

講義ノート

量 子 固 体 Ⅳ

京大基研 長岡洋介

§ 6. 固体 ^3He のスピンハミルトニアン (続)

スピンハミルトニアン (6.1) から出発して固体 ^3He の核スピン系の性質を調べる前に、交換積分を理論的に求める問題に触れておきたい。原理的には、軌道運動 (格子の状態) の基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ が得られれば、交換積分 θ_P は (5.26) によって計算できる。波動関数は § 4 で紹介したように種々の方法によって求められている。例えば、Nosanow-Jastrow の方法では

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \prod_{i>j} f(\mathbf{r}_{ij}) \quad (6.3)$$

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \exp \left[-\frac{A}{2}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2 \right]$$

と与えられた。この Nosanow の波動関数による交換積分の計算が McMahan ら¹⁾ によって行われている。結果を表 4 に示す。この結果には、符号はすべて負、4 体が 3 体に

表 4 交換積分の計算例¹⁾

θ_{II1}	$-2.8 \times 10^{-2} \text{ mK}$
θ_{II2}	-4.0×10^{-3}
θ_{III}	-8.9×10^{-4}
θ_{IVP}	-3.8×10^{-4}

比べてあまり小さくない、等予想したような事情が見られるが、何よりも困ったことは値が実験値に比べて小さすぎる点である。後で見るように、固体 ^3He の交換相互作用は体積 $24 \text{ cm}^3/\text{mol}$ のあたりでほぼ 1 mK で、表 4 の計算値はこれに比べて 2 桁近く小さい。さらに、これも後で述べることであるが、固体 ^3He の磁性を説明するには 4 体の交換積分が 2 体のそれと同程度の大きさでなければならない、と言われている。もしこ

長岡洋介

れが事実とすれば、計算値はその意味でも実験に合わないということになる。

Nosanow-Jastrow の波動関数はいろいろな点で改良の余地がある。例えば、2 原子が交換するときまわりの原子を押して交換に必要なスペースを広げる効果が考えられるが、それは入っていない。これは粒子相関の効果であるから、(6.3) の一体部分 $\Pi_j \phi_j$ を correlated Gaussian (4.9) に置き換えることによって、原理的には取り込み可能である。しかし、いろいろ苦勞してみても、思うようには“良い”結果が得られていないのが現状のようである。^{*)} 元来、§ 4 で紹介したいろいろな方法は基底状態のエネルギーを計算するのが目的であり、エネルギーに関しては比較的良い値を出すのに成功している。しかし、エネルギーに効くのは振巾が大きい波動関数の中心部分であるが、交換積分に効くのは波動関数のすそで起る隣りの原子の波動関数との重なりである。交換積分の大きさは、エネルギーには効かないこの波動関数のすその広がり方に敏感に依存するわけで、エネルギーから決めた波動関数を使って良い結果を期待する方が無茶だということなのかも知れない。実験との比較によって交換相互作用の大きさが決まるのなら、それを波動関数の広がり程度の示す実験事実として受取るべきなのではあるまいか。それ以上のことは、相当に難しい問題のように思われる。

§ 7. 固体 ^3He の核磁性 I —高温の性質

出発点をスピンハミルトニアン(6.1)に限定するなら、それから固体 ^3He の核磁性を論ずることは伝統的な磁性理論の領域である。とくに高温 ($k_B T \gg |J|, |K|$) では、高温展開の方法が使えるから問題は単純である。³⁾

外部磁場 H が z 方向に働いているとき、全ハミルトニアンは

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_X + \mathcal{M}_Z \quad (7.1)$$

で与えられる。ここに、 $\mathcal{M}_X$ は(6.1)の核スピン間の交換相互作用のハミルトニアン、 $\mathcal{M}_Z$ はゼーマンエネルギー

$$\mathcal{M}_Z = -2\mu H \sum_i S_{iz} \quad (7.2)$$

で、 μ は核磁子である。自由エネルギーは温度、磁場の関数として

*) LT15では、これがうまくいくという報告もあったようであるが、²⁾ 詳細はわからない。

$$F = -k_B T \ln \text{Tr} \exp [-\beta (\mathcal{M}_X + \mathcal{M}_Z)] \quad (7.3)$$

但し、 Tr はスピン状態に関する対角和である。 $k_B T \gg |J| (|K|)$, $k_B T \gg \mu H$ とすれば、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ について展開 (高温展開) ができて、自由エネルギーはその巾級数として求めることができる。 β^3 までで

$$\begin{aligned} \ln \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{M}} &= N \ln 2 + \frac{1}{2} \beta^2 \{ \langle \mathcal{M}_X^2 \rangle + \langle \mathcal{M}_Z^2 \rangle \} \\ &\quad - \frac{1}{6} \beta^3 \{ \langle \mathcal{M}_X^3 \rangle + 3 \langle \mathcal{M}_X \mathcal{M}_Z^2 \rangle \} \end{aligned} \quad (7.4)$$

ただし、

$$\langle \dots \rangle \equiv 2^{-N} \text{Tr}(\dots)$$

(7.4) を導くとき、

$$\begin{aligned} \text{Tr} \mathcal{M}_X &= \text{Tr} \mathcal{M}_Z = 0, \quad \text{Tr} \mathcal{M}_X \mathcal{M}_Z = 0 \\ \text{Tr} \mathcal{M}_X^2 \mathcal{M}_Z &= \text{Tr} \mathcal{M}_Z^3 = 0 \end{aligned} \quad (7.5)$$

