

Ising Spin系の相変化の1つのとり扱かい

東京教育大学物理学教室

間 々 田 博 司
高 野 文 彦

§ 1 序

スピン系の相転移をとり扱かう近似のなかで、とくによく用いられる考えは、有効磁場または分子場の考え方である。最も簡単なWeiss 近似からBethe 近似、constant coupling の近似など、いずれも1個または数個のスピン cluster を考え、周りのスピンの相互作用を有効磁場でおき代える。そしてその有効磁場を、何らかの方法でcluster 中のスピンの知識を用いて、self consistent に決めようという考え方である。

ところでこれらの周りのスピンの状態は一定のものではなく、いろいろな状態をとる可能性があり、したがって有効磁場もいろいろな値をとりうるはずである。上に述べた近似では、これをいつも一定な値をもつものと考えており、いわば有効磁場の平均値だけで話をすましてしまっている。

そこで、この有効磁場がいろいろな値をとる可能性を考慮に入れることはできないかを考える。すなわち、有効磁場のゆらぎを考慮に入れようというわけである。この考えは、たとえばMarshall ら⁽¹⁾がランダムなスピン系について試みているが、彼は有効磁場の確率分布を初めからきめてしまっているので、スピン系の相転移の問題にはそのままでは適用できない。

ここでは有効磁場の確率分布を、self consistent に決め、それからキュリー温度、自発磁化、帯磁率などをきめることを考える。つまりcluster 内のスピンの密度行列は、それに動いている有効磁場が与えられれば完全に定まり、したがって有効磁場の確率分布が分れば、cluster 内のスピンの密度

行列は完全に与えられる。一方有効磁場の確率分布は，周りのスピンの状態によってきまるから，周りのスピンの状態（密度行列）を cluster 内のスピンの密度行列の知識と結びつけることができれば，self consistent equation ができることになる。以下では § 2 でこの考えを具体的に示し，最も簡単な近似についてやや詳しく説明する。§ 3 では近似をもっと進めたらどうなるかをしらべ，最後に § 4 で impurity ferromagnetism の問題にこの考えを応用して，critical concentration を計算する。なお計算はすべて簡単のため Ising Spin についてだけ行うが，Heisenberg Spin についても同様な考え方はできるはずである。

§ 2 Basic equation と第 1 近似

まず話を簡単にするため，Ising スピン系のハミルトニアンを書いておこう。

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \mu_i \mu_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

和は nearest neighbour についてとり，全ての μ_i は ± 1 の値をとる。さて， f 個のスピンの cluster を考え，その周りのスピンの相互作用を有効磁場でおき代えたとする。するとこの cluster のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_f = -\frac{J}{2} \sum_{(\text{cluster})} \mu_i \mu_j - \sum_{i=1}^f H_i \mu_i \quad (2)$$

とかける。有効磁場 H_i ($i = 1, 2, \dots, f$) は周りのスピンの配置によっていろいろな値をとりうるが，今 H_i が与えられたとすると， f 個のスピンの対する density matrix は

$$\rho_{f\{H_i\}}(\mu_j) = e^{-\beta \mathcal{H}_f} / \text{Tr} (e^{-\beta \mathcal{H}_f}) \quad (3)$$

と書ける。真の平衡状態での density matrix は， $\{H_i\}$ の確率分布を

$P\{H_i\}$ とすると

$$\rho_f(\mu_i) = \int \dots \int \rho_{f\{H_i\}}(\mu_i) P\{H_i\} dH_1 dH_2 \dots dH_f \quad (4)$$

で与えられる。 $P\{H_i\}$ は周りのスピンの配置，すなわち密度行列が分れば原理的に求められるから，(4)は f 個のスピンの density matrix と，周りのスピンのそれとを結びつけるもので，exact なものである。

しかし，このままではまだ何もできない。そこで $P\{H_i\}$ と ρ_f とを結びつける別の関係式を何らかの考察から導く。たとえば，周りのスピンの相関は無視して，その density matrix を 1 体の density matrix の積にかき，その 1 体の density matrix を ρ_f から求める。または周りのスピン間の相関を考慮に入れるが，その相関は ρ_f から得られるものだけですませてしまう。すると $P\{H_i\}$ は ρ_f から計算されることになり，(4)は ρ_f をきめる self consistent equation になる。したがって，それからキュリー温度や，自発磁化，帯磁率などが計算できることになる。

