

# 第1章 物性物理と相転移

今田正俊

## 1.1 はじめに

物質を究極までミクロな世界に分割していくと、クォークという要素に達すると現在では考えられている。このクォークがいくつか集まって、我々が素粒子と呼ぶ陽子や電子、中性子、光子、中間子などが生まれる。さらに陽子と中性子から原子核が作られて、その周りを取り囲むいくつかの電子とともに、水素、酸素、窒素、ナトリウム、鉄、金、銀などの元素で知られているような100あまりの種類の原子が形作られる。地球上で目にする物質のほとんど全てはこの原子を基本要素として、原子が多数集まってできたものである。特に地球上で多く見られる元素はその半分程度しかない。この限られた組み合わせからさまざまな化合物が作られ、化合物や単体がたくさん集まってできる気体、液体、固体などの特性を経て森羅万象と呼ばれるような多様性が出現する。物質の性質が多様になるのは、私たちが目にする色、硬さ、電気伝導性、磁氣的性質、さらに化学反応性などが違うからである。この違いは、原子が集団になるとき原子核を取り囲む電子がさまざまに異なったふるまいを示し始めることに起因することが多い。

つまり我々の目にする物質の性質に無限とも思える多様性があるのは、構成要素である原子の種類がそのように多様であるからではない。少数の種類を組み合わせても、数の大きな集団になることによって、少数種類の要素から想像もできないほど異なった性質を示し始めると考えるしかない。要素である原子や分子、電子などは質量、電荷など、あるいは量子力学的な性質としてのスピンや統計性などのごく限られた多様性の中で区別されるだけであり、また要素間の相互作用は、ほとんどが電磁的相互作用（クーロン相互作用）によって決定されてしまう。それにもかかわらず、要素が集まった「多体系」の示す性質は、個々の「要素」からの単純な予想とは全く異なったり、質的に新しい法則性やふ

るまいを示し始める。

現実の物質には原子、分子などの要素の集まった集合体（クラスター）から始めて、メソスコピックなサイズの系、マクロな系に至るまでに、長さのスケールで少なくとも1 から1 cmまでの8桁以上の開きがある。ミクロからマクロへの長さスケールの橋渡しの間に、アボガドロ数個にもなるような多数の要素が集まって、多段階の階層構造が形成され、「要素」とは全く異なる性質を見せるようになる。一口にアボガドロ数個といっても、これは60兆の100億倍ほどの数である。一人の人間の細胞数は60兆個ほどと言われ、地球上の総人口が60億人ほどであるから、アボガドロ数は地球上の全人類の持つ細胞数を上回る数である。細胞 - 組織 - 器官 - 個体 - 地域集団 - 民族などを経て形作る広がりや階層性を考えてみても、また、1個の細胞から人類社会を想像することが如何に困難かを考えてみても、原子がアボガドロ数個集まって示す性質の多様性を推し量ることはできよう。個々の原子からでは予測しがたい性質や階層の一例には、マクロな物質になってはじめて示す相転移や、相転移の結果生じる超伝導や磁性、液体、固体などの性質がある。またたんぱく質などの高分子の形成やひいては生体組織の発現も階層性の現われの典型である。

要素の性質からは想像できない性質の発現や階層形成の解明は物性物理学と呼ばれる学問分野の中心課題である。最近になっていわゆる複雑系科学とよばれる分野が科学の一分野として唱えられるようになってきた。「複雑系科学」と物性物理学に共通する目標と特色は、要素の性質からは想像もできないような、集団となってはじめて現れる性質とその普遍性を解明することをめざしていることにあるとすることができる。

ミクロな粒子の従う運動法則を用い、すべての粒子のもつ位置や運動量などの自由度が指定されると、原理的にはその後のふるまいが決定される。しかし実際にマクロな数の粒子の運動を追いかけることは困難である。一方物性物理学で興味の対象とするのは、比熱、帯磁率、などの例でわかるようなマクロな物理量であり、少数の自由度だけでマクロなふるまいの本質を理解しようとする。また物性物理学の基礎にある統計力学では、多数の自由度からなる量子力学や古典力学の可逆的な運動法則から、個々の粒子の運動を追いかけることなしに、

熱力学や流体力学などの少数の自由度からなるマクロな法則を導き出す。別の言い方をすれば、ミクロな要素の知識情報が欠如していても、マクロな変数のふるまいを確率的に予言することが可能になる。要素が集団を形作るとき、それぞれはばらばらで確率的な運動をしていても、全体としてのふるまいはほとんど確実に予測できることが多いということが、確率と統計の理論から結論できるが、このことが予測可能性の背景にある。

莫大な数の要素があっても、互いに相互作用しない多数の粒子が熱力学的な平衡状態にあるときの統計力学的な性質は、このような確率と統計の理論で簡単に理解できる。相互作用しない集団の場合は自由エネルギーと呼ばれる量を求めることは容易であり、閉じた系での熱平衡状態ではこの自由エネルギーを最小にする状態が実現されるからである。しかし相互作用がないと、興味深いことも起きない。閉じた系では、仮に非平衡な状態から出発したとしても、エントロピー増大の法則にしたがって系は緩和してゆき、やがて自由エネルギーが最小となるような、一様でのつぺらとした平衡状態へと漸近してゆく。これでは先ほど述べた、自然界における多様性が現われる余地はない。

では多様性はどのようにして実現されてくるのだろうか？今まで考えてこなかった三つのことがらが、重要になる。その第一は自然が外に向かって開いた系であることであり、さらにそのために非平衡であることである。つまり、自由エネルギー最小の状態は宇宙開闢以来、きわめて限られた状況の限られた狭い空間で、近似的に成り立っていたことを別にすれば、実際には実現していない。この非平衡性はもとを正せば、平衡への漸近よりも速い速度で（すなわち準静的とはいえない速さで）宇宙が膨張しており、宇宙全体が絶えず非平衡な状態へと駆り立てられていることに端を発する。プラズマの状態から原子、分子などの構造が発生してくるのも宇宙が冷えたことの結果である。地球上の世界は、太陽からのエネルギーの供給と外へのエネルギーの散逸が絶えず起きていることなしには理解できない。非平衡な状態を理解するには、系の時間変化を追わなければならないし、一様で平均的な状態だけでなく、ゆらぎや確率分布を取り扱う手法を使う必要がある。

多様性を生み出すもう一つの原因は、要素（粒子）間には必ず大きな相互作用

用が働いていることである。宇宙の構造形成や、星でのエントロピーの減少は重力が働いていることが本質的な役割を果たしている。我々の身の回りで生ずる多様な現象は、化学反応や生体反応を含めてほとんどが電磁相互作用（クーロン相互作用）の結果生じている。相互作用が大きいときには、一様なエントロピーの増大という平板な原則は成り立たない。相互作用のために不均一化や構造形成が生じることによって、エントロピーの減少する領域が現われ、構造形成が生じて、いわゆる「進化」とよばれる現象も生じる。相互作用のない多体系のもつ退屈な性質ではなくて、生成流転や森羅万象があらわれてくるには、要素間の相互作用による多体効果が欠かせない。

さらに多様性を生み出す原因となっているのは、物質の従う自然法則がミクロな世界では古典力学ではなくて、量子力学であることである。量子力学に従うとき、物質は粒子としての性質と波としての性質を同時に示すようになる。不確定性原理のために粒子の運動量と座標を同時に決めることができなくなり、電子のような軽い粒子はどんなにエネルギーの低い状態でも一箇所に静止せずに、零点振動によって位置が決まらなくなる。量子力学の世界では物質の運動はニュートンの運動方程式の代わりにシュレーディンガー方程式に従う。シュレーディンガー方程式では粒子のエネルギーは運動エネルギーと相互作用エネルギーからなる。不確定性原理からこの二つ両方のエネルギーを同時に下げることはできない。互いの相互作用の効果が無視できないときに、運動エネルギーと相互作用エネルギーのせめぎあいは、さらに多様な構造や現象を生み出し、またわれわれの直感的な常識とはかけ離れた状態や相が実現することがある。多様性と複雑系を理解する上での最も重要なキーワードは、「非平衡」と「相互作用による多体効果」、そして「量子性」である。これから3回の講義では、このうち、相互作用と量子性、そしてそれらの絡み合いに焦点をあてる。

## 1.2 液相気相転移と臨界点

要素間の相互作用が生み出す、劇的な現象の例として相転移をとりあげよう。粒子濃度、磁化、結晶格子の変位のような物理量がどうふるまうかを考えてみ

る。このような物理量を見ていると、粒子間や、要素間に相互作用があるときに相転移が観測されることがある。例えば温度を上げると氷が水になったり水蒸気になったりする現象や、磁石（強磁性状態）が磁石でなくなる（常磁性状態になる）現象が、相転移の典型的なものである。

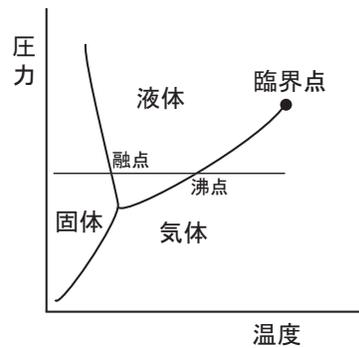


図 1.1: 水など、一般の物質の相図

例として水を考えて見よう。水には固体である氷、液体である水、気体である水蒸気の3相がある。この水の相図は概念的に図 1.1 のようになっている。われわれの日常生活での圧力は大気圧であるが、この圧力上で温度を変えたときの動きが概念的に図中の水平線で表されている。水の温度を上昇させると常圧では 100 度 C の沸点で液相が消え水はすべて気化する。この気化（液化）転移は潜熱の出入りをともなう 1 次転移である。つまり水が気化するときには蒸発熱を奪うから、涼しく感じる。圧力を増していくと沸点は上昇していく。そして圧力を 218 気圧まで上昇させると、沸点は 374 度 C まで上昇するが、この点が臨界点と呼ばれている。温度圧力相図で、液相と気相を隔てる 1 次相転移はこの臨界点で消え、これ以上の圧力と温度の水は超臨界水と呼ばれ液体とも気体とも連続的につながっている。つまりこの臨界点よりも高い圧力や高い温度では、液体と気体を区別することはできなくなる。

これ以外に、潜熱の出入りを伴う 1 次相転移は固体と液体の間の相転移にも見られる。1 次相転移では物質の状態が不連続に変化し、まったく異なる相へと

ジャンプする。図 1.2 の点線に概念的に示したように、圧力や温度のようなパラメタを変えたときに相変化に伴って、物質の密度や粘性なども不連続に跳ぶことになる。図 1.1 に示された水と水蒸気のための 1 次転移線に沿って、温度と圧力を高くすると、この不連続な跳びは小さくなり、ついには臨界点では跳びがなくなると、図 1.2 の実線のような連続的な変化に置き換わる。臨界点では跳びの代わりに傾きが発散している。これは物理量を密度  $n$ 、パラメタを圧力  $P$  とするとき、 $dn/dP$  が発散することを意味する。

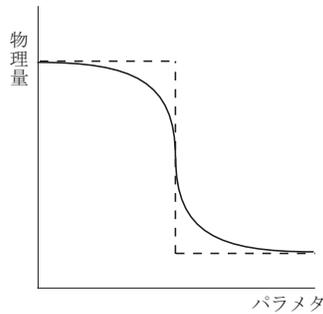


図 1.2: 圧力や温度などのパラメタ (横軸) を変化させたときに物理量は 1 次転移のときは点線のように跳ぶが、臨界点のような連続相転移点では跳びはなくなる。その代わりに、連続相転移点では傾きが発散している。

ところで一定の温度で圧力をかけたときの物質の縮みやすさは等温圧縮率と呼ばれ、体積  $V$  と圧力  $P$  に対して

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (1.1)$$

で定義されている。体積  $V$  と全粒子数  $N$  から密度  $n = N/V$  であるが、粒子数を一定とすると、全粒子数  $N$  を一定に取るとき、

$$\kappa = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial P} \quad (1.2)$$

が示される。つまり臨界点では圧縮率が発散しているわけである。等温過程で圧力と化学ポテンシャル  $\mu$  を結びつけるギブス・デュエム (Gibbe-Duhem) の

関係式  $dP = nd\mu$  というのを使うと

$$\kappa = \frac{1}{n^2} \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (1.3)$$

だから、密度感受率  $dn/d\mu$  も、臨界点では発散していることに注意しておく。

さて圧縮率が発散するとき、わずかな圧力の変化で物質の密度が大きく変化するから、密度がゆらぎやすくなっていることになる。実際、臨界点の近くの水では、密度が位置によって激しくゆらぐ現象が見られる。どれくらいの長さにわたってゆらぐかという程度は臨界点からのずれに依存する。もともと水は水分子が集まってできているが、日常の常温常圧では水の密度は、水分子の十倍程度（数十から百 Å）の長さで見ればもうほぼ一様とみなせる。ところが、臨界点に近づくと大規模な長さスケールにわたって、水の密度がまだらで不均一になりながら、動的にゆらぐようになる。この長さスケールは臨界点に近いほど長くなり、やがては可視光の波長である数千から一万 Å のような長さスケールでも不均一にゆらぐようになる。こうなると常温常圧で静止した水が透明であるのとは対照的に、静止していても不均一さが光を乱反射するために、水は濁ってくる。このような濁った水からの散乱光は、熱して変性したときの蛋白質に似ていることから、臨界蛋白光と呼ばれる（英語では宝石のオパールに似ていることから opalescence と呼ばれている）。100 年近く前に、まだ物質が原子からできているかどうか論争中であったころ、アインシュタインらはこの臨界蛋白光の存在が、ブラウン運動とともに物質の最小単位である原子が存在する一つの証拠であると主張した。不均一さやゆらぎが生じるためには最小単位である原子の存在が必要だからである。

