

計算実験1 令和4年度
モンテカルロ法による相転移現象
第5版 (2022年5月1日改訂)

担当教員 石井史之,
ティーチングアシスタント 盛島夢
資料作成補助 澤端日華瑠

日程:2022年5月2日(月), 5月9日(月), 5月16日(月)

実験の目的

相転移現象とは、我々が日常生活で目にする「水 $\rightleftharpoons$ 氷」のような温度変化で起こる物質の状態変化のことです。本実験の目的は、磁石の相転移を明らかにするモンテカルロ法による計算実験プログラムの仕組みを理解することです。そして、磁化、磁化率、比熱などの温度変化や磁場変化 (磁気ヒステレシス)、スピン渦の発生について計算実験し、物質内部の秩序状態の変化と物理量の関係について理解することです。また、計算条件を変化させ、様々な条件で計算実験を繰り返しおこない、物理現象の解析経験を多く積むことで計算実験に共通して重要である解析手法や可視化法に習熟することを目的とします。

1 1日目

1.1 相転移とは

水を熱すれば蒸発したり、冷凍庫で水を冷やすと氷ができることは我々の日常生活で目にする最も身近な相転移現象です。磁石である**磁性体**や、コンデンサなどに使われる**誘電体**、医療機器であるMRI(magnetic resonance imaging: 核磁気共鳴画像法)などに使われている**超伝導体**も相転移を示し、温度領域によって異なる性質を示します。物質中の電磁気の法則を考える上で重要な磁性体や誘電体については、電磁気学で学んできましたが、その物性を説明する為にはもっとミクロ (微視的) に考える必要があり、そこで量子力学や統計力学という学問が必要となってきます。

1.2 磁性体の種類と模型に関する説明

磁石に「くっつく」物と「くっつかない」物があることは皆さんご存知だと思います。不思議だと思いませんか？磁性体には、常磁性体、反強磁性体、強磁性体などがあります。最後の強磁性体以外は磁石にくっつきません。日本の硬貨が全て磁石に「くっつかない」のは強磁性体ではないからです。また、**強磁性体でも熱すると磁石に「くっつかなく」なります**。磁性体のスピンは量子力学的な自由度ですが、特定の場合は古典近似がよく成り立つことが知られています。スピンを3次元ベクトル $\mathbf{S}$ だとする模型¹にハイゼンベルグ模型というものがあり、スピン配置 (磁気構造, スピン構造) に対するエネルギーは次のように表現されます。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

i, j は原子位置を表すインデックスで、 J_{ij} は交換相互作用でスピン間の相互作用を表します。二つのベクトルの間の相対角度を θ_{ij} とし、スピンの大きさを S としたとき、

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S^2 \cos \theta_{ij} \quad (2)$$

のように書く事もできます。スピンという概念をまだ習っていないと思いますが、パワーポイントで説明したように小さな磁石をベクトルで表現したものと解釈すればとりあえずは大丈夫でしょう。仮にスピンを古典的に扱ったとしても、その相互作用 J_{ij} は量子力学的な起源を持っていて、物質

¹模型という言葉は初めて聞いたと思いますが、「対象を上手く表現した計算しやすい系」というように解釈すればよろしいでしょう。例えば、量子力学の無限井戸型ポテンシャルの問題は、計算が簡単で、分子内に拘束された自由電子を良く表現するものと演習で勉強したと思います。そのような設定で計算したら上手くいくものなのだから考えれば良いでしょう。

の違いで強磁性体、反強磁性体などと、その性質が変わる理由の一つになっています。
ただし、以下ではこの交換相互作用は与えられているものとし、その場合の相転移について考察を進めていく事にしましょう。

課題 1

- (1) 式 (1) の和の記号の前に $\frac{1}{2}$ が付くのはなぜか、説明しよう。
- (2) 2つのスピンを考え、 $J_{12} > 0$ のとき、スピンの相対角度はどうなった場合が最も安定ですか？
- (3) 2つのスピンを考え、 $J_{12} < 0$ のとき、スピンの相対角度はどうなった場合が最も安定ですか？

