

平成29年度 博士論文

イベント連鎖モンテカルロ法を用いた
Cuboc型磁気秩序に対する相転移現象の研究

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程
数理物質科学専攻

F15J003B

関 孝一

概要

磁性体におけるフラストレーション効果は物理学における重要な研究対象の一つである。フラストレーションとは相互作用の幾何学的な競合であり、フラストレーションが存在する系では全ての局所的な相互作用エネルギーを最低にできなくなる。このため、フラストレートスピン系ではゆらぎによって様々な現象が生じることが知られている。例えば、量子スピン系におけるフラストレーションによるゆらぎと量子ゆらぎの共存によって絶対零度まで秩序を形成しない量子スピン液体や、古典スピン系における全体の相互作用エネルギーを最適化することで現れる非自明な磁気秩序・相転移は特に興味深い現象である。

その中でも、古典スピン系における非自明な磁気秩序・相転移に対する研究は長い歴史を持ち、理論と実験の両面から研究されている。例えば、反強磁性積層三角格子古典ハイゼンベルグ模型は代表的なフラストレートスピン系である。その基底状態では同一面内でスピンの向きが互いに傾いた 120 度構造が形成され、スピンの秩序と同時に 120 度構造の右巻き左巻きを識別するカイラリティの秩序も存在する。120 度構造のようなスピンの向きが同一面内を向く秩序は 2 組の波数によって記述されるため double- q 構造と呼ばれる。double- q 構造への相転移ではスピンの自由度に加えてカイラリティが隠れた自由度として存在するため、破れる対称性が非自明になり、特異な相転移・臨界現象が出現する可能性がある点が興味深い。このため、積層三角格子に対するモンテカルロシミュレーションを用いた相転移の研究は、1980 年代後半から継続的に行われている。それらの研究では、カイラリティの自由度を反映したカイラル臨界現象を伴った二次転移が生じるという主張と、弱い一次転移が生じるという主張との間で論争が行われている。近年では、計算手法と計算機の発展によって、以前は扱えなかった全スピン数が 10^7 個程度の系に対する計算が可能になり、一次転移を示唆するいくつかの結果が得られている。実験的にも積層三角格子構造を持つ物質は合成されており、カイラル臨界現象が出現するかどうか測定されている。さらに、後述する相転移を対称性に基づいて記述する場の理論的な有効模型を用いた研究も行われている。

フラストレートスピン系における相転移の解析は、平面秩序だけでなく立体秩序に対しても拡張できる。例えば、三次近接相互作用を取り入れた反強磁性パイロクロア格子ハイゼンベルグ模型では、4 組のスピンの向きが四面体の頂点方向を向く構造が現れる場合がある。このような立体構造は 3 組の波数で記述されるため triple- q 構造と呼ばれ、上記の double- q とは本質的に対称性が異なる。このため、立体的な秩序が形成される系において、どのような自由度が相転移に影響を与え、どのような相転移が現れるのかという問題は興味深い。1992 年には反強磁性パイロクロア格子ハイゼンベルグ模型に対してモンテカルロシミュレーションを用いた相転移の研究が行われたが、当時は立体秩序への相転移を適切に解析できなかった。立体秩序への相転移に対するモンテカルロシミュレーションは強いフラストレーションのために難しいので、それからしばらくの間は数値シミュレーションを用い

た研究は行われなかった。近年では、点群による格子の対称性を用いて古典スピン系の基底状態で実現可能な秩序が分類され、最近接相互作用 J_1 、次近接相互作用 J_2 、三次近接相互作用 J_d を含んだカゴメ格子において、Cuboc という並進対称性の破れを伴う 12 副格子を持った立体構造が出現することが示された。Cuboc 秩序にはスピン空間では同一の対称性クラスに属するが、カゴメ格子上でのスピンの配置が異なる Cuboc1, Cuboc2 の 2 パターンが存在し、相互作用の入り方によっていずれの秩序が実現するかが選ばれる。実験的には、三角チューブ構造を持った CsCrF_4 において非自明な秩序の存在が示唆され、 CsCrF_4 をモデル化した結合三角チューブにおいて Cuboc2 秩序が出現することが示された。関・奥西 [1] は J_1 - J_2 積層カゴメ格子と等価な構造を持つ結合三角チューブに対してクラスター法を用いたモンテカルロ計算を行い、Cuboc2 秩序への二次転移が生じることを示した。しかし、全スピン数が 10^5 個程度の系に対する解析から得られた臨界指数 η は誤差の範囲で 0 である。負の η は有限サイズ効果によって生じる擬似的な臨界現象の兆候である可能性があるため、Cuboc2 への相転移は二次転移とは断定できず、バルクの極限では弱い一次転移となる可能性が残っている。

平面秩序や立体秩序への相転移に対する研究は数値シミュレーションだけでなく、対称性に着目した有効モデルによる解析もなされている。特に、川村は平面秩序や立体秩序への相転移を記述する場の理論による有効モデルとして、 $O(N) \times O(M)$ Landau-Ginzburg-Wilson (LGW) ハミルトニアンを提案した。この有効モデルは、自由度 N のスピンの M 次元の秩序を形成する系の長波長の近似であり、低エネルギーでの振る舞いを記述すると考えられる。例えば、積層三角格子ハイゼンベルグモデルで生じる 120 度構造は $O(3) \times O(2)$ LGW ハミルトニアンによって、積層カゴメ格子ハイゼンベルグモデルにおける Cuboc 秩序は $O(3) \times O(3)$ LGW ハミルトニアンによって記述できると考えられている。三次元の $O(N) \times O(M)$ LGW ハミルトニアンに対する $\epsilon = 4 - d$ 展開などを用いたくりこみ群解析によって、面内秩序や立体秩序に対するくりこみの流れは 3 つに分類されている。それによると、十分に大きな $N > N_c(M)$ ではカイラル固定点が存在し、それに伴ってカイラル臨界指数を持った二次転移が出現することが示唆されている。 $N'_c(M) < N < N_c(M)$ では安定固定点は存在せず、一次転移が出現することが示唆されている。 $N < N'_c(M)$ ではハイゼンベルグ固定点が安定固定点になる。特に、三次元の $O(3) \times O(2)$ や $O(3) \times O(3)$ LGW ハミルトニアンに対する ϵ 展開などの漸近展開では $N_c(2), N_c(3) > 3, N'_c(2), N'_c(3) < 2$ となり、一次転移のみが現れることが示唆されている。しかし、 $O(3) \times O(2)$ LGW ハミルトニアンに対して、二次転移を仮定した共形ブートストラップ法を用いたカイラル臨界指数の推定も行われている。一方で、他の有効モデルも提案されており、 $O(3) \times O(2)$ や $O(3) \times O(3)$ の対称性を持った非線形 σ モデルの解析では異なる普遍性クラスに属する二次転移が出現することが示唆されている。このように、対称性に着目した有効モデルによる議論では平面秩序や立体秩序への相転移に対する統一的な結論は出ていない。

ここまでに説明したように、フラストレーションを持った古典スピン系における平面秩序への相転移の研究は数値シミュレーションと理論解析の両面から行われている。しかし、立体秩序への相転移に対して数値シミュレーションを用いた研究は、Cuboc2 に対して関・奥西 [1] が行ったモンテカルロ解析しか存在していない。その研究でも強いフラストレーションのために Cuboc2 転移が二次転移か弱い一次転移かを明確にするには十分な系を扱っておらず、有限サイズ効果が問題になっている。そこで、本研究では、イベント連鎖モ

ンテカルロ法というフラストレーション系に対しても有効に動作する新しい計算手法に着目する。これを用いることで、積層カゴメ格子において実現する Cuboc1, 2 秩序を対象として、立体的な秩序形成に伴う相転移ではカイラル自由度がどのような影響を与え、どのような相転移が現れるのかを明らかにすることを目的とした。具体的には、Cuboc2 秩序が現れる J_1 - J_2 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型、Cuboc1, 2 秩序が現れる J_1 - J_d 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型における相転移を、イベント連鎖モンテカルロシミュレーションによって解析した。さらに、同じ $O(3) \times O(3)$ 対称性を持った Cuboc1, 2 秩序への相転移を比較することによって、立体秩序形成に伴う相転移の普遍性の検証を行った。

全スピン数が 10^6 個という、先行研究 [1] の 10 倍程度のスピン数の系に対するシミュレーションの結果、最近接相互作用が強磁性の J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 転移ではエネルギーヒストグラムにダブルピークが現れ、弱い一次転移であることが明らかとなった。つまり先行研究 [1] で示された二次転移は有限サイズ効果による擬似的な臨界現象だと言える。さらに、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子と断熱的に接続された J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 転移では、ダブルピークが見えにくくなるものの一次転移を支持する結果が得られた。最近接相互作用が反強磁性の J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc1 転移では、二次転移的な振る舞いが得られたが、推定された η は誤差の範囲で 0 になった。そこで、相互作用パラメータを変化させて詳細に相転移を解析したところ、パラメータと共に臨界指数がシフトした。このような臨界指数の非普遍的な振る舞いは、バルクの極限で弱い一次転移が出現する兆候であると考えられる。以上の J_1 - J_2 及び J_1 - J_d 積層カゴメ格子に対する解析により、本研究では積層カゴメ格子における Cuboc 秩序への相転移は弱い一次転移であり、 $O(3) \times O(3)$ LGW 模型の漸近展開で得られている結果と整合することを数値シミュレーションの立場から明らかにした。

目次

第 1 章	序論	6
1.1	背景	6
1.1.1	磁性体におけるフラストレーション	6
1.1.2	平面秩序への相転移	8
1.1.3	立体秩序への相転移	10
1.1.4	有効模型	11
1.2	研究目的	12
第 2 章	模型と磁気秩序	14
2.1	カゴメ格子における Cuboc 秩序	14
2.1.1	J_1 - J_2 カゴメ格子	19
2.1.2	J_1 - J_d カゴメ格子	22
2.2	積層カゴメ格子	24
2.2.1	秩序変数	24
第 3 章	手法	27
3.1	モンテカルロシミュレーション	27
3.1.1	モンテカルロ法	27
3.1.2	メトロポリス法を用いたシングルスピントリップ	28
3.1.3	イベント連鎖モンテカルロ法	29
3.1.4	イベント連鎖モンテカルロ法の詳細	31
3.1.5	レプリカ交換法	37
3.2	有限サイズスケールリング	38
3.2.1	スケールリング仮説	38
3.2.2	有限サイズスケールリング	40
3.3	シミュレーションの詳細	40
第 4 章	Cuboc2 領域における相転移	41
4.1	J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移	41
4.2	J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移	47
4.3	Cuboc2 秩序への相転移のまとめ	51
第 5 章	Cuboc1 領域における相転移	52
5.1	J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc1 秩序への相転移	52
第 6 章	結論と今後の課題	56

付録 A	マルコフ連鎖モンテカルロ法	58
A.1	モンテカルロ積分	58
A.1.1	重み付き平均	59
A.1.2	棄却法	60
A.2	マルコフ連鎖モンテカルロ法	61
A.2.1	詳細釣り合い	62
A.2.2	エルゴード性	62
A.3	マルコフ連鎖モンテカルロ法のスピン系への適用	63
A.3.1	シングルスピントリップ	64
A.4	拡張アンサンブルモンテカルロ法	65
A.4.1	レプリカ交換法	66
A.5	詳細釣り合いを満たさない方法	67
A.5.1	高次の相互作用に対するイベント連鎖モンテカルロ法の拡張	67
	謝辞	71
	参考文献	72

第1章 序論

この章では、まずは磁性体におけるフラストレーションについての概説を行う。次に、平面秩序及び立体秩序への有限温度の相転移に関する研究で得られている結果をまとめ、最後に本研究の目的を述べる。

1.1 背景

1.1.1 磁性体におけるフラストレーション

磁性体におけるフラストレーション効果は、物理学における重要な研究対象の一つである。フラストレーションはスピン間の相互作用が幾何学的に競合することで、個別のスピン対の相互作用エネルギーを最低にできない状況で生じる。このような系では、フラストレーションに起因したゆらぎによって様々な現象が生じることが知られている。例えば、量子スピン系におけるフラストレーションによるゆらぎと量子ゆらぎの共存によって絶対零度まで秩序を形成しない量子スピン液体 [2] や、古典スピン系における全体の相互作用エネルギーを最適化することで現れる非自明な磁気秩序・相転移は特に興味深い現象である。その中でも、古典スピン系における非自明な磁気秩序・相転移に対する研究は長い歴史を持ち、理論と実験の両面から研究されている。

まずは、フラストレーションの最も簡単な例である三角形の各頂点にスピンが存在し、これらのスピンが反強磁性相互作用で結合している模型を考えよう。図 1.1 のようにスピンが離散的な自由度を持つイジングスピンの場合には、一組のスピン対による相互作用エネルギーを最小化するために一つの頂点に上向きスピンを、もう一つの頂点に下向きスピンを配置すると、残るスピンをどのように配置しても全体のエネルギーは変化せず、全てのスピン対の相互作用エネルギーを最小の状態にすることはできない。このために、基底状態は縮退する。また、図 1.2 のようにスピンが自由に回転できる古典 XY スピンや古典ハイゼンベルグスピンの場合も全てのスピン対の相互作用エネルギーを最小化することはできないが、全体としてのエネルギーが最小になるように 3 組のスピンの向きが妥協しあって、120 度構造と呼ばれる同一面内で傾いた構造が基底状態になる。この 120 度構造には右巻き (+) と左巻き (-) で区別できる二種類のカイラリティ構造が存在する。

フラストレーションを持つ代表的な構造として、三角形が敷き詰められた三角格子 [3, 4, 5, 6, 7] (図 1.3)、三角形が頂点を共有した構造を持つカゴメ格子 [8, 9, 10, 11, 12] (図 1.3)、四面体が頂点を共有した構造を持つパイロクロア格子 [13] (図 1.3) が存在する。

ここでは、古典ハイゼンベルグスピンにおける基底状態の秩序を考える。系のハミルトニアンは以下ようになる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

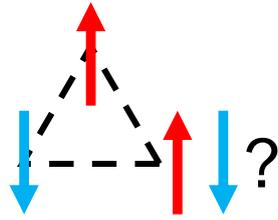


図 1.1 フラストレーションの典型的な例である、反強磁性相互作用が働く 3 組のイジングスピン。全ての局所的な相互作用エネルギーを最小化することができず、基底状態は縮退する。

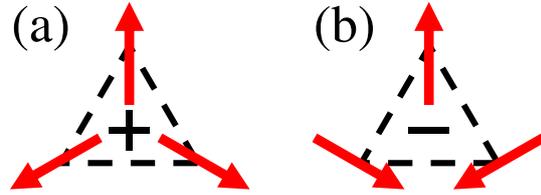


図 1.2 反強磁性相互作用が働く 3 組の古典 XY・ハイゼンベルグスピン。全てのスピン対の相互作用エネルギーを最小化することはできないが、お互いに妥協することで 120 度構造が基底状態になる。120 度構造は図 (a) の右巻き (+) と図 (b) の左巻き (-) の二種類のカイラリティ構造が存在する。

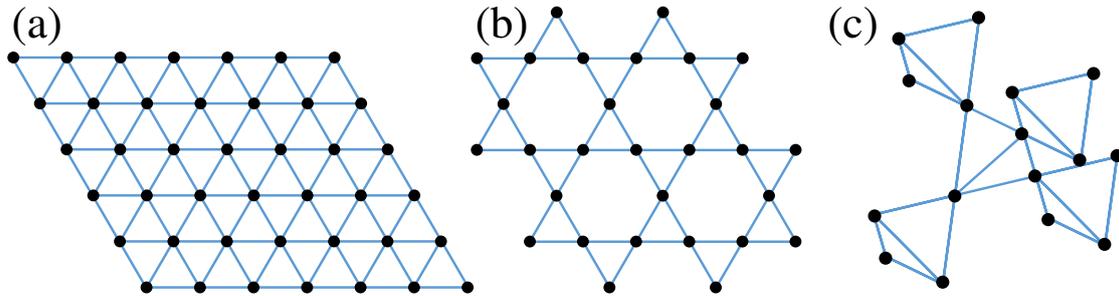


図 1.3 フラストレーションを持った典型的な構造。(a) 三角格子。三角形が敷き詰められた構造。(b) カゴメ格子。三角形が頂点を共有した構造。(c) パイロクロア格子。四面体が頂点を共有した構造。

ここで、 S は $O(3)$ 対称性を持った大きさ 1 のベクトルスピンであり、 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は相互作用が働くスピン間での和、 J_{ij} はスピン間の結合定数を表す。また、 $J > 0$ は反強磁性相互作用、 $J < 0$ は強磁性相互作用を表す。反強磁性三角格子では、各三角形上で図 1.2 のような 120 度構造を形成し、格子全体で同一の構造が敷き詰められる図 1.4 のユニフォームな 120 度構造が実現する。三角格子の基底状態ではスピンの秩序と同時に、120 度構造の右巻きと左巻きを識別するカイラリティの秩序も存在する。120 度構造のようなスピン空間において秩序が同一面内に存在する構造は、2 組の波数を用いて秩序を記述できるため、double- q 構造と呼ばれる。二次元系の反強磁性三角格子ではマーミンワグナーの定理 [14] によって、有限温度で連続対称性を破って 120 度構造が現れることはなく、基底状態のみで実現する。しかし、三角格子が積層した積層三角格子では、相転移によって有限温度で 120 度構造が現れる。

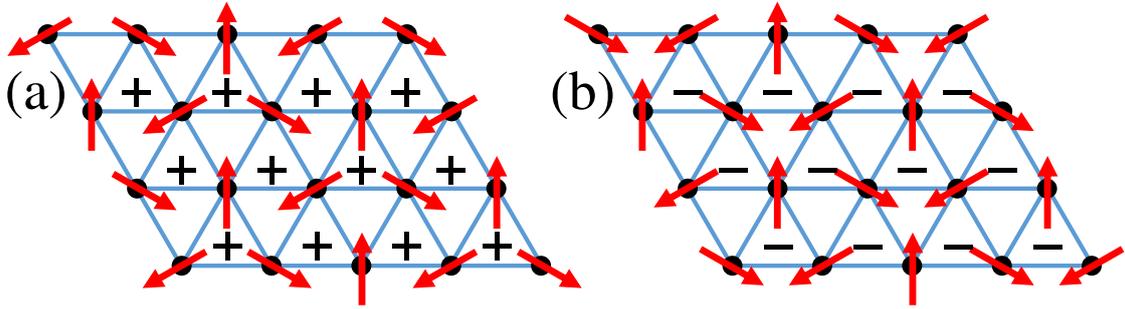


図 1.4 反強磁性三角格子の基底状態で実現する 120 度構造。120 度構造にはスピンの秩序の他に図 (a), (b) のように 120 度構造の右巻きと左巻きを識別するカイラリティの秩序も存在する。

物質	次数	α	β	γ	ν
VCl_2 [4]	2nd		0.20(2)	1.05(3)	0.62(5)
VBr_2 [3]	2nd	0.59(5), 0.28(5)	(0.20)		
$\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$ [6]	2nd	0.244(5)			
$\text{CsMn}(\text{Br}_{0.19}\text{I}_{0.81})_3$ [5]	2nd	0.23(7)	0.28(2)	0.75(4)	0.42(3)
CsNiCl_3 [7]	1st				

表 1.1 反強磁性積層三角格子ハイゼンベルグ構造を持つ物質の相転移。括弧内の数字は最後の桁に存在する誤差である。

1.1.2 平面秩序への相転移

スピン模型は相転移やそれに伴う臨界現象の普遍性を定量的に検証できる統計力学的にも重要な模型である。例えば、強磁性二次元正方格子イジング模型における有限温度での相転移は 1944 年に Onsager によって厳密解が得られており [15]、この成果は統計力学における重要な金字塔である。しかし、一般のスピン模型においては有限温度の相転移を厳密に扱うことはできず、平均場などの近似計算や、モンテカルロシミュレーションなどの数値計算を用いた研究がなされている。

特に、反強磁性積層三角格子古典ハイゼンベルグ模型における 120 度構造への相転移に対する研究は歴史が長い [16, 17, 18, 19, 20]。120 度構造のような double- q 構造への相転移ではスピンの自由度に加えてカイラリティが隠れた自由度として存在するため、破れる対称性が非自明になり、特異な相転移・臨界現象が出現する可能性がある点が興味深い。そのため、反強磁性積層三角格子における相転移において、120 度構造のカイラリティ秩序を反映したカイラル臨界指数を持った二次転移が出現するのかが理論と実験の両面から議論されている。まず、表 1.1 にハイゼンベルグスピンを持った反強磁性積層三角格子構造の物質における 120 度構造への相転移の測定結果を示した。このように同一の対称性に属する 120 度構造への相転移であっても、 VCl_2 [4], VBr_2 [3], $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$ [6], $\text{CsMn}(\text{Br}_{0.19}\text{I}_{0.81})_3$ [5] では二次転移が得られているが、測定された臨界指数は物質によって差異がある。一方で、 CsNiCl_3 [7] では一次転移が出現すると示されている。

次に、表 1.2 に反強磁性積層三角格子古典ハイゼンベルグ模型及び、同一の対称性を持

対象	次数	α	β	γ	ν	η
STA($L = 60$)[21, 17]	2nd	0.24(8)	0.30(2)	1.17(7)	0.59(2)	0.02(18)
STA($L = 60$)[19]	2nd				0.589(7)	
STA($L = 96$)[22]	1st					
STA($L = 150$)[20]	1st					
STAR($L = 42$)[23]	2nd	0.488(30)	0.221(9)	1.074(29)	0.504(10)	-0.131(13)
$V_{3,2}$ ($L = 40$)[23]	2nd	0.479(24)	0.193(4)	1.136(23)	0.507(8)	-0.240(10)
$V_{3,2}$ ($L = 80$)[22]	1st					

表 1.2 反強磁性積層三角格子ハイゼンベルグ模型における 120 度構造への相転移と、同一の対称性を持つと考えられる模型のモンテカルロ計算。STA : 反強磁性積層三角格子。STAR : 拘束条件 $S_1 + S_2 + S_3 = 0$ を持った反強磁性積層三角格子。 $V_{3,2}$: $O(3) \times O(2)$ 対称性を持った Stiefel 模型。システムサイズを拡張するに連れて二次転移から一次転移へとクロスオーバーする傾向が存在する。

つと考えられる模型に対するモンテカルロ計算の結果についてまとめた。反強磁性積層三角格子に対するモンテカルロ計算では線形のシステムサイズが $L \leq 60$ では二次転移を示しており [21, 17, 19]、 $L \geq 96$ では一次転移を示している [22, 20]。つまり、積層三角格子のモンテカルロ計算ではシステムサイズを拡張するに連れて、二次転移から一次転移へとクロスオーバーする傾向が存在している。また、積層三角格子の 120 度構造を形成する 3 組のスピンの $S_1 + S_2 + S_3 = 0$ という拘束条件を付与した模型に対するモンテカルロ計算では、積層三角格子とは異なる臨界指数を持った二次転移が得られている [23]。しかし、この臨界指数 η は負の値となっている。120 度構造への相転移に伴うスピンとカイラリティの自由度を明示的に持ち、同一の対称性クラスに属すると考えられる $V_{3,2}$ Stiefel 模型に対するモンテカルロ計算は、 $L = 40$ の計算では二次転移が得られている [23] が、 $L = 80$ の計算からは一次転移が得られている [22]。つまり、 $V_{3,2}$ Stiefel 模型にもシステムサイズを拡張することで二次転移から一次転移へとクロスオーバーする振る舞いが存在する。これらの数値計算から、120 度構造への相転移は完全な決着はついていないものの、近年の数値計算による研究では一次転移を示す結果が優勢であると考えられる。また、120 度構造における相転移は有限サイズ効果が非常に重大な問題になり、どこまで計算を行えば弱い一次転移が明らかになるかは自明でないという点に注目する必要がある。特に、二次転移を示唆している結果では、臨界指数 η が負もしくは誤差の範囲で 0 となっている。つまり、有限サイズ効果に起因した擬似的な臨界現象に対する解析では、負の η を持つ場合があるという点がこれらの結果から分かる重要な注意点である。

さらに、積層三角格子における 120 度構造への相転移は、格子模型を用いた解析のみではなく、連続場の有効模型を用いた解析も並行して行われており、詳細は 1.1.4 節において説明する。

1.1.3 立体秩序への相転移

フラストレーション系では double- q の平面秩序だけでなく、立体秩序が現れる場合もある。例えば、三次近接相互作用を取り入れた反強磁性パイロクロア格子ハイゼンベルグ模型では、4組のスピンの四面体の頂点方向を向いた立体秩序が出現する場合がある [13]。このような立体構造は3組の波数で記述されるため triple- q 構造と呼ばれ、上記の double- q とは本質的に対称性が異なる。このため、立体的な秩序が形成される系において、どのような自由度が相転移に影響を与え、どのような相転移が現れるのかという問題は興味深い。なお、パイロクロア格子における立体的な秩序として、結晶の異方性に起因して生じるスピナイス状態で出現する立体構造も存在する。しかし、スピナイス状態で出現する立体秩序はイジング自由度に起因した構造であり、ハイゼンベルグスピン系における立体構造とは対称性が異なるため今回は扱わない。1992年にはパイロクロア構造を持った FeF_3 における四面体構造への相転移を解析するために、反強磁性パイロクロア格子ハイゼンベルグ模型のモンテカルロシミュレーションが行われた [13, 24]。しかし、当時計算された模型では有限温度で立体的な秩序ではなくエネルギー的に縮退した colinear な秩序への相転移が生じてしまうため、立体秩序への相転移を適切に扱えていなかった。立体秩序への相転移に対するモンテカルロシミュレーションは強いフラストレーションのために難しいので、それからしばらくの間は数値シミュレーションを用いた立体秩序への相転移研究は行われなかった。

近年、Messio ら [25] は点群による格子の対称性を用いてカゴメ格子を含んだ $O(3)$ 対称性を持ったベクトルスピン系の基底状態で実現可能な秩序を分類した。Messio らの研究によると、最近接相互作用 J_1 、次近接相互作用 J_2 、三次近接相互作用 J_d を含んだカゴメ格子において、Cuboc [26, 27] という並進対称性の破れを伴う12副格子を持った立体構造が出現する。Cuboc 構造にはスピン空間では同一の対称性クラスに属するが、カゴメ格子上でのスピンの配置が異なる Cuboc1, Cuboc2 という2パターンが存在し、相互作用の入り方によっていずれかの秩序が選ばれる点が特徴である。この Cuboc 型秩序の詳細については2章で説明を行う。実験的には、三角チューブ構造を持った CsCrF_4 において非自明な秩序の存在が示唆され [28, 29, 30, 31]、 CsCrF_4 をモデル化した結合三角チューブにおいて Cuboc2 秩序が実現することが示された。さらに、カゴメ構造を持つ $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$ [32] や $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (Kapellasite) [8, 9, 10, 11, 12] においても Cuboc を示唆するような非自明な秩序の可能性が報告されている。

