

$$p = \frac{Nk\tau_Q}{V_0} f_r(1.77) - p_0 = 0$$

Alder のデータから $f_r(1.77) = 4.2$ 。したがって、

$$p_0 = 4.2 \frac{Nk\tau_Q}{V_0}$$

故に

$$p = \frac{Nk\tau_Q}{V_0} \{ f_r(V/V_0) - 4.2 \}$$

これが 0 K の融点付近のヘリウムの状態式である。25 気圧を加えると固化が起るから (そのとき $f_r = 8.3$)

$$25 \text{ atm} = \frac{Nk\tau_Q}{V_0} (8.3 - 4.2)$$

これから τ_Q を求めると $\tau_Q = 1.14 \text{ K}$ が得られる。

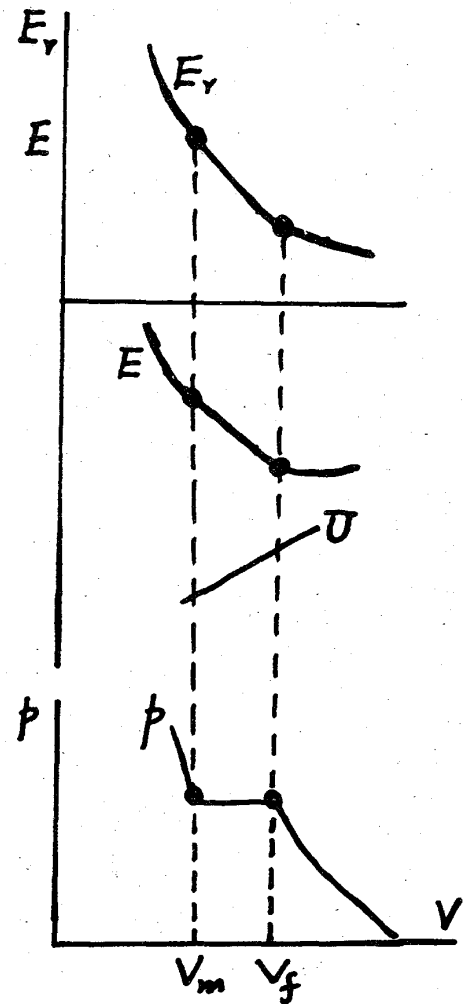


図 3

「気相 - 液相転移における quantum crossover effect について」

東大物性研 鈴木増雄

臨界現象に関する最近の実験的、及び理論的研究は適当な系の次元や対称性や potential-range の重要性を強調している。しかしながら、臨界指数に対する量子効果の重要性については、まだ問題が残っている。量子効果が超伝導や超流動に対してきわめて重

要であることは明らかである。量子効果がなければ相転移が起きないからである。この論文では、古典的な極限 ($\hbar \rightarrow 0$) においても生じる気相-液相転移のような古典的な型の相転移に関して議論する。ここでは、そのような相転移における臨界指数に対する量子効果について議論することが目的である。今のところ、量子効果の役割をはっきりとした理論的な計算によって明らかにすることは非常に困難なようである。しかし幸いなことに、この点に関して、実験に頼ることができる。実際、ごく最近、鹿児島達¹⁾ は He の気相-液相転移において、Xe²⁾ や CO₂³⁾ 等のような、いわゆる古典的な液体に対する通常のものとは異なった臨界指数を観測した。この違いは、質量が軽く、ポテンシャルの弱い He⁴ の量子性に起因するものであると解釈できるだろう¹⁾。さてここで、臨界指数がプランク定数 \hbar のような量子性パラメータの大きさに依るものかどうかという問題が生じる。というのは、原理的には Xe や CO₂ 等のような“classical”な液体においてさえも、ある程度の量子性が常に存在するからである。universality⁴⁾ の観点からすれば、臨界指数が、もし変化するとすれば $\hbar = 0$ においてのみ急激に変化し、 \hbar の値が零にならないところでは常に一定であるということを期待するのが自然である。もし、この“quantal universality”を導入するならば、($\hbar = 0$ の) “classical fluid” に対しては α_{cl} , β_{cl} , r_{cl} , …, また、($\hbar \neq 0$ の) 量子液体に対しては α_{qm} , β_{qm} , r_{qm} , … という2組の臨界指数が定義できるだろう。上で述べたように、どんな種類の液体も原理的には $\hbar \neq 0$ の場合に対応している。それにもかかわらず、“classical”な臨界指数 α_{cl} , β_{cl} , … は、Xe や CO₂ 等のようないくつかの物質で実験的に観察されてきたようである。どのようにしてこの矛盾を解決できるのだろうか。この疑問に答えるために、“quantum crossover effect” の考え方を提案しよう。これは、Riedel や Wegnet⁵⁾ によって提案された異方性の crossover 効果とか、さらに一般的にはハミルトニアン⁶⁾ における線形パラメータに関する crossover 効果とかに類似している。“quantum crossover effect” は、ハミルトニアンの中に暗に含まれている、ある量子性パラメータに関係している。

