

統計力学における  
秩序—無秩序現象のシミュレーション

京大 理	松 原 武 生
京大 基研	松 田 博 嗣
理化学研	萩 田 直 史
京大 工	上 田 顯

§ 1 Introduction

2次の相転移を示す物質の数学的モデルである Ising model は、2次元の場合 Onsager, Yang らによりその平衡状態については厳密解が得られている。

最近転移温度近傍の dynamics について興味ある実験結果が得られ、種々理論的研究が行われている。しかし dynamics については平衡状態の場合より以上の数学的困難のためあまりよくわかっていない。この問題について最近 Glauber は1次元のスピン系が熱槽と接触しながら、そのスピンの向きを不規則に時間と共に変えていくモデルについてかなり詳しく調べている。彼のモデルは1次元であるため、解析的に取扱

えたが、次元が増すと取扱いが極めて困難である。そこで Glauber と同時に熱槽に接触する spin 系を考え、その時間的发展をシミュレートすることにより、転移温度近傍における特異性ならびに秩序-無秩序現象一般についての知見を得るのがこのシミュレーションの目的である。

一般に、 $N$  個の spin 変数  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$  でその状態が指定される spin 系の時間変化がマルコフ過程であるならば、時刻  $t$  で  $N$  個の spin が  $\sigma_1, \dots, \sigma_N$  なる値をとる確率密度  $\rho(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N; t)$  の時間変化は、master equation

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N; t) = & \\ & - \left[ \sum_j w_j(\sigma_j) \right] \rho(\sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots, \sigma_N; t) \\ & + \sum_j w_j(-\sigma_j) \rho(\sigma_1, \dots, -\sigma_j, \dots, \sigma_N; t) \quad (1.1) \end{aligned}$$

で記述される。ここに  $w_j(\sigma_j)$  は  $j$  th spin のみが  $\sigma_j$  から  $-\sigma_j$  にフリップする単位時間当りの遷移確率である。われわれのシミュレーションでは (1.1) の  $\rho(\sigma_1, \dots, \sigma_N; t)$  の代りにその1次のモーメントに対応する polarization  $\sum_n \sigma_n \rho(\sigma_1, \dots, \sigma_N; t)$  およびそれと関係する種々の量の時間変化を追及することによって dynamics を調べるのである。

具体的には強誘電体  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  を対象とするが、これに対

するモデルは特別の場合として Ising model を含み、かつ後者に対しては厳密解が既知であるため、われわれのシミュレーションの精度の検討も可能である。

この note ではモデルとシミュレーションの方法について主に述べる。

## § 2 モデル

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  は4つの酸素原子の作る正四面体同志が Fig. 1 のように水素結合で結ばれている。この bond 上の proton のエネルギー状

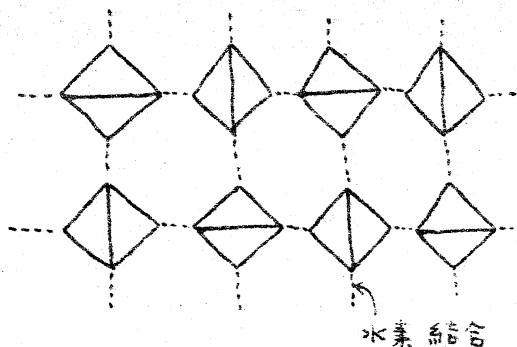


Fig. 1

態には2つの極小状態があり、protonがそのうちの1つの状態にあるかによって、分子のエネルギー状態や polarization が異なる。各 bond の極小エネルギー状態のうちの1つに proton が存在するかを spin  $\sigma$  ( $=\pm\frac{1}{2}$ ) に対応させることができる。こうして、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の結晶の水素結合に關与する部分の Hamiltonian は、この spin 変数を用いると

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - (\sum_i \sigma_i) E \quad (2.1)$$

の形に表現される (Tokunaga and Matsubara; Prog. Theor. Phys. 35 (1966), 581).  $\sum$  に和はすべての spin 対について行う。\*1 近接 spin (したがって proton) 間の相互作用までとり入れ、他は無視することをにする。

