

固体の低温熱容量

— Andersonらの理論を中心に —

白神達也, 齋藤一弥*, 阿竹 徹

(平成6年4月21日受理)

Heat Capacity of Solid at Low Temperatures - After the Anderson's Theory of Amorphous Solids

Tatsuya Shirakami, Kazuya Saito* and Tooru Atake

(Received April 21, 1994)

Recent development is reviewed of experimental and theoretical studies on low-temperature heat capacity of solid, from the viewpoint of the Anderson's theory. Besides the two-level-systems assumed by Anderson *et al.*, "additional" low-energy excitations have recently been discovered for a number of amorphous solids. Computer simulation supported existence of such excitations. They were also explained by "soft-potential" theory. Anomalous temperature dependences of heat capacity or sound velocity have also been recognized recently in such crystalline solids, as solid electrolyte, high- T_c superconductors and pure metals, *etc.* The behavior is similar to those of amorphous solids and can be explained by the Anderson's theory.

1. はじめに

結晶の熱容量は、その構成原子を調和振動子であると考えるモデルを用いて、Einsteinにより初めて理論的に説明された。これは前期量子論における輝かしい成果の一つであり、固体物理学の幕開けとなった偉大な研究で

あると言える。しかしこのモデルはきわめて単純であるため、極低温域では実験値をよく再現できなかった。そこでDebyeは結晶を等方的な連続体と近似してその固有振動を考え、Einsteinのモデルを改良した。その結果近似はかなり向上した。またこのモデルでは、極低温の熱容量は $C=aT^3+bT^5+cT^7+\dots$ と展開される。この主要項のみに注目したのがいわゆる“ T の三乗則”であるが、現実には低温展開の第一項という事情を反映して、Debye温度と呼ばれる特性温度の1/50程度以下の極低温域でのみ満たされている。このDebyeモデルは、その簡便さ故に格子の熱容量を見積もるための半経験的な手法として、現在でもその有効性は失っていない。一方Bornは、格子の離散性を取り入れて格子力学と呼ばれる分野を開拓した。そこでは結晶の周期性が周期的境界条件という形で取り込まれ、その有利さが最大限に利用されている。こうして調和近似の枠内で結晶の格子振動と熱容量

東京工業大学工業材料研究所: 〒227 横浜市緑区長津田町4259

* 東京都立大学理学部化学教室: 〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan.

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, Tokyo 192-03, Japan.

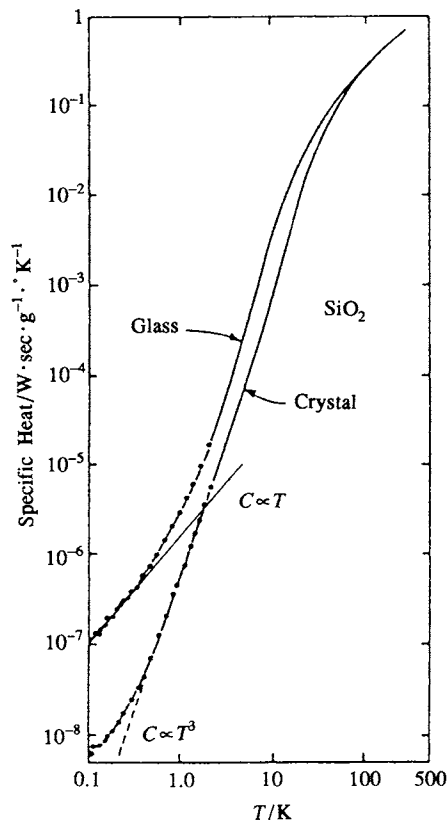


Fig.1 Heat capacity of vitreous and crystalline SiO_2 ¹⁾. The dashed line below 0.4 K shows the heat capacity computed for crystalline SiO_2 from elastic measurements.

の理論は完成したと言える。

ガラスのような非晶質固体は結晶以上に等方的な物質と見なすことができる。このため、当初はDebyeの連続体近似が十分な精度で成り立つものと考えられていた。ところがZellerとPohl^{1,2)}は、低温での熱容量や熱伝導率が、結晶とは非常にかけ離れていることを指摘した。彼らは絶縁性のガラスの熱容量が、 T の三乗に比例する項と、 T の一乗に比例する項の二項からなると表現した(Fig.1)。つまりガラスの低温熱容量には T の一乗項が存在することを指摘したのである。さらに彼らは熱伝導率がおおむね T の二乗に比例することも示した(Fig.2)。これは結晶の熱伝導率が低温では熱容量に比例する(T の三乗に比例する)ことと対照的である。

ZellerとPohlの報告の後Andersonら³⁾は、低温におけるガラスの熱伝導率や熱容量の温度依存性について現象論的説明を与えた。それによるとガラス中にはトンネル分裂によるエネルギーの二準位系が多数存在しており、そ

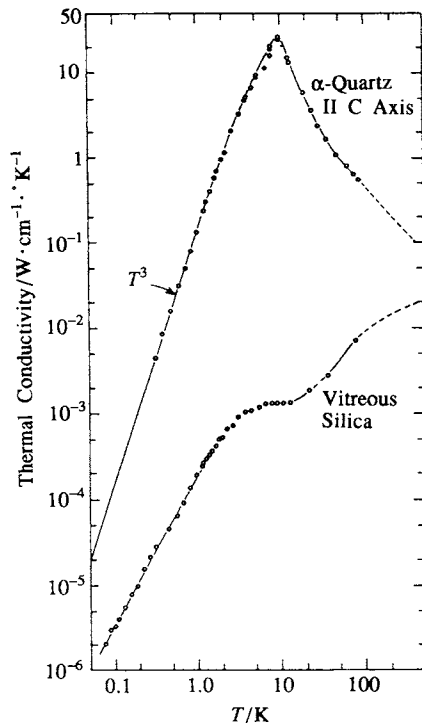


Fig.2 Thermal conductivity of vitreous and crystalline SiO_2 ¹⁾.

