

博士論文

平均場的アプローチによる固体流体転移の
理論的解析

小松尚登

目次

1	序論	1
1.1	固体流体転移の特徴	1
1.2	結晶性固体の秩序変数	2
1.3	密度汎関数法	2
1.4	ガラス転移	3
1.5	ガラスの定義と緩和時間の温度依存性	4
1.6	本論文の構成	4
2	関連する模型	6
2.1	全結合模型	6
2.1.1	Hubbard-Stratonovich 変換	6
2.1.2	全結合 Ising 模型	7
2.1.3	全結合模型と平均場近似	8
2.2	Carmesin と Fan の模型	9
2.2.1	系の大分配関数と Hubbard-Stratonovich 変換	9
2.2.2	一体ポテンシャル中の一次元剛体球系の大分配関数	10
2.2.3	模型の相転移	12
2.3	van der Waals 理論	16
2.3.1	平均場近似としての van der Waals 理論	16
2.3.2	van der Waals 理論と厳密な結果	20
3	固体流体転移の“平均場模型”-I. 最小単位胞に含む粒子の“席”が一つの場合。	22
3.1	模型	22
3.2	分配関数の計算	23
3.3	分配関数の解析的表式	25
3.4	相転移の振る舞い	27
3.4.1	秩序変数の振る舞い	27
3.4.2	単純立方格子における高次の波数のポテンシャルの影響	29
3.5	まとめ	30
4	固体流体転移の“平均場模型”-II. 最小単位胞に含む粒子の“席”が複数の場合	31
4.1	分配関数の計算	33
4.2	秩序変数の振る舞い	37
4.3	まとめ	39
5	3次元 Lennard-Jones 模型の相転移に関する“平均場近似”	40
5.1	近似の方法	40
5.1.1	基本的な考え方	40
5.1.2	排除体積効果の取り込み	41
5.2	Lennard-Jones 模型の相転移の考察	42
5.3	K を固定しない近似法	44
5.3.1	K を固定しない場合の問題点	44
5.3.2	U_K 、 U_0 の見積もり	44

5.4	DFT との比較	48
5.5	まとめと考察	49
6	実効的な quenched disorder を持つ模型	51
6.1	連続変数を持つ模型	51
6.1.1	平衡状態の分配関数	51
6.1.2	“内部自由度” が固定された際の振る舞い。	52
6.1.3	数値シミュレーションとの比較	53
6.1.4	J' と平衡状態の振る舞いの関係	55
6.2	離散変数を持つ模型	57
6.2.1	平衡状態の分配関数	57
6.2.2	“内部自由度” が固定された際の振る舞い。	58
6.2.3	数値シミュレーションとの比較	58
6.3	“偽の秩序相” の時間に伴う崩壊	61
6.3.1	マルコフ連鎖モンテカルロ法に従う時間変化	62
6.3.2	自己相関の評価	64
6.3.3	6.2 節の模型における時間変化	67
6.4	平衡状態における二段階緩和	71
6.4.1	平衡状態における一体の確率分布	71
6.4.2	数値計算の結果	72
6.5	考察と展望	75
6.5.1	KCM など、ガラス転移を動力学的に取り扱う理論との比較	75
6.5.2	ガラス転移を平衡相転移として取り扱う理論との関係	76
6.5.3	ダイナミクスの考察について	76
7	まとめ	78
8	謝辞	80
A	3.2 節における、$q_{c\alpha} = r_{\alpha}, q_{s\alpha} = 0$ の証明	81
B	全結合模型における Vlasov 方程式の導出	83

1 序論

1.1 固体流体転移の特徴

通常の物質は気体、液体、固体の三種類の相を持ち、図1に示された相図のように、温度や圧力の変化によって相転移をするということは、古くからよく知られている事実である。これらの三つの相のうち、液体と気体の二つは類似点が多く見られる一方で、固体はそれら二つの相と比較すると性質が大きく異なっている。例として力学的性質を挙げると、液体や気体は僅かでも接線応力が加われば流動を始めるが、固体は弱い接線応力に対しては弾性変形をするだけに留まり、応力を取り払えば元の形に戻る。このことから、気体、液体の二者を流体という名称で総称し、固体と区別することが多い。日常生活に

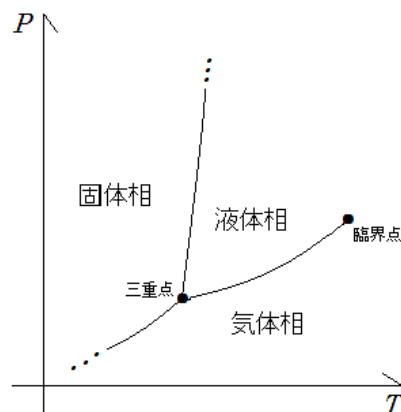


図 1: 通常の物質の圧力 p -温度 T 相図：気体と液体の間の相境界は臨界点で途切れるが、固体と気体や液体の間の相境界は途切れない。

において我々が固体と呼んでいる物質には、系を構成する粒子が周期的に並ぶ結晶性固体と、ガラスなどの不規則な内部構造を持つアモルファス固体の二種類が存在する。結晶性固体は系の連続並進対称性が破れていることから、対称性の観点から見ると流体相とは明確に区別される状態である。また、結晶性固体の場合、氷の融解などの現象を通じてよく知られているように固体相と流体相の間には明確な相転移が存在する。尚、気体と液体の二つの相は、流体相の内部で密度が不連続に変化する相転移が存在する際に、低密度相と高密度相に各々与えられた名称であると解釈できるものであり、二者の間に対称性の違いは存在しない。

一方で、液体を冷却した際に結晶構造を形成せずに、アモルファス固体へと変化する現象をガラス転移と呼ぶが、実のところアモルファス固体と流体との差異については未だに完全に理解されている訳ではない。何故なら、このガラス転移においては、結晶性固体の場合のような明確な対称性の破れが存在しないばかりか、この現象が本当の相転移か否かすら現在の所よく分かっていないためである。つまり、ガラス¹は少なくとも人間が観測できる時間スケールの間の力学的な性質を見る限りでは固体と判断できるものの、本当に液体とは明確に区別できる状態なのか、それとも粘性が極めて高いだけの液体であるのか、ということすら実のところよく分かっていない物質である。

¹以後、“ガラス”という単語はアモルファス固体全般を指すために用いる。

1.2 結晶性固体の秩序変数

ここで、“固体”という状態を定義する手法には大きく分けて二種類の考え方が存在するということを言及しておく。一つは剛性が存在する状態を固体として定義するものである。より具体的に記述すると、図2に示された方向にはたらく応力である接線応力に対して、その大きさが十分小さい場合、弾性変形はしても流動は起こらないような状態として固体を定義するというものであり [1]、連続体力学の文脈ではこちらの定義が用いられる。

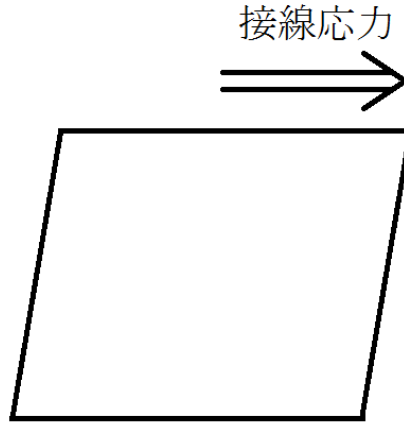


図 2: 接線応力：この図のように、連続体の断面に対して平行な方向にはたらく応力を接線応力と呼ぶ。流体はこの方向の応力が僅かでも存在すると流動してしまうという点で、固体と区別される。

一方で、結晶性固体のみを考察対象とする場合は、先述した系の連続並進対称性が破れを以て固体相の定義とする、つまり粒子が周期的に並ぶ状態を固体と定義すればよい [2, 3]。この際、固体相においては結晶の逆格子ベクトルに対応する波数に関する密度の Fourier 成分の熱平均

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i \right\rangle, \quad (1)$$

がゼロでない値をとる。一方、連続並進対称性が存在する流体では、どの波数に対する密度の Fourier 成分もゼロとなるので、密度の Fourier 成分を固体流体転移の秩序変数として考えることができる。ここで注意すべきは、全ての逆格子ベクトルに対して、対応する密度の Fourier 成分が 0 でない値を取ることである。例えば最も簡単な例として、格子定数 a の一次元結晶を考えたとしても、逆格子ベクトルは最小逆格子ベクトル $k_0 = \frac{2\pi}{a}$ を自然数倍した値の全てが該当するため、その数は無限個存在する。二次元以上の空間における結晶についても、同様に逆格子ベクトルは無限個存在するので、結晶性固体の秩序変数の数は、本来は無限個であることが分かる。ただし、それら全てを考慮することは困難なので、小さい逆格子ベクトルに対する密度の Fourier 成分のみを代表して考察する場合もある。

1.3 密度汎関数法

結晶性固体における固体流体転移はガラス転移とは異なり、明確な相転移であるとは言えども、考察対象である古典粒子系は系の構成要素である粒子が空間上を動いてしまうために、Ising モデルのような格子系と比較して、空間構造を把握することが難しい。そのため、粒子系の相転移に関する理論的考察は厳密なものも近似的なものも含め、一般に格子系の相転移よりも難しい問題となる。更に、固体流体

転移の秩序変数は上に述べたような複雑な形になるため、単に密度の変化のみを考察すればよい気液転移と比較しても一般に難易度が高くなる。

固体流体転移を理論的に記述する試みは古くから数多く存在したが [3, 4, 5]、そうした理論のうち、現象論的な手法に頼らずに系の対称性の破れを説明することに成功しているものとしては、Ramakrishnan と Yussouff の研究に端を発する密度汎関数の方法 (DFT) [6, 7, 8, 9] が挙げられる。この方法は系の自由エネルギーを空間に依存する粒子の密度 $\rho(\mathbf{x})$ の汎関数 $F[\rho(\mathbf{x})]$ として、

$$F[\rho(\mathbf{x})] = F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{x})] + F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{x})] \quad (2)$$

と表し、その上で F を最小化する $\rho(\mathbf{x})$ を変分法によって求める理論である。ここで、 $F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{x})]$ は相互作用が存在しない場合の自由エネルギー汎関数で、

$$F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{x})] = k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \left[\log \{ \rho(\mathbf{x}) \Lambda^d \} - 1 \right], \quad (3)$$

と与えられるものであり、 $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{x})]$ はそこからの自由エネルギーのずれ、つまり相互作用の寄与を表す汎関数である。この理論は変分法を適用する際の試行関数の選び方や、 F_{ex} を見積もるための近似法を改良することで、近似精度を上げる研究が盛んに行われ、実際に剛体球系や Lennard-Jones 模型など様々な模型の固体流体転移の記述において、定性的な記述のみならず、転移に伴う密度の変化などの量に関する定量的な予測の精度においてもかなりの成功を収めている [11]。ただし、そうした理論のうち多くがクラスター展開などの液体論の近似法を出発点とするため、少なくとも有限次元において厳密な議論を展開することは難しい。

1.4 ガラス転移

結晶性固体における固体流体転移は、前節までにおいて述べたように、磁性体の常磁性-強磁性転移などと比べるとやや複雑にはなるが、それでも普通の相転移として理解することは可能である。一方で、1.1 節にて触れたように、不規則な内部構造を維持したまま液体が固まってしまうガラス転移に関する理論的な理解は未だに不完全なままであり、この現象に関する長い研究の歴史が存在するにも関わらず、その本質に関する多くの合意を得られるような理論的説明は未だ与えられていない。これは先述したガラス転移の定義の不明瞭さに加え、ガラス転移が観測されるような液体の多くが複雑な分子からなる系であったり、多成分混合系であったりといった取り扱いの難しい対象であるということ、更に、系の緩和が極めて遅くなるという状況を対象とするために、実験において観測可能な時間スケールでは現象の全貌が把握しづらいことなどの様々な要因によるものである。

現在において、ガラス転移の説明を試みる理論は数種類挙げられるが、これらは大きく分けて、ガラス転移を特殊な相転移の一種として考える立場と、液体の緩和時間が観測できる時間スケールを超えて長くなってしまうために起こる動力学的な現象であると捉える立場に分かれる。例えば、Kauzmann は過冷却液体のエントロピーを測定し、それがある温度で固体のエントロピーを下回りそうになる曲線を描くことから、過冷却液体のエントロピーが固体のそれを実際に下回ってしまう、所謂 “entropy crisis”、もしくは “Kauzmann のパラドックス” と呼ばれる奇妙な現象を避けるためにガラス化が起こると考えた [12] が、この考え方は、ガラス転移が起こるとされる温度において、系に何らかの特異性があると考ええる点で前者の立場と言える。また、近年有力な理論としては、スピングラス理論とのアナロジーから、レプリカ理論を用いてガラス転移を解析するランダム一次転移理論 (RFOT) がこちらの立場に分類される [13, 14, 15]。一方、後者の立場に立脚した理論の例としては、系の振る舞いを記述する “遅い変数” の時間変化を近似的に与える非線形方程式を書き下して解析するモード結合理論 (MCT) [16]、系を時間発展させる際に特殊な拘束条件を入れることで緩和を遅くした模型を考察する動力学的拘束模型 (KCM) などが挙げられる [17]。

1.5 ガラスの定義と緩和時間の温度依存性

現在のところ、ガラスという状態を定義するには、主に二種類の方法が存在する。一つは先述した Kauzmann の “entropy crisis” が起こると思われる温度を用いて定義するものであり、もう一つが粘性係数を定義の尺度として用いる、つまり粘性係数が一定の値を超えた状態をガラスと呼ぶことにする、というものである。一般に粘性係数は緩和時間に比例するため、後者の定義法は、ガラスを系の緩和時間が一定の値を超えた状態であると解釈することと同義であると言える。液体をガラス転移点まで冷却する際の緩和時間の増大の仕方は物質によって異なる。例えば最も身近なガラスである二酸化ケイ素などにおいては、緩和時間は所謂 Arrhenius 則に従って増大する。つまり、 A を定数として、

$$\tau \propto \exp\left(\frac{A}{k_B T}\right), \quad (4)$$

という関係式に従う。一方で、低分子液体などにおいては、緩和時間は以下の式で与えられる Vogel-Fulcher 則に従うことが多いということが経験則として知られている。

$$\tau \propto \exp\left(\frac{A}{k_B(T - T_0)}\right), \quad (5)$$

ここで、 A, T_0 は定数である。ガラス転移点近傍において緩和時間の温度依存性が Arrhenius 則に従う場合、そのガラスを “強い (strong) ガラス”、Vogel-Fulcher 則に従う場合 “脆い (fragile) ガラス” と呼ぶ。

Vogel-Fulcher 則を導出した成功例としては、Adam-Gibbs の理論が存在する [18]。彼らの理論は現象論的であるため、微視的な状態との対応関係が不明瞭であるなどの問題点は存在するが、液体を構成する粒子の協同現象により、ガラスにおける非 Arrhenius 的な緩和を説明できた理論として非常に大きな意義を持っている。

また、近年になって、従来 Arrhenius 則に従いつつガラス転移をしようと思われていた物質が、より高温側では Vogel-Fulcher 則に従っているように見えるなど、温度領域の変化に伴って “強い” ガラスから “脆い” ガラスへと移り変わる、“fragile to strong transition” と呼ばれる現象も報告されている [19, 20]。

また、こうした緩和の遅れに関連したガラス転移の重要な特徴として、相関関数などの量が緩和する際にプラトーが現れる現象、所謂二段階緩和の出現が挙げられる。これは液体分子が周囲の分子が作るポテンシャルによって閉じ込められることによって起こると考えられている。

1.6 本論文の構成

本研究では、固体流体転移を厳密に議論できるモデルや、そうしたモデルに関する知見を応用した一般のモデルの近似的考察などを通じて、この古くから知られている一方で難解な現象に関する理解を深めることを目標としたものである。しかし、相転移をする統計力学モデルは、一般に何らかの相互作用を持つために取り扱いが難しいことから、解析的に考察する手法は平均場近似やくりこみ群などに限られることが多く、厳密に解ける、つまり分配関数が計算できるモデルはごく僅かな例のみである。そこで、本研究では、平均場近似が厳密に正しい結果を与える全結合モデルという種類のモデルを主に考察対象として、そこから固体流体転移に関する知見を得ていくことを目標とする。

そのため、まず第 2 章で全結合モデルの例や、そこから発展した、固体流体転移を示す一次元空間上の特殊なモデルの紹介、平均場近似として見た場合の van der Waals 理論の扱いなど、本研究に関連したモデルや、参考となる理論的考察に関して触れ、第 3 章で本研究で考案した、固体流体転移を示す厳密に解けるモデルの紹介をする。第 3 章のモデルは該当箇所で述べるように、面心立方格子や体心立方格子、単純立方格子などの比較的単純な結晶構造を持つ固体しか形成できないので、第 4 章において NaCl 型結晶や CsCl 型結晶などのより複雑な結晶構造を形成できるモデルの構築を行う。そして第 5 章においては、三

次元 Lennard-Jones 模型を例にとって、系を第 3 章で取り扱った模型によって近似することで、固体、液体、気体間の相転移を記述できるか否かを確かめる。

第 5 章までの章における“固体流体転移”とは、全て結晶性固体から流体への、明確な対称性の破れを伴った相転移を指している。一方で、第 6 章はガラス転移に対する理解を深めることを目標としたものである。ガラス転移においては遅く変化する変数の存在が知られている。そこで本研究では、ガラス転移そのものを経る系と言えるかどうかは分からないものの、遅く変化する変数を持ち、かつそれにより系の緩和が遅れる模型を考え、それを調べた。具体的には、まずある種のシミュレーションにおいて一部の変数の緩和が遅くなるために、系の緩和が遅れる模型を考案し、その模型が平衡に達した場合と、遅い変数が完全に固定されていると仮定した場合の系の振る舞いについて考察する。更に、この章の後半部ではこの模型の動的な振る舞いを調べ、二段階緩和などのガラスの特徴として挙げられる振る舞いが出現することを確認した。最後に、第 7 章において、本研究のまとめとして、第 6 章までにおいて扱った模型の意義や、将来の研究への展望について議論する。

2 関連する模型

本章では、次章以降で紹介する模型を構築する際に参考とした模型、特に磁性体の全結合模型と、Carmesin と Fan が提唱した模型について解説し、次章以降の議論の背景を説明すると共に、第5章で扱う近似法を構築する際に参考とした van der Waals 理論についても、特に平均場近似としての側面について触れながら記述する。

2.1 全結合模型

磁性体などに関する統計力学において、全てのスピンの間に同じ強さの相互作用を持つ模型を全結合模型、ないし無限レンジ模型と呼ぶ [21]。この種の模型は、Ising 型、Heisenberg 型などの、スピン変数の形に関わりなく、同種の数学的手法により分配関数の厳密計算が可能で、かつ秩序変数などの熱力学量の振る舞いが平均場近似の場合と一致するという特徴を持つ。本節では全結合 Ising 模型を例にとり、全結合模型の性質や考察するための手法について記述する。

2.1.1 Hubbard-Stratonovich 変換

この節では、全結合模型の考察をするための準備として、分配関数を計算する際に用いられる Hubbard-Stratonovich 変換という操作を紹介する。この操作は Gauss 積分を応用した指数関数の変換の一つであり、

$$\exp\left(\frac{AX^2}{N}\right) = \sqrt{\frac{AN}{\pi}} \int dq \exp\left(-NAq^2 + 2AqX\right), \quad (6)$$

という形で与えられる。ここで、 A, N は任意の正数、 X は任意の実数である。両辺が等しいことを示すには、右辺を以下のように変形し、Gauss 積分を行えば良い。

$$\text{r.h.s.} = \sqrt{\frac{AN}{\pi}} \int dq \exp\left\{-NA\left(q - \frac{X}{N}\right)^2 + \frac{AX^2}{N}\right\} = \text{l.h.s.} \quad (7)$$

この変換は、 X^2 の指数関数と比較して、 X の指数関数のほうが後の式変形において扱いやすい場合に行われる。指数関数の肩に乗る数が異なる量 X と Y の積である場合は、以下のように積分変数 q を複素数に拡張し、その実部 q_R と虚部 q_I に関する積分によって表す。

$$e^{AXY/N} = \frac{AN}{\pi} \int dq_R dq_I \exp\left\{-NA|q|^2 + A(qX + \bar{q}Y)\right\}. \quad (8)$$

この式に関しても先程と同様に、右辺を q_R, q_I に関して平方完成した後に Gauss 積分を行うことで両辺が等しいことを示せる。

$$\begin{aligned} \text{r.h.s.} &= \frac{AN}{\pi} \int dq_R dq_I \exp\left\{-NA\left(q_R - \frac{(X+Y)}{2N}\right)^2 + \frac{A(X+Y)^2}{4N}\right. \\ &\quad \left.- NA\left(q_I - \frac{i(X-Y)}{2N}\right)^2 - \frac{A(X-Y)^2}{4N}\right\} \\ &= \exp\left\{\frac{A(X+Y)^2}{4N} - \frac{A(X-Y)^2}{4N}\right\} = \text{l.h.s.} \end{aligned} \quad (9)$$

これらの変換は、次節で扱う全結合 Ising 模型の他、次章以降で記述する模型の考察においても用いられる。

2.1.2 全結合 Ising 模型

一般の Ising 模型の場合、よく知られているように、 i 番目のスピン変数 σ_i と j 番目のスピン変数 σ_j の間に結合定数 J_{ij} を定め、ハミルトニアンを以下のように定義する。

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i. \quad (10)$$

ここで、 h は外場の強さを表し、また、各 σ_i は ± 1 の値を取るものとする。通常の場合は、格子やネットワークなど考え、 i, j が互いに隣接する格子点やノードである場合のみ J_{ij} が一定値 $J/2$ を取り、その他の場合は J_{ij} は 0 になるように定めることが多いが、全結合模型の場合は全ての i, j の組に対して J_{ij} が一定値 J/N を取るものとする。つまり、ハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$H = - \frac{J}{N} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i. \quad (11)$$

ここで、相互作用項に全スピン数 N の逆数 $1/N$ が掛かっているのは、系のエネルギーを $O(N)$ に留めるためである。この模型の分配関数を計算するためには、まずハミルトニアンが以下のように変形できることに着目する。

$$H = - \frac{J}{N} \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 - h \sum_i \sigma_i. \quad (12)$$

この式を踏まえると、系の分配関数は

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left\{ \frac{\beta J}{N} \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 + \beta h \sum_i \sigma_i \right\}, \quad (13)$$

という式で表される。式 (12) の右辺の指数関数には磁化 $\sum_i \sigma_i$ の 2 乗を含む項が存在するが、この項はそのままでは σ に関する和を取りにくいので、以下のように Hubbard-Stratonovich 変換を行う。

$$\exp \left\{ \frac{\beta J}{N} \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 \right\} = \sqrt{\frac{\beta J N}{\pi}} \int dq \exp \left(-N\beta J q^2 + 2\beta J q \sum_i \sigma_i \right). \quad (14)$$

これは、式 (6) の A に結合定数 βJ を、 X に系の磁化を代入したものである。この式を用いると、式 (13) は

$$\begin{aligned} Z &= \sqrt{\frac{\beta J N}{\pi}} \int dq \exp \left(-N\beta J q^2 \right) \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left\{ \beta(2Jq + h) \sum_i \sigma_i \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\beta J N}{\pi}} \int dq \exp \left(-N\beta J q^2 \right) \left[\sum_{\{\sigma=\pm 1\}} \exp \{ \beta(2Jq + h) \sigma \} \right]^N \\ &= \sqrt{\frac{\beta J N}{\pi}} \int dq \exp \left(-N\beta J q^2 \right) \left[2 \cosh \{ \beta(2Jq + h) \} \right]^N, \end{aligned} \quad (15)$$

と変形できる。この操作は、二体の相互作用項が Hubbard-Stratonovich 変換によって補助変数 q の付いた一休ポテンシャルに書き換えられたことを意味する。式 (15) の q に関する積分は、被積分関数のピークが $N \rightarrow \infty$ では極めて鋭くなるという事実から、鞍点法を用いて変形でき、

$$\begin{aligned} Z &= \max_q \exp \left(-N\beta J q^2 \right) \left[2 \cosh \{ \beta(2Jq + h) \} \right]^N \\ &= \left[\max_q \left[2 \exp \left(-\beta J q^2 \right) \cosh \{ \beta(2Jq + h) \} \right] \right]^N, \end{aligned} \quad (16)$$

という式を得る。この式の最大値を与える q を求めるためには、括弧の中身の対数を取ったもの

$$f(q, h) \equiv -\beta J q^2 + \log \cosh \{\beta(2Jq + h)\} + \log 2 \quad (17)$$

が極値を取る条件、則ち

$$\frac{\partial f}{\partial q} = 0 \Leftrightarrow q = \tanh \{\beta(2Jq + h)\} \quad (18)$$

を用いればよい。ここで、 q の物理的意味を考える。そのために、まず各 h に対し、式 (16) の最大値を与える q 、つまり式 (18) の解を $\tilde{q}(h)$ と置く。このように定めた際、系の秩序変数である、一スピン当たりの磁化の平均値 m は、

$$m \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h} \log Z = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{d\tilde{q}}{dh} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial h} \right\} f(q, h) \Big|_{q=\tilde{q}(h)}, \quad (19)$$

となる。ただし、最後の式変形において、 f の定義より

$$Z = \left(\max_q e^{f(q, h)} \right)^N = e^{Nf(\tilde{q}(h), h)}, \quad (20)$$

という関係式が成り立つという事実を用いた。 \tilde{q} の定義より $d\tilde{q}/dh$ は 0 になるので、式 (17) と (19) から、

$$m = \tanh \{\beta(2J\tilde{q}(h) + h)\}, \quad (21)$$

という関係が成立することが分かる。この式を式 (18) と見比べると、 $\tilde{q} = m$ 、つまり Hubbard-Stratonovich 変換の際に導入された補助変数が系の秩序変数と一致しているということが判明する。そのため、式 (18) は

$$m = \tanh \{\beta(2Jm + h)\}, \quad (22)$$

と変形できる。この式は Ising 模型を平均場近似した際に得られる自己無撞着方程式と全く同じ形をしている。このことから、全結合 Ising 模型は平均場近似が厳密に正しい結果を与える模型であると結論できる。

2.1.3 全結合模型と平均場近似

XY 模型や Heisenberg 模型などの他の磁性体の模型に関しても同様に、“全てのスピンの全てのスピンと相互作用し、かつそれらの相互作用の強さが共通している模型”として全結合模型を定義できる。これらの模型はいずれも、先述の Ising 模型の例と同様に、相互作用項が Hubbard-Stratonovich 変換によって補助変数付きの一体ポテンシャルの項に変換することで分配関数の厳密な計算が可能である。更に、その補助変数が系の秩序変数と一致する点、更には平均場近似を行った場合と厳密な結果が一致する点など、数学的性質、物理的性質の双方において共通する性質が多い。これらの性質の中で最も重要なものは、平均場近似が厳密に正しくなるというものである。これは、全結合模型の場合においてはスピンの配置されている空間に関する情報が相互作用項に全く反映されず、それにより通常の統計力学模型において平均場近似からのずれの原因となる自由度の空間的揺らぎが存在しなくなることに起因する。

一般に、相転移を理論的に考察する際は、まず平均場近似から始め、次にその近似からのずれを考察していく場合が多い。そのため、平均場近似が良い精度で成り立つ模型、つまり全結合模型自体や、全結合模型に近い模型は考察の対象として頻繁に用いられる。そこで、統計力学模型を全結合模型に近づける、換言すれば平均場近似の精度がより良く、考察をしやすい模型を得るための方法について言及しておく。まず一つの考え方として、空間次元 d を無限大に近づけ、一つの自由度が相互作用する自由度の数を増やしていく方法が存在する。実際、例えば臨界現象における臨界指数などは臨界次元を超える d では

平均場近似と一致することが広く知られている。粒子系においても、例えばガラス転移の理論的解析をするための重要な例題として、無限次元系における統計力学の研究は盛んに行われている [22, 23, 24]。しかし、有限次元空間上に決まった形の結晶構造を作る通常の固体流体転移を無限次元系を用いて考察することは困難であると考えられる。一方で、一つの自由度が相互作用する自由度を増やす方法としては、長距離相互作用系を模型として採用する、つまり、空間次元を変えずに、相互作用の到達距離を引き伸ばすという方法も可能である。

特に、相互作用の到達距離を無限大に引き伸ばした模型、つまり距離による減衰が全く存在しないポテンシャルによって相互作用する模型を考察対象とすれば、粒子系が考察対象であってもスピン系の全結合模型と同様の考察が可能なものを見つけられると予想することは自然である。実際、次節で紹介する Carmesin と Fan の模型はそれらの性質を備えたものである。

2.2 Carmesin と Fan の模型

Carmesin と Fan は 1990 年に、分配関数の厳密な計算が可能であり、かつ固体流体転移を示す模型を提唱した [26]。この模型は以下のハミルトニアンで与えられる、長さ L の箱に閉じ込められた 1 次元粒子系として定義された。

$$H_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{J}{L} \sum_{i,j} \cos 2\pi(x_i - x_j) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{\text{hc}}(|x_i - x_j|) - h \sum_i \cos 2\pi x_i, \quad (23)$$

ここで、 x_i, p_i は i 番目の粒子の位置と運動量、 J は相互作用の結合定数、 m は粒子の質量であり、長さの単位は右辺第二項に現れる \cos ポテンシャルの周期が 1 に規格化されるように定めている。また、 $V_{\text{hc}}(x)$ は直径 1 の剛体球ポテンシャルである。つまり、

$$V_{\text{hc}}(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } |x| > 1 \\ \infty & \text{if } |x| < 1 \end{cases}, \quad (24)$$

と表される。 \cos ポテンシャルの周期は先述の通り 1 に規格化されているため、この模型は \cos ポテンシャル、及びその周期と等しい直径を持つ剛体球ポテンシャルの二つの二体ポテンシャルによって相互作用するものであると言える。また、ハミルトニアンの値は $O(N)$ の量である必要があるため、 \cos ポテンシャルの項には示量変数である L の逆数が掛かっている。

2.2.1 系の分配関数と Hubbard-Stratonovich 変換

この模型に関する議論を Carmesin と Fan の論文に沿って行う。まず、この模型のグランドカノニカル分布を考えると、式 (23) の右辺第二項以降を V_N として、系の分配関数 Ξ は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \frac{1}{h^N N!} \int \prod dx_i \int_0^L \prod dp_i \exp(-\beta H_N + \beta \mu N) \\ &= \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{h^N N!} \int_0^L \prod dx_i \exp(-\beta V_N) \int \prod dp_i \exp\left(\sum_i \frac{\beta p_i^2}{2m}\right) \\ &= \sum_N \frac{1}{\lambda^N N!} \int_0^L \prod dx_i \exp(-\beta V_N), \end{aligned} \quad (25)$$

$$\text{where } \frac{1}{\lambda} = \frac{e^{\beta \mu}}{h} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}. \quad (26)$$

ここで、各微視的状态について、適宜添え字を入れ替えて $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ を満たすようにすると、同じ箇所に粒子が存在する $N!$ 通りの微視的状态が同じ x_1, x_2, \dots, x_N の組で表せるため、式 (25) は

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{\lambda^N} \int_{0 < x_1 < \dots < x_N < L} \prod dx_i \exp(-\beta V_N). \quad (27)$$

と変形できる。次に、 \cos ポテンシャルは磁性体の全結合模型と同様に、Hubbard-Stratonovich 変換によって補助変数 q_c, q_s 付きの一体ポテンシャルに変換される。

$$\begin{aligned} & \exp \left(\frac{\beta J}{L} \sum_{i,j} \cos 2\pi(x_i - x_j) + \beta h \sum_i \cos 2\pi x_i \right) \\ = & \exp \left[\left\{ \frac{\beta J}{L} \left(\sum_i \cos 2\pi x_i \right)^2 + \frac{\beta J}{L} \left(\sum_i \sin 2\pi x_i \right)^2 + \beta h \sum_i \cos 2\pi x_i \right\} \right] \\ = & \int \frac{\beta J L}{\pi} dq_c dq_s \exp \left[\left\{ -\beta J L (q_c^2 + q_s^2) \right. \right. \\ & \left. \left. + \beta (2J q_c + h) \sum_i \cos 2\pi x_i + 2\beta J q_s \sum_i \sin 2\pi x_i \right\} \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

この式を用いると、式 (25) は更に変形できて、

$$\Xi = \int \frac{\beta J L}{\pi} dq_c dq_s \exp \left\{ -\beta J L (q_c^2 + q_s^2) \right\} \Xi_{\text{hc}}, \quad (29)$$

と与えられる。ここで、 Ξ_{hc} は

$$\begin{aligned} \Xi_{\text{hc}} = & \sum_N \frac{1}{\lambda^N} \int_{0 < x_1 < \dots < x_N < L} \prod dx_i \exp \left\{ -\beta \sum_{i,j} V_{\text{hc}}(|x_i - x_j|) \right. \\ & \left. + \beta (2J q_c + h) \sum_i \cos 2\pi x_i + 2\beta J q_s \sum_i \sin 2\pi x_i \right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

と定義され、三角関数型の一体ポテンシャルを印加された一次元剛体球系の大分配関数を意味している。補助変数に関する積分は、鞍点法により補助変数に関する最大値に変換できるので、式 (29) は以下のように変形される。

$$\Xi = \max_{q_c, q_s} \exp \left\{ -\beta J L (q_c^2 + q_s^2) \right\} \Xi_{\text{hc}}. \quad (31)$$

