

Pippard の関係式

— λ 転移の熱力学 —

浜 野 勝 美*

1. はじめに

Ehrenfest は相転移の次数(order)を次のように定義した。すなわち, Gibbs 関数の $n-1$ 次までの微分量が転移点で連続であり, n 次の微分量が不連続を示すとき, その転移を n 次の転移(n -th order transition)と呼ぶ。Gibbs 関数の 1 次微分量であるエントロピーが不連続を示す場合には潜熱が観測されるが, このような転移は 1 次転移(first-order transition)である。臨界点を除けば固体, 液体, 気体間の転移は 1 次転移であり, このような転移は固体間の転移においても極めて多い。Landau¹⁾ は結晶格子の飛躍的再編成を起こすような転移を第 1 種の相転移(phase transition of the first kind)と呼んだが, このような転移は 1 次の転移になる。2 次の転移(second-order transition)においては, エントロピーや体積は連続であり, 2 次微分量である熱容量, 熱膨張係数, 圧縮率などが不連続を示すことになる。しかし Ehrenfest の定義通りの 2 次転移を示す実例は極めて少なく, ゼロ磁場の下での超伝導体の示す転移, 黄血塩の強誘電性転移などに限られるようである^{2,3)}。実際に数多く観測されるのは, 潜熱は存在しないが, 転移点に近づくと比熱が発散的に異常に大きくなるような場合であって, これは λ 転移(λ -transition)と呼ばれている。その代表的な例は液体ヘリウムの超流動状態への転移, β 線しゅの秩序・無秩序転移などである。また, 構造相転移, 磁気的相転移の多くのものが λ 転移である。2 次転移以上の高次の転移および λ 転移は, 高温相の原子配列が連続的に変化することによって低温相への移行が行われる場合で, このような連続相転移は Landau¹⁾ によって第 2 種の転移(phase transition of the second kind)と分類された。

さて 1 次転移では潜熱 L (単位体積当りの) と体積 V の不連続的变化 ΔV が観測されるが, これらの量と, 静水圧 p の印加によって転移温度 T_c が変化する割合 dT_c/dp との間には次のようなよく知られた Clausius-Clapeyron の式が成立つ。

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{T_c \Delta V}{LV} \quad (1)$$

2 次転移では定圧熱容量 C_p , 体膨張係数 β , 等温圧縮率 κ^T が不連続となるが, T_c の上下におけるそれらの量の差を ΔC_p , $\Delta \beta$, $\Delta \kappa^T$ と書くと,

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{VT_c \Delta \beta}{\Delta C_p} = \frac{\Delta \kappa^T}{\Delta \beta} \quad (2)$$

という関係が成立つ。この式は Ehrenfest の式と呼ばれている。(1)は T_c において高温相と低温相の Gibbs 関数が等しいことから, また(2)はエントロピーおよび体積が等しいという前提から直ちに導かれる熱力学的関係式であって, これらの式がどれだけよく満足されるかは, これらの式に現れる物理量の測定値の信頼性に対する一つのテストになる。

ところで λ 転移では C_p , β などが発散的に大きくなるため(2)は適用できなくなる。上記二式に対応する, λ 転移に対する熱力学的関係式はどのようなものか, また, 熱力学的立場からみた λ 転移の特徴はどのような点にあるかを解説するのが本稿の目的である。

2. Pippard の式

圧力を加えると転移温度 T_c は変化する。 T - p 平面上における $T_c(p)$ の曲線を転移線(transition line)という。 λ 転移の転移温度を λ 点(λ -point)と呼び, その場合の転移線は λ 線(λ -line)と呼ばれる。 λ 転移においては定圧熱容量 C_p は, Fig. 1(a)のように λ 点に向って発散的に増大する。 C_p はエントロピー S の温度微分によって与えられるから, λ 点で C_p が発散するということは, T と p の関数としての S の曲面が, λ 点で, 垂直な勾配をもった変曲点をもつことを意味する(Fig. 1(b))。一般に圧力の増加に伴って相転移の様相は徐々に変化するであろうが, 圧力変化の狭い範囲で考えれば, 転移温度が変わることを除くと, C_p 曲線の形はほとんど変化しないであろう。このことは p = 一定の平面で $S(T, p)$ の曲面を切ったときの断面が, 異なる p に対してはほぼ同じ形になることを意味する。 λ 点の近傍を考えると, S 曲面の 2 次微係数は, λ 線に垂直な面内では非常に大きな値をもつが, λ 線に平行な面内では小さな値しかもた

