

四重極秩序の揺らぎに対する磁場の効果

東北大学大学院理学研究科物理学専攻 福島 昇

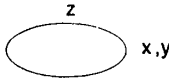
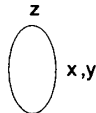
email: fukusima@cmpt01.phys.tohoku.ac.jp

1 四重極モーメントとは

最初私がこのテーマに出会ったときに、「この四重極秩序の四重極とは電気と磁気のどちらなのだろうか。」とひそかに悩んでいた。しかし、以下のように議論していくと、電気でしかありえないことがわかる。

まず、電気多重極モーメントについて考えよう。最初に、古典的な電荷分布について述べておく。一般の電荷分布は、遠くから見ると、単極子, 双極子, 四重極, ..., 2^n 重極, ... の重ね合わせに見える。電荷分布を $\rho(\mathbf{x})$ とし、 $\langle \cdots \rangle \equiv \int d\mathbf{x} \cdots \rho(\mathbf{x})$ とすると、双極子は $\langle \mathbf{x} \rangle$ で定義される。また、四重極は $\langle 3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta} \rangle$ で定義される¹。双極子あるいは四重極というと正負両方の電荷によって構成されるものを連想させるかもしれないが、この電荷分布は正負どちらか一方の電荷のみによって構成されるものでもよい。球対称分布（つまり、単極子）からのずれとして、多重極展開したときの双極子あるいは四重極を考えればよいからである。四重極の定義で $-r^2 \delta_{\alpha\beta}$ の項は単極子がないときはゼロになるので、一見必要ないように見えるが、これは上に述べたように単極子からの寄与を引いている項である。第一項だけでは単極子があるときとないときで値が変わってしまうが、第二項により単極子の有無に関係なく四重極の値が同じになる。双極子を計算するときは電荷の中心から積分すれば、単極子からの寄与は自動的に消えてしまうので、このような項は必要ない。

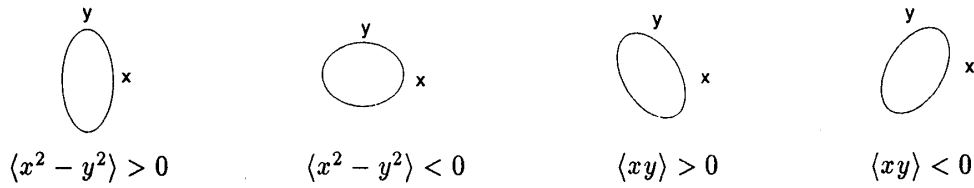
四重極は慣れていない人にはわかりづらい量だと思うので、少し説明をしておく。球対称の電荷分布を考えよう。後で電子の確率分布による四重極モーメントが出てくるので、ここでは負の電荷の分布を考えることにする。このとき、 $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$ であるので、対角成分 ($3z^2 - r^2$ など) はゼロになる²。また、非対角成分 ($3xy$ など) も明らかにゼロになる。すなわち、このとき四重極モーメントはゼロである。以上の議論からわかるように、球対称でなくても x, y, z 方向の電荷分布が同等（つまり、立方対称の電荷分布）であれば同様にゼロになる。

		
$\langle 3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta} \rangle = 0$	$\langle 3z^2 - r^2 \rangle > 0$	$\langle 3z^2 - r^2 \rangle < 0$

次に、この電荷分布を z 方向に押しつぶして、 x, y 方向に引き延ばした分布を考える。 z 軸の上下方向には相対的にマイナスの電荷が少ないので、単極子の寄与を引いたとき（つまり、一様に正の電荷を足したとき）、そこにはプラスの電荷があるのと同じになる。つまり、このとき $3z^2 - r^2$ の四重極モーメントは正である。逆に縦長になっているときは、 $3z^2 - r^2$ の四重極モーメントは負である。もう一つ例を挙げると、 z 方向はそのままで $(\pm 1, \pm 1, 0)$ からつぶして $(\pm 1, \mp 1, 0)$ から引っ張ると $\langle xy \rangle$ は正、その逆は負である。他の四重極モーメントについても同様である。

¹この式に $1/3$ を付ける定義もある

²上述したように $-r^2 \delta_{ij}$ の項があるためである。



量子力学では多重極モーメントは演算子になる。(電荷) $\times$ (確率分布) を電荷分布と考えれば良い³。電気双極子モーメント演算子は $\sum e\mathbf{x}$ として定義される。ここで、和は対象とする系の中のすべての粒子について行われ、 e はその粒子の電荷を表す。この演算子をパリティ変換(空間反転)の固有状態で行列要素をとることを考えよう。この固有状態は、空間反転で $|\text{偶}\rangle \rightarrow |\text{偶}\rangle$ あるいは $|\text{奇}\rangle \rightarrow -|\text{奇}\rangle$ のように変換される。ところで、座標 $\mathbf{x}$ はもちろん空間反転で $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ のように符号を変える演算子である。そのため期待値は、空間反転することにより、 $\langle \text{偶} | \mathbf{x} | \text{偶} \rangle = -\langle \text{偶} | \mathbf{x} | \text{偶} \rangle = 0$ であることがわかる。同様に $\langle \text{奇} | \mathbf{x} | \text{奇} \rangle = 0$ である。即ち、電気双極子演算子は異なるパリティの間の遷移のみに行列要素は有限の値を持つ。ところで、軌道角運動量 L の大きさが決まっている系はその z 成分に関係なく一定のパリティを持つ。我々が扱う系では L がある一定の値になっている基底のみを使って行列要素をとる。そのため、電気双極子モーメントはゼロになる。電気 2^{2n+1} 重極モーメント ($n = 0, 1, 2, \dots$) は空間反転で符号を変える。そのため、双極子と同じ議論により、すべてゼロである [1]。

四重極モーメント演算子は $\sum e(3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta})$ で定義される。全角運動量の大きさ J が一定の基底のみで行列要素をとることを考えてみよう。行列要素をとると行列になるが、このような行列は J_α ($\alpha = x, y, z$) および、それらの積を用いてあらわすことができる。このとき、ベクトルを他のベクトルで置き換えても回転に対しての変換性が同じになるので、次のようになる。

$$\langle J, J_z | \sum e(3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) | J, J'_z \rangle \propto \langle J, J_z | \left(3 \frac{J_\alpha J_\beta + J_\beta J_\alpha}{2} - \hat{j}^2 \right) | J, J'_z \rangle \quad (1)$$

