解　説

ガラス形成物質における非線形交流比熱の理論
― 自由エネルギーランドスケープ描像の適用 ―

田川文隆，小田垣 孝

（受取日：2008年6月30日，受理日：2008年10月1日）

The Theory of the Nonlinear ac Specific Heat for the Glass Forming Material
- An Application of the Free Energy Landscape Picture -

Fumitaka Tagawa and Takashi Odagaki

(Received June 30, 2008; Accepted October 1, 2008)

A theory for the nonlinear energy response to the oscillating tempearature is developed and the nonlinear ac specific heat is defined. The theory is applied to the glass forming model with the free energy landscape picture and the characteristics of the linear and nonlinear ac specific heats in the glass forming materials are shown: (1) The width of the imaginary part of the 1st order ac specific heat broaden and the frequency at the peak of the imaginary part shifts to the low frequency region as the temperature decreases below the glass transition point. (2) The nonlinear ac specific heat, which is defined from the nonlinear energy response to the oscillating temperature, shows the anomally at the glass transition point and diverges at the Vogel-Fulcher temperature in the glass forming model. This divergence behavior is similar to that of the nonlinear magnetic susceptibility of the spin glasses. In this paper, the free energy landscape picture is briefly introduced and the characteristics of the linear and nonlinear ac specific heats are explained.

Keywords: glass transition; free energy landscape picture; nonlinear ac specific heat

1. はじめに

Gibson，Giauqueらによる比熱の温度依存性の異常からガラス転移が発見されてすでに80年以上経つが,[1] ガラス転移の本質はいまだ理解されておらず，ガラス転移に伴う熱力学的異常や動的性質に関する異常の，統一的理解に向けた研究が精力的に行われている。

現在，非平衡系における転移現象を統一的に理解する理論的枠組みとして自由エネルギーランドスケープ描像が提案され，その実験的検証が模索されているところである。また，ガラス転移温度と熱測定との関係に不明なところが多く，自由エネルギーランドスケープ描像に基づいた熱力学的性質を理解することが重要な課題となっている。

Mezardらは,[2] レプリカ法により自由エネルギーランドスケープからガラス状態の構造エントロピーを計算し，純静的なガラス転移点（カウツマン温度）T_K[3]を求めた。T_K

は，実際に物理量に異常が現れるガラス転移点T_gより低温ではあるが，ガラス転移を理解するうえで自由エネルギーランドスケープが重要であることを示した。

実際のガラス転移は，温度が低下するにつれて系がランドスケープの一つのベイスンに捕らえられ観測時間の範囲内でベイスンから抜け出すことができず，緩和できないために起こる現象であると考えられている。このため，現実のガラス転移を理解するためには，ランドスケープ内の系の動的性質を考える必要がある。小田垣らは，系のランドスケープ内の運動が，マスター方程式に従うモデル，自由エネルギーランドスケープ描像を提案した。[4-10]

本稿では，自由エネルギーランドスケープ描像での線形，非線形交流比熱を導入し，ガラス形成物質での振る舞いを説明する。導かれた線形交流比熱では，実験で得られたものと定性的な特徴で一致しており，自由エネルギーランドスケープ描像に基づいて熱力学的性質を理解することができると示唆される。また，非線形交流比熱は，ガラス転移点近傍で特徴的な性質を示し，熱測定の新たな対象として注目される。

2. 温度揺らぎに対するエネルギー応答

通常，比熱C_Vは，温度変化に対するエネルギーの変化率としてエネルギーの温度微分$C_V = (\partial E_{eq}/\partial T)_V$で定義される。この定義は，比熱の測定の際，系が測定時間内に平衡状態になることを仮定している。

しかしながら，ガラス形成物質のような遅い自由度を持つ系において，ガラス転移点近傍では観測時間内に系が平衡状態にならないため，上の定義では十分でなく，エネルギーの応答を一般化する必要がある。

時刻tにおける，温度変動を$\Delta T(t)$，エネルギー応答を$\Delta E(t)$とあらわし，$\Delta E(t)$を$\Delta T(t)$で展開できると仮定する。

$$\Delta E(t) = \int_{-\infty}^{t} dt_1 C_1(t-t_1)\Delta T(t_1) + \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t} dt_2 C_2(t-t_1, t-t_2)\Delta T(t_1)\Delta T(t_2) + O(\Delta T^3) \tag{1}$$

ここで，C_1，C_2は，温度変動ΔTに対するエネルギー変動$\Delta E(t)$の時間遅れを示し，それぞれΔTの1次，2次の寄与を表す。エネルギー応答$\Delta E(t)$のフーリエ変換$\Delta E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta E(t) e^{i\omega t} dt/2\pi$ は,

$$\Delta E(\omega) = \tilde{C}_1(i\omega)\Delta T(\omega) + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \tilde{C}_2(i\omega_1, i\omega - i\omega_1)\Delta T(\omega_1)\Delta T(\omega-\omega_1) + O(\Delta T^3) \tag{2}$$

