

ガラス状物質の格子振動

京大 石田 郁二

§1 序

相互作用の力の定数が、ランダムな分布をしている場合の一次元鎖の格子振動は、ガラスや無定形物質の一つのモデルと考えることができる。¹⁾ モデルとして単純すぎるが数学的な厳密解があり、また、P. Dean 達^{2,3)}の研究した有限個の原子からなる一次元鎖の調和振動子の振動スペクトルの計算機実験も存在する。従って、これらのモデルをランダム系の格子振動の問題として、グリーン函数の方法を応用して求めた振動スペクトルの数値計算の結果を、厳密解、或いは、計算機実験³⁾と定量的に較べてみることに興味がある。

そこで、準備として、§2 では、グリーン函数のキュムラント展開による計算の方法と、C.P.A. による近似計算法を示す。§3 では、力の定数が、ガウス分布、及び、矩形分布しているモデルを例に取って、振動スペクトルの数値計算を行う。§4 では、この数値計算結果と計算機実験の結果と比較を行い、簡単なコメントを与える。

§2 キュムラント展開と C.P.A.

一次元鎖の原子に、左から右へ原子位置を指定する番号 l をうつと、調和振動子の正確なグリーン函数の運動方程式は、一般に、

$$\sum_{l''} [\omega^2 \delta_{ll''} - \Phi(l, l'')] \cdot D(l'', l') = N \cdot \delta_{ll'} \quad (2.1)$$

として表わせる。この論文では、最近接原子間の結合定数が、互に独立に、しかも、ある確率分布函数に従って分布しているものとし、グリーン函数の運動方程式 (2.1) を、(i) キュムラント展開の方法、および、(ii) C.P.A. の方法で解くことにする。

(i) キュムラント展開の方法

(2.1) 式を摂動展開で計算するために、調和振動子の力の定数を、平均の力の定数 $\psi(l-l')$ と、それからのゆらぎによる力の定数 $\varepsilon(l, l')$ に分割する。

$$\Phi(\ell, \ell') = \Psi(\ell - \ell') + \varepsilon(\ell, \ell') \quad (2.2)$$

一方、最近接原子間の力の定数 $r(\ell, \ell-1)$ における期待値を、 $\langle r \rangle$ とすると、それからの外れをランダム力

$$\beta(\ell, \ell-1) = r(\ell, \ell-1) - \langle r \rangle \quad (2.3)$$

として定義できるから、

$$\Psi(-1) = -\langle r \rangle / M, \quad \Psi(0) = 2\langle r \rangle / M, \quad \Psi(1) = -\langle r \rangle / M \quad (2.4)$$

となり、またゆらぎの部分は、

$$\begin{aligned} \varepsilon(\ell, \ell-1) &= -\beta(\ell-1) / M, \quad \varepsilon(\ell, \ell) = \{ \beta(\ell) + \beta(\ell-1) \} / M, \\ \varepsilon(\ell, \ell+1) &= -\beta(\ell) / M \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。

無擾動状態のグリーン関数は、

$$\sum_{\ell''} [\omega^2 \delta_{\ell\ell''} - \Psi(\ell - \ell'')] \cdot D_0(\ell'' - \ell', \omega^2) = N \cdot \delta_{\ell\ell'} \quad (2.6)$$

をみます。無擾動状態のグリーン関数のフーリエ分解を、

$$D_0(\ell, \omega^2) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_0(\mathbf{q}, \omega^2) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \ell) \quad (2.7)$$

とすると、(2.6) 式から

$$\begin{aligned} D_0(\mathbf{q}, \omega^2) &= [\omega^2 - \Omega_{\mathbf{q}}^2]^{-1} \\ \Omega_{\mathbf{q}}^2 &= 4\langle r \rangle \cdot \sin^2 \frac{\mathbf{q}}{2} / M \end{aligned} \quad (2.8)$$

