

格子気体模型による Super-critical

Fluid の金属 - 非金属転移

京大・理・化 小 田 垣 孝

(1 2 月 2 日 受 理)

§ 1. は じ め に

doped semiconductor をはじめとして色々な系において、金属-非金属転移(以下MI転移という)が観測され、実験面、理論面から非常に興味を持たれている¹⁾。最近特に臨界点近傍に於ける液体金属の物性が問題とされる中で、臨界点より上の液体金属(ここでは、Super-critical fluidと呼ぶ)に於けるMI転移が熱力学的転移との関連などから注目されている²⁾。Hensel et al³⁾ によって示された様に金属(Hg)の Super critical fluidの密度を、圧力を変化させて連続的に変えると、ある密度の所でMI転移が起ると考えられている(図1)。MI転移の理論的な取扱いには、主に Anderson 転移、Mott 転移などの電子論的なものと、H. Scher et al.⁴⁾などの percolationの考え方に基づくものとがある。ここでは、percolationの立場にたち、格子気体模型を用いた計算機実験により、Super-critical fluid のMI転移を考察する。Super-critical fluidに於けるMI転移の、percolation的な立場からの研究は既に V.A.Alekseev⁵⁾ によって若干なされているがそれは非常に単純な、文字通りの模擬実験であり、ここで用いるモデルとは全く異なる。まだ、計算途中ではあるが、予備的に行った計算で、Aleksseevとは相反する結果を得たので、そ

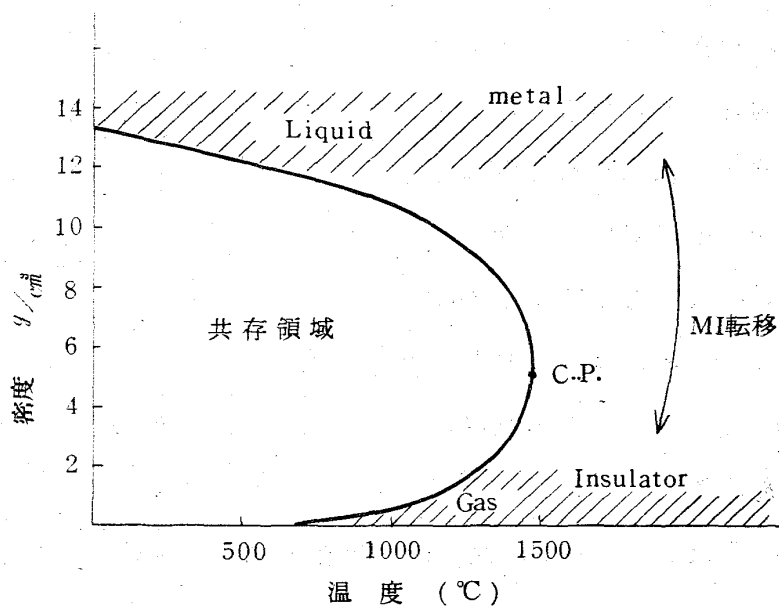


図1 Hg の C.P. 近傍の相図³⁾ と MI 転移

格子気体模型による Super-critical Fluid の金属-非金属転移を報告し、読者諸兄の御批判と御教示を仰ぐ次第である。

§ 2. 格子気体に於けるMI 転移のモデル化

格子気体模型が、現実の物質の性質をどこまでよく表わすかは明らかではないが、 $\rho - T$ 図を比べる限り、非常によく類似している。そこで臨界点近傍の物性が、格子気体模型でよく記述されると考え、格子気体に於けるMI 転移を、次の様にモデル化する。(図2)

(i) まず、原子間には、その原子対が最隣接格子点に存在する時にのみ、一定の引力が働き、一つの格子点には、一個より多くの原子はこれないとする。

(ii) 二つの原子が最隣接格子点にある時に限り、その原子間に電気伝導が起りうるとする。即ち、最隣接格子点が無限に大きな抵抗で結ばれていると考え、その抵抗の両端が原子で占められた時に限り、その抵抗の大きさが0になるとする。この時二つの原子は“つながった”と言う。

(iii) 互いにつながった原子は、クラスターを形成する。或るクラスターに属する原子の数を、そのクラスターの“大きさ”という。

(iv) Fluid の中に、無限につながったクラスターが存在する時、その fluid は metal であるとし、どのクラスターも有限の大きさである時は、insulator であるとする。

