論　説　NETSUSOKUTEI 7(1) 29-30 (1980)

臨界現象の研究における2，3の問題点

八　田　一　郎*

ある現象の研究をすすめるにあたって，化学者と物理学者とで方法論が異なるということがある。臨界点近傍の熱容量の実験研究についてもその種の問題があるように思って，日本熱測定学会の物理系の一会員としてそのようなことを申していたら，その点をつまびらかにしてみろということになってしまった。書いたものにすることとは困ったことではあるが，今後のこの方面の有機的な研究のためになればと思い，ここに一個人の感想という形で筆をとることにする。

臨界現象の実験研究において，先ずは一番はじめに求めなければならない量は臨界指数である。これがとんでもない値になったときには臨界現象の研究というよりは他のことを問題にするか，あるいはいままで知られていないような形での臨界現象があり得るかということを検討しなければならない。臨界指数の中でも，熱容量の臨界指数α ($T>T_c$)，α' ($T<T_c$)，秩序度の臨界指数β，一般化サセプティビリティの臨界指数γ ($T>T_c$)，γ' ($T<T_c$)を求めることがとりわけ重要である。T_cは臨界温度。次に，臨界振幅の臨界温度上，下の比を求めることが重要である。普遍性仮説(universality hypothesis)によれば，ある物質がどの系(イジング，XY，またはハイセンベルク)に属するかが分類されると，物質の種類によらず同一の系では同一の臨界指数，臨界振幅の比になるはずであるから。熱容量の絶対値が問題にならないことは気体－液体臨界転移における対応状態の法則と関係している。熱容量は臨界点近傍で，$t=(T-T_c)/T_c$として，

$$C=(A/\alpha)\,(t^{-\alpha}-1)+B+Et,\ \ T>T_c, \qquad (1)$$

$$C=(A'/\alpha')\,(|t|^{-\alpha'}-1)+B'+E't,\ \ T<T_c, \qquad (2)$$

と表わすと*1，熱容量の臨界振幅の比はA/A'である(スケーリング則から$\alpha=\alpha'$)。こんな風に，少し極端なことを申せば熱容量の測定確度はそれほど問題ではないということになる。測定精度は重要ではあるが。ところで，他の臨界指数に比べて熱容量の臨界指数を求めることはむずかしいようである。1967年に発表されたKadanoffらの臨界現象に関する解説をみると[1)]，Table IXには磁性体のαとα'の実験値があるが，不等号をもって示されていて，正確な値は示されていない。かれらのTable XVIIIにあるように気体－液体転移の場合も事情は同じである。なぜむずかしいのかというと，一つには臨界指数α，α'の値が小さいことが挙げられよう。Table 1に理論によって求められているα ($=\alpha'$)，A/A'の値を挙げる。イジング系とは磁気スピンを考えたときに異方性のためにスピンが上下に向く自由度しかもたない場合を示し，気体－液体相転移，二元合金の秩序無秩序相転移の場合もこれに相当する。XY系とはスピンが面内で動く自由度しかもたない場合を示し，ヘリウムのラムダ相転移の場合がこれに相当する。ハイゼンベルク系とはスピンが自由に回転できる場合を示す。α，A/A'の計算法の詳細についてはここでは触れない。

Table 1　Theoretical estimates of the critical exponent of specific heat capacity and the ratio of its amplitudes in the three-dimensional systems.