が得られる。

次に正確なグリーン関数のフーリエ分解を

$$D(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega^2) = \frac{1}{N} \sum_{\ell\ell'} D(\ell, \ell', \omega^2) \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \ell + i\mathbf{q}' \cdot \ell') \quad (2.9)$$

石田 郁二

と定義し、ランダム力による結合定数のフーリエ分解を

$$\varepsilon(q, q') = \frac{1}{N} \sum_{\ell, \ell'} \varepsilon(\ell, \ell') \cdot \exp(-iq\ell + iq'\ell') \quad (2.10)$$

と定義すると、正確なグリーン函数の運動方程式(2.1)のフーリエ変換は、

$$D(q, q', \omega^2) = D_0(q, \omega^2) \cdot \delta_{qq'} + D_0(q, \omega^2) \cdot \sum_{q_1} \varepsilon(q, q_1) \cdot D(q_1, q', \omega^2) \quad (2.11)$$

となる。(2.10)式の最近接原子間のランダム力による結合定数のフーリエ成分は、

$$\varepsilon(q, q') = \frac{4}{NM} \cdot \sin \frac{q}{2} \cdot \sin \frac{q'}{2} \cdot e^{-\frac{i}{2}(q-q')} \cdot \sum_{\ell} \beta(\ell) \cdot e^{-i(q-q') \cdot \ell} \quad (2.12)$$

の形に表わされ、これは、波数 q と q' の函数積の形になっているので、Matsubara-Yonezawa のキュムラント展開の方法⁴⁾が、そっくりそのまま使える。その結果、1ヶのランダム力による多重散乱のみを考慮した近似で求めた自己無撞着解のグリーン函数は、

$$\langle D(q, \omega^2) \rangle = 1 / \left[\omega^2 - \frac{4}{M} \langle r \rangle \sin^2 \frac{q}{2} - \Sigma(q, \omega^2) \right] \quad (2.13)$$

となり、自己エネルギーは、

$$\Sigma(q, \omega^2) = \frac{4}{M} \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot F^{n-1}(\omega^2) \quad (2.14)$$

$$F(\omega^2) = \frac{2}{NM} \sum_q \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \langle D(q, \omega^2) \rangle \quad (2.15)$$

として表わされる。ここで n 次のキュムラント値 C_n は、一般的に、モーメント値とキュムラント値の関係を与える公式

$$l_n \langle e^{\beta^{(l)} \cdot x} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot x^n / n! \quad (2.16)$$

から、確率分布函数 $P(\beta)$ が与えられれば、計算できる。かくして、キュムラント展開による振動スペクトルが

$$\rho(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \cdot \mathcal{I}_m \sum_q \langle D(q, \omega^2) \rangle \quad (2.17)$$

として表わせる。

(ii) C.P.A

C.P.A では、最近接原子間に、ある有効的な力の定数 r^* を仮定し、それからの外れとして、

$$\beta^* = r - r^* \quad (2.18)$$

と定義されたランダム力が、第 $\ell - 1$ 番目原子と第 ℓ 番目原子間にだけはたらくとしたときのフォノンの散乱問題にする。 r^* は、この散乱マトリックスのランダム平均が、ゼロになる条件から、自己無撞着に決める。まず、無摂動状態のグリーン函数の波数 q のフーリエ成分は、

$$\tilde{D}(q, \omega^2) = [\omega^2 - \tilde{\Omega}_q^2]^{-1} \quad (2.19)$$

$$\tilde{\Omega}_q^2 = 4 r^* \sin^2 \frac{q}{2} / M \quad (2.20)$$

として求まる。次に、正確なグリーン函数の運動方程式は、(2.11) 式に対応して

$$D(q, q', \omega^2) = \tilde{D}(q, \omega^2) \cdot \delta_{qq'} + \tilde{D}(q, \omega^2) \cdot \sum_{q_2} \tilde{\varepsilon}(q, q_1) \cdot D(q_1, q', \omega^2) \quad (2.21)$$