そのため、式 (30) で与えられる Ξ_{hc} を計算できれば、この系の振る舞いが分かる。

2.2.2 一体ポテンシャル中の一次元剛体球系の分配関数

Ξ_{hc} を計算する際、Percus が一般の一体ポテンシャルを持った一次元剛体球系に対して求めていた関係式を使う [27]。その関係式を導くため、まず式 (30) の一体ポテンシャルを三角関数型から一般の関数 $u(x)$ に拡張し、更に粒子を閉じ込めた箱の両端を一般の値 A, B に置きなおした際の分配関数

$$\begin{aligned} \Xi_{\text{hc};u}(A, B) \equiv & \sum_N \frac{1}{\lambda^N} \int_{A < x_1 < \dots < x_N < B} \prod dx_i \\ & \exp \left\{ -\beta \sum_{i,j} V_{\text{hc}}(|x_i - x_j|) - \beta \sum_i u(x_i) \right\}, \end{aligned} \quad (32)$$

について考察する。まず、剛体球ポテンシャルの性質より、

$$\exp \{-\beta V_{\text{hc}}(x)\} = \begin{cases} 1 & \text{if } |x| > 1 \\ 0 & \text{if } |x| < 1 \end{cases}, \quad (33)$$

が成り立つことを踏まえると、

$$\begin{aligned} \Xi_{\text{hc};u}(A, B) &\equiv \sum_N \frac{1}{\lambda^N} \int_{A < x_1, x_1+1 < x_2, x_2+1 < x_3, \dots, x_N < B} \prod dx_i \\ &\quad \exp \left\{ -\beta \sum_i u(x_i) \right\}, \end{aligned} \quad (34)$$

を得る。次に、各点 x における粒子の密度のアンサンブル平均 $\rho(x)$ は、

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \frac{1}{\Xi_{\text{hc};u}(A, B)} \sum_N \frac{1}{\lambda^N} \int_{A < x_1, x_1+1 < x_2, x_2+1 < x_3, \dots, x_N < B} \prod dx_i \\ &\quad \cdot \sum_i \delta(x - x_i) \cdot \exp \left\{ -\beta \sum_i u(x_i) \right\} \\ &= \frac{1}{\Xi_{\text{hc};u}(A, B)} \sum_N \sum_{M=1}^N \frac{e^{-\beta u(x)}}{\lambda \cdot \lambda^{M-1} \cdot \lambda^{N-M}} \\ &\quad \int_{A < x_1, x_1+1 < x_2, \dots, x_{M-1}+1 < x} \prod_{i=1}^{M-1} dx_i \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^{M-1} u(x_i) \right\} \\ &\quad \int_{x+1 < x_{M+1}, \dots, x_N+1 < B} \prod_{j=M+1}^N dx_j \exp \left\{ -\beta \sum_{j=M+1}^N u(x_j) \right\} \\ &= \frac{e^{-\beta u(x)}}{\lambda} \frac{\Xi_{\text{hc};u}(A, x-1) \cdot \Xi_{\text{hc};u}(x+1, B)}{\Xi_{\text{hc};u}(A, B)}, \end{aligned} \quad (35)$$

と表せる。一方で、式 (34) の形から、

$$\frac{\partial}{\partial A} \Xi_{\text{hc};u}(A, B) = -\frac{e^{-\beta u(A)}}{\lambda} \Xi_{\text{hc};u}(A+1, B) \quad (36)$$

$$\frac{\partial}{\partial B} \Xi_{\text{hc};u}(A, B) = \frac{e^{-\beta u(B)}}{\lambda} \Xi_{\text{hc};u}(A, B-1), \quad (37)$$

が成り立つため、式 (35) より、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} (\Xi_{\text{hc};u}(A, x-1) \Xi_{\text{hc};u}(x, B)) &= \frac{1}{\lambda} \left\{ e^{-\beta u(x-1)} \Xi_{\text{hc};u}(A, x-2) \cdot \Xi_{\text{hc};u}(x, B) \right. \\ &\quad \left. - e^{-\beta u(x)} \Xi_{\text{hc};u}(A, x-1) \cdot \Xi_{\text{hc};u}(x+1, B) \right\} \\ &= \Xi_{\text{hc};u}(A, B) \{ \rho(x-1) - \rho(x) \}, \end{aligned} \quad (38)$$

を得る。これを積分することで、積分定数を C として、

$$\Xi_{\text{hc};u}(A, x-1) \Xi_{\text{hc};u}(x, B) = \Xi_{\text{hc};u}(A, B) \left(C - \int_{x-1}^x dw \rho(w) \right), \quad (39)$$

となる。ここで、式 (39) において、 $x = A$ を代入することで、 C の値を決定することを考える。まず、 $\Xi_{\text{hc};u}(A, A-1)$ を式 (34) のように粒子数 N に関する和で表した際、 $N = 0$ の項のみが残ることから、

$\Xi_{\text{hc};u}(A, A-1) = 1$ となることが分かる。また、 $\rho(x)$ は $A-1 \leq x \leq A$ で 0 になるため、 $\int_{x-1}^x dw \rho(w) = 0$ である。以上から、

$$1 \cdot \Xi_{\text{hc};u}(A, B) = \Xi_{\text{hc};u}(A, B) \cdot C, \quad (40)$$

より、 $C = 1$ と判明する。これを踏まえ、式 (35) と (37)、(39) を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \Xi_{\text{hc};u}(A, x) &= \frac{e^{-\beta u(x)}}{\lambda} \Xi_{\text{hc};u}(A, x-1) \\ &= \frac{\Xi_{\text{hc};u}(A, B)}{\Xi_{\text{hc};u}(x+1, B)} \rho(x) \\ &= \frac{\Xi_{\text{hc};u}(A, x) \rho(x)}{1 - \int_x^{x+1} dw \rho(w)}, \end{aligned} \quad (41)$$

よって、

$$\frac{\partial}{\partial x} \log \Xi_{\text{hc};u}(A, x) = \frac{\rho(x)}{1 - \int_x^{x+1} dw \rho(w)}, \quad (42)$$

が成り立つ。この式を積分し、先程と同様の手法にて積分定数を決定することで、

$$\Xi_{\text{hc};u}(A, x) = \exp \left[\int_A^x \frac{\rho(z) dz}{1 - \int_z^{z+1} dw \rho(w)} \right], \quad (43)$$

を得る。また、同様にして、

$$\frac{\partial}{\partial x} \log \Xi_{\text{hc};u}(x, B) = \frac{\rho(x)}{1 - \int_{x-1}^x dw \rho(w)}, \quad (44)$$

より、

$$\Xi_{\text{hc};u}(x, B) = \exp \left[\int_x^B \frac{\rho(z) dz}{1 - \int_z^{z+1} dw \rho(w)} \right], \quad (45)$$

という関係式を得る。よって、特に、

$$\Xi_{\text{hc};u}(A, B) = \exp \left[\int_A^B \frac{\rho(z) dz}{1 - \int_z^{z+1} dw \rho(w)} \right], \quad (46)$$

が成り立つ。更に、式 (35) に式 (39)、(46) を代入することで、密度 $\rho(x)$ に関して以下のような式を得られる。

$$\begin{aligned} \beta u(x) + \log \rho(x) + \log \lambda &= \log \left\{ \frac{\Xi_{\text{hc};u}(A, x) \Xi_{\text{hc};u}(x+1, B)}{\Xi_{\text{hc};u}(A, B)} \right\} + \log \left\{ \frac{\Xi_{\text{hc};u}(A, x-1)}{\Xi_{\text{hc};u}(A, x)} \right\} \\ &= \log \left\{ 1 - \int_x^{x+1} dw \rho(w) \right\} - \int_{x-1}^x \frac{\rho(z) dz}{1 - \int_z^{z+1} dw \rho(w)}, \end{aligned} \quad (47)$$

この式は、積分範囲に系の端点 A, B が現れないため、バルクの振る舞いを考察する際には便利である。

2.2.3 模型の相転移

前節で得た式 (46) 及び (47) を用いて、元の模型に対して得られた式 (30) を更に変形できる。式 (30) においては、一体ポテンシャル $u(x)$ は

$$u(x) = -(2Jq_c + h) \cos 2\pi x - 2Jq_s \sin 2\pi x, \quad (48)$$

という式で表される、周期 1 の三角関数の形をしているため、密度 $\rho(x)$ もやはり周期 1 の周期関数であることが期待される。そのため、

$$\rho_0 = \int_0^1 dx \rho(x), \quad (49)$$

と置き、更に箱の両端 A, B に再び $0, L$ を代入すると、式 (46) は

$$\Xi_{\text{hc}}(0, L) = \exp\left(\frac{\rho_0}{1 - \rho_0} L\right) = \Xi_0^L, \quad (50)$$

$$\text{where } \Xi_0 = \exp\left(\frac{\rho_0}{1 - \rho_0}\right), \quad (51)$$

と表せる。次に、式 (47) に対しても同様の式変形を施すと、

$$\beta u(x) + \log \rho(x) + \log \lambda = \log(1 - \rho_0) - \frac{\rho_0}{1 - \rho_0}, \quad (52)$$

よって、

$$\rho(x) = \frac{e^{-\beta u(x)}}{\lambda} (1 - \rho_0) \exp\left(-\frac{\rho_0}{1 - \rho_0}\right), \quad (53)$$

が成り立つ。この式を区間 $(0, 1)$ の範囲で積分すると

$$\rho_0 = \frac{1}{\lambda} \int_0^1 dx e^{-\beta u(x)} \cdot (1 - \rho_0) \exp\left(-\frac{\rho_0}{1 - \rho_0}\right), \quad (54)$$

となるので、両辺を式 (51) を使いつつ整理して、

$$\Xi_0 \log \Xi_0 = \frac{1}{\lambda} \int_0^1 dx e^{-\beta u(x)}, \quad (55)$$

という式を得る。また、大分配関数自体は式 (31) と (50) から、

$$\Xi = \left[\max_{q_c, q_s} \exp\left\{-\beta J(q_c^2 + q_s^2) + \log \Xi_0\right\} \right]^L, \quad (56)$$

と与えられる。

式 (56) に現れる最大値を求めるには、まず $r \equiv \sqrt{q_c^2 + q_s^2}$ を固定した状況下で式 (56) の括弧の中身を最大化する q_c, q_s を求め、その後に r に関する最大化を行えば良い。まず、 r が固定されているならば、式 (56) の括弧の中身のうち、 q_c, q_s に依存して変化するのは Ξ_0 のみである。また、その Ξ_0 を与えている式 (55) の左辺は、 $\Xi_0 > 1$ の範囲では Ξ_0 に関する単調増加関数であり、かつ Ξ_0 は定義より 1 を下回することは無いので、式 (55) の右辺の積分が大きければ大きいほど Ξ_0 も大きい値を取る。そのため、式 (55) の右辺の積分を最大化する q_c, q_s の組こそが、求める補助変数の値である。ここで、 $u(x)$ が式 (48) で与えられることを踏まえると、

$$\begin{aligned} \int_0^1 dx e^{-\beta u(x)} &= \int_0^1 dx \exp\left\{\beta \sqrt{(2Jq_c + h)^2 + (2Jq_s)^2} \cos 2\pi x\right\} \\ &= \int_0^1 dx \exp\left\{\beta \sqrt{4J^2 r^2 + 4Jq_c h + h^2} \cos 2\pi x\right\} \\ &= I_0\left(\beta \sqrt{4J^2 r^2 + 4Jq_c h + h^2}\right), \end{aligned} \quad (57)$$

が成り立つ。ここで、 I_0 は 0 次の変形 Bessel 関数である。

$$I_0(x) = \sum_n \frac{1}{(n!)^2} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n}. \quad (58)$$

0 次の変形 Bessel 関数は単調増加関数なので、式 (57) より、 $q_c = r, q_s = 0$ の場合に Ξ_0 が最大化されることが分かる。よって、式 (55) と (56) は以下のように変形できる。

$$\Xi = \left[\max_r \exp \left\{ -\beta J r^2 + \log \Xi_0 \right\} \right]^L, \quad (59)$$

$$\text{where } \Xi_0 \log \Xi_0 = \frac{1}{\lambda} I_0(\beta(2Jr + h)), \quad (60)$$

系の秩序変数を求めるために、 $r + h/2J$ を改めて r と置くことで、これらの式の表記を書き直す。つまり、

$$\Xi = \left[\max_r \exp \left\{ -\beta J (r - h/2J)^2 + \log \Xi_0 \right\} \right]^L, \quad (61)$$

$$\text{where } \Xi_0 \log \Xi_0 = \frac{1}{\lambda} I_0(2\beta J r), \quad (62)$$

これらの式を用いることで、秩序変数、則ち波数 2π に対応する密度の Fourier 成分は、

$$\langle \rho_{2\pi} \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \cos 2\pi x_i \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h} \log \Xi \Big|_{h \rightarrow +0} = \lim_{h \rightarrow +0} \tilde{r}(h), \quad (63)$$

と計算できる。ただし、 $\tilde{r}(h)$ は式 (62) の最大値を与えるような r の値である。この式 (63) により、式 (61) において r が 0 のときに最大値となる場合が流体相、0 でないときにのときに最大値となる場合が固体相に対応していることが分かる。

転移温度や転移の次数などの、系の具体的な振る舞いを調べるためには $h \rightarrow +0$ とした上で、式 (61) と (62)、特に式 (61) において最大値を与える r を評価すればよい。そのような r を求めることは、式 (61) の右辺に現れる指数関数の肩、則ち

$$f(r) \equiv -\beta J r^2 + \log \Xi_0, \quad (64)$$

と定義される $f(r)$ の最大値を与える r を求めることと等価である。これを数値的にを行い、秩序変数 r の温度依存性を $\lambda = 1, \lambda_{tc}, 2$ の場合に調べたものが図 3 である。ここで、 λ_{tc} は後述する、三重臨界点を与

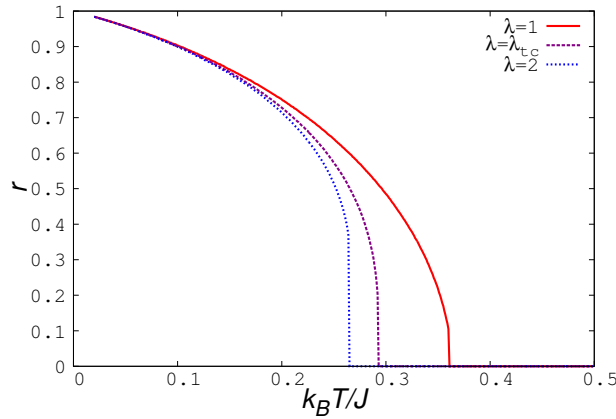


図 3: 各 λ に対する、秩序変数の温度依存性

える λ の値である。二次転移をする際の転移温度や、三重臨界点の位置を調べるために、 r が小さい場合に、この $f(r)$ を $r = 0$ 近傍で Taylor 展開し、系の秩序が弱い場合の相転移について考察する。ここで、 $\log \Xi_0$ を Taylor 展開した際の形を以下のように定める。

$$\log \Xi_0 = a_0 + a_2 r^2 + a_4 r^4 + a_6 r^6 + O(r^8). \quad (65)$$

ここで、式 (58) 及び (62) から、 $\log \Xi_0$ が r に関して偶関数であることが分かるため、Taylor 展開の奇数次項は存在しないという事実を用いた。この式より、

$$\log(\log \Xi_0) = \log a_0 + \frac{a_2}{a_0} r^2 + \left\{ \frac{a_4}{a_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{a_0} \right)^2 \right\} r^4 + \left\{ \frac{a_6}{a_0} - \frac{a_2 a_4}{a_0^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{a_2}{a_0} \right)^3 \right\} r^6 + O(r^8), \quad (66)$$

という関係が成立し、また、0 次の変形 Bessel 関数の対数は

$$\log I_0(2\beta J r) = -\log \lambda + (\beta J r)^2 - \frac{1}{4}(\beta J r)^4 + \frac{1}{9}(\beta J r)^6 + O(r^8), \quad (67)$$

と展開できるため、式 (62) の両辺の対数を取り、各項の係数を比較することで

$$a_0 + \log a_0 = -\log \lambda, \quad (68)$$

$$a_2 \left(1 + \frac{1}{a_0} \right) = (\beta J)^2, \quad (69)$$

$$a_4 \left(1 + \frac{1}{a_0} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{a_0} \right)^2 = -\frac{1}{4}(\beta J)^4, \quad (70)$$

$$a_6 \left(1 + \frac{1}{a_0} \right) - \frac{a_2 a_4}{a_0^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{a_2}{a_0} \right)^3 = \frac{1}{9}(\beta J)^6, \quad (71)$$

という関係式を得られる。 $f(r)$ は式 (64) と (65) から

$$f(r) = a_0 + (a_2 - \beta J)r^2 + a_4 r^4 + a_6 r^6 + O(r^8), \quad (72)$$

と展開されることが分かるので、この際の係数 a_0, a_2, \dots を式 (68) から (71) により決定すれば具体的な形が判明する。

ここで、まず系が二次転移をするか、もしくは一次転移をする状況において流体相の準安定が崩壊するような場合について考察する。このとき、 $f(r)$ を展開した際の r^2 の係数が 0 になるため、式 (72) より、 $a_2 = \beta J$ 、であることが分かる。この関係を式 (69) に代入すると、

$$a_0 = \frac{1}{\beta J - 1}, \quad (73)$$

という形で a_0 が求まるので、これを式 (68) に代入して、

$$\lambda = \frac{e^{-a_0}}{a_0} = (\beta J - 1) \exp \left(-\frac{1}{\beta J - 1} \right) = \left(\frac{J}{k_B T} - 1 \right) \exp \left(-\frac{k_B T}{J - k_B T} \right), \quad (74)$$

という式を得る。この式 (74) が二次転移、または流体相の準安定の崩壊が起こる条件である。次に、仮に二次転移から一次転移に切り替わる点、則ち三重臨界点があるとすれば、その点で $f(r)$ を展開した際は、 r^2 の係数に加え r^4 の係数も 0 になるので、 $a_4 = 0$ 、が成り立つ。よって、式 (70) より、

$$a_0^2 = \frac{2a_2^2}{(\beta J)^4} = \frac{2}{(\beta J)^2}, \quad (75)$$

という関係が得られる。ただし、ここで、二回目の式変形において r^2 の係数が 0 であることから導かれる関係式、 $a_2 = \beta J$ 、を用いた。 a_0 は定義より正の値なので、

$$a_0 = \frac{\sqrt{2}}{\beta J}, \quad (76)$$

が成り立つ。この式を式 (73) と連立させることで、三重臨界点の温度 T_{tc} は

$$k_B T_{tc} = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) J \simeq 0.2929J, \quad (77)$$

と求まる。また、この際の λ の値は λ_{tc} 式 (74) から

$$\lambda_{tc} = (1 + \sqrt{2}) \exp(1 - \sqrt{2}) \simeq 1.595, \quad (78)$$

と与えられる。また、図 4 にて、 $\lambda = 1, \lambda_{tc}, 2$ の場合における、転移温度での $f(r)$ の振る舞いを示した。ただし、ここで、各々のグラフが原点を通るように、実際には $f(r) - f(0)$ という、 $r = 0$ での値を差し引いた数値を縦軸としている。この図から分かるように、 λ が λ_{tc} より大きければ、 $f(r)$ は固体、流体の二つの相に対応した二つのピークを持ち、それらの高さが転移温度において図 4 のように入れ替わるため、固体流体転移が一次転移となる。逆に、 λ が λ_{tc} より小さければ転移は二次転移である。

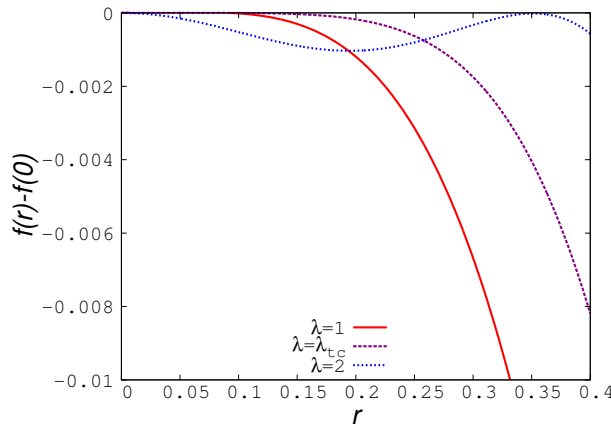


図 4: 各 λ に対する、転移温度での $f(r) - f(0)$ のグラフ

この章で紹介した Carmesin と Fan のモデルは、固体流体転移を厳密な計算により導出できる貴重な例である。しかし、途中で用いた関係式 (46) や (47) の形から、剛体球ポテンシャルの直径と \cos ポテンシャルの周期が一致していない場合に拡張して議論を展開することは困難であると予想される。更に、2 次元以上の系では、そもそも剛体球ポテンシャルを含む短距離の斥力ポテンシャルを厳密な計算により扱うことは極めて難しい。これらの事情が、この研究を他のモデルや現実の物質における固体流体転移の考察に応用することを困難にしていたと考えられる。

2.3 van der Waals 理論

本稿では、固体から流体への相転移の他に、流体相の中での密度の相転移、則ち気液転移も記述する近似法を取り扱い、三つの相の間の相転移を一つの分配関数によって取り扱うことも試みる。そのため、気液転移を考察するための導入として、気液転移を記述できる最も古く、かつ簡潔な理論の一つである van der Waals 理論についても触れておく。

2.3.1 平均場近似としての van der Waals 理論

よく知られているように、van der Waals 理論は気体分子間の斥力による排除体積効果と、引力による圧力の減少の効果を加味して理想気体の状態方程式を修正した理論であるが、今回は気体の分配関数を近似的に見積もる所から考察を始める。

まず、一般的な二体ポテンシャル $U(\mathbf{x})$ を持つ古典粒子系を考える。

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (79)$$

この系の分配関数は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} Z &\equiv \frac{1}{h^N N!} \int_{\Omega} \prod_i d\mathbf{x}_i \int \prod_i d\mathbf{p}_i \exp(-\beta H) \\ &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \int_{\Omega} \prod_i d\mathbf{x}_i \cdot \exp\left(-\beta \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right), \end{aligned} \quad (80)$$

$$\text{where } \frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}. \quad (81)$$

ここで、式 (80) の右辺の積分を厳密に評価することは困難であるため、ポテンシャルを全空間上の平均値で置き換える近似を行う。具体的には、まず

$$\sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = \sum_i \sum_{j: j \neq i} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (82)$$

と変形して、各 i に対して j に関する和を以下のように積分で近似する。

$$\sum_{j: j \neq i} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = \left(\frac{V}{N}\right)^{-1} \int_{|\mathbf{x}| \geq r_0} d\mathbf{x} U(\mathbf{x}) = \rho \int_{|\mathbf{x}| \geq r_0} d\mathbf{x} U(\mathbf{x}). \quad (83)$$

ここで、 $\frac{V}{N}$ は一粒子当たりの体積であり、粒子の密度 ρ の逆数で与えられる。また、 r_0 は系に応じて適切に定めるべきカットオフである。式 (83) の右辺の積分は r_0 の値さえ決定すればポテンシャルの形から決定できる定数なので、 U_0 においてしまうことにすると、式 (82) は

$$\sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = \sum_i U_0 \rho = N U_0 \rho, \quad (84)$$

と変形できる。これを式 (80) に代入して、

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \int_{\Omega} \prod_i d\mathbf{x}_i \cdot e^{-\beta N U_0 \rho} \\ &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \cdot e^{-\beta N U_0 \rho} \left(\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot 1 \right)^N, \end{aligned} \quad (85)$$

という式を得る。

ここで、ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ として、例えば Lennard-Jones ポテンシャルのような、ある半径以内で斥力、その他で引力的に振舞うものを想定する。この際、斥力の効果により、各粒子は他の粒子の近傍に存在できないものとし、式 (85) の右辺に現れる積分を、以下のように評価する。

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot 1 = V - Nb. \quad (86)$$

つまり、この積分を本来の値である系の体積 V から、一粒子当たりの排除体積 b の N 倍を差し引いた値に修正することで斥力の効果を取り入れたものとする。また、式 (83) の積分に現れるカットオフ r_0

は、引力と斥力が入れ替わる半径の付近に取ること、 U_0 の計算には主に引力の部分が寄与するものとする。このような近似の元で、分配関数は

$$Z = \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \cdot e^{-\beta N U_0 \rho}, \quad (87)$$

と評価できる。そのため、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \cdot e^{-\beta N U_0 \rho} \right\} \\ &= -\left[\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \right\} - N U_0 \rho \right], \end{aligned} \quad (88)$$

と与えられる。ただし、一般的な系においては、自由エネルギーは示量変数である V に対して下に凸でないといけなため、この式は

$$F = -C.E._{(V)} \left[\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \right\} - N U_0 \rho \right], \quad (89)$$

と修正する必要がある。ここで、 $C.E._{(V)} \{f(V)\}$ は convex envelope と呼ばれるもので、任意の点で関数 $f(V)$ を下回らない最小の上に凸な関数を表す。

分配関数の方もこの式 (89) を元に修正されて

$$Z = \exp \left[C.E._{(V)} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \cdot e^{-\beta N \rho} \right\} \right], \quad (90)$$

という形になる。次に、式 (89) から系の状態方程式を導くため、まず convex envelope の性質について触れておく。今、仮に関数 $f(V)$ が、ある区間において上に凸でない場合、図 5 のように、ある二点 V_1, V_2 に対して、

$$C.E._{(V)} \{f(V)\} = \begin{cases} \frac{(V - V_1)f(V_2) + (V_2 - V)f(V_1)}{V_2 - V_1} & \text{if } V_1 < V < V_2, \\ f(V) & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (91)$$

が成立する。また、図 5 から分かるように、 $C.E._{(V)} \{f(V)\}$ のグラフのうち、直線になっている部分は、

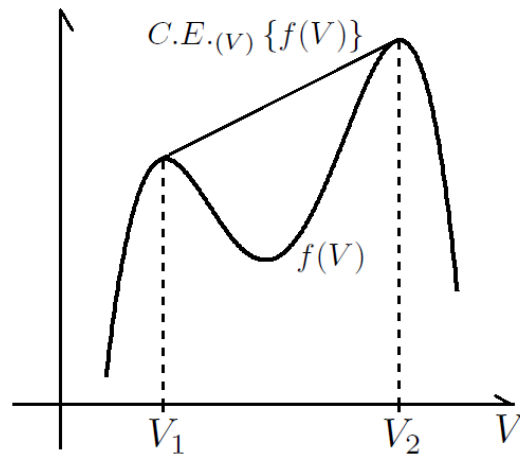


図 5: $f(V)$ と $C.E._{(V)} \{f(V)\}$ の関係

$V = V_1, V_2$ において $f(V)$ のグラフの接線になっている。そのため、 $C.E. \{f\}$ の導関数

$$\begin{aligned} g(V) &\equiv \frac{\partial}{\partial V} [C.E. \{f(V)\}] \\ &= \begin{cases} \frac{f(V_2) - f(V_1)}{V_2 - V_1} \frac{\partial f}{\partial V} & \text{if } V_1 < V < V_2, \\ \frac{\partial f}{\partial V} & \text{otherwise,} \end{cases} \end{aligned} \quad (92)$$

は、 $V = V_1, V_2$ で連続になる。つまり、以下の関係式が成立する。

$$\left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_{V=V_1} = \left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_{V=V_2} = \frac{f(V_2) - f(V_1)}{V_2 - V_1}. \quad (93)$$

V_1, V_2 の値を特定するにはこの関係式を用いればよい。ここで、式 (92) より、 $g(V)$ は $\partial f / \partial V$ という関数のうち、区間 (V_1, V_2) 上での値を定数に差し替えたものとなる。これに関して、式 (92) の形から

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial f}{\partial V} - g(V) dV = 0 \quad (94)$$

という式が成立するが、この式は $g(V)$ における $\partial f / \partial V$ から定数への差し替えが、有名な Maxwell の等面積則に基づいて行われることを意味する。そこで、今後はこのような Maxwell の等面積則に基づいた定数への差し替えを $M.C. \{f\}$ と表すことにすると、

$$g(V) = \frac{\partial}{\partial V} [C.E. \{f(V)\}] = M.C. \left\{ \frac{\partial f}{\partial V} \right\}, \quad (95)$$

という関係式で、convex envelope の微分を表すことができる。

以上の議論を元に、式 (89) の両辺を V で微分することで、状態方程式

$$\begin{aligned} p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T &= M.C. \{ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \} \\ &= M.C. \left\{ \frac{N}{\beta(V - Nb)} + \frac{N^2 U_0}{V^2} \right\}, \end{aligned} \quad (96)$$

を得る。ただし、ここで $\rho = N/V$ であることを用いた。仮定より、 U_0 の積分は、主にポテンシャルが引力的である領域で行うため、 $U_0 < 0$ であるとすると、この式は

$$p = M.C. \left\{ \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 |U_0|}{V^2} \right\}, \quad (97)$$

という形になる。この式 (97) は、よく知られている van der Waals の状態方程式の形である。Maxwell の等面積則に従って、ある区間 (V_1, V_2) での圧力が定数に差し替えられた場合、図 6 の $p - V$ グラフから分かるように、ある圧力 p_0 で体積が V_1 から V_2 へと不連続に変化する現象が発生する。つまり、流体の体積に関する相転移が発生しているので、転移する圧力を挟んで体積が小さい側を液体相、大きい側を気体相と解釈できる。つまり、この理論は気液転移の発生を説明できることが分かる。

convex envelope が数値的、ないし数学的に扱いづらい場合は、自由エネルギーは圧力 p に関して Legendre 変換すればよい。Legendre 変換後の分配関数は

$$\begin{aligned} Z_G &\equiv \max_V Z e^{-\beta p V} = \max_V e^{-\beta(F + pV)} \\ &= \exp \left\{ -\beta \min_V (F + pV) \right\}, \end{aligned} \quad (98)$$

と与えられ、この分配関数の対数からは Gibbs の自由エネルギーが与えられる。

$$G = -\frac{1}{\beta} \log Z_G = \min_V (F + pV). \quad (99)$$

式 (89) をこの式に代入すると、 V に関して一次の項 pV は関数の凸性を変えないことから、

$$G = \min_V \left[-C.E.(V) \left[\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \right\} - NU_0 \rho - pV \right] \right], \quad (100)$$

という式を得る。この式には convex envelope が現れるが、convex envelope の最大値や最小値は元の関数のそれらと同じ値であることに注意する。何故なら、式 (91) のように、convex envelope が元の関数と異なる値を取る区間においては、convex envelope は一次関数的に振舞うので、その区間上での最大値や最小値は、区間の両端のうちのどちらかで与えられ、かつそれらの点では元の関数と convex envelope の値は等しくなることから、最大値や最小値を与える V は必ず convex envelope と元の関数の値が一致する領域にあるためである。このことから、式 (100) は

$$G = \min_V \left[-\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{dN} N!} \right\} + NU_0 \rho + pV \right], \quad (101)$$

と変形できる。つまり、圧力に関する Legendre 変換し、Gibbs の自由エネルギーに関する表式に直すことで、convex envelope を消去できることが分かる。

以上の議論で見たように、van der Waals 理論は粒子間の引力の寄与を、ポテンシャルの引力部分を平均値 U_0 によって評価することで考察を進めている。この考え方は、スピン系などの模型の相転移を考察する際に行われる平均場近似と類似したものである。そのため、排除体積効果の考慮などの磁性体の模型ではあまり見られない要素を持つものの、この理論は気液転移に関する平均場理論の一つであると考えて良い。

2.3.2 van der Waals 理論と厳密な結果

以上で記述したように、van der Waals 理論は飽くまで近似を用いた理論であるが、特殊な模型においては厳密に正しくなることが 1963 年の Kac, Uhlenbeck, Hemmer によって示された [28]。彼らは、ポテンシャルが

$$U(x) = q(x) + \gamma \varphi(\gamma x), \quad (102)$$

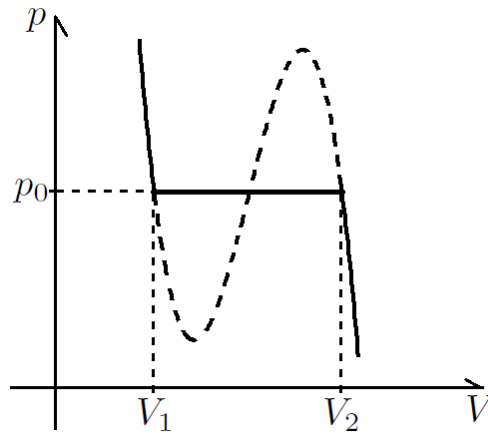


図 6: $f(V)$ と $C.E.(V) \{f(V)\}$ の関係

$$\text{where } \begin{cases} q(x) = \begin{cases} \infty & (|x| < \delta), \\ 0 & (|x| \geq \delta), \end{cases} \\ \varphi(x) = -\frac{\alpha}{2} \exp(-|x|), \end{cases} \quad (103)$$

と与えられる一次元粒子系の模型を提唱し、これが熱力学極限 $N \rightarrow \infty$, をとった後に $\gamma \rightarrow 0$, という極限を取ることで、系が van der Waals の状態方程式に従うことを示した。この模型において U_0 に該当するのは、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \gamma \varphi(\gamma x) = -\alpha, \quad (104)$$

という定数であり、また、排除体積 b には剛体球ポテンシャルの直径 δ が相当する。この模型では、特殊な方法で引力部分 φ の到達距離を引き伸ばしているの、引力の側と剛体球ポテンシャルとして与えられた斥力の側とで、長さのスケールが完全に異なっている。そのため、先程の議論の式 (83) に現れたような、曖昧な定義の積分のカットオフは出現しなくなる。

Kac らの研究を一般化したものとして、Lebowitz, Penrose の論文がある [29]。彼らは粒子が

$$U(\mathbf{x}) = q(\mathbf{x}) + \gamma \varphi(\gamma \mathbf{x}) \quad (105)$$