最近では物質創製の技術の発展により、低次元の人工ナノ構造磁石が作成されるようになりましたが、自然に存在する磁性体は 3 次元の物質です。しかし、以下では取り扱いが簡単なことから 1 次元、2 次元のモデルを用いて相転移について考察、計算機実験をおこなっていきます。

1.3 イジング模型のエネルギー安定性

前節でスピンの 3 次元的なベクトルとするモデルについて説明しましたが、ここではさらに近似を進め、スピンのスカラーとなり、 S_i が上向き (+1) と下向き (-1) だけだとするイジング模型について説明します。スピン配置 (磁気構造、スピン構造) に対するエネルギーの表式を次に示します。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (3)$$

ここで、式 (2) とスピンの大きさ S が同じだとすると、 $S^2 \cos \theta_{ij}$ の θ_{ij} が 0 もしくは π しかとらない模型であるということもできます。次に、スピンの揃っている度合いを示す全磁化を次式で定義します。

$$M = \sum_i S_i \quad (4)$$

これは実際に磁化が大きければ強磁性的であり、磁化が 0 であれば反強磁性状態もしくは常磁性状態等であり、強磁性状態では無いことを示しています。 $M_s = \sum_i S_i / N$ として、サイト辺りの磁化を求めることもあります。系の秩序度を計る量である為、**秩序パラメータ**と呼ばれます。誘電体では**電気分極**が秩序パラメータです (つまり強磁性体に対応する強誘電体があります)。次に 1 次元上に磁性原子が並んだ分子について、**隣合うスピン間のみに相互作用が働くものと近似**し、さらに $J_{ij} = J_{ji} = 1$, $S = |S_{ij}| = 1$ として、スピンの組合せとエネルギー、磁化を具体的に示してみよう。ここで**縮退度**とはスピン配置は異なるが、エネルギーが同じである配置の数を示します。後に説明がありますが、磁化の期待値を計算する場合は、磁化の絶対値が異なるものを区別する必要性があります。さて、それではこのイジング模型の具体例について手計算で全ての組み合わせを書き出し、エネルギーと磁化の表を作りましょう。この表から系のエネルギー期待値、磁化の期待値が計算出来ます。

- N=2

$$\{S_1, S_2\} = \{\uparrow, \uparrow\}, \{\uparrow, \downarrow\}, \{\downarrow, \uparrow\}, \{\downarrow, \downarrow\}$$

– 例: $\{\downarrow, \uparrow\}$ の場合

$$(S_1, S_2) = (-1, 1) \text{ である.}$$

$$\text{よって, } E = -\frac{1}{2}(S_1 S_2 + S_2 S_1) = 1$$

$$M = S_1 + S_2 = 0, |M| = 0$$

エネルギー	全磁化の絶対値	縮退度
-1	2	2
1	0	2

- N=3

$$\{S_1, S_2, S_3\} = \{\uparrow, \uparrow, \uparrow\}, \{\uparrow, \downarrow, \uparrow\}, \{\downarrow, \uparrow, \uparrow\}, \{\downarrow, \downarrow, \uparrow\}$$

$$\{\uparrow, \uparrow, \downarrow\}, \{\uparrow, \downarrow, \downarrow\}, \{\downarrow, \uparrow, \downarrow\}, \{\downarrow, \downarrow, \downarrow\}$$

– 例: $\{\downarrow, \uparrow, \downarrow\}$ の場合

$$(S_1, S_2, S_3) = (-1, 1, -1) \text{ である.}$$

一つ隣のスピン間にのみ相互作用が働くとする,

$$J_{12} = J_{23} = 1, J_{13} = 0,$$

$$\text{よって, } E = -\frac{1}{2}(S_1 S_2 + S_2 S_1 + S_2 S_3 + S_3 S_2) = 2$$

$$M = S_1 + S_2 + S_3 = -1, |M| = 1$$

エネルギー	磁化の絶対値	縮退度
-2	3	2
0	1	4
2	1	2

- 1次元の周期境界条件

周期境界条件とは系が1次元系でN個のスピンがx軸方向へ繰返し並んでいるとすると, $S_{i+N} = S_i$ という関係式になります.