で与えられる。 $\tilde{\varepsilon}(q, q')$ は、(2.10) 式に対応する量であるが、今の場合、唯一ヶの最近接原子間 ($\ell, \ell - 1$) だけにランダム力がある点に注意すると、これは、

$$\tilde{\varepsilon}(q, q') = \frac{4(r-r^*)}{N \cdot M} \cdot \sin \frac{q}{2} \cdot \sin \frac{q'}{2} \cdot e^{-\frac{i}{2}(q-q')} \quad (2.22)$$

となる。(2.21) 式は、摂動展開で、散乱マトリックスを使って、簡単に、書き通せる。
すなわち、

$$D(q, q', \omega^2) = \tilde{D}(q, \omega^2) \delta_{qq'} + \tilde{D}(q, \omega^2) \cdot T(q, q', \omega^2) \cdot \tilde{D}(q', \omega^2) \quad (2.23)$$

ここに、

$$T(q, q', \omega^2) = \frac{4}{NM} (r-r^*) \cdot \sin \frac{q}{2} \cdot \sin \frac{q'}{2} \cdot e^{-\frac{i}{2}(q-q')} \cdot \left[1 - (r-r^*) \cdot \tilde{F}(\omega^2) \right] \quad (2.24)$$

$$\tilde{F}(\omega^2) = \frac{4}{N \cdot M} \sum_q \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \tilde{D}(q, \omega^2) \quad (2.25)$$

である。(2.23) 式に、ランダム平均を行い、ランダム力による散乱がないという条件をつけると、

$$\langle T(q, -\omega^2) \rangle = \frac{4}{NM} \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} (r-r^*) \cdot \left[1 - (r-r^*) \cdot F(\omega^2) \right]^{-1} \cdot P(r-r^*) \cdot \alpha r = 0. \quad (2.26)$$

故に、確率分布函数 $P(r-r^*)$ が与えられると、 r^* が、(2.19) 式と (2.26) 式を用いて自己無撞着に決まる。このとき、C.P.A の波数 q のグリーン函数は、

$$\langle D(q, \omega^2) \rangle = \tilde{D}(q, \omega^2) \quad (2.27)$$

として決定されるので、C.P.A 解の振動スペクトルは

$$\rho(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{I}_m \sum_q \tilde{D}(q, \omega^2) \quad (2.28)$$

として定義される。

§3 数値計算

(i) ガウスの確率分布函数

(a) キュムラント展開の方法

最近接原子間のランダム力の確率分布函数が、

$$P(r - \langle r \rangle) = (\pi\lambda)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{\lambda} \right\} \quad (3.1)$$

として与えられると、(2.16)式のキュムラント値は、ガウス分布函数の特殊性のために、2次のみが、即ち、

$$C_2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = \lambda \quad (3.2)$$

として有限値になり、他の次数の全てがゼロになる。自己無撞着解の自己エネルギーは、

$$\Sigma(q, \omega^2) = 4 \cdot C_2 \cdot \sin^2 \frac{q}{2} \cdot F(\omega^2) / M \quad (3.3)$$

$$F(\omega^2) = -\frac{1}{\langle r \rangle + C_2 \cdot F(\omega^2)} \cdot \left[1 + \frac{i\omega}{\left\{ \frac{4}{M} (\langle r \rangle + C_2 \cdot F(\omega^2)) - \omega^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3.4)$$

として求まり、(3.4)式を $F(\omega^2)$ について解くと、4次方程式になる。この方程式の根の中で、物理的に意味のある解は、一つしかないために、(3.3)式の自己エネルギーは、一義的に定まり、波数 q のグリーン函数(2.13)式が完全に決まる。これは一般的な分布函数で取り扱ったHindleyの自己無撞着近似の解法¹⁾と同一であるが、彼の結果と異なる点は、ランダム力をガウス分布函数に選んだために、厳密解の例になっていることである。