の下で相互作用し、また、これらのポテンシャルがある定数 δ, D, D' に対して、条件

$$\begin{cases} q(\mathbf{x}) = \infty & (|\mathbf{x}| < \delta), \\ |q(\mathbf{x})| < D|\mathbf{x}|^{-1-\epsilon} & (|\mathbf{x}| \geq \delta), \end{cases} \quad (106)$$

$$\begin{cases} \varphi(\mathbf{x}) \leq 0, \\ |\varphi(\mathbf{x})| < D'|\mathbf{x}|^{-1-\epsilon}, \\ -\alpha \equiv \int \varphi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} < \infty, \end{cases} \quad (107)$$

を満たす場合、 γ 及び体積 V の関数として捉えた自由エネルギー $F(V, \gamma)$ が

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} F(V, \gamma) = -C.E.(V) (-F(V, 0) + N\alpha\rho), \quad (108)$$

という関係式を満たすことを示した²。式 (108) を式 (89) と比較し、 U_0 と $-\alpha$ が互に対応しているものであることを踏まえると、長距離相互作用 φ の自由エネルギーへの寄与は van der Waals 理論における引力部分の寄与と全く同じ形であることが分かる。先程挙げた、Kac の模型の場合、長距離相互作用が存在しない場合の自由エネルギー $F(V, 0)$ 、則ち一次元剛体球系の自由エネルギーが式 (89) の右辺第 1 項と完全に一致するため、van der Waals 理論と厳密な結果が一致する。

このように、van der Waals 理論の内、特に引力の寄与を平均値 U_0 によって評価するという方法は、ある種の長距離相互作用を持つ系において厳密に正しくなることが確認されている。これは磁性体の模型において、長距離相互作用系の一種である全結合模型では平均場近似が厳密に正しくなるということと非常に似ている。

²Lebowitz らの原論文では、より φ が式 (107) のように純粋な引力でない場合においても、より複雑な条件を課せば式 (108) が成り立つことを示している

3 固体流体転移の“平均場模型”-I. 最小単位胞に含む粒子の“席”が一つの場合。

3.1 模型

前章で紹介した Carmesin と Fan の模型においては、固体流体転移を引き起こす要因となっているのは \cos ポテンシャルであったが、その他に剛体球ポテンシャルが入っていたために取り扱いが難しくなり、結果として他の系に対して議論を拡張させることが困難となっていた。そのため、剛体球ポテンシャルを取り除き、 \cos 型のポテンシャルのみで相互作用するような模型を考えることで、分配関数などの計算を易しくし、かつ 2 次元以上の空間に存在する様々な結晶構造を持つ固体を考察対象に含めることを試みるのは自然な考え方である。そこで、本章では、 \cos 型のポテンシャル数個の和で表される二体ポテンシャルのみによって相互作用する d 次元粒子系の模型を考え、その固体流体転移を考察する。尚、本章の議論は、著者の論文 [30] の記述に沿った物である。

ハミルトニアン具体的な形は以下のものとする。

$$H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) - \sum_\alpha h_\alpha \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i, \quad (109)$$

ここで、 N は粒子数、 \mathbf{x}_i と \mathbf{p}_i は各々 i 番目の粒子の位置と運動量である。相転移に伴う自発的対称性の破れを上手く扱うために、弱い外場 h_α を入れ、対称性の破れる方向を指定する、所謂 Bogoliubov quasi-averages と呼ばれる方法を用いた。前章の模型とは違い、この模型では系のエネルギーを $O(N)$ に留めるために、体積ではなく粒子数 N の逆数を相互作用項に掛けている。

また、 \mathbf{k}_α は想定している結晶格子の最小逆格子ベクトルである。 \mathbf{k}_α の組 $\{\mathbf{k}_\alpha\}$ は、全ての最小逆格子ベクトルを含めるものとするが、互いに -1 倍の関係にあるもの同士は同一視する。よって、例えば、三角格子であれば \mathbf{k}_α の組は

$$\mathbf{k}_1 = k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_2 = k \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_3 = k \begin{pmatrix} -1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad (110)$$

と与えられ、体心立方 (bcc) 格子であれば

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_2 = \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_3 = \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{k}_4 &= \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_5 = \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_6 = \frac{k}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (111)$$

面心立方 (fcc) 格子であれば

$$\mathbf{k}_1 = \frac{k}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_2 = \frac{k}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_3 = \frac{k}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_4 = \frac{k}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (112)$$

となる。また、 d 次元単純立方格子であれば

$$\mathbf{k}_1 = k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{k}_2 = k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, \mathbf{k}_d = k \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix} \quad (113)$$

という形で与えられる。ここで、 k は \mathbf{k}_α の大きさである。

このように、想定している結晶格子ごとに、対応する \mathbf{k}_α の組をハミルトニアンに組み込んでいるため、模型が固体状態において構成する結晶格子は、始めに想定した 1 種類のみとなる。また、これらの模型を構築する際、考察対象を最小単位胞内において粒子が存在する箇所が 1 箇所のみとなり、かつ指定した \mathbf{k}_α の組により逆格子空間を張ることが可能であるような格子に限定していることに注意する。つまり、六角格子や六方細密充填格子、NaCl 型結晶など、最小単位胞に粒子の存在する箇所を複数持つ結晶構造は本章の段階では考察対象外としている。

尚、後述するように、この模型は斥力ポテンシャルを含まないため、一つの格子点に複数の粒子が存在することが可能である。よって、最小単位胞内の“粒子が存在する箇所”が 1 箇所であっても、粒子そのものは複数存在し得る。そのため、“粒子が存在する箇所”という婉曲的な表現が必要であった。

3.2 分配関数の計算

この節では、式 (109) で与えられた模型の分配関数の計算を行う。尚、前章とは異なり、大分配関数ではなく普通の分配関数で議論を進める点には注意する。まず、運動量に関する積分を実行する。

$$\begin{aligned} Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &\equiv \frac{1}{h^{dN} N!} \int_{\Omega} \prod_i d\mathbf{x}_i \int \prod_i d\mathbf{p}_i \exp\left(-\beta H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}}\right) \\ &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \int_{\Omega} \prod_i d\mathbf{x}_i \\ &\quad \cdot \exp\left(\frac{\beta J}{N} \sum_{\alpha} \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \beta \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i\right), \end{aligned} \quad (114)$$

$$\text{where } \frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}. \quad (115)$$

cos 型のポテンシャルは、以下のように Hubbard–Stratonovich 変換によって、補助変数 $q_{c\alpha}, q_{s\alpha}$ をもつ一体ポテンシャルに変換できる。

$$\begin{aligned} &\exp\left(\frac{\beta J}{N} \sum_{\alpha} \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \beta \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i\right) \\ &= \exp\left[\sum_{\alpha} \left\{ \frac{\beta J}{N} \left(\sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i\right)^2 + \frac{\beta J}{N} \left(\sum_i \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i\right)^2 + \beta h_{\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right\}\right] \\ &= \int \prod_{\alpha} \left(\frac{\beta J N}{\pi} dq_{c\alpha} dq_{s\alpha}\right) \exp\left[\sum_{\alpha} \left\{ -\beta J N (q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \beta (2J q_{c\alpha} + h_{\alpha}) \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i + 2\beta J q_{s\alpha} \sum_i \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right\}\right]. \end{aligned} \quad (116)$$

これを式 (114) に代入し、鞍点法を適用することで、分配関数は以下のように表せる。

$$\begin{aligned}
Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \int \prod_\alpha \left(\frac{\beta J N}{\pi} dq_{c\alpha} dq_{s\alpha} \right) \exp \left[\sum_\alpha -\beta J N (q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2) \right] \int_\Omega \prod_i d\mathbf{x}_i \\
&\quad \cdot \exp \left[\sum_\alpha \left\{ \beta (2J q_{c\alpha} + h_\alpha) \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i + 2\beta J q_{s\alpha} \sum_i \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right\} \right] \\
&\simeq \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{q_{c\alpha}, q_{s\alpha}} \left[\exp \left(- \sum_\alpha \beta J (q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2) \right) \int_\Omega d\mathbf{x} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \cdot \exp \left\{ \sum_\alpha \{ \beta (2J q_{c\alpha} + h_\alpha) \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} + 2\beta J q_{s\alpha} \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} \} \right\} \right] \right]^N. \tag{117}
\end{aligned}$$

この方法は、磁性体の全結合模型、特に全結合 XY 模型の分配関数を計算する際と同様のものであり、一次元系の固体流体転移に関する先行研究においても用いられた手法である [25, 26]。式 (117) の右辺に含まれる補助変数に関する最大値の計算は、始めに $r_\alpha \equiv \sqrt{q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2}$ が固定された状況下での最大値を r_α の関数として求め、次にその値に関して r_α を変化させた際の最大値を求めればよい。

ここで、付録の A. にあるように、弱い外場 $\{h_\alpha\}$ の存在が原因となり、 r_α が固定された際の最大値は $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ の場合に出現するので、式 (117) は

$$\begin{aligned}
Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &\simeq \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_\alpha \beta J r_\alpha^2 \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \cdot \int_\Omega d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_\alpha \{ \beta (2J r_\alpha + h_\alpha) \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} \} \right\} \right] \right]^N \\
&= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_\alpha \beta J \left(r_\alpha - \frac{h_\alpha}{2J} \right)^2 \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \cdot \int_\Omega d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_\alpha \{ 2\beta J r_\alpha \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} \} \right\} \right] \right]^N \tag{118}
\end{aligned}$$

と書き換えられる。式 (118) の右辺の積分は、ポテンシャルの周期性を用いることで

$$\int_\Omega d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_\alpha \{ 2\beta J r_\alpha \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} \} \right\} = \frac{V}{V_p} \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}), \tag{119}$$

と変形できる。ここで、 V_p と Φ_p は以下のように与えられる、想定する結晶格子の最小単位胞上での積分である。

$$\Phi_p(\{r_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \equiv \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_\alpha \{ 2\beta J r_\alpha \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x} \} \right\}, \tag{120}$$

$$V_p \equiv \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot 1. \tag{121}$$

この表記を用いると分配関数は以下のように表せる。

$$Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} = \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \left[\frac{1}{V_p} \max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_\alpha \beta J \left(r_\alpha - \frac{h_\alpha}{2J} \right)^2 \right) \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \right] \right]^N. \tag{122}$$

この模型の振る舞いを調べるには、この式 (122) を用いればよい。

この節の最後に、この模型の熱力学的な特徴についても触れておく。固体流体転移の秩序変数、則ち逆格子ベクトルに対応した密度の Fourier 成分は

$$\langle \rho_{\mathbf{k}_\alpha} \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h_\alpha} \log Z \Big|_{h_\alpha \rightarrow +0} = \lim_{h_\alpha \rightarrow +0} \tilde{r}_\alpha(\{h_\alpha\}), \quad (123)$$

と与えられる。ここで、 $\tilde{r}_\alpha(\{h_\alpha\})$ は式 (122) の右辺において、最大値を与える r_α の値である。また、この模型の注意すべき性質として、固体相、流体相問わず全ての温度領域で理想気体の状態方程式が成立することが挙げられる。実際、式 (122) より、分配関数 Z は体積 V の N 乗に比例するため、

$$P = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\log Z}{\beta} \right) = \frac{N}{\beta V}, \quad (124)$$

と、温度等に関して特に条件を付けずとも、理想気体の状態方程式が導き出せてしまう。“固体”に関する日常的な直感と比較すると奇妙に感じられるこの性質は、 \cos ポテンシャルが粒子を特定の格子点上に集めようとするものの、それらの内のどの格子点に粒子が存在するかに関して全く無頓着であることに起因している。より具体的に記述すると、粒子が \cos ポテンシャルのみで相互作用していて、通常の斥力ポテンシャルや引力ポテンシャルが存在しないこの系においては、一つの格子点に全ての粒子が集まった場合においても、全ての格子点に一つずつ粒子が配置された場合においても、エネルギーの値は全く同じものになってしまうため、この系の固体相は大まかに見ると“粒子が格子点上を動く気体”と表現すべき状態となっていることがこの振る舞いの原因である。

3.3 分配関数の解析的表式

この節では、式 (120) で与えられた Φ_p の解析的な表式を、式 (118) を元に求める。まず、式 (118) の右辺に現れる積分を、被積分関数を以下のように展開することで変形する。

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} \{ 2\beta J r_{\alpha} \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \} \right\} \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \prod_{\alpha} \exp \{ \beta J r_{\alpha} e^{i\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}} \} \exp \{ \beta J r_{\alpha} e^{-i\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}} \} \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}, n'_{\alpha}} \frac{(\beta J r_{\alpha})^{n_{\alpha}} e^{in_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}}}{n_{\alpha}!} \cdot \frac{(\beta J r_{\alpha})^{n'_{\alpha}} e^{-in'_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}}}{n'_{\alpha}!} \right\} \\ &= \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J r_{\alpha})^{n_{\alpha} + n'_{\alpha}}}{n_{\alpha}! n'_{\alpha}!} \right) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{x} \exp \left\{ i \sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (125)$$

弱い外場 h_{α} に関しては、式 (123) により $h_{\alpha} \rightarrow +0$ での秩序変数の値が判明した段階で既にその役目を終えているので、本節では無視する。式 (125) の右辺の積分は

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x} \exp \left\{ i \sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} = \begin{cases} V & \text{if } \sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha} = 0, \\ O(1) \ll V & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (126)$$

と与えられるため、 $\sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha}$ がゼロでない値をとる項の寄与は無視できる。そのため、分配関数は以下のように表せる。

$$Z_{\{\mathbf{k}_{\alpha}\}} = \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{r_{\alpha} > 0} \exp \left(- \sum_{\alpha} \beta J r_{\alpha}^2 \right) \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \right]$$

$$\cdot \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J r_{\alpha})^{n_{\alpha} + n'_{\alpha}}}{n_{\alpha}! n'_{\alpha}!} \right) \delta_{\sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha}, 0} \right\} \Bigg]^N. \quad (127)$$

この表記は \mathbf{k}_{α} のとり方に依らず成立する。

以下では、各結晶構造に対応する模型、則ち \mathbf{k}_{α} の組を指定した際の分配関数の表記について記述する。三角格子の場合、 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0$ という関係を踏まえると、式 (127) は以下のように簡略化できる。

$$\begin{aligned} Z_{\text{tl}} &= \frac{V^N}{\Lambda^{2N} N!} \left[\max_{r_{\alpha} > 0} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha} \beta J r_{\alpha}^2 \right) \sum_{a=-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J r_{\alpha})^{2n_{\alpha} + |a|}}{n_{\alpha}! (n_{\alpha} + |a|)!} \right) \right\} \right] \right]^N \\ &= \frac{V^N}{\Lambda^{2N} N!} \left[\max_{r_{\alpha} > 0} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha} \beta J r_{\alpha}^2 \right) \sum_{a=-\infty}^{\infty} \prod_{\alpha} \left\{ I_{|a|}(2\beta J r_{\alpha}) \right\} \right] \right]^N. \end{aligned} \quad (128)$$

ここで、 I_{ν} は ν 次の変形 Bessel 関数である。

$$I_{\nu}(x) = \sum_n \frac{1}{n!(n+\nu)!} \left(\frac{x}{2} \right)^{2n+\nu}. \quad (129)$$

系が α の入れ替えに関する対称性を破ることは無い、つまり各 r_{α} は全て同じ値 r をとると仮定すると、

$$Z_{\text{tl}} = \frac{V^N}{\Lambda^{2N} N!} \left[\max_{r > 0} \left[\exp \left(-3\beta J r^2 \right) \sum_{a=-\infty}^{\infty} \left\{ I_{|a|}(2\beta J r) \right\}^3 \right] \right]^N, \quad (130)$$

という表式を得られる。面心立方格子の場合は、 $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = 0$ という関係式が成立するので、同様の考察により以下の表式が得られる。

$$Z_{\text{fcc}} = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \left[\max_{r > 0} \left[\exp \left(-4\beta J r^2 \right) \sum_{a=-\infty}^{\infty} \left\{ I_{|a|}(2\beta J r) \right\}^4 \right] \right]^N. \quad (131)$$

体心立方格子の場合はやや複雑であるが、上述の二者の場合と同様に、互いに一次従属となっている \mathbf{k}_{α} の組を考慮して計算すれば、以下の表式が得られる。

$$\begin{aligned} Z_{\text{bcc}} &= \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \left[\max_{r > 0} \left[\exp \left(-6\beta J r^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \sum_{a,b,c=-\infty}^{\infty} \cdot I_{|a|}(2\beta J r) I_{|b|}(2\beta J r) I_{|c|}(2\beta J r) \tilde{I}_{a,b}(2\beta J r) \tilde{I}_{b,c}(2\beta J r) \tilde{I}_{c,a}(2\beta J r) \right] \right]^N. \end{aligned} \quad (132)$$

ただし、ここで

$$\tilde{I}_{\mu,\nu}(x) = \begin{cases} \sum_n \frac{1}{(n+|\mu|)!(n+|\nu|)!} \left(\frac{x}{2} \right)^{2n+|\mu|+|\nu|} & \text{if } \text{sgn}(\mu) \neq \text{sgn}(\nu), \\ I_{|a|+|b|}(x) & \text{if } \text{sgn}(\mu) = \text{sgn}(\nu), \end{cases} \quad (133)$$

とおいた。単純立方格子の場合は最小逆格子ベクトル $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_d$ が互いに一次独立なので、式 (127) の中でゼロにならない項は、全ての α に対して $n_{\alpha} = n'_{\alpha}$ が成り立つ場合のみである。そのため、分配関数は

$$Z_{\text{sc}} = \frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{r > 0} \left[\exp \left(-\beta J r^2 \right) I_0(2\beta J r) \right] \right]^{dN}, \quad (134)$$

と表せる。これは定数倍を除いて、 \cos ポテンシャルで相互作用する一次元系の分配関数、つまり $d = 1$ とおいた場合の分配関数の d 乗と一致する。

3.4 相転移の振る舞い

3.4.1 秩序変数の振る舞い

本節では、式 (122) を数値的に評価して、秩序変数 r_α の振る舞い、特に温度依存性を調べる。式 (127) の形から分配関数は \mathbf{k}_α の大きさ k に依存していないので、 $k=1$ としても一般性を失わない。また、前節同様、 r_α は α の値に関わらず共通の値をとるものと仮定する。計算結果は図 7–10 に表した。

更に、転移の次数を調べるため、式 (122) の右辺に現れた関数 $\exp(-n'\beta J r^2) \Phi_p/V_p$ の対数の r 依存性を調べた。これは定数の差を除き、Landau 自由エネルギーの $-\beta$ 倍に対応した関数である。三角格子に対応した模型の場合、この関数は固体、流体の二つの相に対応した二つのピークを持ち、それらの高さが転移温度において図 11 のように入れ替わるため、固体流体転移が一次転移であると分かる。体心立方格子、面心立方格子の模型の場合も、同様の調査の結果、一次転移であることが判明した。しかし、単純立方格子の模型の場合、秩序変数の振る舞いは全結合 XY 模型と同様になるため、空間次元 d の値に関わらず転移の次数は二次となる。

ここで、面心立方格子の模型の場合における、この関数の秩序変数 r に関する展開を表す式 (131) の中に奇数次の項が含まれていないにも関わらず、模型の相転移は一次となっていることに注意する。これは 6 次以上の項の寄与が原因である。

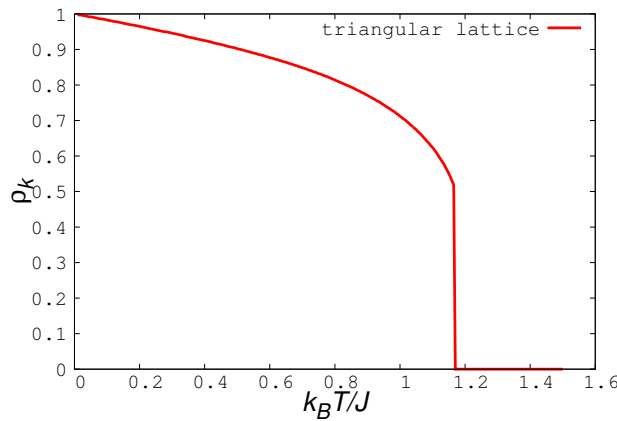


図 7: 秩序変数の温度依存性：三角格子の模型

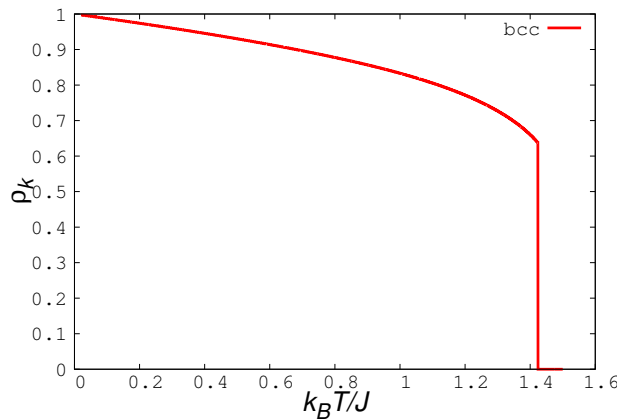


図 8: 秩序変数の温度依存性：体心立方格子の模型

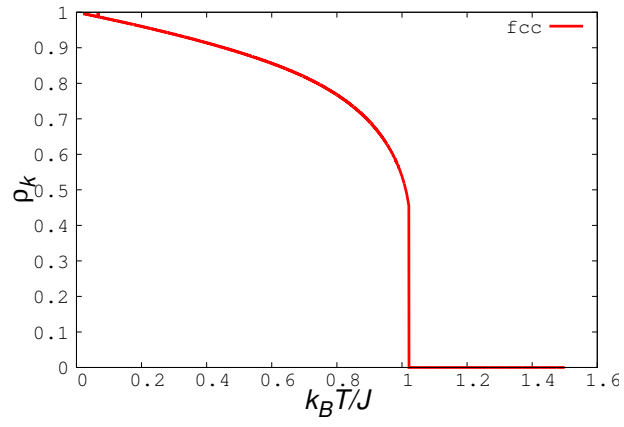


図 9: 秩序変数の温度依存性：面心立方格子の模型

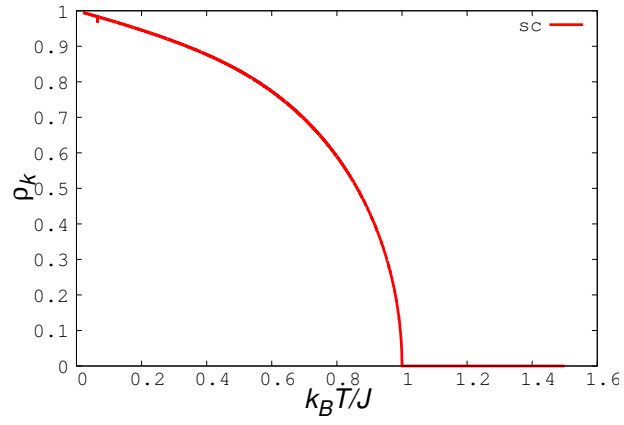


図 10: 秩序変数の温度依存性：単純立方格子の模型

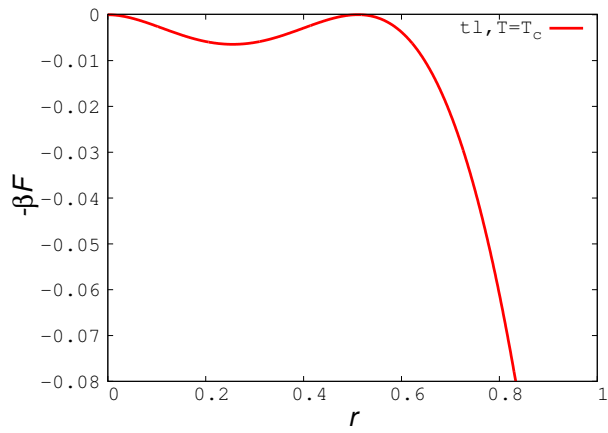


図 11: 三角格子の模型における $-\beta F$ の r 依存性：定数の差を除く

3.4.2 単純立方格子における高次の波数のポテンシャルの影響

3.4.1 節で見たように、単純立方格子のモデルは $\{\mathbf{k}_\alpha\}$ が最小逆格子ベクトルのみを含むという状況設定の下では二次転移を起こした。しかし、 $\{\mathbf{k}_\alpha\}$ の中により大きい逆格子ベクトルを含めた場合、転移の次数は一次になり得る。その簡単な例として、以下のように $\{\mathbf{k}_\alpha\}$ に k と $2k$ を含む $d = 1$ のモデルを考える：

$$H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_{i,j} \{\cos k(x_i - x_j) + \cos 2k(x_i - x_j)\} - h \sum_i \cos kx_i. \quad (135)$$

分配関数の計算は 3.2 節及び 3.3 節と同様の方法で実行でき、

$$\begin{aligned} Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &= \frac{V^N}{\Lambda^N N!} \left[\max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha=1,2} \beta J r_\alpha^2 \right) \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \right. \right. \\ &\quad \cdot \left. \left. \left\{ \prod_{\alpha=1,2} \left(\frac{(\beta J r_\alpha)^{n_\alpha + n'_\alpha}}{n_\alpha! n'_\alpha!} \right) \delta_{\sum_\alpha \alpha \cdot (n_\alpha - n'_\alpha), 0} \right\} \right] \right]^N \\ &= \frac{V^N}{\Lambda^N N!} \left[\max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha=1,2} \beta J r_\alpha^2 \right) \sum_{\mathbf{n}} \sum_{a=-\infty}^{\infty} \right. \right. \\ &\quad \cdot \left. \left. \left(\frac{(\beta J r_1)^{2n_1 + 2|a|} (\beta J r_2)^{2n_2 + |a|}}{n_1! (n_1 + 2|a|)! n_2! (n_2 + |a|)!} \right) \right] \right]^N \\ &= \frac{V^N}{\Lambda^N N!} \left[\max_{r_\alpha > 0} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha=1,2} \beta J r_\alpha^2 \right) \left\{ \sum_{a=-\infty}^{\infty} I_{2|a|}(2\beta J r_1) I_{|a|}(2\beta J r_2) \right\} \right] \right]^N, \quad (136) \end{aligned}$$

という表式を得られる。この分配関数に関して、秩序変数の振る舞いを 3.4.1 節と同様に調べると、この場合の固体流体転移は一次であると判明する。秩序変数の温度依存性は図 12 に示した。式 (136) において、 $a \neq 0$ の項が存在していなければ、右辺の和は単なる 0 次の変形 Bessel 関数の積に帰着し、その場合は式 (134) の場合と同様に転移は二次になってしてしまう。つまり、 $a \neq 0$ の項こそが、自由エネルギーの形を歪め、転移を一次にしていると言える。

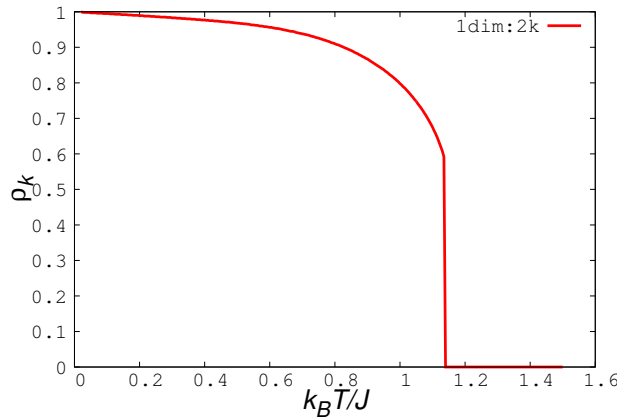


図 12: 秩序変数の温度依存性：式 (135) のモデル

3.5 まとめ

以上に述べたように、 \cos 型ポテンシャル数個の和によって構成される二体ポテンシャルのみにより相互作用するモデルは、分配関数の厳密な計算が可能で、かつ固体流体転移を示すことが確認された。これらのモデルは、始めに導入した \cos 型ポテンシャルの波数の組み合わせに依って、固体相において取る結晶構造が変わり、また、場合によっては 3.4.2 のように、同じ結晶構造を作るモデルでも、波数の組を変えることで相転移の次数すら変化し得るなどの注意点を持ち、更に固体相においても理想気体の状態方程式を満たすなどの奇妙な性質を備えているものの、様々な結晶構造に対応した、“厳密に計算できる”モデルを用意できるという点では興味深いものである。ただし、3.1 節で記述したように、本章のモデルの構成法では、最小単位胞内に粒子が存在する箇所を一箇所しか含まないような、比較的単純な結晶構造の固体しか形成できない。そのため、次の 4 章において、最小単位胞内に粒子が存在する箇所を二つ持つような、より複雑な結晶構造に対応したモデルの構成について記述する。

これらのモデルは相互作用の減衰が存在せず、また、分配関数の計算もスピン系の全結合モデルと同様の手法により可能であるという点から、固体流体転移の“全結合モデル”、ないし“平均場モデル”と表現すべきものであると考えられる。そこで、5 章において、このモデルに関する知見を元に構成した、固体流体転移の“平均場近似”について触れることにする。

4 固体流体転移の“平均場模型”-II. 最小単位胞に含む粒子の“席”が複数の場合

3章で紹介した種の模型によって形成できる固体相は、最小単位胞に一つの粒子の“席”しか存在しないもの、つまり三角格子、bcc 格子、fcc 格子、単純立方格子といった比較的単純な結晶構造のものだけであった。そのため、六角格子などの、最小単位胞に複数の粒子の“席”があるような結晶を作るような模型の構成という課題が残されている。

初期の DFT 等、厳密解以外の方法で固体の秩序変数を調べた研究においても、複雑な結晶構造への対処法の問題に直面していた。その際、例えば Yussouff は大きい逆格子ベクトルまで考慮に入れて、複数の粒子の存在による秩序変数への影響を考察することでこの問題に対処した [31]。しかし、現実的なモデルへの近似を一旦忘れ、ただ単に解ける模型の構成を目標とする、というアプローチの方法を選ぶのであれば、大きい逆格子ベクトルを考慮する必要の無い模型を考えることも可能である。本章ではそうした方針を採用し、後述するように二種類の粒子の混合系を用いて、最小単位胞に二つの粒子の“席”を用意することで、複雑な結晶構造を形成する模型を構築する。

具体的には、A と B という二種類の粒子から構成され、以下のようなハミルトニアンでその振る舞いが指定される模型を考える：

$$\begin{aligned}
 H\{\mathbf{k}_\alpha\} = & \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_A} + \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2m_B} - \frac{J_{AA}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \\
 & - \frac{J_{AB}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_J + \boldsymbol{\phi}) - \frac{J_{BB}}{N} \sum_\alpha \sum_{I,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \mathbf{x}_J) \\
 & - \sum_\alpha h_{A\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i - \sum_\alpha h_{B\alpha} \sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \boldsymbol{\phi}). \quad (137)
 \end{aligned}$$

ここで、小文字と大文字の添え字は各々粒子 A と粒子 B を表す。また、 $\boldsymbol{\phi}$ は、出来上がった固体の完全結晶の状態において、A の粒子を基準とした B の粒子の位置を与えるための定数ベクトルである。 \mathbf{k}_α は 3 章と同様に、想定する結晶構造における、互いに -1 倍の関係にある組を除く全ての最小逆格子ベクトルとする。つまり、この模型は \cos 型ポテンシャルで相互作用するという点を第 3 章の模型から変えないまま、B の粒子が A の粒子に対して $\boldsymbol{\phi}$ だけずれた位置に来るように、粒子 A、B 間にはたらく \cos 型ポテンシャルの極小点をずらしている。また、 N_A, N_B は各々 A、B の粒子の数を、 N はそれらの合計をそれぞれ表すものとする。

この模型において想定している結晶は、図 13 のように、二つの sublattice によって構成され、かつ各 sublattice が前回考察した種の結晶となっているようなものである。例としては、三角格子の sublattice 二つからなる六角格子や、図 14 のように三次元単純立方格子二つからなる CsCl 型結晶、fcc 格子二つからなる NaCl 型結晶や閃亜鉛鉱型結晶などが挙げられる。

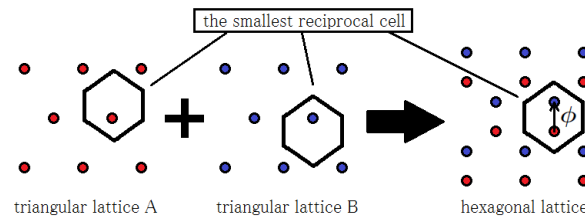


図 13: 六角格子の sublattice：六角格子は最小単位胞に二つの粒子を含み、かつそれぞれが三角格子をなしている。

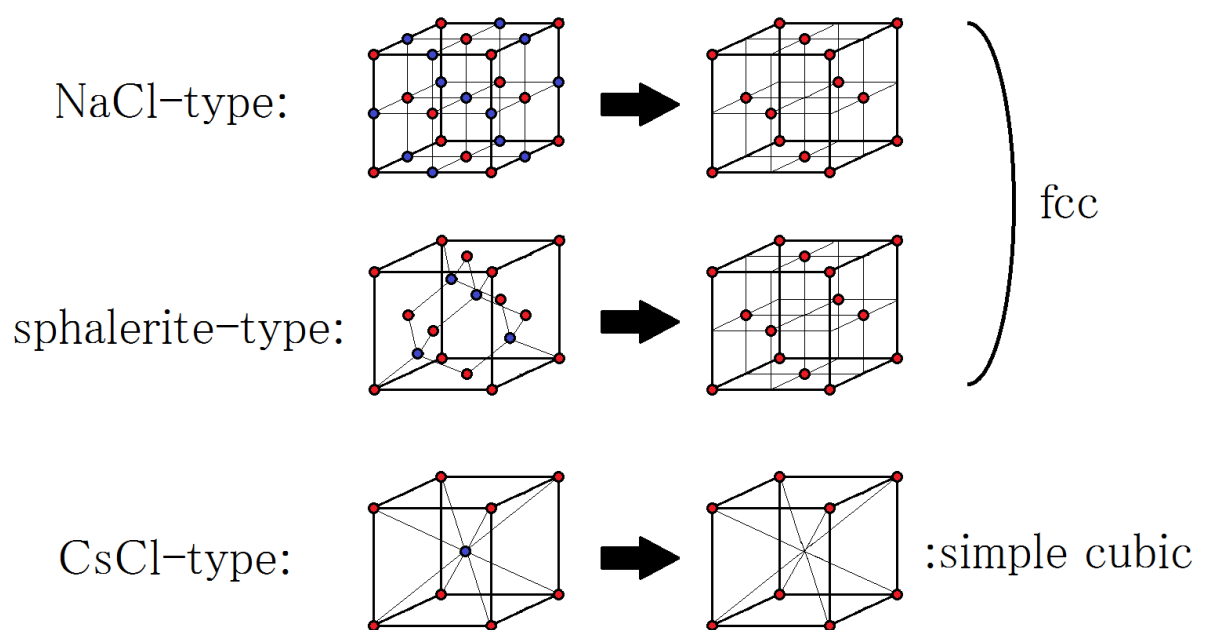


図 14: NaCl 型結晶、閃亜鉛鉱型結晶、CsCl 型結晶の sublattice : 図の赤い粒子のみに注目すれば、これらが fcc 格子や単純立方格子などの構造を作っていることが分かる。

