

## 高次のスピン間相互作用を持つ競合スピン系の相転移：軸性次隣接イジングモデル

村岡, 良紀

<https://doi.org/10.11501/3111016>

---

出版情報：九州大学, 1995, 博士（工学）, 論文博士  
バージョン：  
権利関係：

## 第3章 分子場近似

## 要旨

スピン  $S \geq 1$  を持つ 3 次元 ANNNI モデルの熱力学諸量及び転移温度を分子場近似に基づいて求める。競合方向の各層の（多重極）磁気モーメントに関する多元の超越方程式を数値的に解き、自由エネルギーを極小にする解を求めることによって各モデルの磁気相図を決定する。[2-2] モデルにおいては  $S = 1/2$  ANNNI([2-2]) モデルで得られている「悪魔の花」と呼ばれる相図と同様な磁気相図が得られ、その振舞も定性的に一致することを示す。[3-4] モデルにおいては「悪魔の花」的磁気相図が得られるが、マルチフェイズ点近傍において温度変化にともなって逆位相構造相 (A 相)  $\rightarrow$  変調構造相 (M 相)  $\rightarrow$  強磁性相 (F 相)  $\rightarrow$  M 相  $\rightarrow$  常磁性相 (P 相) というリエントラント転移を示すことを明らかにする。[2-4] モデルの磁気相図は、[2-2] 及び [3-4] モデルとは異なり、変調構造は常に強磁性的でありその出現領域は非常に狭く、熱力学的諸量の温度依存性も [2-2] 及び [3-4] モデルとは異なり、双 2 次交換相互作用の性質を強く反映していることを明らかにする。

マルチフェイズ点近傍における自由エネルギーの詳細な計算より、[3-4] モデルでは 3-サイト 4-スピン相互作用に含まれる  $S_j^2$  の部分が 1 イオン異方性項のような働きをするためにエントロピー効果により F 相が安定化し、このリエントラント転移が出現することを明らかにする。また、このリエントラント転移の領域はスピン量子数の増大とともに広がり、 $S > 1$  [3-4] モデルにおいて「悪魔の花」が部分的に崩壊していることを示す。一方、[2-4] モデルにおいてもエントロピー効果により F 相が安定化するが、その領域はスピン量子数の増大とともに狭くなることを明らかにする。

[2-4] モデル及び [3-4] モデルで現れる高温での F 相は、いずれもエントロピー効果によって安定化しており、このような振舞は高次のスピン間相互作用を持つ系の特徴と考えられる。しかしながら [2-4] モデル及び [3-4] モデルでは F 相のスピン量子数依存性が逆転している。

1. 分子場近似の適用

多体系の分配関数を正確に求めることは、ANNNIモデルのような古典系であっても困難で、さまざまな近似法が提案されてきた<sup>1)~3)</sup>。その1つに分子場近似と呼ばれる非常に有用な近似法がある<sup>1)</sup>。分子場近似は、ある1つのスピンと相互作用している他のスピンを、その熱平均値のまわりの揺らぎを無視し、熱平均値で置き換えることで多体効果を取り込み、多体系のハミルトニアンを1体系のハミルトニアンに帰着させる近似である。分子場を導入したことによって得られた1体系のハミルトニアンに基づいて計算されるスピンの期待値をはじめに置き換えた熱平均値と等しいと置くことによって、スピンの熱平均値を自己無撞着に求めることができる。

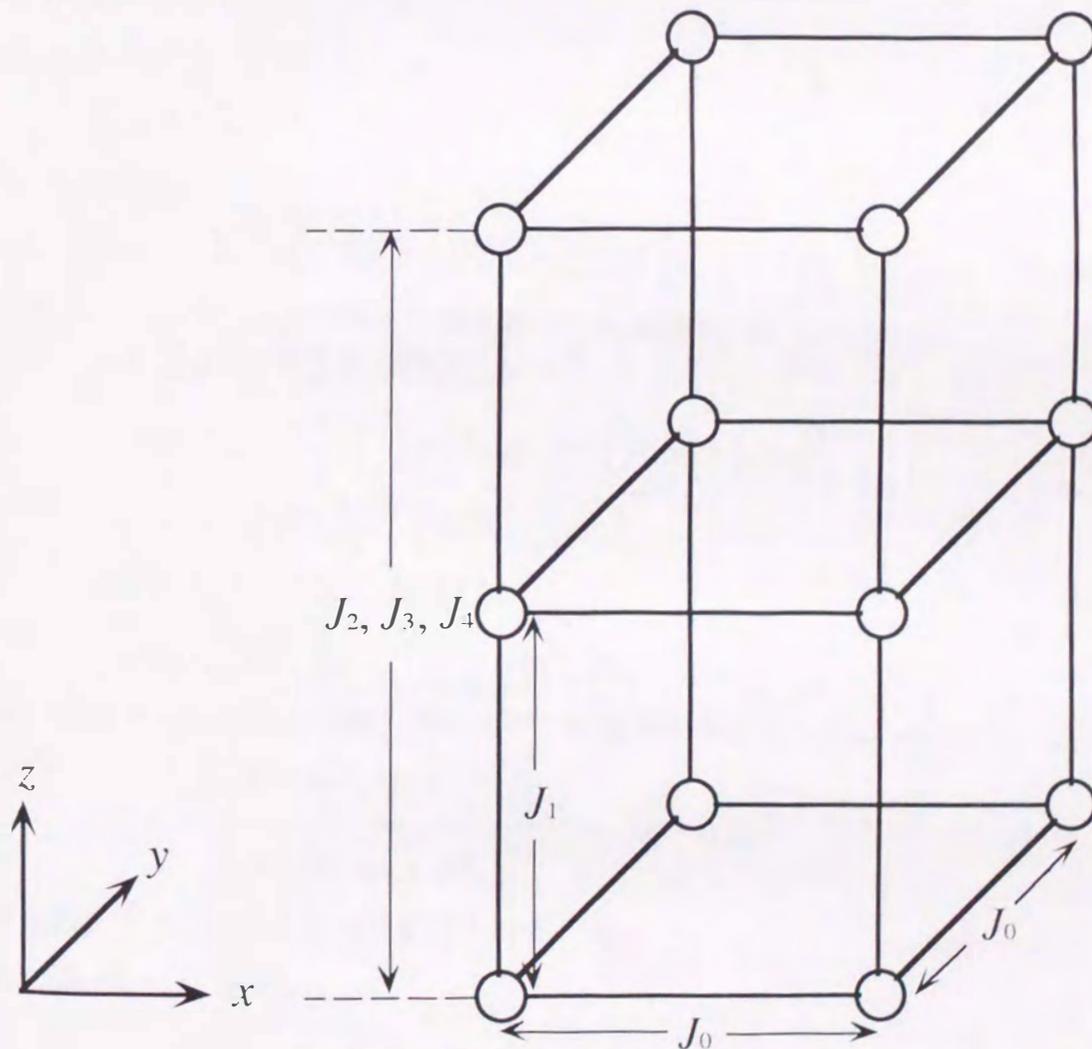


図3-1 3次元 ANNNI モデル.

3種類の3次元  $S \geq 1$  ANNNI モデルをハミルトニアン

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i S_j - \sum_{\langle i, j, k \rangle} J_{ijk} S_i S_j S_k - \sum_{\langle i, k \rangle} J'_{ik} S_i^2 S_k^2, \quad (3-1)$$

によって、ひとまとめにして記述する。ここで  $J_{ij}$  は図3-1に示されている双1次交換相互作用  $J_0$ ,  $J_1$  及び  $J_2$  を表している。  $J_{ijk}$  及び  $J'_{ik}$  は  $z$ -軸方向の次隣接層間3-サイト4-スピン相互作用  $J_3$  及び双2次交換相互作用  $J_4$  を表している。ここでは特に、  $J_0 = J_1 > 0$ ,  $J_2 < 0$ ,  $J_3 < 0$  及び  $J_4 < 0$  の場合について考える。いま、  $S_i$  及び  $S_i^2$  をそのスピンの属する層内における熱平均値  $\langle S_i \rangle$  及び  $\langle S_i^2 \rangle$  を用いて、

$$S_i = \langle S_i \rangle + (S_i - \langle S_i \rangle), \quad (3-2)$$

$$S_i^2 = \langle S_i^2 \rangle + (S_i^2 - \langle S_i^2 \rangle), \quad (3-3)$$

と書く。これらを (3-1) 式に代入し、熱平均値からの揺動の2次以上を無視すると、次の分子場近似のハミルトニアン

[2-2] 及び [3-4] モデル：

$$H_{MF} = - \sum_j \left[ S_j h_j + S_j^2 h_j^* - \frac{1}{2} \langle S_j \rangle h_j - \langle S_j^2 \rangle h_j^* \right], \quad (3-4a)$$

[2-4] モデル：

$$H_{MF} = - \sum_j \left[ S_j h_j + S_j^2 h_j^* - \frac{1}{2} \langle S_j \rangle h_j - \frac{1}{2} \langle S_j^2 \rangle h_j^* \right], \quad (3-4b)$$

が得られる。ここで  $\langle \dots \rangle$  は熱平均値を表し、  $h_j$  及び  $h_j^*$  は

$$\begin{aligned} h_j &= \sum_i J_{ij} \langle S_i \rangle + \sum_{i,k} J_{jik} \langle S_i^2 \rangle \langle S_k \rangle, \\ &= 4J_0 \langle S_j \rangle + J_1 (\langle S_{j-1} \rangle + \langle S_{j+1} \rangle) + J_2 (\langle S_{j-2} \rangle + \langle S_{j+2} \rangle) \\ &\quad + J_3 (\langle S_{j-1}^2 \rangle \langle S_{j-2} \rangle + \langle S_{j+1}^2 \rangle \langle S_{j+2} \rangle), \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$\begin{aligned} h_j^* &= \sum_k J'_{jk} \langle S_k^2 \rangle + \sum_{\langle i,k \rangle} J_{ijk} \langle S_i \rangle \langle S_k \rangle, \\ &= J_3 \langle S_{j-1} \rangle \langle S_{j+1} \rangle + J_4 (\langle S_{j-2}^2 \rangle + \langle S_{j+2}^2 \rangle), \end{aligned} \quad (3-6)$$

である。(3-4) ~ (3-6) 式より第  $j$  層のスピンの熱平均値  $\langle S_j \rangle$  及び  $\langle S_j^2 \rangle$  は

$$\langle S_j^r \rangle = \frac{\sum_{S_j=-S}^S S_j^r \exp \left[ \beta (S_j h_j + S_j^2 h_j^*) \right]}{\sum_{S_j=-S}^S \exp \left[ \beta (S_j h_j + S_j^2 h_j^*) \right]}, \quad (r = 1, 2), \quad (3-7)$$

で与えられ、1スピンあたりの自由エネルギーは

[2-2] 及び [3-4] モデル：

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ -k_B T \log \left\{ \sum_{S_j=-S}^S \exp \left[ \beta (S_j h_j + S_j^2 h_j^*) \right] \right\} + \frac{1}{2} \langle S_j \rangle h_j + \langle S_j^2 \rangle h_j^* \right], \quad (3-8a)$$

[2-4] モデル:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ -k_B T \log \left\{ \sum_{s_j=-S}^S \exp \left[ \beta (S_j h_j + S_j^2 h_j^*) \right] \right\} + \frac{1}{2} \langle S_j \rangle h_j + \frac{1}{2} \langle S_j^2 \rangle h_j^* \right], \quad (3-8b)$$

またエントロピーは

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ k_B \log \left\{ \sum_{s_j=-S}^S \exp \left[ \beta (S_j h_j + S_j^2 h_j^*) \right] \right\} - \langle S_j \rangle \frac{h_j}{T} - \langle S_j^2 \rangle \frac{h_j^*}{T} \right], \quad (3-9)$$

と書ける。ここで、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $k_B$  はボルツマン定数である。以下の議論では  $k_B = 1$  にとっている。

(3-1) 式で記述される3種類の3次元  $S \geq 1$  ANNNI モデルにおいて、[2-2] モデルの場合には  $z$ -軸方向の最隣接層間及び次隣接層間相互作用はともにスピン演算子に関して2次の項である。これに対し、[3-4] 及び [2-4] モデルの場合には次隣接層間相互作用がスピン演算子に関して4次の項であり、 $S > 1$  になるとスピン演算子の2次の項である最隣接層間相互作用と比較して大きな効果を持つようになる。したがって  $J_2/J_1$ 、 $J_3/J_1$  及び  $J_4/J_1$  が等しい場合でも、 $S > 1$  のとき [2-2]、[3-4] 及び [2-4] モデルにおける次隣接層間相互作用の効果を直接比較することはできない。そこで規格化されたスピン変数  $\sigma_j \equiv S_j / S$  を導入して (3-1) 式を

$$H = -S^2 \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - S^4 \sum_{\langle i, j, k \rangle} J_{ijk} \sigma_i \sigma_j^2 \sigma_k - S^4 \sum_{\langle i, k \rangle} J_{ik}^1 \sigma_i^2 \sigma_k^2, \quad (3-10)$$

と書き直したときの、 $z$ -軸方向の最隣接層間及び次隣接層間相互作用の比

$\kappa_2 \equiv J_2 / J_1$ 、 $\kappa_3 \equiv S^2 J_3 / J_1$  及び  $\kappa_4 \equiv S^2 J_4 / J_1$  を各モデルに対する競合の強さを表す新しいパラメータとして採用する。

## 2. 一般化帯磁率

常磁性状態にスピンのサイトに依存した外部磁場  $H_j$  を加えたとき、誘起される  $\langle S_j \rangle$  及び  $\langle S_j^2 \rangle$  を (3-7) 式を用いて  $h_j, h_j^*$  及び  $H_j$  に関して1次の微小量まで計算すると

$$\langle S_j \rangle = a\beta(h_j - g\mu_B H_j), \quad (3-11)$$

$$\langle S_j^2 \rangle = a \left[ 1 + \frac{4S^2 + 4S - 3}{15} \beta h_j^* \right], \quad (3-12)$$

と書ける。ここで  $a = S(S+1)/3$ ,  $g$  及び  $\mu_B$  はそれぞれ  $g$  因子及び Bohr 磁子を表す。常磁性状態においても  $\langle S_j^2 \rangle$  は有限値をとるので (3-6) 式から明らかなように、[2-4] モデルの場合には  $h_j^*$  が微小量とならず (3-12) 式のように書くことができない。したがって、ここでの議論は [2-2] 及び [3-4] モデルに限られ、[2-4] モデルに関しては別の方法を用いて解析する。

次に、 $\langle S_j \rangle$  及び  $H_j$  のフーリエ展開

$$\langle S_j \rangle = \sum_q \langle S_q \rangle \exp(iq \cdot r_j), \quad (3-13)$$

$$H_j = \sum_q H_q \exp(iq \cdot r_j), \quad (3-14)$$

を導入し、特定のモード  $H_q$  に同調する  $\langle S_q \rangle$  を求めると、(3-11) ~ (3-14) 式より

$$\langle S_q \rangle = \frac{a}{T} \left[ \{J(q) + a\tilde{J}(q)\} \langle S_q \rangle - g\mu_B H_q \right], \quad (3-15)$$

を得る、ここで  $J(q)$  及び  $\tilde{J}(q)$  はそれぞれ次の式で定義される双1次型及び3-サイト4-スピン型相互作用のフーリエ成分

$$J(q) = \sum_i J_{ij} \exp[iq \cdot (r_j - r_i)], \quad (3-16)$$

$$\tilde{J}(q) = \sum_{i,k} J_{ijk} \exp[iq \cdot (r_j - r_k)], \quad (3-17)$$

である。波数ベクトル  $q$  に依存した一般化帯磁率を

$$\chi(q) = -Ng\mu_B \frac{\langle S_q \rangle}{H_q}, \quad (3-18)$$

により定義すると、 $\chi(q)$  は (3-15) 式より

$$\chi(q) = \frac{C}{T - T(q)}, \quad (3-19)$$

で与えられる。ここで

$$C = Na(g\mu_B)^2, \quad (3-20)$$

$$T(q) = a [J(q) + a\tilde{J}(q)], \quad (3-21)$$

である。(3-16), (3-17) 及び (3-21) 式より、格子定数を1として  $T(q)$  の具体的な表式を求めると

$$T(q) = a \left[ 2J_0(\cos q_x + \cos q_y) + 2J_1 \cos q_z + 2J_2 \cos 2q_z + 2aJ_3 \cos 2q_z \right], \quad (3-22)$$

となる。

常磁性状態から温度を下げて行くとき、最初に出現する秩序状態は(3-22)式を最大にする波数ベクトル  $q$  に対応するスピン配列を持っている。  $\kappa = \kappa_2 + (a/S^2)\kappa_3$  とおき、  $\kappa_0 = J_0/J_1 > 0, \kappa < 0$  の範囲で  $T(q)$  が最大となる臨界波数  $q_c = (q_x^c, q_y^c, q_z^c)$  を求める。  $-1/4 < \kappa < 0$  のとき強磁性相  $q_x^c = q_y^c = q_z^c = 0$  (F相)、  $\kappa < -1/4$  のとき変調構造相  $q_x^c = q_y^c = 0, q_z^c = \cos^{-1}(-1/4\kappa)$  (M相) となる。それぞれに対応する  $T(q)$  を  $T_c$  及び  $T_m$  とすると

$$\frac{T_c}{aJ_1} = 4\kappa_0 - 2(1 + \kappa), \quad (3-23)$$

$$\frac{T_m}{aJ_1} = 4\kappa_0 - 2\left(\kappa + \frac{1}{8\kappa}\right), \quad (3-24)$$

となり、常磁性相 (P相)、F相及びM相の3相が共存するリフシッツ点(LP)は

$$\left(\kappa^*, \frac{T^*}{aJ_1}\right) = \left(-\frac{1}{4}, 4\kappa_0 + \frac{3}{2}\right), \quad (3-25)$$

で与えられる。

[2-2] 及び [3-4] モデルに対する臨界波数  $q_z^c$  の  $\kappa_2(\kappa_3)$  依存性を図 3-2 に示す。基底状態が逆位相構造相 (A相) のとき、[3-4] モデルに対する波数  $q$  の温度変化幅は [2-2] モデルよりも大きい。また [3-4] モデルの  $\kappa_3 - q_z^c$  曲線はスピン量子数によって異なるが、[2-2] モデルにおいてはスピン量子数に依存せず唯一つの曲線によって与えられる。2つの ANNNI モデルに対する秩序-無秩序転移温度  $T_c, T_m$  及び LP の表式を表 3-1 に、またこれらから求められた  $T_c$  あるいは  $T_m$  の  $\kappa_2(\kappa_3)$  依存性を図 3-3 に示す。[2-2] モデルにおいては、LP はスピンによらず  $\kappa_2^* = -1/4$  であり、 $T_c, T_m$  及び  $T^*$  は単にスピンの大きさ  $S(S+1) \propto a$  に比例して移動する。したがって、温度を  $T/aJ_1$  と規格化することにより、[2-2] モデルの  $T_c(T_m)$  は、図 3-3 に示されているようにスピンによらず唯一つの曲線で表される。一方、[3-4] モデルにおいては  $T^*/aJ_1$  はスピンによらず [2-2] モデルと同じ値をとるが、LP を与える相互作用比は  $\kappa_3^* = -3S/4(S+1)$  であり、 $\kappa_2^*$  よりも小さく、スピンの増加とともに減少する。この変化は 3-サイト 4-スピン相互作用に含まれている  $\langle S_j^2 \rangle$  の温度依存性に起因している。 (3-7) 式からわかるように、F相において  $\langle S_j^2 \rangle$  は温度の上昇とともにその値が減少する。このため [3-4] モデルでは高温になるにつれて  $J_1$  と  $J_3$  との競合が弱まり、

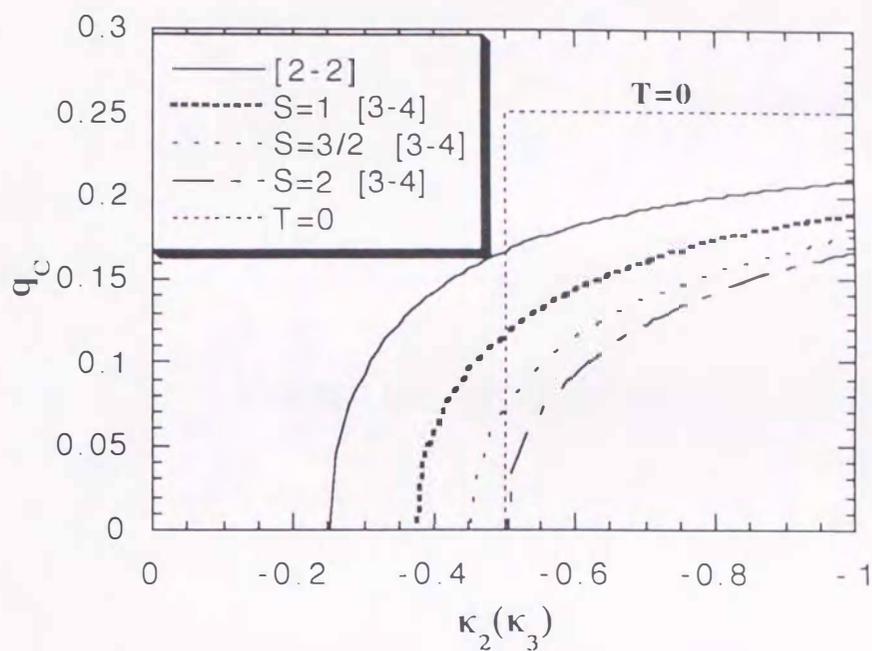


図 3-2 臨界波数  $q_c^0$  の  $\kappa_2 (\kappa_3)$  依存性. 比較のため  $T=0$  における波数も示す.

