

電子のスピンと相転移 - 小人の磁石が突然手を繋ぎ合い強力磁石となる話 -

東京都立大学理学研究科物理学専攻 酒井治

1 はじめに

電子や原子等のミクロな世界での運動は量子力学に従っています。量子力学では、粒子は1個ずつ数えられるという意味での粒子性と、その運動が干渉性を持つ波として定められる性質を合わせ持っています。

物質、特に固体の性質は電子や原子が多数個集まり、それらが量子力学に従った運動をしているということから生じています。しかし、電子や原子核は電荷を持っていますから、互いのクーロン斥力や引力が複雑に働き合い、その運動の特質を捉えることは一筋縄ではゆきません。粒子同士のクーロン力等を相互作用と呼びます。一口で言ってしまえば、必要なことは相互作用している多数粒子系の量子力学的運動を調べるということです。このような問題は量子力学多体問題等と呼ばれます。粒子が多数、例えばアボガドロ (Avogadro) 数 $\sim 10^{24}$ 個もの粒子が関与していると、相転移現象など、小数の粒子系の振舞からは想像もつかない性質があらわれたりします。

この講義では、固体内の波動としての特徴から生まれるエネルギーのバンドとギャップ構造、粒子間の相互作用から生じる現象の代表例として磁性をとりあげ、簡単な計算を交えながら、物性理論という分野の一端の紹介をします。

2 固体内の音波、フォノン

2.1 微分方程式の数値解法

電子が波であると言っても、実際には、振幅が複素数になることも許すシュレディンガー (Schrödinger) 方程式という波動方程式に従いますので少し複雑です。ここでは固体内の波動の例として、より分かりやすい波である固体を伝わる音波をとり様子を調べます。波動であるという意味では、電子に対しても当てはまる特徴的な性質を示します。

ニュートンの運動方程式は下のように与えられます。

$$\text{質量} \times \text{加速度} = \text{力}. \quad (1)$$

質量 m の1個の粒子が単振動する場合を考えて、この方程式を実際に書いてみます。まず、加速度を α とおきます。バネ定数を κ として、バネの平衡位置からの変位を x とします。力 f は $f = -\kappa x$ となり、方程式は次のようになります。

$$m\alpha = f, \quad (f(x) = -\kappa x) \quad (2)$$

さて、ある時刻 t の速度 v が分かっていれば、微小時間 Δt 後の位置は $x(t+\Delta t) \sim x(t) + v\Delta t$ と近似できるでしょう。加速度は単位時間当たりの速度の変化ですから、 Δt だけ後の速

度は $v(t + \Delta) \sim v(t) + \alpha\Delta t$ です。 Δt が十分小さいとして次の近似方程式が得られます。

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t, \quad v(t + \Delta t) = v(t) + \alpha(t)\Delta t, \quad (3)$$

$$\text{ここで、}\alpha(t) = \frac{f(x(t))}{m} \quad (\text{ただし、} f(x(t)) = -\kappa x(t)). \quad (4)$$

これらの式は厳密には Δt が無限小のときにだけ許される式です。しかし、 Δt を充分小さくとり、 $t \rightarrow t + \Delta t \rightarrow t + 2\Delta t, \dots$ と次の時刻の値を次々と数値的に求めてゆくなら、かなり良い近似計算が可能と考えられます。¹

2.2 波動にたいする方程式

N 個の粒子が平衡の長さ a 、バネ定数 κ のバネで繋がれている場合を考えます。粒子に $0, 1, 2, \dots, N-1$ と番号をつけ、 ℓ 番目の粒子の平衡点からの変位を x_ℓ とします。 ℓ 番目と $\ell+1$ 番目の粒子の間のバネは $x_{\ell+1} - x_\ell$ だけ伸びたことになりますから、 ℓ 番目の粒子を $\kappa(x_{\ell+1} - x_\ell)$ の力で引っ張ります。つまり、 x の正の方向に力 $\kappa(x_{\ell+1} - x_\ell)$ が働きます。 ℓ と $\ell-1$ の粒子間のバネについても同じように考えると、今度は $\kappa(x_{\ell-1} - x_\ell)$ の力が働きます。 $\ell=0$ と $\ell=N-1$ の場合は特別ですが、力については、

$$f_0 = \kappa(x_1 - x_0), \quad f_\ell = \kappa(x_{\ell+1} - x_\ell) + \kappa(x_{\ell-1} - x_\ell), \quad \dots \quad (5)$$

となります。 $x_\ell(t + \Delta t)$ 、 $v_\ell(t + \Delta t)$ 、については、(3)、(4) と同じようにすれば、 N 個のバネで繋がった粒子の運動を見ることが出来ます。²

図 2.1 に端 ($\ell=0$) の粒子を $\sin \omega t$ と振動させ続け、充分時間がたったときの全体の振動の様子を示します。式の説明では、バネの繋がった方向での振動を考えましたが、図では見やすくするように、変位をバネの繋がった方向と直角方向に描きました。図の中では 100 個の x_ℓ に対する 100 個の点が表示されています。(実際は約 400 個の粒子について計算して、端の 100 点のみを示しました。) 粒子の振動の振幅が波動としての振舞をしていることが見られます。

図の表示が面倒なので、今後は点を直線で繋いで表します。図 2.2 は、端の点を 2 周期だけ振動させました。波動が横軸座標の大きくなる方向に進んでゆく様子が見られます。

2.3 振動数、 ω_k の周期性

波動には波長と振動数があります。波長 (λ) の逆数を波数と呼び、 $k = \frac{1}{\lambda}$ と定義します。波数として $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ とすることもある。) 図 2.3 では波数に対応して $k = \frac{a}{\lambda}$ (a はバネの

¹ これらの方程式を、 $\Delta t \rightarrow 0$ として数学的に表したものは微分方程式と呼ばれます。上の問題では微分方程式を数学的に解くことも可能で、 $x(t) = A \sin(\omega t + \theta)$ 、 $(\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}})$ が得られます。また、数値的に解く方法にしても、もっと複雑で精度の高い方法があります。(例えば、力の項のなかで、 $x(t)$ でなく $x(t + \Delta t)$ の方向に少し変化していることを考慮した方が良い。) 上の方法はオイラー (Euler) 法と呼ばれ、もっとも単純な方法です。

例えば、E.W. シュミット他 (師訳)：パソコンで学ぶ理論物理 (マグロウヒル)p.39 参照

² 波動の方程式は時間と空間に対する微分が同時に入った方程式です。このような方程式を偏微分方程式といいます。ここでは、偏微分方程式の数値解を求める問題になりました。(ℓ は”空間”座標です!) 今の解法は、偏微分方程式の風上スキームという方法に対応します。

例えば、戸川隼人：数値解析とシミュレーション (共立全書)p.82 参照

平衡での長さ) を横軸、縦軸に振動数をとりました。

波数として、0 から 1、つまり波長でいうと無限大から a の範囲を示しました。数学的に解くと、図の結果は $\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin 2\pi k a$ です。縦軸の値はこの最大値が丁度縦軸の 1 になるように示しました。

$k = 0$ での振動数と $k = 1$ での振動数が一致していることに注意して下さい。波数が 0 とは波長が無限大です。このときは全ての粒子が同じ方向に同じ大きさだけ変位しています。波数 1 は波長が a です。この場合も全ての粒子の変位が等しくなります。つまり、実際の粒子の変位の上からはこの両者の区別はありません。粒子が a の間隔で並んでいる今の模型では、波長が a より短い波は、波長が a より長い波で必ず代用出来ます。つまり、波数が 1 より大きい波は波数が 1 より小さい波と、実質同等になります。もっときちんと言うなら、波数に任意の整数を足しても引いても区別は出来ません。