また、後の計算の都合上、

$$\mathbf{x}'_I \equiv \mathbf{x}_I - \boldsymbol{\phi}, \quad (138)$$

という式によって定義される \mathbf{x}'_I を新たに \mathbf{x}_I と置き直すことで、式 (137) から $\boldsymbol{\phi}$ を消去する。

$$\begin{aligned} H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_A} + \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2m_B} - \frac{J_{AA}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \\ &\quad - \frac{J_{AB}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_J + \boldsymbol{\phi}) - \frac{J_{BB}}{N} \sum_\alpha \sum_{I,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \mathbf{x}_J) \\ &\quad - \sum_\alpha h_{A\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i - \sum_\alpha h_{B\alpha} \sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \boldsymbol{\phi}), \end{aligned} \quad (139)$$

4.1 分配関数の計算

本節では分配関数の計算をする。

$$\begin{aligned} Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &\equiv \frac{1}{h^{d(N_A+N_B)} N_A! N_B!} \int_\Omega \prod_i d\mathbf{x}_i \int \prod_i d\mathbf{p}_i \exp \left(-\beta H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} \right) \\ &= \frac{1}{\Lambda_A^{dN_A} \Lambda_B^{dN_B} N_A! N_B!} \int_\Omega \prod_i d\mathbf{x}_i \cdot \\ &\quad \exp \left(\frac{\beta J_{AA}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \frac{\beta J_{AB}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_J) \right. \\ &\quad + \frac{\beta J_{BB}}{N} \sum_\alpha \sum_{I,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \mathbf{x}_J) + \beta \sum_\alpha h_{A\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \\ &\quad \left. + \beta \sum_\alpha h_{B\alpha} \sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right), \end{aligned} \quad (140)$$

$$\text{where } \frac{1}{\Lambda_A} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m_A}{\beta}}, \quad \frac{1}{\Lambda_B} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m_B}{\beta}}. \quad (141)$$

cos 型ポテンシャルは前章の模型同様に、Hubbard-Stratonovich 変換によって補助変数付きの一体ポテンシャルに書き直すことが出来る：

$$\begin{aligned} &\exp \left(\frac{\beta J_{AA}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \frac{\beta J_{AB}}{N} \sum_\alpha \sum_{i,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_J) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta J_{BB}}{N} \sum_\alpha \sum_{I,J} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_I - \mathbf{x}_J) + \beta \sum_\alpha h_{A\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i + \beta \sum_\alpha h_{B\alpha} \sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right) \\ &= \exp \left[\sum_\alpha \left\{ \frac{\beta J_{AA}}{N} \left(\sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right)^2 + \frac{\beta J_{AA}}{N} \left(\sum_i \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right)^2 \right. \right. \\ &\quad + \frac{\beta J_{AB}}{N} \left(\sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right) \cdot \left(\sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right) + \frac{\beta J_{AB}}{N} \left(\sum_i \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right) \cdot \left(\sum_I \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right) \\ &\quad \left. + \frac{\beta J_{BB}}{N} \left(\sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right)^2 + \frac{\beta J_{BB}}{N} \left(\sum_I \sin \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \beta \sum_{\alpha} h_{A\alpha} \sum_i \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_i + \beta \sum_{\alpha} h_{B\alpha} \sum_I \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_I \Big\} \Big] \\
= & \int \prod_{\alpha} \left\{ \left(\frac{\beta N}{\pi} \right)^4 J_{AA} J_{AB}^2 J_{BB} dq_{Ac\alpha} dq_{As\alpha} dq_{Bc\alpha} dq_{Bs\alpha} dz_{Rc\alpha} dz_{Ic\alpha} dz_{Rs\alpha} dz_{Is\alpha} \right\} \\
& \cdot \exp \left[\sum_{\alpha} \left\{ -\beta J_{AA} N (q_{Ac\alpha}^2 + q_{As\alpha}^2) - \beta J_{BB} N (q_{Bc\alpha}^2 + q_{Bs\alpha}^2) - \beta J_{AB} N (|z_{c\alpha}|^2 + |z_{s\alpha}|^2) \right. \right. \\
& + \beta (2J_{AA} q_{Ac\alpha} + J_{AB} z_{c\alpha} + h_{\alpha}) \sum_i \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_i + \beta (2J_{BB} q_{Bc\alpha} + J_{AB} \bar{z}_{c\alpha} + h_{\alpha}) \sum_I \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_I \\
& \left. \left. + \beta (2J_{AA} q_{As\alpha} + J_{AB} z_{s\alpha}) \sum_i \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_i + \beta (2J_{BB} q_{Bs\alpha} + J_{AB} \bar{z}_{s\alpha}) \sum_I \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}_I \right\} \right], \quad (142)
\end{aligned}$$

$$\text{where } z_{c\alpha} = z_{Rc\alpha} + iz_{Ic\alpha}, \quad z_{s\alpha} = z_{Rs\alpha} + iz_{Is\alpha}. \quad (143)$$

この変形を踏まえ、更に鞍点法を用いることで、分配関数は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}
Z_{\{\mathbf{k}_{\alpha}\}} & \simeq \frac{1}{\Lambda_A^{dN_A} \Lambda_B^{dN_B} N_A! N_B!} \\
& \cdot \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{z}: \text{saddle point}} \left[\exp \left\{ -\beta N \sum_{\alpha} \left(J_{AA} (q_{Ac\alpha}^2 + q_{As\alpha}^2) \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + J_{BB} (q_{Bc\alpha}^2 + q_{Bs\alpha}^2) + J_{AB} (|z_{c\alpha}|^2 + |z_{s\alpha}|^2) \right) \right\} \\
& \cdot \left[\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} \left\{ \beta (2J_{AA} q_{Ac\alpha} + J_{AB} z_{c\alpha} + h_{A\alpha}) \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + \beta (2J_{AA} q_{As\alpha} + J_{AB} z_{s\alpha}) \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \right\} \right]^{N_A} \\
& \cdot \left[\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} \left\{ \beta (2J_{BB} q_{Bc\alpha} + J_{AB} \bar{z}_{c\alpha} + h_{B\alpha}) \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + \beta (2J_{BB} q_{Bs\alpha} + J_{AB} \bar{z}_{s\alpha}) \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \right\} \right]^{N_B} \Big]. \quad (144)
\end{aligned}$$

但し、この式の和の条件として現れる “ $\mathbf{q}, \mathbf{z} : \text{saddle point}$ ” とは、 $q_{Ac\alpha}, q_{As\alpha}, \dots, z_{Ic\alpha}, z_{Is\alpha}$ という $8n_{\alpha}$ 個の補助変数の全てを複素変数として解釈した際の鞍点を意味する。

今、前章とほぼ同様に、 V_p と Φ_p を最小単位胞上の積分として以下のように定義する。ただし、後の計算をする際の便宜上、被積分関数となっている指数関数の方に現れる係数を前章の Φ_p から変えている。

$$\Phi_p(\{r_{\alpha}\}, \{r'_{\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\}) \equiv \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} \left\{ \beta r_{\alpha} \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} + \beta r'_{\alpha} \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \right\}, \quad (145)$$

$$V_p \equiv \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot 1. \quad (146)$$

すると、被積分関数の周期性から、

$$Z_{\{\mathbf{k}_{\alpha}\}} \simeq \frac{1}{\Lambda_A^{dN_A} \Lambda_B^{dN_B} N_A! N_B!} \left(\frac{V}{V_p} \right)^N$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{z}: \text{saddle point}} \left[\exp \left\{ -\beta N \sum_{\alpha} \left(J_{AA}(q_{Ac\alpha}^2 + q_{As\alpha}^2) \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \left. + J_{BB}(q_{Bc\alpha}^2 + q_{Bs\alpha}^2) + J_{AB}(|z_{c\alpha}|^2 + |z_{s\alpha}|^2) \right) \right\} \right. \\
& \quad \cdot \Phi_p(\{2J_{AA}q_{Ac\alpha} + J_{AB}z_{c\alpha} + h_{A\alpha}\}, \{2J_{AA}q_{As\alpha} + J_{AB}z_{s\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\})^{N_A} \\
& \quad \left. \cdot \Phi_p(\{2J_{BB}q_{Bc\alpha} + J_{AB}\bar{z}_{c\alpha} + h_{B\alpha}\}, \{2J_{BB}q_{Bs\alpha} + J_{AB}\bar{z}_{s\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\})^{N_B} \right] \\
& \simeq \frac{1}{\Lambda_A^{dN_A} \Lambda_B^{dN_B} N_A! N_B!} \left(\frac{V}{V_p} \right)^N \\
& \quad \cdot \left[\exp \left\{ -\beta N \sum_{\alpha} \left(J_{AA}(q_{0Ac\alpha}^2 + q_{0As\alpha}^2) \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \left. + J_{BB}(q_{0Bc\alpha}^2 + q_{0Bs\alpha}^2) + J_{AB}(|z_{0c\alpha}|^2 + |z_{0s\alpha}|^2) \right) \right\} \right. \\
& \quad \cdot \Phi_p(\{2J_{AA}q_{0Ac\alpha} + J_{AB}z_{0c\alpha} + h_{A\alpha}\}, \{2J_{AA}q_{0As\alpha} + J_{AB}z_{0s\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\})^{N_A} \\
& \quad \left. \cdot \Phi_p(\{2J_{BB}q_{0Bc\alpha} + J_{AB}\bar{z}_{0c\alpha} + h_{B\alpha}\}, \{2J_{BB}q_{0Bs\alpha} + J_{AB}\bar{z}_{0s\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\})^{N_B} \right].
\end{aligned} \tag{147}$$

という表式を得る。ここで、 $(\mathbf{q}_0, \mathbf{z}_0)$ は鞍点の組のうち、式 (147) の右辺の大括弧の中身の絶対値を最大にするものである。

系の秩序変数を分かりやすくするために、更に分配関数の表記を整理する。式 (147) の右辺の大括弧の中身を $\exp\{f(\{q_{A\alpha}\}, \{q_{B\alpha}\}, \{z_{\alpha}\})\}$ と表すことにすると、この関数に関する鞍点 $(\mathbf{q}_0, \mathbf{z}_0)$ は f の鞍点でもあるので、以下の四つの自己無撞着方程式

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f}{\partial q_{Ac\alpha}} = 0 \\
& \Leftrightarrow 2\beta N q_{Ac\alpha} = 2N_A \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \log \Phi_p(\{r_{\alpha}\}, \{r'_{\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\}) \Big|_{r_{\alpha}=2J_{AA}q_{Ac\alpha}+J_{AB}z_{c\alpha}+h_{A\alpha}, r'_{\alpha}=2J_{AA}q_{As\alpha}+J_{AB}z_{s\alpha}}
\end{aligned} \tag{148}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f}{\partial q_{Bc\alpha}} = 0 \\
& \Leftrightarrow 2\beta N q_{Bc\alpha} = 2N_B \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \log \Phi_p(\{r_{\alpha}\}, \{r'_{\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\}) \Big|_{r_{\alpha}=2J_{BB}q_{Bc\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{c\alpha}+h_{B\alpha}, r'_{\alpha}=2J_{BB}q_{Bs\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{s\alpha}}
\end{aligned} \tag{149}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f}{\partial z_{Rc\alpha}} = 0 \\
& \Leftrightarrow 2\beta N z_{Rc\alpha} = N_A \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \log \Phi_p(\{r_{\alpha}\}, \{r'_{\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\}) \Big|_{r_{\alpha}=2J_{AA}q_{Ac\alpha}+J_{AB}z_{c\alpha}+h_{A\alpha}, r'_{\alpha}=2J_{AA}q_{As\alpha}+J_{AB}z_{s\alpha}} \\
& \quad + N_B \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \log \Phi_p(\{r_{\alpha}\}, \{r'_{\alpha}\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\}) \Big|_{r_{\alpha}=2J_{BB}q_{Bc\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{c\alpha}+h_{B\alpha}, r'_{\alpha}=2J_{BB}q_{Bs\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{s\alpha}}
\end{aligned} \tag{150}$$

$$\frac{\partial f}{\partial z_{Ic\alpha}} = 0$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow 2\beta N z_{I\alpha} &= iN_A \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \log \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{r'_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \Big|_{r_\alpha=2J_{AA}q_{Ac\alpha}+J_{AB}z_{c\alpha}+h_{A\alpha}, r'_\alpha=2J_{AA}q_{As\alpha}+J_{AB}z_{s\alpha}} \\
&\quad - iN_B \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \log \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{r'_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \Big|_{r_\alpha=2J_{BB}q_{Bc\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{c\alpha}+h_{B\alpha}, r'_\alpha=2J_{BB}q_{Bs\alpha}+J_{AB}\bar{z}_{s\alpha}}
\end{aligned} \tag{151}$$

を満たす。ここで、四つの式を比べると、

$$z_{R\alpha} = \frac{q_{A\alpha} + q_{B\alpha}}{2}, \quad z_{I\alpha} = i \cdot \frac{q_{A\alpha} - q_{B\alpha}}{2} \tag{152}$$

が成立していることが分かる。よって、 $z_{c\alpha} = q_{Bc\alpha}, \bar{z}_{c\alpha} = q_{Ac\alpha}$ が成立することが分かる。 $z_{s\alpha}, \bar{z}_{s\alpha}$ についても同様の関係が成立するため、分配関数は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
Z_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} &\simeq \frac{1}{\Lambda_A^{dN_A} \Lambda_B^{dN_B} N_A! N_B!} \left(\frac{V}{V_p} \right)^N \\
&\cdot \left[\exp \left\{ -\beta N \sum_{\alpha} \left(J_{AA}(q_{0Ac\alpha}^2 + q_{0As\alpha}^2) \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + J_{BB}(q_{0Bc\alpha}^2 + q_{0Bs\alpha}^2) + J_{AB}(q_{0Ac\alpha}q_{0Bc\alpha} + q_{0As\alpha}q_{0Bs\alpha}) \right) \right\} \\
&\cdot \Phi_p(\{2J_{AA}q_{0Ac\alpha} + J_{AB}q_{0Bc\alpha} + h_{A\alpha}\}, \{2J_{AA}q_{0As\alpha} + J_{AB}q_{0Bs\alpha}\}, \{\mathbf{k}_\alpha\})^{N_A} \\
&\cdot \Phi_p(\{2J_{BB}q_{0Bc\alpha} + J_{AB}q_{0Ac\alpha} + h_{B\alpha}\}, \{2J_{BB}q_{0Bs\alpha} + J_{AB}q_{0As\alpha}\}, \{\mathbf{k}_\alpha\})^{N_B} \Big]. \tag{153}
\end{aligned}$$

このように変形した上で、改めて $\{q_{A\alpha}\}, \{q_{B\alpha}\}$ に対する極値条件を計算しても、結局は式 (148)、(149) の自己無撞着方程式に式 (152) を代入したものに帰着することに注意する。秩序変数は

$$\begin{aligned}
\langle \rho_{\mathbf{k}_{A\alpha}} \rangle &\equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h_{A\alpha}} \log Z \Big|_{h_{A\alpha} \rightarrow +0} \\
\langle \rho_{\mathbf{k}_{B\alpha}} \rangle &\equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_I \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_I \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h_{B\alpha}} \log Z \Big|_{h_{B\alpha} \rightarrow +0}
\end{aligned} \tag{154}$$

の二種類が挙げられるので、自己無撞着方程式を用いつつ右辺を計算すると、

$$\begin{aligned}
\langle \rho_{\mathbf{k}_{A\alpha}} \rangle &= \lim_{h_{A\alpha} \rightarrow +0} \frac{N_A}{\beta N} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \log \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \Big|_{r_\alpha=2J_{AA}\tilde{q}_{A\alpha}(\{h_\alpha\})+J_{AB}(q_{A\alpha}(\{h_\alpha\})+q_{B\alpha}(\{h_\alpha\}))/2+h_{A\alpha}} \\
&= \lim_{h_{A\alpha} \rightarrow +0} \tilde{q}_{A\alpha}(\{h_\alpha\})
\end{aligned} \tag{155}$$

と、補助変数に一致することが分かる。

ここで、 $\tilde{q}_{A\alpha}(\{h_\alpha\}), \tilde{q}_{B\alpha}(\{h_\alpha\})$ は式 (153) に現れる最大値を与えるような $q_{A\alpha}, q_{B\alpha}$ の値である。尚、分配関数の形から明らかなように、これらのモデルは、固相を含む全ての温度領域で理想気体の状態方程式に従う。これは前回扱ったモデルと共通する性質である。

$$P = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\log Z}{\beta} \right) = \frac{N}{\beta V}. \tag{156}$$

この章の最後に、 $\lim_{h_{A\alpha} \rightarrow +0}$ において、二種類の秩序変数 $q_{A\alpha}, q_{B\alpha}$ が 0 から 0 でない値に変わる温度、つまり転移温度が、 $J_{AB} = 0$ の場合を除き等しいことを示す。これには、一方が 0 でもう一方が 0 でな

い値であるような状態が現れないことを示せばよい。今回は、 $q_{A\alpha} > 0, q_{B\alpha} = 0$ の状態が現れたと仮定して、矛盾を導く。この仮定の下では、式 (149) は

$$0 = \left. \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \log \Phi_p(\{r_\alpha\}, \{\mathbf{k}_\alpha\}) \right|_{r_\alpha = J_{AB} q_{A\alpha}/2} \quad (157)$$

という形になる。しかし、前回の論文に掲載した Φ_p のべき展開を見ると分かるように、 Φ_p は r_α の各べきの項につく係数が全て正の値になっている。そのため、 $q_{A\alpha} > 0$ では eq.(157) の右辺は正の値になる筈であるので、矛盾が生じる。このことから、 $q_{A\alpha}, q_{B\alpha}$ は両方とも zero、或いは両方とも nonzero のどちらかにしかなりえないことが分かる。

4.2 秩序変数の振る舞い

この節では、式 (153) を数値的に評価することによって秩序変数 $q_{A\alpha}$ と $q_{B\alpha}$ の振る舞いを調べる。前章と同様に、分配関数は cos 型ポテンシャルの波数 \mathbf{k}_α の大きさ k には依存していないので、 $k = 1$, とおいても構わない。また、 $q_{A\alpha}, q_{B\alpha}$ の値は α に依存しない値 q_A, q_B として与えられるものと仮定することも前章同様である。数値計算による評価は $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 4/3$, の場合と $J_{AA} = 2, J_{BB} = 2/3, J_{AB} = 4/3$, の場合のそれぞれに関して、二次元の六角格子と三次元の CsCl 型結晶、NaCl 型結晶の模型に対して行った。ただし、この際 A、B の二種類の粒子の数は等しいとした： $N_A = N_B$ 。この計算の結果を図示したものが図 15～20 である。ここで、CsCl 型結晶の模型における固体流体転移は、前章にて扱った単純立方格子の模型と同様に二次転移となる。また、これらの図からも、 $q_{A\alpha}$ および $q_{B\alpha}$ の転移温度が一致することを確認される。尚、 $J_{AA} = J_{BB}, N_A = N_B$, が成り立つ場合、sublattice の番号 A と B の入れ替えに関する対称性から、 q_A と q_B の値は一致する。

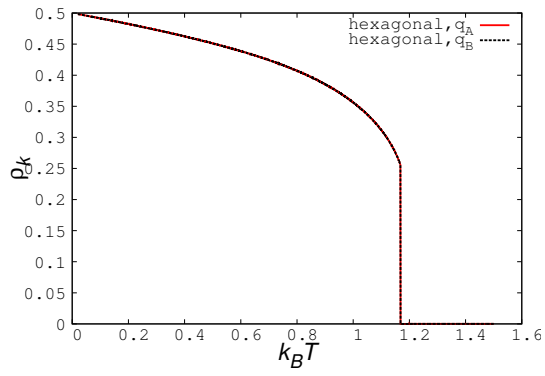


図 15: $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 4/3$ の場合

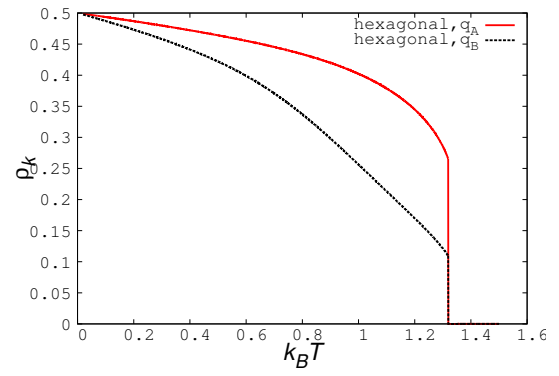


図 16: $J_{AA} = 2, J_{BB} = 2/3, J_{AB} = 4/3$ の場合
六角格子の模型における秩序変数の温度依存性

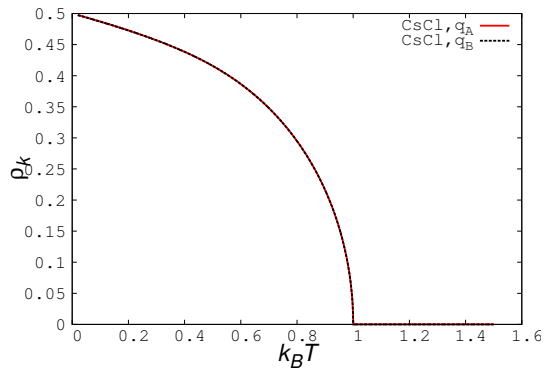


図 17: $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 4/3$ の場合

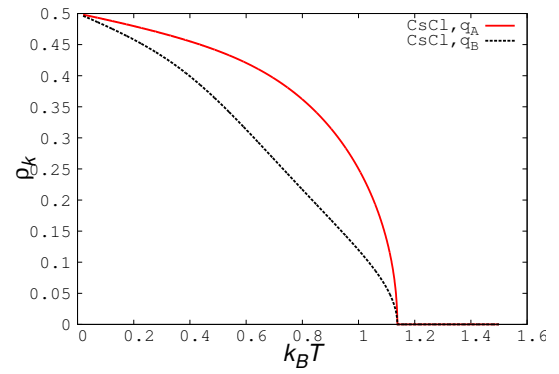


図 18: $J_{AA} = 2, J_{BB} = 2/3, J_{AB} = 4/3$ の場合
CsCl 型結晶の模型における秩序変数の温度依存性

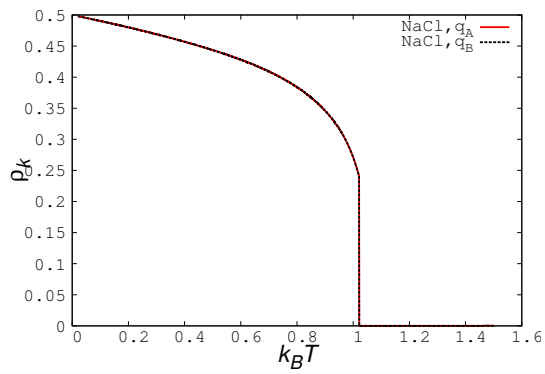


図 19: $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 4/3$ の場合

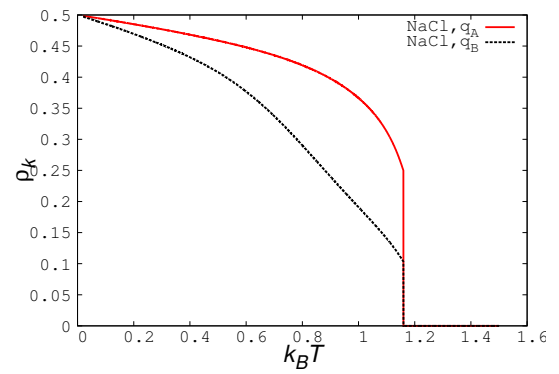


図 20: $J_{AA} = 2, J_{BB} = 2/3, J_{AB} = 4/3$ の場合
NaCl 型結晶の模型における秩序変数の温度依存性

4.3 まとめ

本章で扱った模型が作る結晶構造は、三角格子や fcc 格子等の、前章の模型が構成することの出来た格子を二つ、sublattice として持つものであった。hcp も二つの sublattice に分けることが出来る結晶構造であることは今回考察した結晶と変わらないので、低温で hcp となる模型を作ること自体はそこまで難しくないと考えられる。但し、hcp の sublattice は三角格子を垂直に並べた構造となるために、逆格子ベクトルは三角格子に平行な面内のベクトルと、それに垂直なベクトルの一次結合となる。hcp において同種の考察をする場合は、前者と後者の扱い方の差、例えば各々に対応する \cos ポテンシャルの結合定数をどう設定するべきかなどの考察を挟む必要があると考えられる。また、今回は簡単のため、sublattice の数を二つに抑えたが、三つ以上の sublattice を含む系においても、模型の構築法や計算法の本質的な部分を変えることなく、対応する‘平均場模型’を構成、考察することが出来ると考えられる。ただし、今回の考察で構成した模型は二種粒子混合系であり、二つの sublattice にはそれぞれ別の種類の粒子で構成されていることには注意が必要である。そのため、例えばグラフェンのように一種類の粒子から構成されている六角格子、或いはダイヤモンドのように、閃亜鉛鉱型結晶の二つの sublattice に同種の粒子が入る結晶構造など、同じ種類の粒子で今回と同様の結晶構造を構成する固体について、今回のような考察する際には、もう少し議論を重ねる必要があると考えられる。

5 3次元 Lennard-Jones 模型の相転移に関する“平均場近似”

第2章、第3章で記述した“平均場模型”は、 \cos 型ポテンシャルの波数を変えることで様々な結晶構造を持つ固体相を構成できた。しかし、一方で固体相においても理想気体の状態方程式を満たすなどの奇妙な性質を持っているため、現実の固体流体転移を考察する上で参考となり得るものなのか否かが分かりにくい模型でもあった。そのため、本章では、より一般的な二体ポテンシャルを持つ系

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \quad (158)$$

の固体流体転移を、系をこの“平均場模型”によって近似する“平均場近似”によって記述することを試みる。ただし、簡単のため、本章では等方的なポテンシャルのみを考察対象とする。

$$U(\mathbf{x}) = U(x) \quad (159)$$

更に、近似の性能を調べるため、3次元 Lennard-Jones 模型を例にとって過去に行われたシミュレーションの結果との比較も行う。

5.1 近似の方法

5.1.1 基本的な考え方

まず、系を x, y, z 方向の長さがそれぞれ L_x, L_y, L_z で与えられる箱であると考え。また、ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ が十分速く減衰するものと仮定して、周期的境界条件を課す。この条件化でポテンシャルを Fourier 変換する。

$$U(\mathbf{x}) = \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad U_{\mathbf{k}} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} U(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (160)$$

この式を踏まえると、Boltzmann 因子 $e^{-\beta U}$ は

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\beta \sum_{i,j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} &= \exp \left\{ -\frac{1}{N} \frac{\beta N}{L_x L_y L_z} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} \exp i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{N} \beta \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\}, \end{aligned} \quad (161)$$

と変形できる。分配関数を計算する際、これら全ての波数を考慮に入れば厳密な値が求まるが、それを実際に行うのは困難なので、相転移を考慮する際に重要になる波数、則ち $\mathbf{k} = 0$ 及び、想定している格子の最小逆格子ベクトル \mathbf{K} のみを考慮に入れるという近似を行う。この際、 \mathbf{k} が取る値は $(2\pi n_x/L_x, 2\pi n_y/L_y, 2\pi n_z/L_z)$ (n_i は整数) という形に限られるが、 L_i の値が十分大きければ、 \mathbf{K} がその条件に該当するように L_i の大きさをわずかに変えても系自体の振る舞いに大きな影響は無いので問題は無い。この近似の下で、式 (161) は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\beta \sum_{i,j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} &\simeq \exp \left\{ -\frac{1}{N} \beta \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}: 0 \text{ or smallest RLV}} U_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} \\ &= e^{-\beta \rho U_0 N} \exp \left\{ -\frac{1}{N} \beta \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{K}: \text{smallest RLV}} U_{\mathbf{K}} \cos \mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} \\ &= e^{-\beta \rho U_0 N} \exp \left\{ -\frac{1}{N} \beta \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{K}: \text{smallest RLV}} U_{\mathbf{K}} \cos \mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\} \end{aligned} \quad (162)$$

ただし、最後の式変形において、ポテンシャルの等方性より、全ての $U_{\mathbf{K}}$ が等しい値 U_K を取るという事実を用いた。また、“ \mathbf{K} : smallest RLV” は“最小逆格子ベクトルに該当する \mathbf{K} ” を意味する。式 (162) の \mathbf{K} に関する和においては、互いに -1 倍の関係にある波数同士を両方組み入れているということを考慮しつつ、第 3 章の議論と比較すると、式 (162) の右辺は定数 $e^{-\beta\rho U_0 N}$ を除き、第 3 章にて扱ったモデルの結合定数 J に $-2\rho U_{\mathbf{K}}$ を代入した場合の Boltzmann 因子と一致することが分かる。そのため、 $U_{\mathbf{K}}$ が負の値を取るという仮定の下で、分配関数は

$$Z = \exp \left[C.E.(V) \log \left[\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \max_r \left\{ e^{-\beta\rho U_0} e^{-n'\beta\rho|U_K|r^2} \frac{\Psi_p(4\beta\rho|U_K|r)}{V_p} \right\}^N \right] \right], \quad (163)$$

と表される。ただし、ここで Ψ_p は

$$\Psi_p(a) \equiv \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} \frac{a}{2} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\} \quad (164)$$

と定義される関数で、第 3 章の Φ_p とは

$$\begin{aligned} \Psi_p(4\beta\rho|U_K|r) &= \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} 2\beta\rho|U_K|r \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\} \\ &= \int_{\text{primitive cell}} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} 4\beta\rho|U_K|r \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \\ &= \Phi_p(\{r\}, \{\mathbf{k}_{\alpha}\})|_{J=2\rho|U_K|}, \end{aligned} \quad (165)$$

という対応関係にあるものを、 n' は最小逆格子ベクトルの数をそれぞれ表す。また、この議論においては、第 3 章と同様に、全ての最小逆格子ベクトルに対応する秩序変数が同じ値 r を取ると仮定している他、 $U_{\mathbf{K}}$ が負の値を取る状況を想定したが、もし $U_{\mathbf{K}}$ が正の値であれば、 \cos 型ポテンシャルは秩序を作るのを妨げる向きに働いてしまうので、少なくとも近似の下では固体相が出現しなくなる。

また、 $C.E.(V) \{f(V)\}$ は $f(V)$ の convex envelope を表すもので、式 (163) において導入された理由は、van der Waals 理論の場合と同様に自由エネルギーの V に関する凸性を保つためである。

ただし、この形では ρ の扱いが難しいので、圧力 p を用いて Legendre 変換して、以下のような Gibbs エネルギーに対する表式に直す。

$$Z_G = \left[\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \max_{r, \rho} \left\{ e^{-\beta\rho U_0 - n'\beta\rho|U_K|r^2 - \frac{\beta p}{\rho}} \frac{\Psi_p(4\beta\rho|U_K|r)}{V_p} \right\}^N \right], \quad (166)$$

n' の値や Φ_p の関数形は想定する結晶構造によって変わるので、複数の種類の結晶構造を取りうるような系を考察する際は、それら全ての結晶構造に対して、式 (166) を元に Gibbs の自由エネルギーを計算し、その値が最も小さくなる結晶構造を取ると考える。ここで、式 (166) において、ポテンシャルの波数 0 に対応した Fourier 成分 U_0 は、van der Waals 理論における“ポテンシャルの引力部分”と同じ形の寄与をしていることに注意する。つまり、この近似の場合、秩序変数 r が 0 になる流体相においても、van der Waals 理論と同様に、 U_0 の寄与と、後述する排除体積効果によって気液転移が発生する可能性を出現させている。

5.1.2 排除体積効果の取り込み

3 次元 Lennard-Jones 模型などの、ポテンシャルが $\mathbf{x} = 0$ 近傍で r^{-d} より速く発散する模型の場合、Fourier 変換は発散してしまう。そこで、 $\mathbf{x} = 0$ 付近を Fourier 変換の計算から除外して、別の形で考慮することで 5.1.1 節の近似に補正を加えることを考える。

今、Lennard-Jones 模型のように、ある半径より外側が引力、内側が斥力になっているポテンシャルで相互作用する系を考えているとする。このとき、粒子同士は互いの斥力のために、一定よりも近づきあうことは無い。そこで、想定している格子の Wigner-Seits 胞によって空間を区切り、一つの Wigner-Seits 胞には高々一つの粒子しか存在できないと仮定し、また、これによってポテンシャルの斥力部分の効果を取り込んだものとする。この考えに基づき、式 (166) を以下の規則に基づいて修正する。

