

不規則系の統計物理学 (IV)

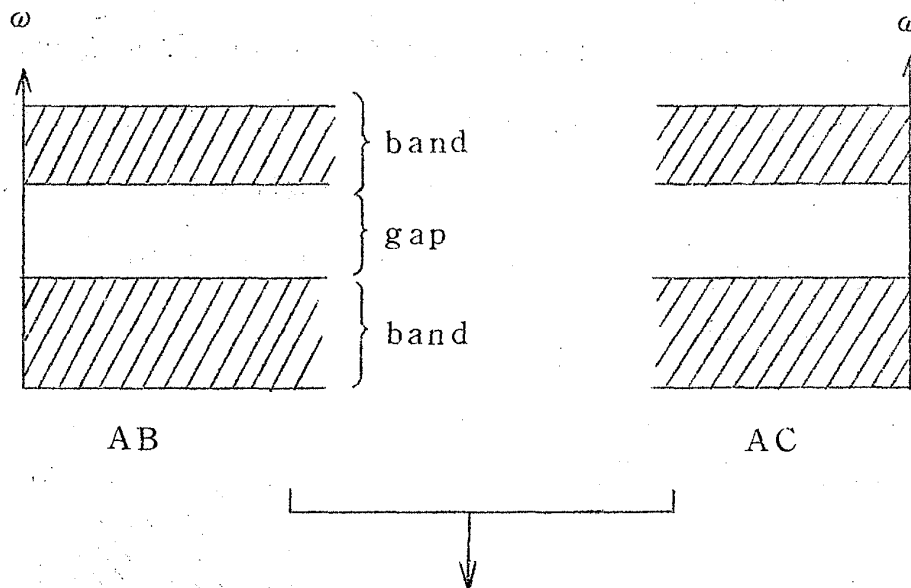
(京大基研) 松田博嗣

§10. Spectral Gaps of (AB+AC)-Type Crystals

この節では、例えばアルカリハライドの混晶 ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) の場合のような置換型混晶 ($\text{AB} + \text{AC}$) 型の系のスペクトルに対する考察を行う。

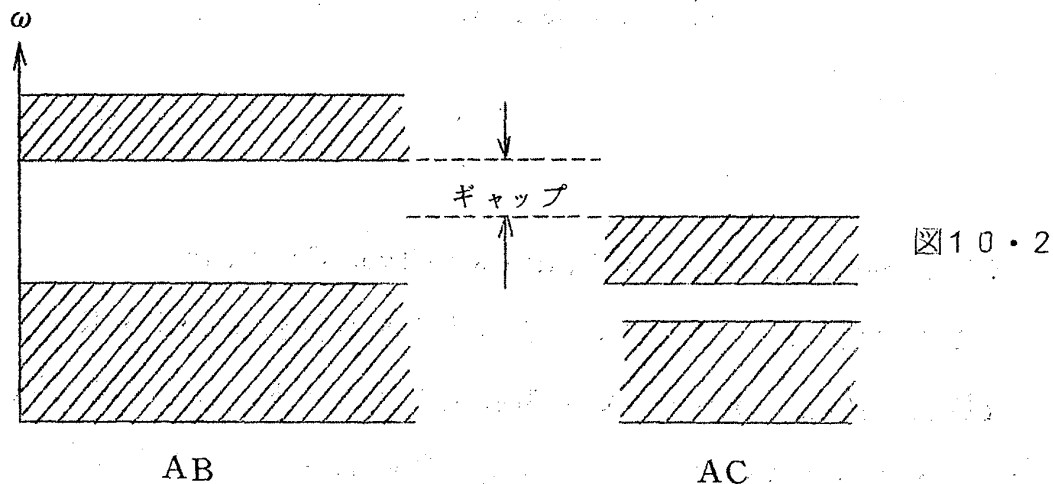
まず AB と AC のスペクトルが下図のようなものとしよう。

図 10・1



混合させる。

C の質量 M_C が B の M_B よりずっと大きい、つまり $M_C \gg M_B$ の場合には上図は、次のようになり、 AB 、 AC に共通なスペクトル・ギャップが生ずる。我々が問題とするのは AB と AC との混合によるギャップの変化である。



isotopic impurityを含む Rosenstock-Newell model (2.3) を例にとって、考察しよう。K 及び K' を各々 central force const. 及び non-central force const. とし、 $M=M_A$, $M_1=M_B$, $M_2=M_C$ とする。 M_1 , M_2 , M の大小関係に従って、periodic system の band 構造は図 10.3 (i), (ii), (iii) の三つの場合がある。図のタテ軸は $2(K+2K')$ を単位にした ω^2 である。