ここで、“quantum crossover effect” の概念をはっきりと説明しよう。通常の crossover 効果におけるように、“quantum crossover effect” は、量子性パラメータに関係している crossover 温度 ϵ^X が存在し、“classical”な臨界指数 α_{cl} , r_{cl} , … が温度領域 $\epsilon > \epsilon^X$ (ここで ϵ は $\epsilon = |T - T_c| / T_c$ を示す) で顕著に観察されるということを表わしており、“量子的な”臨界指数は臨界点 T_c の近傍 ($\epsilon < \epsilon^X$) で観察され

るはずである。

もっと詳しくは“quantum crossover effect”は、あるとすれば、次の様に証明できるだろう。一般に、自由エネルギー $F(\epsilon, \lambda)$ (もしくは圧縮率のような物理量 $Q(\epsilon, \lambda)$) は、量子性パラメータ λ に関して

$$F(\epsilon, \lambda) = F_0(\epsilon) + \lambda F_1(\epsilon) + \lambda^2 F_2(\epsilon) + \dots \quad (1)$$

のように展開できるだろう。一般にはそれぞれの係数 $F_n(\epsilon)$ が臨界点の近傍で $F_n(\epsilon) \sim \epsilon^{2-\alpha-n\varphi}$ (または Q に対しては $Q_n(\epsilon) \sim \epsilon^{-\tau} Q^{-n\varphi}$) となる異常性を持つだろうと期待できる。このようにして、自由エネルギー(または Q) は

$$F(\epsilon, \lambda) \simeq \epsilon^{2-\alpha} F(\lambda/\epsilon^\varphi) \text{ 又は } Q \simeq \epsilon^{-\tau} Q(\lambda/\epsilon^\varphi) \quad (2)$$

のように scaled form になる。さて、quantum crossover effect に関して上に述べた話は、もし、crossover 温度 ϵ^X を $\lambda^{1/\varphi}$ とすれば、つまり $\epsilon^X \simeq \lambda^{1/\varphi}$ とおくならば理解できる。“crossover index” φ はこのようにして原理的に量子性パラメータ λ に関する摂動的な方法で計算できるだろう。

議論をはっきりさせるために、これから気相-液相転移における quantum crossover effect を議論しよう。我々の議論では次のような量子性パラメータを導入するのが最もよいだろう。

$$\lambda^* = \hbar^2 / (m \sigma^2 \Delta) \quad (3)$$

ここで m は粒子の質量を示し、 Δ や σ は問題にしている液体の特性エネルギー、及び特性距離(例えば、hard core の半径)を表わしており、従って、 λ^* は運動エネルギーと位置エネルギーの比を表わしている。一方では、“crossover index” φ は、たいていの場合 1 に近い(ハイゼンベルグ・イジング模型における異方性 crossover 効果に対しては⁷⁾ $\varphi \simeq 1.2$)。従って、crossover 温度を

$$\epsilon^X \sim \lambda^* = \hbar^2 / (m \sigma^2 \Delta) \quad (4)$$

とみなすことができる。de Boer のパラメータ^{8),9)} A^* ($= \hbar (m \sigma^2 \Delta)^{-1/2}$) から算出した上記の量子性パラメータ λ^* (もしくは ϵ^X) の代表的な値を表にした。(A^* のかわりにパラメータ λ^* が自然なパラメータになる。というのは、自由エネルギー(及び

