

不純物格子振動に於ける
Lattice Green's Function

京大 基研 武野 正三

§1. 序

所謂 "perturbed periodic lattice" の問題は lattice Green's function の概念及び方法が用いられる典型的な例である。此問題は周期的な格子場不純物或は格子欠陥により生じた結果から生ずる一体場的問題と完全格子内に於ける粒子間相互作用による格子場が周期性を失ふことに起因する二体場或はもっと一般時に多体場的問題とに大別出来る。此處では第一の問題を格子振動の場合に適用した例に就き¹⁾ 第二の問題の典型的な例は電子-空孔の束縛状態²⁾ 或は準束縛状態³⁾ である。Wannier 励起子²⁾、強磁性体或は反強磁性体に於ける所謂 "two-magnon bound states"³⁾ ⁴⁾ 等である。

此研究会に於ける講演の大部分は lattice Green's function の解析性、其等の数値等導く数学的性質の解明に重点がおかれているので、此處へは逆に単純物格子振動を例にとり導くその物理的側面を明らかにしようとした。

§ 2. Lattice Thermal Green's function & Impurity Modes

格子点 n に於ける原子の変位ベクトル $U(n)$ の α -成分 $U_\alpha(n)$ から導かれるハイゼンベルグ演算子 $U_\alpha(n, t)$ より作られる二時間温度 Green's function $G_{\alpha\alpha'}(nn', t-t')$ を次の如く定義する

$$G_{\alpha\alpha'}(nn', t-t') = T \langle \theta(t-t') [U_\alpha(n, t), U_{\alpha'}(n', t')] \rangle \quad (1)$$

$G_{\alpha\alpha'}(nn', t-t')$ の Fourier 変換 $G_{\alpha\alpha'}(nn', \omega)$ の pole より単純物を含んだ格子内での phonon の固有振動数及び実験に観測される諸種の物理量を計算することは出来る。尚このようにして定義されたグリーン関数の Fourier 変換 $G \equiv G(\omega)$ は格子内の原子の質量及びバネ定数から作られる行列 M, K より導入される classical Green's function $g \equiv (M\omega^2 - K)^{-1}$ と harmonic approximation の範囲内

に於て

$$G = (1/2\pi) g \quad (2)$$

の関係にあることに注意(たゞ、 g が通常 lattice Green's function と呼ばれるものである。以下簡単のため harmonic approximation の場合のみ話を限定することにす。此以外の範囲内では(1)により定義される G の満たす式は閉じた形となる。本質的には一様問題となる。

格子場内に不純物が存在するとき $G = G(\omega)$ の満たす式は一般的に次の如く書かれる。

$$G = (1/2\pi) g_0 + g_0 \nabla G. \quad (3)$$

但し ∇ は不純物による周期場からのずれを表はす形式に於て、 g_0 は完全格子に於ける g である。此場合 Lattice Green's function を用いる精神は ∇ は

$$\nabla = \begin{pmatrix} v_i & | & 0 \\ \hline 0 & | & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

と空間的に局在しているとき、"不純物 region" に属する G を G_i 、"host lattice region" に属する G を G_h とするときは(3)は G の代りに g を用いて書ける。

$$\left. \begin{aligned} G_i &= G_{0i} + G_{0i} v_i G_i \\ G_h &= G_{0h} + G_{0h} v_i G_i \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

と分離出来、*submatrix* v_i の次元数が比較的に $t=4$ 以下の G_i の次元数に比べて、(5) の第 2 式から G_h も又求むべき点にある。尚此間の事情は例えは三次元格子場内に少数個の面状欠陥、線状欠陥があるときも同様である。此等の場合は^{本節的に}第一、二次元系に於ける不純物の問題に歸着する。尚不純物が有限の濃度の存在する場合は別の取扱が必要であるが此處では示さない。 (5) の第一式より不純物準位を求めると

$$\operatorname{Re} \left\{ \det \left| 1 - G_0(\omega^2 - i0) v_i \right| \right\} \equiv \operatorname{Re} \left\{ D(\omega^2) \right\} = 0 \quad (6)$$