である。ここで，$\Delta T(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T(t) e^{i\omega t} dt/2\pi$ は$\Delta T(t)$ のフーリエ変換を表す。また，$\tilde{C}_1(p)$, $\tilde{C}_2(p_1,\ p_2)$ は，それぞれ$C_1(t)$, $C_2(t_1,\ t_2)$ のラプラス変換で,

$$\tilde{C}_1(p) = \int_0^{\infty} dt \exp(-pt)C_1(t) \tag{3}$$

$$\tilde{C}_2(p_1,\ p_2) = \int_0^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 C_2(t_1,\ t_2) \exp(-p_1 t_1) \exp(-p_2 t_2) \tag{4}$$

と定義される。

温度変動が，正弦波$\Delta T(t) = T_a \sin(\omega t)$ であるとき，エネルギー応答は，以下のように表される。

$$\Delta E(t) = T_a\{\tilde{C}'_1(i\omega)\sin(\omega t) + \tilde{C}''_1(i\omega)\cos(\omega t)\} - \frac{T^2_a}{2}\{\tilde{C}'_2(i\omega, i\omega)\cos(2\omega t) - \tilde{C}''_2(i\omega, i\omega)\sin(2\omega t)) - \tilde{C}'_2(i\omega, -i\omega)\} + O(T^3_a) \tag{5}$$

$\tilde{C}'_1(i\omega)$, $\tilde{C}''_1(i\omega)$ はそれぞれ，$\tilde{C}_1(i\omega)$ の実部，虚部を表す。また，$\tilde{C}_2(i\omega,\ i\omega)$ についても同様に，$\tilde{C}'_2(i\omega,\ i\omega)$ は実部を，$\tilde{C}_2(i\omega,\ i\omega)$ は虚部を表す。

1次の係数，$\tilde{C}'_1(i\omega)$, $\tilde{C}''_1(i\omega)$ は，交流比熱として知られ，Birge, Nagel[11]やChristensenの測定[12]以来，ガラス形成物質について熱測定が行われている。

また，2次の振動項の係数，$\tilde{C}'_2(i\omega,\ i\omega)$, $\tilde{C}''_2(i\omega,\ i\omega)$ を2次の非線形交流比熱と定義する。

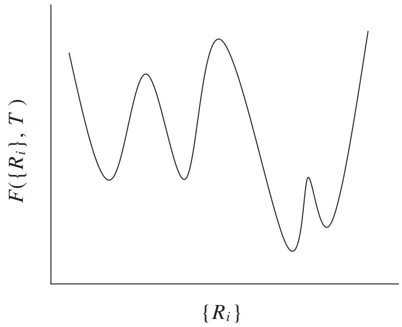


Fig.1 The schematic picture of the free energy landscape picture: The free energy landscape $F(\{R_i\}, T)$ is defined as the function of the temperature T and the particle characteristic coordinates $\{R_i\}$.

3. 自由エネルギーランドスケープ描像概論

3.1 自由エネルギーランドスケープ描像

自由エネルギーランドスケープ描像では，温度Tでの系の自由ランドスケープ$F(\{R_i\}, T)$は，系の特徴的な粒子配置（ベイスン）$\{R_i\}$の関数として定義される。(**Fig.1**)

$$\exp(-\beta F(\{R_i\}, T)) = \int dq_{other} \exp(-\beta E(\{R_i\}, q_{other})) \tag{6}$$

ここで，q_{other} は，$\{R_i\}$ 以外の自由度である。自由エネルギーとの関係は以下のように，$\{R_i\}$ による和で表される。

$$\exp(-\beta F(T)) = \sum_{\{Ri\}} \exp(-\beta F(\{R_i\}, T)) \tag{7}$$

温度 T の平衡状態での，$\{R_i\}$ の滞在確率 $P_{eq}(\{R_i\}, T)$ は，

$$P_{eq}(\{R_i\}, T) = \frac{\exp(-\beta F(\{R_i\}, T))}{\exp(-\beta F(T))} \tag{8}$$