(i) $M < M_1 < M_2$

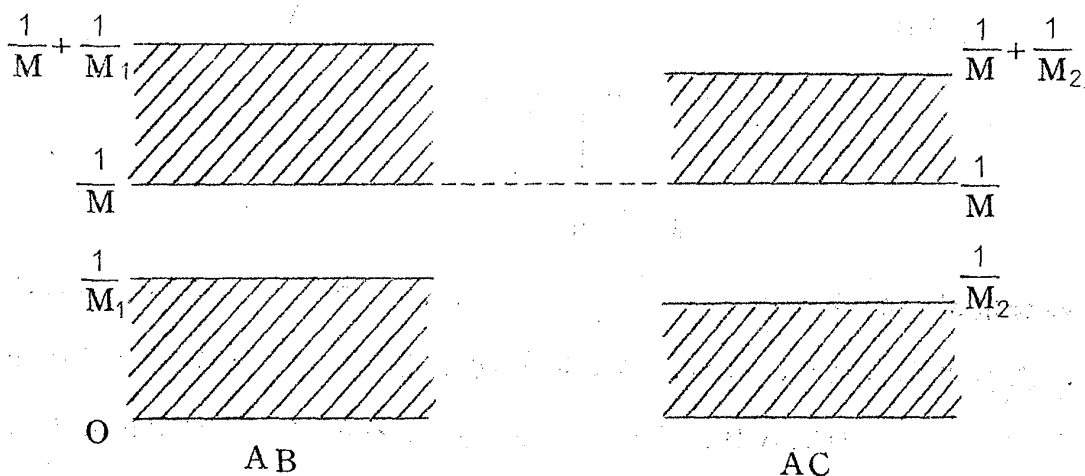


図 10.3 (i)

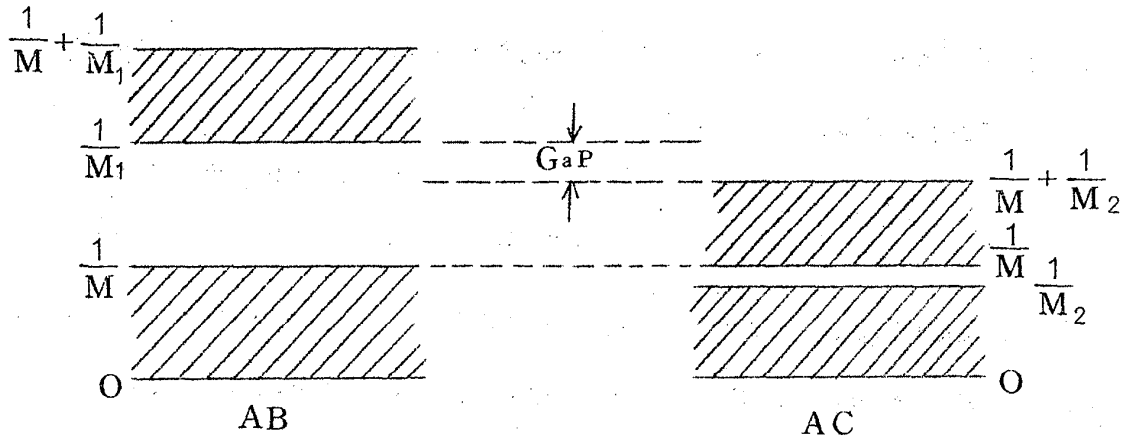
(II) $M_1 < M < M_2$ 

図10・3 (II)

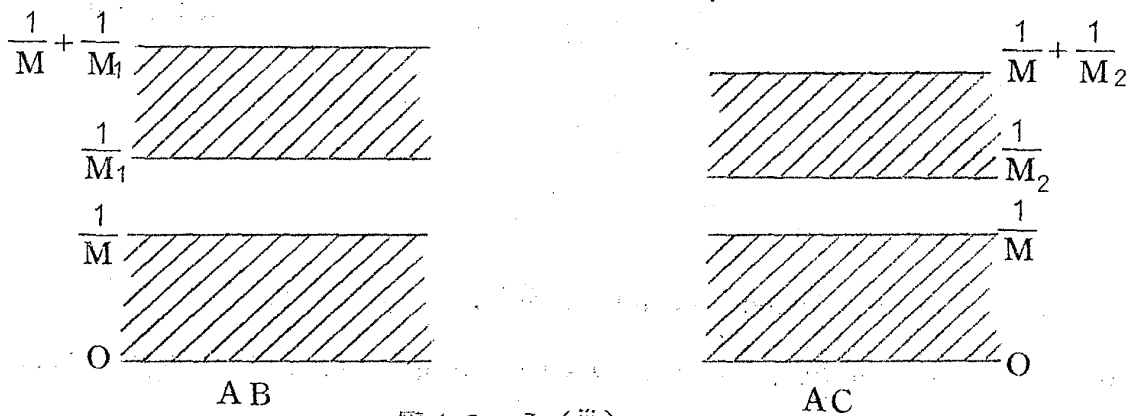
(III) $M_1 < M_2 < M$ 

図10・3 (III)