話を具体的にするために，以下ではまず一番簡単な近似について議論しよう。すなわち $f=1$ として，1 個のスピンだけを考える。このとき(3)は

$$\rho_{1H}(\mu) = \frac{1}{2} (1 + \mu \tanh \beta H), \beta \equiv 1/kT$$

となり，したがって(4)は

$$\rho_1(\mu) = \frac{1}{2} (1 + \mu \langle \tanh \beta H \rangle) \quad (5)$$

となる。ただし 1 つのスピンの働く有効磁場を H とかき，その確率分布 $P(H)$ についての平均を $\langle \dots \rangle$ で表わした。

さて H は周りの Z 個の nearest neighbour スピンの状態によってきまるが，上に述べたように方程式を閉じさせるために，この Z 個のスピンの density matrix を，1 体の density matrix ρ_1 の積で近似する。すると $P(H)$ は

$$P(H) = \sum_{\mu_1=1} \dots \sum_{\mu_z=1} \delta \left(H - \frac{J}{2} \sum_{j=1}^z \mu_j \right) \frac{z}{\pi} \rho(\mu_j) \quad (6)$$

とかけることになる。(5)を用いれば(6)は具体的に計算でき

$$P(H) = \frac{1}{2} \sum \binom{z}{n} (1+X)^{z-n} (1-X)^n \delta \left(H - \frac{z-2n}{2} J \right) \quad (7)$$

ただし

$$X \equiv \langle \tanh \beta H \rangle \quad (8)$$

となる。

一方(7)のP(H)を用いてXを計算すると

$$X = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^z \binom{z}{n} (1+X)^{z-n} (1-X)^n \tanh \left(\frac{z-2n}{2} \beta J \right) \quad (9)$$

となり、これがXをきめる self consistent equation になる。

(5)から容易にわかるように、1個のスピンの平均値 $\bar{\mu}$ はXに等しく、(9)は自発磁化に対する方程式になっている。

以下ではキュリー温度にだけ注目し、それをいろいろな結晶形に対して求める。キュリー温度 T_c は、それ以下の温度でX≠0になる温度だから(9)の右辺のXの1次の項の係数が1になる温度である。すなわち

$$1 = \frac{1}{2} n \sum \binom{z}{n} (z-2n) \tanh \left(\frac{z-2n}{2} \beta_c J \right) \quad (10)$$

これがこの近似での T_c を決める方程式である。いろいろなzについての結果を表1に示す。

表1. いろいろな結晶の $K_c = J/kTc$ の値

	1次元 くさり ($z=2$)	正方格子 ($z=4$)	単純立方 ($z=6$)	体心立方 ($z=8$)	面心立方 ($z=12$)
Weiss 近似	1.000	0.500	0.333	0.250	0.167
Bethe 近似	∞	0.694	0.405	0.288	0.182
吾々の第1近似	∞	0.647	0.394	0.283	0.181

表1からわかるように、吾々の一番簡単な近似でも Weiss 近似と Bethe 近似の間にあり、むしろ Bethe 近似に近い。このことから考えて、もう少し近似を高くすれば、あるいは Bethe 近似よりよくなりはしないかという希望が出て来る。そこで次節では、もっと大きな cluster を考えて、どの位の T_c を得るかを調べてみる。

§3 高い近似

まず2個のとなり合ったスピンを考え、それぞれに働く有効磁場を H_1, H_2 とすると

$$\rho_2(\mu_1, \mu_2) = \frac{1}{4} [1 + a_1 \mu_1 + a_2 \mu_2 + b \mu_1 \mu_2], \quad (11)$$

$$a_1 = \langle (\text{sh } \beta (H_1 + H_2) + e^{-K} \text{sh } \beta (H_1 - H_2)) / Z_2 \rangle,$$

$$a_2 = \langle (\text{sh } \beta (H_1 + H_2) - e^{-K} \text{sh } \beta (H_1 - H_2)) / Z_2 \rangle, \quad (12)$$

$$b = \langle (\text{ch } \beta (H_1 + H_2) - e^{-K} \text{ch } \beta (H_1 - H_2)) / Z_2 \rangle,$$

$$Z_2 = \text{ch } \beta (H_1 + H_2) + e^{-K} \text{ch } \beta (H_1 - H_2), \quad (13)$$

