

スピン系の二次の相転移について

鈴木 増 雄 (東大理)

[1月18日受理]

Landau¹⁾とLifshitz¹⁾は、二次の相転移の現象論を展開し、Ginzburg¹⁾とVonsovskii¹⁾は、その理論を強磁性体に於けるCurie点近くの現象に応用した。彼らの結果は、単純な分子場近似の結果と、本質的に同じである。しかし、最近の実験データは、その理論と合わない。Ni^{2,3)}やFe³⁾の帯磁率 $\chi^{-1} = a(T - T_C)^r$ と置くと、 $r \approx \frac{4}{3}$ となり、三次元Heisenberg model に対する級数展開から、Padéの方法で予想した値と一致する。^{4,11)} 又、EuS⁵⁾の自発磁化 M_S は、 $M_S = b(T_C - T)^{\frac{1}{3}}$ となることが、実験的に示されている。反強磁性の例としては、MnF₂があり、その sublattice の自発磁化は $M_S \propto (T_C - T)^{\frac{1}{3}}$ となる。

これらの事実を説明しようとする一つの試みを、ここに述べたい。まず、磁場Hがある時の熱力学的ポテンシャル ϕ を磁化Mで展開出来ると仮定して、その展開係数をマイクロに求める公式を作る。次に、その表式を用いて、どのような条件の下で、実験事実が、うまく説明出来るかを論じて見たい。

(i)さて、転移点近くで、熱力学的ポテンシャル ϕ をMの級数で展開出来るでしょう；

$$\phi(T, M) = A_0 + AM^2 + BM^4 + CM^6 + \dots - HM \quad (1)$$

展開係数 $A_0, A, B, C \dots$ をgeneralized cumulants⁶⁾を用いて表わす公式を作ろう。

\mathcal{H}_0 を磁場Hの無い時のスピン系のHamiltonianとし、total spin のZ-成分を $S = \sum_i S_{iz}$ としよう。そして、Bohr magneton を単位にとると、

$$\phi = -kT \log \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)} \quad (2)$$

鈴木増雄

$$M \equiv \langle S \rangle_H = \frac{\text{Tr} S e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)}}{\text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)}} \quad (3)$$

Curie point 以下では、 ϕ や M は、 H の函数として、 $H=0$ で、singular な函数である。それで、事情は複雑である。そこで、まず、Curie point より上での表式を求めることにする。その温度領域では、 ϕ や M は形式的に、 H の級数に展開出来る。(2)と(3)より、

$$\phi = -kT \log \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0} - kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n H^n}{n!} \langle S^{(n)} \rangle_C \quad (4)$$

ここで、generalized cumulant は、

$$\begin{aligned} \langle S^{(n)} \rangle_C &= \int_0^\beta dt_1 \cdots \int_0^\beta dt_n \langle OS(t_1) \cdots S(t_n) \rangle_C \\ &= n! \int_0^\beta dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle S(t_1) \cdots S(t_n) \rangle_C, \end{aligned}$$

$$S(t) = e^{t\mathcal{H}_0} S e^{-t\mathcal{H}_0},$$

$\langle \cdots \rangle_C$ は ordinary cumulant.

Curie point より上では、Hamiltonian の対称性から、容易に、すべての n に対して、 $\langle S^{(2n+1)} \rangle_C = 0$ が示される。それ故、 M は、

$$M = kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H^{2n-1}}{(2n-1)!} \langle S^{(2n)} \rangle_C \quad (5)$$

