

磁性体の比熱

西川 恭治、浅野 太郎 (東大教養)

(6月26日受理)

1° 液体Heの定圧比熱^{*)}が λ 転移点で対数発散を行うことが示されて以来¹⁾、二種相転移に伴う比熱の異常性は、多くの実験的理論的興味を集めている。

最近、山本らは、²⁾いろいろな磁性体の定圧比熱の実験値の解析を行い、次のような興味深い結論を導いた。

i) 多くの磁性体において、定圧比熱 C_p (厳密にはその異常部分) と $|T-T_\lambda|$ (T_λ は転移温度) との間の半対数 plotを試みると、適当に転移温度を選ぶことによつて、ある温度領域で、液体Heと同様、二本の平行線上に実験値が並ぶ傾向がみられる。

ii) しかし、液体Heと異り、 T_λ の極く近傍では、実験値は直線上からはずれて、いわゆる嘴型の曲線にのるようになり、 T_λ における比熱の発散も生じない。

iii) この嘴型のはずれは、現実の物質が不均質であり、従つて、転移温度 T_λ にもあるバラツキ (具体的にはガウス分布を仮定する) があると考えることによつて、大体の傾向は説明できる。

iv) しかし、その場合、実験値をよりよく再現するためには、均質な物質の比熱を、液体Heにおけるような

$$C_p = -A \ln |T - T_\lambda| + B + \Delta \theta (T_\lambda - T) \quad (1)$$

とするよりも、

$$C_p = -A \ln [|T - T_\lambda| + \delta] + B + \Delta \theta (T_\lambda - T) \quad (2)$$

という形の "pinched logarithmic" とする方がよい。ここに、 A , B , Δ

*)正しくは飽和蒸気圧下での比熱。

δ はいずれも転移点近傍で正の常数と見なせるような量であり、 $\theta(x)$ は階段関数である。

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases} \quad (3)$$

山本らの解析は、いわば比熱の対数発散を予見してなされたものであり、その意味でこれが唯一の可能な解析とは云えないかもしれないが、少なくともこういう考え方で、現存する最も精密な実験結果³⁾ を極めてよく再現できたということは注目すべきと思われる。

一方、磁性体の Ising model や Heisenberg model に対して、理論的に期待されている対数発散の形は、(1)式の形であつて、(2)式の形ではない。実際、二次元 Ising model に対する Onsager の厳密解⁴⁾ においては、比熱は(1)式で $\delta = 0$ とした形をしており、三次元 model に対する最近の数値計算の結果⁵⁾ も(1)の形を予想させている。

しかし、これらの理論はすべて剛体格子に対するものであり、スピンの configuration の変化の結晶格子に対する影響は考慮に入れていない。これに対して現実の物質では、転移点近傍で殆んど常に膨張率の異常を来している。

ところで、比熱の発散を伴うような剛体格子系に、一様な体積膨張の効果を取り入れると、一般に転移の熱力学的性質が著しく変り、特に二次相転移は一次に転化し、比熱の発散も生じなくなることが知られている。^{6) 7)}

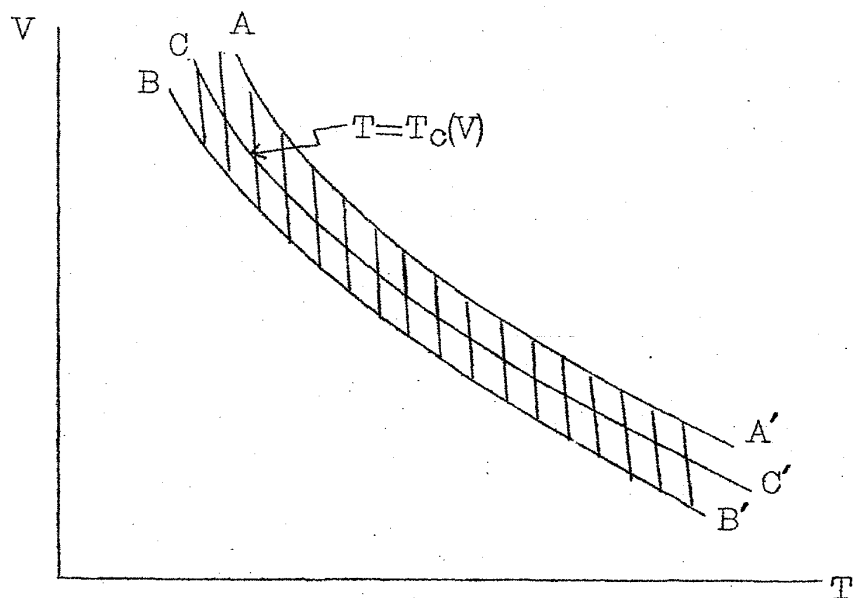
そこで本稿では、この一次相転移の考え方を使つて、剛体格子系の比熱が(1)式で与えられるときの、柔かい系の定圧比熱のふるまいを調べてみようと思う。結果を先に書くと、柔かい系の定圧比熱は確かに(2)に似た形になる（但し係数 A , B , δ が転移点近傍で増加する）が、簡単なモデルによる数値評価では、 δ の値は事実上零になつてしまう。