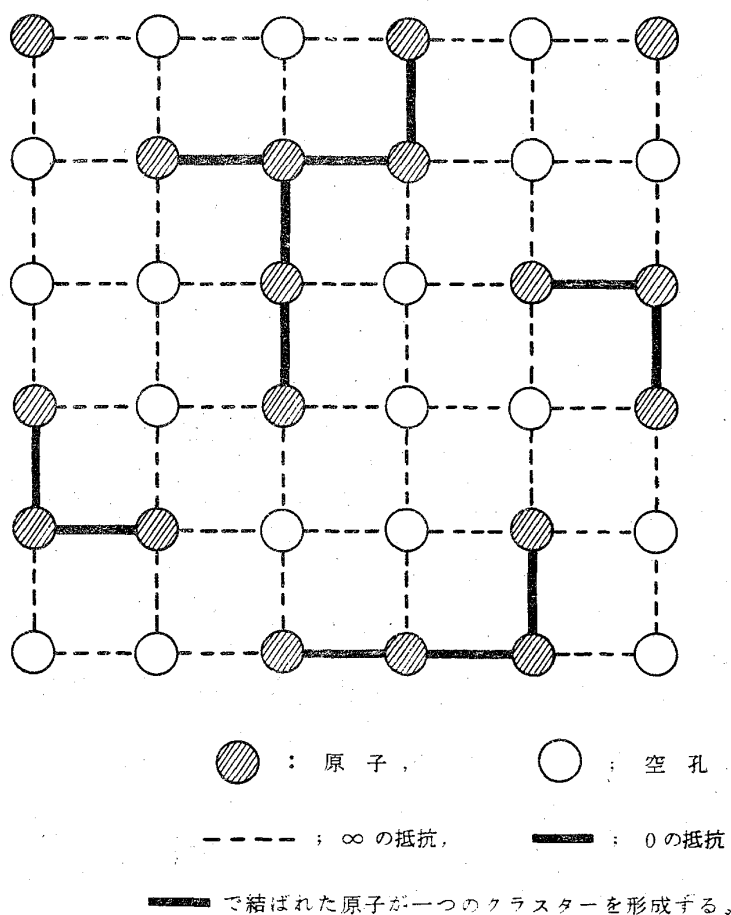


図 2

温度 T ($T > T_c$) の格子気体を考える。密度 ρ が十分小さい時、格子の中で熱平衡分布をしている原子は、系が均質である限り小さなクラスターしか作りえない。 ρ が増すとクラスターは成長し、 ρ が十分大きい時には、fluid 全体につながったクラスターが生じる。従って、ある critical な密度 ρ_0 が存在し、 $\rho < \rho_0$ の場合は、どのクラスターも有限の大きさで、系は insulator であり、 $\rho > \rho_0$ なる系では、無限に大きなクラスターが生じ、系は metallic であると考えられる。このように、上に述べたモデルの範囲では、MI 転移の起る密度は、謂ゆる critical percolation density と同等であり、MI 転移密度を求める問題は、原子間に相互作用のある系の、有限温度に於ける critical percolation density を求める問題に帰着される。この小論では、とくに転移密度 ρ_0 の温度依存性を求め、空間的な原子の配列がどのように転移密度に影響するかを考察する。

§ 3. 有限温度に於ける percolation process

1957年に、S.R. Broadbent et al.⁶⁾ によって導入された percolation という概念は、それ以来色々な物理現象、例えばランダム系の電気伝導⁴⁾、二元合金の磁性^{7), 8)} などに適用されている⁹⁾。

通常用いられる percolation の問題では、クラスター（つながり）を形成する“粒子”^{*}間の相関はないと考え、“粒子”がある格子点を占める確率は、その格子点の周囲の環境によらず一定であると仮定される。critical percolation density ρ_0 は、次の様に定義される^{9) **)}。

系の大きさは無限大であるとし、“粒子”が任意の格子点を占める確率（任意の一つの格子点にある“粒子”の数）を ρ とする。任意の格子点が、少なくとも N 以上の大きさをもつクラスター（クラスターの形成は、§ 2 での議論と同じ様に行なわれるとする。）に属する“粒子”で占められる確率を $P_\infty(\rho, N)$ とする時