System	α	A/A'	Method
Ising	0.08	0.53	ε expansion
Ising	0.125	0.75	series expansion
Ising	0.125	0.51	scaled equation of state
XY	−0.02	1.03	ε expansion
XY	−0.02±0.03	—	series expansion
Heisenberg	−0.10	1.52	ε expansion
Heisenberg	−0.14±0.06	—	series expansion
Heisenberg	−0.13	1.46	scaled equation of state

三次元物質の熱容量を測定して，その臨界指数，臨界振幅の比を解析して求めれば，物質の系に応じてイジング，XY，ハイゼンベルク系のいずれかの値になるはずである。次に申したいことは，この解析の指針が時代とともに変わるということである。それに伴い実験において注意しなければならない点も変わり得る。現在行なわれる解析法にはいろいろあるが，一つは(1)，(2)に実験値が合うようにA，A'，α，α'，B，B'，E，E'，T_cおよびT_c'(最初は高温相のT_cと低温相のT_c'を区別する)を最小二乗法で解析する。ハイゼンベルク系に属する反強磁性体$RbMnF_3$の熱容量の解析を例にとって話をすすめる。KornblitとAhlers[2)]はかれらの熱容量の測定結果をまずA，A'，B，B'，α，α'，T_c，T_c'と$E=E'$，すなわち9パラメーター，のもとに解析を行なった。その結果$T_c=T_c'$としてよいことがわかった。また，$\alpha=\alpha'$というスケーリング則も満たしている。そこで，パラメーターの数を二つ減らし，A，A'，B，B'，$\alpha=\alpha'$，$T=T_c'$と$E=E'$，すなわち7パラメーター，のもとに解析を行なった。その際に，解析に使う測定結果の温度範囲を適当に変えて行なった。温度範囲を規定する条件は次のように考えればよい。一つはT_cにどのくらいまで近くまでの温度の測

* 名古屋大学工学部：名古屋市千種区不老町 〒464

*1 熱容量は対数発散する場合があるから，このような表式を一般式として用いる。$\lim_{\alpha\to 0}(t^{-\alpha}-1)/\alpha=-\ln t$。

定結果が解析に使えるかということと関連していて，それを$|t|_{min}$とすると，$|t|_{min}$は臨界温度近くでは結晶内の不純物などのために最早正しい熱容量を与えなくなる温度である。通常，$|t|_{min}$は10^{-4}程度である。他方，$|t|_{max}$は(1)，(2)で右辺の最後の２項が最早線型とはみなせなくなる温度である。それは格子部分の熱容量が線型と近似することができなくなることによっていて，通常，$|t|_{max}$は10^{-2}程度である。勿論，$|t|_{min}$と$|t|_{max}$は物質による。その範囲の妥当性は$|t|_{min}$，$|t|_{max}$を動かして解析してみたとき，パラメーターの値がほとんど変わらないことによって確かめることができる。多くの場合は(1)，(2)の解析式が用いられるが，最近ではさらに補正項のはいった式：

$$C=(A/\alpha)(t^{-\alpha}-1)(1+D|t|^{x})+B+Et,\ t>0, \qquad (1a)$$

$$C=(A'/\alpha')(|t|^{-\alpha'}-1)(1+D'|t|^{x'})+B'+E't,\ t<0, \qquad (2a)$$

が用いられることがある。x，x'は0.5に近い臨界指数であることが予想されている。$RbMnF_3$の場合，(1)，(2)で解析された結果，Table 2 に示すような結果が得られている[3]。誤差の議論については論文を参照[2,3]。Table 1の理論による三次元ハイゼンベルク系における値と良い一致をしていることがわかる。理論値の計算法によるばらつき，$RbMnF_3$の純粋の三次元ハイゼンベルク系からのずれのパラメーター決定に対する寄与などの問題はこれからの問題である。

Table 2　Parameters for Eqs. (1) and (2) in an Antiferromagnet $RbMnF_3$.[3]

Range of $\|t\|$	$\alpha=\alpha'$	A/A'
$\|t\|_{min}=2.5\times10^{-4}$; $\|t\|_{max}=6.25\times10^{-2}$	-0.142 ± 0.002	1.402 ± 0.018