超臨界水は密度のゆらぎが大きいことや、低い誘電率などを使ってさまざまな応用が試みられている。例えば水熱合成法と呼ばれる結晶成長法は、普通の水に溶けないような極性の小さな物質の溶解度が超臨界水では大変高いことを利用しているし、同じ原理で普通の水には溶けにくい物質の化学反応のための溶媒や、有機物の処理などに使われている。

1 次相転移を起こす現象には合金の相分離現象もある。異なる 2 種類の金属元素 A と B を混ぜ合わせると、ある場合にはうまく均一に混ぜることができて合金を作ることができるが、そうでない場合にはそれぞれの金属元素が大多数で

あるような二つの相に分離してしまう。高温で2種類の金属を混ぜ合わせてゆっくり冷やすと、相分離する場合は、ある臨界温度より低温で、図 1.3 のように A の濃度の高い相と B の濃度の高い相に分離し、この二つの相が共存するわけである。この現象は A (あるいは B でもよいが) の濃度を物質の濃度そのものに対応付けると、臨界点以下の 1 次相転移線上で、液体と気体が共存していることとよく似ている。実際液体と気体の相図を図 1.1 のように縦軸を圧力ではなくて、密度にとれば、図 1.3 とよく似た相図が得られる。なぜなら臨界温度以下の温度で、同じ圧力のときに二通りの密度の状態 (すなわち液体と気体) が共存することになるからである。合金の相分離と液相気相転移という二つの現象はまったく異なる現象に見えるが、臨界点の存在、それ以下の温度での 2 相への分離などの点でそっくりな相図の構造をしている。

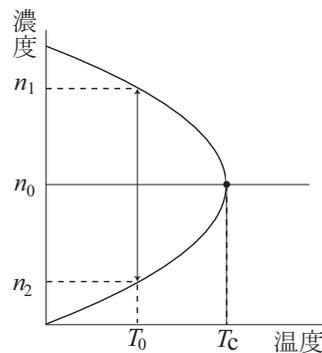


図 1.3: 温度と濃度の平面での相分離境界。縦軸の  $n$  は原子 B に対する原子 A の相対濃度である。温度が  $T_0$  のとき、 $n_1 < n < n_2$  の範囲では、濃度  $n_1$  の状態と濃度  $n_2$  の状態に相分離する。放物線の頂点が臨界点であり、臨界温度  $T_c$  以上では相分離は見られない。

水に食塩や砂糖を混ぜていくと、飽和濃度以上で沈澱が生じるが、これは飽和濃度での溶液相と沈澱相への相分離であり、これも同じタイプの相転移に見える。実際、液体と気体の間の相転移も合金の相分離も、溶液の沈澱現象も後に見るような相転移の普遍性という観点で考えると、基本的には同型の現象が別

の現われ方をしたものである。自然界に見られる多様な相転移は、普遍性という観点からいくつかの大変少数のクラスに分類され、一見まったく異なる相転移も同じ普遍性クラスに属することがあることを後に見る。

### 1.3 対称性の破れとランダウの現象論

多体系では系の自由エネルギーが最小となる状態が熱平衡として実現される。ある相から別の相への相転移は自由エネルギー最小の状態における物理量の特異的な変化として表わされる。今度は磁石の問題を考え、磁化  $m$  のふるまいを例にとってみよう。強磁性相転移では磁化の熱力学的平均値  $m$  がゼロである常磁性相から、ゼロでない強磁性相への転移が生じる。後でこの磁気転移も単純な場合には、上で述べた液相気相転移、合金の相分離、沈澱現象と同型の相転移であり、相転移の型として最も基本的なプロトタイプであることがわかるであろう。この磁気転移の例を通じて、相転移の理論を少し掘り下げてみる。

相転移の本質を捉えたもっとも簡単な現象論はランダウ (L. Landau) が発展させた。いわゆるランダウ自由エネルギーを磁気転移の場合に考えてみよう。ランダウは磁化が空間的に一様であるときに、自由エネルギー密度  $f$  をマクロ変数である磁化  $m$  の関数として表わすことを考えた。空間の上下を引っくり返しても自由エネルギーは変わらないはずである、という対称性から  $m$  を  $-m$  にしても  $f$  は同じでなければならない(重力のことは無視している)。したがって  $f$  は  $m$  の偶関数である。ランダウは  $f$  が  $m$  でテーラー展開できる解析関数を仮定した。すなわち磁気転移を表わせる最も簡単な関数形は  $m$  の 4 次までで

$$f(m) = \frac{1}{2}am^2 + \frac{b}{4}m^4 - hm \quad (1.4)$$

$$a \simeq a_0(T - T_c) \quad (1.5)$$

で与えられる。 $a_0$  は正定数とする。なお  $h$  に比例する項は系に働いている外部磁場である(磁場は上下の対称性を破るので奇数次である)。  $h = 0$  の場合、温度  $T > T_c$  では  $a > 0$  なので自由エネルギーの極小は図 1.4 のように  $m = 0$  にあるが、  $T < T_c$  になると  $a < 0$  となり、図 1.5 のように自由エネルギーの最小では

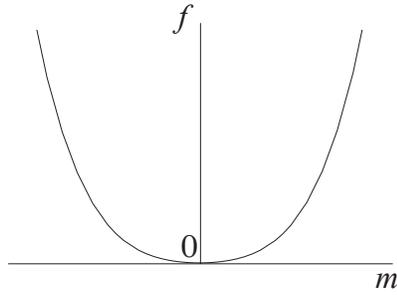


図 1.4:  $T > T_c$  での自由エネルギーの磁化依存性

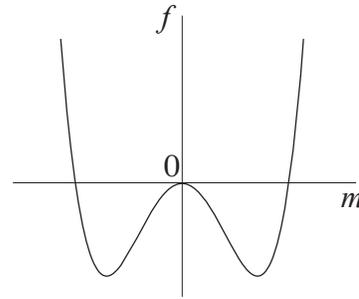


図 1.5:  $T < T_c$  での自由エネルギーの磁化依存性

$m = \pm m_0 = \sqrt{|a|/b}$  となって、ゼロでない磁化が生じる。自由エネルギー自体は  $m$  の関数としてなだらかな関数（解析的）だが、極小状態が移り変わることによって転移が生じる。 $m$  を秩序パラメタとよぶ。ここで  $a$  が臨界温度  $T_c$  で符号を変えるところがポイントであるが、そのミクロな原因はここでは問わない。 $a_0$  を定数として  $a = a_0(T - T_c)$  のように書けることになる。帯磁率は微小な磁場による磁化  $\chi = \lim_{h \rightarrow 0} dm/dh$  によって定義される。 $m = dF/dh$  に注意すれば、 $a$  がゼロとなると、帯磁率  $dm/dh = d^2F/dh^2 = (d^2F/dm^2)^{-1} = 1/a$  が発散する。すなわち液相気相転移の圧縮率と同様、臨界点で秩序パラメタのゆらぎが発散する（今の場合は無限小の磁場で磁化が生じる）。

上に述べたように、秩序状態で  $m = m_0$  の状態も  $m = -m_0$  の状態も自由エネルギーは等しく、 $F$  最小の状態である。現実に  $m_0$  の状態が選ばれるか  $-m_0$  の状態が選ばれるかは、磁化が生じ始めるときの初期条件によっている。

## 1.4 イジング模型

相転移の平均場理論を使うとランダウ型の自由エネルギーが得られる。最も簡単な例として格子点上に配位したスピン  $S_i$  が  $\pm 1$  というどちらかの値を持ち、最近接で隣り合う格子点  $i$  と  $j$  上のスピン  $S_i$  と  $S_j$  が  $JS_i \cdot S_j$  という形で相互作用

用するイジング模型を考えよう。すなわちイジング模型のエネルギー  $\mathcal{H}$  は

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j - h \sum_i S_i \quad (1.6)$$

で与えられる。ただし右辺第 2 項はスピンの向く向きに加えた磁場  $h$  の効果を表わし、イジングスピンの磁場と同じ向きするときのほうが磁場と反対の向きするときよりエネルギーが低くなることを表わす。イジング模型では、 $J > 0$  のとき隣り合うスピンの同じ向きを向いているほうがエネルギーが低くなるので、少なくとも絶対零度では、磁場  $h$  がゼロであっても、すべてのスピンの同じ向きにそろっている強磁性状態が実現する。これはスピンのそろっているという点で「秩序状態」にある。一方、磁場ゼロで温度が上昇すると、スピンの向きをでたらめにしてエントロピーが増大したほうが自由エネルギーが下がる。でたらめな向きを向いた莫大な数  $N$  個のスピンの平均磁化はほぼ確実にゼロ、すなわち  $m = \sum_i S_i / N$  で定義される磁化はゼロとなる。これは「無秩序状態」である。「秩序状態」をもう少し厳密に定義すると、「あるスピンの向きと遠くはなれたスピンの向きとの間には、どんなに遠くはなれた相手にも相関がある」という状態をさす。これは長距離秩序と呼ばれる。長距離秩序はあるかないかのどちらかであって、秩序状態と無秩序状態の間を滑らかにつなげることはできない。したがって、ある相転移温度 (臨界温度)  $T_c$  があって、2 つの相の間の相転移が起きる。空間次元 2 次元以上の系では有限温度での相転移が生じる。

ランダウエネルギーのときにも述べたが、イジング模型での低温でのスピンの揃い方には全部上向きになる揃い方と全部下向きになる揃い方の 2 通りがあり、どちらもエネルギーは同じである。低温でどちらが選ばれるかには任意性があり、温度を下げるプロセスや初期条件に依存して相転移のときに向きが決まる。いずれにせよ、低温ではどちらかの向きが選ばれるため、もともとのエネルギーが持っていたスピンの上向きと下向きについての対称性が破れることになる。ランダウの考えたところによれば、相転移の起きる原因は、低温になって生じる秩序である。また、秩序状態が生じるときには、このように「対称性の破れ」が同時に起きる。現在知られている相転移のうちかなりのものは、この「秩序」と「対称性の破れ」によって特徴付けられる。

## 1.5 平均場近似

さてここで、相互作用の相手を平均値  $\langle S \rangle$  で置き換える平均場近似を行なうと平均場のエネルギーは外部磁場  $h$  がゼロのとき、

$$\mathcal{H} = -J \left[ \sum_i S_i \langle S \rangle z - \frac{Nz}{2} \langle S \rangle^2 \right] \quad (1.7)$$

で与えられる。ただし右辺第2項は第1項でボンド数の2倍の数の和をとった数えすぎを補正するためのものである。また  $N$  はサイト数、 $z$  は一つの格子点と結ばれる最近接格子点数である。ここで自由エネルギー  $F$  と分配関数  $Z$  が

$$F = -k_B T \ln Z \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (1.8)$$

で与えられることを使う。ただし  $\beta = 1/(k_B T)$ 、 $\text{Tr}$  はトレース和である。磁化  $m$  はスピンの平均値

$$m \equiv \langle S \rangle \equiv \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle / N \quad (1.9)$$

と定義すれば、トレース和では  $S_i = 1$  と  $S_i = -1$  とをいつも対称同等に扱うから、 $Z$  や  $F$  を  $m$  の偶関数で展開できる。 $m$  が小さいとして4次までの展開は自由エネルギー密度  $f = F/N$  が(1.4)の  $h = 0$  のときと同じ形

$$f(m) = \frac{1}{2} a m^2 + \frac{1}{4} b m^4 \quad (1.10)$$

と書けることは容易に理解できる。詳細な導出は省略するが、実際に  $a$  は高温で正、 $T_c = Jz/k_B$  以下の温度で負になることが示せる。すなわち、イジング模型の平均場近似でランダウの自由エネルギーの形が得られ、有限温度での強磁性への相転移を定性的に理解できる。

## 1.6 二元合金

1.2節で触れたような合金の相分離現象の本質は、イジング模型とほぼ等価な模型である二元合金の模型によって説明することができる。この二元合金の模

型では、2種類の元素 A と B を考え、二種類の原子 A、B を高温で溶かして均一に混ぜ合わせ、その後温度を下げて合金の固溶体を作ることを考える。A と B が隣り合うサイトにいるときの相互作用を  $\varepsilon_{AB} = \gamma$ 、A と A、あるいは B と B が隣り合うサイトにいるときのエネルギーを  $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = \varepsilon$  とし、 $\gamma > \varepsilon$  が満たされているとし、これ以外には相互作用は働かないとする。この二元合金の問題では、互いに同種の原子が隣り合っているときに相互作用エネルギーが下がるから、低温では同種の原子が寄り集まって、A 原子で占められる領域と B 原子で占められる領域に相分離することが予想される。

格子点  $i$  サイトが A 原子で占められているときにイジングスピン  $S_i = 1$  を割り当て、B 原子が占めているときには  $S_i = -1$  を割り当てることにすれば、この二元合金の問題は

$$\mathcal{H} = \frac{\varepsilon - \gamma}{2} \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j + \frac{\varepsilon + \gamma}{2} \times \frac{Nz}{2} \quad (1.11)$$

