

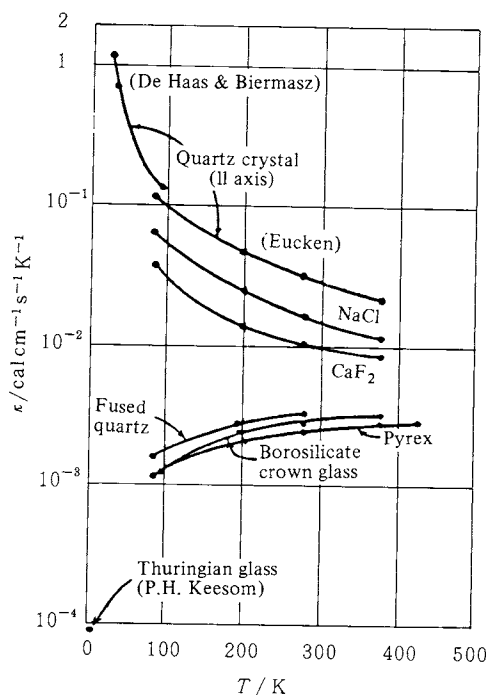
## 極低温における非晶質物質の熱容量

武野 正三\*

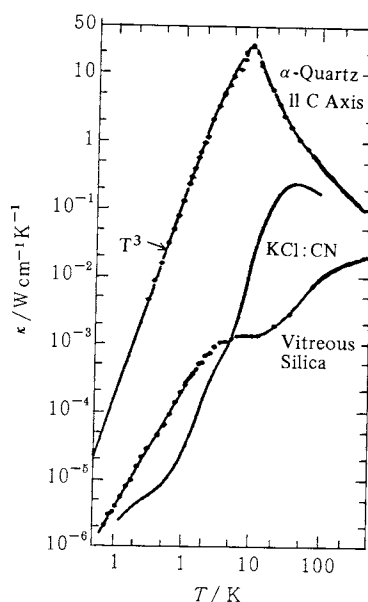
## 1. はじめに

近年、ガラス状物質、および非晶質物質の極低温での“異常な熱的性質”が固体物理学の分野において注目されている。ここに、異常な熱的性質とは、熱容量、お

よび熱伝導度等の熱的性質が結晶の場合のそれと、定量的のみならず定性的にも著しく異なっていることを意味する。ガラス状物質の熱伝導度が、常温においても、結晶の場合と定性的に異なった振舞を示すことは、既に1911年に始めて指摘され、よく知られた性質であった



(a)



(b)

Fig. 1a. Temperature dependence of thermal conductivity of various crystals and glasses.

Fig. 1b. Thermal conductivity of crystalline and of vitreous  $\text{SiO}_2$  and of crystalline  $\text{KCl:CN}$  ( $n_{\text{CN}} = 4.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Sample dimensions:  $5 \times 5 \times 40 \text{ mm}$ , sandblasted surfaces. Heatflow parallel to axis in the quartz sample.

Note that an impurity concentration of order 0.1% in the KCl crystal results in a conductivity smaller than that of the glass (the conductivity of pure KCl is similar to that of quartz). In KCl:CN the low conductivity is caused by resonance scattering of the phonons by quasirotational states with energies close to  $1.6$  and  $18 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.13 \times 10^{-3}$  and  $1.4 \times 10^{-3} \text{ eV}$ ).