この比例定数は動径方向の波動関数がわからないと計算できないので、普通はわからない。また、単なる $J_\alpha J_\beta$ にならないのは、 J_α と J_β が交換しないときがあるからである。双極子のときに述べたことと関連するが、座標の奇数次で表される演算子はこのような置換えができないと考えられる⁴。角運動量の奇数次と座標の奇数次では空間反転に関する性質が異なるからである(角運動量は(座標) $\times$ (運動量) であるから空間反転で不変である)。それゆえ、等価演算子で表される電気多重極モーメントは 2^{2n} 重極モーメントのみである。

四重極モーメントはトレースがゼロになる 2 階対称テンソルなので、独立な成分は 5 個である。そのため、 O_h 群の既約表現 Γ_3, Γ_5 に属する次の形を通常使う。

$$\Gamma_3 : O_2^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ 3J_z^2 - J(J+1) \}, \quad O_2^2 = J_x^2 - J_y^2, \quad (2)$$

$$\Gamma_5 : O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x, \quad O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y, \quad O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z. \quad (3)$$

次に磁気多重極モーメントについて考えよう。磁気双極子はよく知られているように、ランダウの g 因子を用いて角運動量 $\mathbf{J}$ に比例した形で書ける。つまり、電気双極子のときとは対

³但し、よく書かれる波動関数の絵は $|\text{波動関数の角度部分}|^2$ を角度の関数として動径方向にプロットするのが普通である。つまり、実際にそういう形をしているというよりは、その方向にいる確率がどれくらいかという意味している。実際は動径方向の波動関数との積になるわけであるが、それは普通はわからないし、四次元空間は絵に書くのが困難である。

⁴一つ例を挙げれば、電気双極子モーメントで x_α は J_α で置き換えられない。

照的に磁気双極子モーメントは有限の値を持ちうることになる。では磁気四重極はどうであろうか。磁気四重極は逆向きの磁気双極子を微小距離だけ離して置いたものであり、座標の一次と磁気双極子の一次の積を用いて表される。磁気双極子は空間反転で符号を変えないので、それに座標をかけたものである磁気四重極は空間反転で符号を変える。同様に考えていくと、電気多重極と磁気多重極ではパリティ変換に対する変換性が逆になっている。そのため、有限の値を持ち、等価演算子で表されうる磁気多重極は 2^{2n+1} 重極モーメントのみである。

以上のような理由により、磁気四重極は消えてしまうため、四重極といった場合は普通は電気の方を指す。同じ理由で、八重極と言った場合は磁気の方を指すと考えて良いであろう。

2 四重極秩序

2.1 背景

四重極モーメントの秩序がいくつかの物質で存在することが知られている。CeB₆ は低温で、異なる電気四重極モーメント、即ち形の違う波動関数が、antiferro 的に並ぶ相 (antiferro-quadrupolar ordered phase, AFQ) に相転移する。類似の相は 3d 遷移金属の物質でも存在し、軌道整列と呼ばれている [2]。但し、3d 電子系で知られているものは、四重極の秩序と同時に磁気モーメントなどの秩序を伴う。それに対して CeB₆ では、無磁場ではまず 3.3K で四重極の秩序だけが起こり、さらに 2.4K で、磁気モーメントの秩序も現れるという様に別々に転移する。これらの相は高温側から常磁性相が I 相、AFQ 相が II 相、磁気秩序相が III 相と呼ばれている。II 相は NMR[3][4] や中性子散乱 [5] の実験によると、無磁場では磁気モーメントの秩序や構造の変化は見られないが、磁場をかけると反強磁性的な磁気モーメントの秩序が誘起されることが観測されている。これは、無磁場では形の異なる波動関数が整列しており、その形によって誘起される磁気モーメントが異なることにより起こる現象であると説明されている。

注目すべきは、I 相と II 相の境界の転移温度が磁場をかけると増大するという点である。秩序相は概して磁場に対して弱いものであり、磁場をかけると秩序が壊れることが多い。しかしながら CeB₆ では、無磁場では秩序が起こっていない系に磁場をかけると秩序相に転移するという現象が起こる。希薄合金系 La_xCe_{1-x}B₆ ではこの相境界は x の増加とともに低温側に移る [6, 7]。CeB₆ と同様の相図が TmTe でも報告されている [8]。但し CeB₆ では現在観測できる磁場の範囲で転移温度は増加し続けているが、TmTe では転移温度の増加が止まる磁場が CeB₆ に比べて小さく、転移温度が再び下がる磁場まで観測が行われている。

AFQ 秩序の転移温度付近でどのようなことが起こっているのかは興味のあるところである。比熱の実験結果 [8, 9] は、それを知る手がかりの一つであろう。無磁場では AFQ 転移温度での比熱の異常は小さいが、磁場とともに大きく育つ。比熱の異常が小さいのは、転移の際の状態の変化が小さいからであると考えられる。つまり転移温度より少し上でも短距離秩序がかなり発達しており、転移の前後で状態があまり変わらない。それは換言すれば、揺らぎが大きいためになかなか相転移が起こらないということである。従って比熱の実験結果は、無磁場では大きかった何らかの揺らぎが、磁場を強くするに従って抑えられていると解釈できる。そこで我々は AFQ 転移温度に及ばず揺らぎの影響を調べるために、揺らぎを取り入れた計算を行っている。

CeB₆ の転移温度の増大を説明するためのモデルは今までにいくつか考えられている。半澤と糟谷 [11] は準位構造を Γ_7 が下であると仮定した。四重極演算子の Γ_7 と Γ_8 間の非対角行

列要素が大きいため、四重極をもたない Γ_7 が、磁場をかけることにより Γ_8 と混ざり、四重極モーメントが増大するというものである。このモデルは Γ_7 が基底状態にあるときは有効である。しかし後に、 Γ_8 が基底状態であり、 Γ_7 は比較的能量の離れた励起状態であることが実験で示されたので[10]、転移温度付近では Γ_7 の影響は小さいと考えられる。大川[12]のモデルは、2種類の擬スピン演算子を用いた対称的な形をしている。そのハミルトニアンは四重極以外の相互作用も含み、その効果により、磁場とともに増加する転移温度が平均場近似で得られる。椎名ら[13]は最近このモデル及びこのモデルを拡張したモデルを双極子、八重極を用いた形に書き直し、平均場近似で解いている。Uimin, 倉本, 福島[14]は、四重極のみの相互作用を仮定した。ハミルトニアンを擬スピン演算子で表し、それを古典スピンで近似した後で、古典スピンに対する spherical model を用いた近似で計算した。その結果、平均場近似の結果とは対照的に転移温度が増大する結果を得た。この計算では限られた相互作用しか計算できなかったが、その後理論を発展させ[15]、計算を行っている[16]。