表 3-1 [2-2] 及び [3-4] モデルの  $T(q_c)$  と LP

|       | $T_c / aJ_1$                                | $T_m / aJ_1$  | LP                                |
|-------|---|---|-----------------------------------|
| [2-2] | $4\kappa_0 + 2 + 2\kappa_2$                 | $4\kappa_0 - 2\kappa_2 - \frac{1}{4\kappa_2}$                       | $\kappa_2^* = -\frac{1}{4}$       |
| [3-4] | $4\kappa_0 + 2 + \frac{2(S+1)}{3S}\kappa_3$ | $4\kappa_0 - \frac{2(S+1)}{3S}\kappa_3 - \frac{3S}{4(S+1)\kappa_3}$ | $\kappa_3^* = -\frac{3S}{4(S+1)}$ |

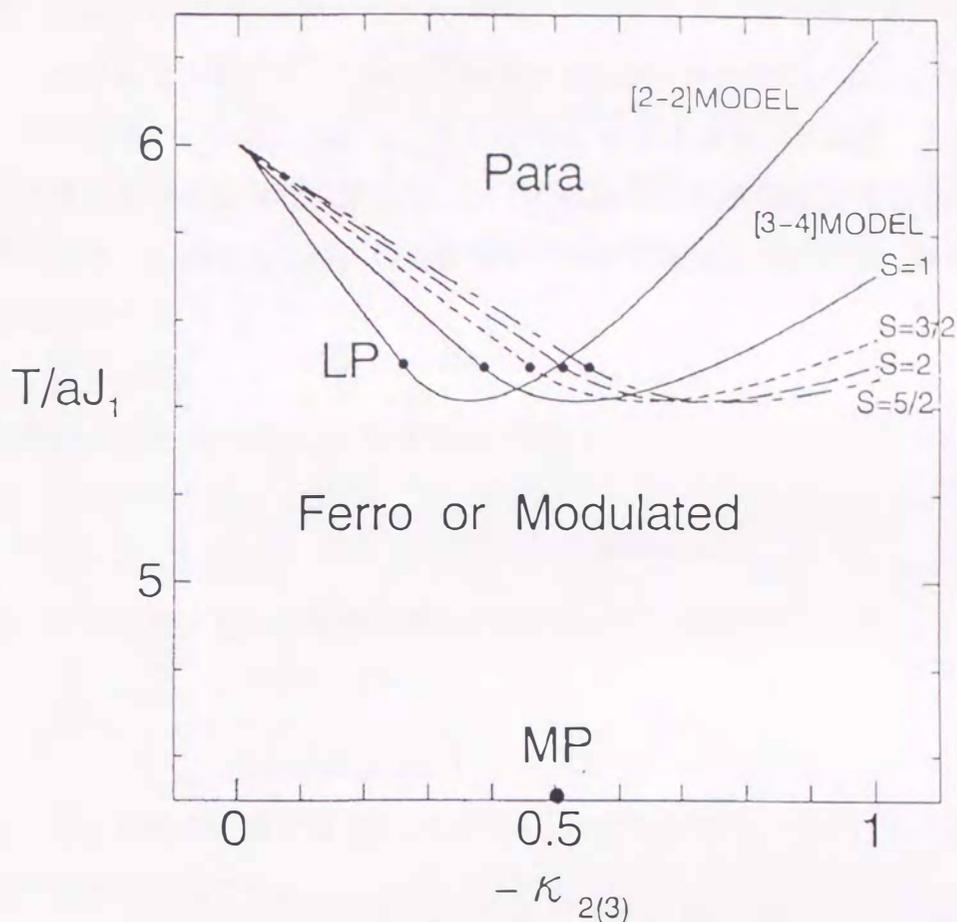


図 3-3  $T_c$  あるいは  $T_m$  の  $\kappa_2(\kappa_3)$  依存性、LP はリフシツツ点を示す。

図 3-3 に示されているように [2-2] モデルに比べてより  $-\kappa_3$  の大きい領域まで F 相を安定化すると考えられる。また同様の理由から [2-2] モデルに比べてさらに高い温度領域まで F 相が安定化されると考えられる。規格化されたスピン変数  $\sigma_j \equiv S_j / S$  を用いて、転移点近傍の  $\langle \sigma_j^2 \rangle$  を求めると (3-12) 式より

$$\langle \sigma_j^2 \rangle = \frac{a}{S^2} \left[ 1 + \frac{1}{15} (4S^2 + 4S - 3) \beta h_j^* \right], \quad (3-26)$$

$$h_j^* = \sum_{\langle i,k \rangle} \kappa_3 \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_k \rangle, \quad (3-27)$$

を得る。  $\beta h_j^*$  の係数はスピン量子数の増加とともに大きくなるため相対的に  $\langle \sigma_j^2 \rangle$  の減少が大きくなる。したがって、[3-4] モデルでは高温においてスピン量子数  $S$  が大きいほど  $J_1$  と  $J_3$  との競合が弱まるため、図 3-3 に示されているようにスピン量子数  $S$

が増加するにつれて高い温度領域までF相が安定化されると考えられる。

上で述べたように [2-4] モデルでは  $h_j^*$  が転移点近傍においても微量とならないため、(3-12) 式のように書けず、一般化帯磁率より秩序-無秩序転移温度を解析的に求めることができない。しかしながら、相互作用比  $\kappa_4$  の全領域ではなく、F相からP相への相転移が出現する領域に限ると、以下の議論より転移温度  $T_c$  を解析的に求めることができる。F相からP相への相転移が出現する領域においては、熱平均値にサイト依存性が無く

$$\langle S_j^r \rangle = \langle S^r \rangle, \quad (r=1, 2), \quad (3-28)$$

と考えると良い。したがって (3-5) 及び (3-6) 式は

$$h_j = h = 2(2J_0 + J_1)\langle S \rangle, \quad (3-29)$$

$$h_j^* = h^* = 2J_4\langle S^2 \rangle, \quad (3-30)$$

と書ける。このときスピンの熱平均値  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は (3-7) 式より

$$\langle S^r \rangle = \frac{\sum_{s_j=-S}^S S_j^r \exp\left[\beta(S_j h + S_j^2 h^*)\right]}{\sum_{s_j=-S}^S \exp\left[\beta(S_j h + S_j^2 h^*)\right]}, \quad (r=1, 2), \quad (3-31)$$

で与えられる。転移点近傍では  $\langle S \rangle \approx 0$  即ち  $h \approx 0$  であるので、(3-31) 式を微量に関して1次の項まで展開すると

$$\langle S^r \rangle \approx \frac{\sum_{s_j=-S}^S S_j^r (1 + S_j \beta h) \exp(S_j^2 \beta h^*)}{\sum_{s_j=-S}^S (1 + S_j \beta h) \exp(S_j^2 \beta h^*)}, \quad (r=1, 2), \quad (3-32)$$

となり、(3-29) 式より転移点において

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_{s_j=-S}^S \beta_c h S_j^2 \exp(S_j^2 \beta_c h^*)}{\sum_{s_j=-S}^S \exp(S_j^2 \beta_c h^*)} = 2\beta_c (2J_0 + J_1) \langle S^2 \rangle \langle S \rangle, \quad (3-33)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\sum_{s_j=-S}^S S_j^2 \exp(S_j^2 \beta_c h^*)}{\sum_{s_j=-S}^S \exp(S_j^2 \beta_c h^*)}, \quad (3-34)$$

を得る。(3-33) 式へ (3-30) 式を代入して

$$\beta_c h^* = \frac{\kappa_4}{(2\kappa_0 + 1)S^2} \equiv \alpha, \quad (3-35)$$

と置けば、転移温度は

$$\frac{k_B T_c}{J_1} = \frac{2(2\kappa_0 + 1) \sum_{S_j=-S}^S S_j^2 \exp(\alpha S_j^2)}{\sum_{S_j=-S}^S \exp(\alpha S_j^2)}, \quad (3-36)$$

によって与えられる。各スピン量子数に対する転移温度の具体的な表式を書くと次のようになる。

$S=1$  のとき

$$\frac{k_B T_c}{J_1} = \frac{4(2\kappa_0 + 1)e^\alpha}{1 + 2e^\alpha}, \quad \alpha = \frac{\kappa_4}{2\kappa_0 + 1}, \quad (3-37)$$

$S=3/2$  のとき

$$\frac{k_B T_c}{J_1} = \frac{(2\kappa_0 + 1)(1 + 9e^{2\alpha})}{2(1 + e^{2\alpha})}, \quad \alpha = \frac{4\kappa_4}{9(2\kappa_0 + 1)}, \quad (3-38)$$

$S=2$  のとき

$$\frac{k_B T_c}{J_1} = \frac{4(2\kappa_0 + 1)(e^\alpha + 4e^{4\alpha})}{1 + 2(e^\alpha + e^{4\alpha})}, \quad \alpha = \frac{\kappa_4}{4(2\kappa_0 + 1)}. \quad (3-39)$$

$S=5/2$  のとき

$$\frac{k_B T_c}{J_1} = \frac{(2\kappa_0 + 1)(1 + 9e^{2\alpha} + 25e^{6\alpha})}{2(1 + e^{2\alpha} + e^{6\alpha})}, \quad \alpha = \frac{4\kappa_4}{25(2\kappa_0 + 1)}, \quad (3-40)$$

## 3. 磁気相図及び熱力学的性質

前節では、秩序-無秩序転移温度  $T_c$  ( $T_m$ ) を解析的に求め、各モデルの転移点近傍の振舞について考察した。本節では秩序相内における、スピン構造の温度変化を調べ、各モデルに対する詳細な磁気相図を描く。

$xy$ -面内に働く相互作用  $J_0$  は強磁性的であるから、同じ層内に属するスピンは全て等しい熱平均値をとり、波数ベクトルの  $x$  及び  $y$  成分は常にゼロと考えて良い。したがって、波数ベクトルのうち問題となるのは  $z$  成分だけである。以後波数といえば、最隣接層間の距離を単位とした  $q_z / 2\pi \equiv q$  を表すものとする。 $z$ -軸方向のスピン構造は整合相 (commensurate phase) を考える限り、 $N$  層ごとに周期的に同じスピン構造が繰り返し現れるから (3-7) 式は  $2N$  個の連立方程式となる。

周期境界条件を満たす  $N$  個のスピンからなる種々のスピン構造は、波数  $q$  によって指定され、各  $q$  について (3-7) 式は解を持ち、その値は温度とともに変化するが、それらはイテレーションにより自己無撞着に数値的に求めることができる。各温度で実際に出現する安定なスピン構造は、このようにして得られたさまざまな波数  $q$  に対応するスピン構造のうち (3-8) 式で与えられる 1 スピンあたりの自由エネルギーを最低にするものとして決定される。あらゆるスピン構造を考えるためには、 $N$  を無限大に取らなくてはならないが、計算上の制約から、ここでは  $N$  の最大を 17 層とした。 $N$  をさらに大きく取ることによって、より複雑なスピン構造を考慮することができるが、そのようなスピン構造は極めて狭い温度領域で安定化するにすぎず、磁気相図に大きな影響を及ぼすことはないため考察から除外した<sup>4)</sup>。

各スピン量子数に対する (3-7) 式の連立方程式の具体的な表式を以下に与える；

$S=1$

$$\langle S_j \rangle = \frac{2e^{\beta h_j} \sinh(\beta h_j)}{1 + 2e^{\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}, \quad (3-41)$$

$$\langle S_j^2 \rangle = \frac{2e^{\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}{1 + 2e^{\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}, \quad (3-42)$$

$$S = 3/2$$

$$\langle S_j \rangle = \frac{3e^{2\beta h_j} \sinh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \sinh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right)}{2 \left\{ e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right) \right\}}, \quad (3-43)$$

$$\langle S_j^2 \rangle = \frac{9e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right)}{4 \left\{ e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right) \right\}}, \quad (3-44)$$

$$S = 2$$

$$\langle S_j \rangle = \frac{4e^{4\beta h_j} \sinh(2\beta h_j) + 2e^{2\beta h_j} \sinh(\beta h_j)}{1 + 2e^{4\beta h_j} \cosh(2\beta h_j) + 2e^{2\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}, \quad (3-45)$$

$$\langle S_j^2 \rangle = \frac{8e^{4\beta h_j} \cosh(2\beta h_j) + 2e^{2\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}{1 + 2e^{4\beta h_j} \cosh(2\beta h_j) + 2e^{2\beta h_j} \cosh(\beta h_j)}, \quad (3-46)$$

$$S = 5/2$$

$$\langle S_j \rangle = \frac{5e^{6\beta h_j} \sinh\left(\frac{5\beta h_j}{2}\right) + 3e^{2\beta h_j} \sinh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \sinh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right)}{2 \left\{ e^{6\beta h_j} \cosh\left(\frac{5\beta h_j}{2}\right) + e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right) \right\}}, \quad (3-47)$$

$$\langle S_j^2 \rangle = \frac{25e^{6\beta h_j} \cosh\left(\frac{5\beta h_j}{2}\right) + 9e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right)}{4 \left\{ e^{6\beta h_j} \cosh\left(\frac{5\beta h_j}{2}\right) + e^{2\beta h_j} \cosh\left(\frac{3\beta h_j}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\beta h_j}{2}\right) \right\}}. \quad (3-48)$$

### 3-1 [2-2] モデル

イテレーションによる解の1例として  $S = 1$ ,  $\kappa_2 = -0.60$  の場合のさまざまな温度における、安定なスピン構造を図3-4に示す。温度の上昇とともに、スピン構造が次々と変遷していく様子がわかる。また図3-5は安定なスピン構造の波数の温度依存性（「悪魔の階段」）である。 $N \rightarrow \infty$  において、階段と階段との間に無数の短い階段が存在することが知られている。図3-6は(3-9)式によって与えられるエントロピーの

数値微分により求めた比熱の温度変化である。波数の飛びに対応して比熱に異常が現れていることが図3-5及び図3-6の比較からわかる。比熱の鋭いピークは、その温度領域でのエントロピーの急激な変化（飛び）意味し、秩序-無秩序転移を除き、相転移が1次転移的であることを示している。各  $\kappa_2$  に対する計算結果より、図3-7に示されている  $S=1$  [2-2] モデルの磁気相図が得られる。点  $(\kappa_2, T) = (-0.5, 0)$  において無数の相が縮退しており、この点はマルチフェイズ点(Multi-phase point; MP)と呼ばれている。得られた磁気相図は  $S=1/2$  ANNNI モデルの磁気相図<sup>9)</sup>の構造と非常に良く似ていて、定性的に同様の振舞をすることを示唆している。一般化帯磁率による秩序-無秩序転移温度  $T_c(T_m)$  の議論からも予想できるように、温度を  $T/J_1$  と規格化することにより任意のスピ量子数に対して同様な磁気相図が得られ、 $S \geq 1$  [2-2] モデルの定性的振舞はスピ量子数に依存しないことがわかる。

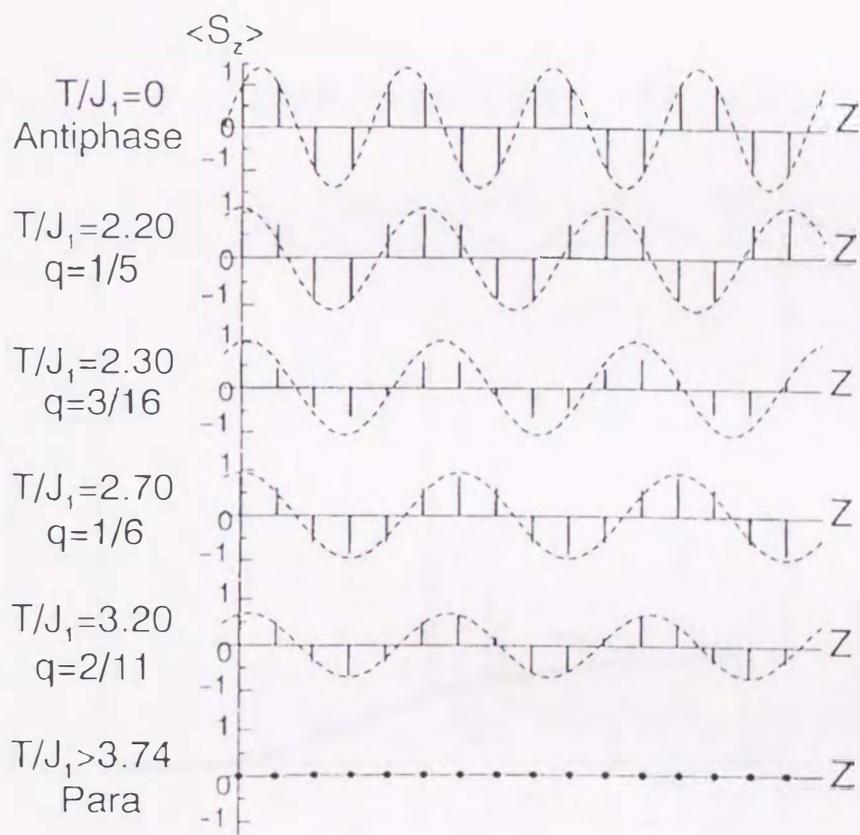


図3-4  $S=1$  [2-2] モデルにおける、安定なスピ構造の温度変化 ( $\kappa_2 = -0.60$ )。破線は第一フーリエ成分、ボルツマン定数は1にとってある。

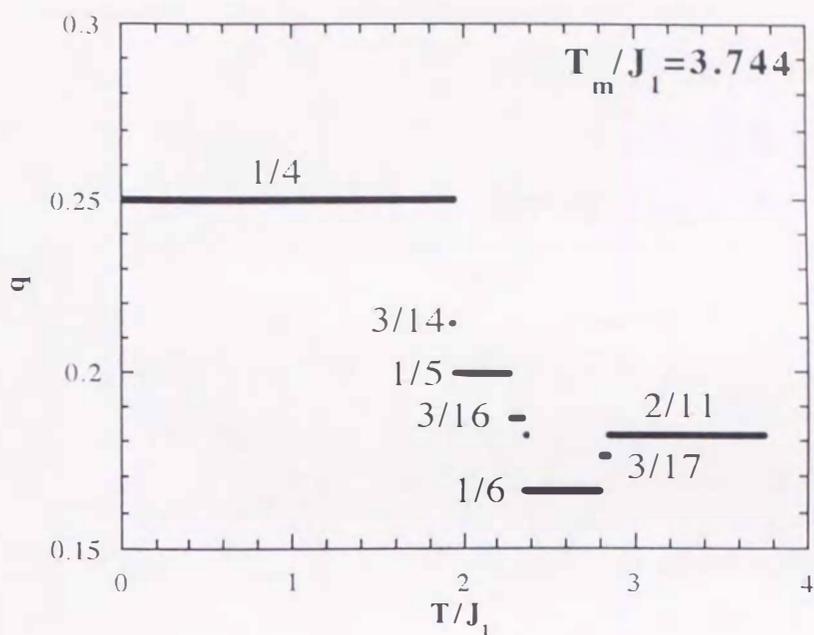


図3-5  $S=1$  [2-2] モデルにおける、波数の温度変化「悪魔の階段」 ( $\kappa_2 = -0.60$ ) .

