

有限系の自由エネルギーと準安定性

京大教養 富田博之^{*)}
 京大理 村上力^{**)}

§ 1. はじめに

前に、スピン系の準安定状態の動力学に対し、モード結合理論に非線型性としてスピンの飽和効果を取り入れた mean-spherical 近似を適用し、空間的揺ぎの発展過程と準安定的振舞いを詳しく調べた。¹⁾ すなわち、時間に依存する長距離秩序 (LRO)

$$m(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \right\rangle_t$$

と揺ぎの空間的スペクトル

$$\chi(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \left\langle \delta s_i \delta s_j \right\rangle_t$$

に対する線型運動方程式系

$$\frac{d}{dt} m(t) = -\frac{r}{2} m(t) + \frac{1}{2} \bar{H} \quad (\bar{H} = H/J) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \chi(\mathbf{q}, t) = -(r + q^2) \chi(\mathbf{q}, t) + \frac{T}{3} \quad (2)$$

に対し付加条件として

$$m(t)^2 + \int d^3 \mathbf{q} \chi(\mathbf{q}, t) \equiv 1 \quad (3)$$

を課し、 r を時間的に変化するパラメーターとしてコンシステントに決め、(1), (2) を非線型的に結合させる。(3) がちょうど

$$\left\langle \sum_i s_i^2 \right\rangle_t \equiv N$$

に対応することから以上を MSA (mean-spherical 近似) と呼んだ。(1)~(3) は mean-sph-

*) Tomita Hiroyuki

**) Murakami Chikara

erical モデルの平衡状態に対応する定常解

$$\left. \begin{aligned} m_0 &= \bar{H}/r_0, \quad \chi_0(\mathbf{q}) = T/3(r_0 + q^2) \\ (\bar{H}/r_0)^2 + (T/3)K_0(r_0) &= 1 \\ K_0(z) &\equiv \int d^3 \mathbf{q} \frac{1}{z + q^2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

を持つ。 $m(t)$ に関する準安定的振舞は例えば外場 $\bar{H} < 0$ に対し $m_0 > 0$ の、従って $r_0 < 0$ の解で表わされるが、 $\chi(\mathbf{q}, t)$ に対しては定常ではなく、(1)より

$$q^2 < |\bar{H}/m_0| \quad (5)$$

の長波長モードについては不安定となる。したがって緩和過程は(i)短波長揺ぎの平衡化すなわち局所平衡化($\sim \tau_1$) (ii)長波長揺ぎの不安定異常成長($\sim \tau_2$) (iii)真の平衡化に分けられる。

実は以上は無限系を想定しての議論であるが、有限系に対してそのまま使えるだろうか？ 有限系においては、モード結合の方程式(1)~(3)において $\mathbf{q} = 0$ は除外しなければならず、^{*} スピン数 $N = (2L)^3$ (3次元)として波数 $\mathbf{q}$ は離散的で最小値 $q_{min} \equiv L^{-1}$ を持つ。この時十分小さな外場に対しては(5)の不安定モードは現われない。実際定常解(4)において $q = 0$ を除外しておけば、 r_0 が正と負の2つの分枝(不安定分枝も含めれば3つ)が存在することを確かめることができる。 $r_0 = \bar{H}/m_0$ が負の定常解(準安定分枝)が存在する限界磁場 (coercive field) は(5)より