まず $\underline{\Omega}_1 \equiv 2(K + 2K')M_1^{-1}$, $\bar{\Omega}_\alpha \equiv 2(K + 2K')(M^{-1} + M_\alpha^{-1})$ ($\alpha=1, 2$) を定義して $[\bar{\Omega}_2, \underline{\Omega}_1]$ が不規則系で gap になるための条件を考えよう。

必要条件としては, $r \equiv |M_1^{-1} - M_2^{-1}| / M^{-1}$ を定義すると, $r > 1$ なることが直ちに判る。実際もし $r \leq 1$ ならば図10.3から見られるように $\underline{\Omega}_1 \leq \bar{\Omega}_2$ となり区間 $[\bar{\Omega}_2, \underline{\Omega}_1]$ は純AB又は純AC結晶の band を含むことになる。不規則系では部分的に純AB又は純AC結晶と同じ構造をもった十分大きい cluster が存在する確率は0でないので Ledermann の定理より区間 $[\bar{\Omega}_2, \underline{\Omega}_1]$ は gap とはなり得ない。

ところで $r > 1$ は gap のための十分条件でもあることが示される。

松田博嗣

(証明)

fixed island と free island の概念を導入して議論を進めよう。系の構造は次式で与えられるとする。

$$\text{mass}(n_1, n_2, n_3) = \begin{cases} M & n_1 + n_2 + n_3 = \text{even} \\ M_1 \text{ or } M_2 & \text{ " } = \text{odd} \end{cases}$$

結晶は NaCl 型としよう。平面に射影すると図 10・4 のようになる。

M を ∞ にすると全系は力学的に独立ないくつかの系に分離される。

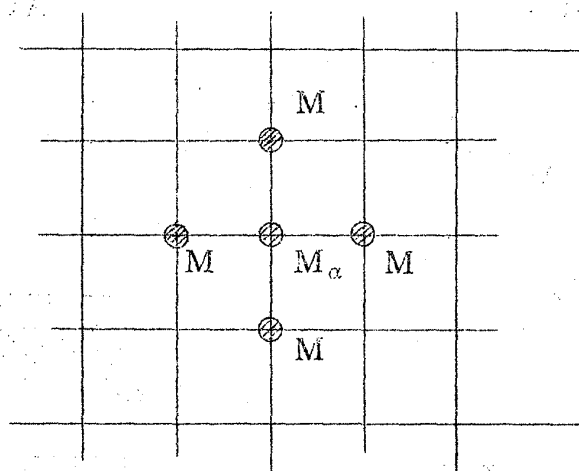
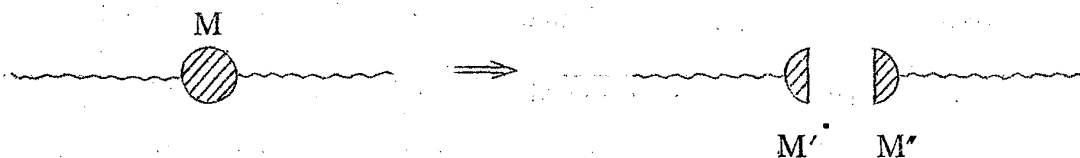


図 10・4

この各々の系を fixed island と呼び、その時全系の高い方から数えて第 n 番目の振動数を ω_n 、もともとの系の第 n 番目の振動数を ω_n とすればレーリーの定理によって $\omega_n \geq \omega_n$ 。