のエネルギー分裂幅が一樣分布しているという仮定をおくと、熱容量に T の一乗に比例する項が現れ、熱伝導率が T の二乗に比例することが示される。Phillips⁴⁾の論文にも同様の仮定が導入されていて、ガラスに特徴的な低エネルギーの励起があることはこれらの理論により初めて明確に認識された。さらにAndersonら³⁾はこの理論の帰結としていくつかの予言を行った。以来この分野ではこの二準位系モデルが標準理論とされ、その仮定や予言にかかわる実験的研究が数多く行われてきた。

それから二十年以上を経た現在、非晶質固体の低温熱容量に関する二準位系モデルの評価はかなり定まってきたように思われるが、未だ本質的な解決には至っていないと言わねばならない。最近では結晶体においても低温熱容量に従来の理解では説明できないものが見い出されてきており、非晶質固体との類似性が指摘されるようになってきた。本稿ではAndersonらの理論を視座の中心として、その後の固体の低温熱容量の研究の発展を紹介する。

2. Andersonらの理論

Andersonらの仮定は次の三つに大別できる。まず、シリカガラス中の酸素原子が感じる局所的ポテンシャルを

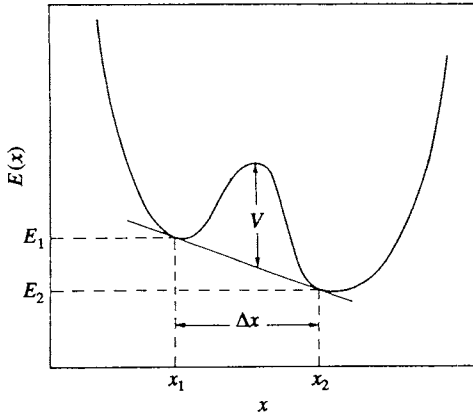


Fig.3 Energy E of the system as a function of a generalized coordinate x^3 .

想定して、Fig.3に示したようなダブルミニマムポテンシャルで記述できる系がガラス中に多数存在するという仮定である。ここで二つの極小のエネルギー差はガラス転移温度 T_g よりも小さいものと考えられる。次に、二つの極小の間の障壁の高さ V があまり大きくないようなものもある程度の割合で存在し、そのポテンシャル中の粒子のトンネル運動のために、二準位系が形成されるという仮定である。二つの極小の深さが等しく V が大きいほどトンネル分裂幅は小さくなり、一方、極小の深さが等しくなく V が小さいほど分裂は大きくなる。ただし二極小間のエネルギー差に T_g という上限があるので分裂幅にも天井値が存在する。第三の仮定は、このトンネル分裂幅 ΔE の分布つまり状態密度が、 $\Delta E=0$ と天井値 ΔE_{max} の間ではほとんど一定であるというものである。論文では、状態密度 $n(\Delta E)$ が $\Delta E=0$ の近傍で連続かつ有限であると表現されている。

このような仮定から、 $kT \ll \Delta E_{max}$ では熱容量 C の主要項は

$$C \sim 1/6 \pi^2 k^2 n(0) T \tag{1}$$

となることが導かれる。すなわち極低温での熱容量が T に比例することになる。

一方、低温における熱伝導率 κ は気体運動論から、 v をフォノンの音速、 l をフォノンの平均自由行程として

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l \tag{2}$$

と表される。ここで C_v はフォノンのみの熱容量、つまりDebye熱容量と見なせる量である。また後でふれるように v の温度依存性は小さい。しかし、 l には二準位系による散乱の効果が大きく現れるはずで、Andersonらによれば、 l の振動数依存性は次式で表される。

ば、 l の振動数依存性は次式で表される。

$$l = \frac{4}{\pi} \frac{\omega_D^3}{n(0)D} \omega^{-1} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \tag{3}$$

ここで ω_D はDebye振動数であり、 D は ω および T にほとんどよらず、定数と見なすことができる。(3)式から、 $kT \ll \hbar \omega$ のとき l は ω^{-1} に比例する。一つの振動数のフォノンのみが熱伝導に寄与するわけではないので、数平均をとると l は平均的には T^{-1} に比例する。したがって熱伝導率 κ は T の二乗に比例することになる。

3. 超音波を用いたAndersonらの理論の検証

フォノンの平均自由行程 l の逆数はフォノンの減衰定数なので、(3)式は二準位系による共鳴吸収の可能性を示している。このため、超音波を用いた一連の測定がAndersonらの理論の実験的な検証に大きな役割を果たした。

熱平衡状態にあるダブルミニマムポテンシャルを含む系に超音波が入射すると、ポテンシャルの形が変形して粒子位置の分布が平衡状態からずれ、新たな平衡状態へと緩和して行く。ある程度高温で粒子がポテンシャル障壁を越えることができる場合、このような緩和型の超音波吸収が起こる。また、もう少し低温で障壁を直接越えることができないとき、フォノンの助けを借りて二準位系の上の準位からトンネル運動により障壁をすり抜けて下の準位に移る緩和過程も考えられる。もしガラス中にダブルミニマムポテンシャルで記述される系が存在するのなら、これら二つの過程による超音波の緩和吸収が観測されるはずである。Hunklingerらはシリカガラスの超音波吸収の温度依存性(Fig.4)に、緩和吸収に対応するとみられるピークを見い出した⁵⁾⁻⁷⁾。高温側のピークはポテンシャル障壁を直接越える緩和過程に、低温側に見られるショルダーはフォノン媒介トンネル過程による緩和に対応すると考えられる。