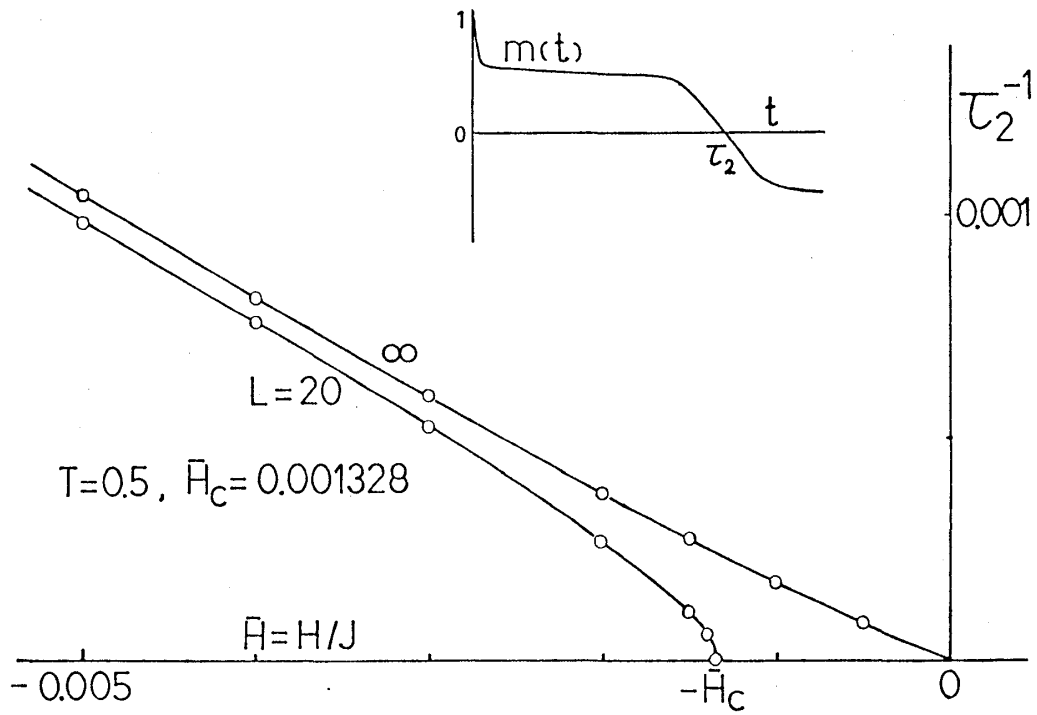
$$\bar{H}_c \propto L^{-2}$$

となり、系の大きさに依存する。

カイネティックイジングモデルのシミュレーションに現われる寿命無限大と思われる準安定分枝は、²⁾ このように有限性に起因すると考えられないであろうか。

図1に方程式系(1)~(3)を数値的に解いて得られた寿命 τ_2 の外場依存性を示した。

* (1)~(3)においてアンサンブル平均 $\langle \dots \rangle$ を空間的平均量とみなせるのは、有限系においては $q = 0$ 以外である。


 図1 準安定状態の寿命 τ_2

方程式(2)にも既に出てきた温度 T は $N = \infty$ での転移温度を単位にとったもの、また L は $(2L+1)^3 = N$ ととってある。 $\mathbf{q}$ に関する積分は、ブリルアン域を単位球で近似し、有限系では

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}=0} \dots = \frac{1}{C} \sum_{\ell=1}^L 3(\ell/L)^2 \dots \quad (C \text{ は規格化定数})$$

ととってある。

§ 2. 有限系の自由エネルギー

以上の動的振舞いは、統計力学的自由エネルギーの立場から理解することもできる。
 ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - H \sum_i s_i$$

(J_{ij} ; nearest-neighbor interaction)

を持つ Ising 系の “constrained” 自由エネルギー

$$\beta F_N(m, H) = -\frac{1}{N} \ln Z_N(m, H) \quad (6)$$

$$Z_N(m, H) = \text{Tr} \delta(\sum s_i - Nm) \exp(-\beta \mathcal{U}) \quad (7)$$

を考える。 $T < T_c$, $H = 0$ の時, $F_N(m, 0)$ は自発磁化 $\pm m_s$ の間にバリアを持ち, その高さ $\Delta F_N(H=0)$ は N に依存し

$$\Delta F_N(0) \propto N^{-\lambda} \quad (0 < \lambda < 1)$$

のように減少することが予想される。分子場近似では $\lambda = 0$ (N に依存しない) であるが $\lambda > 0$ であれば, $N \rightarrow \infty$ に対し $F_N(m, 0)$ が $\pm m_s$ の間で水平になる事実と合致する。2次元系でモンテカルロ法により計算された結果では $\lambda = 1/2$ とされている³⁾。このことを確かめるためと, § 1 の動力学で用いた近似との整合性から, (6)~(7) を Berlin-Kac の Spherical モデル⁴⁾で計算してみよう。(7)の代りに

$$Z_N(m, H) = \int d^N s \delta(N - \sum s_i^2) \delta(\sum s_i - Nm) \exp(-\beta \mathcal{U}) \quad (8)$$

を用いる。文献4とのちがいは拘束条件 $\delta(\sum s_i - Nm)$ だけであり, 同じ評価方法が使える。すなわち

$$\delta(N - \sum s_i^2) = \frac{1}{4\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} dz e^{-\frac{z}{2}(N - \sum s_i^2)}$$

