

- 6) T. Ogawa and M. Tanemura; Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 399
 7) J. L. Meijering; Philips Res. Rep. 8 (1953) 270
 8) A. Rahman; J. Chem. Phys. 45 (1966) 2585
 J. L. Finney; Proc. Roy. Soc. A319 (1970) 495
 種村・小川； 物理学会年会講演 14aH 10 (1975) など

A 3

Lattice Instability

名大工 本 田 勝 也

格子振動が、その非調和性によって安定なモードとしての資格を失い、巨視的な系全体が一様に不安定化する機構を調べてみたい。

この考えは、Alder 達が計算機実験の結果から提唱している、Cooperativeなsliding が融解直前で発現するというアイデア¹⁾と相捕的なものである。

非調和性を考慮した格子振動論は数多くあるが、量子固体の格子振動を議論する目的で開発された self-consistent Phonon 近似法²⁾をざっと復習しよう。

§ 1. Self-Consistent Phonon²⁾

構成粒子 $i-j$ 対の相互作用ポテンシャルが $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ で表わされる系のハミルトニアン \mathcal{H} と、標準系のハミルトニアン、

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m + (1/4) \sum_{i,j} u_{ij} \cdot \Phi_{ij} \cdot u_{ij}$$

との差 $V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$ を摂動として展開する。ここで $u_{ij} = u_i - u_j$ で、 u_i, u_j は i, j 粒子の格子点からの変位で、 Φ_{ij} はこれから決めるべき有効バネ定数である。

V の 1 次まで考慮した時の、自由エネルギー F_1 は、

$$F_1 = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = T_r [\rho_0 \{ \mathcal{H} + \beta^{-1} l_n \rho_0 \}] \quad (1)$$

と書かれる。ここで、

本田勝也

$$F_0 = -\beta^{-1} \ln \{ T_r \exp(-\beta \mathcal{X}_0) \}$$

$$\rho_0 = \exp(-\beta \mathcal{X}_0) / T_r \{ \exp(-\beta \mathcal{X}_0) \}$$

$$\langle A \rangle_0 = T_r \{ A \rho_0 \}$$

である。さらに相対変位の相関々数

$$D_{ij} = \langle \mathbf{u}_{ij} \mathbf{u}_{ij} \rangle_0$$

を用いて、(1)式は、

$$F_1 = F_0 + (1/2) \sum_{i,j} \exp\left(\frac{1}{2} \mathbf{D}_{ij} : \mathbf{V}\mathbf{V}\right) v(\mathbf{R}_{ij}) - (1/4) \sum_{i,j} \Phi_{ij} : \mathbf{D}_{ij} \quad (2)$$

とも表わされる。

さて、Gibbs-Bogoliubovの不等式

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{X} - \mathcal{X}_0 \rangle_0 \equiv F_1$$

から、(2)式の F_1 を最小にするように、 Φ_{ij} を決めてやれば良いことが分かる。したがって、(Φ_{ij} の代わりに) D_{ij} で変分を実行してやれば、

$$\Phi_{ij} = \langle \mathbf{V}\mathbf{V} v(\mathbf{R}_{ij}) \rangle_0 \quad (2)$$

と、Self-Consistentにバネ定数 Φ_{ij} を決める方程式が得られる。相互作用ポテンシャルがフーリエ変換可能であると仮定すると、もっと書き下せて、固有振動数 $\omega_{k\lambda}$ は、偏向ベクトル $\epsilon_\lambda(\mathbf{k})$ を使って、

$$m \omega_{k\lambda}^2 = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_{\mathbf{q}} (\epsilon_\lambda(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{q}) (\epsilon_\lambda^*(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} - 1) v_{\mathbf{q}} e^{-D(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})} \quad (2-a)$$

$$D(\mathbf{q}, \mathbf{R}) \equiv \langle [\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}} - \mathbf{u}_0)]^2 \rangle_0 / 2 \quad (2-b)$$

$$= (2Nm)^{-1} \sum_{\mathbf{k}'\lambda'} (\epsilon_{\lambda'}^*(\mathbf{k}') \cdot \mathbf{q})^2 (1 - \cos \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}) \omega_{\mathbf{k}'\lambda'}^{-1} \coth(\beta \omega_{\mathbf{k}'\lambda'}/2)$$

と表わされる。この方法は、格子点からの変位による展開を必要とせず、量子固体のように大きな零点振動をもつ体系についても適用することができる。

§ 2. 格子振動の不安定化

2-1. Self-Consistent Phonon の不安定化³⁾

Self-Consistent Phonon の表式 (2) または (2-a, b) は、不安定な結晶の描像をも含んでいる。相対変位の相関 $D(\mathbf{q}, \mathbf{R})$ は、最近接格子点に附随する粒子の効果のみ考慮し、 $D(\mathbf{q})$ と表わすと横波に対して、(2-a) 式は、

$$m \omega_{\mathbf{k}l}^2 = N \sum_{\mathbf{k}_\nu \neq 0} [\mathbf{K}_\nu \cdot \boldsymbol{\epsilon}_l(\mathbf{k})]^2 \{ \tilde{v}_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_\nu} - \tilde{v}_{\mathbf{K}_\nu} \}$$