*) つながりを作る物質を一般的に“粒子”と呼ぶことにする。

**) この報告では、謂ゆる site problem に話を限る。

$$P(\rho) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} P_{\infty}(\rho, N) \quad (1)$$

$$\rho_0 = \text{Sup} \{ \rho ; P(\rho) = 0 \}$$

によって、 ρ_0 が定義される。 $P(\rho)$ は percolation probability と呼ばれる。

この ρ_0 の定義を“粒子”間に引力が働く場合にも用いると、均質な熱平衡にある系において $\partial \rho_0 / \partial T > 0$ になることが言える。実際、温度 T に於ける $P_{\infty}(\rho, N)$ などを右肩に T をつけて表わすと、“粒子”がカノニカル分布をしている限り、 $T_1 > T_2$ に対して、

$$P_{\infty}^{T_1}(\rho, N) < P_{\infty}^{T_2}(\rho, N) \quad (2)$$

が成立する。何故なら、“粒子”が無限に存在するため、均質条件を破ることなく、低温度の場合の方が“粒子”同志近づく確率が大きくなる。

従って、(1) より

$$P^{T_1}(\rho) < P^{T_2}(\rho)$$

故に

$$\rho_0^{T_1} > \rho_0^{T_2} \quad (3)$$

しかしながら、この結果は最初から系が無限に大きいとした事に依っており、必ずしも現実の系を正しく表わしているとは限らない。有限系では、均質条件があれば (2) 式が成立するかどうかは明らかではないからである。統計力学における“無限大”は、必ずしも数学的な“無限大”を意味しないので、極限のとり方は注意する必要がある、(1) による ρ_0 の定義をそのまま有限温度で粒子間に相互作用がある場合に拡張するのは正しくない。ここでは、以下に述べる様な極限（熱力学的極限）のとり方を行い、新らしく percolation probability, critical percolation density を定義する。

系の全格子点の数を M 、一つの格子点に存在する平均の“粒子”数を ρ ($0 \leq \rho \leq 1$) とする。

$P_M^T(\rho, x)$ とは、“ M 及び ρ で表わされる、温度 T で熱平衡にある均質な系に於い

て、任意の格子点が、少くとも、 M に対する比が x 以上の大きさをもつクラスターに属する粒子で占められる確率”を表わす。

$$\tilde{P}^T(\rho, x) \equiv \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ x: \text{fix}}} P_M^T(\rho, x) \quad (4)$$

なる $\tilde{P}^T(\rho, x)$ は、“粒子”の数密度が ρ である、温度 T の均質な無限系において、任意の格子点が少くとも全系に対する割合が x 以上のクラスターに属する粒子で占められる確率”を意味する。

明らかに

$$\rho \geq \tilde{P}^T(\rho, x) \geq x \quad (5)$$

が成立する。

percolation probability $\tilde{x}^T(\rho)$ は次の様に定義される。

$$\tilde{x}^T(\rho) \equiv \text{Inf} \{ x ; \tilde{P}^T(\rho, x) = 0 \} \quad (6)$$

$\tilde{x}^T(\rho)$ は、任意の格子点が無限に大きなクラスターに属する粒子で占められる確率を表わす。

critical percolation density ρ_0^T の定義は、二通り考えられる。

$$(i) \quad \rho_0^T \equiv \text{Sup} \{ \rho ; \tilde{x}^T(\rho) = 0 \} \quad (7a)$$

$$(ii) \quad \rho_0^T \equiv \text{Sup} \{ \rho ; \tilde{P}^T(\rho, x) = 0, \text{ given } x > 0 \} \quad (7b)$$

図3の(a)には、 $\tilde{x}^T(\rho)$ 及び (i) の定義による ρ_0^T ，図3の(b)には、 $\tilde{P}^T(\rho, x)$ 及び (ii) の定義による ρ_0^T の各概念図が描かれている。これらの図から解るように、(i) と (ii) の定義は同じ ρ_0^T を与える。

上に述べた、percolation probability, critical percolation density の定義を用いて、“粒子”間に相互作用があり、“粒子”の分布がランダムではなく、或る温度で熱平衡分布をなす均質な系に percolation という概念を導入する。(7)式の定義に従え

格子気体模型による Super-critical Fluidの金属-非金属転移

ば、 ρ_0^T の温度依存性は自明ではないが、相互作用のエネルギーに比べて、十分温度が高い場合には、“粒子”間の相関が無視できて、 $\rho_0^T(T \rightarrow \infty)$ は従来の critical percolation density に一致するはずである。

“粒子”間に相互作用がある系の有限温度における percolation の考え方は、すでに R.Kikuchi¹⁰⁾によって導入されているが、それは近似計算であり、しかも critical percolation density の定義は従来のものであるため正確な議論ではない。

