

臨界点と格子振動スペクトル

— Phillips の仕事の紹介 —

京大 理 秋 元 興 一

結晶の振動数分布関数 $g(\nu)$ における特異点の問題をはじめて一般的に取扱った Van Hove (1952) は、振動数分散関係 $\nu(\mathbf{k})$ には $\nabla_{\mathbf{k}}\nu=0$ で定義される“臨界点”(c.p.) が必ずいくつか存在することを Morse 理論から示し、それらの c.p. に対応して $g(\nu)$ には一定の解析的特異性が生ずることを証明した。Van Hove の結果は“いくつかの” c.p. の存在を要請するものであるが、もし“すべての” c.p. とそれに対応する $g(\nu)$ の特異性がわかるなら $g(\nu)$ の計算に大きく役立つに違いない。Phillips (1956) は群論と位相幾何学による考察から“ほとんど大部分の” c.p. を数え上げる系統的な方法を提示した。以下はその論文“臨界点と格子振動スペクトル”(J.C. Phillips: Critical Points and Lattice Vibration Spectra, Phys. Rev. 104 1263) をまとめたものである。

I. 群論による考察

Born-von Karman 理論によれば、単位胞に Z 個の原子を含む l 次元格子の振動数を $\nu(\mathbf{k})$ とするとき、 $\nu(\mathbf{k})$ は逆格子の対称性と周期性をもつ lZ 次

元行列 $M(k)$ (原子間の力のテンソルのフーリエ変換) の固有値として求められる。今、 k_0 点近傍の $v^2(k)$ のふるまいを調べるために、 k_0 における n 重に縮退した固有関数 (k_0 の群の表現 Γ_α に属する) を $u_j(k_0)$, $j=1, \dots, n$ とすれば、 $v_j^2(k)$ は $\xi = k - k_0$ の二次までで、行列

$$W_{ij}(\xi) = v_{i0}^2 \delta_{ij} + (i | \xi \cdot \nabla_k v^2 | j) + \frac{1}{2} (i | \xi \xi : \nabla_k \nabla_k v^2 | j) + \sum_m \frac{(i | \xi \cdot \nabla_k v^2 | m)(m | \xi \cdot \nabla_k v^2 | j)}{v_{i0}^2 - v_{m0}^2} \quad (1)$$

の固有値である。(m は j に属しない mode, また $v_{20}^2 = v_2^2(k_0)$) ここでもし

$$(i | \xi \cdot \nabla_k v^2 | j) = 0, \quad i, j = 1, \dots, n \quad (2)$$

なら、その時 k_0 を "ordinary c.p." と呼ぶ。 $\nabla_k v^2$ はベクトルのように変換するから、 k の群の表現を生成する。それを既約表現 Γ_β の組に分解するとき、 $\Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta \times \Gamma_\alpha$ がいずれも恒等表現を含まないなら上の行列要素は 0 となる。B.Z. 内の対称性のよい点についてこれを調べれば、対称性によって要求される ordinary c.p. のすべてを得ることが出来る。一般の点では k_0 の群の既約表現は一次元恒等表現のみなので、accident による以外は、

$(i | \xi \cdot \nabla_k v^2 | j) \neq 0$ であり、又縮重もない。縮重のない点では $v^2(k)$ は analytic だが、縮重があれば $v^2(k)$ は secular equation の解だから一般に analytic ではない。従って ordinary c.p. は "analytic c.p." と "fluted c.p." の二種に分けられる。

$v^2(k)$ は k 空間で LZ branches から成るが、以下の位相幾何学的考察は閉じた多様体を作る一つの branch に対してのみ可能であるから、二つの branch が縮重によって交叉する場合には、その点の近傍で $v_i^2(k) \leq v_j^2(k)$ なるよう

な branch i, j の分け方 (ordered labeling) を採用することにする。これによってその点は, $\nabla_k \nu^2$ のいくつかの成分が不連続的に符号をかえることになるが, この時この点を "singular c.p." と呼ぶ。