このことを考えると、波数が 0.5 より大きい点、例えば 0.6 は、 $0.6 - 1 = -0.4$ と同等です。波数 0.6 の波は、波動としてはむしろ負の方向に進む性質があります。波数 -0.4 とした方が進行方向と波数の正負を直感的に合って分かりやすいので、今後は波数を $-0.5 \sim 0.5$ の範囲で考えます。また、負の波数と正の波数で同じ振動数を持ちますので、波数と振動数の関係は $0 \sim 0.5$ の範囲だけを示します。

図 2.3 を見ると、波数が小さいところでは、振動数が k に比例しています： $k = sk$ 。この比例定数は音速です。振動数-波数の比例関係は光等とも共通の式です。 k が大きくなると、比例関係からはづれが目立って来ます。これは、波の分散といい実は固体の中では大切な性質ですが、詳しくは後で触れます。

2.4 独立な波動の数

大切な点をもうひとつ。意味のある波の数です。いま、 N 個の粒子があると全体の長さは Na です。丁度この整数分の 1 になり得る波長は $Na/1, Na/2, \dots, Na/N$ となり、存在出来る波動の数は N 個、丁度含まれる粒子の数になります。

3 固体中の波動、振動数のギャップ構造

3.1 波動に対する周期構造の影響

固体は原子が規則的に並んだ構造をしていると考えられます。固体内の音波を考える模型としては、前節で調べた粒子がバネで結ばれた模型はむしろ適当なものと言えます。しかし、最初からそのような立場を取ってしまうと、一般的性質が見にくいので少し複雑なことを考えます。原子が規則的に並んでいることが固体の特徴の 1 つがだとすれば、波動にたいして、規則的な構造はどのような効果を持つのか調べてみましょう。バネと粒子の模型で、仮に 4 個毎に質量が他の 2 倍の粒子が存在すると仮定します。($\ell = 0, 4, 8, \dots$ の粒子の質量が $m' = 2m$ であると仮定する。) つまり、 $4a$ 毎の周期的な構造があるとし

ます。
振動数を図 2.3 で波長が $4a \times 2$ 、波数にして $1/8$ のところの値の近くに選びます。図 2.2 と同様に 2 回だけ、 $\ell = 0$ を振動させて後停止しました。その後の、幾つかの時間で

の様子をプロットしたのが図 3.1 です。図 2.2 と比較して、波が内部に入って行かずにぐずぐずしています。線が込み合って分かりにくいので、 $t = 15.25*$ 、での様子を図 3.2 に示します。(図 2.2 では、丁度 100 のところを通抜けた時刻に対応します。) 表面付近にも振動を残しながら徐々にしか内部にしみ込んで行かないことが分かります。与えられた波の振動エネルギーは有限ですから、表面から尾を引きながらでは充分内部には波が侵入し得ないことが予想されます。

この振動数の波は物体の深部には入り得ないという様子は、表面振動を続けたとき内部での振幅がどのようにになっているかを示した図 3.3 がむしろ分かり易いでしょう。実線は今の振動数に対応します。表面から振幅が徐々に減少しています。ここでは 100 番目の粒子の振動までしか示しませんが、500 個位の粒子まで示すと、振幅が減少してしまう粒子が分かります。一方、破線と一点鎖線は振動数が 0.28 と 0.48 との場合です。0.38 より少し小さい場合と大きい振動数の場合には減衰しないで内部に入り込んで行くことが可能です。前節の質量が全て同じである模型で、図 3.4 と同じ振動数にたいして同じ計算をすると、どの振動数でも波が内部に侵入出来ることが見られます。

周期的な構造があると、ある波長と振動数の波動は内部に侵入出来ません。言葉を変えれば、ある波長と振動数の波は内部には存在出来ないということが分かりました。³

3.2 ギャップとバンド

数値計算を厭わなければ、内部で許される振動数と波数の関係を求めることは可能です。その結果が図 3.5a です。波数が 0.25 付近で、振動数が 0.35 の近くの値は取り得ないという結果が導かれます。同じ計算式で $m' = m$ と質量を変えずに計算したものが図 3.5b です。波数が 0 から 0.5 まで繋がった線が丁度図 2.3 の実線に対応します。図 3.5b はこの実線の横軸を ± 0.25 ずらしたり、折り返したりして線を引いたものに対応します。それらの線が交叉したところで分裂の生じたものが図 3.5a に対応します。新しく 4 本に分裂したものはそれぞれ滑らかに繋がっています。繋がった各々をバンドとかモードと呼びます。これらのバンドの間には存在出来ない振動数の領域があり、この範囲をギャップ (gap) と呼びます。

波数 0.25 の変化は何を意味するのでしょうか? $k = a/\lambda$ と置いたことを考えると、これは波長 $4a$ 、つまり付け加えた変化の空間的周期です。

音波の振動数が sk で与えられことから分かるように、波動の運動をより直接的に表すのは波長ではなく波数です。例えば、波長 λ_1 の波の上に波長 λ_2 の波を立てれば長さ L の距離に含まれる波面の数は、 $L/\lambda_1 + L/\lambda_2, \dots$ 。これは波数の和 $k_1 + k_2$ に比例します。長さ b の構造があると、波数 $\pm a/b$ の変化に対応する波の反射が強くおこります。 $b = 4a$ である今の場合では波数 ± 0.25 の反射がおこります。今、0.125 の波数で進む波があると、波数 -0.25 での反射により、 $0.125 - 0.25 = -0.125$ つまり、同じ波長で逆に進む波が起きて来て、ひとりでに定常波に変化してしまいます。波数 0.125, 波長で $8a$ の波が内部に進めない原因です。その他にも ± 0.25 の反射の組み合わせをにより定常波になってしまう条

³ 計算からも分かるように、逆な意味では、表面付近でだけ存在できる状態というものが生じます。表面状態の関与する様々な現象として、これはこれで興味の対象になります。単純な模型でも正しい計算で出て来ることは、自然にも顔を見せていることが多いものです。

件を満たす波数の近くに gap があらわれます。図 3.5a はこのような結果です。

図を見て分かりますように、波数として独立なのは今の場合、幅 0.25 の区間です。この区間に含まれる波数の数は $N/4$ となり、周期との関係では辻褄が合います。その代わり、同じ波数で異った振動数をもつ波動が 4 個あらわれ、 $4 \times N/4 = N$ で全体の数でも辻褄が合っています。

ここで見られた gap のあらわれる性質は波動である限り一般的であることが予想できます。次章では、電子の状態についても同様に gap があらわれることを見ます。

3.3 フォノンとしての格子振動

この節では固体の音波を念頭において来ました。図 3.6 は 1 個おきに質量の違う場合、つまり周期 $2a$ として gap 構造示したものです。この場合の振動数を求めることは、次の 2×2 行列を対角化して固有値を求める問題になります。

$$\begin{pmatrix} \frac{2\kappa}{m'} & -\frac{2\kappa}{\sqrt{m'm}} \cos 2\pi ka \\ -\frac{2\kappa}{\sqrt{m'm}} \cos 2\pi ka & \frac{2\kappa}{m} \end{pmatrix} \quad (6)$$