2.2 モデル

ここでは以下のような四重極相互作用のある局在電子系のモデルを使う。これは CeB_6 を想定しているが、以下のような条件を満たす系に対する一般的なモデルである。このモデルは今までに考えられたモデルに比べると基本的なことしか仮定していないので特に新しいものではない。しかし、平均場近似の範囲では転移温度が単調に減少するためにこのモデルで転移温度の増大は議論されなかった。

CeB_6 中のCeの電子配置は $4f$ であるので、エネルギー準位はスピン軌道相互作用により $J=5/2, 7/2$ に分裂し、 $J=5/2$ の方がエネルギーが低くなる。更に $J=5/2$ の状態は立方対称の結晶中で、 Γ_8, Γ_7 の対称性をもつ準位に分裂する。 CeB_6 では Γ_8 の準位が基底状態であり、第一励起状態の Γ_7 は約520Kのエネルギー差があることが実験により確かめられている[10]。相図の計算で対象とするのは転移温度の3.3K付近であるので励起状態の影響は無視できると考え、基底状態の Γ_8 (4重縮退)のみを基底として取ることにする。また、結晶構造としては CeB_6 はCeサイトのみを見ると単純立方格子であるので、それを仮定する。

CeB_6 は金属であるので本来ならば伝導電子との相互作用を考えなければならないが、 TmTe という絶縁体でも同様の相図が報告されていることから、その効果は本質的ではないと考えて、四重極相互作用に繰り込まれる以外には明示的には扱わない。相互作用としては、最近接サイトにのみ antiferro 的な四重極相互作用があるとする。具体的には

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{\langle ij \rangle} \left[J_{\Gamma_3} \{ O_2^2(i) O_2^2(j) + O_2^0(i) O_2^0(j) \} \right. \\ \left. + J_{\Gamma_5} \{ O_{xy}(i) O_{xy}(j) + O_{yz}(i) O_{yz}(j) + O_{zx}(i) O_{zx}(j) \} \right]. \quad (4)$$

但し、 $J_{\Gamma_3} > 0, J_{\Gamma_5} > 0$ である。対称性からの要請により、 O_2^2 と O_2^0 、また、 O_{xy}, O_{yz}, O_{zx} の相互作用の大きさは上記のようにそれぞれ等しくなるが、 J_{Γ_3} と J_{Γ_5} の値は異なっても良い。全ハミルトニアンはこれにゼーマン項を足したものである。

J_{Γ_3} と J_{Γ_5} の取り方としては以下の3つの場合について調べることにする。(i) Γ_3 型相互作用 $J_{\Gamma_3} \neq 0, J_{\Gamma_5} = 0$; (ii) Γ_5 型相互作用 $J_{\Gamma_3} = 0, J_{\Gamma_5} \neq 0$; (iii) $(\Gamma_3 + \Gamma_5)$ 型相互作用 $16J_{\Gamma_3} = J_{\Gamma_5}$ 。(iii)の場合は無磁場では5つのタイプの秩序がすべて同じ起こりやすさを持つようなモデルである⁵。つまり、スピン-スピン相互作用のモデルでいえば等方的 Heisenberg

⁵ Γ_8 準位しか考慮していないことにより、 Γ_5 の四重極演算子の固有値が Γ_3 のそれより小さくなってしまふ

model のようなモデルである。あとで述べるような理由により、この場合が揺らぎの効果が最も大きいと考えられる。

3 揺らぎとは

物理で扱う系には「いろいろな状態を取るのだが平均的にはある値を取る」というものがある。その平均値からのずれが揺らぎである。また、そういう状態を「いろいろな状態の間を揺らぐ」という。平均的な状態からずれる確率が小さいときには揺らぎが小さい。逆に大きいときには大きい。統計力学では、温度に依存するある確率でいろいろな状態を取りうる。そのような揺らぎを熱的揺らぎという。いろいろな状態を取るというのは理解しづらいし、その計算も手におえないので、往々にしてそれを平均値で置き換えて近似することがある。それが平均場近似である。本節では平均場近似のまわりの揺らぎを取り入れた理論について説明する。

3.1 Ising model での平均場からの揺らぎ

まず、簡単な Ising model のハミルトニアンを例にとって考えてみよう。

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (5)$$

σ_i は ± 1 の値をとる。ここで、 $1/2$ の因子は、2つの格子点 i, j の組に対して一回だけ J_{ij} が数えられるように付けた。最近接相互作用の場合は、

$$J_{ij} = \begin{cases} J & i, j \text{ が互いに最近接のとき} \\ 0 & \text{それ以外のとき} \end{cases} \quad (6)$$

とすればよい。 $J > 0$ のときは強磁性、 $J < 0$ のときは反強磁性である。

3.1.1 平均場近似

一つのスピン（以下 A と呼ぶ）に注目する。平均場近似では A と相互作用するスピンのうち（以下 B と呼ぶ）を平均で置き換える。このとき、A サイトでの有効 1 サイトハミルトニアンは、次のようになる。

$$\mathcal{H}_A^{\text{平均場近似}} = -a_A \sigma_A \quad (7)$$

$$a_A \equiv \sum_B J_{AB} \langle \sigma_B \rangle \quad (8)$$

この平均場を自己無撞着に求める。その結果帯磁率は、相互作用の無いときの局所帯磁率 $\chi_0 = \beta$ を用いて

$$\chi q = \frac{\chi_0}{1 - J q \chi_0} \quad (9)$$

となる。ここで、 $J q = \sum_j J_{j0} \exp(-i \mathbf{R}_{j0} \cdot \mathbf{q})$ である。相転移は帯磁率の分母がゼロになるところで起こる。 $J q$ が、 $q = Q$ で最大値をとるとすると、 $T_c = J Q$ である⁶。最近接相互作用

ために $J_{\Gamma 3} \neq J_{\Gamma 5}$ となる。

⁶これは、 σ の固有値が 1 であるからである。固有値が 1 でないように定義すると、 $J Q / (\text{固有値の 2 乗})$ になる。

の場合は $T_c = z_n |J|$ となる。ここで、 z_n はそれぞれのサイトの最近接格子点の数であり、次元とともに増加する。

次元が大きくなるほど B のスピンは多くなる。そのため、そのうちの 하나가 平均値からずれたときの A サイトに及ぼす効果は小さくなる。つまり、平均場 a_A の揺らぎは小さくなる。実際この平均場近似は $z_n \rightarrow \infty$ 、つまり無限次元での厳密解になることが示される。では、無限次元から展開したときに最初に効いてくる揺らぎとはどのようなものであろうか。それを次に述べることにする。