とし, N 大に対し峠点の方法を用いる。今の場合, 峠点方程式は(4)の $K_0(z)$ を用いて, 与えられた m に対し

$$K_0(z) = \beta J(1 - m^2) \quad (9)$$

となる。 $N = \infty$ 系では(9)は $|m| < m_s$ で解を持たないが, N 有限である限り $|m| < 1$ の全域で解をもつ。図2にこのようにして求めた $F_N(m, 0)$ を示した。以上の評価法は $N = \infty$ に対してのみ正確に成立つものであり, 有限の N に対しては “mean-spherical model” と呼ぶべきであろう。ともかくこの場合, $\pm m_s$ の間のバリアの高さは

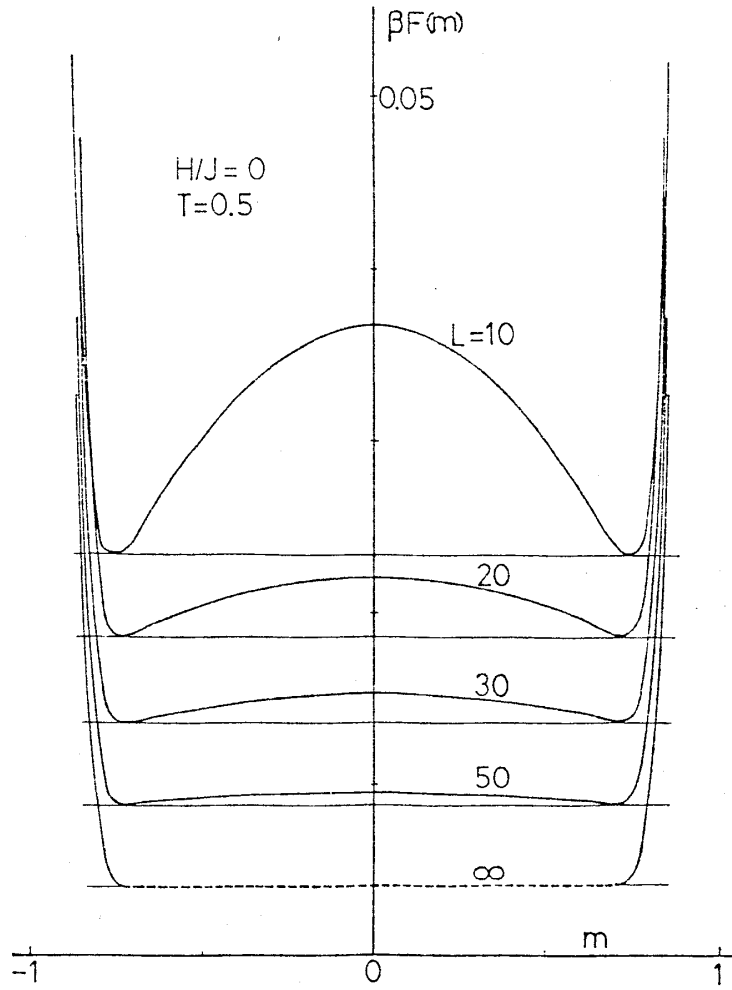


図2 自由エネルギーの N 依存性 ($N = (2L+1)^3$)

$$\Delta F_N(0) \propto L^{-2}$$

すなわち $\lambda = 2/3$ と求められる。

$H \neq 0$ に対しては

$$F_N(m, H) = F_N(m, 0) - Hm$$

により傾きは N に依存しないから、外場がある程度大きければ、バリアは消えてしまい、double minimum ポテンシャルではなくなる。この様子を $L=20$ に対して示したのが図3である。