§ 4. 計算機実験による ρ_0^T の決定

§ 2 で述べたように、super critical fluid に於ける MI 転移は、あるモデルを用いる範囲で有限温度に於ける percolation の問題と見なす事ができる。MI 転移密度は、§ 3 で定義されたように求めればいいのであるが、現在の所一般的には解析的に critical percolation density を求める方法はなく、以下計算機実験によってそれを求める事を試みる。

原子間に引力のある格子気体は、強磁性体の Ising モデルと等価である。特に § 2 で述べた格子気体は、最近接相互作用の強磁性体 Ising モデルと同等である事はよく知られている¹¹⁾。格子気体の原子をスピンの正に、空孔をスピンの負に対応させると、格子気体の臨界点は、Ising 強磁性体の Curie 点に対応し、super critical fluid は、Curie 点 T_c

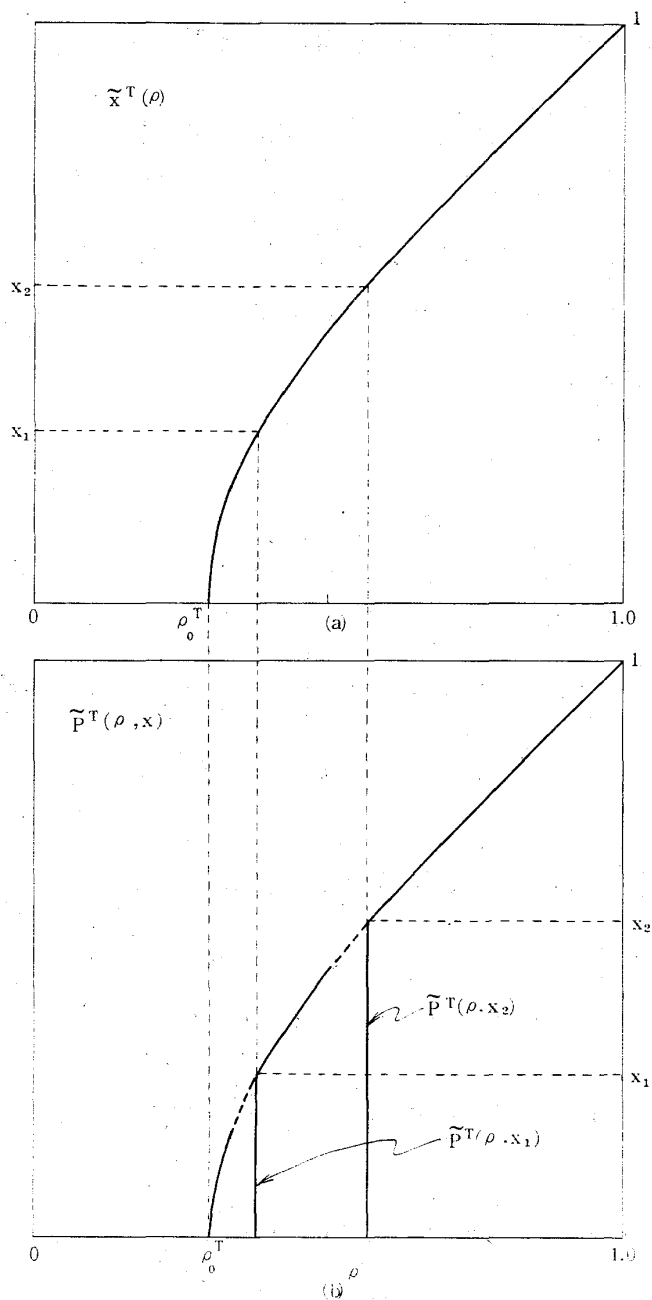


図3 $\tilde{x}^T(\rho)$ 及び $\tilde{p}^T(\rho, x)$ の概念図

より高い温度の Ising 系に対応する。格子気体の密度 ρ は、磁場をかける事によって変化させる事が出来る。色々な温度 T ($T > T_c$) に於いて、十分信頼できる熱平衡分布を作り、そのいくつかの分布を用いた集団平均により物理量を求める事ができる。ここで注意しなければならないのは、格子気体では密度は一定となしうが、Ising 系では、磁場が一定で、密度に対応する磁化は一定ではなく、従って“大きなカノニカル集団”を用いる事になる。格子気体に対応する物理量を求める為に、ここでは Ising 系で得られた量 $f(H, T)$ を ρ の関数としてプロットし、そのグラフィカルな平均を $\langle f(\rho, T) \rangle$ とみなす事にする。(以下の図参照)

critical percolation density ρ_0^T の決定は、実際に § 3 の定義に従って行う事は計算時間の制約から不可能なので、次の様な近似的方法、及び P. Dean¹²⁾ の方法を用いて行なう。

