

Phonons in anharmonic solids
and amorphous solids

京大・基研 武野正三

此研究は大別して二つの目的を持っている。一つは大きい非調和振動による固体及びそれに伴う phonon の不安定性を考察すること、もう一つは或る time scale 以内では melting point 近傍の液体の素励起は amorphous solids の phonon と似ているであろうとの予想から amorphous solid 内の phonon の振舞を先ず調べることである。

量子固体の場合と同様に melting point 近傍での phonon の振舞を調べるには非調和振動に対して何等かの renormalized perturbation method を用いる必要がある。此処では二時間温度グリーン関数の方法を用いた。非調和項を無限次迄取入れた系の Hamiltonian は

$$H = (1/2) \sum_x p(x)^2 + V_{N_0} + \sum_{n=1}^{\infty} (1/n!) \sum_{x_1 x_2 \dots x_n}$$

$$D_n(x_1 x_2 \dots x_n) q(x_1) q(x_2) \dots q(x_n) - \sum_x F(x) r(x) \quad (1)$$

と書ける。但し $F(x)$ は外力, $r(x) = \langle r(x) \rangle + u(x) \equiv R(x) + u(x)$ とおいてある。 $r(x)$ は Cartesian component も含めて x 点にある atom の位置 $\langle r(x) \rangle$ は平衡点, $u(x)$ は平衡点からの変位を表わす。便利のため変換

$$u(x) = M(x)^{-1/2} q(x), \quad p(x) = M(x)^{1/2} p(x) \quad (2)$$

により mass-reduced coordinate $q(x)$, momentum $p(x)$ を導入してある。 $M(x)$ は x 点の質量である。又 D は

$$D_n(x_1 x_2 \dots x_n) = K_n(x_1 x_2 \dots x_n) / [M(x_1) M(x_2) \dots M(x_n)]^{1/2} \quad (3)$$

で定義され、一般に N 体の potential (atom の総数 N) の微分から定義される n 次の force constant K_n と関係している。グリーン関数 $\ll q(x)$;

$q(x')$ $\gg \omega$ を導入すればその満す式は

$$\omega^2 G(x x') = (1/2\pi) \delta(x x') + \sum_{n=1}^{\infty} (1/n!) \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} D_{n+1}(x x_1 \dots x_n) \lll q(x_1) \dots q(x_n); q(x') \ggg \quad (4)$$

となる。但し $G(x x') \equiv \lll q(x); q(x') \ggg \omega$ 。これを取扱う場合に此理論の基礎をなす decoupling 近似は

$$\begin{aligned} \lll q(x_1) q(x_2) \dots q(x_n); q(x') \ggg &= \sum_{i=1}^n \langle \prod_{j(\neq i)} q(x_j) \rangle \times \\ &\lll q(x_i); q(x') \ggg + \sum_{i < j} \langle \prod_{k(\neq ij)} q(x_k) \rangle \times \\ &\lll q(x_i) q(x_j); q(x') \ggg + \sum_{i < j < k} \langle \prod_{l(\neq ijk)} q(x_l) \rangle \times \\ &\lll q(x_i) q(x_j) q(x_k); q(x') \ggg + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

これを用いると(4)は

$$\omega^2 G(x x') = (1/2\pi) \delta(x x') + \sum_{n=1}^{\infty} (1/n!) \sum_{x_1 \dots x_n} D_{n+1}(x x_1 \dots x_n) \lll q(x_1) q(x_2) \dots q(x_n); q(x') \ggg \quad (6)$$

但し $D_n(x_1 x_2 \dots x_n)$ は

$$D_n(x_1 x_2 \dots x_n) = V(x_1) V(x_2) \dots V(x_n) \langle V_N(r_1 r_2 \dots r_N) \rangle \times \left[M(x_1) M(x_2) \dots M(x_n) \right]^{1/2} \quad (7)$$

で effective force constant を表わす。これは effective potential $\langle V_N \rangle$ より導かれる。

effective potential は N 体の確率分布関数 $P_N(x_1 x_2 \dots x_n)$ より次の如く求められる。

$$\langle V_N(r_1 r_2 \dots r_N) \rangle = \int \dots \int dR'_1 dR'_2 \dots dR'_N V_N(R_1 + R'_1, R_2 + R'_2, \dots, R_N + R'_N) P_N(R'_1, R'_2, \dots, R'_N) \quad (8)$$

where

$$P_N(R'_1, R'_2, \dots, R'_N) = (2\pi)^{-3N} \int \dots \int dk_1 dk_2 \dots dk_N \langle \exp(i \sum_{n=1}^N k_n \cdot u_n) \rangle \exp(-\sum_{n=1}^N k_n \cdot R'_n) \quad (9)$$