$J_{14} = J_{34} = J_1 = J_{12} = V$  は最近接 proton 間の相互作用エネルギー、 $J_{13} = J_{24} = U$  は\*2 近接 proton 間の相互作用エネルギーである。したがって、1ヶの bond に注目したとき、その spin  $\sigma$  と相互作用する spin からの (2.1) の Hamiltonian への寄与は

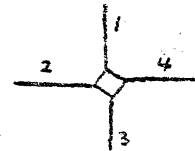


Fig. 2

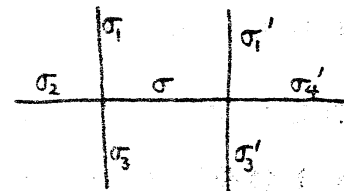


Fig. 3

$$H'(\sigma) = -\frac{1}{2} U (\sigma_2 + \sigma_4) \sigma - \frac{1}{2} V (\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_1' + \sigma_3') \sigma - \sigma E \quad (2.2)$$

で与えられる (Fig. 3).  $E$  は外場である。

(2.1) において最近接 proton 間の相互作用のみが 0 でなるとすると Ising model となる。 ( $V \neq 0, U = 0$ )

(1.1) の遷移確率  $w(\sigma)$  は 2 通りの方法で導出される。一つは化学反応における Eyring の考えを援用する方法である。

spin のフリップは bond 上のエネルギー一極小状態の一方から他方への proton の遷移に対応するが、この遷移のさい proton に対する potential barrier  $\epsilon$  が存在するとすれば (Fig. 4), 状態  $j$  から  $k$  への単位時間当りの遷移確率は

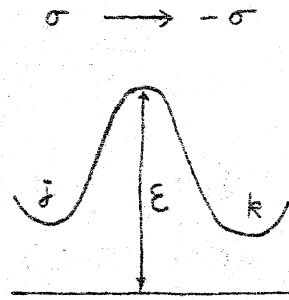


Fig. 4

$$\exp[-\beta(\epsilon - E_j)], \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.3)$$

に比例するとするのである。さらに  $\epsilon$  は状態  $j, k$  によらぬとし、また  $E_j$  は (2.2) の  $H'(\sigma)$  で与えられる、すなわち、(2.1) で  $\sigma$  と直接 couple する項のみで遷移前のエネルギー  $E_j$  がきまるとする。この假定すると、 $\Delta t$  時間当りの遷移確率  $p(j \rightarrow k)$  は

$$\frac{p(j \rightarrow k)}{\Delta t} = c'(T) e^{\beta E_j} = c(T) e^{\beta(H'(\sigma) - H'_{max})} \quad (2.4)$$

$$c(T) = c'(T) e^{\beta H'_{max}} = a e^{-\beta(\epsilon - H'_{max})}$$

となる。こゝに  $a$  は constant,  $H'_{max}$  は  $H'(\sigma)$  の最大値である。また  $c(T)$  は温度  $T$  のみによる量である。これは  $\epsilon$  を含むため未定の量である。したがってシミュレーションにおい

では、時間のスケールを変え、時間  $\Delta\tau(T) \equiv C(T)\Delta t$  当りの確率を

$$\frac{P(j \rightarrow k)}{\Delta\tau(T)} = \exp[\beta(H(\sigma) - H'_{max})] \quad (2.5)$$

で定義する。  $\Delta\tau(T)$  を時間の単位にとれば  $P(j \rightarrow k)$  が (1.1) の  $w(\sigma)$  を与える。ただし  $T$  とともに  $\Delta\tau(T)$  が変わることに注意しなければならない。