(b) C.P.A

C.P.Aのランダム力の確率分布函数は、(3.1)式の平均的な力 $\langle r \rangle$ を r^* で置きかえたものなので、(2.26)式は、

$$\tilde{F}(\omega^2) = (\pi\lambda)^{\frac{1}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-t^2) \cdot [z-t]^{-1} dt \quad (3.5)$$

$$\lambda^{\frac{1}{2}} \cdot z = r^* + \tilde{F}(\omega^2)^{-1} \quad (3.6)$$

として計算される。(3.6)式から決定した r^* 値を使うと、(2.19)式の C.P.A 解のグリーン函数が求まる。

そこで、質量 $M=4$ 、平均的な力 $\langle r \rangle = r^* = 1$ に取り、ガウスの確率分布函数として、 $\lambda=0.02$ 、

0.08 と 0.32 の値に取った場合のキュムラント展開と C.P.A の方法で求めた振動スペクトルの数値計算結果を図 1 で示す。この図から、C.P.A で計算した結果の方が、計算機実験の結果³⁾と良く合っていることがわかる。C.P.A の特性は、ゆらぎ λ が大きくなると、負の 2 乗振動数側でも、振動のスペクトルが有限になり、しかも、高振動数側で、長い尾を引く点である。これは、自己エネルギー内に高次のゆらぎが考

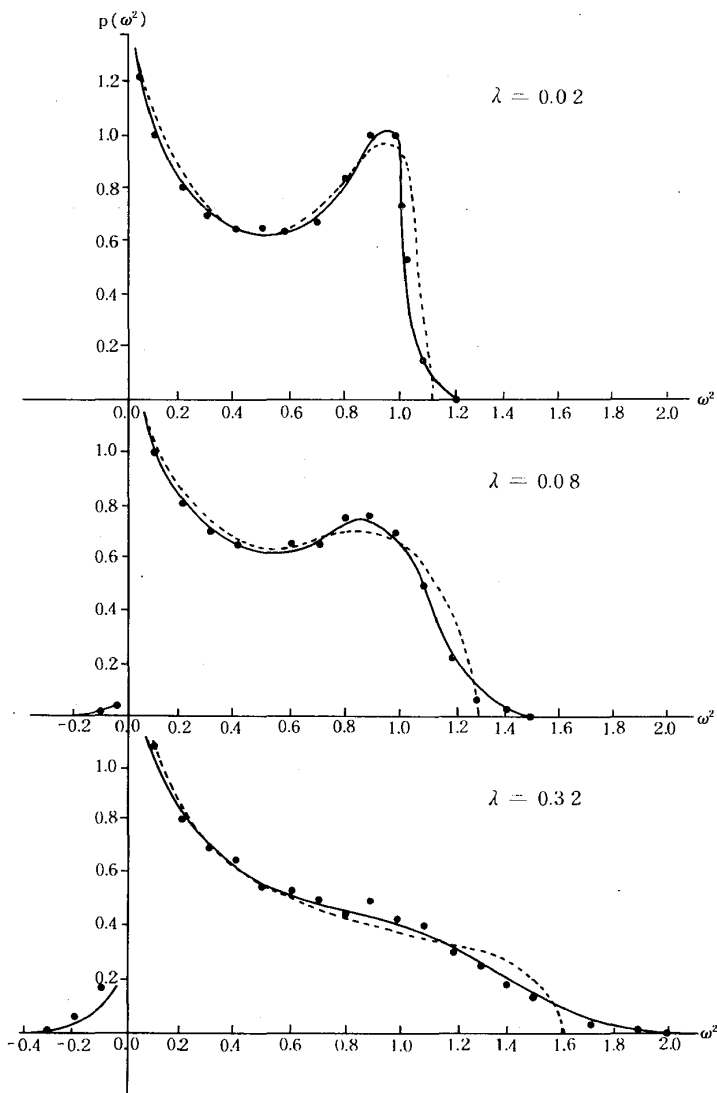


図 1 ガウス分布函数の振動スペクトル
 — ; C.P.A の計算値
 - - - ; キュムラント展開の計算値
 ; 計算機実験³⁾

慮されるためにおこる現象で調和振動子のモデルがこわれたことを意味する。

(ii) 矩形分布函数

(a) キュムラント展開の方法

最近接原子間のランダム力の分布函数が

$$P(r) = 1/2\lambda \quad -\lambda \leq r \leq \lambda$$

$$= 0 \quad |r| > \lambda \quad (3.7)$$

として与えられると、(2.16)式の関係は、

$$g(\lambda, x) = \lambda x - \ln x - \ln 2\lambda + \ln(1 - e^{-2\lambda x})$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} C_n x^s / s! \quad (3.8)$$

