

修士論文
クラスターアルゴリズムモンテカルロ法を用いた
スピニアイスの数値的研究

量子凝縮系理論研究室 千枝 光司

2015 年 2 月 20 日

目次

1	イントロダクション	4
2	パイロクロア磁性体、スピンアイス	5
2.1	結晶構造	5
2.2	ハミルトニアン	6
2.3	基底状態とアイスルール	7
3	新しいモンテカルロ法、ループ – ストリングアルゴリズム	10
3.1	メトロポリス法の持つ困難	10
3.2	ループ – ストリングアルゴリズム	10
3.3	グラフ分割	13
3.4	エルゴード性	17
4	ループ – ストリングアルゴリズムのパフォーマンス	19
4.1	自己相関関数	19
4.2	Statistical Dependence Time(SDT)	19
4.3	計算結果	20
4.4	まとめ	21
5	計算結果	23
5.1	スピンおよび電荷構造因子	23
5.2	計算結果 1	23
5.3	スピンおよび電荷相関関数	25
5.4	計算結果 2	26
5.5	まとめ	27
6	まとめ	29
6.1	本研究のまとめ	29
6.2	今後の課題	29
	謝辞	33

付録 A	Appendex	34
A.1	スピンおよび電荷構造因子	34
A.2	Statistical Dependence Time(SDT)	39
A.3	Debye Hückel (DH) 理論	42

1 イントロダクション

スピナイスは凝縮系物理学において注目を集める磁性体の一つである。スピナイス磁性体として $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ などが知られており、これらの磁性体はパイロクロア格子をとることが知られている。 $\text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ は大きな磁気モーメントを持ち、結晶場の影響により一軸異方性を示す。この強い一軸異方性と結晶構造により、スピナイスはフラストレーションを持つ系として知られる [1]。フラストレートスピ系は極低温で磁気秩序がなく、残留エントロピーを示すことが知られている。しかし、スピナイスは長距離相互作用の効果により、極低温で磁気秩序が見られる [2]。一般的に長距離相互作用をとりこんだ数値計算は一般的に困難である。メトロポリス法の計算では $O(N^2)$ の計算時間がかかり、システムサイズを大きくすることができない。長距離相互作用項を取り除いたモデルである、最近接パイロクロアイジング模型においても低温付近でスピンフリージングが起きるため [3]、シミュレーションがうまくいかない。特にスピナイスは低温領域に磁気モノポールの励起に起因した重要な物理があると考えられているため、このフリージングの解決が急がれている。我々はこの問題を解決する新しいアルゴリズムとしてクラスターアルゴリズムを提案している。本論文では、このアルゴリズムを相関関数と Statistical Dependence Time (SDT) [4] を用いて性能評価を行いスピンフリージングが起きないことを示す。また、スピナイス特有の pinch point 構造 [5] を確認する。低温領域においてスピナイスに疑似モノポール（欠陥）が現れる。これは荷電粒子系のように振る舞うことが知られており、これらの欠陥に遮蔽が起きることが期待される。Debye Hückel (DH) 理論を用いた議論が Castelnovo ら [6] によって行われており、遮蔽長など関連する有効理論との対応関係を明らかにしていく。

2 パイロクロア磁性体、スピナイス

2.1 結晶構造

パイロクロア格子 Λ_p は正四面体が各頂点を共有した 3 次元的構造をとり、各頂点が格子点となっている。(図 1 ^{*1}) また、正四面体の重心はダイヤモンド格子点となっている。パイロクロア格子は $[111]$ 方向からみると、三角格子、かごめ格子が順に重なっている構造がみえる。(図 2) 各格子点には大きな磁気モーメント ($\approx 10\mu_B$:ボーア磁子) を持つスピン (R^{3+} , $R=\text{Ho}, \text{Dy}$) が存在し、周りに存在するイオンの影響により、スピンは正四面体の頂点と重心を結ぶ方向 $\langle 111 \rangle$ 軸を容易軸とする向きをとる。(図 3) また、スピン間には反強磁性相互作用が働いている。この一軸異方性と結晶構造により、パイロクロア磁性体にはフラストレーションが起きることが知られている。フラストレーションは系がスピンの全てのエネルギーを同時に小さくすることができないことにより生じる。特に、三角格子や四面体格子といった単位格子上で生じるフラストレーションを幾何フラストレーションという。(図 4) このフラストレーションにより、スピナイスの基底状態は多重縮退している。このため、基底状態には有限のエントロピーが存在する [7]。

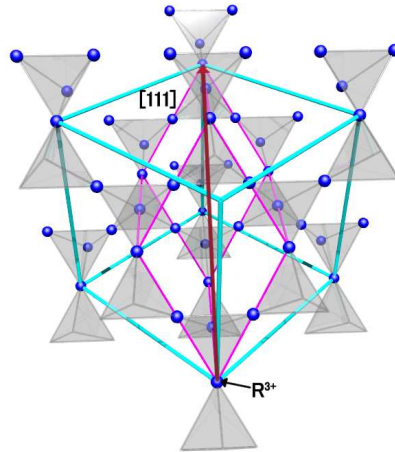


図 1 パイロクロア格子：立方格子 (16 site cubic cell) 水色単位格子 (unit cell) 紫

^{*1} 立方格子には四面体が 8 個、単位格子には四面体が 1 個含まれる。

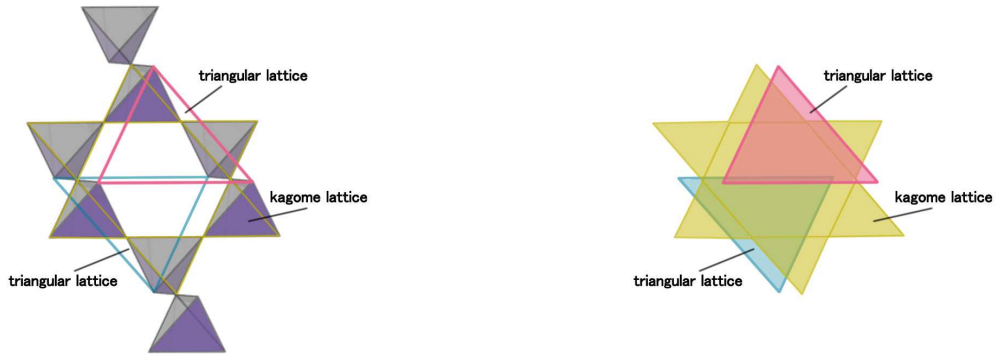


図 2 $[111]$ 方向から見たパイロクロアの構造

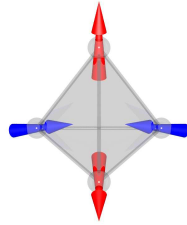


図 3 スピンは頂点と重心を結ぶ方向 $\langle 111 \rangle$ を向く。

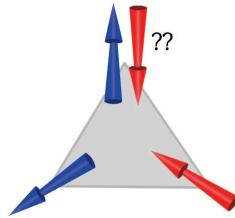


図 4 フラストレーション

2.2 ハミルトニアン

パイロクロア格子 Λ_p 上の格子点 p に存在するスピン $\mathbf{S}(p)$ はイジング変数を $\sigma(p) = \pm 1$ とし、

$$\mathbf{S}(p) = \mathbf{u}(p)\sigma(p) \quad (p \in \Lambda_p) \quad (1)$$

で示す。向きはダイヤモンド格子を 2 つの副格子 A、B に分け、A 格子から B 格子を見た方向を正の軸として定義する [1]。このとき、双極子相互作用を含む一般的なスピニア

イスのハミルトニアンは

$$H = -J \sum_{\langle p, p' \rangle} \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p'} + D a_p^3 \sum_{(p, p')} \left[\frac{\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p'}}{|\mathbf{x}_{pp'}|^3} - \frac{3(\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{x}_{pp'})(\mathbf{S}_{p'} \cdot \mathbf{x}_{pp'})}{|\mathbf{x}_{pp'}|^5} \right] \quad (2)$$






で与えられる [8]。 a_p はパイロクロア格子間隔、 J は最近接結合定数、 D は双極子結合定数、 \mathbf{x} はスピンの位置ベクトルを表し、 $||\mathbf{S}|| = 1$ である。1 項目が最近接相互作用部分、2 項目が双極子相互作用を表す。反強磁性的に相互作用するハミルトニアンとなっている。2 項目には $O(N^2)$ の計算量が必要であり、取り扱いが難しい。そのため、次の最近接相互作用模型 (NN 模型) ハミルトニアンを考える。[9]

$$H_{\text{SI}} = -3J_{\text{eff}} \sum_{\langle pp' \rangle} \mathbf{S}(p) \cdot \mathbf{S}(p') = J_{\text{eff}} \sum_{\langle pp' \rangle} \sigma(p)\sigma(p') \quad (3)$$

$J_{\text{eff}} > 0$, $J_{\text{eff}} = J + 4[1 + (2/3)^{\frac{1}{2}}]D$ である。 J_{eff} に双極子結合定数と最近接交換定数が取り込まれており、イジングスピンで表すと反強磁性相互作用するハミルトニアンとなっている。(2) の近似式となっているが、スピンアイスの状態をよく再現する式となっており、この式を用いて議論を進めていくことにする。^{*2}

2.3 基底状態とアイスルール

パイロクロアを構成する四面体に注目し、四面体の頂点に存在するスピンが (3) 式のハミルトニアンに従って、どのような配置をとるか考えてみることにする。四面体の頂点に存在するスピンは 2 状態とることから、四面体は 16 状態に分けることができる。各四面体の状態を内向きスピンの数で分類したのを以下に示してある。

states	energy
4 out	$+6J$ 
1 in-3 out	$0J$ 
2 in-2 out	$-2J$ 
3 in-1 out	$0J$ 
4 in	$+6J$ 

^{*2} $J < 0$ では基底状態で 2 状態 (4in,4out) ののみを取り、フラストレーションは起きない。隣接するスピンの容易軸は $\mathbf{u}(\mathbf{d}) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{d}') = -\frac{1}{3}$ の関係を満たす。

一番エネルギーの低い四面体の配置は 2in-2out であり、この状態をアイスルール状態という。つまり、四面体の 2 つのスピンの 2 つの四面体の重心方向を向き、残りが外側を向くという規則である。スピンアイス基底状態はアイスルールに従うと考えられている。元々、アイスルールとは氷の構造から発見され、命名された規則である。氷 (I_h 相) 中の酸素原子はダイヤモンド格子、パイロクロア格子に水素原子が存在するような構造をとっている。また、水素原子は酸素原子と共有結合、水素結合の 2 種類の結合でつながっている。この 2 つの結合の長さは異なり、共有結合の長さは 2.75\AA 、水素結合の長さは 1.00\AA であり、水素結合の方が短い。この長さの違いを矢印 (スピン) で表したとき、水素原子の取る配置がアイスルールに等しくなっている [1]。(図??) また、アイスルールを満たすような水素原子の配置は無数に存在するため、氷中の水素原子の位置は無秩序状態になっている。このため、基底状態では氷は有限のエントロピーを示し、エントロピーの近似値も Pauling によって理論的に計算されており、1 個の水素原子当たり $(1/2)R\ln(3/2) = 1.68\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である [7]。パイロクロア磁性体も基底状態では氷と同じアイスルールに従い、極低温で有限のエントロピーを示すことがわかっている。このようにフラストレーションが原因となり基底状態で多重縮退が存在することや基底状態でアイスルールを満たすという氷と同じ性質を持つことから、パイロクロア磁性体は”スピンアイス”と呼ばれる [1],[7]。