- 他にも一次元の場合について計算してみましょう.

- 2次元の周期境界条件

1次元系だと x 軸方向へ、ある周期 N で磁性原子 (スピン) が並んでいたが、2次元系だとさらに y 軸方向へもある周期で繰り返し同じスピンが並びます。正方格子二次元周期境界条件 (正方形の単位で二次元空間を埋め尽くす) の場合、 x 軸方向へ n_x 分割、 y 軸方向へ n_y で分割すると、独立なスピンの数は $N = n_x \times n_y$ となります。その為、スピンのインデックスを S_{ij} のように二つ付けた方が便利です。 i は x 軸方向のインデックス、 j は y 軸方向のインデックスという様にです。その場合、式 (3) は次式のようにになります。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij i' j'} J_{ij, i' j'} S_{i,j} S_{i', j'} \quad (5)$$

以上から2次元での周期境界条件は $n_x \times n_y$ の格子上にスピンがある系だとすると、 $S_{i,j} = S_{i+n_x, j} = S_{i, j+n_y} = S_{i+n_x, j+n_y}$ という関係で表されることになります。

- 2次元の場合についても組み合わせを書き出して見ましょう。
- 他にも三角格子やカゴメ格子などがあります。調べてみよう。

課題2 2次元の周期境界条件 ($N = 4, n_x = 2, n_y = 2$) の場合について、スピンの組合せを全て書き出し、組合せそれぞれについて、エネルギーを計算し、縮退度を求めてみよう。

課題3 補足に示した内容を用いて、モンテカルロ法の計算をする前に「数え上げ法」を用いて相転移を見てみましょう。Web ページ <https://bit.ly/3aqUXD0> から、プログラム `kazoeage0.c` をダウンロードしましょう。このプログラムは1次元で $N=2$ の場合について、0.1 刻みで、10 以下の温度とエネルギーの期待値出力させるようになっています。

- (1) 課題2で求めたスピンの組合せについて、エネルギーの期待値を求め、横軸を温度としてプロットしましょう。分配関数 Z 、エネルギー期待値の部分を変更してみましょう。
- (2) 磁化の絶対値の温度依存性を表示するプログラムを書いて (磁化の絶対値の期待値を計算する関数を付け加える) グラフ表示してみよう。

補足：この磁性体の相転移の問題を統計力学の考え方を使って考えていきます。皆さんは統計力学についてまだ履修していない段階なので、簡単にその考え方を解説したいと思います。皆さんは今現在、ミクロな系に対する物理である量子力学を学習している最中だと思いますが、今考えたい磁性体の問題は「**磁性体のスピン配置**というミクロな要素が**系全体の磁性、磁化**というマクロな要素にどのように影響するか」ということです。このように**ミクロとマクロの関係性**に注目してそれを解析しようと試みるのが統計力学という枠組みです。統計力学では、量子力学で得られる**エネルギー準位**に着目し、系を構成する粒子がどのような力学的メカニズムでどのような状態を取るかということについては一切考えずに、「ある**確率**でとある**エネルギー準位**を取る」という風に考え、それによって計算した**期待値**こそがマクロな系において観測出来る物理量だと理解します。さて、そのエネルギー準位をとる確率はどのようになるかということですが、それぞれのエネルギー準位に（今の場合は式 (3)）対応付けられたインデックスが i のとき、その確率は

$$p_i \propto \exp(-E_i/k_B T)$$

となります。この右辺をボルツマン因子と呼びます。 T は系の温度、 k_B はボルツマン定数です。また、右辺は規格化されていないので、

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$$

と規格化因子を計算して、

$$p_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z \quad (6)$$

として確率を計算します。この規格化因子 Z を分配関数と呼び、実は統計力学では大変重要な物理量となります。興味がある人は教科書等で調べてみましょう。

天下り的にボルツマン因子を導入しましたが、その意味について直感的に納得したい方は 3.5 節を読んで見て下さい。また、教科書で導出、その物理的意味を調べてみるのも良いでしょう。