となる。n 次のキュムラント値を計算するために、 $g(\lambda, x)$ の x の一階微分函数を、 x について級数展開を行う。これは、

$$\frac{d}{dx} g(\lambda, x) = \frac{1}{x} \cdot \left\{ \frac{2\lambda x}{e^{2\lambda x} - 1} + \lambda x - 1 \right\}$$

$$= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot B_n \cdot (2\lambda)^{2n}}{(2n)!} x^{2n-1} \quad (3.9)$$

として求まり、 B_n は、n 次の Bernoulli 数で、これの数項は、

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66} \dots\dots\dots (3.10)$$

として与えられる。従って、(3.8)式の n 次のキュムラント値は、

$$C_{2n} = \frac{\partial^{2n} g(\lambda, x)}{\partial x^{2n}} \Big|_{x=0} = - \frac{(-1)^n (2\lambda)^{2n} \cdot B_n}{2n} \quad (3.11)$$

$$C_{2n+1} = 0$$

石田郁二

として求まる。かくして、(2.14)式の自己エネルギーは、

$$\Sigma(q, \omega^2) = \frac{4}{M} \cdot \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \sum_{n=1} C_{2n} \cdot F^{2n-1}(\omega^2) \quad (3.12)$$

$$F(\omega^2) = \frac{4}{M} \int_{-\pi}^{\pi} \sin^2 \frac{q}{2} \cdot \langle D(q, \omega^2) \rangle dq \quad (3.13)$$

として計算されるが、ゆらぎ λ の小さい場合に使える最低次の近似を行うと、(3.12)式の自己エネルギーは、

$$\Sigma_{H.A}(q, \omega^2) = \frac{4}{M} \cdot C_2 \cdot F(\omega^2) \cdot \sin^2 \frac{q}{2} \quad (3.14)$$

となり、しかも、 $F(\omega^2)$ は、(3.4)式になる。この解は、Hindley が、自己無撞着近似で計算したグリーン函数の結論と一致する。

(b) C.P.A

ランダム力の矩形分布函数は、(3.7)式で与えられるから、(2.26)式は、

$$r^* = 1 / \tilde{F}(\omega^2) + 2\lambda \cdot \left\{ \frac{1}{2} + 1 / (e^{2\lambda \cdot \tilde{F}(\omega^2)} - 1) \right\} \quad (3.15)$$

$$\tilde{F}(\omega^2) = - \frac{1}{r^*} \cdot \left[1 + \frac{i\omega}{\left\{ \frac{4}{M} r^* - \omega^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3.16)$$

となるので、この関係式から、 r^* を決定すると、C.P.Aのグリーン函数が求まる。

(i)と同様に、物理定数を、 $M=4$ 、 $\langle r \rangle = r^* = 1$ 、に取って、 $\lambda = 0.02$ 、 0.08 と 0.32 の場合の振動スペクトルの数値計算結果を、図2で示す。この図から、いずれの数値計算結果も、計算機実験³⁾と良く一致することが知られる。

§ 4 結論と討論

最近接原子間の力の定数が、ガウス分布、或いは、矩形分布しているモデルの調和振動子に関する振動スペクトルの計算を、キュムラント展開とC.P.Aの方法で数値計算

を行なうと、C.P.A計算の結果の方が、計算機実験をうまく説明することが結論される。

分布函数の違いから生じるC.P.Aの振動スペクトルの形状の相違点は、ガウス分布函数の場合にのみ、高振動数側で尾を引き、ゆらぎ λ が大きくなると、負の振動数側で有限値になる。しかし、矩形分布函数の場合でも、計算機実験は、高振動数側で尾を引く。これは、有限個の一次元鎖のモデルによる計算機実験なので、原子数が少ないために生じるゆらぎの効果と考えられる。従って、数値計算結果の誤りではない。