次に、アイスルール状態 (基底状態) から励起状態になった時にどうなるかをみる。アイスルール状態の第一励起は 1in-3out (3in-1out) である。これは、アイスルール状態の四面体の 1 つのスピンを反転させることで作られる。実際は四面体の頂点は他の四面体にも共有されているので、1 つのスピンを反転させると 2 つの四面体のアイスルール状態が壊れ、1in-3out、3in-1out 構造をもつ四面体がそれぞれ生成される。これらの構造をもつ四面体はスピンアイスの励起状態において重要な役割を担う。ここでは、これらの四面体を仮想的に四面体の中心に電荷をもった疑似粒子と考え、これらを欠陥 (defect) と呼ぶ (図 6)。

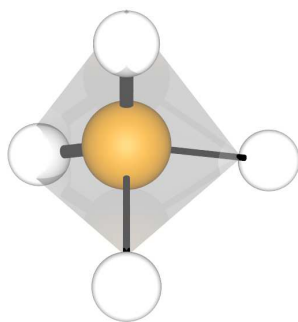
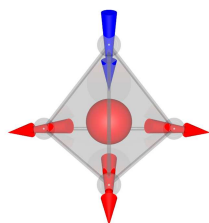
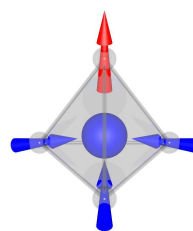


图 5 水分子



(a) 3in-1out defect $q=+1$



(a) 1in-3out defect $q=-1$

图 6 defect

3 新しいモンテカルロ法、ループ – スtringアルゴリズム

3.1 メトロポリス法の持つ困難

スピナイス磁性体を簡略化した模型である、最近接スピナイス模型もよく研究されており、任意の温度でオーダーしないことが知られている。簡略化した系ではあるが、一般的なメトロポリス法で計算すると低温付近でスピNFLreezingが起きるため、うまくいかない。ここでは、メトロポリス法におけるスピNFLreezingが起きる理由を述べる。

メトロポリス法は1つのスピNFLを反転させることで状態更新を行う。

$$W(\{\sigma_i\} \rightarrow \{\sigma'_i\}) = \begin{cases} \exp[-\beta\Delta E] & \Delta E \geq 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases} \quad \Delta E = E' - E \quad (4)$$

ここで $\{\sigma_i\}$ は系のあるスピNFL配置、 β は逆温度、 W は1つのスピNFLを反転する確率、 E, E' は反転前、反転後の系の持つエネルギーを表す。反転後の系のエネルギーが低くなればスピNFLが反転され、高くなれば確率 $e^{-\beta\Delta E}$ によりスピNFLを反転するか決定される。系の一つのスピNFL反転にはエネルギーの増減を伴う。特に低温に近づくにつれアイスルール状態の四面体が増え、エネルギーの増加を伴うスピNFL反転の回数が増える。そのため低温に近づくにつれ (4) 式に従い、スピNFLが反転される確率は小さくなる。結果として、低温での状態更新がほとんど行われなくなる。これをスピNFLreezingと呼ぶ。このスピNFLreezingが起きる原因はメトロポリス法が系のエネルギーを変える局所的状态更新であることにありとされる [3]。そこで、スピナイス特有の性質を用いた、エネルギー変化を伴わない状態更新を含むモンテカルロ法を考える。

3.2 ループ – スtringアルゴリズム

メトロポリス法のシングルスピNFLフリップは、エネルギーの増加を伴うスピNFL反転が低温付近で増えるため、効率よく状態更新を行うことができない。そこで、次のようなスピNFL反転を考える。

- ループフリップ

アイスルールが満された四面体上において、スピNFLの向きに沿った任意の閉じた経路をとり、その経路上のスピNFLを反転させる (図 7)

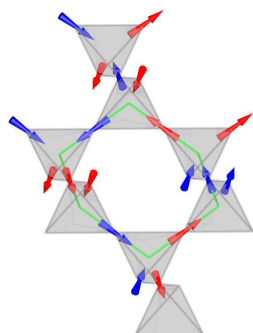
- スtringフリップ 1

端点の一方に欠陥を含むような任意のスピンの向きに沿った開いた経路をとり、経路上のスピンを反転させる。反転後は欠陥がもう一方の端点に移動する。(図 8)

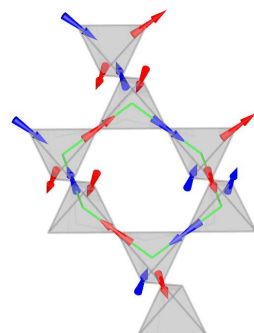
- スtringフリップ 2

アイスルールが満された四面体上において、スピンの向きに沿った任意の開いた経路をとり、経路上のスピンを反転させる。反転後は粒子数が変化する。(図 9)

ループフリップ、Stringフリップ 1 はエネルギーの変化を伴わないスピン反転となっている。Stringフリップ 2 は欠陥の対生成、対消滅に対応したスピン反転であり、エネルギーの変化を伴う。このようなスピン反転を取り入れた、新しいアルゴリズムを考える [10],[3]

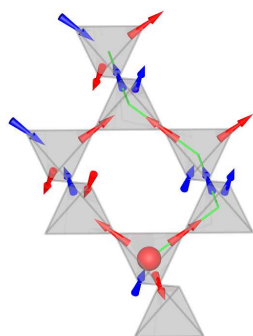


(a) 反転前

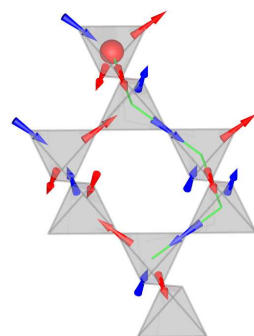


(b) 反転後

図 7 ループフリップ

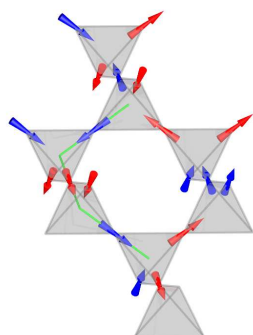


(a) 反転前

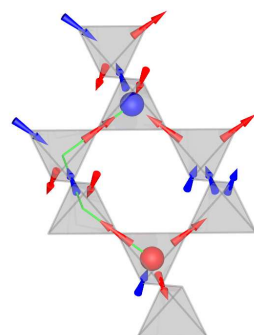


(b) 反転後

図 8 スtring フリップ 1



(a) 反転前



(b) 反転後

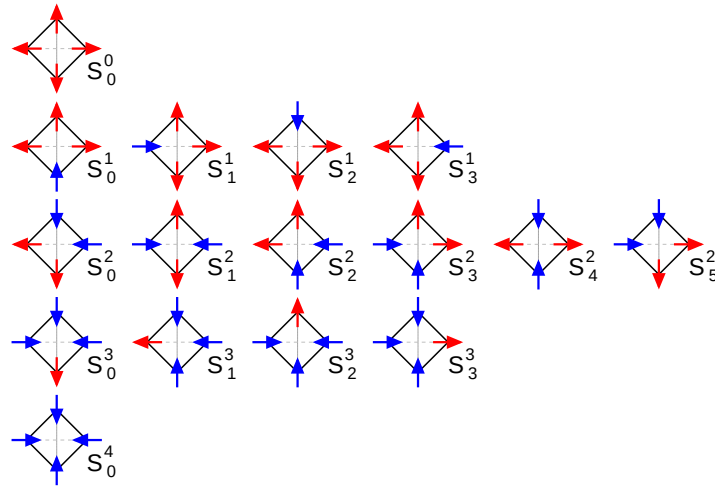
図 9 スtring フリップ 2

3.3 グラフ分割

ここでは前節のストリングやループフリップがどのような確率で実現されるかを考えてみる。パイロクロア格子上的のスピンは四面体に対し適切なグラフを割り当てることにより、スピンを先程考えたループ、ストリングで分割された多数の集合（クラスター）に分けることができることが知られている。それは、四面体の in-out のスピンをボンドでつなぐことで実現可能となる。特に、2in-2out 構造が満されたスピナイスの多様体ではグラフにより、スピンをループで分割することができる。このループ上のスピンを反転させることにより、エネルギーの変化を伴わず、多数のスピンの反転させることが可能となる。そこで、四面体の状態に対応してグラフがどのように割り振られるかを考えていく必要がある。具体的には、四面体とグラフのボルツマンウェイトを考え、それぞれのウェイトの関係を調べる。

逆温度 β における、エネルギー E_i を持つ四面体が作られる確率は $\frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$, (Z :は分配関数) で表される。以下の表は 16 状態の四面体を内向きスピンの数で分類したものである。

states	index	energy	weight
4 out	$\{S^0\} = (S_u^0 u = 0)$	$+6J$	$w(S_u^0) = w^0 = z^4$
1 in-3 out	$\{S^1\} = (S_u^1 u = 0, \dots, 3)$	$0J$	$w(S_u^1) = w^1 = z$
2 in-2 out	$\{S^2\} = (S_u^2 u = 0, \dots, 5)$	$-2J$	$w(S_u^2) = w^2 = 1$
3 in-1 out	$\{S^3\} = (S_u^3 u = 0, \dots, 3)$	$0J$	$w(S_u^3) = w^3 = z$
4 in	$\{S^4\} = (S_u^4 u = 0)$	$+6J$	$w(S_u^4) = w^4 = z^4$



S_u^μ の μ は内向きスピン数、 u は同じ内向きスピン数を持つ四面体を区別する番号であり、

$z = e^{-2\beta J}$ である。また、各ウエイトは対称性より S_u^μ のインデックス u に依らない。ボルツマンウエイトを計算するにあたり簡単のため、 $-2J$ を原点にとっているが、確率を求める際にシフト分はキャンセルされる。以下の表は in-out の 2 つのスピンをボンドでつなぐとき、四面体に可能なボンドの割り当て方を 10 個のグラフを用いて表したものである。

graphs	index	weight
0-bond	$\{G^0\} = (G_v^0 v = 0)$	$W(G_v^0) = W^0$
1-bond	$\{G^1\} = (G_v^1 v = 0, \dots, 5)$	$W(G_v^1) = W^1$
2-bond	$\{G^2\} = (G_v^2 v = 0, \dots, 2)$	$W(G_v^2) = W^2$

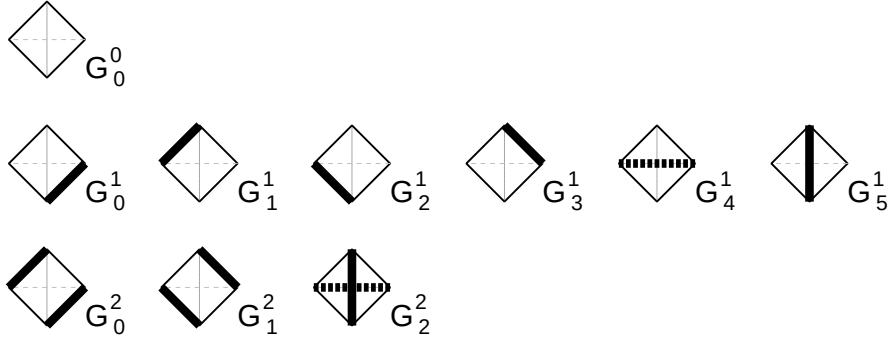


図 10 グラフ

G_v^ν の μ はボンド数、 v は同じボンド数をもつグラフを区別する番号、ボルツマンウエイトは任意のグラフの状態が実現される相対的確率である。次に、四面体 S_u^μ のボルツマンウエイトを (5) 式を満たすようにグラフのウエイトで分割する。

$$w(S_u^\mu) = \sum_{\nu, v} \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) W(G_v^\nu) \quad (5)$$

この式から $W(G_v^\nu) (> 0)$ を求めることができ、 W が求まれば

$$\Pr(G_v^\nu | S_u^\mu) = \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) \frac{W^\nu}{w^\mu} \quad (6)$$

