

## 熱的性質 ( 比熱 )

東北大金研 武 藤 芳 雄

試料の濃度，実験の精度及び測定された温度領域から考えて，近年の s - d 相互作用に関する理論研究と比較検討できる実験研究は，極めて少ない。ここでは現状で一応検討に値する  $C_u - Fe$  系の比熱の結果をレビューし，他の稀薄合金系については2，3のコメントをするにとどめる。図は予稿集を参照して頂きたい。

研究温度領域が  $1.2^\circ \sim 4.2^\circ K$  の液体ヘリウム温度域のみでは，数パーセントまでの不純物を含む合金系の比熱の全貌を知りえないことは，Zimmerman 等の  $C_u - Mn$  合金系の研究や，Leidenにおいて各種の稀薄合金系の研究により，以前より明らかとなっていた。1961年にカナダの National Research Council の group による  $0.4^\circ < T < 30^\circ K$  の温度範囲での比熱研究は，最も広い温度領域で行なわれているので，貴重なものである。この研究は，抵抗極小と比熱との関係を知るために行なわれたのであるが，近藤効果の発見に先立って行なわれた研究である。

彼らの測定結果 (予稿集 p. 98) をまとめると，

### 1) エントロピー

| Fe concentration (%) | Entropy ( $cal^\circ K / g\ atom\ Fe$ ) |
|----------------------|-----------------------------------------|
| 0.05                 | 1.3                                     |
| 0.1                  | 1.22                                    |
| 0.2                  | 1.17                                    |

(extrapolated parts は total entropy の約 10% である。)

Spin value  $1/2$  と仮定すれば

$$R \ln (2S + 1) = R \ln 2 = 1.38 \text{ (} cal^\circ K / g\ atom\ Fe \text{)}$$

となり，この系の spin value は  $1/2$  の order であることが結論される。

他の研究者による  $C_u - Fe$  系の比熱研究の結果もすべて spin value  $1/2$

を支持している。(たとえ異なる濃度でも, またやや狭い温度範囲の研究であるにしても)

## 2) 比熱の温度依存性

予稿 p. 99 に  $\Delta C = C_{\text{alloy}} - C_{\text{Cu}}$  を  $T$  に対し図示した。同図は我々の最近の液体ヘリウム温度でのやや高濃度の試料についての結果も含まれる。

(B は 0.6 %  $F_e$ ; A は 0.3 %  $F_e$ ) , 0.2 %  $F_e$  以上の濃度の合金の  $\Delta C$  は, 低温で  $T$  に比例する, 一方濃度 0.05 %  $F_e$  の合金の  $\Delta C$  は  $T^{0.5}$  に比例するようである。

## 3) 比熱のピーク

$\Delta C$  は約 6 °K にピークを示す (原論文 Fig. 5 参照)。

濃度 0.19 %  $F_e$  以上の合金については, Hill, Pickett による報告もあり, 結果は p. 99 の左上の図に示される。 $\Delta C / T$  は低温で一定にはなるが, この一定値は  $F_e$  の濃度に依存する。

Leiden の du Chatenier, de Noble も 0.086 %  $F_e$  の試料で測定した。彼等は  $H = 81 \text{ KOe}$  の磁場中でも測定し,  $\Delta C$  のピークが磁場により低温にずれることを見出している。

以上が本年春までの  $C_u - F_e$  系の比熱研究の状況であった。1968 年夏 Daybell 等は Phys. Rev. Let. に, Broch 等は St. Andrews の LT 11 において, それぞれ今迄の研究よりは  $F_e$  濃度の薄い試料について, 0.1 °K 以下の温度まで, 近藤効果の極低温での挙動を明らかにするため行なった比熱研究の結果を発表した。