となる。但し $G_0(\omega) \equiv G_0(\omega^2)$ 、又 $\operatorname{Re} \{ A \}$ は A の real part を表す。もし (6) の根が完全格子の作る phonon frequency band の外にある場合、(6) は所謂 localized mode 或は gap mode の固有振動数を定める式となる。この根が band の中に埋もつて存在する場合、(6) は virtual localized mode 或は resonant mode を與える。此等の共鳴準位が十分意味を持つたためには host lattice band

この相互作用から生じる中で十分小さくおける場合、この中で共鳴準位のスペクトルを Lorentzian で近似すれば

$$\Gamma_0 = \text{Im} \{ D(\omega_0 - i0) \} / \left| d \text{Re} D(\omega - i0) / d\omega \right|_{\omega=\omega_0} \quad (17)$$

が得られる。但し $(\omega_0 + i0)$ の根、 $\text{Im} \{ A \}$ は A の imaginary part である。

§3 諸種の物理量の Lattice Green's Function による計算

前節の述べた如く lattice Green's function を用いる単位セル単位計算が計算出来るのは最も典型的な例の一つであるが、此處では実験事実とも密接に関連を持つた諸種の物理量が lattice Green's function による計算出来ることを極く簡単に述べた。

(i) 振動数スペクトル $D(\omega)$

I に規格化した frequency spectrum $D(\omega)$ を考える。これは次の式で求められる。

$$D(\omega) = (4\omega/3N) \text{Im} \left\{ \text{Tr} M G(\omega^2 - i0) \right\} \quad (18)$$

但し N は格子内の atom の総数である。特に $D(\omega)$ を完全格子の場合の $D(\omega)$ の値 $D_0(\omega)$ と extra frequency

spectrum $\Delta \mathcal{D}(\omega)$ の形に書ける即ち

$$\mathcal{D}(\omega) = \mathcal{D}_0(\omega) + \Delta \mathcal{D}(\omega) \quad (9)$$

$\Delta \mathcal{D}(\omega)$ の式は⁽⁵⁾

$$\Delta \mathcal{D}(\omega) = (2/3N) (d/d\omega) \arg \left\{ D(\omega^2 - i0) \right\} \quad (10)$$

の形に書けることが出来る。但し $\arg(x+iy) = \tan^{-1}(y/x)$ である。此式は特に resonant mode に起る extra specific heat の計算に有用である。

(ii) 比熱

$\mathcal{D}(\omega)$ が与えられたとき定積比熱 C_V は⁽¹⁾

$$C_V = 3N k_B \int_0^{\omega_m} d\omega \mathcal{D}(\omega) \left\{ (\beta k \omega / 2)^2 / \sinh^2(\beta k \omega / 2) \right\} \quad (11)$$

の直ちに求めらる。 (10) を (11) に代入すれば extra specific heat ΔC_V が容易に求められる。

(iii) displacement - displacement correlation function

dynamical と相関関係 $\langle u_0(m, t') u_0(m, t) \rangle$ は

次の公式を用いて求められる。

$$\langle U_{\alpha}(n', t') U_{\alpha}(n, t) \rangle = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im} \{ G_{\alpha\alpha}(nn', (\omega - i0)^2) \}}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \times e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (12)$$

特に mean square displacement $\langle U(n)^2 \rangle$ は

$$\langle U(n)^2 \rangle = 2 \int_0^{\omega_M} d\omega \coth(\beta \hbar \omega / 2) \text{Im} \left\{ \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(nn, \omega^2 - i0) \right\} \quad (13)$$