次に M を下図のように分割する。



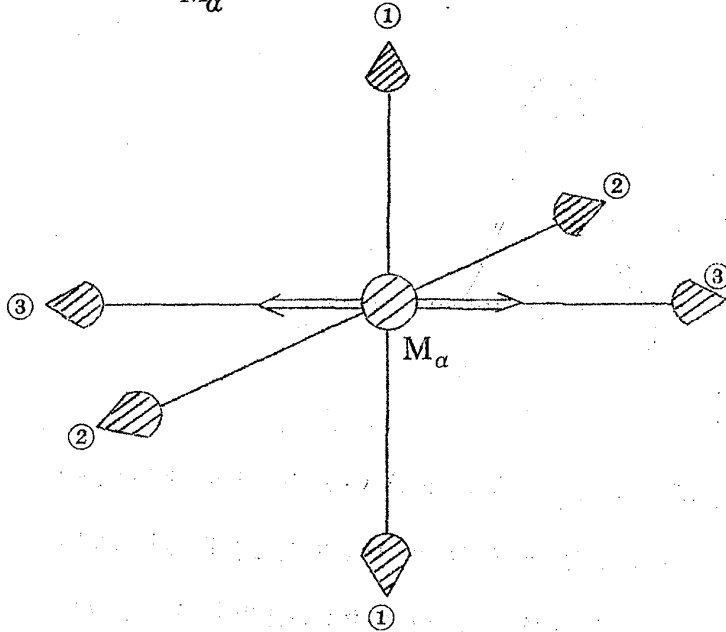
$$(M' + M'' = M)$$

図 10・5

このようにしても全系は力学的に独立ないくつかの系 (free island) に分離される。このようにして得られた系全体の第 n 番目の振動数を ω_n とすると、質量分割は ∞ の force constant のバネの強さを 0 にした事であるから

Rayleigh の定理により $\bar{\omega}_n \geq \omega_n \geq \omega_n$ が成り立つ。

今、質量 M_1 の原子が N_1 個、 M_2 が N_2 、 M が $N = (N_1 + N_2)$ 個ある場合を想定する。 M_α を中心とする fixed island の最大自乗振動数は $\underline{\Omega}_\alpha = 2(K + 2K') \frac{1}{M_\alpha}$ である。



free island として第 10.6 図

のような系を考える。ただし

$\longleftrightarrow$ の方向の振動を考えることにする。

① ② は切り取った (つまり islandization した) mass の一片である。

① ② の mass は $\frac{MK'}{2(K+2K')}$

③ は $\frac{MK}{2(K+2K')}$ である。

この free island の最大自乗振動数は

$$\bar{\Omega}_\alpha = 2(K + 2K') \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_\alpha} \right)$$

次の自乗振動数は $\bar{\Omega}'_\alpha = 2(K + 2K') \frac{1}{M}$ 故 $\bar{\Omega}_\alpha > \bar{\Omega}'_\alpha$ に注意する。

故に fixed island 系では

$$\omega_n^2 = \underline{\Omega}_1 \quad \text{for } 1 \leq n \leq N_1$$

free island 系では

$$\bar{\omega}_n^2 = \bar{\Omega}_2 \quad \text{for } N_1 + 1 \leq n \leq N$$

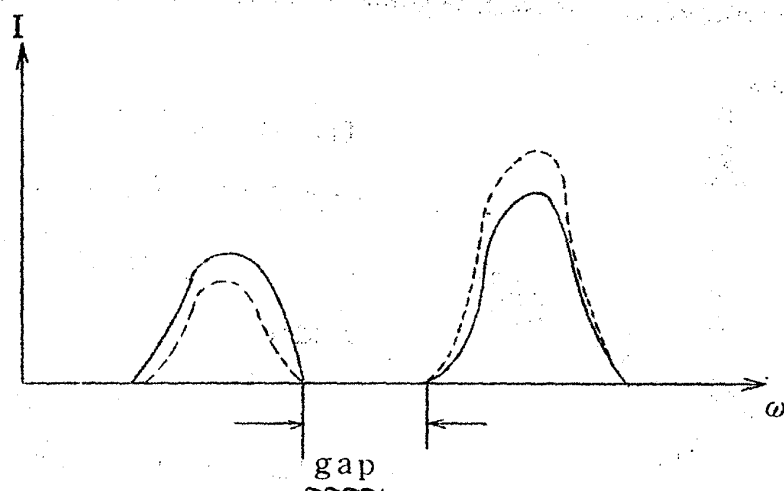
が成立ち

$$\begin{cases} \omega_{N_1}^2 \geq \underline{\omega}_{N_1}^2 = \underline{\Omega}_1 \\ \bar{\Omega}_2 = \bar{\omega}_{N_1+1}^2 \geq \omega_{N_1+1}^2 \end{cases} \quad \text{である。}$$

$r > 1$ のときは $\underline{\Omega}_1 > \bar{\Omega}_2$ となる。

松田博嗣

従って $[\bar{\Omega}_2, \underline{\Omega}_1]$ は gap になる。つまり $AB + AC$ (混合) でも gap になる。赤外吸収を考えれば吸収スペクトルは次のようになるであろう。