となる。ただし、 $\tilde{v}_{\mathbf{q}} = v_{\mathbf{q}} \exp[-D(\mathbf{q})]$ で \mathbf{K}_ν は逆格子ベクトルである。 $\mathbf{K}_\nu = \mathbf{K}_1$ のみの寄与を取り入れ、 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ とすると音速 C_l に対して

$$(C_l/C_0)^2 = \exp[-D(\mathbf{K}_1)] \quad (3-a)$$

となる。 C_0 は定数。一方 $D(\mathbf{K}_1)$ は高温で

$$D(\mathbf{K}_1) = \Lambda T (2/m C_l^2 + 1/m C_l^2) \quad (3-b)$$

と、定数 Λ と縦・横の音速を用いて表わされる。(3-a, b) を図示すると、図 1 のよう

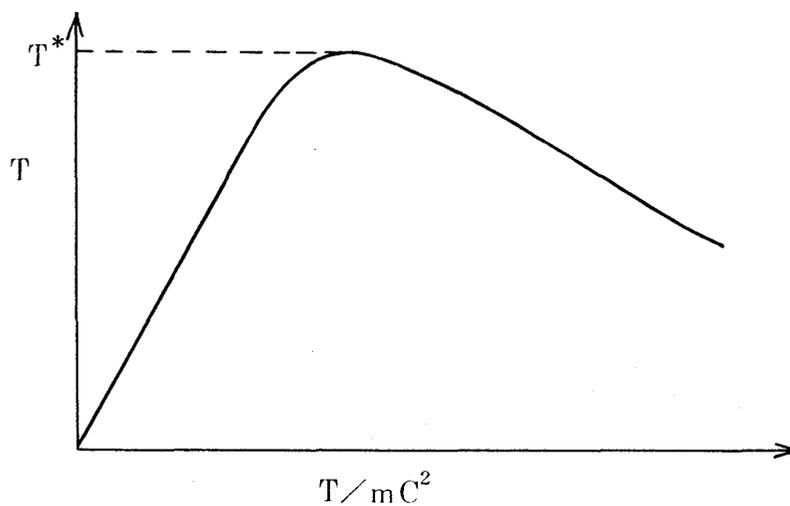


図 1

本田勝也

になって、Self-Consistent な解が存在する上限の温度 T^* が存在する。 T^* は融解温度より大きい、結晶のしきい値である。

すなわち、この場合結晶の秩序度と考えられる、横波の音速は図2のように、温度の上昇と共に、単調に減少し、 $R=T^*$ で、負の無限大の勾配をもって減少し、有限値で留まる。音速の体積依存を考えれば、図2の横軸を体積で置換した結果が得られ、この場合 Grüneisen のパラメータが $V=V^*$ で負の無限大になる。これらの結果は、デバイ模型近似、等方性の仮定を除いても定性的には変らない。

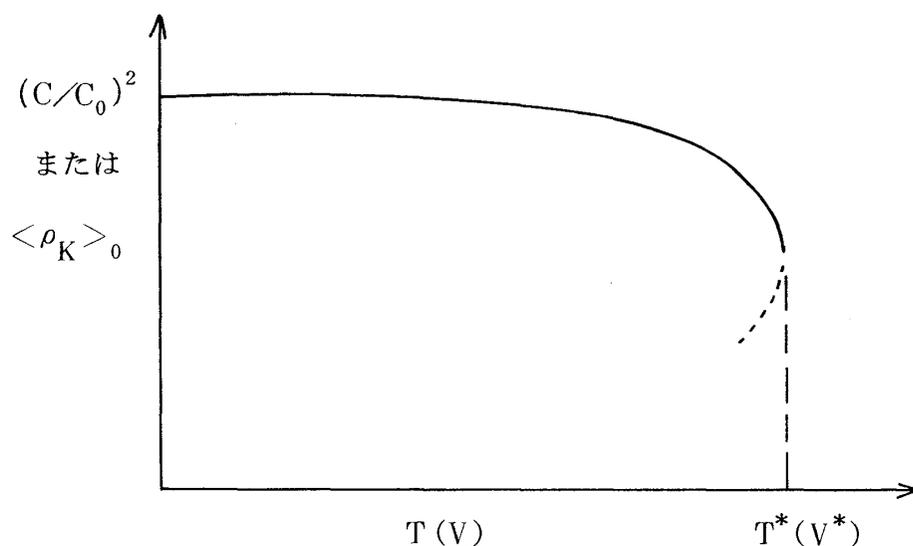


図 2

この Self-Consistent Phonon の方法を用いて、金属⁴⁾、²・⁵⁾・³次元⁶⁾ Wigner の電子格子等種々の結晶の融解現象が調べられている。