2 2日目

2.1 モンテカルロ法

ここでモンテカルロ法について説明します。モンテカルロ法 (MC 法) は**ランダム**な数を使った多自由度系のシミュレーションを行う方法です。ここで用いている乱数は正確な乱数ではなく、疑似乱数と呼ばれるもので、乱数が本質的な役割を果たす数値計算法はモンテカルロ法と呼ばれています。この名前はモナコにあるカジノの町 (Monte Carlo) に由来しています。

一般に確率分布 $p_i (i = 1, 2, \dots, N)$ に従う確率変数 A_i の期待値 $\langle A \rangle$ を求めるには

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N p_i A_i \quad (7)$$

を計算すれば良いことが知られています。この和を計算機で足し合わせていく場合を考えると、自由度 N が非常に大きいときには計算時間が膨大となります。そこで、状態 i を確率分布 p_i に従って乱数で発生させ、の単純平均をとる方法を考えます。

$$\langle A \rangle_{MC} = \frac{1}{N_{MCS}} \sum_{i=1}^{N_{MCS}} A_i \quad (8)$$

ここで、 $\sum_{i=1}^{N_{MCS}} A_i$ は、 N_{MCS} 個の状態を確率分布 p_i に従って発生させて和をとるという意味です。このような数値計算法がモンテカルロ法と呼ばれています。

この説明でよくわからない場合は具体例を考えてみましょう。例えば一つのサイコロを振った場合の出目の期待値は確率表からすぐに $\frac{7}{2}$ と求まります。しかし、百個のサイコロを振った場合の出目の合計の期待値を求めるには組み合わせが多く、すぐには求まりません。なので、百個のサイコロを何度も振って出目の合計の平均を取ります。その平均は、もし十分に沢山振ったのであれば期待値に近くなるでしょう。このようにして組み合わせが膨大になった系に対して期待値を求めていきます。

2.1.1 メトロポリス法

モンテカルロシミュレーションは主に次の3種類に区別できます。

モンテカルロ法の分類

1. 直接モンテカルロ法
乱数を使って詳細が決定的でないような複雑な過程のモデルを作る
2. モンテカルロ積分法
乱数を使って積分を計算する方法
3. メトロポリスモンテカルロ法
系の分布の列 (マルコフ連鎖) を生成する

本実験ではメトロポリス法を用いていますので、以降でメトロポリス法について述べます。この方法により、古典多自由度系や量子多自由度系の静的な性質を研究できます。メトロポリス法は1953年にメトロポリスらにより考案されました。メトロポリス法の手順は以下の通りです。

メトロポリス法のアルゴリズム

1. 与えられた系に対して、初期状態 (配置) を決める
2. 乱数によって新しい状態を選ぶ
3. 新しい状態のエネルギーと現在の状態のエネルギー差 (δE) を求める
4. $\delta E \leq 0$ なら新しい状態を採用し、2 に戻る
5. $\delta E > 0$ ならボルツマン因子 $\exp(-\frac{\delta E}{k_B T})$ と一様乱数 r を求める. $r < \exp(-\frac{\delta E}{k_B T})$ なら新しい状態を採用し、2 に戻る. $r \geq \exp(-\frac{\delta E}{k_B T})$ なら現在の状態のまま 2 に戻る.
6. 2 から 5 の手順を繰り返す.

このアルゴリズムの意味を考えるのはとても難しいので、今の段階ではそういうものだと考えて受け入れるのがいいでしょう. 興味がある人は教科書等で調べてみましょう.