C.P.Aとキュムラント展開による振動スペクトルの形状の差異は、キュムラント展開のグリーン函数が一体のランダム力の多重散乱による自己無撞着解になっていないために生じると考えられる。

一次元のC.P.A計算、及び、ガウス分布函数に限ったキュムラント展開の計算は、二次元の正方格子、三次元のf.c.c、b.c.c構造等に、理論的拡張が簡単に行え、しかも、ランダム平均後のグリーン函数は、無振動状態の力の定数を、有効な力の定数で置

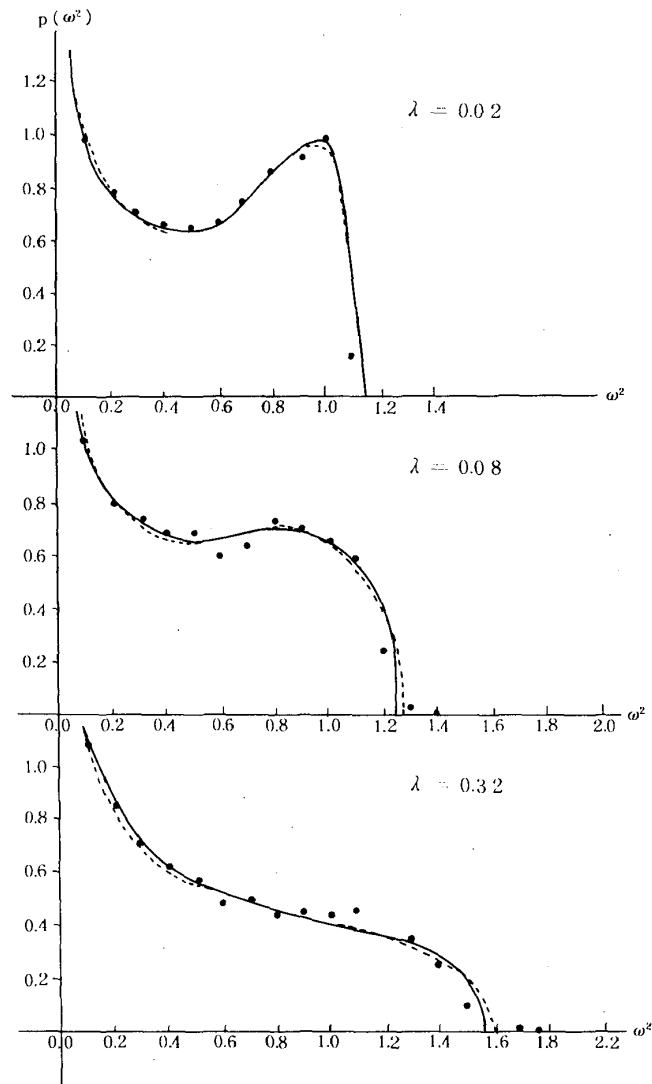


図2 矩形分布函数の振動スペクトル

- ; C.P.A の計算値
- ; キュムラント展開の計算値
- ; 計算機実験³⁾

石田郁二

きかえれば良いという簡単な規則性が、次元数をとわず成立する。

御指導していただいた松原先生と、計算機実験の数値計算結果を送って下さった宮田隆さんに感謝する次第です。

参考文献

- 1) N.K.Hindley ; Phys. Rev. 153 (1967) 952
- 2) P.Dean ; Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 727
- 3) T.Miyata ; to be unpublished
- 4) F.Yonezawa and T.Matsubara ; Prog. Theor. Phys. 35 (1966) 357
- 5) F.Yonezawa ; Prog. Jheor. Phys. 40 (1968) 734