Daybell 等は  $\text{He}^3 - \text{He}^4$  dilution refrigerator を用い, 0.04 °K まで,  $F_e$  が 112 ppm 及び 380 ppm の試料の比熱を測定した。結果は p. 100 に示される。Fig. 1 は raw data で, 0.07°~0.08°K で小さな異常がみられるが,  $F_e$  を含まない  $C_u + \text{Addenda}$  の比熱にもみられるので, 多分 Addenda のもつ比熱にこの異常を帰してよからう。従って  $\Delta C = C_{\text{alloy}} + \text{addenda} - C_{\text{Cu} + \text{addenda}}$  は  $C_u$  中に含まれる  $F_e$  の比熱を示すものと考えられる。Fig. 2 は,  $\Delta C / cT$  を  $T$  に対し図示したもので ( $C$  濃度), もし  $\Delta C \propto T$  ならば温度によらず一定値をとるはずである。112 ppm  $F_e$  及び 380 ppm  $F_e$  の試料とともに Franch 等の 500 ppm  $F_e$  の試料も示さ

れ、 $\Delta C / c T$ は濃度にはよらず温度には依存することがわかる。第2図の solid line は Bloomfield, Hamann (B-H) の理論計算の結果である。但しこの curve は帯磁率などの研究から  $F_e$  の spin value は  $3/2$  と実験的に知られているとの立場から、B-H の数値計算の結果を2倍して  $S = 3/2$  に対応させたものである。B-H の計算結果は、 $T \rightarrow 0$  °K では、

$$C \propto T^m \quad (m = 0.577)$$

と表わされる。第2図の solid line は、

$$C / T = 1.12 / T^{0.423} \quad T < 1 \text{ °K}$$

と表わされるが、もし  $m$  を  $1/2$  より僅かに小さくすれば、実験結果との一致はより良い。いずれにせよ、Daybell 等は、 $C_u - F_e$  の比熱は、

$$C \propto T^{1/2} \quad T \rightarrow 0$$

という結論を得た。

Fig. 3 は、低温での Daybell 等の結果と NRC や Leiden の測定結果  $\Delta C / c$  を、 $\log T$  に対し図示したもので、先に述べたように約 6 °K にピークを示す。近藤温度  $T_K$  を 20 °K と考えると、ピークの温度は約  $1/3 T_K$  となり、B-H の結果と一致する。この curve 下の面積は quasibound state の breakup によるエントロピーの変化を示すもので（正確には entropy Change の上限）0.035 °K より 35 °K までの entropy change は  $R \ln 2 \pm 5\%$  となり、Spin value が  $3/2$  であるなら予期される entropy change の約半分で、0.04 °K 以下に残り半分は帰せられる。これらの結果をもって Daybell らは、彼等の実験は B-H 理論と定性的に一致すると考えるようである。

Brook らは、（恐らくは断熱消磁法を用いて低温を得たのであろうが）、0.06 °K ~ 1 °K の温度薄帯を 0.07 ~ 0.27 at %  $F_e$  の試料について 0.3 °K ~ 20 °K の温度範囲で測定した。p. 101 の Fig. 1 はその結果である。最低温度において、 $T^{-2}$  に比例する小さい比熱がみられる。これはおおよそ濃度に比例する。Brooks らはこの比熱は  $F_e$  ions 間の interaction の存在に基づくと考えているようである。（この term の存在や認めることが Daybell らの解析と異なる結果を導く。）この  $T^{-2}$  term を差引くと、0.07 %  $F_e$  の試料では 0.06 °K より 0.11 °K まで、また他の濃度の大きい試料ではやや高い温度まで  $T$  に比例する比熱があらわれる、この linear

武藤 芳雄

termは濃度にある程度依存する。Fig. 2にはこの様子が示されている。C  
とTは極めて低い温度でのみ成立することを注意しておく。かかる考察より、  
Brock達は、比熱はT又は $T \ln T$ に比例するという結論を出した。

Brockらは、彼らの結果をDaybellらの結果と比較して2つの点を指摘している。

- 1) ほぼ同濃度の試料についての測定精度はBrockらがDaybellらより factor 5 長い。
- 2)  $F_e$  ions 間の interaction を考慮しなかったことが、Daybellらの  $T^{1/2}$  に比例する結果を導いた。