P_N は上の如く characteristic function $\langle \exp(i \sum_{n=1}^N k_n \cdot u_n) \rangle$

より求められる。Cumulantの方法を用いれば P_N は或近似の範囲内で求めることが出来る。

(6)式に於て $n=1$ 迄取り、高次のグリーン関数を無視すれば renormalized harmonic phonons が得られる。此近似の範囲内で N 体ポテンシャルを二体ポテンシャルで近似し、そして確率分布関数に就て Gauss 近似を採用すれば two-body effective potential は

$$\langle V_2(r_n) \rangle = (2\pi)^{-3/2} (\det A(n))^{-1/2} \int dR' V_2(R') \exp\left\{ - (1/2) \sum_{\alpha\beta} (A(n))_{\alpha\beta}^{-1} (R'_\alpha - R_{n\alpha})(R'_\beta - R_{n\beta}) \right\} \quad (10)$$

where

$$A(n) = \left(\langle (u_{na} - u_{0a})(u_{n\beta} - u_{0\beta}) \rangle \right) \quad (11)$$

但し $u_{0\alpha}$ は原点に於ける atom の変位の α -成分を表わす。

renormalized harmonic approximationを用いれば Bravais lattice の固有振動を決める式は e を分極ベクトルとして

$$\begin{aligned}
\omega^2 e(k, \sigma) &= (N/M) V_2(k) k (k \cdot e(k, \sigma)) \langle \exp(ik \cdot u_{n_0}) \rangle \\
&+ (N/M) \sum_{n(\neq 0)} \left[V_2(k+K_n)(k+K_n) \{ (k+K_n) \cdot e(k, \sigma) \} \times \right. \\
&\left. \langle \exp \{ i(k+K_n) \cdot u_{n_0} \} \rangle - V_2(K_n) K_n \{ K_n \cdot e(k, \sigma) \} \right. \\
&\left. \langle \exp(iK_n \cdot u_{n_0}) \rangle \right] \quad K_n : \text{逆格子ベクトル} \quad (12)
\end{aligned}$$

但し $u_{n_0} = u_n - u_0$ である。第1項第2項は夫々縦波横波に対応する。modulation factor $\langle \exp i(\dots) \rangle$ は明らかに逆格子ベクトルの分だけ横波の方が大きく、此は横波の不安定性を導く、このようにして液体と固体の相違を elementary excitation の一つである phonon の立場から見た場合、横波の不安定性を一つの考察点とする立場から論ずることが出来るものと思われる。此に関する詳細な議論は紙面の都合上省略する。又、各種の sum rule より格子の不安定性を論ずることも出来る。

次に液体の中の素励起をも考察の対象とすることを目標にして、amorphous solid の中の phonon を調べる。此場合の問題点は適当な reference system を見出し難いと云うことである。グリーン関数 $G_{\alpha\alpha'}(nn') \equiv \ll u_\alpha(n); u_{\alpha'}(n') \gg_\omega$ の満す式は

$$\begin{aligned}
M\omega^2 G_{\alpha\alpha'}(nn') - \sum_{\alpha''} \sum_{n'(\neq n'')} K_{\alpha\alpha''}(nn'') \{ G_{\alpha''\alpha'}(nn') - \\
G_{\alpha''\alpha'}(n''n') \} = (1/2\pi) \delta(nn') \delta(\alpha\alpha') \quad (13)
\end{aligned}$$

但し solid の中の原子の質量はすべて等しく、これを M とした。 K は harmonic force constant である。(13)式を調べるために Fourier 表示を導入する。

$$G_{\alpha\alpha'}(nn') = (1/(2\pi)^3) \int dk G_{\alpha\alpha'}(n, k) \exp[ik \cdot (R_n - R_{n'})] \quad (14)$$

周期性が失われているために $G(k)$ は nn' に依存する。すると

$$M\omega^2 G_{\alpha\alpha'}(n, k) - \sum_{\alpha''} \sum_{n' (\neq n)} K_{\alpha\alpha'}(nn') \{ G_{\alpha''\alpha'}(n, k) - \exp[ik \cdot (R_{n'} - R_n)] G_{\alpha''\alpha'}(n', k) \} = (1/2\pi) \delta(\alpha\alpha') \quad (15)$$