と表される。観測される系の物理量 A は，ベイスンの滞在確率による平均で次式で定義する。

$$A(T) = \int d\{R_i\} A(\{R_i\})\ P_{eq}(\{R_i\}, T) \tag{9}$$

ガラス転移点近傍のような，観測時間内に平衡状態に達しない系では，滞在確率の時間依存性が重要である。ここでは，物理量の時間依存性が滞在確率 $P(\{R_i\}, t)$ の時間依存性を通じて現れると仮定し，物理量 $A(t)$ を以下の式で与える。

$$A(t) = \int d\{R_i\} A(\{R_i\})\ P(\{R_i\}, t) \tag{10}$$

具体的に時間依存性を与えるため，自由エネルギーランドスケープのエネルギーが局所的に低いベイスンの底のみを考え，ベイスン間を遷移するモデルを考える。

$$\frac{d}{dt} \vec{P}(T, t) = W\vec{P}(T, t) \tag{11}$$

ここで，$\vec{P}$ はベイスンでの滞在確率を要素にもつベクトルで W はベイスン間の遷移行列を表し，それぞれ以下の式である。

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_i \\ \vdots \\ P_N \end{pmatrix},\ P_i = P_i(T, t)：\text{温度}T,\ \text{時刻}t\text{での}\ \text{ベイスン}i\ \text{の滞在確率} \tag{12}$$

$$W = \begin{pmatrix} W_{11} & \cdots & W_{1N} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{N1} & \cdots & W_{NN} \end{pmatrix},$$

$$W_{ij} = \begin{cases} \text{ベイスン}j\text{からベイスン}i\text{への} \\ \quad \text{遷移率}\ (i \neq j) \\ -\Sigma_{k \neq i} W_{ki}\ (i = j) \end{cases} \tag{13}$$

時刻 $t \to \infty$ で系が温度 T での平衡状態になるように，遷移確率を，以下の詳細釣合を満たすように仮定する。

$$W_{ij}(T) P_j^{eq}(T) = W_{ji}(T) P_i^{eq}(T) \tag{14}$$

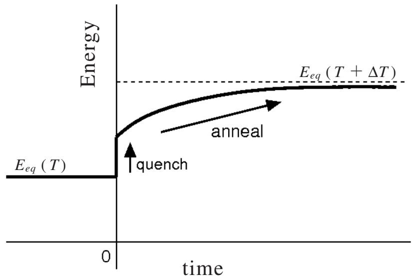


Fig.2　The schematic picture of the energy change in the free energy landscape picture: At the time $t = 0$, the shape of the landscape changes from that at the temperature T to $T + \Delta T$. As the time evolves, the energy approaches toward that in the equilibrium state.

$$P_i^{eq}(T) = \frac{\exp(-\beta F_i(T))}{\Sigma_j \exp(-\beta F_i(T))} \tag{15}$$

ここで，$\beta = 1/k_B T$ は温度の逆数，$F_i(T)$ は温度 T でのベイスン i の自由エネルギーをあらわす。

したがって，このモデルで観測される物理量 A は，

$$A(t) = \sum_i A_i P_i(t) \tag{16}$$

で与えられる。ここで，A_i は各ベイスン i で定義された物理量 A である。

3.2　ガラス転移点での比熱のとび

小田垣・田尾らは，非平衡系の比熱の定義を，時刻 $t = 0$ で温度が T から $T + \Delta T$ に変化したときのエネルギーの変化と温度変化の比として，以下のように定義した。[4-7]

$$C(T, t) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{E(T + \Delta T, t) - E(T, 0)}{\Delta T} \tag{17}$$

ここで，系のエネルギー $E(T, t)$ は，$E(T, t) = \Sigma_i E_i(T) P_i(t)$ である。この定義された比熱は，温度 T だけでなく時刻 t にも依存する。

時刻 $t = 0$ で温度が変化したとき，系はすぐに適当なベイスンへの遷移はできず，滞在確率はすぐには応答できないが，ランドスケープ自体はすぐに応答するため，ベイスンのエネルギー自体は変化する（**Fig.2**）。したがって，時刻 $t = 0$ での比熱をクエンチド系の比熱 $C_{\text{quench}}(T)$ とよび，以下のように定義する。

$$C_{\text{quench}}(T) = C(T, t = 0) = \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial T} P_i(T, t = 0) \tag{18}$$

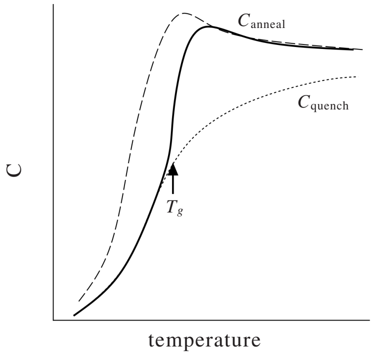


Fig.3 The schematic picture of the time dependent specific heat: The specific heats of the annealed system, the quenched system and the measured system are represented as the dashed line, the dot line and the solid line, respectively.