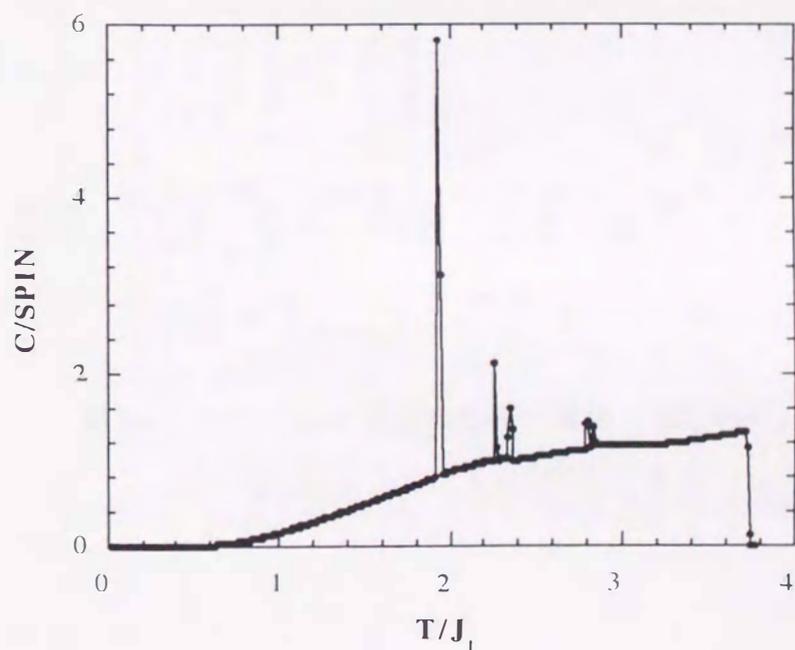


図3-6  $S=1$  [2-2] モデルにおける、比熱の温度変化 ( $\kappa_2 = -0.60$ ) .

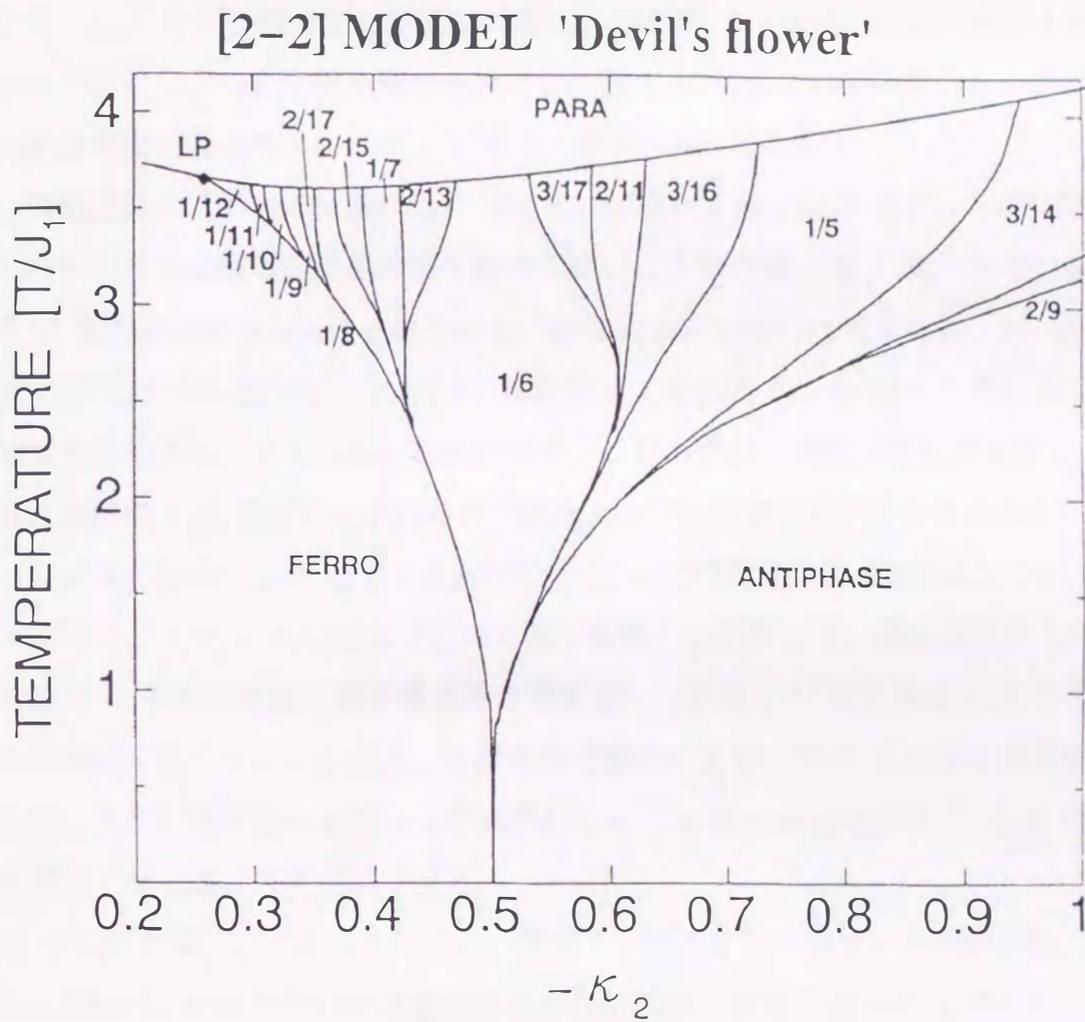


図 3-7  $S=1$  [2-2] モデルの磁気相図「悪魔の花」.

## 3-2 [3-4] モデル

[2-2] モデルの場合と同様の計算を行う。図 3-8 は  $S=1$ ,  $\kappa_3 = -0.6$  における安定なスピン構造の波数の温度依存性である。出現する波数及び順番は異なるが「悪魔の階段」的振舞を示す。図 3-9 はエントロピーの数値微分により求めた比熱の温度変化である。[3-4] モデルにおいても秩序-無秩序転移を除き、相転移が 1 次転移的であることを示している。[2-2] モデルの場合と同様に、各  $\kappa_3$  に対して (3-41) 式, (3-42) 式をイテレーション法で計算し、安定な磁気構造を決定し、図 3-10 に示されている  $S=1$  [3-4] モデルの磁気相図が得られる。[2-2] モデルと同様に、MP 点は点  $(\kappa_3, T) = (-0.5, 0)$  にあり、有限温度では無数の変調構造相 (M 相) が出現する。[2-2] モデルとの比較のため、両モデルの磁気相図の相境界を重ねて描いたものが図 3-11 に示されている。ここで M 相内の相境界は省略されている。ある  $\kappa_2(\kappa_3)$  の値に着目すると、[3-4] モデルでは [2-2] モデルに比べて、M 相-F 相転移はより高温で、M 相-A 相転移はより低温でそれぞれ起こっていることがわかる。これも秩序-無秩序相転移温度  $T_c(T_m)$  の場合と同様に [3-4] モデルに現れる分子場  $h_j$  に  $\langle S_j^2 \rangle$  を含む項が存在することに起因する。この項のため、[3-4] モデルにおける  $J_1$  と  $J_3$  との競合は高温になるにつれ [2-2] モデルにおける  $J_1$  と  $J_2$  との競合に比べて弱くなる。したがって、系の温度を上昇させたとき [3-4] モデルでは F 相が高温まで安定化し、F 相-M 相転移は [2-2] モデルよりも高温側で起こることになる。また同様の理由により、[3-4] モデルでは温度を上昇させたとき、A 相が低い温度から不安定となり、A 相-M 相転移は [2-2] モデルよりも低温側で起こることも説明できる。

[3-4] モデルでは、上で述べたように、高温でフラストレーションが緩和され、[2-2] モデルに比べて、F 相が広い領域を占めるようになる。さらに図 3-11 に見られるように MP 点近傍で F 相-M 相境界線が  $\kappa_3$  の小さい側へ傾く結果、 $-0.5 > \kappa_3 > -0.53$  のパラメータ領域において、温度の上昇とともに A 相  $\rightarrow$  M 相  $\rightarrow$  F 相  $\rightarrow$  M 相  $\rightarrow$  P 相というリエントラント転移が出現する。このリエントラント相の相境界のスピン量子数依存性を図 3-12 に示す。これを見るとスピン量子数の増加とともに F 相がより広い領域を占めるようになり、その結果としてリエントラント転移の領域も広くなることがわかる。さらに、スピン量子数の増大とともに LP 点が移動し、その結果として  $S \geq 5/2$  のとき高温側の M 相を経ない A 相  $\rightarrow$  M 相  $\rightarrow$  F 相  $\rightarrow$  P 相への転移が起こる。

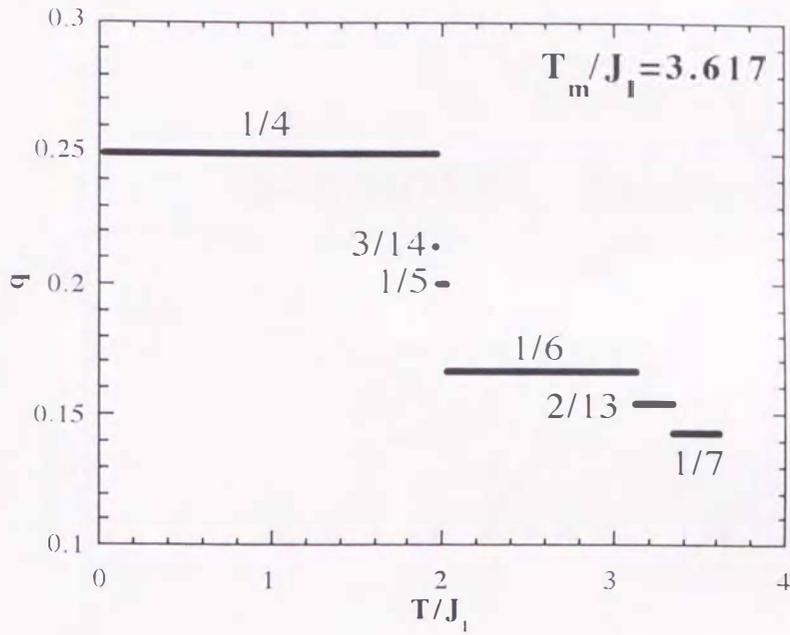


図3-8  $S=1$  [3-4] モデルにおける、波数の温度変化「悪魔の階段」 ( $\kappa_3 = -0.60$ ) .

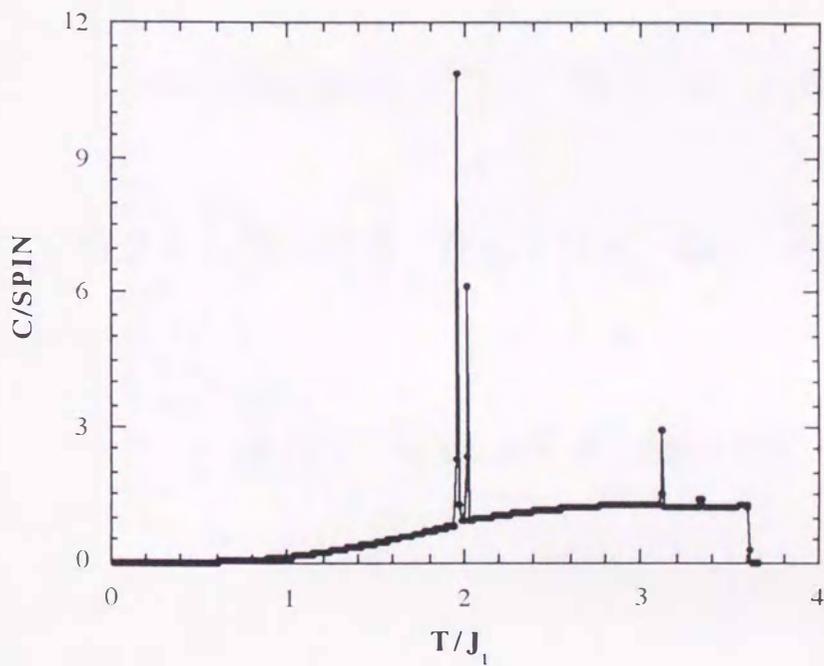


図3-9  $S=1$  [3-4] モデルにおける、比熱の温度変化 ( $\kappa_3 = -0.60$ ) .

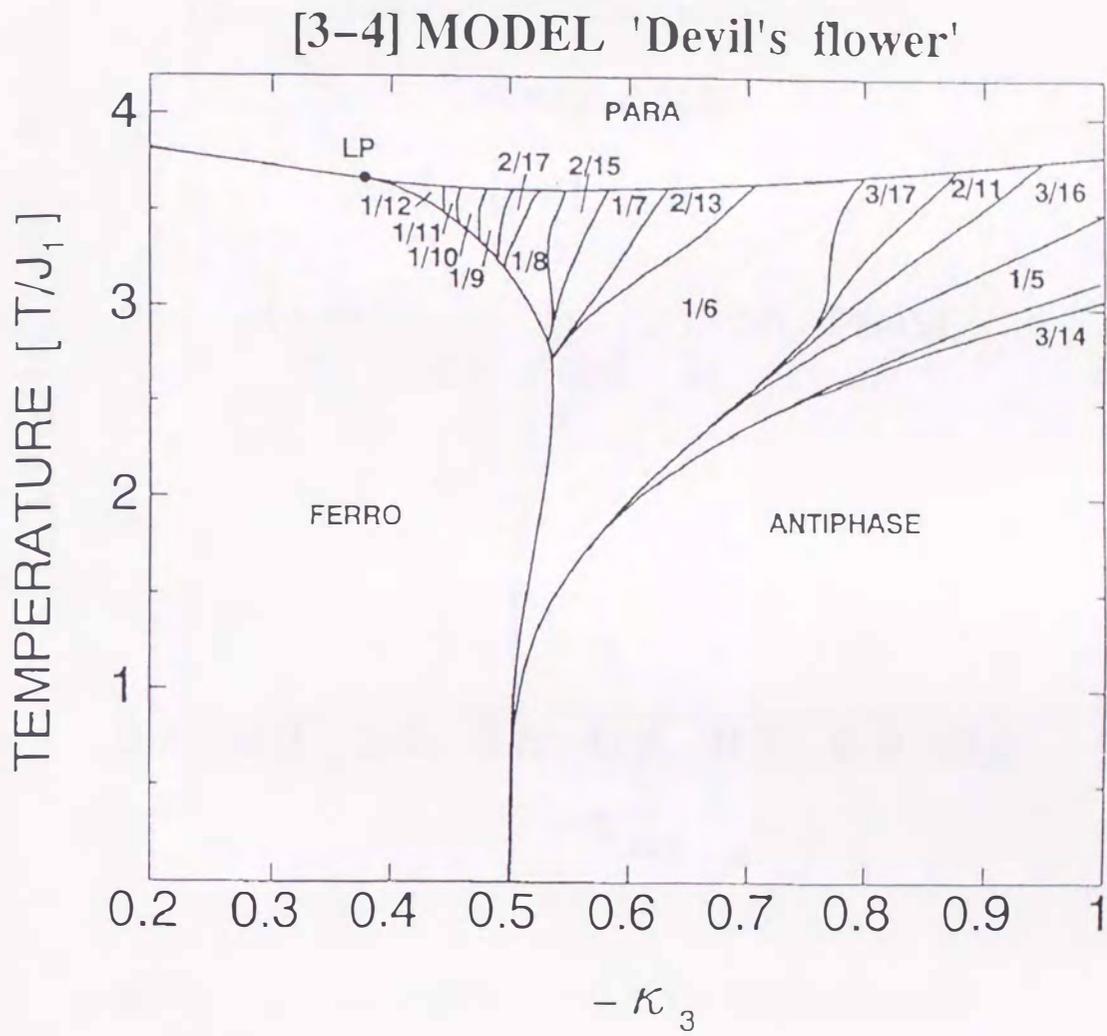


図 3-10 S = 1 [3-4] モデルの磁気相図.

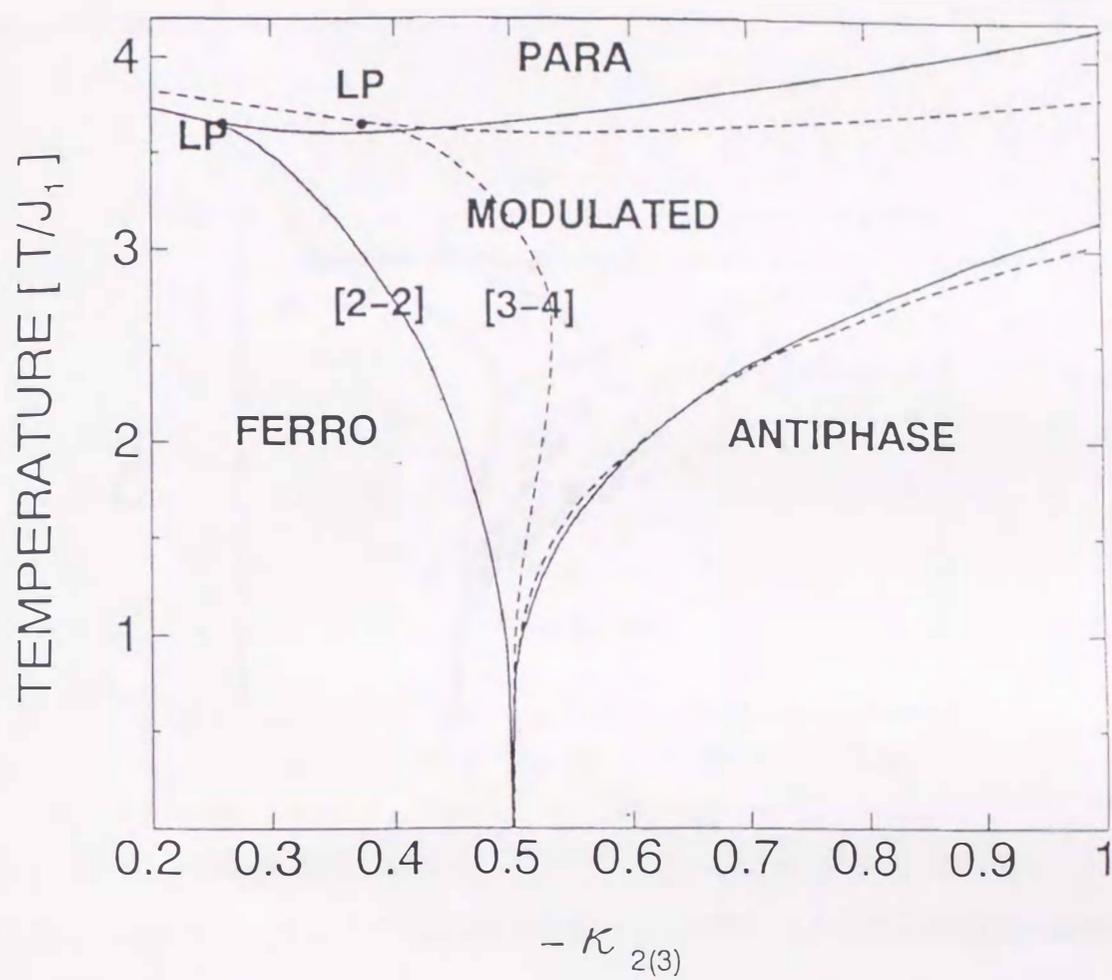


図 3-11  $S=1$  [2-2] モデルと [3-4] モデルの磁気相図の比較.

