

低 温 現 象

編 集

有 山 兼 孝	三 宅 靜 雄
茅 誠 司	武 藤 俊 之 助
小 谷 正 雄	永 宮 健 夫

物 性 物 理 学 講 座

8

53.81
2/2
= 8

低 温 現 象

編 集

有 山 兼 孝 三 宅 静 雄
茅 誠 司 武 藤 俊 之 助
小 谷 正 雄 永 宮 健 夫

物性物理学講座 8



共立出版株式会社

第8卷 執筆 者

第9編 低 温 現 象

名古屋大学理学部 中 嶋 貞 雄

東北大学金属材料研究所 神 田 英 藏

東京大学教養学部 確 井 恒 丸

(執筆 順)

序

極低温における物性の研究は、1908年に Kamerlingh Onnes がヘリウムの液化に成功したのにはじまって、今年でちょうど50年の歴史をもっている。この間、初めの約30年間はこの液化装置が極めて少数の場所でしか整備されるに至らなく、低温物性の実験的研究は局在化していた。しかし1940年代に入り、殊に第2次大戦後、物性物理全般のいちじるしい進歩に伴なって、極低温の施設がしだいに世界各国で設けられた頃から、低温物性研究は、実験も理論も、急速に諸国に興り、かつ格段に多面的になってきた。こうして現在では低温物理は物性研究に欠くことのできない一面をにいうものとして、各国でさかんであり、またその将来の発展が非常に期待されている。

極低温においては、超伝導や超流動のように、常温における物性からは予想もできない現象がみられる。この両者は顕著で、代表的であるが、実際には、これらのほかに、なお数多くのいちじるしい現象、あるいは重要な事実がそこで見出だされている。さらに、もともと物性が、温度領域を極低温にまで広げた場合にどう振舞うかは、それぞれ新たな問題になるのであるから、低温物理は、物性物理学のほとんど全体を横切る一つの断面であり、物性物理学のほとんど全体に直接関係するのである。したがって低温物理は少なくとも物性物理学全体と発展をともしするものといえるであろう。

低温物理には、それ自体として独自の意義が認められることを注意すべきである。それは、常温でならば熱運動のためにおおいに隠れている物質自体の基本的様相がそこではあらわに観測され、またそこでは量子効果が顕著に示されるようになることから、理論的考察の正しさが明確に検証されるということ、つまり理論的にも実験的にも自然についての把握、ないし認識を本質的により正確にする、ということである。

この巻では、低温物理の全体は尽くし得ないので、最重要なことにのみとり扱いを限定せざるを得なかったことを御了承願いたい。第1章で低温物理の概

観を述べてある。いくつかの基本的な諸問題を取り上げて、これらを基礎的見地から直観的に理解しやすく描き出すことに努力したものである。第2章は極低温生成の実験面を主としてとり扱っている。ヘリウム液化から、さらに進んでより低い温度を実現する方法として断熱消磁について述べ、これに関連して核整列、核物性などさらに新しい物理に論及している。第3章は、40 数年このかたの難問題であった超伝導について詳しく述べ、ついにこれに解決の道を与えたごく最近の Bardeen らの理論に至るまでを収めてある。この章の内容は非常に基礎的であり、別の諸問題を取り扱う場合の基礎となるものを多く含んでいるであろう。第4章では、今日なお根本的には未解決といわれている超流動について、現在までの成果を立入って概観し、今後に残されている基本的な問題を明らかにしている。

最後に、この方面の研究は日本でも近年活発であり、この巻の執筆者はいずれも現在における最適任者であること、また出来上がった結果をみると、この1巻は、この方面の著書として今日どこにも類書を見出だせない特色のあるものとなっていることをいい添えておきたい。なお、第1章は最初予定されていた執筆者松原武生氏の在外研究の都合から、かわって中嶋貞雄氏に執筆願ったことをここにお断わしておく。

1958 年 9 月

有 山 兼 孝

「低温現象」正誤表 物性物理学講座8 (第8回配本)