また，時刻$t\to\infty$では，系は最適なベイスンに滞在し，温度$T+\Delta T$での平衡状態となっている。この状態での比熱を，アニールド系の比熱$C_{\mathrm{anneal}}(T)$と定義する。

$$C_{\mathrm{anneal}}(T)=C(T,t=\infty)=\sum_i\left(\frac{\partial E_i}{\partial T}P_i^{eq}(T)+E_i(T)\frac{\partial P_i^{eq}}{\partial T}\right) \quad (19)$$

$C_{\mathrm{anneal}}(T)$は，ランドスケープの変化だけでなく滞在確率の変化も寄与しており，$C_{\mathrm{quench}}(T)$との差が生じる。

ガラス形成物質での比熱は，高温領域では，系の緩和時間に比べて観測時間は十分に大きいため，測定される比熱はアニールド系の比熱$C_{\mathrm{anneal}}(T)$と一致する。一方，ガラス転移点程度の低温領域では，緩和時間が観測時間に比べて大きくなるため，ベイスン内での緩和のみ顕著になり，ベイスン間の遷移が起こりにくくなり，測定される比熱は，クエンチド系の比熱$C_{\mathrm{quench}}(T)$に近づく。したがって，比熱で測定されるガラス転移は，アニールド系からクエンチド系への転移と考えることができる（**Fig.3**参照)。

4. ガラス形成物質のエネルギー応答と交流比熱

4.1 時間依存する温度での自由エネルギーランドスケープ描像

自由エネルギーランドスケープ描像での1次，2次交流比熱の記述を導く。時間依存する温度を$\hat{T}(t)=T+\Delta T(t)$とする。ここで，Tは系の平均温度，$\Delta T(t)$は温度の振動部分である。自由エネルギーランドスケープ描像でのマスター方程式（11）を拡張し，以下の式で系の運動を表す。

$$\frac{d}{dt}\vec{P}(\hat{T}(t),t)=W(\hat{T}(t))\vec{P}(\hat{T}(t),t) \quad (20)$$

$\Delta\vec{P}_n$をΔT^nのオーダーの項とし，滞在確率$\vec{P}$を以下のように振動温度ΔTのオーダーで展開する。

$$\vec{P}(\hat{T}(\mathrm{t}),\mathrm{t})=\vec{P}_{eq}(T)+\Delta\vec{P}_1(t)+\Delta\vec{P}_2(t)+O(\Delta T^3) \quad (21)$$

式(20)，(21)を解くと，1次のオーダー$\Delta\vec{P}_1(t)$，2次のオーダー$\Delta\vec{P}_2(t)$は，以下のように表される。

$$\Delta\vec{P}_1(t)=\int_{-\infty}^{t}ds\exp\{W(t-s)\}\frac{\partial W}{\partial T}\vec{P}_{eq}(T)\Delta T(s) \quad (22)$$

$$\Delta\vec{P}_2(t)=\int_{-\infty}^{t}ds\exp\{W(t-s)\}\frac{\partial W}{\partial T}\Delta\vec{P}_1(s)\Delta T(s)+\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}ds\exp\{(t-s)\}\frac{\partial^2 W}{\partial T^2}\vec{P}_{eq}(T)\Delta T^2(s) \quad (23)$$

1次のエネルギーの応答$\Delta E_1(t)$, 2次のエネルギーの応答$\Delta E_2(t)$は，$\Delta\vec{P}_1$, $\Delta\vec{P}_2$を用いて，それぞれ

$$\Delta E_1(t)=\vec{E}\cdot\Delta\vec{P}_1(t)+\frac{\partial\vec{E}}{\partial T}\vec{P}_{eq}(T)\Delta T(t) \quad (24)$$

$$\Delta E_2(t)=\vec{E}\cdot\Delta\vec{P}_2(t)+\frac{\partial\vec{E}}{\partial T}\Delta\vec{P}_1(t)\Delta\mathrm{T}(t)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial T^2}\vec{P}_{eq}(T)\Delta T^2(t) \quad (25)$$

と表される。

次節以下で，自由エネルギーランドスケープ描像における1次2次交流比熱を求める。

4.2 1次のエネルギー応答

1次の記憶関数$C_1(t)$は，

$$C_1(t)=2C_{\mathrm{quench}}(T)\delta(t)+\vec{E}\exp(Wt)\frac{\partial W}{\partial T}\vec{P}_{eq} \quad (26)$$

と表される。遷移行列Wの固有値が分布しているとき，第2項は，緩和関数が多くの指数関数の重ね合わせで表されることを示している。

1次の交流比熱は，この記憶関数のラプラス変換であり，以下のように表される。

$$\tilde{C}'_1(i\omega) = C_{\mathrm{quench}} + \vec{E}\cdot V \begin{pmatrix} \lambda_1^2/(\omega^2+\lambda_1^2) & \\ \cdots & \lambda_N^2/(\omega^2+\lambda_N^2) \end{pmatrix} V^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \quad (27)$$

$$\tilde{C}''_1(i\omega) = \vec{E}\cdot V \begin{pmatrix} \lambda_1\omega/(\omega^2+\lambda_1^2) & \\ \cdots & \lambda_N\omega/(\omega^2+\lambda_N^2) \end{pmatrix} V^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \quad (28)$$