このスピン量子数依存性は、スピン量子数が高いほど高温でフラストレーションが緩和され易いことを示している。表 3-2 にリエントラント転移が起こる最小の相互作用比  $\kappa_R$  が示されている。

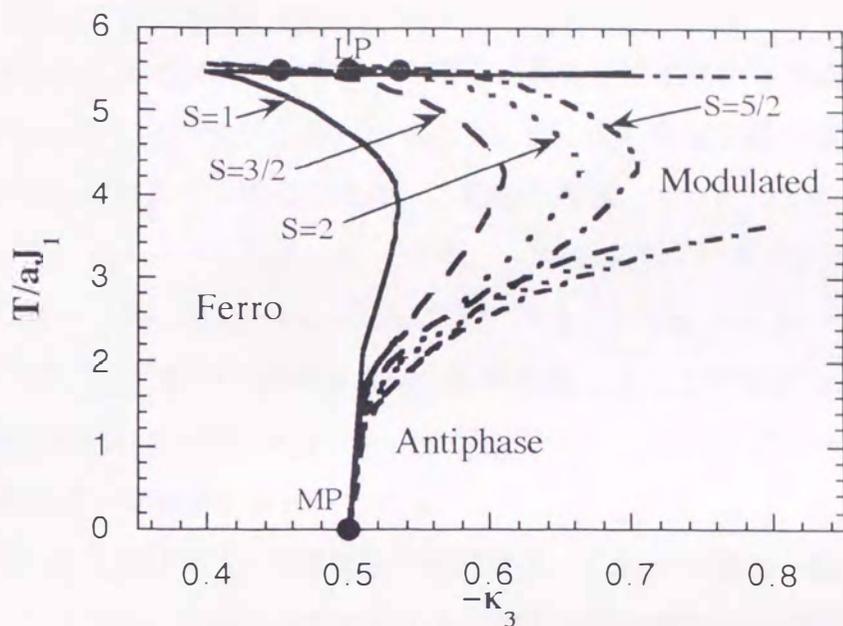


図 3-12  $S = 1 \sim 5/2$  [3-4] モデルの磁気相図。ここでは、M 相内の相境界は省略されている。

表 3-2 分子場近似による、 $S = 1 \sim 5/2$  [3-4] モデルの  $\kappa_R$

|            | スピン量子数 $S$             |                        |                        |                        |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|            | 1                      | 3/2                    | 2                      | 5/2                    |
| $\kappa_R$ | $-0.53455 \pm 0.00001$ | $-0.61017 \pm 0.00001$ | $-0.66459 \pm 0.00001$ | $-0.70476 \pm 0.00001$ |

## 3-3 [2-4] モデル

$S=1$  [2-4] モデルに対して得られた磁気相図を図 3-13 に示す. ここで“Modulate”と表されている領域のスピンの構造は [2-2] 及び [3-4] モデルのそれとは異なり、強磁性状態が変調した構造を持ち

$$\langle S_j \rangle = \langle S_{AV} \rangle + \langle \delta S \rangle \sin(2\pi q \cdot z), \quad (3-49)$$

$$\langle S_{AV} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle S_j \rangle, \quad (3-50)$$

によって表されるスピンの構造である. 以後この構造を強磁性的変調構造 (FM) 相と呼ぶことにする. 図 3-13 (b) からわかるように FM 相の安定な温度領域は非常に狭く、かついずれも長周期スピン構造である. この磁気相図より  $S=1$  [2-4] モデルは温度の上昇とともに、 $\kappa_4 > -1.75$  では F 相  $\rightarrow$  P 相,  $-3.3 < \kappa_4 < -1.75$  では “ $\uparrow \uparrow \circ \circ$ ” 相  $\rightarrow$  FM 相  $\rightarrow$  F 相  $\rightarrow$  P 相,  $-3.57 < \kappa_4 < -3.3$  では “ $\uparrow \uparrow \circ \circ$ ” 相  $\rightarrow$  F 相  $\rightarrow$  P 相,  $\kappa_4 < -3.57$  では “ $\uparrow \uparrow \circ \circ$ ” 相  $\rightarrow$  P 相の 4 種類の転移を起こすことがわかる. またこの磁気相図には描かれていないが、 $\kappa_4 \leq -10.0$  の領域では “ $\uparrow \uparrow \circ \circ$ ” 相  $\rightarrow$  P 相の転移温度は  $\kappa_4$  に依存せず一定値  $T/J_1 = 3.33$  をとる.

図 3-14 に  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  の温度依存性を示す. これらの値は一般にサイトごとに異なるが、ここに示した値は全てのサイトに関して平均を取った値である. また曲線に付した数値は  $\kappa_4$  の値を表している.  $\kappa_4 > -1.75$  及び  $\kappa_4 < -3.57$  の領域では温度の上昇とともに  $\langle S \rangle$  と  $\langle S^2 \rangle$  は単調減少する. FM 相を通る  $-3.3 < \kappa_4 < -1.75$  の領域においては、 $\kappa_4 = -2.33$  の曲線に見られるように双 2 次交換相互作用が比較的弱い場合には、双 1 次交換相互作用の効果により  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は最初増加し、FM 相の中間付近で最大値をとり、その後転移点まで単調減少する. 一方、 $\kappa_4 = -3.166$  のように双 2 次交換相互作用が強い場合には、 $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は最初から減少していく.

$\kappa_4 < 0$  の場合、転移点以上では  $\langle S^2 \rangle$  は必ず下から  $2/3$  ( $T \rightarrow \infty$  における値) に近づく. この温度依存性を理解するために、双 2 次交換相互作用のみを持つ 1 次元  $S=1$  Ising モデルを転送行列を用いて厳密に計算して得られた  $\langle S^2 \rangle$  の温度依存性を図 3-15 に示した.  $J < 0$  の場合、双 2 次交換相互作用、 $-J_4 S_i^2 S_{i+1}^2$ , は全ての最隣接スピンの対に関して、少なくとも一方のスピンの  $S_i = 0$  であるような状態を安定化するため、 $T=0$  で  $\langle S^2 \rangle \leq 0.5$  と考えられる. したがってこのモデルでは温度の上昇とともに  $\langle S^2 \rangle$  は下から  $2/3$  に近づく. ここで考えている [2-4] モデルにおいては転移点近傍で

$\langle S \rangle = 0$ であるが  $\langle S^2 \rangle$  は有限値をとる。したがって、転移点近傍で双1次交換相互作用の効果はほとんど効かず、双2次交換相互作用の効果により  $\kappa_1$  が小さいほど  $\langle S^2 \rangle$  は大きく減少し、その結果として  $\langle S \rangle$  も急激に減少する。転移点以上では  $\langle S \rangle = 0$  であるので、ちょうど双2次交換相互作用のみを持つ1次元  $S=1$  Ising モデルで記述できるようになり、転移点以上では  $\kappa_1 < 0$  の場合は必ず  $\langle S^2 \rangle$  は下から  $2/3$  に近づく。

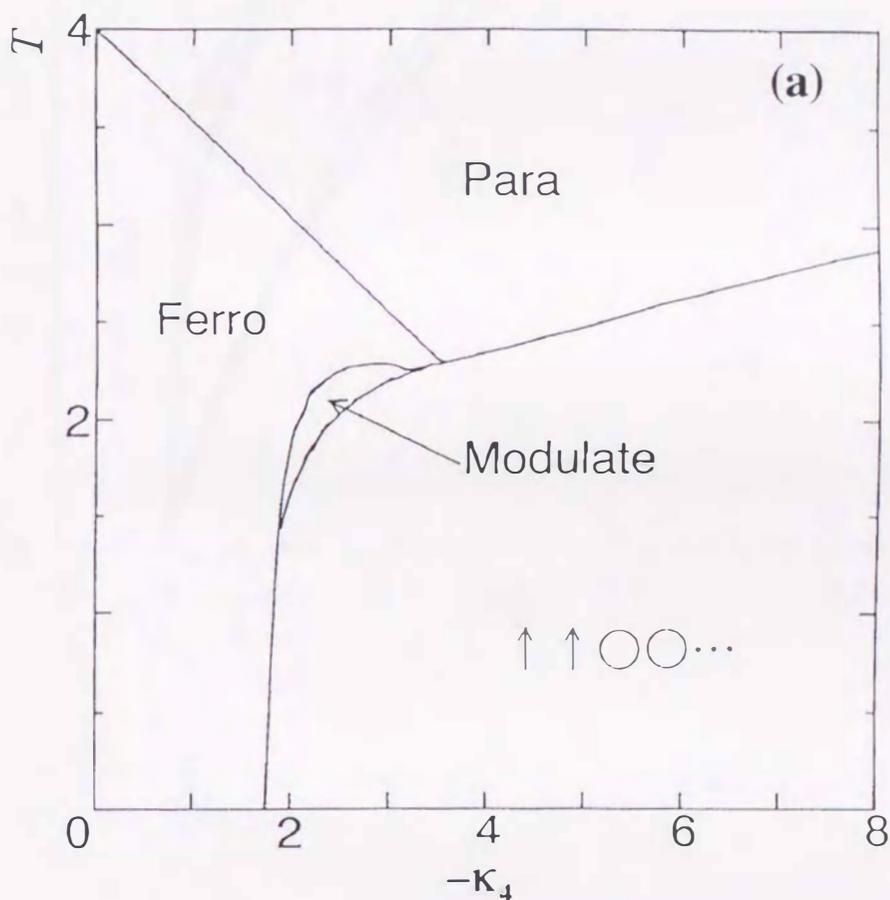


図3-13  $S=1$  [2-4] モデルの磁気相図. (a) 全体図.

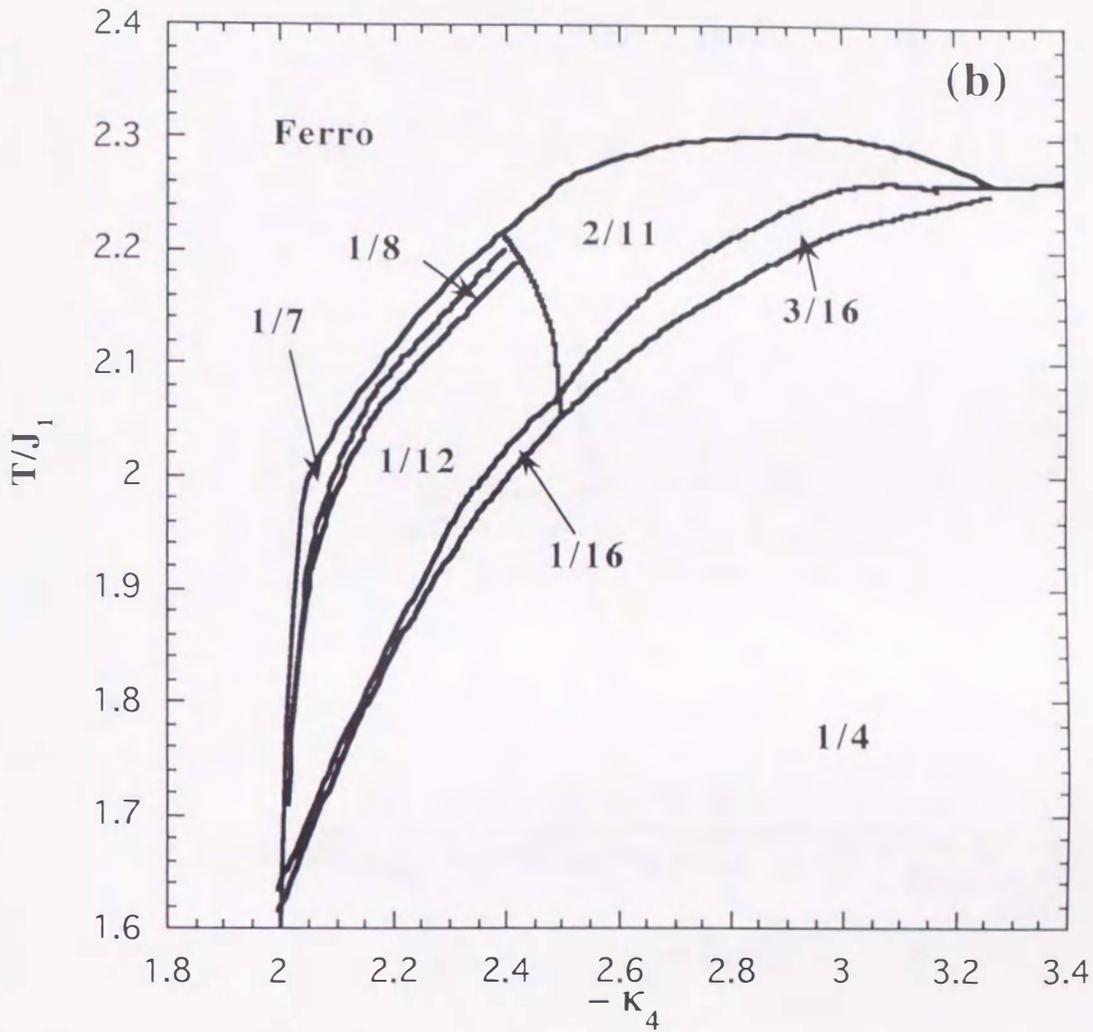


図 3-13  $S=1$  [2-4] モデルの磁気相図 (続き). (b) FM 相の拡大図.

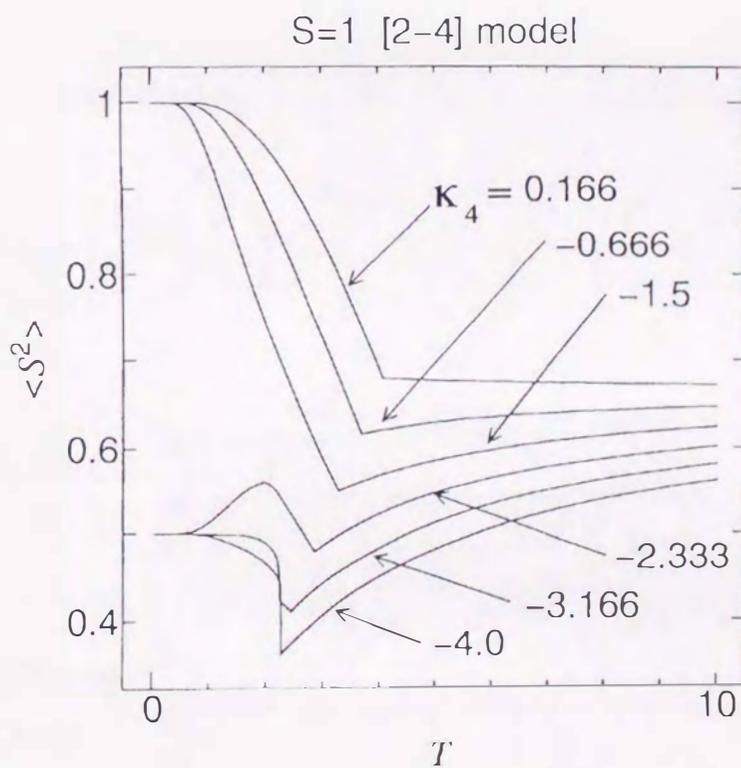
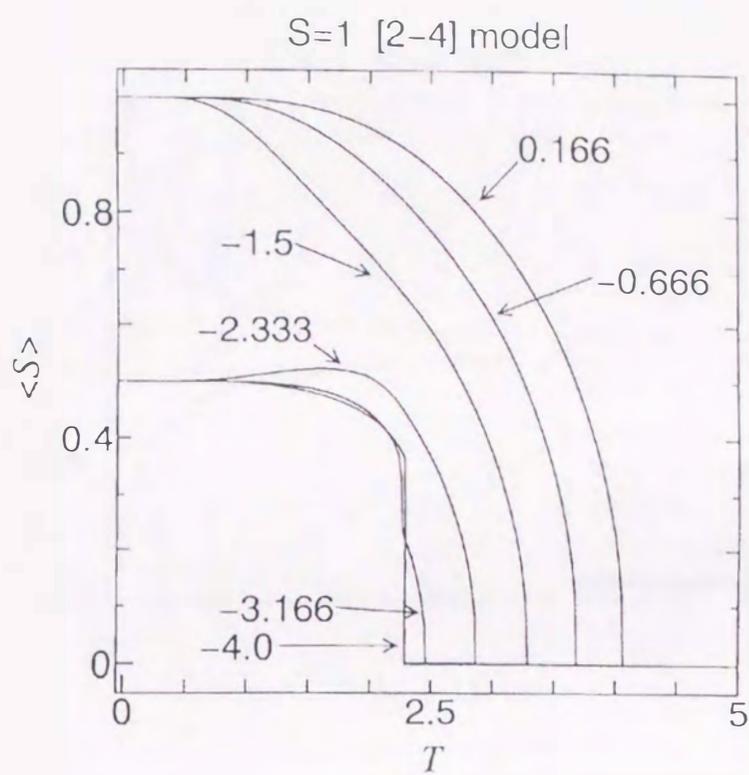


図 3-14 S=1 [2-4] モデルの (a)  $\langle S \rangle$  の温度依存性、(b)  $\langle S^2 \rangle$  の温度依存性.

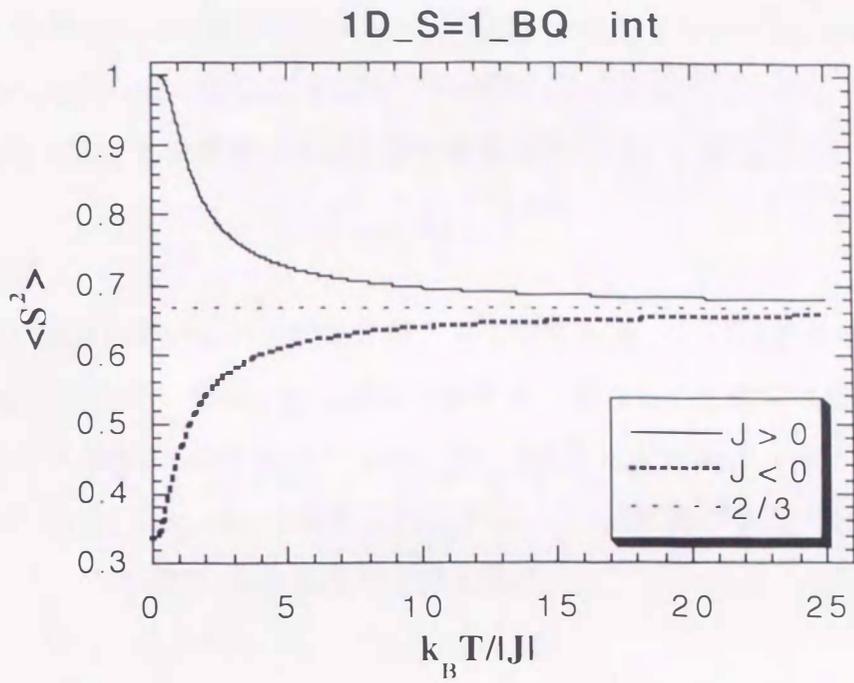


図3-15 双2次交換相互作用のみを持つ1次元  $S=1$  Ising モデルの  $\langle S^2 \rangle$  の温度依存性.

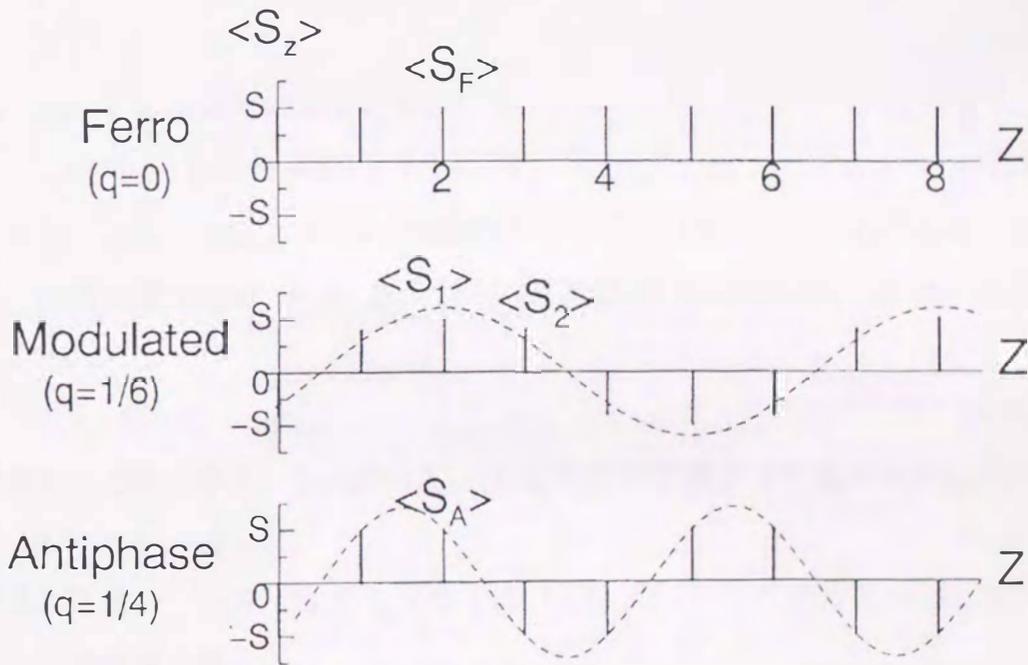


図3-16 強磁性相、変調構造相 ( $q=1/6$ ) 及び逆位相構造相 ( $q=1/4$ ) のスピン配列.