今度は 0.25 のところに gap があります。図 3.7 は KBr で音波の分散を測定したものです。記号の細かい説明は省きますが、大体の様子が良く似ていることが見て取れます。TA とか LA とあるのは、固体の振動は 3 次元の自由度がありますので、波の進行方向 $\vec{k}$ に対して振動が平行な場合 (縦波、longitudnal, L-モード) 垂直な場合 (横波、transverse, T-モード) が可能だからです。⁴

これまでの説明は、ニュートン (Newton) 力学、つまり古典力学で波動としての性質を議論して来ました。量子力学では古典的に波動であったものも、粒子としての性質を持って来ます。固体内の音波の場合は比較的簡単で、振動数 $\omega_{\vec{k}}$ を持った波動は、エネルギー $\hbar\omega_{\vec{k}}$ のエネルギー粒子としての性質を持ちます。(プランク定数を $\hbar$ として、 $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ と定義される) 古典力学の計算では振幅は連続的に変わり得ますが、量子力学になると、エネルギーが上の単位の整数倍毎にしか変化出来なくなります。光波の量子性と似たことです。エネルギーの量子化の効果を取り入れた音波を、フォノン (phonon、音子!?) 等と呼びます。 $\omega_{\vec{k}}$ の計算と、それがエネルギーとして量子化されることを取り入れることにより、固体の熱的な性質などが見事に説明できることになります。このようなお話は別の機会に譲ります。⁵

⁴ 図 3.7 は実験での観測だと説明しましたが、図 3.7 の結果が直接目で見える訳ではありません。どのような観測事実を元に、グラフ内の観測点を求めるのでしょうか？このような観測にも様々な原理や装置と工夫がされています。説明しだすときがありません。勉強することは沢山ありますね。

⁵ エネルギーの量子性を取り入れると、励起されているフォノンの数はプランク分布という分布に従います。光子の分布もプランク分布に従います。光の分布の研究から、プランク分布が発見され、その後の量子力学への道を拓きました。

4 電子のバンド構造

4.1 バンド構造とフェルミ・デラック統計

量子力学では電子は波動としての性質も持ちます。実際は、原子核のポテンシャルの影響を取り入れたり、複素数の振幅をもつ波動方程式 (Schrödinger 方程式) に従うこととなります。細かい点では複雑です。しかし、特定の波数のところで特定振動数の波が存在出来ず、gap が生じ、バンド構造をもつという点は、波動としていつでも共通の性格です。

図 4.1 に、Si について求められた、電子の持つ波数と、エネルギーの関係を示します。(ここでは振動数の代わりに縦軸として電子のエネルギーが取られています。) いろいろな記号がついていますが、これについては専門の細かいことが必要です。ここでは説明を省きます。実際の結晶は 3 次元構造を持ちますから、波の進行方向により様々な反射が起きます。そのため、gap 構造は簡単ではありません。しかし、原子の並び方反映した、波の干渉効果により gap が生じる点での本質は変わりません。

前節で述べましたように、もし同等な構造が N 個毎に繰り返えすなら、ひとつに繋がったバンドは N 個の状態が含まれます。電子はフェルミ・デラック (Fermi-Dirac、或いはフェルミ) 統計に従う粒子で、パウリ (Pauli) の排他原理により、同じ状態を 2 個の電子が占めることは出来ません。ところで、電子はスピンという自転に対応する自由度を持っています。⁶

これは小さな磁石としての性質があり、例えば磁場の方向を z -軸に考えると、 z の正の方向に (S-N) となっているか (N-S) となっているかのふたつの状態があります。⁷

エネルギーが出来るだけ低くなるためには、電子は出来るだけエネルギーの低い状態を占めなければなりません。しかし、2 個の電子が同じ状態をとることは出来ません。電子のスピンまで考えると、一枚のバンドには波動として許される N 個の状態をスピンの上、下の 2 個の電子が占めることが可能です。従って、 N 個の原子が、仮に偶数個の電子を出すとすれば、ある gap を挟んで、下のバンドは完全に電子により占められて、上のバンドは完全に空となることが起こり得ます。

4.2 絶縁体・半導体と金属

Si のバンド構造では前節の最後に述べたことが起こっています。Si は外殻に 4 個の電子を持っています。Si の結晶の構造はダイヤモンド構造と呼ばれる構造を持ち、単位周期の中に 2 個の Si 原子を含みます。従って実効的には 8 個の電子が供給されていることになり、4 枚のバンド、つまり、 $2 \times 4N$ 個の状態が占められます。図で E_g と書かれている gap を挟んで、占められたバンドと空のバンドに別けられます。占められたバンドは、化学で言えば結合を作っている価電子に対応するので、価電子バンド (valence band) と呼ばれます。これに対し、空のバンドは伝導バンド (conduction band) と呼ばれます。(後で

⁶ スピンは、電子が相対論的自転をしていることに起源があります。この点、中国語での自旋 (Zixuen) という呼び方はぴったりです。(呼び方を教えて下さった Wang 教授に感謝します。)

⁷ これらを、今後、各々上向きスピン状態と下向きスピン状態と呼ぶことにします。古典力学的には磁石が斜め方向に少し傾いた状態も考えられますが、回転の向きも量子化され、飛び飛びの状態しか許されません。最小の角運動量 $\frac{1}{2}$ の時には、何れかの量子軸を選んで、上か下の 2 状態のみが存在できます。

説明しますように、必ずしも伝導バンドの電子だけが伝導に寄与出来るわけでもなく、紛らわしい名前です。)

gap を挟んで価電子と伝導バンドにはっきり分かれてしまう場合は、半導体とか絶縁体と呼ばれます。このような場合には電場をかけても、純粋な状態では電流は流れません。価電子バンドには電子が沢山いるのですが、きちきちで全体の動きが起きられません。(正しくいうと、電場の方向と逆方向に走る電子の数が厳密に同数で、電流が生じません。)

もし、原子が各々奇数個の電子しか持っていない場合には、バンドの中間まで電子が占めている状態が可能になります。この場合には、ある意味で自由に走り回っている電子が存在しているのと同じで、伝導性の良い金属となります。^{8 9}

4.3 半導体の伝導、電子と陽電子

半導体では電流は流れないのでしょうか？ 実際は立派に電流を流して、IC など、現代の電子技術の基礎になっています。電流を流す状態になるにはふたつの場合が考えられます。ひとつは、例えば Si の極一部をそれより電子数に 1 個多い元素、例えばリン (P) で置き換えた結晶を作ります。全部が Si であれば、価電子バンドを丁度埋め切ったところで電子数が合いましたが、P の個数だけ電子が余り、伝導バンドに入ることになります。これらの電子は、自由に走り回ることが出来て、電流を運びます。負の電荷を持った電子が居ると言うことで、このような場合は N 型半導体、電子を与えるために混ぜた元素をドナー (doner) と呼びます。

電子数の 1 少ない元素、例えばアルミニウム (Al) で一部の Si を置き換えたらどうなるでしょう？ 今度は価電子バンドを埋め切るには電子が足りず、価電子に穴の空いた状態になります。この状態は、デラックの相対論的波動方程式式起きたことに似ています。負のエネルギーを待った粒子が現われてきて、真空はこれらの負エネルギー電子が全部埋められ状態と考えます。そこに穴を 1 つ空けることは陽電子を 1 個つくることと考えられました。価電子バンドに空いた穴は、正孔と呼ばれ、陽電子と同様に、あたかも正の電荷を持った粒子のように振舞います。このような半導体を P 型と呼びます。また、正孔を生じ