遷移確率  $w(\sigma)$  の別の導き方は、(1.1)において  $w(\sigma)$  と  $\rho(\sigma_1 \dots \sigma_n; t)$  との平衡状態での関係を用いることである。 $j$  th spin 以外の spin の値はそのまま、 $j$  th spin のみがフリッパする場合に注目する。すなわち、同時に2個またはそれ以上の spin はフリッパしないとする。平衡状態では(1.1)の左辺は0となり、かつ確率密度  $\rho(\sigma_1 \dots \sigma_n; t)$  はこのとき Maxwell - Boltzmann 因子に比例するから、

$$\frac{w_j(\sigma_j)}{w_j(-\sigma_j)} = \frac{\rho(\sigma_1, \dots, -\sigma_j, \dots, \sigma_n; t)}{\rho(\sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots, \sigma_n; t)} = \frac{\exp[-\beta H'(-\sigma_j)]}{\exp[-\beta H'(\sigma_j)]} \quad (2.6)$$

が成立する。右辺では Maxwell - Boltzmann 因子の中で  $\sigma_j$  との couple 以外の部分は分母分子で打消し合っている。(2.2)

より  $H'(-\sigma_j) = -H'(\sigma_j)$  を用いると、

$$w_j(\sigma_j) \propto \exp[\beta H'(\sigma)] \quad (2.7)$$

を得る。以下前と同じ手順で(2.5)が導かれる。

このように定義した遷移確率は microscopic reversibility を満足する。

### §3 シミュレーションの方法

物質は總分子数  $128 \times 128$  の二次元格子とする。したがって bond の總数はその2倍の  $32768 (= 2^{15})$  である。周期的境界条件を用いる。

このようにいろいろな数値を可能な限り2の中数として計算機の記憶装置が2進法に従っていることを、プログラミング上十分に活用した。これによつて computing time は FORTRAN プログラムに比べて著しく短縮されている筈である。

入力する物理量は温度、外場の強さとエネルギー  $U, V$  である。まずこれらの値を用い、spin 変数の ~~値~~ 値の可能な組合せについて、(2.2), (2.5) より遷移確率  $w(\sigma)$  の表を計算する。spin の初期分布には絶対零度での分布を用いる。

Initialization が終ると、フリックパラメータする bond 一様乱数の 15 bits を用いてとり出し、その周囲のオ2近接 bond までのスピン変数の値を調べて (Fig. 3), その配位に対応する  $w(\sigma)$  と、新しい  $[0, 1]$  での一様乱数  $\xi$  との大小関

係を調べる。若く  $w(0)$  ならば spin をフリックさせ、若く  $w(1)$  ならばフリックしないようにする。bond の総数の  $\frac{1}{4}$  回だけこのテストを繰返すごとに、polarization, スピン相関関数の量を出力する。また同時に磁気テープに全 spin のパターンをコピーしておき、spin configuration を調べるために用いる。計算には理化学研究所および京大原子炉実験所の OKITAC 5090H を用いているが、1回の上記出力に約 25秒を要する。

上述のシミュレーションの方法でも明らかのように、また §2でも述べたように、熱擾と spin系との相互作用によって同時に2個またはそれ以上の spin はフリックしないことが假定されている。

計算はまず  $U=0$  の場合について行った。この場合は境界条件の相異を除けば2次元の正方 Ising model となる。このときの転移温度  $T_c = 1$  となるように  $V$  の値を選ぶ。Onsager の理論を用いると、 $V = 3.52568$  である。こうしてシミュレーションの精度を検討した。

シミュレーションに ~~よって~~ あたって一つ問題になったのは平衡状態の判定である。上述の出力を行うごとに、瞬間が1だけ進んだものと考え、時刻  $i, i+1, i+2$  での polarization ~~の~~ の時間平均  $P_i, P_{i+1}, P_{i+2}$  が



$$(P_i - P_{i+1})(P_{i+1} - P_{i+2}) < 0$$

を満足するならば平衡状態に達したものと最初判断したが、これは何ら平衡状態の判定に役立たなかつた。この条件を強め、時間の経過につれて約30回この不等式が成立する条件で置きかえてみた。高温ではこの条件で十分であったが、転移温度に近づくにつれて不十分となり、 $T_c$ の近傍ではゆらぎが大きくなるのを反映して、このような条件では何らの判定の役にならぬことが明らかとなった。

なお現在までに得た結果およびこれに関する議論については紙数の関係からこのnoteでは省略する。