関・奥西 [1] は J_1 - J_2 積層カゴメ格子と等価な構造を持つ結合三角チューブに対して、チューブ方向にはフラストレーションが存在しないことに着目してクラスター法を用いたモンテカルロ計算を行った。チューブの三角形を単位として線形のサイズが $L = 36$ までの解析の結果、Cuboc2 構造への相転移は、 $|J_1|$ が小さい領域では二次転移が得られ、 $|J_1|$ を大きくし非整合相に近づくと弱い一次転移が現れることが示された。この解析の二次転移領域で推定された臨界指数は以下ようになった。

$$\nu = 0.44(2), \quad \gamma = 0.91(3), \quad \eta = -0.07(12) \quad (1.2)$$

ここで、括弧内の数値は最後の桁が持っている誤差を表している。この臨界指数は η が誤差の範囲で0になっている点に注意する必要がある。負の η は1.1.2節で説明した積層三角格子のモンテカルロ計算のように、有限サイズ効果でみられる擬似的な臨界現象の兆候

である可能性がある。このために、積層三角格子における 120 度構造と同様に、より詳細な解析を行うことによって、立体的な秩序形成に伴う相転移が、本当に新規の臨界指数を持つ二次転移であるか、それとも有限サイズ効果によって弱い一次転移を見逃しているのかどうかを明確にする必要がある。しかしながら、通常のモンテカルロシミュレーションでは $L > 36$ の系に対するシミュレーションは困難であるため、Cuboc2 への相転移の詳細な解析は行えていなかった。

1.1.4 有効模型

積層三角格子における 120 度構造への相転移を解析するために、川村はスピンの長波長近似である連続場の有効模型として、 $O(3) \times O(2)$ 対称性を持った Landau-Ginzburg-Wilson (LGW) ハミルトニアンを提案した [33, 34, 35]。 $O(3) \times O(2)$ LGW ハミルトニアンは、秩序状態からの低エネルギーの励起を表し、120 度構造だけでなく、double- q を持った平面秩序に対する相転移を記述すると考えられる。さらに、川村は平面秩序に対する $O(3) \times O(2)$ LGW を拡張し、 N 自由度を持ったスピンの M 次元の秩序を形成する場合の相転移を記述する $O(N) \times O(M)$ 対称性を持った LGW ハミルトニアンも提案している [36, 37, 38]。 $O(N) \times O(M)$ LGW ハミルトニアンを得るには、まず、大きさ $|S| = 1$ に固定された N 成分スピンを用いたハミルトニアンに対して、Hubbard-Stratonovich 変換 [39] を適用することで、大きさに条件のない N 成分の場の変数 ϕ を用いて書き直す。次に、場の変数 ϕ をフーリエ変換し、波数空間において秩序を表す double- q や triple- q の波数点ごとにモードを分割する。これによって、 M 次元の秩序に対しては M 個の強磁性的なモードを持った $O(N) \times O(M)$ LGW ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M (\nabla \phi_{\alpha}^2) + \frac{1}{2} r \sum_{\alpha}^M \phi_{\alpha}^2 + \frac{1}{4!} u \left(\sum_{\alpha}^M \phi_{\alpha}^2 \right)^2 + \frac{1}{4!} v \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} [(\phi_{\alpha} \cdot \phi_{\beta})^2 - \phi_{\alpha}^2 \phi_{\beta}^2] \quad (1.3)$$

が得られる。ここで、 ϕ は N 成分のベクトルであり、 α, β は M 個のモードに対応する。このハミルトニアンには $|\phi|$ が発散しない安定性のために $u > 0, v < 4u$ という条件が付いている。また、 $v > 0$ は non-colinear な秩序に対応し、 $v < 0$ は colinear な秩序に対応する。今回は、Cuboc 秩序のような non-colinear な秩序を対象にしているため $v > 0$ のみを考える。また、積層カゴメ格子ハイゼンベルグ模型における Cuboc 秩序への相転移は $O(3) \times O(3)$ LGW ハミルトニアンによって記述できると考えられている。

$O(N) \times O(M)$ LGW ハミルトニアンに対する $\epsilon = 4 - d$ 展開などを用いたくりこみ群解析によって、 $v > 0$ の領域のくりこみの流れは 3 つに分類されている [34, 36, 37, 38]。それらのくりこみの流れを図 1.5 に示す。まず、図 1.5(a) に対応した $N > N_c(M, d)$ となる場合には、 $u = v = 0$ の点に自明な固定点であるガウス固定点 G、 $v = 0$ の軸上に不安定固定点としてハイゼンベルグ固定点 H が存在する。さらに、 $v > 0$ の領域には通常の強磁性体では存在しない固定点である、安定固定点のカイラル固定点 C_+ と不安定固定点のアンチカイラル固定点 C_- が現れる。これらは、 $M \geq 2$ に特有な、カイラル対称性の破れを反映した固定点であるために、新規の臨界指数を持ったカイラル臨界現象が出現することが示唆されている。次に、図 1.5(b) に対応する $N'_c(M, d) < N < N_c(M, d)$ の場合には、自明な固定点であるガウス固定点 G とハイゼンベルグ固定点 H のみが存在し、 $v > 0$ には安定

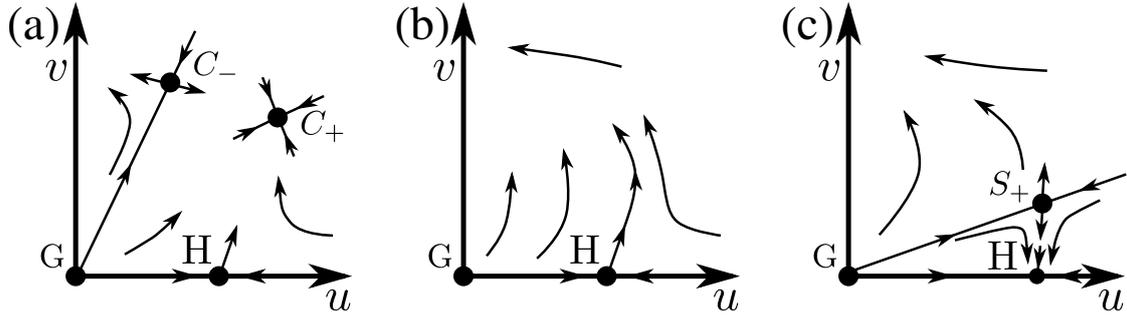


図 1.5 $O(N) \times O(M)$ LGW 模型のくりこみの流れの概念図 [34, 36]。 $v > 0$ の領域には N に応じて 3 種類のくりこみの流れが存在する。(a) $N > N_c(M, d)$ 。 $u = v = 0$ に自明な固定点であるガウス固定点 (G) と、 $v = 0$ にハイゼンベルグ固定点 (H) が存在する。さらに、 $v > 0$ の領域に非自明な固定点としてカイラル固定点 (C_+ , C_-) が現れ、カイラル対称性の破れを反映した臨界現象を伴った二次転移が現れることが期待される。(b) $N'_c(M, d) < N < N_c(M, d)$ 。自明な固定点である $u = v = 0$ のガウス固定点 (G) と $v = 0$ のハイゼンベルグ固定点 (H) のみが存在する。 $v > 0$ に安定固定点が存在しないので一次転移が生じる。(c) $N < N'_c(M, d)$ 。ハイゼンベルグ固定点 (H) が安定固定点になる。

固定点が存在しないため、一次転移のみが出現すると考えられている。最後に、図 1.5(c) に対応する $N < N'_c(M, d)$ の場合にはハイゼンベルグ固定点安定固定点になる。なお、 $d = 3, M \geq 2$ に対しては $N'_c(M, d) < 2$ となることが示されており [40]、 $O(3) \times O(2)$ や $O(3) \times O(3)$ 対称性のくりこみの流れは図 1.5(a), (b) のいずれかに対応すると考えられる。

$O(N) \times O(M)$ LGW 模型に対する $\epsilon = 4 - d$ 展開や $1/N$ 展開のような漸近展開 [41, 42] では $O(3) \times O(2)$, $O(3) \times O(3)$ どちらの対称性であっても $N_c > 3, N'_c < 2$ となり、図 1.5(b) に対応した一次転移を示唆する結果が得られている。一方、二次転移を仮定した共形ブートストラップのような非摂動的な方法を用いて、 $O(3) \times O(2)$ 対称性に対する臨界指数の推定も行われている [43, 44]。さらに、平面秩序や立体秩序に対しては他の有効モデルも提案されており、 $O(3) \times O(2)$, $O(3) \times O(3)$ 型の相転移に対する非線形 σ 模型による解析では一次転移及び $O(4)$ 対称性が平均場における三重臨界点に対応した臨界指数を持った二次転移となることを示唆している [45, 46]。以上で述べたように、対称性に着目した有効モデルによる議論では平面秩序や立体秩序への相転移において、カイラル対称性の破れに起因した新規の相転移が出現するのかどうかは結論がついていない。

1.2 研究目的

1.1 節で述べたように、フラストレーションを持った古典スピン系における平面秩序への相転移の研究は実験、数値シミュレーション、理論解析と様々な側面から行われている。しかし、立体秩序への相転移に対して数値シミュレーションを用いた研究は、強いフラストレーションによる計算の困難さからほとんど行われておらず、Cuboc2 に対して関・奥西 [1] が行ったモンテカルロ解析しか存在していない。その研究でも強いフラストレーションのために Cuboc2 転移が二次転移か弱い一次転移かを明確にするには十分な系を扱っておらず、有限サイズ効果が問題になっている。

そこで、本研究では、イベント連鎖モンテカルロ法というフラストレーション系に対しても有効に動作する新しい計算手法に着目する。イベント連鎖法を用いることで、積層カゴメ格子において実現する Cuboc1,2 秩序を対象として、立体的な秩序形成に伴う相転移ではカイラル自由度がどのような影響を与え、どのような相転移が現れるのかを明らかにすることを目的とした。具体的には、Cuboc2 秩序が現れる J_1 - J_2 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型、Cuboc1,2 秩序が現れる J_1 - J_d 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型における相転移を、イベント連鎖モンテカルロシミュレーションによって定量的に解析する。さらに、同じ $O(3) \times O(3)$ 対称性を持った Cuboc1,2 秩序への相転移を比較することによって、立体秩序形成に伴う相転移の普遍性の検証を行う。

第2章 模型と磁気秩序

この章では、まずは、2次元カゴメ格子の基底状態で生じる Cuboc 秩序の詳細を説明し、次に Cuboc 秩序への有限温度相転移の解析を行う積層カゴメ格子について説明する。

2.1 カゴメ格子における Cuboc 秩序

有限温度の振る舞いを見る前に、まずは2次元カゴメ格子の基底状態と、そこで現れる Cuboc 秩序の詳細を説明する。カゴメ格子は図 1.3(b) のように三角形が頂点を共有した構造である。最近接スピン間の相互作用が反強磁性のカゴメ格子は、非常に強いフラストレーションをもつ典型的な模型として、理論と実験の両面から様々な研究がなされている。特に、1.1.3 節で説明したように、次近接もしくは三次近接相互作用を含んだカゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型の基底状態では立体的な秩序である Cuboc が出現する [26, 27, 25]。次近接及び三次近接相互作用を含んだカゴメ格子模型の ab 面内の構造を図 2.1 に示す。この図において、 J_1 はカゴメ格子を形成する最近接相互作用である。また、 J_2 は次近接相互作用の内の半分であり、それぞれの六角形内の3組のスピン間の相互作用である。この J_2 は全ての六角形内で図 2.1 に示した相互作用と等価なもののみを考える。次に、 J_d は三次近接相互作用のうち六角形を横切るものであり、3方向に伸びた次元鎖上のスピン間の相互作用である。 J_1, J_2, J_d 相互作用を含んだカゴメ格子のハミルトニアンは以下のようになる。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_d \sum_{\langle i,j \rangle_d} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.1)$$

ここで、 \mathbf{S} は $O(3)$ 対称性を持った $|\mathbf{S}| = 1$ のベクトルスピンであり、 $\sum_{\langle i,j \rangle_1}, \sum_{\langle i,j \rangle_2}, \sum_{\langle i,j \rangle_d}$ はそれぞれが図 2.1 における J_1, J_2, J_d で相互作用しているスピンについての和を表す。また、相互作用の符号は $J < 0$ が強磁性相互作用、 $J > 0$ が反強磁性相互作用を表す。

Cuboc は 1.1.3 節で述べたように、triple- q で記述される 12 副格子の立体秩序である。Cuboc は秩序を構成する 12 個のスピンを始点を原点に統一すると図 2.2 のように立方八面体 (Cuboctahedron) の各頂点方向を向くことから命名された [26]。Cuboc 秩序には 12 個のスピンがカゴメ格子のどこに配置されるかによって区別される二種類の構造が存在し、それらは Cuboc1 及び Cuboc2 と呼ばれる。カゴメ格子における実際の Cuboc1 のスピン配置を図 2.3(a) に、Cuboc2 のスピン配置を図 2.3(b) に示す。 q_a, q_b をカゴメ格子の a, b

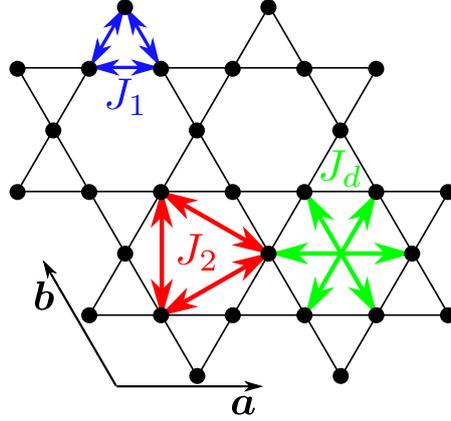


図 2.1 J_1 - J_2 - J_d カゴメ格子の ab 面内構造。 a, b はカゴメ格子の並進ベクトルである。 J_1 は最近接相互作用。 J_2 は次近接相互作用の半分であり、カゴメ格子の六角形内の 3 組のスピンが相互作用している。 J_d はカゴメ格子の六角形を横切る三次近接相互作用。

軸に対する逆格子ベクトルとして、Cuboc1 のスピン構造は以下ようになる。

$$S_l(\mathbf{r}) = \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_a \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_x}{\sqrt{2}} - \cos\left[\frac{1}{2}(\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a) \cdot \mathbf{r}\right] \frac{e_y}{\sqrt{2}} \quad (2.2)$$

$$S_m(\mathbf{r}) = \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_b \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_z}{\sqrt{2}} - \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_a \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_x}{\sqrt{2}} \quad (2.3)$$

$$S_n(\mathbf{r}) = \cos\left[\frac{1}{2}(\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a) \cdot \mathbf{r}\right] \frac{e_y}{\sqrt{2}} - \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_b \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_z}{\sqrt{2}} \quad (2.4)$$

ここで、 l, m, n は図 2.3(a) に示した Cuboc1 における 12 副格子のインデックスであり、 $l \in \{1, 4, 7, 10\}, m \in \{2, 5, 8, 11\}, n \in \{3, 6, 9, 12\}$ である。このように、Cuboc 秩序は $\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, (\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a)$ の 3 組の波数を用いて記述できることが triple- \mathbf{q} 構造と呼ばれる所以である。

また、Cuboc2 のスピン構造は以下ようになる。

$$S_l(\mathbf{r}) = \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_a \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_x}{\sqrt{2}} - \cos\left[\frac{1}{2}(\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a) \cdot \mathbf{r}\right] \frac{e_y}{\sqrt{2}} \quad (2.5)$$

$$S_m(\mathbf{r}) = \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_b \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_z}{\sqrt{2}} + \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_a \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_x}{\sqrt{2}} \quad (2.6)$$

$$S_n(\mathbf{r}) = -\cos\left[\frac{1}{2}(\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a) \cdot \mathbf{r}\right] \frac{e_y}{\sqrt{2}} + \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}_b \cdot \mathbf{r}\right) \frac{e_z}{\sqrt{2}} \quad (2.7)$$

ここで、 l, m, n は図 2.3(b) に示した Cuboc2 における 12 副格子のインデックスであり、 $l \in \{1, 4, 7, 10\}, m \in \{2, 5, 8, 11\}, n \in \{3, 6, 9, 12\}$ である。このように、Cuboc2 は Cuboc1 と同一の波数 $\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, (\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a)$ を用いて記述されるが、式 (2.2)~(2.4) と式 (2.5)~(2.7) で区別されるように格子上でのスピンの配置が異なる。ただし、図 2.3 では Cuboc 構造の本質が見えにくいため、120 度構造に着目した詳細な説明を以下で行う。

Cuboc 秩序はどちらも 120 度構造が基本の構造であり、4 組の三角形内で 120 度構造を構成し、スピン空間で 120 度構造を構成する面がフラストレーションによってお互いに傾

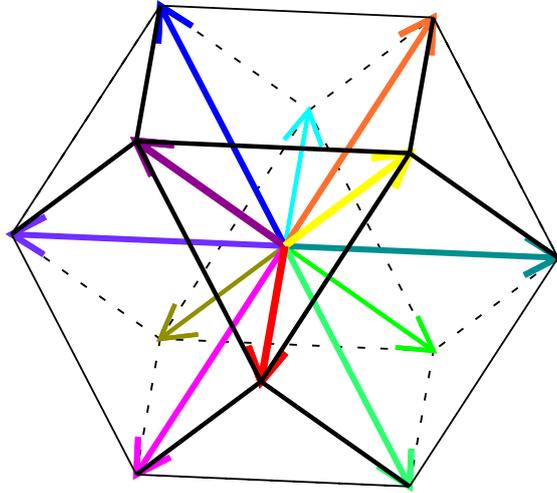


図 2.2 Cuboc 秩序のスピンの構造。12 組のスピンは立方八面体の各頂点方向を向く。矢印の色は図 2.3 におけるスピンの位置に対応する。

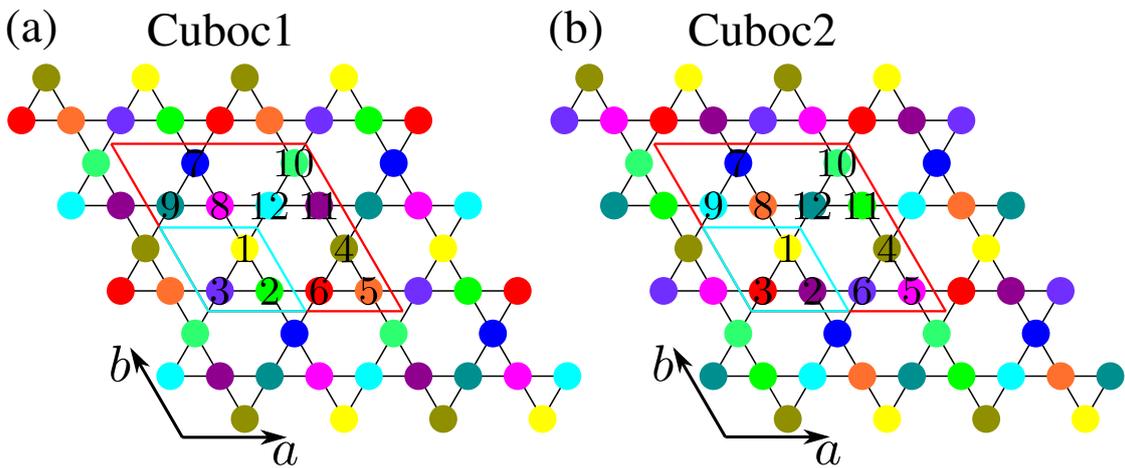


図 2.3 カゴメ格子における Cuboc 秩序を構成する 12 組のスピンの配置。(a) は Cuboc1 秩序、(b) は Cuboc2 秩序に対応している。水色の線はカゴメ格子の単位格子を、赤色の線は Cuboc 秩序の単位格子を表す。各格子点の色は図 2.2 のスピンに対応する。

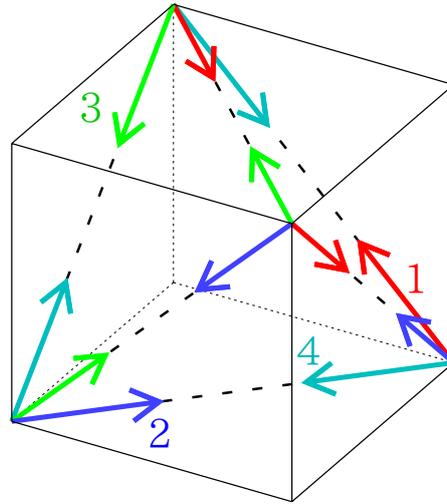


図 2.4 120 度構造に着目した Cuboc 構造。4 組の 120 度構造を構成する面がお互いに傾くことで、正四面体を形成している。矢印の色と数字は図 2.5 における 120 度構造の位置に対応している。

くことで、12 副格子を形成する。その傾いた 120 度構造に着目した Cuboc 構造が図 2.4 であり、Cuboc 秩序を構成する 4 組の 120 度構造が正四面体の各面を形成する様子を表している。2.1.1, 2.1.2 節で詳細を解説するが、Cuboc1 は反強磁性 J_1 が誘起する構造であるため、120 度構造を形成する 3 組のスピンは図 2.5(a) のように J_1 が形成する三角形上に存在する。一方、Cuboc2 構造は基本的に反強磁性 J_2 が誘起する構造であるため、120 度構造を形成する 3 組のスピンは図 2.5(b) のように J_2 が形成する三角形上に存在する。

また、Cuboc1,2 ではこれらのスピンの配置の違いを反映し、波数空間でブラッグピークが出現する位置も異なっている。図 2.6 はそれぞれのブラッグピークを示しており、内側の六角形が 12 副格子に対応する折りたたんだブリルアンゾーンであり、外側の六角形が元々のカゴメ格子に対応するブリルアンゾーンである。Cuboc1 では折りたたんだブリルアンゾーン内にはブラッグピークは存在せず、カゴメ格子に対応するブリルアンゾーンにおける Γ 点と K' 点を 1:3 に内分する M' 点にのみブラッグピークが現れる。一方、Cuboc2 では折りたたんだブリルアンゾーン内の M 点にのみブラッグピークが現れる [25]。

Cuboc1,2 秩序はどちらも $O(3) \times O(3)$ 型の対称性を持っているが、Cuboc1 秩序は式 (2.2)~(2.4) で書かれ、Cuboc2 秩序は式 (2.5)~(2.7) で書かれるようにカゴメ格子上でのスピンの配置が異なる。 J_1 - J_2 - J_d カゴメ格子を積層させた積層カゴメ格子においては、面内で Cuboc 構造を形成し、同一の構造が面間で積層する秩序が有限温度で現れる。この Cuboc1,2 秩序への相転移を定量的に比較することは、立体秩序への相転移の普遍性の検証には重要である。しかし、 J_1, J_2, J_d 全ての相互作用が存在するモデルはシミュレーションで扱いにくいいため、本研究では J_1 - J_2 積層カゴメ格子と J_1 - J_d 積層カゴメ格子にしぼることで、相転移を詳細に解析する。以下の節では、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子と J_1 - J_d 積層カゴメ格子における面内の構造と基底状態をより詳しく説明する。

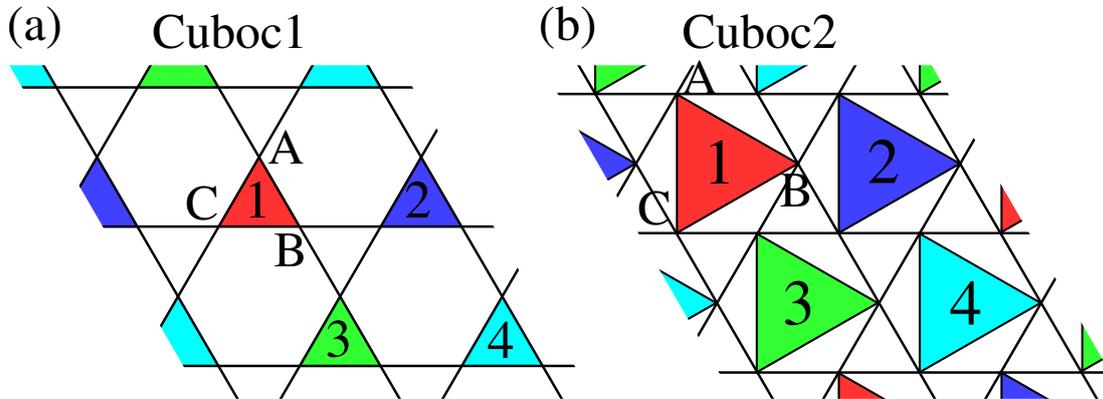


図 2.5 カゴメ格子における Cuboc 秩序の 120 度構造の配置。三角形の色と数字は図 2.4 における 4 組の 120 度構造と対応している。(a) Cuboc1 秩序。 J_1 相互作用で形成される三角形上の 3 組のスピンの 120 度構造を形成する。(b) Cuboc2 秩序。 J_2 相互作用で形成される三角形上の 3 組のスピンの 120 度構造を形成する。

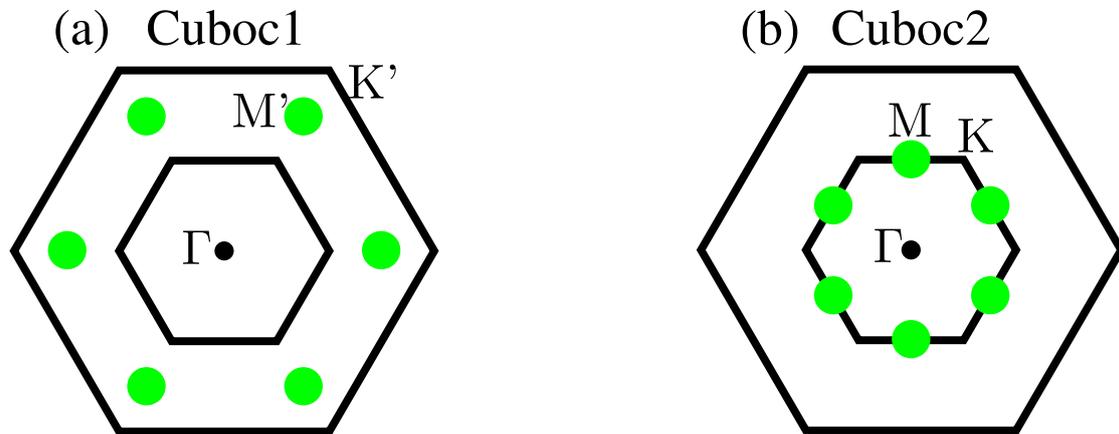


図 2.6 カゴメ格子における Cuboc 構造のブラッグピーク。外側の六角形はカゴメ格子に対応するブリルアンゾーンであり、内側の六角形は並進対称性の破れた Cuboc 秩序に対応する折りたたんだブリルアンゾーンである。(a) Cuboc1 秩序のブラッグピーク。折りたたんだブリルアンゾーン内には存在せず、カゴメ格子に対応するブリルアンゾーンにおける Γ 点と K' 点を 1:3 に内分する M' 点に存在する。(b) Cuboc2 秩序のブラッグピーク。Cuboc1 とは異なり、折りたたんだブリルアンゾーン内の M 点にのみ存在し、拡張ブリルアンゾーン内の M' 点には現れない。

2.1.1 J_1 - J_2 カゴメ格子

この節では、式 (2.1) において $J_d = 0$ とした J_1 - J_2 カゴメ格子 (図 2.7) とその基底状態の詳細についての説明を行う。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.8)$$

このハミルトニアンに対してフーリエ変換を行い、波数空間におけるスピンと結合定数 $S(q), J(q)$ を求める。 $J(q)$ が最小となる波数点が基底状態の秩序の候補となるので、モンテカルロシミュレーションを用いて実現する秩序を決定することで、図 2.8 の基底状態の磁気相図を作成した。