⁸ このようにして、金属と絶縁体のあることを解き明かしたのが Wilson という人なので、Wilson 導体とか Wilson 絶縁体と呼ぶことがあります。1 次元の鎖の模型ではバンドとバンドは必ず gap で別けられましたが、3 次元では波数ベクトルの方向により、gap の出来るエネルギーが違いますから、偶数電子系が必ず絶縁体になるとは限りません。実際電子を 2 個もつ Ca の元素でも金属です。しかし、逆、つまり単位の構造当たりの電子数が奇数の場合には、Wilson 流に考えれば絶縁体にはなり得ません。この場合にも、第 1 章で見たように単位の構造の長さが大きくなっていて、その構造当たりの電子数が偶数になり絶縁体となることは可能です。第 1 章では、質量を 4 個毎に変えましたが、バネの平衡位置を 4 個毎に少し変えても、gap の生じることに変わりはありません。

いろいろ条件を変えるといろいろな可能性がある訳ですが、どのようにしても、Wilson 流の考えでは金属にしかなり得ない物質が絶縁体になる場合があります。これがモット (Mott) 絶縁体と呼ばれる一群の物質です。最近のトピックスとなる奇妙な性質は、この系列の物質で起きることが多いのです。これに関連しては、第 4 章で少しふれます。Wilson 流の考えには何処に見落としがあるのでしょうか？ 皆さん、Mott 先生になった気分を考えてみて下さい。

⁹ バンドの図を良く見ると、gap を挟んで下の状態が少しエネルギーが下がり、上はエネルギーが高い方に変化しています。仮に価電子バンドにだけ電子がつまり、伝導バンドには電子がいなければ、電子系は全体でエネルギーが下がっているはずですが。これは固体となったときのエネルギーを下げて、結合を生じることになります。価電子バンドが価電子バンドと呼ばれる所以です。

元は金属的なのに、gap 形成でのエネルギーの得をして安定化するために、丁度電子の詰まり切ったエネルギー位置に gap が生じるよう、原子の平衡位置を自発的にずらしているような物質もあります。

る元素を電子を受け入れるという意味でアクセプター (accepter) と呼びます。

電荷が正のか負のかは、電場と磁場を同時にかけると区別できます。電流の方向が粒子の運動の方向と同じか、逆かで磁場により粒子の進行の曲がる方向が逆になります。電場と磁場を互いに直交するようにかけ、電流を流します。粒子の曲がる方向が逆なので、第3の軸の方向で現われて来る電圧が逆になります。このような実験を Hall 効果と言います。¹⁰ 詳しい説明はしませんが、図 4.2 に Hall 電圧が逆になる実験結果を示します。

4.4 温度による励起

もう1つの場合は、温度が高くなった場合です。理想気体の速度分布は $e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{mv^2}{2}}$ と与えられます。 $E_v = \frac{mv^2}{2}$ が粒子のエネルギーであることを考える、粒子がエネルギー E_k 状態にいる確率は $e^{-\frac{1}{k_B T} E_k}$ であると解釈出来ます。実際そのような解釈で良いことはあとで説明します。この式は温度が高くなれば、エネルギーの高い状態でも生じる確率が大きくなるということを示しています。gap を飛び越して価電子バンドの電子が伝導バンドに飛び上がっているのはエネルギーの高い状態です。しかし、謂わば電子-陽電子 (正孔) の対生成されたこの状態も、温度が高くなれば起きている確率が大きくなります。この場合には、伝導バンド、価電子バンドに電流を運べる粒子が励起されていますから、電流が流れます。

電子と正孔を同時に励起することを考慮すると、これらが励起されている確率は $e^{-\frac{1}{k_B T} \Delta}$ に比例することが示されます。ここで、 Δ は gap のエネルギー差です。¹¹

4.5 電気抵抗の温度依存性

電気の伝導度の温度依存性について考えます。半導体の場合には、温度が高くなると電流を運ぶ粒子がどんどん励起されて来ますので、温度の上昇につれ伝導度が急に上がることが期待されます。それでは、流れ得る電子が沢山存在する金属ではどのようなことになるでしょうか。波動のところで調べましたように、gap にかからない限り、波動は自由に進行することが可能でした。この進行を妨げるものが考えられます。1つは、完全な結晶はなくて、多かれ少なかれ結晶の規則性を乱すものがあり、波動を散乱することです。粒子で考えれば、衝突の結果様々な方向にはじき飛ばされることに対応します。もうひとつは、格子の振動です。温度が上がると振動が激しくなります (フォノンが沢山励起される) 振動により原子の位置は平衡点からずれますので、電子の方から見れば規則性が落ちて、散乱の元になります。金属では、この振動の激しくなる効果が主要で、温度上昇とと

¹⁰ 強い磁場のもとでの Hall 効果の研究 (量子 Hall 効果) の研究に関して、1985 年と 1998 年にノーベル賞が授与されている

¹¹ N 型、P 型がバンド内に電子や正孔を作ると説明しましたが、実際のところこれらは原子核の陽電荷は周囲に比べ 1 だけ大きい、小さいかという性質を持っています。電子や正孔はこれらにつかまって、水素原子 (アクセプターの場合、反粒子水素!!) に似た状態を作ります。水素原子では約 13.6eV のエネルギーで電子はつかまえています。固体中では、このエネルギーは様々な効果で 10^{-3} から 10^{-4} 程度小さくなり、温度で 1000 から 100 度程度になります。温度が変わるとこのエネルギーを振りきりバンドに供給される粒子の数が変化します。室温でうまく動作するように設計された IC も、極端な低温や、高温になるとトラブルをおこすのは、温度とこれらのエネルギーの大きさとの兼ね合いからです。

もに伝導度はゆるやかに減少します。つまり電気抵抗は大きくなる。半導体でも散乱の温度効果はありますが、電流を運ぶ担体の増加の寄与がずっと強いので、電気抵抗は減少するはずです。

5 相互作用効果

5.1 線型波動と非線型波動

いままでは、単純な波動方程式で得られる結果をもとにして固体の性質を説明して来ました。方程式でふたつの解、 $x_\ell^{(1)}(t)$ と $x_\ell^{(2)}(t)$ が求まっているときに、これらを任意に加えた関数

$$x_\ell^{(1+2)} = C_1 x_\ell^{(1)}(t) + C_2 x_\ell^{(2)}(t) \quad (7)$$

も解になり得る方程式を元にして来しました。このような方程式を、線型方程式、あるいは解の重ね合わせが可能である系と呼びます。¹² この方程式では、ふたつの解を足し合わせるたものがまた解になるという意味で互いの間に相互作用のない模型と考えることが出来ます。

粒子を繋ぐバネから力が、互い間の伸び $\Delta x_\ell \equiv x_{\ell+1} - x_\ell$ の3次に依存する部分を持つ場合を考えてみましょう。

$$f = -\kappa(\Delta x_\ell + C^2 \Delta x_\ell^3) \quad (8)$$

この方程式では(7)の形は解となり得ません。このような方程式は非線型波動方程式と呼ばれます。ある意味で、粒子(波動)間の相互作用の効果の様子を調べることが出来ると思われます。¹³

数学的に解を導くのはたいへん難しくなりますが、数値的に調べるには(5)式のところを少し変えれば良いので、すぐに様子が分かります。図3.3でしたと同様に端の粒子を振動させ続けた場合の様子を図5.2に示します。破線は振動を開始した後に、波動が内部に入っていく様子を示しました。余り滑らかな波動ではないことや、波がつっ立っている点が少し変わりますが、内部に進行して行く点は変わりません。実線は充分時間の過ぎたあとの様子です。(波動が400個離れた逆側から反射して帰ってくることも出来る程の時間が立っています。)ここでの特徴は加えている波の波長(破線からその長さが大体分かる)の他に、より長い波長で大きな振幅の大波が立ち、それに外から加えた程度の波長の波が乗っているように見えることです。波動の振幅を仮に粒子がそこに存在する確率に対応すると考えると、¹⁴ 大波に対応した粒子の存在確率の大きな場所と大波の谷間の存在確率の小さな場所が生じることになります。もちろん、これらの波動は時々刻々変化しますので、空間の決まった場所にいつも大波がいるわけではありません。しかし、大波が