- $U_0, U_{\mathbf{K}}$ といった Fourier 変換を計算する際、ポテンシャルの引力部分のみを考慮する。
- 各 Wigner-Seits 胞に入る粒子数に制限が無い場合の、粒子の Wigner-Seits 胞への振り分ける場合の数に対応する $\frac{(V/V_p)^N}{N!}$ という部分を、各 Wigner-Seits 胞に入る粒子数は高々一個であると仮定した場合のそれに対応する $(V/V_p)C_N \sim \left\{ (1 - \rho V_p)^{-(1-\rho V_p)/\rho V_p} (\rho V_p)^{-1} \right\}^N$ に置き換える。

この修正により Z_G は、

$$Z_G = \left[\frac{1}{\Lambda^{3N}} \max_{r, \rho} \left\{ (1 - \rho V_p)^{-(1-\rho V_p)/\rho V_p} (\rho V_p)^{-1} e^{-\beta \rho U_{a0} - n' \beta \rho |U_{aK}| r^2 - \frac{\beta p}{\rho}} \Psi_p(4\beta \rho |U_{aK}| r) \right\}^N \right] \quad (167)$$

となる。ただし、 U_a は U の引力部分である。

5.2 Lennard-Jones 模型の相転移の考察

Lennard-Jones 模型は、ポテンシャルが

$$U(\mathbf{x}) = 2\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right\} \quad (168)$$

と与えられる古典粒子系で、単純液体のモデルとして頻繁に用いられる。このポテンシャルは二つの定数 ϵ, σ を含むが、 $\mathbf{x}^* = \mathbf{x}/\sigma, \beta^* = \beta\epsilon, p^* = p\sigma^3/\epsilon$ 、とおくことで物理量を無次元化することが可能なので、これらの定数は 1 とみなして考察しても一般性を失わない。式 (167) を適用するには、最小逆格子ベクトル \mathbf{K} の大きさ K を何らかの方法で決定する必要があるが、今回は結晶状態における隣接粒子間距離がポテンシャルが極小になる距離 $2^{1/6}$ と一致するように取る。その上で K を初等幾何学的に計算すると、bcc 格子、fcc 格子の場合 $K = 3^{1/2}2^{1/3}\pi \simeq 6.856$ 、単純立方格子の場合 $K = 2^{5/6}\pi \simeq 5.598$ 、となる。以上を元に、近似的に評価した 3 次元 Lennard-Jones 模型の $p - T$ 相図は図 21 のように与えられる。

ここで、bcc 格子と単純立方格子は図 22 のように自由エネルギーが fcc 格子のそれを上回ったため、相図に表れなかった。この、fcc 格子のみが固体相として出現するという結果はシミュレーションと一致する [34]。尚、流体相、つまり秩序変数 r が 0 となる無秩序相においても、式 (167) の形から分かるように、分配関数や自由エネルギーの値は V_p を通じて仮定した結晶構造に依存してしまう。よって、流体相の場合においても bcc 格子、fcc 格子、単純立方格子の三つの候補のうち分配関数が最も大きい値を取り、自由エネルギーが最も小さい値を取る結晶構造を選ぶ必要があるが、式 (167) のうち、 $r = 0$ 、の場合において結晶構造に依存するのは V_p であり、かつこの場合には Z_G は V_p に関して単調減少であることを踏まえると、今回調べた三つの結晶構造のうち、同じ格子定数の値であれば最も V_p が小さくなる fcc 格子が選ばれることになる。つまり、今回の近似においては、流体相はどの結晶構造に対する無秩序相であると仮定するかで分配関数と自由エネルギーの値が変わってしまうという問題が存在していたため、ひとまずそれらの中で最も分配関数が大きく、自由エネルギーが小さくなる fcc 格子の無秩序相を、流体相が取っている状態であるとしてしまっている。

本節の近似が抱えている問題点は、この流体相の扱い方に関するものだけに留まらず、近似の結果の方にもより深刻なものが存在する。例えば、固体流体転移点はシミュレーション結果を見る限り、圧力

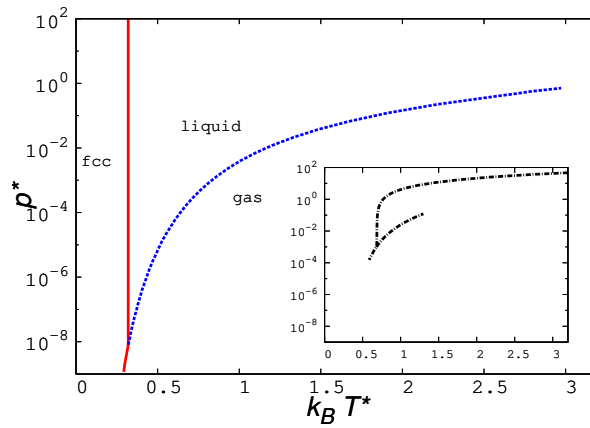


図 21: Lennard-Jones 模型の相図における、5.1.2 節の近似とシミュレーション [33] [34] の比較: この近似法では、融点が一定以上の温度に上昇しないなどの問題が見られる。

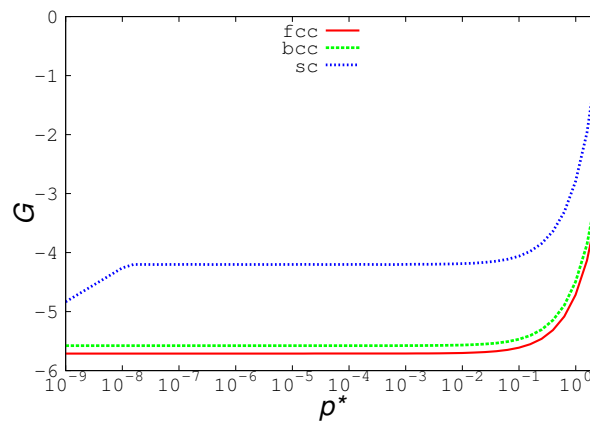


図 22: $k_B T^* = 0.25$ にて、5.1.2 節の近似により計算した Gibbs の自由エネルギー G : 赤の実線は fcc 格子、青の点線は bcc 格子、緑の点線は単純立方格子のものである。 G のうち、運動量由来の項などの、結晶構造間の比較に関係のない項は無視している。

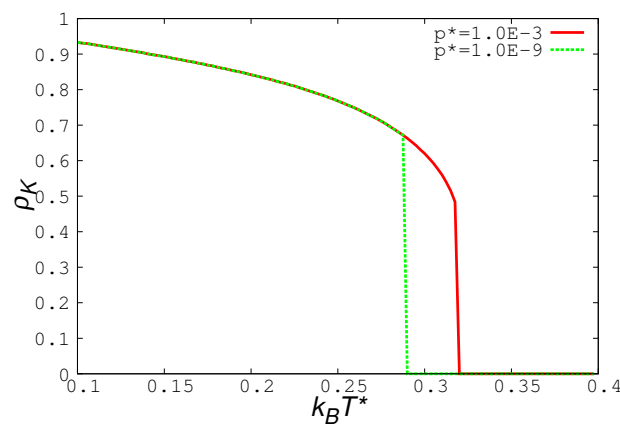


図 23: 5.1.2 節の近似によって得られた、Lennard-Jones 模型における秩序変数の温度依存性: 赤い実線は $p^* = 10^{-3}$ の場合、緑の点線は $p^* = 10^{-9}$ の場合のもの

の上昇と共に上昇し続けているが、この近似においてはある温度を上限に上昇が止まっている。これは“平均場模型”に近似した際の結合定数に該当する $\rho|U_{aK}|$ が上限値 $|U_{aK}|/V_p$ を持っていることにより、固体相の存在が許される温度領域が限られているためである。実際、数値データによると、密度 ρ は固体相及び液体相の転移点近傍においてはほぼ上限値 $1/V_p$ に近い値を取っていた。尚、この“結合定数”が固体相において一定値 $|U_{aK}|/V_p$ に近い値を取り続けるという事実から、秩序変数は図 23 のように、“平均場模型”の場合と似た温度依存性を持つ。

5.3 K を固定しない近似法

5.3.1 K を固定しない場合の問題点

5.2 節の考察においては、最小逆格子ベクトルの大きさ K と、対応するポテンシャルの Fourier 成分 U_{aK} を固定する近似を用いていたため、固体流体転移温度に上限が生じるなどの問題が発生した。そこで本節では、 K を特定の値に固定せずに変動させることで、そうした問題の解決を試みる。

ただし、 K を変動させるに当たり、幾つかの注意点が存在する。まず、Wigner-Seits 胞のサイズが K^{-1} に比例することより、 K が大きい値をも取りうると仮定することは、隣接粒子間距離が斥力の支配的な領域に収まる可能性の存在を許すことを意味するため、前節のように引力部分のみを Fourier 成分の計算に取り入れるという操作は明らかに不適切なものになる。そこで、Fourier 成分を計算する際のカットオフは、例えば Wigner-Seits 胞の体積と等しい球の半径

$$\sigma(K) \equiv \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V_p}, \quad (169)$$

などの、Wigner-Seits 胞のサイズに比例した値を選ぶ必要が生じる。

しかし、このような修正を加えると、今度は K が大きくなるごとに $|U_K|$ の値が大きくなり、更にそれによって固体状態の自由エネルギーが低下する。この効果は Lennard-Jones 系のような模型においては斥力の効果による U_0 の値の上昇と、それに伴う固体状態の自由エネルギーの上昇分を上回る。その結果として、この修正は K が大きければ大きいほど、すなわち結晶の格子定数が小さければ小さいほど安定な状態になるというおかしな結果を導いてしまう。以上より、 K の値を変化させる考察が出来るようにするためには、最小逆格子ベクトル以外の逆格子ベクトルなどの前節で無視した要素を計算に含めるか、或いは式 (166) に現れるポテンシャル由来の数値の見積もり方を変えるなどの工夫をする必要があると考えられる。本節ではこのうちの後者の方法を取ることで、 K の値を変化させることができるように近似法を改善することを試みる。つまり、式 (166) を基本とし、排除体積効果の入れ方は 5.1.2 節と同様としたまま、 U_K や U_0 といった値の見積もり方を変えることを考える。

5.3.2 U_K 、 U_0 の見積もり

本節では、今回の考察における具体的な U_K や U_0 の見積もり方を記述する。まず、 U_0 に関しては式 (160) で与えられる Fourier 変換の式において、想定している格子の Wigner-Seits 胞の体積と等しい球の半径 $\sigma(K)$ のカットオフを入れたものを用いる。つまり、

$$U_0 = \int_{r \geq \sigma(K)} d\mathbf{x} U(\mathbf{x}) = 4\pi \int_{\sigma(K)}^{\infty} r^2 dr U(r), \quad (170)$$

と計算することにする。

一方で、 U_K は式 (160) で与えられる本来の定義とは少し異なる方法で見積もる。5.3.1 節で述べた、固体相の自由エネルギーが低くなりすぎるという問題点を回避するために、固体相、特に秩序が最も強

くなる完全結晶の状態において、系のエネルギーが正しく計算できるような U_K の見積もり方を採用する。そのため、まず完全結晶のエネルギーを U_K の寄与と U_0 の寄与に分けるための考察から始める。

完全結晶において K が与えられた際の隣接粒子間距離を $a(K)$ 、一つの Wigner-Seits 胞が隣接している Wigner-Seits 胞の数を n_n とおく。完全結晶内の 1 粒子が、隣接する n_n 個の粒子から受ける力のポテンシャルの和は

$$E_0 = n_n U(a(K)) \quad (171)$$

によって与えられる。また、隣接セル内でのポテンシャルの値の平均値を n_n 倍したものを A_0 とおき、これをポテンシャルの内の波数 0 に対応する Fourier 成分 U_0 由来のエネルギーと解釈し、更に E_0 から A_0 を差し引いた残りの部分を、ポテンシャルの内の最小逆格子ベクトルに対応する Fourier 成分 U_K に起因するものとする。ただし、簡単のため、 A_0 を計算する際、Wigner-Seits 胞上での平均を取る代わりに同じ体積の球殻上での平均を取るものとする。つまり、

$$A_0 = n_n \frac{\int_{\sigma(K)}^{\sqrt[3]{n_n+1}\sigma(K)} U(r) r^2 dr}{\int_{\sigma(K)}^{\sqrt[3]{n_n+1}\sigma(K)} r^2 dr} \quad (172)$$

とおき、 $E_0 - A_0$ という値を U_K の寄与とする。当然、本来は隣接セル以外のセルに対しても同様の計算、つまり完全結晶状態と粒子が乱雑に配置されている場合のエネルギーの差を求め、それを U_K の寄与として算入する必要があるが、今回はそれらの値は $E_0 - A_0$ と比べて小さいものと仮定し、無視した。

一方で、ポテンシャルに関して波数 0 と最小逆格子ベクトルのみを考慮するという近似は、ポテンシャルを以下のような形で近似することを意味する。

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} U(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) &\simeq \frac{1}{N} \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}: 0 \text{ or smallestRLV}} U_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \\ &= \rho U_0 N + \frac{1}{N} \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{K}: \text{smallest RLV}} U_{\mathbf{K}} \cos \mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \end{aligned} \quad (173)$$

そのため、完全結晶の状態と、粒子が乱雑に配置された流体状態との間のエネルギーの差は

$$\frac{1}{N} \rho \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{K}: \text{smallest RLV}} U_{\mathbf{K}} = N n' \rho U_K, \quad (174)$$

と与えられる。このエネルギーを 1 粒子あたりに換算したものが、先程求めた E_0 と A_0 の差に等しいとする、則ち、

$$n' \rho U_K = E_0 - A_0, \quad (175)$$

とおくことで、完全結晶における U_K の値の見積もりができて、

$$\rho U_K = \frac{E_0 - A_0}{n'}. \quad (176)$$

という式を得る。粒子が存在していないセルが存在する場合は、各セルに粒子が存在する確率 ρV_p をこれに掛けた値となる。つまり、

$$\rho U_K = \rho V_p \frac{E_0 - A_0}{n'}. \quad (177)$$

ここで、 U_K の見積もりにおいて、隣接セルのエネルギーのみを計算に入れた理由は、完全結晶状態のエネルギーと、粒子配置が乱雑な状態の平均エネルギーの差を全セルに渡って計算することが難しいため、最も大きい隣接セルの寄与のみを計算したためである。まとめると、本節の近似法では式 (166) を修正する際の規則は以下になる。

- U_0 を計算する際、積分に入れるカットオフは、想定している格子の Wigner-Seits 胞の体積と等しい球の半径 $\sigma(K)$ に設定する。
- U_K は式 (177) によって計算する。
- 各 Wigner-Seits 胞に入る粒子数に制限が無い場合の、粒子の Wigner-Seits 胞への振り分ける場合の数に対応する $\frac{(V/V_p)^N}{N!}$ という部分を、各 Wigner-Seits 胞に入る粒子数は高々一個であると仮定した場合のそれに対応する $(V/V_p)C_N \sim \left\{ (1 - \rho V_p)^{-(1-\rho V_p)/\rho V_p} (\rho V_p)^{-1} \right\}^N$ に置き換える。

この規則により、式 (166) は以下のように修正される。

$$Z_G = \left[\frac{1}{\Lambda^{3N}} \max_{r, \rho, K} \left\{ (1 - \rho V_p)^{-(1-\rho V_p)/\rho V_p} (\rho V_p)^{-1} e^{-\beta \rho U_0 - n' \beta \rho |U_K| r^2 - \frac{\beta p}{\rho}} \Psi_p(4\beta \rho |U_K| r) \right\}^N \right]. \quad (178)$$

このように、 U_K を作為的な方法によって見積もること自体には問題が存在するが、この方法によって 5.3.1 節で述べたような、 $K \rightarrow \infty$ の状態が安定化してしまうという状況は回避できる。

式 (178) 中に関しても、流体相における分配関数や自由エネルギーの値の、想定する結晶構造に対する依存性を議論しておく。この式に現れる U_0 は積分のカットオフ $\sigma(K)$ を通じて K や想定している結晶構造に依存するという点で式 (167) 中の U_{a0} と異なるので、前節の場合とは少し異なる議論になる。

今、 Ψ_p を定義する式 (164) より、

$$\Psi_p(0) = V_p, \quad (179)$$

が成り立つことを踏まえると、流体相においては、式 (178) は以下のようなになる。

$$Z_G = \left[\frac{1}{\Lambda^{3N}} \max_{\rho, K} \left\{ (1 - \rho V_p)^{-(1-\rho V_p)/\rho V_p} \rho^{-1} e^{-\beta \rho U_0 - \frac{\beta p}{\rho}} \right\}^N \right]. \quad (180)$$

ここで、式 (169)、(170) より、 U_0 は V_p を通じてのみ K と仮定した結晶構造に依存していることに注意すると、式 (180) で与えられる Z_G も、やはり V_p を通じてのみ K と仮定した結晶構造に依存していることが分かる。ここで、元々の V_p の定義から、 V_p は最小逆格子ベクトルの大きさ K の逆 3 乗に比例する。そのため、 V_p の K に対する依存性を明記し、 $V_p(K)$ と表すことにすると、

$$V_p(K) = \frac{V_p(1)}{K^3}, \quad (181)$$

と表せる。ここで、異なる結晶構造を想定することは、 $V_p(1)$ を変えることに相当するが、仮に $V_p(1)$ が異なる値になったとしても、 K の値を調整すれば $V_p(K)$ の値を結晶構造の変更前と同じ値に留めることは可能である。以上より、式 (180) の右辺に現れる K に関する最大値は、どの結晶構造を想定しても、ある特定の $V_p(K)$ の値 $V_{\max}(\rho)$ を与えるような K 、則ち

$$K = \sqrt[3]{\frac{V_p(1)}{V_{\max}(\rho)}}, \quad (182)$$

と表されるような K の値に対して、

$$Z_G = \left[\frac{1}{\Lambda^{3N}} \max_{\rho} \left\{ (1 - \rho V_{\max}(\rho))^{-(1-\rho V_{\max}(\rho))/\rho V_{\max}(\rho)} \rho^{-1} e^{-\beta \rho U_0 - \frac{\beta p}{\rho}} \right\}^N \right]. \quad (183)$$

という形になる。そのため、今回の近似法では流体相の分配関数や自由エネルギーは、流体相をどの結晶構造に対応した無秩序相であると仮定するかには依らないことが分かる。

この近似の結果として得られた相図自体は図 24 に与えられている。この近似法においても、bcc 格子や単純立方格子は fcc 格子と比較して自由エネルギーが大きかったため出現しなかった。また、今回は 5.1.2 節とは異なり、固体相における系の秩序変数は図 25 のように、転移温度付近までほぼ 1 の状態を維持している。これは、“平均場模型”や 5.1.2 節の近似の場合のように秩序変数が小さい値を取るようになる前に、固体相とは異なる K の値を持つ流体相の自由エネルギーが固体相と比べて安定になってしまいうためである。

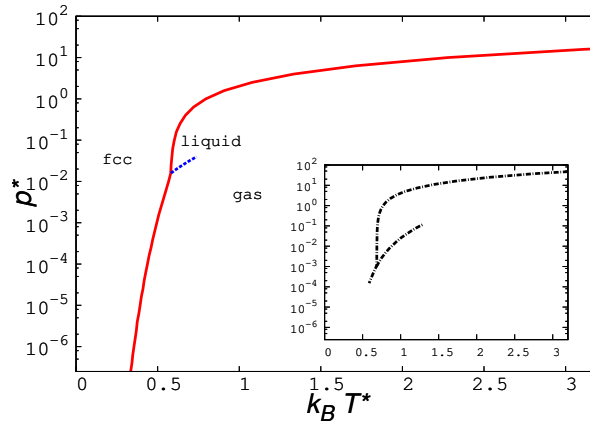


図 24: Lennard-Jones 模型の相図における、5.3 節の近似とシミュレーション [33] [34] との比較:定性的な振る舞いはシミュレーションの結果と類似する。

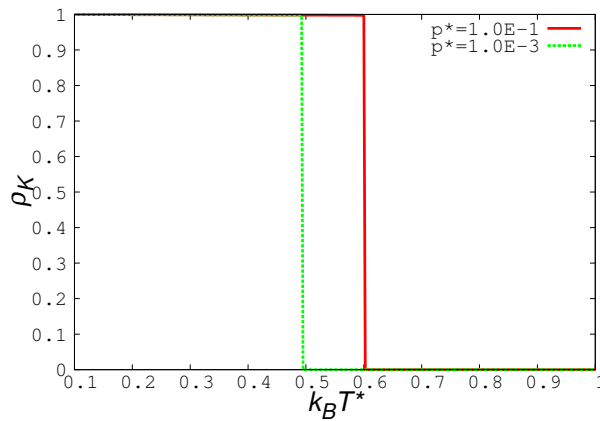


図 25: 5.3 節の近似によって得られた、Lennard-Jones 模型における秩序変数の温度依存性: 赤い実線は $p^* = 10^{-1}$ の場合、緑の点線は $p^* = 10^{-3}$ の場合のもの

5.4 DFT との比較

今回の近似法ではポテンシャルの Fourier 成分が固体流体転移に際して重要な役割を担っていた。一方で、DFT において固体流体転移を記述する際には、ポテンシャルそのものが、そのまま理論の枠組みの中に現れることは少ない。具体的な例として、DFT に関する研究の中で最も始めに提唱された手法である Ramakrishnan-Yussouff 近似における自由エネルギー汎関数の形を紹介する。1.3 節で記述したように、DFT は系の自由エネルギーを式 (3) で表される F_{id} と、相互作用の影響を表す項である F_{ex} に分ける。この際に F_{ex} を一様な密度 $\bar{\rho}$ の周りで Taylor 展開し、密度 $\rho(\mathbf{x})$ の $\bar{\rho}$ からのずれ $\Delta\rho$ に関する二次の項までを考慮するものが Ramakrishnan-Yussouff 近似である。則ち、

$$F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{x})] = F_{\text{ex}}[\bar{\rho}] - \frac{k_B T}{2} \int d\mathbf{x} \Delta\rho(\mathbf{x}') c(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \Delta\rho(\mathbf{x}), \quad (184)$$

$$\text{where } c(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \equiv \left. \frac{\delta^2 F_{\text{ex}}}{\delta\rho(\mathbf{x}') \delta\rho(\mathbf{x})} \right|_{\rho(\mathbf{x})=\bar{\rho}}. \quad (185)$$

とおく。 $c(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ は直接相関と呼ばれる関数で、液体論において粒子間の実効的なポテンシャルのような役割を果たす関数である。ここで、式 (184) において、Taylor 展開に関する 1 次の項は、係数が定数であることが知られているため、 $\int d\mathbf{x} \Delta\rho$ が 0 になるように $r\tilde{h}\rho$ を選べば消滅することを踏まえて省略した。式 (184) の第二項を Fourier 変換すると

$$-\frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} |\rho_{\mathbf{k}}|^2, \quad (186)$$

という形になる。固体流体転移は逆格子ベクトルに対応した $\rho_{\mathbf{k}}$ を秩序変数とする相転移なので、この項が固体流体転移を記述する上で重要となることは明らかである。DFT の改良法は多数提案されているが、それらは原則として Ramakrishnan-Yussouff 近似で無視された Taylor 展開の高次項を上手く取り入れる手法であるため、転移の記述においてこうした実効的なポテンシャルが重要となるという点は変わらない。

また、DFT は自由エネルギーを粒子の密度 $\rho(\mathbf{x})$ の汎関数として捉え、それに対する最小化を行うが、最小値を与える $\rho(\mathbf{x})$ を関数空間全体の中から選び出すことは困難であるため、少数の変数を含んだ試行関数のみに関数形を制限することが多い。試行関数としては、特定の Fourier 成分のみを持つ関数や、格子点をピークとした Gauss 関数の重ね合わせなどが用いられる。一方、本章の近似においては逆格子ベクトルに対応したポテンシャルの Fourier 成分のみを考慮していた。ここで、式 (162) において、cos 型ポテンシャルに Hubbard-Stratonovich 変換を施し、更に補助変数 r については鞍点での値 \tilde{r} を用いることにすると、今回の近似における粒子の密度 $\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})$ は

$$\begin{aligned} \rho_{\text{MF}}(\mathbf{x}) &= \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\rangle = \sum_i \frac{\int_{\Omega} d\mathbf{x}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:0,\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}}{\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:0,\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}} \\ &= N \frac{\exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}}{\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}}, \end{aligned} \quad (187)$$

という関数形になることが分かる。つまり、近似計算の過程で暗黙の内に密度の関数形を制限していたことになる。本節では、DFT と今回の近似の相違点に関して考察するため、式 (187) で得られた粒子の密度を、DFT の枠組みの中に代入して、自由エネルギー汎関数の形の比較などを行う。

まず、式 (3) に式 (187) を代入して積分を計算するために、必要な関係式を導く。まず、 \tilde{r} は最小逆格子ベクトルに対応する密度の Fourier 成分の熱平均なので、

$$\tilde{r} = N \cdot \frac{\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cos \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{x} \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}}{\int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\mathbf{K}:\text{smallest RLV}} 2\beta\rho |U_{\mathbf{K}}| \tilde{r} \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{x} \right\}}$$

$$= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cos \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{x} \rho_{\text{MF}}(\mathbf{x}) \quad (188)$$

が任意の最小逆格子ベクトル \mathbf{K}_0 に対して成立する。また、式 (187) からすぐに分かるように

$$\int d\mathbf{x} \rho_{\text{MF}}(\mathbf{x}) = N \quad (189)$$

という式も成り立つ。これらの関係式を用いると、式 (3) から

$$\begin{aligned} F_{\text{id}}[\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})] &= k_B T \int d\mathbf{x} \rho_{\text{MF}}(\mathbf{x}) \log \{\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})\} + N k_B T \{d \log \Lambda - 1\} \\ &= 2n' \rho |U_K| \tilde{r}^2 + N k_B T \{d \log \Lambda - 1 + \log(\rho V_p) - \log \Psi_p(4\beta \rho |U_K| \tilde{r})\}, \end{aligned} \quad (190)$$

を得る。尚、今回は空間次元 d は 3 の場合を考えるものとする。

一方で、例えば式 (178) から Gibbs の自由エネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned} G = -k_B T \log Z_G &= -N k_B T \left[-3 \log \Lambda - \left\{ \frac{(1 - \tilde{\rho} V_p(\tilde{K}))}{\tilde{\rho} V_p(\tilde{K})} \right\} \log \left\{ (1 - \tilde{\rho} V_p(\tilde{K})) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \log(\tilde{\rho} V_p(\tilde{K})) - \beta \tilde{\rho} U_0 - n' \beta \rho |U_K| \tilde{r}^2 - \frac{\beta p}{\tilde{\rho}} \right. \\ &\quad \left. + \log \Psi_p(4\beta \tilde{\rho} |U_K| \tilde{r}) \right], \end{aligned} \quad (191)$$

という形になる。ここで、 $\tilde{\rho}, \tilde{K}$ はそれぞれ、式 (178) の最大値を与える ρ, K の値である。式 (191) より、

$$\begin{aligned} F_{\text{ex}}[\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})] &= F[\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})] - F_{\text{id}}[\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})] = G - \frac{pN}{\tilde{\rho}} - F_{\text{id}}[\rho_{\text{MF}}(\mathbf{x})] \\ &= N k_B T \left[-1 + \left\{ \frac{(1 - \tilde{\rho} V_p(\tilde{K}))}{\tilde{\rho} V_p(\tilde{K})} \right\} \log \left\{ (1 - \tilde{\rho} V_p(\tilde{K})) \right\} + \beta \tilde{\rho} U_0 - n' \rho |U_K| \tilde{r}^2 \right] \end{aligned} \quad (192)$$

という式を得る。式 (192) の右辺のうち、固体相の秩序変数 \tilde{r} に依存するのは、最後の項

$$-N k_B T \cdot n' \tilde{\rho} |U_K| \tilde{r}^2, \quad (193)$$

である。 \tilde{r} が最小逆格子ベクトルに対応する密度の Fourier 成分であったことを思い出しつつ、この式と式 (186) を比較すると、大きい波数の逆格子ベクトルなどの影響を無視すれば、ほぼ式 (193) における $N \tilde{\rho} |U_K|$ と式 (186) における $c_{\mathbf{K}}/2$ が対応していることが分かる。これは、DFT においては固体流体転移を引き起こす要因が直接相関 $c_{\mathbf{k}}$ であったのに対し、今回の近似では実効結合定数を $\tilde{\rho} |U_K|$ と設定した第 3 章の模型を用いて転移を記述したことが原因と見られる。今回は式 (178) から F_{ex} を計算したが、 K を固定した近似の結果である式 (167) を用いて議論をした場合もこの事情は変わらない。つまり、DFT では直接相関などの実効的なポテンシャルを用いている箇所について、今回の近似では、多少の修正を加えてはいるが、与えられたポテンシャルをそのまま使っていると言える。

5.5 まとめと考察

本章では、3.1 章で取り扱った“平均場模型”を元に、古典粒子系の気体、液体、固体の相転移を“平均場近似”によって記述する方法を考案した。更に、Lennard-Jones 模型を例として古典粒子系の相転

移の記述を試み、この近似が実際に気体、液体、固体の三つの相を出現させることを確認した。この近似法の特徴は、液体論の仮定を経ないこと、また、それにより HNC、PY といった液体論特有の近似法を使わずに結論を出せること、加えて一つの分配関数により固体相と流体相の双方を記述できることなどが挙げられる。しかし、この近似法においては、大きい波数に対応する Fourier 成分の無視や、空間を高々一つの粒子しか入らないセルに分割することによる排除体積効果の見積もりなどの、液体論における近似法を上回るくらい大まかな近似が使われているため、定量的な近似の精度は図 21 や図 24 の相図のようにあまり良くない。また、この近似法は現在、Fourier 変換の計算における、積分のカットオフの入れ方や、5.3 節における U_K の見積もり方など、様々な恣意性を持っている。この恣意性は現状ではこの近似法の問題点の一つであるが、一方でこの近似法に様々な改良の余地があることを示している。ただし、前節で触れたように、この近似法は DFT が実効的なポテンシャルを用いている箇所において、与えられたポテンシャルをそのまま使っているために精度が悪く、かつ、将来的に近似精度の改良を目指した結果として、理論が DFT に帰着してしまう可能性は十分にありうる。

一方で、本章の近似法の出発点である第 3 章の模型は固体相においても理想気体の状態方程式を満たすような、一見すると奇妙なものであったことを思い出すと、本章の近似法にこういった物理的な意味が存在するのかに関する考察も、近似の定量的な精度に関する考察と並んで重要であると思われる。まず、普通の理想気体に排除体積効果と引力の寄与を取り入れることで、液体相の出現を記述できるように改良したものが van der Waals 理論であった。これと同様に、第 3 章の模型、つまり理想気体の状態方程式を常に満たしつつ、固体流体転移が起こるような系を近似の出発点として、van der Waals 理論と同様に排除体積効果と引力の寄与を取り入れることで、気体、液体、固体の相転移を少なくとも定性的に記述することに成功したものが本章の近似法である。つまり、本章の近似法は本質的には固体相を考察対象にできるように改良した van der Waals 理論、もしくは van der Waals 理論を参考に、現実の物質を記述するために修正された第 3 章の模型と呼ぶべきものであると考えられる。

6 実効的な quenched disorder を持つ模型

前章までにおいて取り扱った“固体”とは、明確に系の連続並進対称性が破れる結晶性固体を指していた。しかし、身の回りに存在して、普段我々が“固体”と判断している物質にはガラスのように不規則な内部構造を持ったまま固まっている物質も数多く存在する。第1章で少し触れたように、ガラス転移、つまり液体からガラスへの変化のメカニズムを理解することは非常に難しく、現在も様々な理論的アプローチが存在しているものの、多くの合意を得られるような理論は未だ完成していない。ただし、何らかの要因により系の緩和が一部遅れ、それにより二段階緩和などの特徴的な振る舞いが観察できるということは確かである。そこで、本章では、意図的に遅く変化する変数を導入した模型を提案し、その振る舞いを調べることで、遅い変数が系の振る舞いに与える影響を調べる。この模型は、一部の変数の緩和が遅くなることが原因となって、平衡状態と、ある種のシミュレーションにおいて観察できる時間スケール内での、系の振る舞いが異なるものである。系の緩和が遅い模型自体は、ガラス転移の研究の過程で過去に考案された多くの模型を始めとして様々な例が挙がるが、この章で紹介する模型は、平衡に達した場合と、遅い変数が完全に固定されていると仮定した場合の両方の極限における系の振る舞いが解析的に予測可能であるという特色を持っている。

6.1 連続変数を持つ模型

この節では、“座標”と呼ぶことにする自由度 x_i と、“内部自由度”と呼ぶことにする自由度 θ_i の、合計 $2N$ 個の自由度を持つ系を考え、模型のハミルトニアンを以下のように定義する。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2 + p_{\theta_i}^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cos(x_i - x_j) - \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i). \quad (194)$$

ここで、各変数が取る値の範囲は $x_i \in [0, L)$, $\theta_i \in [0, 2\pi)$, によって与え、 x_i の上限値 L は 2π 、または $O(N)$ の量とする。 L としてどちらの数を採用するかは、どういった変数を x_i として想定しているかに依存する。則ち、 $L = 2\pi$ 、と置く場合、各 x_i は XY 型のスピンの向きを表す変数と解釈できるし、 $L = O(N)$ 、とする場合、 x_i は長さ L の一次元空間上の箱に詰められた粒子の座標と解釈できる。ただし、 L としてどちらの値を採用するかは、後の議論にはあまり影響しない。