\* 京都工芸繊維大学工学部物理学教室：京都市左京区  
松ヶ崎御所海道町

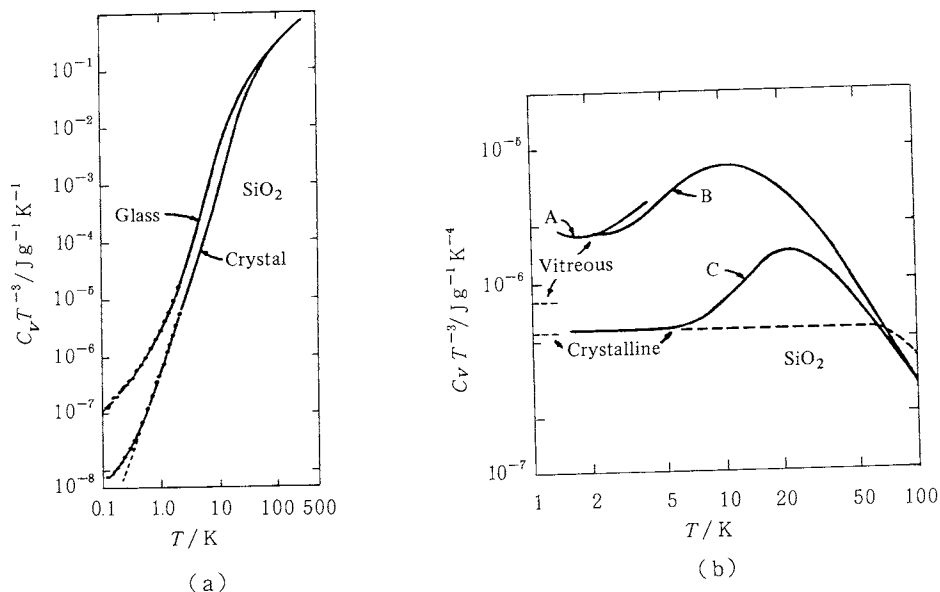


Fig. 2a. Specific heat of vitreous and of crystalline SiO<sub>2</sub>. The dashed line below 0.4 K marks the specific heat computed for crystalline SiO<sub>2</sub> from elastic measurements.

Fig. 2b. Specific heat of vitreous SiO<sub>2</sub> and crystal quartz, plotted as  $C_V T^{-3}$  vs  $T$ . The dashed curve shows  $C_V T^{-3}$  for quartz in the Debye approximation for a Debye temperature of 552 K (based on the number density of atoms in the quartz).

が (Fig. 1), その後, 低温における熱容量が結晶の場合と比べて大きいことが実験的に分った (Fig. 2)。非晶質物質の熱的性質の研究に大きな寄与をなしたものの一つは 1971 年に発表された Zeller-Pohl の論文である<sup>1)</sup>。この研究によって, 極低温における熱容量, および熱伝導度の異常性が確立された事実として世界的に認められたと言って過言ではない。その後行われた研究結果も含めて, その結果を要約すれば次の如くである。

(1) 非晶質物質の定積比熱  $C_V$  は, 所謂 Debye 理論で与えられるもの (それは結晶の場合, 非常に近い近似となっている) より大きく, 多くの場合, それは次の式で表わされる:

$$C_V = AT + BT^3, \quad B > B_{\text{Debye}} \quad (1)$$

ここに,  $A$ , および  $B$  は定数,  $B_{\text{Debye}}$  は Debye 理論で与えられる対応する量である。

(2) 熱伝導度  $\kappa$  の温度依存性は, plateau-behavior を示し, (Fig. 1b),  $1^\circ \text{K}$  以下では  $\kappa = a(T/\text{K})^d$  で表わされる。 $d$  の値は 2 に近い。Fig. 1, Fig. 2 の場合と同様に, 代表的なガラス状物質 SiO<sub>2</sub> について, 極低温における熱容量の温度変化を Fig. 3 にて示す。ここに, Fisher 等の記号は, 出所の異なる試料を示している。後でもふれることであるが, 此等二つの主要な熱的性

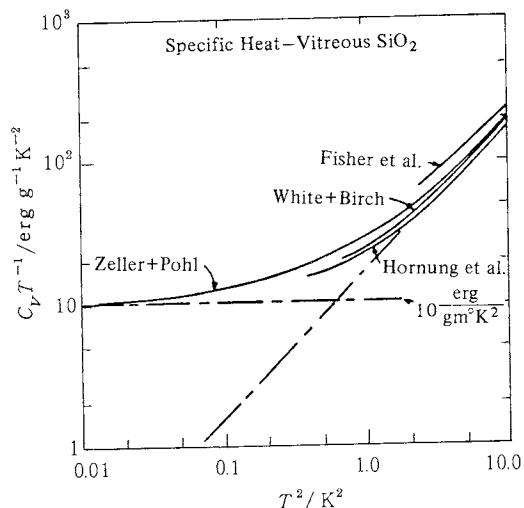


Fig. 3. Specific heat of five samples of vitreous silica, plotted as  $C_V T^{-1}$  vs  $T^2$ .