今、 M, ρ で指定される。温度 T の熱平衡にある均質系において、§ 2 のモデルに従って形成されたクラスターの中で、最も大きいクラスターに含まれる原子数の全格子点数に対する割合を $L_M^T(\rho)$ とする。即ち

$$L_M^T(\rho) \equiv \frac{\text{Largest cluster size}}{M}$$

R. Kikuchi¹⁰⁾ によって示された“uniqueness theorem”が成立するとすれば、 M が無限大の極限において無限に大きなクラスターは、 M 有限の系では最大の大きさを持つだろう。又 M 無限大で、無限に大きなクラスターが生じない時には、 $L_M^T(\rho) \rightarrow 0$ ($M \rightarrow \infty$) となる。従って

$$\lim_{M \rightarrow \infty} L_M^T(\rho) = \tilde{x}^T(\rho) \quad (8)$$

という等式が成立すると考えられる。これにより、§ 3 の定義に従って ρ_0^T が求められるが、実際には、 $L_M^T(\rho)$ の M に依存しない部分又は $L_M^T(\rho)$ の変曲点より ρ_0^T を決定する。

Dean の方法とは、M. E. Fisher et al.¹³⁾ によって、無限に大きな Bethe 格子で、“粒子”間に相関のない場合に厳密に証明された「クラスターの大きさの二乗平均 $\mu_2^*(\rho)$ が、critical percolation density ρ_0 の所で発散する」という事実を用い、有限系に於

いて、 $\mu_2^*(\rho)$ V.S. ρ のグラフの変曲点として ρ_0 を求めるものである。“粒子”間に相関のある場合に、この事が成立するかどうかは明らかではないが、別の方法で求めた ρ_0 と同じ ρ_0 を与え、又非常に見易い結果を与えるので ρ_0^T の決定に援用する事にする。

熱平衡分布を求める計算機実験の方法は、遷移確率を除いて全く N.Ogita et al¹⁴⁾ の方法と同じであるので、詳細は省略する。熱平衡の判定は、非常にむづかしいが、密度の時間的なゆらぎが、文献 (14) で述べられている第 3 の状態になった事を一応の目安とする。得られたいくつかの熱平衡分布のサンプルに於いて、§ 2 のモデルに従ってクラスターを形成し、その大きさを計算機に out put させ、 $L_M^T(\rho)$ 、 $\mu_2^*(\rho)$ を計算する。その結果より ρ_0^T を求めることができる。今迄に行った計算は、二次元正方格子で $M = 100 \times 100$ (PBC)^{*}、 $T/T_c = 1.00$ 、及び $M = 50 \times 50$ (NPBC)^{*}、 $T/T_c = 1.00, 1.2$ である。図 4 に $T/T_c = 1.00$ の $L_M^T(\rho)$ 、図 5 に $T/T_c = 1.2$ の $L_M^T(\rho)$ を示す。又図 6, 7 には、 $\mu_2^*(\rho)$ の $T/T_c = 1.00$ ($M = 100 \times 100$ (PBC))、 $T/T_c = 1.2$ ($M = 50 \times 50$ (NPBC)) が与えられている。

これらの図より、critical percolation density ρ_0^T は、 $T/T_c = 1.00$ ではおよそ 0.59 であり、 $T/T_c = 1.2$ では 0.53 付近、少なくとも 0.55 より小さいと推定される。 $T/T_c = 1.00$ の