まずは、最近接相互作用が強磁性 $J_1 < 0$ の基底状態について説明する。通常は強磁性の相互作用はフラストレーションの要因にはならないが、次近接相互作用が反強磁性 $J_2 > 0$ の場合には幾何学的なフラストレーションが発生する。特に興味深いのは、図 2.8 における左上 (赤色) の領域に対応する J_2 が強い反強磁性 $J_2 > |J_1|$ を持つ場合である。この場合には、強い反強磁性相互作用によって J_2 で相互作用する 3 組のスピンは完全な 120 度構造を形成する。4 組の 120 度構造を形成するスピンが強磁性 J_1 による相互作用エネルギーを最低にするために、スピン空間で 120 度構造を形成する面がお互いに傾き、図 2.5(b) のように並進対称性が破れることで Cuboc2 が実現する。また、図 2.8 における左下 (青色) の領域に対応する次近接相互作用が弱い反強磁性もしくは強磁性 $J_2 < |J_1|/2$ の場合には系全体で強磁性秩序が形成される。両者の中間 (図 2.8 の白) の領域では、秩序の波数が無理数となる IC が実現する。

次に、立体秩序とは関係のない最近接相互作用が反強磁性 $J_1 > 0$ の基底状態について説明する。相互作用が反強磁性 J_1 のみの場合には、 J_1 で形成される 3 組のスピンが 120 度構造を形成する。しかし、異なる 120 度構造は頂点を共有するだけで、スピン空間で 120 度構造の面がお互いにねじれた全ての構造がエネルギー的に等価になるため、基底状態は無限に縮退する。そこに図 2.8 における右上 (緑色) の領域に対応する反強磁性の次近接相互作用 $J_2 > 0$ が加わると、全ての三角ユニットで同一の 120 度構造が繰り返されるユニフォームな $q = 0$ の 120 度構造が形成される。また、図 2.8 における右下 (黄色) の領域に対応する強磁性の次近接相互作用 $J_2 > 0$ の場合には、三角ユニットの 120 度構造が同一面内で回転し、9 副格子を形成する $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の 120 度構造が形成される。

なお、 J_1 - J_2 カゴメ格子は図 2.7 のように、 J_1 で形成されるカゴメ格子と J_2 で形成される三角形が共存した構造であるため、カゴメ-三角格子と呼ばれることもある。実験的には、 $\text{NaBa}_2\text{Mn}_3\text{F}_{11}$ は J_1 - J_2 カゴメ格子に対応した構造を持っていると考えられており、Cuboc2 秩序が形成される可能性が示唆されている [32]。また、 J_1 - J_2 カゴメ格子に面間の相互作用 J_c を加えて c 軸方向に積層させた構造の見方を変えると図 2.9, 2.10 のように $J_2 - J_c$ で構成される三角チューブが J_1 により束ねられた結合三角チューブと等価であることがわかる。この結合三角チューブ構造を持った CsCrF_4 [28, 29] における非自明な磁気秩序を解析するための理論研究も行われており、Cuboc2 秩序への相転移の解析 [1] や Cuboc2 秩序に対する線形スピン波の解析 [47] がなされた。1.1.3 で説明したように、線形のサイズが $L = 36$ までの系に対するモンテカルロシミュレーションで得られた Cuboc2 秩序への相転移は、 $|J_1|$ が小さい領域では式 (1.2) のような臨界指数を持った二次転移が

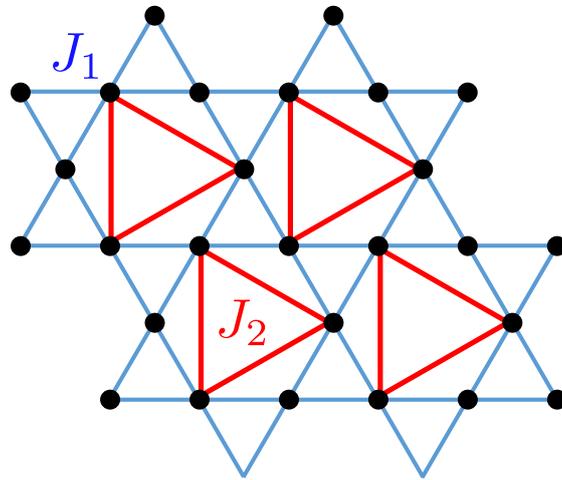


図 2.7 J_1 - J_2 カゴメ格子の ab 面。 J_1 が形成するカゴメ格子と、 J_2 が形成する三角形が共存した構造をしているため、カゴメ-三角格子と呼ばれる場合がある。

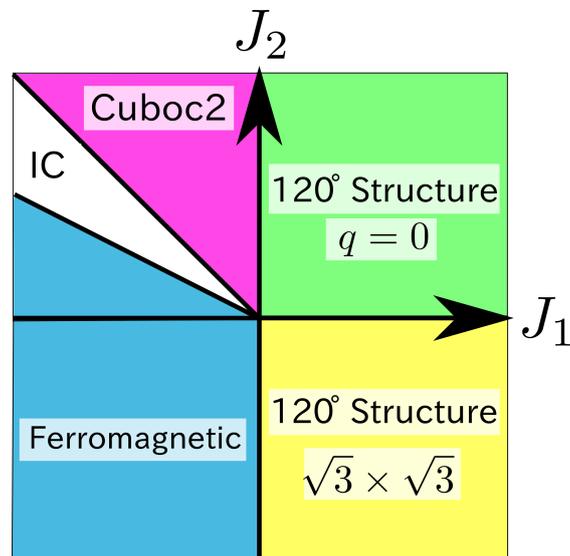


図 2.8 J_1 - J_2 カゴメ格子の基底状態磁気相図。左上の赤色で示された $J_2 > |J_1|$ の領域では、強い反強磁性 J_2 で形成された三角形上のスピンの完全な 120 度を形成し、それらが弱い強磁性の J_1 で相互作用することにより、120 度構造が傾き並進対称性が破れることで立体的な秩序である Cuboc2 が出現する。

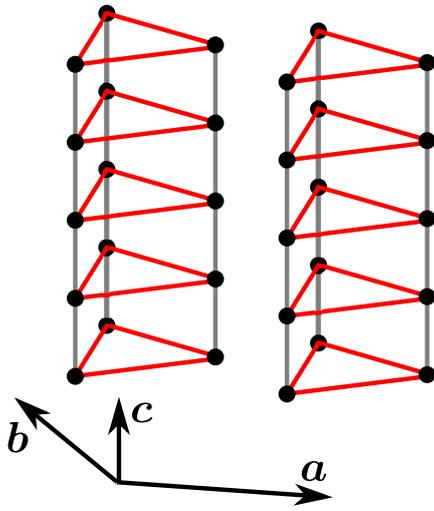


図 2.9 J_1 - J_2 積層カゴメ格子と等価な構造を持った結合三角チューブ。 c 軸方向に伸びた $J_2 - J_c$ 三角スピントューブが J_1 により ab 面内で弱く結合した構造をしている。

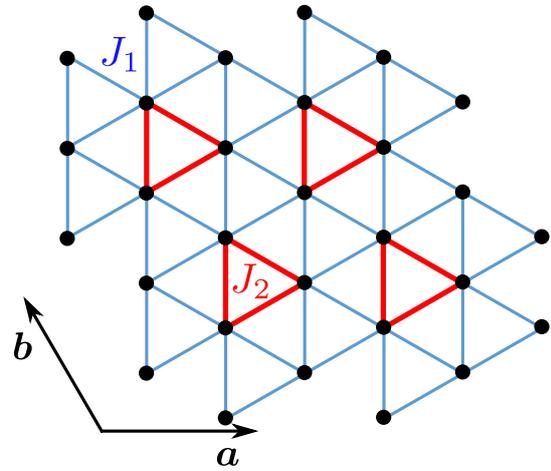


図 2.10 結合三角チューブの ab 面。格子を連続的に変形すると J_1 - J_2 カゴメ格子と等しい構造になる。

得られ、非整合相に近づくとき弱い一次転移へと変化することが示された。しかしながら、この計算で得られた臨界指数には η が誤差の範囲で 0 になる。負の η は、1.1.2 節における 120 度構造への相転移のモンテカルロ計算からわかっているように、擬似的な臨界現象の可能性があるので、有限サイズ効果が問題である。そのため、詳細な数値シミュレーションを行い、相転移の詳細を調べる必要がある。

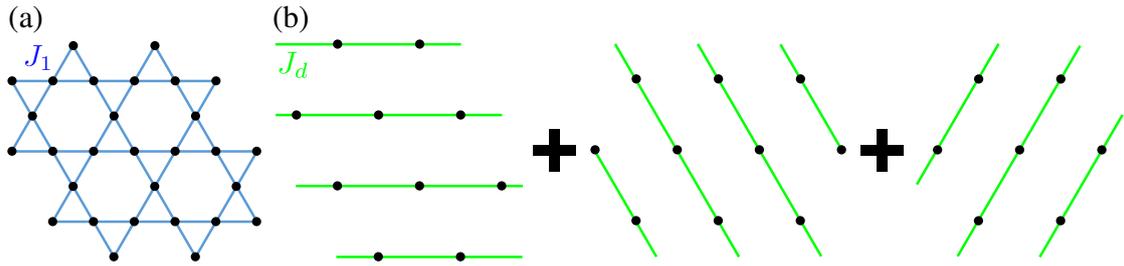


図 2.11 J_1 - J_d カゴメ格子の相互作用。(a) カゴメ格子を形成する J_1 相互作用。(b) 三方向を向いた一次元鎖上のスピン間の相互作用 J_d 。

2.1.2 J_1 - J_d カゴメ格子

次に、式 (2.1) において $J_2 = 0$ とした J_1 - J_d カゴメ格子について説明を行う。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_d \sum_{\langle i,j \rangle_d} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.9)$$

図 2.11 に示したように、このモデルはカゴメ格子を構成する相互作用 J_1 と三方向を向いた一次元鎖上のスピン間の相互作用 J_d で形成される。

式 (2.9) のハミルトニアンをフーリエ変換することによって求めた J_1 - J_d カゴメ格子の基底状態磁気相図を図 2.12 に示す。まず、最近接相互作用が反強磁性 $J_1 > 0$ の場合の説明を行う。相互作用が J_1 のみの場合には、2.1.1 節でも述べたようにカゴメ格子に起因した強いフラストレーションが存在し、基底状態には無限の縮退が存在する。これに図 2.11 の三次近接相互作用 J_d が加わると、無限に縮退した状態から特定の構造が選択される。 $J_1 > 0$ の領域で特に興味深いのは、Cuboc1 が実現する図 2.12 における右上 (緑色) に対応する反強磁性 $J_d > 0$ の場合である。この場合には、反強磁性 J_1 によって無限に縮退した状態から、 J_d の相互作用エネルギーを最小化するために、図 2.5(a) のようにカゴメ格子の並進対称性が破れることで、立体的な秩序である Cuboc1 が実現する。また、図 2.12 における右下 (黄色) の領域に対応する強磁性 $J_d < 0$ の場合には同一の 120 度構造が面内で繰り返される $q = 0$ の 120 度構造が実現する。

次に、最近接相互作用が強磁性 $J_1 < 0$ の場合の説明を行う。強磁性の J_1 だけではフラストレーションは存在しないが、三次近接相互作用が反強磁性 $J_d > 0$ の場合には幾何学的フラストレーションが現れる。その結果、図 2.12 における左上 (赤色) に対応する強い反強磁性 $J_d > |J_1|/2$ の場合には、図 2.5(b) のように六角形内に存在する三角形上のスピンの 120 度構造を形成し、それらがお互いに傾くことで Cuboc2 構造が実現する。一方、図 2.12 における左下 (青色) の領域に対応する $J_d < |J_1|/2$ の領域では系全体で強磁性秩序が実現する。

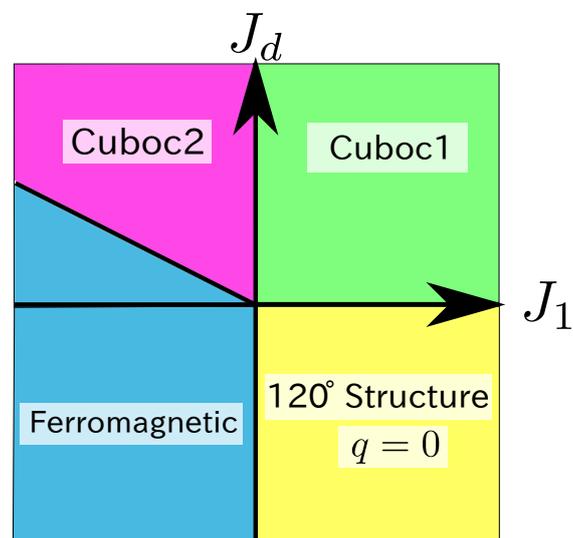


図 2.12 J_1 - J_d カゴメ格子の基底状態磁気相図。緑色で示された J_1, J_d がともに反強磁性の領域では、カゴメ格子のフラストレーションに起因した無限の縮退から Cuboc1 秩序が選択される。一方、赤色で示された $J_1 < 0, J_d > |J_1|/2$ の領域では Cuboc2 秩序が実現する。

2.2 積層カゴメ格子

2.1 節では二次元カゴメ格子における基底状態について説明した。二次元系では有限温度で連続対称性を破った相転移は生じず、有限温度で長距離の磁気秩序を持たないことはマーミン・ワグナーの定理として知られている [14]。そのために、一枚の面のみを持ったカゴメ格子では、Cuboc 秩序は基底状態においてのみ実現し、有限温度では秩序を持たない。そこで、有限温度における立体秩序への相転移を扱うために、2.1.1, 2.1.2 節で説明した J_1 - J_2 及び J_1 - J_d カゴメ格子を c 軸方向に積層した以下の J_1 - J_2 及び J_1 - J_d 積層カゴメ格子を考える。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle i,j \rangle_2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_c \sum_{\langle i,j \rangle_c} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.10)$$

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_d \sum_{\langle i,j \rangle_d} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_c \sum_{\langle i,j \rangle_c} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.11)$$

ここで、 J_c は ab 面内のカゴメ格子を c 軸方向に積層する相互作用であり、 $\sum_{\langle i,j \rangle_c}$ は c 軸方向の最近接スピンについての和を表す。式 (2.10), (2.11) のモデルでは積層方向にはフラストレーションが存在しない。そのため、基底状態では面内で 2.1.1, 2.1.2 節で説明した秩序を形成し、面間が強磁性の $J_c < 0$ であれば同じ構造が積層し、面間が反強磁性の $J_c > 0$ であればスタガードに積層する。したがって、 J_c の符号は基底状態における面内のスピン秩序及び有限温度の相転移には影響を与えず、 $|J_c| > 0$ であればその値が変化しても相転移は定性的には変わらないと考えられる。

また、積層カゴメ格子に対するシミュレーションにおいて、系のサイズはカゴメ格子の単位である三角形を基準として、 a, b, c 軸方向に並んだ三角形の個数を線形のシステムサイズ L とする。また、系全体のスピン数 N は $N = 3L^3$ である。

2.2.1 秩序変数

積層カゴメ格子における Cuboc 秩序への相転移と臨界現象を議論するために、Cuboc1,2 秩序を抽出する秩序変数を定義する。まず、相転移を抽出する秩序変数として副格子磁化 M を

$$M = \frac{1}{N'} \sum_i' \mathbf{S}_i \quad (2.12)$$

として定義する。ここで、 \sum_i' は Cuboc 秩序における同一副格子点に対する和であり、 N' は同一副格子点の総数である。

次に、Cuboc 秩序における 120 度構造を抽出するベクトルカイラリティ κ_V を以下のように定義する。

$$\kappa_V = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_B \times \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_C \times \mathbf{S}_A) \quad (2.13)$$

ここで、 $\{A, B, C\}$ は 120 度構造を形成する 3 組のスピンに対するインデックスである。 $\{A, B, C\}$ は Cuboc1 秩序では図 2.5(a) で色付けされた三角内の 3 組のスピンに対応し、Cuboc2 秩序では図 2.5(b) で色付けされた三角内の 3 組のスピンに対応する。120 度構造を形成する面に対して、 A, B, C の順番に対して右ねじ方向を向いた単位法線ベクトル v を

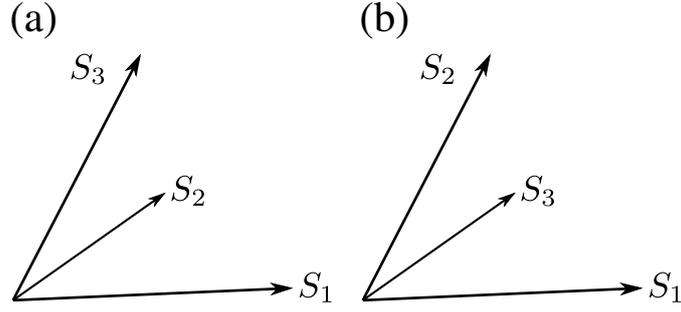


図 2.13 3組のスピンの形成するアンブレラ構造。式 (2.15) のスカラーカイラリティはアンブレラ構造が形成する平行六面体の体積に相当する。2つのアンブレラ構造は右巻き左巻きが異なるので、スカラーカイラリティの符号が異なる。

用いると、スピンの120度構造を形成している場合にはベクトルカイラリティは $\kappa_V \cdot v = \pm 1$ になる。また、符号は120度構造の右巻きと左巻きを識別する。同一副格子上的三角形に対してこのベクトルカイラリティの期待値を取ることで、副格子ベクトルカイラリティ K_V を定義する。

$$K_V = \frac{1}{N'} \sum' \kappa_V \quad (2.14)$$

同様に、Cuboc 秩序における立体構造を抽出するスカラーカイラリティ κ_S を以下のように定義する。

$$\kappa_S = \mathbf{S}_A \cdot (\mathbf{S}_B \times \mathbf{S}_C) \quad (2.15)$$

ここで、 $\{A, B, C\}$ は傾いた3組のスピンの対するインデックスである。ベクトルカイラリティとは逆に、 $\{A, B, C\}$ は Cuboc1 秩序では図 2.5(b) で色付けされた三角内の3組のスピンの対し、Cuboc2 秩序では図 2.5(a) で色付けされた三角内の3組のスピンの対する。3組のスピンの形成する立体構造は図 2.13 のようなアンブレラ構造となり、スカラーカイラリティの絶対値は3組のスピンの形成される平行六面体の体積を表す。同一の体積を持つアンブレラ構造にはスピンの順番によって図 2.13(a), (b) のような識別できる二種類の構造があり、スカラーカイラリティの符号が両者を識別する。スカラーカイラリティは、3個のスピンの全てが直交方向を向くときに最大の $\kappa_S = \pm 1$ となり、Cuboc 秩序に対しては $\kappa_S = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ となる。同一副格子上的三角形に対してこのスカラーカイラリティの期待値を取ることで、副格子スカラーカイラリティ K_S を定義する。

$$K_S = \frac{1}{N'} \sum' \kappa_S \quad (2.16)$$

また、これらの秩序変数に対して、感受率を以下のように計算する。

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{T} \quad (2.17)$$

$$\chi_V = \frac{\langle K_V^2 \rangle - \langle K_V \rangle^2}{T} \quad (2.18)$$

$$\chi_S = \frac{\langle K_S^2 \rangle - \langle K_S \rangle^2}{T} \quad (2.19)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は物理量のモンテカルル平均を表す。ただし、有限系のシミュレーションでは対称性の破れは生じないため、常に $\langle M \rangle = 0$ となる。そこで、本研究では感受率として、

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle}{T} \quad (2.20)$$

$$\chi_V = \frac{\langle K_V^2 \rangle}{T} \quad (2.21)$$

$$\chi_S = \frac{\langle K_S^2 \rangle}{T} \quad (2.22)$$

を用いる。

第3章 手法

この章では、積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型における有限温度のシミュレーションを行うためのモンテカルロシミュレーションと、有限サイズのデータを用いて無限系で生じる臨界現象にアプローチするための有限サイズスケーリングについて説明する。

3.1 モンテカルロシミュレーション

この節では、本研究で用いた古典スピン系に対するモンテカルロシミュレーションのアルゴリズムについて説明する。なお、モンテカルロ法の原理等に関する詳細は付録 A にて説明する。

3.1.1 モンテカルロ法

モンテカルロ法とは、乱数を用いたアルゴリズム全般を指す言葉である。物性研究で利用されるモンテカルロ法は、スピン系や粒子系の有限温度のスナップショットを生成し有限温度の物理量の期待値を求めるマルコフ連鎖モンテカルロ法 (MCMC) と、変分原理に基づいて変分パラメータを最適化し基底状態の波動関数を求める変分モンテカルロ法に大別できる。本研究では MCMC を用いることで、スピン系の有限温度のシミュレーションを行う。

MCMC では詳細釣り合い (付録 A.2.1) とエルゴード性 (付録 A.2.2) を満たすような遷移確率を用いて、あるスナップショットから部分的に状態を更新して次のスナップショットを生成することで、カノニカルアンサンブルに従う状態を次々に生成する。MCMC によってカノニカルアンサンブルに従う状態が得られれば、物理量は得られた状態を用いて算術平均によって求められる。MCMC によって N_{MC} 個の状態 $\{S\}$ が生成されれば、物理量 X のカノニカル平均はモンテカルロ平均として次のように求める。

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} X(\{S\}_i) \quad (3.1)$$

得られた状態が完全に独立なサンプルであれば、その誤差はサンプリング回数 N_{MC} に対して $\sqrt{1/N_{\text{MC}}}$ のオーダーで減少していく。

しかし、フラストレーション系ではスピンのゆらぎによって平衡状態への到達が困難になり、適切なモンテカルロサンプリングが行えなくなる場合がある。さらに、複数の準安定状態が存在する場合には、一つの準安定状態へトラップされると、他の状態への遷移が困難になり、カノニカルアンサンブルに従ったサンプリングが行えなくなる。また、二次転移点近傍では、臨界減速と呼ばれる問題が生じ、緩和時間 τ が相関長 ξ に対して動的臨

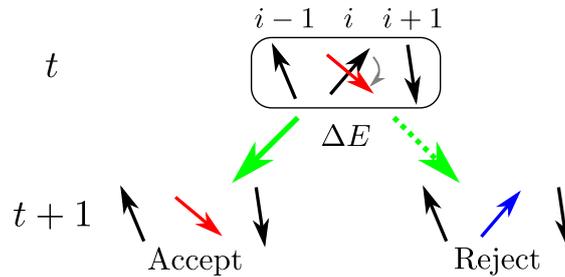


図 3.1 メトロポリス法を用いたシングルスピントリップによる状態更新の概念図。系の今のエネルギーと選択したスピン j を仮想的に更新した場合 (赤矢印) とのエネルギーの差 ΔE を求め、カノニカルアンサンブルに従うように状態更新の棄却判定を行う。

界指数 z を用いてべき的 $\tau \sim \xi^z$ に増大する。状態更新のアルゴリズムや対象とする系によって、平衡状態への緩和速度や準安定状態からの抜け出しやすさ、動的臨界指数 z が異なる。このため、今回扱うフラストレーションが特に強い系では手法の選択が非常に重要になる。

3.1.2 メトロポリス法を用いたシングルスピントリップ

メトロポリス法を用いたシングルスピントリップは、一度のモンテカルロステップで一つのスピンの向きを更新することで系の状態を更新していく方法であり、スピン系のモンテカルロシミュレーションの中で最も歴史の長い確立された手法である。シングルスピントリップは系の相互作用や対称性に依存しないため、フラストレーションの有無によらず適用でき、適用範囲が最も広いというメリットがある。しかし、一度のステップでは一つのスピンしか更新できないため、一度の更新で到達できる状態に限られる。エルゴード性は満たしているため状態更新を無限に繰り返せばあらゆる状態に到達可能であるが、現実の計算では有限のモンテカルロステップしか実行できない。そのため、フラストレーション系では適切な平衡状態への緩和が困難になり、複数の準安定状態が存在すると他の安定状態への遷移はほぼ不可能になる。仮に平衡状態への緩和に成功しても二次転移では臨界減速が問題になる。シングルスピントリップでは、動的臨界指数が $z \sim 2$ となることが知られており、独立な状態を生成するために非常に長いモンテカルロステップが必要になる。そこで、本研究ではシングルスピントリップをイベント連鎖モンテカルロ法の効率が悪くなる高温相のシミュレーションに補助的に用いる。

図 3.1 にはメトロポリス法を用いたシングルスピントリップによって t 番目のスナップショットの格子点 i に存在するスピンを更新する場合の模式図を記載している。まず、ランダムに選択したスピン i に対して更新後の状態の候補 (赤い矢印) をランダムに提案する。その後、スピン i を新しい状態の候補へと置き換えた場合のエネルギー変化 ΔE を求める。この ΔE を用いて、詳細釣り合いを満たすように状態更新を採択するか棄却するかを乱数を用いて決定する。状態更新が採択された場合には、 $t+1$ 番目のスナップショットとして図 3.1 の左下の状態が得られる。状態更新が棄却された場合には、 $t+1$ 番目のスナップショットとして図 3.1 の右下の状態が得られる。この手続きを繰り返すことによって、状態を更新していく。以下に、具体的なアルゴリズムを示す。

古典ハイゼンベルグ模型に対するメトロポリス法によるシングルスピントリップ

1. 1つのスピン S_i をランダムに選択する。
2. 大きさ1のスピン S' をランダムに生成する。スピンの生成には $[-1, 1]$ の一様乱数から生成した z と、 $[0, 2\pi)$ の一様乱数から生成した ϕ を用いて

$$S'_x = \sqrt{1 - z^2} \cos \phi$$

$$S'_y = \sqrt{1 - z^2} \sin \phi$$

$$S'_z = z$$

とする。

3. 系の現在のエネルギー E_{old} と、選択したスピン S_i を S' に変更した場合の系のエネルギー E_{new} を求める。
4. 次の確率 P に従って選択したスピンを $S_i = S'$ に更新し、 $1 - P$ で更新を棄却し S_i のままにする。

$$P = \text{Min} \left[e^{-\beta \Delta E}, 1 \right]$$

$$\text{ここで、} \Delta E = E_{\text{new}} - E_{\text{old}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

この更新方法は付録 A.3.1 で説明するように、詳細釣り合いとエルゴード性を満たすため、カノニカル分布に従う状態の系列 $\{S\}_n$ を生成できる。ただし、1回の更新だけでは統計的に独立な状態が得られないために、更新を十分な回数繰り返すことで、統計上独立と見なせる新しい状態 $\{S\}_{n+1}$ を生成する必要がある。

3.1.3 イベント連鎖モンテカルロ法

平衡状態への緩和や臨界減速を解決するために一般的に利用される方法は、動的にスピンのクラスター生成し、そのクラスターを一斉に更新するクラスター法 [48, 49] である。強磁性体の場合にはクラスター更新を用いることで平衡状態への緩和を改善し、臨界緩和も解決できることが知られている。しかし、フラストレーションが存在する系では、適切なサイズのクラスターが生成されなくなり、クラスター法を用いた高精度シミュレーションは困難になる。そこで、近年提唱された新しい手法であるイベント連鎖モンテカルロ法 (Event-chain Monte Carlo, ECMC) [50, 51, 52, 53] を導入する。元々、ECMC は粒子系のモンテカルロシミュレーションで開発された手法である。ごく近年には連続スピン系へも拡張され、フラストレーション系でも臨界緩和を改善し $z \simeq 1$ となることが示唆されている [53]。本研究では、ECMC がフラストレーション系における平衡状態への適切な緩和を実現するための有力な計算方法であると着目してシミュレーションに用いる。