であることを用いた。結局、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F(V, T, H) &= F_0 - \frac{1}{2k_B T} \{ \langle \mathcal{M}_X^2 \rangle - \frac{1}{3k_B T} \langle \mathcal{M}_X^3 \rangle \} \\ &\quad - \frac{N(\mu H)^2}{2k_B T} \left\{ 1 - \frac{4}{Nk_B T} \langle \mathcal{M}_X S_Z^2 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (7.6)$$

と与えられる。 F_0 は高温の極限の自由エネルギー $F_0 = -Nk_B T \ln 2$, S_z は全スピンの z 成分 $S_z = \sum_i S_{iz}$ である。交換相互作用は結晶の体積に依存するから、 F はそれを通して体積 V の関数である。

種々の熱力学量は、通常の熱力学の関係によつて F を微分して求められる。すなわち

$$\begin{aligned} \text{エントロピー} \quad S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, H}, \quad \text{定積比熱} \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, H} \\ \text{磁 化} \quad M &= - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T}, \quad \text{帯磁率} \quad \chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{V, T} \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$\text{圧 力} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, H} \quad \text{等.}$$

これらの諸量の実験値と高温展開によつて得られる表式との比較から、 $\langle \mathcal{M}_X^2 \rangle$, $\langle \mathcal{M}_X$

長岡洋介

$S_Z^2 >$ 等の量を実験的に定めることができる。

1) 比熱及び $H = 0$ のときの圧力

高温展開の表式 (7.6) を用いて

$$C_V = \frac{\langle \mathcal{M}_X^2 \rangle}{k_B T^2} + \dots \quad (7.8)$$

$$p(H=0) = \frac{1}{2k_B T} \frac{\partial \langle \mathcal{M}_X^2 \rangle}{\partial V}, \quad (7.9)$$

いろいろな体積の場合について C_V が測定されれば、 $\langle \mathcal{M}_X^2 \rangle$ が体積の関数として定まり、したがって $\partial \langle \mathcal{M}_X^2 \rangle / \partial V$ も

定まる。この二つの実験は同じ量 $\langle \mathcal{M}_X^2 \rangle$ を定める実験である。

比熱の実験結果を図 10 に示す。⁴⁾ 低温では (7.8) が示すように T^{-2} に比例する比熱が現れ、温度が上がると通常の格子比熱 ($\propto T^3$) が効く。結局、実験結果は

$$C_V = \frac{A}{T^2} + BT^3 \quad (7.10)$$

と表わされる。^{*} 圧力の実験結果は図 11 に示す。⁶⁾ 温度依存性は (7.9) に示す如く T^{-1} に比例する。二つの実験はほぼ consistent である。

かりに $\mathcal{M}_X$ としてもっとも簡単な nearest neighbor スピン間にもみ相互作用のある Heisenberg 模型

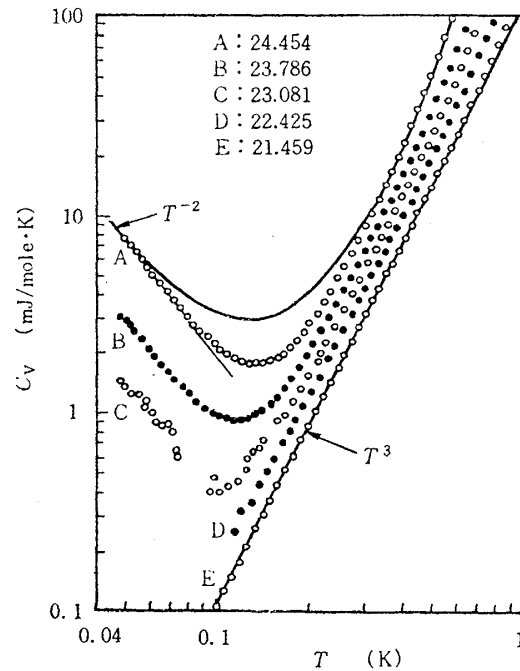


図 10 比熱。⁴⁾ 図中の数値はモル体積

* 古い実験ではこれ以外に anomalous な項が存在するとされていたが、⁵⁾ よく anneal された試料による Greywall の実験で、それは intrinsic なものではないとして否定された。なんらかの imperfection によるものらしいが、その起因は明かでない。できれば、量子固体の imperfection の問題に関連してこの問題にも触れたいと思う。

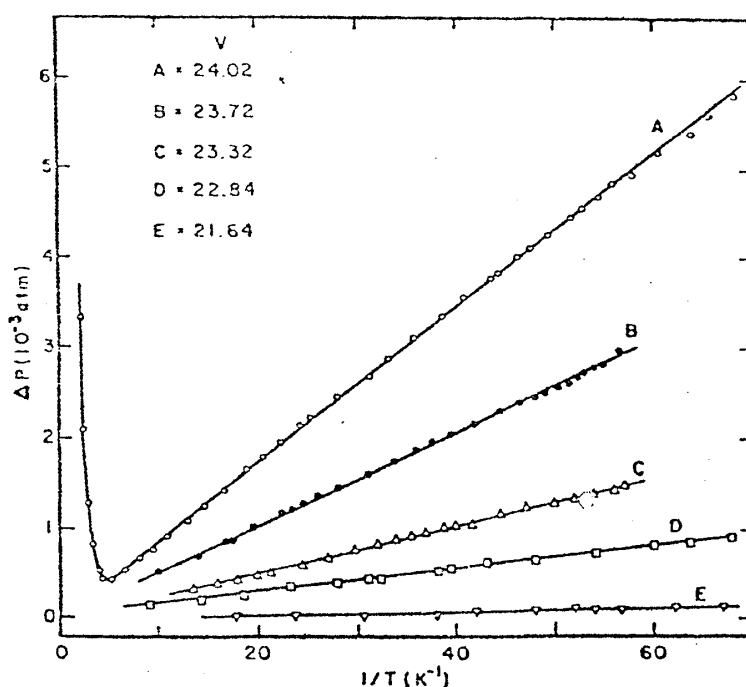


図 11 $H = 0$ における圧力⁶⁾ 図中の数値はモル体積

$$\mathcal{H}_X = -2J_1 \sum_{(i,j) \in nn} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (7.11)$$