ここで，Vは，Wを対角化するための正則行列，λ_i $(i = 1, \ldots N)$ はWの固有値である。

この式から1次の交流比熱について，いくつかの特徴がわかる。

- 高振動数領域（$\omega \gg 1/\tau$）では，実部はクエンチド系の比熱に等しく，虚部は0に近づく。
- 低振動数領域（$\omega \ll 1/\tau$）では，実部はアニールド系の比熱に等しく，虚部は0に近づく。
- 固有値λ_i $(i = 1, \ldots \mathrm{N})$ の分布により，虚部は広いピーク幅を持つ。

ここでτは，系の緩和時間を表す。

4.3　2 次のエネルギー応答

2次の記憶関数$C_2(t_1, t_2)$ は，自由エネルギーランドスケープ描像では，以下のように表される。

$$\begin{aligned} C_2(t_1, t_2) = {} & 2\frac{\partial C_{\mathrm{quench}}}{\partial T}\delta(t_1)\delta(t_2) \\ & + \vec{E}\cdot\exp(Wt_1)\frac{\partial W}{\partial T}\exp(Wt_2)\frac{\partial W}{\partial T}\vec{P}_{eq}\theta(t_2 - t_1) \\ & + \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\exp(Wt_1)\frac{\partial^2 W}{\partial T^2}\vec{P}_{eq}\delta(t_2 - t_1) \\ & + 2\frac{\partial \vec{E}}{\partial T}\cdot\exp(Wt_1)\vec{P}_{eq}\delta(t_2) \end{aligned} \quad (29)$$

この記憶関数をラプラス変換すると，

$$\begin{aligned} \tilde{C}_2(p_1, p_2) = {} & \frac{1}{2}\frac{\partial C_{\mathrm{quench}}}{\partial T} \\ & - p_2\vec{E}\cdot((p_1+p_2)\hat{1} - W)^{-1}\frac{\partial W}{\partial T}(p_2\hat{1} - W)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \\ & - \frac{p_1+p_2}{2}\vec{E}\cdot((p_1+p_2)\hat{1} - W)^{-1}\frac{\partial^2 \vec{P}_{eq}}{\partial T^2} \\ & - p_1\frac{\partial \vec{E}}{\partial T}(p_1\hat{1} - W)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \end{aligned} \quad (30)$$

である。2次の交流比熱 $\tilde{C}_2(i\omega, i\omega)$ の実部，虚部は，それぞれ

$$\begin{aligned} \tilde{C}'_2(i\omega, i\omega) = {} & \frac{1}{2}\frac{\partial C_{\mathrm{anneal}}}{\partial T} \\ & - 2\omega^2\vec{E}\cdot(W^2+4\omega^2)^{-1}\frac{\partial^2 \vec{P}_{eq}}{\partial T^2} \\ & + \omega^2\vec{E}\cdot(W^2+4\omega^2)^{-1}\{2\frac{\partial W}{\partial T}W + W\frac{\partial W}{\partial T}\} \\ & \times (W^2+\omega^2)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} - \omega^2\frac{\partial \vec{E}}{\partial T}(W^2+\omega^2)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}''_2(\mathrm{i}\omega, \mathrm{i}\omega) = {} & \omega\vec{E}\cdot W(W^2+4\omega^2)^{-1}\frac{\partial^2 \vec{P}_{eq}}{\partial T^2} \\ & + \omega\vec{E}\cdot(W^2+4\omega^2)^{-1}\{2\omega^2\frac{\partial W}{\partial T} - W\frac{\partial W}{\partial T}W\} \\ & \times (W^2+\omega^2)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} + \omega\frac{\partial \vec{E}}{\partial T}(W^2+\omega^2)^{-1}\frac{\partial \vec{P}_{eq}}{\partial T} \end{aligned} \quad (32)$$

である。

2次の交流比熱，低振動数領域，高振動数領域で，1次の交流比熱と類似した特徴を持っている。

- 高振動数極限（$\omega \gg 1/\tau$）では，実部は$1/2\ \partial C_{\mathrm{quench}}/\partial T$，虚部は0へと近づく。
- 低振動数極限（$\omega \ll 1/\tau$）では，実部は$1/2\ \partial C_{\mathrm{anneal}}/\partial T$，虚部は0へと近づく。