より低温域では、二準位系のエネルギー差に等しい超音波が入射したとき、共鳴吸収が起こることが期待される。Hunklingerら⁶⁾はスピン系と電磁波の相互作用との類似性から、Blochの方程式を用いて、二準位系とフォノンとの相互作用についてAndersonら³⁾よりさらに詳しい定式化を行った。共鳴吸収係数 Γ^{-1} は次の式で与えられる。

$$\Gamma^{-1} = \frac{\pi n(0) M^2 \omega \tanh(\hbar \omega / 2kT)}{\rho v^3 (1 + J/J_c)^{1/2}} \tag{4}$$

$$J_c = \frac{\hbar^2 \rho v^3}{2M^2 \tau_1 \tau_2} \tag{5}$$

ここで ρ は密度、 v は音速、 M は二準位系と相互作用する

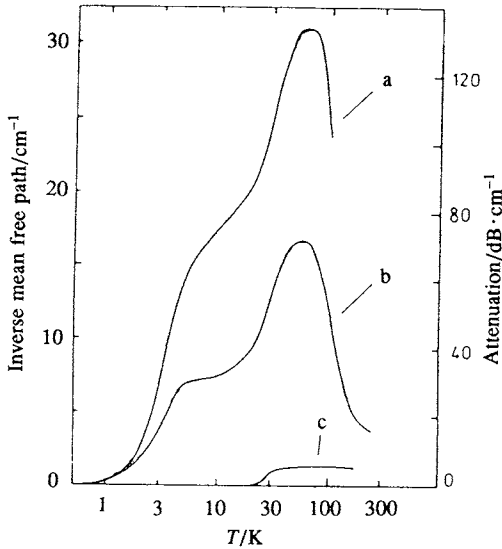


Fig.4 Attenuation of longitudinal sound waves in vitreous silica⁶⁾ (data from Ref.5) in comparison to the attenuation behavior of a quartz crystal. Glass: (a) 930 MHz, (b) 507 MHz. Crystal: (c) 1000 MHz.

フォノンとの結合定数, J は超音波の強さ, τ_1 および τ_2 は, それぞれ二準位系と格子との緩和時間および二準位系同士の緩和時間である。 $kT \gg \hbar\omega$ の範囲では, $\tanh(\hbar\omega/2kT) \sim \hbar\omega/2kT$ となるから, (4)式は $J/J_c \ll 1$ のとき

$$\Gamma^{-1} = \frac{\pi n(0)M^2 \omega^2}{2\rho v^3 kT} \quad (6)$$

となり, 吸収は超音波の強さに依存しない。逆に $J/J_c \gg 1$ のときは

$$\Gamma^{-1} = \frac{\pi n(0)M^2 \omega^2 (J_c/J)^{1/2}}{2\rho v^3 kT} \quad (7)$$

となり, 超音波の強さの1/2乗に反比例する。(7)式の結果は, 超音波の共鳴吸収により二準位系が飽和することを示している。Arnoldら⁹⁾がホウケイ酸ガラスについて行った実験を Fig.5に示す。超音波の強さ J が小さいところでは吸収は J に依存せず, J の大きいところでは J の1/2乗に反比例しており, (6)および(7)式で表現されている依存性がはっきりと観測されている。

二準位系とフォノンとの共鳴は音速にも影響を与える。十分低温で, しかも $kT \gg \hbar\omega$ のとき, 音速の温度依存性は次の式で与えられる⁹⁾。

$$v(T) - v(T_0) = \frac{n(0)M^2}{\rho v(T)} \ln \frac{T}{T_0} \quad (8)$$

ここで T_0 は適当にとった参照温度である。HunklingerとPiché¹⁰⁾は, ホウケイ酸ガラスにおける縦波と横波の音速

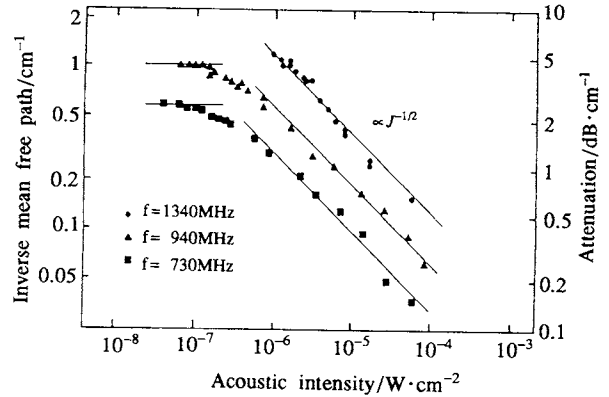


Fig.5 Power dependence of the ultrasonic attenuation in borosilicate glass BK7 at 0.48 K for longitudinal waves after subtraction of the absorption value at high intensities⁶⁾ (data from Ref.8).