¹² 力が(5)に従うとき、上の性質を持つことを調べて見て下さい。

¹³ 非線型波動方程式は他にもいろいろなタイプのものがあります。(8)は簡単な部類です。非線型波動方程式はソリトンなどの様々な興味のある振舞いを示します。また、量子力学的な非線型波動方程式の性質を明かには大きな問題は大きな研究分野の1つです。

¹⁴ 細かくいうと、量子力学では振幅の絶対値の2乗が粒子の存在確率と考えます。

別の場所に移れば谷間も移るというように、各瞬間を止めて見れば粒子の存在確率の非常に大きな場所と小さな場所が現われています。

これは、粒子間の斥力的な相互作用のため、粒子がお互いに避けあって、相互の場所を決め合いながら、全体的な運動をしていると見ることも可能です。

今の方程式の解を $x_\ell = \phi(t, \xi)e^{i(ka\ell - \omega_k t)}$ と仮定したとき、振幅 ϕ に対する方程式が近似的に次のように与えられることが知られています。

$$i\frac{\partial \phi}{\partial t} - p\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + q|\phi|^2\phi = 0, \quad \text{ただし、} p = \frac{ska^2}{8}, \quad q = \frac{3}{2}sc^2a^2k^3, \quad (9)$$

ここで、 $\xi = a\ell - v_g t$, $v_g = s(1 - \frac{1}{8}(ka)^2)$.¹⁵

この方程式は非線型 Schrödinger 方程式と呼ばれ、形式的には相互作用している電子の従う波動方程式に良く似ています。最後の、 $q|\phi|^2\phi$ の項が、電子の存在確率 $|\phi|^2$ により新にポテンシャルが生じる効果に対応します。

5.2 粒子間相関効果、

前節で非線型波動が相互作用のある粒子の Schrödinger 方程式に似た形になることを見ました。形式的には相互作用している電子の従う波動方程式に形は似ていますが、 ϕ が電子にたいする波動場であれば、Fermi-Dirac 統計に従う粒子であることを反映した量子力学的条件を更につけなければなりません。細部に立ち入れば、解の様子は違いも目立ちます。類似性とは言っても、例え話に近い説明であることに注意してください。

しかしここでは、強引に電子系の話しに敷衍してしまうことにします。相互作用があると、その相互作用でのエネルギーが得になれるように、粒子は相互の空間的な位置を調整しあいながら全体の運動をしていることが予想されます。勿論、波動としての運動でのエネルギーでも同時に得をしなければなりませんから¹⁶、複雑な運動をすることになり、答は単純ではありません。しかし、電子同士の相互作用が斥力であれば、お互いに避け合い、実効的に引力になる場合にはお互いに引き合いながら運動していることになります。このような効果を粒子の相関効果と呼びます。¹⁷

5.3 磁気的自由度の発生

電子間の相互作用効果は様々に現われてきますが、ここでは量子力学的運動の効果が余り前面にでない場合の説明をします。電子間の斥力が強いと、各電子は自分の領分を決

¹⁵ 和達三樹：非線型波動 (岩波講座、現代の物理学)p.28

¹⁶ 波動としてのエネルギーの得については、いままで詳しく述べませんでした。1つの例は、1個の粒子の単振動の場合の振動数は $\omega = \sqrt{\frac{E}{m}}$ であるのに、波動になると振動数が波数 k の関数となり、 $\omega_k \sim 4\pi\sqrt{\frac{E}{m}}ka$ のように $k \rightarrow 0$ で 0 となることに表われています。波数の小さい振動は孤立した振動より振動数 (エネルギー) が小さくなっています。

¹⁷ 電子同士にはクーロン斥力が働いているのに、実効的には引力になってしまうことがあります。電子同士がフォノンを交換して力を及ぼしあう (光子を交換して電磁力を及ぼし合うことと同じことが固体中では起きます) 場合がそれです。このとき低温で超伝導状態になることが知られています。Mott 絶縁体になる近くでは、電子が様々な自由度を持って来るので、それらを交換した相互作用により、超伝導状態への転移が高い温度で生じます。現在もっとも高い転移温度を示す物質の転移温度が絶対温度で 160K 位です。これが室温程度まで上がると、応用範囲が飛躍的に広がることになるでしょう。

めて、他の電子と出来るだけ避け合って存在するようになることが考えられます。

しかし、一般には、個々の電子の場所が決まってしまう状態にはなかなかありません。波動性でのエネルギーの損が大きくなってしまいうからです。

背景に原子が格子を組んでいますので、原子核の電子を引きつける効果に助けられると、電子は特定の原子上に局在した状態になることが可能です。このような条件を満たすことが出来るのは、特定の原子群に限られます。周期律表の鉄と同じ列に並ぶ、3d 系列や 58 番から 70 番のランタニド元素が代表的な例です。¹⁸

さて、電子が自分の領分を決めて局在したらどのようなことが考えられるでしょう？ 以前に、電子はスピンという自転の自由度に対応する、磁石としての性質を持っていることを述べました。今までは、1つの状態に上、下向きの電子が詰まるとして状態を数えて来ました。つまり、波動としてのエネルギー（これはある意味では運動エネルギーです）で得するため、スピンは消しあってしまっている状態を考えて来たのです。¹⁹

電子が一個一個孤立した場合には、電子の持つ磁石が空間で分離して現われて来るようになります。これらの電子が完全に空間的に分離していて、各電子は各々独立に上、下のスピン状態を取り得るとしますと、 $2^{10^{24}}$ ものエネルギーの等しい状態が存在することになります。

実際は空間的分離は完全ではありませんから、全部の状態が同じエネルギーとはならないでしょう。しかし、ほとんどエネルギーの等しい、膨大な磁氣的自由度が現われて来ることには違いありません。

6 統計力学入門

6.1 独立なスピンと状態の数

ほとんどエネルギーの等しい膨大な数の状態があるとき、どのようなことが起きるでしょう？ このようなときには、相転移といって、物質の質的な性質がある温度で突然変化するという現象が良く見られます。このような現象を扱うには統計力学という手法が取られます。この節と後の節では、統計力学と相転移について説明します。

いきなり、相転移現象を示す模型に入るのは難しいので、この節では、お互いに独立なスピンが多数個 (N 個) ある場合の説明をします。

各スピンの上、下の自由度をもつことを、表現するために、 μ という記号を導入します。 μ は次のように $+1$ か -1 の値をとるとします。²⁰

¹⁸ まわりくどい説明をしましたが、逆にいうと、これらの元素は格子を組んでも、孤立した原子の場合の性質に似た、自分の回りに局在した電子軌道を作りやすいと性質を持っているということです。これらの元素は、軌道角運動量の大きい軌道が外殻電子となっていることが特徴です。軌道角運動量が大きいと、軌道状態の数が多いので、Pauli の原理に抵触せずに、電子が集まり易いこと、遠心力の大きい場合には丁度の頃合の位置に電子の存在確率が大きくなるなど、微妙な偶然 (必然!) が働いています。