頁	行	誤	正
37	図 2-1	縦軸の τ を π にする.	
46	↑ 7	μ_i, μ	μ_i, μ_j
53	図 2-8 の説明	の X' Garrett	の X' , Garrett
56	図 2-23 の説明	明響の X''	明響の X_p
58	↑ 4	あることが注意	あることに注意
65	↑ 5	Refrigrator	Refrigerator
70	(2.48) 式	$= \frac{1}{T} \left(1 + \frac{Ng^3 \beta^2 I(I+1)}{3k} \dots \right)$	$= \frac{1}{T} \left(1 + \frac{Ng \beta^2 \beta \pi^2 I(I+1)}{3k} \dots \right)$
75	↑ 2	ϵ の大きさ	ϵ の大きさ'
80	↓ 1	分を用いても	を用いても
82	↑ 4	超微細構造	超微細構造
83	↓ 12	γ -線の異分性	γ -線の異方性
90	↓ 6	M. Durienx.	M. Durieux.
"	↑ 15	Resonanse	Resonance
"	↑ 7	J. Hartton	J. Hatton
"	↑ 3	C. B. Barns	C. B. Barnes
91	↓ 1	Temperaturs	Temperatuers
"	↑ 9	Hoppes, & Hndson	Hoppes, Hudson
92	↑ 2	basses femp.	basses temp.
160	(3.198) 式	$\sum_{i < i_c} \left(i \frac{4\pi e^2}{k^2} \rho_{-i} + \dots \right)$	$\sum_{i < i_c} \left(i \sqrt{\frac{4\pi e^2}{k^2}} \rho_{-i} + \dots \right)$
"	(3.199) 式	$= \left\{ \pi_i - i \frac{4\pi e^2}{k^2} \rho_{-i} + \dots \right\}$	$= \left\{ \pi_i - i \sqrt{\frac{4\pi e^2}{k^2}} \rho_{-i} + \dots \right\}$
171	(3.239) 式	$\dots + (N(\xi) \epsilon_0) \frac{k^2 q}{2m^*}$	$\dots + N \frac{k^2 q}{2m^*}$
"	↓ 9	$N(\xi) \epsilon_0$ 個	N 個
220	(4.129) 式	$J_e = \sum \epsilon_p \frac{p}{d_p} \frac{d\epsilon}{d_p} n_p$	$J_e = \sum \epsilon_p \frac{p}{p} \frac{d\epsilon}{d_p} n_p$
242	↑ 5	(2.224)	(4.224)
255	図 4-25	説明を追加する. A: (4.277) によ の, B: (4.269) の たもの, C: 217 頁 ¹⁷⁾ , D: 217 頁左	

目2-3/16-8
物性物理学講座
第8巻
(53.8081) ¥1.40
K64/39

2.2.1 断熱消磁の原理	42
2.2.2 低温度における常磁性と断熱消磁用塩の選択	44
2.2.3 1°K 以下の温度の決定	48
2.2.4 数種の常磁性塩の例	51
2.2.5 最低温における常磁性塩の挙動(協同現象)	54
2.2.6 断熱消磁の実際	62
2.2.7 超伝導体の断熱磁化による 1°K 以下の生成	66
2.3 核断熱消磁と核斉列	67
2.3.1 緒 論	67
2.3.2 核断熱消磁	69
2.3.3 核 斉 列	77
2.3.4 核斉列の意義	88
文 献	90

第3章 超 伝 導

中 嶋 貞 雄

3.1 序 論	93
3.2 完全導体性と永久電流	94
3.3 Meissner 効果(完全反磁性)	95
3.4 超伝導体の表面インピーダンス	97
3.5 超伝導体の熱力学	100
3.6 Gorter-Casimir の二流体論	104
3.7 同位元素効果	105
3.8 London の現象論的方程式	107
3.9 London 方程式からえられた結論	109
3.10 電磁氣的性質の量子統計力学	112
3.11 London 反磁性の特徴	115
3.12 Blatt-Schafroth, Pippard による London 方程式の修正	119