となる。 $\langle \dots \rangle$ は H_1, H_2 の確率分布についての平均値である。

ここで H_1, H_2 の確率分布 $P(H_1, H_2)$ を計算するのに、まず周りのスピ

ンの相関を無視し，各スピンの配置は1体の density matrix $\rho_1(\mu)$ で与えられ， ρ_1 は (11) の ρ_2 から得られるものとする。すなわち，スピン1の周りの2を除いたスピン $(z-1)$ 個によって H_1 が定まり， H_2 はスピン2の周りの1以外の nearest neighbour $((z-1)$ 個) によって定まるが，これら周りのスピンのいろいろな配置の確率は ρ_1 の積で与えられ，その ρ_1 は (11) の ρ_2 より

$$\rho_1(\mu) = \sum_{\mu^1 = \pm 1} \rho_2(\mu, \mu^1) \quad (14)$$

によって定まるものとする。すると前節と同じように閉じた方程式が得られ，それから前と同じようにいろいろな量を計算することができる。この方程式はかなり複雑なので，ここでは書かず，ただ T_c を決める式だけを示しておこう。それは $z=4$ の場合でも

$$\frac{\text{sh}3K_c}{\text{ch}3K_c + e^{-K_c}} + 4 \frac{\text{sh}2K_c}{\text{ch}2K_c + e^{-K_c} \text{ch}K_c} + 2 \frac{\text{sh}K_c}{\text{ch}K_c + e^{-K_c} \text{ch}2K_c} + 3 \frac{\text{sh}K_c}{\text{ch}K_c + e^{-K_c}} = \frac{16}{3} \quad (15)$$

のように複雑な式になる。その結果は

$$K_c = 0.661 \quad z=4$$

$$0.396 \quad z=6$$

となり，表1と比べればすぐ分るように，第1近似に比べてわずかに Bethe 近似に近づいたにすぎない。いわば労多くして功少しの感がある。ついでやはり2個のスピンの cluster をとり，周りのスピンの間に nearest neighbour 間にもみ相関を考え，それを cluster 中のスピンの ρ_2 から得られる

知識から求め、閉じた方程式を作ることを試みた。しかし結果はやはりかすかによくなるだけで、Bethe 近似には及ばない。しかも、計算はかなり複雑になり、 T_c をきめる式も (15) のように1つの式でなく、2つのスピンの相関を与えるパラメータとともに2つの連立方程式になる。

以上の試みから、近似をもっと高めても、計算が複雑になるばかりで、余りよい結果は得られないと思われる。元来、Bethe 近似は第一原理からなかなか導出できないものであり、それを相手に近似の優劣を論ずるのは余り利口でないのかもしれない。比較すべき相手は、たとえば Oguchi 近似⁽²⁾ のようなものかもしれないという気がする。

しかし、このままではいかにも芸がないので、Bethe 近似の意味を今の立場にたって検討して見よう。まず中心のスピン μ_0 とその周りの z 個の nearest neighbour のスピン $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_z$ を考え、周りのスピンの働く有効磁場をそれぞれ H_i ($i = 1, 2, \dots, z$) とする。このスピンの cluster のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \mu_0 \sum_{i=1}^z \mu_i - \sum_{i=1}^z H_i \mu_i \quad (19)$$

であり、これから $(z+1)$ 個のスピンの density matrix は

$$\rho(\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_z) = \langle e^{-\beta \mathcal{H}} / \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle \quad (17)$$