という形でエネルギーが書けることがわかる。ただし  $\langle ij \rangle$  についての和は最近接ボンド  $Nz/2$  通りについての和であり、 $N$  をサイト数、 $z$  をひとつの格子点と結ばれる最近接格子点数とする。実際に隣どうしが (A,A),(B,B),(A,B) のすべての組み合わせについて、エネルギーが正しくあらわされていることを確認すればこのエネルギーでよいことがわかる。つまり二元合金の問題はイジング模型のエネルギーとほぼ等価な形で書ける。ただし、磁化のときと違って、ふつうは A と B の構成比が固定されているから、これはイジング模型での磁化一定の条件に相当する。磁性の問題ではふつう制御できるのは磁場であって磁化は保存せずに変化する点が今の場合と異なる。

イジング模型では  $a$  の符号の変化する臨界温度  $T_c$  で相転移が起き、自発磁化が生じるが、A B 合金での相転移は上述したようにイジング模型のときと違って全体としての密度  $n$  が保存量（すなわち元素 A と B の構成比はふつうの実験条件では固定）であるため、低温側では A 原子の多い相と B 原子の多い相に相分離することになる。（図 1.6 を見れば R 点の一樣状態にあるよりも成分比  $\overline{QD} : \overline{PD}$  で P 状態と Q 状態へと相分離した方が自由エネルギーが下がることがわかるだろう。）磁性体の言葉でいうならば、磁化が固定されているため、上向きのスピ

ンの集まった強磁性領域と下向きスピンの集まった強磁性領域が相境界を隔てて相分離することに相当する。図 1.5 で平均の  $m$  が一定のため成分比に応じて 2 つの極小状態に分離するわけである。

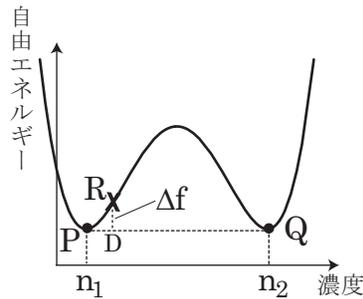


図 1.6: R 状態の自由エネルギーよりも、P 状態と Q 状態に相分離した方が自由エネルギーは  $\Delta f$  低くなる。

## 1.7 普遍性

二元合金での相分離と 1 種類の原子の液相気相転移の間には、A 原子を液化したり気化したりする原子そのもの、B 原子を原子のいない穴と対応付ければ、似ていることがわかる。すなわち「原子」と「穴」が互いに相分離し、原子密度の高い領域（液相）と、穴の多い真空に近い領域（気相）に分離することによって「液相」は生まれる。実際、液相気相転移は基本的にはイジング模型に起きる強磁性相転移と同型のものである。液相気相転移の臨界点の近くでは、式 (1.10) で  $m$  を臨界点の値  $n_c$  から測った原子密度  $n - n_c$  で置き換えた、ランダウ型の自由エネルギーが導かれ、 $a = 0$  となる温度が臨界点である。

液相気相転移では液体にも気体にも秩序がないから、低温で秩序が生じるイジング模型の相転移とは本質的に異なると考えたくなるかもしれない。ところがイジング模型を磁場と温度の関数として相図を描いてみると、 $T_c$  以下では、図 1.7 のように上向きにスピンのそろっている  $h > 0$  の側の相と下向きにスピンの

そろっている  $h < 0$  の側の相とが  $h = 0$  を横切る 1 次転移で隔てられている様子が、液相と気相が臨界温度以下で 1 次転移で隔てられている様子と相似になっていることに気づく。このような見かけ上の類似だけでなく、自由エネルギーの

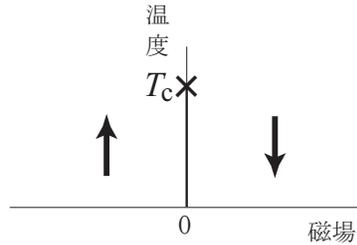


図 1.7: 温度と磁場の平面でのイジング模型の相図。温度が  $T < T_c$  のとき、上向きスピンの相と下向きスピンの相が  $h = 0$  での 1 次相転移を隔てて隣り合っている。

秩序パラメタに対する依存性が同じであるため、臨界点に近づくときの揺らぎの発散の仕方が同じふるまいをする。自然界に見られる相転移はさまざまであるが、これらの相転移は揺らぎの発散の仕方によって、少数の異なる種類に分類されることがわかっている。これを普遍性クラスと呼ぶ。普遍性クラスが同じとき、生じる秩序の性格や対称性の破れ方が同じになっている。たとえば式 (1.1) や (1.2)、(1.3) で定義される圧縮率やイジング模型での帯磁率  $\chi$  は臨界点で発散するが、この発散の仕方は  $\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$  にあらわれる  $\gamma$  のような少数のスケールリング則の臨界指数によって特徴付けられる。臨界指数にはこれ以外にも、 $T = T_c$  で磁化が磁場によってどのように生じるかを定めるスケールリング則  $m \propto h^{1/\delta}$  で与えられる  $\delta$  などがある。2 つの相転移の臨界指数がすべて互いに等しいとき、この二つの相転移は同じ普遍性クラスに属することになる。普遍性クラスは秩序パラメタの対称性や系の空間次元など基本的な性質だけで決まるので、普遍性クラスの数はずかしくない。イジング模型で見られる強磁性相転移、液体と気体の間の相転移、二元合金の相分離、溶液中の飽和現象や沈澱現象はみな同じ普遍性クラスに属している。

### 研究課題

(1) 式 (1.10) のような展開において、 $b > 0$  を仮定したが、この仮定はいつも正しいとは限らない。実際  $S = \pm 1$  の 2 値しかとらないイジング模型ではなくて、 $S = 0$  の値も加えて 3 値を取れるような模型に BEG 模型とよばれるものがある。この模型は  ${}^3\text{He}$  の常流動液体と超流動液体  ${}^4\text{He}$  を混合したときに生ずる相分離 ( ${}^3\text{He}$  の相対濃度の濃い部分と薄い部分への相分離) を理解するために、格子上で単純化した模型で

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j + \Delta \sum_i S_i^2 \quad (1.12)$$

でハミルトニアンが与えられ、イジング模型に加えて  $\Delta$  に比例する項がある。ここで  $S_i = \pm 1$  は  ${}^4\text{He}$  の超流動状態、 $S = 0$  は  ${}^3\text{He}$  の常流動状態を表わしている。この模型に平均場近似を適用し、 $m = \sum_i S_i$  を秩序変数ととって展開すると、 $b < 0$  となることがある。このとき式 (1.10) のままでは、 $|m|$  が大きいときに自由エネルギーの下限がなくなり、物理的に不合理であるが、実際展開をさらに高次まで進めて

$$f(m) = \frac{1}{2}am^2 + \frac{1}{4}bm^4 + \frac{1}{6}cm^6 \quad (1.13)$$

のように 6 次までとれば、 $c > 0$  となっている。このような自由エネルギーの表式で相分離 (あるいは 1 次転移) を表わせることを示せ。

(2) イジング模型の平均場理論では帯磁率  $\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}$  や磁化  $m \propto h^{1/\delta}$  から定義される臨界指数  $\gamma$  や  $\delta$  はいくつになるか求めよ。

### 課題解答

(1)  $df/dm = 0$  で与えられる停留条件から、実現される  $m$  は  $am + bm^3 + cm^5 = 0$  の根である。 $b < 0$  かつ  $a > 0$  のときには、 $m_0 = 0$  および

$$m_{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{1}{2c} \left( -b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right)} \quad (1.14)$$

に極小が生じる。たとえば  $b, c$  を固定して、 $a$  が大きな値では  $m_0 = 0$  での極小が自由エネルギー最小値を与えるが、 $a$  が小さくなってくると、ある  $a_c$  で自由エネルギー最小を与える  $m$  は  $m_{+1}$  および  $m_{-1}$  に変わる。これが 1 次転移点である。

(2) 式 (1.10) より、 $h = dF/dm$  から

$$h = am + bm^3 \quad (1.15)$$

よって、 $\chi = dm/dh = 1/(dh/dm) = 1/(a + 3bm^2)$ 。ここで  $T > T_c$  すなわち常磁性状態  $m = 0$  を考えれば、 $\chi = 1/a = 1/a_0(T - T_c)$  であるから、 $\gamma = 1$  が得られる。(  $T < T_c$  の場合も同様である。 ) また (1.15) から  $T = T_c$  すなわち  $a = 0$  では、 $h = bm^3$  であるから、 $\delta = 3$  となる。

## 第2章 空間構造の発生と量子相転移

前章で述べた古典的で一様な系の相転移の描像には現実の自然で秩序が生じたり壊れたりするときを示す空間変化や空間構造が無視されていた。今章ではまず相互作用が生み出す空間構造について考えてみよう。続いて前章冒頭に述べたもう一つの重要なテーマである量子力学的な効果をこの章の後半で導入する。

### 2.1 空間構造

#### 2.1.1 欠陥と秩序の破壊

今まで相分離による相境界が現れることは別にして、一つの相の中では磁化などの粗視化された物理量が空間的に一様であることを仮定してきた。しかし実際には一つの相の中でもゆらぎは存在し、上向きスピンの多い領域と下向きスピンの多い領域が、ドメイン壁を隔てたドメインとして接することは起き得る。このようなことを表わすために、ランダウ自由エネルギーにドメイン壁付近での空間変化を界面(表面)エネルギーとして取り込むことができる。物理量として磁化  $m$  を例にとろう。 $m$  が空間座標に依存しているときには、全自由エネルギーの表式を

$$F = \int d\mathbf{r} [f(m(\mathbf{r})) + \frac{K}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2] \quad (2.1)$$

と拡張してよかろう。このように空間依存性を考慮した形をギンツブルク・ランダウ自由エネルギーと呼ぶ。ここで、 $K$  に比例する項は磁化の向きを揃えようとして働く弾性エネルギーをあらわしている。磁化をそろえたほうがエネルギーが下がるのに対して、磁化の空間変化はエネルギーを増加させることになる。つまりドメイン壁などで空間変化があると、この  $K$  に比例するエネルギーのコストがある。簡単のため空間1次元の系を考えて見よう。 $x = \infty$  と  $x = -\infty$  で磁化の向きが同じであれば、すべての場所で磁化を同じ向きにすることによってエネルギーを下げられるが、もしも  $x = \infty$  と  $x = -\infty$  で磁化の向きが逆になっ

ていると、この逆向きの磁化のつじつまを合わせるために、どこかで磁化の空間変化が図 2.1 のようになる。このように磁化が反転する構造をドメイン壁とよぶ。秩序のある状態にドメイン壁が現れると磁化の符号は正になったり負になっ

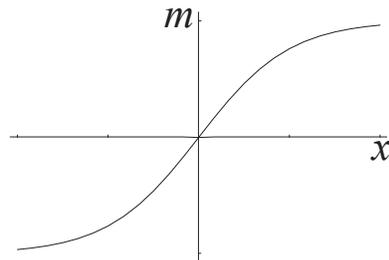


図 2.1: ドメイン壁付近での  $m$  の空間変化のようす

たりして秩序を破壊する。このため、ドメイン壁は対称性の破れた秩序状態に対する「欠陥」の役割を果たす。1次元系にこのドメイン壁のような欠陥がひとつある図 2.1 のような状態は、連続的な変形によって欠陥のない状態へ変化させることはできない。このような欠陥はトポロジカルな欠陥と呼ばれる。このドメイン壁がたくさん存在する解も可能であるが、その場合、系は  $m = m_0$  の領域と  $m = -m_0$  の領域が入り乱れて存在することになる。ドメイン壁があるとその分エネルギーが高くなるから、多数のドメイン壁がある状態はエネルギーがその分高い。しかしドメイン壁の場所をどこに選ぶかという自由度があるので、エントロピーは増大する。このため、多数のドメイン壁のある状態が温度を上げると実現されるようになり、秩序が乱れた高温の状態へと近づく。

今まで空間次元が1次元の場合を考えたが、2, 3次元系であってもドメイン壁は同じようにあり得て、二つの縮退した状態を結ぶ空間構造であり、イジング模型の強磁性状態を壊す役割を果たす点は同じである。ただし、1次元系では、ドメイン壁が一つでもあると、長距離秩序がすぐに破壊されてしまうのに対して、2, 3次元では図 2.2 のようにドメイン壁一つだけでは壁で囲まれた領域のスピンのみ反転するだけで、全体の長距離の秩序を完全に破壊はできない。2, 3

次元系では図のような閉じたドメイン壁は連続的な変形で消滅させることもできるので、トポロジカルな欠陥でもない。

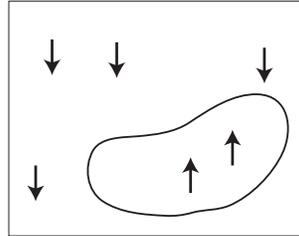


図 2.2: 2次元のときのドメインによる磁化の反転

以上いちばん簡単な例を考察したが、秩序状態、対称性の破れた状態の中に生まれる欠陥は、秩序の性質と空間の次元によって異なる性質を持つ。これらがゆらぎとして空間構造を生む。欠陥が規則正しく並んだものや、複雑に絡み合ったものから、高次の構造や形態が形成されてくる。対称性の破れとそこにはいつてくる欠陥は、複雑なあるいは美しい空間構造形成の要素となる。

