

ビフェニルの極低温熱容量にフェーゾンの励起を見た！？

結晶の結晶たるゆえんはその並進周期性にあります。結晶には単純な意味での並進周期性を失った不整合構造と呼ばれる構造をとる物質も存在します。不整合とは、基本構造がその無理数倍の周期を持つ変調を受けた状態です (Fig.1)。不整合構造には変調波の位相の振動に対応したフェーゾンと振幅の振動に対応したアンプリチュードンの2種類の特徴的な励起モードが存在します。つまりエネルギーを得ることによりフェーゾンやアンプリチュードンが励起し、ある周期の波の位相や振幅が変調を来たすのです。

フェーゾンの分散関係は普通の音波と同じようにエネルギー0から始まるので低温の熱容量に寄与するはずですが、Fig.2のような分散関係を持つならフェーゾンの熱容量も T^3 と同じに比例することになります。しかし現実の結晶では不純物または格子欠陥によるピン止めのために分散は有限エネルギーから始まり T^3 に比例しない過剰熱容量が存在することになると考えられます。このため例えば $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の低温での T^3 則に従わない大きな熱容量に対してフェーゾンの寄与の可能性が示唆されてきました。しかし最近の報告で、それは格子の熱容量だけであると計算により明らかにされました。つまり熱容量が T^3 則に従わないことは必ずしも異常であるとは限らないのです。

今回取り上げたビフェニルも不整合相を持ちます。ビフェニルは二つのベンゼン環の間にねじれの自由度を持ち、そのねじれ角の変調の周期が基本格子の二方向について無理数倍となっています。多くの不整合構造を持つ物質は低温で整合相に戻ります。しかしビフェニルの場合、一方向については17 K付近の相転移(ロックイン転移)で整合的になりますが残る一方向については極低温まで不整合なままです。このことから極低温領域においてフェーゾンの励起が熱容量に現れることが期待されます。熱測定は既に真空昇華精製試料について行われていて、同じくねじれの自由度を持ちビフェニルより分子

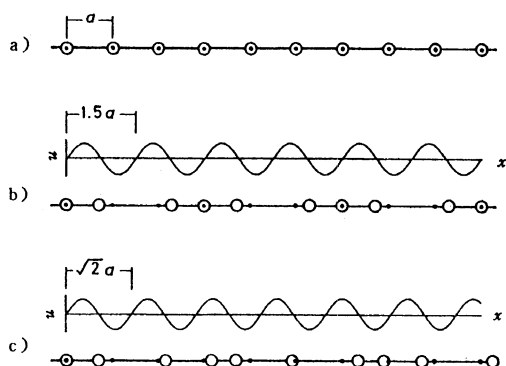


Fig.1 Simple model of, a) normal (N) phase, and, b) commensurate (C) phase and c) incommensurate (IC) phase. Sinusoidal curves represent modulation waves.

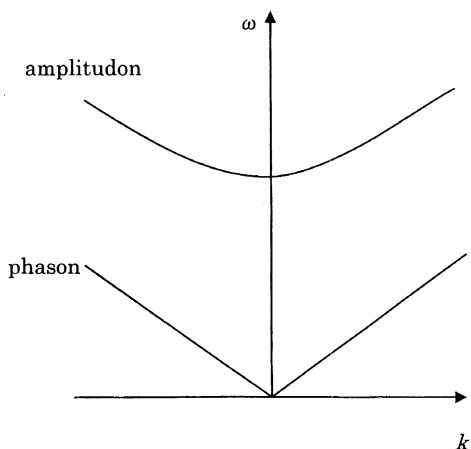


Fig.2 Schematic dispersion curve of phason and amplitudon. Dispersion relations of phason and amplitudon resemble those of acoustic and optical phonon, respectively. Phason contributes to the heat capacity at low temperature because its dispersion starts from 0 of energy.

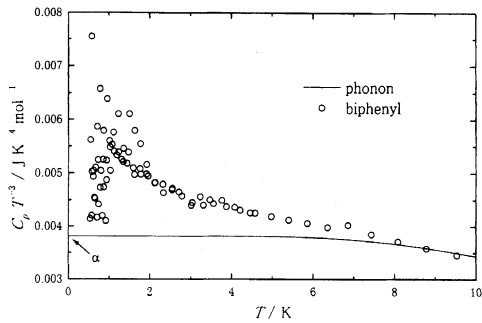


Fig.3 Low temperature heat capacity of incommensurate crystalline biphenyl and that calculated for acoustic phonon. Excess heat capacity is obviously recognized.

量の大きい *p*-ターフェニルなどに比べて10 K 以下で大きな熱容量を持ちます。このためビフェニルの低温熱容量の異常性は、先に述べた $K_{0.3}MoO_3$ のように格子熱容量だけによるものではないと考えられます。実際、ビフェニルの持つねじれ自由度が生き残っていると考えた格子振動計算でこの逆転は説明されてきました。しかし 5 K 以下の熱測定は行われておらず、温度依存性などを確定するにはさらに低温の領域における測定が必要です。不整合構造は不純物による影響を受けやすいとされているのでより高純度な帯融解精製試料を用いて測定を行いました。

そこで格子熱容量を弾性定数を使って求めると Fig.3 の実線のようになり、過剰な熱容量を Fig.4 のように分離できます。低温部に過剰な熱容量を持つことが分かります。この過剰

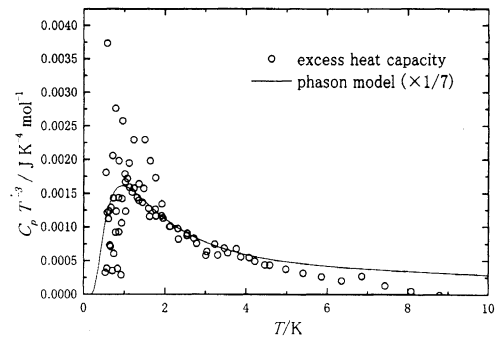


Fig.4 Measured excess heat capacities and calculated heat capacity due to the phason branch. They are favorably compared to each other in their shapes but not so in magnitude. Calculated curves for Schottky anomaly or dispersionless Einstein mode are largely different both in shape and magnitude.

熱容量についてその原因となるであろう三つの可能性を考えてみました。フェゾン、分散の小さな低振動数分枝、複数の不純物の存在によるエネルギー状態の分裂に起因するショットキー型の異常です。それぞれの場合について計算してみると、これら三つの可能性のうち過剰熱容量に対して形、大きさとも最も良い一致を得たのはフェゾンの寄与の場合でした。比較を Fig.4 に示します。形は過剰熱容量に対して良く一致していますが、それでも絶対値は約 7 倍と大きくなっています。この原因については現在検討中です。

(小林広治)