混晶の赤外吸収又は反射率の測定によると $(AB + AC)$ 型の場合強度のピークは一つで B, C の濃度変化につれてピークの振動数が移動するいわゆる amalgamation type (a-type) とピークが B, C の各々に相当して二つありピークの振動数よりむしろ各々の強度が濃度と共に変化するいわゆる persistence type (p-type) とに分類される。上のモデルだと $\gamma > 1$ ならば p-type, $\gamma \ll 1$ ならば a-type となる筈である。因みに実験結果を表にまとめてみると第 1 表のようになる。〔G. Lucovsky et al, 'Localized Excitations in Solids' (Edited by R. F. Wallis, Plenum press, New York, 1968), p 592〕, [H. Matsuda and T. Miyata, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 42 印刷中] これで見ると $\gamma = 1$ が大体 a-type と p-type の境になっているようである。上のモデルだと $\gamma < 1$ で p-type は必ずしも理論的に排除されないが $\gamma > 1$ で a-type と言うことはあり得ない。このような混晶があればそれはここで考えたような Rosenstock-Newell model が本質的に悪いことになる。このような意味で実験と理論の比較は興味があるであろう。

第1表 AB_xC_{1-x} -type mixed crystal

A (M_A^{-1})	B (M_B^{-1})	C (M_C^{-1})	$r \equiv \frac{ M_B^{-1} - M_C^{-1} }{M_A^{-1}}$	type
Cl ($\frac{1}{35.5} = 0.0282$)	K ($\frac{1}{39.1} = 0.0256$)	Na ($\frac{1}{23.0} = 0.0435$)	0.635	a
Cl	K (0.0256)	Rb ($\frac{1}{85.5} = 0.0117$)	0.493	a
Cl	K (0.0256)	Tl ($\frac{1}{204.4} = 0.0049$)	0.735	a
O ($\frac{1}{16.0} = 0.0625$)	Ni ($\frac{1}{58.7} = 0.0171$)	Co ($\frac{1}{58.9} = 0.0170$)	0.002	a
F ₂ ($\frac{1}{19.2} = 0.0556$)	Sr ($\frac{1}{87.6} = 0.0114$)	Ca ($\frac{1}{40.1} = 0.0250$)	0.245	a
F ₂	Sr (0.0114)	Ba ($\frac{1}{137.4} = 0.0073$)	0.074	a
S ($\frac{1}{32.1} = 0.0312$)	Cd ($\frac{1}{112.4} = 0.0089$)	Zn ($\frac{1}{65.4} = 0.0153$)	0.205	a
Ga ($\frac{1}{69.7} = 0.0143$)	As ($\frac{1}{74.9} = 0.0133$)	Sb ($\frac{1}{121.8} = 0.0082$)	0.357	a or p
Ga	As (0.0133)	P ($\frac{1}{31.0} = 0.0322$)	1.32	p
Cd (0.0089)	S (0.0312)	Se ($\frac{1}{79.0} = 0.0127$)	2.08	p
In ($\frac{1}{114.8} = 0.0087$)	As (0.0133)	P (0.0322)	2.17	p
As (0.0133)	In (0.0087)	Ga (0.0143)	0.421	?
Zn (0.0153)	S (0.0312)	Se (0.0127)	1.21	p

Hori はこのような混晶における gap の存在は同位元素不純物である限り力の法則に無関係に論ずることが出来ることを示した。〔J. Hori, Proc. Phys. Soc. 92 (1967), 977〕。ここではこのような拡張を前節で述べた M D T を用いて考えてみる。系の Hamiltonian は

$$H = \sum_{m,n} \sum V_{mn} (\sigma(m), \sigma(n)) a_m^* a_n \quad \text{とする。}$$

ただし $\sigma(m)$ は sitem を占める原子の種類を示す。

松田博嗣

この系が N_A 個の A atom と N_B 個の B atom を含むとしよう。上から数えて第 n 番目の固有値を Ω_n とする。 N_A 個の A atom を B atom に変えたとき、 n 番目の固有値を Ω_n^B 、 N_B 個の B atom を A に変えたときのそれを Ω_n^A とすると、M D T により

$$\Omega_n \geq \Omega_{n+N_B}^A, \quad \Omega_{n+1} \leq \Omega_{n+1-N_A}^B$$

もし、 $\Omega_{p+N_A+N_B}^A > \Omega_{p+1}^B$ を満たす整数 p が存在すれば

$$\Omega_{p+N_A} \geq \Omega_{p+N_A+N_B}^A > \Omega_{p+1}^B \geq \Omega_{p+N_A+1}$$

isotopic impurity では V_{mn} は Dynamical matrix となる。

(short range, long range, いずれもよい。)