より求めよ。

(iv) 散乱断面積

不純物が格子場中存在する場合、又小体又 \mathcal{F}_A にの散乱に寄与する。波数ベクトル k を持つ \mathcal{F}_A に k' に散乱する確率は次の公式から計算出来る。

$$P(k \rightarrow k') = (2\pi/\hbar) |\langle k | T | k' \rangle|^2 \delta(\omega(k) - \omega(k')) \quad (14)$$

ここで

$$T = v_i (1 - g_{0i} v_i)^{-1} \quad (15)$$

は \mathcal{F}_A にの不純物に対する全散乱過程を表した T -行列である。(14)、(15)より散乱の断面積率は不純物散乱による relaxation time τ_i が容易に求まる。熱伝導率 κ の寄与も直ちに計算出来る。

(V) impurity-induced absorption

久保の公式を用いると双光子吸収に対する吸収係数 $A(\omega)$ は⁽⁶⁾

$$A(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle P(t) P(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (16)$$

の形に表すことができる。但し

$$P = \sum_n e_n \cdot u(n) \quad (17)$$

は全系の dipole moment である。すなわち、この係数は一粒子の考察すべし。調和振動子の範囲内に於いて、 $A(\omega)$ は所謂 selection rule のための Reststrahl frequency の Ω に delta-function 型の吸収を生ずるに過ぎない。格子場内に不純物が存在すれば selection rule が破れる。この破れは相関関数 $\langle P(t) P(0) \rangle$ に於いて不純物原子の寄与のみが殊ると云ふ形に表すことができる。即ち $A(\omega)$ は⁽⁶⁾ $G(\omega)$ による次の如く表すことができる。すなわち

$$A(\omega) \propto \text{Im} \left\{ \sum_{ij} G(ij; \omega^2 - i0) \right\} \quad (18)$$

(ij : 不純物原子の位置)

但し $G(ij; \omega^2)$ は不純物 site のみに属する Green's function である。不純物の濃度が十分小さい場合は $G(ij)$ の

non-diagonal element を無視するにやが出来る、証明単純になる。大部分のフロンハイト混晶の実験結果はこのモデルで説明出来る場合が多い。

§ 4. An exactly analytically soluble model

§ 3 で概略したように G が含まれる諸種の物理量が求まるが、特に興味あるのは G_i である。(15) の第一式を解くには G_i が ^{完全格子の} lattice Green's function G_0 による表はさる。此分野に於ける多くの研究は此方法を遂行するのに、不純物の質量と host atom の質量の差のみを V にとり入れ、force constant の変化を無視した。その一例は G_0 に対しては数値計算が実行さる。結果が数値的な形に於て求められた。この様な立場は日本及び欧米各国に於て ^{多く} 求められたのであるが、筆者は バネ定数の変化を考慮するにやがた本質的な立場から此種の問題に迫り得る (1) 又単純化さるべき(非現実的)であるが 解析的に厳密に解を得るモデル を採用した。又グリーン関数も漸進的な性質をい 解析的な形 を求めることを重視した。この様な立場を取りに於て問題の一般的な性質が得られると信じたのである。

採用したモデルは単純立方格子を考へ、此格子内にある原子は最近接原子とのみ相互作用をするを假定した。又 central force constant と noncentral force constant の差を無視 (たゞ今 host atom の質量を M , 不純物原子の質量を M' とし、host atom 同士に働くバネ定数を K , 不純物原子と host atom の間に働くバネ定数を K' とし)。すると不純物を特徴づけるパラメーターとして

$$\lambda = (M' - M)/M, \quad \mu = (K' - K)/K \quad (19)$$

をとりこきが出る。one-impurity problem を考へた場合 (4) の v_i 従つて (6) の secular determinant は 7×7 の行列を形成する。此等は対稱性討論時に S 型 P 型、d 型の 3 種のモードに分解出来るが、特に興味があるのは、不純物の位置に於て有限の振幅を持つ S 型モードである。此 S 型モードの secular determinant $D(\omega^2)$ の奇異は次の如く書くことが出来る。^{(6) (7)}

$$D(\omega^2) = \{1 + \mu + 2\mu(1 + \lambda)(\omega/\omega_m)^2 + \lambda(1 + \mu) - 2\mu(1 + \lambda)(\omega/\omega_m)^2\} M\omega_m^2 g_0(0, \omega^2) \\ (g_0(0, \omega^2) \equiv g_0(00, \omega^2)) \quad (20)$$