3.13 表面インダクタンス	122
3.14 荷電 Bose 気体の反磁性	126
3.15 超伝導体の運動量緩和函数と薄膜によるミリ波透過	129
3.16 Fröhlich 理論	134
3.17 音速のずれ, Wentzel の批判	140
3.18 音速のくりこみ	143
3.19 振動論の限界	147
3.20 Fröhlich の一次元モデル (エネルギー・ギャップ)	149
3.21 電子間クーロン相互作用の役割 (Heisenberg の理論と その誤り)	151
3.22 Bardeen-Pines の理論 (その I)	155
3.23 Bardeen-Pines の理論 (その II)	160
3.24 Bardeen の新理論 (電子対の形成)	163
3.25 励起状態, エネルギー・ギャップ	167
3.26 熱力学的性質	171
3.27 Bardeen 理論における Meissner 効果	175
3.28 結 語	179
文 献	182

第4章 超 流 動

碓 井 恒 丸

4.1 序	183
4.1.1 相図と比熱	183
4.1.2 超流動—粘性	188
4.1.3 熱と質量の輸送	191
4.1.4 温 度 の 波	195
4.1.5 熱 輸 送	198
4.1.6 常流体密度	199

4.2 二流体の熱動力学	200
4.2.1 基礎方程式	200
4.2.2 波動の伝播速度	206
4.2.3 境界層	210
4.2.4 3次の相互摩擦	211
4.3 励起量子と量子流体力学	214
4.3.1 励起量子の考え	214
4.3.2 超流動性	217
4.3.3 低温の比熱とフォノン	219
4.3.4 低温の温度波とフォノン	220
4.3.5 二流体論との関係	221
4.3.6 量子流体力学	227
4.4 分子論	237
4.4.1 分子的構造に関する実験事実	237
4.4.2 弱い相互作用のボソン体系	240
4.4.3 フォノン	247
4.4.4 ロトン	251
4.4.5 束縛ポテンシャル	255
4.5 非可逆過程	258
4.5.1 粘性	259
4.5.2 超流体の渦糸構造	261
4.5.3 結び	265
索 引	1~3

第9編 低 温 現 象

第1章 序 説

低温物理の歴史は、“もっと低い温度を実現しよう”とする努力と、新しく達成された低温度における物性の研究との連鎖であった。特に1°K近傍、あるいはそれ以下の温度に物質をおくと、高温では乱雑な熱運動のためにおおいかくされていた物質のいわば素顔があらわにされる。低温物理は物質構造の基本的理解をふかめ、高温物性の常識が予想もしなかった超伝導、超流動の発見へ導いたばかりでなく、さまざまな分野にすくなからぬ反作用もおよぼした。常磁性断熱消磁の問題が常磁性塩の研究を刺激し核整列のテクニクが素粒子論におけるパリティの非保存性の実験に利用されたことなど、そのよい実例である。

低温物理は（核物性までふくめた）物性物理のひとつの横断面というべきであって、そのほとんど全分野におよんでいる。したがってこの短い序説で全ぼうをつたえることは不可能である。いくつかの側面をひろいあげて、なるべく直観的に説明しようとおもう。場合によっては単なる問題のられつになるのもやむをえない。なお本項はもともと松原武生博士が担当される予定であったが、博士が海外出張されたため、とりえず筆者が代って執筆したことをあらかじめお断りしておく。

1.1 気体の断熱膨脹と低温生成の原理

19世紀後半にめざましく発達した冷凍機は、蒸気機関の場合と同じく、熱力学的サイクルの応用である。理想化されたモデルとしてはカルノー・サイクルを考えればよい。これが熱機関として働く場合には、作業物質（たとえば気体）は可逆的な等温変化と断熱変化とを交互に行い、高熱源から吸収した熱量の一部を外部に対する仕事にかえ残りを低熱源へ放出する。このサイクルを逆むきに運転すれば、外部から仕事を与えることによって、低熱源から高熱源へ熱を汲み上げることができる。高熱源からみればこれは暖房装置の役を果し、低熱源からみれば冷房装置の役を果している。たとえば航空機の室温調節装置では、同じ空気圧縮機が低空では冷房用に、高空では（機外を冷すことによって機内をあたためる）暖房用に利用される。