2-2. Vibrational Elongation⁷⁾

Ida⁷⁾ は、横波の格子振動によって、粒子間隔の時間平均が、格子間距離より大きくなる。すなわち Vibrational Elongation に着目して、結晶の不安定化を論じた。次式で定義される Vibrational Elongation Q を、調和振動子で展開し、デバイ模型の高温近似を用いて、

$$Q \equiv \lim_{t_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} \frac{|r_l - r_{l'}| - |R_{l'} - R_l|}{|R_{l'} - R_l|} dt$$

$$= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{2 k_B T}{mN} \left(\frac{1}{C_{\lambda k}} \right)^2 |\mathbf{R}|^{-2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) [1 - |\mathbf{R}|^{-2} (\mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda}(\mathbf{k}))^2]$$

と表わし、この時、音速 C_{λ} が非調和性の効果で、

$$C_{\lambda} = C_{\lambda 0} \exp \left[-b \left\{ (R - R_0) / R_0 + Q \right\} \right]$$

(R_0 ; $T=0$ での格子定数)

と表現されると仮定すると、 Q を決める方程式は (3-a, b) と同様な構造をもって、やはり実数 Q が求められる上限の温度 T^* が存在し、 $(C_{\lambda}/C_0)^2$ の温度依存性も同様に得られる。

2-3. 剛体球結晶⁸⁾

剛体球系の場合、相互作用ポテンシャルのフーリエ変換ができないので、別の方法を講じなければならない。そこで、有効2体ポテンシャル $\psi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)$ を次式で定義する。⁸⁾

$$U_k(\mathbf{u}_j) = \int d\mathbf{u}_k \psi(|\mathbf{u}_{jk} + \mathbf{R}_{jk}|) \rho_1(\mathbf{u}_k)$$

ここで、 $U_k(\mathbf{u}_j)$ は j 番目の粒子に、 k 番目の粒子との相互作用を通じて作用する1体の有効ポテンシャルで、別の方法によって既に得られている。 $\rho_1(\mathbf{u}_k)$ は k 番目の粒子に対する、格子点を中心とする1体の分布関数である。通常ハートレー近似と逆のやり方をするわけである。上式から、有効バネ定数が比体積の関数として得られ、格子振動の分散関係、音速の比体積依存を求めることができる。この結果は、Self-Consistent Phonon の方法で得られた結果と定性的に同じで、図2の横軸を比体積に置き換えたものになる。

2-4. この節のまとめ

§1.で展開した方法によって、分布関数

本田勝也

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

のフーリエ成分の平均値

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle_0 &= \sum_i \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \rangle_0 \\ &= \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_i} \rangle_0 \end{aligned}$$

は、逆格子ベクトル成分のみ存在し、

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle_0 = \exp \left[-\frac{1}{2} K^2 \langle u^2 \rangle_0 \right]$$

と得られる。⁶⁾ $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle_0$ は結晶の秩序度をあらわすパラメータであるが、その温度（または比体積）依存は図2と同様で、温度（比体積）とともに単調に減少し、 $T=T^*$ ($V=V^*$) で負の無限大の傾きをもって有限値に留まる。古典的な一次相転移の特徴を備えている。

§ 3. ゆらぎ

結晶の秩序度が図2のように温度変化することは、一次相転移の一般的な性質である。その場合、秩序度（ここでは簡単に η と記す）の関数として、熱力学関数 $f(T, \eta)$ は図3に示されるようになっている。しきい値 T^* 近傍に議論を限ると、 $f(T, \eta)$ は、 $\Delta\eta \equiv \eta - \eta^*$ 、 $\epsilon \equiv (T^* - T)/T^*$ が小さいとして、

$$\Delta f \equiv f - f^* = a(\epsilon) \Delta\eta + \frac{1}{2} b(\epsilon) (\Delta\eta)^2 + \frac{1}{6} c(\epsilon) (\Delta\eta)^3$$