質が多くの異なった非晶質物質について見出されることが興味ある点であり, このような性質が非晶質物質個々の細かい性質によらない普遍的なものであることを暗示している。以下では, 主として熱容量につきもっと詳細

なる実験結果の要約を述べ、理論的考察にも簡単にふれることにする。

## 2. Debye 理論のあらまし

固体を構成する原子の熱振動は、調和近似の範囲内で、独立な調和振動子の集まりとして記述することができる。指数  $\lambda$  で表わされる振動数  $\omega_\lambda$  の調和振動子が絶対温度  $T$  の下で持つエネルギーの平均値  $\varepsilon_\lambda$  は  $\varepsilon_\lambda = (\hbar \omega_\lambda / 2) \coth(\hbar \omega_\lambda / k_B T)$  であるから ( $k_B$  はボルツマン定数)、固体の比熱  $C_V$  として、

$$C_V = (k_B^2 / \hbar) T \int_0^\infty dx g(k_B T x / \hbar) x^2 e^x / (e^x - 1)^2 \quad (2)$$

が得られる。ここに  $g(\omega) = \sum_\lambda \delta(\omega - \omega_\lambda)$  ( $\delta(x)$  はデルタ関数) は振動数分布である。低温においては、エネルギーの低い、従って長波数のフォノンのみが熱的に励起されるから、固体を連続体とみなすことができる。このとき、 $g(\omega) = C \omega^2$  となり、比例定数  $C$  は  $\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N$  ( $N$  個の原子より成る振動子系の自由度) の関係より、Debye の cut-off 振動数  $\omega_D$  と関連づけられる。 $\Theta = \hbar \omega_D / k_B$  で定義される量が Debye 温度である。すると、(2) の積分の上限は  $\Theta / T$  となり、十分低温では無限大としてよいから、 $C_V \propto T^3$  が得られる。波長の長い音波は固体の細かいミクロな構造の影響を受けないから、 $C_V$  が十分低温において絶対温度の三乗に比例することは、結晶のみならず非晶質物質についても普遍的に成り立つ法則と考えられていた。 $C_V$  が  $T$  に比例する項を含むことは、Debye 理論の範囲内では、 $g(\omega)$  が定数であること、即ち一次元的構造の存在より説明することはできるが、このようなものが非晶質物質において普遍的に存在するものとは考え難い。Debye 理論が非晶質物質に対して適用できないことを意味しており、これは固体物理学が解決せねばならない基本的問題の一つと考えられる。

## 3. 非晶質物質のあらまし

一般に、結晶が成長するには有限の時間を要し、液体を定圧下で冷却して行くとき、その冷却速度が十分おそくない限り、Fig. 4 で概念的に示されるように、融点  $T_m$  を過ぎてても直ちに結晶が得られず、過冷却液体が実現することがある。結晶になる場合は、体積のとびが起って  $e \rightarrow f$  線上に移るが、非晶質物質では  $a \rightarrow b \rightarrow c$  の体積-温度曲線に沿って収縮し、ガラス転移点  $T_g$  を過ぎるとその傾斜が急に变化して、 $e \rightarrow f$  にはほぼ平行に  $c \rightarrow d$  に移行する。 $cd$  の部分がガラス状態に対応し、これは  $T_g$  近傍における過冷却液体の原子、あるいは分子配置がそのまま凍結されたものと考えられる。また、非晶質金属等は通常固体表面に蒸着させて作られることが