2° まず一般的考察から始めよう。

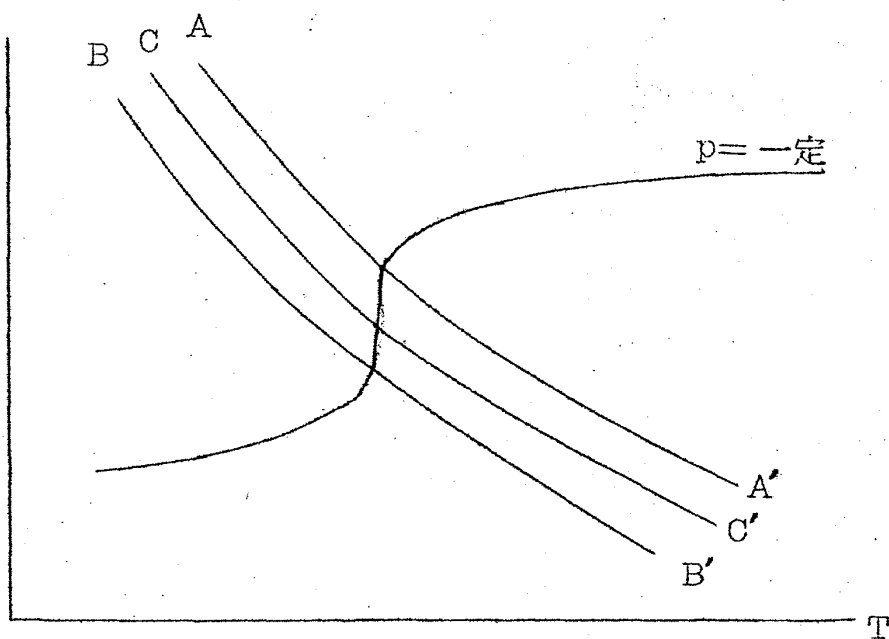
前に著者の一人が公開質問状で述べたように、⁸⁾ 一様な体積膨張を伴うスピンの相図は才 1 図のような形をしている。ここに曲線 CC' は、剛体格子系の転移温度 T_c を体積の関数として描いたものであり、それを中に含んで、曲線 AA' と BB' で囲まれた部分（斜線をほどこした部分）が一次相転移に伴う不安定領

西川・浅野

域である。すると等圧線は、一般に才2図に示したような形になる。今、簡単のため熱膨張を無視し $T > T_\lambda$ と $T < T_\lambda$ とで夫々体積 V_+ , V_- にあり、転移点 T_λ で $\Delta V = V_+ - V_-$ だけの体積のとびがあるとしよう (才3図)。すると、転移温度の上及び下での比熱は夫々体積 V_+ 及び V_- における剛性格子の比熱と同じになる。仮定によ