相転移現象の研究において状態方程式をみつけるということは最も大切なことの一つであろう。ファンデルワールスの気体の状態方程式は平均場近似で相転移現象を理解するのに大きな役割をしている。さて，臨界領域ではこの状態方程式がどのように表わされるか一線型モデル，MLSG 方程式，修正されたMLSG 方程式などその方程式が探られているが[4]，まだ完成した方程式はみつかっていない。現在，気体の状態方程式を考える際に変数としていわゆるP(圧力)，V(体積)，T(温度)の代りに$\Delta\mu\,(=\mu-\mu_c$，μは化学ポテンシャル，$\mu_c=\mu(\rho_c,T_c))$，$\Delta\rho\,(=\rho-\rho_c$，$\rho$は密度)，$t\,(=(T-T_c)/T_c)$ととることが多い。これは強磁性体の場合に$H$(磁場)，$M$(磁化)，$t$を変数ととることに相当する。一般に$\Delta\mu$は，

$$\Delta\mu=\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}h(x), \qquad (3)$$

$$x\equiv t|\Delta\rho|^{-1/\beta}, \qquad (4)$$

と表わされるとし，関数$h(x)$がいかなる関数になるかが問題である。δは(3)で$t=0$すなわち$h(0)$(一定値)としたときの臨界指数。(3)より直ちにスケーリング則，

$$2-\alpha=\beta(\delta+1)=2\beta+\gamma, \qquad (5)$$

$$\gamma=\gamma', \qquad (6)$$

$$\alpha=\alpha' \qquad (7)$$

が導かれる。したがって，(3)はスケーリング則は満たすようにつくられている。現在のところ$h(x)$を適当な関数(MLSG方程式，修正されたMLSG方程式など)にとって熱容量の振幅の比などが計算されている。ここで上の場合α，A，A'などはそれぞれ決して独立ではないことを強調しておこう。すなわち，Table 1のαとA/A'の値は無関係ではないことになる。さらに，β，γ，これらの振幅なども一つの方程式から導かれる。このように一つの物質の臨界指数，臨界振幅が求められたときに，それらが矛盾のないようになっているかどうかが問題である。

最近では，以上の状態方程式から統一的な理解を得るという方向からもわかるように，臨界振幅を求めることの重要性が認識されてきた。臨界現象を理解する上に役立つと考えられる物質であらゆる臨界指数，あらゆる臨界振幅を実験で決め，現在ある理論を駆使して解析を行ない問題点を明らかにし，深く追求していくことが必要であろう。また，別の角度からの検討も必要である。例えば(1)，(2)では熱容量の添字をPともVともつけなかったが，臨界現象の議論をそのいずれをもって行なえばよいかについてよく検討されなければならない。単純に，理論で扱っているのはC_Vであるとするのは誤りである。なぜならば結晶の囲りを固定しても結晶内の格子点を中心にして運動している原子を格子点に留めたことにはならないから。最後に，相転移点近傍における熱容量といっても臨界現象だけが重要であるとは限らないことを強調しておこう。中には熱容量の異常部分から相転移におけるエントロピー変化を知りたい場合がある。この場合には熱容量測定の確度が重要であろう。また，相転移と関係のない熱容量部分の見積りが問題となる。例えば，強誘電体ではC^E(電場一定)とC^P(分極一定)の熱容量を実験で決めることが必要となるが，実験によって硫酸グリシン系の強誘電体でC^EとC^D(電束密度一定)の熱容量が求められている[5]。それに依れば，通常よく行なわれるように高温側の熱容量を低温側へ外挿する方法は良いように思われる。また，中には一次相転移における潜熱だけを求めたいような場合もある。このようにそれぞれの場合において，それぞれの問題意識のもとに最良の測定が行なわれることが良いと思う。

文　献

1) L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hect, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, and J. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395 (1967).
2) A. Kornblit and G. Ahlers, *Phys. Rev. B* **8**, 5163 (1973).
3) G. Ahlers and A. Kornblit, *Phys. Rev. B* **12**, 1938 (1975).
4) A. Aharony and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **13**, 3081 (1976).
5) K. Ema and K. Hamano, *Ferroelectrics* **20**, 193 (1978).