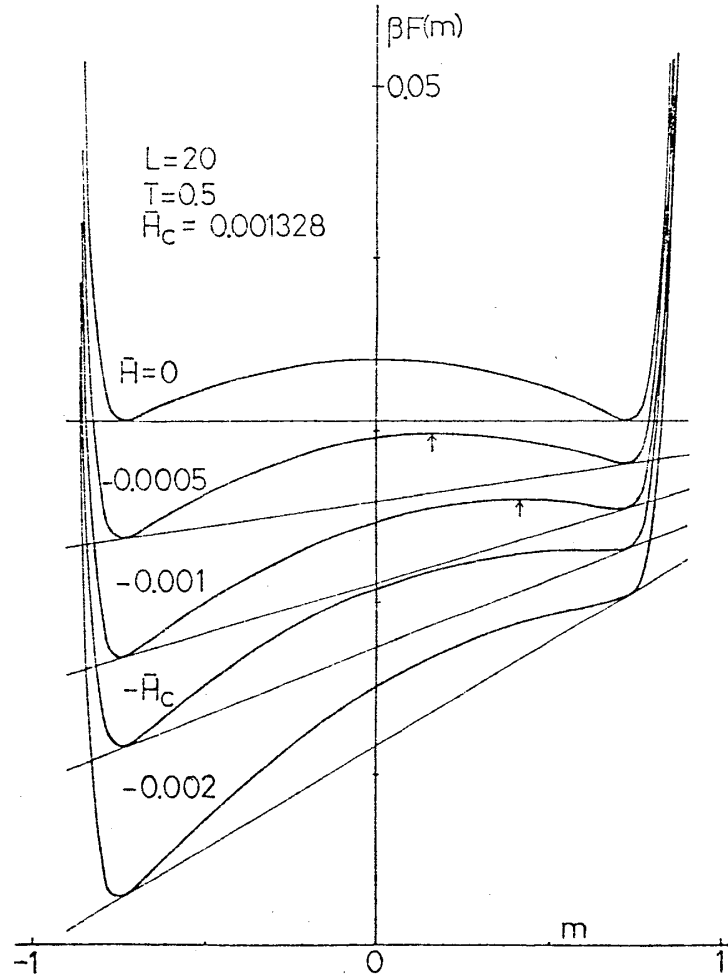


図3 限界外場 $H_c(L)$

$F_N(m, H)$ が double minimum でなくなる限界はおおよそ

$$\Delta F_N(0) \cong m_s H_c$$

で与えられよう。すなわちこの意味での coercive field は

$$H_c \propto N^{-\lambda}$$

となる。mean-spherical モデルでは $\lambda = 2/3$ で、 H_c の値は動力学で与えられるものと正確に一致することも示すことができる。またイジング系では、文献3の図から数値的

に評価した上記の H_c と、文献2のシミュレーションに現われる H_c とは、温度は異なるがオーダーとして合致している。

以上の議論より、自由エネルギーにバリアがあるかないかの特性は、 H と N の関係として図4のように分類することができよう。全自由エネルギーは N 倍しなければならな