### 2.1.2 複雑な周期性を持つ秩序

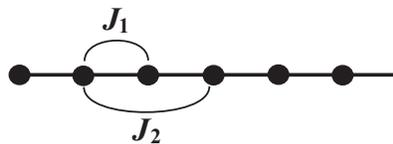


図 2.3: 最近接の相互作用  $J_1$  と次近接の相互作用  $J_2$

イジング模型に最近接だけでなく、次近接サイト間にも相互作用が働いているような模型 (ANNNI 模型とよぶ) を考えよう。簡単のために 1次元系を考え

る。このような系のエネルギーは

$$\mathcal{H} = -J_1 \left[ \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j - \lambda \sum_{\langle kl \rangle} S_k \cdot S_l \right] \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで  $i, j$  の組は隣り合う最近接サイト間の相互作用を表わし、 $k, l$  の組は一つ置いて次近接のサイトとの組を表わす。つまりひとつのスピンは図 2.3 のように両隣の最近接サイト二つと  $J_1$  の大きさで相互作用し、ひとつ置いた隣 (次近接) の二つのスピンの  $J_2 = -J_1 \lambda$  の大きさで相互作用をする。ここで  $\lambda$  が正 ( $J_1 > 0$ ,  $J_2 < 0$ ) の場合、最近接相互作用  $J_1$  は隣り合うスピンの向きを揃えようとするが、次近接相互作用  $J_2$  は一つおいた隣のスピンを反対向きにしようとするから、両方のエネルギーを同時に最低にすることはできなくなる。このような競合する相互作用を「フラストレーション」とよぶ。フラストレーションがあると競合によるせめぎあいのために、複雑な空間構造が安定化されることがある。

実際、有限温度の平均場近似では、 $\lambda$  の値と温度によって無数に多くの異なった周期を持つ秩序状態が現れる。1次元の系では有限温度で相転移をすることはないが、 $x, y$  軸方向には通常のイジング模型のように最近接サイト間のみの相互作用  $J_1$ 、 $z$  軸方向だけに次近接の相互作用  $J_2$  も含むような3次元系を考えて見よう (この模型を3次元 ANNNI 模型という)。  $\lambda$  をゼロから大きくしていくと、この系の有限温度での平均場近似での相図 (図 2.4) では、 $z$  軸方向のスピンの並び方が、 $(\uparrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \dots)$  と強磁性的に並んだ秩序が  $\lambda$  が小さいときに実現され、 $\lambda$  が大きいときには、 $(\uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \dots)$  という4周期構造が安定になることがわかる。そして  $\lambda = 1/2$  の付近に、 $(\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \dots)$  のような6周期や、 $(\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \dots)$  のような5周期さらにはもっと長周期の構造が無数に入り乱れて現れる。長周期の複雑な空間構造が無数に入り組んで現れた後、もっと温度を高くしていくと、無秩序な状態へと転移する。

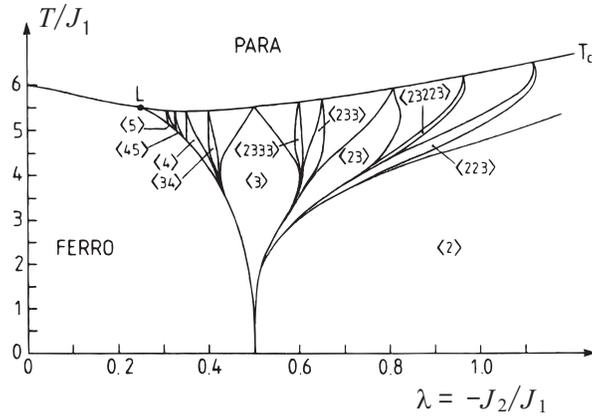


図 2.4: 平均場近似での 3 次元 ANNNI 模型の相図 ( W. Selke and P.M. Duxbury: Z. Phys. 57 (1984) 49 による )。縦軸が温度、横軸が  $\lambda$  である。図の中での数列は、例えば  $\langle nml \rangle$  とあるとき左から右へ向かって、 $n$  個、同じ向きのスピンを並べ、続いて  $m$  個反対向きを並べ、さらに続いて  $l$  個、はじめの  $n$  個のスピンと同じ向きを並べたものを、周期的に繰り返す構造を指す。 $\langle 23 \rangle$  ならば、 $(\uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \downarrow, \dots)$  という 5 周期、 $\langle 2 \rangle$  ならば、 $(\uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \dots)$  という 4 周期の配列である。FERRO はスピンが強磁性的にそろった状態、PARA は秩序のない常磁性状態を表わす。

## 2.2 量子系の相転移

### 2.2.1 ミクロな系と量子力学

ミクロな世界では古典力学は正しくなくなり、量子力学がミクロな世界を記述する。量子力学では電子などの粒子は、粒子としての性質と同時に波としての性質も持つ。また量子力学的な状態では、位置と運動量を同時には決められないという不確定性原理が成り立つ。粒子間に相互作用が働く多体系であるということに加えて、個々の粒子が波と粒子という二重性を持つことになる。多体性と量子性という二つの要素が量子多体系を考える上で欠かすことはできない。

量子力学的な系はシュレーディンガー方程式によって記述される。波動性と粒子性という二つの側面を持つ物質の状態を表わすのは波動関数と呼ばれるシュレーディンガー方程式の解である。波動関数を  $\Psi$  と表わすことにすると、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi \quad (2.3)$$

で与えられる。エネルギーに対応するものは量子力学ではハミルトニアンという演算子  $\mathcal{H}$  で与えられる。粒子の持つエネルギーは古典的には例えば、運動エネルギー  $p^2/(2m)$  と相互作用やポテンシャルエネルギー  $V$  の和  $E = p^2/(2m) + V$  で与えられる。 $p$  は粒子の運動量であり、 $m$  は質量である。つまり  $\mathcal{H} = p^2/(2m) + V$  と書いてよいわけだが、運動量  $p$  は座標  $r$  との間に不確定性原理を満たすことを反映して、ハミルトニアンの演算子としては  $p = -i\hbar \partial / \partial r$  ととらなくてはならない。この結果、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V \right] \Psi \quad (2.4)$$

という形となる。シュレーディンガー方程式は  $\Psi$  に対して線形な偏微分方程式である。実際、 $it = \tau$  のように虚数時間  $\tau$  をとれば、 $\tau$  を時間と読み替えたときに、シュレーディンガー方程式は  $V$  というポテンシャルが相互作用のもとで拡散する粒子の確率分布関数を決める、拡散方程式と同じ形をしている。

線形な方程式だから簡単に解けるかというそうはいかない。 $V$  を通じて、多数の粒子が互いに相互作用する形をしているからである。例えば二つの粒子が  $r_1$  と  $r_2$  にあって、クーロン相互作用をしているときには  $V = e^2/|r_1 - r_2|$  であり、この2粒子の系の波動関数は  $r_1$  と  $r_2$  の関数として  $\Psi(r_1, r_2)$  と与えられる。 $N$  粒子系であれば  $\Psi$  は  $N$  変数関数となり、 $N$  体問題を解かなくてはならない。実際、後に見るように量子力学的な多体問題は古典力学に従う古典的な多体問題よりもはるかに解くのが難しい。

さてシュレーディンガー方程式で、多体相互作用や外部ポテンシャルがない場合  $V = 0$  を考えよう。この場合シュレーディンガー方程式の解は簡単に求められて、 $\Psi = \exp[i(kr - Et/\hbar)]$  という平面波で表わされる。ただし解となるためには、 $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$  (分散関係と呼ぶ) を満たす必要がある。ここで  $E$  は  $H\Psi = E\Psi$

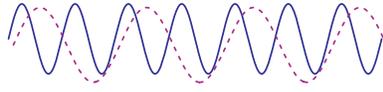


図 2.5: 波として広がった二つの粒子の例。実線および点線が、それぞれ一つの粒子をあらわす。

で与えられ、波動関数の持つエネルギーである。分散関係はエネルギー  $E$  と平面波の波数  $k$  との関係を与えている。波動関数が平面波で与えられるということは、この粒子が波として図 2.5 のように空間全体に広がっていることを表わす。

### 2.2.2 量子多体系

今の場合と全く逆に、運動エネルギーを無視できるときを考えよう。このとき、互いの間の斥力相互作用  $V$  があると、粒子は互いに避けあって、棲み分けをして、図 2.6 のように互いに最も遠ざかるような位置に局在する。粒子数が多くなると、互いの棲み分けの結果、箱の中に閉じ込められた多数の粒子はお互いに規則正しく並んで結晶構造を作ることになる。例えば電子がクーロン斥力相互作用のために規則正しく並んだ結晶をウィグナー結晶と呼ぶ。ウィグナー結晶はガリウム砒素から作られる 2 次元構造など、多数の電子を 2 次元の界面に閉じ込めた構造で実現されている。このような 2 次元的な電子系は半導体デバイスとしても使われている。2 次元の界面での電子系がウィグナー結晶を作って、お互いができるだけ遠ざけあおうとすると、電子は図のように三角格子状に並ぶ。

我々のふだん目にする塩化ナトリウム (食塩) などの結晶は電子よりもずっと重い原子が規則正しく並んだものである。原子と原子の間の相互作用はもともとはクーロン力がほとんどであるが、原子をとりまく電子の運動などを通じることによって原子間には斥力相互作用だけでなく、有効的には引力相互作用も働く。この相互作用にはファンデアワールス相互作用などがあるが、その結果、



図 2.6: 斥力で避けあって規則正しく結晶化した配置

原子集団は通常、固体（結晶）相、液体相、気体相という3つの異なる相を持っている。原子はとても重いので不確定性原理の効果は小さく、多くの場合じゅうぶん低温になれば、原子自身の運動エネルギーの効果を見捨ててよい。低温では原子間相互作用の引力部分を使って、相互作用エネルギーが最も低くなる結晶構造をとる。原子や異なる原子の組み合わせから作られる化合物では、塩化ナトリウムのような単純なものから、ずっと複雑な高分子結晶のようなものまで、実にさまざまな種類の結晶構造が見られる。これはもともとは数十種類の原子とそれらの間のクーロン相互作用だけから形作られる複雑系の典型といえる。また結晶の成長は外から与えられる蒸気圧や溶媒の条件、温度などによって多様な形をとる。馴染み深い例は水が氷へと結晶化する場合であり、湿度、温度変化などの条件に応じて、多角形状、針状、いわゆる雪印状などさまざま異なる形態の雪の結晶が見られることは良く知られている。温度が上昇すると、原子の熱振動が増え、原子位置のゆらぎの広がりが、隣の原子までの距離に比べて無視できないくらい大きくなっていく。そうするとある温度で結晶を保つことができなくなって、融解が生じる。一方、結晶化にあたって原子自身の量子効果（運動エネルギーの効果）を考慮しなければならない場合があることも知られている。一番典型的な例はヘリウムである。ヘリウムは軽い原子なので、量子効果が大きく、常圧では絶対零度まで冷やしても固化（結晶化）せず、液体相のままである。

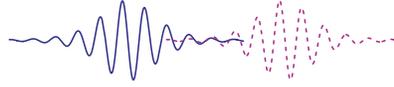


図 2.7: 互いの斥力のために、2つの粒子の平面波は歪んで局在する傾向をもつ。

### 2.2.3 量子融解転移

さて、運動エネルギーと相互作用エネルギーがともにゼロでないということになるかも少し考えて見よう。運動エネルギーの効果のために波として空間全体に広がろうとする傾向と、相互作用エネルギー  $V$  のために互いに遠ざかって空間の限られたところに局在しようとする傾向とが競合を起こすことになる。結果として両方を折衷したような状態が実現される。互いに斥力で相互作用する2つの粒子は、避け合おうとして、図 2.7 のように平面波から歪んだ形をとる。一方点状の粒子から出発すると、互いに避けあいながらも、運動エネルギーのために精一杯、波として広がろうとしていると見ることもできる。ではアボガドロ数個ほどある熱力学的極限での多電子系で、 $V$  がゼロのときに空間的に広がっている波の状態と、運動エネルギーがゼロのときにできる結晶は連続的に妥協しながら移り変わるだろうか？ 答は否である。多数の電子からなる系でのウィグナー結晶では、電子が規則正しく並んでいるので、ある電子と遠くはなれた電子との間の位置関係には、どんなに遠くはなれた相手にも結晶の規則性が反映されていて、相関がある。これはイジング模型の強磁性状態で、或るスピンの向きであると、遠く離れたスピンも上向きに決まってしまうことと似ており、長距離秩序である。前にも述べたように長距離秩序はあるかないかのどちらかであって、その間を滑らかにつなげることはできない。では仮想的に  $V$  がゼロの状態からしだいに  $V$  の大きさを大きくするとどうなるだろうか？ 或る  $V$  の大きさ  $V = V_c$  で長距離秩序のない無秩序状態（液体相）から、長距離秩序のある秩序状態（固体相）への相転移が起きることになる。これは原子からなる普通の結晶が温度を上昇させたときに融解して液体になる相転移と基本的には同じものと考えてよい（実際、氷の水への融解なども相転移であった）。