また、式 (194) の右辺第三項は、変数 θ_i に関する一体ポテンシャルである。本研究では、この一体ポテンシャルの強さを定める定数のうち、 J' が他の定数や温度 $k_B T$ と比較して大きい場合を考える。このような状況では、一体ポテンシャル中の $J' \cos 4\theta_i$ の項が、 θ_i の緩和を遅らせる障壁の役割を果たす。そのため、数値シミュレーションにおける時間更新の方法やシミュレーションを行う時間スケール次第では θ_i は初期値から殆ど変化しないことが予想される。このとき、 θ は実質的には、一体ポテンシャルが極小値をとる点である $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ に固定される。

6.1.1 平衡状態の分配関数

この節では、式 (194) で与えられる模型の分配関数を計算する。

$$\begin{aligned} Z &\equiv \frac{1}{N!} \int_0^L \prod_i dx_i \int_0^{2\pi} \prod_i d\theta_i \int \prod_i d(p_i p_{\theta_i}) \exp(-\beta H) \\ &= \frac{1}{\Lambda^{2N} N!} \int_0^L \prod_i dx_i \int_0^{2\pi} \prod_i d\theta_i \cdot \\ &\quad \exp \left(\frac{\beta J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cos(x_i - x_j) + \beta \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i) \right). \end{aligned} \quad (195)$$

この模型も全結合模型であるので、相互作用項は Hubbard–Stratonovich 変換によって、補助変数 q_c, q_s をもつ一体ポテンシャルに変換できる。

$$\begin{aligned} & \exp \left(\frac{\beta J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cos(x_i - x_j) \right) \\ &= \frac{\beta N J}{\pi} \int dq_c dq_s e^{-\beta N J (q_c^2 + q_s^2)} \exp \left\{ 2\beta J \sum_i (q_c \cos \theta_i \cos x_i + q_s \cos \theta_i \sin x_i) \right\}. \end{aligned} \quad (196)$$

この関係式を式 (195) に代入することで、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Lambda^{2N} N!} \cdot \frac{\beta N J}{\pi} \int dq_c dq_s \int_0^L \prod_i dx_i \int_0^{2\pi} \prod_i d\theta_i e^{-\beta N J (q_c^2 + q_s^2)} \cdot \\ & \exp \left\{ 2\beta J \sum_i (q_c \cos \theta_i \cos x_i + q_s \cos \theta_i \sin x_i) + \beta \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i) \right\} \\ &= \frac{1}{\Lambda^{2N} N!} \cdot \frac{\beta N J}{\pi} \int dq_c dq_s \left[\int_0^L dx \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\beta J (q_c^2 + q_s^2)} \cdot \right. \\ & \left. \exp \left\{ 2\beta J (q_c \cos \theta \cos x + q_s \cos \theta \sin x) + \beta \sum (J' \cos 4\theta + J'' \cos 2\theta) \right\} \right]^N \\ &\simeq \frac{1}{\Lambda^{2N} N!} \left[\max_{q_c q_s} \left[\int_0^L dx \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\beta J (q_c^2 + q_s^2)} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \exp \left\{ 2\beta J (q_c \cos \theta \cos x + q_s \cos \theta \sin x) + \beta \sum (J' \cos 4\theta + J'' \cos 2\theta) \right\} \right] \right]^N. \end{aligned} \quad (197)$$

ただし、この式の最後の等号において、鞍点法を用いた。ここで $q \equiv \sqrt{q_c^2 + q_s^2}$ 、と置くと、分配関数は更に変形できて、

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Lambda^{2N} N!} \left[\max_q \left[\int_0^L dx \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\beta J q^2} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \exp \left\{ 2\beta J q \cos \theta \cos x + \beta \sum (J' \cos 4\theta + J'' \cos 2\theta) \right\} \right] \right]^N, \end{aligned} \quad (198)$$

と表せる。系の秩序変数は $m \equiv \Sigma_i \cos \theta_i \cos x_i / N$ で与えられる。

6.1.2 “内部自由度” が固定された際の振る舞い。

本節では、一体ポテンシャルの障壁により、 θ_i の緩和が殆ど起こらない場合について考察する。このとき、 θ_i は一体ポテンシャルが極小値をとる点である $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ に固定され、そこから他の極小値を与える点に移る現象が殆ど起こらなくなるため、実質的には、系の quenched disorder のようなものとして振舞う。そのため、系の振る舞いは以下のようなハミルトニアンに従う

$$H = \sum_i \frac{p_i^2 + p_{\theta_i}^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_{i,j} \xi_i \xi_j \cos(x_i - x_j) + \text{const.} \quad (199)$$

ここで、 $\xi_i \equiv \cos \theta_i$ は、固定された θ_i の値に応じて $\pm 1, 0$ のいずれかの値を取る。このハミルトニアンにおいて、 $\xi_i = \pm 1$ 、を満たす i の集合を X と置き、更に各 $i \in X$ に対して

$$x'_i \equiv \begin{cases} x_i & \text{if } \xi_i = 1 \\ x_i + \pi & \text{if } \xi_i = -1 \end{cases}, \quad (200)$$

と定義される x'_i を用いると、式 (199) は以下のように書き換えられる。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2 + p_{\theta_i}^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_{i,j \in X} \cos(x'_i - x'_j) + \text{const.} \quad (201)$$

この形は、運動量の項を除き全結合 XY 模型のハミルトニアンと全く同じ形をしているので、相転移や秩序変数の振る舞いも全結合 XY 模型に準じ、また、秩序変数は $\cos x'_i$ の $i \in X$ での和となる。ここで、

$$\frac{1}{N} \sum_{i \in X} \cos x'_i = \frac{1}{N} \sum_i \xi_i \cos x_i = \frac{1}{N} \sum_i \cos \theta_i \cos x_i = m, \quad (202)$$

という式変形より、この秩序変数は前節で触れた、平衡状態に緩和した場合の秩序変数 m と一致することが分かる。ただし、今回のように ξ_i が固定されている場合は、この秩序変数は残った変数 x_i がそれぞれ対応する ξ_i の方向を向く、所謂 Mattis order という種類の秩序を表す [35]。また、次節で見るように、秩序変数の強さや転移温度などは真の平衡状態におけるそれとは異なる値になるので、本節で議論した、“内部自由度” が固定された場合の相転移は“偽の相転移”と表現すべきものである。

6.1.3 数値シミュレーションとの比較

本節では秩序変数の温度依存性を、平衡状態と“内部自由度” θ_i が固定された場合の双方において調べ、それらを数値シミュレーションの結果と比較する。数値シミュレーションは Langevin 熱浴を用いた分子動力学 (MD) 計算と、メトロポリス法によるマルコフ連鎖モンテカルロ法を用いたものの二通りを行い、また、後者に関しては 1 ステップの状態更新を以下のように定めた。

- 1 から N までの自然数の中から、更新する変数の番号 i をランダムに選ぶ。
- x_i を元の値からの変化が π 以内の値のどれか、 θ_i を 0 から 2π までの値のどれかに変化させた状態を更新先として提案する。ただし、この際、各更新先が提案される確率は一様としておく。
- メトロポリス法に従って、提案された状態を採用するか、棄却するかを決定する。

“内部自由度” θ_i は最大で π まで増減できるものとした。また、初期の変数の確率分布は、運動量に関しては測定をする温度における Maxwell 分布、位置は完全にランダムとし、粒子数 N は 1024 と定め、データの測定は、前者においては時刻 t が 1000 から 2000 までの間、後者においてはモンテカルロステップが 1000 から 2000 までの間に行った。尚、Langevin 熱浴系においては、粒子の質量 m 、抵抗係数 γ 共に 1 とした。

これらの結果を比較したものが図 26～27 である。これらの図から、Langevin 熱浴系では一体ポテンシャルの障壁を十分高く取れば、“内部自由度” が観測する時間スケール内で固定されていることが確認できる。しかし、モンテカルロシミュレーションでは、図 28 のように障壁を超えて“内部自由度”を動かすことが可能であるため、同程度の時間スケールでも平衡状態に緩和できる。

また、この模型の特徴として、一体ポテンシャルの形、特に J'' の値を変えることで、平衡状態における転移温度や秩序変数の強さなどがある程度調節できる点が挙げられる。実際、図 26 から 27 までに挙げた三つの例においては、 J'' の値を変えるだけで、転移温度は勿論、相転移の有無すら変化している。

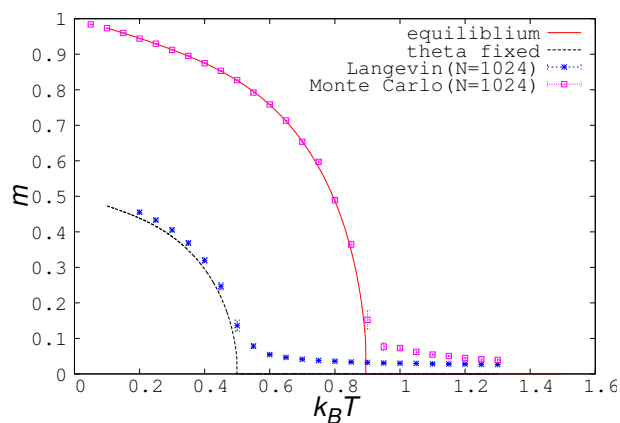


図 26: $J = J'' = 1, J' = 10$, の場合における秩序変数 m の温度依存性

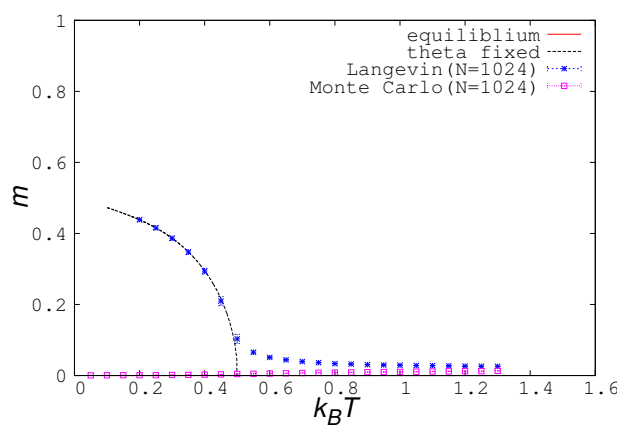


図 27: $J = 1, J'' = -1, J' = 10$, の場合における秩序変数 m の温度依存性：平衡状態においては、相転移が存在しない

赤い実線が平衡状態の値、黒い点線が“内部自由度”が固定された場合の値、青い点が Langevin 熱浴系のシミュレーション結果、紫の点がモンテカルロシミュレーションの結果である。

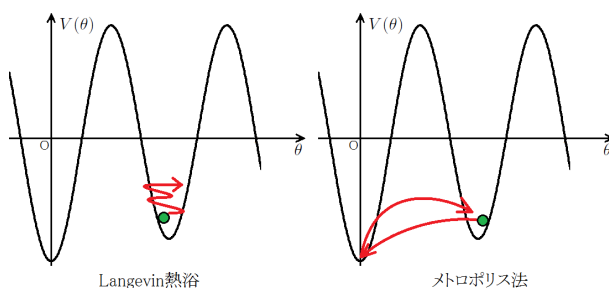


図 28: Langevin 熱浴を用いた MD 計算とメトロポリス法との、 θ の動き方の比較:MD 計算では θ は僅かずつしか変化しないので、左図のように一体ポテンシャルの障壁に緩和が阻まれるが、メトロポリス法などにおいて、一度の状態更新で一体ポテンシャルの障壁を超える分だけ θ が変化できるように設定すれば系の緩和が遅れることはない。

6.1.4 J' と平衡状態の振る舞いの関係

先述のように、平衡状態における系の振る舞いが定数 J'' の値に依存していることが確認できた。そこで、一体ポテンシャルに含まれるもう一つの定数で、障壁の高さを与えている J' に対しては、系がどの程度依存しているのかについても調べておく。具体的には、 $J = 1$ での平衡状態における秩序変数の温度依存性を、 $J'' = 1, 0, -1$ の場合の各々において、 $J'' = 2, 4, 6, 8, 10$ の各場合に関して調べ、図 29～31 のグラフにまとめた。これらのグラフから、 $J' \gg J, J', k_B T$ を満たす範囲内では、障壁の高さ J' の値は平衡状態の相の振る舞いに対して殆ど影響しないことが分かる。

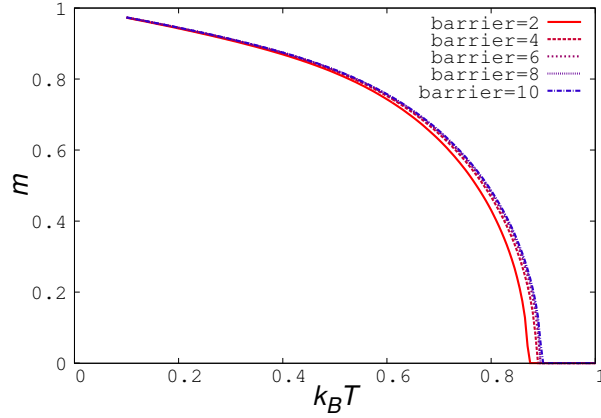


図 29: $J = J'' = 1$ の場合において、障壁の高さを $J' = 2, 4, 6, 8, 10$ と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性：どのグラフも、よく似た振る舞いをする

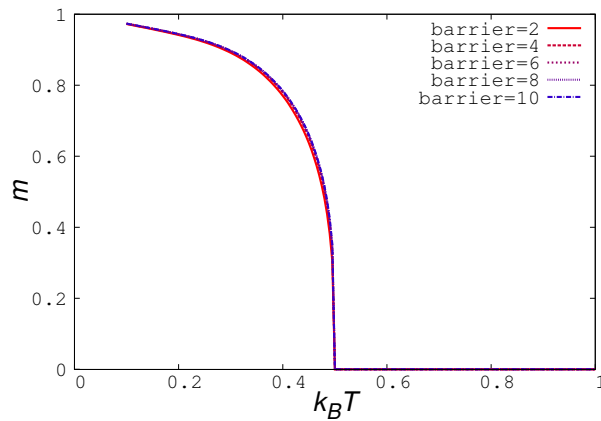


図 30: $J = 1, J'' = 0$ の場合において、障壁の高さを $J' = 2, 4, 6, 8, 10$ と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性：どのグラフも、よく似た振る舞いをする

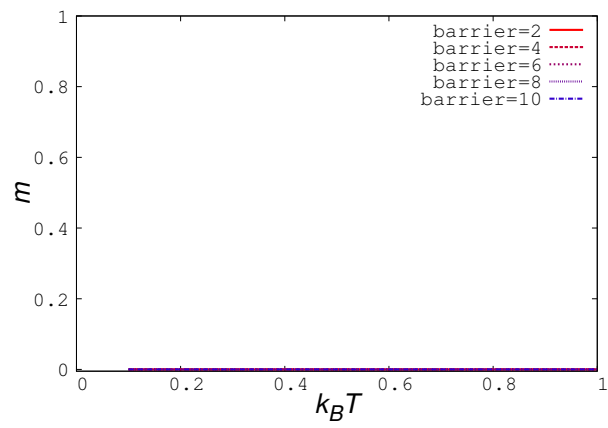


図 31: $J = 1, J'' = -1$, の場合において、障壁の高さを $J' = 2, 4, 6, 8, 10$, と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性：平衡状態においては、相転移は存在しない

6.2 離散変数を持つ模型

6.1 節で記述した模型は連続変数を持つものであったが、離散変数からなる系の方が一般に理論的解析、数値シミュレーション共に易しいことが多い。そこで、「一体ポテンシャルの障壁による“内部自由度”の緩和の遅れが起こり、それに伴い観測する時間スケールでの系の振る舞い、特に相転移が平衡状態と異なって見える」という、前節の模型の本質を失わず、変数を離散化した模型を考え、その振る舞いを調べる。

具体的には、以下のハミルトニアンで定義される模型を考えることにする。

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cdot \sigma_i \sigma_j - \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i), \quad (203)$$

$$\text{where } \theta_i = \frac{n\pi}{4} \ (n = 0, 1, 2, \dots, 7), \ \sigma_i = \pm 1. \quad (204)$$

この模型においては、“内部自由度” θ_i は一体ポテンシャルの極小値と極大値を与える合計 8 つの値のみに限定し、更に“座標”に対応する変数 σ_i は Ising 型にしている。

6.2.1 平衡状態の分配関数

式 (203) で与えられる模型の振る舞いの考察は、平衡状態、“内部自由度”が固定された状態共に、6.1 節の模型とほぼ同様の議論によって行うことができる。まず、平衡状態においては、分配関数を

$$\begin{aligned} Z &\equiv \sum_{\{\sigma_i\}, \{\theta_i\}} \exp(-\beta H) \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}, \{\theta_i\}} \exp \left(\frac{\beta J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cdot \sigma_i \sigma_j + \beta \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i) \right), \end{aligned} \quad (205)$$

と表した上で、相互作用項を Hubbard–Stratonovich 変換によって、補助変数 q をもつ一体ポテンシャルに変換する。

$$\begin{aligned} &\exp \left(\frac{\beta J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cdot \sigma_i \sigma_j \right) \\ &= \frac{\beta N J}{\pi} \int dq e^{-\beta N J q^2} \exp \left\{ 2\beta J q \sum_i \cos \theta_i \cdot \sigma_i \right\}. \end{aligned} \quad (206)$$

この関係式を式 (195) に代入することで、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\beta N J}{\pi} \int dq e^{-\beta N J q^2} \cdot \\ &\quad \sum_{\{\sigma_i\}, \{\theta_i\}} \exp \left\{ 2\beta J q \sum_i \cos \theta_i \cdot \sigma_i + \beta \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i) \right\} \\ &= \frac{\beta N J}{\pi} \int dq e^{-\beta N J q^2} \cdot \\ &\quad \left[\sum_{\sigma, \theta} \exp \{ 2\beta J q \cos \theta \cdot \sigma + \beta (J' \cos 4\theta + J'' \cos 2\theta) \} \right]^N \\ &\simeq \left[\max_q e^{-\beta J q^2} \cdot \right. \end{aligned}$$

$$\sum_{\sigma, \theta} \exp \{ 2\beta J q \cos \theta \cdot \sigma + \beta (J' \cos 4\theta + J'' \cos 2\theta) \} \Bigg] \Bigg]^N. \quad (207)$$

ただし、この式の最後の等号において、鞍点法を用いた。また、系の秩序変数は $m \equiv \sum_i \cos \theta_i \cdot \sigma_i / N$ で与えられる。

6.2.2 “内部自由度”が固定された際の振る舞い。

一体ポテンシャルの障壁により、 θ_i の緩和が殆ど起こらない場合については、 θ_i が連続変数の模型同様に一体ポテンシャルが極小値をとる点である $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ に固定され、そこから他の極小値を与える点に移る現象が殆ど起こらなくなるため、系の実効的なハミルトニアンは以下ようになる。

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i,j} \xi_i \xi_j \sigma_i \sigma_j + \text{const.} \quad (208)$$

ここで、 $\xi_i \equiv \cos \theta_i$ が θ_i の値に応じて $\pm 1, 0$ のいずれかの値を取ることも連続変数の模型と変わらない。 $\xi_i = \pm 1$, を満たす i の集合を X と置き、更に各 $i \in X$ に対して

$$\sigma'_i \equiv \begin{cases} \sigma_i & \text{if } \xi_i = 1 \\ -\sigma_i & \text{if } \xi_i = -1 \end{cases}, \quad (209)$$

と定義される σ'_i を用いると、式 (208) は以下のように書き換えられる。

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i,j \in X} \sigma'_i \sigma'_j + \text{const.} \quad (210)$$

これは全結合 Ising 模型のハミルトニアンと全く同じ形をしているので、相転移や秩序変数の振る舞いも全結合 Ising 模型に準じ、また、秩序変数は $\cos x'_i$ の $i \in X$ での和となる。尚、連続変数の模型のときと同様に、この秩序変数は平衡状態に緩和した場合の秩序変数 m と一致する。

6.2.3 数値シミュレーションとの比較

式 (203) の模型においても、秩序変数の温度依存性を、平衡状態と“内部自由度” θ_i が固定された場合の双方において調べ、それらを数値シミュレーションの結果と比較することが出来る。この模型の場合変数が離散化されているため、数値シミュレーションはマルコフ連鎖モンテカルロ法のみしか行っていないが、1 ステップの状態更新における“内部自由度” θ_i の変動する幅の最大値 $\Delta\theta$ を変化させることで、系の緩和が一体ポテンシャルの障壁によって遅れるか否かを変化させることができると予想される。具体的には、1 ステップの状態更新を以下のように定めた。

- 1 から N までの自然数の中から、更新する変数の番号 i をランダムに選ぶ。
- σ_i を ± 1 のどちらか、 θ_i を元の値からの変化が $\Delta\theta$ 以内の値のどれかに変化させた状態を更新先として提案する。ただし、この際、各更新先が提案される確率は一様としておく。
- メトロポリス法に従って、提案された状態を採用するか、棄却するかを決定する。

このような条件の下、 $\Delta\theta$ の値が $\pi/4$ の場合と $\pi/2$ の場合でシミュレーションを行った。また、初期の変数の確率分布は完全にランダムとし、更に、連続系の場合と同様に、粒子数 N は 4096 と定め、データの測定はモンテカルロステップが 1000 から 2000 までの間に行った。

これらの結果を比較したものが図 32～34 である。これらの図から、 $\Delta\theta = \pi/4$ の場合では、一体ポテンシャルの障壁を十分高く取れば“内部自由度”の観測する時間スケール内での固定が、 $\Delta\theta = \pi/2$ の場合では、同じ時間スケールでの平衡状態への緩和が観測できる。これは、 $\Delta\theta = \pi/2$ と置くと障壁を超えて“内部自由度”を動かすことが可能であるためである。このように、離散変数系においても状態更新の方法次第では、連続変数系の場合に観測されたものと同様の現象が見られる。

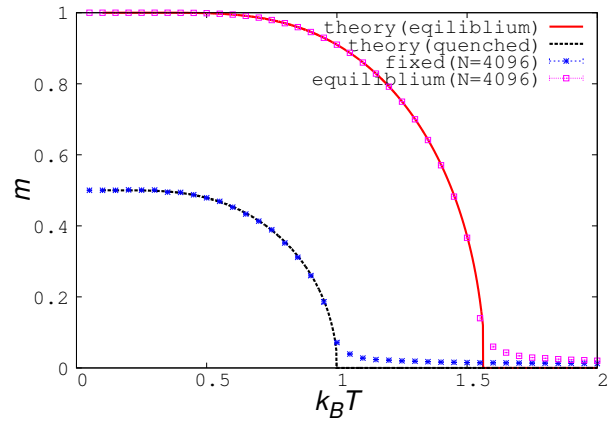


図 32: $J = J'' = 1, J' = 20$, の場合における秩序変数 m の温度依存性

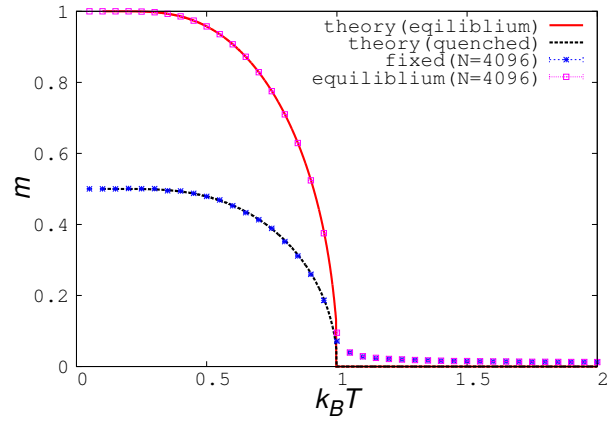


図 33: $J = 1, J'' = 0, J' = 20$, の場合における秩序変数 m の温度依存性

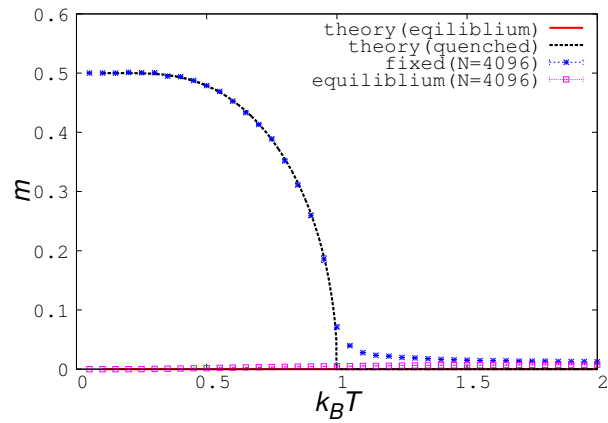


図 34: $J = 1, J'' = -1, J' = 20$, の場合における秩序変数 m の温度依存性：平衡状態においては、相転移が存在しない

尚、こちらの模型においても、図 32～34 から分かるように、平衡状態における系の振る舞いは定数 J'' の値に依存して変化するが、図 35～37 に示されているように、 $J' \gg J, J', k_B T$, を満たす範囲内では、障壁の高さ J' の値は平衡状態の相の振る舞いに対して殆ど影響しない。

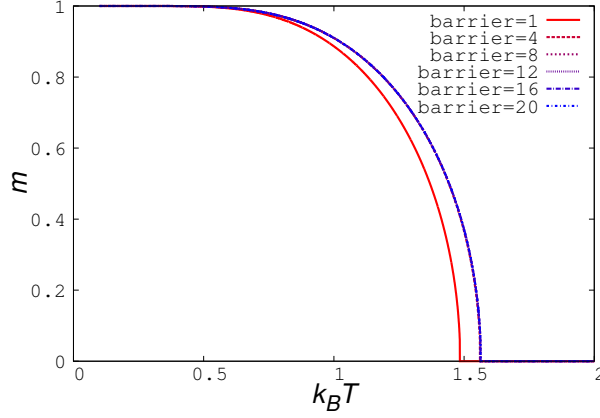


図 35: $J = J'' = 1$, の場合において、障壁の高さを $J' = 1, 4, 8, 12, 16, 20$, と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性: $J = 1$, の場合以外のグラフは殆ど重なって見える

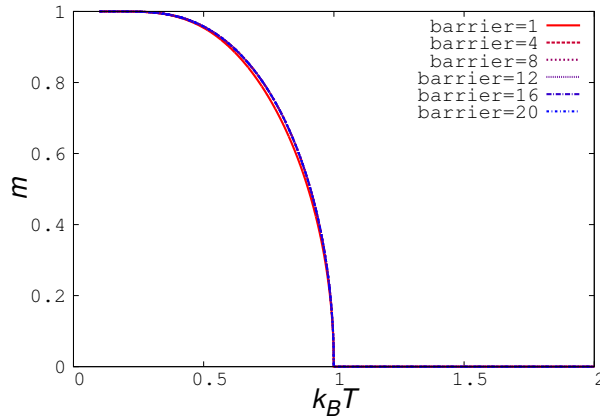


図 36: $J = 1, J'' = 0$, の場合において、障壁の高さを $J' = 1, 4, 8, 12, 16, 20$, と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性: $J = 1$, の場合以外のグラフは殆ど重なって見える

6.3 “偽の秩序相”の時間に伴う崩壊

前節までにおいては、“内部自由度”の緩和が一体ポテンシャルの障壁により遅れ、結果として観測できる時間スケールでの秩序変数などの振る舞いが実際の平衡状態のそれと異なるような模型を紹介した。しかし、その際の考察においては、系が完全に平衡状態に緩和した場合と、一体ポテンシャルの障壁が十分に高く、よって“内部自由度”が完全に固定されていて、実質的に quenched disorder として取り扱っても構わないような場合の二通りの状況において、分配関数を計算しただけなので、“内部自由度”の緩和が観測できるほど長い時間スケールにおいて、系がどのように平衡状態に緩和していくかに関する議論は出来なかった。そこで、この節では、6.2 節で紹介した離散変数型の模型を例にとりて、そのダイナミクスを調べ、特に“偽の秩序相”の時間に伴う崩壊を観察する。

全結合モデルのダイナミクスを理論的に考察する際、参考になる方程式として Vlasov 方程式というものがある [36, 37, 38, 39, 40]。この方程式は、付録の B にて説明するように、連続変数を持つ系を正準方程式や Langevin 方程式などに従って時間変化させた際に系の確率分布 p が従う Liouville 方程式や Fokker-Planck 方程式を議論の出発点とし、 p が一粒子の確率分布 f の積で表せると仮定することで、元の方程式を f に関する微分方程式として書き直したものである。Vlasov 方程式は、長距離相互作用系の考察において用いられることが多く、また、全結合モデルでは厳密に正しくなる。これは、この方程式を導く際の議論が、各粒子が全粒子が作る秩序変数を通じてのみ他の粒子と相互作用すると仮定して、相互作用系を一体問題に還元することに対応しているため、ダイナミクスにおける平均場近似のようなものとなっているためである。本章では、6.2 節の模型のような離散変数からなる系をマルコフ連鎖モンテカルロ法に従って状態更新をした際の系のダイナミクスを考察するため、まず 1 ステップの状態更新をした際の系の確率分布 p の変化を表す式を書き下し、更に Vlasov 方程式を導く際の議論を参考にして p が一粒子の確率分布 f の積で表せるという ansatz を置くことで、系のダイナミクスを f に関する微分方程式として表す操作を行い、その後微分方程式を数値的に解いて秩序変数の時間に伴う崩壊などの現象を調べる。

尚、本章以降の議論では、1 モンテカルロステップを離散変数系の単位時間と解釈することにする。

6.3.1 マルコフ連鎖モンテカルロ法に従う時間変化

この節では、一般的全結合型の相互作用と一体ポテンシャルの項しか含まないような離散変数の統計力学模型に関する、マルコフ連鎖モンテカルロ法に基づいて状態更新した際のダイナミクスの記述法を説明する。そのために、まず模型は N 個の離散変数 q_i ($i = 1, 2, \dots, N$) から構成されているとし、系のハミルトニアンは

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i,j} m(q_i)m(q_j) + \sum_i V(q_i) = -\frac{J}{N} \left(\sum_i m(q_i) \right)^2 + \sum_i V(q_i), \quad (211)$$

と与えられるものとする。ここで、 $m(q_i)$ は q_i の秩序変数への寄与、 $V(q_i)$ は q_i が受ける一体ポテンシャルを表す。則ち、例えば 6.2 節の模型であれば、 q_i は“座標”を表す σ_i と“内部自由度”を表す θ_i の組 (σ_i, θ_i) で与えられ、 $m(q_i)$ と $V(q_i)$ は以下のように表される。

$$m(q_i) = \cos \theta_i \cdot \sigma_i, \quad (212)$$

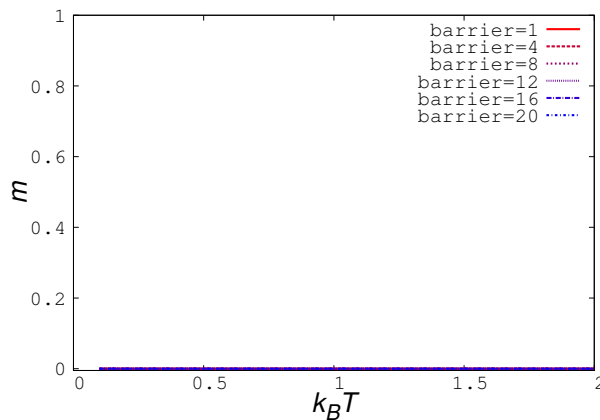


図 37: $J = 1, J'' = -1$, の場合において、障壁の高さを $J' = 1, 4, 8, 12, 16, 20$, と変化させた際の、平衡状態での秩序変数 m の温度依存性：平衡状態においては、相転移は存在しない

$$V(q_i) = -(J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i). \quad (213)$$

今、マルコフ連鎖モンテカルロ法の状態更新に関して、1ステップで変化させる変数を高々一つであると仮定し、かつ変化させる変数の候補は完全にランダムに選ぶものとする。このとき、選んだ変数 q_i が元々 q であったとして、それが q' に変化する条件付確率を $W(i; q \rightarrow q')$ とおくと、モンテカルロステップ t の変化に伴う系の微視的状态の確率分布 $p(q_1, \dots, q_N; t)$ の変化は以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} p\left(q_1, \dots, q_N; t + \frac{1}{N}\right) &= p(q_1, \dots, q_N; t) \\ &+ \frac{1}{N} \sum_i \sum_{q'} \{p(q_1, \dots, q_i = q', \dots, q_N; t) W(i; q' \rightarrow q_i) \\ &- p(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N; t) W(i; q_i \rightarrow q')\}. \end{aligned} \quad (214)$$

ここで、1ステップが $1/N$ モンテカルロステップに該当することに注意する。また、右辺第二項に現れる係数 $1/N$ は、各変数 q_i が変化させる変数の候補として選ばれる確率が $1/N$ であることに起因する。 N が十分大きい場合、式 (214) の右辺第一項を左辺に移項し、両辺を整理することで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(q_1, \dots, q_N; t) &= \sum_i \sum_{q'} \{p(q_1, \dots, q_i = q', \dots, q_N; t) W(i; q' \rightarrow q_i) \\ &- p(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N; t) W(i; q_i \rightarrow q')\}, \end{aligned} \quad (215)$$

と、 p の変化を微分方程式の形で表すことができる。

ここで、 p は各 q_i の確率分布関数 $f(q_i, t)$ の積の形で表せるという ansatz をおく。つまり、

$$p(q_1, \dots, q_N; t) = \prod_i f(q_i, t), \quad (216)$$

という形を仮定して議論を進めることにする。ここで、各変数の一様分布関数は全て同じ関数形であるとしている。まず、この際の $W(i; q \rightarrow q')$ の形を調べる。通常マルコフ連鎖モンテカルロ法においては、 $W(i; q \rightarrow q')$ は、選んだ変数が q から q' に変化する際の系のエネルギーの変化 $\Delta E(i; q \rightarrow q')$ のみを通じて変数 q_1, \dots, q_N に依存する。ここで、仮に一つの変数 q_i が q から q' に変化したとすると、その際のエネルギーの変化は式 (211) から計算できて、

$$\Delta E(i; q \rightarrow q') = -\frac{2J}{N} \left(\sum_j m(q_j) \right) \cdot \{m(q') - m(q)\} + V(q') - V(q), \quad (217)$$