以上の2つの実験の分析のいずれが正しいかは、現状では決められない。しかし十分注意して作製された試料で行なわれた実験のようであり、また当然のことながら、略同濃度の試料についての両者の実験は、ほぼ同じ大きさの比熱を示している。従って今後の実験は精度を高くするとと温度領域を広げることが必要である。それと共に低い温度の実験ほど  $F_e$  ions 間の interaction の取り扱い方を考えることが重要である。

最近の Zittartz, Müller - Hörtman の理論は、Nagaoka eq. を正確に解いたものでその結果は、

$$C / k_B \sim \frac{\pi^2 S (S+1)}{\ln^4 (T/T_K)}, \quad \left| \ln \frac{T}{T_K} \right| \gg 1$$

と表わされ、また entropy change は、

$$-\frac{\Delta S}{k_B} = (2S+2) \ln (2S+2) + 2S \ln 2S - 2(2S+1) \ln (2S+1)$$

と表わされる。S=1/2の場合この $\Delta S$ は $\ln 2$ でなくて $\ln 27/16$ である。単純に上の式にS=3/2と入れれば、 $\ln 27/16$ よりも小さいentropy changeを示す、このことは理論はS=1/2にしか適用できないことを示すものかも知れない。

最近真木氏に送られてきたMüller - Hartmannの博士論文の中に、全温度領域の比熱を数値計算した結果があるので参考のために附しておく。

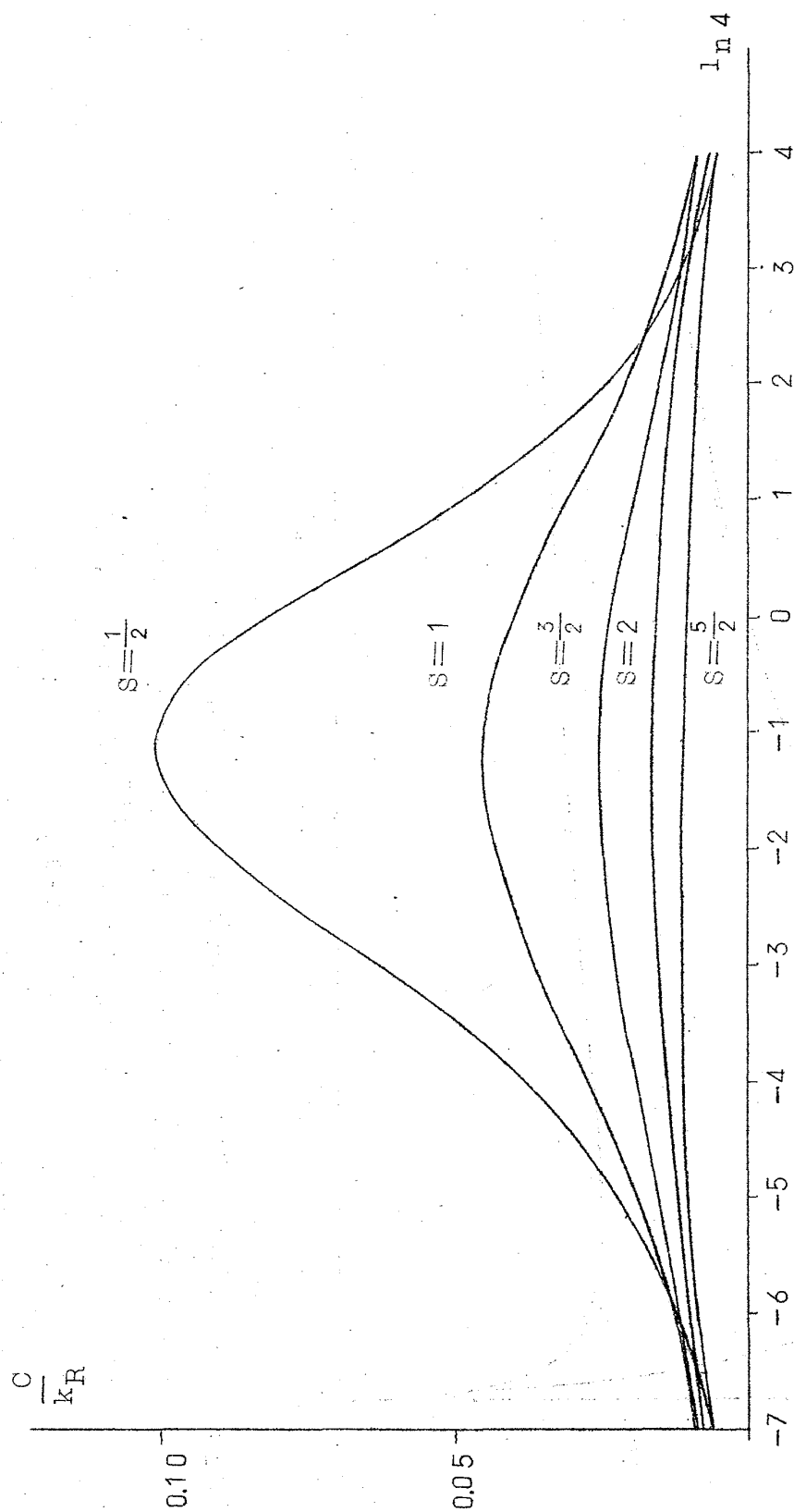


Abb. 1: Spezifische Wärme pro magnetische Verunreinigung nach Gleichung (45) für  $S = \frac{1}{2}$  bis  $S = \frac{5}{2}$  als Funktion von  $\ln 4$ . Für  $S = \frac{1}{2}$  erhielten Bloomfield und Hamann<sup>13</sup> eine ähnliche Kurve, deren Maximum aber um etwa 10 Z niedriger ist. Mit zunehmendem  $S$  werden die Kurven offensichtlich sehr schnell flacher.