の温度依存性を測定し, Fig.6の結果を得た。低温では音速は温度の対数に比例し, 振動数によらないことがわかる。また高温で極大を示した後, 急激に減少するのは, 緩和吸収による音速変化が顕著になるからである。

またArnoldとHunklinger¹¹⁾は, ホウケイ酸ガラスで超音波によるいわゆるホールバーニングの観測に成功した。彼らの実験は, 系を飽和させるほどの強さの第一パルスで振動数を変えて導入し, パワーの弱い振動数一定の第二パルスの吸収を見るという手法である。Fig.7に実験結果を示す。第一パルスの振動数からはずれると吸収がほぼ一定で, 第一パルス近傍では吸収が弱くなっている。この結果は, ホール周辺の広い振動数(エネルギー)域に一樣に分布した二準位系が存在し, 共鳴吸収していることを示している。つまりその一部を飽和させると, このような吸収のくぼみ, すなわちホールが観測されるのである。

このようにHunklingerらによる超音波を用いた一連の実験は, ダブルミニマムポテンシャルの存在, 二準位系の存在, 二準位系のエネルギーの幅広い分布, というAndersonらの仮定を強く支持するものである。

4. Andersonらの二準位系以外の低エネルギー励起

前節で示したように, Andersonらの現象論的理論は十分な成功をおさめたかに思われた。ところがStephens^{12),13)}は熱容量とともに音速の測定も行い, 得られた熱容量のうちの T の三乗に比例する項がDebye熱容量から予想される値よりかなり大きいことを指摘した。彼が測定したポリメチルメタクリレート, ポリスチレンおよびシリカ

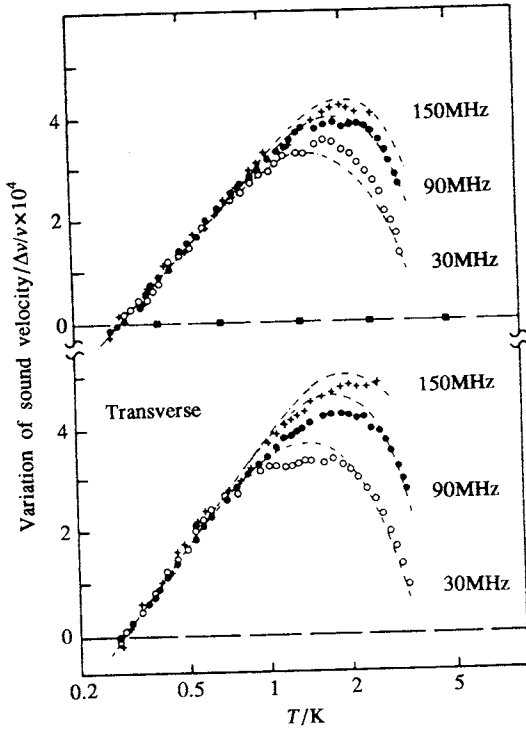


Fig.6 Relative variation of longitudinal and transverse sound velocity $\Delta v/v$ in borosilicate glass BK7⁶⁾ (data from Ref.10). The dot-dash line is a theoretical fit. The solid squares show for comparison the variation of the sound velocity in a quartz crystal in the same temperature range.

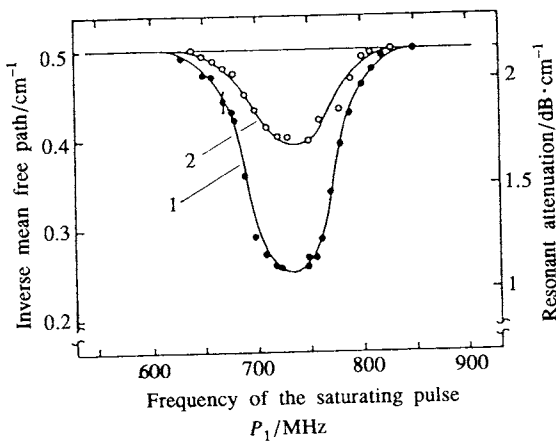


Fig.7 Resonant attenuation of the weak probing pulse P_2 with a frequency of 738 MHz as a function of the saturating pulse P_1 in borosilicate glass at 0.55 K⁶⁾. (In Curve 1 the intensity of pulse P_1 was $5 \times 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; in Curve 2, $5 \times 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.)

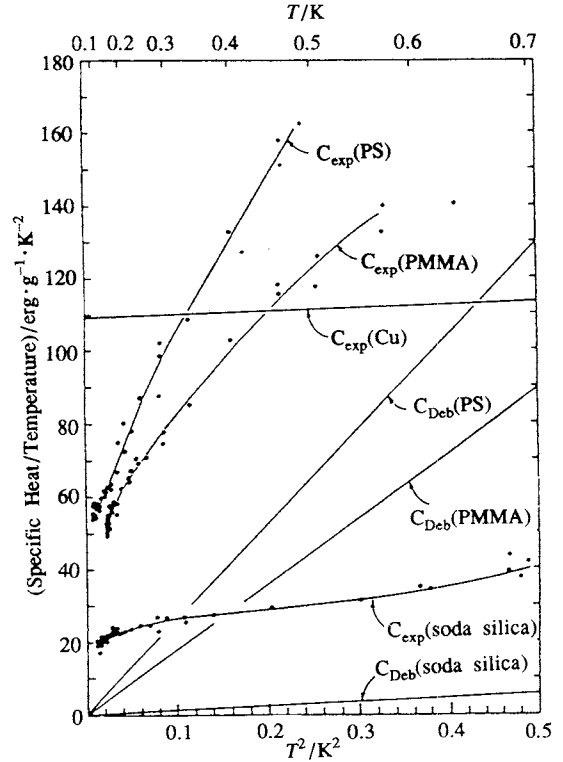


Fig.8 Heat capacity of three noncrystalline solids plotted as C/T vs. T^2 : $3\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ (soda silica), polystyrene (PS), and polymethylmethacrylate (PMMA)¹³⁾. The heat capacity predicted by Debye model, the lines marked C_{Deb} , are shown for each materials. The heat capacity of Cu is shown for a comparison of its electronic contribution to the size of the excess ($C_{\text{exp}} - C_{\text{Deb}}$).