冷凍技術の発達が低温物理の母であるとするれば、気体液化の問題はその父であったといえよう。すでに 1801 年ドルトンが“すべての気体は十分な高压と低温のもとで液体になるだろう”と予見していた。炭酸ガスの状態変化の研究からアンドリュースが臨界現象を発見したのが 1869 年である。その結果、いわゆる永久気体を液化するためには、まず気体を臨界温度以下に冷す必要のあることが明らかになった。これは通常の冷凍技術が実用的に要求するよりもはるかに低い温度の実現を意味する。こうして、気体液化の問題はせまい冷凍技術の枠を打ちやぶる契機を与えたのである。1895 年にはハンプソンとリンデがジュール・トムソン効果を利用する空気液化に成功した。これは一方では、工業資材としての純粋酸素を供給する空気液化工業を生みだし、他方ではさらに低い温度を実現するための途をひらいた。すなわち、デュワは液体空気による予冷とジュール・トムソン効果によって水素液化に成功し、カメリン・オネスは液体水素を予冷に利用して、永久気体中最も液化しにくかったヘリウムの液化に成功した(標準沸点 4.2°K)。ちょうど 50 年前の 1908 年、有名なアインシュタインの固体比熱に関する論文が発表された翌年のことである。こうして、 1°K 近傍の極低温度が実験室内に実現されることになった。

ところで気体液化の問題と低温物理の発展とがむすびついたのは単なる歴史の偶然ではない。その理由を説明するために、初期の冷凍機にも、またカピッア・コリンズ式ヘリウム液化機にも利用されている気体の断熱膨脹を例にとら

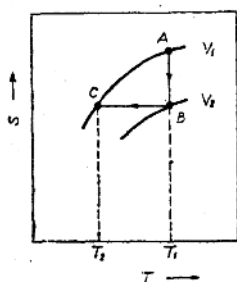


図 1.1 気体の断熱膨脹

う。気体のエントロピー S は、絶対温度 T 、体積 V とともに増大する。図 1.1 の状態 A から出発して、まず等温圧縮によって状態 B に達し、次に断熱膨脹 ($S = \text{一定}$) によって気体の体積をはじめの値にもどせば、状態 C に達して気体の温度は下る。明らかに体積変化にともなうエントロピーの変化がはげしいほど温度の下降もいちじるしい。

一般にある物質のエントロピーが温度以外の

あるパラメタ α の値によって敏感に左右される場合には、 α を等温的および断熱的に変化させることによって低温を実現できる。もっとも、せつかくえられた低温度が、わずかな熱の吸収によって失われてはあまり意味がない。したがって問題にする温度領域において物質の比熱 $C_\alpha = (\partial S / \partial T)_\alpha$ が相当大きいこと、つまりエントロピーの温度による変化もはげしいことが必要である。この二つの要求が気体の場合にうまく満たされていたのであって、特に比熱は沸点の近傍で大きい。したがって気体液化と低温物理とがかつて同義異語であったのもふしぎでない。しかしここにのべた低温生成の原理が何も気体液化の場合にかぎらないことは、あとでのべる断熱消磁法の例をみれば明らかである。

1.2 固体の振動比熱

液体ヘリウム温度ではヘリウム以外の物質はすべて固体であり、固体内原子の熱運動としては、まず格子点を中心としたその振動が考えられる。固体の熱振動は量子論が適用された最初の物性的問題でもあった。詳細は固体論の項にゆずって、その概略をのべよう。

結晶をつたわる原子振動の波は基準振動の重合せとして表わすことができ、独立な基準振動のモードの数は、 N を原子数として、 $3N$ に等しい。これらのモードを添字 λ で区別する。角振動数 ω_λ のモードがとりうるエネルギーは、 $2\pi\hbar$ をプランク定数として、

$$\left(n_\lambda + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\lambda, \quad n_\lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