通常の MCMC で用いる詳細釣り合いはカノニカルアンサンブルを得るための十分条件である。ECMC では 3.1.4 節で説明するように、更新する粒子もしくはスピンを指し示す

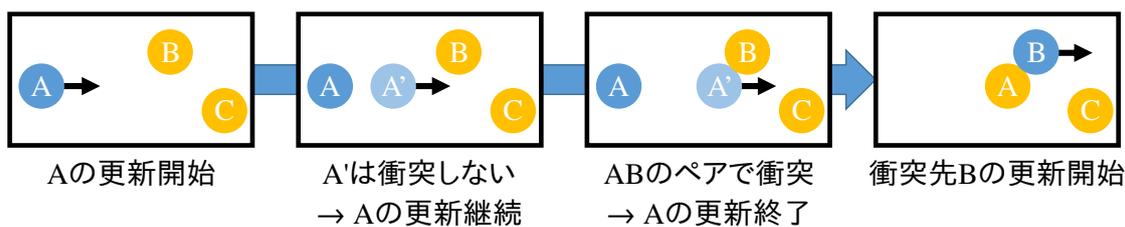


図 3.2 剛体球系における ECMC の概念図。選択した粒子 A が他の粒子に衝突するまで右方向に移動させる。AB 間の衝突が発生したら、粒子 A を停止させて、粒子 B を同じ方向に移動させる。この衝突によって lifting 変数は A から B へと移動する。

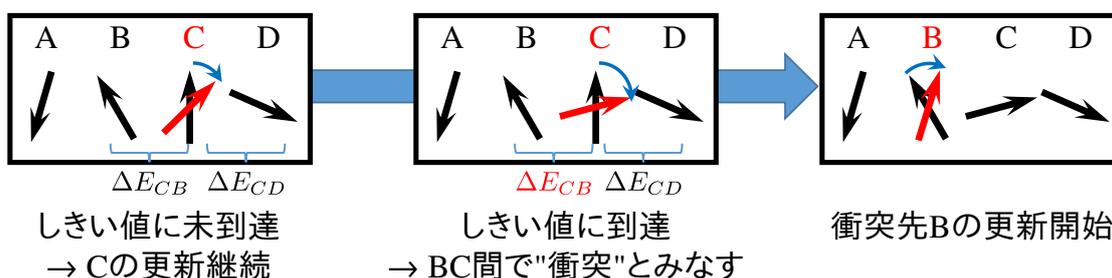


図 3.3 連続スピン系における ECMC の概念図。選択したスピン C が他のスピンと衝突するまで時計回りに回転させる。スピン間の衝突判定は、スピン C が回転したことによるエネルギー励起 ΔE_{CB} , ΔE_{CD} がしきい値に到達したかどうかで行う。図の場合には CB 間で衝突が発生しており、衝突後にはスピン B を停止させて、スピン C を同じ方向に回転させる。この衝突によって lifting 変数は C から B へと移動する。

lifting 変数を導入することで仮想的な衝突を連鎖させて詳細釣り合いを破り、付録 A.2.1 で説明するグローバルな釣り合い条件を満たすように構築されている。図 3.2, 3.3 は ECMC による更新と衝突の連鎖の概念図である。図 3.2 に示す剛体球の場合には、粒子の衝突は 2 つの粒子が接触することで生じる。しかし、図 3.3 に示すスピン系の場合には、通常の意味での衝突が存在しない。そこで、3.1.4 節で説明するように、相互作用が働くスピン対ごとに衝突までのエネルギー励起のしきい値をカノニカルアンサンブルに従うように生成し、そのエネルギー励起まで回転した時点でスピン間に衝突が発生したと考える。この粒子間やスピン間の仮想的な衝突によって、3.1.4 節で説明する lifting 変数を受け渡していくことで仮想的な衝突を連鎖させ、擬似的なクラスター更新を実現する点が ECMC の特徴である。これによって、詳細釣り合いを破り状態空間内に流れを作ることによって、状態更新の効率を格段に向上させ緩和を改善する。さらに、通常のクラスター法とことなり、クラスターを一齐に更新する必要が無いため、フラストレーション系であっても問題なく動作する。そのために、本研究で取り扱う強いフラストレーションを持った積層カゴメ格子における Cuboc 秩序への相転移解析では、定量的な評価を行うための決定打となる。

3.1.4 イベント連鎖モンテカルロ法の詳細

この節では、ECMCを導出するために、相互作用をスピン対ごとに因子化することでスピン間の仮想的な衝突を導入し、さらに、衝突によって移り変わる lifting 変数を導入する。また、衝突までの回転角を生成するために、無限小の回転に対するスピン間の衝突を説明する。最後に、無限小の回転に対するスピン間の衝突と、lifting を統合することでECMCのアルゴリズムを構築する。

相互作用の因子化と遷移確率

ここでは、スピン間の仮想的な衝突を導入するために、相互作用を因子化する。以下のハミルトニアンで書かれる古典のXYモデルを考える。

$$E = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j) = \sum_{\langle ij \rangle} E_{ij} \quad (3.2)$$

ここで、 $\sum_{\langle ij \rangle}$ は相互作用が働くすべてのスピン間での和を表す。

図3.1のような通常のメトロポリス法において、状態 a から1つのスピンの角度 $\Delta\phi$ だけ回転した状態 b へ遷移する確率 p^{Met} は次のようになる。

$$p^{\text{Met}} = \text{Min} \left(1, \frac{W_b}{W_a} \right) = \text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E)] \quad (3.3)$$

$$W = \exp(-\beta E) \quad (3.4)$$

$$\Delta E = E_b - E_a \quad (3.5)$$

ここで、 W_a, W_b は状態 a, b に対する状態の出現確率（重み）である。

次に、図3.4のように相互作用を因子化した場合の遷移確率を考える [51]。図3.4では t 番目のスナップショットに対してスピン i が角度 $\Delta\phi$ だけ回転する場合を考えている。スピン i と相互作用が働く $i-1, i+1$ 番目のスピンに対して相互作用を因子化し、スピン対ごとに回転によるエネルギー変化を分割する。

$$\Delta E = \Delta E_{i,i-1} + \Delta E_{i,i+1} \quad (3.6)$$

$$\Delta E_{i,i-1} = J_{i,i-1} [\cos(\phi_i + \Delta\phi - \phi_{i-1}) - \cos(\phi_i - \phi_{i-1})] \quad (3.7)$$

この $\Delta E_{i,i-1}, \Delta E_{i,i+1}$ に対して個別にメトロポリス法による状態更新の採択と棄却を判定する。

$$p_i^{\text{fact}} = p_{i,i-1}^{\text{fact}} \times p_{i,i+1}^{\text{fact}} \quad (3.8)$$

$$= \text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E_{i,i-1})] \times \text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E_{i,i+1})] \quad (3.9)$$

ここで、 p_i^{fact} は相互作用を因子化した更新確率、 $p_{i,i-1}^{\text{fact}}$ はスピン i とスピン $i-1$ 間の相互作用による採択率である。この更新方法は以下のような意味を持つ。まず、スピン i とスピン $i-1$ の間で $\text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E_{i,i-1})]$ にしたがって状態更新を採択する。次に、スピン i とスピン $i+1$ の間で $\text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E_{i,i+1})]$ にしたがって状態更新を採択する。これらの $i-1$ 及び $i+1$ 番目のスピンとの状態更新の判定で、両者の更新が採択された場合

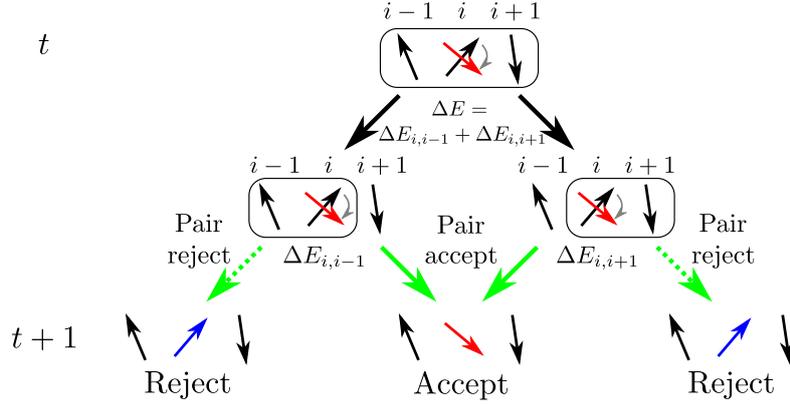


図 3.4 相互作用を因子化した状態更新の概念図。相互作用が働くスピン対ごとに、エネルギー変化 ΔE_{ij} を求め、個別に状態更新の棄却判定を行う。すべてのスピン対で更新が採択された場合にのみ、系の状態を更新する。

には、全体として状態更新が採択され、 $t+1$ 番目の状態として図 3.4 の中央下の状態が得られる。 $i-1$ 及び $i+1$ 番目のスピンとの状態更新の判定で、いずれかの更新が棄却された場合には、全体として状態更新を棄却し、 $t+1$ 番目の状態として図 3.4 の左下（右下）の状態が得られる。

相互作用の因子化はスピン i と相互作用が働くスピンの個数が任意の場合にも拡張できる。スピン i と相互作用が働くスピン j に対して個別に棄却判定を行い、いずれかの相互作用で更新が棄却された場合には状態の更新を行わず、すべての相互作用で状態更新が採択された場合にのみ状態の更新を行う。この相互作用の因子化を行った場合、状態 a からスピン i を $\Delta\phi$ だけ回転させた状態 b への遷移確率 p_i^{fact} は以下ようになる。

$$p_i^{\text{fact}} = \prod_j p_{ij}^{\text{fact}} = \prod_j \text{Min} \left(1, \frac{w_a^{ij}}{w_b^{ij}} \right) = \prod_j \text{Min}[1, \exp(-\beta\Delta E_{ij})] \quad (3.10)$$

$$w^{ij} = \exp(-\beta E_{ij}) \quad (3.11)$$

$$\Delta E_{ij} = J_{ij}[\cos(\phi_i + \Delta\phi - \phi_j) - \cos(\phi_i - \phi_j)] \quad (3.12)$$

ここで、 \prod_j はスピン i と相互作用が働く全てのスピン j に対する積、 p_{ij}^{fact} はスピン i とスピン j の因子化した相互作用に対する採択率である。また、 w_a^{ij}, w_b^{ij} は状態 a, b におけるスピン i, j 間の因子化した相互作用による重みである。この遷移確率 p_i^{fact} は、積の個別の項 p_{ij}^{fact} が通常の方法と同様に詳細つり合いを満たすため、積全体も詳細つり合いを満たす。

ECMC では、相互作用を因子化することで、状態更新の棄却のきっかけとなったスピンを判定できるので、棄却のきっかけとなったスピン対の間で衝突が発生したと定義する。そこで、衝突の連鎖を実現するために、lifting という考え方を導入する。

”Lifting” と釣り合い条件

ECMC では、相互作用の因子化によるスピン間の衝突に加え、更新すべきスピンのインデックスを示す変数 x を系に追加した”lifting” という考えを用いる [54, 51]。Lifting を司

る Lifting 変数 x は全てのスピンのインデックスから一つが選ばれる。ECMC では lifting 変数の遷移を用いて局所的な状態更新を連鎖させることで、疑似的なクラスター更新を実現する。

この考えの下では、スピン系の状態が更新されれば lifting 変数 x は更新せず、スピン系の更新が棄却された場合に衝突先のスピンの lifting 変数 x を移動させることにより、詳細釣り合いを破る。Lifting を用いた状態更新がグローバルな釣り合い条件である式 (A.18) を満たすことを示す。簡単のために、図 3.5 のように 2 つのスピンのみを考える。初期状態として状態 d に着目する。状態 d では lifting 変数は $x = j$ であり、スピン j の状態の更新を試みることを表している。この時、満たすべきグローバルな釣り合い条件は、他の状態から状態 d へ遷移する確率と、状態 d から他の状態へ遷移する確率が等しくなることである。まず、状態 d へ遷移する場合は、状態 a からスピン i の更新が棄却され lifting 変数が $x = i$ から $x = j$ へと遷移するものと、状態 b からスピン j の更新が採択され lifting 変数が $x = j$ のまま変化しない場合である。次に、状態 d から他の状態へ遷移する場合は、スピン j の更新が採択され状態 f へ遷移するものと、スピン j の更新が棄却され状態 a へ遷移する場合である。この場合、状態 b から状態 d への遷移に対しては逆の遷移過程が存在しないため、詳細釣り合いは破れている。この過程における式 (A.18) のグローバルな釣り合い条件を書き下すと以下ようになる。

$$w_a p(a \rightarrow d) + w_b p(b \rightarrow d) = w_d p(d \rightarrow f) + w_d p(d \rightarrow a) \quad (3.13)$$

ここで、 w はそれぞれの状態に対する重みであり、 $p(a \rightarrow d)$ は状態 a から状態 d への遷移確率である。なお、状態 a, d は等しい相互作用エネルギー E_1 を持つため、状態 a, d の重みは等しい $w_a = w_d$ 。さらに、状態 b, c, e は等しい相互作用エネルギー E_2 を持つため、 b, c, e の重みは等しい $w_b = w_c = w_e$ 。左辺第一項に着目すると、状態 a から状態 d への遷移は状態 a から状態 c への遷移が棄却される場合なので

$$w_a p(a \rightarrow d) = w_a \{1 - \text{Min}[1, \exp(-\beta(E_2 - E_1))]\} \quad (3.14)$$

$$= w_d \{1 - \text{Min}[1, \exp(-\beta(E_2 - E_1))]\} \quad (3.15)$$

と変形できる。左辺第二項は、因子化した遷移確率は詳細釣り合いを満たすことから

$$w_b p(b \rightarrow d) = w_d p^{\text{fact}}(d \rightarrow b) \quad (3.16)$$

$$= w_d \text{Min}[1, \exp(-\beta(E_2 - E_1))] \quad (3.17)$$

となり、式 (3.13) の左辺は w_d になる。同様に右辺の計算を行うと、 $p(d \rightarrow f) + p(d \rightarrow a) = 1$ から w_d が得られるため、グローバルな釣り合い条件を満たすことがわかる。

相互作用の因子化を用いた連続回転に対するスピン間の衝突

相互作用の因子化によって衝突を判定すると、ある回転に対して複数のスピンとの衝突が乗じてしまい、一続きの衝突を定義できなくなる場合がある。そこで、単一の衝突が生じるスピンの回転角を直接生成するために、スピンの連続回転に対する相互作用の因子化による状態の棄却による衝突を導入する。まずは、一組のスピン対における、連続回転に

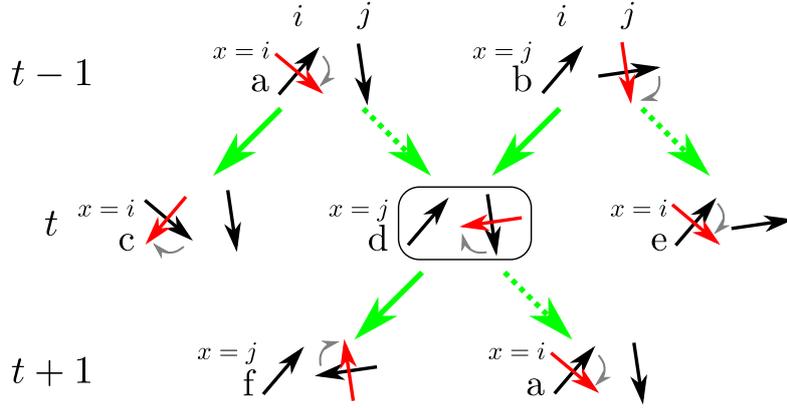


図 3.5 Lifting によるスピンの更新の模式図。スピンの更新が棄却された場合に lifting 変数 x を更新することで、全体としての棄却を排除する。黒い矢印は系の現在のスピン状態を表しており、赤い矢印は状態更新の候補となるスピン状態を表している。Lifting 変数 x は赤い矢印が存在するスピンを指し示している。状態 a,d におけるスピン配位は同じだが、lifting 変数 x が異なるため、別の状態と考える。

対する衝突を考える。 ϕ_i の更新に対して重み w が単調に減少すると仮定すると、 $t = 0$ でスピン i の更新を開始し、スピン j との相互作用によって $t = n, \phi'_i = \phi_i + d\phi \times n$ まで採択され $t = n + 1$ で棄却（衝突）される確率 $p^{\text{event}}(0 \rightarrow n)$ は以下のように計算できる。

$$p^{\text{event}}(0 \rightarrow n) = p_{ij}^{\text{fact}}(0 \rightarrow 1)p_{ij}^{\text{fact}}(1 \rightarrow 2) \cdots p_{ij}^{\text{fact}}(n-1 \rightarrow n) \left(1 - p_{ij}^{\text{fact}}(n \rightarrow n+1)\right)$$

$$= \frac{w_1 w_2 \cdots w_n}{w_0 w_1 \cdots w_{n-1}} \left(1 - \frac{w_{n+1}}{w_n}\right) \quad (3.18)$$

$$= \frac{1}{w_0} (w_n - w_{n+1}) \quad (3.19)$$

$$= \frac{-1}{w_0} \frac{\partial w}{\partial \phi_i} \Big|_{\phi_i = \phi'_i} d\phi \quad (3.20)$$

ここで、 w_i は i 番目の微小な回転後の状態に対する重みである。また、1 ステップにおける回転は十分に小さいとして、差分を微分に置き換えている。

現実の数値計算では無限小の回転を一つ一つ計算することはできないため、式 (3.20) を用いて衝突までの回転角 ϕ^{event} を直接生成する必要がある。回転角 ϕ^{event} を求めるために、全ての ϕ^{event} で採択率 $p^{\text{event}}(0 \rightarrow n)$ を積分すると確率の規格化から 1 になることを用いる。

$$1 = \int_0^\infty p^{\text{event}}(0 \rightarrow n) dn \quad (3.21)$$

$$= \frac{-1}{w_0} \int_0^\infty \frac{\partial w}{\partial \phi_i} \Big|_{\phi_i = \phi^{\text{event}}} d\phi^{\text{event}} \quad (3.22)$$

$$= \frac{1}{w_0} \int_0^{w_0} dw^{\text{event}} \quad (3.23)$$

ここで、 w^{event} は衝突が発生する回転角 ϕ^{event} における状態の重みであり、重みが単調に減少すると仮定しているので $\phi^{\text{event}} \rightarrow \infty$ で $w \rightarrow 0$ になることを用いた。つまり、スピンの

回転に伴うエネルギーの増加量 ΔE^{event} を用いると、重み $w^{\text{event}} = \exp[-\beta(E_0 + \Delta E^{\text{event}})]$ に対して、一様な確率で衝突までの回転角 ϕ^{event} が決定されることになる。これより、0 から w_0 の一様乱数 $\text{unif}(0, w_0)$ から以下の式を満たすように回転角 ϕ^{event} を選べば良い。

$$w^{\text{event}} = \text{unif}(0, w_0) \quad (3.24)$$

$$\frac{w^{\text{event}}}{w_0} = \text{unif}(0, 1) \quad (3.25)$$

$$\Delta E^{\text{event}} = -\frac{\log[\text{unif}(0, 1)]}{\beta} \quad (3.26)$$

回転角と結合間のエネルギーが単調に増加しない場合には、 $\frac{w_n}{w_{n-1}} > 1$ となる n が存在する。式 (3.10) の因子化した棄却率より、その場合には $p^{ij}(n-1 \rightarrow n)$ を 1 に置き換えればよいので、

$$\int_0^{\phi^{\text{event}}} \text{Max} \left[\frac{\partial \Delta E_{ij}(\phi)}{\partial \phi}, 0 \right] d\phi = \Delta E^{\text{event}} \quad (3.27)$$

$$\Delta E^{\text{event}} = -\frac{\log[\text{unif}(0, 1)]}{\beta} \quad (3.28)$$

を満たすように ϕ^{event} を選べばよい。ここで、 ΔE^{event} は図 3.3 における衝突が発生するまでのエネルギー励起のしきい値である。これによって、連続的なスピンの回転に対して衝突が発生する回転角 ϕ^{event} が得られる。

実際のスピン系では相互作用が働くスピンは複数存在する。その場合には、スピン i に対して相互作用が働く全てのスピン j に対して式 (3.27) を用いて衝突が発生する回転角 ϕ_{ij}^{event} を個別に計算する。その $\{\phi_{ij}^{\text{event}}\}$ の中で最小の回転角 $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ と対応するスピン j^* を探すことで、スピン i の回転によって衝突が発生するスピンをただひとつ決定することができる。

古典 XY 模型におけるイベント連鎖モンテカルロ法のアルゴリズム

これまでに説明した相互作用の因子化を用いたスピンの連続回転と、lifting による更新するスピンインデックスの遷移を統合して、ECMC による状態更新の方法を構築すると以下ようになる。

古典 XY 模型に対するイベント連鎖モンテカルロ法 [52]

1. スピン i をランダムに選択し、lifting 変数の初期値を $x = i$ とする。
2. lifting 変数に対応するスピン i と相互作用が働く j に対して、 $(0,1]$ の一様な乱数 r_{ij} を発生させ、次を満たす衝突までの回転角 ϕ_{ij}^{event} を全ての j に対して求める。

$$\int_0^{\phi_{ij}^{\text{event}}} \text{Max} \left[\frac{\partial \Delta E_{ij}(\phi)}{\partial \phi}, 0 \right] d\phi = -\frac{\log(r_{ij})}{\beta}$$
$$\Delta E_{ij}(\phi) = J_{ij}[\cos(\phi_i + \phi - \phi_j) - \cos(\phi_i - \phi_j)]$$

ここで、 $-\log(r_{ij})/\beta$ は仮想的な衝突までのエネルギー励起のしきい値、 ϕ_{ij}^{event} は仮想的な衝突までの回転角を表す。

3. 得られた $\{\phi_{ij}^{\text{event}}\}$ の中から最小の回転角 $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ と対応するスピン j^* を探し、スピン i を角度 $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ だけ回転させる。
4. lifting 変数を $x = j^*$ と更新してステップ 2 に戻る。

このアルゴリズムでは、lifting を導入した際に説明したように、状態更新がグローバルな釣り合いを満たす。また、XY スピンの全ての状態は個別のスピンが回転することによって到達可能であるため、エルゴード性を満たす。

古典ハイゼンベルグ模型への拡張

ハイゼンベルグ模型では、回転の軸を決めることで、XY 模型と同様の手続きによってスピンの更新が行える。しかし、回転軸を固定してしまうと更新によって生成できる状態が限られるため、エルゴード性を満たさない。そこで、回転の軸を適当なタイミングで変更することで、エルゴード性を回復させる必要がある。

古典ハイゼンベルグ模型に対するイベント連鎖モンテカルロ法 [53]

1. 回転軸 v を e_x, e_y, e_z からランダムに選ぶ。
2. スピン i をランダムに選択し、lifting 変数の初期値を $x = i$ とする。
3. lifting 変数に対応するスピン i と相互作用が働くスピン j に対して、 $(0,1]$ の一様な乱数 r_{ij} を発生させ、次式を満たす仮想的な衝突までの回転角 ϕ_{ij}^{event} を全ての j に対して求める。次式を満たす ϕ_{ij}^{event} が存在しない場合には $\phi_{ij}^{\text{event}} = \infty$ とする。

$$\int_0^{\phi_{ij}^{\text{event}}} \text{Max} \left[\frac{\partial \Delta E_{ij}(\phi)}{\partial \phi}, 0 \right] d\phi = -\frac{\log(r_{ij})}{\beta}$$

$$\Delta E_{ij}(\phi) = J_{ij}(R_v(\phi)\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{S}_j$$

ここで、 $-\log(r_{ij})/\beta$ は仮想的な衝突までのエネルギー励起のしきい値、 $R_v(\phi)$ は軸 v に対するスピンの角度 ϕ の回転操作を表す。

4. 得られた $\{\phi_{ij}^{\text{event}}\}$ の中から最小の回転角 $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ と対応するスピン j^* を探し、スピン i を軸 v に対して $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ だけ回転させる。もしも、 $\phi_{ij^*}^{\text{event}} = \infty$ であれば、ステップ 1 に戻る。
5. lifting 変数を $x = j^*$ と更新してステップ 3 に戻る。
6. 十分に系を更新したらステップ 1 に戻る。

3.1.5 レプリカ交換法

今回の研究では相転移の次数が一次転移なのか二次転移なのかというシビアな問題を扱う必要がある。一般に、一次転移では複数の安定状態が同一の温度で共存する。それらの安定状態間を遷移するためのエネルギー障壁が大きい場合には、モンテカルロ更新を何度行っても一つの安定状態にトラップされ続けて、真の熱平衡状態へ到達できない可能性がある。このような問題が発生すると、一つの安定状態に対してのみサンプリングを行う事になるため、カノニカルアンサンブルに従った状態を正しくサンプリングできなくなる。そこで、拡張アンサンブルモンテカルロ法の一つであるレプリカ交換法を用いて、準安定状態へのトラップを防止する [55]。

レプリカ交換法では、異なる温度を持った N 個の系（レプリカ）を用意する。それぞれのレプリカを ECMC などの方法を用いて独立に更新した後に、レプリカと温度の割り当てを交換する。その結果、低温の秩序化した状態と高温のランダムな状態が攪拌されるために、単一の安定状態にトラップされ続けずに、複数の安定状態に遷移が可能になる。レプリカ交換法のより詳細な説明は付録 A.4.1 で説明し、ここでは具体的な手続きを記載する。

レプリカ交換法による系の更新

0. $\{T_1 < T_2 < \dots < T_N\}$ に対応する N 個のレプリカ $\{S^{(1)}(T_1), \dots, S^{(N)}(T_N)\}$ を用意する。
1. N 個のレプリカをそれぞれを独立に、シングルスピンフリップやECMCなどを用いて個別に更新する。
2. $i = 1, \dots, N - 1$ に対して、次の確率 P でレプリカ $S^{(i)}(T_i), S^{(i+1)}(T_{i+1})$ の状態と温度の結びつきを交換し $S^{(i+1)}(T_i), S^{(i)}(T_{i+1})$ と更新する。

$$P = \begin{cases} 1 & (E(S^{(i)}) > E(S^{(i+1)})) \\ \exp\left[\frac{E(S^{(i+1)})}{k_B T_i} - \frac{E(S^{(i)})}{k_B T_{i+1}}\right] & (E(S^{(i)}) < E(S^{(i+1)})) \\ \frac{1}{\exp\left[\frac{E(S^{(i)})}{k_B T_i} - \frac{E(S^{(i+1)})}{k_B T_{i+1}}\right]} & \end{cases} \quad (3.29)$$

3.2 有限サイズスケーリング

通常、モンテカルロシミュレーションでは有限サイズの系しか取り扱えない。しかし、相転移・臨界現象はシステムサイズが無窮大となるバルクの極限でのみ生じる。そこで、有限サイズの系から無窮大の系で生じる相転移・臨界現象を解析するために、有限サイズスケーリングを用いる。この節では、スケーリング仮説のもとで成り立つスケーリング則と有限サイズスケーリングについて説明する。