ガラスの熱容量をFig.8に示す^{2),13)}。これらの熱容量は近似的に次の式で表される。

$$C = c_1 T + c_3 T^3 \quad (9)$$

この温度依存性自体はAndersonらの理論と表面上矛盾していない。ところがStephensは、この式の中の T の三乗の項の係数 c_3 がDebyeモデルにより音速から計算される係数の1.2倍から3倍もあることを指摘したのである。このことはAndersonらの言う二準位系以外に、状態密度が振動数に強く依存する低エネルギーの励起が存在することを示している。

さらにもう少し高温までシリカガラスの熱容量をみると¹⁷⁾、過剰熱容量はStephensの言うような簡単な形では表せないことがわかる(Fig.9、音速から求めたDebye熱容量は差し引いてある)。このように過剰熱容量が複雑

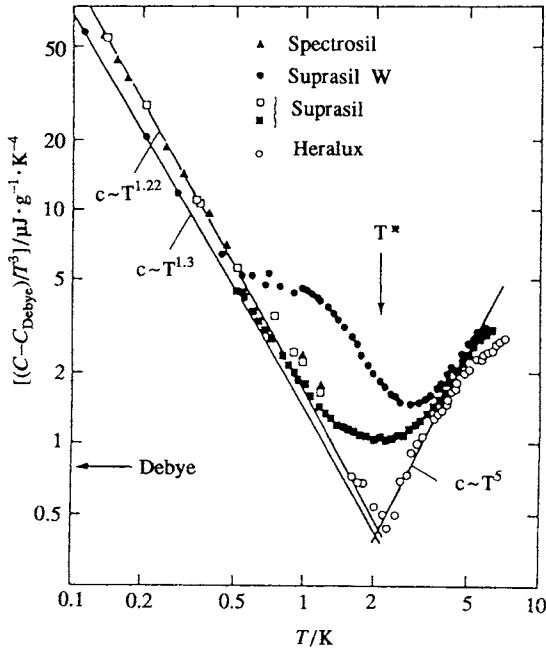


Fig.9 Heat capacity of vitreous silica shown as CT^{-3} against temperature T on a double-logarithmic scale⁸⁾. The Debye contribution is subtracted.

な温度依存性を持つことは、低エネルギー励起の状態密度も複雑なかたちをしていることを示している。

また Zeller と Pohl が報告した熱伝導率の温度依存性 (Fig.2) においても、1 K 以下の領域の温度依存性は Anderson らの理論で説明がつくが、もう少し高温域でプラトーがみられた後、再び上昇へと転じているという変化については、新たに別の散乱過程を考えないと説明できない^{14),15)}。このような現象もやはり Anderson らが仮定した二準位系のみでは説明できず、さらに高温で励起される別のモードがあるものと考えられる。

以上のような実験事実は、Anderson らが仮定したエネルギーゼロの近傍までほとんど状態密度が一定な二準位系のほかに、状態密度が振動数に依存する低エネルギー励起の存在を強く示唆している。これを直接的に観測する手段として、中性子非弾性散乱がある^{16),26)}。Buchenua ら^{16),17)}はシリカガラスについて中性子散乱実験を行って状態密度を求めた。その結果は、Fig.10 に示したように Debye の状態密度と比較して低エネルギー側で著しく大きな値をとり、かつ強いエネルギー依存性を示している。このような例はほかにも数多くみられ^{19)-21),23)-26)}、現在では非晶質固体に普遍的な性質と考えられるようになってきた。

また García-Hernández らは、ガラス状態のメタノール

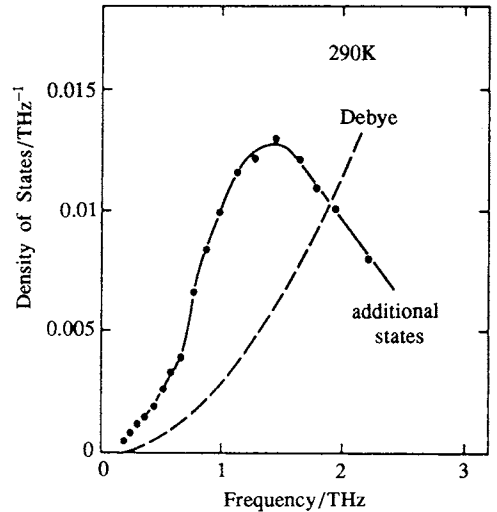


Fig.10 Density of states of additional modes in vitreous silica compared to the Debye density of states determined from inelastic neutron scattering experiments¹⁶⁾.

について中性子散乱と熱容量測定²⁴⁾および分子動力学 (MD) による計算機実験^{24),25)}を行った。熱容量も中性子散乱も選択律を持たないので、あらゆる励起を観測できるのが利点でもあるが、それらを個々のものにわけるときに困難を伴う。彼らは MD シミュレーションにより、重心運動とその回りの回転的運動による熱容量を別々に求めて比較した。Fig.11 は、実測の熱容量 (白丸) と、中性子散乱による各温度の状態密度から算出した熱容量 (黒丸) および MD シミュレーションによる熱容量を CT^{-3} の形で比較した図である。MD シミュレーションの結果では 4 K あたりに極大がみられ、これは重心運動の寄与であることがわかる。このことは重心運動に関する状態密度が、Debye の状態密度と比較して低エネルギー側で大きな値をとることに対応している。振動数依存性のある低エネルギー励起は、MD シミュレーションを通じて重心運動起源の状態密度として捉えられたと言える。また彼らは、8 K 以下で実測値と計算値が大きく違うのは、古典力学的な MD の計算では考慮されていない量子効果が現れているためと説明している。つまり実測値にはトンネル分裂による T の一乗項の寄与が現れていると考えられるわけである。その解釈が正しいとするならば Anderson らの仮定した状態密度が、間接的ではあるが中性子散乱により確認されたことになる。一様分布した状態密度は、現在もおお直接的には確認されていないので、低温域での熱容量と中性子散乱の結果が一致したということだけでも意味のあることと言える。

