乱れた格子の統計力学

松　田　博　嗣（京大基研）

§1.　固体理論は結晶のもつ構造の周期性を足掛りにして，めざましい発展を遂げてきた。しかし自然界には，合金，混晶，無定形物質，乃至は生体高分子等，周期性よりの著しいずれをもつ重要な物質が多く存在し，実験技術の進歩に伴って次第にそれらの諸物性が精密に測定されるようになってきた。こうした諸物性を理論的に解明するために摂動論的取扱い，乃至は擬結晶モデルのような直観的仮定に基づく計算等が従来行なわれてはいるが，その適否，適用限界等については明らかでなく，新しい理論的取扱法の開発が望まれている。
このように乱れた格子の物性の基礎的特徴を調べ，その一般的取扱い法を探究することは，この分野の研究の歴史の浅い現段階では，一見通常の統計力学の範疇から外れているように見え，「乱れた統計力学」のような印象を与えるかも知れない。しかし統計力学の目標がミクロとマクロの橋渡しにあるならば，こうした空間的不規則性の問題は，時間的不規則性の問題と共に統計力学の重要な問題の一つと考えてもよいし，Hamiltonian の ensemble を考える意味で，状態の ensemble を考える統計力学の拡張とも見られよう。また乱れた格子の電子或は phonon の問題は，多重散乱の立場からみると，線型化された多体問題と云う特徴をもつ。取扱い上の困難の度合が周期系における一体問題と多体問題の中間にあるとも考えられるので，この二つの間の方法論的な橋渡しと云う意義をも持ち得るのではなかろうか。

§1.　1次元系のエネルギースペクトル

微視的空間の不規則性の巨視的物理量に及ぼす効果を調べるための簡単なモデルとして，不規則に同位元素を含んだ1次元調和振動子系の振動数スペクトルが種々研究されてきた。

Dyson〔P. R. 92 (1953), 1331〕は

$$m_j \frac{d^2 x_j}{dt^2} = k_j(x_{j+1} - x_j) + k_{j-1}(x_{j-1} - x_j),\ (j = 1, 2, \cdots, N)$$

なる運動方程式をもつ系において $\lambda_{2j-1} \equiv k_j/m_j$, $\lambda_{2j} \equiv k_j/m_{j+1}$ としたとき各 λ_j が互に独立に $G_n(\lambda) = [n^n/(n-1)!]\lambda^{n-1}e^{-n\lambda}$ (n はパラメター) なる分布関数をもつ確率変数であるときの振動スペクトル(の集団平均)を $N \to \infty$ のときに厳密に求めた。その結果は一様な鎖のスペクトルが単に滑らかに変化したようなものであったが, Dean ら〔Proc. Roy. Soc. A 254 (1960), 507〕は $k_j = K$, $m_j = M$ or M' の場合, $N \leq 32{,}000$ の鎖について計算機で調べた結果, 不規則鎖のスペクトルは極めて複雑な微細構造をもち得ること, スペクトルの peak と single defect による局在振動数との関係を指摘した。

Matsuda, Hori ら〔Prog. Theor. Phys. 31 (1964), 161, 940; 32 (1964), 471; 34 (1965), 539〕は $z_j \equiv x_j/x_{j-1}$ の j と共に変化する模様を連分数型に表わし, その収束性を調べることにより角振動数 $\omega = 2\sqrt{K/M}\sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{m}{n}\right)$ (m , n は互に素の整数) に対し $M'/M > Q_{crit.} \equiv 1 + \cot\left(\frac{\pi}{2}\frac{m}{n}\right)\cot\left(\frac{\pi}{2}\frac{1}{n}\right)$ なるときは ω は原子配列によらずスペクトルが 0 となるいわゆる special frequency であることを示し, Dean らの得た結果は理論的に期待し得るものであることを指摘した。

このような性質は不規則系の一電子エネルギースペクトルに gap が存在し得るかと云う問題に密接に関連する。この存在条件については 1 次元の場合 Borland〔Proc. Phys. Soc. 77 (1961), 926〕, Dworin〔P. R. 138 (1965), A1121〕, K. Wada〔Prog. Theor. Phys. 36 (1966), 726〕その他の人々によってくわしく調べられた。

しかし peak と gap 以外の 1 次元スペクトルについての正確な知識はまだ十分には得られていない。この分野については Schmidt〔P.R. 105 (1957) 425〕, Halperin〔P.R. 139 (1965), A104〕らの研究があるが, 例えばスペクトルの解析性, $N \to \infty$ のときのスペクトルの集団平均と一つの見本との関係, その基礎的一般的性質については, たとえ 1 次元に限ってもよく判っていない。従って例えば乱れた格子のスペクトルはくわしく測定すればする程

ますます細かい徴細構造が現われてくるものかどうかと云うような問にもまだ答え得ない。

§3. 3次元系のエネルギースペクトル

エネルギーE，不純物濃度cのときの電子のエネルギースペクトルを$\nu(E, c)$とすると，$\nu(E,c)$はE，cの関数として正則でない点がいくつかある。1次元系でのspecial frequencyはその一例であるが，I. M. Lifshitz〔Adv. in Phys. 13 (1964), 483〕は3次元系においても$c=0$のときのband edge $E=\underline{E}_g^0, \overline{E}_g^0$；$c=1$のときのband edge $E=\underline{E}_g, \overline{E}_g$：および1コの不純物によって出来る局在エネルギー準位$E=E_0$($c\to 0$)はこのような点であることを指摘し，その近傍での$\nu(E, c)$の性質をくわしく調べた。例えば$E\sim\underline{E}_g$のとき$c=1$のときの周期系の分散関係を$E(k)=\underline{E}_g+k^2/(2\mu)$として，$\nu(E,c)\sim\exp\left\{\frac{\sqrt{2}}{3\mu^{3/2}}\pi^4(E-\underline{E}_g)^{-3/2}\ln c\right\}$と云うような結果が得られている。Lifshitzは$E\sim\underline{E}_g^0$のとき$c>0$ならば$\underline{E}_g^0$の近傍の状態は場合によっては波動関数が結晶全体に拡がったものではなく，結晶全体に拡がった状態には$\underline{E}_g^0$と異なったband edge $E=E_c^*$が存在するとした。これは後に述べる波動関数の局在化，拡散不在の問題，グリーン関数法によるband edgeの問題と関連して興味深いが，E_0近傍の議論と共に必ずしも明快とは考えられず，種々問題点が残っているようである。