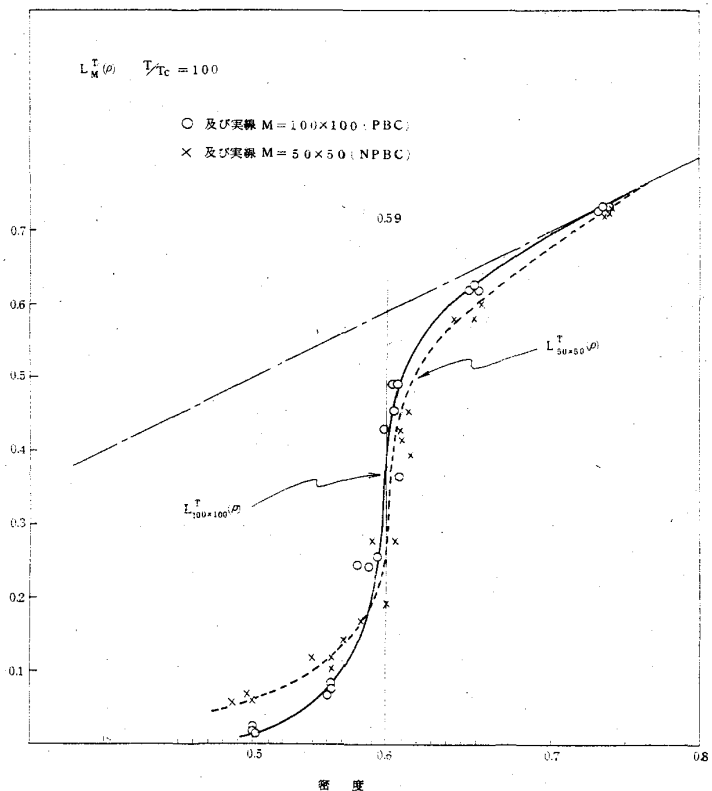


図 4 得られたデータの一部が示されている。実線及び破線は見易くする為、適当に引かれたものである。

*) PBC は periodic boundary condition, NPBC は non periodic boundary condition を表わす。

の結果は，“粒子”間に相関のない場合に得られている従来の結果⁹⁾と一致している。図4に於いて、 $\rho > 0.6$ の $L_{50 \times 50}^T(\rho)$ が $L_{100 \times 100}^T(\rho)$ に比べ小さいのは境界条件のためである。

$T/T_c = 1.2$ の結果は、連続境界条件をとらなかった事、又計算時間が磁場0を除いて短い事の為、必ずしも正確なデータではない。(現在、これらの点を改めた計算を実行中である。)これらの曖昧さはあるが、少なくとも $T/T_c = 1.2$ の ρ_0^T は $T/T_c = 100$ のそれに比べて小さい事は明らかである。従って、 ρ_0^T が温度の関数として特異な振舞を示さない限り

$$\frac{\partial \rho_0^T}{\partial T} > 0 \quad (9)$$

が成立する。この結果は、図らずも、R.Kikuchi の結果、及び (3) 式の結果と一致している。従って § 2 のモデルの成立する範囲内で、二次元正方格子の格子気体の臨界温度より上におけるMI転移密度の温度依存性は図8の如くなり、Alekseev