で与えられることはよく知られた通りである。量子数 n_λ は格子振動の波にもなり量子、すなわちフォノンの個数を表わすと考えてもよい。電磁波を量子化すれば、それにもなり量子として光子がえられるのと同じ事情である。温度 T におけるフォノンの平均個数はプランク分布で与えられる。

$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_\lambda/kT) - 1}, \quad (1.2)$$

ここに k はボルツマン定数である。したがって各モードに配給される平均エネ

ルギーは

$$U_{\lambda} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\lambda} + \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{\exp(\hbar \omega_{\lambda}/kT) - 1} \quad (1.3)$$

高温 ($\hbar \omega_{\lambda} \gg kT$) では等分配則 $\sum U_{\lambda} \sim 3NkT$ が成立ち、比熱はこれを温度で微分して $3Nk$ となる (デュロン・プチの法則)。温度が低くなるにつれて高振動数のモードから順に凍りついてゆき、 $T=0^{\circ}\text{K}$ では (1.3) の第一項、すなわち零点振動のエネルギーのみが残る。不確定原理によれば、原子が格子点に静止する (変位も速度もともにゼロ) ということはありえないから、零点振動の存在は当然といえる。絶対零度はけっして静止の世界ではないのである。しかし零点振動は乱雑な熱運動とはちがう。熱運動の乱雑さ (disorder) を表わす量はエントロピーであって、ボルツマンによれば、

$$S = k \log W, \quad (1.4)$$

で与えられる。ここに W は系がとりうる可能な状態の総数である。いま考えている格子振動の例では、 0°K においてフォノンが1個も存在しない (すべての $n_{\lambda}=0$) 状態が実現されるのであるから、このとき $W=1$, $S=0$ である。これは熱力学の第三法則の一例にはかならない。

固体をつたわる音波は波長の長い格子振動の波であって、この場合振動数は波数に比例し、その比例係数が音速である。結晶内の音速は波の進む方向、および偏りの方向に依存するが、ここではその適当な平均値を s と書く。振動数のいくらでも低い音波が存在するから、これらは十分低温でもなお熱的に励起されており、低温における振動比熱をきめる。すなわち低温ではよく知られたデバイの T^3 法則

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (1.5)$$

が成立つ。但し θ_D はデバイ温度であって、

$$k\theta_D = \hbar s k_0, \quad k_0 = \left[6\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.6)$$

で定義される。 k_0 はデバイの切断波数とよばれるパラメタであって、これより小さな波数をもつモードの数がちょうど振動の自由度 $3N$ に等しくなってい

る。 $k_0 \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $\theta_D \sim 10^2 \text{ }^\circ\text{K}$ のオーダーである。

どんな結晶の振動数スペクトルも、振動数がゼロに近いところでは波数に比例するから、低温におけるデバイの T^3 法則は、高温におけるデュロン・プチの法則と同様に一般に成立つはずである。実際多くの固体の振動比熱が液体ヘリウム温度において T^3 に比例している。これに対して中間温度における振動比熱は振動数スペクトルの特定の構造に左右されるから簡単でない。

デバイ自身は、すべてのモードについて振動数と波数との間の一次関係 $\omega = sk$ ($0 < k < k_0$) が成立つものと仮定して、 T^3 法則とデュロン・プチの法則とをつなぐひとつの補間式

$$C_v = 3Nk \left\{ 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \right\}, \quad (1.7)$$

を導いた。これは比熱データの整理によく利用されるが、補間式にすぎないことを忘れてはならない。事実この式でデータを整理しようとするとき、 θ_D に対して異なる温度で異なる値を仮定しなければならなくなる。十分低温でのみ一定の値がえられるのである。

1.3 第三法則と固体水素の問題

絶対零度に近づくにしたがって乱雑な熱運動はかげをひそめ、エントロピーは 0 に近づいていく。したがって図 1.1 についてのべたように等温変化と断熱変化とを組合せて温度を下げて行っても絶対零度に到達することは不可能である。熱力学の第三法則はこれが一般に成立つことを主張するのである。この法則がネルンストやプランクによって提出されたとき、多くの論争をまきおこし、その検証は当然低温物理の課題となったわけである。その一例はすでに前節にのべたが、ここでは振動以外の熱運動の例として、固体水素の問題について簡単にのべよう。固体水素は水素分子がファン・デル・ワールス力でむすばれた分子結晶である。