鈴木増雄

ある量 Q) が $\hbar \rightarrow -\hbar$ の変換に対して不変であるから。) 表から, Xe や Kr 及び Ar は温度領域 $\epsilon > 10^{-4}$ で, それは通常観察されている温度領域であるが, classical な液体の振舞を呈することや, 量子的な臨界指数が, Xe や Kr や Ar においても, $\epsilon < 10^{-4}$ の範囲で観察されるだろうということがわかる。He⁴ (及び He³) は通常の温度の範囲 $10^{-5} < \epsilon < 10^{-1}$ においても “量子的な” 臨界指数を示すということは容易に理解できる。特に, Ne (及び N₂) は, 我々の理論から, ある適当な中間の温度領域 ($\epsilon \sim 10^{-2}$) で “crossover” が生じるはずだということは大変興味深い。Kr, Ar, N₂, Ne, 及び H₂ における systematic な実験がこの観点から将来成しとげられることを期待している。

最後に, 鹿児島, 大林, 生嶋 3 氏の発表前の実験結果に刺激されて, 上記の問題を議論することになった旨付記し, 3 氏に感謝致します。(尚, 最近, Domb-Green 編「Critical Phenomena and Phase Transition」第 4 巻, (未発刊)(Fisher-Jasnow) の原稿の中にも同様の議論が行われていることを, Fisher から指摘され, 上記の議論に関する英文の paper は発表を取り消しました。)

表 Typical values of λ^*

Xe	Kr	Ar	N ₂	He	H ₂	He ⁴	He ³
$\lambda^* 1.02 \times 10^{-4}$	2.64×10^{-4}	8.86×10^{-4}	1.28×10^{-3}	8.85×10^{-3}	7.58×10^{-2}	1.77×10^{-1}	2.36×10^{-1}

参 考 文 献

- 1) S.Kagoshima, K.Ohbayashi and A.Ikushima, Physics Letters 31A (1972), 463.
- 2) I.W.Smith, M.Giglio, and G.B.Benedek, Phys, Rev, Letters 27 (1971), 1556.
- 3) D.S.Cannell and J.H.Lunacek, Phys. Rev, Letters 27 (1971), 841.
J.A.White and B.S.Maccabee, Phys, Rev, Letters 26 (1971), 1468.
- 4) L.P.Kadanoff, Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, ed, by M. Green (Academic Press, 1972).

R.B.Griffiths, Phys. Rev. Letters 24 (1970), 1479.

- 5) E.Riedel and F.Wegner, Z.Phys. 225 (1969), 195.
- 6) M.Suzuki, Prog. Theor. Phys. 46 (1971), 1054.
- 7) M.E.Fisher and P.Pfeuty, Phys. Rev. B6 (1972), 1889.
- 8) J. de Boer, Physica 14 (1948), 139.
- 9) L.P.Kadanoff et al. Rev, Mod, Phys. 39 (1967), 395.

純物質のガラス状態

阪大理 関 集 三

純物質の典型的な熱力学的安定平衡状態は固体、液体および気体の三態である。この場合、固体は実は結晶をいみし、液体は等方液体をいみすることはいうまでもない。固体には結晶以外にいわゆる非結晶固体 (amorphous solid) があり、これは一般に熱力学的に準安定平衡か、または非平衡状態にある。また液体には上述の等方性液体の他にいわゆる中間状態としての異方性液体 (又は液晶) がしられている。

本題の「ガラス状態」 (glassy state 又は vitreous state) は非平衡状態にある固体であって物質の集合状態の呼名であり、材料名としての「ガラス」と区別されるとともにまた非晶固体と同義語でないことを先ず注意すべきであろう。

我々はこれまで永年に亘り熱的測定手段を用いて結晶の相転移を研究してきたが、その中で特に相補的なその特長をもっている示差熱分析装置と精度および確度の高い熱容量測定装置の両者を特にガラス状態の研究に適するように改良開発した。これらを用いて、常温において等方性液体、異方性液体、さらには結晶状態のものについて、それぞれそれらの集合状態における分子運動を、急冷法、蒸気凝結法、急激沈澱法、或いは、熱分解法等を利用して凍結させることにより、それらのガラス状態を実現し、それらについてくわしい研究を行った。その結果、従来しばしば誤り記されていた過冷液体とガラス状態の差を一層明確にするとともに、結晶のガラス状態としての「ガラス性結晶 (Glassy Crystal)」, 液晶のそれに対応する「ガラス性液晶 (glassy liquid crystal)」を発見する