3.1.2 spherical model

spherical model⁷ はもともとは一つのモデルとして考えられた [17]⁸ が、それが後に Ising model に対しての平均場近似の次の項、即ち、 $O(1/z_n)$ までを取った近似 [18]⁹ になっていることが示された¹⁰。そのため、以下この種の近似を spherical model 近似と呼ぶことにする。この考え方は近年遍歴電子系に応用され、相当の成功を収めている [20]。

以下では、できるだけ直感的にわかりやすい形で spherical model 近似を説明する。平均場近似では B のスピンを平均値で置き換えた。しかし実際は、A のスピンの上向きか下向きかによって、B スピンの最も起こりやすい状態は異なる [21]。

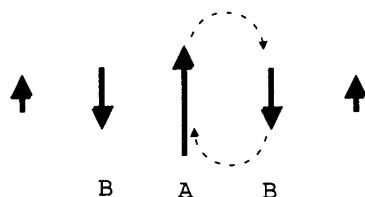


図: 反強磁性の場合 (無秩序相、無磁場)。A が上向きのときは、そのスピンの作る磁場のために B は下向きになりやすい。それが A サイトにまた磁場を作る (reaction field)。これは、平均場近似では入らない短距離秩序の効果である。

つまり、平均値 $\langle \sigma_B \rangle$ には、A の状態によって変化する部分とそれ以外の部分がある。平均場 a_A についても同様である。即ち、A が周りのサイトに及ぼした影響が回り回って A に戻ってくることによる有効場と、A がなくても (A サイトが空洞になっていても) 変わらない有効場がある。前者を reaction field a_{reaction} 、後者を cavity field a_{cavity} と呼ぶ [22]。 $a = a_{\text{reaction}} + a_{\text{cavity}}$ である。図に示してあるように、reaction field は自分との相互作用であり、必ず A と同じ向きを向いている。そのため、単にエネルギーを下げるだけの寄与しかせず、A サイトの磁化に影響する有効場は a_{cavity} のみである。従って、平均場として a_{cavity} のみを取った方が良い近似になり、これが spherical model に対応している。

ハミルトニアンに対して次のような恒等的な変形を試みよう。

$$\mathcal{H} = -\frac{\tilde{J}}{2} \sum_i \sigma_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - \tilde{J} \delta_{ij}) \sigma_i \sigma_j \quad (10)$$

第 1 項の試行的ハミルトニアンを有効的な 1 サイトのハミルトニアンとする。これは reaction field による自分との相互作用を表す。第 2 項を相互作用ハミルトニアンとみなす。ここでは $\tilde{J}$ の項は、cavity field のみをとることにより相互作用が有効的に弱くなることを表す。

⁷ 日本語では、球殻模型あるいは球形模型と訳されるようである。

⁸ これは、Ising model の $\sigma_i^2 = 1$ という制約を $\langle \sum_i \sigma_i^2 \rangle = N$ に緩めることにより、すべての次元で厳密に解けるようにしたものである。これが spherical model の名の由来である。

⁹ [17] と [18] の形式は、有限磁場または秩序相、即ち磁化が有限の場合には異なる結果を与える。

¹⁰ 他にも spherical model は古典スピン-スピン相互作用でのスピン次元無限大の極限であることもわかっている [19] が、ここでは触れない。

局所帯磁率は逆フーリエ変換を用いて表すと、 $\chi_{ii} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\mathbf{q}}$ である¹¹が、(有限次元での) 平均場近似ではこの関係が満たされない。この関係を満たすように $\tilde{J}$ を決めることにしよう。まず、左辺の局所帯磁率を有効 1 サイトハミルトニアンで計算すると、無秩序相では相互作用のないときと同じく $\chi_0 = \beta$ である¹²。右辺としては、この χ_0 と繰り込まれた相互作用を用いて平均場近似のときと同様な帯磁率が求まったとすると、

$$\chi_0 = \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{\chi_0}{1 - (J_{\mathbf{q}} - \tilde{J})\chi_0} \quad (11)$$

となる。ここで、 $\mathbf{q}$ についての和を積分に置き換えた¹³。 D は空間次元である。3 次元以上ではある温度 T_c において被積分関数の分母が $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ でゼロになり、即ち $\chi_{\mathbf{q}=\mathbf{Q}}$ が発散し、相転移が起こる。

$$T_c = \left[\int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{1}{J_{\mathbf{Q}} - J_{\mathbf{q}}} \right]^{-1} \quad (12)$$

平均場近似での転移温度は $J_{\mathbf{Q}}$ であるので $J_{\mathbf{q} \neq \mathbf{Q}}$ の形がどのようなになっているかと無関係に決まる。それに対し、(12) 式を満たすように転移温度を決めれば、 $J_{\mathbf{Q}}$ と値の近い $J_{\mathbf{q}}$ の効果を考慮したことになり、揺らぎを取り入れたことになる。被積分関数の分母がゼロに近くなるような $\mathbf{q}$ のところが積分に最も寄与するので、仮に $J_{\mathbf{Q}}$ と非常に値の近い $J_{\mathbf{q}}$ が多ければ積分は大きくなり、転移温度は下がる。1 次元、2 次元では分母の積分は発散するので転移温度は絶対零度になる。実際は 2 次元の Ising model では有限温度で転移が起こるので、spherical model を Ising model に対する近似として見た場合、揺らぎを取り入れて過ぎていることになる。

3.2 量子系への応用

3.2.1 動的有効媒質理論

倉本と筆者は最近、量子スピン及び多重極モーメントの相互作用を持つ系に対する動的有効媒質理論を定式化した [15]。これは Ising model に対する spherical model 近似を一般化したものであり、 $O(1/z_n)$ まで正しい理論である。その理論は 2 体相互作用のある様々な系に適用することができる。

i サイトで局所電子配置 a である状態を $|i, a\rangle$ と書く。他の電子配置 $|i, b\rangle$ からこの状態への遷移はハバード演算子 $X_i^{ab} = |i, a\rangle\langle i, b|$ で表される。これは $a = b$ の場合は X 演算子は a 状態への射影演算子に等価である。表記法の単純化のため、エルミート演算子 $X_i^{\{ab\}} \equiv (X_i^{ab} + X_i^{ba})/2$, $X_i^{[ab]} \equiv (X_i^{ab} - X_i^{ba})/(2i)$ を定義し、それらを X_i^α と書く。ここで、 α は $\{ab\}$ または $[ab]$ を表す。この X 演算子は $SU(2)$ のときにはスピン演算子 S_i^α ($\alpha = x, y, z$) に帰着される。