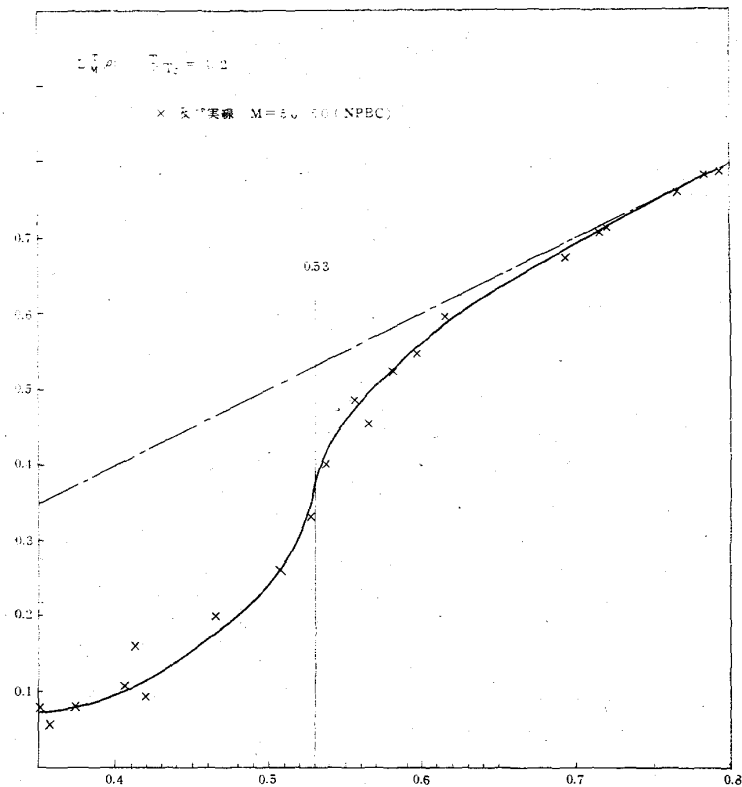


図 5 得られたデータの一部が示されている。実線は見易くする為に、適当に引かれたものである。

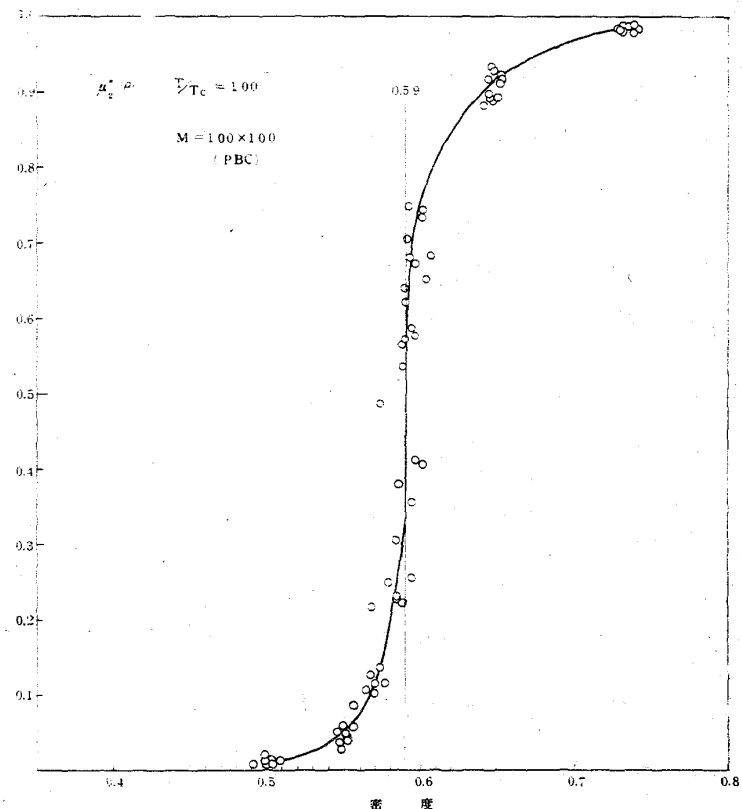


図 6 実線は見易くするために引かれたものである。

の結果と逆の傾向を与える。(これは次の事によるものと考えられる。即ち、Alekseev は、 T_c 近傍では密度のゆらぎが大きくなる結果、伝導電子の数が減少し、高温に比して T_c 近くでは metal になる為にはより高い密度が必要であると考えているのに対し、この小論のモデルでは、伝導電子の数が減少しても、伝導しうる“つながった”領域が唯一つで fluid 全体をおおっておれば metal になると考えている。)

§ 5. おわりに

MI 転移に対して、percolation という概念が有効かどうかは、その転移が原子の空間的な配置にどれだけよるかによって決まり、必ずしも明らかではない。super critical fluid に於ける MI 転移を、percolation の立場から § 2 の如くモデル化すると、少なくとも二次元正方格子の格子気体では、転移密度 ρ_0^T の温度依存性は、 $\partial \rho_0^T / \partial T > 0$ となる。この結果は、温度が下ると均質系においても格子気体粒子が、droplet を作るのではなく、かなり広がったクラスターを形成するよう