一方，$\omega \gg 1/\tau$では，2次交流比熱の特徴が現れ，遷移率Wの温度微分が大きく寄与する。液体程度の高温度領域では，系は多くの準安定構造をとるため，ベイスン間の遷移率はほとんど温度依存せず，2次の交流比熱はデバイ緩和の重ねあわせで表される。しかし，T_g程度の低温度領域では，遷移率が大きく温度に依存し，$\partial W/\partial T$が含まれる項の寄与は無視できないものになる。

5. ガラス形成モデルの交流比熱

ガラス形成物質では，準安定状態間の遷移が以下のべき分布で分布していることが知られている。[13-15]

$$P(w) = \begin{cases} \dfrac{(\rho+1)w^{\rho}}{w_0^{\rho+1}} & (0 \le w \le w^0) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (33)$$

ここで，指数ρは温度に対応し，$\rho = 0$がガラス転移点T_gに，$\rho = -1$がVogel-Fulcher温度T_0に対応する。

この節ではガラス形成物質における交流比熱の振る舞いを見るために，20個のベイスンから構成される自由エネルギーランドスケープに式(33)で与えられた分布をベイスン間の遷移率の分布に導入したモデル系（ガラス形成モデル）

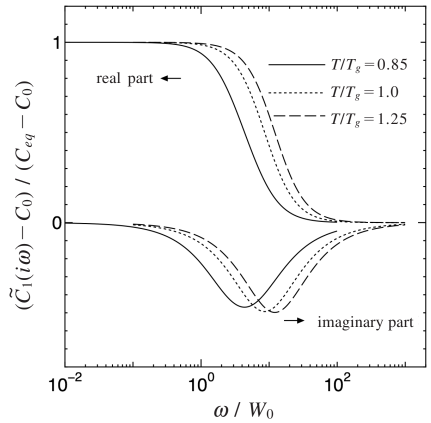


Fig.4 The 1st order ac specific heat of the trap model: The frequency at the peak of the imaginary part shifts to low frequency region and the width of the imaginary part becomes larger as the temperature decreases.

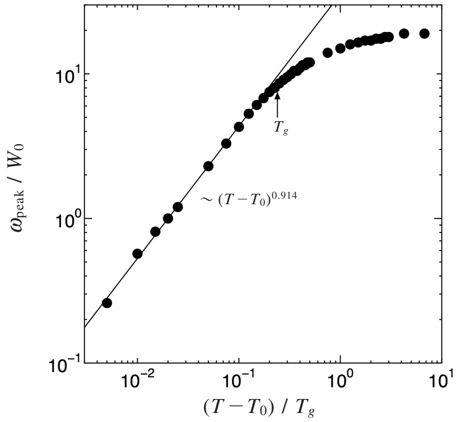


Fig.5 The temperature dependence of the frequency ω peak at the peak of the imaginary part of the 1st order ac specific heat : The peak frequency (black circle) becomes small as the temperature reduces toward the Vogel-Fulcher temperature T_0. The solid line is fitted with the data in the low temperature region.

を考察する。各ベイスンはすべてつながっており，基底状態のエネルギーε_iは一様に分布しているが，振動は同じデバイ振動をしていると仮定する。

ベイスンiでの自由エネルギーF_iは，次式で表される。

$$F_i = \varepsilon_i + 9k_BTN\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \ln\left(2\sinh\frac{x}{2}\right) x^2 dx \quad (34)$$

ここで，ε_iはベイスンの基底状態のエネルギー，Θ_Dは，デバイ温度である。ベイスンでのエネルギーは，ベイスンの自由エネルギー(34)の温度微分から求める。

ベイスンjからiへの遷移率W_{ij}は，べき分布(33)に従うように

$$W_{ij} = w_0\, x^{\frac{1}{\rho+1}} \exp\left(-\beta\left(F_A(T) - Fj(T)\right)\right) \quad (35)$$

で与える。xは [0, 1] の一様乱数で，$F_A(T)$は，$F_A(T) = \max\{F_i(T), F_j(T)\}$である。

数値計算では，$k_BT_0/\varepsilon = 3.0$, $k_BT_g/\varepsilon = 4.0$, $k_B\Theta_D/\varepsilon = 50.0$で，式(27)，(28)，(31)，(32)を用いて1次・2次交流比熱の計算を行った。

5.1　1次交流比熱

このモデルの1次交流比熱を**Fig.4**に示す。温度が低下するにつれて，実部の変曲点，虚部のピークが低振動数側へシフトし，緩和時間が増大していることが分かる。ピーク位置の振動数ω_{peak}の温度依存性を**Fig.5**に示す。ガラス転移温度T_g以下の領域では，温度T_0にむけて減少するべき関数 $(T - T_0)^{0.914}$に比例し，T_gより高温では温度依存性が弱くなり，ω_{peak}は一定値$20\omega_0$に近づく。