課題 4 上記のアルゴリズムが `ising0.c` 内のどこに書かれているか確認しよう. 下記のエネルギー差を求める関数 `deltaE()` についても確認してみよう.

```
int iprev,inext,jprev,jnext;
int topS, bottomS,leftS,rightS;
iprev = (i == 0      ? nspin-1 : i-1);
inext = (i == nspin-1 ? 0       : i+1);
jprev = (j == 0      ? nspin-1 : j-1);
jnext = (j == nspin-1 ? 0       : j+1);
topS   = s[iprev][j];
bottomS = s[inext][j];
leftS  = s[i][jprev];
rightS  = s[i][jnext];
return (2.0*J*s[i][j]*(leftS + rightS + topS + bottomS)+2.0*H*s[i][j]);
```

3 3日目

3.1 現実の物質との対応

ここまで、温度や交換相互作用の単位について特に何も述べてきませんでした。現実の物質について物理量の**定量的な議論**をする場合、その単位が実験と対応が付くものになっていないとシミュレーションとして意味をなしません。上記までの計算実験で出て来た、ボルツマン定数は $k_B = 8.617343 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ で与えられます。多くの強磁性体で、交換相互作用は J はエネルギーで表され、10 meV のオーダーだと言われています。表に身近な磁性体である、鉄と砂鉄のキュリー温度 (Curie temperature) を示します。

表 1: 代表的な磁石の転移温度

物質	転移温度 T_C (K)	$k_B T_C$ (meV)
鉄 (Fe)	1043	90
砂鉄 (Fe_3O_4)	858	74

課題 5 kazoeage0.c や ising0.c のプログラムでは、プログラム中では k_B は 1 としています。交換相互作用 J の値とその意味について考察し、転移温度 T_C はどのように実験と対応が付くだろうか考えてみよう。(分子動力学の実習でも議論した単位系の話を思い出すと良いでしょう)

3.2 数え上げ法とモンテカルロ法の対応関係に関する再考

メトロポリス法について説明したが、幾つかの疑問が残る。例えば、
(i) モンテカルロ法は式 (7) に対する式 (8) による近似であるが、本当に対応するような結果が得られるのだろうか?
(ii) N_{MCS} はどのくらいとれば良いのだろうか?

課題 6 ising0.c を用いて、(1) 横軸をステップ数として磁化をプロットしてみよう。磁化がステップ数でどう変化するか議論しよう。
(2) 温度を変化させて、エネルギー、磁化の変化をプロットしてみましょう。
(3) ising0.c を変更するなどして、課題 3 と同じグラフを描いてみよう。(温度のループ文を書き加えてみよう)

3.3 磁場下のイジング模型

磁場下のイジング模型のエネルギーは次式で表されます。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij, i'j'} J_{ij, i'j'} S_{i,j} S_{i',j'} - \sum_{ij} S_{i,j} H \quad (9)$$

式 (5) に加えて、磁場 H の項が付け加えられています。これは、磁場と平行の場合にエネルギーが低下する項で、ゼーマン項と呼ばれます。ハイゼンベルグ模型では $\mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{H}$ で与えられます。

課題 7 ising0.c を用いて

- (1) 横軸を磁場, 縦軸を磁化としてプロットしてみよう.
- (2) 磁気履歴を書くプログラムへ拡張してみよう.

3.4 エネルギーのステップ数依存性

● 平衡化

この実験では熱平衡状態に興味があるので, 最終的な磁気秩序が初期値に依存してはいけません. その為, 初期値がある程度の値になるまでのサンプルは捨てる必要があります.

3.5 ボルツマン因子の直感的理解

先ほどボルツマン因子を天下りの導入しましたが, その物理的意味を直感的に考えてみましょう.

高校で習ったように, 熱運動による単原子分子気体の内部エネルギーは

$$\sum_{i=1}^{nN_A} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (10)$$

と与えられ, 分子運動と温度が関係付けられています. つまり, 温度とは分子の運動速度に比例しているのです. 初等的な力学の問題として, お椀の中のボールを考えます. 運動エネルギーが大きければ, 大きな位置エネルギー (ポテンシャルエネルギー) を持ち, お椀の高い位置まで登ることができるでしょう. 分子運動の話に戻ると, 温度が高いと, 原子・分子のポテンシャルエネルギーが高い状態をとることができるようになります. 原子・分子のポテンシャルエネルギーが高い状態とは, 安定な原子間 (結合) 距離よりも長かったり, 短くなったりする状態の事です. (原子間に「ばね」がある, と思うと自然長から伸びたり縮んだりすることに対応します.)