¹⁹ もし、スピンの消し合わぬように、1つの状態に片側のスピンの電子しか詰まらなければ、余った電子はよりエネルギーの高い状態に詰めなければなりませんから、運動エネルギーが高くなります。

²⁰ 量子化の軸が定まった、つまり観測した場合には、スピンの取り得る状態は、上又は下のふたつだけです。其の意味でここでの表示は正しいのですが、量子力学的運動の途中では、 x, y, z 方向の角運動量を持つ性質が現われ、 μ だけによる表し方は正しくありません。このことは、相互作用のある場合には大きな差異として現われます。しかし、本講義では、スピンの自由度は単に $\mu = \pm 1$ として表せると単純化してしまいます。

$$\mu = 1 \quad \text{for 上向き}, \quad \mu = -1 \quad \text{for 下向き} \quad (10)$$

各スピンは $\mu = 1, -1$ のふたつの値を取り得ますので、このようなスピンの N 個あると、状態の数は全部で 2^N 個あります。 N 個が自由に ± 1 を取るとして作った状態を任意に選んで来て、 μ の平均、

$$m = \frac{1}{N} \sum_{\ell=1}^N \mu_{\ell} \quad (11)$$

を求めれば、先ずまちがいはなく、 $m \sim 0$ でしょう。ちなみに、考えられる状態の数 2^N を、 m の値で分類した数は、

$$(1+1)^N = \sum_{N_1=-N}^N g(N, m), \quad g(N, m) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{(\frac{N}{2}(1+m))! (\frac{N}{2}(1-m))!}, \quad (12)$$

ただし、 N_{μ} は N 個のうち μ を取っている個数です。 N に適当な数を取り、 $m = 0$ と m が零でない場合に数の比をくらべてみて下さい。

6.2 状態の数の効果とエネルギーの効果

上向き、下向きのスピン状態はコインの表、裏と考えても良いはずですが。何か細工をして、例えば上向きを多く出るようにしたとすると、この比率はどのように変わるでしょうか？

細工の大きさをどのように数値化すれば良いかは分かりませんが、 μ の 1 か -1 で値の違う関数、単純には

$$\varepsilon = -B\mu, \quad \rightarrow E = -B(N_1 - N_{-1}) = -BNm \quad (13)$$

が考えられます。 E をエネルギーのようなものと考えますと、上の式は m が大きくなった方がエネルギーが下がることを表しています。エネルギーの低い状態がより安定で、現われやすいということに対応します。一方では、状態の数は $m \sim 0$ が圧倒的に多いということとどのようにバランスさせるべきかが問題です。 m が大きくなると小さくなる $g(N, m)$ の符号を逆にしたものと、 m が大きいと小さくなる E を適当な割合で足してバランスさせ、半端な m のところで最小値を取らせることが考えられます。

しかし、 $g(N, m)$ は N が大きいと 2^N に近い大きな値をとる関数で、ただだか N に比例した大きさしか取れない E とバランスさせるには不適当です。 $g(N, m)$ の対数ならどうでしょうか？ N の程度になりそうです。 $X!$ を計算するのに X が大きいときに成り立つ、Stirling の近似式という、うってつけの式があります。

$$\log X! \sim X \log X - X. \quad (14)$$

これを使うと、

$$\log g(N, m) = -N \left\{ \frac{1+m}{2} \log \left(\frac{1+m}{2} \right) + \left(\frac{1-m}{2} \right) \log \left(\frac{1-m}{2} \right) \right\}. \quad (15)$$

この関数も m が大きくなると小さくなりますので、この逆符号を取ったものとエネルギーをバランスさせます。適当な係数 τ で場合の数の重みを調節することにして、

$$F = E - \tau \log g(N, m) \quad (16)$$

の最小条件、 $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$ から最も起きやすい m の値、 $\bar{m}$ を決めてみます。

$$\bar{m} = \frac{e^{\frac{B}{\tau}} - e^{-\frac{B}{\tau}}}{e^{\frac{B}{\tau}} + e^{-\frac{B}{\tau}}} \quad (17)$$

この結果は、いかにも”エネルギー” $-B$ の上向き、 B の下向き状態の生じる確率が各々、 $e^{\frac{B}{\tau}}$ 、 $e^{-\frac{B}{\tau}}$ に比例しているように見えないでしょうか？ 4 節で、理想気体の速度分布に関連して述べたことを参照すると、 $\tau = k_B T$ が期待されます。つまり、

$$\text{エネルギー } E \text{ の状態の生じる確率 } \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (18)$$

です。(コインへの細工の大きさは B/τ で指定することになります。)

(16) 式は、確率的に大きな重みを持つ効果と、エネルギーの効果をバランスさせる式で、自由エネルギーと呼ばれる量に対応します。

6.3 状態の数とエントロピー

温度を別にして次の量を定義することが出来ます。

$$S = k_B \log g(N, s), \leftarrow k_B \log(\text{可能な状態の数}). \quad (19)$$

この量はエントロピーと呼ばれる量です。熱力学的に発見されていたエントロピーが、統計力学では状態の数 (の対数!) に対応することは Boltzmann の発見したことです。(16) で温度が高くなるとエントロピー項の重みが大きくなることに注意してください。温度が高くなると、状態数の多い状態 (それらは一般には乱雑さの大きい状態です)、が実現しやすくなります。エントロピーの概念は、情報の確かさ不確かさの競ぎあいのなかなかどれだけの信頼性のある情報を抽出出来るのかを判断する際、情報理論でも大切な概念となっています。

(17) の右辺にあ現われた関数は双曲線関数と呼ばれるものの一種です。丁度、 $\tan x$ を虚数変数に拡張したものに対応した、 $\tanh x \equiv \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$ という関数で表されます。この関数は x の小さいときの近似形は、 $\tanh x \sim x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$ 、 $x \rightarrow \infty(-\infty)$ では $1(-1)$ に近づく性質をもちます。

磁場 B の関数として、温度が低いとすぐに 1 に近づき、温度が高いとだだだら増加します。

7 スピン間の相互作用の効果、相転移

7.1 スピン間相互作用

電子は完全に分離している訳ではありませんから、互いにスピン向きがどのようになっているかでエネルギーが違います。一番簡単には、近くのふたつのスピンを取りだして見

たとき、互いの相互の向きに依存したエネルギーとして下のように

$$E_{\ell,\ell'} = -J(\ell - \ell')\mu_\ell\mu_{\ell'} \quad (20)$$

与えられ場合が考えられます。全系のエネルギーとしては、このような対の相互作用の和となります。このようにタイプの相互作用を2体型と呼びます。(20)の相互作用では、互いのスピンの向きが同じ、つまり(1,1)か(-1,-1)になったときにエネルギーが下がるように仮定しました。互の向きが逆になるとエネルギーが上がります。このような場合には、スピンが全部同じ向きに揃ってしまえばエネルギーが下がります。外部に磁石のN、Sが現われた、強磁性状態です。しかし、エントロピーとの競争がありますから、素直には強磁性状態になれません。

Jの符号や距離依存性を決めるにはまた難しい議論をしなければなりません。実際のところ、逆向きの場合にエネルギーの下がるケースが圧倒的に多くなります。この場合には互いにスピンが逆を向いた状態、反強磁性と呼ばれる状態が現われます。ミクロスコピックにはこちらの方が多彩で、興味深い(例えば結晶構造から、逆向き同士で辻褄が合わせられないようなことが起きたらどうなるでしょう? それに反強磁性にあることはどのような手段で観測することが出来るでしょう?)ことが起きますが、実用上は強磁性が大切です。以下では、相互作用が強磁性の場合を仮定します。

7.2 分子場近似による相転移に理論

統計力学では、エネルギーを計算して、その確率が $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ に比例するとして必要な量を平均すれば良いのですから、原理的には簡単です。²¹ しかし、今必要なのは相互作用も含めた全系のエネルギーです。 N 個の系で各対について(20)を数え上げるのは大変です。2次元の格子までは数学的な解が得られていますが、3次元はまだ解かれていません。計算機を使ってもとてもまともには計算できません。(状態の数が幾つになるか数えて見て下さい!)