ハミルトニアンは次のように与えられる;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} X_i^\alpha X_j^\beta - \sum_{i\alpha} \epsilon^\alpha X_i^\alpha. \quad (13)$$

¹¹ この関係は [17] の $\frac{1}{N} \langle \sum_i \sigma_i^z \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{\mathbf{q}} |\sigma_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = 1$ と同じである。

¹² これは厳密に解いても同じで、ハミルトニアンと σ_i^z が交換するため、線形応答の式より $\chi_{ii} = \int_0^\beta d\tau \langle e^{\tau H} \sigma_i^z e^{-\tau H} \sigma_i^z \rangle = \int_0^\beta d\tau \langle (\sigma_i^z)^2 \rangle = \beta$ となる。

¹³ 最近接相互作用のとき、この積分は 3 次元でも解析的に計算することができる。[23]

分配関数を求めるにあたって、仮想的なボソンあるいはフェルミオンの演算子を $X_i^{ab} = f_{ia}^\dagger f_{ib}$ のように導入することにより X_i^α についての経路積分表示にする。ここで、仮想的な粒子はそれぞれのサイトで必ず一つあるという制限 $\sum_a X_i^{aa} = 1$ を満たすように、 δ 関数を付けておく。

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathcal{D}f^\dagger \mathcal{D}f \prod_i d\lambda_i \exp \left[- \sum_{ia} \int_0^\beta d\tau f_{ia}^\dagger(\tau) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + i\lambda_i \right) f_{ia}(\tau) + i\beta \sum_i \lambda_i - \int_0^\beta d\tau H(\tau) \right] \\ &\equiv \int \mathcal{D}X \exp \left[- \sum_i S_{Bi} - \int_0^\beta d\tau H(\tau) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

S_{Bi} は Berry 位相項を表す。まず、繰り込みを行ないやすいように Hubbard-Stratonovich 変換を行なう：

$$\exp \left[\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \sum J_{ij}^{\alpha\beta} X_i^\alpha(\tau) X_j^\beta(\tau) \right] = \int \mathcal{D}\phi \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \left\{ \frac{1}{2} \sum (J^{-1})_{ij}^{\alpha\beta} \phi_i^\alpha(\tau) \phi_j^\beta(\tau) + \sum \phi_i^\alpha(\tau) X_i^\alpha(\tau) \right\} \right]. \quad (15)$$

但し、 $(\det J)^{-1/2}$ などは $\mathcal{D}\phi$ の中に含まれているものとする。このとき、分配関数は次により与えられる。

$$Z = \int \mathcal{D}X \mathcal{D}\phi \exp \left[- \sum_i S_{Bi} - \int_0^\beta d\tau H_\phi(\tau) \right], \quad (16)$$

$$H_\phi(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} (J^{-1})_{ij}^{\alpha\beta} \phi_i^\alpha(\tau) \phi_j^\beta(\tau) + \sum_{i\alpha} \phi_i^\alpha(\tau) X_i^\alpha(\tau) - \sum_{i\alpha} \epsilon^\alpha X_i^\alpha(\tau). \quad (17)$$

繰り込まれた相互作用を $\bar{J}^{-1}(\tau-\tau') = J^{-1}\beta\delta(\tau-\tau') - \Pi(\tau-\tau')$ と定義する。ここですべての量は行列である。量子論であることを反映して、 $\bar{J}$ は（それゆえ Π も） $\tau - \tau'$ に依存する。 J はもちろん $\tau - \tau'$ に関しては単位行列なので、 δ 関数を付けておいた。重要な点は $O(1/z_n)$ までの繰り込みでは $\Pi^\alpha(\tau)$ はサイトと α の両方について対角的であるということである [15]。次のように、 $H_\phi = H_G + \sum_i H_i - H_D$ と分離する（これは、 H_i が有効 1 サイトハミルトニアンになることを見越した変形である）。このときに ϕ を $\phi_i^\alpha(\tau) = a_i^\alpha + \zeta_i^\alpha(\tau)$ とそれぞれのサイトの静的な平均場 a_i^α と、それからのずれ $\zeta_i^\alpha(\tau)$ に分けておく。

$$H_G = \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta d\tau' \sum_{ij} \left(\bar{J}(\tau-\tau')^{-1} \right)_{ij}^{\alpha\beta} \zeta_i^\alpha(\tau) \zeta_j^\beta(\tau') + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J^{-1})_{ij}^{\alpha\beta} a_i^\alpha a_j^\beta, \quad (18)$$

$$H_i = \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta d\tau' \left(\bar{J}(\tau-\tau')_i^\alpha \right)^{-1} \zeta_i^\alpha(\tau) \zeta_i^\alpha(\tau') + (x_i^\alpha - X_i^\alpha(\tau)) \zeta_i^\alpha(\tau) - (\epsilon^\alpha + a_i^\alpha) X_i^\alpha(\tau), \quad (19)$$

$$H_D = \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta d\tau' \sum_i \left(\bar{J}_{ii}^{\alpha\alpha}(\tau-\tau') \right)^{-1} \zeta_i^\alpha(\tau) \zeta_i^\alpha(\tau'). \quad (20)$$

ここで、 $(\bar{J}_i^\alpha)^{-1} = (\bar{J}_{ii}^{\alpha\alpha})^{-1} + \Pi_i^\alpha$ を導入した¹⁴。また、 $x_i^\alpha \equiv \sum_{j\beta} (J^{-1})_{ij}^{\alpha\beta} a_j^\beta$ は、後でわかることであるが、 $\langle X_i^\alpha \rangle$ の意味を持つ。

H_G を無摂動ハミルトニアンとみなして変形する。

$$Z = Z_G \frac{Z}{Z_G} = Z_G \left\langle \exp \left[- \sum_i S_{Bi} - \int_0^\beta \left\{ \sum_i H_i(\tau) - H_D(\tau) \right\} \right] \right\rangle_G, \quad (21)$$

¹⁴ $(\bar{J}_{ii}^{\alpha\alpha})^{-1}$ であって $(\bar{J}^{-1})_{ii}^{\alpha\alpha}$ でないことに注意。