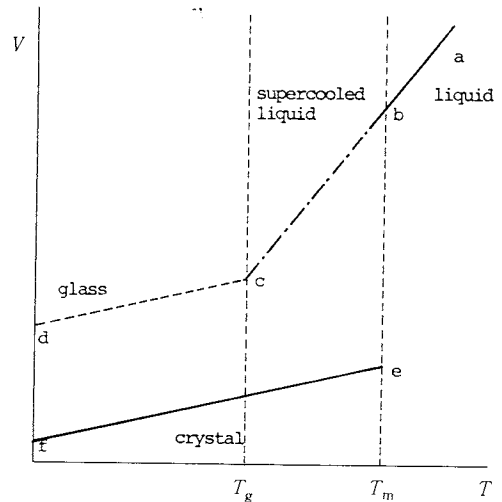


Fig. 4. Schematic feature of  $V$  (volume) -  $T$  (temperature) diagram of crystalline, glassy, supercooled liquid and liquid states.  $T_m$  and  $T_g$  are the melting temperature and the glass transition temperature, respectively.

多い。非晶質物質は、その構造が不規則で短距離秩序のみが存在する外、準安定、ないし非平衡状態にあることに、結晶の場合と異なった特性がある。

## 4. 熱容量の異常性の普遍性

Zeller-Pohl<sup>1)</sup> とその Cornell 大学のグループは<sup>2)</sup> (1) 式で表わされる非晶質物質の極低温における熱容量が種々の物質について広く成り立つことを示した。Fig. 5 a は silicate 物質のみならず、ガラス状高分子についても Debye 理論からの大きなずれがあることを示したものであり、Fig. 5 b は更に多くの場合をまとめたものである。また、Table 1 は (1) 式の係数  $A$ ,  $B$  と、Debye 理論より与えられる  $T^3$  の係数  $B_{el}$  (弾性定数からも決められる) の数値をまとめたものである。熱容量が  $T$  に比例する項を含む外に、 $T^3$  の項の係数  $B$  の値が何れの場合も  $B_{el}$ 、あるいは  $B_{Debye}$  より大きいことに注意しなければならない。このように、普遍的な形で存在する熱容量の異常性の外に、Fig. 1 b で示されている熱伝導度の plateau 的振舞がやはり多くの非晶質物質について普遍的な形で存在し、種々の異なった物質についての  $\kappa$  の値の差異が余りないことも著しい性質の一つである。Table 1 では、 $\kappa = a (T/K)^d$  で表わされる熱伝導度の式における係数  $a$ 、および中数  $d$  の数値が示されている。 $d$  の普遍性が注目すべき点である。