をとれば,

$$\langle \mathcal{H}_X^2 \rangle = \frac{3}{8} N z J_1^2 \quad (z = 8) \quad (7.12)$$

である。この実験からは J_1 の符号を決めることはできない。比熱の実験⁴⁾からは

$$|J_1| = \begin{cases} 0.8839 \text{ mK} & (V = 24.454 \text{ cm}^3/\text{mol}) \\ 0.360 \text{ mK} & (V = 23.081 \text{ cm}^3/\text{mol}) \end{cases} \quad (7.13)$$

が得られている。体積依存性はほぼ

$$\frac{d \ln |J_1|}{d \ln V} = 17 \sim 20 \quad (7.14)$$

である。

長岡洋介

2) 帯磁率及び $H \neq 0$ のときの圧力

高温展開の表式から

$$\frac{1}{\chi} = \frac{k_B}{N\mu^2} (T + \theta) \quad , \quad \theta = \frac{4}{Nk_B} \langle \mathcal{M}_X S_z^2 \rangle \quad (7.15)$$

$$\Delta p = p(H, T) - p(0, T) = - \frac{2\mu^2 H^2}{(k_B T)^2} \frac{\partial}{\partial V} \langle \mathcal{M}_X S_z^2 \rangle \quad (7.16)$$

と与えられる。

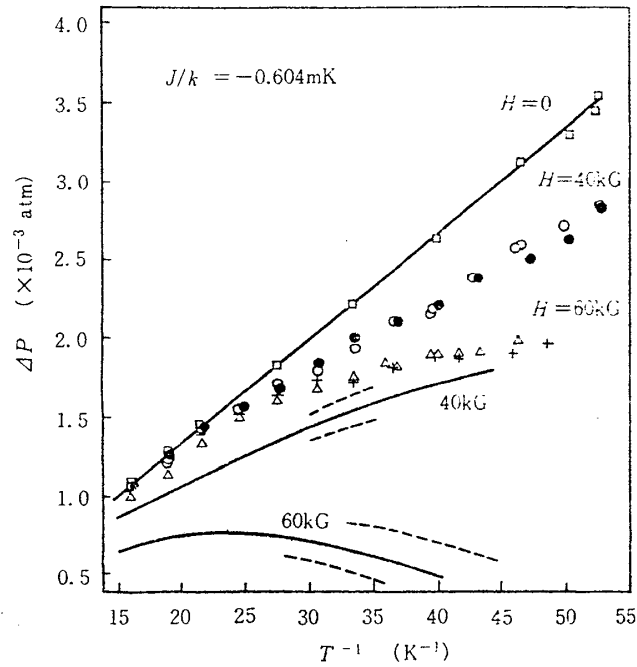


図 12 $H \neq 0$ における圧力。⁷⁾ $V = 23.88 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の場合。実線は J を図中の値にとったときの理論値。

圧力については精密な実験が可能であるが、帯磁率から正確に θ を決めることは困難で、 Δp との consistency を確めることは難しい。圧力の実験結果を図 12 に示す。⁷⁾

$\mathcal{M}_X$ として (7.11) を取ったとすると、

$$\langle \mathcal{M}_X S_z^2 \rangle = -\frac{1}{8} N z J_1 \quad (7.17)$$

この実験では J_1 の符号も決めることができる。 χ の実験は $\theta > 0$ ，したがって $J_1 < 0$

であることを示している。図12の実線は比熱や $p(H=0)$ の実験から決められた J_1 を用いたときの理論曲線である。実験値との間の違いは大きい。このことは、(7.11)の Heisenberg 模型の不十分さを現わすものであると考えられる。

この矛盾を解決するための従来の方法は、(7.11)を拡張して 2nd neighbor, 3rd neighbor スピン間の相互作用, さらには4スピン相互作用も考慮し, パラメータの数を殖やすことであつた。その際, 後述するような低温における相転移も同時に説明するようにパラメータを決めなければならないのであるが, パラメータの数が多く, しかもそれぞれの体積依存性まで考慮しなければならないとなると, どうしても任意性が残らざるを得ない。実験を consistent に説明するにはこれしかない, という明確な答は得られていないようである。

ところが, そうした模型の細部の問題以前に検討しなければならない原理的な問題が残されていることが, 伊豆山⁸⁾によって指摘された。それは, スピン格子相互作用の効果の問題である。

スピンハミルトニアン(6.1)を導出するとき, われわれは断熱近似をとり, 格子の状態に関してはつねに基底状態にあるものとした。しかし, 一般には非断熱項, すなわち格子の状態に関する非対角項=スピン格子相互作用が存在する。全ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{SL} \quad (7.18)$$

となる。 $\mathcal{H}_S, \mathcal{H}_L, \mathcal{H}_{SL}$ はそれぞれスピン系, 格子系およびスピン格子相互作用のハミルトニアンである。このとき, 自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln \text{Tr}_S \text{Tr}_L e^{-\beta(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{SL})} \quad (7.19)$$