* 東京工業大学理学部物理学教室: 東京都目黒区大岡山
2-12-1 〒152

ない。 λ 線に沿って S 曲面がこのような形になっていることを、Pippard は、 S 曲面が円筒状(cylindrical)になっていると表現した。

圧力変化の狭い範囲では、 λ 線は直線と見なせるであろう⁴⁾。 λ 線上の S の値が T の1次式で表わされると仮定すると、 $S(T, p)$ は近似的に次のような関数で表わされることになる。

$$S(T, p) = s_0 + aT + f(T - r p). \quad (3)$$

ここで s_0 , a は定数であり、 f は S 曲面の断面の形を与える関数である。 λ 点で熱容量が発散するためには、

$$\lim_{T \rightarrow T_c(p)} f' = \infty \quad (4)$$

でなければならない。また r は転移温度の圧力依存性を与える。

$$r = \frac{dT_c}{dp} \quad (5)$$

λ 線近傍のエントロピー曲面を(3)のように近似することを、Pippard は円筒近似(cylindrical approximation)と呼んだ。

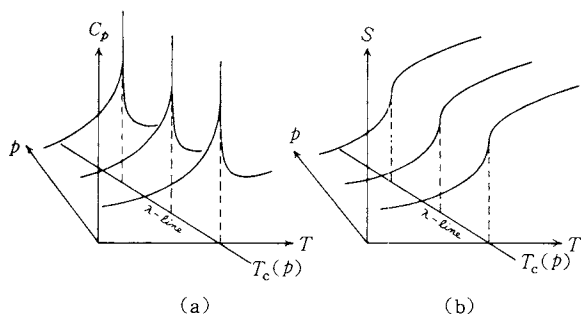


Fig. 1 Temperature and pressure dependence of the heat capacity at constant pressure; C_p (a), and the entropy S ; (b), near a λ -point.

(3)式から、

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} = f'', \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = -r f'', \quad \frac{\partial^2 S}{\partial p^2} = r^2 f'' \quad (6)$$

が導かれるが、(6)の1番目と2番目の式を組合せ、Maxwellの関係 $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ を使うと、

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{C_p}{T} \right) \approx \frac{V}{r} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (7)$$

という関係が得られる。ただし、 $\beta \equiv V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$ は体膨張係数である。(7)から、 λ 点の近傍では次の線形関係が近似的に成立つことになる。

$$\frac{C_p}{T} = \frac{V\beta}{r} + C_0. \quad (8)$$

ただし C_0 は温度によらぬ定数である。また、 C_p をモル当りの熱容量とすれば、 V はモル体積である。(8)によ

れば、 C_p が無限大になるなら β も無限大になることになり、 $V(T, p)$ の曲面も $S(T, p)$ の曲面と同じような折れ曲がりをもっていることになる。(6)の2番目と3番目の式から同様にして、

$$\beta = \frac{\kappa T}{r} + \beta_0 \quad (9)$$

が導かれる。ただし β_0 は温度によらぬ定数である。(8)と(9)がPippard が導いた式である^{2,5)}。 λ 転移は熱容量が発散する相転移として定義されたが、Pippard の式は、その場合に体膨張係数と等温圧縮率も熱容量と全く同じ形の異常を示すことを述べている。

Pippard の式は S 曲面、 V 曲面に対する円筒近似に基いて導かれたもので、 λ 点から遠く離れたところでは成立たないが、 λ 点に近づけば近づく程、よい近似になるという性格の式である。これらの式の検証の例として、 NH_4Cl の β - δ 転移点(243 K)の低温側の C_p 対 β のプロット⁵⁾をFig. 2に、水晶の α - β 転移点(574°C)の低温側の β 対 κT のプロット⁶⁾をFig. 3に示す。これらの直線

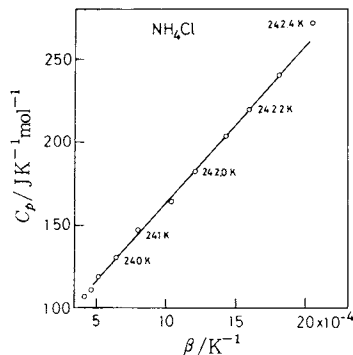


Fig. 2 Plot of C_p vs β for the β - δ transition of NH_4Cl (Pippard²⁾).