と展開でき、熱平衡の秩序度 $(\Delta\eta)_0$ は、

$$\partial(\Delta f) / \partial(\Delta\eta) = 0$$

より、求められる。さらに、 $\epsilon=0$ で $\Delta\eta=0$ が上式の2重根になることから、

$$a(0) = b(0) = 0, \quad C(0) \neq 0$$

が言え、 $\epsilon \ll 1$ で $(\Delta\eta)_0 \sim \epsilon^{1/2}$ となる。

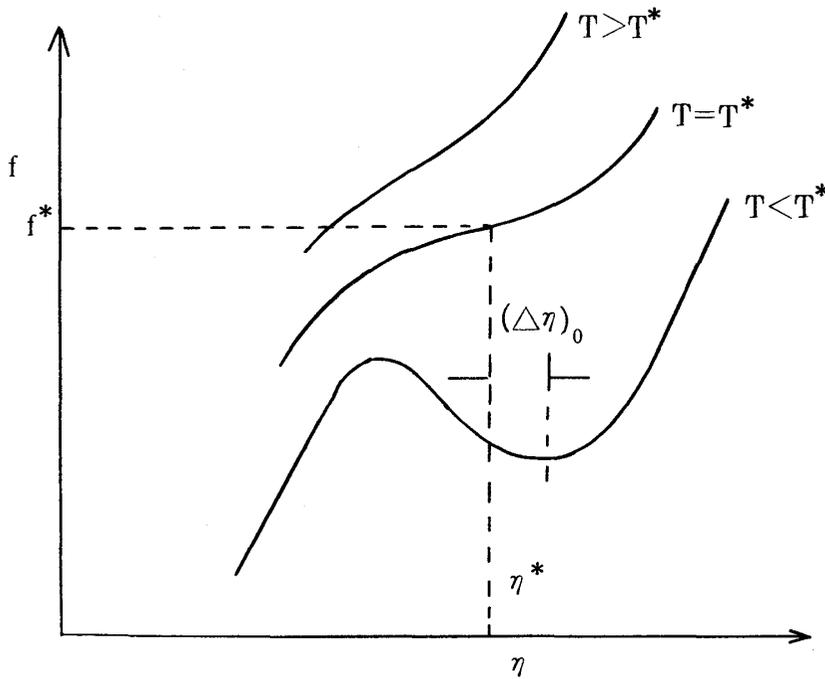


図 3.

Δf を熱平衡値 $(\Delta\eta)_0$ との差 $\Delta\zeta \equiv \Delta\eta - (\Delta\eta)_0$ で展開すると、

$$\Delta f = (\Delta f)_0 + \frac{1}{2} A(\epsilon) (\Delta\zeta)^2$$

ただし、

$$A(\epsilon) = b(\epsilon) + c(\epsilon) (\Delta\eta)_0 \sim \epsilon^{1/2}$$

ランダウのゆらぎの理論によって、

$$(\Delta\zeta)^2 \sim [\beta A(\epsilon)]^{-1} \sim \epsilon^{1/2}$$

と、2次相転移の場合より臨界指数は小さくなるが、やはり $\epsilon \rightarrow 0$ でゆらぎは発散する。したがって、散逸・揺動定理から、感受率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ は、 ϵ が小さくなるにしたがって、

本田勝也

$q \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ の極をもつことが理解される。Schneider⁹⁾らの議論に従えば、これは Soft-mode に他ならない。

§ 4. 討 論

§ 2 と § 3 の議論の結果は一見矛盾している。融解現象で発見する Soft-mode は格子振動のいずれかの分枝であると考えられるが、§ 2 では、縦・横波および波数ベクトルを問わず $T = T^*$ で有限の振動数で留まってしまう。

以前 Born¹⁰⁾ は弾性定数 C_{44} が零となる温度をもって融点と考え、融解現象を議論したが、この Born のアイデアを Soft mode Instability と結合させて、再び取り上げる必要があるかもしれない。そもそも § 2 で議論したいづれの方法もハートレ近似の範ちゅう内であり、 $T = T^*$ までフォノンが良い励起モードであり、寿命が無限大である。融解現象を論ずるためには、非調和性を十分考慮した格子振動の理論をもっと発展させねばならない。

参 考 文 献

- 1) 上田 顕 当研究会報告
- 2) N. S. Gillis, N. R. Werthamer and T. R. Koehler, Phys. Rev. **165** (1968) 951
P. Choquard, "The Anharmonic Crystal", (Benjamin, 1967)
- 3) 福山秀敏 物性 **15** (1974), 544
- 4) D. Stroud and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. **B5** (1972), 371
- 5) H. Fukuyama and P. M. Platzman, Solid State Comm. **15** (1974), 677
Phys. Rev. **B10** (1974), 3150
- 6) A. A. Kugler, Ann. of Phys. **53** (1969), 133
- 7) Y. Ida, Phys. Rev. **187** (1969), 951
- 8) K. Honda, Prog. Theor. Phys. 投稿中
- 9) T. Schneider, G. Srinivasan and C. P. Enz, Phys. Rev. **A5** (1972), 1528
同じく一次相転移する液晶について、秩序度パラメータの運動学により、Soft Mode Instability を議論しているものとして。
R. Blinc, S. Lugomer and B. Žekš, Phys. Rev. **A9** (1974), 2214
- 10) M. Born, J. Chem. Phys. **7** (1939), 591