Tr_S, Tr_L はそれぞれスピン状態, 格子状態についての対角和である。温度が十分低く ($T \ll \theta_D, \theta_D$ はデバイ温度), 系が格子振動について励起状態にある確率は無視するものとすれば,

$$F \cong -k_B T \ln \text{Tr}_S \langle 0 | e^{-\beta(\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL})} | 0 \rangle \quad (7.20)$$

となる。 $|0\rangle$ は格子の基底状態である。

(7.20)は決して

$$-k_B T \ln \text{Tr}_S e^{-\beta \langle 0 | \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SL} | 0 \rangle} \quad (7.21)$$

長岡洋介

と同じではない。(7.21)であれば $\langle 0 | \mathcal{M}_S | 0 \rangle = \mathcal{M}_S$, $\langle 0 | \mathcal{M}_{SL} | 0 \rangle = 0$ であるから, スピンハミルトニアンから出発したときと同じになる。(7.20)について高温展開を行うと, β^2 まで

$$F \cong F_0 - \frac{1}{2k_B T} \{ \langle \mathcal{M}_S^2 \rangle_{SL} + \langle \mathcal{M}_{SL}^2 \rangle_{SL} \} \quad (7.22)$$

ここに,

$$\langle \dots \rangle_{SL} \equiv 2^{-N} \text{Tr}_S \langle 0 | \dots | 0 \rangle \quad (7.23)$$

スピン格子相互作用の効果として新たに生じた(7.22)の第二項が, 第一項に比してどの程度の寄与をするかを見積ることは容易でない。ただ言えることは, 明かに

$$\langle \mathcal{M}_{SL}^2 \rangle_{SL} > 0$$

であること, また格子振動の座標を ξ とすれば

$$\langle \mathcal{M}_{SL}^2 \rangle_{SL} \propto \langle 0 | \xi^2 | 0 \rangle$$

であるから, この項は0点振動に比例し, 量子固体においては大きな寄与を与える可能性があることである。

もしもこの項が(7.22)の第一項と同程度の大きさであったなら, これを無視した高温展開の式と比熱の実験との比較によって見積られた交換相互作用の大きさ(7.13)は, 大きく評価しすぎている危険がある。他方,

$$\langle \mathcal{M}_Z^2 \mathcal{M}_{SL} \rangle_{SL} = 0$$

であるから, $H \neq 0$ における圧力 Δp にこの項は効かない。したがって, C_V と Δp の実験の間にあった inconsistency はこれによって説明しうる可能性があるわけである。スピン格子相互作用の大きさを(断熱的な交換相互作用との相対的な比だけでもよいから), 正しく見積る方法はないものだろうか。

§ 8. 固体 ^3He の核磁性 II —低温における相転移

核スピン間に働く交換相互作用によって, 低温においてなんらかのスピン秩序状態が実現することは明かである。相互作用が通常の2スピン間の Heisenberg 型であれば, この秩序状態への相転移は2次になる。

まず分子場近似による相転移の理論を簡単に復習しておこう。交換相互作用のエネルギーを最小にするスピンの配列(例えば, 反強磁性, スクリュー等)が決まったとし,

その副格子の磁化を1スピンドリ m とする。Heisenberg 模型（相互作用が nearest neighbor のみに働く場合に限らない）では、その相互作用エネルギーは分子場近似で

$$E = -Am^2 \quad (A > 0) \quad (8.1)$$

となる。他方、 m が与えられたときのエントロピーは、初等的な計算によって

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left[\ln 2 - m \ln \frac{1+2m}{1-2m} - \frac{1}{2} \ln(1-4m^2) \right] \\ &= Nk_B \left[\ln 2 - 2m^2 - \frac{4}{3}m^4 - \dots \right] \end{aligned} \quad (8.2)$$

となる。第二式は $m \ll 1$ として m について展開した表式である。自由エネルギーは m で展開して

$$F = E - TS = F_0 + (2Nk_B T - A)m^2 + \frac{4}{3}Nk_B T m^4 + \dots \quad (8.3)$$

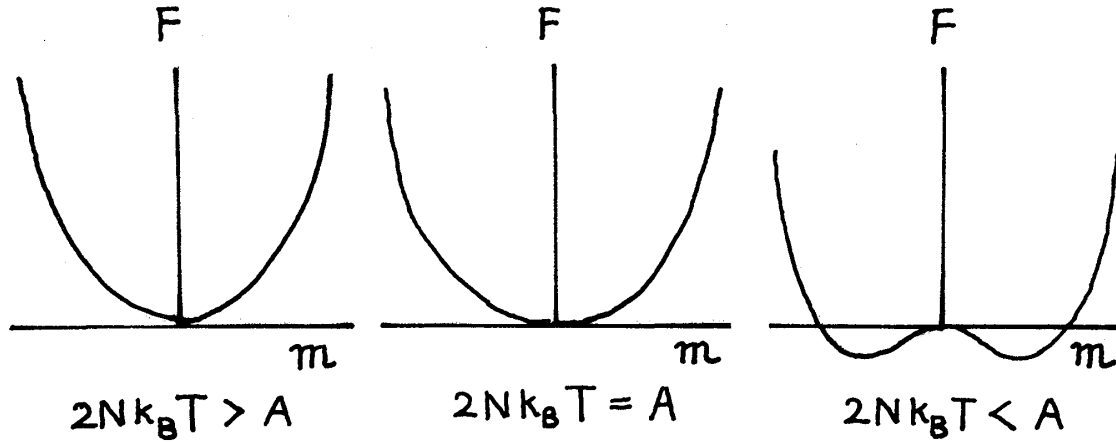


図13 自由エネルギーの m 依存性。2次相転移が起る場合。

F を m の関数として図示すると、図13 のようになり、 F は $2Nk_B T > A$ であれば $m=0$ で最小、 $2Nk_B T < A$ であれば $m \neq 0$ で最小になる。温度を下げていくと

$$T_C = \frac{A}{2Nk_B} \quad (8.4)$$

長岡洋介

で2次の相転移が起ることになる。Heisenberg 模型をとり分子場近似をとる限り、相互作用がどんなものでも相転移が2次になるという結論は変らない。

ここで、固体 ^3He の実験はどうなっているかをみよう。固体 ^3He の核スピン系が低温で相転移を起すことを最初に見出したのは Halperin ら⁹⁾であった。この実験では、融解曲線に沿って潜熱を測定し、それから固相のエントロピーの温度変化を求めた。その結果、図14の如く $T = 1.17\text{mK}$ でエントロピーの急激な変化があることを見出した