II. 臨界点近傍のふるまい

C.p. 近傍における $\nu^2(k)$ のふるまいを詳細にしらべ, その分類を行なう。

c.p. が analytic なら展開

$$\nu^2 = \nu_0^2 - \sum_{i=1}^j b_i \xi_i^2 + \sum_{i=j+1}^l b_i \xi_i^2, \quad \xi = k - k_0, \quad b_i > 0 \quad (3)$$

が可能であり, c.p. の位相幾何学的な性質は index j によって完全に決定されるが, fluted point の場合にはこのような展開が得られないから, 以下のような幾何学的分類を考える。

C.p. 近傍において $\nu^2 - \nu_0^2$ が一定符号をとる領域は, c.p. を頂点とする一つの角 (あるいは立体角) をつくるが, これを "sector" と呼ぶことにする ($\nu^2 - \nu_0^2$ が正なら positive sector, 負なら negative sector)。一つの c.p. に対して分離した positive 及び negative sector の数をしらべるなら, c.p. の位相幾何学的性質はその "sector number (P, N)" によって決定される。Sector number を数えるには次のような graphical な方法をとる。今 $\nu^2(\xi)$ を極座標で

$$\nu^2 - \nu_0^2 = \lambda(\xi, \theta, \dots)$$

と表わす。 ξ を十分小さい一定の値に固定すれば, λ は角度の関数である。 $\lambda = 0$ を "reference circle or sphere" で表わしておいて, 種々の角度に対する λ の値を $\lambda > 0$ なら reference surface に対して外側, $\lambda < 0$ なら

ら内側へ radial に plot する (scale は適当でよい). そうすればこれから直ちに sector number が読みとれるわけである. 以下いろいろな c.p. について, その sector number を求めよう.

二次元で縮退のない場合には, c.p. は analytic であるから $\lambda = b\xi_x^2 + c\xi_y^2$ と展開出来る. $b, c > 0$ ならつねに $\lambda > 0$ だから sector number は (1, 0), $b, c < 0$ ならつねに $\lambda < 0$ だから (0, 1), b, c 異符号なら λ は ξ_x 方向と ξ_y 方向で符号をかえ sector number は (2, 2) である. 以上はそれぞれ minimum, saddle point に対応している.

二次元で二重縮退の場合を考える. 簡単のため以下の議論はすべて結晶に inversion center のある場合に限る. square symmetry をもつ secular equation は c.p. 近傍で

$$\begin{vmatrix} b\xi_x^2 + c\xi_y^2 - \lambda & d\xi_x\xi_y \\ d\xi_x\xi_y & c\xi_x^2 + b\xi_y^2 - \lambda \end{vmatrix} = |C_{ij} - \lambda\delta_{ij}| = 0 \quad (4)$$

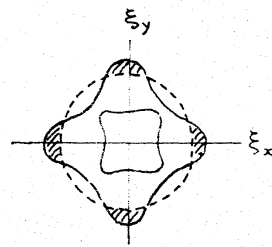
とかける. $d=0$ なら単に二つの analytic c.p. $\lambda = b\xi_x^2 + c\xi_y^2$, $\lambda = c\xi_x^2 + b\xi_y^2$ が縮重しているだけであるが, $d \neq 0$ の場合に上の式を解けば

$$\lambda = \frac{\xi^2}{2} \left[b+c \pm \sqrt{\frac{(b-c)^2 + d^2}{2} + \frac{(b-c)^2 - d^2}{2} \cos 4\theta} \right].$$

例として $-c > b > 0$, $-b-c > d$ とするなら, 上の二つの λ のうち $-$ sign に対応するものはつねに負 (従って sector number は (0, 1))

であるが, $+$ sign に対応するものは $\langle 10 \rangle$ 方向では正, $\langle 11 \rangle$ 方向では負となるから sector number は (4, 4) と

なる. これは縮重によって生じた位相幾何学的に新しい



c.p.である。(f₁点と名づける.)