ここで、 $Z_G = \text{Tr} \exp[-\int_0^\beta d\tau H_G(\tau)]$ であり、平均は $\exp[-\int_0^\beta d\tau H_G(\tau)]$ の分布についてとられる。

eq.(21) の中の平均は Π がサイトと α について対角的なことから、 $O(1/z_n)$ までなら、対角成分の $\exp(-\beta H_D)$ を使ってとればよいことが示される [15]。そのため、分配関数を $Z = Z_G(\Pi_i Z_i)/Z_D$ のように得る。ここで、 Z_D は H_D から求められ、有効不純物の分配関数 Z_i は次のように与えられる。

$$Z_i = \int \mathcal{D}X_i \mathcal{D}\phi_i \exp \left[-S_{Bi} - \int_0^\beta d\tau \mathcal{H}_i(\tau) \right] \quad (22)$$

$O(1/z_n)$ までの自己無撞着な繰り込みは全系の熱力学ポテンシャル Ω が Π と a の独立な変分に関して停留点をとることを要請することにより実行され、次のような関係式を得る。

$$\int_0^\beta d\tau \langle \zeta^\alpha(\tau) \rangle = 0, \quad \langle \zeta^\alpha(\tau) \zeta^\beta(\tau') \rangle = T \left[\bar{J}_D(\tau - \tau') \right]^{\alpha\beta}. \quad (23)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は Z_i による平均である。第一式は $x_i^\alpha = \langle X_i^\alpha \rangle$ と等価である。第二式より、Ising model の場合の一般化として、次の方程式を得る。

$$\chi_L(i\nu_n) = \Pi(i\nu_n) [1 - \tilde{J}(i\nu) \Pi(i\nu_n)]^{-1} = A_{\mathbf{q}}^V \chi(\mathbf{q}, i\nu_n). \quad (24)$$

ここで、すべての量は成分 α に関する行列である。また、 $\tilde{J}(i\nu_n) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau \tilde{J}(\tau) \exp(i\nu_n \tau)$ であり、 $\nu_n = 2\pi n T$ (n は整数) は松原振動数である。局所帯磁率 (の行列) $\chi_L(i\nu_n)$ は、与えられた $\tilde{J}(i\nu_n)$ を用いて有効1サイト問題を解くことにより得られる。Ising model のときは異なり、 $\tilde{J}$ が τ 依存性を持つので、有効1サイト問題を解くのは非常に困難になる。 $\mathbf{q}$ 依存性のある動的帯磁率 $\chi(\mathbf{q}, i\nu_n)$ は次のように与えられる。

$$\chi(\mathbf{q}, i\nu_n) = \Pi(i\nu_n) [1 - J_{\mathbf{q}} \Pi(i\nu_n)]^{-1} = \chi_L(i\nu_n) \left\{ 1 - [J_{\mathbf{q}} - \tilde{J}(i\nu)] \chi_L(i\nu_n) \right\}^{-1}. \quad (25)$$

このようにして、次のような自己無撞着方程式を得る。

$$1 = A_{\mathbf{q}}^V \left\{ 1 - [J_{\mathbf{q}} - \tilde{J}(i\nu_n)] \chi_L(i\nu_n) \right\}^{-1}, \quad (26)$$

相転移は、 $\det[1 - J_{\mathbf{q}} \Pi(0)] = 0$ となるところで起こる。

3.2.2 static 近似

有効1サイト問題を解くのが困難であるので、まず計算の第一歩として次のような近似を用いた。温度がもし T_c よりもかなり高温だとすると、松原振動数のうち $\nu_n = 0$ の成分だけが重要になり、他の成分を無視できる。これを static 近似と呼ぶ。このとき、 $\tilde{J}(\tau - \tau') \sim \tilde{J}$ (τ 依存性を無視) である。 $\zeta \equiv \int_0^\beta \zeta(\tau)$ と置く。指数関数の中が τ に関しての一重積分になるので、経路積分表示から、演算子を用いた表示に直すことができる。

対称性を考慮して X 演算子に適当な変換を施すと、行列方程式は連立方程式に帰着される。ここでは、その既約な X 演算子を O^α と書くことにする。有効1サイトハミルトニアン $\mathcal{H}_i$ 及び分配関数 Z_i は次のように与えられる。

$$\mathcal{H}_i = \sum_{\alpha=1}^n \{ -a^\alpha O^\alpha - \zeta^\alpha (O^\alpha - \langle O^\alpha \rangle) \} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}, \quad (27)$$

$$Z_i = \left[\prod_{\alpha=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\beta d\zeta^\alpha}{\sqrt{2\pi\beta\tilde{J}^\alpha}} \exp\left[-\beta \frac{(\zeta^\alpha)^2}{2\tilde{J}^\alpha}\right] \right] \text{Tr} \exp[-\beta\mathcal{H}_i], \quad (28)$$

平均場近似の無磁場の無秩序相では有効場は全くのゼロになるが、static 近似では、無秩序相でも有効場は平均値のまわりにガウス分布をしている。また、ハミルトニアンの中の $\zeta^\alpha \langle O^\alpha \rangle$ の項は $\langle \zeta^\alpha \rangle = 0$ を強制する役割をする。

ガウス分布の分散 $\tilde{J}$ は

$$\chi_L^\alpha = \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{\chi_L^\alpha}{1 - (J_{\mathbf{q}}^\alpha - \tilde{J}^\alpha) \chi_L^\alpha} \quad (29)$$

によって決められる。各成分についてこの式を満たさなければいけないのが Ising model のときと異なる。

高温では有効場のガウス分布の分散 $\tilde{J}^\alpha$ は、ほとんどゼロであり、平均場近似（あるいは相互作用がない場合）とほとんど変わらない。温度が低くなって短距離秩序が発達してくるにつれて、ガウス分布の幅が太くなっていく。これは短距離秩序が発達し、自分のサイトに戻ってくる reaction field が増加していることを意味する。そしてこの幅がある臨界値 $\tilde{J}^{\text{cr}}$ に達すると相転移が起こる。このとき

$$\chi_L^{\lambda\text{cr}} = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \frac{1}{J^\lambda(\mathbf{Q}) - J^\lambda(\mathbf{q})} \quad (30)$$

及び $\tilde{J}^{\lambda\text{cr}} = J^\lambda(\mathbf{Q}) - (\chi_L^{\lambda\text{cr}})^{-1}$. 対称性が低いときには、一つの成分で (30) 式を満たしても、他の成分では満たさない。そのときには他の成分の $\tilde{J}$ も求めなければいけないので、非線型連立方程式を解くことになる。