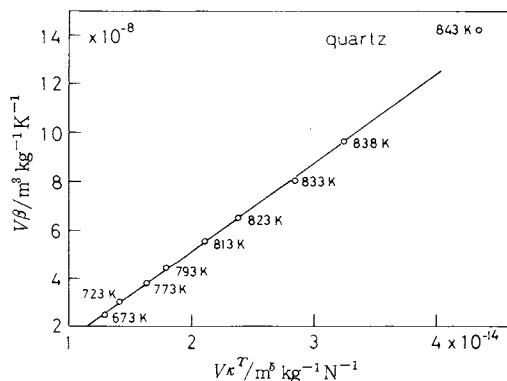


Fig. 3 Plot of $V\beta$ vs $V\kappa T$ for the α - β transition of quartz, where V is the reciprocal of the density (Hughes and Lawson⁶⁾).

の勾配から dT_c/dp の値としてそれぞれ $9.03 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N m}^{-2})$, $28.1 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N m}^{-2})$ が求まるが, これは NH_4Cl に対する実測値 $9.19 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N m}^{-2})^{(8)}$, 水晶に対する実測値 $28.7 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N m}^{-2})^{(7)}$ とよく一致している。

ところで, NH_4Cl の 243 K 転移においても, 水晶の 574 K 転移においても, C_p は T_c に向かって非常に大きくなるが, T_c で潜熱と体積の不連続が観察され, 厳密に言えば 1 次転移である。このような λ 転移を示す例は極めて多い。この場合 (4) は成立せず, f' は転移線上で有限である。しかし S 曲面が転移線に沿って円筒状になっていれば, すなわち $S(T, p)$ が (3) のように表わされるなら, Pippard の式は成立つのである。

さて定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_v の差を与える熱力学的な式^{9, 10)},

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\kappa T} \quad (10)$$

に (8), (9) を使うと,

$$C_v = \text{const.} - \frac{(\beta_0 VT)^2}{r^2 C_p} \quad (11)$$

という式が得られる。また等温圧縮率 κ^T と断熱圧縮率 κ^S の差を与える熱力学的関係式,

$$\kappa^T - \kappa^S = \frac{TV\beta^2}{C_p} \quad (12)$$

に (8), (9) を使うと,

$$\kappa^S = \text{const.} - \frac{Tr^2 C_0^2}{VC_p} \quad (13)$$

という式が得られる。(11), (12) は λ 点の近傍でのみ成立つ式であるが, C_p と κ^T が λ 点で無限大となる場合でも, C_p , κ^S は有限の高さの尖頭(cusp)を示すにとどまることを示している。このことは λ 転移の統計理論をつくるときに忘れてならぬ重要な点である。実験的に得られる熱容量は普通 C_p である。一方, 理論は結晶格子の枠組を固定して(体積一定)つくられる場合が多いが, λ 転移の C_v は発散しないのである。実際 NH_4Cl の C_p は λ 型の顕著な異常を示すが, C_v はほとんど異常を示さない¹¹⁾。

さて Pippard の式 (8), (9) はエントロピー曲面に対する円筒近似から導かれたことから分かるように, λ 点近傍でのみ成立つ近似式である。Buckingham と Fairbank¹²⁾ は, 液体ヘリウムの λ 転移の熱力学的議論において, Pippard の式に相当する厳密な関係式を導いた。それらは次のようにして得ることができる。

T と p の関数としてのエントロピー $S(T, p)$ の全微分をとると,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (14)$$

となる。ここで $t \equiv T - T_c(p)$ という量を定義する。 t は転移温度から測った温度で, neighborhood temperature と呼ばれる。 $T-p$ 平面において, $t = \text{const.}$ の線は λ 線に平行な線となる。(14)における dT , dp が $t = \text{const.}$ の線に沿っての変化であるとする, 両辺を dT で割って,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_t \quad (15)$$

が得られるが, Maxwell の関係 $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ を使うと, この式は,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_t \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t \quad (16)$$

となる。 $t = \text{const.}$ の線は λ 線に平行なので,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\lambda = \left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)^{-1} = \frac{1}{r} \quad (17)$$