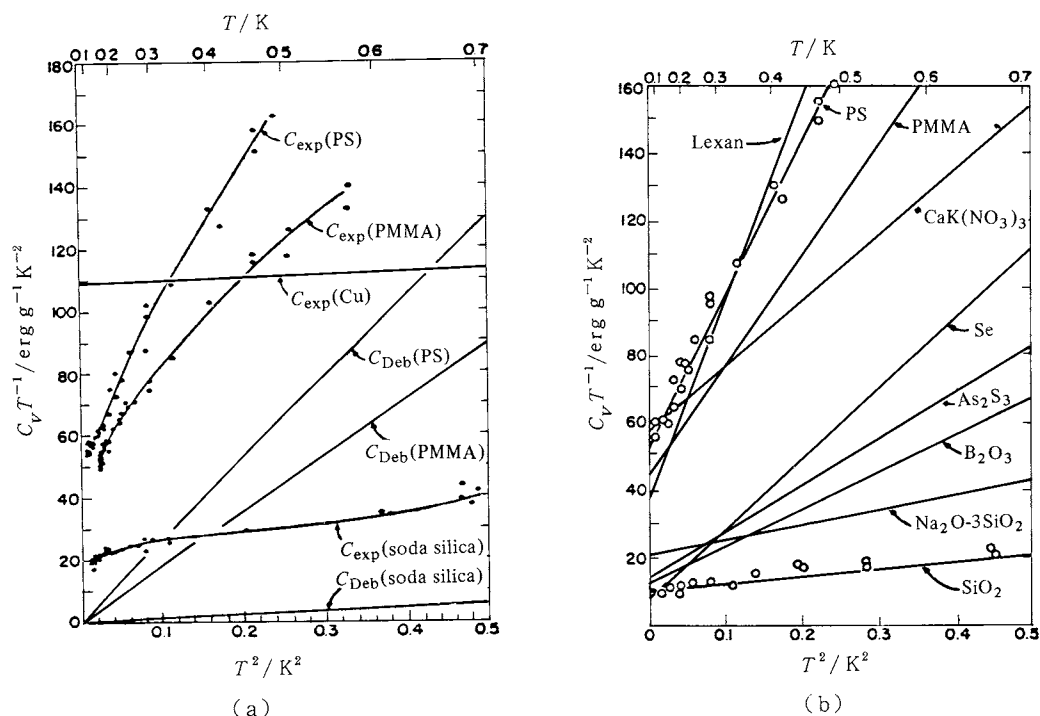


Fig. 5a. Specific heat of three noncrystalline solids plotted as  $C_V/T$  vs  $T^2$ :  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (soda silica). Polystyrene (PS), and Polymethylmethacrylate (PMMA). The specific heat predicted by the Debye model, the lines marked  $C_{\text{Deb}}$ , are shown for each of the materials. The specific heat of Cu is shown for a comparison of its electronic contribution to the size of the excess ( $C_{\text{exp}} - C_{\text{Deb}}$ ).

Fig. 5b. Specific heat of noncrystalline solid plotted as  $C_V/T$  vs  $T^2$ .

Table 1 Summary of data available on low temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline solids.

| MATERIAL                              | $C_V = AT + BT^3$                           |                                             | $C_V = B_{\text{el.}} T^3$                               | $\kappa = a (T/\text{K})^d$                  |      |
|---------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------|
|                                       | $A/10^{-6} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-2}$ | $B/10^{-6} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-4}$ | $B_{\text{el.}}/10^{-6} \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-4}$ | $a/10^{-4} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | $d$  |
| $\text{SiO}_2$                        | 0.97                                        | 2.1                                         | .81                                                      | 2.2                                          | 1.74 |
| $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_3$ | 2.0                                         | 2.5                                         | 1.12                                                     |                                              |      |
| Pyrex                                 | ~1                                          | 2.2                                         | 1.13                                                     | 1.9                                          | 1.75 |
| $\text{GeO}_2$                        | 0.75                                        | 2.7                                         | 1.95                                                     | 3.6                                          | 1.87 |
| $\text{As}_2\text{S}_3$               | 1.4                                         | 13.8                                        | 7.85                                                     | 13.                                          | 1.83 |
| $\text{B}_2\text{O}_3$                | 1.25                                        | 10.5                                        | 7.8                                                      | 2.8                                          | 1.85 |
| $\text{BeF}_2$                        |                                             | 4.4                                         | 2.22                                                     |                                              |      |
| Se                                    | 0.8                                         | 21.                                         | 17.0                                                     | 9.1                                          | 1.87 |
| PMMA                                  | 4.4                                         | 33.                                         | 18.2                                                     | 2.8                                          | 1.76 |
| PS                                    | 5.2                                         | 46.                                         | 25.5                                                     | 1.6                                          | 1.78 |
| $\text{KCa}(\text{NO}_3)_3$           | 5.7                                         | 19.4                                        | 16.6                                                     | 1.4                                          | 1.83 |
| Glycerol                              | ~2                                          | 11.                                         |                                                          |                                              |      |
| GE 7031                               |                                             |                                             |                                                          | 4.3                                          | 1.76 |
| Lexan                                 | 3.8                                         | 41.                                         | 28.5                                                     | 2.                                           |      |