才 1 図

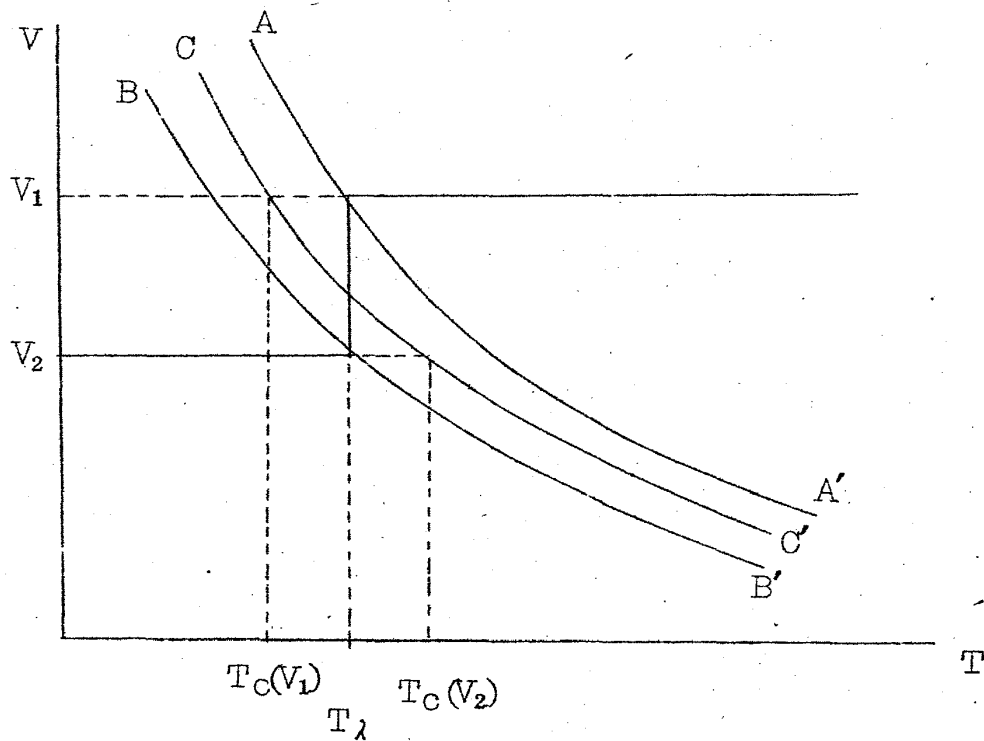


才 2 図

$$C(T > T_\lambda) = -A \ln |T - T_c(V_+)| + B$$

$$C(T < T_\lambda) = -A \ln |T - T_c(V_-)| + B + \Delta$$

(4)



才 3 図

明らかに $T_c(V_+) < T_\lambda < T_c(V_-)$ (才 3 図参照) であるから

$$\frac{T_c(V_-) - T_c(V_+)}{2} = \delta \quad (5)$$

とおけば、 $[T_c(V_-) + T_c(V_+)]/2$ を転移温度と見たてることによつて、(4) 式は(2)式と同型になる。

以上の議論は熱膨張を考えない範囲のものだが、実際には転移温度の極く近傍で熱膨張の効果が無視できなくなる可能性がある。その場合には、A, B, λ が転移点に近づくとつれて増加するようになるであろう。

3° 次に、上の議論を簡単なモデルに適用して考えてみよう。読者の便宜のために、他論文⁷⁾と多少重複するのをいとわぬことにする。

まず系の自由エネルギーは次の形で与えられるとする。

$$F(T, V) = E_e(V) + F_M(T, V) \quad (6)$$

西川・浅野

ここに $E_e(V)$ は格子の弾性エネルギー（温度依存性は無視する） $F_M(T, V)$ は体積 V の剛性格子スピン系の自由エネルギーで、最近接相互作用（大きさ $J(V)$ とする）近似では

$$F_M(T, V) = kT f(x), \quad x = \frac{J(V)}{kT} \quad (7)$$

という形をしている。(6)式では、格子の結晶形は与えられたものとしているが、一様な体積膨張の効果を調べるにはこれで充分である。

この系の定圧比熱 C_p は、簡単な計算から、

$$C_p(T) = C_R(T) \frac{E_e''(V) + f'(x) J''(V)}{\{E_e''(V) + f'(x) J''(V) + f''(x) [J'(V)]^2 / kT\}} \quad (8)$$

となる。ここに $C_R(T)$ は剛性格子系の比熱

$$C_R(T) = -T \left(\frac{\partial^2 F_M}{\partial T^2} \right)_V = -kx^2 f''(x) \quad (9)$$

で、この系の定積比熱に相当する。又 prime はそこに示された変数についての微分を表す。

まず(6)及び(7)からきまる転移の一般的考察から始めよう。今、圧力 p における転移温度 T_λ で、体積 V_1 の相から V_2 の相への転移が起るとすると、よく知られている二相平衡の条件から、

$$E_e(V_1) - E_e(V_2) + kT_\lambda [f(x_1) - f(x_2)] + p(V_1 - V_2) = 0 \quad (10)$$

但し

$$x_j = J(V_j) / kT_\lambda \quad (j = 1, 2) \quad (11)$$

一方、圧力 p 、温度 T における体積は

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -E_e'(V) - f'(x) J'(V) \quad (12)$$