となることに注意すれば, (16) は,

$$\frac{C_p}{T} = \frac{V\beta}{r} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t \quad (18)$$

となる。(18) は C_p が発散するとき β も発散することを表わし, Pippard の導いた (8) に対応した式である。 $(\partial S/\partial T)_t$ は $t = \text{const.}$ の線に沿っての S の変化を表わす量で, T の関数ではあるが, $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$ が λ 点近傍で激しい温度変化を示すのに対して, はるかにゆるやかな温度変化を示すに過ぎないと考えられる。これは Fig. 1 (b) を見ればうなずけよう。 T が T_c に近づくと, t は 0 に近づく。このとき,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\lambda = \text{const.} \quad (19)$$

となるから, (18) は C_p/T と β を結びつける 1 次式となる。これは $T \rightarrow T_c$ のときの (18) の漸近線であるが, Pippard の式 (8) はこの漸近線を表わすものにはほかならない。Fig. 4 はヘリウムの λ 転移に対する C_p/T 対 β/ρ (ρ は密度) のプロットで, 直線が漸近線を表わす。

T と p の関数としての体積 $V(T, p)$ の全微分をとり, $S(T, p)$ に対して行ったのと全く同様の手順で次の関係式を導くことができる。

$$\beta = \frac{\kappa^T}{r} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_t \quad (20)$$

これは Pippard の式 (9) に対応するもので, 右辺第 2 項は $t = \text{const.}$ の線に沿っての熱膨張係数を表わしている。 λ 線近傍における V 曲面の形から, $\beta = V^{-1}(\partial V/\partial T)_T$ が激しい温度変化を示すのに対して, $V^{-1}(\partial V/\partial T)_t$ の温度変化は極めてゆるやかであると考えられる。

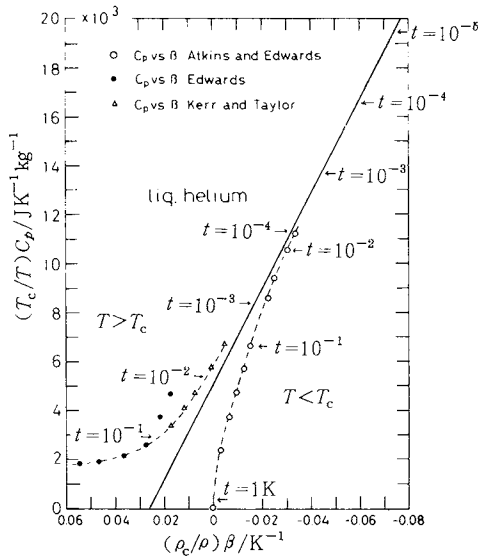


Fig. 4 Plot of $(T_c/T)C_p$ vs $(\rho_c/\rho)\beta$ for the λ -transition of liquid helium (Buckingham and Fairbank¹²⁾).

3. 一般化されたPippardの式

Pippardの式およびBuckingham-Fairbankの式は λ 点近傍における C_p , β , κ^T を関係づけるものであるが, Garland¹³⁾はこれらの式を異方性結晶の C_p , 線膨張係数 α_i , 等温弾性コンプライアンス s_{ij}^T ¹⁴⁾を関係づける式に拡張した。それらの式は一般化されたPippardの式(generalized Pippard equations)と呼ばれている。GarlandはPippardと同じく円筒近似でそれらの式を導いたが, その後Janovec¹⁵⁾は同様の式をBuckingham-Fairbank流に厳密な関係式として導いた。それらの式は, 温度 T と応力 X_i の関数としてのエントロピー S および歪 x_j に対して前章同様の取扱いを行うことによって得られる。結果は次のようになる。

$$\alpha_i = \gamma_i \frac{C_p}{VT} + \alpha_i^t, \quad (21)$$

$$s_{ij}^T = \gamma_{ij} \alpha_i + s_{ij}^t \quad (22)$$

ここに現われた γ_i は,

$$\gamma_i = -\left(\frac{\partial T_c}{\partial X_i}\right)_{x_j=0} \quad (23)$$