で与えられる。 $\langle \dots \rangle$ は前と同様に H_1, \dots, H_z についての平均値である。(17) を用いて $\langle \mu_0 \rangle = \text{Tr} \mu_0 \rho$, $\langle \mu^1 \rangle = \text{Tr} \mu_1 \rho$ を計算し、元来この2つは等しいはずだから

$$\text{Tr} \mu_0 \rho = \text{Tr} \mu_1 \rho \quad (18)$$

とおく。(18) を具体的にかくと

$$\left\langle \frac{\pi}{i} \frac{(1+af_i) - (1-af_i)}{(1+af_i) + (1-af_i)} \right\rangle = \left\langle \frac{(a+f_1) \prod_{i \neq 1} (1+af_i) - (a-f_1) \prod_{i \neq 1} (1-af_i)}{\prod_i (1+af_i) + \prod_i (1-af_i)} \right\rangle \quad (19)$$

$$a \equiv \tanh \frac{\beta J}{2}, \quad f_i = \tanh \beta H_i, \quad i = 1, 2, \dots, z$$

となる。(19) は正確に成り立つべき式である。

もう少し具体的に $z=4$ の場合に (19) をかき直すと

$$(3a-1)A = a_2(3-a)B \quad (20)$$

$$A \equiv \left\langle \frac{f_1}{1+a^2 \sum_{i>j} f_i f_j + a^4 \sum_{i=1}^4 f_i} \right\rangle \quad (21)$$

$$B \equiv \left\langle \frac{f_1 f_2 f_3}{1+a^2 \sum_{i>j} f_i f_j + a^4 \sum_{i=1}^4 f_i} \right\rangle$$

となる。

通常の Bethe 近似では、有効磁場のゆらぎは考えないから、(20) で全ての $H_i = H$ とおき、 H を order parameter と考えることになる。そのとき (20) が通常の Bethe 近似の式になることは当然のことながら、実際に確かめられる。

吾々の立場では、order parameter は、 H_i の分布の中に含まれており、それがいろいろな平均値に現われて来る。もし order parameter で展開したとすると A はもちろん order parameter の 1 次から始まるが、 B も 1 次の項を含むはずである (Bethe 近似では B は order parameter の 3 次から始まり、転移温度は (20) の A の係数を 0 とおいて得られる)。したがって H_i の分布を適当な形にとれば、Bethe 近似よりよくなる可能性はあるわけであるが、ここではそれについてはふれないことにする。

§4 ランダムなスピン系の critical concentration

non magnetic な物質に magnetic impurity を入れた場合の、いわゆるランダムなスピン系については、いろいろの人^{(3)~(6)}、によって多くの議論が

なされているが、吾々の方法はこの問題に簡単に応用できる。たとえば、前の節で述べた方法を用いれば、ランダムなスピンのキュリー温度がすぐに求められ、それから $T_c = 0$ になる critical concentration を求めることができる。

前節で見たように、吾々の方法では近似を高めても結果は思ったよりよくならないので、§2 の一番簡単な近似で満足することにする。§2 と同じように1つのスピンの注目し、その density matrix を

$$\rho_1(\mu) = \frac{1}{2} [1 + X \mu] \quad (22)$$

とかく。ただし

$$X = \langle \tanh H \rangle$$

$\langle \dots \rangle$ は有効磁場 H の確率分布 $P(H)$ についての平均であるが、これを §1 と同じ考えで次のように求める。いま magnetic impurity の濃度を p とすると、考えているスピンの z 個の nearest neighbour 上に n 個のスピンの来る確率は

$$P_n = \binom{z}{n} p^n (1-p)^{z-n} \quad (23)$$

で与えられる。 z 個の nearest neighbour のうち、 n 個がスピンである場合、 H の確率分布を $P^{(n)}(H)$ とかくと

$$P(H) = \sum_{n=0} P_n P^{(n)}(H) \quad (24)$$

である。

$P^{(n)}(H)$ を §2 と同じ考えで

$$P^{(n)}(H) = \sum_{\mu_1 = \pm 1} \dots \sum_{\mu_n = \pm 1} \delta\left(H - \frac{J}{2} \sum_{j=1}^n \mu_j\right) \prod_{j=1}^n \rho_1(\mu_j)$$

と近近する。(23)を用いるとこれは

$$P^{(n)}(H) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (1+X)^k (1-X)^{n-k} \delta\left(H - \frac{n-2k}{2} J\right) \quad (25)$$