となる。この式から、形式的に、 H を M の級数として、解くことが出来る。計算の結果は、

$$H = a_1 M + a_3 M^3 + a_5 M^5 + \cdots \quad (6)$$

として、

$$a_1 = \beta \frac{1}{\langle S^{(2)} \rangle_C}, \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

$$\begin{aligned}
 a_3 &= -\frac{\beta^3}{3!} \frac{\langle S^{(4)} \rangle_C}{\langle S^{(2)} \rangle_C^4}, \\
 a_5 &= -\frac{\beta^5}{5!} \left[\frac{\langle S^{(6)} \rangle_C}{\langle S^{(2)} \rangle_C^6} - 10 \times \frac{\langle S^{(4)} \rangle_C^2}{\langle S^{(2)} \rangle_C^7} \right] \\
 a_7 &= -\frac{\beta^7}{7!} \left[\frac{\langle S^{(8)} \rangle_C}{\langle S^{(2)} \rangle_C^8} - 56 \times \frac{\langle S^{(6)} \rangle_C \langle S^{(4)} \rangle_C}{\langle S^{(2)} \rangle_C^9} + \right. \\
 &\quad \left. + 280 \times \frac{\langle S^{(4)} \rangle_C^3}{\langle S^{(2)} \rangle_C^{10}} \right]
 \end{aligned} \tag{7}$$

一方、現象論的に、 $\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 0$ より、

$$H = 2AM + 4BM^3 + 6CM^5 + \dots \tag{8}$$

(8)を(6)と比較して、展開係数A, B, C, ...に対する公式が得られる；

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{a_1}{2} = \frac{\beta}{2} \frac{1}{\langle S^{(2)} \rangle_C}, \\
 B &= \frac{a_3}{4} = -\frac{\beta^3}{4!} \frac{\langle S^{(4)} \rangle_C}{\langle S^{(2)} \rangle_C^4}, \\
 C &= \frac{a_5}{6}, \quad D = \frac{a_7}{8},
 \end{aligned} \tag{9}$$

このようにして、熱力学的ポテンシャルに対するミクロな表式が得られた。これらは、Curie 点近くでの singularity を議論するのに役立つであろう。

帯磁率は(6)式より、higher term を省略して、

$$\chi = \frac{1}{a_1} = \frac{1}{2A} = kT \langle S^{(2)} \rangle_C \tag{10}$$

これは良く知られた公式である。又 Curie point T_C は $A(T_C) = 0$ によつ

鈴木増雄

て定義される。依つて、(9)より、2次の cumulant $\langle S^{(2)} \rangle_c$ は、 T_c で発散する。

(10) より、 χ も同じ singularity を示す。(7)と(9)の表式を用いて、A, B, C, ... の singularity の様子を議論して見よう。簡単の為に、 T_c の近くで、各次数の cumulant が次のような order の singularity を持つと仮定しよう。

$$\langle S^{(2n)} \rangle_c = O(t^{-\alpha_{2n}}), \quad t = |T - T_c|.$$

そうすると、(7)、(9)より

$$A = O(t^{\alpha_2}),$$

$$B = O(t^{4\alpha_2 - \alpha_4}),$$

$$C = O(t^{6\alpha_2 - \alpha_6}) + O(t^{7\alpha_2 - 2\alpha_4}),$$

$$D = O(t^{8\alpha_2 - \alpha_8}) + O(t^{9\alpha_2 - \alpha_4 - \alpha_6}) + O(t^{10\alpha_2 - 3\alpha_4}),$$

(11)

C以後は、いくつかの項の和から、なつており、それぞれの項を切りはなしで考えると、B, C, D, ... と後のものほど、強い singularity を持つ項が現れることがわかる。

一方、 T_c の近くで、 ϕ が M の級数として、展開出来るという前提の下に、理論を展開する以上、係数 A, B, C, ... は、 T_c で発散しないという要請を置くのは自然である。そこで、(11)で、A, B, C, ... が皆、有限であるとして、しかも、C, D, ... の中の各項が、その singularity について、互に cancel しないとして、それぞれの各項が有限と仮定すると、例えば、term $O(t^{7\alpha_2 - 2\alpha_4}) = \text{finite}$ より $7\alpha_2 \geq 2\alpha_4$ となり、 $4\alpha_2 - \alpha_4 > 0$ となつて、 $B(T_c) = 0$ となる。しかし、同様の事をくり返すと、 $C(T_c) = 0, D(T_c) = 0, \dots$ となつてしまい、physical に変な事になる。以上の事から、C以後では、その中の一つ一つの項は、発散していて、全体として、それらの singularity は cancel し合い、B, C, ... は、一般には、 T_c で零にならず、有限の値を持つのであろう。しかし、ここで注意すべきことは、cumulant $\langle S^{(2)} \rangle_c$ と