で定義される量で, 一軸性応力 X_i を印加した場合の T_c の変化を表わす。また $\alpha_i^t \equiv (\partial S / \partial X_i)_t$ と $s_{ij}^t \equiv (\partial x_i / \partial X_j)_t$ は S または x_i の t 線に沿っての微分で, α_i , s_{ij}^T が λ 点で発散するのに対して, 極めて弱い温度変化を示すに過ぎない。 T が T_c に近づくとき, $\alpha \rightarrow \alpha_i^{t=0} = \text{const.}$, $s_{ij}^T \rightarrow s_{ij}^{t=0} = \text{const.}$ となるから, λ 点に近づく程, α_i は C_p/T と, s_{ij}^T は α_i と直線関係で結ばれるようになる。

したがって C_p , α_i , s_{ij}^T は温度の関数として同じ形で無限大となる。言い換えると同じ臨界指数をもつことになる。このことは臨界現象の研究において重要な意味をもっている。通常 C_p の臨界指数には α ($T > T_c$), α' ($T < T_c$)という記号が使われるが, これらは熱膨張係数または等温弾性コンプライアンスの測定によっても求めることができることになるからである。一般化されたPippardの式(21), (22)は水晶の α - β 転移¹³⁾, 強誘電体TGS¹⁵⁾, 強誘電性転移と反強誘電性転移を行う NaNO_2 ^{16, 17)}などに対してよく成立つことが実証された。

NaNO_2 は温度降下の際165.2°C (T_N)で常誘電相から反強誘電相へ転移し, 次いで163.9°C (T_c)で強誘電相へ転移する。 T_N における転移は典型的な λ 型である。この結晶は斜方晶系であるが, a 軸, b 軸, c 軸の熱膨張係数から求めた α ($T > T_N$)はそれぞれ0.34, 0.36, 0.35で¹⁶⁾, 熱容量の測定から求めた値 0.38 ± 0.01 ¹⁸⁾とよく一致した。一方, α' ($T < T_N$)は3軸方向の熱膨張係数の測定からは0.09, 0.11, 0.20という値が得られ, 熱容量の測定からは 0.18 ± 0.03 という値が得られた。 α' の一致はよいとはいえないが, その大きな理由は, 反強誘電相が約1.3°Cという狭い温度範囲に限られていることによると思われる。これらの結果は一般化されたPippardの式が正しいことを示しているといえよう。

NH_4Cl の場合と同様に, NaNO_2 の C_p と C_v の間には極めて大きな差があることを注意しておきたい。 C_p と C_v の差は(10)によって計算することができる。しかし現在のところ, s_{ij}^T のすべてが求まっているわけでないので, κ^T が計算できず, (10)式を使うわけにはいかない。しかし, 熱力学の関係式¹⁰⁾,

$$\frac{C_v}{C_p} = \frac{\kappa^S}{\kappa^T} \quad (24)$$

によって C_v と C_p におよそどの程度の違いがあるかを知ることができる。ここで断熱圧縮率 κ^S と等温圧縮率 κ^T はそれぞれ,

$$\kappa^S = \sum_{i,j=1}^3 s_{ij}^S, \quad (25)$$

$$\kappa^T = \sum_{i,j=1}^3 s_{ij}^T \quad (26)$$

と表わされるが, (26)に現われる s_{ij}^T ($i, j=1, 2, 3$)は, (22)から明らかのようにすべて C_p/T_c に比例した異常を示す。また, (25)に現われる s_{ij}^S は, (13)に類似した関係によってすべて $-T/C_p$ に比例した異常を示す。それゆえ κ^S/κ^T の温度変化, したがって C_v/C_p の温度変化は, いずれかの i に対する s_{ii}^S/s_{ii}^T の温度変化と定性的に, また半定量的にも一致することになる。Fig. 5は s_{22}^T と s_{22}^S の温度変化を示したものであるが, s_{22}^T の T_N における

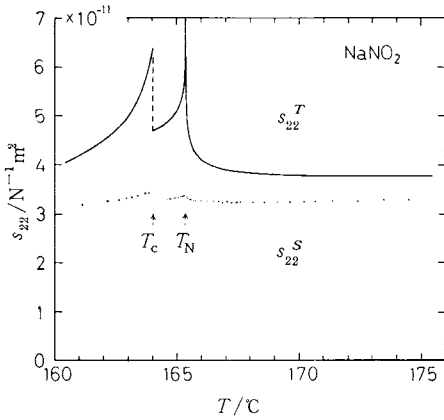


Fig. 5 Temperature dependence of the isothermal elastic compliance s_{22}^T (solid line) and the adiabatic elastic compliance s_{22}^S (dots) of NaNO_2 near its T_N (Hamano and Ema¹⁷⁾).