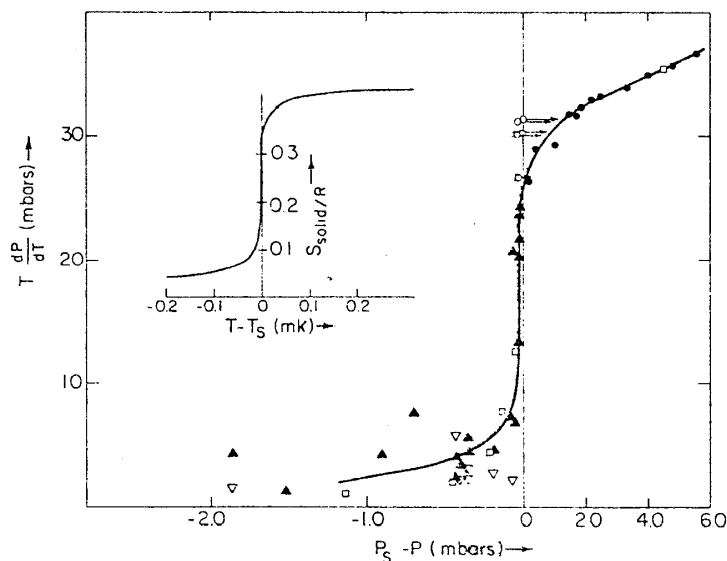
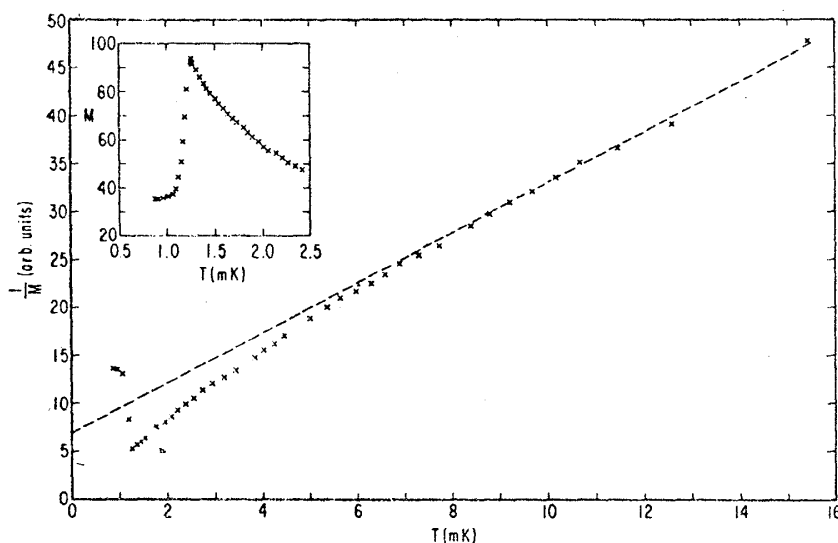


図14 低温におけるエントロピーの温度依存性。⁹⁾ $T(dp/dT)$ はクラペイロン・クラジウスの関係によってエントロピー差に比例している。

のである。ここで直接測定しているのは固相－液相間のエントロピー差であるが、この温度領域で液相はすでに超流動状態になっているので、液相のエントロピーは非常に小さく、このように大きなエントロピーの変化は固相の核スピン系のものであると考えてさしつかえない。この転移点でのエントロピー変化は非常に急激で、どうやら1次転移が起きているように思われる。

転移が磁気的な1次転移であることをより明確に示したのは、Prewitt-Goodkind¹⁰⁾による帯磁率の測定 (H = 一定のもとにおける磁化の測定) であった。実験は図15の如く、磁化 M が転移点 (この実験では $T_C = 1.05\text{mK}$) で大きなとびを持つことを示した。

図 15 低温における磁化の温度依存性¹⁰⁾

上に述べたように、「Heisenberg 模型+分子場近似」ではこのような 1 次転移は出て来ない。したがって、固体 ^3He では

- a) 分子場近似が悪い,
- b) Heisenberg 模型が悪い,

のいずれか（あるいはその両方）でなければならない。分子場近似が、臨界現象や低次元系等ゆらぎが基本的な役割を果す場合に良くないことは知られている。しかし、3次元系の相転移の定性的な記述には良い近似であり、通常の磁性的ではそれが実験的にも確かめられている。それが固体 ^3He の場合には良くないとすれば、固体 ^3He には通常の磁性体とは異なる特殊な事情がなければならないであろう。そのような特殊事情が存在するとは思われないので、問題は Heisenberg 模型にあるということになる。

分子場近似で 1 次相転移が起るためには、自由エネルギーの m による展開式で 4 次の項が負、6 次の項が正であればよい。このとき、 F の m 依存性は図 16 のようになり、図 16 (b) の温度で $m = 0$ から $m \neq 0$ への不連続なとびが生じる。エントロピーから来る 4 次の項は正であるから、エネルギーから負の 4 次の項が生じなければならない。そのためには、Heisenberg 模型の拡張として