となる。

(23), (24), (25)を用いて

$$X = \int_{-\infty}^{\infty} \tanh H P(H) dH$$

を計算すると

$$X = \sum_{n=0}^z \frac{1}{2^n} \binom{z}{n} p^n (1-p)^{z-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (1+X)^k (1-X)^{n-k} \times \tanh\left(\frac{n-2k}{2} \beta J\right) \quad (26)$$

となり、これがX, すなわち $\bar{\mu}$ をきめる self consistent equation である。

(26)よりキュリ-温度をきめる式は

$$\sum_{n=0}^z \frac{1}{2^n} \binom{z}{n} p^n (1-p)^{z-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (n-2k) \tanh\left(\frac{n-2k}{2} \beta_c J\right) = 1$$

となり、さらに critical concentration p_c は, $T_c = 0$ として

$$\sum_{n=1}^z \frac{1}{2^n} \binom{z}{n} p_c^n (1-p_c)^{z-n} \left[\sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \binom{n}{k} (n-2k) - \sum_{k > \lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \binom{n}{k} (n-2k) \right] = 1 \quad (27)$$

となる。 $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ は $\frac{n}{2}$ の整数部分である。

(27)は一見面倒な式に見えるが、格子形さえきまれば(27)を解くことは

そう面倒ではない。実際，いろいろな格子に対して計算した p_c の値を，他の結果と一緒に表 2 に示す。

表 2. いろいろな結晶に対する p_c の値

結 晶 格 子	C-V ⁽³⁾	C-B ⁽⁴⁾	R-M ⁽⁵⁾	Abe ⁽⁶⁾	present
二次元正方格子	—	—	0.48	—	0.428
単純立方格子	—	—	0.28	—	0.290
体心立方格子	0.25	0.17	0.22	0.21	0.223
面心立方格子	0.17	0.11	0.18	0.17	0.150

表 2 から分るように，吾々の値は他の人のものと大体同じ程度である。他の人々の方法がかなり複雑なのに比べ，吾々の方法は直観的であり，計算が簡単であるという利点がある。

§ 5 む す び

吾々は従来の分子場近似，Bethe 近似などに現われる有効磁場のゆらぎを考慮に入れて，self consistent equation をつくり，相転移を議論する方法を展開した。一番簡単な Weiss 近似でも，有効磁場のゆらぎを考慮に入れると，キュリー温度としてかなりよい結果を得ることが示された。そこで，もっと近似を上げれば，それに比例して結果もよくなり，Bethe 近似よりよいものが得られるかもしれないという期待をしたが，結果は期待に反し，近似を高めても，いたずらに労力だけが多くなるだけで，結果はそうよくはならないことが分った。そこで Bethe 近似を上回る努力はすてて，Bethe 近似の意味を少し考えて見た。中心のスピンとそれをとりまく z 個の nearest neighbour のスピンを考え，それに働く有効磁場の平均値に関する恒等式を得た。その恒等式で，有効磁場のゆらぎを無視すれば Bethe 近似になるが，一般に有効磁場のゆらぎを適当に考慮すると，Bethe 近似よりよい結果が得られるであろうと期待される。

最後にこの方法を用いて, dilute alloysにおける critical concentration の計算を行った。結果は他のものと比べると大体同じ程度のものであることが分る。こういう簡単な方法でもっと複雑な計算と同じような結果が得られるのは, 吾々の方法では, スピンの位置のゆらぎと, 有効磁場のゆらぎを同じ程度の近似で考慮に入れていることが原因だと思われる。

この方法を Heisenberg model に拡張することは, やろうと思えばできるが, 計算が徒らに複雑になるだけなので, ここではやらない。その他, もっと他のことに応用できると思われるが, これらは将来の問題である。

References

- (1) W. Marshall, Phys.Rev.118, 1520 (1960)
M. Klein and R. Brout, Phys.Rev.132, 2412 (1963)
- (2) T. Oguchi, Prog. Theor. Phys.13 (1955) 148.
- (3) H. Sato, A. Arott and R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 19.
- (4) M. Coopersmith and R. Brout, J. Phys. Chem. Solids 17 (1961) 254.
- (5) G. S. Rushbrooke and D. J. Morgan, Mol. Phys. 4 (1961) 1.
- (6) R. Abe, Prog. Theor. Phys. 31 (1964) 412.