又不純物の位置を i とすれば i の位置に於ける G の値は

$$G(i; \omega^2) = \{1/24\pi K D(\omega^2)\} [2\mu + 1 + \mu - 2\mu(\omega/\omega_m)^2] M\omega_m^2 g_0(0, \omega^2) \quad (21)$$

となる。但し $\omega_m^2 = 12K/M$ は固体格子の最大音響振動数の二乗である。§3で例示した諸種の物理量は $G(i\omega, \omega^2)$ 又は $D(\omega^2 - i0)$ が示す本質がすべて未だ述べられていない。此等の量 $B(\omega^2)$ は従つた次のような特徴的な形を持つ。

$$B(\omega^2) = \frac{C(\omega)}{[\text{Re } D(\omega^2)]^2 + [\text{Im } D(\omega^2)]^2} \quad (22)$$

$C(\omega)$ は ω の奇関数である。(6)の解 ω_0 が存在し且 $\text{Im } D(\omega_0^2)$ が十分小であるならば(22)は一般に共鳴型の形を持つ。 $A(\omega^2)$ を $\omega = \omega_0$ の近傍で展開すれば

$$A(\omega^2) = \frac{\Gamma_0 + A(\omega_0)(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2} C(\omega_0) \quad (23)$$

の形が得られる。これは *asymmetry factor* を持つ Lorentzian である。但し

$$\Gamma_0 = \text{Im } D(\omega_0^2) / |d \text{Re } D(\omega^2) / d\omega|_{\omega = \omega_0} \quad (24)$$

(7)で定義したものはこのように考え方をを用いて導かれたものである。格子振動の問題に於ては一般に $A(\omega_0)$ からの寄与は小さく

上記の計算は対角化された lattice Green's function の real & imaginary value

$$g_0(0, \omega^2 \pm i0) \equiv g_0'(0, \omega^2) \mp i g_0''(0, \omega^2) \quad (25)$$

を求めるときがあるが、これは次の場合 解析的 に
 近似形を求めるときに出来る：^{(6) (7)}

$$(i) \quad \omega^2/\omega_m^2 \gg 1$$

$$\begin{cases} g'_0(0, \omega^2) = (1/M\omega^2) \left\{ 1 + (\omega_m^2/2\omega^2) \right\} \\ g''_0(0, \omega^2) = 0 \end{cases} \quad (26)$$

$$(ii) \quad \omega^2/\omega_m^2 \ll 1$$

$$\begin{cases} g'_0(0, \omega^2) = -3/M\omega^2 \\ g''_0(0, \omega^2) = 3\omega/2M\omega_m^3 \end{cases} \quad (27)$$

(26) は $\omega^2 - \omega(k)^2$ を $\omega(k)^2/\omega^2$ の中 γ 展開 (1) を用いて
 計算 (1) を求め、(27) は $g''_0(0, \omega^2)$ に Debye 近似を採
 用 (1) を求めた。特に (27) の第一式は S.C.C. に於て
 Watson integral の値の 6 倍 即ち $6 \times 0.50546 \dots$
 に対応する γ の値がある。此處 γ の値は結果を (6), (20)
 に代入すると次の結果が得られる：^{(6) (7)}

$$(i) \quad \omega_0^2 = - \left\{ 2\lambda(1+\mu)/(1+\lambda) \right\} \omega_m^2 \quad (28)$$

$$(ii) \quad \begin{cases} \omega_0^2 = \left\{ (1+\mu)/(3\lambda + \lambda\mu - 2\mu) \right\} \omega_m^2 \\ \Gamma_0 = (3\pi/4) |\lambda| \omega_0^4 / \omega_m^3 \end{cases} \quad (29)$$