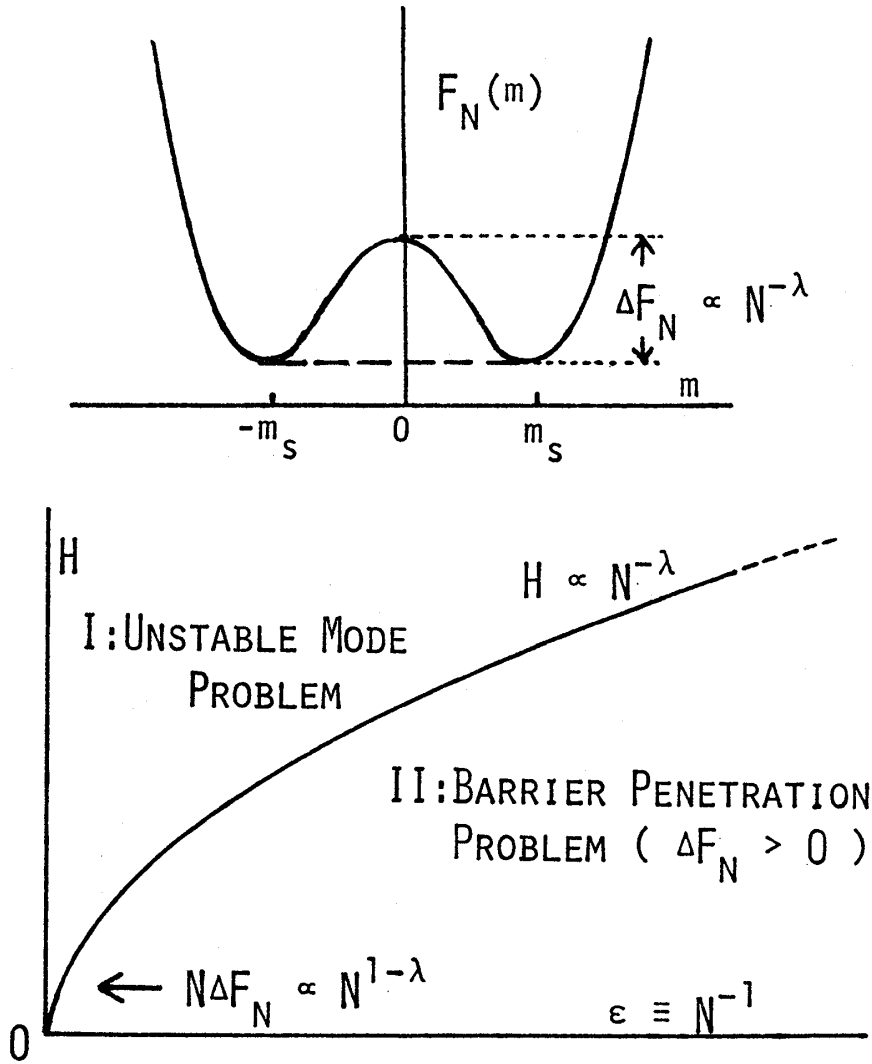


図4 $N = \infty$, $H = 0$ の特異性

いから、 $N \rightarrow \infty$ と $H \rightarrow 0$ の極限操作は順序が問題になり、 $H = N^{-1} = 0$ は特異点となる。実際 $H = 0$ の時には

$$N\Delta F_N(0) \propto N^{1-\lambda} \rightarrow \infty \quad (\lambda < 1)$$

となり、無限系では $H = 0$ の時無限大のバリアが存在する（“自発磁化状態の安定性”）が、 $H \neq 0$ ならバリアは存在しない。

§ 3. 動力学

再び動力学を考察する。§§ 1, 2 を総合すれば、図 4 の 2 つの領域で長時間緩和過程のしくみが本質的に異なることが結論される。

領域Ⅰは、長波長揺ぎの不安定成長が現われるため、LRO と空間的揺ぎの非線型結合理論が適用される。この領域では緩和時間は図 1 に示したように、数値的には

$$\tau_2^{-1} \propto |H|$$

となっており、緩和定数スペクトルは連続固有値として扱わなければならないであろう。

領域Ⅱは不安定モードは現れず、モード結合で、すべての空間的揺ぎが定常に達してしまっただ後は、LRO について閉じたマスター方程式

$$\frac{d}{dt}P(m, t) = \sum_{m'} W(m' \rightarrow m) P(m', t) - \sum_{m'} W(m \rightarrow m') P(m, t)$$

が適用されるであろう。動的 Weiss 理論とちがって遷移確率を決める詳細つりあいの方
程式

$$\frac{W(m \rightarrow m')}{W(m' \rightarrow m)} = \frac{\exp(-\beta N F_N(m'))}{\exp(-\beta N F_N(m))}$$

における自由エネルギーとしては § 2 で求めた N に依存する正確な自由エネルギーが
用いられるべきである。³⁾ この場合の崩壊過程はバリア透過問題となり、寿命 τ_2 は

$$\ln \tau_2 \propto N \Delta F_N$$

で与えられ、⁵⁾ バリアが存在する限り十分大きな系では実際的には無限大となる。

さて、無限系では $H = 0$ を除いて自由エネルギーはバリアを持たない。ところが文献
1 で調べたように $m(t)$ は、急冷問題、磁場反転問題のいずれに対しても、あたかも do-
uble minimum ポテンシャルであるかのごとく振舞っている。しかしこれは以上の議論
とは矛盾しない。すなわち、無限系であっても、長距離相関の発達していない初期段階
では、局所的な自由エネルギーを感じるはずであり、有限系との差は現われない。 $T <$

T_c ではこの局所的ないし有限系自由エネルギーが double minimum になっており、上記の振舞いの説明がつく。

文 献

- 1) 村上力, 富田博之 物性研究 **30** (1978) No. 3, 89
C. Murakami and H. Tomita, Prog. Theor. Phys. **60** (1978), 683
H. Tomita and C. Murakami, Prog. Theor. Phys. Supplement **64** (1978), 452
- 2) T. Schneider and E. Stoll, Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting (Nordhoff, Leiden, 1974)
- 3) L. S. Schulman, J. Phys. A **13** (1980), 237
- 4) T. H. Berlin and M. Kac, Phys. Rev. **86** (1952), 821
- 5) H. Tomita, A. Ito and H. Kidachi, Prog. Theor. Phys. **56** (1976), 786