Rosenstock-Newell model では $p=0$ とおけば上の不等式は図 10.3 (II) になる。

H は Frenkel exciton, tight-binding model で、従って、この程度に対しては gap を discuss 出来る。

§ 11. 波動関数の局在性

完全に周期的な格子では、Bloch 函数の例でも明らかなように、波動函数は系全体に広がっている。これが Randomness を持つ系では、どのように変わるであろうか。この節と次の節では、この問題を論ずることにしよう。

先ず、N. Mott による suggestion がある。彼は「一次元の Random system では波動函数が必ず局在する」と予想した。

[N. Mott, Adv. in Phys. 17 (1968), 50]

一方、Conductivity と Localization との関係については Halperin が論じており、Random system では (localization があれば) $\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re } \sigma(\omega) \rightarrow 0$ となる事を示した。以下、Halperin の議論を詳しくみてみよう。

charge e を持ち, spinless の電子気体 (相互作用はしていないとする) に対して Kubo formula を適用すると conductivity の Real part に対して, 次の式が成立する。

$$\text{Re } \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar^3}{m^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} F(E, E + \hbar\omega) dE \quad (11.1)$$

ここに f は Fermi 分布函数であり, $F(E, E')$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F(E, E') &= \sum_{\substack{n, n' \\ (n \neq n')}} \left| \int \varphi_n^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi_{n'} d\tau \right|^2 \delta(E - E_n) \delta(E' - E_{n'}) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{n, n' \\ (n \neq n')}} |\langle n | p | n' \rangle|^2 \delta(E - E_n) \delta(E' - E_{n'}) \end{aligned} \quad (11.2)$$

(11.2) で p は momentum operator である。

系の Hamiltonian を H とすると, (H は free electron 系を記述している)

coordinate operator x との交換関係は

$$\begin{aligned} [x, H] &= xH - Hx \\ &= \frac{1}{2m} [x, p^2] \\ &= \frac{i\hbar}{m} p \end{aligned} \quad (11.3)$$

これより

$$\langle n | p | n' \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | x | n' \rangle (E_{n'} - E_n)$$

従って

$$\begin{aligned} \sum_{n' (\neq n)} \frac{|\langle n | p | n' \rangle|^2}{(E_n - E_{n'})} &= \frac{m^2}{\hbar^2} \sum_{n' (\neq n)} \langle n | x | n' \rangle \langle n' | x | n \rangle \\ &= \left(\frac{m}{\hbar}\right)^2 \sum_{n'} \langle n | (x - x_n) | n' \rangle \langle n' | (x - x_n) | n \rangle \end{aligned}$$

$$\text{here } x_n \equiv \langle n | x | n \rangle$$

$$= \left(\frac{m}{\hbar}\right)^2 \langle n | (x - x_n)^2 | n \rangle \langle c \rangle \quad (\langle c \rangle = \text{const}) \quad (11.4)$$

松田博嗣

不等式 (1.1.4) を満たす localization があるとする。次に、次式で与えられる積分を考えよう。

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \sum_{n,n'} \frac{|\langle n | p | n' \rangle|^2}{(E_n - E_{n'})^2} \delta(E - E_n) \delta(E + \hbar\omega - E_{n'}) d\omega \\ &= \int_0^\infty \frac{F(E, E + \hbar\omega)}{\omega^2} d\omega \quad \langle C / \hbar \sum_n \delta(E - E_n) = \hbar^{-1} C \rho(E) \rangle \\ & \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ & \qquad \qquad \qquad \text{finite} \end{aligned}$$

上の式が成立するためには

$\lim_{\omega \rightarrow 0} F(E, E + \hbar\omega) = 0$ (ω) でなければならない。

つまり、波動函数が (1.1.4) が成立つ意味で局在しているならば, static conductivity はないことになる。

では、実際に Random system で波動函数は局在しているか？

これを次節で論ずることにして。

§12. Randomness が波動函数に及ぼす効果

具体的な例として coupling constant K が 1 であるような harmonic linear chain を考えよう。

運動方程式より

$$\begin{aligned} U_{n+1} &= m_n \omega^2 U_n - U_{n-1} \\ &= b_n U_n - U_{n-1} \end{aligned} \quad -\infty < n < \infty \quad (1.21)$$