λ 型の大きな異常に対して、 s_{22}^S は極めて小さな異常しか示していない。したがって C_v と C_p にもこの程度の大きな差が存在することになる。

4. 一般化された Pippard の式が成立たない場合 — 縮退モードの凍結によって引き起こされる λ 転移

立方対称をもつ結晶に、一般化された Pippard の式を適用してみよう。立方結晶では対称性から $r_1 = r_2 = r_3$ となることに注意すると、よく知られた熱力学の関係式⁹⁾

$$\begin{aligned} s_{ij}^T - s_{ij}^S &= T \alpha_i \alpha_j / C_p \quad \text{と (22) から,} \\ s_{11}^T - s_{12}^T &= s_{11}^S - s_{12}^S \\ &= s_{11}^t - s_{12}^t \\ &= \text{ゆるやかな温度変化をする関数} \quad (27) \end{aligned}$$

が得られるが、これは s_{11}^T と s_{12}^T が同じ大きさで発散するため、 $s_{11}^T - s_{12}^T = s_{11}^S - s_{12}^S$ は発散的な異常を示さないことを示している。 $s_{11}^S - s_{12}^S$ は $[110]$ 方向に伝播し、 $[001]$ 軸に垂直に偏極した横波の音速から直接求めることができ、したがって高い精度で測定できるため、(22) の優れた検証法となる。 NH_4Cl の 243 K の λ 転移は高温の立方相 (β 相) から低温の立方相 (δ 相) への転移であるが、Garland^{13,19)} の測定によれば $s_{11}^S - s_{12}^S$ は λ 点で単にステップ状の異常を示すのみで、(27) の予測が正しいことが実証された。

このように、一般化された Pippard の式はあらゆる λ 転移に対して成立つ極めて一般的な熱力学の関係式と思われるのであるが、最近になって (27) の予想に反する例がいくつか存在することがわかってきた。それらはすべて高温の立方相から低温の正方相へ転移する場合であるが、高温側から λ 点に近づくとき、 $s_{11}^S - s_{12}^S$ が異状に

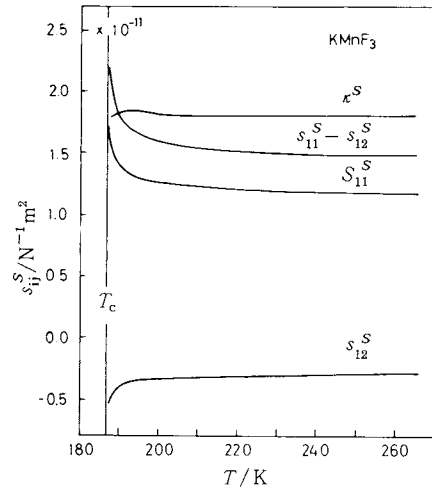


Fig. 6 Temperature dependence of the adiabatic elastic compliances s_{11}^S , s_{12}^S , and $s_{11}^S - s_{12}^S$, and the adiabatic compressibility κ^S in the cubic phase of KMnF_3 (Matsuda, Hatta and Sawada^{20,21)}).

増大する。一例として KMnF_3 の 186 K 転移に伴う s_{11}^S , s_{12}^S , $s_{11}^S - s_{12}^S$ の温度変化^{20,21)} を Fig. 6 に示そう。高温側から λ 点に近づくとき s_{11}^S は $+\infty$ に、 s_{12}^S は $-\infty$ に向かって発散する傾向を示し、したがって $s_{11}^S - s_{12}^S$ も発散的な温度変化を示す。この温度変化は (27) の結論と明らかに矛盾している。弾性コンプライアンスが同様な温度変化を示す例として CsPbCl_3 の 47°C における転移^{22,23)}, CsPbBr_3 ^{23,24)} の 130°C 転移, NH_4Br の 243 K における β - γ 転移²⁵⁾ などあげることができる。