それではどれだけの種類の fluted points が可能なのか? これに答えるには, secular equation を解く必要はなく, ~~行列式~~ 行列式 $|C_{ij}|$ をしらべるだけでよいことがわかる. どの sector においても λ -line は reference circle と $\lambda=0$ なる点で交わることによって区切られているが, $\lambda=0$ を与える角は $|C_{ij}|=0$ によって求められ ξ に依存しない. 今 ξ を固定して $\lambda' = |C_{ij}|$ なる line を考えるなら, λ' -line も reference circle と $\lambda'=0$ なる点で交わることによって区切られる. すなわち sector を作る. そして一つの branch に対する $\lambda=0$ の解は $\lambda'=0$ の解に含まれるから, λ -line の sector は λ' -line の sector 以上に現われることはない. ところで λ' -line の sector は各 sector ごとに radial maxima 及び minima をもつから, 可能な sector は $\delta\xi=0$ の下で $\delta\lambda'=0$ を解くことによって教え上げることが出来る. 二次元の場合 λ' の一般形は $r(\xi_1^4 + \xi_2^4) + s\xi_1^2\xi_2^2$ で, $\lambda'=0$ の解は $\langle 10 \rangle, \langle 11 \rangle$ 方向にのみ現われ, それ以上にはない. 従って λ -line の sector はこの方向の sector を square symmetry をみたすように組合せることによって作られ, $(0,1)(1,0)(4,4)$ の三種しかないことがわかる. 二次元 ordinary c.p. は以上ですべてである.

三次元の場合, analytic c.p. では, 展開(3)における $j=0, 1, 2, 3$ に対応して sector は $(1,0)(1,2)(2,1)(0,1)$ であることはすぐにわかる. 対称面内で 二重縮重 があり, 面に垂直な方向へのふるまいが analytic なら, この面内で二次元の結果を用いて $(1,0)(0,1)(1,2)(2,1)(1,4)(4,1)$ の6種が可能になる. 三重縮重の場合, cubic symmetry をもつ secular equation は

$$|D_{ij} - \lambda \delta_{ij}| = 0, \quad D_{ii} = b\xi_i^2 + c(\xi_j^2 + \xi_k^2) \quad (5)$$

$$D_{ij} = d\xi_i\xi_j \quad (i \neq j)$$

とかける。二次元の場合と同様 $\delta|D_{ij}|=0$ をとくことにより, sector は $\Delta_\xi = \langle 100 \rangle$, $\Sigma_\xi = \langle 110 \rangle$, $\Lambda_\xi = \langle 111 \rangle$ 及び $\xi_i = \xi_j$ 面内のある方向 (G_ξ) にしか現われな

いことがわかる。これらの組合せから生ずる

位相幾何学的に新しい c.p. は右表に掲げる。

(この組合せを見出すには λ -surface に Morse

の定理を適用することが必要となる。Phillips

の原論文には訂正すべき箇所がある。Errata,

Phys. Rev. 105 1933 参照)

名称	Δ_ξ	Σ_ξ	Λ_ξ	G_ξ	(P, N)
δ_1	-	+	+	+	(1, 6)
δ_2	+	-	-	-	(6, 1)
σ_1	+	-	+	+	(1, 12)
σ_2	-	+	-	-	(12, 1)
λ_1	+	+	-	+	(1, 8)
λ_2	-	-	+	-	(8, 1)
A_1	+	-	-	+	(1, 20)
A_2	-	+	+	-	(20, 1)
B_1	-	+	-	+	(1, 14)
B_2	+	-	+	-	(14, 1)

Singular c.p. もやはり sector number によって分類される。Van Hove によれば, 二次元 singular c.p. は generalized maxima (1, 0) と minima (0, 1) しかない。三次元の場合, Herring によれば accidental degeneracy は孤立点があるいは一つの閉曲線 C にそって生ずる。C にそう relative maxima と minima は c.p. を作る。これらの点では C にそう方向以外では $\nabla_k v^2 \neq 0$ である (Herring) から, lower, upper 各 branch に対して λ -surface は C が reference sphere と交叉する二つの方向の近傍以外では reference sphere の全く内側あるいは外側である。各々の場合 sector number は次の通り。