このような相転移には氷の融解のように潜熱を伴う 1 次転移と、イジング模型の強磁性転移のように潜熱を伴わない連続転移と呼ばれるものがある。また氷の水への融解は温度を上昇させて熱ゆらぎが増大したために起きる相転移であるが、電子のウィグナー結晶の融解は電子密度を増大させることによって引き起こすこともできる。このような相転移は絶対零度でも起きる。融解が起きる理由は、熱ゆらぎではなく、不確定性原理によって運動エネルギーの効果が電子を空間的に広がらせようとするからである。このような効果を量子ゆらぎと呼ぶ。ウィグナー結晶が絶対零度でも融解するのは量子ゆらぎの効果であり、このようにして生じる相転移を量子相転移とよぶ。量子相転移は熱ゆらぎによって生じる熱的相転移と似ている部分もあるが、異なる様相を示すことが多く、区別できるものである。

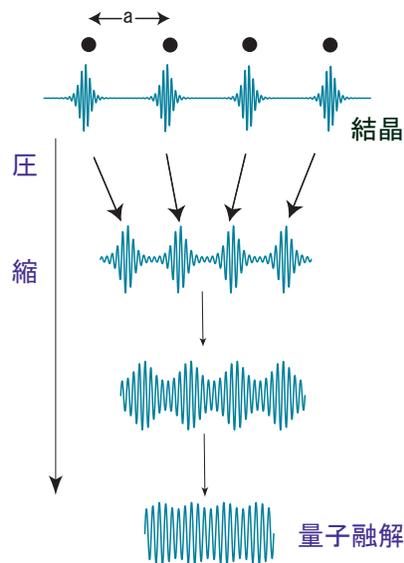


図 2.8: 圧縮によって、電子のウィグナー結晶が量子融解する

図 2.8 は電子の結晶（ウィグナー結晶）が絶対零度で圧縮することによって、融ける様子を 1 次元的な絵で定性的に示した概念図である（本当の結晶は 2 次元

や3次元系でないが見られないが)。電子が結晶化しているときでも、良く見て見ると実際には運動エネルギーの効果のために電子の位置は結晶格子点の1点に固定されているわけではない。不確定性原理のために位置をはっきり決めようとすると運動量が全然決まらなくなって、その次の瞬間どこにいるかわからなくなり、エネルギーを損じてしまう。エネルギーを最も低くする状態では、結晶格子点の周りで少し位置が不確定となっている。この位置の不確定さを零点振動と呼ぶ。電子の零点振動の大きさは位置の不確定さ  $\Delta x$  と運動量の不確定さ  $\Delta p$  の積  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  を保ちながらできるだけエネルギーを低くすることによって決まり、ボア半径と呼ばれる。電子の質量を  $m_e$ 、電荷を  $e$ 、考えている物質中の誘電率を  $\epsilon$  とすると電子のボア半径は  $\epsilon \hbar / (m_e e^2)$  で与えられる。真空中の誘電率と真空中の電子の質量を用いるとこの値は 13.6 である。電子が結晶化しているも、電子の結晶格子点の近くを見るとボア半径程度の広がり電子は零点振動しているわけである。では電子の密度を増大させて、結晶格子点の隣にいる電子までの距離が縮まり、ボア半径と同程度になったらどうなるであろうか？熱ゆらぎによって結晶が融解したのと同じように、今度は量子ゆらぎのために、零点振動によるゆらぎの広がりによって、隣の電子との間の規則的な配置構造が不安定となり、ウィグナー結晶は量子融解することとなる。どちらも電子間距離に対してゆらぎの程度の空間的広がりが相対的に増大し、同程度になって融解するという点では同じであるが、ゆらぎの起源は熱的か量子的かという点で大きく異なる。金属中の電子はもともと原子に束縛されていた電子が、空間全体に広がったものであるが、このような電子は1原子あたり1個とか数個程度供出されて生まれる。従って平均電子間距離は原子間距離と同程度と考えてよい。ところで結晶を作る原子の平均原子間距離は数 Å 程度であるから、これは電子のボア半径よりも大抵はかなり小さい。このため、固体中の電子は零点振動の効果が大きくて、普通はウィグナー結晶ができずに、液体のままとどまって、金属ができる原因となる。

電子濃度の低い電子系を二つの半導体の界面などに二次元的な系として作り出すことができる。既に述べたようにガリウム砒素とアルミニウムを含むガリウム砒素の界面などで、このような系は実際に実現できる。この界面にかける

電圧を変えることによって2次元電子系の電子濃度を変えると、ウィグナー結晶が量子融解して絶縁体から金属への転移が起きることが実際に観測されている。

#### 2.2.4 量子臨界点と臨界現象

理論的に量子相転移を理解する簡単な模型として横磁場の掛かったイジング模型がある。イジングスピンは $z$ 方向で $\pm 1$ の値をとる変数として扱われたが、実際に電子の持っているスピンは大きさ $1/2$ で $(x, y, z)$ 成分を持った量子力学的なベクトル演算子 $\mathbf{S} = (S^x, S^y, S^z)$ として表わされる。スピンの $x, y, z$ 成分は運動量と位置の関係のように、互いに量子力学的に可換ではない。つまり、不確定性原理のためにスピンの $S^x, S^y, S^z$ を同時に測定することはできない。イジング模型は、 $S^z$ のみを持ち、 $x, y$ 成分がない極限での古典的な変数としてのスピン変数の従う模型と考えることができる。このイジング模型に少しだけ量子効果を取り入れる方法として、(1.6)式で与えられるハミルトニアンに $x$ 方向の横磁場とのカップリングを加える模型

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z \cdot S_j^z - h_z \sum_i S_i^z - h_x \sum_i S_i^x \quad (2.5)$$

を調べることができる。ここでスピン演算子の $x$ 成分はスピンの昇降演算子 $S^+$ と $S^-$ を使って、 $S^x = (S^+ + S^-)/2$ と表わされることが知られている。スピンの昇降演算子は上向きのスピン状態 $|\uparrow\rangle$ や下向きのスピン状態 $|\downarrow\rangle$ に演算するとスピンの向きをひっくり返す作用があり、 $S^-|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$ や $S^-|\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle$ という性質がある。 $x$ 方向のスピン演算子が $z$ 方向で上向きや下向きのスピン状態に演算すると不確定性原理のために、反対向きのスピンが生じるという事情は、位置の決まった状態に運動量演算子 $i\hbar\partial/\partial r$ を作用させると、位置が不確定になって決まらなくなるという性質と同じである。スピンの向き、上向きと下向きをそれぞれ異なる位置AとBに対応させると、この横磁場の項は向きの決まっていたスピンをひっくり返すから、AからB、BからAへと粒子の位置がトンネル効果で動くことを表わす最も簡単なモデルと考えることもできる。AとBの間を零点振動によってゆらぐようにするといっても良い。横磁場の項の

効果によって、上向きスピンの状態や下向きスピンの状態はそれぞれ反対向きの成分と混ざりようになり、スピンの向きが量子力学的にゆらぐようになるため、スピンの向きがそろった強磁性秩序が生じにくくなることが予想される。

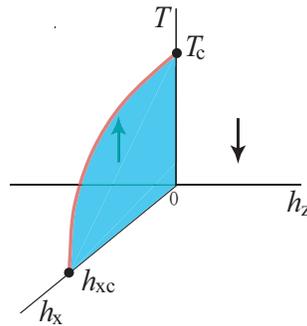


図 2.9: 横磁場  $h_x$  の増大によって臨界温度  $T_c$  が低くなり、量子臨界点  $h_{xc}$  で  $T_c$  がゼロになる様子を示す相図。影として塗ってある面を  $h_z > 0$  の側から  $h_z < 0$  の側へ横切ると、スピンの向きが上向きにそろった相から下向きに揃った相へ 1 次転移する。量子臨界点  $h_{xc}$  よりも大きな横磁場では量子ゆらぎが大きすぎて、上向きや下向きに揃った強磁性秩序は存在しなくなる。これは臨界点を越えると気相と液相の区別がなくなることと対応するが、今の場合は熱ゆらぎの増大によってではなく、量子ゆらぎによってこのような臨界点を越えることができる。

さて以前に見たように 2 次元以上のフラストレーションのない格子では、 $h_x = h_z = 0$  であるようなもとのイジング模型では有限温度  $T_c$  に臨界温度があり、図 1.7 のような相図が得られた。ここに  $h_x$  を加えていくと、今述べた量子ゆらぎのためにスピンの向きが揃う臨界温度  $T_c$  が低下し、やがてある大きさの  $h_{xc}$  で臨界温度がゼロになる。この様子をあらわしたのが図 2.9 である。図 1.7 と比べて、 $h_x$  という量子ゆらぎを制御するパラメタが増え、 $h_x$  の増大とともに  $T_c$  が抑制される様子が見える。 $h_{xc}$  以下の横磁場で  $h_z = 0$  で温度を上昇させると、熱的なゆらぎによって、古典相転移臨界温度で秩序が壊れるが、一方絶対零度のまま  $h_x$  を増大させると、量子ゆらぎによって秩序が壊れる。そこで  $h_{xc}$  となる

図の●で記した点を量子臨界点とよぶ。量子臨界点のまわりでは、古典的な臨界点とは異なったゆらぎと普遍性が見られ、量子臨界現象とよぶ。量子ゆらぎと熱ゆらぎは似ているようであり、質的に異なる面があり、量子臨界現象には古典臨界現象に見られない側面がある。

#### 研究課題

(1) 1次元の系では(2.1)式は

$$F = \int dx [f(m(x)) + \frac{K}{2} (\frac{d}{dx} m(x))^2] \quad (2.6)$$

と書ける。このとき、停留条件は

$$K \frac{d^2 m}{dx^2} = \frac{\partial f}{\partial m} \quad (2.7)$$

となるが、これを解いて、ドメイン壁の解を求めよ。

(2) 多数の電子がクーロン相互作用する系で、電子の零点振動の大きさ  $\Delta r$  を考えると、隣の電子までの平均電子間距離  $r_0$  がボア半径  $\epsilon \hbar / (m_e e^2)$  程度になるときに電子のウィグナー結晶の融解転移が起きると期待できることを説明せよ。

#### 課題解答

(1)  $f$  が式(1.4)で与えられ、 $a < 0$ ,  $h = 0$  の場合を考える。式(2.7)は形式的に  $x$  を時間、 $m$  を座標と読みかえるとニュートンの運動方程式と同じである。したがって、ニュートンの法則との対応関係から、 $-f(m)$  がポテンシャルに対応し、この系には保存則が成立している。この系の保存則は

$$\frac{K}{2} \left( \frac{dm}{dx} \right)^2 - f(m) = \text{定数} \quad (2.8)$$

で与えられる。これは1階線型微分方程式だから、例えば式(2.8)で右辺の定数 =  $a^2/4b$  の場合を考えると  $dm/dx = \sqrt{b/2K} (m^2 - |a|/b)$  が得られる。これを積分すると  $\partial f/\partial m = 0$  の解として与えられる空間変化しない様な解とは別に

$$m = m_0 \tanh \alpha(x - x_0), \quad \alpha = m_0 \sqrt{\frac{b}{2K}} \quad (2.9)$$

が得られる。ただし  $x_0$  は任意定数である。これがドメイン壁の解である。実際、この解(2.9)は  $x = -\infty$  で  $m = -m_0 = -\sqrt{|a|/b}$  に一致し、 $x = \infty$  で

$m = m_0 = \sqrt{|a|/b}$  に一致しており, 二つの一様な解が  $x = x_0$  付近で移り変わる形をしている.

(2) 結晶相である粒子の平衡点位置付近では, ほかの粒子からの相互作用の和は調和ポテンシャル  $V(r) = (m\omega^2/2)r^2$  と書けるであろう. 一方運動エネルギーは  $(\hbar^2/2m)k^2$  である. この調和振動子の問題を解くと, 基底エネルギーは  $E = d\hbar/2$  ( $d$  は空間次元数) であり, 基底波動関数はエルミート関数で表わされ, 波動関数の広がりは  $(\hbar/m\omega)^{1/2}$  程度である. 詳細はさておき, 座標の不確か性が  $\Delta r$  のとき, ポテンシャルエネルギーは  $m\omega^2(\Delta r)^2/2$  程度である. また, 運動量の不確かさが  $\Delta p$  のとき, 運動エネルギーは  $(\Delta p)^2/2m$  程度になる. 不確か性原理  $\Delta p\Delta r \sim \hbar$  から  $\Delta p$  を消去すると, 全エネルギーは  $E \sim m\omega^2(\Delta r)^2/2 + \hbar^2/[2m(\Delta r)^2]$  になり, このエネルギーを最小化したものが基底エネルギーとなる. 最小化する  $\Delta r$  は積を最小にするように決まり,  $\Delta r = \sqrt{\hbar/m\omega}$  である. これが基底波動関数の空間的広がりの大きさであり, 零点振動の振幅である.  $V(r) \sim (m\omega^2/2)r^2$  とすると,  $r_0$  を隣の電子までの平均距離として,  $(m\omega^2/2)r_0^2 \sim e^2/\epsilon r_0$  程度だから,  $\omega^2 \sim 2e^2/m\epsilon r_0^3$  となる. これより,  $\Delta r$  はボーア半径  $r_B = \epsilon\hbar^2/(me^2)$  を使って,  $\Delta r = r_B^{1/4}r_0^{3/4}$  程度となる. この零点振動の振幅が隣の電子までの距離  $r_0$  と同程度になるときに融解すると考えられる. すなわち電子密度を  $n$  とするとき  $\Delta r = n^{1/d}$  であるが, この電子間平均距離  $\Delta r$  がボーア半径程度まで縮まってきたとき, ウィグナー結晶は融解することになる.