として S_u^μ に対し G_v^ν を割り当てる確率を求めることができる。(5) 式の $\Delta(S_u^\mu, G_v^\nu)$ は四面体の状態 S_u^μ とグラフ G_v^ν の適合性 (compatibility) を表す要素であり、系を任意のストリングやループに分解する役割を担う [11]。以下に $\Delta(S_u^\mu, G_v^\nu)$ について四面体の状態 S_u^μ とグラフ G_v^ν の可能な組み合わせを表で示した。

Δ	G_0^0	G_0^1	G_1^1	G_2^1	G_3^1	G_4^1	G_5^1	G_0^2	G_1^2	G_2^2
S_0^0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_0^1	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0
S_1^1	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0
S_2^1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0
S_3^1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0
S_0^2	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1
S_1^2	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0
S_2^2	1	0	0	1	1	1	1	0	1	1
S_3^2	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1
S_4^2	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0
S_5^2	1	0	0	1	1	1	1	0	1	1
S_0^3	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0
S_1^3	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0
S_2^3	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0
S_3^3	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0
S_0^4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

四面体の状態 S_u^μ に対し、グラフ G_v^ν の割り当てが可能なものについては Δ は 1 を取り、それ以外は 0 をとる。例えば、 (G_0^0, S_u^μ) に対しては全て $\Delta = 1$ となっているが、どの四面体の状態にも G^0 を割り当てることができるためである。また、 (S_0^1, G_1^1) などは、 G_1^1 のボンドの位置に in-out のペアがないため、 $\Delta = 0$ となっている。(5) 式は劣決定系の方程式となっているため、このままでは解が定まらない。そこで、 $W(G_v^\nu)$ が v に依存しないと仮定して、解を探す。 $\Delta(S_u^\mu, G_v^\nu)$ について G_v^ν の v に関する和:

$$\sum_v \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) = \Gamma(S_u^\mu, G^\nu) = \Gamma(S^\mu, G^\nu) =: \Gamma^{\mu\nu} \quad (7)$$

3 つ目の等号に移るときに Γ が S_u^μ の u に依らないことを利用した。(7) 式で定義した Γ を用いて Δ に関する表は次のように書き直せる。

Γ	G^0	G^1	G^2
S^0	1	0	0
S^1	1	3	0
S^2	1	4	2
S^3	1	3	0
S^4	1	0	0

従って、(5) 式は Γ を用いて

$$w^\mu = w(S_u^\mu) = \sum_{\nu, v} \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) W(G_v^\nu) = \sum_{\nu} W^\nu \sum_v \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) = \sum_{\nu} \Gamma^{\mu\nu} W^\nu \quad (8)$$

となり、(6) 式は

$$\sum_v \Pr(G_v^\nu | S_u^\mu) = \sum_v \Delta(S_u^\mu, G_v^\nu) \frac{W^\nu}{w^\mu} = \Gamma^{\mu\nu} \frac{W^\nu}{w^\mu} =: P^{\nu\mu} \quad (9)$$

と書き表せる。 $P^{\nu\mu}$ について (8)、(9) 式から

$$w^\mu = w^\mu \sum_{\nu} \frac{\Gamma^{\mu\nu} W^\nu}{w^\mu} = w^\mu \sum_{\nu} P^{\nu\mu} \rightarrow \sum_{\nu} P^{\nu\mu} = 1 \quad (10)$$

を満たす。(8) 式を $\mu = 1, 2, \dots, 4$ について書き並べると

$$w^0 = \Gamma^{00} W^0 \quad (11)$$

$$w^1 = \Gamma^{10} W^0 + \Gamma^{11} W^1 \quad (12)$$

$$w^2 = \Gamma^{20} W^0 + \Gamma^{21} W^1 + \Gamma^{22} W^2 \quad (13)$$

$$w^3 = \Gamma^{30} W^0 + \Gamma^{31} W^1 \quad (14)$$

$$w^4 = \Gamma^{40} W^0 \quad (15)$$

(11), (15) と (12), (14) は同じ式なのでどちらかを考えれば良い。

$$\begin{aligned} 1 &= W^0 + 4W^1 + 2W^2, \quad z = W^0 + 3W^1, \quad z^4 = W^0, \\ \Leftrightarrow \quad W^0 &= z^4, \quad W^1 = \frac{z - z^4}{3}, \quad W^2 = \frac{3 - 4z + z^4}{6} \end{aligned}$$

として、グラフウエイトが求められる。また、(9) 式から S^μ に対して G^ν を割り当てる

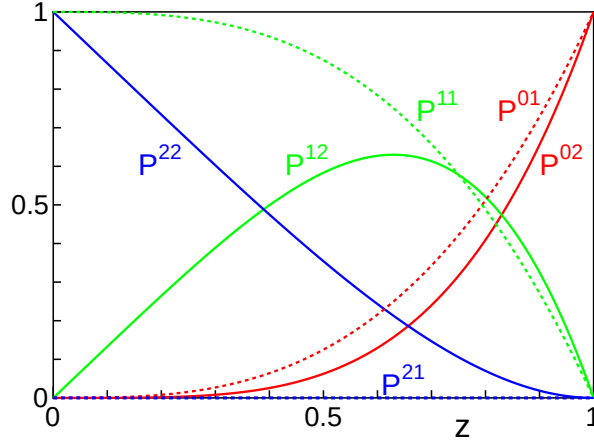


図 11

条件付確率 $P^{\nu\mu}$ はそれぞれ、

$$P^{00} = P^{04} = 1 \quad (16)$$

$$P^{01} = P^{03} = z^3 \quad (17)$$

$$P^{11} = P^{13} = 1 - z^3 \quad (18)$$

$$P^{02} = z^4 \quad (19)$$

$$P^{12} = z - z^4 \quad (20)$$

$$P^{22} = \frac{3 - 4z + z^4}{3} \quad (21)$$

となる。(16)–(20) 式は $z \in [0, 1]$ において $[0, 1]$ の値をとるので、全ての温度範囲で確率が求められる。1in-3out(3in-1out), 2in-2out の状態における $P^{\nu\mu}$ のグラフを図 11 に表した。低温付近では 2in-2out の四面体に対し、2 ボンドグラフを振る確率 P^{22} が大きくなり、グラフによってループが作られることが読み取れる。また高温では P^{01} 、 P^{02} が大きくなりグラフが振られないため、相関のない自由なスピンの数が増える。

3.4 エルゴード性

エルゴード性について述べるにあたり、アルゴリズムの違いを明確にしておく。

- ループアルゴリズム (ループフリップのみ)

1. アイスルールが満たされた四面体 S_u^2 に対し、グラフ G_v^2 を確率 $P(G_v^2 | S_u^2) = 1/2\Delta(G_v^2, S_u^2)$ で割り当て、スピンを多数のクラスター (集合) に分割する。
2. 各クラスターをそれぞれ確率 $1/2$ で反転し状態更新を行う。

- クラスタールゴリズム（ループストリングアルゴリズム）

1. 四面体 S_u^μ に対し、グラフ G_v^ν を条件付き確率 $P(G_v^\nu | S_u^\mu)$ で割り当て、スピンを多数のクラスターに分割する。
2. 各クラスターを確率 $1/2$ で反転し状態更新を行う。

ある系の状態から有限回のモンテカルロステップで任意の系の状態を実現できることがエルゴード性の条件である。この条件を有限温度、絶対零度の 2 つの温度領域で考える。

- 有限温度:

0 ボンドグラフ G_v^0 を割り当てる確率がどの四面体の状態でも有限であるため、有限回の操作で任意の系の状態へ移すことができる。

- 絶対零度:

アイスルールが満たされたスピン配置に対して、ループアルゴリズムにより、任意の系の状態が実現可能であることが証明されている [10]。絶対零度では四面体 S_u^2 のみが現れ、グラフは確率 $P(G_v^2 | S_u^2) = 1/2\Delta(G_v^2, S_u^2)$ で割り当てられる。このため、クラスタールゴリズムはループアルゴリズムと等価になる。

以上から、クラスタールゴリズムはエルゴード性がある。

4 ループ – スtringアルゴリズムのパフォーマンス

本アルゴリズムの性能評価を行うにあたり、次の2つの量で評価する。

- 自己相関関数
- Statistical Dependence Time(SDT)

1 モンテカルロステップを $1\text{MCS}=|\Lambda_p|$ (パイロクロア格子点数) successive MC trials とし、 l -th MCS における物理量 M のサンプリング値を $M(l)$ と記する。

4.1 自己相関関数

自己相関関数とは一般的に時系列上の異なる点の間の相関を表す。

$$A_M(k) = \langle [M(k+l) - \mu][M(l) - \mu] \rangle_{\text{MC}} \propto e^{-k/\tau}, \quad \mu = \langle M \rangle_{\text{MC}} \quad (22)$$

(22) 式は時刻 $t = l+k$, $t = l$ の二点間の物理量 M の相関を表し、 μ は物理量 M の平均値である。一般的に自己相関関数の緩和を見る物理量として磁化を採用することが多い。スピナイスは有限温度で常磁性状態であるため、磁化はスピン系を表すのに理想な物理量となっている。そこで、相関を見る物理量 M として磁化を採用した。磁化 M は

$$M = \sum_p \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{M} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sum_i [-\sigma(i, 0) - \sigma(i, 1) + \sigma(i, 2) + \sigma(i, 3)] \quad (23)$$

i : unit cell の番号、 s : unit cell 内部の番号である (節 A.1)。また、測定する相関関数は

$$A_M(k) = \frac{1}{l_{\text{Max}}} \sum_{l=0}^{l_{\text{Max}}-1} M(l+k)M(l), \quad \bar{A}_M(k) = \frac{A_M(k)}{A_M(0)} \quad (24)$$

である。

4.2 Statistical Dependence Time(SDT)

Statistical Dependence Time (SDT): τ_{dep} は次の式で求められる [4](付録 A.2 参照)。

$$\tau_{\text{dep}}(n) = \frac{n}{2} \frac{(\delta M)_n^2}{\sigma^2} \quad (25)$$

σ は一様な磁化の分散を表し、アルゴリズムに依存しない。また、 $n \rightarrow \infty$ で τ_{dep} が τ に収束する。 $(\delta M)_n^2$ は

$$(\delta M)_n^2 = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \langle M_\alpha \rangle_n^2 \quad (26)$$

である。また、 $\langle M_\alpha \rangle$ は

$$\langle M_\alpha \rangle_n = \frac{1}{n} \sum_{t=0}^{n-1} M_\alpha(t), \quad \alpha \in [0, N) \quad (27)$$

である。これは、任意の初期配置から緩和した状態を作り、 n 回の測定を含む独立なシミュレーションを N 回行い、 $\langle M_\alpha \rangle$ の期待値を計算することを意味する。 n はビン長と呼ばれ、時間に依存する確率変数である。 n の値は独立なシミュレーション毎にある乱数列を用いて決定される。 α は確率過程の違いを表すインデックスであり $n \rightarrow \infty$ にて α に依らない熱平均値に収束する。磁化 M についての平均値および分散の 2 乗 σ^2 は

$$\langle M \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle M_\alpha \rangle_n = 0, \quad \langle M^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle M_\alpha^2 \rangle_n, \quad \sigma^2 = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 = \langle M^2 \rangle \quad (28)$$