では磁性体, スピン系の場合はどうでしょうか? スピン系のポテンシャルエネルギーが高い状態とはどういう状態でしょうか? 前述のハイゼンベルグ模型やイジング模型のエネルギーの表式 (1),(3) の右辺は全て, ポテンシャルエネルギーだと考えることができます. つまり, 最安定なスピン配置をとる場合が最もポテンシャルエネルギーが小さい, 安定な配置ですが, 温度によって, ポテンシャルエネルギーが高い状態が起こります. 温度が高ければ高いほど, ポテンシャルエネルギーは大きな値をとり得ます.

ここで, 少し見方を変えて, 実際にボルツマン因子がその状態 (スピン配置) が実現する確率に比例するとして, 上記のような考え方に沿ったような確率分布になっているでしょうか. たとえば, 今, $E_1 = -2$ と $E_2 = -1$ という二つのエネルギーの異なるスピン構造があったとします. そのボルツマン因子は $\exp(-E_n/k_B T)$ で与えられるので, それぞれのエネルギーを持つ状態の確率は $p_1 = \exp(2/k_B T)$, $p_2 = \exp(1/k_B T)$ と書くことが出来ます. エネルギーがより安定な状態が出現する確率 p_1 をそれよりエネルギーが高い状態の確率 p_2 で割った関数をプロットしてみましょう. 図 1 にプロットを示します. 高温では p_1 と p_2 はそれほど変わらず, その比は 1 程度ですが, 低温で p_1 の状態が p_2 に比べて急激に大きくなるのが解ります. つまり, 高温では温度によってポテンシャルエネルギーが高い状態をとり得ますが, 低温になるとポテンシャルエネルギーが高い状態は取りにくくなり, 殆どの状態がポテンシャルエネルギーの低い E_2 のエネルギー状態をとることが解ります. すなわち, 「系が高い温度だと高いエネルギー準位を取りやすい, 低い温度であると低いエネルギー準位を取りやすい」という直感的な感覚をボルツマン因子は良く表現しているのです.

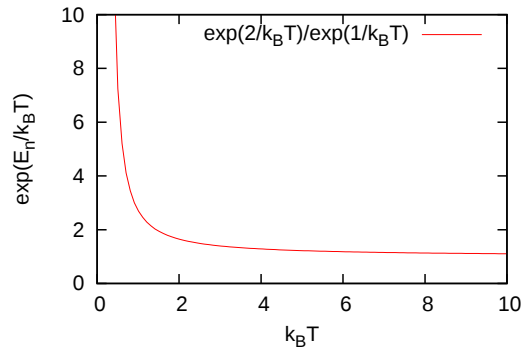


図 1: エネルギー $(E_1, E_2)=(-2, -1)$ のボルツマン因子の比. 低温でよりエネルギーの低い E_1 の確率 (状態数) が大きくなる

3.6 XY 模型のモンテカルロ法による計算実験

これまでスピンの自由度は $+1, -1$ の二種に限られていて, 式 (2) とスピンの大きさ S が同じだとすると, $S^2 \cos \theta_{ij}$ の θ_{ij} が 0 もしくは π しかとらない模型であるということを説明しました. XY 模型では, 任意の θ をとれるようになっています.

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij, i'j'} J_{ij, i'j'} \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i',j'} \quad (11)$$

ただし, 数値計算ではこの角度を連続的にすればするほど計算の自由度が増えるので, 分割数 P を $4, 8, 16$ などにした模型を考えます.

3.7 二次元磁性体を急冷してみよう

電磁気学で勉強したような磁力線のような振る舞いが磁性体にできる渦に観測されるだろうか? もしくは電気力線の様な分布で, **磁気単極子 (モノポール)** のように見えるかもしれない. 冷却条件やスピンのセルサイズをいろいろ変えてどのような渦ができるか試してみよう.

課題 8 どのようなスピン秩序ができるか, なぜそのようなスピン秩序ができるか説明してみよう.