## 第3章 強相関量子系

前章で述べた量子力学の効果に引き続き、本章では互いにクーロン相互作用する多数の電子に焦点をあて、強相関量子系のトピックスに触れよう。今田正俊

### 3.1 電子系のバンド構造

我々の目にする物質の性質の多くは原子の周りに分布する電子によって決まり、電子のふるまいの違いが多様で複雑な物質の性質を生む起源になっている。トムソン (J.J.Thomson) によって電子が発見されたのは 1895 年で、100 年と少し前のことである。それから 30 年以上たってから、電子の性質の理解に不可欠な量子力学が成立した。1900 年にプランクが光量子仮説を出してから、シュレーディンガーやハイゼンベルグらによって 1927 年頃に量子力学の体系が完成するまでには 30 年近くの年月を要した。電子が波としての性質を示し、量子力学的に扱わなければならないことを実験的に立証したのは、量子力学体系の成立と同じ頃、1927 年に J.J.Thomson の息子の G.P.Thomson である。G.P.Thomson は電子線が波でなければ生じないはずの回折現象を起こすことを見つけた。この電子はその後現在にいたるまで、量子多体系の典型として、物性物理学の中心的な研究対象となってきた。集団としての電子は、複雑な物性を生み出すもとであり、新奇な概念の宝庫であり、新たな応用のもとであることは今も変わらない。最近ではナノスケール (ナノメートルは  $10^{-9}$ ) やマイクロサイズの構造を自在に制御して、微細な構造での量子性と電子間相互作用の絡み合いなどの電子の振る舞いを解明したり、応用する研究も盛んである。

固体中では電子は原子核の周りに分布しているが、この電子も波として広がろうとしている。空間に広がった波としての電子は金属中では電気伝導に寄与するようになる。このように波として空間全体に広がった固体中の電子の状態をブロッホ状態とよぶ。真空中の電子との違いは、固体中の電子が結晶を作る原子核からの周期的なポテンシャルエネルギーを感じている点である。この周期

ポテンシャルのために、固体中の電子は真空中と違ってどんなエネルギーの値もとれるというわけにはいかない。つまりある帯状の間隔の中のエネルギー値は許されるが、それ以外の間隔のエネルギー値はとれないというエネルギースペクトル構造ができる。即ち電子の持つエネルギーがいくつかのエネルギーバンドの幅の間でだけ許される、バンド構造を作る。1つのバンドの中にある電子の状態1つ1つはことなる波数（あるいは図 2.5 でわかるような異なる波長、運動量）を持っており、この波数という量子数で区別される。

ところで電子は量子力学的な粒子の中でもフェルミ粒子とよばれる性質を持ち、パウリの排他原理のためにひとつの状態をひとつの電子が占めてしまうと、他の電子は同じ状態を取れないという性質を持っている。そうすると、多電子の系では、絶対零度といえどもすべての電子が一番エネルギーの低い、1つの波数の状態を占めるというわけには行かなくなる。図 3.1 の左図のように最もエネルギーの低い状態からはじめて、エネルギーの低い順に波数の異なる状態一つずつ電子を埋めていくことによって、最もエネルギーの低い、絶対零度での状態が決まることになる。

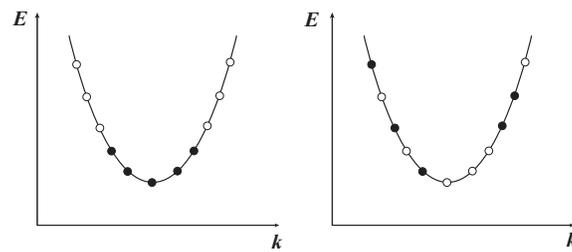


図 3.1: エネルギー  $E$  の低い順に電子が異なった波数  $k$  の状態を占有して得られる基底状態（左図）とエネルギーの高い状態へも励起されている状態（右図）。黒丸が電子に占有されている状態であり、白丸は電子のいない空の状態である。

たくさんの電子をエネルギーの低い状態から順に埋めていったときに、最後の電子が埋め終わるときに、ちょうどひとつのバンド（価電子帯とよぶ）が埋まったとしよう（図 3.2 左）。それより高いエネルギーの電子状態が許されるバ



図 3.2: エネルギー  $E$  の低い順に電子が異なった波数  $k$  の状態を占有して得られる基底状態で一つのバンドが電子で埋められ、その上にある空のバンドとの間にエネルギーギャップがあるとき (左図) 絶縁体となる。一方、1 つのバンドを電子が途中まで埋めていると (右図) 金属となる。

バンド (伝導帯とよぶ) との間に、エネルギーギャップがあるとき、このような電子系は絶縁体となる。なぜならば電子をもとの電流の流れていない状態から、電流の流れている状態に変化させるためには、価電子帯を埋めている電子をエネルギーギャップを隔てた伝導帯のバンドに励起する必要がある。しかし、このエネルギーギャップが熱エネルギーや、電場の供給するエネルギーよりもずっと大きいとこのような励起が作り出せず、従って電流を流せないからである。一方、エネルギーの低い状態から電子を埋めていって、最後の最もエネルギーの高い電子のエネルギーが、バンドの途中にあって、そのバンドを電子が部分的にしか埋めていない場合は、どんなに小さな励起エネルギーでも電子を励起できるので、このような物質は金属になる (図 3.2 右)。金属のときには、1 電子の持つ最も高いエネルギーをフェルミエネルギーとよび、このエネルギーを持つ電子の波数が運動量空間で描く軌跡はフェルミ面と呼ばれる。絶縁体から化学ポテンシャル  $\mu$  を変化させると、やがて  $\mu$  がバンドの端を通り過ぎてバンド中に移行する。このとき電子がバンドを途中まで埋めることになるから金属になる。このように相互作用のない電子系では  $\mu$  を変化させることによって絶対零度で金属絶縁体転移を起こすことができる。これは絶対零度での転移であるから量

子相転移である。キャリア数がゼロからゼロでない値へ転移するから、キャリア数を秩序パラメタと考えることができるが、前に述べてきた通常の量子相転移と今考えている金属絶縁体転移には大きな違いがある。金属絶縁体転移の場合には今まで述べてきたような対称性の破れという考え方が成り立たない。これと関連して金属絶縁体転移はランダウ型の自由エネルギーで表わすことができない。むしろ転移と 2 相の違いを表わすのはフェルミ面が存在するかしないかという、電子系が波として持つトポロジカルな性質の違いである。

電子が波であり、かつフェルミ粒子でもあるために、以上のように、固体中の電子が金属としてふるまうときと絶縁体としてふるまうときがあるというのが、バンド理論である。このようなバンド理論はゾンマーフェルト (Sommerfeld) やブロッホ (Bloch) 達によって 1929 年ごろまでに確立された。さらに 1933 年頃までには、シリコンやゲルマニウムのような物質ではエネルギーギャップの小さな絶縁体になっており、エネルギーギャップが室温と同程度に小さいので、室温の熱エネルギーや電場で伝導体に励起された電子による電気伝導が起きることが示された。このような物質を半導体と呼ぶ。この理論的な解明を基礎として、半導体の伝導特性を利用したデバイスの開発が企図されて、1949 年にはショックレー (Shockley)、バーディーン (Bardeen)、ブラットン (Brattain) によってトランジスタが発明されることとなる。このトランジスター技術は半導体産業へと成長し、集積回路、超大規模集積回路 (LSI) へと発展し、現在の IT 革命を支える 20 世紀科学技術へとつながった。

### 3.2 多電子現象の多様性と複雑性

我々の目にする物質は常温でさまざまな相転移を起こしたり、性質が温度変化しており、このうちの少なからぬ部分が多電子系の性質に由来する。例えば常温程度で生じる相転移には、強誘電体への転移、強磁性体や反強磁性体のような磁性体への相転移、金属と絶縁体間の相転移、電子系の安定性の変化に誘発される結晶構造相転移などがあり、常温よりも低い温度になれば超伝導になることもある。これらは多くが電子の引き起こす相転移である。電子が引

き起こす電気伝導度、磁性、誘電率、光学的性質（色、透明性）など、これらの性質の温度変化や、電磁波や電場への応答などを利用して身の回りの電気機器、電子機器が作られている例も多い。

電子はクーロン相互作用を通じて原子核と相互作用しており、原子核が作る周期的なポテンシャルによって作られる力を感じている。その影響を受けて電子の波動関数も空間に一樣に広がるわけではなくて、エネルギーによってさまざまな異なる形や、非一樣な分布をもつ。これを「軌道自由度」と呼ぶことがある。電子の波動関数が  $x$  軸方向だけに伸びた形をしていると、電子は  $x$  軸方向にだけ広がった波となりやすく、 $x$  軸方向にだけ異方的に電流を流しやすくなることが可能である。ところがこの状態から、電場や磁場や圧力や温度の変化によって、電子の波動関数の伸びる向きを仮に  $y$  軸方向にスイッチして変えるような相転移を制御できると、電気の流れる向きを変えられることになる。電子の軌道の伸びる向きが揃った状態（軌道秩序）は一方向に伸びた分子に生じる液晶秩序に似ている。葉巻型に伸びた分子が一方向に揃う秩序が液晶であって、この液晶の配向が温度や電場などで変化することを利用して液晶ディスプレイは作られている。電子の軌道秩序は、古典的な運動をする分子ではなくて、本来は形を持たない電子が結晶の周期ポテンシャル中で量子力学的な零点振動のために「形」を獲得した結果、生まれるものである。また電子の軌道は電子が電荷をもっているために静電ポテンシャルを生んで、原子核に影響を与える。電子の軌道の形と原子核とが相互作用しあって、両方変化する転移として、構造相転移や強誘電相転移がある。また電子は内部自由度としてスピンをもっているがこのスピンは物質の磁性を引き起こす主な原因である。多数の電子のスピンが一斉にある方向に揃ったものが強磁性であり、互い違いにスピンの反対向きに揃う場合が反強磁性となる。絶縁体のとき図 3.3 の左図のように電子の軌道が揃っているときにはスピンは反強磁性的に並びやすく、逆に右図のように軌道が互い違いに占有されているときはスピンは強磁性的に並びやすいというような両者の絡み合いが生じる。このような相互作用が生じる原因は後の節で述べる階層構造の出現によるものであり、次々節を参照してほしい。ここで大切なことは、電子のスピン状態は磁場の影響を受け、軌道の状態は圧力や電場などの影響を受けやすいから、

たとえば磁場でスピン状態を制御することによって軌道状態も変えられる場合があるし、一方、電場や圧力などで軌道状態を制御すると磁性を変えることができる場合があるということである。このように電子が持っている軌道やスピンの、原子核の作る格子構造や、電場、磁場、熱ゆらぎ、圧力などによって影響を受けて、常温程度やそれ以下の温度でさまざまに異なる性質を示し、相転移が生じる。これらの相転移や変化に及ぼす電子間の相互作用の効果が大きいことについて次の節で考察しよう。

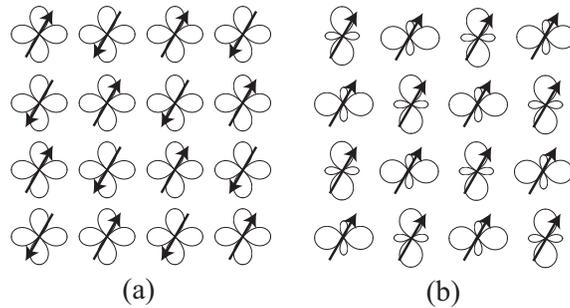


図 3.3: 絶縁体で軌道の揃った状態を電子が占有しているときは、隣り合う電子は反強磁性的にならび (図 (a))、軌道が互い違いに占有されているときにはスピンの強磁性的に並びやすい (図 (b))。これは電子の持っているスピンと軌道とが互いに影響しあって結合していることを示している。

### 3.3 強い相関と整合効果

エネルギーバンドを電子が埋めたり、そこから電子が励起されるというバンド理論について上で述べた。この理論には電子が原子核から受ける周期ポテンシャルの効果は取り入れられているが、電子間のクーロン相互作用については考慮されていないか、あるいはせいぜい、ならして平均化したものしか考慮されていない。ところが実際には電子は互いに避けあって運動しており、既に第 1 章で述べたようにクーロン相互作用の効果の方が大きければ、避けあいの結果、

結晶化してしまって互いに身動きの取れない状態となってしまう。相互作用効果を平均化して取り入れるバンド理論では、電子の避けあいや秩序化のゆらぎのような現象を説明することが難しい。このように電子間相互作用の効果の大きな物質は強相関電子系と呼ばれる。

すでに第1章で述べたように電子は波としての性質と粒子としての性質を示し、運動エネルギーだけ考えるときには電子は波として空間に拡がろうとし、相互作用エネルギーだけならば、粒子として空間的に局在したほうがエネルギーが低くなる。この傾向は別に電子に限ったことではなく、量子力学に従うすべての粒子が一般に持つ性質である。運動エネルギー  $(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial r^2$  と相互作用エネルギー  $V$  が競合しているときに、しばしば量子力学的な粒子は予想を超える性質を示す。電子系はこのような「創発」の生じる格好の舞台であり、基礎学問として活発な研究対象であると同時に、新たに見出される性質が応用へと直結することも多い。