スピナイスは無秩序状態なので磁化は 0 であり、各平均値は系のサイズや温度にのみ依存し、アルゴリズムに依存しない。

4.3 計算結果

メトロポリス法、クラスター法の二つのアルゴリズムにより求めた、自己相関関数、SDT の計算結果をそれぞれ図 12 に示した。システムサイズは $L = 64(4 \cdot 64^3 \text{spin})$ 、温度は $T = 0.3(\text{circle}), 0.5(\text{diamond}), 1.0(\text{triangle})$ についてそれぞれ調べた。図 12(a) に $\bar{A}_M(k) = \frac{A_M(k)}{A_M(0)}$ のモンテカルロステップ数 k の時間依存性を示した。メトロポリス法では緩和が見られ、温度が小さくなるにつれて緩和が遅くなっていることが分かる（青の点）。またメトロポリス法で求めたグラフについてフィッティングを行い、緩和時間 τ を見積った（実線）。一方クラスター法では緩和が速いため、緩和時間を見積れない（赤の点）。図 12(b) に τ_{dep} のビン長 n 依存性を示した。また、図 12(a) の $A_M(k)$ より求めた τ_{dep} の値を破線で示している。 n が大きくなるにつれて、各 τ_{dep} はこの破線の値に近付いていくことがわかる。一方クラスター法では n に依存せず、ほぼ $\tau_{\text{dep}} \approx 1/2$ となっている。図 12(c) には $n = n_{\text{max}}$ に固定し、 τ_{dep} のサイズ依存性を示した。各値は L に依らず一定の値をとっていることが読み取れる。図 12(d) には τ_{dep} から求めた τ の温度依存性を示した。メトロポリス法では緩和時間が $\tau_M \propto \exp(2.1/T)$ であるが、クラスター

法では、 $\tau_{\text{dep}} \approx 1/2$ である。緩和が single exp で起こっているとすると、SDT 理論より $\tau_{\text{C}} = 0^{*3}$ となることが予想される。 τ_{M} のエネルギースケールは $\Delta \approx 2.1$ であるがこのエネルギーは欠陥の生成に必要なエネルギーの値に近い。このため、メトロポリス法の緩和は欠陥に依存すると考えられる。クラスター法は緩和時間が n, T, L に依らず、0 であることから、任意の温度で全く新しいスピン配置へ状態更新を行うことができる。

4.4 まとめ

メトロポリス法が局所的な状態更新であることが原因となり、低温付近でスピニングが生じ、緩和時間が指数関数に比例して大きくなる。一方、クラスター法はストリング及びループフリップを用いた非局所的な状態更新を行うことができ、任意の温度で相関時間が 0 となることが予想される。このため、クラスター法は効率よく状態更新を行うことができ、スピニングは起きないことがわかった。

*3 付録参照

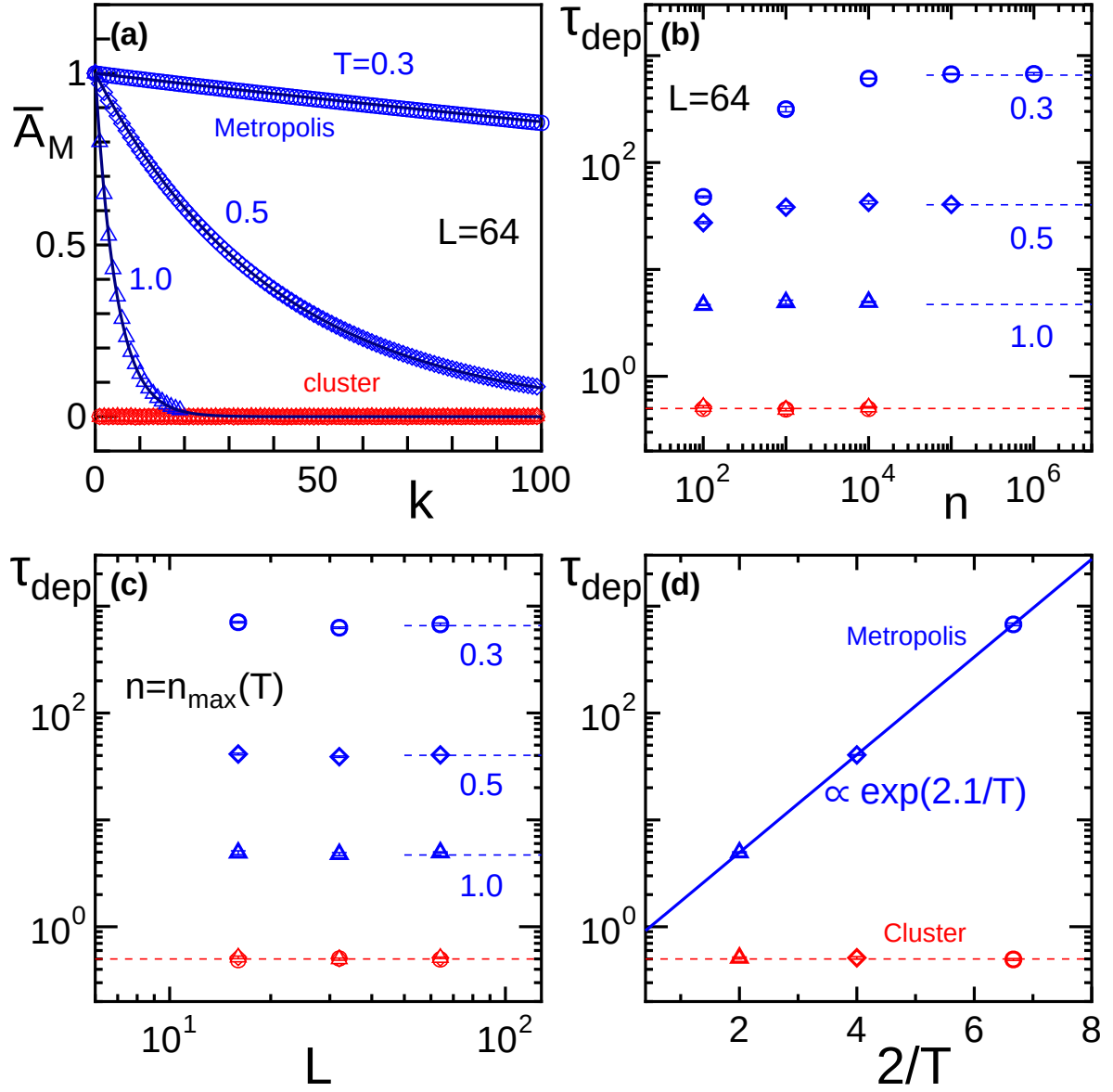


図 12 メトロポリス法、クラスター法の二つのアルゴリズムの計算結果 (a): $\bar{A}_M(k)$ のモンテカルロステップ数 k の時間依存性 (b),(c),(d): τ_{dep} のビン長 n 、システムサイズ L 、温度 T の依存性

5 計算結果

5.1 スピンおよび電荷構造因子

アイスルールが満されている時、スピニアイスの構造因子に pinch point 構造が出現する。以前にもスピニアイスの pinch point 構造がモンテカルロ法により計算されていたが、システムサイズが小さく比較的大きな温度範囲までしか調べられていなかった [12]。近年では Moessner らによっても調べられているが、比較的高温付近である [5]。しかし、クラスターアルゴリズムを用いることで、より低温まで調べることが可能になった。そこで、スピニアイスに特有な pinch point 構造を見るために次のスピン構造因子の計算を行う (付録 A.1 参照)。

$$S_{\perp}(\mathbf{Q}) = \langle \|\hat{\mathbf{Q}} \times \mathbf{S}(\mathbf{Q})\|^2 \rangle \quad (29)$$

\mathbf{Q} は波数ベクトル、 \mathbf{S} はスピンを表す。波数ベクトル \mathbf{Q} に垂直なスピンのフーリエ成分であり、中性子散乱強度を示す。また、電荷構造因子

$$C(\mathbf{Q}) = \langle |\rho(\mathbf{Q})|^2 \rangle \quad (30)$$

も計算した。これは、欠陥間の空間的な相関を示す指標となる。波数ベクトルは

$$\mathbf{Q} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{e}_x + h\mathbf{e}_y + l\mathbf{e}_z) \quad (31)$$

とし、 (h, h, l) と表すこととする。 a は立方格子の一辺の長さを表し、基底ベクトルは立方体セルについて取っている。

5.2 計算結果 1

システムサイズ $L = 256$ ($|\Lambda| = 4L^3$)、温度は $T = 0.3, 1.0, 2.0$ ($\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Dy}^{3+} = 67, 108, 864\text{spins}$) について計算を行ったのを図 13 に示した^{*4}。左列がスピン構造因子、右列が電荷構造因子である。図 13 の最下部の帯は散乱強度の強さを表し、赤が最大、青が最小となっている。 $T = 0.3$ では pinch point 構造が $(0,0,2), (1,1,1), (2,2,2)$ で確認することができるが、温度の上昇に伴い不明瞭になっていくことがわかる。これは、温度の

^{*4} クラスターアルゴリズムは原理的にはシステムサイズの上限はないが、計算機の性能上 $L = 256, 512$ 程度が限界となる。また、一つのカラーマップを計算するのに最低温度のデータではおおよそ 100 時間程度の時間がかかる

上昇に伴ってアイスルールが破れることを表している。同様に電荷構造因子についても $T = 0.3$ では鋭い点が見られるが、温度の上昇に伴って点が広がっていくのがわかる。波数空間での点の広がり、実空間では短くなっていることに相当する。つまり、温度の上昇に伴って実空間で電荷に遮蔽が生じ、電荷のクーロンポテンシャルの有効範囲が短くなっていることを示している。

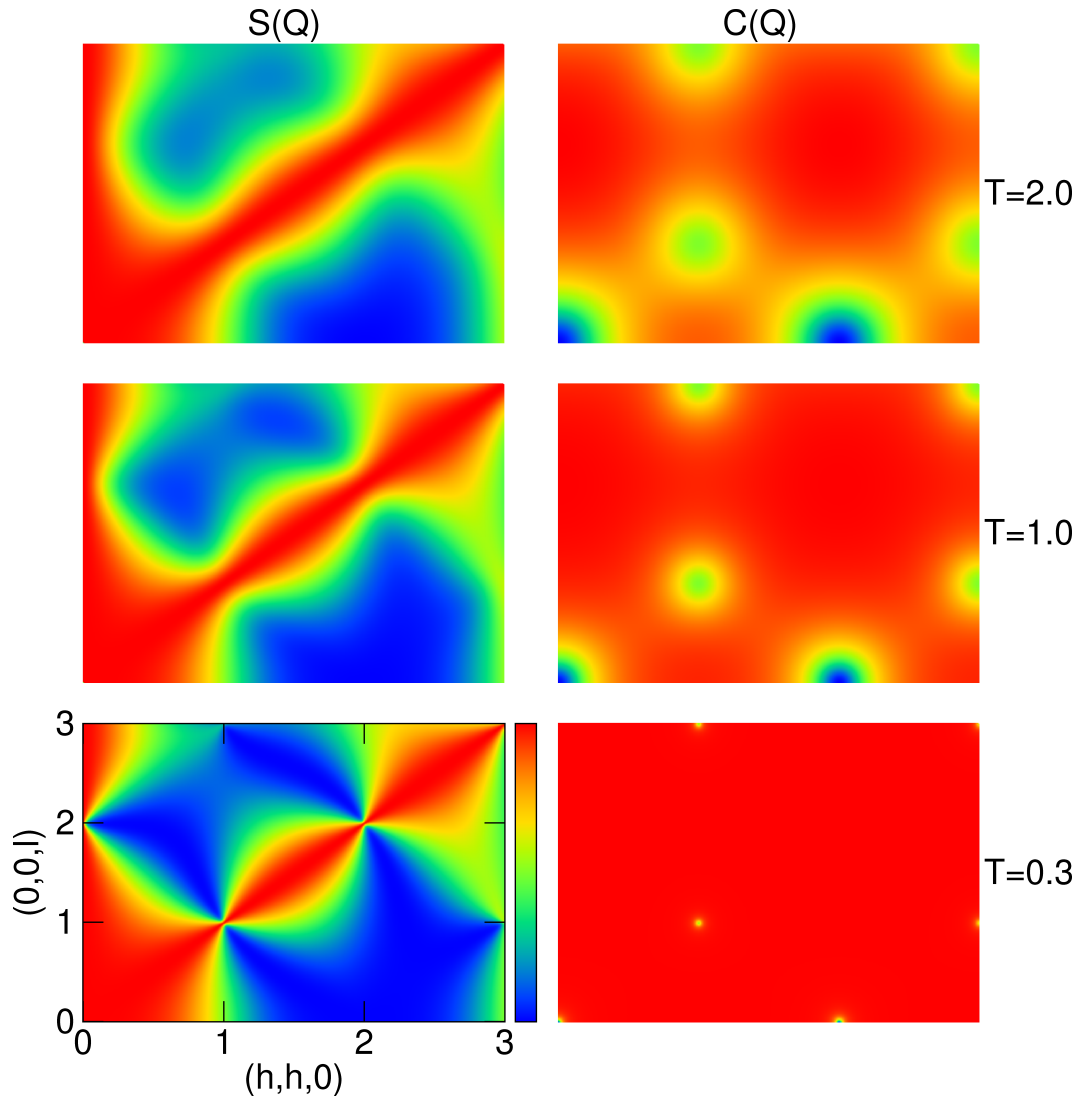


図 13 スピン構造因子（左列）、電荷構造因子（右列）の強度。一番下の段から温度 $T = 0.3, 1.0, 2.0$ スピン構造因子に低温で pinch point 構造が $(0,0,2), (1,1,1), (2,2,2)$ で確認することができる（左列）。電荷構造因子でも低温で鋭い点が見える。右列の原点近傍のピーク（青）の半値幅がおおよそ $1/\lambda_C$ に対応する。