	Lower branch	Upper branch
Minimum along C	(2, 1)	(1, 0)
Maximum along C	(0, 1)	(1, 2)

孤立点の場合, $\nabla_k v^2 = 0$ は一方向のみなので, 上表の 4 種以外に新しいも

のはない。ただ対称性によって一つの面内で $\nabla_{\mathbf{r}} \psi^2 = 0$ となる場合があり、このときには面内で fluted behavior が可能で (1,4)(4,1) が生じることがある。なお、対称性によって要請される c.p. の組を "symmetry set \mathcal{S} " と呼ぶ。

III. 位相幾何学からの結果

Morse 理論によれば "ある c.p. の存在は必然的に他の c.p. の存在につながる" あるいは "各種の c.p. の個数の間には一定の関係がある。" 前節で求めた symmetry set \mathcal{S} は必ずしもこの関係をみたしていないから、その場合には新たな c.p. をさがしてこの関係をみたすようにしなければならない。このように \mathcal{S} を含み、Morse の関係をみたす最小の set of c.p. を "minimal set \mathcal{M} " と呼ぶ。この論文の目的は \mathcal{M} をいかにして構成するかにある。

Analytic c.p. のみを含む branch に対しては、index j の c.p. の個数を n_j (二次元) あるいは N_j (三次元) とすれば、その間には次の関係がある。

$$\left. \begin{array}{l} \text{二次元} \\ n_0 \geq 1 \\ n_1 - n_0 \geq 1 \\ n_2 - n_1 + n_0 = 0 \end{array} \right\} (M_2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{三次元} \\ N_0 \geq 1 \\ N_1 - N_0 \geq 2 \\ N_2 - N_1 + N_0 \geq 1 \\ N_3 - N_2 + N_1 - N_0 = 0 \end{array} \right\} (M_3)$$

我々はこれらの最後の等式に注目する。Phillips は Morse の方法を拡張して、fluted point を含む branch に対しても、各 c.p. に index j と "topological weight q " を指定することによってこの関係を成立たせることが出来

ることを見出した。(M₂)において各c.p.をindex jのものq個として数える。)そしてその指定の仕方はc.p.のsector numberによって決定される!

以下はその規則である.

1. sector number が(1,0)又は(0,1)なら, $q=1$ で各々 $j=0$ 又は 1 .
2. 二次元(n,n)点は $j=1$ で $q=n-1$.
3. 三次元では通常P又はNの一方のみが1より大きい. 前者の場合には $j=2$, $q=P-1$, 後者の場合には $j=1$, $q=N-1$. 一般には $q_1=N-1$ の $j=1$ 点と $q_2=P-1$ の $j=2$ 点の両方として数える.

Accidental degeneracy により生ずる singular c.p. は(1,0)(0,1)(1,2)

(2,1)の4種しかないからいずれも $q=1$. $q>1$ となり得るのは対称点においてのみで \mathcal{S} に含まれないc.p.はすべて $q=1$ であることは, 注目すべきである.

IV. Minimal set の構成

前節の規則によって \mathcal{S} が Morse の関係も満足するかどうか分かる. もし満足するなら $\mathcal{S} = \mathcal{M}$ だが, そうでなければ付加すべきc.p.を求めなければならない. このためにはB.Z.内の対称性の高い点から順に, すなわち(i)対称線上, (ii)対称面内, (iii)一般の点へと考えていくのがよい. この際, 付加すべきc.p.はすべて $q=1$ であることに注目する.