3.2.1 スケーリング仮説

臨界現象を識別する臨界指数には、模型の詳細によらず、系の次元や破れる対称性といった少数の要素のみに依存する普遍性が存在する。そこで、臨界現象の普遍性とスケール不変性を用いて、系を見る尺度を変化させた時の物理量の変換を考える。まず、系を見る線形の尺度を b 倍にすると、距離 r や自由度の総数 N は次のように変換される。

$$r' = b^{-1}r \quad (3.30)$$

$$N' = b^{-d}N \quad (3.31)$$

ここで、 d は系の次元、 x' はスケール変換後の x である。

臨界現象の普遍性より、熱力学極限では模型の詳細を記述するパラメータは臨界現象に影響を与えないと考えられるため、以下では臨界温度からのズレ $t = (T - T_c)/T_c$ と外部磁場 h のみを考える。スケール変換は単に見る尺度を変えるだけなので、分配関数及び全エネルギーは変化しない。そこで、自由エネルギー密度 f が指数 y_t, y_h を用いて次のように変換されると仮定する。

$$f(t', h') = b^d f(t, h) \quad (3.32)$$

$$f(t, h) = b^{-d} f(b^{y_t} t, b^{y_h} h) \quad (3.33)$$

この変換を n 回繰り返すと、

$$f(t, h) = b^{-nd} f(b^{ny_t} t, b^{ny_h} h) \quad (3.34)$$

となる。ここで、 b, n は自由に調整できるので、 $b^{ny_t} t = 1$ となるように b, n を選ぶ。

$$f(t, h) = t^{d/y_t} f(1, ht^{-y_h/y_t}) \equiv t^{d/y_t} \Psi(ht^{-y_h/y_t}) \quad (3.35)$$

これがスケーリング仮説によって得られる自由エネルギーのスケーリング則である。

自由エネルギーのスケーリング則が得られたので、この関係式から y_t, y_h と臨界指数の関係を求めることができる。例えば、磁化 m は

$$m = - \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{h=0} \propto t^{(d-y_h)/y_t} \quad (3.36)$$

と書ける。これより、臨界点近傍での磁化の成長を表す臨界指数 β と y_t, y_h の関係が求められる。

$$\beta = \frac{d - y_h}{y_t} \quad (3.37)$$

また、式 (3.34) に対して $n = 1$ として、 h で微分することにより自発磁化のスケーリングが求められる。

$$m(t) = b^{-d+y_h} m(b^{y_t} t) \quad (3.38)$$

次に、ハイパースケーリング関係式を求める。自発磁化のスケーリング (3.38) を元に、スピンの実空間相関関数 $G(r) = \langle S(0)S(r) \rangle - \langle S(0) \rangle \langle S(r) \rangle$ が以下のように変換されると仮定する。

$$G(r, t) = b^{(-2d+2y_h)} G(b^{-1}r, b^{y_t}t) \quad (3.39)$$

臨界点直上 $t = 0$ において、 $b = r$ とすると

$$G(r) \approx r^{-2d+2y_h} \sim r^{-d+2-\eta} \quad (3.40)$$

が得られる。これより、臨界点直上における相関関数のべき減衰を表す臨界指数 η が求められる。

$$\eta = d - 2y_h + 2 \quad (3.41)$$

同様にして、他の臨界指数と y_t, y_h の関係が求められるので、以下のスケーリング関係式が得られる。

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \gamma = \beta(\delta - 1) \quad (3.42)$$

$$\alpha = 2 - d\nu, \quad \beta = \frac{\nu(d - 2 + \eta)}{2} \quad (3.43)$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad \delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta} \quad (3.44)$$

3.2.2 有限サイズスケールリング

次に、有限サイズスケールリングについて説明する。有限サイズスケールリングは、式 (3.33) の自由エネルギーの変換則に、線形のシステムサイズ L の依存性を追加した変換則を仮定することで得られる。

$$f(t, h, L^{-1}) = b^{-d} f(b^{y_t} t, b^{y_h} h, bL^{-1}) \quad (3.45)$$

無限系のスケールリング則と同様に、自由エネルギーの変換則から物理量の変換則を求め、指数 y_t, y_h と臨界指数の関係をを用いることで、有限サイズスケールリング関係式が得られる。

まず、磁化率のスケールリング則を求める。磁化率は自由エネルギーの外部磁場による 2 階の微分である。

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 f(t, h, L^{-1})}{\partial h^2} \right|_{h=0} \quad (3.46)$$

これより、磁化率のスケールリングは

$$\chi(t, 0, L^{-1}) = b^{2y_h - d} \chi(b^{y_t} t, 0, bL^{-1}) \quad (3.47)$$

となる。ここで $b = L$ とすると、磁化率 χ の有限サイズスケールリング則が求まる。

$$\chi(t, 0, L^{-1}) = L^{2y_h - d} \chi(L^{y_t} t, 0, 1) = L^{2y_h - d} \Psi(L^{y_t} t) = L^{\gamma/\nu} \Psi(L^{1/\nu} t) \quad (3.48)$$

ここでは、式 (3.37), (3.41)~(3.44) のスケールリング関係式を用いた。

式 (3.48) の磁化率の有限サイズスケールリング関係式から、異なるシステムサイズ L でシミュレーションを行った結果を横軸 $L^{1/\nu} t$ 、縦軸 $L^{-\gamma/\nu} \chi$ としてプロットすると、臨界温度 T_c 及び臨界指数 ν, γ が適切な値であれば全てのデータが同一の曲線 Ψ 上に乗ることになる。したがって、全てのデータが共通の曲線に乗るように臨界指数を調整してフィッティングを行うことで、臨界温度・臨界指数を推定が行える。しかし、3 個のパラメータを手で調整し、フィッティングを行うと相転移解析に主観的な要素が混入してしまい、正当な誤差の評価が行えない。本研究では、データのフィッティングにベイズ推定を用いることで、フィッティングの尤もらしさを定量的に評価し、主観的な要素を排除する [56]。

3.3 シミュレーションの詳細

ECMC はフラストレーション系であっても平衡状態への緩和などを劇的に改善する働きがある。しかし、高温ではそれぞれのスピンの自由回転のみに限られ、衝突の連鎖を用いることによって過剰な計算コストがかかる。そこで、シングルスピンのフリップも併用し、全ての温度で効率よくシミュレーションが行えるようにする。さらに、一次転移で生じる準安定状態へのトラップを回避するために、レプリカ交換法を用いる。

具体的には、全スピン数が N の系に対する物理量の測定のために (1) N 回のシングルスピンのフリップによる更新、(2) スピンの回転角の総和が $2\pi N/100$ に到達するまで回線軸を固定した ECMC による更新を 10 セット、(3) レプリカ数 4 ~ 21 程度の系に対するレプリカ交換という三種の方法を併用してシミュレーションを行う。また、全てのレプリカが十分に熱平衡状態に到達するように $10^3 \sim 10^4$ 回程度のモンテカルロ更新を初期緩和として行う。物理量を求めるための状態のサンプリング回数は $10^4 \sim 10^6$ 回程度である。また、シミュレーションにおいて、ボルツマン定数は $k_B = 1$ とする。

第4章 Cuboc2領域における相転移

この章では、2.2節で説明を行った J_1 - J_2 積層カゴメ格子及び J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移に対するシミュレーション結果を示し、その相転移について議論する。

4.1 J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移

この節では、以前に関・奥西 [1] によって Cuboc2 への相転移の研究が行われた結合三角チューブ構造と等価な式 (2.10) の J_1 - J_2 積層カゴメ格子における相転移を議論する。 J_1 - J_2 積層カゴメ格子の基底状態の性質については、2.1.1 節で詳細に解説している。基底状態の磁気相図は図 2.8 に示しており、最近接相互作用 J_1 が強磁性 $J_1 < 0$ 、次近接相互作用 J_2 が強い反強磁性 $J_2 > |J_1|$ の領域では、基底状態で Cuboc2 が実現する。

ここでは、 J_2, J_c を $J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ に固定し、 J_1 をパラメータとして変化させて相転移の解析結果を示す。 $-J_1 \lesssim 1.0$ の範囲では有限温度で Cuboc2 への相転移が生じる。まずは、先行研究である結合チューブ系の解析 [1] で二次転移が示唆されていたパラメータである $J_1 = -0.5, J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ における相転移を詳細に説明する。この相転移で推定された臨界指数 η は $\eta = -0.07(12)$ であり、誤差の範囲で 0 になっていた。1.1.2 節の三角格子における相転移のモンテカルロ計算で説明したように、負の η は有限サイズ効果に起因した擬似的な臨界指数の兆候である可能性がある。このため、ECMC を用いた詳細な計算により、パルクの極限で生じる相転移がどのようになるのかを明確にする。なお、この節では結合チューブにおける結果と直接比較するために、積層方向の相互作用は反強磁性 $J_c > 0$ にしている。しかし、積層方向にはフラストレーションが存在しないため、c 軸方向に秩序がスタッガードに配列している点を除けば強磁性 $J_c < 0$ の場合と相転移に差異は無い。

図 4.1(a) に ECMC を用いて計算した 1 スピンあたりの比熱 $C = (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)/T^2$ の温度・サイズ依存性を示す。図 4.1(a) において、比熱の誤差はプロットに用いている記号のサイズ未満であるため、表示していない。ECMC を用いた計算によって $L > 48$ において比熱に鋭いピークが現れており、相転移を精度よく抽出できていることが分かる。特に、 $L = 64$ では $T \simeq 0.647$ において鋭いピークが存在している。この温度は、等価なパラメータを持った結合チューブに対して $L = 36$ までのモンテカルロ計算を行った先行研究 [1] で推定された転移温度 $T_c = 0.64742(4)$ と整合している。また、図 4.1(b) は同一のシミュレーションで得られた副格子磁化の二乗平均 $\langle M^2 \rangle$ であり、確かに $T \lesssim 0.647$ において、副格子磁化が発達している。つまり、ECMC を用いることによって、先行研究では扱えなかった $L = 64$ の系であっても Cuboc 転移を精度よくシミュレーションできていると言える。

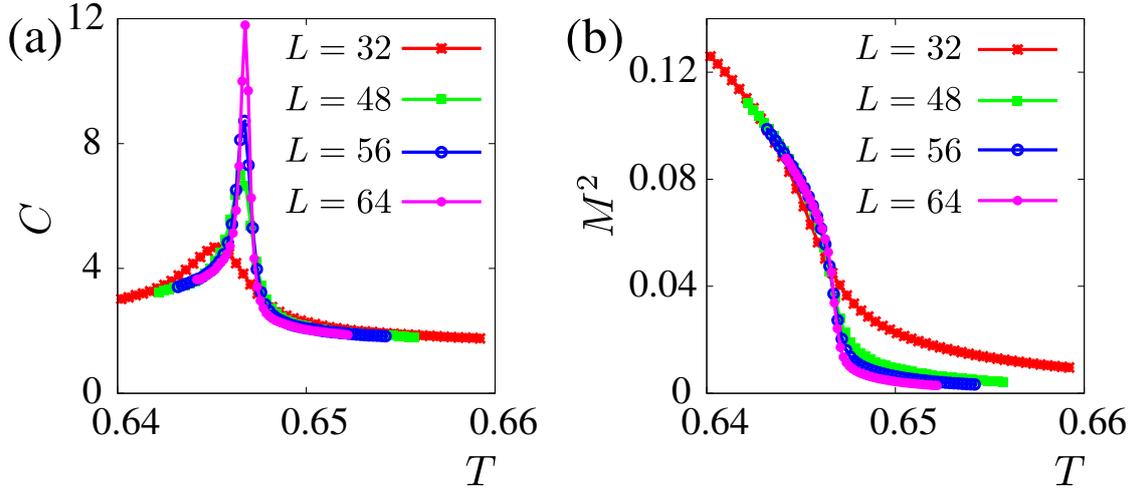


図 4.1 Cuboc2 秩序への相転移が生じる $J_1 = -0.5, J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ 積層カゴメ格子におけるモンテカルロシミュレーション結果。(a) 比熱 C の温度・サイズ依存性。ECMC を用いることで $L = 64$ の系まで精度よく数値シミュレーションが行える。(b) 副格子磁化の二乗平均 $\langle M^2 \rangle$ の温度・サイズ依存性。 $T \lesssim 0.647$ の温度では Cuboc2 に対応する秩序が発達していることがわかる。

計算された物理量から、相転移を定量的に評価するために、図 4.1(b) のデータを用いて副格子磁化率に対する有限サイズスケーリングを行った。有限サイズスケーリングでは、複数のシステムサイズの磁化率に対してフィッティングを行い、臨界指数を推定する。そこで、有限サイズスケーリングに用いるシステムサイズの組を変えた場合の臨界指数の推定値を結果を示す。

$$L = 32, 40, 48, \quad T_c = 0.64723, \quad \nu = 0.40, \quad \gamma = 0.78 \quad (4.1)$$

$$L = 40, 48, 56, \quad T_c = 0.64717, \quad \nu = 0.37, \quad \gamma = 0.72 \quad (4.2)$$

$$L = 48, 56, 64, \quad T_c = 0.64707, \quad \nu = 0.34, \quad \gamma = 0.64 \quad (4.3)$$

このように、システムサイズを拡大するにつれて、臨界指数 ν, γ がともに減少するという非普遍的な振る舞いが得られた。さらに、 $L = 48, 56, 64$ のデータを用いた有限サイズスケーリングでは、 $L < 56$ のデータを用いた解析と比較して、フィッティングの尤もらしさを表す尤度が減少する振る舞いが得られる。この様子を表したものが図 4.2 に示した $L = 48, 56, 64$ における磁化率のスケーリング結果がである。この図から、 $L \geq 64$ では Cuboc2 転移に伴う磁化率を同一の関数にフィッティングできていないことがわかる。

有限サイズスケーリングの結果より、 $J_1 = -0.5, J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ における相転移が二次転移であるとは考えにくい。そこで、この領域における相転移をより詳細に見るために、 $L = 48 \sim 72$ に対する転移点近傍でのエネルギーなどの物理量のヒストグラムを計算した。その結果を図 4.3 に示す。これらの図では、それぞれの物理量に対して一連のモンテカルロ計算における出現頻度をヒストグラムとして表したものである。なお、全てのグラフの面積は 1 に規格化されている。まず、図 4.3(a) のエネルギーヒストグラム $P(E)$ では、 $L = 72$ の系において $T = 0.6470$ の温度で、 $E_1 \simeq -1.145$ と $E_2 \simeq -1.141$ の 2 つ

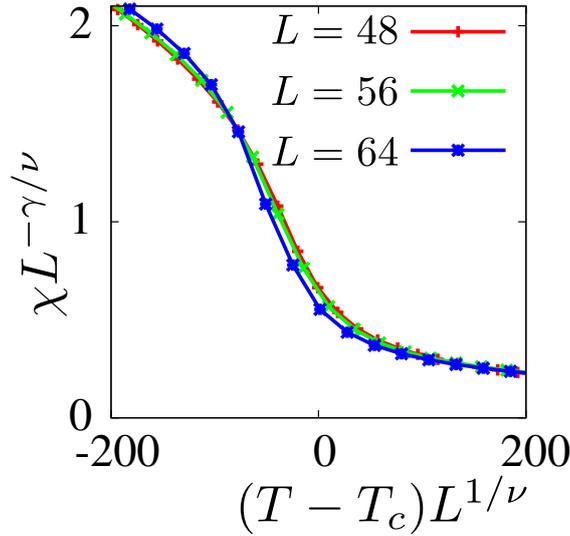


図 4.2 $J_1 = -0.5, J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ 積層カゴメ格子に対する副格子磁化率の有限サイズスケールリングプロット。 $L \geq 64$ では転移点近傍のフィッティングが悪化する。

のエネルギーにピークが存在している。この結果は秩序相に対応する $E_1 \simeq -1.145$ と無秩序相に対応する $E_2 \simeq -1.141$ の 2 つの状態が転移点近傍で共存していることを示している。これは相転移に伴い潜熱が発生するという、一次転移の直接的な証拠である。しかし、2 つの状態間のエネルギー差は $|E_2 - E_1|/E_1 \simeq 1/300$ 程度しかないので、相転移に伴う潜熱は非常に小さいと言える。同様に、図 4.3(b) に示す副格子磁化の絶対値のヒストグラム $P(|M|)$ では、同一の転移温度において、無秩序相 $|M| \simeq 0.05$ と Cuboc2 秩序相 $|M| \simeq 0.1$ が共存している。さらに、図 4.3(c) の副格子ベクトルカイラリティの絶対値のヒストグラム $P(|K_V|)$ 、図 4.3(d) の副格子スカラーカイラリティヒストグラム $P(K_S)$ にも同一の温度において無秩序相と秩序相に対応するダブルピークが存在している。これらの結果は、Cuboc2 秩序への相転移は一次転移であり、スピンとカイラリティの対称性が同時に破れる同時転移であることを示している。なお、図 4.3(d) には表示していないが、スカラーカイラリティは正負の値を対称に取るために、負の K_S の領域にも対称な分布が存在していることを付記しておく。一次転移の根拠となっているエネルギーヒストグラムに明確なダブルピーク構造が見られるのは $L \geq 72$ である。このため、 $J_1 = -0.5$ における Cuboc2 秩序への一次転移は、シングルスピントリップでは明らかにできず、ECMC を用いたシミュレーションによって初めて得られる結果である。

次に、パラメータを変化させても相転移に定性的な変化が生じないことを確認するために、 J_1 を $0 < -J_1 < 1.0$ の範囲で変化させて相転移の解析を行った。その結果、 $0.3 \leq -J_1 \lesssim 1.0$ の範囲ではエネルギーなどの物理量のヒストグラムにダブルピークが現れたため、一次転移であると考えられる。なお、 $-J_1 < 0.3$ の領域では秩序を形成する J_1 相互作用が極端に弱くなってしまうために、現在の解析では相転移の次数を決定できていない。

以上の、 $J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ に固定し、 J_1 を $J_1 < 1.0$ の範囲で相転移を解析した結果を T - J_1 有限温度磁気相図としてまとめたものが図 4.4(a) である。白抜ききの四角で示された点が、エネルギーヒストグラムのダブルピークが得られた点であり、 $L = 72$ までのシミュ

レーションで一次転移が生じる領域は実線で相境界を記載している。 $-J_1 \simeq 1.0$ にはICとの境界が存在すると考えられるが、有限サイズのシミュレーションでは非整合の波数を持ったIC相をうまく扱えないので、詳細は解析できていない。

次に、フラストレーションを持たない積層方向の相互作用 J_c が相転移に対して定性的な影響を与えないことを確認するために、 $-J_1 = 0.5, J_2 = 1.0$ に固定し、 J_c をパラメータとして変化させて相転移の解析を行った。その結果、 $0.3 < J_c < 10.0$ の範囲ではエネルギーなどのヒストグラムにダブルピーク構造が生じ、一次転移が出現することが明らかになった。なお、 $J_c < 0.3$ では三次元的な結合が弱くなり、有限温度における相転移を解析できない。この結果を T - J_c 有限温度磁気相図としてまとめたものが図 4.4 である。白抜きの四角で示した点がエネルギーヒストグラムのダブルピークが得られた点である。

以上の、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移をまとめる。ECMCを用いた $L = 72$ までのシミュレーションにより、 $J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ に固定し J_1 をパラメータとした場合には、相転移の解析が行える $0.3 \leq -J_1 \lesssim 1.0$ の範囲ではエネルギーなどの物理量にダブルピークが生じ、一次転移であることが明らかになった。また、 $-J_1 = 0.5, J_2 = 1.0$ に固定し J_c をパラメータとした場合には、相転移に定性的な変化は生じず、解析を行った $0.3 < J_c < 10.0$ の範囲でエネルギーヒストグラムにダブルピークが生じる一次転移であることが明らかになった。この結果から、先行研究 [1] で得られた Cuboc2 秩序への二次転移は、当時の数値計算能力の限界により十分なサイズの系を扱えずに、一次転移が見えにくくなる弱い一次転移を抽出できずに擬似的な臨界現象の解析を行っていたと結論付けることができる。これは、ECMC を用いることで初めてシミュレーションできるようになったシステムサイズの系に対して詳細な解析を行うことで初めて見出されたものであり、本研究の重要な結果である。

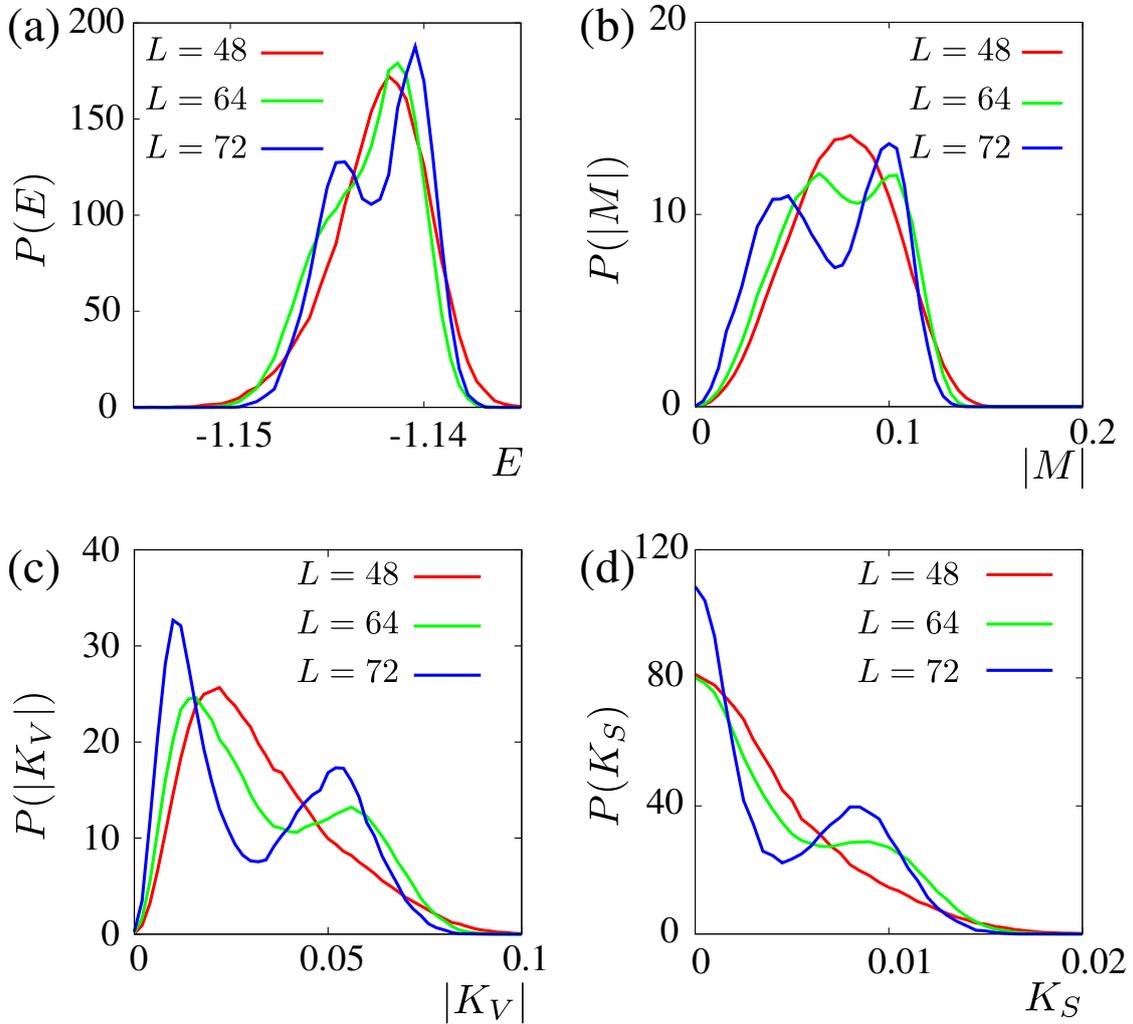


図 4.3 $J_1 = -0.5, J_2 = 1.0, J_c = 1.0$ 積層カゴメ格子の ECMC で得られた転移点近傍 $T = 0.6470$ における各物理量のヒストグラム。(a) エネルギーヒストグラム $P(E)$ 。 $L = 72$ では $E_1 \simeq -1.145$ と $E_2 \simeq -1.141$ にピーク構造がみられ、2つの状態が共存しているため、一次転移である。(b) 副格子磁化の絶対値のヒストグラム $P(|M|)$ 。転移点で無秩序相 $|M| \simeq 0.05$ と Cuboc2 秩序相 $|M| \simeq 0.1$ が共存している。(c) ベクトルカイラリティの絶対値のヒストグラム $P(|K_V|)$ 。転移点で無秩序相 $|K_V| \simeq 0.01$ と Cuboc2 秩序相 $|K_V| \simeq 0.05$ が共存している。(d) スカラーカイラリティのヒストグラム $P(K_S)$ 。転移点で無秩序相 $K_S = 0$ と Cuboc2 秩序相 $K_S \simeq \pm 0.008$ が共存している。

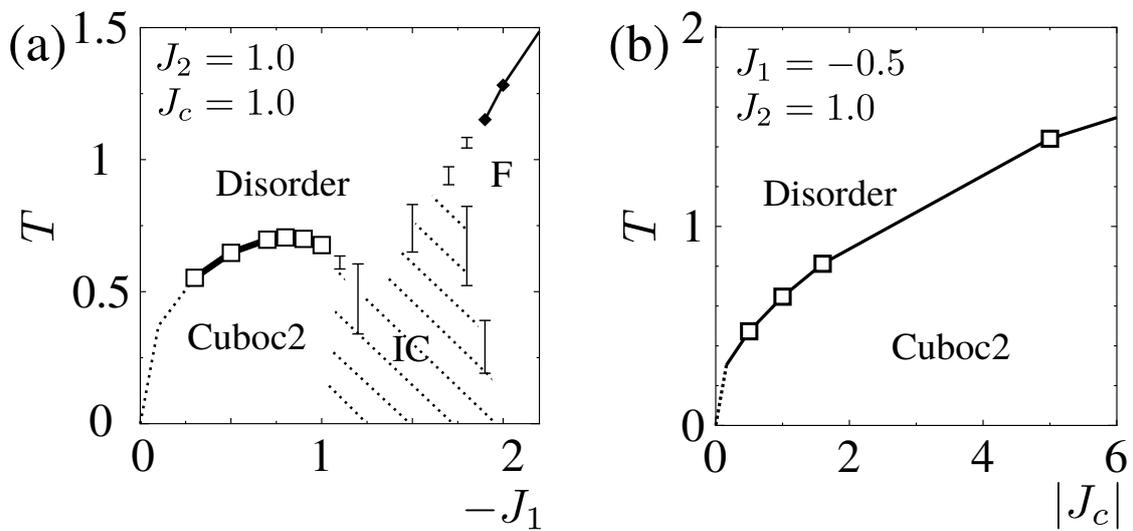


図 4.4 $L = 72$ の J_1 - J_2 積層カゴメ格子に対する ECMC で得られた有限温度磁気相図。
 (a) T - J_1 有限温度磁気相図。 $0.3 \leq -J_1 < 1.0$ における白抜きの四角でプロットされた点
 では一次転移の直接的な証拠であるエネルギーヒストグラムのダブルピーク構造が得られ
 た。点線で表記された $-J_1 < 0.3$ の領域では立体秩序を形成する相互作用が弱いため、相
 転移の解析が行えない。(b) T - J_c 有限温度磁気相図。白抜きの四角でプロットされた点で
 では一次転移の直接的な証拠であるエネルギーヒストグラムのダブルピーク構造が得られた。
 点線で表記された $J_c < 0.3$ の領域では三次元構造を形成する相互作用が弱いため、連続対
 称性を破った相転移の解析が行えない。