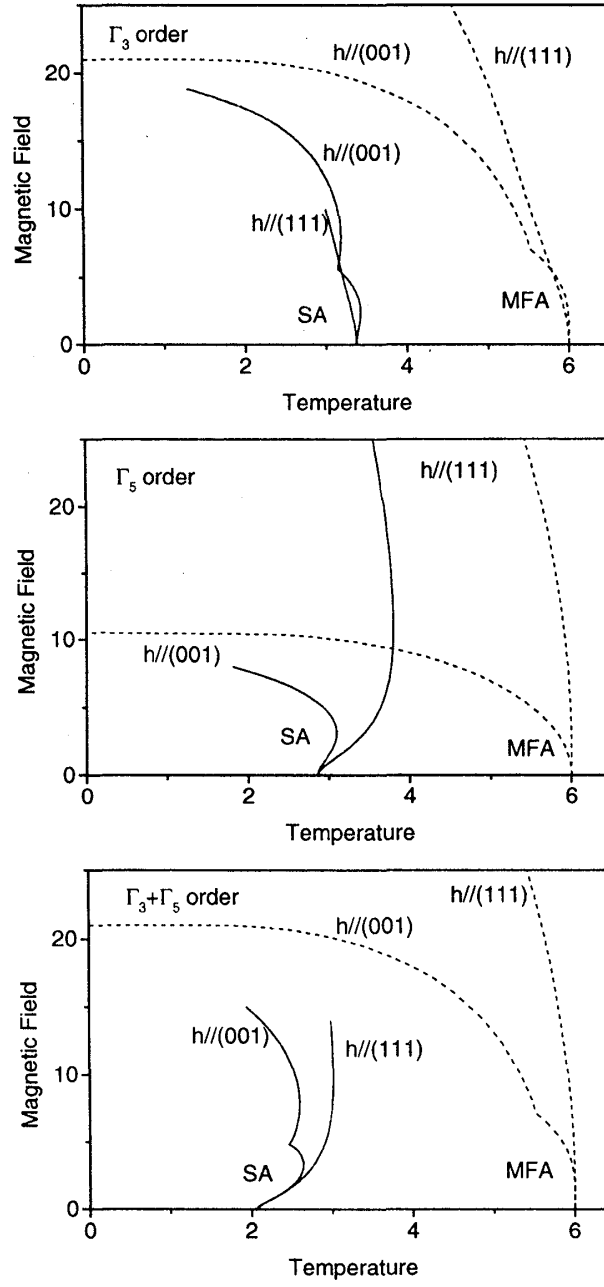
空間次元 D が大きくなるほど臨界分散 $\tilde{J}^{\text{cr}}$ はゼロに近づく。つまり、static 近似は平均場近似に近づく。これは、次元の逆数について平均場近似の次の項まで取った理論に基づいているからである。平均場近似に近づけば揺らぎが小さいということなので転移温度は大きくなる。一方、相互作用の成分の数（全 α の数）が大きくなると局所帯磁率 χ_L が減少し、転移温度は小さくなる。簡単のために Heisenberg model で説明すれば、まわりに z 成分の短距離秩序が起こっているときには、むしろ x 成分の秩序を起こりにくくする。つまり、 ζ_z の分布があることは x 成分の秩序を起こりにくくし、それが χ_L の x 成分が減少するという形で現れる。このような効果は Ising model のときにはなかった効果であり、成分の数が増加するほど大きくなる。

4 計算結果

平均場近似の結果とは対照的に、static 近似では磁場の増加とともに右上がりに増大する $T_Q(H)$ を得た¹⁵。図 1 は static 近似 (SA) による計算結果であり、比較のために平均場近似 (MFA) の結果も図示してある。低温相が AFQ 相である。磁場の方向は (001) および (111) について計算してある。磁場が大きくなるにつれ、多重ガウス積分の数値積分が困難になるた

¹⁵実は static 近似の定式化が確立される以前に、転移温度の増大は揺らぎの入る計算なら他の近似でも得られるだろうと思い、pair 近似（一つの pair の間の相互作用のみを正確に考慮し、そのまわりとの相互作用を平均で置き換える [24]）という簡単な近似で、計算してみた。その結果、転移温度が僅かに増加するという結果を出したのだが、この計算結果は簡単であるということぐらいいし取り柄がなかったため、修論発表のときにこの近似での結果を見せたら「なんだこの計算は」と理論の先生方にいじめられたので、今回は隅の方にちょこっと書くだけにとどめておく。

図 1: static 近似 (SA) と平均場近似 (MFA) の比較

表 1: 相境界での秩序変数。 H_c は相図が折れ曲がる磁場である。

	$H//(001)$		$H//(111)$	H_c
	$H < H_c$	$H > H_c$		
Γ_3	$\langle O_2^0 \rangle$	$\langle O_2^2 \rangle$	$\langle O_2^0 \rangle$ or $\langle O_2^2 \rangle$	5.7
Γ_5		$\langle O_{xy} \rangle$	$\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(O_{yz} + O_{zx} + O_{xy}) \rangle$	—
$\Gamma_3 + \Gamma_5$	$\langle O_2^0 \rangle$	$\langle O_2^2 \rangle$ or $\langle O_{xy} \rangle$	$\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(O_{yz} + O_{zx} + O_{xy}) \rangle$	4.8

め、計算できた磁場まで示した。また、秩序相の中での秩序変数をとっているかは調べてないが、相境界上の秩序変数は表 1 にまとめてある。相図の折れ曲がり、そこで秩序変数が変わることを意味する。

温度の単位は $\frac{64}{3}J_{\Gamma 3}/k_B$ または $\frac{4}{3}J_{\Gamma 5}/k_B$ 磁場の単位は $\frac{64}{3}J_{\Gamma 3}/\mu_B$ または $\frac{4}{3}J_{\Gamma 5}/\mu_B$ である。 $T_Q(0)$ の計算値は実験での転移温度と同じオーダーなので大雑把には横軸をケルビン、縦軸の数字を約 1.5 倍したものがテスラだと思って良い。この単位では、平均場近似での $T_Q(H=0)$ は、どの場合も 6 ($=z_n$) である。static 近似では $T_Q^{\Gamma 3+\Gamma 5} < T_Q^{\Gamma 5} < T_Q^{\Gamma 3}$ の関係を得た。有限の磁場では Γ_3 型相互作用の $H//(111)$ 以外では転移温度が無磁場のときよりも増加した。転移温度の増大の割合 $R \equiv \{\max[T_Q(H)] - T_Q(0)\}/T_Q(0)$ は $R^{\Gamma 3} < R^{\Gamma 5} < R^{\Gamma 3+\Gamma 5}$ の関係がある。つまり、相互作用の成分が多くなるほど大きくなる。