## 4. マルチフェイズ点近傍の磁気相図 — [2-2] 及び [3-4] モデル

本節では、任意のスピ量子数をもつ [2-2] 及び [3-4] モデルに対し、MP 点近傍で縮退している代表的な相の自由エネルギーを解析的及び数値的に計算することによって、MP 点近傍における相境界のスピ量子数依存性について議論する。

## 4-1 解析的方法

MP 点近傍で縮退している代表的な 3 相、すなわち F 相、 $q=1/4$  の A 相及び  $q=1/6$  の M 相の自由エネルギーを解析的に近似計算する。これらの 3 相には図 3-16 に示されているような 4 種類のスピ  $\langle S_i \rangle$ ,  $\langle S_1 \rangle$ ,  $\langle S_2 \rangle$  及び  $\langle S_A \rangle$  がある。以下では、例えば  $\langle S_i \rangle$  に働く  $h_j$ ,  $h_j^*$  を  $h_{ij}$ ,  $h_{ij}^*$  と表すことにする。MP 点における  $h_j$  は (3-5) 式より  $J_1$  を単位として、[2-2] 及び [3-4] モデルではともに

$$h_{1i} = 5SJ_1, \quad h_{11} = 7SJ_1, \quad h_{21} = 4SJ_1, \quad h_{A1} = 5SJ_1, \quad (3-51)$$

である。また  $h_j^*$  は、[2-2] モデルでは常に  $h_j^* = 0$  であるが、[3-4] モデルでは

$$h_{1i}^* = -\frac{S^2 J_1}{2}, \quad h_{11}^* = -\frac{S^2 J_1}{2}, \quad h_{21}^* = \frac{S^2 J_1}{2}, \quad h_{A1}^* = \frac{S^2 J_1}{2}, \quad (3-52)$$

である。

MP 点近傍における  $\langle S_j \rangle$  及び  $\langle S_j^2 \rangle$  は (3-7) 式より

$$\langle S_j \rangle \approx S - \delta_j, \quad (3-53)$$

$$\langle S_j^2 \rangle \approx S^2 - (2S - 1) \delta_j, \quad (3-54)$$

と表せる。ここで  $\delta_j$  は磁化の減少を表し、

$$\delta_j \approx \exp \left[ -\beta \left\{ h_j + (2S - 1) h_j^* \right\} \right], \quad (3-55)$$

で与えられる。この  $\delta_j$  を図 3-16 の 4 種類のスピについて求め、それらの大小関係を調べる。[2-2] モデルでは (3-55) 式へ (3-51) 式及び  $h_j^* = 0$  を代入し、 $\beta \rightarrow \infty$  を考慮すると、

$$\delta_2 \gg \delta_F \approx \delta_A \gg \delta_1, \quad (3-56)$$

の関係があることがわかる。したがって、[2-2] モデルでは (3-55) 式から得られる

$$\delta_2 \approx \exp \left[ -4S\beta J_1 \right], \quad (3-57)$$

以外は無視して良い。一方、[3-4] モデルでは (3-55) 式へ (3-51) 式及び (3-52) 式を代入し、 $\beta \rightarrow \infty$  を考慮すると、

$$\delta_F \approx \delta_2 \gg \delta_A \gg \delta_1, \quad (3-58)$$

の関係があることがわかる。したがって [3-4] モデルにおいては、 $\delta_2$  とともに  $\delta_F$  も無視できない。これは 3-サイト 4-スピン相互作用のもたらす効果と考えられる。このとき、 $\delta_2$  及び  $\delta_F$  はそれぞれ

$$\delta_F \approx \exp\left[-\frac{8S+1}{2}\beta J_1\right], \quad (3-59)$$

$$\delta_2 \approx \exp\left[-\frac{10S-1}{2}\beta J_1\right], \quad (3-60)$$

と書ける。

1 スピンあたりの自由エネルギーは (3-8a) 式によって与えられる。この式は (3-53) 式及び (3-54) 式を用いて MP 点近傍で

$$F \approx -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2}(S + \delta_j) h_j + (2S-1)\delta_j h_j^* + T\delta_j \right], \quad (3-61)$$

のように近似できる。同様に、1 スピンあたりのエントロピーは (3-9) 式により

$$S \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta_j \left[ 1 + \beta \left\{ h_j + (2S-1)h_j^* \right\} \right], \quad (3-62)$$

のように近似できる。この (3-61) 式により MP 点近傍における 3 相の自由エネルギーを比較するためには、各相ごとの  $h_j$  及び  $h_j^*$  を求める必要がある。

$\Delta$  を微量とすると、[2-2] モデルの MP 点近傍における競合の強さは  $\kappa_2 = -0.5 - \Delta$  と表せる。[2-2] モデルでは磁化の減少  $\delta_2$  だけを考慮すれば良いので、MP 点近傍における各相の  $h_j$  は (3-5) 式及び (3-53) 式より

$$F \text{ 相 ; } h_F \approx (5S - 2S\Delta)J_1, \quad (3-63)$$

$$M \text{ 相 ; } h_1 \approx (7S - 3\delta_2 + 2S\Delta)J_1, \quad (3-64)$$

$$h_2 \approx \left(4S - \frac{5}{2}\delta_2\right)J_1, \quad (3-65)$$

$$A \text{ 相 ; } h_A \approx (5S + 2S\Delta)J_1, \quad (3-66)$$

と書ける。ここで 2 次の微量は無視した。

[3-4] モデルの MP 点近傍における競合の強さも同様に  $\kappa_3 = -0.5 - \Delta$  と表す。[3-4] モデルでは  $\delta_2$  とともに  $\delta_F$  も考慮しなければならないので、MP 点近傍における各相の  $h_j$  及び  $h_j^*$  は (3-5) 式、(3-6) 式、(3-53) 式及び (3-54) 式より

$$F \text{ 相 ; } h_F \approx \left[ 5S - \left(3 + \frac{1}{S}\right)\delta_F - 2S\Delta \right] J_1, \quad (3-67)$$

$$h_F^* \approx \left[ -\frac{1}{2} + \frac{\delta_F}{S} - \Delta \right] J_1, \quad (3-68)$$

$$M \text{ 相 ; } h_1 \approx \left[ 7S - \left(5 - \frac{1}{S}\right)\delta_2 + 2S\Delta \right] J_1, \quad (3-69)$$

$$h_1^* \approx \left[ -\frac{1}{2} + \frac{\delta_2}{S} - \Delta \right] J_1, \quad (3-70)$$

$$h_2 \approx \left[ 4S - \left( \frac{7}{2} - \frac{1}{2S} \right) \delta_2 \right] J_1, \quad (3-71)$$

$$h_2^* \approx \left[ \frac{1}{2} - \frac{\delta_2}{2S} - \Delta \right] J_1, \quad (3-72)$$

$$\text{A 相 ; } h_A \approx (5S + 2S\Delta) J_1, \quad (3-73)$$

$$h_A^* \approx \left( \frac{1}{2} + \Delta \right) J_1, \quad (3-74)$$

と書ける.

[2-2] 及び [3-4] モデルについて求めた各相の  $h_j$  及び  $h_j^*$  を (3-61) 式へ代入すれば、MP 点近傍における各相の自由エネルギー

[2-2] モデル

$$F_F \approx \left( -\frac{5}{2} + \Delta \right) S^2 J_1, \quad (3-75)$$

$$F_M \approx \left( -\frac{5}{2} - \frac{\Delta}{3} \right) S^2 J_1 - \frac{2}{3} T \delta_2, \quad (3-76)$$

$$F_A \approx \left( -\frac{5}{2} - \Delta \right) S^2 J_1, \quad (3-77)$$

[3-4] モデル

$$F_F \approx \left( -\frac{5}{2} + \Delta \right) S^2 J_1 - T \delta_F, \quad (3-78)$$

$$F_M \approx \left( -\frac{5}{2} - \frac{\Delta}{3} \right) S^2 J_1 - \frac{2}{3} T \delta_2, \quad (3-79)$$

$$F_A \approx \left( -\frac{5}{2} - \Delta \right) S^2 J_1, \quad (3-80)$$

が得られる.

(3-75) 式 ~ (3-77) 式を比較することにより [2-2] モデルの MP 点近傍における安定相及びその相境界が求められるが、(3-57) 式を用いると相境界は

$$\text{F 相 - M 相 ; } -\Delta \approx \frac{T}{2S^2 J_1} \exp\left( -\frac{4SJ_1}{T} \right), \quad (3-81)$$

$$\text{A 相 - M 相 ; } \Delta \approx \frac{T}{S^2 J_1} \exp\left( -\frac{4SJ_1}{T} \right), \quad (3-82)$$

で与えられる. 結果を図 3-17(a) に示す. MP 点で縮退していた  $q = 1/6$  の M 相が有限温度へ湧き出していることがわかる.

同様にして、(3-78) 式 ~ (3-80) 式より [3-4] モデルの MP 点近傍における安定相及びその相境界が求められる. (3-59) 式及び (3-60) 式を用いると、 $S = 1$  の場合には

$$\text{F相-M相}; \Delta \approx \frac{T}{S^2 J_1} \left[ \frac{3}{4} \exp\left\{ -\frac{(8S+1)J_1}{2T} \right\} - \frac{1}{2} \exp\left\{ -\frac{(10S-1)J_1}{2T} \right\} \right], \quad (3-83)$$

$$\text{A相-M相}; \Delta \approx \frac{T}{S^2 J_1} \exp\left\{ -\frac{(10S-1)J_1}{2T} \right\}, \quad (3-84)$$

の2本の相境界が得られるが、 $S > 1$ の場合には、これらに加えて

$$\text{F相-A相}; \Delta \approx \frac{T}{2S^2 J_1} \exp\left\{ -\frac{(8S+1)J_1}{2T} \right\}, \quad (3-85)$$

も出現する。[3-4]モデルの相境界が図3-17(b)に示されている。 $S > 1$  [3-4]モデルでは、MP点で縮退していた $q = 1/6$ のM相が有限温度の分岐点から出現し、MP点からの湧き出しは起こらない。このことから $S > 1$  [3-4]モデルにおいては、MP点近傍で「悪魔の花」が部分的に崩壊していると考えられる。

図3-17(b)より、MP点近傍のF相-M相の境界線（実線）及びF相-A相の境界線（一点鎖線）が $\kappa_3$ の小さい側に現れていることがわかる。これは[2-2]モデルでは無視できたが、[3-4]モデルでは無視できないF相の磁化の減少 $\delta_F$ の影響である。

[2-2]モデルでは $\delta_2$ によるエントロピー効果がM相を安定化させると考えられる。しかしながら、[3-4]モデルでは $\delta_F \geq \delta_2$ であり、さらにF相では全てのスピンの $\delta_F$ だけ減少するのに対し、M相では $\delta_2$ だけ減少するスピンは全体の $2/3$ でしかないため、 $\delta_F$ によるエントロピー効果が強く影響しF相を安定化する。また(3-59)式及び(3-60)式より明らかなように、スピン量子数が大きいほど $\delta_2$ に比べて $\delta_F$ が大きくなる。したがってスピン量子数が大きいほどF相-M相及びF相-A相の転移温度が低温側に移動すると考えられる。

$\delta_F \geq \delta_2$ となるのは、[3-4]モデルにおいて現れる $h_j^*$ の効果である。分子場近似のハミルトニアン(3-4)式より、 $h_j^*$ は $S_j^2$ にかかる有効場と見なすことができる。F相では $h_j^* < 0$ であるから、 $S_F^2$ が小さいほど、すなわち $S_F = 0$ の状態のスピンが多いほど安定化する。このとき $\langle S_F \rangle$ は小さくなるから $\delta_F$ は大きくなり無視できなくなる。つまり3-サイト4-スピン相互作用は1イオン異方性項 $D S_j^2$  ( $D > 0$ )と同様の効果を持ち、これによるF相のエントロピーの増加が、リエントラント転移を引き起こしていると考えられる。この3-サイト4-スピン相互作用の持つ1イオン異方性項に類似した性質については、Aksamit and Westwanski<sup>7)</sup>によっても指摘されている。

図3-17(b)からわかるようにスピン量子数が大きくなるにつれてF相が低温から安

定化し、広い領域を占めるようになる。これは秩序-無秩序転移温度  $T_c (T_m)$  に関する議論において、3-サイト4-スピン相互作用がF相を安定化させる効果をもち、その効果がスピン量子数が大きいほど顕著になることを示したが、同様の効果がMP点近傍の低温領域においても現れているためと考えられる。この結果、リエントラント転移も  $\kappa_3$  のより広い領域で起こるようになる。

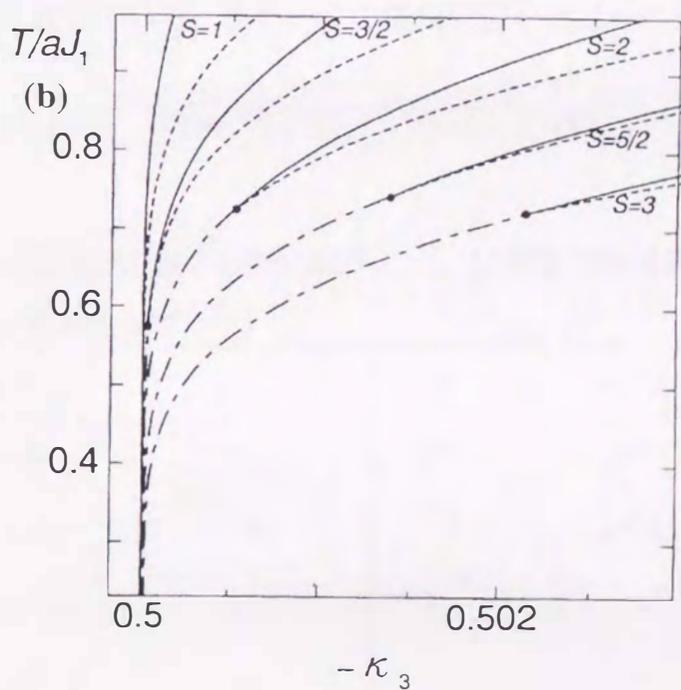
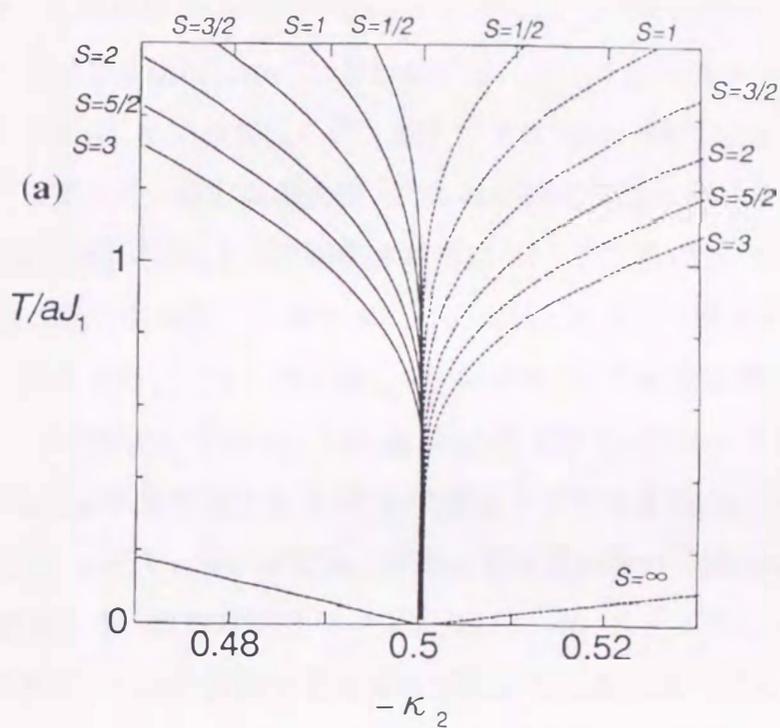


図3-17 マルチフェイズ点近傍における相境界のスピンの依存性. 実線はF相とM相との, 破線はM相とA相との, 一点鎖線はF相とA相との相境界をそれぞれ表す. 黒点はM相の出現する分岐点を表す. (a) [2-2]モデル, (b) [3-4]モデル.

4.2 数値的方法

4.1 では F 相, A 相及び M 相のなかの  $q = 1/6$  相の 3 つの相に着目し, MP 点近傍におけるこれらの相境界を議論した. しかしながら, 図 3-7 及び図 3-10 からわかるように, MP 点で縮退している相はこの 3 相だけではない. 例えば  $S=1/2$  [2-2] モデルでは MP 点で縮退している変調構造相  $\langle 2^k 3 \rangle$  は有限の温度に向かって湧き出すことが低温展開<sup>5)</sup>や分子場近似<sup>6)</sup>によって指摘されている. ここで  $\langle 2^k 3 \rangle$  は Fisher and Selke の表示法である (図 1-9 参照). 表 3-3 にこの  $\langle 2^k 3 \rangle$  のスピン配列と波数  $q$  との対応関係を示す. これを見ると  $\langle 2^k 3 \rangle$  は波数  $q = (k+1)/(4k+6)$  の変調構造である.

ここでは,  $S > 1$  の例として  $S=2$  [2-2] 及び [3-4] モデルに対し, F 相, A 相及び  $\langle 2^k 3 \rangle$  で表される変調構造相のうち周期が 17 層以下の全ての相 ( $q = 1/6, 1/5, 3/14, 2/9, 3/13, 4/17$ ) を考慮にいて, MP 点近傍の詳細な磁気相図を分子場近似に基づく数値計算によって議論する. 超越方程式 (3-45) 式及び (3-46) 式をイテレーション法により自己無撞着に解き, (3-8a) 式より安定相を決定することにより得られた MP 点近傍の磁気相図を図 3-18(a), (b) に示す. 図中の括弧の中の数字は各層の湧き出し点の座標  $(-\kappa_{23}, T/aJ_1)$  を表している. また, この磁気相図を模式的に描いたものが図 3-19 (a), (b) である.

表 3-3 スピン配列と波数  $q$  の対応関係. ( ) は本節の数値計算で取り上げなかったスピン配列を示す.

| $k$ | $\langle 2^k 3 \rangle$ | $q$    | $k$      | $\langle 2^k 3 \rangle$ | $q$   |
|-----|-------------------------|--------|----------|-------------------------|-------|
| 0   | $\langle 3 \rangle$     | 1/6    | ( 6      | $\langle 2^6 3 \rangle$ | 7/30) |
| 1   | $\langle 23 \rangle$    | 1/5    | 7        | $\langle 2^7 3 \rangle$ | 4/17  |
| 2   | $\langle 2^2 3 \rangle$ | 3/14   | •        | •                       | •     |
| 3   | $\langle 2^3 3 \rangle$ | 2/9    | •        | •                       | •     |
| ( 4 | $\langle 2^4 3 \rangle$ | 5/22 ) | •        | •                       | •     |
| 5   | $\langle 2^5 3 \rangle$ | 3/13   | $\infty$ | $\langle 2 \rangle$     | 1/4   |

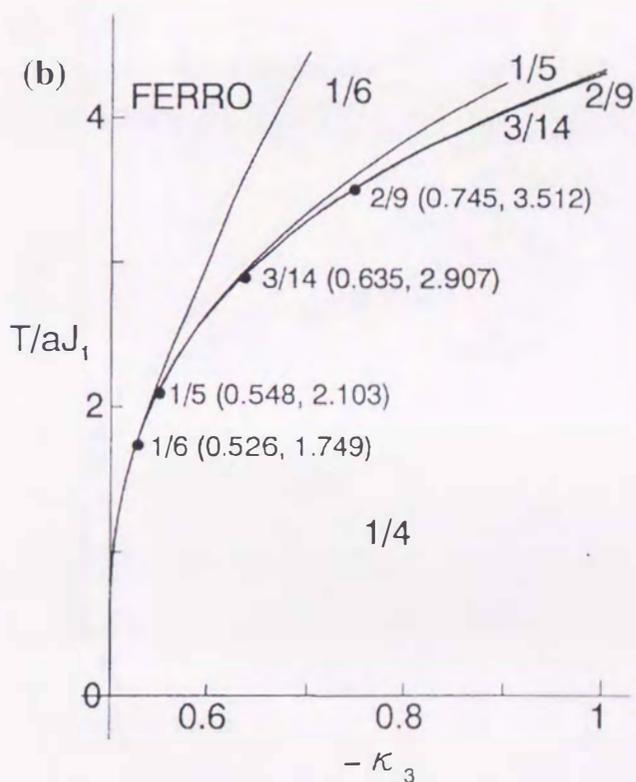
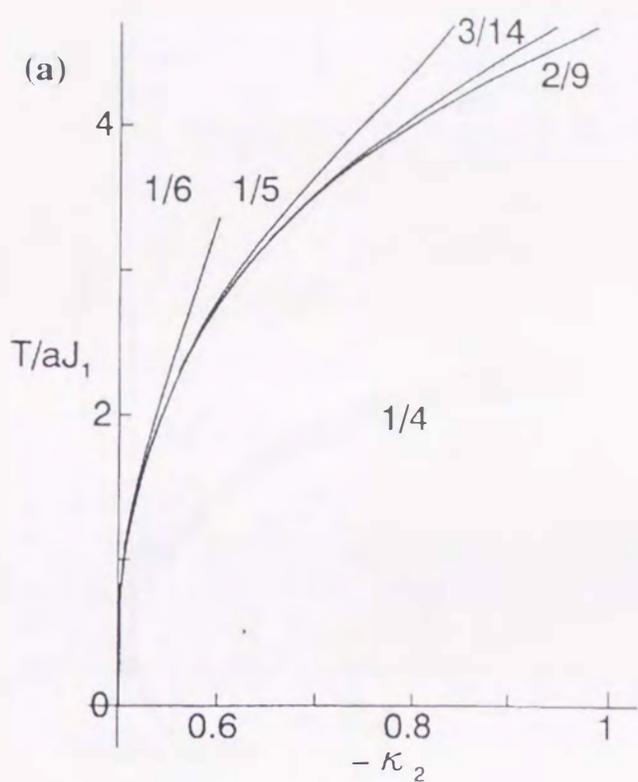


図 3-18 数値的方法によるMP点近傍の磁気相図.  $S=2$  (a) [2-2] 及び (b) [3-4] モデル.