この結果より (i) の場合 $M' \ll M$ に対し又 (ii) の場合 $K' \ll K$ に対し Einstein oscillator model が極限として成立することを示さる。

上記のように (1) 解析的に得られた結果より §3 で求めた諸種の物理量の一般則を定性的性質を論じることも出来るが、此處ではそれは新面の都合上省略し、 ω_0 と K'/K の計算値をアルカリハライドの場合に適用した例にのみ示す。此場合 ω_0 を実験値と比較すれば K'/K の値が求まることになる。この計算結果は次頁の表に示す。著しいことは下砵物原子の連係に於て force constant の softening が起つること及び H^- の Li^+ に於て mean square displacement が異常に大きいことである。此は此等の質量の軽い下砵物原子の振動が非常に非調和的であることを示している。 Li^+ の場合 force constant の減少は ionic radius の差による説明が出来るが、これは十分でなく、"dynamical softening" の概念を導入することが必要と見られる。(9) 尚上記の Li^+ 原子の著しい非調和振動は、固体シリコン、強誘電体の場合に次いで或種の hcp lattice 内に於ける下砵物振動の著しい非調和性を示す典型的な例と

1977年3月27日

References

- (1) See, for example, A. A. Maradudin, Solid State Phys. edited by H. Seitz and D. Turnbull, vol. 18, 274, 19, 2 (1966).
- (2) See, for example, ^{Y. Takeuchi,} Prog. Theor. Phys. 18, 421 (1957); Prog. Theor. Phys. Suppl. 12, 75 (1959).
- (3) R. J. Elliott and M. F. Thorpe, J. Phys. C. 2, 1630 (1969).
- (4) H. Keffer, Hand. Phys. (Springer-Verlag, Berlin 1966), Vol. 18/2.
- (5) S. Takeno, Prog. Theor. Phys. 28, 33 (1962).
- (6) S. Takeno, Prog. Theor. Phys. 38, 995 (1967).
- (7) A. J. Siemers and S. Takeno, Phys. Rev. 140, A1030 (1965).
- (8) D. Paul and S. Takeno, RIFP-122 (preprint), submitted to Phys. Rev.
- (9) S. Takeno, Prog. Theor. Phys. Suppl. 45, 137 (1970)

TABLE I

Impurity	Host	ω_M (cm ⁻¹)	a (Å)	ω_0 (cm ⁻¹)	r_i/r_h	M'/M	K_i/K_h	$\langle u_i^2 \rangle^{1/2} / (a/2)$
Li ⁺	NaCl	257	5.63	44.0	0.63	0.304	0.015	0.14
	KBr	167	6.59	16.3	0.45	0.184	0.0026	0.20
Ag ⁺	NaCl	257	5.63	52.5	1.33	4.70	0.32	0.034
	KCl	210	6.28	38.5	0.95	2.76	0.20	0.032
	KBr	167	6.59	33.5	0.95	2.76	0.16	0.036
	KI	135	7.05	17.4	0.95	2.76	0.060	0.046
H ⁻	NaCl	257	5.63	563	1.15	0.0282	0.35	0.11
	KCl	210	6.28	500	1.15	0.0282	0.31	0.10
	KBr	167	6.59	445	1.07	0.0125	0.27	0.10
	KI	135	7.05	379	0.96	0.00778	0.26	0.10

Characteristic data for impurity-doped alkali-halide crystals. ω_M is the maximum lattice phonon frequency, ω_0 is the lattice constant, ω_0 is the frequency of the zero-phonon impurity mode, r is the ionic radius, M is the ionic mass, K is the effective force constant, $\langle u_i^2 \rangle^{1/2}$ is the rms impurity displacement. The subscripts i and h refer to impurity and host lattice.