電子が結晶の周期ポテンシャルのもとにあると、許されるエネルギーにバンド構造が生じ絶縁体と金属の区別が生じることを上で述べた。この場合バンドが電子で途中までしか埋められていない物質は、電子が液体状態となっている単純な金属となることが予想される。ところが今までの議論で無視していた電子間のクーロン相互作用の効果を取り入れると、単純な金属がそうでなくなり、現実の物質のようにはるかに多様で複雑な性質を示すようになる。周期ポテンシャルの効果はバンド構造を生じさせるだけでなく、電子間相互作用の効果との相乗作用で、これから述べるように、単純な金属と絶縁体の塗りわけの構図を一変させる。

零点振動の効果が無視できるくらい電子の密度が低くなると電子が結晶化することを前に述べたが、普通の固体中ではこれほど電子濃度が低くなることはあまりない。それにもかかわらず、固体中でエネルギーバンドが途中までしか埋められていないのに、金属とならずに絶縁体となる例が大変多く見つかる。つまり先ほど述べたウィグナー結晶化もしないのに絶縁体化する例が多く見つかる。特にこの絶縁体化はクーロン相互作用の効果が大きいと考えられる、遷移金属化合物や有機化合物などに多く見出される。歴史的には古く1937年にドゥ

ボア (de Boer) とフェルヴェイ (Verwey) が酸化ニッケル (NiO) のような一連の物質群で、従来のバンド理論では金属であると予想されるにもかかわらず、実際には絶縁体となっている物質が多数あることを報告したのが最初であろうと思われる。

後になってわかったことは、これら一連の物質は、電子ひとつあたりの占める体積  $V_e$  と結晶の周期から決まる単位格子の体積  $V_u$  が簡単な整数比をなしている (これを整合的あるいはコメンシュレート (commensurate) な電子濃度であるという) ということであった。バンドが埋められてできるバンド絶縁体はこの特別な場合に当たっている。実際バンドが埋められているときには、 $\nu = V_e/V_u$  は偶数である (ひとつのバンドが満杯になるまで電子を詰めるとその数は単位格子あたり 1 個となるが、電子は上向きと下向きというスピンの自由度を持つため、上向きスピンのバンドも下向きスピンのバンドも埋めると全部で単位格子あたり 2 個の電子でひとつのバンドは満杯となる)。ところが強相関電子系では偶数に限らず、奇数や簡単な有理分数のときにもしばしば絶縁体となることがわかっている。

いちばん簡単で考察に適した仮想的な例は水素原子を結晶格子上に並べた固体である。(実際の水素原子は原子の零点振動のためになかなか固化しないが)、この場合水素原子は 1 原子あたり電子をひとつもっているから、固体を作ったとき、最もエネルギーの低いバンドが単位体積あたり 1 個 (即ち奇数個) の電子で占められることになる。このような場合バンド理論の予測では電子が奇数個であるからバンドは埋められず、単純には電子は金属的な性質を示す。ところがこの系ではウィグナー結晶にならないような高い電子濃度であるにもかかわらず容易に絶縁体となる。これは整合効果 (あるいはコメンシュラビリティ効果) と呼ばれる。この整合効果は ANNNI 模型のときに、簡単な整数周期の構造の方がより簡単に安定化されやすいという結果と似ているところがある。今の例で 1 原子あたり 1 個の電子であるときには、各原子の  $1s$  軌道に電子が 1 個ずつ棲み分けてしまうとエネルギーは低くなる。しかし、そのあと、どこかの電子が動き回ろうとして別の原子軌道に飛び移ろうとしても、そこには既に棲み分けて棲みついている別の電子が 1 つおり、無理やり飛び移ろうとすると、同じ

軌道上に2つの電子がいることになり、とても大きなクーロン斥力相互作用を感じてしまう。このため実際には電子が身動きできなくなってしまう。つまり、原子あたりちょうど1個の電子濃度というのは特別に絶縁体化しやすいことがわかる。これが整合効果である。

しかし、電子濃度が原子あたり1個という条件から少しでもずれて減ると、各瞬間には電子の棲みついていない原子（ホール（空孔）と呼ぶ）ができるため、図3.4のように電子はその原子軌道に容易に飛び移ることができる。そうするともといた原子軌道は空孔となるから、また別の電子がそこに飛び移れることとなる。こうして電子は空孔を介して動き回って金属化することができる。これをフィリング制御による金属絶縁体転移という。電子の濃度が1から増えた場合も同様である。一方圧力をかけると原子間の距離が近づき、隣り合う原子の電子軌道の重なりが大きくなるためにバンド幅が広がる。そうすると相互作用エネルギーに対して相対的に運動エネルギーが大きくなるから、絶縁体から金属へ転移する。これをバンド幅制御による金属絶縁体転移とよぶ。いずれの場合も絶縁体から転移したばかりの金属は、絶縁体のときの整合効果の名残りを引きずっている。このことは図3.4で空孔の動き回っているところから離れた場所では、基本的に絶縁体としての性質が保持されていることから理解できよう。この名残りの効果のために、単純な金属とは異なる異常性が多様に見られる。

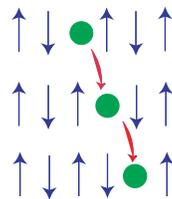


図 3.4: 空孔があると空孔が図の上段の位置から、中段、下段のように動くことによって、スピンを持った電子（矢印で表わされている）が動き回ることになる。

整合効果による絶縁体が、 $\nu = V_e/V_u$  が奇数のときに生じ、わずかに電子濃度がずれたときの金属化と区別できるとき、このような絶縁体をモット絶縁体

とよぶ。上記のドゥポアとフェルヴェイの実験結果を考察したモット (Mott) の名を冠したものである。モット絶縁体にフィリング制御を行なってキャリアがドーピングされると金属になる。層状ペロブスカイト型の構造を持つ銅酸化物は希土類イオンの置換によってモット絶縁体にキャリアをドーピングすることができ、そこで高温超伝導が生じる。

また  $\nu$  が整数でない有理分数のときに生ずる絶縁体は電荷秩序と呼ばれる。この場合電子は図 3.5 のように原子の並び方に対して規則的にとびとびに配置した長距離秩序ができる。また、規則正しく並んだ電荷秩序状態から、どれかひとつの電子が飛び移ろうとすると、他の電子に近づいてしまい、異なる原子サイトに亘る電子間のクーロンエネルギーを損ずるために動けなくなる。このように、 $\nu$  が偶数となるバンド絶縁体のみならず、バンド理論で金属が予想されても、 $\nu$  が単純な有理分数の時には整合効果で絶縁体が生じやすいが、その近くの電子濃度では金属になるという複雑なふるまいが生じ、図 3.6 のような構造をもった相図が見られる。整合効果によって  $\nu$  が単純な有理分数のときに絶縁体が生じ、 $\nu$  の関数として絶縁体と金属の複雑な相図が入り組んでいる様子は、 $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ 、 $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$  や  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  のような遷移金属酸化物や有機化合物などでしばしば見かけられる。図 3.6 にその概念的な相図を示した。

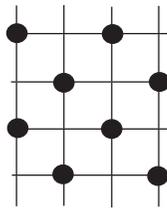


図 3.5: 電子が規則的に飛び飛びに並んでできる電荷秩序。この図では、スピンを区別せずに電子を黒丸で表わしている。

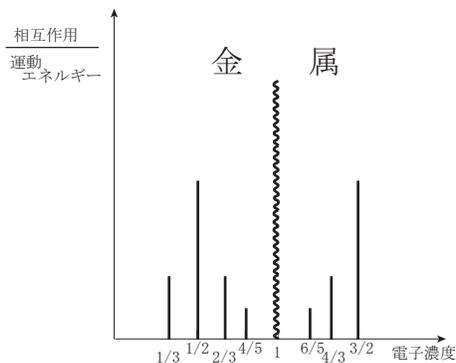


図 3.6: 相互作用がない電子系では単純な金属が予想される電子濃度でも格子定数と平均電子間距離が整合性（コメンシュラビリティ）条件を満たす特別な濃度でモット絶縁体（波線部分）や電荷秩序絶縁体（実線部分）が生じる。特に  $\nu$  が小さな分母を持つ簡単な既約分数であればあるほど、その濃度での絶縁相は安定で、相互作用の小さな領域に絶縁体領域がひろがる。

### 3.4 階層構造の出現と新奇な量子相

粒子の運動に量子力学的な効果が効きはじめるのは、粒子の熱エネルギーが零点振動によるエネルギーよりも小さくなっていく温度であると考えればよからう。この零点振動エネルギーは粒子が絶対零度で持っている運動エネルギーとも同程度である。このエネルギーを縮退エネルギーともよびこれを温度に換算したものを縮退温度とも呼ぶ。電子の場合には我々の目にする通常の固体中での縮退温度が数千度や数万度に達することは普通である。縮退温度が数千や数万度 K になることに比べれば、我々の住んでいる数百 K 程度の常温の世界は、相対的には大変な低温である。これほど低温になってくると、量子的なゆらぎはもうあまり温度変化せず、系は絶対零度の性質に似ていてあまり温度変化もしないだろうと考えたくなる。ところが実際には、既に述べたように常温で目にする現象の多様性とその温度変化、相転移の少なからぬ部分が、電子系の性質に由来している。

常温のような低い温度で変化が生じる原因は何であろうか？最も大きな原因が、競合と競合によって生じる階層構造である。電子は量子力学的な効果が数万度のスケールのエネルギーから生じるが、量子力学では競合が独特な形を取ることを既に説明した。運動エネルギーは電子の波動関数を空間的に拡がった波にしようとするが、相互作用エネルギーは電子を空間的に局在させ、粒子としてふるまわせようとする。どちらかが圧倒的に優勢な場合には、常温程度での多彩な現象は生じない。しかし多くの物質中では、電子のもつ運動エネルギーと相互作用エネルギーが同程度であるため、この二つが競合して、電子の波動関数がなかなか決まらない。競合のために、電子が局在する絶縁体と、波として拡がる金属のエネルギー差が、常温程度やそれ以下という僅かなエネルギー差になると、金属と絶縁体の間の相転移が常温程度で起きることもうなずける。運動エネルギーと相互作用エネルギーの競合は、これらの単独なエネルギースケールよりもずっと低いエネルギースケールや温度に、相転移や大きな温度変化という構造を作る。これは大きなエネルギースケールが小さなエネルギーでの階層構造を作ると理解することができる。

階層構造の形成はこれにとどまらない。ひとつの例を述べよう。モット絶縁体やウィグナー結晶は、運動エネルギーと相互作用エネルギーの競合の結果、相互作用エネルギーが勝って、絶縁体となる例である。ではモット絶縁体やウィグナー結晶になってしまえば、それ以上低温には相転移のような構造は何もできないように思えるが、さらに低温の構造はできるのだろうか？答えはイエスである。その理由はウィグナー結晶やモット絶縁体になっても、電子のもっているスピンや、場合によっては軌道の向きがまだ決まらないから、この分のエントロピーがより低温で解放されるからである。

モット絶縁体に焦点を絞ろう。前に述べた水素原子を並べた固体の仮想的なモデルを考えて見よう。モット絶縁体は各原子にひとつの電子が束縛され、身動きできなくなって局在化した状態である。とにかく各原子に束縛されている電子の数がひとつであれば、同じ原子上の電子間のクーロン相互作用（この大きさを  $U$  としよう）によるエネルギーの損は避けられる。こうして棲み分けた電子はそれぞれにスピンを持っている。スピンは上向きと下向きの二通りの角運動

量として表わすことができるが、モット絶縁体になってもこのスピンの向きがどちらになるかがこのままでは必ずしも決まらない。

スピンの向きが定まるメカニズムは以下のようなものである。隣り合う二つの原子上にひとつずつ束縛されている電子はそれぞれ局在しているといえども、依然として零点振動によって運動エネルギー（この大きさを  $t$  とする）を下げようとして外に広がるようとする傾向は消えていない。もしも隣り合う原子上の電子のスピンの向きが等しいと、パウリの排他原理によって電子はその隣に広がるができない。既に同じ状態の電子が先客としているからである。ところが電子の向きが異なっていると、状態が違うから、同じ原子上に同居できることになって、電子の零点振動は増大し、運動エネルギーを下げる効果が期待できる。ただし、拡がるようとして同居するとき  $U$  のエネルギーを損するから、 $U$  が大きくなるとこの効果は小さくなる。こうして隣に拡がる割合（波動関数の振幅で決まる量子力学的な拡がりの程度）は  $t/U$  の程度であり、この割合の電子によって運動エネルギー  $t$  程度のエネルギーの利得がある。従ってこの二つの積がエネルギーの下がり方を与える。つまり隣り合う電子のスピンの向きが反対を向いているときには、同じ向きの場合よりも、 $J = t^2/U$  程度エネルギーが低くなる事が理解できる。これは  $t/U$  が小さいときに量子力学の摂動論で2次摂動まできちんと計算した結果と同じである。これを交換スピン相互作用とよぶ。