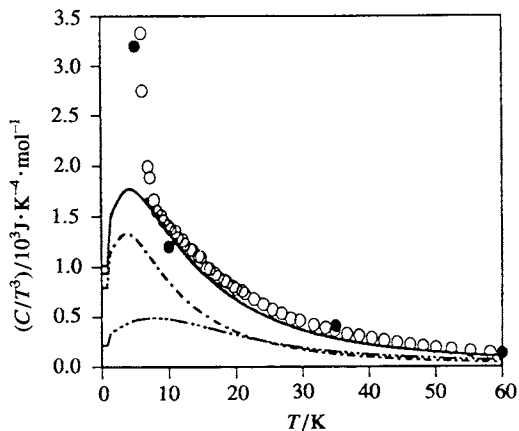


Fig.11 Low-temperature region of the CT^{-3} curves for glassy methanol. The corresponding to the calorimetric measurement are shown by open circles, and the neutron results by full circles. The MD prediction is shown as a solid line, the rotational component by (---) line and the center of mass by (-·-·)²⁴⁾.

以上のように、存在が確実となったガラス中の低エネルギー励起を、すべて二準位系のものとすることは可能であろうか？ 答は否である。一様分布の仮定を変更しても、二準位系が熱伝導率にプラトーを生じさせるようなフォノンの新たな散乱過程にはなり得ないからである。プラトーを説明するためにはフォノンとのカップリングが起きるような非調和なローカルモードを考える必要がある。現在では、そのモードはミニマムにおける二次微分係数の小さい、つまり非常に柔らかいポテンシャル中の粒子の運動によるものであると考えられている。近年 Anderson らの理論を包含しつつ、このソフトなポテンシャルをも記述できるような新たな現象論的理論が開示されている²⁷⁾⁻³⁴⁾。

ソフトポテンシャルとダブルミニマムポテンシャルという二つの非調和的なポテンシャルをできるだけ少ない次数の多項式で記述する表現として、次に示すポテンシャルが用いられる。

$$V(x) = W[\eta(x/d)^2 + \xi(x/d)^3 + (x/d)^4] \quad (10)$$

ここで、 W は実験により定められるアジャスタブルパラメータである。2次および3次の係数 η 、 ξ は分布 $P(\eta, \xi)$ を持つ現象論的パラメータである。Gilら³⁴⁾はこのソフトポテンシャル理論により、シリカガラスの熱容量や熱伝導率の再現を試みた。彼らは(10)式と数学的に同等な次の式、

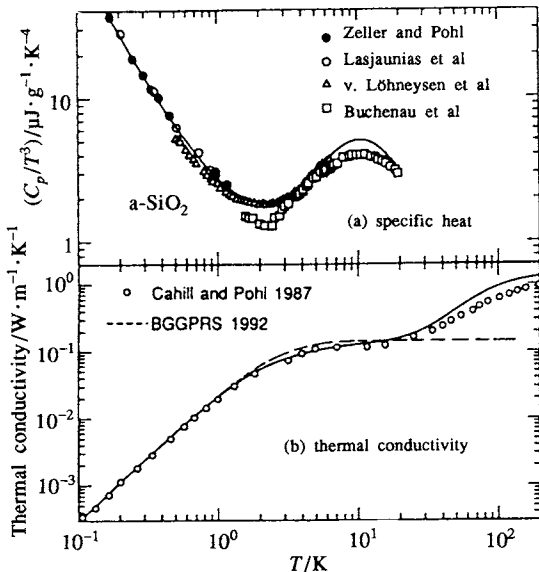


Fig.12 Comparison of the model calculations using a soft-potential model (continuous lines) to experimental data in vitreous silica³⁴⁾. (a) Heat capacity (data from Refs. 1, 17, 35, 36), plotted as $C_p T^{-3}$ vs. T . (b) Thermal conductivity (data from Refs. 1, 38) vs. T (dashed line: earlier calculation³³⁾).

$$V(x) = W[D_1(x/d) + D_2(x/d)^2 + (x/d)^4] \quad (11)$$

を用いて、シリカガラスに対して分布関数 $P(D_1, D_2)$ の式を具体的に与え、Fig.12の実線で示されている結果を得た³⁴⁾。熱容量では低温で T の一乗に比例し、少し高温では CT^{-3} プロットにこぶが見られ、熱伝導率においても低温で T の二乗に比例し、少し高温でプラトーが見られた後再び上昇するなど、実験結果と非常によく一致している。まだ現象論の域を出ていないが、これらの結果は現在のところ、実験データを最も良く再現しているものである。

5. 結晶における低エネルギー励起

結晶においても、超イオン伝導体の β -アルミナなどで、熱容量にDebyeモデルでは説明できない過剰熱容量が低温で見出されている³⁸⁾⁻⁴⁰⁾。Fig.13に β -アルミナについての例を示す。電気伝導を担うイオンが異なっても、定性的には T の一乗(正確には1.2乗前後)で表される過剰熱容量が見られる³⁹⁾。もっともこれらの系は不定比化合物であり、伝導イオンが占めるべきサイトに空孔が存在することが知られている。それらに対してイオン