$\langle S^4 \rangle_0$ の singularity の具合によつては、 B は curie point で零になり得るといふことである。即ち、 $\alpha_4 < 4\alpha_2$ ならば、 $B(T_C) = 0$ である。更に、 $\alpha_4 < 3\alpha_2$ ならば、 B の term は、 A の term に較らべて、無視することが出来る。

(ii) $B(T_C) = 0$, 更に、 B の term が A の term に較らべて、無視出来ると仮定すると、どういふ結論が得られるか。

$C(T_C) \neq 0$ とする。 $(C(T_C) = 0)$ の case もあり得る。同様の議論が可能) 安定性の条件より、 $C(T_C) > 0$ 。まず、 $B(T_C) = 0$ といふことを用いると、(8)より、critical magnetisation $M(T_C)$ は、

$$6C(T_C) M^5(T_C) = H ,$$

$$\therefore M(T_C) \propto H^\delta , \quad \delta = \frac{1}{5} = 0.200 .$$

(Cf. $\delta = \frac{1}{3} = 0.333$ by Landau's theory)

Weiss と Forrer のニッケルに関する実験データを、最近、Fisher と Kouvel²⁾ が、整理し直した。それによると、 $\delta = 0.237$ 。この値は、Landau のよりも、新しい値に近い。本当に $\delta = \frac{1}{5}$ になるかどうかを、もつと実験で確かめてみたら面白いと思う。更に又、curie 点近くで、 $\frac{H}{M} - M^2$ curve が、linear でなく、parabolic になつてゐる。この事実も、定性的には、 $B(T_C) = 0$ といふことによつて説明出来る。

次に、自発磁化を議論するには、Curie 点以下での係数 A, B, C, \dots の性質を調べなければならない。その領域では、(7) のようなミクロな表式を求めるのは、難かしい。それでも、Curie 点より上で、磁場のある時の熱力学的ポテンシャルの性質が、すべてわかつていれば、即ち、すべての次数の cumulant がわかれば、Curie 点以下での熱力学的な性質をすべて、予言出来るといふ可能性がある。Landau の理論は、その種の最も単純な model である。彼の理論では、熱力学的ポテンシャルは、Curie 点で、singularity を持たない。この条件は、非常に強いものであつて、結果は分子場理論と同じになつてしまふ。しかし、一般に、転移点のところ、熱力学的ポテンシャルは、Onsager の厳密解の例に見られるように、singularity

鈴木増雄

larityを持つであろう。そこで更に、Curie 点の上と下を結ぶ原理として、次の要請を置く。Curie 点以下の熱力学的ポテンシャルは、 T_C より上での熱力学的ポテンシャルを、温度複素平面⁷⁾に拡張し、それを解析接続したもの、即ち、branchの一つと考えることが出来る。したがって、係数A, B, Cは、上と下で、同じ解析的性質を持つはずである。依つて、少なくとも係数の singularity の order は T_C の上と下で、同じである。そこで、 T_C の近くで、次のように置くことが出来る。

$$\begin{aligned} A &= a_{\pm} t^r, & \left(\begin{array}{ll} a_+ > 0 & \text{above } T_C \\ a_- < 0 & \text{below } T_C \end{array} \right) \\ M_S &= b t^{\beta}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\therefore \chi = \frac{1}{2A} = \frac{1}{2a_+} t^{-r} \quad \text{above } T_C. \quad (13)$$

T_C 以下では、(8)で $H=0$ とおいて、 BM^3 term と他の higher term を無視すると、

$$2AM_S + 6CM_S^5 = 0.$$

$$\therefore M_S^4 = -\frac{A}{3C} = -\frac{a_{\pm} t^r}{3C(T_C)}.$$

故に、 $4\beta = r$ (14)

この関係は、三次元 Ising model や Heisenberg model に関する Padé の結果から、Marshallが、予想していたものである。⁸⁾