5.3 スピンおよび電荷相関関数

DH 理論でスピナイス中に生成される欠陥系の統計力学的性質が Castelnovo[6] らによって議論されている。しかし、同論文の近似理論の結果を近似の無いシミュレーションで確認することは今後、双極子相互作用を含んだ計算結果と比較する上で有益であると思われる。この節では欠陥間に起きる遮蔽効果を DH 理論による近似式を用いて検証する。欠陥の密度を表す式

$$n_m := \frac{\langle \sum_d |\rho(d)| \rangle}{|\Lambda_d|} \quad (32)$$

を考える。ここで $\rho(d)$ は電荷を表し、

$$\rho(d) := \frac{\eta(d)}{2} \sum_{p(d)} \sigma(p(d)) \quad (33)$$

である。 $\eta(d)$ は副格子依存性を表し、 ± 1 を取る。また、 $p(d)$ は四面体の重心にあるダイヤモンド格子点 d に隣接するパイロクロア格子点の集合を表す。スピンを両端に正負の磁荷をもったダンベル（ダンベル模型）と考えることで、欠陥をクーロン相互作用する粒子系と考えることができる [8]。中性荷電粒子系は非閉じ込め相にあるため、遮蔽が起きることが期待される。DH 理論を用いて電荷相関関数の計算を行うと

$$C(r) \propto \frac{e^{-r/\lambda_c}}{r} \quad (34)$$

と表されることが知られている。双極子相互作用のあるスピナイスでは (34) 式の遮蔽長 λ_c は

$$\lambda_c \propto \sqrt{\frac{T}{\mu_0 n_m}} \quad (35)$$

となる。また、欠陥間に生じるクーロン相互作用は

$$V_{\text{dip}} \propto \mu_0 \frac{\rho(d)\rho(d')}{\|\mathbf{x}(d) - \mathbf{x}(d')\|} \quad (36)$$

である。ここで、 $\mathbf{x}(d)$ は格子点 d の位置ベクトルを表す。一方、我々の調べている最近接相互作用モデルでは、欠陥間のクーロン相互作用は

$$V_{\text{ent}} \propto T \frac{\rho(d)\rho(d')}{\|\mathbf{x}(d) - \mathbf{x}(d')\|} \quad (37)$$

である。双極子相互作用モデルではクーロン力は双極子相互作用に由来するものであるが、最近接相互作用モデルではエントロピー由来になる [6]。よって、クーロン相互作用の定数を $\mu_0 \rightarrow T$ と置き換えることにより、最近接相互作用モデルでは、欠陥の遮蔽長は

$$\lambda_c \propto \sqrt{\frac{1}{n_m}} \quad (38)$$

であると、予想される (付録 A.3 参照)。これは欠陥が作るポテンシャルの有効距離を表している。基底状態近傍では欠陥の粒子数が小さくなるため、遮蔽長が長くなり、励起状態では遮蔽長が短くなることが予想される。(38) 式を検証するために、以下のスピンおよび電荷相関関数を計算した。

$$S(p, p') = \langle \sigma(p) \sigma(p') \rangle \quad (39)$$

$$C(d; d') = -\langle \rho(d) \rho(d') \rangle \quad (40)$$

$\mathbf{x} - \mathbf{x}' = r\mathbf{t}_i$ ととり、図 1 の基本セルに平行な同じ副格子上の二点間の相関をみる。

5.4 計算結果 2

図 14 に (32)、(39)、(40) 式の測定結果を示した。また、相関関数がオルスタイン-ゼルニケ型となるのが期待されるため、縦軸 $rS(r), rC(r)$ として r, T 依存性を調べ、図 14(a),(b) に示した。高温になるにつれ、傾きが急になっていることがわかる。また、図 14(c) に電荷相関長 λ_C 、スピン相関長 λ_S 、粒子数密度の温度依存性を示した。これより、

$$\lambda_s \simeq \lambda_c \propto z^{-1/2}, \quad n_m \propto z \quad (41)$$

の関係を導くことができた。これらを合わせると、 $\lambda_c \propto \sqrt{1/n_m}$ となり、(38) 式が成り立っていることが分かり、欠陥間にはデバイ遮蔽が起きていることが確かめられる。

スピナイスは基底状態のクーロン相から常磁性相への非閉じ込め転移がおきるが、この転移の原因が欠陥によるものであると考えられている [13]。この転移を特徴づける長さ ξ を調べるため、 z をスケーリング場として、有限サイズスケーリングを行う。

$$n_m(z, L = \infty) \propto z^1 \quad (42)$$

$$\xi \propto z^{-\nu} = e^{2J\nu/T} \quad (43)$$

(43) 式は転移点 $T_C = 0$ (2in-2out manifold) 近傍で相関長が発散していることを表している。また、(88) 式は

$$n_m(z, L) \propto z\Psi(L/\xi) \propto L^{-\frac{1}{\nu}} L^{\frac{1}{\nu}} z\Psi(Lz^\nu) \propto L^{-\frac{1}{\nu}} (Lz^\nu)^{\frac{1}{\nu}} \Psi(Lz^\nu) \propto L^{-\frac{1}{\nu}} \Phi(Lz^\nu) \quad (44)$$

となる。3、5 項目に移るとき、 $L \rightarrow \infty$ で $L/\xi \rightarrow \text{const}$ を利用した。(44) 式を整理すると、

$$L^{\frac{1}{\nu}} n_m(z, L) \propto \Phi(Lz^\nu) \quad (45)$$

となる。右辺は Lz^ν の関数で表されるため、変数を Lz^ν にとり、関数 $L^{\frac{1}{\nu}} n_m(z, L)$ をプロットすればスケールするはずである。この式から臨界指数 ν を見積もる。この結果をシステムサイズ $L = 32, 64, 128$ について調べたのを図 14(d) に示した。これより、 $\nu = \frac{1}{3}$ が得られ、

$$\xi \propto z^{-\frac{1}{3}} \propto \sqrt[3]{\frac{1}{n_m}}, \quad (46)$$

となり、相関長が欠陥間の平均粒子間距離で与えられることがわかった。また、非閉じ込め転移に関連した自由エネルギーの特異部は

$$f_s \propto \xi^{-d} \propto \left(z^{-\frac{1}{3}}\right)^{-3} \propto z \quad (47)$$

となる。

5.5 まとめ

スピンおよび電荷構造因子を計算し、高解像度な pinch point 構造のカラーマップを得ることができた。低温ではアイスルールが満されており、高温ではアイスルール構造が壊れ、欠陥の遮蔽が強く効いてくることがわかった。欠陥間の遮蔽は欠陥密度が関係しており、欠陥の遮蔽長を表す DH 理論が成り立っていることが確かめられた。また、閉じ込め転移を特徴づける相関長は遮蔽長ではなく、欠陥間の平均粒子間距離で与えられることがわかった。

最近接 (NN) 模型では電荷相関長、スピン相関長がほぼ同じ値となるが、その理由は (33) の電荷がイジングスピン変数の和で表されることから、電荷相関関数が同符号のスピン相関関数の重ね合わせで与えられるためだと考えられる。

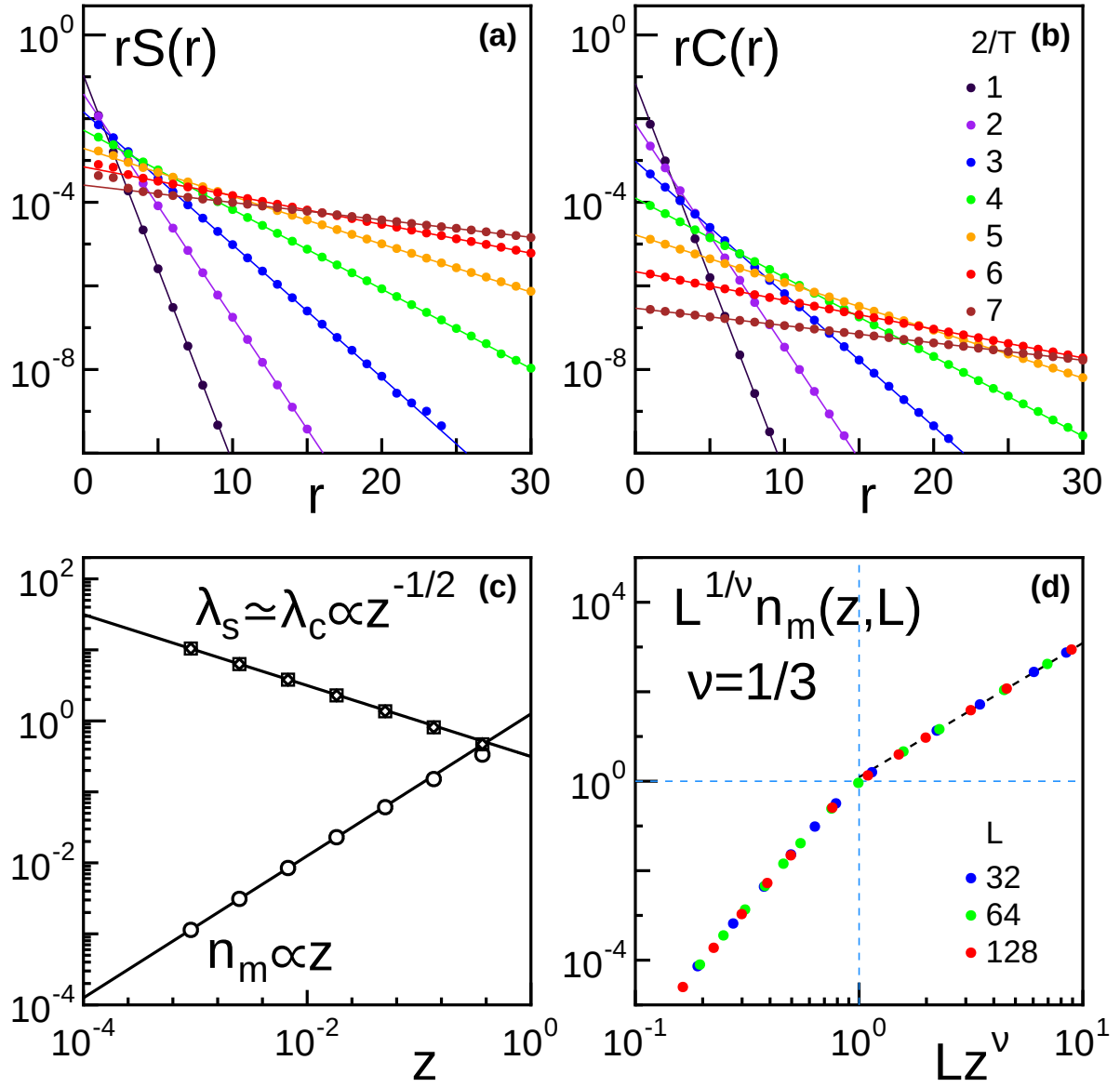


図 14 (a),(b) スピン相関関数、電荷相関関数の r, T 依存性。(c) スピン相関長、電荷相関長および粒子数密度の温度依存性。(d) 粒子数密度の有限サイズスケーリング