水素分子 H_2 にはオーソ水素とパラ水素の 2 種がある。前者は 2 個の陽子の核スピンの 1 (以下角運動量はすべて h を単位として測る) に合成されたもの、後者は 0 に合成されたものである。両者の相互転換の速度は、常磁性物質を触媒として加えないかぎり甚だおそく、高温における混合比 (核スピンに関する縮退度の比) がそのまま凍りついて、固体水素においてもオーソ、パラの混合比は通常 3:1 である。量子力学によれば、

分子の回転角運動量の大きさを j として、パラ水素には偶数の j だけゆるされ、オーソ水素には奇数の j だけがゆるされる。分子の回転エネルギー単位の間隔は、 A を分子の慣性性能率として、 $h^2/2A$ の程度であり、水素の場合（これをボルツマン定数で割った値は）82°K である。したがって固体水素（融点 14°K）中の H_2 分子は、回転については最低エネルギーの状態にあると考えてよい。すなわちパラ水素は $j=0$ 、オーソ水素は $j=1$ の状態にある。

いましばらく分子間の相互作用を無視する。そうするとオーソ水素の回転角運動量の x 成分 j_x は 1, 0, -1 なる三つの固有値をとることができ、回転状態は 3 重に縮退している。同じことが合成核スピンについてもいえるから、結局オーソ水素は 9 重に縮退した状態にある。結晶が x パーセントのオーソ水素をふくむとすれば、結晶全体として $W_m = 9^x N$ だけの縮退度がある。このほかになおオーソ水素の占める格子点がでたために分布するとすれば、可能な分布の総数は

$$W_c = [N! / (xN)! \{(1-x)N\}!] \quad (1.8)$$

で与えられる。 $W = W_m \cdot W_c$ を (1.4) に代入して、 $n!$ に対してスターリングの漸近式を使えば、固体水素はデバイ比熱に伴うエントロピーのほかに、

$$\Delta S = R x \log 9 - R \{x \log x + (1-x) \log (1-x)\}, \quad (1.9)$$

だけ余分のエントロピーをもつことになる。但しここでは 1 モルの結晶を考えるから $Nk = R$ は気体定数である。通常の水素の場合 $x = 3/4$ であるから、 $\Delta S = 4.39 \text{ cal/mol. deg.}$ という値がえられる。これが実測値 4.3 とよく一致することから、ポーリングは結晶中の H_2 分子は自由回転していると結論したのであった。もちろんこれは熱運動のエネルギーが分子間相互作用のエネルギーにくらべて十分大きいような、比較的温度の高いところでの話である。温度が低くなると分子間相互作用を無視するわけにゆかなくなる。結晶中におかれた水素分子はまわりの分子の作る束縛ポテンシャルの場におかれている。この結晶場のえいぎょうで 3 重に縮退していたオーソ水素の回転準位は 2 個または 3 個の準位に分裂する。2 個であるか 3 個であるかは結晶の対称性による。残念なことに、固体水素の結晶構造はあまりはっきりわかっていない。

単位の分裂は次のように考えればよい。ある結晶軸を極軸にとって、分子軸の方向を極座標 (θ, φ) で表わす、 $j=1$ にぞくする回転部分の固有函数としては、たとえば

$$\psi_m = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \quad \psi_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \quad \psi_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

をとることができる。自由分子ではもちろんこれらのエネルギーは等しい。かりに

$$V = (A \cos^2 \varphi + B \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta - (A+B) \cos^2 \theta, \quad (A, B > 0)$$