一方、帯磁率 χ 、自発磁化 M_S 、比熱 C の singularity に関して、もう一つ熱力学的な関係が期待される。最初、Essam と Fisher⁹⁾ が、単純な model から、 $\alpha + 2\beta + r = 2$ ($C = Ct^{-2}$) を導いた。後に、Rushbooke¹⁰⁾ は、次の熱力学的関係式から、不等式 $\alpha + 2\beta + r \geq 2$ を証明した；

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T^2.$$

更にもし、ここで、 C_M の singularity が C_H の最も高い次数の singularity を完全には cancel しないと仮定するならば、次の等式が得られる；

$$\alpha + 2\beta + r = 2 \quad (15)$$

そうすると、(14) と(15)より、 α, β, r の中の一つがわかれば、他の二つは、求まることになる。例えば、もし、比熱 C が対数発散（これは $\alpha = 0$ に対応する）をすると仮定するならば、 $\beta = \frac{1}{3}$, $r = \frac{4}{3}$ が得られる。これは最近の実験と良く合う。又、三次元 Heisenberg model に於いては、Padé の結果から、 $r = \frac{4}{3}$ が相当良く成り立っている。^{4, 11)} α, β の値は、まだそれほど確かには決められていないようである。しかし、上の二つの関係式 (14) (15) を用いると、 $\beta = \frac{1}{3}$, $\alpha = 0$ (対数発) が結論される。更に、三次元 Ising model では、同じく Padé の方法によつて、 $r = \frac{5}{4}$ が確立されている。そうすると、 $\beta = \frac{5}{16}$ (Padé の結果もこれに非常に近い!)¹²⁾, $\alpha = \frac{1}{8}$ (これは、まだ、Padé では確かめられていない。Padé では、 $0 \leq \alpha \leq \frac{1}{4}$)。

$\alpha = \frac{1}{8}$ という結果は注意すべき事である。

(15) 式を一步譲つて、不等式とすれば、 $\alpha \geq \frac{1}{8}$ 。いずれにしても、比熱は対数発散をしない。もし、他の方法によつて、三次元 Ising model でも、比熱が対数発散をすることが、厳密に証明されれば、Padé の結果が間違っていることになる！二次元の Ising model では、 $14\beta = r$ ($\beta = \frac{1}{8}, r = \frac{7}{4}$)。この場合は、Hamiltonian と二次元という特殊性によつて、(1)式の中で、 M^{16} 以下の term は、皆、 T_c で 0 になり、その結果として、 $14\beta = r$ が得られるのでであると、現象論からは、理解される。

一般に、他の二次の相転移でも、上の議論と同じように、熱力学的ポテンシャルの order parameter に関する四次の項が（或いはもつと higher term まで）転移点で、零になることがあるのかもしれない。gas-liquid transition でも、そういう事情にあると思われる。

最後に、絶えず、御指導を下さり励げまして下さつた久保先生に、感謝致します。又、有益な discussion をして下さつた三宅さん、金さん、Springer さん、その他の人達に感謝致します。

鈴木増雄

Reference

1. K.P.Belov.Magnetic Transitions. (Consultants Bureau, New York,1961) Chapter 1,2 and 3.
2. J.S.Kouvel and M.E.Fisher, (to be published in the Phys.Rev.)
3. B.Jacrot,Int.Conf.Thermo.and Statis Mechanics,Aachen, June 15, 1964.
4. C.Domb and M.F. Sykes, Phys.Rev. 128(1962) 168
5. G.B.Benedek,Int.Conf. on Magnetism,Nottingham UK. September 9,1964.
6. R.Kubo,J.Phys.Soc.Japan 17(1962) 1100.
7. H.Takahashi,private communication.
8. W.Marshall,Proc.8th,Int. Conf. Low Temperature Physics
9. J.W.Essam and M.E.Fisher,J.Chem.Phys. 38(1963) 802.
10. G.S.Rushbrooke,J.Chem Phys. 39 (1963) 842
11. G.A.Baker,Jr.,Phys.Rev.129(1963) 99.
12. M.E.Fisher,J.Math.Phys.,4(1963) 278.