6 まとめ

6.1 本研究のまとめ

Dy₂Ti₂O₇ などスピナイスに対し、パイロクロアイジング最近接模型を MC 法を用いて調べた。低温でのスピナフリーズ問題を解決するため、ループフリップやストリングフリップを用いたクラスターアルゴリズムを考案した。クラスターアルゴリズムの性能評価を一樣磁化の緩和を特徴付ける相関時間を用いてメトロポリスアルゴリズムと比較し、クラスターアルゴリズムにスピナフリーズ問題が無いことを確認することができた。スピナおよび電荷構造因子の高解像度カラーマップを作成し、特にスピナイス特有の Pinch Point 構造を確認した。スピナおよび電荷相関長の温度依存性を明らかにし、粒子 (欠陥) 密度の有限サイズスケーリング解析を行った。スピナイス中の欠陥系にデバイ遮蔽効果を確認し、平均粒子間距離が相関長や自由エネルギー密度の特異部を記述する事を見出した。

6.2 今後の課題

実際のパイロクロ化合物は長距離相互作用を伴う。本研究で用いたアルゴリズムを用い、長距離相互作用を取り入れたアルゴリズム開発が今後の課題である。

長距離相互作用を含んだ ((2) 式) の計算例として比熱を計算し、最近接模型 ((3) 式) で求められる比熱と比較してみる。:

$$C_v = \frac{RNA}{T^2} \left\{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right\} \quad (48)$$

R は気体定数、 N は全スピナ数、 A はフィッティングパラメタである。この式を用いて Castelnovo[6] 論文中の比熱の実験データとの比較を長距離系と短距離系 (最近接模型) で行ったのをそれぞれ図 15,16 に示した。

短距離系についてはクラスターアルゴリズムを用い、システムサイズ $L = 6(3456\text{spins})$ で計算を行った (図 15 緑)。また、長距離系についてはメトロポリス法を用い、 $L = 4,5(16L^3 = 1024, 2000\text{spins})$ について (図 16 赤、緑)、最近接定数 $J = 2\text{K}$, 双極子定数 $D = 1.41\text{K}(\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)$ として計算を行った。論文によると、最近接模型の 1 スピナ当りの自由エネルギーは

$$\frac{F_{\text{nn}}}{N_S k_B} = \frac{N_t \rho \Delta - TS}{N_S} \quad (49)$$

$$S = -N_S/2[2(\rho/2)\ln(\rho/2) + (1 - \rho)\ln(1 - \rho)] \quad (50)$$

$$\rho_{nn} = \frac{2e^{-\Delta/T}}{1 + 2e^{-\Delta/T}} \quad (51)$$

N_S は全スピン数、 ρ_{nn} は粒子数密度、 Δ は独立な欠陥を 1 個を作るのに必要なエネルギーである。長距離系の 1 スピン当りの自由エネルギーは DH 理論 (付録 A.3)

$$\begin{aligned} \frac{F_{el}}{N_S k_B} &= -\frac{NT}{4\pi a_d^3} \left\{ \ln(1 + \kappa a_d) - \kappa a_d + \frac{1}{2}(\kappa a_d)^2 \right\} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{\mu_0 q^2 \rho_V}{k_B T}}, \quad \rho_V = N/V \end{aligned} \quad (52)$$

を用いて,

$$\begin{aligned} \frac{F_{el}}{N_S k_B} &= -\frac{\rho}{2}\Delta + \frac{T\rho}{2}\ln\left(\frac{\rho/2}{1-\rho}\right) + \frac{T}{2}\ln(1-\rho) \\ &\quad - \frac{T}{3\sqrt{3}\pi} \left\{ \frac{\alpha(T)^2 \rho}{2} - \alpha(T)\sqrt{\rho} + \ln[1 + \alpha(T)]\sqrt{\rho} \right\} \\ \alpha(T) &= \sqrt{\frac{3\sqrt{3}\pi E_{nn}}{2T}}, \quad E_{nn} = \frac{\mu_0 q^2 \rho_V}{4\pi a_d T} \end{aligned} \quad (53)$$

E_{nn} は最近接クーロンエネルギーを表す。粒子数密度は

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \rho_{nn} \\ \rho_{l+1} &= \frac{2\exp\left[-\frac{\Delta}{T} - \frac{E_{nn}}{2T} \frac{\alpha\sqrt{\rho_l}}{1+\alpha\sqrt{\rho_l}}\right]}{1 + 2\exp\left[-\frac{\Delta}{T} - \frac{E_{nn}}{2T} \frac{\alpha\sqrt{\rho_l}}{1+\alpha\sqrt{\rho_l}}\right]} \end{aligned} \quad (54)$$

である。比熱は自由エネルギーから求まる。:

$$c_V = N_A k_B T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{F}{N_S k_B} \right) \quad (55)$$

短距離系について (49) 式を (55) 式に代入して求めた比熱を図 15 の赤に示している。長距離系について (53) 式を (55) 式に代入して求めた比熱を $\Delta = 4.35$ として図 16 の紫に示している。また、Ewald 法 [3] を用いて求めた比熱は $\Delta_{MC} = 4.7$ として、青 (3456 spins) に示している。

低温付近では図 15, 16 において $L = 4, 5, 6$ は実験データとよく一致しているが、高温付近ではずれが見られる。長距離相互作用を含んでいる場合、ピークの位置が低温側ヘシ

フトしているのがわかる。図 16 の $L = 4, 5$ においてほとんどサイズ依存性が見られない。また、紫、青と比べてピークの位置が高温側にある。これはシステムサイズ、サンプリング数が不足していることが原因であると思われる。より大きなシステムで行うためにはメトロポリス法であると時間がかかり難しい。長距離計算には Ewald 法が用いられるが、今後はクラスターアルゴリズムと Ewald 法を用いた長距離系の計算ができるアルゴリズムを開発し、計算を行いたいと思う。

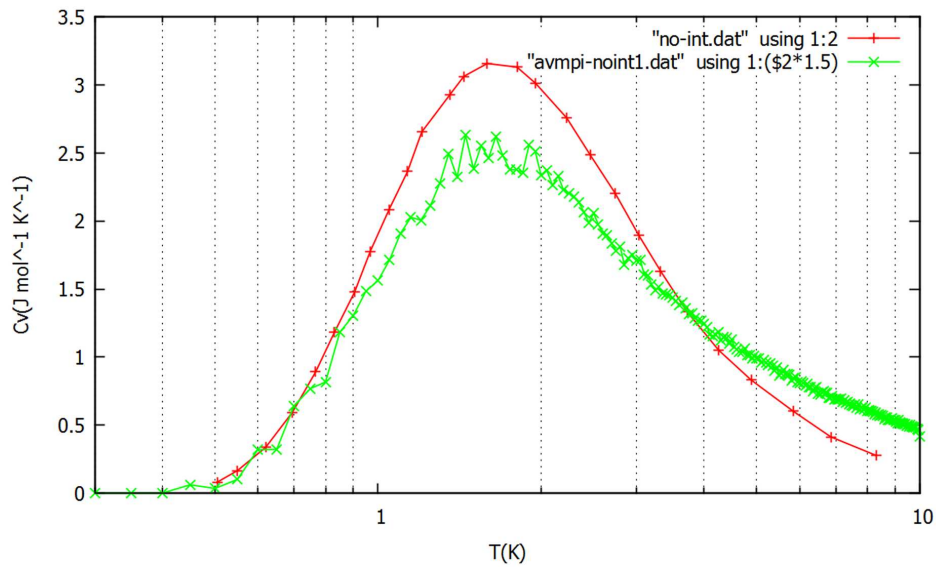


図 15 最近接模型の比熱の計算結果。(55) 式から求めた比熱 (赤)、 $\Delta = 4.35$ 。 $L = 6(3456\text{spins})$ についてクラスターアルゴリズムで求めた比熱 (緑)。

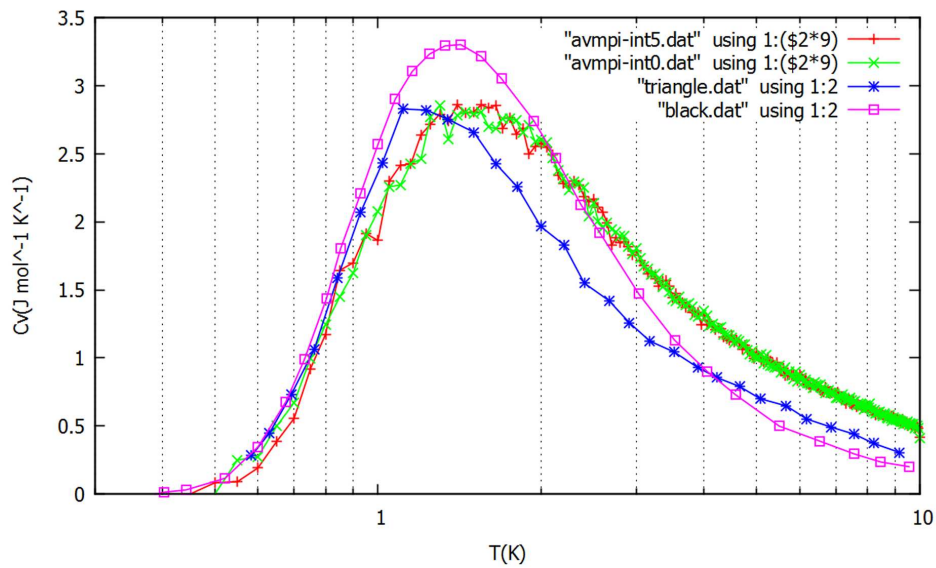


図 16 長距離相互作用模型の比熱の計算結果。 $L = 5(2000\text{spins})$ 、 $L = 4(1024\text{spins})$ についてそれぞれメトロポリス法で求めた比熱 (赤、緑)。(55) 式から求めた比熱 (青)、 $\Delta = 4.35$ 。Ewald 法から求めた比熱 (水色、 3456spins)、 $\Delta_{\text{MC}} = 4.7$

謝辞

最後に、研究にあたり、アドバイス、ご指摘を下さった岡部豊教授、大塚博巳助教にお礼を申し上げたいと思っております。特に大塚先生には大変な御助力をいただきました。2年間という短い間でしたが、ご指導頂きありがとうございました。

付録 A Appendix

A.1 スピンおよび電荷構造因子

イジングスピン相関関数

$$S(d, d') = S(i, s; j, t) = \langle \sigma(i, s) \sigma(j, t) \rangle_{MC} \quad (56)$$

より、 $[110]$ に垂直な面内にある $[hhl]$ の指数を持つ散乱波数ベクトル \mathbf{Q} に対応するスピン構造因子の計算を行い、pinch point 構造を調べる。

パイロクロア格子と各種ベクトル：

16-site cell (cyan) の一辺の長さを単位にとり、その長さを 1 とする。(図 1) また、直交する辺の単位ベクトルを $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ とする。 $(\ , \ , \)$ を使ってベクトルを表した場合はこれを基本ベクトルと仮定する。同格子は面心立方格子 (fcc) であり基本並進ベクトル \mathbf{t}_μ ($\mu \in [1, 3]$) は以下で与えられる：