4.2 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移

この節では、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序への相転移について議論する。 J_1 - J_d 積層カゴメ格子の基底状態については 2.1.2 節で詳細を説明している。基底状態の磁気相図は図 2.12 に示しており、最近接相互作用 J_1 が強磁性 $J_1 < 0$ 、三次近接相互作用 J_2 が強い反強磁性 $J_d > |J_1|/2$ の領域の基底状態で Cuboc2 秩序が実現する J_1 - J_d カゴメ格子で Cuboc2 秩序が出現する領域は、 J_2 と J_d を連続的に変化させることで 4.1 節で解析を行った J_1 - J_2 カゴメ格子で Cuboc2 秩序が現れる領域と断熱的に接続されている。そのため、Cuboc2 秩序への相転移の普遍性を検証するために、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子と J_1 - J_d 積層カゴメ格子で生じる相転移を定量的に比較する。

ここでは、 $J_1 = -1.0$, $J_c = -1.0$ に固定し、有限温度で Cuboc2 が現れる $J_d \gtrsim 0.5$ の領域に対する計算結果を説明する。まずは、典型的な一次転移を示す結果として、図 4.5 に $J_1 = -1.0$, $J_d = 0.7$, $J_c = -1.0$ における転移点での各種物理量のヒストグラムを示す。図 4.5(a) のエネルギーヒストグラムにおいて、 $E_1 \simeq -1.458$, $E_2 \simeq -1.452$ の 2 つのエネルギーにピークが存在している。同一の温度において、副格子磁化・ベクトルカイラリティ・スカラーカイラリティについてもヒストグラムにダブルピークが得られるため、確かに Cuboc2 への一次転移であることが確認できる。同様の解析を $0.5 \lesssim J_d \lesssim 0.8$ の領域で行ったところ、エネルギーなどのヒストグラムにダブルピークが得られたため、一次転移であることが確認できた。

次に、 $J_d > 0.8$ の領域での相転移について説明する。 $0.8 \lesssim J_d \lesssim 1.2$ の領域では $L = 72$ のシミュレーションからはエネルギーなどのヒストグラムからはダブルピーク構造は得られなかった。しかし、 $0.8 < J_d \lesssim 1.2$ の領域で得られた磁化率を用いた有限サイズスケーリングでは、 $L = 72$ を含めたシステムサイズのデータを共通の曲線にフィッティングして臨界指数を推定することができない。これは、バルクの極限での相転移が弱い一次転移であり、システムサイズがバルクの極限の相関長に到達していないためにダブルピークが見えないためであると考えられる。

$J_d \gtrsim 1.2$ の領域では、有限サイズスケーリングを用いて臨界指数を推定できる、二次転移的な振る舞いが得られた。 $J_d = 1.5$ においてシステムサイズ $L = 48, 56, 64, 72$ に対する磁化率 χ の計算結果を図 4.6(a) に、そのデータを用いて有限サイズスケーリングを行った結果を図 4.6(b) に示す。全てのデータが同一の曲線上にフィッティングできている。このスケーリングで推定された臨界指数は以下のようになった。

$$T_c = 1.4556(1), \quad \nu = 0.52(1), \quad \gamma = 1.05(3) \quad (4.4)$$

また、同様の $J_d = 1.5$ において得られたベクトルカイラリティ感受率 χ_K を図 4.6(c) に、そのデータを用いて有限サイズスケーリングを行った結果を図 4.6(d) に示す。このスケーリングで推定された臨界指数は以下のようになった。

$$T_c = 1.4555(1), \quad \nu_K = 0.52(1), \quad \gamma_K = 0.65(2) \quad (4.5)$$

推定された転移温度と臨界指数は、磁化とカイラリティのどちらも転移温度 T_c と ν, ν_K が誤差の範囲で一致している。なお、スカラーカイラリティは磁化やベクトルカイラリティと比べて高次の秩序変数であるため、高い精度のサンプリングが困難なため、有限サイズ

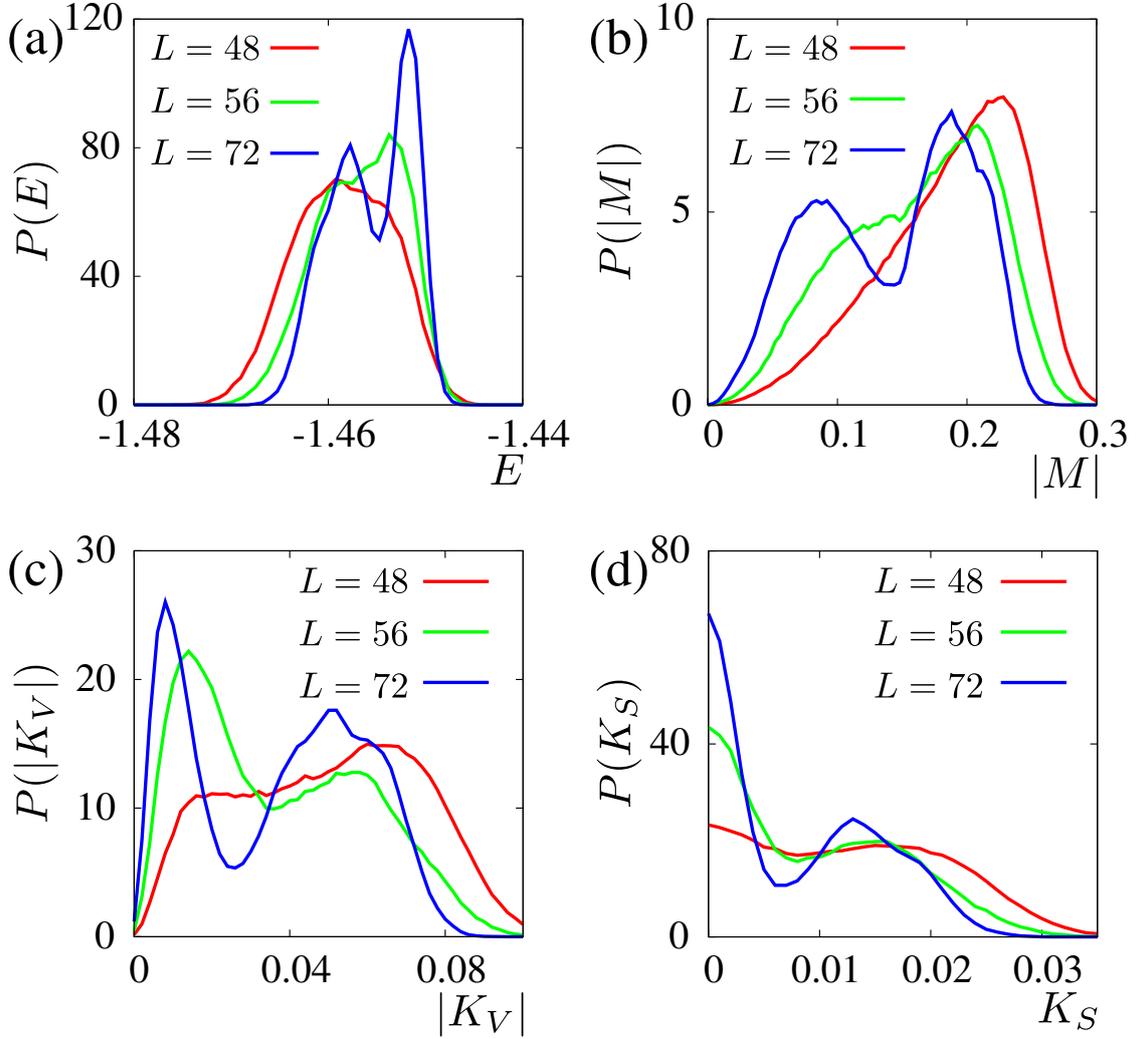


図 4.5 $J_1 = -1.0, J_d = 0.7, J_c = -1.0$ 積層カゴメ格子の ECMC で得られた転移点近傍 $T = 0.91470$ における各物理量のヒストグラム。(a) エネルギーヒストグラム $P(E)$ 。 $L = 72$ では $E_1 \simeq -1.458, E_2 \simeq -1.452$ の 2 つのエネルギーにピーク構造があり、一次転移であることがわかる。(b) 副格子磁化の絶対値のヒストグラム $P(|M|)$ 。転移点で無秩序相 $|M| \simeq 0.09$ と Cuboc2 秩序相 $|M| \simeq 0.2$ が共存している。(c) ベクトルカイラリティの絶対値のヒストグラム $P(|K_V|)$ 。転移点で無秩序相 $|K_V| \simeq 0.01$ と Cuboc2 秩序相 $|K_V| \simeq 0.05$ が共存している。(d) スカラーカイラリティのヒストグラム $P(K_S)$ 。転移点で無秩序相 $K_S = 0$ と Cuboc2 秩序相 $K_S \simeq \pm 0.013$ が共存している。

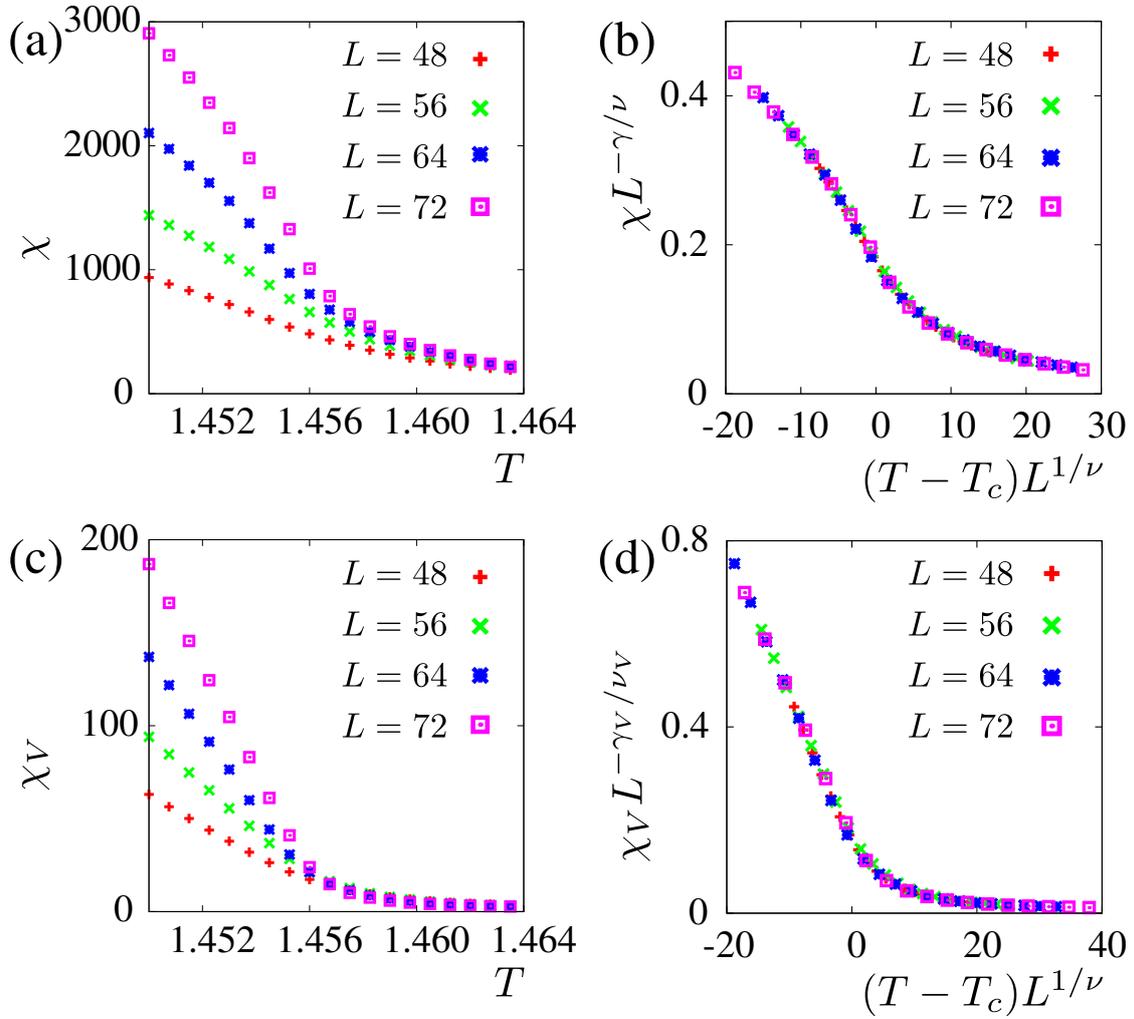


図 4.6 $J_1 = -1.0, J_d = 1.5, J_c = -1.0$ 積層カゴメ格子における有限サイズスケーリング。
 (a) 副格子磁化率 χ 。(b) 副格子磁化率 χ の有限サイズスケーリングプロット。推定された
 臨界温度と臨界指数は $T_c = 1.4556(1), \nu = 0.52(1), \gamma = 1.05(3)$ である。(c) ベクトルカイ
 ラリティ感受率 χ_V (d) ベクトルカイリティ感受率 χ_V の有限サイズスケーリングプロッ
 ト。推定された臨界温度と臨界指数は $T_c = 1.4555(1), \nu_K = 0.52(1), \gamma_K = 0.65(2)$ である。

スケールリングが難しくなり、フィッティングに失敗する結果となった。 $J_d = 1.5$ の解析で得られた臨界指数が普遍的な値であるのかを調べるために、システムサイズ $L = 72$ までの系において、 $1.5 \leq J_d \leq 32.0$ における臨界指数の J_d 依存性を解析した結果を以下に示す。

$$J_d = 1.5, \quad \nu = 0.52(1), \quad \gamma = 1.05(3) \quad (4.6)$$

$$J_d = 3.2, \quad \nu = 0.54(1), \quad \gamma = 0.98(3) \quad (4.7)$$

$$J_d = 10.0, \quad \nu = 0.63(2), \quad \gamma = 1.18(3) \quad (4.8)$$

$$J_d = 32.0, \quad \nu = 0.65(1), \quad \gamma = 1.13(2) \quad (4.9)$$

これらの結果からわかるように、推定された臨界指数は J_d と共に誤差の範囲を超えてシフトしている。また、 $J_d > 2.0$ では $L = 72$ を含めたシステムサイズのベクトルカイラリティを共通の曲線にフィッティングして臨界指数を推定することができない。このような非普遍的な振る舞いは、有限サイズ効果により弱い一次転移が鈍ってしまい、擬似的な臨界現象を見ているためと考えられる。つまり、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 転移もバルクの極限では弱い一次転移であると考えられる。

ここで、同じ Cuboc2 秩序への相転移であるにも関わらず、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子では $L = 72$ のシミュレーションから一次転移の直接の証拠であるヒストグラムのダブルピーク構造が得られ、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子では一部のパラメータでしか一次転移を直接抽出できない理由について説明する。まず、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 秩序は強い反強磁性相互作用 J_2 が形成する 120 度構造が J_1 によって弱く結合した構造である。120 度構造を誘起する J_2 は図 2.7 に示すように個別の 3 組のスピンの間でのみ相互作用が働くため、 J_1, J_2 を変化させても転移点に近傍における相関長が極端に伸びることはないことをシミュレーションから確認している。しかし、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子では 120 度構造の要因になる反強磁性相互作用 J_d は図 2.11 に示すように、系を横断するスピンの鎖を形成する。この影響で、 J_d を増加させるに伴って転移点近傍での相関長が伸びる振る舞いが、実際にシミュレーションから確認された。このために、 $J_d \gtrsim 0.8$ ではバルクの極限における相関長が $L = 72$ というシステムサイズを超えてしまうために、有限サイズ効果が顕在化してしまうと考えられる。そのため、 $J_d \gtrsim 0.8$ において一次転移の直接の証拠であるエネルギーヒストグラムのダブルピークを得るためには、 $L > 72$ の系に対するシミュレーションが必要であり、今後の重要な課題である。

なお、立体秩序とは直接の関係がないが、 $J_d \lesssim 0.5$ の領域では有限温度の秩序が強磁性秩序になる。この領域に対しても $L = 72$ までのシミュレーションによって磁化率に対するスケールリングを行った。その結果、強磁性相への相転移は二次転移であり、その臨界指数はフラストレーションのない強磁性ハイゼンベルグ模型と誤差の範囲で同一の値であることを確認している。

以上の解析によって得られた、強磁性 $J_1 < 0$ における J_1 - J_d 積層カゴメ格子の相転移を T - J_d 有限温度磁気相図として図 4.7 にまとめた。 $0.5 \lesssim J_d \lesssim 0.8$ の白抜きの点はエネルギーヒストグラムにダブルピークがみられる一次転移を示している。 $0.8 \lesssim J_d \lesssim 1.2$ ではエネルギーヒストグラムのダブルピークは得られないが、磁化率のスケールリングに失敗するため、弱い一次転移であると考えられる。 $J_d \gtrsim 1.2$ では二次転移的な振る舞いが得られたが、推定された臨界指数は非普遍的な値でありバルクの極限では弱い一次転移へと変化すると考えられる。また、 $J_d \lesssim 0.5$ の領域では強磁性相への二次転移が生じ、その臨界指

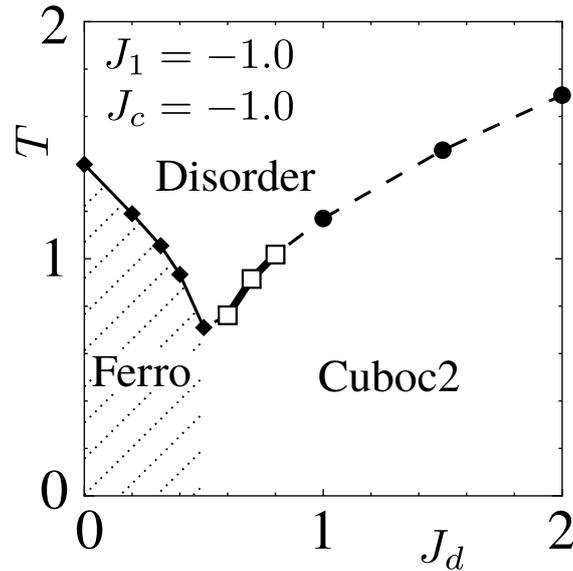


図 4.7 J_1 - J_d 積層カゴメ格子に対する $L = 72$ の計算で得られた T - J_d 有限温度磁気相図。 $0.5 < J_d < 0.8$ の範囲の白抜きの四角では一次転移を示す状態密度のダブルピークが得られた。一方、 $J_d > 0.8$ では非普遍的な臨界指数を伴う二次転移的な振る舞いが得られているが、バルクの極限では弱い一次転移へと変化する兆候と考えられる。 $J_d < 0.5$ における強磁性領域では、三次元強磁性ハイゼンベルグ転移のと同様の普遍性クラスに属する二次転移が得られる。

数はフラストレーションの無い強磁性ハイゼンベルグモデルと同一である。

4.3 Cuboc2 秩序への相転移のまとめ

この章では、強磁性 $J_1 < 0$ を持った J_1 - J_2 積層カゴメ格子及び J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 への相転移を EMMC を用いて解析した。その結果、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子における Cuboc2 転移では基本的に一次転移を示すエネルギーヒストグラムのダブルピークが得られた。 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc2 転移では、強磁性相に近い $0.5 \gtrsim J_d \gtrsim 0.8$ の領域で一次転移の直接的な証拠であるエネルギーヒストグラムが得られた。 $J_d \gtrsim 0.8$ ではエネルギーヒストグラムにダブルピークは得られなかったが、推定された臨界指数は非普遍的な値であるため、バルクの極限では弱い一次転移が生じると考えられる。また、 J_1 - J_2 積層カゴメ格子と J_1 - J_d 積層カゴメ格子の両者で得られるエネルギーヒストグラムで現れるダブルピークのエネルギー差は非常に小さい。そのため、仮に Cuboc2 が出現する候補物質が合成された場合に、その潜熱を測定するには高い精度の測定が必要であると考えられる。

第5章 Cuboc1 領域における相転移

この章では、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc1 秩序への相転移に対するシミュレーション結果を示し、その相転移について議論する。2章で説明したように、Cuboc1 秩序は Cuboc2 秩序と秩序空間で同一の対称性クラスに属する立体構造であるが、カゴメ格子上のスピンの配置が異なる。そのため、Cuboc1 と Cuboc2 で生じる相転移を定量的に比較することで、立体秩序への相転移に伴う普遍性の検証を行う。

5.1 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc1 秩序への相転移

J_1 - J_d カゴメ格子の基底状態の性質については 2.1.2 節にて詳細に説明している。基底状態の磁気相図は図 2.12 に示しており、Cuboc2 とは異なり最近接相互作用 J_1 と三次近接相互作用 J_d が反強磁性 $J_1 > 0, J_d > 0$ の領域で、基底状態で Cuboc1 秩序が実現する。

ここでは、 $J_1 = 1.0, J_c = -1.0$ に固定し、 J_d をパラメータとして変化させて相転移の解析を行った。まず、図 5.1(a) に $J_1 = 1.0, J_d = 1.0, J_c = -1.0$ とした積層カゴメ格子において EMMC を用いて得られた $L = 56, 64, 72, 80$ における副格子磁化率 χ を示す。このデータを用いた有限サイズスケールリングプロットが図 5.1(b) である。この図からわかるように、 $L = 80$ のシステムサイズまで有限サイズスケールリングが行えており、二次転移的な振る舞いを示している。このスケールリングによって推定された臨界温度と臨界指数は以下のとおりである。

$$T_c = 1.2396(1), \quad \nu = 0.53(1), \quad \gamma = 1.10(3) \quad (5.1)$$

また、同様のパラメータで得られたベクトルカイラリティ感受率を図 5.1(c)、そのデータを用いた有限サイズスケールリングプロットを図 5.1(d) に示す。このスケールリングにより推定されたベクトルカイラリティに対する臨界指数は以下のようになる。

$$T_c = 1.2397(1), \quad \nu_V = 0.54(1), \quad \gamma_V = 0.74(2) \quad (5.2)$$

式 (5.1),(5.2) を比較すると、磁化とカイラリティの転移温度が誤差の範囲内で一致していることから、Cuboc1 秩序への相転移は Cuboc2 と同様にスピンとカイラリティの同時転移であることがわかる。なお、スカラーカイラリティは高次の秩序変数であるため、精度の高いサンプリングが困難になるために、有限サイズスケールリングを用いた臨界指数の評価が行えない。ただし、式 (5.1) の磁化率の有限サイズスケールリングで推定された臨界指数から、スケールリング関係式 $\eta = 2 - \gamma/\nu$ を用いて求めた η は

$$\eta = -0.08(6) \quad (5.3)$$

となるため、負の値を持っている。

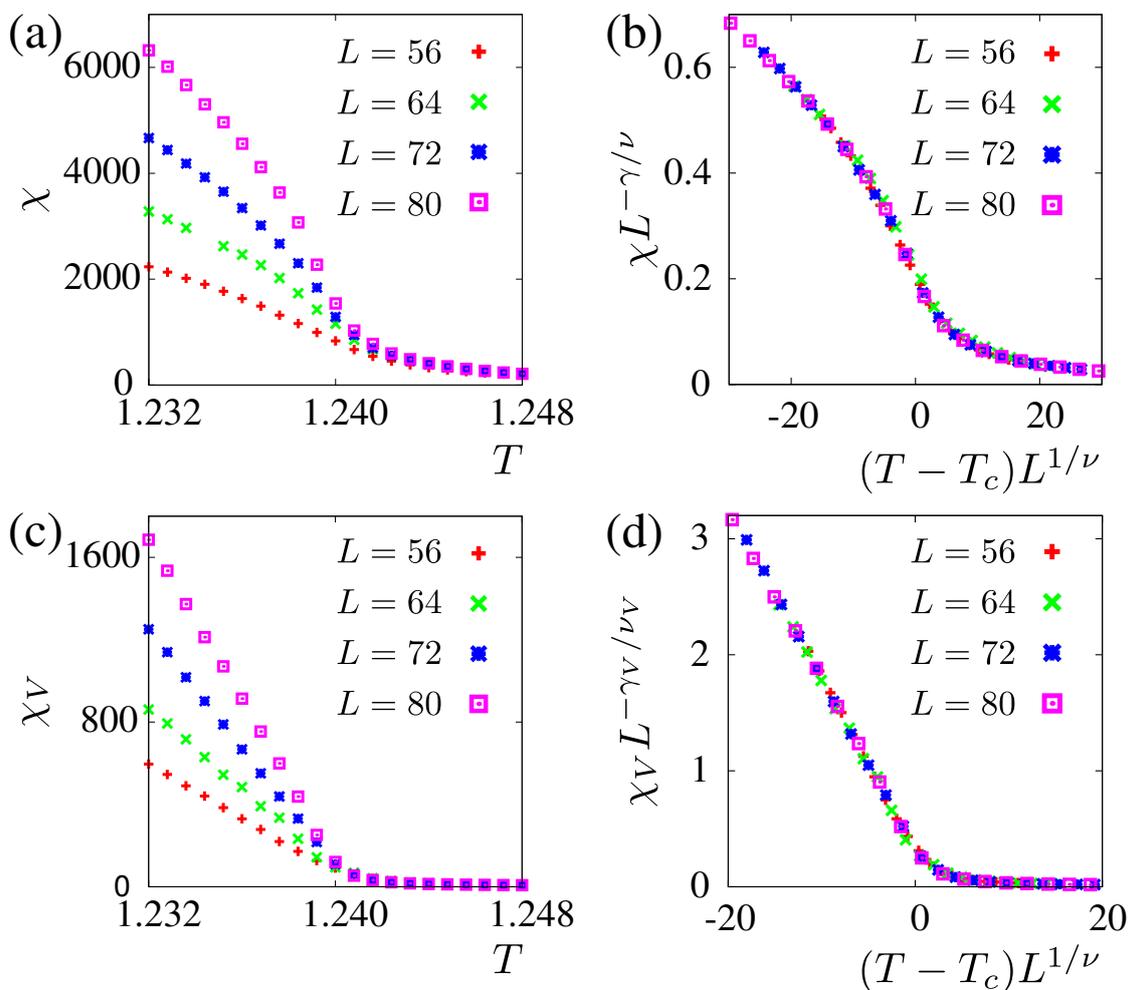


図 5.1 $J_1 = 1.0, J_d = 1.0, J_c = -1.0$ 積層カゴメ格子における有限サイズスケーリング。なお、各データの誤差はプロットに用いている記号のサイズ未満であるため、表示していない。(a) 副格子磁化率 χ (b) 副格子磁化率 χ に対する有限サイズスケーリングプロット。推定された臨界指数は $T_c = 1.2396(1), \nu = 0.53(1), \gamma = 1.10(3)$ である。(c) ベクトルカイラリティ感受率 χ_V (d) ベクトルカイラリティ感受率 χ_V に対する有限サイズスケーリングプロット。推定された臨界指数は $T_c = 1.2397(1), \nu_V = 0.54(1), \gamma_V = 0.74(2)$ である。

