

p-クロロニトロベンゼンのガラス結晶の巨大低温熱容量

結晶の低温熱容量は通常、熱容量が温度の三乗に比例するという Debye 則に従いますが、ガラスのような非晶質固体の低温熱容量はこの格子熱容量の他に余分な低エネルギー励起の寄与があるとされており単なる格子だけの熱容量よりも大きなものとなります。この低エネルギー励起に関して、Anderson らはシリカガラス中にトンネル運動が起こるようなダブルミニマムポテンシャルで記述できる系が多数存在し、そのトンネル分裂幅が一様分布すると想定しました。その場合、熱容量は温度に比例する寄与が存在することになります。これはシリカガラスの低温熱容量を良く説明するものでした。こうして Anderson らの理論は成功を収めたかに思われましたが、その後彼らの唱えた二準位系モデルのみでは説明しきれないものも見つかり、さまざまなタイプのガラスに普遍的に存在するこの様な低エネルギー励起について完全な説明には成功していません。

さてこの低エネルギー励起が構造的に乱れを持つ固体に特徴的なものであるとすると、液体急冷ガラスのみならずガラス性結晶にもそのような低エネルギー励起が存在する可能性があります。*p*-クロロニトロベンゼン (PCNB) 結晶には分子の配向が乱れたまま凍結した ($T_g = 245$ K) ガラス性の無秩序相と分子の配向の揃った秩序相とが存在します。無秩序相の低温熱容量は秩序相のそれに比べて 10 K 付近で約 2 倍ほど大きなものであることが分かっています。この両相の低温熱容量の違いが PCNB の無秩序相つまりガラス性結晶相に低エネルギー励起が存在することを示唆するものと考え、より低温における両相の熱容量測定を行いました。

実験は $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付断熱型熱量計を用い両相の 10 K 以下の熱容量測定を行いました。秩序相は試料を熱量計内で 250 K 付近で 3 日間アニールすることによって実現しました。

測定結果を熱容量を温度の 3 乗で割った形で Fig. 2 に示します。秩序相はほぼ一定であり温度の三乗にほぼ比例しています。無秩序相の熱

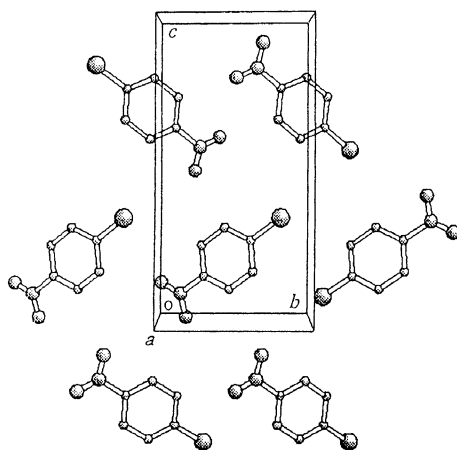


Fig. 1. Snapshot of crystal structure of *p*-chloronitrobenzene at room temperature. The molecule lies on an inversion center and freezes keeping on its orientational (head-tail) disorder at glass transition temperature at 245 K. PCNB also has an ordered phase.

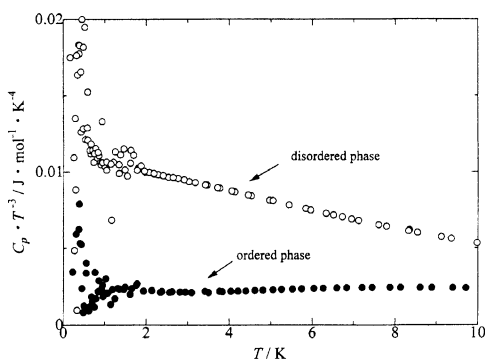


Fig. 2. Low temperature heat capacities of the ordered phase and glassy disordered phase. The latter is five times as large as the former at 1 K and has strong deviation from the Debye law. There also exists no plateau widely observed in liquid-quenched glass at higher temperature in the heat capacity of the disordered phase.

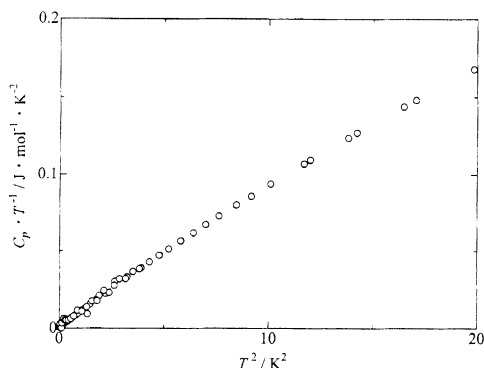


Fig.3. Plot of heat capacity of disordered phase to see the existence of the term proportional to temperature T . No linear T term is recognized from this plot. This indicate tunnel splitting levels are not homogeneously distributed against energy in contrast to the Anderson's theory.

容量はより低温にいくにしたがって大きくなっていき、1 K付近では秩序相のものの約5倍に達します。秩序相と無秩序相の結晶構造が異なっているので、この熱容量の違いをフォノンだけのものと考え、熱容量が約5倍になるにはデバイ温度は約1.7倍、弾性定数は約3倍である必要があります。したがってこの差はフォノ

ンのみの寄与ではなく、何らかの別の励起があることが予想されます。Fig.3のプロットでは温度に比例する項の係数となる切片は見られませんでした。つまり温度の一次に依存する項がないということは少なくともAndersonらの仮定のようにトンネル分裂幅は一様分布していないことになります。また、そもそもPCNBに分子配向を変えるようなトンネル運動が存在すると、この運動によって未知の秩序相が実現しそうな思われますが、低温に二つ目の秩序相があることは確認されていません。したがって上記のことより分子配向を変えるようなトンネル運動を起こすこと自体定かではないと考えられます。

PCNB無秩序相が液体急冷ガラスでなくガラス性結晶であるということを考慮すると、今回の結果はガラスと総称されるものにおける低エネルギー励起についての本質的理解を助けるものになるのではないかと期待して現在も検討を続けています。これまでの私達の研究から言っても通常の結晶と違いその本来の特徴である周期性を失ったような結晶の場合、基本的物理量である熱容量についてさえ、それを完全に説明できていないことが分かります。今後の研究が期待されるところです。

(小林広治)

Large Heat Capacity of the Glassy Crystal of *p*-Chloronitrobenzene at Low Temperature

Heat capacities were measured for the orientationally disordered glassy-crystal and the ordered phase of *p*-chloronitrobenzene (PCNB) between 0.5 K and 10 K. While the heat capacity of the ordered phase obeys the Debye law at low temperature, that of the glassy crystal amounts to five times larger than that of the ordered phase at 1 K with significant deviation from the Debye law. The temperature dependence of the heat capacity of the glassy crystal has no linear term with respect to temperature, in contrast to ordinary glass behavior, which is explained by the Anderson model or the soft-potential model. Possibility of reorientational tunneling in the glassy crystalline PCNB is briefly discussed.

(by H. Kobayashi)