という形の束縛ポテンシャルが振動として働くと、簡単な計算によって図 1.2 のような分裂のおこることがたしかめられる。 $A=B$

なら上の二つの単位は縮退するわけである。

単位の分裂にくらべて熱運動のエネルギー κT が十分大きい高温では、分裂を無視してよいからエントロピーは (1.9) で与えられる。逆に温度が低くなって κT が分裂よりも小さいなら、オーソ水素はその最低の回転準位に落ちこんで、回転に関する縮退はなくなる。したがってエントロピーは (1.9) の第一項を xR

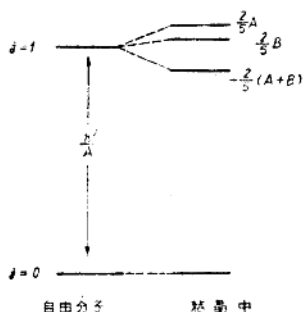


図 1.2 回転準位の分裂

$\log 3$ でおきかえたもので与えられることになる。このエントロピー変化にもなって、中間の温度に比熱の山が現われる。これはショットキー形の異常比熱とよばれ、高温側で T^{-2} に比例し、途中でわりにゆるやかな極大をえがいて、低温では指数函数的に消える。

サイモンなどは $0.2^\circ\text{K} \sim 10^\circ\text{K}$ の領域における固体水素の比熱を測定している。 $x=0$ (純粋なパラ水素) の場合比熱は温度とともに単調減少するのに対し、 $x>0$ のときには比熱の山が 1°K 附近に現れる。この比熱の山に伴うエントロピー変化はちょうど $xR \log 3$ となっているので、この辺の温度でオーソ水素の回転縮退の解けることがわかる。オーソ水素の濃度が比較的に小さいときに

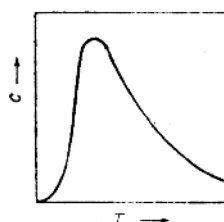


図 1.3 ショットキー型異常比熱

は、比熱の山は幅がひろく、 1°K になだらかな山を作り、 0.7°K 以下で急激に 0 に近づく。このふるまいは大体ショットキー型である。これに対し $x > 60\%$ の場合には、むしろ強磁性体のキュリー点におけると同様に、鋭いラムダ型の比熱のピークが現われラムダ点は $1.1 \sim 1.6^{\circ}\text{K}$ である。この事實は、オーソ水素の濃度が高いときには、オーソ水素分子間の相互作用によって協同現象が起り、オーソ水素がある種の規則配列することを示している。しかしそのメカニズムはまだ十分解明されてはいない。ともかくここにのべた結晶場による単位分裂と協同現象とは、低温でエントロピーを 0 に近ずけるメカニズムとして典型的な例である。

1°K 以下でもオーソ水素は核スピンによる三重縮退をもっている。核の磁気エネルギー、それらの間の相互作用は甚だ小さいから、この縮退はもっとずっと低温、たぶん 10^{-6}°K の辺でとけるであろう。

また結晶中でオーソ水素の占める位置に関する乱雑さは、磁気共鳴実験によると 5°K 以下で水素分子のモビリティは甚だ小さいから、そのまま凍りついて残るであろう。つまり (1.9) の第二項で表わされる零点エントロピーは、常磁性物質を触媒として加えて、オーソ水素をすべてパラ水素に転換したときにはじめて消失する。

1.4 断熱消磁

液体ヘリウムの蒸気を真空ポンプで引いて減圧沸とうさせることにより、 1°K までの恒温は容易にえられる。 1°K 以下ではヘリウムの蒸気圧は甚だ低くなるので真空ポンプの能力が限界に達してしまう。その上液体ヘリウムの比熱が甚だ小さくなるから温度を一定に保つことが困難である。したがって通常液体ヘリウム温度といえば 4.2°K から 1°K の温度領域のことである。

1°K 以下の温度をうるには新しい方法が必要である。それには前にのべた一般原理にしたがって、 1°K 近傍でなお十分乱雑な熱運動をもち、さらに低温で急にエントロピーが減少するような物質をみつければよい。液化すべき気体はもう残っていないから、何か別の物質をさがさねばならない。不完全電子殻をもった鉄族あるいは稀土類イオンをふくむ常磁性塩がちょうどこの目的にかな