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= \frac{1}{2} (\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \leftrightarrow \frac{1}{2} (1, 1, 0) \\ \mathbf{t}_2 &= \frac{1}{2} (\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{1}{2} (0, 1, 1) \\ \mathbf{t}_3 &= \frac{1}{2} (\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x) \leftrightarrow \frac{1}{2} (1, 0, 1) \end{aligned} \quad (57)$$

ここでは、4 つのサイトを含むような菱形のユニットセル (紫) を考える。^{*5}各サイトをユニットセルの番号 $i \in [0, N)$ とその中の番号 $s \in [0, 3]$ を用いて指定する。また各サイトの位置ベクトル $\mathbf{x}(p) = \mathbf{x}(i, s)$ は 4 つのサイトの重心の位置ベクトルを表す格子ベクトル $\mathbf{L}(i)$ およびそこからの変位ベクトル $\mathbf{u}(s)$ を用いて

$$\mathbf{x}(p) = \mathbf{x}(i, s) = \mathbf{L}(i) + \mathbf{u}(s) \quad (58)$$

で与えられるとする。ただし、

$$\mathbf{L}(i) = \sum_{\mu} L^{\mu}(i) \mathbf{t}_{\mu}, \quad L^{\mu}(i) \in [0, L^{\mu}) \quad (59)$$

L^{μ} は各基本格子ベクトル方向の系の長さを表し、 $N = \prod_{\mu=1}^3 L^{\mu}$ は結晶中の全ユニット

^{*5} 非ブラベー格子。

セル数を与える。また、

$$\begin{aligned}
\mathbf{u}(0) &= \frac{1}{8}(-\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3) = \frac{1}{8}(-\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{1}{8}(-1, -1, -1) \\
\mathbf{u}(1) &= \frac{1}{8}(3\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3) = \frac{1}{8}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{1}{8}(+1, +1, -1) \\
\mathbf{u}(2) &= \frac{1}{8}(3\mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3 - \mathbf{t}_1) = \frac{1}{8}(-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{1}{8}(-1, +1, +1) \\
\mathbf{u}(3) &= \frac{1}{8}(3\mathbf{t}_3 - \mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2) = \frac{1}{8}(+\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{1}{8}(+1, -1, +1)
\end{aligned} \tag{60}$$

逆格子空間：

面心立方格子の逆格子は体心立方格子で逆格子の基本並進ベクトルは $v = \mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3) = \frac{1}{4}$ として

$$\begin{aligned}
\mathbf{t}^1 &= \frac{1}{v} \mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3 = +\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z \leftrightarrow (+1, +1, -1) \\
\mathbf{t}^2 &= \frac{1}{v} \mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1 = -\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z \leftrightarrow (-1, +1, +1) \\
\mathbf{t}^3 &= \frac{1}{v} \mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2 = +\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z \leftrightarrow (+1, -1, +1)
\end{aligned} \tag{61}$$

また次の関係がある。

$$\mathbf{u}(0) = -\frac{1}{8} \sum_{\mu} \mathbf{t}^{\mu}, \quad \mathbf{u}(\mu) = \frac{1}{8} \mathbf{t}^{\mu} \tag{62}$$

波数ベクトル \mathbf{Q} を

$$\mathbf{Q} = 2\pi Q_{\mu} \mathbf{t}^{\mu}, \quad Q_{\mu} = \frac{n_{\mu}}{L^{\mu}}, \quad n_{\mu} = 0, 1, 2, \dots \tag{63}$$

逆格子ベクトル \mathbf{G} を

$$\mathbf{G} = 2\pi G_{\mu} \mathbf{t}^{\mu}, \quad G_{\mu} = [Q_{\mu}] \in \mathbb{Z} \tag{64}$$

と定義し

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \mathbf{G} = 2\pi q_{\mu} \mathbf{t}^{\mu}, \quad q_{\mu} = Q_{\mu} - G_{\mu} \in [0, 1) \tag{65}$$

を導入すると \mathbf{q} は第一ブリュアンゾーンを表す。このとき

$$q_{\mu} = \frac{n_{\mu}}{L^{\mu}}, \quad n_{\mu} \in [0, L^{\mu}) \tag{66}$$

である。

波数ベクトルと位置座標との内積：

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}(i, s) = \mathbf{Q} \cdot [\mathbf{L}(i) + \mathbf{u}(s)] = \mathbf{q} \cdot \mathbf{L}(i) + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(s) \pmod{2\pi} \quad (67)$$

であり、第 2 項は

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(0) = -\frac{\pi}{4} \sum_{\mu} Q^{\mu}, \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mu) = \frac{\pi}{4} Q^{\mu} \quad (68)$$

ただし、

$$Q^{\mu} = g^{\mu\nu} Q_{\nu} \quad (69)$$

であり、計量テンソルは

$$g^{\mu\nu} = \mathbf{t}^{\mu} \cdot \mathbf{t}^{\nu} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{pmatrix}, \quad g_{\mu\nu} = \mathbf{t}_{\mu} \cdot \mathbf{t}_{\nu} \leftrightarrow \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad g^{\mu\rho} g_{\rho\nu} = \delta_{\nu}^{\mu} \quad (70)$$

$s = 0, 1, 2, 3$ であるが、(62),(68) では $\mu = 1, 2, 3$ となっている。後の都合のため、以下のように置く。

$$\mathbf{t}^0 = -\sum_{\mu=1}^3 \mathbf{t}^{\mu} \quad (71)$$

スピンの横成分の相関関数とスピン構造因子：スピン ($\hat{\cdot}$ は単位ベクトルを表す)

$$\mathbf{S}(i, s) = \hat{\mathbf{u}}(s) \sigma(i, s) = \sqrt{\frac{64}{3}} \mathbf{u}(s) \sigma(i, s) = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{t}^s \sigma(i, s), \quad \sigma(i, s) = \pm 1 \quad (72)$$

フーリエ成分

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,s} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}(i,s)} \mathbf{S}(i, s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L}(i)} \mathbf{P}(i; \mathbf{Q}) \quad (73)$$

$$\mathbf{P}(i; \mathbf{Q}) = \sum_{\mu=1}^3 e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mu)} \mathbf{S}(i, \mu) + e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(0)} \mathbf{S}(i, 0) \quad (74)$$

である。pinch point を見るために、スピンの横成分を考える

$$\mathbf{S}_{\perp}(\mathbf{Q}) = (1 - \hat{\mathbf{Q}} \hat{\mathbf{Q}} \cdot) \mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L}(i)} \mathbf{P}_{\perp}(i; \mathbf{Q}) \quad (75)$$

$$\mathbf{P}_{\perp}(i; \mathbf{Q}) = (1 - \hat{\mathbf{Q}} \hat{\mathbf{Q}} \cdot) \mathbf{P}(i; \mathbf{Q}) \quad (76)$$

である。

スピン構造因子

$$\langle \| \mathbf{S}_\perp(\mathbf{Q}) \|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{L}(i) - \mathbf{L}(j))} G(i, j; \mathbf{Q}) \quad (77)$$

$$\begin{aligned} G(i, j; \mathbf{Q}) &= \langle \mathbf{P}_\perp(i; \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{P}_\perp^*(j; \mathbf{Q}) \rangle \\ &= \langle [\mathbf{P}(i; \mathbf{Q}) - \hat{\mathbf{Q}}(\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{P}(i; \mathbf{Q}))] \cdot [\mathbf{P}^*(j; \mathbf{Q}) - \hat{\mathbf{Q}}(\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{P}^*(j; \mathbf{Q}))] \rangle \\ &= \langle \mathbf{P}(i; \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{P}^*(j; \mathbf{Q}) - (\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{P}(i; \mathbf{Q}))(\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{P}^*(j; \mathbf{Q})) \rangle \end{aligned} \quad (78)$$

である。

数値計算で求まる電荷相関関数

$$C(d, d') = C(i, a; j, b') = -\langle \rho(i, a) \rho(j, b') \rangle \quad (79)$$

より同様に電荷構造因子の計算を行う。以下ではスピン構造因子の計算と異なる部分を説明する。

パイロクロア格子と各種ベクトル：

2つの四面体を含むような菱形のユニットセルを考える。各四面体をユニットセルの番号 $i \in [0, N)$ とその中での番号 $a \in [0, 1]$ を用いて指定する [0 (1) は diamond 格子の A (B) 副格子]。また各四面体の位置ベクトル $\mathbf{x}(d) = \mathbf{x}(i, a)$ はユニットセルの中心の位置ベクトルを表す格子ベクトル $\mathbf{L}(i)$ と、変位ベクトル $\mathbf{v}(a)$ を用いて

$$\mathbf{x}(d) = \mathbf{x}(i, a) = \mathbf{L}(i) + \mathbf{v}(a) \quad (80)$$

で与えられるとする。 $a = 0, 1$ における $\mathbf{v}(a)$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(0) &= \frac{3}{8}(-\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_3) = \frac{3}{8}(-\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{3}{8}(-1, -1, -1) \\ \mathbf{v}(1) &= \frac{3}{8}(+\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3) = \frac{3}{8}(+\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \leftrightarrow \frac{3}{8}(+1, +1, +1) \end{aligned} \quad (81)$$

である。

逆格子空間：

ダイヤモンド格子の副格子に依存した位相 $\eta(a) = \{+1, -1\}$ を用いると

$$\mathbf{v}(0) = -\frac{3}{8} \sum_{\mu} \mathbf{t}^{\mu}, \quad \mathbf{v}(1) = \frac{3}{8} \sum_{\mu} \mathbf{t}^{\mu} \quad (82)$$

と表される。

波数ベクトルと位置座標との内積：

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}(i, a) = \mathbf{Q} \cdot [\mathbf{L}(i) + \mathbf{v}(a)] = \mathbf{q} \cdot \mathbf{L}(i) + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}(a) \pmod{2\pi} \quad (83)$$

であり第 2 項は

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}(a) = -2\pi\eta(a)\frac{3}{8}\sum_{\mu}Q^{\mu} \quad (84)$$

である。

ダイヤモンド格子上で定義された電荷は

$$\rho(i, a) = \frac{\eta(a)}{2} \sum_{\{p(d)\}} \sigma(p) \quad (85)$$

$\{p(d)\}$ はダイヤモンド格子に隣接するパイロクロア格子点 p の集合を表す。

電荷相関関数のフーリエ成分は

$$\rho(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,a} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}(i,a)} \rho(i, a) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L}(i)} C(i; \mathbf{Q}) \quad (86)$$

$$C(i; \mathbf{Q}) \equiv \sum_a e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}(a)} \rho(i, a)$$

電荷構造因子

$$\langle |\rho(\mathbf{Q})|^2 \rangle = -\frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{L}(i) - \mathbf{L}(j)]} H(i, j; \mathbf{Q}) \quad (87)$$

$$H(i, j; \mathbf{Q}) \equiv -\langle C(i; \mathbf{Q}) C^*(j; \mathbf{Q}) \rangle$$

である。

A.2 Statistical Dependence Time(SDT)

同じ系に対し N 回の独立なシミュレーションを行うことを考える。1 回のシミュレーションで物理量 M に対し n 回の測定（ビン長 n ）が行われる。このとき、 α 回目のシミュレーションにおける物理量 M の平均値は

$$\langle M \rangle_\alpha = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n M_\alpha(k) \quad (88)$$

$\alpha = 1, 2, \dots, N$ で $k = 1, 2, \dots, n$ は k 番目の測定値を表すインデックスである。また、 $\langle M \rangle_\alpha$ を全ての独立なシミュレーションについて平均をとる。

$$\overline{\langle M \rangle}_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha(k) \quad (89)$$

この (88), (89) 式は $n, N \rightarrow \infty$ で期待値 $\mu = E\{M\}$ に収束する。 $E\{A\}$ は物理量 A の期待値を表す。