1.1.2 節で説明したように、負の η は有限サイズ効果に起因した擬似的な臨界現象の兆候である可能性があるため、 $J_d = 1.0$ における Cuboc1 秩序への相転移はバルクの極限で弱い一次転移となる可能性がある。そこで、 $J_d > 1.0$ の領域で Cuboc1 秩序経路相転移における臨界指数が普遍性を持っているのかを調べた。 $L = 56, 64, 72, 80$ の系に対して、 J_d をパラメータとして $1.0 \leq J_d \leq 32.0$ の範囲で副格子磁化率 χ のスケーリングを行った結果は以下ようになった。

$$J_d = 1.0, \quad \nu = 0.53(1), \quad \gamma = 1.10(3) \quad (5.4)$$

$$J_d = 3.2, \quad \nu = 0.58(1), \quad \gamma = 1.09(3) \quad (5.5)$$

$$J_d = 10.0, \quad \nu = 0.62(2), \quad \gamma = 1.14(4) \quad (5.6)$$

$$J_d = 32.0, \quad \nu = 0.64(1), \quad \gamma = 1.25(3) \quad (5.7)$$

このように ECMC を用いた定量的な相転移解析の結果、推定された臨界指数は J_d とともにシフトし、その変化量は誤差の範囲外にまで及ぶことがわかる。バルクの極限まで二次転移の振る舞いが続くのであれば、推定された臨界指数は相互作用 J_d によらず普遍的な値になる。このために、Cuboc1 における相転移は二次転移と断定することはできず、バルクの極限では弱い一次転移へと変化する可能性がある。なお、 $J_d \geq 10.0$ の範囲ではベクトルカイラリティ感受率 χ_K に対する有限サイズスケーリングでは、 $L = 80$ を含めたシステムサイズのデータを共通の曲線にフィッティングして臨界指数を推定することができない。このベクトルカイラリティの振る舞いも弱い一次転移に起因した擬似的な臨界指数の推定を行っていることを支持すると考えられる。

しかし、 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における Cuboc1 に対する $L = 80$ までの相転移の解析では、エネルギーヒストグラムのダブルピーク構造といった、一次転移を示す直接的な証拠は得られていない。このため、Cuboc1 秩序への一次転移を確定させるために $L = 80$ を超える系に対するシミュレーションを行うことは今後の重要な課題である。なお、 $J_d < 1.0$ の領域では反強磁性カゴメ格子に由来する強いゆらぎによって、モンテカルロ計算が適切に緩和せず、有限温度相転移の定量的な評価が行えていない。

以上の、 J_1 - J_d 積層カゴメ模型における Cuboc1 秩序への相転移解析で得られた結果をまとめたものが、図 5.2 に示す T - J_d 有限温度磁気相図である。図内の黒点で示した点は、有限サイズスケーリングによって臨界指数が推定され、二次転移的な振る舞いが得られている点である。しかし、二次転移的な振る舞いを示す領域では、その臨界指数は普遍的な値ではなく J_d とともにシフトするため、バルクの極限では弱い一次転移が得られると考えられる。

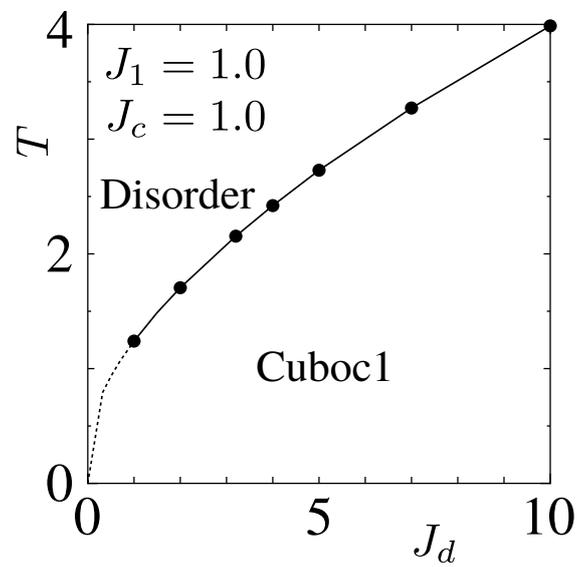


図 5.2 J_1 - J_d 積層カゴメ格子における T - J_d 有限温度磁気相図。 $J_d > 1.0$ の範囲で二次転移的な振る舞いが得られたが、その臨界指数は J_d とともにシフトし、普遍的な値は得られない。そのため、バルクの極限では一次転移になると考えられる。 $J_d < 1.0$ の範囲では反強磁性カゴメ格子に由来する強いゆらぎによってモンテカルロ法の緩和が適切に終了しないため、有限温度相転移の定量的な評価が行えない。

第6章 結論と今後の課題

本研究では、フラストレーションによって生じる立体的な秩序への相転移に伴い、カイラリティといった隠れた自由度が相転移にどのような影響を与えるのかをモンテカルロシミュレーションを用いて調べた。特に、カゴメ格子において生じる Cuboc1,2[26, 27, 25] というスピン空間内では同一の対称性を持つが、カゴメ格子上でのスピンの配置が異なる2種類の立体秩序に対する相転移を解析することで、立体秩序への相転移の普遍性を調べた。具体的には、Cuboc2 秩序が生じる $J_1 - J_2$ 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型及び、Cuboc1,2 秩序が生じる $J_1 - J_d$ 積層カゴメ格子古典ハイゼンベルグ模型の相転移を解析した。積層カゴメ格子のような立体秩序が現れる系は強いフラストレーションを持つため、通常のモンテカルロ法では相転移を定量的に議論できるサイズの系に対するシミュレーションは行えない。そこで、近年提唱されたイベント連鎖モンテカルロ法 (ECMC) [53] を用いることで、相転移の定量的な解析を可能にした。

まずは、4章で議論した Cuboc2 秩序が出現するモデルにおける相転移の結果をまとめる。Cuboc2 が現れる強磁性 $J_1 < 0$ を持った $J_1 - J_2$ 積層カゴメ格子では、 $L = 72$ までのシミュレーションにより、Cuboc2 転移に伴いエネルギーなどのヒストグラムにダブルピークが得られた。これは転移点で2つの安定状態が共存しているという、一次転移を示す明確な証拠である。さらに、Cuboc2 秩序が現れる $J_1 < 0$ の $J_1 - J_d$ 積層カゴメ格子では、 $L = 72$ のシミュレーションによって $0.5 \lesssim J_d \lesssim 0.8$ の領域でエネルギーヒストグラムにダブルピークが現れた。 $J_d \gtrsim 0.8$ では二次転移的な振る舞いが得られたが、臨界指数は J_d と共にシフトする非普遍的な値を持つ。これは、バルクの極限では弱い一次転移となる兆候と考えられる。以上の結果から、積層カゴメ格子における Cuboc2 への相転移は一次転移であると考えられる。

次に、5章で議論した Cuboc1 が出現するモデルの相転移で得られた結果をまとめる。反強磁性 $J_1 > 0$ を持った $J_1 - J_d$ 積層カゴメ格子では、 $L = 80$ までのシミュレーションからはエネルギーなどの物理量のヒストグラムにダブルピーク構造は得られず、二次転移的な振る舞いが得られた。しかし、 $J_1 = 1.0, J_d = 1.0, J_c = -1.0$ の積層カゴメ格子で $L = 80$ までのシミュレーションから推定された臨界指数 η は負の値を持つ。さらに、 J_d をパラメータとして変化させ、推定した臨界指数は、 J_d と共に誤差の範囲を超えてシフトする。このため、積層カゴメ格子における Cuboc1 秩序への相転移は二次転移とは断定できず、バルクの極限で弱い一次転移になる可能性がある。

Cuboc1,2 秩序への相転移の解析より、本研究では積層カゴメ格子における Cuboc 秩序への相転移は弱い一次転移であることを数値シミュレーションによって明らかにした。Cuboc1,2 秩序はスピン空間内で同じ対称性を持つため、両者の秩序への相転移が一次転移であることは、対称性の観点から見ても無矛盾な結果である。特に、臨界指数の非普遍的な振る舞いは、ECMC を用いた $L = 72, 80$ の系に対するシミュレーションを行うこと

で初めて得られた結果である。さらに、立体秩序への相転移が一次転移になるという振る舞いは、 $O(3) \times O(3)$ 対称性を持った Landau-Ginzburg-Wilson ハミルトニアンに対する ϵ 展開や $1/N$ 展開といった漸近展開を用いたくりこみ群解析 [41, 42] による結果と整合している。また、これらの一次転移は弱いために、今後、立体秩序が実現する物質が発見された場合に、一次転移であることを確認するためには精度の高い実験が必要であると示唆できる。このように、 $O(3) \times O(3)$ 対称性を持った立体秩序に対する数値シミュレーションによる定量的な相転移解析は本研究が初の試みであり、統計力学的にも相転移に対する理解を深める重要な研究であると言える。しかしながら、Cuboc1 転移においてはエネルギーヒストグラムのダブルピークのような一次転移の直接的な証拠が得られていない。そのため、数値シミュレーションによって、より厳密な結論を出すためには、 $L > 80$ となる系に対する精度の高い解析を行う必要があり、今後の重要な課題であると言える。

数値計算手法の観点から見ると、本研究の結果は EMMC が立体的な磁気秩序を持つような強いフラストレーションを持つスピンの相転移を解析する優れた計算方法の一つになることを示している。しかし、現状の EMMC では Cuboc1 秩序への相転移において、バルクの極限における相関長程度の系をシミュレーションできないために、一次転移の直接的な証拠となるエネルギーヒストグラムのダブルピークは得られていない。これは、EMMC を用いてもフラストレーション系の解析は難しいことを表していると言える。しかし、フラストレートスピン系に対するモンテカルロ計算の手法は未だに確立されているとは言えず、未だに計算手法の発展に伴う新規の発見が相次いでいる。イベント連鎖モンテカルロ法も開発されたばかりで、未だに発展途上の計算手法である。本研究においても Cuboc1 秩序への相転移では一次転移の直接的な証拠は得られていないため、大規模並列計算などを用いることでより $L > 80$ の系のシミュレーションを実現する必要がある。イベント連鎖モンテカルロ法を並列化するには、3.1.3 節で説明した衝突の連鎖を拡張し、一つの系において複数の連鎖を同時に実行できるようにする必要がある。また、一つのスピンに働く相互作用の数が増えるに従って、lifting 変数の拡散が遅くなり、状態の更新の効率は悪くなるという問題が存在している。そのため、より効率の良い状態更新を行うためには lifting 変数の拡散過程を制御することで、系に応じた適切な更新を実現するといった拡張を施す必要がある。これらのようなイベント連鎖モンテカルロ法の拡張は、より広範なフラストレートスピン系の研究を行うためにも必要であり、今後の重要な課題である。

付録 A マルコフ連鎖モンテカルロ法

この付録では、モンテカルロシミュレーションの原理と詳細について説明する。

統計力学の処方箋を用いて、カノニカルアンサンブルに従った有限温度の物理量を求めるには、分配関数 Z の計算が必要である。

$$Z = \sum_i e^{-\beta E(x_i)}, \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right) \quad (\text{A.1})$$

ここで、 x_i は微視的に区別できる状態、 $E(x_i)$ は状態 x_i におけるエネルギー、 \sum_i は全ての微視的な状態についての和を表す。しかし、一般のモデルではバルクの極限において、式 (A.1) の全ての和を計算することはできない。そのため、解析的に厳密に扱える対象は、相互作用の存在しない自由粒子系、一部の 1 次元系、2 次元イジング模型 [15] など、ごく一部の模型に限られている。数値計算によって分配関数を計算する場合であっても、現実の物質では粒子がアボガドロ数 $N_A \sim 10^{23}$ 個程度存在するために、全状態数は発散してしまい単純な和の計算は実行不可能である。例えば、イジング模型を考えると、1 つのスピンが取りうる状態は上向きと下向きの 2 状態が存在し、 N 個のイジングスピンによる和の総数は 2^N になり、スピン数の増加に対して全状態数は指数関数的に増大する。このため、粒子の個数がそれほど多くない場合でも分配関数の計算は困難になる。具体的には、 $N = 100$ の場合であっても、全状態数は $2^{100} \sim 10^{30}$ にもなり、全状態に対する総和の計算は困難である。そのために、物理量のカノニカル平均を求めるためには、全状態に対する総和の計算を必要としない方法を用いて、数値計算を行う必要がある。

カノニカルアンサンブルに従った系の有限温度の物理量を求めるための数値計算方法を大別すると、入力パラメータを定めると (計算精度に応じて) ただ 1 つの結果が得られる決定論的な方法と、乱数を用いて確率的に結果が得られる非決定論的な方法に分類できる。有限温度の系を計算する決定論的な方法としては、特定の初期条件の下での系の時間発展を運動方程式を数値的に順次解くことで追いかける分子動力学法 [57, 58] が代表的な方法である。一方で、乱数を用いて確率的に結果を得る非決定論的な方法の総称はモンテカルロ法と呼ばれ、有限温度の計算には多次元空間上での数値積分や重み付き平均値を求めるモンテカルロ積分が用いられる。

A.1 モンテカルロ積分

区間 $[0, 1] = \{x \mid 0 \leq x \leq 1\}$ での定積分 $I = \int_0^1 f(x) dx$ をモンテカルロ法によって求めるには、 $[0, 1]$ の一様分布に従う乱数 x_i を生成し、次の計算を行う。

$$I_{\text{MC}} = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} f(x_i) \quad (\text{A.2})$$

ここで、 N_{MC} は生成する乱数の個数である。この計算で得られるモンテカルロ積分 I_{MC} は大数の法則により、 $N_{\text{MC}} \rightarrow \infty$ の極限で厳密な定積分値 I と一致する。有限の N_{MC} では I_{MC} は I の近似値となり、中心極限定理より I_{MC} は平均 I 、分散 $\sigma_{\text{MC}}^2 = \sigma^2/N$ の正規分布に従う。ここで、 σ^2 は $f(x)$ の分散である。

モンテカルロ積分は、任意の有限の区間における積分へ拡張できる。区間 $[a, b] = \{x \mid a \leq x \leq b\}$ における積分 $I = \int_a^b f(x)dx$ に対しては、 $y = (x - a)/(b - a)$ と変数変換することで区間 $[0, 1] = \{y \mid 0 \leq y \leq 1\}$ における積分 $(b - a) \int_0^1 f(y)dy$ に変換できる。したがって、区間 $[0, 1]$ の一様分布に従う乱数 x_i を生成して、以下の計算から積分の近似値が得られる。

$$I_{\text{MC}} = \frac{b - a}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} f((b - a) \times x_i + a) \quad (\text{A.3})$$

さらに、モンテカルロ積分は高次元へも容易に拡張できる。 d 個の変数の組 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ によって定義される定積分 $I = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ に対しては、区間 $[0, 1]$ の一様分布に従う d 個の乱数の組 x_i を生成し、次の計算を行えば良い。

$$I_{\text{MC}} = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} f(\mathbf{x}_i) \quad (\text{A.4})$$

モンテカルロ積分の計算で生じる誤差は中心極限定理から得られる $\sigma_{\text{MC}} = \mathcal{O}(N_{\text{MC}}^{-1/2})$ に従う。そのため、積分を行うパラメータの次元 d が増加しても、誤差のオーダーは変化しない。一方、台形公式やシンプソン公式などを用いた、積分区間を一定間隔に区切って行う数値積分では、 d 次元空間上での分割数 N に対して、誤差が $\mathcal{O}(N^{-k/d})$ で変化する。ここで、 k は積分公式の精度によって決まる定数である。このため、ある以上の高次元積分では同一の計算コスト N に対しては乱数を用いたモンテカルロ積分の方が精度が良くなる。

A.1.1 重み付き平均

モンテカルロ積分は重み付き平均を求める方法としても用いることができる。規格化

$$\int_a^b w(x)dx = 1 \quad (\text{A.5})$$

を満たす重み $w(x)$ に対する関数 $f(x)$ の期待値を考える。

$$\langle f(x) \rangle_w = \int_a^b w(x)f(x)dx \quad (\text{A.6})$$

式 (A.6) の重み付き平均に対しては、 $w(x)$ に従う乱数 $x_i \sim w(x)$ を生成することで、式 (A.2) のモンテカルロ積分と同様の方法で近似計算を行える。

$$I_{\text{MC}} = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} f(x_i) \quad (\text{A.7})$$

この計算から、重み付き平均値 $\langle f(x) \rangle_w$ の近似値が得られる理由は、次のようになる。

積分区間 $[a, b]$ を N 分割 $a = c_1 < c_2 < \dots < c_N = b$ して、分割の間隔を $dc_i = c_{i+1} - c_i$ とおく。ここで、 w に従う乱数を N_{MC} 回の生成した時、区間 $[c_i, c_{i+1}]$ に含まれる乱数が生成された回数を N_{c_i} とすると、式 (A.7) は次のように近似的に書き直せる。

$$I_{MC} \approx \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N-1} N_{c_i} f(c_i) \quad (\text{A.8})$$

$N_{MC} \rightarrow \infty$ の極限では、 $N_{c_i}/N_{MC} \rightarrow w(c_i)dc_i$ となるので、式 (A.8) は次のように変形できる。

$$I_{MC} \approx \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N-1} N_{c_i} f(c_i) \rightarrow \sum_{i=1}^{N-1} w(c_i) f(c_i) dc_i \quad (\text{A.9})$$

さらに、 $N \rightarrow \infty$ の極限を取ると、この和は積分になる。

$$I_{MC} \rightarrow \sum_{i=1}^{N-1} w(c_i) f(c_i) dc_i \rightarrow \int_a^b f(x) w(x) dx \quad (\text{A.10})$$

したがって、 w に従う連続乱数を生成することで、式 (A.7) から重み付き平均の近似値を得ることができる。なお、式 (A.3) のモンテカルロ平均は、重みが $w \sim \text{Const.}$ の場合における重み付き平均である。

モンテカルロ法による重み付き平均は高次元へも容易に拡張できる。その場合には、高次元のパラメータ空間で定義され、規格化 $\int \dots \int w(x) dx = 1$ を満たす重み $w(x)$ に従う乱数 x を生成し、式 (A.7) と同様の計算を行えばよい。このようにモンテカルロ積分では、任意の分布に従う乱数を生成できれば、任意の重み w に対するモンテカルロ平均が求められる。しかし、計算機では一様分布に従う擬似乱数を生成することは可能であるが、その他の分布は直接には生成できない。そこで、一様分布から必要な確率分布に乱数を変換する必要がある。

A.1.2 棄却法

一様分布から、一般の重み $w(x)$ に従う乱数を生成する方法として、棄却法が存在する。棄却法では、一様分布から生成した乱数の組 x_i を $w(x)$ に従うようにピックアップする。具体的には、重みの最大値 w_{MAX} に対して $A \geq w_{MAX}$ を満たす定数 A を用いて、一様分布から生成した乱数の組 x_i を確率 $w(x_i)/A$ で採択し、確率 $1 - w(x_i)/A$ で棄却する。この過程で採択された乱数 x_i のみからなる乱数列は重み $w(x)$ に従う乱数と扱える。棄却法の利点として、重みの関数形 $g(x)$ は判明しているが、規格化の定数が不明である場合 $w(x) \sim g(x)$ であっても、適切な乱数列を生成できる。

この棄却法を用いた重み付き平均の計算方法は次のようになる。

棄却法

0. $i = 1$ として計算開始。
1. 一様分布に従う乱数の組 x_i を生成する。
2. 重み $w(x_i)$ を計算し、その状態を確率

$$P = \frac{w(x_i)}{A}, \quad A \geq w_{\text{MAX}} \quad (\text{A.11})$$

で採択し、確率 $1 - P$ で棄却する。状態が棄却されたらステップ 1 に戻る。

3. 関数値 $f(x_i)$ を計算する。 $i = N_{\text{MC}}$ ならば次のステップに進み、 $i < N_{\text{MC}}$ ならば $i + 1 \rightarrow i$ と更新してステップ 1 に戻る。
4. 重み付きモンテカルロ平均 $\langle f \rangle_{\text{MC}}$ を次のように求める。

$$\langle f \rangle_{\text{MC}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} f(x_i) \quad (\text{A.12})$$

しかし、有限温度のスピンの計算などに棄却法を適用する場合には以下の問題が生じる。統計力学で用いる重みはボルツマンの重み $w(x) \sim e^{-E(x)/k_B T}$ であるため、常に基底状態の重みが指数関数的に巨大になる。一方、あるエネルギーにおける状態数 $\Omega(E)$ は、 E の増大と共に指数関数的に増大する。状態をランダムに生成させる場合には、エネルギー E の状態は $\Omega(E)$ に比例した頻度で生成されるために、生成されたほとんどの状態は採択率が指数関数的に小さくなりほとんどが棄却される。原理的には無限に状態の生成を行えば、厳密な計算が行えるが、実際には有限の回数しか計算しか行えないために、統計的に有意な結果を得ることが困難になる。これは、有限温度の期待値計算に寄与するのは $\Omega(E)e^{-E/k_B T}$ を最大にするエネルギー近傍の状態のみだからである。そこで、マルコフ過程を用いて重み $e^{-E(x)/k_B T}$ に従う状態を直接生成することで、乱数列に対して棄却のステップを用いることなく、モンテカルロ平均の計算を行えるマルコフ連鎖モンテカルロ法を導入する。

A.2 マルコフ連鎖モンテカルロ法

マルコフ連鎖モンテカルロ法ではマルコフ過程を用いて、重み $w(x)$ に従う状態を直接生成する。ここで、マルコフ過程とは、次の状態 x_{i+1} が今の状態 x_i と状態間の遷移確率 $T(x_{i+1}|x_i)$ のみを用いて、確率的に決まる過程である。マルコフ過程では、 i 番目の状態が x である確率 $P_i(x)$ は次のように書ける。

$$P_i(x) = \sum_{x'} T(x|x') P_{i-1}(x') \quad (\text{A.13})$$

ここで、 x' は $i - 1$ 番目の状態、 $T(x|x')$ は状態 x' から状態 x への遷移確率である。遷移確率 $T(x|x')$ によっては、マルコフ過程によって確率 $P_i(x)$ が変化しない定常分布 P が存

在しうる。

$$P(x) = \sum_{x'} T(x|x')P(x') \quad (\text{A.14})$$

定常分布が $P(x) = w(x)$ となる遷移確率 T を用意できれば、マルコフ連鎖によって、重み $w(x)$ に従う状態を次々に生成できる。

A.2.1 詳細釣り合い

重みに従う状態を生成する条件を調べるために、 $P(x) = w(x)$ として式 (A.14) を次のように変形する。

$$w(x) = T(x|x)w(x) + \sum_{x' \neq x} T(x|x')w(x') \quad (\text{A.15})$$

左辺に

$$1 = \sum_{x'} T(x'|x) = T(x|x) + \sum_{x' \neq x} T(x'|x) \quad (\text{A.16})$$

をかけて整理すると

$$T(x|x)w(x) + \sum_{x' \neq x} T(x'|x)w(x) = T(x|x)w(x) + \sum_{x' \neq x} T(x|x')w(x') \quad (\text{A.17})$$

$$\sum_{x' \neq x} T(x'|x)w(x) = \sum_{x' \neq x} T(x|x')w(x') \quad (\text{A.18})$$

が得られる。式 (A.18) を成り立たせる十分条件として次の関係が考えられる。

$$T(x'|x)w(x) = T(x|x')w(x') \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{T(x'|x)}{T(x|x')} = \frac{w(x')}{w(x)} \quad (\text{A.20})$$

この関係を詳細釣り合いという。これは、状態 x から状態 x' への遷移とその逆の遷移が生じる頻度が等しいという条件である。詳細釣り合いが成り立つように遷移確率 T を設定すれば、いったん分布 $P(x)$ が重み $w(x)$ に収束すれば、その分布は重み $w(x)$ から変化しないことが保証される。

A.2.2 エルゴード性

いったん重み $w(x)$ に従う分布が得られれば、詳細釣り合いによってその後は重みに従う状態が生成される。しかし、収束後の分布が変化しないという条件だけでは、任意の初期状態からマルコフ過程を開始しても $w(x)$ に収束するとは限らない。例えば、遷移確率を $T(x'|x) = \delta(x', x)$ とすると、式 (A.19) の詳細釣り合いは満たすが、初期状態から一切変化しないために、このマルコフ過程によって重み $w(x)$ に従う状態は得られない。

そこで、任意の状態からマルコフ過程を開始しても、可能な全ての状態に到達可能であるという条件を追加する。この条件はエルゴード性といい、エルゴード性と詳細釣り合いが成り立てば、任意の初期状態から得られる定常分布が重み $w(x)$ に収束する。

なお、マルコフ連鎖モンテカルロ法では、式 (A.19), (A.20) の状態間の重みの比のみが分かればいいので、棄却法と同様に重みの関数形のみが判明しているが規格化の定数が不明である場合でも問題なく適用できる。

A.3 マルコフ連鎖モンテカルロ法のスピン系への適用

マルコフ連鎖モンテカルロ法を用いて、スピン系の物理量を計算するには、適切な遷移確率 T に従って状態を更新し、物理量のカノニカル平均をモンテカルロ平均として求めればよい。なお、マルコフ連鎖では、直前の状態から次の状態を生成するため、現れるスピン配位の全てが統計的に独立であるわけではない。独立でないサンプルから得られた平均値に対しては、中心極限定理による誤差の評価が行えない。そこで、正確な誤差の評価を行うために、得られた状態が前回のサンプリング時の状態と比べて十分に独立になるまでマルコフ連鎖を進めてから新しいサンプリングを行う必要がある。このことに注意して、マルコフ連鎖モンテカルロ法を用いてスピン系のカノニカル平均を求める枠組みは以下のようになる。

マルコフ連鎖モンテカルロ法によるスピン系のシミュレーションの枠組み

0. 任意の初期スピン配列 x_0 を与える。
1. スピン配位 x がボルツマンの重みに従った分布に収束するまで、マルコフ連鎖によって状態を更新する。
2. x の分布が収束したら、 $i = 1$ として物理量の測定を開始する。
3. 前回のサンプリングから系が独立と見なせるようになるまでマルコフ連鎖によって状態を更新する。
4. ステップ i におけるエネルギー E_i や磁化 M_i などの物理量 X_i を求める。 $i = N_{\text{MC}}$ であれば次のステップに進み、 $i < N_{\text{MC}}$ であれば $i + 1 \rightarrow i$ と更新してステップ 3 に戻る。
5. 物理量 X のカノニカル平均値 $\langle X \rangle$ をモンテカルロ平均

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MC}}} X_i \quad (\text{A.21})$$

によって求める。

ステップ 1,3 で行う具体的な系の更新方法によって、さまざまなアルゴリズムが存在する。その具体的な手続きは次の節以降で説明する。

A.3.1 シングルスピントリップ

この節以降では、古典スピン系を対象として状態更新の方法を説明する。まず、最近接相互作用のみを持つイジング模型のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{A.22})$$

を考える。ここで、 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ は最近接スピン対についての和を表し、 $S_i = \pm 1$ である。この模型に対するボルツマンの重みは

$$w(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\mathbf{x})}, \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right) \quad (\text{A.23})$$