- 1) スピン格子相互作用
- 2) 4 スピン相互作用

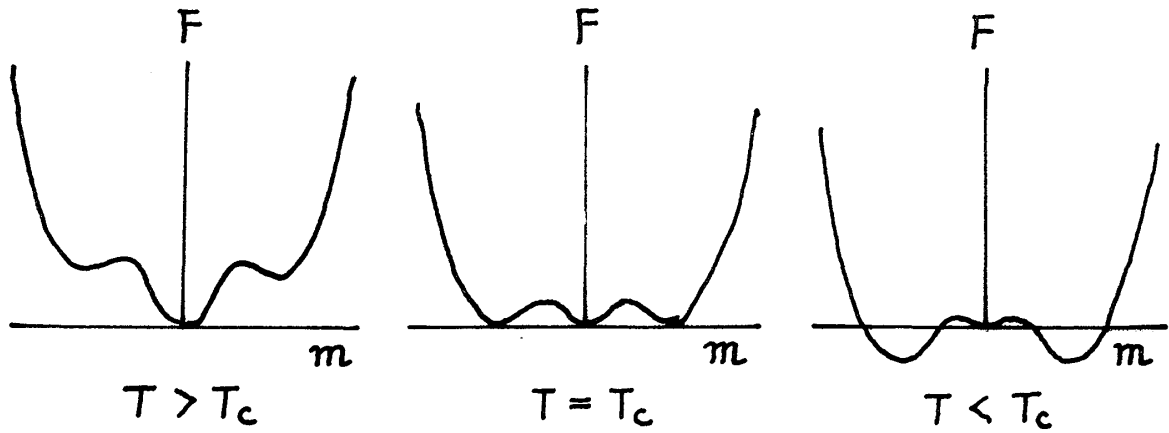


図 16 自由エネルギーの m 依存性。1 次相転移が起る場合。

の二つの可能性が考えられる。交換相互作用が強い体積依存性を持つとき、転移が体積変化を伴って 1 次になることは通常の磁性体でも見られることである。固体 ^3He の場合、(7.14) で見たように相互作用の体積依存性は強いから、まずこの可能性から検討してみよう。

簡単のため、nearest neighbor スピン間にもみ相互作用が働く場合を考えると、(8.1) の A は

$$A = Nz |J_1| \quad (8.5)$$

(z は nn の数)。 J_1 が強い体積依存性を持つことを考慮し、体積変化が生じる可能性を取入れる：

$$A = Nz |J_1(V + \delta V)| \cong Nz |J_1| + Nz \frac{d|J_1|}{dV} \delta V$$

体積変化に伴う格子の弾性エネルギーも考慮して、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F = F_0 + 2N(k_B T - \frac{1}{2}z|J_1|)m^2 + \frac{4}{3}Nk_B T m^4 + \dots \\ + Nz \frac{d|J_1|}{dV} \delta V m^2 + \frac{1}{2}N\kappa \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 \end{aligned} \quad (8.6)$$

まず、 m が与えられたとして δV について最小にすると、

$$\delta V = -\frac{zV^2}{\kappa} \frac{d|J_1|}{dV} m^2 \quad (8.7)$$

$$F = F_0 + \cdots + \left[\frac{4}{3} N k_B T - \frac{1}{2} \frac{N z^2 V^2}{\kappa} \left(\frac{d|J_1|}{dV} \right)^2 \right] m^4 + \cdots \quad (8.8)$$

となる。この4次の係数が負であれば1次転移が期待できる。 κ は弾性定数で、 M を原子の質量、 c を音速として

$$\kappa = M c^2 \quad (8.9)$$

T として転移温度 $z|J_1|/2k_B$ をとり、

$$\frac{d \ln |J_1|}{d \ln V} \equiv \alpha \quad (8.10)$$

とおけば、4次の係数 <0 の条件は

$$\frac{z\alpha^2 |J_1|}{M c^2} > \frac{4}{3} \quad (8.11)$$

となる。 $\alpha \sim 20$ と大きくても、 $M c^2 \sim 10^2 \text{ K}$ 、 $|J_1| \sim 10^{-3} \text{ K}$ であるから、左辺は 10^{-2} の程度になり、(8.11)の条件は到底成り立たない。この効果は期待し得ないのである。ここでは一様な体積変化のみを考えたが、もう少し複雑な格子変形を考えても事情が好転するとは思われない。

このように考えて来ると、4スピン相互作用を考慮することは1次相転移を出すためには不可避であるように思われる。4スピン相互作用が働くときには、分子場近似によってもそこから m^4 のエネルギーが生じ、スピン配列が4スピン相互作用を最小にするようになれば、そのエネルギーは負になる。ただし、その結果1次相転移が起こるためには、この負の寄与がエントロピーから来る正の寄与 $\frac{4}{3} N k_B T m^4$ を打消すだけ大きくなければならない。4スピン相互作用は、単に存在するだけではなく、十分強くなければならないのである。

固体 ^3He で大きいと思われる4スピン相互作用には、§6で見たように planar 型と folded 型がある。まず、このような相互作用がどんなスピン配列を安定にするかを見よう。¹¹⁾ 簡単のため、nearest neighbor, 2nd neighbor 間の2スピン相互作用が強い場合を考える。 nn の相互作用が強ければ単純な2副格子の反強磁性が実現する。(図17。