括弧の中の数字は各層の湧き出し点の座標  $(-\kappa_{2(3)}, T/aJ_1)$  を表している.

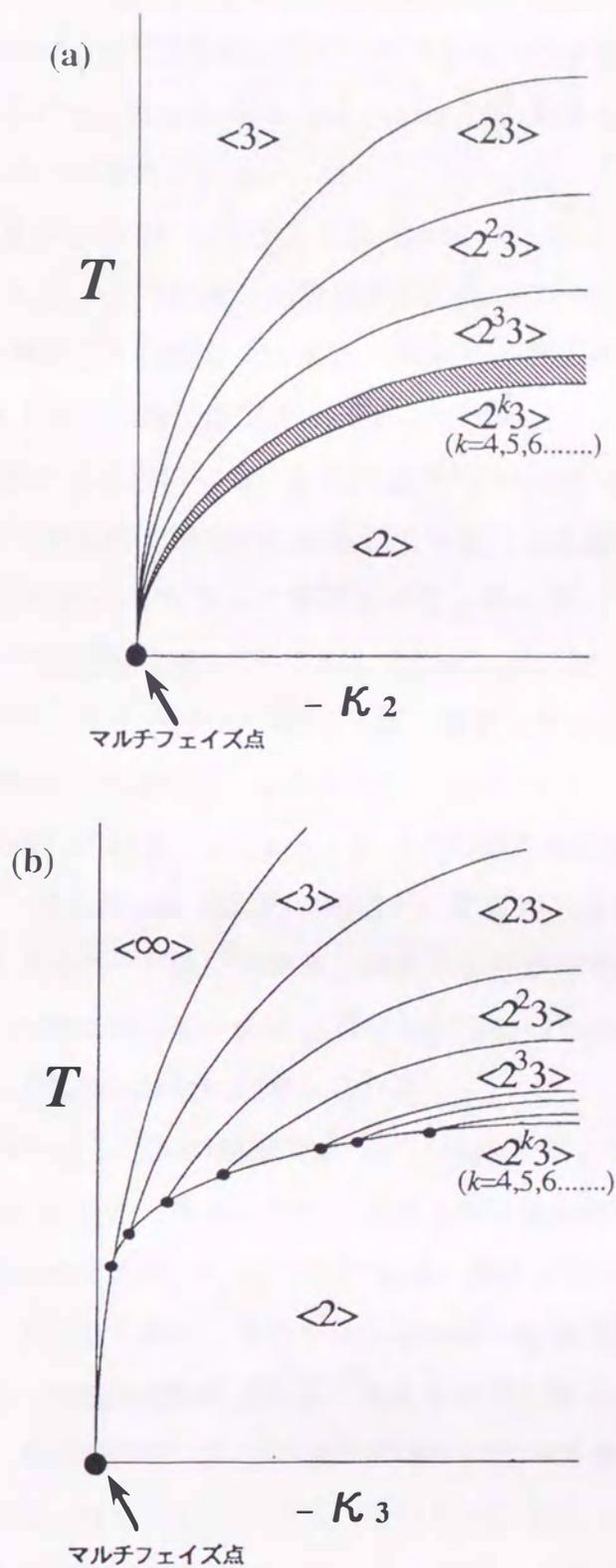


図3-19 MP点近傍における磁気相図の模式図.  $S=2$  (a) [2-2] 及び (b) [3-4] モデル.

図3-18または図3-19の(a)と(b)を比較すると、(a)では全ての $\langle 2^k 3 \rangle$ 相がMP点より湧き出しているが、(b)では有限温度の分岐点から出現することがわかる。すなわち、 $S = 1/2$  [2-2]モデルに対する Selke and Duxbury<sup>11)</sup>の結果とは異なる新しい現象が $S = 2$  [3-4]モデルにおいて現れている。

$S = 1/2, 1, 2$  [2-2]及び $S = 1$  [3-4]モデルでは $\langle 2 \rangle$ 相 ( $q = 1/4$ )と $\langle 3 \rangle$ 相 ( $q = 1/6$ )との間に $\langle 2^k 3 \rangle$  ( $k = 1, 2, \dots$ )で表現される無限個の相が存在する。一方 $S = 2$  [3-4]モデルにおいてはMP点のごく近傍で $\langle 2 \rangle$ 相と $\langle 3 \rangle$ 相との間に他の $\langle 2^k 3 \rangle$ 相を介さない直接転移がある。またさらに相互作用比 $\kappa_3$ を小さくすると、 $\langle 2 \rangle$ 相から直接 $\langle 23 \rangle$ 相、 $\langle 2^2 3 \rangle$ 相等へと相転移するようになる。これは通常のANNNIモデルに特徴的であった「悪魔の花」がMP点近傍で部分的に崩壊していることを意味する。

上述の $S = 2$  [2-2]及び[3-4]モデルの振舞を考察するために、 $\langle 2^k 3 \rangle$  ( $k = 1, 2, \dots$ )相の自由エネルギーの温度変化を $\kappa_3 = -0.526$ で数値計算した。その結果を図3-20(a), (b)に模式的に示す。[2-2]モデルにおいては、温度上昇とともに $\langle 2 \rangle$ 相 ( $k = \infty$ )から $\langle 3 \rangle$ 相 ( $k = 0$ )へ転移する途中に、全ての $\langle 2^k 3 \rangle$ 相が $k = \infty, \dots, 3, 2, 1$ の順にわずかな温度幅をもって出現している。 $\kappa_2(\kappa_3) < -0.5$ での基底状態は $\langle 2 \rangle$ 相であるから、 $\langle 2^k 3 \rangle$ 相の中でスピン構造が $\langle 2 \rangle$ 相に近い相ほど、すなわち $k$ が大きい相ほど有限温度においても内部エネルギーが低いと考えられる。したがって[2-2]モデルでは温度上昇にともなって、内部エネルギーの低い順に相が出現しており、相の出現順序にエントロピーの効果は影響していないと考えられる。

一方[3-4]モデルの $\kappa_3 \sim -0.5$ の領域では、 $\langle 2 \rangle$ 相から $\langle 3 \rangle$ 相への直接転移が生じるが、これは図3-20(b)から分かるように、温度上昇にともなう $\langle 3 \rangle$ 相の自由エネルギーの急激な低下のためである。 $\kappa_3 < -0.5$ では $\langle 3 \rangle$ 相は $\langle 2^k 3 \rangle$ 相の中で最も高い内部エネルギーを持つことを考えると、この自由エネルギーの急激な低下は、ひとつには $\langle 3 \rangle$ 相のエントロピーの増大のためであると考えられる。事実4-1で見たように温度上昇にともない $\langle 3 \rangle$ 相の磁化は $\langle 2 \rangle$ 相の磁化の減少に比べて急激に減少し、その結果 $\langle 3 \rangle$ 相のエントロピーは急激に増大する。さらに $\langle 2 \rangle$ 相と $\langle 3 \rangle$ 相との間の内部エネルギーの差が、[3-4]モデルでは縮まっていることも $\langle 3 \rangle$ 相の自由エネルギーを

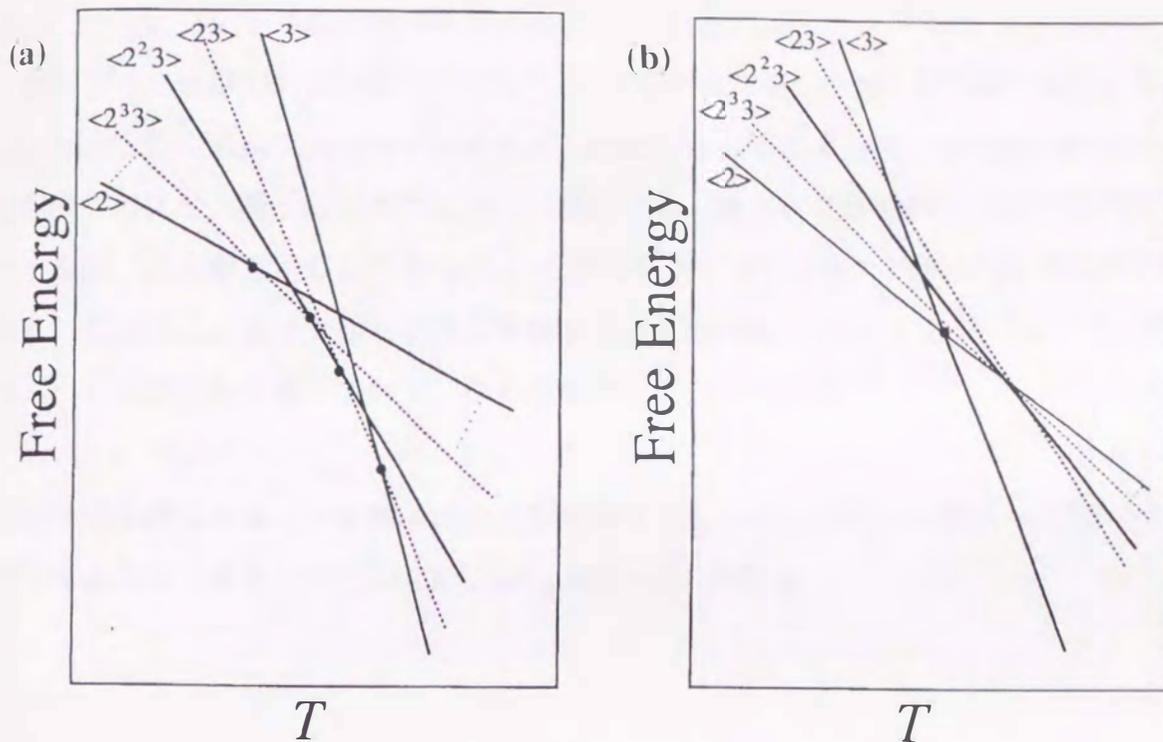


図3-20 自由エネルギー-温度変化の模式図.  $S = 2$  (a) [2-2] 及び (b) [3-4] モデル.

低下させる要因となっている. 内部エネルギーのうち次隣接間相互作用からの寄与は, [2-2] モデルでは  $-\kappa_2 \langle S_j \rangle \langle S_{j+2} \rangle$  であるが, [3-4] モデルでは  $-\kappa_3 \langle S_j \rangle \langle S_{j+1}^2 \rangle \langle S_{j+2} \rangle / S^2$  である. 同じ  $\kappa_2$  ( $\kappa_3$ ) で比べると, 後者は前者に比べて  $\langle S_{j+1}^2 \rangle / S^2$  だけ寄与が緩められていることになる. この寄与は,  $\langle 2 \rangle$  相では内部エネルギーを上げる方向に働き,  $\langle 3 \rangle$  相では内部エネルギーを下げる方向に働く. しかもその効果はスピン量子数が大きいほど顕著になる. この結果, [3-4] モデルでは  $\langle 2 \rangle$  相と  $\langle 3 \rangle$  相との間の内部エネルギーの差が縮まる. したがって, エントロピーの増大と内部エネルギーの差の縮小により  $\langle 3 \rangle$  相の自由エネルギーは急激に低下し,  $\langle 2 \rangle$  相から  $\langle 3 \rangle$  相への直接転移が生じる.

$\kappa_3$  が小さくなるにつれ,  $\langle 2 \rangle$  相から直接転移する  $\langle 2^k 3 \rangle$  相は  $\langle 23 \rangle$ ,  $\langle 2^2 3 \rangle$ ,  $\langle 2^3 3 \rangle$ , ... 相に変わるが, その相転移も上述と同様の機構を持つと考えられる.

5. マルチフェイズ点近傍の磁気相図 — [2-4] モデル

本節では、任意のスピン量子数をもつ [2-4] モデルに対し、MP 点近傍で縮退している代表的な相の自由エネルギーを解析的に計算することによって、MP 点近傍における相境界のスピン量子数依存性について議論する。基本的には前節と同様の取り扱いをするが、第2章で示したように [2-4] モデルにおいては  $S > 1$  では MP 点が複数存在する。そこでここでは F 相とそれに隣接する  $q = 1/4$  の  $(S S S-1 S-1)$  相（以下  $R_1$  相と呼ぶ）の代表的な 2 相についてこれらが縮退している MP 点

$$(\kappa_4, T) = \left( -\frac{12S-5}{4(2S-1)}, 0 \right), \quad (3-86)$$

の近傍で自由エネルギーを解析的に近似計算する。これら 2 相には図 3-21 に示されているような 3 種類のスピン  $\langle S_i \rangle$ ,  $\langle S_1 \rangle$  及び  $\langle S_2 \rangle$  がある。

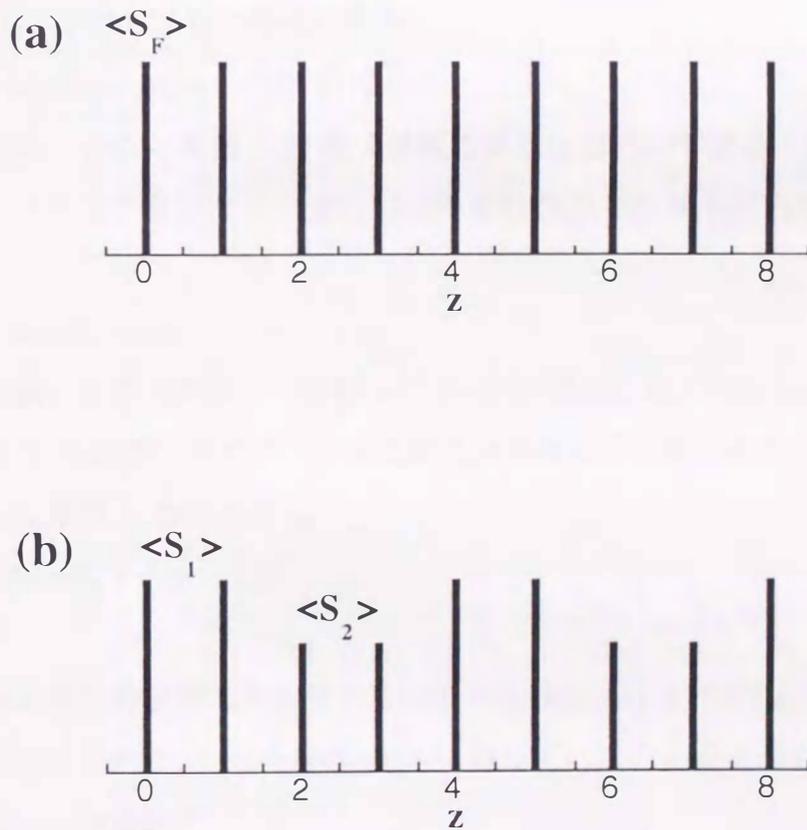


図 3-21 (a) F 相及び (b)  $R_1$  相のスピン配列.

MP点における  $h_j$  は(3-5)式より  $J_1$  を単位として、

$$h_{1j} = 6SJ_1, \quad h_1 = (6S-1)J_1, \quad h_2 = (6S-5)J_1, \quad (3-87)$$

である。また  $h_j^*$  は(3-6)式より

$$h_{1j}^* = 2\kappa_4 J_1, \quad h_1^* = 2\kappa_4 J_1 \frac{(S-1)^2}{S^2}, \quad h_2^* = 2\kappa_4 J_1, \quad (3-88)$$

である。

MP点近傍における  $\langle S_j^r \rangle$  及び  $\langle S_j^r \rangle$  ( $r=1, 2$ ) は(3-7)式より

$$\langle S_j \rangle \approx S - \delta_j, \quad (3-89)$$

$$\langle S_j^2 \rangle \approx S^2 - (2S-1)\delta_j, \quad (3-90)$$

と表せる。ここで  $\delta_j$  は磁化の減少を表し、

$$\delta_j \approx \exp \left[ -\beta \left\{ h_j + (2S-1)h_j^* \right\} \right], \quad (3-91)$$

で与えられる。一方、MP点近傍における  $\langle S_2^r \rangle$  ( $r=1, 2$ ) は(3-7)式より

$$\langle S_2 \rangle \approx (S-1) + \delta_2, \quad (3-92)$$

$$\langle S_2^2 \rangle \approx (S-1)^2 + (2S-1)\delta_2, \quad (3-93)$$

と表せる。ここで  $\delta_2$  は磁化の増加を表し、

$$\delta_2 \approx \exp \left[ \beta \left\{ h_2 + (2S-1)h_2^* \right\} \right], \quad (3-94)$$

で与えられる。この  $\delta_j$  を図3-21の3種類のスピンについて求め、それらの大小関係を調べる。(3-91)式及び(3-94)式へ(3-87)式及び(3-88)式を代入し、 $\beta \rightarrow \infty$  を考慮すると、

$$\delta_F = \delta_2 \gg \delta_1, \quad (3-95)$$

の関係があることがわかる。したがって[2-4]モデルにおいても[3-4]モデルと同様に、 $\delta_2$ とともに  $\delta_F$  も無視できない。これは双2次交換相互作用のもたらす効果である。

このとき、 $\delta_2$  及び  $\delta_F$  はそれぞれ

$$\delta_F = \delta_2 \approx \exp \left[ -\frac{5}{2}\beta J_1 \right], \quad (3-96)$$

と書ける。

1スピンあたりの自由エネルギー及びエントロピーはそれぞれ(3-8b)式及び(3-9)式によって与えられる。 $\langle S_j^r \rangle$  及び  $\langle S_j^r \rangle$  に対して、これらの式は(3-89)式及び(3-90)式を用いてMP点近傍で

$$F \approx -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2}(S + \delta_j)h_j + \frac{1}{2} \left\{ S^2 + (2S-1)\delta_j \right\} h_j^* + T\delta_j \right], \quad (3-97)$$

及び

$$S \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta_j \left[ 1 + \beta \left\{ h_j + (2S-1)h_j^* \right\} \right], \quad (3-98)$$

のように近似できる。一方、 $\langle S_2 \rangle$  に対しては、これらの式は (3-92) 式及び (3-93) 式を用いて MP 点近傍で

$$F \approx -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2}(S-1-\delta_2)h_2 + \frac{1}{2} \left\{ (S-1)^2 - (2S-1)\delta_2 \right\} h_2^* + T\delta_2 \right], \quad (3-99)$$

及び

$$S \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta_2 \left[ 1 - \beta \left\{ h_2 + (2S-1)h_2^* \right\} \right], \quad (3-100)$$

のように近似できる。これらの (3-97) 式及び (3-99) 式を用いて MP 点近傍における 2 相の自由エネルギーを比較するためには、各相ごとの  $h_j$  及び  $h_j^*$  を求める必要がある。

$\Delta$  を微少量とすると、[2-4] モデルの MP 点近傍における競合の強さは

$$\begin{aligned} \kappa_4 &= -\frac{12S-5}{4(2S-1)} - \Delta, \\ &= \kappa_c - \Delta, \end{aligned} \quad (3-101)$$