計算機を使った、面白い方法を後で紹介しますが、ここでは近似的な方法で、大体の様子を予想してみましょう。(16)式においては、エネルギー項が $E = -NBm$ と与えられていました。これは、各スピンが全部同じ磁場 B のなかにいたからです。(20)において、 $\mu_\ell\mu_{\ell'} \rightarrow m^2$ と近似出来るとすると、エネルギーは $E = -N\frac{Jz}{2}Nm^2$ となります。 z は近傍数とよばれ、1つのスピンがその周囲に何個の相互作用するスピンを持っているかを表します。因子 $\frac{Nz}{2}$ は対の数です。²² このエネルギーを(16)に代入して、最小条件を出すことはさほど難しくはありません。(17)の B の部分が zJm で置き換えられた方程式が得られます。

$$\bar{m} = \tanh \frac{zJ\bar{m}}{k_B T}. \quad (21)$$

²¹ 炯眼な読者は、以前に使っていたエネルギーとここで言っているエネルギーの意味が少し違うことに気づいたかもしれない。以前の式で $k_B T$ で割られていたのは個々の各粒子や、個々のスピンの取るエネルギーであった。ここでは、系の全体のエネルギーの意味になっている。相互作用のある系を取り扱うため、統計力学では、同じ構成要素からなる沢山のサンプルを考えて、このサンプルによる平均をとる形に拡張する。このときには、エネルギーとして相互作用の分も含めた全エネルギーが現われる。

²² 小人の喩えでいうと、小人は回りに z 人の隣人を持っていて、直接に手を繋ぎ合えるのは、 z 人までです。しかし、皆が隣人と手を繋ぎ合えば、全体が繋がってしまうという訳です。

このあとは面倒なので、 $\bar{m}$ を m と書きます。(21) は両辺に m を含みますから、 m に対する方程式です。

$\frac{zJ}{k_B T}$ がパラメータとして与えられ場合に、左辺の m と右辺の $\tanh$ を m の関数として描いてみると、 $\frac{zJ}{k_B T} < 1$ では $\tanh$ の傾きが 1 より小さいので $m = 0$ しか解がありません。しかし $\frac{zJ}{k_B T} > 1$ となると、 $m = 0$ での傾きが 1 を越えますから、 $m = 0$ 以外にふたつの解が現われます。つまり、温度 $T_C = \frac{zJ}{k_B}$ を境にして、解の様子が変わります。 T_C より高温では $m = 0$ 、 T_C から突然、 $m \neq 0$ つまり、強磁性状態に転移します。 m が小さいとして展開近似形を使うと T_C より少し低い温度では $m \sim \sqrt{3\frac{T_C - T}{T_C}}$ となり、 m は連続ではあるが急激に育つことが導かれます。 $(m \text{ の温度微分は発散します。})$ このように物質の状態が、何らかの不連続性を伴って急激に変化する現象を相転移と呼びます。

強磁性転移は比較的単純なケースです。自然界では相転移は広く見られる現象です。興味を引く現象には大概相転移が何処かに顔を出しているといっても言いすぎではないかも知れません。²³

この節で相転移の引き金となったのは、エネルギーを $E = -N\frac{J}{2}Nm^2$ と置いたことでした。これは、あるスピンへの他のスピンの影響が平均の m の値として働いているという近似です。平均場近似とか、分子場近似、最初に導入した人の名前を使って、Weiss 近似などと呼ばれます。

7.3 分子場近似の問題点と揺らぎの効果

分子場近似により、相互作用のある系では相転移という現象の生じることが示されました。温度が下がってくると、相互作用効果が急に効いてきて、平均値 $\bar{m}$ の零でない状態が現われるということでした。しかし、エネルギーの式は個々の対毎に与えられたもので、単純に平均値同士の相互作用の形であった訳ではありません。全体の平均としては m は零になっていても、ある場所ではほとんどのスピンの上向きに揃った島のようなものが出来ていて、また別の場所では下向きに揃った島が出来ているというようなことがおきているかもしれません。ただし、それらはいつまでも同じ場所にあるのではなく、時間がたてば、消えたり、別の場所に現われたり、しているかも知れません。こうなれば、エネルギーは全体が揃った強磁性のものとそれ程大きくは変わらないでしょう。このような、平均場近似では取り入れられない効果を揺らぎ効果と呼びます。(前に述べた、相関効果と同じようなものですね。) 相互作用とエントロピー効果の競ぎ合いにより、相転移がおきるという、基本点は分子場近似で与えたものが変わりませんが、揺らぎ効果も大切で、ある場合には相転位が消失させられてしてしまうことさえ起きることが明かになって来ました。

²³ 身近で大切なものとしては、水(液体)が水蒸気(気体)に転移すること、水が氷(固体)に転移することがあります。ビッグバンの後の宇宙でも相転移が起きたと言われています。自然以外でも相転移に似た急激な変化が社会におきることがあるようです。

8 モンテカルロ法

8.1 単純サンプリングの問題点

前節の終わりで述べたように、分子場近似を越える揺らぎ効果の重要性が様々の側面から指摘されて来ました。しかし、厳密な答の求められるのは、ほんのひと握りのケースです。

自然界の現実に近い、複雑な模型の場合に何が起きているか、数学的な厳密解ではないにしても、間違いなく正しい答を得る必要があります。近年、計算機的能力をうまく利用して、正しい答を求めようとする、計算物理学という分野が発達して来ました。本当の自然のサイズはとても取あつかいませんが、最近、複雑で精妙な方法が工夫されて来ています。

ここでは、計算機の上で統計力学的計算を上手にする、最初の試となり、その後の発展の切っ掛けとなった方法を紹介します。モンテカルロシミュレーション (Monte-Carlo simulation) 法という、何やら賭博の匂もしてくる方法です。

この方法は重みつきサンプリング (important sampling) 法という考えに基礎を置いています。仮に、 $N=10000$ のスピン系を計算機のなかに作ったとします。統計力学ではスピンの配置の全てについてエネルギーを計算して、重み因子 $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ で平均をとれば良いことを前に述べました。しかし、全部のスピン配置 2^{10000} は多すぎます。

全部はとても作れないから、無作為にスピン配置を作って平均したらどうでしょうか? 選挙等の予想をする際良くやる方法です。しかし、この方法は対象が均質なサンプルでないと余り精度が良くなりません。

統計力学の場合、無作為にサンプルを作れば、エントロピーの大きいグループしか生成されず、ほんの少数個しかないエネルギーの低い状態には行きあたりません。これでは温度が下がって来たときに起きる相転移を調べるには不向きです。

8.2 重みつきサンプリング

統計力学では、選んでくるサンプルが、丁度温度による分布 $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ と同じ割合になるよう工夫することが出来ます。

いま、計算機の中にスピン配置の1つのサンプルを持っているとします。この配置に名前をつけて h とします。このときのエネルギーが $E(h)$ とします。これをもとに新しいサンプルを無作為に作ったとします。これらのなまえを h' 、エネルギーを $E(h')$ とします。