という形になる。更に、熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ では、大数の法則より

$$\frac{1}{N} \sum_j m(q_j) = \sum_q m(q) f(q, t), \quad (218)$$

という式が成り立つので、式 (217) は

$$\Delta E(q \rightarrow q') = -2J \left(\sum_{q''} m(q'') f(q'', t) \right) \cdot \{m(q') - m(q)\} + V(q') - V(q), \quad (219)$$

と書き直せる。この式から、 $\Delta E(i; q \rightarrow q')$ 、更には $W(q \rightarrow q')$ の形は変数の番号 i に依らず、かつ選んだ変数以外の変数の寄与は f を通じてのみ現れることが分かる。そこで、以降ではこれらの量を

$$\Delta E(f(t); q \rightarrow q'), \quad w(f(t); q \rightarrow q') \quad (220)$$

と表すことにする。このような式変形が可能であるのは、模型の相互作用が全結合型であるためである。これを踏まえて、式 (216) を式 (215) に代入すると、

$$\begin{aligned}
& \sum_i \prod_{j=1, j \neq i}^N f(q_j, t) \frac{\partial f(q_i, t)}{\partial t} \\
&= \sum_i \prod_{j=1, j \neq i}^N f(q_j, t) \\
& \quad \cdot \sum_{q'} \{f(q', t) W(i; q' \rightarrow q_i) - f(q_i, t) W(i; q_i \rightarrow q')\}, \\
&= \sum_i \prod_{j=1, j \neq i}^N f(q_j, t) \\
& \quad \cdot \sum_{q'} \{f(q', t) w(f(t); q' \rightarrow q_i) - f(q_i, t) w(f(t); q_i \rightarrow q')\}, \tag{221}
\end{aligned}$$

という式が得られる。この式は一体の確率分布 f が以下の微分方程式の解であれば自動的に満たされる。

$$\frac{\partial f(q, t)}{\partial t} = \sum_{q'} \{f(q', t) w(f(t); q' \rightarrow q) - f(q, t) w(f(t); q \rightarrow q')\}. \tag{222}$$

この式 (222) に式 (219) を用いて求めた $w(f(t); q \rightarrow q')$ を代入することでモンテカルロ法の状態更新に伴う系の微視的状态の確率分布を記述できる。例えば、状態更新の方法としてメトロポリス法を採用すると、 $w(f(t); q \rightarrow q')$ は

$$w(f(t); q \rightarrow q') = \frac{1}{n} \min \left(1, e^{-\beta \Delta E(q \rightarrow q')} \right), \tag{223}$$

と表せる。ここで、 n は一つの q に対し、一度の状態更新で変化する先の値 q' の候補の数である。

6.3.2 自己相関の評価

この節では、式 (211) で与えられる模型における時間相関関数の求め方に関して記述する。今、二つの時刻 t, t' ($t < t'$) に関する、ある量 $l(q_i)$ の自己相関は

$$\langle l(q_i(t)) l(q_i(t')) \rangle = \sum_{\{q\}, \{q'\}} l(q_i) l(q'_i) p(q_1, \dots, q_N; t) \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t'), \tag{224}$$

という式で与えられる。ここで、 $\{q\}$ は変数 q_1, \dots, q_N の組を、 $\Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t')$ は時刻 t で微視的状态の組が $\{q\}$ で与えられていた場合に、時刻 t' で微視的状态の組が $\{q'\}$ になる条件付確率をそれぞれ表す。式 (224) をより扱いやすい形に変形するために、まず Ω の時間変化を調べる。1 ステップ、つまり $1/N$ モンテカルロステップでの Ω の変化に関しては、確率分布 p に対して書き下した式 (214) と同様の式

$$\begin{aligned}
\Omega \left(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t' + \frac{1}{N} \right) &= \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t') \\
& \quad + \frac{1}{N} \sum_i \sum_{q''} \left\{ \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\} |_{q'_i = q''}; t, t') W(i; q'' \rightarrow q'_i) \right. \\
& \quad \left. - \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t') W(i; q'_i \rightarrow q'') \right\}, \tag{225}
\end{aligned}$$

が成り立つ。ここで、確率分布 p に関して式 (216) の ansatz が成立している状況を仮定すると、 W は (220) の w で書き換えられるので、式 (225) は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}\Omega\left(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t' + \frac{1}{N}\right) &= \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t') \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_i \sum_{q''} \left\{ \Omega\left(\{q\} \rightarrow \{q'\} \middle|_{q'_i=q''}; t, t'\right) w(f(t); q'' \rightarrow q'_i) \right. \\ &\quad \left. - \Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t') w(f(t); q'_i \rightarrow q'') \right\}.\end{aligned}\quad (226)$$

式 (226) を満たす Ω を求めることは一見困難に見える。しかし、今回の模型の場合、実は Ω は各変数 i に関する遷移確率 ω の積で表せる、つまり任意の $t \leq t'$ 、においてある関数 ω が存在して、

$$\Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t') = \prod_i \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t'), \quad (227)$$

が成り立つということを帰納法により証明できる。実際、 $t = t'$ 、の場合は

$$\Omega(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t) = \delta_{\{q\}, \{q'\}} = \prod_i \delta_{q_i, q'_i}, \quad (228)$$

が成り立つので、

$$\omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t) = \delta_{q_i, q'_i}, \quad (229)$$

とおけばよい。次に、ある t' で示したい式 (227) が成立していると仮定して、1 ステップ後、則ち時刻 $t' + 1/N$ においても式 (227) を満たす ω が存在しているかどうかを調べる。式 (226) の右辺に式 (227) を代入すると、 N が十分大きい状況では、

$$\begin{aligned}\Omega\left(\{q\} \rightarrow \{q'\}; t, t' + \frac{1}{N}\right) &= \prod_i \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_i \sum_{q''} \left\{ \left(\prod_j \omega(q_j \rightarrow q'_j; t, t') \middle|_{q'_i=q''} \right) w(f(t); q'' \rightarrow q'_i) \right. \\ &\quad \left. - \left(\prod_j \omega(q_j \rightarrow q'_j; t, t') \right) w(f(t); q'_i \rightarrow q'') \right\}, \\ &= \prod_i \left[\omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') \right. \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{q''} \left\{ \omega(q_i \rightarrow q''; t, t') w(f(t); q'' \rightarrow q'_i) \right. \\ &\quad \left. \left. - \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') w(f(t); q'_i \rightarrow q'') \right\} \right] + O\left(\frac{1}{N^2}\right).\end{aligned}\quad (230)$$

が成り立つので、

$$\begin{aligned}\omega\left(q_i \rightarrow q'_i; t, t' + \frac{1}{N}\right) &= \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') \\ &\quad + \frac{1}{N} \sum_{q''} \left\{ \omega(q_i \rightarrow q''; t, t') w(f(t); q'' \rightarrow q'_i) \right. \\ &\quad \left. - \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') w(f(t); q'_i \rightarrow q'') \right\},\end{aligned}\quad (231)$$

とおけば式 (227) が成立する。以上より、式 (227) は任意の $t \leq t'$ で成立することが証明できた。また、この証明の際、 ω の時間変化は式 (231) で与えられることも判明している。この式 (231) を微分方程式の形に直すと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t'} \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') &= \sum_{q''} \left\{ \omega(q_i \rightarrow q''; t, t') w(f(t); q'' \rightarrow q'_i) \right. \\ &\quad \left. - \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') w(f(t); q'_i \rightarrow q'') \right\}, \end{aligned} \quad (232)$$

という形になる。

以上の議論を元に、自己相関の時間発展を調べる。式 (224) に式 (216) と式 (227) を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle l(q_i(t)) l(q_i(t')) \rangle &= \sum_{\{q\}, \{q'\}} l(q_i) l(q'_i) \prod_j f(q_j, t) \omega(q_j \rightarrow q'_j; t, t') \\ &= \sum_{q_i, \{q'\}} l(q_i) l(q'_i) f(q_i, t) \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') \prod_{j; j \neq i} f(q'_j, t') \\ &= \sum_{q_i, q'_i} l(q_i) l(q'_i) f(q_i, t) \omega(q_i \rightarrow q'_i; t, t') \\ &= \sum_{q, q'} l(q) l(q') f(q, t) \omega(q \rightarrow q'; t, t'), \end{aligned} \quad (233)$$

が成り立つ。ただし、ここで f と ω が各々一変数ごとの確率分布及び遷移確率であることから、

$$\sum_{q_j} f(q_j, t) \omega(q_j \rightarrow q'_j; t, t') = f(q'_j, t'), \quad (234)$$

という関係が成立することを用いた。式 (233) の右辺は変数の番号 i に依存しない形を取っているので、以下の式も成立する。

$$\frac{1}{N} \sum_i \langle l(q_i(t)) l(q_i(t')) \rangle = \sum_{q, q'} l(q) l(q') f(q, t) \omega(q \rightarrow q'; t, t'). \quad (235)$$

ここで、

$$g(q', t, t') \equiv \sum_q l(q) f(q, t) \omega(q \rightarrow q'; t, t'). \quad (236)$$

という式で g という関数を定義すると、式 (233)、(235) は

$$\langle l(q_i(t)) l(q_i(t')) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle l(q_i(t)) l(q_i(t')) \rangle = \sum_{q'} l(q') g(q', t, t'), \quad (237)$$

と表せる。また、 g の時間変化は式 (232) から、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t'} g(q'; t, t') &= \sum_{q''} \left\{ g(q'', t, t') w(f(t); q'' \rightarrow q') \right. \\ &\quad \left. - g(q', t, t') w(f(t); q' \rightarrow q'') \right\}, \end{aligned} \quad (238)$$

自己相関の計算は式 (238) を解いて求めた g を式 (237) に代入すればよい。

6.3.3 6.2 節の模型における時間変化

本節では、前節で得た方程式 (222) を元に、6.2 節の模型のダイナミクスを調べる。この際、状態更新法としては、前節の数値シミュレーションのうち、一体ポテンシャルによる系の緩和の遅れが観測できた方法を採用するものとする。つまり、1 ステップの状態更新において提案される新状態の候補は、ある一つの i に対して、 σ_i はそのまま、若しくは反転した値を、 θ_i は元々の値からの変化が $\pi/4$ 以下の値となるような状態のみとする。この場合、式 (223) に現れる n が $n = 6$ 、と与えられることに注意しつつ、式 (212)、式 (213)、式 (219) 及び式 (223) を、式 (222) に代入することで $f(\sigma, \theta, t)$ の時間発展の式を書き下すことができる。そこで、得られた式を Runge-Kutta 法で数値的に解けば $f(\sigma, \theta, t)$ の振る舞いが分かる。

今回の計算においては、定数の組み合わせは $J = 1, J'' = -1$ 、とおき、障壁の高さを与える J' については、5, 6 の二通りの値について調べた。 $J'' = -1$ 、とおいた理由は、真の平衡状態では相転移が出現しないため、秩序変数は“内部自由度”の緩和と共に 0 に近づくので、系の緩和を観察しやすいからである。また、障壁の高さ J' に関しては、6.2 節の最後に述べたように、平衡状態の振る舞いには殆ど影響を与えないため、単に障壁の役割を十分に果たしつつも、調べる温度領域において、数値計算を行う時間スケールの範囲内で系の緩和を観察できるような値を選んだ。また、微分方程式の初期条件は以下のようにおいた。

$$f(1, 0, 0) = f(-1, \pi, 0) = \frac{1}{16} + \frac{1}{2000}, \quad (239)$$

$$f(1, \pi, 0) = f(-1, 0, 0) = \frac{1}{16} - \frac{1}{2000}, \quad (240)$$

$$\text{others.} = \frac{1}{16}. \quad (241)$$

$$(242)$$

ここで、完全な一様分布にしなかったのは、対称性をわずかに破ることで系の秩序が形成されない現象を防ぐためである。この数値計算を行い、系の秩序変数

$$\sum_q m(q) f(q, t) \quad (243)$$

のモンテカルロステップの変化に伴う変化を調べたものが図 38、39 である。この図から分かるように、系は一度“偽の秩序相”を形成した後に、“内部自由度”の緩和と共に 0 に近づく。この計算の際に系の緩和時間 τ を測定し、逆温度を横軸にとってグラフ化、つまり Arrhenius プロットをしたものが図 40 である。ただし、緩和時間は、秩序変数がしきい値 10^{-4} を下回る時間とおき、 J' の値については、5, 5.5, 6 の三通りの場合について調べた。また、図 40 には、 $k_B T \leq 0.9$ の範囲において、

$$\tau = A \exp\left(\frac{\alpha}{k_B T}\right) \quad (A, \alpha \text{ はフィッティングパラメータ}), \quad (244)$$

という Arrhenius 型の関数で緩和時間をフィッティングした曲線も載せている。このうち、系の緩和を妨げるための障壁に対応している定数 α の値は、 $J' = 6$ の場合 16.2 ± 0.2 、 $J' = 5.5$ の場合 15.0 ± 0.2 、そして $J' = 5$ の場合 13.6 ± 0.1 であった。図 40 から分かるように、少なくともある程度温度が低い領域においては、緩和時間は Arrhenius 則に従っているように見える。

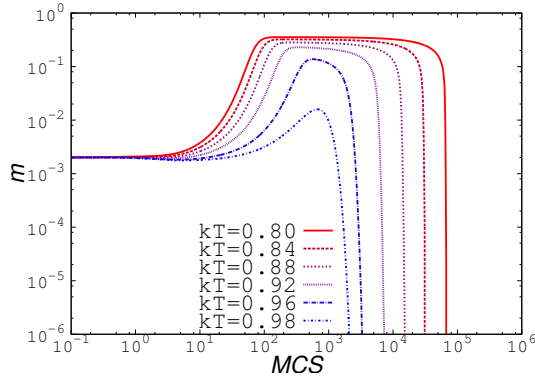


図 38: $J' = 5$, の場合
 $J = 1, J'' = -1$, とおいた際の秩序変数 m の時間依存性

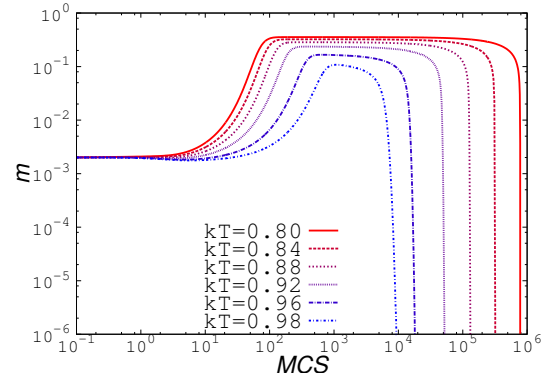


図 39: $J' = 6$, の場合
 $J = 1, J'' = -1$, とおいた際の秩序変数 m の時間依存性

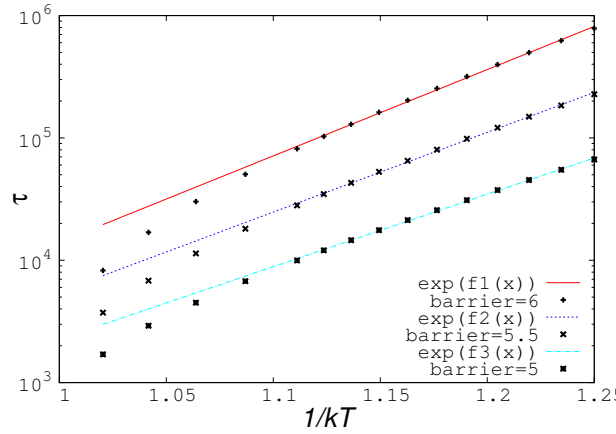


図 40: $J = 1, J'' = -1$, とした際の、秩序変数の緩和時間 τ の Arrhenius プロット：上からそれぞれ $J' = 6, 5.5, 5$ の場合に対応する。

また、自己相関関数は σ と θ それぞれに関するもの、具体的には

$$C_\sigma(t; t_w) \equiv \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i(t_w) \sigma_i(t_w + t) \rangle, \quad (245)$$

$$\begin{aligned} C_\theta(t; t_w) &\equiv \frac{1}{N} \sum_i \langle \cos(\theta_i(t_w) - \theta_i(t_w + t)) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \{ \langle \cos \theta_i(t_w + t) \cos \theta_i(t_w) \rangle + \langle \sin \theta_i(t_w + t) \sin \theta_i(t_w) \rangle \}, \end{aligned} \quad (246)$$

という式で与えられる二つの関数について測定を行った。ここで、待機時間 t_w は、今回の計算では $t_w = 1000$, とおいた。また、どの程度までの時間スケールで“内部自由度”がほぼ固定されていて、どの程度の時間からその緩和が無視できなくなるか調べるため、 $1 - C_\theta$ という関数も測定した。その計算結果を示したものが図 41～44 である。これらのうち、図 41～42 から分かるように、 σ の相関関数 C_σ は二段階緩和を示している。これは、 θ がほぼ固定されている時間スケールでは、“偽の秩序相”の存在により一度 C_σ の緩和が止まり、 θ が緩和をし始める時間スケールになって“偽の秩序相”が崩壊を始める

と共に C_σ も再び緩和をし始めるためであると考えられる。実際、図 41～42、43～44 と図 38～39 を比較すると、凡そ同程度の時間スケールで C_θ の緩和の開始と、“偽の秩序相”の崩壊、 C_σ の二度目の緩和が起こっていることが確認できる。

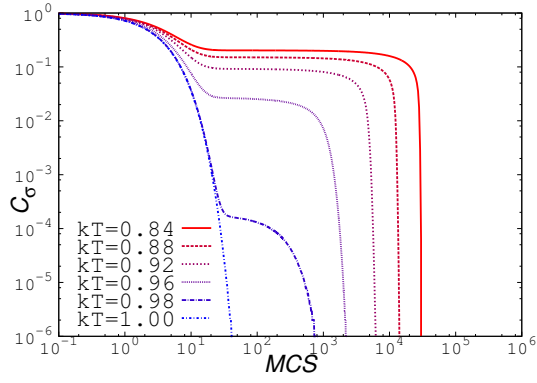


図 41: $J' = 5$, の場合
 $J = 1, J'' = -1, t_w = 1000$, とおいた際の、 σ の自己相関 C_σ の時間依存性

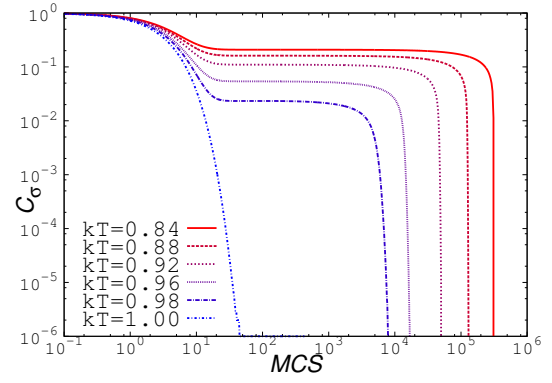


図 42: $J' = 6$, の場合

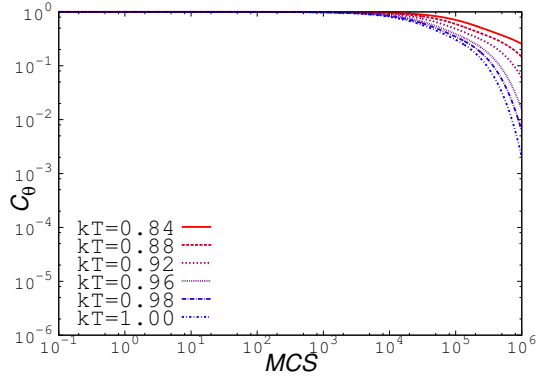


図 43: $J' = 5$, の場合
 $J = 1, J'' = -1, t_w = 1000$, とおいた際の、 θ の相関関数 C_θ の時間依存性

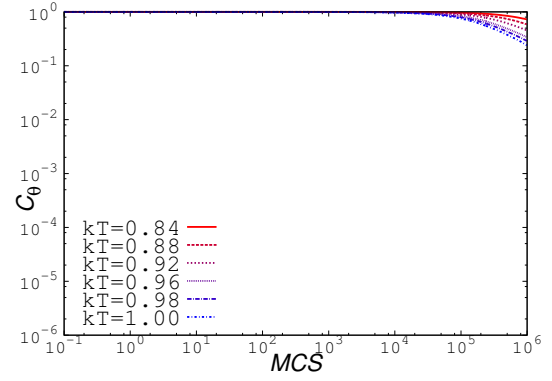


図 44: $J' = 6$, の場合

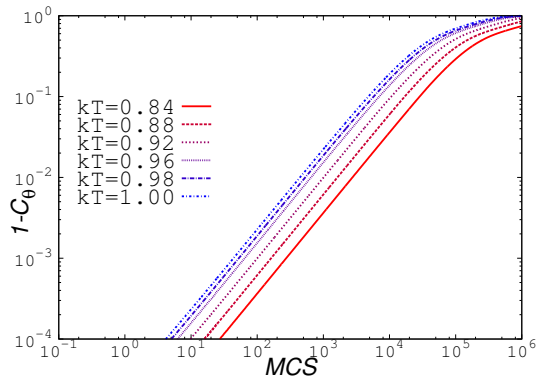


図 45: $J' = 5$, の場合
 $J = 1, J'' = -1, t_w = 1000$, とおいた際の、 $1 - C_\theta$ の時間依存性

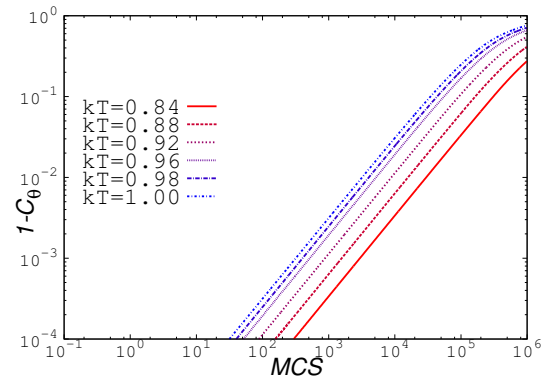


図 46: $J' = 6$, の場合

また、二段階緩和が起こる原因が“偽の秩序”である以上、 C_σ の時間依存性は待機時間 t_w に依存してしまうことが予想される。実際、 $J = 1, J'' = -1, J' = 6, k_B T = 0.92$, とおいて、 t_w の値が 1000, 10000, 100000, の場合と平衡状態を初期条件にした場合の各々について C_σ の振る舞いを調べたところ、図 47 のように、待機時間内に偽の秩序が消えてしまう $t_w = 100000$ の場合と、そもそも相転移が出現しない平衡状態の場合は二段階緩和が観測されなかった。

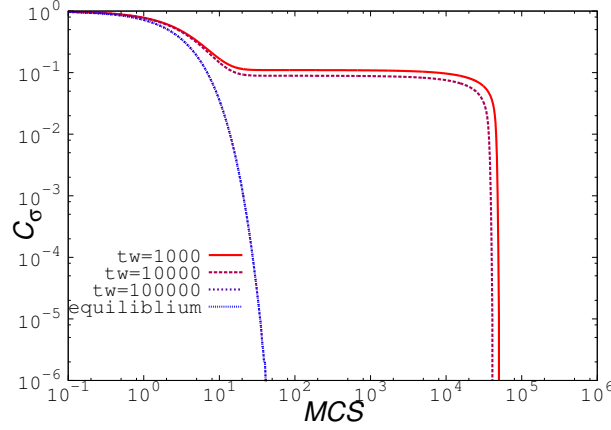


図 47: $J = 1, J'' = -1, J' = 6, k_B T = 0.92$, の場合における C_σ の時間依存性: $t_w = 100000$ の場合と平衡状態の場合のグラフは重なっている。

6.4 平衡状態における二段階緩和

前節までにおいて観察した“偽の相転移”は、飽くまで“内部自由度”がしばらくの間初期値に留まっていることに起因する現象であるため、秩序変数や自己相関関数の振る舞いは待機時間や初期分布に依存する。しかし、一体ポテンシャルの障壁により“内部自由度”の変化が遅いこと自体は平衡状態に緩和した場合でも変わらない。そのため、一体ポテンシャルの形を選べば、平衡状態においても二段階緩和などの現象が観察できないわけではない。本章では、例として $J = 1, J'' = 0$, とおいた場合における平衡状態を考える。この場合、図 33、36 で既に見たように、平衡状態では $k_B T = 1$, の付近で相転移を起し、それ以下の温度では秩序が発生する。その際に発生する秩序は、式 (212) にて与えられる $m(q_i)$ の和であり、 m を通じて“内部自由度” θ に依存しているため、 θ が殆ど変化しない時間スケール内における σ の緩和と、 θ が緩和するような長い時間スケールでの系全体の緩和の、二段階の緩和過程が観察されることが予想される。

6.4.1 平衡状態における一体の確率分布

実際に数値計算によって平衡状態における自己相関関数を測定する前に、系の確率分布を式 (216) のように一体の確率分布 $f(q, t)$ の積で表した際の、平衡状態に達した場合における f の値 $f_{\text{eq}}(q)$ の求め方について触れておく。まず、式 (211) で与えられるハミルトニアンのうち、 q_i に依存している項のみを抜き出すと、

$$-\frac{2J}{N} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N m(q_j) \right) m(q_i) + V(q_i) \simeq -2J \left(\sum_q m(q) f_{\text{eq}}(q) \right) m(q_i) + V(q_i), \quad (247)$$

という形になる。この式に従って Boltzmann 分布を取れば、 q_i の確率分布に対して、

$$f_{\text{eq}}(q_i) \propto \exp \left\{ 2\beta J \left(\sum_q m(q) f_{\text{eq}}(q) \right) m(q_i) - \beta V(q_i) \right\}, \quad (248)$$

という関係が成立することが分かる。よって、規格化条件 $\sum_q f_{\text{eq}}(q) = 1$, より、 f_{eq} を与える式

$$f_{\text{eq}}(q') = \frac{\exp \left\{ 2\beta J \left(\sum_q m(q) f_{\text{eq}}(q) \right) m(q') - \beta V(q') \right\}}{\sum_{q'} \exp \left\{ 2\beta J \left(\sum_q m(q) f_{\text{eq}}(q) \right) m(q') - \beta V(q') \right\}}, \quad (249)$$

が得られる。実際、1 変数当たりの秩序変数の強さを

$$\bar{m} \equiv \sum_{q'} m(q') f_{\text{eq}}(q'), \quad (250)$$

と表すと、式 (249) から、 \bar{m} を決定する自己無撞着方程式

$$\bar{m} = \frac{\sum_{q'} m(q') \exp \{ 2\beta J \bar{m} m(q') - \beta V(q') \}}{\sum_{q'} \exp \{ 2\beta J \bar{m} m(q') - \beta V(q') \}}, \quad (251)$$

が得られるし、詳細つり合い条件

$$w(f_{\text{eq}}; q \rightarrow q') = \exp(-\beta \Delta E(q \rightarrow q')) w(f_{\text{eq}}; q' \rightarrow q) \quad (252)$$

及び ΔE を与える式 (217) を用いると、

$$0 = \sum_{q'} \{ f_{\text{eq}}(q') w(f_{\text{eq}}; q' \rightarrow q) - f_{\text{eq}}(q) w(f_{\text{eq}}; q \rightarrow q') \}. \quad (253)$$

が成立することが確認できるため、 $f_{\text{eq}}(q)$ が式 (222) の時間に依存しない解であることも分かる。

6.4.2 数値計算の結果

本節では、 $J' = 4, 5$, の場合を例に、何種類かの自己相関関数の時間変化を調べた。 σ, θ の自己相関である C_σ, C_θ 、及び $1 - C_\theta$ を測定したところ、 C_σ は図 48~49 のように一度プラトーに留まった後、 θ が図 50~53 のように緩和し始めると共に二段階目の緩和を始めて、0 に近づいていくような振る舞いをした。

また、今回の場合は $m(q_i)$ の平衡状態における熱平均が 0 でない値を取るため、一粒子当たりの $m(q_i)$ の自己相関を測定する際は

$$C_m(t; t_w) \equiv \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i(t_w) \sigma_i(t_w + t) \cos \theta_i(t_w) \cdot \cos \theta_i(t_w + t) \rangle - \bar{m}^2, \quad (254)$$

$$\begin{aligned} \text{where } \bar{m}^2 &\equiv \frac{1}{N} \sum_i \{ \langle \sigma_i(t_w) \cos \theta_i(t_w) \rangle \langle \sigma_i(t_w + t) \cos \theta_i(t_w + t) \rangle \} \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \langle \sigma_i \cos \theta_i \rangle_{\text{eq}}^2 = \left(\sum_q m(q) f_{\text{eq}}(q) \right)^2, \end{aligned} \quad (255)$$

という式で与えられるように、平衡状態での値 \bar{m}^2 を差し引く必要がある。この C_m に関しても測定を行ったところ、図 54、55 のように C_σ と同様の二段階緩和が見られた。ただし、この二段階緩和は秩序相においてのみ発生するものであることに注意しておく。実際、秩序が消滅する $k_B T = 1$ においては、これらのグラフのいずれもが二段階緩和を示していない。これは、 σ が $m(q)$ を通してのみ θ と相互作用するので、その m の期待値が 0 である場合、 σ と θ は各々別個に緩和してしまうためである。

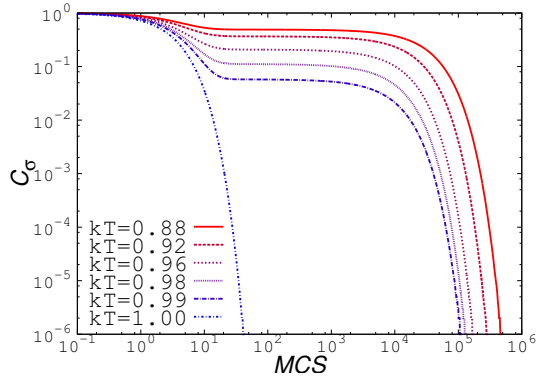


図 48: $J' = 4$, の場合
 $J = 1, J'' = 0$, とおいた際の、平衡状態における σ の自己相関 C_σ の時間依存性

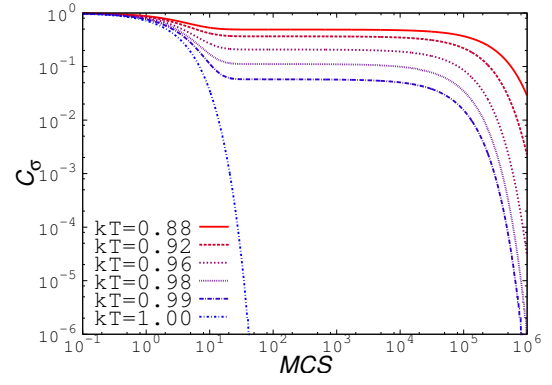


図 49: $J' = 5$, の場合

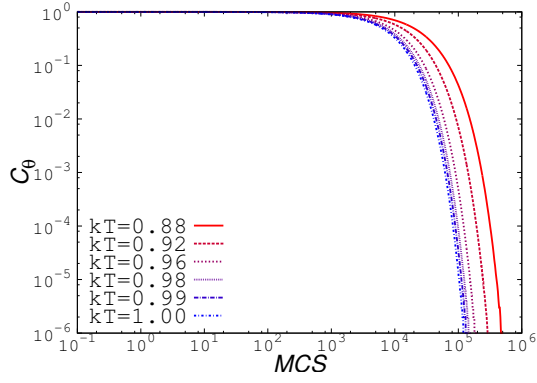


図 50: $J' = 4$, の場合
 $J = 1, J'' = 0$, とおいた際の、平衡状態における θ の自己相関 C_θ の時間依存性

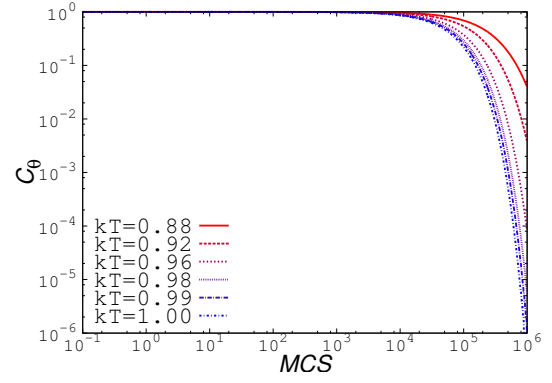


図 51: $J' = 5$, の場合

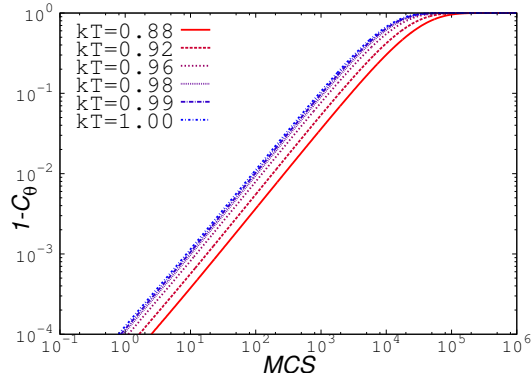


図 52: $J' = 4$, の場合

$J = 1, J'' = 0$, とおいた際の、平衡状態における $1 - C_\theta$ の時間依存性

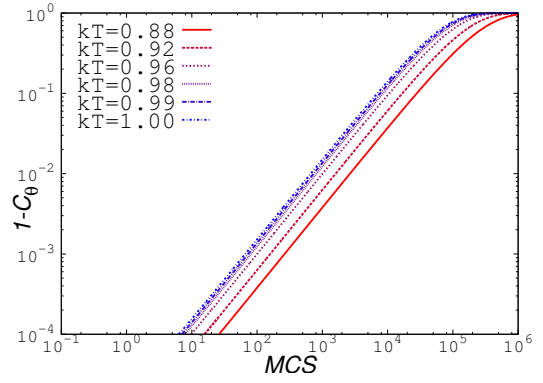


図 53: $J' = 5$, の場合

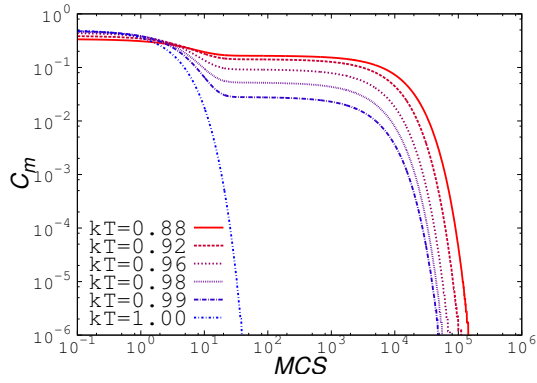


図 54: $J' = 4$, の場合

$J = 1, J'' = 0$, とおいた際の、平衡状態における m の自己相関 C_m の時間依存性

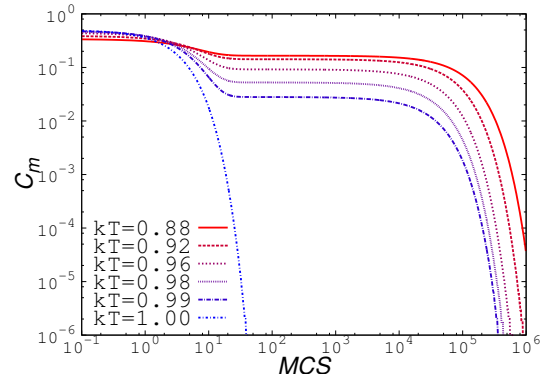


図 55: $J' = 5$, の場合

この状況においても 6.3.3 節の場合と同様に、各温度ごとの緩和時間を見積もって Arrhenius プロットを行った。ただし、今回は平衡状態の振る舞いを調べたため、秩序変数は時間的に一定であるので、代わりに σ の自己相関 C_σ がしきい値 10^{-4} を下回る時間を緩和時間とした。また、 J' の値は 3, 4, 5 の三通りの場合について調べ、図 56 には、 $k_B T < 1$ の範囲において、式 (244) で与えられる Arrhenius 型の関数で緩和時間をフィッティングした曲線も載せている。このフィッティング曲線のうち、系の緩和を妨げるための障壁に対応している定数 α の値は、 $J' = 5$ の場合 18 ± 1 、 $J' = 4$ の場合 10.1 ± 0.1 、そして $J' = 3$ の場合 8.2 ± 0.1 であった。 $J' = 5$ の場合における α の推定値の誤差が他の場合と比べて大きい原因は、観測した時間スケール内で系の緩和を観測できた温度が少ないことによるデータ点の不足であると考えられる。このグラフを見る限り、今回の状況設定の場合も、系の緩和を遅くしている主な要因は“内部自由度”にかかる一体ポテンシャルであるため、秩序相における緩和時間は Arrhenius 則に従った温度依存性を示しているように見える。