から定まる。これを (10) 式に代入し、

$$E_e(V_1) - E_e(V_2) = [V_1 - V_2] E_e'(V_2) + \frac{[V_1 - V_2]^2}{2!} E_e''(V_2) + \dots \quad (13)$$

$$E'_e(V_1) - E'_e(V_2) = [V_1 - V_2] E''_e(V_2) + \dots$$

と展開すると、 $(V_1 - V_2)^3$ 以上を無視する近似で次の結果をうる。

$$kT_\lambda [f(x_1) - f(x_2)] = \frac{V_1 - V_2}{2} [f'(x_1) J'(V_1) + f'(x_2) J'(V_2)] \quad (14)$$

ここで更に

$$x_1 - x_2 = \frac{1}{kT_\lambda} J'(V_2) [V_1 - V_2] + \frac{J''(V_2)}{kT_\lambda} \frac{(V_1 - V_2)^2}{2} + \dots \quad (15)$$

又は

$$V_1 - V_2 = \frac{kT_\lambda}{J'(V_2)} \left\{ (x_1 - x_2) - \frac{kT_\lambda J''(V_2)}{2 [J'(V_2)]^2} (x_1 - x_2)^2 + \dots \right\} \quad (16)$$

と展開して、 $(x_1 - x_2)^3$ 以上を無視すると、(14) 式は次のように書きかえられる。

$$\frac{f(x_1) - f(x_2)}{x_1 - x_2} \frac{f'(x_1) + f'(x_2)}{2} = \frac{kT_\lambda J''(V_2)}{4 [J'(V_2)]^2} [f'(x_1) - f'(x_2)] \times [x_1 - x_2] \quad (17)$$

もしも剛性格子系の相転移が二次であれば、 $f'(x)$ は連続であるから、(17) 式の右辺は高次の項として無視してさし支えない。すると (17) は次のような簡単な形になる。

$$\frac{f(x_1) - f(x_2)}{x_1 - x_2} = \frac{f'(x_1) + f'(x_2)}{2} \quad (18)$$

x_1, x_2 をきめるためには、この他に (12) 式を使わねばならない。(12) に V_1 , V_2 を代入し、 p を消去して、前と同様の展開による近似計算を行うと、

$$\frac{f'(x_1) - f'(x_2)}{x_1 - x_2} = - \frac{kT_\lambda}{[J'(V_2)]^2} \{ E''_e(V_2) + f'(x_1) J''(V_2) \} \quad (19)$$

をうる。(18), (19) は x_1, x_2 をきめるのに充分である。転移温度の直上及び直下での比熱のふるまいを調べるには、こうして求めた x_1, x_2 を使つて、夫

西川・浅野

夫 $x \leq x_1$ 及び $x \geq x_2$ (但し $x_1 < x_2$ とした) の値を(8), (9)に代入すればよい。特に転移点においては、(19)を使つて

$$\lim_{T \rightarrow T_\lambda} \frac{C_p(T)}{C_K(T)} = \frac{f'(x_1) - f'(x_2)}{f'(x_1) - f'(x_2) - (x_1 - x_2) f''(x_\lambda)} \quad (20)$$

となる。ここに

$$x_\lambda = \begin{cases} x_1 & (T > T_\lambda) \\ x_2 & (T < T_\lambda) \end{cases}$$

以上の結果を、剛性格子系の比熱が対数発散をする場合に当てはめてみる。我々の仮定は、剛性格子系の転移温度 $T_c(V)$ の近所で、 $f''(x)$ が次の形に書かれるとすることである。^{*)}

$$f''(x) = a \ln |\xi| - b - c \theta(\xi) \quad (21)$$

$$\xi = x - x_c, \quad x_c = J(V)/kT_c(V) = \text{independent of } V. \quad (22)$$

(a, b, c は常数)。この仮定の下に、転移点の近くでの比熱 C_p は、熱膨張を無視して、

$$C_p(T) \doteq C_R(T) \doteq -kx_c^2 \left\{ a \ln \frac{|T - T_c(V_j)|}{T_c(V_j)} + a \ln x_c - b - c \theta(T_c(V_j) - T) \right\} \quad (23)$$

と書かれる。但し suffix j は、 $T > T_\lambda$ か $T < T_\lambda$ かに従つて夫々 1 又は 2 ととる。これは明らかに(2)式の形をしており、 δ の値は $[T_c(V_2) - T_c(V_1)]/2$ で与えられる ((5)参照)。(21)を積分すると

$$f'(x) = a\xi \ln |\xi| - [a + b + c\theta(\xi)]\xi + f'(x_c) \quad (24)$$

$$f(x) = \frac{1}{2} \xi f'(x) - \frac{a}{4} \xi^2 + \frac{1}{2} f'(x_c) \xi + f(x_c) \quad (25)$$