と表せる。[2-4] モデルでは  $\delta_2$  とともに  $\delta_F$  も考慮しなければならないので、MP 点近傍における各相の  $h_j$  及び  $h_j^*$  は (3-87) ~ (3-90), (3-92) 及び (3-93) 式より

$$F \text{ 相}; h_F \approx 6(S-\delta_F)J_1, \quad (3-102)$$

$$h_F^* \approx 2(\kappa_c - \Delta) \left( 1 - \frac{2S-1}{S^2} \delta_F \right) J_1, \quad (3-103)$$

$$R_1 \text{ 相}; h_1 \approx (6S-1+\delta_2)J_1, \quad (3-104)$$

$$h_1^* \approx 2(\kappa_c - \Delta) \left[ (S-1)^2 + (2S-1)\delta_2 \right] \frac{J_1}{S^2}, \quad (3-105)$$

$$h_2 \approx (6S-5+\delta_2)J_1, \quad (3-106)$$

$$h_2^* \approx 2(\kappa_c - \Delta)J_1, \quad (3-107)$$

と書ける。ここで 2 次の微少量は無視した。

上で求めた各相の  $h_j$  及び  $h_j^*$  を (3-97) 式及び (3-99) 式へ代入すれば、MP 点近傍における各相の自由エネルギー

$$F_F \approx -\left( 3 + \kappa_c - \Delta \right) S^2 J_1 - T\delta_F, \quad (3-108)$$

$$F_{R_1} \approx -\frac{1}{4} \left[ 12S^2 - 12S + 5 + 4(\kappa_c - \Delta)(S-1)^2 \right] J_1 - \frac{1}{2} T\delta_2, \quad (3-109)$$

が得られる。

(3-108) 式及び (3-109) 式を比較することにより MP 点近傍における相境界が求められる。 (3-96) 式及び (3-101) 式を用いると相境界は

$$\text{F相} - \text{R}_1\text{相}; \Delta \approx \frac{T}{2(2S-1)J_1} \exp\left(-\frac{5J_1}{2T}\right), \quad (3-110)$$

で与えられ、図3-22に示されている。

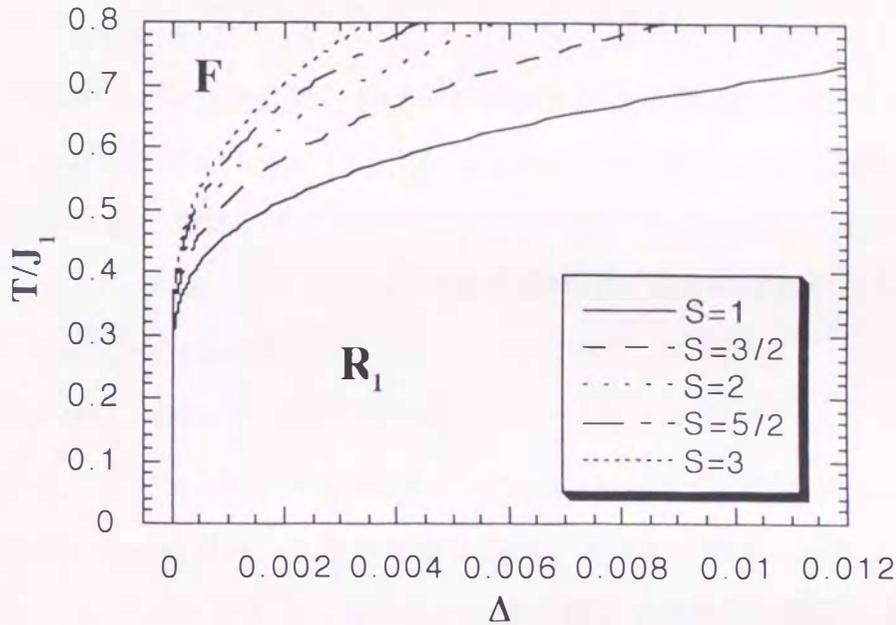


図3-22 [2-4]モデルのマルチフェイズ点近傍の相境界。

[3-4]モデルと同様に高温領域でのF相の安定化は、 $\delta_F = \delta_2$ でありさらにF相では全てのスピンの $\delta_F$ だけ減少するのに対し、 $R_1$ 相では $\delta_2$ だけ増加するスピンは全体の1/2でしかないため、 $\delta_F$ によるエントロピー効果が強く影響するためと考えられる。これは[2-4]モデルにおいて現れる $h_j^*$ の効果である。分子場近似のハミルトニアン(3-4)式より、 $h_j^*$ は $S_j^2$ にかかる有効場と見なすことができる。F相では $h_j^* < 0$ であるから、 $S_F^2$ が小さいほど、すなわち $S_F = 0$ の状態のスピンが多いほど安定化する。このとき $\langle S_F \rangle$ は小さくなるから $\delta_F$ は大きくなり無視できなくなる。つまり分子場近似の範囲内において、3-サイト4-スピン相互作用と同様に双2次交換相互作用は1イオン異方性項 $DS_j^2$  ( $D > 0$ )と同じ効果を持ち、これによるF相のエントロピーの増加が、高温領域におけるF相の安定化をもたらすと考えられる。

図3-22ではスピン量子数の増加とともに相境界が立ち上がりF相の張り出しが縮

小する傾向が見られる。図 3-17 の [3-4] モデルのマルチフェイズ点近傍の磁気相図との比較から、相境界のスピン量子数依存性が [2-4] モデルでは逆になっている。これは、[3-4] モデルではスピン量子数の増加にともない状態としての F 相及び A 相間の差が拡大していくが、[2-4] モデルではスピン量子数の増加にともない構造的に  $R_1$  相は F 相へ近づく、すなわち状態としての F 相及び  $R_1$  相間の差が縮小するためと考えられる。

ここで、マルチフェイズ点近傍における解析的計算より得られた結果に基づき図 3-14 の  $S=1$  [2-4] モデルの  $\kappa_1 = -1.5$  及び  $-2.333$  の  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  の振舞について検討する。これらの  $\kappa_1$  の値はいずれも MP 点近傍のパラメータに対応しているが、F 相側に属する  $\kappa_1 = -1.5$  では、 $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は低温領域で温度の増加とともに急激な減少を示す。これは (3-91) 式より

$$\delta_F \approx \exp \left[ -\beta J_1 \left\{ \frac{5}{2} - 2(2S-1)\Delta \right\} \right], \quad (3-111)$$

であることから、低温領域での F 相側 ( $\Delta < 0$ ) の  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  の減少は MP 点に近いほど大きくなり、その結果として急激な減少を示すと考えられる。一方、“↑↑○○”相側に属する  $\kappa_1 = -2.333$  では  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は低温領域で温度の増加とともにそれぞれの飽和値から増加している。この振舞は

$$\delta_2 \gg \delta_1, \quad (3-112)$$

であることから、低温領域では  $\langle S_1 \rangle$  及び  $\langle S_1^2 \rangle$  は 1 からほとんど減少せず、 $\langle S_2 \rangle$  及び  $\langle S_2^2 \rangle$  が  $\delta_2$  及び  $(2S-1)\delta_2$  だけ増加するため、系全体としての  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  は  $\delta_2/2$  及び  $(2S-1)\delta_2/2$  だけ増加することによる。

## 6. 結論

3種類の3次元  $S \geq 1$  ANNNI モデルの有限温度における振舞及び磁気相図を分子場近似に基づいて調べた。競合方向の各層の(多重極)磁気モーメントに関する多元の超越方程式を数値的に解き、自由エネルギーを極小にする解を求めることによって各モデルの磁気相図を決定し、さらに有限温度で出現し得る全ての相が縮退しているマルチフェイズ点近傍の詳細な計算を行った。

[2-2] モデルにおいては、 $S = 1/2$  ANNNI ([2-2]) モデルで得られている「悪魔の花」と呼ばれる相図と非常に良く似た磁気相図が得られ、その振舞も定性的に一致することを明らかにした。この結果は、基底状態を含めて3次元 [2-2] モデルの振舞はスピン量子数に依存しないことを示している。

[3-4] モデルにおいては、強磁性相が逆位相構造相側へ張り出し、その張り出しはスピン量子数の増加にともない広くなることを見出した。この強磁性相の張り出しの結果、MP点近傍において温度の上昇とともに、A相 → M相 → F相 → M相 → P相というリエントラント転移が出現することを明らかにした。3-サイト4-スピン相互作用に含まれる  $S^2_j$  の部分が1イオン異方性項のような働きをするためF相の磁化が減少し、それにとまなうエントロピー効果でF相が安定化し、リエントラント転移が出現することをMP点近傍における自由エネルギーの解析的並びに数値的計算で示した。またこの議論より、 $S > 1$  [3-4] モデルにおいては、 $\langle 2^k 3 \rangle$  ( $k=1, 2, 3, \dots$ ) 相を経ない  $\langle 2 \rangle$  相 → F相,  $\langle 2 \rangle$  相 →  $\langle 3 \rangle$  相等の相転移が起こり「悪魔の花」が部分的に崩壊していることを示した。

[2-4] モデルにおいては、得られた磁気相図は [2-2] 及び [3-4] モデルの「悪魔の花」的磁気相図とは異なり、出現する変調構造相も強磁性的なFM相であり、長周期構造であることを明らかにした。また  $\langle S \rangle$  及び  $\langle S^2 \rangle$  の温度依存性は、相互作用比によってその振舞は大きく異なっていることを示した。そして双2次交換相互作用のみを持つ1次元 Ising モデルとの比較から、[2-4] モデルのこのような温度依存性は高温領域及びP相における双2次交換相互作用の性質を強く反映していることがわかった。

MP点近傍におけるF相及び  $R_1$  相の自由エネルギーの解析的計算より、F相の  $R_1$  相側への張り出しが [3-4] モデル同様F相の磁化の減少にとまなうエントロピー効果によること、またスピン量子数の増加とともにその相境界の立ち上がりが速くなること

が明らかになった。

分子場近似のハミルトニアン(3-4)式に現れる  $h_j^*$  は  $S_j^z$  にかかる有効場と見なすことができる。F相では  $h_j^* < 0$  であるから、 $S_j^z = 0$  の状態のスピンの多いほど安定化する。このとき  $\langle S_j^z \rangle$  は小さくなるため  $\delta_j$  は大きくなり無視できなくなる。つまり分子場近似の範囲内において、高次のスピン間相互作用は1イオン異方性項  $D S_j^z$  ( $D > 0$ ) と同じ効果を持ち、これによるF相のエントロピーの増加が、高温領域におけるF相の安定化をもたらす。これは高次のスピン間相互作用を持つ系の特徴と考えられる。しかしながら [3-4] モデルと [2-4] モデルとではそのスピン量子数依存性が完全に逆転しており、F相と相境界で接している相の特徴によってそのスピン量子数依存性が決まることがわかった。

参考文献

- 1) P.Weiss:*J.Phys.Radium*.**4** (1907) 661.
- 2) T.Oguchi:*Progr.Theor.Phys.***13** (1955) 148.
- 3) H.A.Bethe:*Proc.Roy.Soc.***A150** (1935) 522.
- 4) P.Bak and J.von Boehm:*Phys.Rev.***B21** (1980) 5297.
- 5) M.E.Fisher and W.Selke:*Phys.Rev.Lett.***44** (1980) 1502.
- 6) W.Selke and P.M.Duxbury:*Z.Phys.***B57** (1984) 49.
- 7) J.Aksamit and B.Westwanski:*J.Phys.C.***14** (1981) 255.

## 第4章 モンテカルロ法

## 要旨

より近似精度の高いモンテカルロ法を用いて、3次元  $S \geq 1$  ANNNI モデルの有限温度における磁気相図及び熱力学的諸量の温度依存性を調べる。スピン構造の変化に関してはそのフーリエ変換により得られたフーリエ係数の温度依存性より解析する。これらの解析より前章の結果を検証するとともに、分子場近似では議論できない臨界点近傍の系の振舞を明らかにする。

[2-2] モデルの磁気相図は分子場近似の結果と定性的に一致し、秩序-無秩序転移温度は分子場近似の結果と比べて約 24 ~ 30 % 低くなっていること、また競合の強い  $\kappa_2 = -0.5$  近傍で秩序-無秩序転移温度の低下が大きくなっていることを示す。  $S \geq 1$

[2-2] モデルの振舞は通常の  $S = 1/2$  ANNNI モデルと定性的に一致することを明らかにする。

[3-4] モデルの振舞に関しても分子場近似の結果と定性的に一致するが、 $S = 1$  モデルの場合、分子場近似で見られた F 相の張り出しが  $\kappa_3 < -0.505$  の範囲での計算では出現せず、F 相の張り出しすなわちリエントラント転移の出現する領域は存在しないかまたは非常に狭いことを示す。一方  $S = 2$  モデルの計算から F 相の張り出しの存在すなわちリエントラント転移の出現を確認する。しかしながら、その安定領域は分子場近似の結果に比べて非常に狭くなっている。

$S = 1$  [2-4] モデルの磁気相図は分子場近似の結果と定性的に一致する。分子場近似で得られた FM 相-F 相境界に対応すると考えられる領域での物理量の特異な振舞は見られず、FM 相-F 相の明確な相境界を決定できないことを示す。分子場近似の結果を考慮すると、FM 相は非常に狭いと考えられる。また、このモデルの  $-3.05 < \kappa_1 < -1.75$  の領域における  $\langle S^2 \rangle$  等の特異な温度依存性はエントロピー効果により理解できることを示す。

## 1. モンテカルロ法の基礎

モンテカルロ法<sup>1), 2)</sup>とは、大きな自由度をもつ系において、系が取り得る無数の状態からなるべく多数の状態を取り出して、統計平均として意味ある性質を抽出しようというものである。本節では、このモンテカルロ法の原理、乱数の発生法及びANNNIモデルへの適用に関する事柄について述べる。

## 1-1 モンテカルロ法の原理

統計力学的な性質は系のカノニカルな分布での平均で与えられる。例えば、ハミルトニアン  $H$  で記述される系が温度  $T$  ( $\beta = 1/k_B T$ ; 以下では  $k_B = 1$  とおく) の平衡状態にあるとき物理量  $A$  の熱平均は

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr} A e^{-\beta H}}{Z}, \quad (4-1)$$

で与えられる。ここで

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H}, \quad (4-2)$$

は系の分配関数である。Tr は行列の対角和あるいは位相空間における積分を意味するが、物理的に興味のある系では、状態数が非常に多くこの Tr を厳密に実行することは困難または不可能である。このときこの厳密和をランダムサンプリングに置き換えることが考えられる。すなわち

$$\langle A \rangle \rightarrow \frac{\sum_i A(i) e^{-\beta H(i)}}{\sum_i e^{-\beta H(i)}} = \langle A \rangle_{\text{Random}}, \quad (4-3)$$

という置き換えが考えられる。ここで和は一様にランダムに発生させた状態  $i$  に関する和を意味し、単純サンプリング (simple sampling) と呼ばれる。原理的には十分大きなサンプリングをすれば  $\langle A \rangle_{\text{Random}}$  は  $\langle A \rangle$  に収束する。しかしながら、系の状態の存在確率を考えると、存在確率は熱平衡状態の周りに集中しておりハミルトニアン  $H$  が系の大きさ  $N$  に比例しているので、大きな  $N$  に対して存在確率の集中の度合いは  $e^{-\alpha N}$  のオーダーとなる。ここで  $\alpha$  は 1 のオーダーの数である。このことから、単純サンプリングではほとんど全てのサンプルが熱力学的性質に寄与しない状態になってしまい、極めて効率の悪いものとなり、実際には使用不可能と考えられる。

このため熱力学的性質に寄与する状態を効率的にサンプリングする重み付きサンプリングと呼ばれる方法が導入される。つまり、状態を一様に発生させて重み付きで物理量を足し上げるのではなくて、状態を重み付きで発生させて物理量を単純に足し上げる方法をとるのである。これを式で表せば

$$\langle A \rangle \rightarrow \frac{\sum_i P_{\text{eq}}(i) A(i)}{\sum_i P_{\text{eq}}(i)} = \frac{\sum_{\text{MC}} A(i)}{\sum_{\text{MC}} 1} \quad (4-4)$$

ここで、 $\sum_{\text{MC}}$  は各状態  $i$  を系の平衡状態における存在確率  $P_{\text{eq}}(i)$  に従ってサンプリングしたものの和を意味する。この重み付きサンプリング (important sampling) と呼ばれるこの和を実現するためには、各状態  $i$  が確率  $P_{\text{eq}}(i)$  に従って発生する母集団が必要である。モンテカルロ法では、この母集団を1つのマルコフ過程を実行することにより作り出す。

平衡状態における状態  $i$  の存在確率を  $P_{\text{eq}}(i)$ 、状態  $i$  から状態  $j$  への単位時間当たりの遷移確率を  $w_{i \rightarrow j}$  とするとき、次の2つの条件を満たせば (4-4) 式を用いてモンテカルロ法を実行できる (詳細は Appendix E に示す)。

条件1 — モンテカルロ法のエルゴード性

$$\forall i, \forall j: w_{i \rightarrow j} > 0, \quad (4-5)$$

条件2 — 詳細釣り合い (detailed balance) の条件

$$\forall i, \forall j: w_{j \rightarrow i} P_{\text{eq}}(j) - w_{i \rightarrow j} P_{\text{eq}}(i) = 0. \quad (4-6)$$

次に、上の条件を満たす代表的なモンテカルロ法のアルゴリズムを紹介する。

### 1-1-1 メトロポリス法<sup>3)</sup>

現在の状態  $i$  から、ランダムに選択された局所的変化によって、到達可能な状態の中からランダムに選ばれた状態を  $j$  とする。このとき状態  $j$  の方が状態  $i$  よりもエネルギーが低ければ、無条件に配位を更新する。逆に、状態  $j$  の方が状態  $i$  よりもエネルギーが高くなるようであれば、遷移確率を  $e^{-\beta H(j)} / e^{-\beta H(i)}$  とする。すなわち

$$w_{i \rightarrow j} = \begin{cases} 1 & \text{for } H(j) - H(i) < 0, \\ e^{-\beta[H(j) - H(i)]} & \text{for } H(j) - H(i) > 0, \end{cases} \quad (4-7)$$

と取るアルゴリズムである。

### 1-1-2 熱浴法

現在の状態  $i$  から、ランダムに選択された局所的変化によって、到達可能な状態の全てを、 $i_0, i_1, \dots, i_k$  とする。ここで  $i_0 \equiv i$  とする。このとき状態  $i$  から状態  $i_n$  への遷移確率を

$$\forall n: w_{i \rightarrow i_n} = \frac{\exp[-\beta H(i_n)]}{\sum_{m=0}^k \exp[-\beta H(i_m)]}, \quad (4-8)$$

と取るアルゴリズムである。

本研究では、上述の2つのアルゴリズムによるプログラムを用いて計算を行っている。計算結果は両者とも一致するが、同じ計算量に対してはメトロポリス法のほうが高速である。したがって、後で述べるベクトル化の際にはメトロポリス法によるプログラムを用いている。

### 1-2 乱数の発生法

モンテカルロ法では乱数を用いるが、計算機により人工的に発生させる乱数を擬似乱数と呼ぶ。特に大きな系で精度の高い計算を行う場合、乱数の質が重要となる。代表的な乱数発生法として合同法が挙げられる。合同法では、擬似乱数列  $X_i$  を

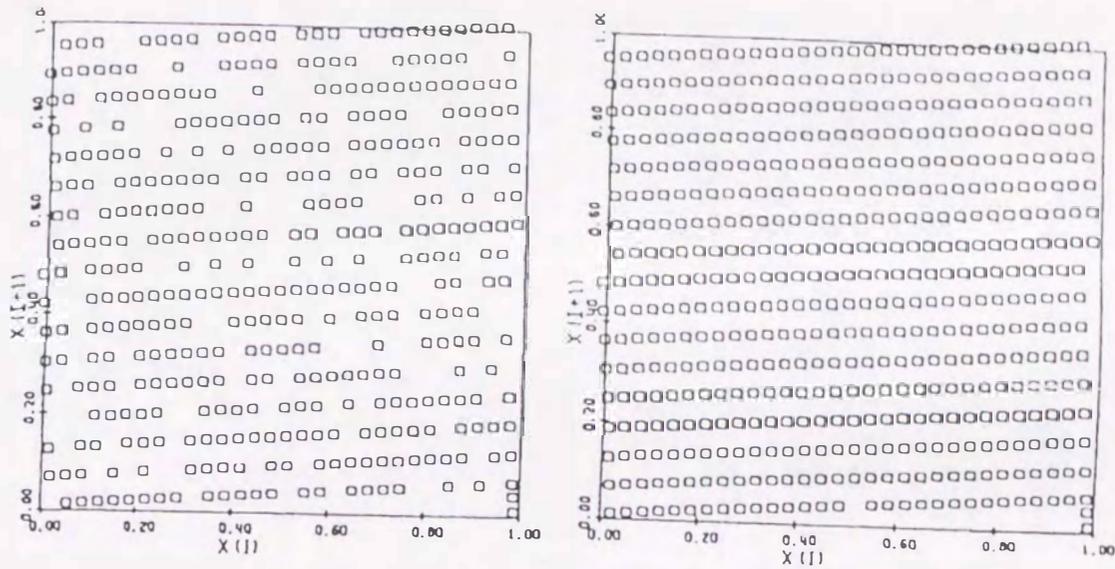
$$X_{i+1} \equiv X_i \cdot A + B \pmod{C}, \quad (4-9)$$

により発生させる。ここで  $A$  及び  $B$  は適当な定数で、 $C$  としては計算機のワード長を用いることが多い。この方法により、1つ初期値から非常に簡単に乱数を発生させることができる。しかしながら、合同法による乱数の質の悪さが指摘されてきている。

1例として Lewis and Payne<sup>4)</sup> による結果を図 4-1 に示す。この図は

$$X_{i+1} \equiv 17X_i - 1 \pmod{512}, \quad (4-10)$$

により発生させた乱数列から、 $(X_i, X_{i+1})$  または  $(X_i, X_{i+1}, X_{i+2})$  を作り、プロット



(a)

(b)

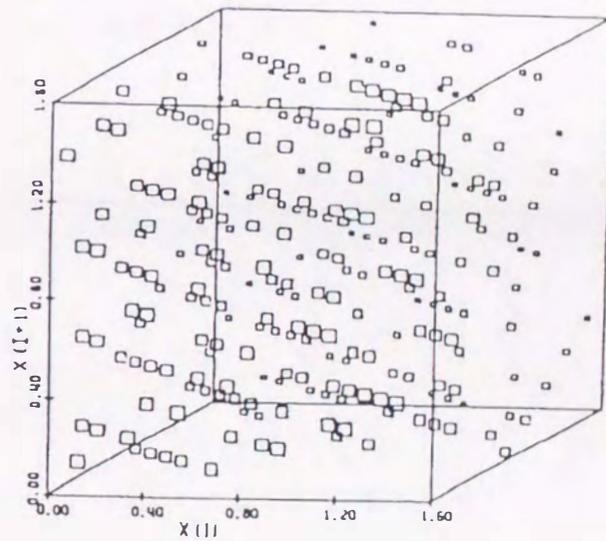


図4-1  $X_{i+1} \equiv 17X_i - 1 \pmod{512}$  , における連続的な“結晶”の成長. (a) 384 点の 2次元プロット、(b) 512 点の 2次元プロット、(c) 256 点の 3次元プロット”.