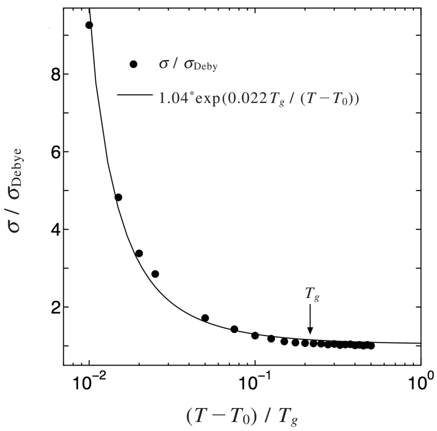


Fig.6 The temperature dependence of the stretching parameter σ : The line represents the fitted line by the Vogel-Fulcher law.

デバイ緩和に比べて，どの程度虚部のピークが広がっているかをしらべるためにストレッチング・パラメータ$\sigma = \omega_+/\omega_-$を定義した。ここで，$\omega_\pm$は，虚部のピークの半値となる振動数で，$\tilde{C}''_1(i\omega_{\mathrm{peak}})/2 = \tilde{C}''_1(i\omega_\pm)(\omega_+ > \omega_-)$である。デバイ緩和のストレッチング・パラメータ$\sigma_{\mathrm{Debye}}$は，$\sigma_{\mathrm{Debye}} = (2+\sqrt{3})/(2-\sqrt{3})$である。**Fig.6**に，ガラス形成モデルでのストレッチング・パラメータσの温度依存性を

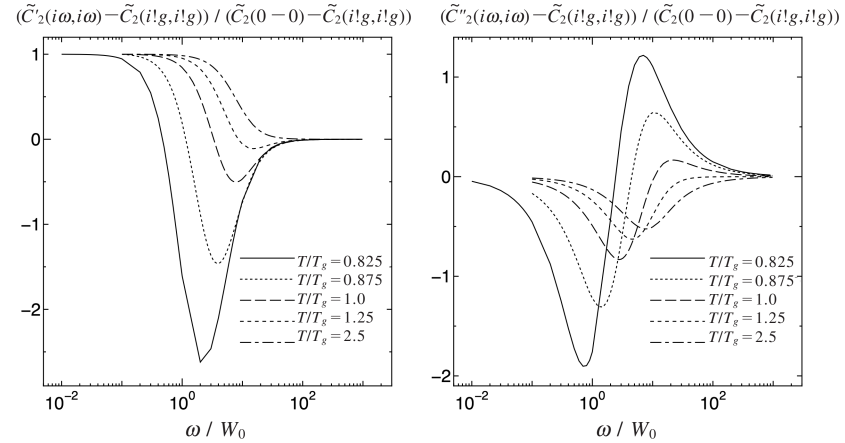


Fig.7　The real part (left picture) and the imaginary one (right picture) of the 2nd order ac specific heat in the trap model.

示す。T_gより高温領域では，σは，デバイ緩和のものに近づき，遷移行列の固有値は分布しない。一方，低温領域では，緩和時間の分布が広がり，増大する。また，温度依存性について，Vogel-Fulcher型の関数$\sigma \gg \exp\ (A\ /(T - T_0))$に従うことが分かる。

また，式(27)，(28)から，遷移行列Wの固有値λ_iの統計量について，1次の交流比熱と関係付けられる。[16,17]

5.2　2次交流比熱

2次の交流比熱 $(\tilde{C}_2\ (i\omega) - \tilde{C}_2\ (i\infty))/(\tilde{C}_2\ (0) - \tilde{C}_2\ (i\infty))$の実部，虚部の温度依存性を**Fig.7**に示す。実部には，減少する極小部，虚部には，減少する極小部と極大部が存在する。

Fig.8にこれらの極値の温度依存性を示す。$T \gg T_g$の高温領域では，虚部の極小値のみが一定値をとり，実部の極小部・虚部の極大部は消失する。一方，$T \ll T_g$の低温領域では，極値は，べき則$(T - T_0)^{-\nu}$によるVogel-Fulcher温度T_0への発散が見られ，指数νの値は，このモデル計算では$\nu = 1$をとる。

この振る舞いから，2次の交流比熱は，緩和時間が発散する温度T_0だけでなく，系の遷移の振る舞いが大きく変化する温度T_g近傍でも異常を示すことがわかる。

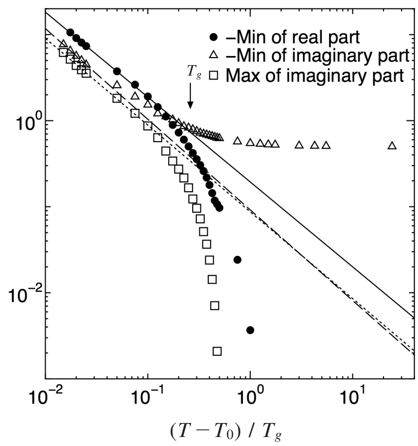


Fig.8　The temperature dependence of extrema of the 2nd order ac specific heat : The local minimum of the real part (black circle), the local minimum (white square), and the local maximum (white triangle) of the imaginary part obeys the power law $(T - T_0)^{-\nu}$ (solid line) in the law temperature region below the glass transition point T_g and diverge at T_0.