これを (18), (19)に代入して x_1, x_2 をきめると、次のようになる。

^{*)} 2次元 Ising model に対する厳密解では確にそうなっている。但し $c=0$.

$$\ln(x_2 - x_c) = 1 + \frac{b+c}{a} - \frac{1}{2} [1-r] \quad (26)$$

$$- \frac{kT_\lambda}{aJ'(V_2)^2} \{E_e''(V_2) + f'(x_c)J''(V_2)\}$$

$$x_1 - x_c = -r[x_2 - x_c] \quad (27)$$

$$r \ln r = -\frac{c}{a}r + \frac{1}{2} [1-r^2] \quad (28)$$

これから、 δ の値は

$$\delta = \frac{T_\lambda}{2x_c} [x_2 - x_1] = \frac{T_\lambda}{2x_c} \left[1 + \frac{1}{r}\right] [x_2 - x_c] \quad (29)$$

と求められる。

これらの結果を、山本らが解析したものと比較してみよう。まず、山本らの解析によると、 $c/a=2\sim 10$ であるから、 r の値は $0.4\sim 0.07$ となる。一方 $J'(V)$ 及び $E_e''(V)$ を、magnetostrictive coefficient η 及び格子の圧縮率 K を使つて表わすと、

$$J'(V_2) \sim \frac{J(V_2)\eta}{v} \sim kT_\lambda \eta x_c / v$$

$$E_e''(V_2) \sim \frac{1}{v^2} \frac{1}{K}$$

ここで $\eta^2 \sim 10$, $T_\lambda \sim 10^2$ °K, $K \sim 10^{-12}$ cm³/erg, $kx_c^2 a = A \sim 1$ cal/mole/deg という数値を代入すると、(26)の右辺は大体

$$\frac{kT_\lambda}{a[J'(V_2)]^2} E_e''(V_2) \sim 10^4$$

となる。従つて $[x_2 - x_c]$ の値は著しく小さくなり、(29) できる δ も事実上零になつてしまう。一方、膨張の効果を調べると、 $C_p(T)/C_R(T)$ は、

$|\ln |x - x_c|| \sim 10^3$ まではほぼ 1 に等しく、それより転移点の近くで急激に上昇して、転移点では 10^4 程度となる。

西川・浅野

4° 以上の結果を要約すると

- i) 一様な膨張に伴う一次相転移の方え方によつて、確かに定性的には(2)の形の比熱の飽和が現われる。
- ii) しかし飽和が現われる直前に膨張によつて係数 A , B , A が急激に増加する。
- iii) 数値的には、 δ の値は事実上零になり、飽和は観測されそうもない。

山本らは、(2)式を説明するのに、熱膨張による $T_c(V)$ の変化を考えた。しかし、彼らの説明は、転移点から充分離れた所には適用できるが、転移点の近所における飽和現象には適用できない。(むしろ、我々の理論が示すように、比熱の発散は膨張によつて却つて強められる)

我々の計算は極めて簡単化されたモデルに対してなされたものであり、この結果は、非等方性や格子振動の効果を考えることによつて変つて来るかもしれない。これらの点は、今後の課題として考えてみたいと思う。

最後に、いろいろデータを提供し、文献を教えて下さつた山本常信先生はじめ、京大量子化学教室の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) W.M.Fairbank, M.J.Buckingham and C.F.Kellers, Proc. 5th Int. Conf. Low. Temp. Phys., Madison, Wisconsin (1957), p.50.
- 2) T.Yamamoto, O.Tanimoto, Y.Yasuda and K.Okada, Proc. Conf. Phenomena in the Neighbourhood of Critical Points, N.B.S., Washington, p.c. (1965).
- 3) J.Skalyo, Jr. and S.A.Friedberg, P.R. Letters, 13, 133 (1964) 他
- 4) L.Onsager, P.R. 65, 117 (1944)
- 5) G.A.Baker, Jr., P.R. 129, 99 (1963)
- 6) O.K.Rice, J.C.P. 22, 1535 (1954)
J.S.Smart, P. R. 90, 55 (1953)
- 7) D.C.Mattis and T.D.Schultz, P. R. 129, 175 (1963)
- 8) 物性研究 3, 232 (1965)