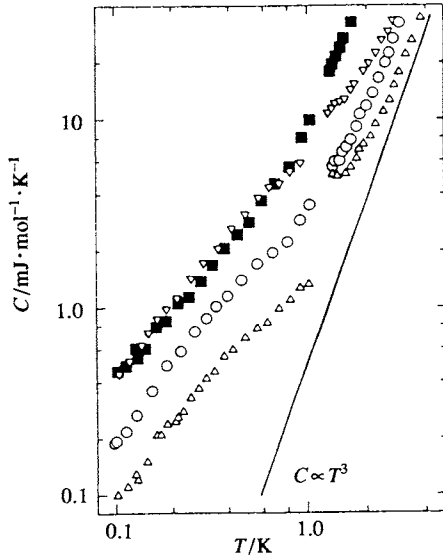


Fig.13 Heat capacity of M β -alumina³⁹⁾. Data for 1.3 K were taken from Ref. 38. Δ , M = K; \circ , Na; \blacksquare , Ag; ∇ , Li. The solid line represents the Debye heat capacity.

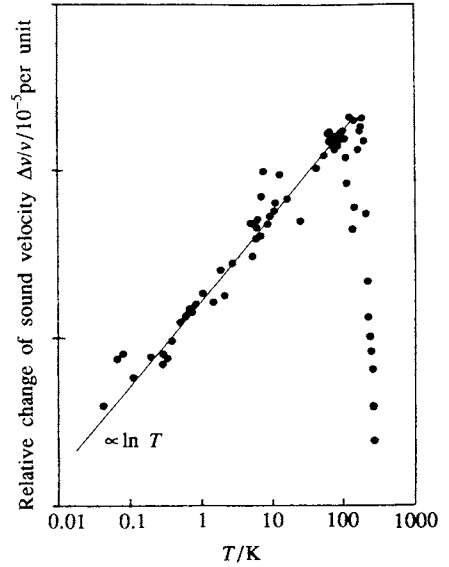


Fig.14 Relative change of the sound velocity in cold-rolled polycrystalline Ag at 250 Hz^{43),44)}.

のトンネリングが期待されるから³⁸⁾, トンネル準位が存在しても不思議なことではない。しかし, 単に二準位系が存在するだけなら Schottky 型熱異常が現れるはずで, その二準位系のエネルギー分裂幅が一樣に分布していなければ, 過剰熱容量が T の一乗に比例することにはならない。これらの物質においてガラス転移は確認されていないが, もし分裂幅に分布があるとすれば, 空孔の分布状態が低温まで乱れた状態になっているということになる。つまりガラス転移が起きていることが示唆される。高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の音速の温度依存性が, 低温域の非晶質固体の場合 (Fig.6) と同じ振舞いを示すことも⁴¹⁾, 酸素欠損のためにトンネル準位が存在し, その空孔がランダムに分布していると考えたら同じように説明可能である。

ところが, 銀などの金属の多結晶の音速さえも, 低温域の非晶質固体の場合と同じ挙動を示すことが報告されている⁴²⁾⁻⁴⁴⁾。Esquinazi ら⁴³⁾ による銀箔 (純度 99.99%) についての結果を Fig.14 に示す。温度域こそ違うが, Fig.6 のホウケイ酸ガラスの音速の振舞いとまったく同じであり, しかもピークより低温側では (8) 式が三桁の温度範囲にわたって成り立つのである。このようにガラスの挙動に酷似した現象について, 一樣分布した二準位系がその原因となっているのか, それともまったく別の機構 (たとえば電子と音波の相互作用や粒界の影響) が関与

しているのかを突き止めるには, さらなる実験的研究が必要である。銀は超伝導転移が見い出されていない金属の一つであり, この温度域では電子熱容量が支配的である。また純度が良いので熱伝導もこの温度域でも電子が主な担い手である。Anderson らの理論でこうした現象を説明するには, 従来とはまったく異なった観点から, 二準位系の存在とその状態密度を根拠づける必要がある。

6. おわりに

Zeller と Pohl により提起された非晶質固体中の低エネルギー励起に関する問題は, Anderson らの現象論的理論という指針を得てさかんに研究されるようになり, 実験的にはさらにエネルギーの高い領域での励起モードの発見につながった。そしてこれらの励起を統一的に取り扱えるソフトポテンシャル理論も発展してきて, ある意味では Anderson らの理論は発展的解消を遂げたとも言える。また計算機実験も行われるようになり, ミクロスコピックな本質を探る研究も始まっている。一方, 前節にあげたように, ある種の乱れを持った結晶中における熱容量や音速の一見奇妙な振舞いは, 現時点では Anderson らのモデルのみで説明可能である。こうした物質の方が, むしろ Anderson らが考えたモデルに合致している可能性もある。

銀などの金属の多結晶に見られた奇妙な振舞いについては現在のところ有力なモデルはないが, こうした中で

はAndersonらの理論は道標として大きな意味を持っている。一様分布した二準位系が存在すれば多くの事実を説明できることが示されているからである。そのようなモデルは、研究に一つの方向性を与えてくれると言えるであろう。

このようにAndersonらの理論は元来、非晶質固体の低エネルギー励起を説明するために考え出されたものであるが、さまざまな分野で今なお大きな役割を果たしている。これは現象論の強みであり、今後も奇妙な現象が見出されるたびに再発見されて行くことになるのであろう。