これらの λ 転移はいずれも立方相における 3 重に縮退した格子振動モード (NH_4Br の場合は緩和型モード) の凍結によって引き起こされるのだが、縮退モードの凍結による相転移ということ、強誘電体、チタン酸バリウム BaTiO_3 を例にとって説明しよう。 BaTiO_3 については、立方相における弾性定数の詳しいデータがないが、おそらく $s_{11}^S - s_{12}^S$ が発散的な温度変化を示すものと予想される。この物質は 120°C で高温相の立方晶系から低温相の正方晶系へ転移し、その正方軸に沿って自発分極を発生して強誘電体となる。高温側から転移点に近づくとき、正方対称をもった赤外活性な格子振動モードの一つが温度の低下に伴って不安定となり (原子の変位に対する復元力が次第に弱くなって、遂にゼロになる)、原子が変位した状態が安定状態となるのである。正方対称をもった赤外活性な原子変位が安定化するのだから、低温相は正方晶系で、かつ極性となる。このように格子振動の原子変位のパターンが安定化されることを格子振動モードの凍結と呼んでいる。ところで高温相が立方晶

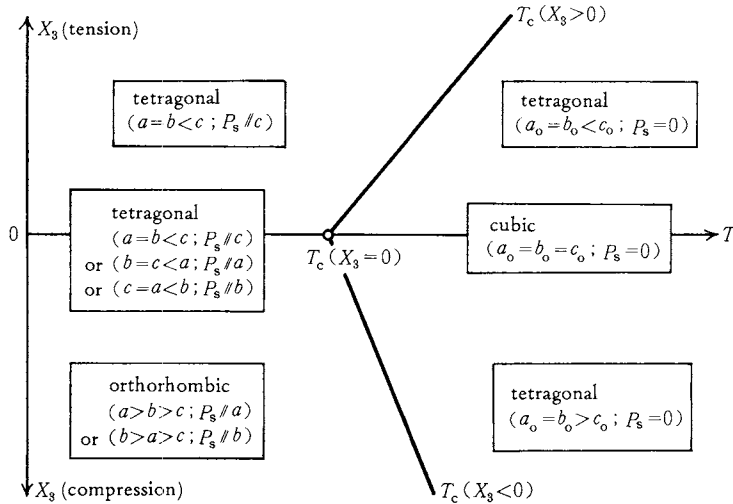


Fig. 7 Phase diagram for the paraelectric to ferroelectric transition of BaTiO_3 in the T - X_3 plane, where X_3 stands for the uniaxial stress applied along the c axis of the crystal. The thick lines represent the transition lines.

系であるため、原子変位のパターンも振動数も全く同じだが、原子変位の方向が異なるモードが全部で3個あり（このような場合、格子振動モードが3重に縮退しているという）、そのどれが凍結するかによって低温相の正方軸（自発分極の発生する軸）が高温相の x, y, z 軸のいずれに平行になるかが決定される。静水圧の下では三種の正方相はエネルギー的に全く同等であるから、相転移によって結晶は分域構造となる。

それでは、一軸性応力を印加した状態で、このような結晶はどのような相転移を示すであろうか。高温相における格子定数を a_0, b_0, c_0 、低温相の格子定数を a, b, c としよう。便宜のため、 $a//a_0, b//b_0, c//c_0$ とすることにする。応力の存在しない状態では、相転移に伴うチタン酸バリウムの格子定数の変化は $c>a_0>a$ （ただし正方相を c 軸とした場合）である。一軸性応力 X_3 が立方相の c_0 軸に平行に印加された状態における相図は Fig. 7 のようになる。この結果は Devonshire の現象論²⁶⁾ から導くことができるが、直観的にも充分理解できるであろう。高温の立方相は X_3 の印加によって正方相となる。低温の正方相は、 $X_3>0$ （張力）によってその正方軸が c_0 に平行なもののみになる。また $X_3<0$ （圧力）を印加すると、分極軸が a 軸または b 軸に平行な斜方晶系となる。注意すべき点は、 $X_3>0$ の場合の tet. ($P_s=0$) から tet. ($P_s \neq 0$) への転移温度も、 $X_3<0$ の場合の tet. ($P_s=0$) から ortho. ($P_s \neq 0$) への転移温度も応力の増加に伴って高くなり、転移線が $T_c(X_3=0)$ で折れ曲ることである。 $T_c(X_3=0)$ が極めて特異な点であることは明らかである。