そして b_n が random variable になっている。

ここで chain の ensemble (つまり b_n の set $-\infty < n < \infty$ の ensemble) を考える。

$F_n(b_n) = F(b_n)$ を分布密度函数とし、かつ、次の仮定を置く。

$$F(b_n, b_m) = F(b_n) F(b_m) \quad (12.2)$$

$\langle \rangle$ で ensemble average を意味するものとしよう。そこで $f(n) \equiv \langle U_n^2 \rangle$, $g(n) \equiv \langle U_n U_{n-1} \rangle$ なる量を導入しよう。まず $f(-1)$, $f(0)$, $g(0)$ が与えられているものとし, $f(n)$, $g(n)$ ($n > 0$) を求めることを試みる。

次の関係式が, まず, 成立している。 $\{ (12.1) \text{ を平方して average する } \}$

$$f(n+1) = \langle b^2 \rangle f(n) + f(n-1) - 2\langle b \rangle g(n) \quad (12.3)$$

又, (12.1) の両辺に U_n をかけて ensemble average をとると,

$$g(n+1) = \langle b \rangle f(n) - g(n) \quad (12.4)$$

(12.4) を (12.3) に用いて $f(n)$ を消去すると $g(n)$ に対する漸化式が求まる。

$$\begin{aligned} & \{ g(n+2) + (1 - \langle b^2 \rangle) g(n+1) + (2\langle b \rangle^2 - \langle b^2 \rangle - 1) g(n) \\ & \quad - g(n-1) = 0 \end{aligned} \quad (12.5)$$

(12.5) の解を $g(n) \propto X^n$ の形で求める。

$$P(X) \equiv X^3 + (1 - \beta) X^2 + (2\gamma - \beta - 1) X - 1 = 0 \quad (12.6)$$

ここに

$$\beta \equiv \langle b^2 \rangle, \quad \gamma \equiv \langle b \rangle^2$$

$\beta = \gamma$ ならば

$$P(X) = (X-1) \{ X^2 + (2-\beta) X + 1 \}$$

ここで $0 \leq \beta \leq 4$ ならば $P(X) = 0$ の全ての根の絶対値は 1 である。従って $|U_n|$ が n と共に限りなく増すようなことはない。

randomness があると $\beta > \gamma$ であるから

$$\begin{cases} P(1) = 2(\gamma - \beta) < 0 \\ P(\infty) = \infty \end{cases}$$

このことは 1 を越す実根が常に存在することを意味している。又, $P(-1) =$

松田博嗣

$-2\gamma < 0$, $P(-\infty) < 0$ である。

$X = 1 + t$ とおき, $|t| \ll 1$, $0 < \beta < 4$ の範囲で近似的に t を求めると,

$$t \simeq \frac{2(\beta - \gamma)}{4 - \beta}$$

これにより

$$\ell_n \frac{\langle U_n^2 \rangle}{\langle U_0^2 \rangle} \xrightarrow{(N \rightarrow \infty)} N \frac{2(\beta - \gamma)}{4 - \beta} \quad (12.7)$$

(if $|\beta - \gamma| \ll 1$.)

{ $|\beta - \gamma| \ll 1$ は, randomness が小さいことに対応している。 }

次に Borland によって定義された degree of localization なる量を導入しよう。(cf. 物性研究 10-4 page 335)

$$L \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \{ \langle \ell_n U_N^2 \rangle - \langle \ell_n U_0^2 \rangle \} \quad (12.8)$$

(12.7) の精密な評価やその導出は相当な困難を伴うので $\langle \ell_n |X| \rangle$ $\ell_n \langle |X| \rangle$ が成立することから, (12.7) を用いて, localization の upper bound を調べることにしよう。

例)

$m_n = M$ or M' (mass), $M' = \frac{3}{2}M$

M と M' を得る確率は等しいとする。

$$\omega = \frac{2}{\sqrt{M}} \sin \beta,$$

そして, $N \ell_n P = \ell_n \frac{\langle U_N^2 \rangle}{\langle U_0^2 \rangle}$ とし, $\ell_n P$ を $\sin^2 \beta$ の函数として数値的に求めて plot した。(図 12.1)