長岡洋介

この図では簡単のため平面的に図示してあるが、bcc構造との対応は明かであろう。) そのときのエネルギーの得は1スピンドリ

$$(8J_1 - 6J_2)m^2 \quad (8.12)$$

である。この配列では $2n$ 間が強磁性的になっているから、 $J_2 < 0$ であれば $2n$ 間の相互作用に対してこの配列は不利である。 J_2 が強ければ、このような配列よりも

$2n$ 間を反強磁性的にした方がよい。すなわち、2組の単純立方格子の反強磁性 (SCAF) が実現する。このとき、 nn 間の相互作用による分子場は互に打消すから、エネルギーは

$$6J_2 m^2 \quad (8.13)$$

となる。したがって

$$8J_1 - 6J_2 > 6J_2, \quad \therefore \frac{2}{3} |J_1| < |J_2| \quad (8.14)$$

であれば、図18のSCAF構造の方が単純なAF構造よりエネルギーが低い。

このSCAF構造の特徴は、2組のAF格子の間の分子場が消えるので、2組が互に全くcoupleせず、相互のスピンのむきについて縮退していることである。そこに4スピン相互作用が働くとこの縮退がとれ、スピンのむきの相対角度が固定されるのである。2組

のAFの副格子をそれぞれ (a, b) , (c, d) とし、その磁化を $(m, -m)$, $(m', -m')$ とする。folded 型の場合、4スピンの組は図19(a)のようになるので

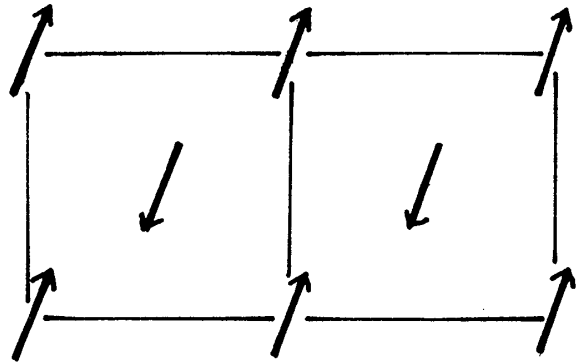


図17 AF構造。bcc構造を模式的に平面に表わしてある。

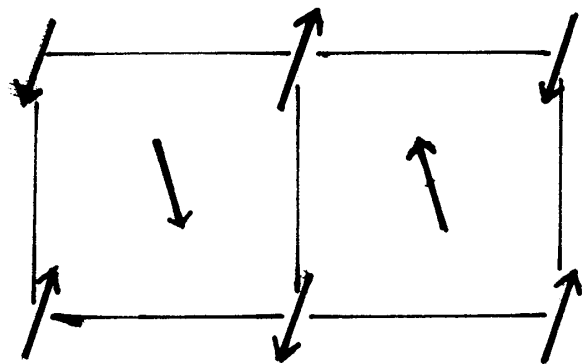


図18 SCAF構造。

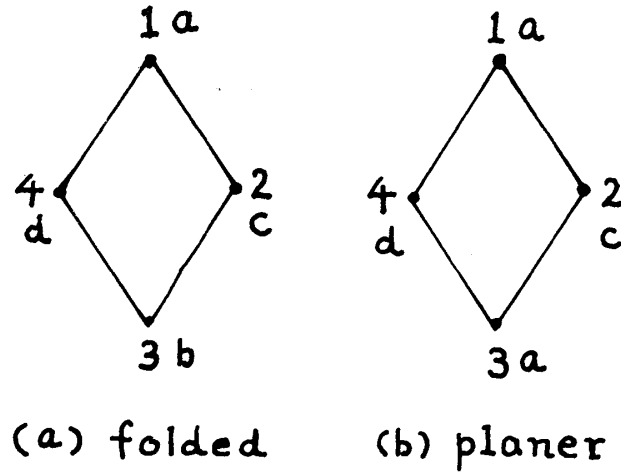


図 19 folded 型, planer 型の 4 スピンの組。

$$\begin{aligned}
 & -2K_F [(S_1 \cdot S_2)(S_3 \cdot S_4) + (S_1 \cdot S_4)(S_2 \cdot S_3) - (S_1 \cdot S_3)(S_2 \cdot S_4)] \\
 & = -2K_F [2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2 - m^2 m'^2]
 \end{aligned} \tag{8.15}$$

planar 型の場合は, 4 スピンの組は図 19 (b) (およびそれと同等な組合せ) になるので,

$$\begin{aligned}
 & -2K_P [(S_1 \cdot S_2)(S_3 \cdot S_4) + (S_1 \cdot S_4)(S_2 \cdot S_3) - (S_1 \cdot S_3)(S_2 \cdot S_4)] \\
 & = -2K_P [-2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}')^2 + m^2 m'^2]
 \end{aligned} \tag{8.16}$$

である。 $K_F < 0$, $K_P < 0$ であるから, folded 型が効くときは $\mathbf{m} \perp \mathbf{m}'$, planar 型が効くときは $\mathbf{m} \parallel \mathbf{m}'$ がエネルギー最小になる。SCAF は 4 スピン相互作用の効き方