(15)式に対して atom の空間的配置につき平均をとれば次のような hierarchy equations が得られる。

$$M\omega^2 \langle G(n, k) \rangle_n - \int dR_{n'} n_2(n'/n) K(nn') \{ \langle G(n, k) \rangle_{n'n} - \exp\{-ik \cdot (R_n - R_{n'})\} \langle G(n', k) \rangle_{nn'} \} = (1/2\pi) \quad (16)$$

$$M\omega^2 \langle G(n, k) \rangle_{n'n} - \int dR_{n''} n_3(n''/n'n) K(nn'') \times$$

$$\{ \langle G(n, k) \rangle_{n'nn''} - \exp\{-ik \cdot (R_n - R_{n''})\} \times$$

$$\langle G(n'', k) \rangle_{n'nn''} \} = (1/2\pi) \quad \text{etc.} \quad (17)$$

但しベクトル form を採用した。又 $\langle G(n, k) \rangle_{n_1 n_2 \dots n_m}$ は $R_{n_1}, R_{n_2}, \dots, R_{n_m}$ 以外の点にあるすべての atom の配置に就ての conditional average である。 n_2, n_3 は 2 体, 3 体分布関数である。(16), (17)式等に就て議論すべき点が多いが, 此処では最低次の近似の結果に就てのみ論じたい。この近似は

$$\langle G(n, k) \rangle_{n'n} = \langle G(n, k) \rangle_n \quad (\text{quasi-crystalline approximation}) \quad (18)$$

なる decoupling を施すことである。従って固有値をきめる式は

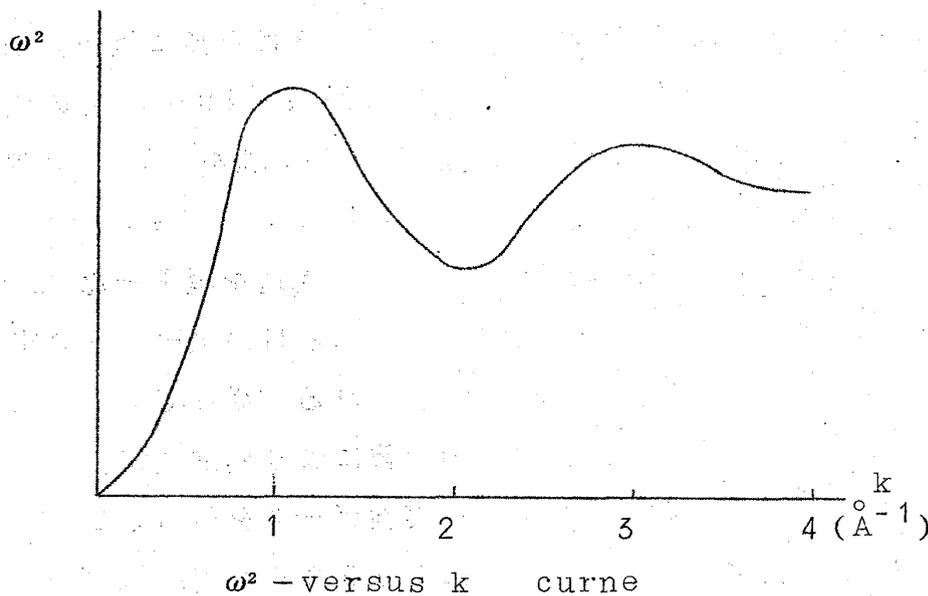
$$\det \left| M\omega^2 I - \int dR_{n'} n_2(n'/n) K(nn') \left[1 - \exp\{-ik \cdot (R_n - R_{n'})\} \right] \right| = 0 \quad (19)$$

となる。此近似の範囲内では勿論 phonon の damping は生じない。これを調べるには(18)よりもう少し進んだ近似を採用する必要がある。(19)式は pair potential と pair correlation function が既知とすれば, 上述の近似

Phonons in anharmonic solids and amorphous solids
の意味に於て phonon の固有振動数が求まることになる。

此結果は melting point 近傍のみに着目すれば液体内の phonon にも或近似の範囲内で適用出来るものと考えることが出来る。但し此場合振動は本質的に非調和的であるので force constant K は self-consistent に決められなければならないと云う self-consistent phonon theory を amorphous solids に適用しなければならないと考えられる。このような結果は実験的にも見出されているように思われる。

具体的な数値計算は、Lennard-Jones potential を Ar に適用して行った。又、pair distribution function は実験値を用いた。計算結果の概略は以下の如くである。データの解析が未完成のため定性的な振舞につきのみのべる。



此処に得られた結果は、他の方法により求られた他の計算値とも一致している。higher order の conditional average より導かれる hierarchy 方程式を解き、amorphous solids, glassy solids の中の phonon の localized states, damping をも取入れた液体内の phonon の振舞を調べるのが此研究の後の部分の目的である。此は目下進行中であり、詳細な議論は省略する。