状態 h にあるとき、それを h' に移すべき確率を $W(h \rightarrow h')$ 、逆に h' にあるとき h に移すべき確率を $W(h' \rightarrow h)$ とします。

統計力学的にはこれらのふたつの状態が現われる確率は各々 $e^{-\frac{E(h)}{k_B T}}$ 、 $e^{-\frac{E(h')}{k_B T}}$ に比例します。仮に、 h と h' に状態にいる確率が既に上の比率に到達しているのであれば、互いに移り変わる量は平衡に達して居なければなりませんから次の条件が導かれます。

$$e^{-\frac{E(h)}{k_B T}} W(h \rightarrow h') = e^{-\frac{E(h')}{k_B T}} W(h' \rightarrow h), \quad \Rightarrow \quad \frac{W(h \rightarrow h')}{W(h' \rightarrow h)} = e^{-\frac{E(h') - E(h)}{k_B T}} \quad (22)$$

逆に、(22) の条件を満たすように、 $W(h \rightarrow h')$ 等を決めて置き、それに従って次々に新

しいサンプルの受容、棄却をおこなって行けば、取り入れられるサンプルの分布は熱分布に対応したものになります。具体的には、

$$W(h \rightarrow h') = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E(h) - E(h')}{k_B T}}}, \quad (\text{熱浴法}) \quad (23)$$

と置けば (22) の条件を満たします。²⁴

h から h' を作ったとき、(23) を計算します。次に 0 から 1 の範囲の乱数 r を作り、(23) の値が r より大きい場合には h' を新サンプルとして取り入れ、小さい場合には捨てて、元のサンプルを新サンプルとして、また次のサンプルを無作為に作ります。エネルギーの低いサンプルは温度因子に従って受け入れられやすく、確率が増します。

このようにして作ったサンプルで平均をとると温度平均の近似値が速やかに得られることになります。

8.3 実際の手順と結果

(20) 式で、 ℓ と ℓ' が格子のうえで隣同士のとくにだけ値をもつ模型を最近接格子点相互作用模型といいます。この模型を念頭に、実際の手順について説明します。

まず、格子を決めます。2次元の 30×30 とか、3次元の 10×10 等です。(系の大きさは自由に変えられるように工夫しておいて、最初は小さい系で様子を見るのが良い。) これらの点の数だけ、記憶領域を確保して、格子点上でのスピンの向きが上か、下を (数字の 0 か 1、または 1 か -1 を当てはめるとよい) を覚えておくようにします。これで、ある瞬間に格子点に上下のスピンの向きがどのように配置しているかを与えることが出来ました。適当に上下をばら撒けばそれが 1 つの配置 (サンプル) です。(出発は全部上が良いかも知れません。)

(1) 今、ある配置 h があるとします。次に乱数を発生させ、それを参照して、何れかの格子点を無作為に選びます。この点のスピンの向きを逆転させます。これが新しいサンプルの候補 h' です。1 個の格子点だけのスピンの向きが変わったのですから、その周りのスピンの向きがどのようになっているか分かればエネルギーの変化は簡単に求められます。 $E(h') - E(h)$ が分かれば、(23) 式の確率 W は求められます。次の乱数 r を発生させて、その値より W が大きければスピンの向きを逆転させた h' を新しいサンプルとします。 W が小さければサンプルは h のままにします。次に (1) に戻り、また同じことを繰り返します。

これが次々にサンプルを作る手順です。この各サンプル毎に物理量の計算をして、それらの値を足し合わせてゆき、サンプルの数で割ります。この操作を続け、充分サンプル数が大きくなれば熱平均値の近似値に近づいて行くことになります。

²⁴ 実際には Metropolis 法という、もう少し効率のよい方法の使われることが多い。
例えば、森田&岡部：シミュレーション統計物理 (丸善)p.120 参照

何処かの格子点のスピンを逆転させたとき、周囲のスピンを配置を如何に効率良く読み取るか、離れているところの処理を並列に進めるにはどうすればよいか、等が鍵になります。bit 処理等も有効そうですね。²⁵

これがモンテカルロ法によるシミュレーションです。結果を図で見てみましょう。

最後に一言、この計算で沢山のサンプルを取り、 m の平均値を計算すると $m \sim 0$ になります。(どうしてでしょう?!) 実際には m^2 を求めて、 $\bar{m} = \sqrt{m^2}$ とする手段などがとられます。これで正しいでしょうか?

²⁵ e^x の計算は時間がかかるので、あらかじめ W の計算をしておき、テーブルとして利用する (スピンを 1 個だけ反転するように限るなら、 $E(h') - E(h)$ は限られた値しか取りません)。端の点があるとややこしいので、輪のようになっていて、一回りすると元の格子点に戻るという模型にする (周期的境界条件と言います、3 次元でこういう格子は頭の中でしか実現しませんね)。性質のよい乱数を使う (乱数にも良い悪いがある!)。など、細かいノウハウはありますが、PC の上でも結構大きな計算が出来ます。

図 2.1 Chian 模型での振動の様子

図 2.2 左端の粒子を 2 回振動させて止めたときの波動の右方向への進行。 $\omega = 0.383$ 。 $t = 1.25$ (実線)、 $t = 5.25$ (破線)、 $t = 10.25$ (1 点鎖線)、 $t = 15.25$ (2 点鎖線)

図 2.3 ω_k と k の関係。質量が全て等しいモデル。

図 3.1 4 個毎に質量を 2 倍にした模型での波の進行。他の条件は図 2.2 と同じ。

図 3.2 図 3.1 における $t = 15.25$ のケースだけを描いたもの。

図 3.3 4 個毎に質量を 2 倍にした模型で、端の粒子を振動させ続けた場合の様子。 $\omega = 0.38$ (実線)、 $\omega = 0.28$ (破線)、 $\omega = 0.48$ (1 点鎖線)、 $t = 100.25$ 。

図 3.4 質量が全て等しい模型で、端の粒子を振動させ続けた場合の様子。条件は図 3.3 に同じ。

図 3.5 ω_k と k の関係。(a)4 個毎に質量を 2 倍にした模型、(b) 質量が全て等しい模型。

図 3.6 質量が 1 つ置きに異なる模型での、 ω_k と k の関係。

図 3.7 KBr でのフォノン分散。

図 4.1 Si(半導体) の電子のエネルギー帯構造。

図 4.1 Si の Hall 効果。

図 4.2 n-Si の電気伝導度の温度依存性。

図 4.3 Ni(金属) の電気抵抗の温度依存性。

図 4.4 最初に発表された超伝導転移のデータ。

図 5.1 非線型波動での波形。

図 6.1 分子場解の求め方。

図 6.2 2 次元イジング模型にたいして分子場解と厳密解の比較。点はモンテカルロ法による計算値。(岡部、森田：「シミュレーション統計物理」より。

図 6.3 分子場解と Ni の実験結果との比較。Ni の T_C は 627K である。

図 7.1 高温における磁化の減衰をモンテカルロ法で求めた例。

図 7.2 モンテカルロ法による磁化の計算例 (2次元イジング模型)。(有川光弘氏 (東北大) の学生時代のレポートより)。

図 7.3 モンテカルロ法によるデータに繰り込み変換をしたもの。(宮下精二氏による)。

図 7.4 2次元イジング模型のエネルギーと比熱。(岡部、森田：「シミュレーション統計物理」より。)

図 7.5 ふたつの相転移を示す CeB_6 の比熱の温度変化。

図 7.5 CeB_6 の電気抵抗の温度変化。