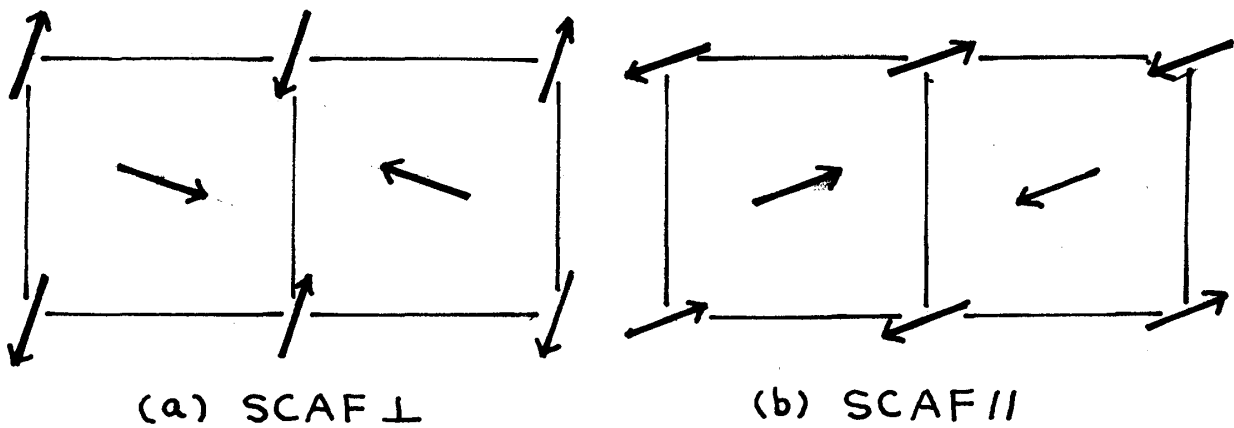


図 20 SCAF ⊥, SCAF // 構造

長岡洋介

によって二つの場合に分れることになる。すなわち

$$\begin{aligned} |J_2| > \frac{2}{3}|J_1|, |K_F| > |K_P| &\rightarrow \text{SCAF} \perp \\ |J_2| > \frac{2}{3}|J_1|, |K_F| < |K_P| &\rightarrow \text{SCAF} \parallel \end{aligned}$$

これらのスピン構造は図 20 に示した。なお、この議論では異方性エネルギーは考えていないから、スピンの向きと格子の方向との関係は全く任意である。

J_1, J_2, K_F, K_P がすべて同程度の大きさである場合は、もっと詳しい解析を必要とする。そのような計算は Hetherington-Willard,¹²⁾ Okada-Ishikawa¹³⁾ らによって行われ、複雑な相図が得られている。

問題は、このようなモデルによって、高温展開の結果とも consistent で、かつ低温での相転移の実験結果も再現するようにパラメータを選ぶかということである。このような解析には任意性が残るので、人によって若干異なるが定性的な差はない。一例をあげると (Hetherington-Willard),

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -0.56\text{mK} \\ J_2 &= -0.18\text{mK} \\ K_F &= -0.32\text{mK}, \quad J_3 = K_P = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.17)$$

予想したように、 K_P は J_1 と同程度の大きさになければならない。ただし、このような取り方をすると相転移は 1 段階ではなく

$$\text{para} \xrightarrow{2\text{次}} \text{AF} \xrightarrow{1\text{次}} \text{SCAF} \perp \quad (8.18)$$

と 2 段階になる。上の方の転移は明確に観測されていない^{*)} が、Prewitt らの磁化の測定で $1/M$ が Curie-Weiss の直線からはずれるあたりで弱い 2 次転移が起きていると見れないこともなく、実験と矛盾しているというわけでもない。

ここで注意を要するのは、これらの解析が分子場近似によっていることである。分子場近似は定性的には良いと述べたが、定量的には問題が残る。nearest neighbor だけに相互作用の働く反強磁性体では、分子場近似による転移温度は

*) 最近、このもう一つの転移を観測したという報告があるが、^{14), 15)} まだ完全に確認されていない。

$$T_C = \frac{1}{2} z |J_1| = 4 |J_1|$$

これに対し、高温展開から得られる“正確な” T_C は

$$T_C = 2.75 |J_1|$$

で、factor 2 程度の差がある。したがって、(8.17) 等の結果にも完全に定量的な意味はないとみるべきであろう。ただし、“正しい”理論による結果が(8.18)のような相転移の定性的な様相にも変更をもたらすかどうかは明かでない。(この節未完)

ノートの今回分をまとめるにあたり、石川幸志氏より種々御教示いただいたことを感謝します。

参 考 文 献

- 1) A. K. McMahan and R. A. Guyer, Phys. Rev. A7 (1973), 1105.
- 2) Delrieu and Roger, LT 15 Proceedings.
- 3) Review として
R. A. Guyer, J. Low Temp. Phys. 30 (1978), 1.
- 4) D. S. Greywall, Phys. Rev. B15 (1977), 2604.
- 5) 古い実験データの批判的 review として
D. S. Greywall, Phys. Rev. B11 (1975), 4717.
- 6) M. F. Panczyk and E. D. Adams, Phys. Rev. 187 (1969), 321.
- 7) W. P. Kirk and E. D. Adams, Phys. Rev. Letters 27 (1971), 392.
- 8) 伊豆山健夫, 内海研一, 固体物理 13 (1978), 375.
- 9) W. P. Halperin, C. N. Archie, F. B. Rasmussen, R. A. Buhrman and R. C. Richardson, Phys. Rev. Letters 32 (1974), 927.
- 10) T. C. Prewitt and J. M. Goodkind, Phys. Rev. Letters 39 (1977), 1283.
- 11) K. Utsumi and T. Izuyama, Prog. Theor. Phys. 58 (1977), 44.
- 12) J. H. Hetherington and F. D. C. Willard, Phys. Rev. Letters 35 (1975), 1442.
- 13) I. Okada and K. Ishikawa, Prog. Theor. Phys. 60 (1978), 11.
- 14) E. A. Schuberth, D. M. Bakalyar and E. D. Adams, LT 15 Proceedings.

長岡洋介

15) 信貴豊一郎, 物理学会年会低温シンポジウム (大阪大学, 1979年4月).