6. まとめ

本論文では，ガラス形成物質における線形，非線形交流比熱を自由エネルギーランドスケープ描像を用いて研究した。

熱測定の分野では，これまで1次の交流比熱がさかんに研究されてきたが，2次の交流比熱についての研究は行われていない。この点，本研究で定義された2次交流比熱は，ガラス形成モデルにおいて，ガラス転移温度での温度依存性の変化と，Vogel-Fulcher温度での発散という特徴を示し，実際のガラス形成物質においても発散の振る舞いが予想される。

ガラス転移と類似した現象を示すスピングラス系では非線形帯磁率にスピングラス転移温度で異常が見られること

が知られている。2次交流比熱のガラス転移での発散は，これと類似した現象と考えられ，スピングラス系との対比という点において，ガラス転移の完全な理解への重要なステップである。2次交流比熱の実際の測定を期待したい。

謝　辞

本論文で述べた研究は，猿山靖夫教授との度重なる議論に支えられました。研究費に関しては，科学研究費補助金の支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。

文　献

1) G. E. Gibson and W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 93 (1923).
2) M. Mézard and G. Parisi, *J. Chem. Phys.* **111**, 1076 (1999).
3) W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
4) T. Tao, A. Yoshimori, and T. Odagaki, *Phys. Rev. E.* **66**, 041103 (2002).
5) T. Odagaki, T. Yoshidome, T. Tao, and A. Yoshimori, *J. Chem. Phys.* **117**, 10151 (2002).
6) T. Odagaki, T. Tao, and Y. Yoshimori, *J. Non-Cryst. Solids.* **307-310**, 407 (2002).
7) T. Tao, T. Odagaki, and Y. Yoshimori, *J. Chem. Phys.* **122**, 044505 (2005).
8) T. Odagaki, T. Yoshidome, A. Koyama, and A. Yoshimori, *J. Non-cryst. Solids.* **352**, 4843 (2006).
9) T. Odagaki and T. Ekimoto, *J. Non-cryst. Solids.* **353**, 3928 (2007).
10) T. Yoshidome, T. Odagaki, and A. Yoshimori, *Phys. Rev. E.* **77**, 061503 (2008).
11) N. O. Birge and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2674 (1985).
12) T. Christensen, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **46**, C8-635 (1985).
13) T. Odagaki and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. A* **41**, 929 (1991).
14) T. Odagaki, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3701 (1995).
15) T. Odagaki and A. Yoshimori, *J. Phys. Cond. Matt.* **12**, 6509 (2000).
16) F. Tagawa and T. Odagaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 124003 (2006)
17) F. Tagawa and T. Odagaki, *J. Phys. Cond. Matt.* **20**, 035105 (2008).

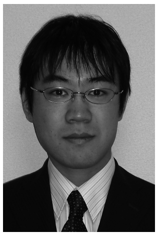
要　旨

私たちは，振動する温度に対する非線形エネルギー応答についての理論を提案し，1次・2次の振動項を特徴づける量として，1次・2次の複素比熱を定義した。

本研究では，この理論を自由エネルギーランドスケープ描像で記述したガラス形成モデルに適用し，ガラス形成物質での1次・2次複素比熱の特徴を示した。

(1) 温度がガラス転移点以下に低下するにつれて，1次複素比熱の虚部のピークは広がり，ピークを示す振動数は低振動数側にシフトする
(2) 2次の振動項で定義された2次複素比熱は，ガラス転移点で温度依存性が変化し，Vogel-Fulcher温度で発散する項をもつ。この発散の振る舞いは，スピングラス系での非線形磁化率の発散と類似したものである。

この解説では，自由エネルギーランドスケープ描像を簡単に紹介し，1次・2次の複素比熱の特徴について説明する。



田川文隆　Fumitaka Tagawa
正晃株式会社，SEIKO CO., LTD., e-mail: f_tagawa@si-seiko.com
研究テーマ：ガラス転移，統計力学
趣味：プログラミング，タップダンス

小田垣 孝　Takashi Odagaki
九州大学理学研究院物理学部門物性基礎論，Department of Physics, Kyushu Univ., e-mail: t.odagaki@cmt.phys.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：ガラス転移，不規則系，パーコレーション，社会物理学
趣味：ガーデニング，囲碁