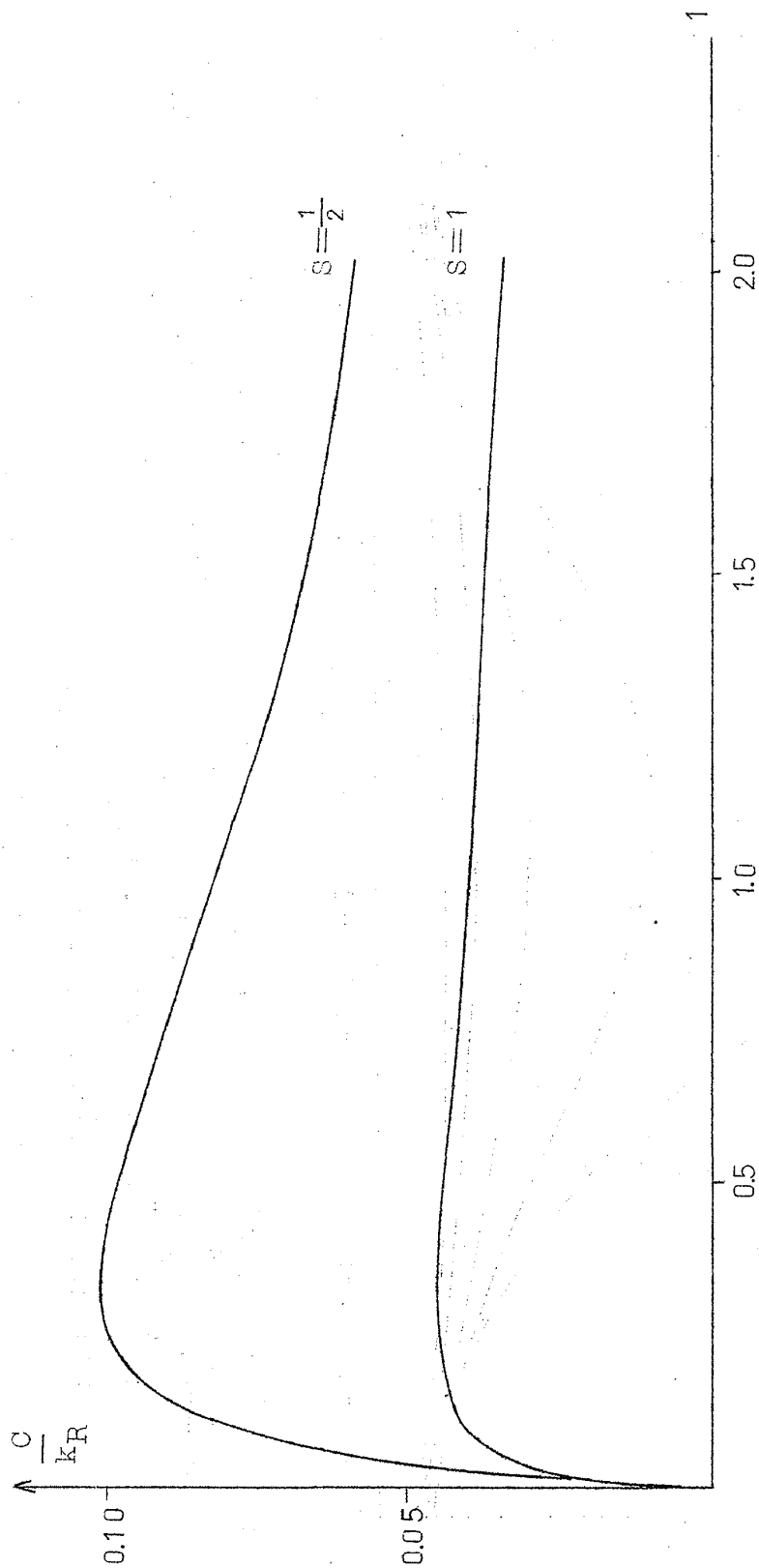


Abb. 2: Spezifische Wärme pro magnetische Verunreinigung nach Gleichung (45) für  $S = \frac{1}{2}$  und  $S=1$  als Funktion von 1. Für  $S = \frac{1}{2}$  findet sich unterhalb des Maximums in einem weiten Bereich das  $1^{0.57}$ -Verhalten, welches Bloomfield und Hamann<sup>13)</sup> zu der  $\sqrt{4}$ -Vermutung für  $1-0$  verleitete. Das asymptotische Verhalten nach Gleichung (47) macht sich erst für sehr kleine 1 bemerkbar, die in der Zeichnung optisch nicht mehr aufgelöst werden

附1 濃度が大きくて localized spin 間に , interaction がある場合の比熱研究は , Leiden その他で行なわれ , その結果は予稿集に示される。多くの場合十分低い温度では , 濃度によらない  $T$  に比例する比熱が報告されている。これを説明するための理論は Marshall, Klein, 近藤 , 中嶋 , Liu などにより発表されている。

附2 p. 96 の下の図は  $C_u - M_n$  系の Debye 温度を  $4.2^\circ K$  の弾性常数より求めたもので , Debye 温度が  $M_n$  濃度の増加で大きくは変化しないことを示す貴重な結果である。

附3  $C_u - C_o$  (p. 102) 及び  $A_u - C_o$  (p. 110) 系の結果は , 他の稀薄合金系と大分様子が異なる。

附4  $A_u - V$  系の比熱は一見異常がないようであるが , 通常の意味で電子比熱係数  $\gamma$  を定義すると濃度依存性が大きい。

附5  $Z_n - M_n$  (p. 112) 系では ,  $\Delta C = C_{alloy} - C_{Z_n}$  が  $1.2^\circ K$  以上で僅かに負となり , pure  $Z_n$  と稀薄合金では , 格子比熱が多少異なることを示すものと考えられる。

附6  $A_1$  系稀薄合金の比熱は帯磁率の data と共に青木・大塚氏により , Technical Report of ISSP 46332 として発表された。

附7  $P_d - 0.5\% C_r$  の比熱は帯磁率とともに異常であることが Leiden の Star 氏により LT 1.1 で発表された。