文 献

- 1) R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B4**, 2029 (1971).
- 2) "Amorphous Solids - Low Temperature Properties", Vol. 24 in Topics in Current Physics, edited by W. A. Phillips (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- 3) P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- 4) W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- 5) C. K. Jones, P. G. Klemens and J. A. Rayne, *Phys. Lett.* **1**, 31 (1965).
- 6) S. Hunklinger and W. Arnold, In "Physical Acoustics", eds. by W. P. Mason and R. N. Thurston (Academic Press, 1976), Vol. XII.
- 7) 和田八三久, 生嶋 明編, 超音波スペクトロスコピー [基礎編], 培風館 (1990).
- 8) W. Arnold, S. Hunklinger S. Stein and K. Dransfeld, *J. Non-Cryst. Solids* **14**, 192 (1974).
- 9) L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger and J. Jäckle, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1426 (1974).
- 10) S. Hunklinger and L. Piché, *Solid State Commun.* **17**, 1189 (1975).
- 11) W. Arnold and S. Hunklinger, *Solid State Commun.* **17**, 883 (1975).
- 12) R. B. Stephens, *Phys. Rev.* **B8**, 2896 (1973).
- 13) R. B. Stephens, *Phys. Rev.* **B13**, 852 (1976).
- 14) D. P. Jones and W. A. Phillips, *Phys. Rev.* **B27**, 3891 (1983).
- 15) J. J. Freeman and A. C. Anderson, *Phys. Rev.* **B34**, 5684 (1986).
- 16) U. Buchenau, N. Nücker and A. -J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984).
- 17) U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. -J. Dianoux, *Phys. Rev.* **B34**, 5665 (1986).
- 18) U. Buchenau, H. M. Zhou, N. Nücker, K. S. Gilroy and W. A. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1988).
- 19) W. A. Phillips, U. Buchenau, N. Nücker, A. -J. Dianoux and W. Petry, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2381 (1989).
- 20) F. J. Bermejo, D. Martin-Marero, J. L. Martinez, F. Batallan, M. Garcíá-Hernández and F. J. Mompeán, *Phys. Lett.* **A150**, 201 (1990).
- 21) U. Buchenau, *Physica* **B174**, 131 (1991).
- 22) D. D. Klug, E. Whalley, E. C. Svensson, J. H. Root and V. F. Sears, *Phys. Rev.* **B44**, 841 (1991).
- 23) K. Inoue, T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Shibata, M. Misawa and Y. Kiyonagi, *J. Chem. Phys.* **95**, 5332 (1991).
- 24) M. Garcíá-Hernández, R. Burriel, F. J. Bermejo, C. Pique and J. L. Martinez, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 9581 (1992).
- 25) F. J. Bermejo, J. Alonso, A. Criado, F. J. Mompeán, J. L. Martinez, M. Garcíá-Hernández and A. Chahid, *Phys. Rev.* **B46**, 6173 (1992).
- 26) T. Kanaya T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **98**, 8262 (1993).
- 27) V. G. Karpov, M. I. Klinger and F. N. Ignat'ev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **84**, 760 (1983) [*Sov. Phys. JETP* **57**, 439 (1983)].
- 28) V. G. Karpov and D. A. Parshin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **88**, 2212 (1985) [*Sov. Phys. JETP* **61**, 1308 (1985)].
- 29) M. A. Il'in, V. G. Karpov and D. A. Parshin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **92**, 291 (1987) [*Sov. Phys. JETP* **65**, 165 (1987)].
- 30) Yu. M. Gal'perin, V. G. Karpov and V. N. Solov'ev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **94**, 373 (1988) [*Sov. Phys. JETP* **67**, 2386 (1988)].
- 31) U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich and H. R. Schober, *Phys. Rev.* **B43**, 5039 (1991).
- 32) U. Buchenau, *Phil. Mag.* **B65**, 303 (1992).
- 33) U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich, M. A. Ramos, D. A. Parshin and H. R. Schober, *Phys. Rev.* **B46**, 2798 (1992).
- 34) L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer and U. Buchenau, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 182 (1993).
- 35) J. C. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorpe and S. Hunklinger, *Solid State Commun.* **17**, 1045 (1975).

- 36) H. V. Lohneysen, H. Rusing and W. Sander, *Z. Phys.* **B60**, 323 (1985).
- 37) D. G. Cahill and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B35**, 4067 (1987).
- 38) D. B. McWhan, C. M. Verma, F. L. S. Hsu and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **B15**, 553 (1977).
- 39) P. J. Anthony and A. C. Anderson, *Phys. Rev.* **B16**, 3827 (1977).
- 40) W. N. Lawless, *Phys. Rev.* **B22**, 3122 (1980).
- 41) A. Hikata, M. J. McKenna, C. Elbaum, R. Kershaw and A. Wold, *Phys. Rev.* **B40**, 5247 (1989).
- 42) P. Tauer, P. Esquinazi and F. Pobell, *Physica* **B165 & 166**, 905 (1990).
- 43) P. Esquinazi R. König and F. Pobell, *Z. Phys.* **B87**, 305 (1992).
- 44) F. Pobell, *Physics Today*, **46**, 34 (1993) [パリティ]

8 (8), 18 (1993)].

要 旨

Andersonらの理論的見地から、固体の低温熱容量について、近年の実験的および理論的研究を紹介した。Andersonらが仮定した二準位系のほかに、最近数多くの非晶質固体において"余分の"低エネルギー励起が見い出されてきた。コンピュータシミュレーションもそのような励起の存在を支持している。それらはまた"ソフトポテンシャル"理論によって説明された。熱容量や音速の異常な温度依存性は、固体電解質や高温超伝導体、純金属などの結晶性固体においても認められるようになってきた。これらの振舞いは非晶質固体の場合とよく似ており、Andersonらの理論によって説明できる。