である。ここで、 \mathbf{x} は全スピンの配位、 Z は分配関数を表す。

シングルスピントリップでは、あるスピン配位 \mathbf{x}_{old} に対して、ランダムに一つのスピン S_i を選び、そのスピンを反転させた状態 \mathbf{x}' を生成する。新しく生成された状態 \mathbf{x}' を用いて、確率 $P(\mathbf{x}'|\mathbf{x}_{\text{old}})$ で状態更新を採択 $\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}'$ とし、確率 $1 - P(\mathbf{x}'|\mathbf{x}_{\text{old}})$ で状態更新を棄却 $\mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{x}_{\text{old}}$ する。採択率 $P(\mathbf{x}'|\mathbf{x}_{\text{old}})$ には以下の方法が存在する。

$$\text{メトロポリス法 [59, 60]} : P(\mathbf{x}'|\mathbf{x}_{\text{old}}) = \begin{cases} 1 & (E(\mathbf{x}') \leq E(\mathbf{x}_{\text{old}})) \\ e^{-\beta[E(\mathbf{x}') - E(\mathbf{x}_{\text{old}})]} & (E(\mathbf{x}') > E(\mathbf{x}_{\text{old}})) \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

$$\text{熱浴法 [61]} : P(\mathbf{x}'|\mathbf{x}_{\text{old}}) = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{x}')}}{e^{-\beta E(\mathbf{x}')} + e^{-\beta E(\mathbf{x}_{\text{old}})}} \quad (\text{A.25})$$

この方法が詳細釣り合いとエルゴード性を満たすことを以下に示す。

まず、状態 \mathbf{x} から同一の状態 \mathbf{x} への遷移は明らかに対称なので、常に詳細釣り合いを満たす。このために、以下では異なる状態への遷移のみを考える。シングルスピントリップにより異なる状態への遷移確率 $T(\mathbf{x}'|\mathbf{x})$ は以下のように求められる。まず、1回のシングルスピントリップによって \mathbf{x}_{old} から2つ以上のスピンの反転が必要な状態 \mathbf{x}_{new} への遷移は不可能なので、そのような遷移確率は0である。次に、 \mathbf{x}_{old} から1つのスピンの反転によって到達可能な状態 \mathbf{x}_{new} を考える。1つのスピンの反転によって到達可能な状態が \mathbf{x}' として提案される確率は全て等しいため、全スピン数を N として $1/N$ である。さらに、提案された状態 \mathbf{x}_{new} が次の状態として採用される確率は $P(\mathbf{x}_{\text{new}}|\mathbf{x}_{\text{old}})$ である。また、メトロポリス法、熱浴法のどちらも採択率 $P(\mathbf{x}_{\text{new}}|\mathbf{x}_{\text{old}})$ は

$$\frac{P(\mathbf{x}_{\text{new}}|\mathbf{x}_{\text{old}})}{P(\mathbf{x}_{\text{old}}|\mathbf{x}_{\text{new}})} = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{x}_{\text{new}})}}{e^{-\beta E(\mathbf{x}_{\text{old}})}} = \frac{w(\mathbf{x}_{\text{new}})}{w(\mathbf{x}_{\text{old}})} \quad (\text{A.26})$$

という関係を満たす。したがって、詳細釣り合い

$$T(\mathbf{x}_{\text{new}}|\mathbf{x}_{\text{old}})w(\mathbf{x}_{\text{old}}) = P(\mathbf{x}_{\text{old}}|\mathbf{x}_{\text{new}})w(\mathbf{x}_{\text{new}}) \quad (\text{A.27})$$

を満たす。また、シングルスピントリップ1回では、全ての状態には遷移できないが、複数回更新を繰り返すことによってあらゆる状態に遷移可能であるので、エルゴード性を満たす。

シングルスピントリップを用いたイジング模型の更新は次のように行う。

イジング模型に対するシングルスピントリップによる状態の更新

1. ランダムに1つのスピンを選択する。
2. 系の現在のエネルギー E_{old} と選択したスピン S_i を反転させた場合の系のエネルギー E_{new} の差 $\Delta E = E_{\text{new}} - E_{\text{old}}$ を求める。
3. 次の確率にしたがって選択したスピンを反転させる。

$$\text{メトロポリス法} : P = \text{Min} \left[e^{-\beta \Delta E}, 1 \right] \quad (\text{A.28})$$

$$\text{熱浴法} : P = \frac{e^{-\beta E_{\text{new}}}}{e^{-\beta E_{\text{new}}} + e^{-\beta E_{\text{old}}}} = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{e^{-\beta \Delta E} + 1} \quad (\text{A.29})$$

このアルゴリズムでは、系の更新確率の計算には ΔE が分かればよいだけなので、選択した S_i と相互作用が働いているスピン間でのみエネルギーの計算のみを行えばよい。そのため、1回の状態更新に必要な計算量は $\mathcal{O}(1)$ である。また、メトロポリス法はハイゼンベルグ模型などの連続スピン系に容易に拡張できる。ハイゼンベルグ模型の場合には、ステップ2での E_{new} を選択したスピンをランダムに生成した大きさ1のスピン S' に置き換えた場合のエネルギーに読み替え、ステップ3でのスピンの反転を選択したスピンの S' への更新に変更するだけでよい。

このシングルスピントリップによって、ボルツマンの重みに従ったスピン配位のマルコフ連鎖が生成できる。しかし、シングルスピントリップをフラストレートスピン系へ適用するとスピンのゆらぎによって平衡状態への到達が困難になり、適切なモンテカルロサンプリングが行えなくなる場合がある。さらに、複数の安定状態が存在する場合には、一つの安定状態へトラップされると、他の安定状態への遷移が困難になり、カノニカルアンサンブルに従ったサンプリングが行えなくなる。

A.4 拡張アンサンブルモンテカルロ法

シングルスピントリップを用いたモンテカルロシミュレーションでは、緩和が困難になる状況が生じる場合がある。しかし、モンテカルロ法では、平均を求めるための重み $w(x)$ とは異なる分布 $g(x)$ に従う乱数を用いることもできるため、緩和の困難な重みを用いずにシミュレーションを実行できる。この重みを変更したモンテカルロ法は拡張アンサンブルモンテカルロ法と呼ばれる。この節では、重み $w(x)$ は規格化されていないとする。

$$\int w(x) dx \neq 1 \quad (\text{A.30})$$

この場合には、重み付き平均 $\langle f(x) \rangle_w$ は次のようになる。

$$\langle f(x) \rangle_w = \frac{\int w(x) f(x) dx}{\int w(x) dx} \quad (\text{A.31})$$

ここで、新しい重み関数 $g(x)$ を導入する。

$$\langle f(x) \rangle_w = \frac{\int g(x) \frac{w(x)}{g(x)} f(x) dx}{\int g(x) \frac{w(x)}{g(x)} dx} \quad (\text{A.32})$$

$$= \frac{\int \frac{g(x)}{\int g(x) dx} \frac{w(x)}{g(x)} f(x) dx}{\int \frac{g(x)}{\int g(x) dx} \frac{w(x)}{g(x)} dx} \quad (\text{A.33})$$

この、新たに導入した $g(x)$ に対する重み付き平均をモンテカルロ法によって求めることで、元々の $w(x)$ に対する重み付き平均値を求められる。

$$\langle f(x) \rangle_w = \frac{\int \frac{g(x)}{\int g(x) dx} \frac{w(x)}{g(x)} f(x) dx}{\int \frac{g(x)}{\int g(x) dx} \frac{w(x)}{g(x)} dx} \quad (\text{A.34})$$

$$= \frac{\left\langle \frac{w(x)}{g(x)} f(x) \right\rangle_g}{\left\langle \frac{w(x)}{g(x)} \right\rangle_g} \quad (\text{A.35})$$

これによって、モンテカルロ計算を行う分布関数の選択に自由度が生じる。つまり、転移点近傍で臨界減速や準安定状態へのトラップが生じるボルツマンの重みを用いずに、緩和が早くなるように都合のいい分布関数を用いてシミュレーションを行うことで、緩和を改善することができる。

A.4.1 レプリカ交換法

拡張アンサンブルモンテカルロ法の考え方をういて、複数の温度のようなパラメータに対応するシミュレーションを並行して行い、準安定状態へのトラップを回避する方法がレプリカ交換法である [55]。重み w が系の温度などのパラメータ A に応じて変化し、あるパラメータ A_{low} では遷移が困難な複数の準安定状態が存在する場合を考える。このとき、準安定状態へのトラップが生じない A_{high} を含めた複数のパラメータ $A_{\text{low}} = A_1, A_2, \dots, A_N = A_{\text{high}}$ に対する N 個の状態 (レプリカ) $\mathbf{x}^{(1)}(A_1), \dots, \mathbf{x}^{(N)}(A_N)$ を用意する。これらのレプリカの重みの積 $W = w_{A_1} w_{A_2} \dots w_{A_N}$ をシミュレーションを行う重みに採用し、レプリカ $\mathbf{x}^{(1)}(A_1), \dots, \mathbf{x}^{(N)}(A_N)$ を同時に計算する。系の更新では、パラメータ A を固定して各状態 \mathbf{x} を更新するステップと、各状態 \mathbf{x} を固定してパラメータ A を交換するステップを行う。これによって、低温で特定の準安定状態にトラップされた系を、高温の無秩序系と交換してかき混ぜることができるため、特定の状態のみにトラップされ続けることがなくなる。

ここでは、状態更新を詳しく考える。最初のステップでは、個別のレプリカの状態を更新する。ある A_n に対応した状態 $\mathbf{x}^{(n)}$ を更新する場合に、最初の状態 $\mathbf{x}^{(n)}$ に対応したレプリカ全体の重みを W 、次の状態 $\mathbf{x}^{(n)'}$ に対応したレプリカ全体の重みを W' とすると、系全体の重みの比は次のようになる。

$$\frac{W'}{W} = \frac{w_{A_1}(\mathbf{x}^{(1)}) \dots w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)'}) \dots w_{A_N}(\mathbf{x}^{(N)})}{w_{A_1}(\mathbf{x}^{(1)}) \dots w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)}) \dots w_{A_N}(\mathbf{x}^{(N)})} \quad (\text{A.36})$$

$$= \frac{w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)'})}{w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)})} \quad (\text{A.37})$$

これは、他のレプリカの状態を考慮することなく、個別のレプリカに対して独立に状態更新を行えることを意味している。次のステップであるパラメータ A の更新では、パラメータ A_n, A_{n+1} に対応する状態 $\mathbf{x}^{(n)}, \mathbf{x}^{(n+1)}$ の結びつきを交換する。パラメータの交換に対する重みの比は以下ようになる。

$$\frac{W'}{W} = \frac{w_{A_1}(\mathbf{x}^{(1)}) \cdots w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n+1)}) w_{A_{n+1}}(\mathbf{x}^{(n)}) \cdots w_{A_N}(\mathbf{x}^{(N)})}{w_{A_1}(\mathbf{x}^{(1)}) \cdots w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)}) w_{A_{n+1}}(\mathbf{x}^{(n+1)}) \cdots w_{A_N}(\mathbf{x}^{(N)})} \quad (\text{A.38})$$

$$= \frac{w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n+1)}) w_{A_{n+1}}(\mathbf{x}^{(n)})}{w_{A_n}(\mathbf{x}^{(n)}) w_{A_{n+1}}(\mathbf{x}^{(n+1)})} \quad (\text{A.39})$$

これを用いると、レプリカ交換法のアルゴリズムは次のようになる。

レプリカ交換法

1. N 個のパラメータの組 A_1, \dots, A_N 、 N 個の初期状態 $\mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}$ を設定する。
2. N 個の状態に対して、パラメータ A_i に対応する状態 $\mathbf{x}^{(i)}$ を重み w_{A_i} を用いて個別に更新する。
3. $i = 1, \dots, N - 1$ に対して、パラメータ A_i, A_{i+1} に対応する状態 $\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{x}^{(i+1)}$ の結びつきを次の確率 P で交換 $\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1}, \mathbf{x}_{i+1} \rightarrow \mathbf{x}_i$ する。

$$P = \text{Min} \left[\frac{w_{A_i}(\mathbf{x}^{(i+1)}) w_{A_{i+1}}(\mathbf{x}^{(i)})}{w_{A_i}(\mathbf{x}^{(i)}) w_{A_{i+1}}(\mathbf{x}^{(i+1)})}, 1 \right] \quad (\text{A.40})$$

A.5 詳細釣り合いを満たさない方法

近年では、モンテカルロ法による緩和の加速を目的として、詳細釣り合いを破った方法が開発されている。これは、マルコフ連鎖モンテカルロ法において式 (A.19) の詳細釣り合いは十分条件であるので、より条件のゆるい式 (A.18) のグローバルな釣り合い条件を考えることで、状態空間内でのランダムウォークを効率化できるという考えに基づいている。代表的な手法としては、諏訪-藤堂法 [62] や下記のイベント連鎖モンテカルロ法 (Event-chain Monte Carlo, ECMC) 法 [50, 51, 52, 53] が存在する。スピン系における ECMC 法の原理とアルゴリズムの詳細は 3.1.3 節で説明を行っている。この節では、本研究では用いなかった、より一般のスピン系に ECMC を適用するために、高次の相互作用を導入するための拡張について説明する。

A.5.1 高次の相互作用に対するイベント連鎖モンテカルロ法の拡張

まず、相互作用 $JS_i \cdot S_j$ のみを含んだ古典ハイゼンベルグ模型に対して ECMC を適用する手続きは以下のとおりである。

1. 回転軸 v を e_x, e_y, e_z からランダムに選ぶ。
2. スピン i をランダムに選択し、lifting 変数の初期値を $x = i$ とする。
3. lifting 変数に対応するスピン i と相互作用が働くスピン j に対して、 $(0,1]$ の一様な乱数 r_{ij} を発生させ、次式を満たす仮想的な衝突までの回転角 ϕ_{ij}^{event} を全ての j に対して求める。次式を満たす ϕ_{ij}^{event} が存在しない場合には $\phi_{ij}^{\text{event}} = \infty$ とする。

$$\int_0^{\phi_{ij}^{\text{event}}} \text{Max} \left[\frac{\partial \Delta E_{ij}(\phi)}{\partial \phi}, 0 \right] d\phi = -\frac{\log(r_{ij})}{\beta}$$

$$\Delta E_{ij}(\phi) = J_{ij}(R_v(\phi)\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{S}_j$$

ここで、 $-\log(r_{ij})/\beta$ は仮想的な衝突までのエネルギー励起のしきい値、 $R_v(\phi)$ は軸 v に対するスピンの角度 ϕ の回転操作を表す。

4. 得られた $\{\phi_{ij}^{\text{event}}\}$ の中から最小の回転角 $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ と対応するスピン j^* を探し、スピン i を軸 v に対して $\phi_{ij^*}^{\text{event}}$ だけ回転させる。もしも、 $\phi_{ij^*}^{\text{event}} = \infty$ であれば、ステップ 1 に戻る。
5. lifting 変数を $x = j^*$ と更新してステップ 3 に戻る。
6. 十分に系を更新したらステップ 1 に戻る。

しかし、実際にシミュレーションを行う際には、ステップ 3 における、スピンの回転に対するエネルギー変化の積分の評価が問題になる。数値積分による評価では離散化誤差が発生する上に、各モンテカルロステップにおける計算時間が膨大になるため実用的ではない。そのため、積分の解析評価を行う必要がある。ハミルトニアンが相互作用 $J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ のみであれば、以下のように回転角を解析的に評価できる。まず、相互作用 $J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ に対応する項を、回転軸 v に対して直交成分 S_{\perp} と平行成分 S_{\parallel} に分解する。

$$J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = J(\mathbf{S}_{i\perp} \cdot \mathbf{S}_{j\perp} + S_{i\parallel}S_{j\parallel}) \quad (\text{A.41})$$

$$= J(S_{i\perp}S_{j\perp} \cos(\phi_0) + S_{i\parallel}S_{j\parallel}) \quad (\text{A.42})$$

積分評価すべき関数は

$$\frac{\partial}{\partial \phi} J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j|_{\phi=\phi_0} = -JS_{i\perp}S_{j\perp} \sin(\phi_0) \quad (\text{A.43})$$

である。 $J > 0$ に対して、仮想的な衝突までの回転角 ϕ_{ij}^{event} は次のように求められる。

1. $\phi_{ij}^{\text{event}} = 0$ とする。

2. $\Delta E_{ij} = -\log(r_{ij})/\beta > 2JS_{i\perp}S_{j\perp}$ であれば、必要な回数だけ 2π 回転を行う。

$$\phi_{ij}^{\text{event}} + 2\pi \rightarrow \phi_{ij}^{\text{event}} \quad (\text{A.44})$$

$$\Delta E_{ij} - 2JS_{i\perp}S_{j\perp} \rightarrow \Delta E_{ij} \quad (\text{A.45})$$

3. $-JS_{i\perp}S_{j\perp} \sin(\phi_0) > 0$ であれば、次のステップを行う。

(a) $\Delta E_{ij} < JS_{i\perp}S_{j\perp}[1 - \cos(\phi_0)]$ であれば、

$$JS_{i\perp}S_{j\perp} \cos(\phi_0 + \phi'_{ij}) = JS_{i\perp}S_{j\perp} \cos(\phi_0) + \Delta E_{ij} \quad (\text{A.46})$$

を満たす ϕ'_{ij} を用いて、最終的な回転角を $\phi_{ij}^{\text{event}} + \phi'_{ij} \rightarrow \phi_{ij}^{\text{event}}$ として得る。

(b) $\Delta E_{ij} > JS_{i\perp}S_{j\perp}[1 - \cos(\phi_0)]$ であれば、

$$\phi_{ij}^{\text{event}} + 2\pi - \phi_0 \rightarrow \phi_{ij}^{\text{event}} \quad (\text{A.47})$$

$$\phi_0 \rightarrow 2\pi \quad (\text{A.48})$$

$$\Delta E_{ij} - JS_{i\perp}S_{j\perp}[1 - \cos(\phi_0)] \rightarrow \Delta E_{ij} \quad (\text{A.49})$$

として、次のステップに進む。

4. ここまでで、最終的な回転角 ϕ_{ij}^{event} が定まっていなければ、

$$JS_{i\perp}S_{j\perp} \cos(\phi_0 + \phi'_{ij}) = -JS_{i\perp}S_{j\perp} + \Delta E_{ij} \quad (\text{A.50})$$

を満たす ϕ'_{ij} を用いて、最終的な回転角を $\phi_{ij}^{\text{event}} + \phi'_{ij} \rightarrow \phi_{ij}^{\text{event}}$ として得る。

しかし、立体的な秩序を誘起する働きのある biquadratic 項 $b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$ が存在する場合には、相互作用が以下ようになる。

$$b(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 = b(\mathbf{S}_{i\perp} \cdot \mathbf{S}_{j\perp} + S_{i\parallel}S_{j\parallel})^2 \quad (\text{A.51})$$

$$= b[(S_{i\perp}S_{j\perp} \cos(\phi_0))^2 + 2S_{i\perp}S_{j\perp}S_{i\parallel}S_{j\parallel} \cos(\phi_0) + (S_{i\parallel}S_{j\parallel})^2] \quad (\text{A.52})$$

このように複数の項が存在すると、 ϕ_{ij}^{event} を求めるための場合分けが煩雑になる。そこで、biquadratic 項を展開した各項に対して、再度相互作用の因子化を行うことを考える。

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad (\text{A.53})$$

$$\Delta E_1 = bS_{i\perp}^2S_{j\perp}^2[\cos(\phi_0 + \Delta\phi)^2 - \cos(\phi_0)^2] \quad (\text{A.54})$$

$$\Delta E_2 = 2bS_{i\perp}S_{j\perp}S_{i\parallel}S_{j\parallel}[\cos(\phi_0 + \Delta\phi) - \cos(\phi_0)] \quad (\text{A.55})$$

ここで、 ΔE はスピン i を $\Delta\phi$ 回転させた場合のエネルギー変化である。このように相互作用を項ごとに因子化することによって、一つのスピン対に対する衝突までの回転角 ϕ_{ij}^{event} は、 $\Delta E_1, \Delta E_2$ に対応する相互作用に対して独立に回転角 $\phi_{1,ij}^{\text{event}}, \phi_{2,ij}^{\text{event}}$ を計算し、その最

小値をそのスピン対の衝突までの回転角として選べば良いことになる。また、biquadratic 相互作用の各項に対しては容易に解析評価が可能である。これを一般化すると、相互作用が任意の回転軸に対して対称であり、相互作用を逆関数が求められる関数の和でかければ、各項ごとに相互作用を因子化することで、ECMC を適用できる。

謝辞

本研究の遂行及び本論文をまとめるにあたり、多くの方々にご協力していただきました。この場を借りて、皆様に心より感謝申し上げます。

指導教官である奥西巧一准教授には、学部4年から博士後期課程までの6年間、非常に熱心かつ丁寧なご指導をいただき、大変お世話になりました。奥西様のご指導がなければ、スピン系の奥深さを知ることは決してできませんでした。心より深く感謝いたします。

大野義章教授、吉森明教授からはコロキウムなどで数多くの的確なご質問を頂いたことによって、研究への理解を深めることが出来ました。摂待力生教授からは学位論文の審査委員として有益なご指摘をいただきました。東京大学総合文化研究科の福島孝治教授からはイベント連鎖モンテカルロ法に関して様々な議論をしていただきました。心より感謝いたします。

新潟大学物性理論研究室の皆様にも大変お世話になりました。特に、OBの山田武見氏、新井優太氏からは研究方法や計算機に関して、様々な助言をいただきました。松浦裕貴氏、吉田智大氏、中村康晴氏、井上雅郎氏からは、研究生活の様々な面でお世話になりました。また、後輩である落合真大氏、小野里佳孝氏とは、スピン系に関する様々な議論を行うことが出来ました。研究室の皆様にも心から感謝いたします。

最後に、これまで私を見守ってくださった家族に感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Seki and K. Okunishi, *Phys. Rev. B* **91**, 224403 (2015).
- [2] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [3] K. Takeda, N. Ury, K. Ubukoshi, and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 727 (1986).
- [4] H. Kadowaki, K. Ubukoshi, K. Hirakawa, J. L. Martinez, and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4027 (1987).
- [5] R. Bügel, J. Wosnitza, H. v. Löhneysen, T. Ono, and H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **64**, 094406 (2001).
- [6] G. C. DeFotis, M. L. Laccheo, and H. A. Katori, *Phys. Rev. B* **65**, 094403 (2002).
- [7] G. Quirion, X. Han, M. L. Plumer, and M. Poirier, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 077202 (2006).
- [8] O. Janson, J. Richter, and H. Rosner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 106403 (2008).
- [9] O. Janson, J. Richter, and H. Rosner, *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 012008 (2009).
- [10] B. Fak, E. Kermarrec, L. Messio, B. Bernu, C. Lhuillier, F. Bert, P. Mendels, B. Koteswararao, F. Bouquet, J. Ollivier, A. D. Hillier, A. Amato, R. H. Colman, and A. S. Wills, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 037208 (2012).
- [11] R. Suttner, C. Platt, J. Reuther, and R. Thomale, *Phys. Rev. B* **89**, 020408 (2014).
- [12] S. Bieri, L. Messio, B. Bernu, and C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* **92**, 060407 (2015).
- [13] J. N. Reimers, J. E. Greedan, and M. Björgvinsson, *Phys. Rev. B* **45**, 7295 (1992).
- [14] P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **158**, 383 (1967).
- [15] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [16] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3220 (1985).
- [17] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 1299 (1992).
- [18] D. Loison and H. T. Diep, *Phys. Rev. B* **50**, 16453 (1994).

- [19] A. Peles and B. W. Southern, *Phys. Rev. B* **67**, 184407 (2003).
- [20] V. T. Ngo and H. T. Diep, *Phys. Rev. E* **78**, 031119 (2008).
- [21] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 474 (1987).
- [22] M. Itakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 74 (2003).
- [23] D. Loison and K. Schotte, *Eur. Phys. J. B* **14**, 125 (2000).
- [24] A. Mailhot and M. L. Plumer, *Phys. Rev. B* **48**, 9881 (1993).
- [25] L. Messio, C. Lhuillier, and G. Misguich, *Phys. Rev. B* **83**, 184401 (2011).
- [26] J.-C. Domenge, P. Sindzingre, C. Lhuillier, and L. Pierre, *Phys. Rev. B* **72**, 024433 (2005).
- [27] J.-C. Domenge, C. Lhuillier, L. Messio, L. Pierre, and P. Viot, *Phys. Rev. B* **77**, 172413 (2008).
- [28] H. Manaka, Y. Hirai, Y. Hachigo, M. Mitsunaga, M. Ito, and N. Terada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 093701 (2009).
- [29] H. Manaka, T. Etoh, Y. Honda, N. Iwashita, K. Ogata, N. Terada, T. Hisamatsu, M. Ito, Y. Narumi, A. Kondo, K. Kindo, and Y. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084714 (2011).
- [30] H. Manaka and Y. Miura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032049 (2012).
- [31] H. Manaka and Y. Miura, *Journal of the Korean Physical Society* **62**, 2032 (2013).
- [32] H. Ishikawa, T. Okubo, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 043703 (2014).
- [33] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2157 (1986).
- [34] H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **38**, 4916 (1988).
- [35] H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **42**, 2610 (1990).
- [36] H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2305 (1990).
- [37] H. Kawamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4707 (1998).
- [38] H. Kawamura, *Canadian Journal of Physics* **79**, 1447 (2001).
- [39] J. Hubbard, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 77 (1959).
- [40] A. Pelissetto and E. Vicari, *Phys. Rep.* **368**, 549 (2002).
- [41] P. Calabrese and P. Parruccini, *Nucl. Phys. B* **679**, 568 (2004).

- [42] A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, Nucl. Phys. B **607**, 605 (2001).
- [43] Y. Nakayama and T. Ohtsuki, Phys. Rev. D **91**, 021901 (2015).
- [44] Y. Nakayama and T. Ohtsuki, Phys. Rev. D **89**, 126009 (2014).
- [45] P. Azaria, B. Delamotte, and T. Jolicoeur, Phys. Rev. Lett. **64**, 3175 (1990).
- [46] B. Delamotte, D. Mouhanna, and M. Tissier, Phys. Rev. B **69**, 134413 (2004).
- [47] M. Ochiai, K. Seki, and K. Okunishi, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114701 (2017).
- [48] R. H. Swendsen and J.-S. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987).
- [49] U. Wolff, Phys. Rev. Lett. **62**, 361 (1989).
- [50] E. P. Bernard, W. Krauth, and D. B. Wilson, Phys. Rev. E **80**, 056704 (2009).
- [51] M. Michel, S. C. Kapfer, and W. Krauth, J. Chem. Phys. **140**, 054116 (2014).
- [52] M. Michel, J. Mayer, and W. Krauth, Europhys. Lett. **112**, 20003 (2015).
- [53] Y. Nishikawa, M. Michel, W. Krauth, and K. Hukushima, Phys. Rev. E **92**, 063306 (2015).
- [54] P. Diaconis, S. Holmes, and R. M. Neal, Annals of Applied Probability , 726 (2000).
- [55] K. Hukushima and K. Nemoto, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1604 (1996).
- [56] K. Harada, Phys. Rev. E **84**, 056704 (2011).
- [57] B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [58] A. Rahman, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).
- [59] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [60] W. K. Hastings, Biometrika **57**, 97 (1970).
- [61] S. Geman and D. Geman, IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell. **PAMI-6**, 721 (1984).
- [62] H. Suwa and S. Todo, Phys. Rev. Lett. **105**, 120603 (2010).