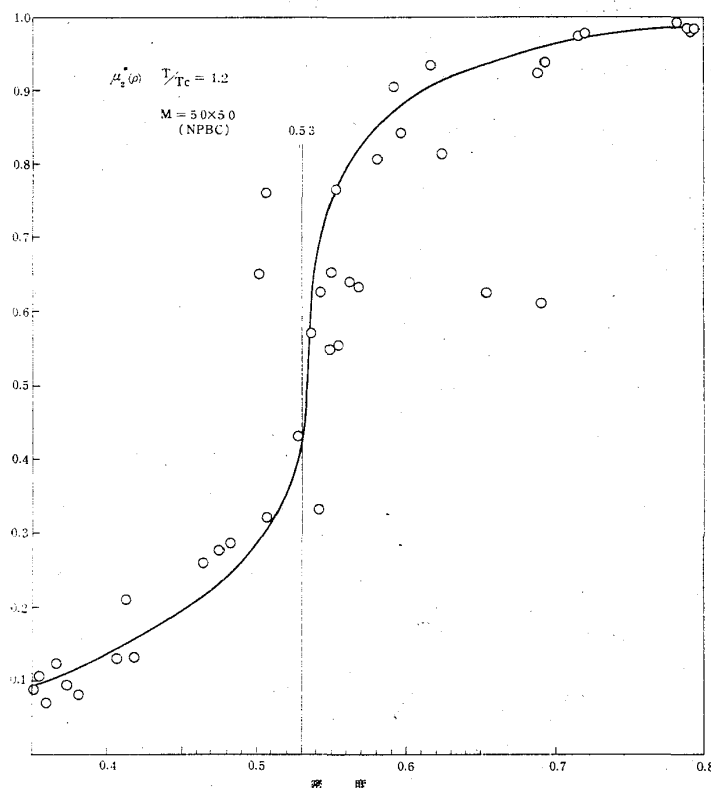


図 7 データの一部が示されている。ゆらぎ大きいのは、連続境界条件をとっていないためと思われる。実験は見易くするために引かれたものである。

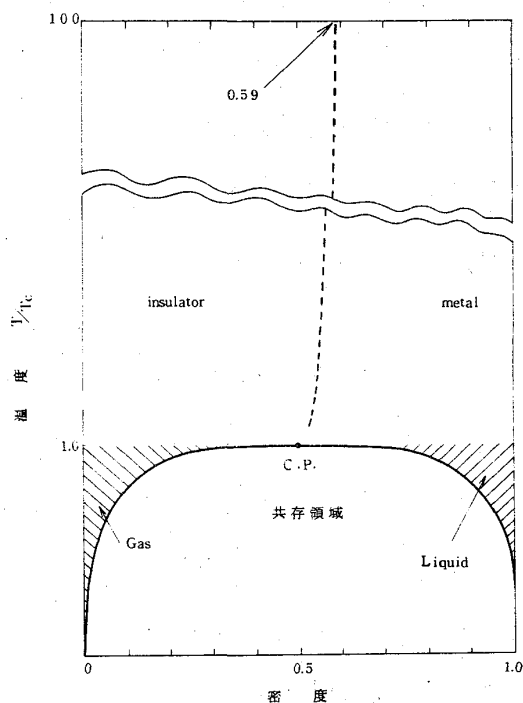


図 8 二次元正方格子の格子気体と MI 転移。共存線は C. M. Yang の厳密解である。破線は、MI 転移線の傾向のみを示すものである。 $T/T_c \rightarrow 1$ の極限でどうなるかは不明。

に固る性質をもつことを示している。従って、三次元格子の場合も、必ずしも自明ではないが、同じ傾向を示すものと考えられる。

この結果は、文献(3)及び I.K.Kikoin et al¹⁵⁾ の図から数値を読み取った実験データと、つじつまが合っている様である。

電子論的なMI転移、例えばAnderson転移、Mott転移の転移密度の温度依存性がどうなるかは、筆者は寡聞にしてよく知らない。もしそれらの転移が、普通言われるように密度のみで決まり、転移密度が温度変化しないものならば、転移密度の温度依存性を調べる事によって、その転移が、密度のみで済まるような電子論的な転移なのか、或いは原子の配列に依存する percolation 的な転移であるのかを判定する情報を得る事ができるであろう。

最後に、有益な議論をして頂いた九大松田先生、理研荻田先生、及び京大上田先生に感謝致します。とくに、§3の議論は、松田先生に負う所が多い。

尚、この研究において京都大学大型計算機センターのFACOM 230-60が使用された。

参 考 文 献

- 1) N.F.Mott and E.A.Davis ; "Electronic Processes in Non-crystalline Materials" (Oxford University Press, 1971)
- 2) 米沢富美子 ; 日本物理学会分科会 (1972年春電気通信大)
- 3) F.Hensel and E.U.Franck ; Rev. Mod. Phys., 40 (1968) 697
- 4) H.Scher and R.Zallen ; J. Chem. Phys., 53 (1970) 3759
- 5) V.A.Alekseev ; JETP Letters, 14 (1971) 195
- 6) S.R.Broadbent and J.M.Hammersley ; Proc. Camb. Phil. Soc., 53 (1957) 629
- 7) H.Sato. A.Arrott and R.Kikuchi ; J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 19
- 8) T.Odagaki and T.Yamamoto ; J. Phys. Soc. Japan, 32 (1972) 104
- 9) V.K.S.Shante and S.Kirkpatrick ; Adv. Phys., 20 (1971) 325

- 10) R.Kikuchi; J. Chem. Phys., 53 (1970) 2713
- 11) 岩波講座 現代物理学の基礎 6 「統計物理学」
- 12) P.Dean; Proc. Camb. Phil. Soc., 59 (1963) 397
- 13) M.E.Fisher and J.W.Essam; J. Mathe. Phys., 2 (1961) 609
- 14) N.Ogita, A.Ueda, T.Matsubara, H.Matsuda and F.Yonezawa; J. Phys. Soc. Japan, 26S (1969) 145
- 15) I.K.Kikoin, A.P.Senchenkov, E.V.Gel'man, M.M.Korsunskii and S.P.Naurzakov; Soviet Phys., JETP, 22 (1966) 89