期待値 $\langle M \rangle$ の分散は

$$E\{(\langle M \rangle_\alpha - \mu)^2\} = \frac{1}{n^2} \sum_{k,l=1}^n E\{M(k)M(l)\} - \mu^2 \quad (90)$$

この期待値は十分大きな n, N ではインデックス α に依らない。(90) 式の右辺は自相関関数と次のような関連がある。

$$E\{(\langle M \rangle - \mu)^2\} = E\{M(k)M(l) - \mu^2\} \quad (91)$$

自己相関関数は

$$C(k, l) \equiv \langle (\langle M(k) \rangle - \mu)(\langle M(l) \rangle - \mu) \rangle \quad (92)$$

であり時刻 m, l における物理量 M の揺らぎを表す。ここで、自己相関関数が緩和時間 τ をもつ指数関数で表せるとすると、(91) 式は

$$\begin{aligned} C(k, l) &= E\{C(|k-l|)\} \\ &= (E\{M^2\} - \mu^2)e^{-|k-l|/\tau} \\ &= \sigma^2 e^{-|k-l|/\tau} \end{aligned} \quad (93)$$

σ は M の分散を表す。したがって、

$$E\{(\langle M \rangle - \mu)^2\} = \frac{\sigma^2}{n^2} \sum_{k,l=1}^n e^{-|k-l|/\tau} \quad (94)$$

最後の和は

$$\begin{aligned}
\sum_{k,l=1}^n e^{-|k-l|/\tau} &= n + 2 \sum_{k>l}^n e^{-|k-l|/\tau} \\
&= n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) e^{-k/\tau} \\
&= n \left[\frac{1+\Lambda}{1-\Lambda} - \frac{2\Lambda(1-\Lambda^n)}{n(1-\Lambda)^2} \right]
\end{aligned} \tag{95}$$

$$\tau_{dep} \equiv \frac{1}{2} \left[\frac{1+\Lambda}{1-\Lambda} - \frac{2\Lambda(1-\Lambda^n)}{n(1-\Lambda)^2} \right], \quad \Lambda = e^{-1/\tau} \tag{96}$$

とすれば、(94) 式を用いて

$$\tau_{dep} = \frac{n}{2} \frac{E\{(\langle M \rangle - \mu)^2\}}{\sigma^2} \tag{97}$$

となる。 $E\{(\langle M \rangle - \mu)^2\}$ は、 N 個の独立なシミュレーションの分散を計算することで求められる。

$$\begin{aligned}
(\delta M)^2 &= \frac{1}{N-1} \sum_{\alpha=1}^N (\langle M \rangle_{\alpha} - \overline{\langle M \rangle})^2 \\
&= \frac{N}{N-1} (\overline{\langle M \rangle^2} - \overline{\langle M \rangle}^2)
\end{aligned} \tag{98}$$

一定の n の下で $N \rightarrow \infty$ とすると、 $(\delta M)^2$ は $E\{(\langle M \rangle - \mu)^2\}$ に収束する。よって十分大きな N において

$$\tau_{dep} = \frac{n}{2} \frac{(\delta M)^2}{\sigma^2} \tag{99}$$

となる。(99) 式より τ_{dep} が求められれば、(96) 式より緩和時間 τ を求めることが出来る。

N ケの統計的に独立な長さ n の確率過程に関する M の平均値のセット $\langle M_n \rangle_{\alpha}$, $\alpha = 0, 1, \dots, N-1$ について、 $\langle M_n \rangle_{\alpha}$ の平均値および分散は N が十分大きい場合、熱平均値に等しい。また $\langle M \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle M_n \rangle_{\alpha} = 0$, であるので、平均値は

$$M(n; N) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \langle M_n \rangle_{\alpha} = \frac{1}{Nn} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{n-1} M_{\alpha}(k) \simeq \langle M \rangle = 0 \tag{100}$$

分散は

$$\sigma(n; N)^2 = \frac{N}{N-1} \left[\frac{1}{N} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \langle M_n \rangle_{\alpha}^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \langle M_n \rangle_{\alpha} \right)^2 \right] \simeq \frac{1}{N} \sum_{\alpha=0}^{N-1} \langle M_n \rangle_{\alpha}^2 =: (\delta M)_n^2 \quad (101)$$

である。

A.3 Debye Hückel (DH) 理論

溶液中のイオンの種類を $i = 1, 2, \dots$ とし、それらの平均粒子数密度を n_i 電荷を $e_i = |e|z_i$ ($\sum_i e_i n_i = 0$: (電気的中性条件) とする。 z_i はイオンの価数である。全系の自由エネルギー F は溶媒分子の相互作用とイオンと溶媒との相互作用を含むが、特に、イオンの電氣的相互作用による部分 F_{el} を問題とする。

一つ一つのイオンを α, β, \dots とし、 α イオンの電荷を δe_α だけ増やすことを仮定する。このとき、系に加えなければならない仕事は、

- δe_α をイオンの電荷 e_α の反発力に逆らって持ち込むための仕事 δw_α (イオンの自己エネルギーに相当)
- 注目する α イオンの周りにある他のイオンとの δe_α との相互作用 $\psi_\alpha \delta e_\alpha$

である。この時、 F_{el} は

$$\frac{\partial F_{el}}{\partial e_\alpha} = \psi_\alpha \quad (102)$$

を与える。 ψ_α を求めるため、 α イオンに注目しそのまわりのイオンの分布を調べる。古典統計に従う荷電粒子系について、空間の一点 \mathbf{r} における電荷密度 ρ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s e_s n_{s0} e^{-e_s \varphi(\mathbf{r})/k_B T} \quad (103)$$

で与えられる。 s は粒子の種類、 e_s は s 種粒子の電荷、 n_{s0} は $\varphi = 0$ における粒子数密度、 $n_{s0} e^{-e_s \varphi(\mathbf{r})/k_B T}$ は \mathbf{r} における粒子数密度、 k_B はボルツマン定数である。一方、ポテンシャル $\varphi(\mathbf{r})$ はポアソン方程式から

$$\Delta \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (104)$$

により決定される。 α イオンの周りの平均ポテンシャルを $\psi(r)$ と置き、(103)、(104) 式を用いると

$$\begin{aligned} \Delta \phi(r) &= -\frac{4\pi}{D} \rho(r) \\ &= -\frac{4\pi}{DV} \sum_\beta e_\beta e^{-e_\beta \phi(r)/k_B T} \\ &= -\frac{4\pi}{D} \sum_i e_i n_i e^{-e_i \phi(r)/k_B T} \end{aligned} \quad (105)$$

D は溶媒の誘電率、 \sum_{β} は α 以外の全てのイオンについての和、 V は全体の体積である。ここで粒子が希薄であると仮定する。つまり、 $e\psi(r) \ll k_B T$ として右辺を展開し、 ψ の一次の項までとると、

$$\Delta\psi(r) = \kappa^2\psi(r), \quad \kappa^2 = \frac{4\pi}{Dk_B T} \sum_i e_i^2 n_i \quad (106)$$

となる。この解として、 $\psi(\infty) = 0$ となるものは

$$\psi(r) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad \kappa^2 = \xi^{-2} \quad (107)$$

であり、オルスタイン-ゼルニケ型の関数が求まる。この関数は周りに存在するイオンによって α イオンが作るポテンシャルの有効距離が短くなることを表している（遮蔽効果）。 ξ はデバイ遮蔽長と呼ばれ、 α イオンの作るポテンシャルの有効距離を表している。分子相互の最近接距離を a とすると、 $r \leq a$ には他のイオンが存在しないため、ポテンシャルは e_α/r である。また、 $r = a$ で電気変位が連続であるので、

$$-D \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{DA}{r^2} e^{-\kappa r} (1 + \kappa r) \Big|_{r=a} = \frac{e_\alpha}{a^2} \quad (108)$$

から定数 A が定まる。よって、(107) 式の解として

$$\psi(r) = \frac{e_\alpha}{Dr} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1 + \kappa a} \quad (109)$$

を得る。特に $r = a$ において、 $\psi(a)\delta e_\alpha$ は δe_α を α イオンとその周りから受けるポテンシャルに逆らって運ぶ仕事を表すので、

$$\psi(a)\delta e_\alpha = \delta w_\alpha + \phi_\alpha \delta_\alpha \quad (110)$$

また、 δw_α は誘電率 D の媒質中にある半径、電荷のイオンにを加える仕事であるので、

$$\delta w_\alpha = \frac{e_\alpha}{Da} \delta e_\alpha \quad (111)$$

となる。(102) 式の ψ_α は

$$\begin{aligned} \psi_\alpha &= \psi(a) - \frac{e_\alpha}{Da} \\ &= -\frac{e_\alpha}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \end{aligned} \quad (112)$$

(102) 式の F_{el} は

$$F_{el} = \sum_\alpha \int_0^1 \psi_\alpha(\lambda) e_\alpha d\lambda \quad (113)$$

として求められる。この積分は全てのイオンに対して同時に電荷を 0 から元の電荷になるまで帯電させる操作を表す。(113) 式に (112) 式を代入すると、単位体積当りの自由エネルギー F_{el} が求まる。

$$\begin{aligned}
F_{el} &= - \sum_i \frac{n_i e_i^2}{D} \kappa \int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1 + \lambda \kappa a} \\
&= - \sum_i \frac{n_i e_i^2}{3D} \kappa g(\kappa a) \\
&= - \frac{k_B T}{4\pi a^3} \left\{ \ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{1}{2} (\kappa a)^2 \right\} \\
g(x) &\equiv \frac{3}{x^3} \left\{ \ln(1 + x) - x + \frac{1}{2} x^2 \right\} \\
&= 1 - \frac{3}{4} x + \frac{3}{5} x^2 - \dots
\end{aligned} \tag{114}$$

変形に $\kappa(e_i \lambda = \lambda \kappa(e_i))$ を用いた [14]。正負の欠陥を持つ粒子系では (106) 式は

$$\begin{aligned}
\lambda_C &= \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{D k_B T}{4\pi \sum_i e_i^2 n_i}} \\
&\rightarrow \sqrt{\frac{k_B T}{\mu_0 q^2 n_m}}
\end{aligned} \tag{115}$$

μ_0 は真空の透磁率、 n_m は欠陥の粒子数密度、 q は電荷である。よって、

$$\lambda_C \propto \sqrt{\frac{T}{\mu_0 n_m}} \tag{116}$$

最近接相互作用模型の場合、エントロピーに由来した欠陥の磁荷 q_{ent} は

$$q_{ent} \propto \sqrt{T} \tag{117}$$

である。よって

$$\lambda_C \propto \sqrt{\frac{1}{n_m}} \tag{118}$$

参考文献

- [1] R. G. Melko, and M. J. P. Gingras, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 431277 (2004)
- [2] R. G. Melko, B. C. D. Hertog, and M. J. P. Gingras, Phys. Rev. Lett. **87**, 067203 (2001)
- [3] L. D. C. Jaubert : Topological Constraints and Defects in Spin Ice (Laboratoire de Physique, ENS Lyon 2009)
- [4] M. Kikuchi and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3052 (1993)
- [5] A. Sen, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **110**, 107202 (2013)
- [6] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. B **84**, 144435 (2011)
- [7] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B. S. Shastry, Nature **399**, 333-335 (1999)
- [8] C. Castelnovo, R. Moessner and S. L. Sondhi, Nature **451**, 42-45 (2008)
- [9] H. Otsuka, Phys. Rev. B **90**, 220406 (2014)
- [10] G. T. Barkema, and M. E. J. Newman, Phys. Rev. E **57**, 1155 (1998)
- [11] R. H. Swendsen and J. S. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987)
- [12] T. Yavors'kii, T. Fennell, M. J. P. Gingras, and S. T. Bramwell, Phys. Rev. Lett. **101**, 037204 (2008)
- [13] S. Powell, Phys. Rev. B **87**, 064414 (2013)
- [14] 久保亮五 著 熱学・統計力学 裳華房