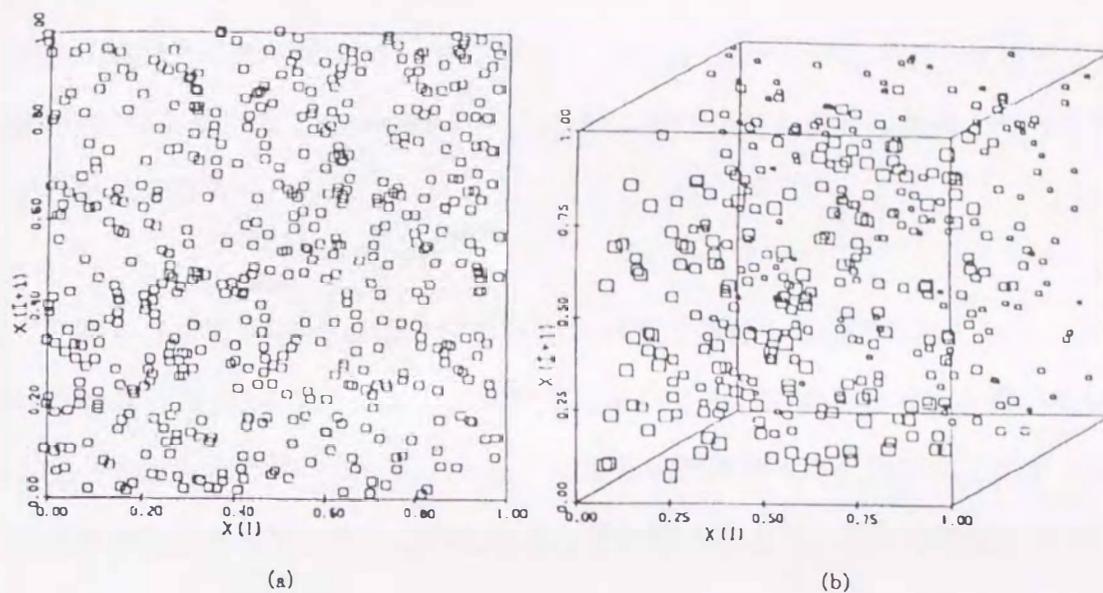


図4-2  $X^3+X^{13}+1$ , 9-bit word, delay = 93 のTLP 法により発生させた擬似乱数. (a) 2次元プロット、(b) 3次元プロット<sup>4)</sup>.

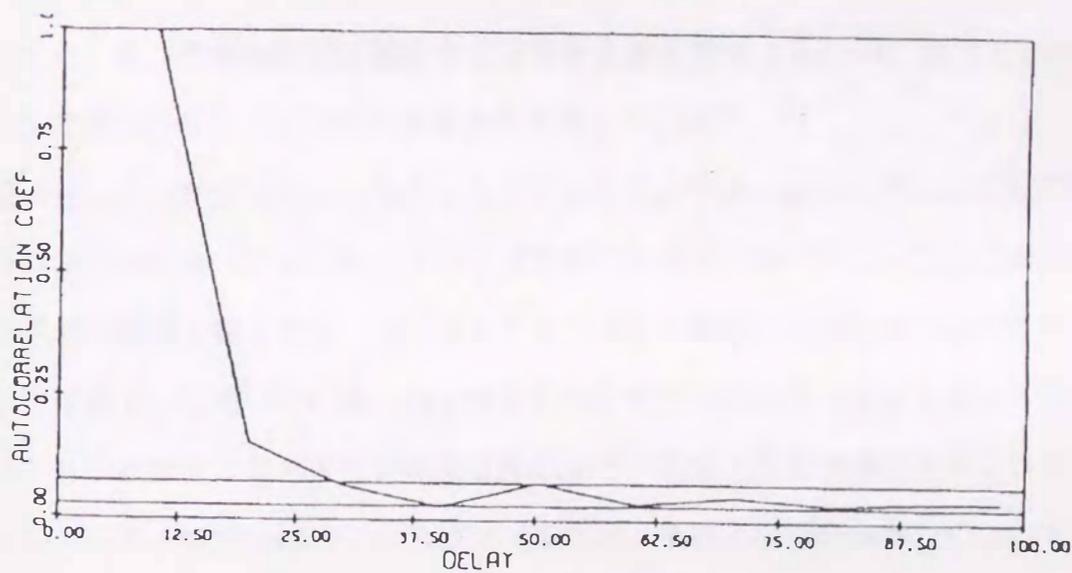


図4-3 TLP法により発生させた擬似乱数間の相関の column delay 依存性<sup>4)</sup>.

したもので、結晶格子のような規則性が現れる。

現在、統計力学の世界では、1981年に Kirkpatrick and Stoll<sup>5)</sup> が紹介して以来、排他的論理和 XOR を用いた Tausworthe-Lewis-Payne 法<sup>4), 6)</sup> (TLP 法) が主流となっている。

この方法は乱数列を

$$\begin{aligned} X_i &= \text{XOR}(X_{i-p}, X_{i-q+p}), \\ X_i &= \text{XOR}(X_{i-p}, X_{i-q}), \end{aligned} \quad (4-11)$$

により発生させる。(q, p) の組み合わせについては適当な値が知られており、よく使われる組は (103, 250) などであり、本研究においてもこの組み合わせを用いている。

合同法との比較のため Lewis and Payne<sup>4)</sup> による結果を図 4-2 に示す。この図より合同法の欠点が改善されていることがわかる。また図 4-3 より、TLP 法では column delay というパラメータを十分大きく取ることにより、発生させた擬似乱数間の相関を押さえ得ることがわかる。

### 1-3 ANNNI モデルへのモンテカルロ法の適用

本研究では、 $J_0 = J_1 > 0$ ,  $J_2, J_3, J_4 < 0$  の場合について、モンテカルロ法により計算を行った。モンテカルロ法を適用するシステムサイズは  $L \times L \times L_z$ ,  $(L, L_z) = (6, 12)$  or  $(6, 40)$  であり、3 方向に周期的境界条件を課している<sup>7)</sup>。

図 4-4 にプログラムのメトロポリスアルゴリズムを用いたモンテカルロ法に関する部分のフローチャートを示す。スピン状態をメトロポリスアルゴリズムにより変更する格子点の選択に関しては、ランダムにまたはある順番に選び出すことができるが、ここでは両方とも用いている。特にベクトル化を行う場合には後者を用いている。新しいスピン状態は、元のスピン状態以外のスピン状態を乱数を発生させランダムに選び出している。格子上の全てのスピン（または、それと同等の回数）について、図 4-4 に示されているサイクルを完了することを 1 Monte Carlo Step per Spin (MCS) と呼び、これをモンテカルロ法による計算の長さの単位として用いる。初期状態から平衡状態へ達するまでの 3000 ~ 30000 MCS は物理量を計算せず、その後の 3000 ~ 30000 MCS を用いて物理の熱平均値を計算する。さらに、複数の初期状態から出発して、

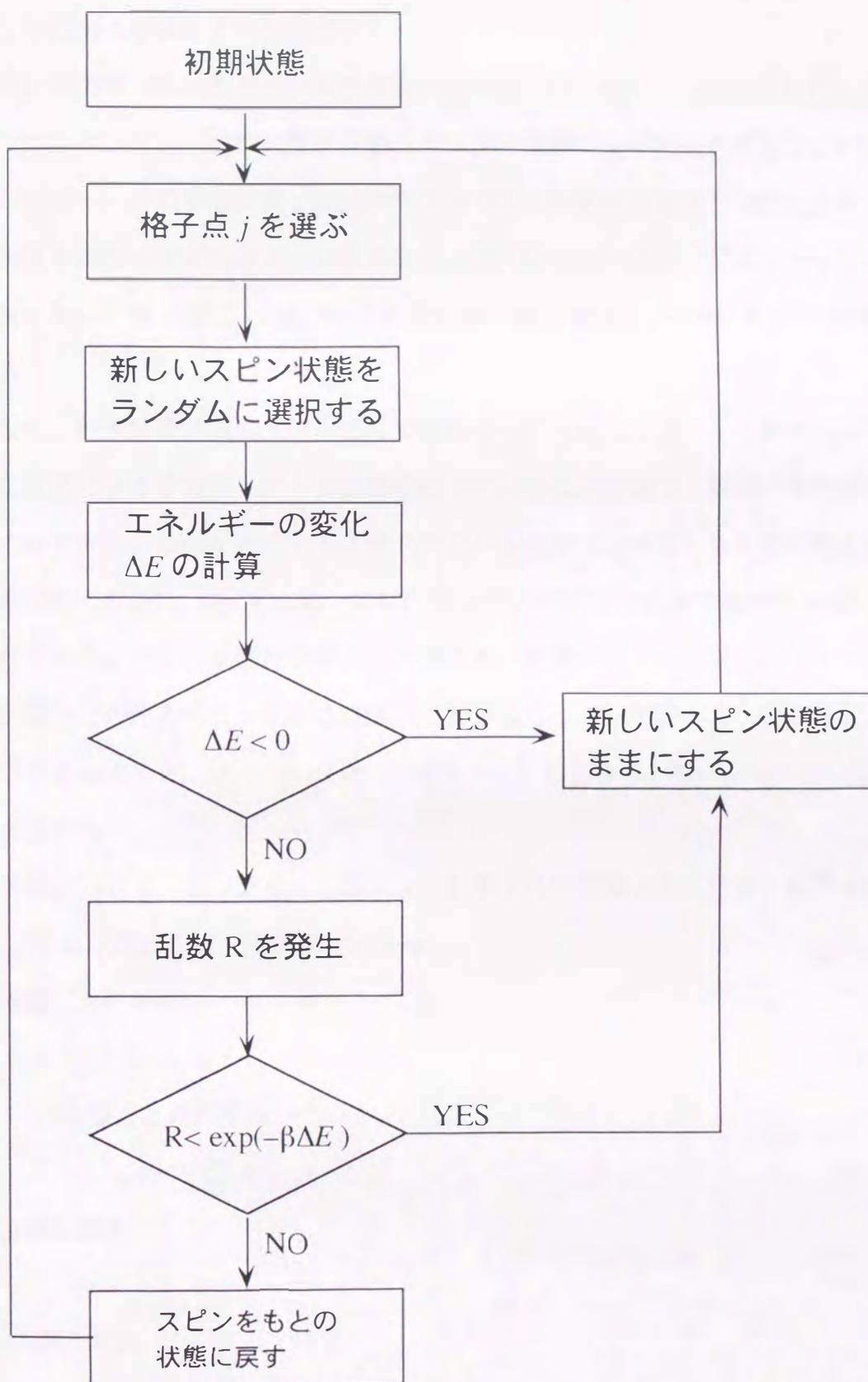


図 4-4 モンテカルロ法に関する部分のフローチャート.

それらの結果より統計平均を計算する。

科学技術計算（モンテカルロ法を含む）を実際に行う場合、小規模な計算であればパーソナルコンピュータや大型計算機のスカラー演算により結果を得ることができる。しかしながら、大規模な計算では時間的及びコスト的面から実行不可能となり、ベクトル演算を実行できるベクトル計算機または並列計算機の使用が主流となっている。本研究においても、 $(L, L_z) = (6, 40)$  の計算には大型計算機センター VP 2600 を使用している。

一般に、科学技術計算の大部分は同じ手続きの繰り返しによって占められており、独立に計算できる部分をベクトル演算のように行うことにより、計算速度を向上させることができる。このときベクトル長（ベクトルの次元に対応）を大きく取ることが高速化の鍵となる<sup>8)</sup>。本研究においては、モンテカルロ法を適用する格子を図 4-5 に示されているように、8 個の副格子に分割する。各副格子上的スピンのエネルギーは、その副格子上的他のスピン状態とは独立に計算される。したがって、各副格子上についてベクトル化でき、 $(L, L_z) = (6, 40)$  の場合ベクトル長を  $L \times L \times L_z / 8 = 180$  に取ることができる。

本研究において、モンテカルロ法により計算する物理量を次に示す、以下では  $S_{i,j}$  を  $S_{x,y,z}$  と取り直し、格子定数を 1 にする；

a) 各層ごとの磁化

$$M(z) = \frac{1}{L^2} \sum_{x,y} S_{x,y,z}, \quad (4-12)$$

b)  $S_i^2$  の各層ごとの熱平均

$$\langle S^2(z) \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_{x,y} S_{x,y,z}^2, \quad (4-13)$$

c) 全体の磁化

$$M = \frac{1}{L_z} \sum_z M(z), \quad (4-14)$$

d)  $S_i^2$  の熱平均

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{L_z} \sum_z \langle S^2(z) \rangle, \quad (4-15)$$

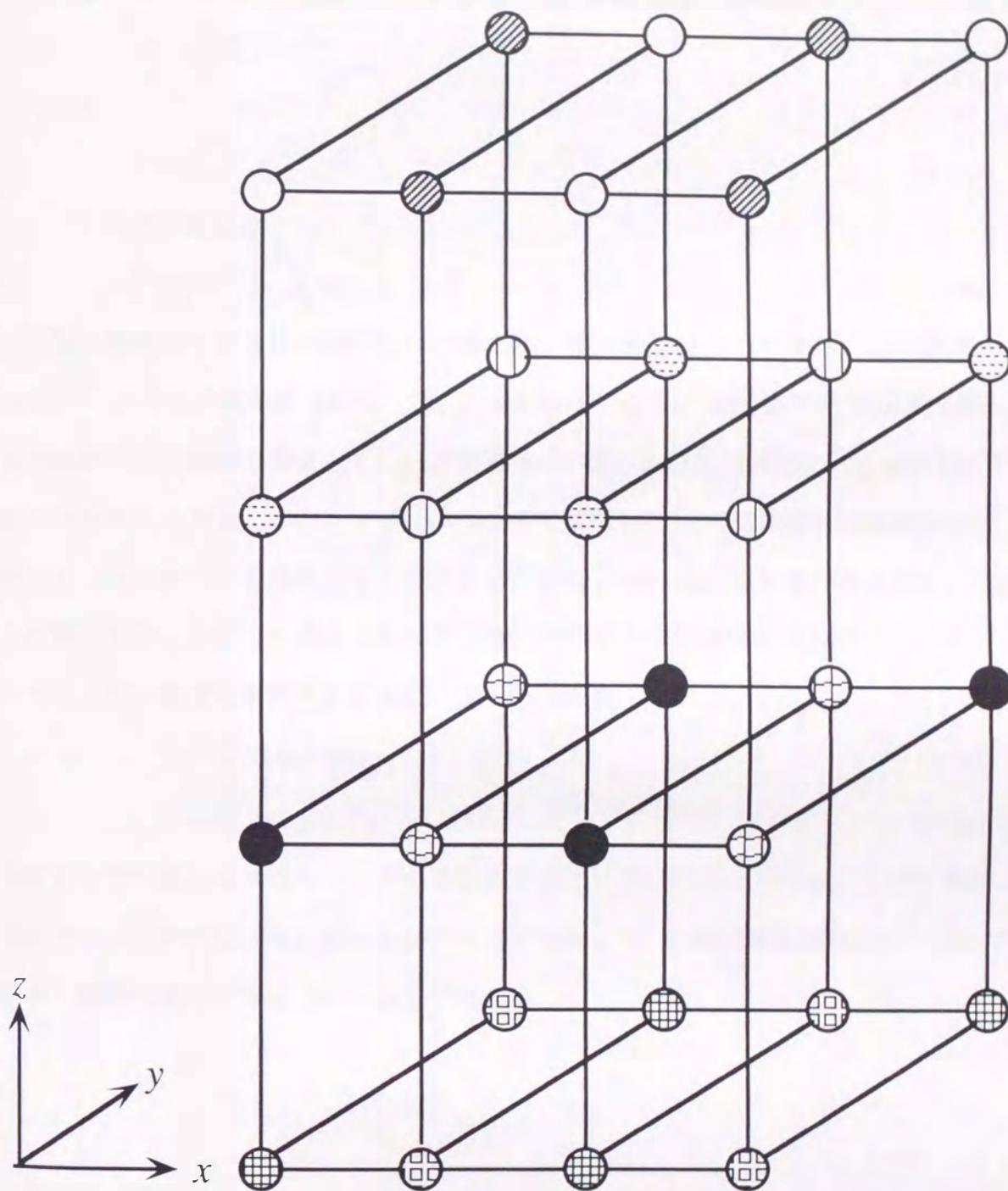


図 4-5 ベクトル化のために用いた 8 副格子構造.

e) 各層ごとの磁化の絶対値の平均、以下“磁化の絶対値”と呼ぶ

$$M_a = \frac{1}{L} \sum_z |M(z)|, \quad (4-16)$$

f) 比熱

$$C = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NT^2}, \quad (4-17)$$

g)  $z$  方向の相関関数

$$\langle S_0 S_r \rangle = \frac{1}{L^2} \sum_{z, z+r} S_{z, y, z} S_{z+r, y, z+r}. \quad (4-18)$$

逆位相構造 (A) 相及び変調構造 (M) 相において、磁化  $M$  は 0 であることが期待されるが、(4-16) 式で定義される 1 スピンあたりの“磁化の絶対値”  $M_a$  は層内の強磁性的秩序のため有限の値をとる。一方常磁性 (P) 相においては  $M$  及び  $M_a$  はともに 0 になると考えられる。したがって、(4-16) 式で定義した  $M_a$  は層内の強磁性的秩序のオーダーパラメータと見なすことができる。また (4-17) 式からもわかるように、比熱の計算をするにあたって内部エネルギー及びその平方の熱平均値も計算している。 $z$  方向のスピンの構造を解析するために、フーリエ係数

$$a_{q_z} = \frac{2}{L} \sum_{z=1}^{L/2} M(z) \cos(q_z \cdot z), \quad (4-19)$$

$$b_{q_z} = \frac{2}{L} \sum_{z=1}^{L/2} M(z) \sin(q_z \cdot z), \quad (4-20)$$

を計算しその構造を特徴付け、その温度依存性より構造の変化を知ることができる。相転移点は比熱のピーク、磁化及びフーリエ係数  $a_q^2 + b_q^2$  の温度依存性より決定している。詳細は各モデルについて以下で述べる。