相図がこのような場合、特に $T_c(X_3=0)$ の付近ではエントロピー面が複雑な形となることが想像され、いわゆる円筒近似が到底成立たないことも明らかであろう。一般化された Pippard の式が成立たないのは、このような事情による。筆者ら (K. Hamano and S. Hirotsu) はこのような転移に対し、3重縮退モードのそれぞれが Gibbs 関数に寄与する部分に円筒近似を仮定して、弾性コンプライアンスの温度変化を説明することに成功した。詳細は J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中であるので、ここではこれ以上立入らないが、 $s_{11}^S, s_{12}^S, s_{11}^S - s_{12}^S$ が T_c に向かって発散的異常を示すことを簡単に導くことができる。しかし、この場合でも、 $C_p, \beta, \kappa T$ の間には Pippard の関係 (8), (9) が成立つことを注意しておく。

本稿で述べたことを要約しよう。 λ 転移に対する Pippard の式はほとんどの場合について正しいと考えてよい。また、一般化された Pippard の式は、立方相から正方相へ転移するような特殊な場合を除けば、やはり正しいとしてよさそうである。しかし、 C_p が λ 型の異常を示しても Pippard の式が当てはまらない場合もあり得ることに注意しなければならない。それは比較的低い圧力で相転移の性格が著しく変化する場合で、たとえば三重点とか、三重臨界点の近傍においては Pippard の式は成立しなくなるのではないかと予想されるのである。

この稿をまとめるにあたり種々有益な議論をしていただいた弘津俊輔助教に心から感謝の意を表したい。

文 献

- 1) ランダウ・リフシッツ, “統計物理学”, 第2版(小林秋男ら共訳)下巻 p.542, 岩波書店(1967)
- 2) A. B. Pippard, “Elements of Classical Thermodynamics” Chapt. 9, Cambridge University Press, London (1964)
- 3) 関 集三, 日本物理学会誌, **31**, 34 (1976)
- 4) 4章で述べるように, 圧力変化の狭い範囲を考えた場合でも λ 線が直線とみなせない場合がある。そのような場合には, これから述べる Pippard の式, 一般化された Pippard の式は成立しない。
- 5) A. B. Pippard, *Philos. Mag.* **8**, 473 (1956)
- 6) A. J. Hughes and A. W. Lawson, *J. Chem. Phys.* **36**, 2098 (1962)
- 7) P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **38**, 182 (1931)
- 8) H. S. Yoder, *Trans. Am. Geophys. Union* **31**, 827 (1950)
- 9) J. F. Nye, “Physical Properties of Crystals” Chapt. 10, Oxford University Press, London (1964)
- 10) 高木 豊, 結晶物理学(有山兼考ら編, 物性物理学講座5)第2章, 共立出版, 東京(1964)
- 11) A. W. Lawson, *Phys. Rev.* **57**, 417 (1940)
- 12) M. J. Buckingham and W. M. Fairbank, *Prog. Low Temp. Phys.* **3**, 80 (1961)
- 13) C. W. Garland, *J. Chem. Phys.* **41**, 1005 (1964)
- 14) Hookeの法則の成立範囲では, 歪 x_i と応力 X_j との間には $x_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} X_j$ という線形関係が成立する。比例係数 s_{ij} は弾性的やわらかさを表わす量で, 弾性コンプライアンスと呼ばれる。
- 15) V. Janovec, *J. Chem. Phys.* **45**, 1874 (1966)
- 16) K. Ema, K. Hamano and I. Hatta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 726 (1975)
- 17) K. Hamano and K. Ema, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 923 (1978)
- 18) I. Hatta and A. Ikushima, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 57 (1973)
- 19) C. W. Garland and J. S. Jones, *J. Chem. Phys.* **39**, 2874 (1963)
- 20) M. Matsuda, I. Hatta and S. Sawada, 未発表
- 21) M. Matsuda, 学位論文, 東京工業大学(1974)
- 22) S. Hirotsu, T. Suzuki and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 575 (1977)
- 23) S. Hirotsu and T. Suzuki, *Ferroelectrics* **20**, 179 (1978)
- 24) S. Hirotsu and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1604 (1978)
- 25) C. W. Garland and C. F. Yarnell, *J. Chem. Phys.* **44**, 1112 (1966)
- 26) A. F. Devonshire, *Philos. Mag.* **40**, 1040 (1949), **42**, 1065 (1951)