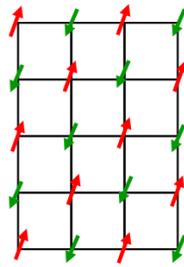


図 3.7: 2次元正方格子における反強磁性秩序

もしも結晶格子が図 3.7 のような形をしていれば、隣り合う原子上のスピンの向きが全て互いに反対を向くことによって電子のスピンの向きの基底状態は決まるこ

とになる。このような磁気秩序を反強磁性とよぶ。 $U$  が  $t$  に比べて大きければ  $J$  のエネルギースケールはいくらでも小さくなりうる。すなわち、もとの  $U$  や  $t$  のエネルギースケールに比べて、電子のスピンの向きが揃う温度はいくらでも小さくなるために、金属と絶縁体間の転移とスピンの揃う転移の温度がかけ離れ、その間の温度領域が区切られて、「磁気秩序のある絶縁体」、「磁気秩序のない絶縁体」のように温度による階層構造が出現する。

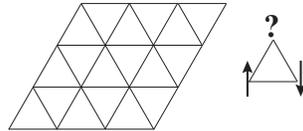


図 3.8: 三角格子上的三角形の2つのスピンの向きをエネルギーが下がるように反強磁性的に決めると、3番目のスピンの向きがうまく決められない「フラストレーション」がある。

それでも、図 3.7 のような結晶構造ならば、隣り合う電子のスピンを矛盾なく決められるから、秩序がおおざっぱに  $t^2/U$  程度の温度以下で生じはじめることには疑問はない。ところが図 3.8 の三角格子のような結晶構造になると、三角格子のどの三角をとっても、3つのスピンを全てエネルギーを下げることはできなくなる。例えば図の?印のspinはどちらを向いてもエネルギーは変わらない。これをフラストレーションが生じているという。フラストレーションは、三角格子だけでなく、fcc (面心立方格子) 構造、スピネル型構造、パイロクロア型構造、カゴメ格子などの場合にも生じる。フラストレーションが生じると、スピンの向きの決まる温度は  $t^2/U$  よりもさらにずっと低温になる。スピンの秩序はspinが結晶化した秩序相であるが、spinが隣の原子に広がろうとする傾向はspinの零点振動の効果と考えてよい。もしもspinの零点振動エネルギーが大きければ、spinは結晶化できずにspinの液体状態としてとどまることになる。電子そのものは絶縁体となって局在しているが、電子の持つ属性のうちのspinだけが液体化する現象である。この現象は空間1次元の系や、2次元以上でも有限温度で見つかっている。さらに最近では結晶構造が三角格子的な場合に

$J$ より何桁も低い温度まで、磁気秩序が生じず、量子スピン液体状態にとどまる例も有機伝導体やグラファイト上に吸着したヘリウム3の系で見つかっている。グラファイト上でヘリウムは三角格子のポテンシャルを感じ、フェルミ粒子であるヘリウム3が電子のときと同じようにスピン液体となる。電子系とは全く異なる系なのに共通の普遍的な物理が支配していると考えられる。絶縁体なのに、スピンの液体となる現象は金属絶縁体転移（モット転移）の近くのモット絶縁体で量子力学的な系の理論計算によって予測されている。絶対零度になるまで液体的な性質の保たれる量子液体状態として、私たちが自然界で知っているものは、金属に見られるフェルミ液体や超流動状態など限られた概念例しかない。量子スピン液体がこれとは異なる新しい量子液体かどうか注目されている。

### 3.5 量子整合相転移

モット絶縁体や電荷秩序状態から少し電子濃度を変化させると空孔ができて、その空孔を介して電子は動き回れるようになることを述べた。また、電子濃度は一定で、相互作用の効果が運動エネルギーに比べて小さくなってきたときにも、電子は動き回れるようになる。しかし空孔の数が少なく絶縁体に近いときには、電子が空孔点に飛び移れる機会は少なくなるから、電子は自由に動き回るわけにはいかず、ひしめき合った満員電車の中を動くように動きづらくなっている。回りの電子を引きずって動くために衣を着て動きにくくなるとも言える。物理用語ではこれを「電子の有効質量が増大する」と表現する。さらに電子の有効質量が大きくなっていった果てに、有効質量が発散して身動きできなくなり、絶縁体化するものと考えることができる。

電子が重くなって絶縁体化するプロセスを、1.2節で述べたような、通常の原子の気体が液体になる相転移（液化）と比較して考えることは有用である。原子の密度が低いときや、原子間の相互作用が弱いときには原子集団は気体になっている。このとき一つの原子は、他の原子に邪魔されずに自由に動き回っている。他の原子からの相互作用を強く感じ始めるようになると、原子は他の原子に散乱されることが多くなり、拡散しにくくなっていく。周りの原子に引きず

られ衣を着るために、原子の有効質量が増大すると考えることもできる。こうして原子の拡散運動がのろくなってくると、さらに他の原子からの相互作用を受けやすくなる。原子間に引力の相互作用が働いていても、原子の運動エネルギーが大きければ引力ポテンシャルにつかまることなく互いに振り切って運動を続けるが、互いの相互作用のために遅くなってきた原子はやがて互いの引力ポテンシャルの底に容易にトラップされて、束縛状態を作りやすくなっていく。この結果、相互作用のために原子の平均運動エネルギーがある限界を下回ると、原子は一斉に互いを束縛しあって、液体へと1次相転移を起こす。

電子の場合に話を戻して、金属が絶縁体になるときはどうであろうか？やはり、絶縁体に近づくときには互いのクーロン相互作用のために電子の運動がだんだん遮られて有効質量が増大する。しかしクーロン相互作用はそのままでは引力ではなく斥力だから、引力のある原子による液相気相転移と同じとは限らない。だが前に述べたように整合効果によって電荷秩序やモット絶縁体のような絶縁体ができるときには、この電子濃度での絶縁体には特別な安定性があり、エネルギーが低い。従って、絶縁相に近づくとき、安定な絶縁相とそれ以外の相に分離した方がエネルギーが低くなる傾向は存在している。この傾向が相分離や1次転移を引き起こす場合がある。有限温度で1次相転移になる場合の相転移は液相気相転移と同型な転移であるといえる。臨界温度  $T_c$  で電子密度ゆらぎが発散し、臨界温度以下では、水と水蒸気の転移のときと同じように、1次転移が起きる。液相気相転移のときに述べたように、この転移はイジング模型と同型で同じ普遍性クラスに属し、対称性の破れる転移として記述できる。

一方、有限温度では引力が生まれず、臨界温度が絶対零度にとどまる場合もある。この場合には金属と絶縁体間の転移は絶対零度でしか見られない。絶対零度での金属絶縁体転移は、相互作用がない場合に述べたように、ランダウ型の自由エネルギーで表わせず、対称性の破れもない。もちろんイジング模型の転移とは異なる様相を示す。有限温度ではイジング型の相転移を示し、一方絶対零度ではフェルミ面があるかないかの違いで決まるトポロジカルな相転移という、全く異なる普遍性クラスに属することになる。もしも金属絶縁体転移が液相気相転移のときと同様にすべてイジング対称性の破れで表わされてしまうならば、

絶対零度の相転移は 2.2.4 節で述べたような量子臨界点でしか生じない。このときは臨界温度が下がってきて量子臨界点を越えると、図 2.9 に示されているように、絶対零度でも 2 つの相が滑らかにつながり相転移が消滅する。ところが金属絶縁体転移の場合は、図 3.9 のように臨界温度がゼロになってさらにパラメタを変化させても、相転移は消滅せずに絶対零度での相転移がどこまでも続く。図 2.9 とはまったく異なる様相を示すことがわかる。このような違いの原因は、絶対零度で金属と絶縁体はフェルミ面の存否というトポロジーの違いによって明確に区別され、滑らかに移り変われないからである。量子ゆらぎは対称性の破れを解消する効果を持つが、トポロジーの違いを解消することはできない。図 3.9 の  $\times$  の点は単純な量子臨界点ではなくなって、量子臨界線の限界点（始点）となる。これを限界量子臨界点とよぶ。限界量子臨界点では有限温度のイジング型臨界点で電子密度ゆらぎが発散するのと同様に、絶対零度であるにもかかわらずキャリア密度ゆらぎが発散する場合がある。

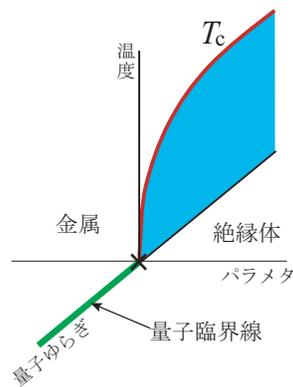


図 3.9: 金属絶縁体転移は化学ポテンシャルのようなパラメタを変化させると生じ、有限温度の臨界点はイジング模型の普遍性クラスで表わせる。しかし量子効果の増大によって臨界温度が低下してゼロになった後も、絶対零度での金属と絶縁体の相境界は途絶えることなく量子臨界線として続く。これは図 2.9 の場合と大きく異なる。

電子は電子のもっている運動エネルギーや相互作用エネルギーよりも何桁も低いエネルギースケールになってはじめて相転移したり、秩序が生じたりすることがあることを述べた。金属状態の電子は温度を下げていくと、フェルミ液体とよばれる量子液体になることが知られている。このフェルミ液体は低温の極限で比熱が温度に比例したり、帯磁率が一定の定数に近づくなどの普遍的な性質を示す。ところがこの量子液体はわずかな摂動に対して不安定になり、対称性の破れた秩序状態になりやすい。系の格子構造、バンド構造、空間次元性などにも依存するが、このような秩序の候補としては、強磁性、反強磁性、強誘電性、反強誘電性、電荷秩序、いろいろなタイプの超伝導などが知られている。

モット転移などの金属絶縁体転移の臨界温度が低く、フェルミ縮退温度程度の場合に、臨界温度での密度ゆらぎの発散（電荷をもった電子の圧縮率の発散）とフェルミ液体の不安定性が同時に起きる場合がある。この相乗作用の結果、通常のフェルミ液体の不安定さよりもずっと大きなエネルギースケールで、いろいろな秩序化のゆらぎが競合する。大規模な秩序の競合やゆらぎは、モット絶縁体や電荷秩序相からわずかに外れて、電子相関の効果の大きな金属に数多く見られる。2次元ペロブスカイト型結晶構造を持つ銅酸化物に見つかっている高温超伝導現象は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ などの反強磁性秩序を持ったモット絶縁体にわずかなキャリアをドーブしたときに生じる。また、3次元ペロブスカイト型のマンガン酸化物では、磁場をかけたときに、強磁性秩序が誘起されて電気伝導率が急激に高くなり、巨大磁気抵抗効果と呼ばれる。この現象は電荷秩序相にキャリアがドーブされたときに生じる。いずれの場合も絶縁体の近傍での大きな密度ゆらぎに端を発する複数の競合の末に、超伝導や強磁性が生じる。対称性の破れを伴う転移と、対称性の破れを伴わずにトポロジーが変化する相転移が移り変わることによって、古典的な臨界点が新しいタイプの量子相転移に生まれ変わり、この境界付近で電子系は大変多彩で未解明の現象を示すことがわかる。相転移が起きる基本的なメカニズムとして、対称性の破れとトポロジーの変化という2種類の根本概念があるが、量子効果によってこの二つのメカニズムが出会うところに、より興味深い物理が見出される。この新しい量子相転移メカニズムの定量的な理解のための研究が現在も活発に続けられている。

### 研究課題

(1)  $E = ak^2$  で与えられる分散を持つバンドの底を化学ポテンシャルが横切ると図 3.2 のような絶縁体と金属の間の転移が起きる。この転移の近傍で、バンドの底の位置からのずれで化学ポテンシャル  $\mu$  をはかるとき、絶対零度での電子系がもつ運動エネルギー（相互作用のない系を考えるので、全エネルギーと運動エネルギーは等しい）や電子濃度を  $\mu$  の関数として表わすとどうなるか？3次元系で考えてよい。

### 課題解答

バンドの底からのエネルギー分散が  $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$  であるとする、金属側で3次元の系では電子数は

$$N = [V/(2\pi)^3] \int_0^{k_F} d\mathbf{k} \quad (3.1)$$

$$= V/(2\pi^2) \int_0^{k_F} k^2 dk \quad (3.2)$$

$$= V/(6\pi^2) k_F^3 \quad (3.3)$$

ここで  $k_F$  はフェルミ面での波数の大きさで定義されるフェルミ波数であり、 $V$  は系の体積である。また、全運動エネルギーは

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \epsilon d\mathbf{k} \quad (3.4)$$

$$= \frac{\hbar^2 V}{4m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk \quad (3.5)$$

$$= \frac{\hbar^2 V}{20m\pi^2} k_F^5 \quad (3.6)$$

となる。したがって、エネルギー密度  $E/V$  を粒子密度  $n = N/V$  で表わすと、

$$\frac{E}{N} = \frac{3 \times 6^{2/3} \pi^{4/3}}{10m} n^{5/3} \quad (3.7)$$

すなわち、エネルギー（絶対零度での自由エネルギー）は金属側で  $n^{5/3}$  に比例し、絶縁体側では0である。このような依存性はフェルミ面が存在するかしないかで転移が生ずるというトポロジーの転移に由来するので、対称性の破れによる相転移を表わすランダウ型の自由エネルギーでは表わせない。