対称性によって $\nabla_R \psi^2$ の normal 成分が0になりさえすれば, 対称線上にc.p.が現われ~~うる~~^{る可能性が生じる}. よって対称線によって minimumか maximumがあればそれはc.p.である. 従って(M₁)を用いて対称線上に必要なc.p.を得ることが

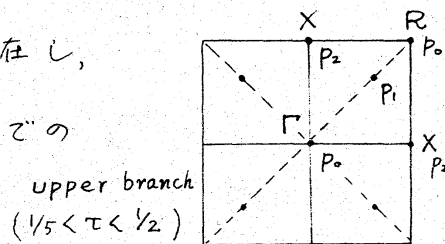
出来る。次に (M_2) を用いて対称面内に起りうる c.p. を求め、最後に (M_3) を用いて一般の点を考える。この時、それらの点の multiplicity (対称性によって異なる点の数) に注意し、これを guide として用いる。また低い対称要素に c.p. を求める際、先に求めたより高い対称要素に新しい c.p. を付加しなければならないかもしれない。

さらに crossover による singular c.p. の場合には、対称点における表現に留意する必要があるが、くわしいことは省略する。

こうして求めた \mathcal{M} は \mathcal{S} と、それによって要求される crossover による singular c.p. と、すべての i に対して (M_i) をみたす最小の additional c.p. を含んでいる。 \mathcal{M} を含み対称性と Morse の関係をもたす $\mathcal{M}' (\neq \mathcal{M})$ を考えるなら、 \mathcal{M}' にはかなり多くの c.p. が付加されなければならないだろう。このことは、 \mathcal{M} はしばしばすべての c.p. をつくしていることを意味する。短距離力のみの働く格子では実際そうになっていることが、多くの計算例から知られる。

V. Minimal set の例

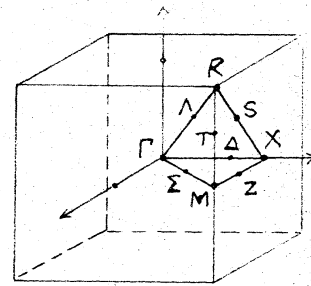
正方格子 Montroll (1947) は最近接原子間、次近接原子間の力のみを考えた正方格子の $g(v)$ を計算した。それによれば各々の力の定数を α, β とするとき $\tau = (1 + \frac{\alpha}{\beta})^{-1}$ の大きさによって c.p. の現われ方が異なる。まず群論による考察から Γ, R, X の各点に c.p. が存在し、 Γ と R は二重縮重である。そしてこれらの点での symmetry set は次のように求まる。



	Γ	X	R
Lower branch	P_0	P_1	P_2
Upper branch ($\tau < 1/5$)	P_0	P_2	f_1
($1/5 < \tau < 1/2$)	P_0	P_2	P_0

(P_0, P_1, P_2, f_1 はそれぞれ $(1,0)(2,2)(0,1)(4,4)$ を表わす. Γ, R での P_0, P_2 は fluted) Lower branch と $\tau < 1/5$ の場合の upper branch ではこれらはお互にも Morse の関係を満足し $\mathcal{P} = \mathcal{M}$ であるが, $1/5 < \tau < 1/2$ の場合の upper branch は Γ -R 軸に沿って 4 つの P_1 をつけ加えることによりはじめて \mathcal{M} になりうる.

単純立方格子 やはり最近接・次近接間力のみを考え, τ をその比の measure とする. 詳論により Γ, R, M, X に c.p. が要求され, Γ と R は三重縮重, M と X は二重縮重である. 下表は τ が小さい時には $\mathcal{P} = \mathcal{M}$, τ が大きくなるに従って付加すべき c.p. が多くなることを示している.



Branch	Γ	R	X	M	Λ	S	Σ
$0 < \tau < 1/10$							
High	P_0	λ_1	P_3	F_2			
Middle	P_0	δ_2	P_1	P_3			
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
$1/10 < \tau < 1/7$							
High	P_0	P_0	P_3	F_2	P_1		
Middle	P_0	δ_2	P_1	P_3			
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
$1/7 < \tau < 1/5$							
High	P_0	P_0	P_3	F_2	P_1		
Middle	P_0	λ_1	P_1	P_3		P_2	
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
$1/5 < \tau < (2\sqrt{10}-5)/6$							
High	P_0	P_0	P_3	F_1	P_1		P_2
Middle	P_0	λ_1	P_1	P_3		P_2	
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			

Ⅶ. 臨界点近傍の振動数分布

振動数分布関数 $G(\nu^2)$ ($=g(\nu)/2\nu$) は

$$G(\nu^2) = \frac{V_0}{2L} \int_{S(\nu^2)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \nu^2|} \quad (6)$$

によって与えられ, c.p. 近傍からの寄与は一定の解析的特異性を示す.