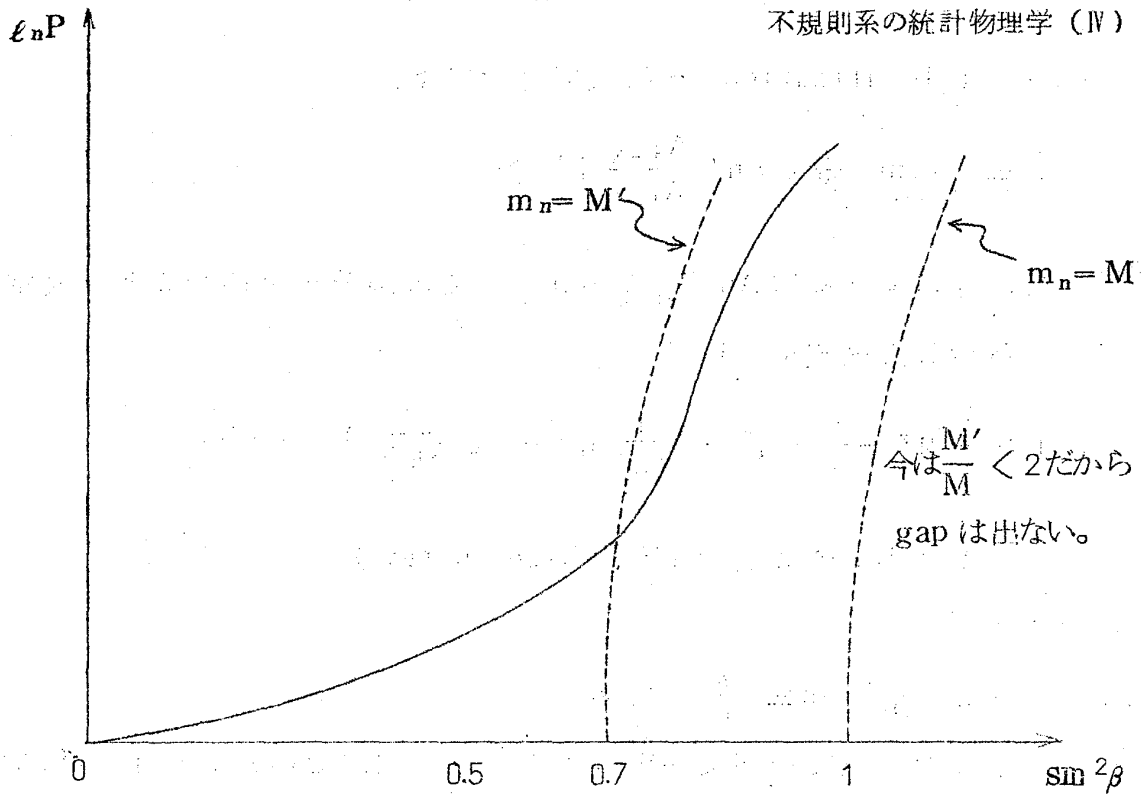


図 12.1 *)

図より不規則系では $|U_n|$ は $n \rightarrow \infty$ と共に限りなく指数関数的に増し得ること、その増し率の上限は ω と共に増大することが判る。

次に Borland [Proc. Roy. Soc. A 274 (1963), 529] の結果を略述しておく。系を記述する Schrodinger 方程式は次式で与えられる。

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + V(x) \varphi = K^2 \varphi$$

$$V(x) = -\sum_n \mu \delta(x - x_n) \quad (x_n \text{ が random variable})$$

$\ell_n = x_{n+1} - x_n$ とし、 ℓ_n の分布密度関数を

$$p(\ell_n) = \frac{1}{b} e^{-\ell/b} \quad b = \langle \ell \rangle \quad \text{としよう。}$$

$X_i \leq x \leq X_{i+1}$ に対して

$$\varphi = A_i \cos[k(x - x_i) + \varepsilon_i] \quad \text{とおいて、}$$

*) 図は石井一成氏の計算による

松田博嗣

degree of localization を次式で定義する。

$$L \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle \ln | \frac{A_{j+N}}{A_j} |^2 \rangle$$

そして、今の場合には A_n/A_{n-1} が $n \rightarrow \infty$ で極限分布を持つことを仮定しそれに対する積分方程式を解いて

$$L = \frac{1}{4} q^2 - \frac{1}{4} \lambda q^3 - \frac{1}{32} q^4 + O\left(\frac{1}{k^5}\right) \quad (> 0)$$

for large k (つまり, high energy)

が求まる。

ここに $\lambda \equiv \frac{1}{kb}$, $p \equiv \frac{\mu}{k}$ である。

以上は空間の或点で初期条件を与えた波動関数はその点から十分離れた点で不規則性のためその振巾が指数関数的に距離と共に増大するらしいことを述べた。これと波動関数の局在性とのつながりは次節で論ずる。