3次元系におけるband gapについてはP. L. Taylor〔Proc. Phys. Soc. 88 (1966), 753〕，Matsuda〔日本物理学会講演(1966，10月，北大)〕らによって調べられている。こうした研究はI－VII，III－V族混晶の赤外実験，例えば$GaAs+GaP$では反射率に二つのpeakが存在して濃度と共にその位置は余り変らず，peakの強度が変化するが，$GaAs+GaSb$では一つのpeakの位置が濃度と共に移動すると云うような2種のタイプがある事実とつながりを持つかも知れない。

§4. 波動関数の局在化，拡散不在の問題

Anderson〔P.R. 109 (1958), 1492〕はj番目の不純物位置における

波動関数の振巾を a_j とするとき

$$i\, da_j(t)/dt = E_j\, a_j(t) + \sum_{k\neq j} V_{jk}\, a_k(t)$$

なる運動方程式に従う系を考え，V_{jk} が short range であるとき E_jの分布の如何によっては $a_j(0)=\delta_{j,0}$ のとき $a_j(\infty) \not\to 0$ なること，すなわち拡散不在が起ることを種々の近似の下で指摘した。このことはたとえエネルギーE が band gap の中になくても，エネルギーEの波束は他の自由度との相互作用なしでは伝導に寄与し得ないことを指唆して興味深い。

Mott と Twose〔Adv. in Phys. 10 (1961), 137〕, Borland〔Proc. Roy. Soc. A 274 (1963), 529〕によれば，一次元では少しでも randomness があれば上のような局在化が起るとしているが，この種の議論はかなり微妙なようで，たしかに1次元では局在化が起り易いことは判るがまだ検討の余地があるようである。この問題に関しては，Hori, Minami〔日本物理学会講演 1966，10月，北大〕らによって研究されている。

§5. グリーン関数を求める近似的方法

スペクトル，波動関数に限らず，種々の物理量，例えば吸収強度，伝導度，中性子散乱断面積等は系のグリーン関数の1次又は2次の汎関数として表わし得るので，不規則性に関するそれらの集団平均を求めることが多くの人々によって研究されてきたが，まだ1次元でも厳密解が求められた例はない。最も盛んに研究された近似法は，乱れた格子のグリーン関数を周期的な無摂動系のそれの巾級数で展開し，集団平均を行なったときの各項よりの寄与を diagram で整理分類し，適当な型の diagram についての和を求めることによって上記平均値の近似を得るもので，多体問題で用いられたテクニックに simulatiしようとするものである。

この方向については M. Lax〔R. M. P. 23 (1951),287〕の多重散乱の理論以来 Abrams と Weiss〔P. R. 111 (1958), 722〕, Edwards〔Phil. Mag. 3 (1958), 1020; 6 (1961), 617〕, Langer〔J. Math. Phys. 2 (1961), 584〕, Matsubara と Toyozawa〔Prog. Theor.

Phys. 26 (1961), 739〕らによって相ついで研究が発表された。この方法の魅力は云うまでもなくそのversatilityと次元数による本質的な制約等がないことである。しかし現在のところ，その近似の性格が必ずしも明瞭でなく得られた結果の信頼度，適用限界が明らかではない。実際1次元で得られたスペクトルはその元来持つべき微細構造を持たないような結果しかまだ得られていない。またHalperinとLax〔P. R. 148 (1966), 722〕も指摘しているように，diagram法ではband edgeが鋭く出る筈のない場合に出ると云うような種々の欠陥を含んでいる。このような難点を改良すべくMatsubara, Yonezawaら〔Prog. Theor. Phys. 35 (1966), 357,759; 36 (1966), 695〕が研究を進めている。

一方計算機の発達は解析的には素朴な定式化による計算を実行可能ならしめつつある。MatsudaとOkada〔Prog. Theor. Phys Suppl. No.36 (1966), 97; 日本物理学会講演 1966, 10月, 北大〕はエネルギーについてcoarse-grainingをしたグリーン関数の虚部は有限の大きさの種々のunit cellをもつ周期系の集団平均で近似し得ると云う1次元の証明を足掛りにして，周期系の集団平均により3次元の乱れた格子の物理量を求める試みを進めている。

§6. 相変化の問題

格子に乱れのないときに鋭く現れる相変化の現象に格子の乱れがそもそもどのような影響を及ぼすかと云う基礎的問題はまだよく判っていない。Brout〔P. R. 115 (1959), 824〕はnonmagneticな溶媒中に常磁性的な不純物を含む固溶体の自由エネルギーの平均を濃度の巾級数として求め，Curie点の変化を論じた。最近ではShojiら〔Prog. Theor. Phys. 36 (1966), 1083〕は2次元で正確に解き得るモデルを提出したが，不純物の位置についての平均は状態和の段階で取られているので，不純物の位置が固定して乱れた格子のモデルとしては不満足である。この種の問題はDNA，蛋白質の熱変成の問題に関連しているわけで，Montrollら〔Biopolymers 4 (1966), 855〕，Teramoto，Saitoらによって研究が進められている。