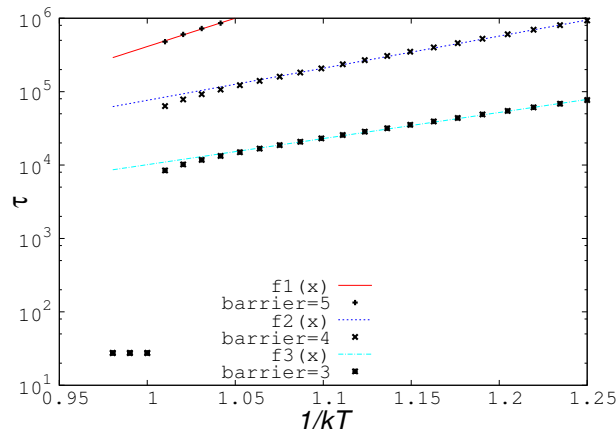


図 56: $J = 1, J'' = 0$ とした際の、平衡状態における C_σ の緩和時間 τ の Arrhenius プロット：上からそれぞれ $J' = 5, 4, 3$ の場合に対応する。

6.5 考察と展望

6 節以降において扱った模型において、系の緩和が遅れる主な原因は、“内部自由度”と仮称した一部の 변수の変化の一体ポテンシャルの障壁による阻害という、単純かつ分かりやすいものであった。それに関わらず、この模型は系が緩和しきれていない状態において、真の平衡状態と異なる相転移が存在するように見えるという興味深い挙動を示したばかりか、6.3 節、6.4 節にて見たように、ガラス転移と似た二段階緩和を観察することもできた。そのため、現実のガラス転移において、一部でもこの模型と似たメカニズムが存在するのか、それとも偶然に二段階緩和などの現象が類似して見えているだけなのかを考察する必要がある。この問自体は現段階で容易に結論を下せるものではないが、既存のガラス転移に関する理論や、ガラス転移を記述するために考案された模型などと、この模型を比較することによって、少なくともこの模型の立ち位置や、この先の研究に関する展望が見えてくると考えられる。そこで、そうしたガラス転移への理論的アプローチの特徴に触れつつ、この模型の特色について考察する。

6.5.1 KCM など、ガラス転移を動力的に取り扱う理論との比較

まず、本研究の模型は平衡状態における系の振る舞いが容易に予測できるにも関わらず、ダイナミクスを考えた際には緩和の遅れなどの現象が観察されるという点においては、KCM と類似している。し

かし、KCM が系の状態更新に対して複雑な拘束条件を課すことで、変数同士の間にある種の相互作用を入れ、それによって緩和を遅くしているのに対し、今回の模型において緩和が遅れる主原因は、先述のように一体ポテンシャルの項であり、相互作用項ではない。このことから、KCM が模型の種類、つまり相互作用の仕方によって様々な緩和時間の温度依存性を見せるのに対し、この模型は十分低温では Arrhenius 型以外の緩和は起こらないと考えられる。つまり、KCM とこの模型では、ガラスを考察する上で重要な現象である系の緩和の遅れの要因や、実際の緩和時間の振る舞いなどが全く異なっていると考えられる。KCM 以外の、動力学的な立場からのガラス転移への理論的アプローチに関しても、多数の自由度の協同現象の帰結としてガラス転移が現れるもの、特に、例えば MCT などの有限温度での緩和時間の発散が起こる種類のものについては同様のことが言える。

6.5.2 ガラス転移を平衡相転移として取り扱う理論との関係

ガラス転移を平衡相転移の一種として取り扱う理論としては、現在 RFOT などが盛んに研究されているが、現実のガラス転移が本当に平衡相転移なのか、つまり平衡統計力学による記述が可能であるのかが分かっていないという問題点がある。また、RFOT の基礎となっているスピングラス理論においては、模型に quenched disorder が存在するが、実際の液体ではそうしたものが存在しないため、スピングラス理論からのアナロジーを用いることの可否を判断することも難しい。

尚、今回の模型においては、“内部自由度”が固定されたと仮定した場合、出現する実質的な quenched disorder の形は、系が Mattis order を形成するような種類のものではあったため、スピングラス理論を基にしている RFOT との接点は殆ど存在しないように見えた。しかし、仮に、“内部自由度”の緩和が一体ポテンシャルがにより遅れるというメカニズムを変えないまま、“内部自由度”が実質的な quenched disorder となった場合に、ハミルトニアンが Edwards-Anderson 模型や Sherrington-Kirkpatrick 模型などのスピングラスを形成するような模型と同じ形になるような模型を考えたとしても、その模型は“内部自由度”の緩和が始まる前の時間スケールではスピングラス的な挙動をし、それ以降の時間スケールでは“内部自由度”の Arrhenius 的な緩和と共に、真の平衡状態へと移行することが予想される。仮に、そのような現象が実際に観測された場合、それは“ある時間スケール内において観察される、真の平衡状態とは異なる系の振る舞いに対して、平衡統計力学の手法が適用でき、かつハミルトニアンそのものには quenched disorder が存在しないにも関わらず、スピングラス理論によって記述される模型”という興味深い例になる。そのため、系に quenched disorder が存在せず、かつ本当に相転移が存在するか否か自体も不明瞭なガラス転移に関して、RFOT と動力学的な立場に立つ諸理論、或いは現実のガラス転移との関係性を議論するための手がかりとなることが期待される。

6.5.3 ダイナミクスの考察について

今回の模型は 6.3 節において見たように、 N 体の確率分布が一体の確率分布の積で表せるという ansatz を置きさえすれば、熱力学極限における系のダイナミクスを微分方程式によって記述できるという性質を持っていた。この微分方程式は、導出する際に ansatz 以外の仮定や近似が一切用いられていない。そのため、これを解く事で得られた秩序変数や自己相関関数の振る舞いは、初期条件が ansatz を満たす状況でさえあれば厳密に正しいものとなる。数値シミュレーションにおいてダイナミクスを調べる場合、特にそれらの量が 0 に緩和する様子を観察することを目的とする際には、試行ごとのデータのばらつきへの対処や有限サイズ効果によるデータのずれの見積もりが難しいため、なるべく大きいサイズの系を用意し、更になるだけ多くの独立な試行を繰り返す必要があるため、正確な結果を求めるためにかかる計算時間も莫大になる。よって、ダイナミクスを微分方程式によって書き下せ、かつそれを解く事で正確な結果を得られる今回の模型は、非常に調べやすい模型であると言える。

今回の模型において、こうした方法での議論が可能であった理由は、相互作用が全結合型であったためである。つまり、6.3 節や 6.4 節における議論や、それを構築する際に参考にした Vlasov 方程式は、“ダイナミクスの平均場理論”と表現すべきものである。これらの議論は現状では単純な模型にしか拡張できないが、仮に将来スピングラスの平均場模型などに対して同種の理論が構築できれば、そうした模型においてダイナミクスを調べた先行研究の近似法に対する性能評価が可能になると期待される。

7 まとめ

本博士論文では、結晶性固体、及びガラスの双方について、固体から流体への変化を理論的に理解することを最終的な目標に据え、厳密に解ける統計力学模型やそれを基にした近似の構築というアプローチによって、相転移の再現、或いは“ガラスらしい”とされる現象の一部の再現などに成功した研究をまとめたものである。本文では、始めに第1章において固体流体転移に関する基本的な知識や、通常の結晶性固体から流体への転移とガラス転移との相違点、それらに関する先行研究の概要などをまとめ、第2章において、本研究を進める上で参考となった模型や理論についてまとめた。次に、オリジナルの研究に当たる部分に関しては、まず前半部の第3章から第5章において、結晶性固体から流体への相転移をする模型を提案し、更にその模型を用いて3次元 Lennard-Jones 模型における気体、液体、固体の相転移を近似的に考察した。第3章、4章の模型は、結晶性固体の秩序変数である密度の Fourier 成分が転移温度以下でゼロでない値を持つ、という意味での固体流体転移を示しているにも関わらず、固体相を含む全ての温度領域において系が理想気体の状態方程式を満たすという、全く“固体”らしくない性質を持っていた。Ising 模型などの磁性体の模型と同じ感覚で導入した全結合模型が、固体流体転移の記述においてこのような振る舞いを示したこと自体も興味深い事実である。しかし、何より注目すべきは、van der Waals 理論において理想気体に修正を加えるだけで気液転移を記述する理論を構築できたのと同様に、理想気体の状態方程式を満たす第3章の模型を基にしているにもかかわらず、それに修正を加えることで気体、液体、固体の三つの相を出現させることが可能な近似法を構築できるという点である。つまり、一見したところ、単に厳密に解けるというだけで現実の固体を反映しているようには見えない第3章の模型と、熱統計力学の中では古典的な理論である van der Waals 理論を組み合わせただけで、これら三つの相の間の相転移を定性的に記述できたのである。

そして、後半の第6章においては、一部の自由度の緩和が一体ポテンシャルの障壁により遅れるために、系の振る舞いが観測できる時間スケール内において平衡状態からかけ離れる、或いは平衡状態においても自己相関関数に二段階緩和が現れるなどのガラス転移を連想させるような現象が観察できる模型を考え、それを平衡統計力学、ダイナミクスの両面から考察した。この模型は、緩和が遅れる原因が飽くまで一体ポテンシャルであったため、緩和時間の温度依存性は全て Arrhenius 型であった。また、この模型に関して注意すべき点として、一体ポテンシャルによる障壁の高さは系の粒子数 N に依存しない、つまり $O(1)$ の量であるため、系の緩和の遅れが観測され、真の平衡状態とは異なる振る舞いが観測された場合においても、その状態は平衡状態の熱統計力学の観点から見ると準安定状態ですらない、ということが挙げられる。つまり、真の平衡状態における分配関数を計算するだけではこの模型の動力学的な振る舞い、特に緩和の遅れの原因などは分からないと言える。しかし一方で、この模型はどの変数が遅く変化するのが明らかであるため、その変数を完全に固定し、quenched disorder のようなものと見なすという近似の下で、緩和が遅れている状態における秩序変数などの振る舞いをある程度予測できてしまう。つまり、系が緩和していない状態についても、平衡統計力学の手法が完全に無力である訳ではない、という興味深い性質も持っている。当然、一般的なガラス転移を示す模型などにおいては、どの変数が遅い変数であるかは自明ではないため、今回のような単純な模型に関する考察が実際のガラス転移などに対する理解をどれだけ深められるのかは未知数であるが、少なくとも「一部の変数の緩和が遅すぎるために、観測できる時間スケール内ではその変数を quenched disorder と見なした上での、平衡統計力学による解析が有効な例が存在する。」という事実は、今後ガラス転移を始めとした緩和の遅れが観察される現象を考察する際の参考となると思われる。また、第6章の最後に述べたように、この模型と同様に一体ポテンシャルの障壁によって緩和が遅れる模型のうち、“内部自由度”の緩和が始まる前の時間スケールにおいてスピングラス的な挙動をすることが予想されるようなものなども、今後の研究課題として興味深い。

これらの考察において用いた模型は、全て全結合型の相互作用を持っていた。こうした模型は、変数の

形が複雑になっても、原則として第2章で取り扱った Ising 模型の場合と同様に、Hubbard-Stratonovich 変換で相互作用を補助変数付きの一体ポテンシャルに変換し、鞍点法によって補助変数の値を評価するという手法で分配関数を厳密に計算し、平衡状態での系の振る舞いを記述することが可能である。相転移を示す統計力学模型は相互作用の取り扱いが難しいため、一般的には解析することが困難であることを考えると、これらの模型は非常に貴重な例であると言える。更に、第6章で触れたように、通常は平衡状態より更に扱いが困難であるダイナミクスすらも、 N 体の確率分布が一体の確率分布の積で表せるという ansatz を要請すれば、微分方程式によって記述できてしまう。

このように、全結合型の相互作用を持つ模型は、相転移を示す他の統計力学模型と比較すると解析が遥かに容易である一方で、現実の現象に対する精度の良い近似を構築する礎となる保証は一般的には無い。しかし、本研究で取り扱った固体流体転移のように、現実の物質を反映して作られた模型や理論が複雑なものになってしまう現象においては、こうした“全結合模型”、或いは“平均場模型”は簡単な系でどこまでのことが言えるか、何が考えている現象において重要な要素なのかを議論する上での参考となるため、より近似精度の良い理論、現実を反映して作られた理論と並んで重要なものであると言える。

8 謝辞

本研究を進める際、指導教員である福島孝治先生には数値計算の方法に関するご指導や、参考となる文献の紹介、論文のチェックなど、様々な局面において多大なご助力を頂きました。また、修士一年の頃の指導教員であった佐々真一先生には、研究テーマの選び方が分からなかった当時に、現在の研究テーマに連なるような題材を提示して頂いております。そして、福島研究室の中西義典さん、観山正道さん、酒井佑士さん、高邊賢史さん、高橋惇さん、高橋昂さん、西川宜彦さん、水野雄太さん、山口和也さん、安倍雅史さん、松麿勝利さん、院生室を共有している加藤研究室の堤康雅さん、黒澤範行さん、正木祐輔さんには、研究室定例会などの折の議論や、研究に行き詰った際の相談などに応じて頂きました。その他にも様々な方々のご協力があって初めて、この博士論文を書き上げることができたのだと考えておりますので、この場を借りて、博士課程の三年間でお世話になった全ての方々にお礼を申し上げさせていただきます。

A 3.2 節における、 $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ の証明

ここでは、式 (117) の右辺に現れる積分が $r_\alpha \equiv \sqrt{q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2}$ 、と定義される r_{alpha} が固定された状況下で、 $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ 、が成り立つ場合に最大値に達することを示す。まず、式 (117) の積分を式 (125) と同様に展開する。

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \exp \left\{ \sum_{\alpha} \{ \beta(2Jq_{c\alpha} + h_{\alpha}) \cos \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} + 2\beta Jq_{s\alpha} \sin \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \} \right\} \\
&= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \prod_{\alpha} \exp \left\{ \beta(Jq_{c\alpha} + h_{\alpha}/2 - iJq_{s\alpha}) e^{i\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}} \right\} \\
&\quad \cdot \exp \left\{ \beta(Jq_{c\alpha} + h_{\alpha}/2 + iJq_{s\alpha}) e^{-i\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}} \right\} \\
&= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \cdot \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}, n'_{\alpha}} \frac{(\beta J z_{\alpha})^{n_{\alpha}} e^{in_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}}}{n_{\alpha}!} \cdot \frac{(\beta J \bar{z}_{\alpha})^{n'_{\alpha}} e^{-in'_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x}}}{n'_{\alpha}!} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J z_{\alpha})^{n_{\alpha}} (\beta J \bar{z}_{\alpha})^{n'_{\alpha}}}{n_{\alpha}! n'_{\alpha}!} \right) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{x} \exp \left\{ i \sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{x} \right\} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J z_{\alpha})^{n_{\alpha}} (\beta J \bar{z}_{\alpha})^{n'_{\alpha}}}{n_{\alpha}! n'_{\alpha}!} \right) \cdot \delta_{\sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha}, 0} \right\}, \tag{256}
\end{aligned}$$

$$\text{where } Jz_{\alpha} \equiv Jq_{c\alpha} + h_{\alpha}/2 - iJq_{s\alpha}. \tag{257}$$

(256) を (117) に代入すると、分配関数は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{\Lambda^{dN} N!} \left[\max_{q_{c\alpha}, q_{s\alpha}} \left[\exp \left(- \sum_{\alpha} \beta J (q_{c\alpha}^2 + q_{s\alpha}^2) \right) \cdot \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \left\{ \prod_{\alpha} \left(\frac{(\beta J z_{\alpha})^{n_{\alpha}} (\beta J \bar{z}_{\alpha})^{n'_{\alpha}}}{n_{\alpha}! n'_{\alpha}!} \right) \cdot \delta_{\sum_{\alpha} (n_{\alpha} - n'_{\alpha}) \mathbf{k}_{\alpha}, 0} \right\} \right] \right]^N. \tag{258}
\end{aligned}$$

示そうとしている命題は、式 (258) にの右辺に現れる和の各項の実部が、 $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ 、が成立する際に最大値になるならば成立している。このことを示すためには、まず任意の \mathbf{n}, \mathbf{n}' に関して以下の不等式が成立することに注意する。

$$\begin{aligned}
\text{Re} \left(\prod_{\alpha} z_{\alpha}^{n_{\alpha}} \bar{z}_{\alpha}^{n'_{\alpha}} \right) &\leq |z|^{n_{\alpha} + n'_{\alpha}} = \sqrt{\left(q_{c\alpha} + \frac{h_{\alpha}}{2J} \right)^2 + q_{s\alpha}^2} = \sqrt{r_{\alpha}^2 + 2q_{c\alpha} \cdot \frac{h_{\alpha}}{2J} + \left(\frac{h_{\alpha}}{2J} \right)^2} \\
&\leq r_{\alpha} + \frac{h_{\alpha}}{2J}. \tag{259}
\end{aligned}$$

この式 (259) は $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ 、の場合に等号が成立する、つまり式 (259) の左辺 $\text{Re}(\prod_{\alpha} z_{\alpha}^{n_{\alpha}} \bar{z}_{\alpha}^{n'_{\alpha}})$ が最大値に達するということは容易に確認できる。よって、式 (258) の和の各項の実部は、式 (259) の左辺を定数倍したものであるため、やはり同じ場合に最大値に達する。このことから、式 (117) の積分は $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$ 、で最大値に達する。更に、 α が特定の α' の場合のみ $n_{\alpha'} = n'_{\alpha'} = 1$ 、となり、そのほかの α については $n_{\alpha} = n'_{\alpha} = 0$ 、となるような \mathbf{n}, \mathbf{n}' に関して、式 (259) を書き下してみる。

$$\begin{aligned}
\text{Re} z_{\alpha'} \bar{z}_{\alpha'} &= |z|^2 = r_{\alpha'}^2 + 2q_{c\alpha'} \cdot \frac{h_{\alpha'}}{2J} + \left(\frac{h_{\alpha'}}{2J} \right)^2 \\
&\leq \left(r_{\alpha'} + \frac{h_{\alpha'}}{2J} \right)^2. \tag{260}
\end{aligned}$$

不等式 (260) の両辺は $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$, が成り立つ場合のみ等号で結ばれる。この項が式 (258) の和の中に存在することから、 $q_{c\alpha} = r_\alpha, q_{s\alpha} = 0$, の場合が式 (117) の積分を最大化する唯一の場合であることが分かる。

B 全結合模型における Vlasov 方程式の導出

この章では、6.3 節の冒頭で紹介した Vlasov 方程式について概説する。元来 Vlasov 方程式は、Boltzmann 方程式から衝突項を取り除くことで導出された方程式であり、主に高温プラズマなどの、長距離相互作用が支配的になる系の理論的考察に用いられてきたものである [36, 37]。ただし、全結合型の相互作用を持つ模型に関しては、Boltzmann 方程式を経由する議論を用いずとも、Liouville 方程式などから直接導出できることが知られている。今回はその全結合模型に対する Vlasov 方程式の導出を、主に文献 [38] の序論の解説に沿う形で行う。まず、系のハミルトニアンとして、以下のような形のものを考える。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2 + p_{\theta i}^2}{2m} + \frac{1}{N} \sum_{i,j} U(q_i - q_j) + \sum_i V(q_i). \quad (261)$$

ここで、二体ポテンシャルの項に粒子数 N の逆数が掛かっている、則ち相互作用が全結合型になっていることに注意する。二体ポテンシャル U は、例えば全結合 XY 模型や本論文第 3 章の模型のうち、一次元結晶に対応したものにおいては

$$U(x) = -J \cos x, \quad (262)$$

と与えられる。尚、 U は偶関数であると仮定している。式 (261) のハミルトニアンに対する正準方程式に従う系に関して、微視的状态の確率分布関数 $\rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t)$ は以下の Liouville 方程式に従う。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \mathcal{L} \rho. \quad (263)$$

$$\begin{aligned} \text{where } \mathcal{L} &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{p_i}{m} - \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{p_i}{m} - \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \\ &\quad - \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{2}{N} \sum_j \frac{\partial U(q_i - q_j)}{\partial q_i} \right). \end{aligned} \quad (264)$$

ここで、 ρ を $(s+1)$ 番目以降の粒子の位置と運動量に関して積分して、 s 体の分布関数を以下のように得る。

$$\rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) = \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t). \quad (265)$$

この式を時間に関して微分し、式 (264) を代入する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) &= \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \frac{\partial}{\partial t} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \\ &= \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \mathcal{L} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \\ &= - \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{p_i}{m} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) \\ &\quad - \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{\partial V}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) \end{aligned}$$

$$-\frac{2}{N} \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\sum_j \cdot \left(\frac{\partial U(q_i - q_j)}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) \right). \quad (266)$$

ここで、 ρ は p の値が大きくなると共に、十分速く 0 に収束し、また、 q に関しては遠方で十分速く 0 に収束か周期境界条件が課されているものとする、 $k \geq s+1$, を満たす k に対して、

$$\int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \frac{\partial}{\partial q_k} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) = 0, \quad (267)$$

$$\int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \frac{\partial}{\partial p_k} \left(-\frac{\partial V}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) = 0, \quad (268)$$

$$\int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \left(-\frac{\partial}{\partial p_k} \sum_j \left(\frac{\partial U(q_k - q_j)}{\partial q_k} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) \right) = 0, \quad (269)$$

という式が得られる。これらの式を示すには、左辺の積分を q_k または p_k に対して実行すればよい。式 (267) から (269) を式 (266) に代入することで、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) &= -\sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{p_i}{m} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\ &\quad -\sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial V}{\partial q_i} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\ &\quad -\frac{2}{N} \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\sum_j \cdot \left(\frac{\partial U(q_i - q_j)}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) \right) \right) \\ &= -\sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{p_i}{m} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\ &\quad -\sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial V}{\partial q_i} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\ &\quad -\frac{2}{N} \int \prod_{i=s+1}^N (dq_i dp_i) \sum_{i,j=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial U(q_i - q_j)}{\partial q_i} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\ &\quad -\frac{2(N-s)}{N} \int (dq_{s+1} dp_{s+1}) \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \\ &\quad \cdot \left(-\frac{\partial U(q_i - q_{s+1})}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_{s+1}, p_{s+1}; t) \right) \end{aligned} \quad (270)$$

を得る。ただし、最後の式変形において、 $s+1$ 番目以降の粒子同士の間における番号の入れ替えに関する対称性を用いた。今、 s を有限に保ちつつ、 $N \rightarrow \infty$, という極限を取ると、式 (270) は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) = -\sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{p_i}{m} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{\partial V}{\partial q_i} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) \right) \\
& - 2 \int dq_{s+1} dp_{s+1} \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \\
& \cdot \left(- \frac{\partial U(q_i - q_{s+1})}{\partial q_i} \rho(q_1, p_1, \dots, q_{s+1}, p_{s+1}; t) \right) \Bigg)
\end{aligned} \tag{271}$$

と変形できる。ここで、 ρ^s は一体の確率分布関数 f の積として、

$$\rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) = \int \prod_{i=1}^s f(q_i, p_i, t), \tag{272}$$

と表せるという ansatz をおくと、 f が以下の方程式

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial t}(q, p, t) &= - \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{p}{m} f(q, p, t) \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left(- \frac{\partial V}{\partial q} f(q, p, t) \right) \\
& - 2 \frac{\partial f}{\partial p}(q, p, t) \int dq' dp' \left(- \frac{\partial U(q - q')}{\partial q} f(q', p', t) \right),
\end{aligned} \tag{273}$$

を満たす際、式 (271) は自動的に成立する。実際、式 (272) に式 (273) を代入すると、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \rho^s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; t) &= \sum_{i=1}^s \frac{\partial f}{\partial t}(q_i, p_i, t) \cdot \prod_{j=1, j \neq i}^s f(q_j, p_j, t) \\
&= - \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{p_i}{m} \prod_{j=1}^s f(q_j, p_j, t) \right) \\
& - \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \left(- \frac{\partial V}{\partial q_i} \prod_{j=1}^s f(q_j, p_j, t) \right) \\
& - 2 \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial p_i} \prod_{j=1}^s f(q_j, p_j, t) \int dq_{s+1} dp_{s+1} \\
& \cdot \left(- \frac{\partial U(q_i - q_{s+1})}{\partial q_i} f(q_{s+1}, p_{s+1}, t) \right) \\
&= (\text{right hand side of equation (271)}),
\end{aligned} \tag{274}$$

と、確かに式 (271) の成立を確認できる。式 (274) を Vlasov 方程式と呼ぶ。式 (270) や (271) は s 体の分布関数の時間変化を記述する関数であるにも関わらず、右辺に $(s+1)$ 体の分布関数が現れているので、 s 体以下の分布関数のみで閉じた方程式ではない。このような構造は BBGKY 階層と呼ばれ [8]、液体論などの相互作用する古典粒子系に関する理論を構築することを困難にしている要因の一つである。しかし、Vlasov 方程式は多体の確率分布を一体の確率分布の積で表す事で、多体問題を一体問題に還元してしまっているので、そうした困難を回避できている。このような操作が許されるのは、全結合模型では粒子は秩序変数を通じてのみ他の粒子と相互作用することから、系の振る舞いを実効的な場、則ち平均場の中にある粒子に関する一体問題として扱う、ある種の平均場近似が厳密に正しくなるためである。系が正準方程式ではなく、Langevin 方程式に従う場合は、考察の出発点は Liouville 方程式ではなく Fokker-Planck 方程式になるが、その場合も同様の議論が成立し、式 (274) に熱揺動に由来する項が加わった形の一体分布関数 f に関する微分方程式を得られる。これを Vlasov-Fokker-Planck 方程式と呼ぶ [40]。

以上で述べたように、Vlasov 方程式や Vlasov-Fokker-Planck 方程式は、ダイナミクスにおけるある種の平均場近似である。このことが、平均場近似と相性の良い系、例えば長距離相互作用などの振る舞いをよく記述できる理由であると考えられる。

本文の 6.1 節において紹介した連続変数を持つ模型に関しても、正準方程式や Langevin 方程式に従う場合のダイナミクスは、この Vlasov 方程式を利用して調べることができると思われる。ただし、6.1 節の模型における確率分布関数は、一体ポテンシャルの存在により極めて鋭いピークを持つことが予想されるため、Vlasov 方程式を数値的に解く際には注意するその点に十分な注意が必要であると考えられる。

参考文献

- [1] M.Born, 1939 *J.Chem.Phys* **7** 591
- [2] I.P.Bazarov, 1967 *Sov.Phys.J* **10.2** 53
- [3] J.G.Kirkwood and E.Monroe, 1941 *J.Chem.Phys* **9** 514
- [4] J.E.Lennard-Jones and A.F.Devonshire, 1939 *Proc.Roy.Soc.A* **169.938** 317
- [5] H.Mori, H.Okamoto and S.Isa, 1972 *Prog.The.Phys* **47** 4
- [6] T.V.Ramakrishnan and M.Yussouff, 1979 *Phys.Rev.B* **19** 2775
- [7] P.M.Chaikin and T.C.Lubensky, 1995 *Principles of condensed matter physics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [8] 川崎恭治 2000 非平衡と相転移-メソスケールの物理学- 朝倉書店
- [9] 末松安由美 九州大学修士学位論文
- [10] W.A.Curtin and N.W.Ashcroft, 1986 *Phys.Rev.Lett* **56** 2775
- [11] A.R.Denton and N.W.Ashcroft, 1989 *Phys.Rev.A* **39** 4701
- [12] W.Kauzmann, 1948 *Chem.Rev* **43**(2) 219
- [13] L.Monasson, 1995 *Phys.Rev.Lett* **75** 2847
- [14] M.Mezard and G.Parisi, 1999 *J.Chem.Phys* **111** 1076
- [15] G.Parisi and F.Zamponi, 2010 *Rev.Mod.Phys* **82** 789
- [16] 宮崎州正, 物性研究 **88**(5):621 (2007)
- [17] F.Ritort and P.Sollich, 2003 *Adv.Phys* **54**:4 219
- [18] G.Adam and J.H.Gibbs, 1965 *J.Chem.Phys* **43** 139
- [19] L.Liu, S-H.Chen, A.Faraone. C-W.Yen and C-Y.Mou, 2005 *Phys.Rev.Lett* **95** 117802
- [20] J.Geske, B.Drossel and M.Vogel, 2016 *AIP.Adv* **6**(3) 035131
- [21] 西森秀稔 2005 相転移・臨界現象の統計力学 培風館
- [22] J.Kurchan, G.Parisi and F.Zamponi 2012 *J.Stat.Mech* P10012
- [23] J.Kurchan, G.Parisi, P.Urbani and F.Zamponi 2013 *J.Phys.Chem.B* **117**(42) 12979
- [24] P.Charbonneau, J.Kurchan, G.Parisi, P.Urbani and F.Zamponi 2014 *J.Stat.Mech* P10009
- [25] S.Fesjian and J.K.Percus, 1990 *J.Stat.Phys.* **60** 659
- [26] H.-O.Carmesin and Y.Fan, 1990 *J.Phys.A:Math.Gen.* **23** 3613
- [27] J.K.Percus, 1976 *J.Stat.Phys* **15**:6

- [28] M.Kac, G.E.Uhlenbeck, P.C.Hemmer, *J.Math.Phys* **4**:216 (1963)
- [29] J.L.Lebowitz and O.Penrose, *J.Math.Phys* **7**:98 (1966)
- [30] H.Komatsu, 2015 *J.Stat.Mech* P08020
- [31] M.Yussouff, 1981 *Phys.Rev.B* **23**:5871
- [32] C. キッテル著, 宇野良清, 新関駒二郎, 山下次郎, 津屋昇, 森田章訳, 2005 固体物理学入門 第8版 丸善
- [33] A.Lotfi, J.Vrabec and J.Fischer, 1992 *Mol.Phys* **76**:1319
- [34] R.Agrawal and D.A.Kofke, 1995 *Mol.Phys* **85**:43
- [35] D.C.Mattis, 1976 *Phys.Lett.A* **56**(5):421
- [36] A.A.Vlasov, 1961 *Many-particle theory and its application to plasma* (Gordon and Breach, Science Publishers, Inc)
- [37] スティックス著, 田中茂利, 長照二訳, 1996 プラズマの波動 (上) 吉岡書店
- [38] W.Braun and K.Hepp, *Commun.math.Phys* **56**:101 (1977)
- [39] S.Ogawa and Y.Yamaguchi, *Phys.Rev.E* **91**:062108 (2015)
- [40] F.Bouchut and J.Dolbeault, *Diff.Int.Eq* **8**:3 437 (1995)