Analytic c.p. の場合には Van Hove によってつくされているので, その他の c.p. が問題となる. その場合一般には適当な近似計算が必要となる. 以下それをおおざっぱに示し, 三次元の場合の結果を表にまとめる.

ν^2 を $\nu^2 = \nu_0^2 + \phi(\eta_1, \dots, \eta_n)$ とかくとき $G(\nu^2)$ への寄与は次のようになる.

$$\frac{V_0}{2L} \int_S \frac{W(\eta_1, \dots, \eta_n) d\eta_1 \dots d\eta_{n-1}}{|\partial\phi/\partial\eta_n|}$$

ここで $W(\eta_1, \dots, \eta_n) d\eta_1 \dots d\eta_{n-1} = dS_n$, η_n は $\phi(\eta_1, \dots, \eta_n) = \nu^2 - \nu_0^2$ より求まる.

二次元 fluted minimum では $\phi(r, \theta) = r^2 f(\theta)$ ($f(\theta) > 0$) となるが, $f(\theta)$ をその最大値と最小値の幾何平均 (定数) でおきかえる近似を使う. 結果は analytic の場合の Van Hove 特異性と同じである. maximum も同様.

f₁ point では (4) 式を解いて, $\epsilon \equiv \nu^2 - \nu_0^2$ は

$$\epsilon = \frac{b+c}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \left[\left(\frac{b-c}{2} \right)^2 (\xi_1^2 - \xi_2^2)^2 + (d\xi_1 \xi_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

であり G は

$$G(\nu^2) = \frac{8\pi V_0}{2Z} \int_{(\epsilon/b)^{1/2}}^L \frac{d\xi_1}{|\partial\epsilon/\partial\xi_2|} \quad \left(\begin{array}{l} \text{1st octant からの} \\ \text{寄与の 8 倍} \end{array} \right)$$

により計算されるが, frequency contour の tip $\xi_2 \ll \xi_1$ からの寄与が本質的であると考えて

$$\epsilon = b\xi_1^2 + \left(c + \frac{d^2}{b-c}\right)\xi_2^2$$

と近似すれば analytic P_1 と同様の対数発散が得られる。 Singular minimum

では $\epsilon = f(\theta)r$ であるから

$$\Delta G^- = 0, \quad \Delta G^+ = \frac{\pi V_0}{2Z} \int_0^{2\pi} \frac{r d\theta}{f(\theta)} = \epsilon \left\{ \frac{\pi V_0}{2Z} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{f^2(\theta)} \right\}$$

により計算される。

三次元の場合も以上と同様の近似によって $G(v^2)$ を求めることが出来る (詳細略)。結果は次の通りで、ordinary c.p. と $\nabla_R v^2$ の一方向成分のみが不連続となるような singular maxima と minima のみが $G'(v^2)$ に不連続を生ずる。

Designation of c.p.	No. of discontinuous components of $\nabla_R v^2$	ΔG
Maxima and minima		
Ordinary	0	$\epsilon^{\frac{1}{2}}$
Singular (symmetry)	1	ϵ
Singular (curve of contact)	2	$\epsilon^{\frac{3}{2}}$
Singular (isolated point)	3	ϵ^2
Saddle points		
Ordinary	0	$\epsilon^{\frac{1}{2}}$
Singular, $\nabla_R v^2 \neq 0$ along axes of hyperboloids	1, 2, 3	0
Singular	1 (\perp axes of hyperboloids)	$\epsilon^{\frac{3}{2}} \ln \epsilon$
Singular	2 (\perp axes of hyperboloids)	$\epsilon^{\frac{3}{2}}$