($\Gamma_3 + \Gamma_5$) 型相互作用の相図は磁場の弱い領域で磁場の方向への依存性が非常に小さい。これは実験で見られる CeB_6 や TmTe の相図の傾向と似ている。

5 四重極秩序の揺らぎに対する磁場の効果

static 近似の結果は平均場近似の結果と著しい違いを見せた。それゆえ、このモデルは四重極秩序の揺らぎの効果を調べるには非常に便利なモデルであろう。以下では磁場がどのように揺らぎを抑えるのかを議論する。

一般的に、競合する秩序変数が存在するときには転移温度は下がる。もし多くの競合する秩序変数が存在するならば、それぞれの短距離秩序が起こりお互いに邪魔をする。それゆえ、秩序は起こりにくくなり、転移温度はそのうちの一つの秩序変数のみが存在するときよりも小さくなる。四重極モーメントには先に述べたように 5 つのタイプがある。そのうち、 Γ_3 型相互作用は 2 つの成分があり、 Γ_5 型は 3 つ、($\Gamma_3 + \Gamma_5$) 型は 5 つある。static 近似での $T_Q(H=0)$ は成分が増えるほど減少する。これは、成分の多いモデルほど、多くの競合する秩序が存在するからである。それにもかかわらず平均場近似では、この競合を扱うことができないため、それぞれの型の相互作用に対して同じ $T_Q(H=0)$ を与える。

転移温度の増大した計算結果は、有限磁場になるとこのタイプの揺らぎが抑えられ、その結果 $T_Q(H)$ が大きくなっていると解釈している。いくつかある成分のうち 1 つ (あるいは 2 つ) の成分が他の成分の秩序よりも起こりやすくなる。そのために競合する秩序の数が実質的に減り $T_Q(H)$ が増大する。もともとの相互作用の成分が多くなるほど、そのうちの一つの成分が選ばれたときの変化が大きいため、この効果はもともとの相互作用の成分の数が多くなるほど大きくなる。つまり、転移温度の増加の割合が $R^{\Gamma 3} < R^{\Gamma 5} < R^{\Gamma 3+\Gamma 5}$ となったことを自然に説明する。一方、 Γ_3 型相互作用の $H//(111)$ では $T_Q(H)$ が単調に減少した。この場合、有限磁場でも trigonal symmetry が残っているために、 O_2^2 の秩序と O_2^0 の秩序の起こりやすさは同じである。そのため、上記のような揺らぎの抑制は起こらない。この機構を確かめるために相互作用が 1 成分しかない Ising model 型のモデルでも計算してみた。このモデルはこれ以上成分が減ることができないから、上で述べたような揺らぎの抑制は起こらないはずである。確かに static 近似では転移温度は増大しなかった。

Heisenberg model や XY model の対しての static 近似の結果では転移温度は増大しなかった。これらのスピンモデルと四重極のモデルとの違いをは何だろうか。一つの理由は有限磁場の Γ_5 型相互作用では一つの成分のみが起こりやすくなるが、Heisenberg model では磁場に垂直な二つの成分が起こりやすくなるそのため、Heisenberg model での揺らぎの抑えられ方

は比較的小さい。もう一つの理由は（おそらくこちらが本質であろうと思っているが）、磁場は四重極モーメントに共役な場ではないので、複雑な結合の仕方をするのである [16]。特に Γ_3 型相互作用では、磁場が秩序を壊す性質と揺らぎを抑える性質の両方を持つこと、および、弱磁場では後者の性質が主に効くことを示すことができる [16]。

参考文献

- [1] L. D. Landau, E.M. Lifshitz, 量子力学 1 p.325, 東京図書 (1983).
- [2] K.I.Kugel and D.I.Khomskii, Sov. Phys. Uspekhi **25**, 231 (1982).
- [3] M.Kawakami, K.Mizuno, S.Kunii, T.Kasuya, H.Enokiya and K.Kume, J. Magn. Magn. Mater. **30**, 201 (1982).
- [4] M.Takigawa, H.Yasuoka, T.Tanaka and Y.Ishizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 728 (1983).
- [5] J.M.Effantin, J.Rossat-Mignod, P.Burlet, H.Bartholin, S.Kunii and T.Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **47&48**, 145 (1985).
- [6] S.Nakamura, T.Goto and S.Kunii, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3941 (1995).
- [7] M.Hiroi, M.Sera, N.Kobayashi and S.Kunii, J. Phys. Soc. Jpn.**66**,132(1997).
- [8] T.Matsumura, S.Nakamura, T.Goto, H.Shida and T.suzuki, Physica B **223&224**, 385 (1996).
- [9] T.Fujita, M.Suzuki, T.Komatsubara, S.Kunii, T.Kasuya and T.Ohtsuka, Solid State Commun. **35**, 569 (1980).
- [10] E.Zirngiebl, B.Hillebrands, S.Blumenröder, G.Güntherodt, M.Loewenhaupt, J.M.Carpenter, K.Winzer and Z.Fisk, Phys. Rev. B **30**, 4052 (1984).
- [11] K.Hanzawa and T.Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **53**,1809(1984).
- [12] F.J.Ohkawa, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3897 (1983) : F.J.Ohkawa, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3909 (1985).
- [13] R.Shiina, H.Shiba and P.Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1741(1997).
- [14] G.Uimin, Y.Kuramoto and N.Fukushima, Solid State Commun. **97**, 595-598 (1996).
- [15] Y.Kuramoto and N.Fukushima, submitted to J. Phys. Soc. Jpn. (preprint, cond-mat/9707075)
- [16] N.Fukushima and Y.Kuramoto, to be published.
- [17] T.Berlin, M.Kac, Phys. Rev. **86**, 821 (1952).
- [18] R.Brout, Phys. Rev. **118**, 1009 (1960) : R.Brout, Phys. Rev. **122**, 469 (1961).
- [19] H.E.Stanley, Phys. Rev. **176**,718 (1968) : H.E.Stanley, J. Phys. Soc. Japan **26S**,102 (1969)
- [20] 倉本義夫, 酒井治, 固体物理 **29**, 777 (1994).
- [21] R.Brout and H.Thomas, Physics **3**, 317 (1967).
- [22] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
- [23] G.S.Joyce: J. Phys. A**5** (1972) L65.
- [24] 例えば、小口武彦, 磁性体の統計理論 p.131, 裳華房 (1970).