## 5. 理論的考察のあらまし

非晶質物質の極低温における熱容量、熱伝導度の異常性は、理論家の注意をひくものがあり、いくつかの模型が提案されている。その詳細にふれる余裕は紙面の都合上全くないが、その中のいくつかについて少しふれてみることにする。

### (i) トンネル模型

Anderson-Halperin-Varma<sup>3)</sup>により提案されたもので、その要旨は、非晶質物質中の原子で、熱容量の異常性に寄与するものは、ポテンシャルの障壁で境されたポテンシャルエネルギーの局所的な二つの極小点の間を量子力学的なトンネル効果によって往復することができ、そこでは測定時間内に熱平衡が起り得ること、ポテンシャルの局所的極小は $k_B T$ の程度で縮退があること等の条件が満たされているものとする考えである。この模型から、(1)式の第1項は二準位間のSchottky型励起と、このような二準位の状態密度を適当に仮定することにより理解される。

### (ii) ロトンの励起模型

Takeno-Goda<sup>4)</sup>は、結晶におけるフォノンの分散曲線がよく知られているように、波数ベクトルの週期関数であるが、構造が不規則な非晶質物質においては、周期性が成り立たないことから、分散曲線は液体ヘリウムIIにおける所謂 phonon-roton 曲線的形をとるものと考え、ロトンの励起が比熱の異常性に寄与するとした。

### (iii) 熱力学の第三法則との関連

Giaquinta-March-Parrinello-Tosi<sup>5)</sup>は、非晶質物質においては熱力学の第三法則が成り立たず、そのエントロピー $S$ は $T$ が絶対零度に近づいてもゼロに近づかないから、熱膨張率、等温圧縮率、断熱圧縮率と熱容量との関係を与える熱力学的式を用いると、熱容量が $T$ に比例した部分を含むことが一般的に示せることを示唆した。

(i)は非晶質物質の中の原子が準安定な位置を占めること、(ii)は、それが液体の凍結された状態と考えること、(iii)は、熱力学の第三法則という一般法則に由来す

ることをそれぞれの問題の基本的なものとしている。熱的性質のみならず、超音波減衰、フォノンエコー等その他の実験結果も大体統一的に説明できるという意味に於て(i)が現在の所最も有力なものとして世界的に認められているようである。

## 6. 結 語

以上、極めて簡単に、非晶質物質の極低温における熱的性質について述べたが、紙面の都合上意を尽さぬ点多いので詳細については、個々の文献を御参照頂きたい。極低温物理学の特長は、非常に小さいエネルギー励起等を鋭敏にとらえることができる点にあり、何れにしろ、非晶質物質においては、1°K前後の局在励起が何等かの形で普遍的に存在することは確かなようである。此種の研究は、本来実験物理学の独壇場であるが、残念ながら日本において此領域での研究は未だ行われていないように思われる。非晶質物質の極低温における諸性質については、現在も尚、主としてPhys. Rev. Letters に新しい実験結果が次々と発表されている。Anderson-Halperin-Varmaの理論の難点の一つは、二準位模型に相当するものが直接実験的に観測されていないという点にあったが、最近遠赤外分光を用いて観測出来たとする論文も発表されている<sup>6)</sup>。この問題に関する研究は、当方活発に行われるようである。

## 文 献

- 1) R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. **4B**, 2029, (1971).
- 2) R. B. Stephens, *Phys. Rev.* **8B**, 2896, (1973); **13B**, 852, (1976).
- 3) P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma, Phil. Mag. **25**, 1, (1972).
- 4) S. Takeno and M. Goda, Prog. Theor. Phys. **47**, 790, (1973).
- 5) P. V. Giaquinta, N. H. March, M. Parrinello and M. P. Tosi, Phys. Rev. Letters **39**, 41, (1977).
- 6) M. A. Bösch, *Phys. Rev. Letters* **40**, 879, (1978).