

る必要のあることが小野及び松田によつて強調された。また武野は格子力学の方法を spin wave, その他種々の excitation wave に対して適用する仕事を開始しつつあることをアナウンスした。戸谷は Pb の kohn effect を第 1 原理から出発して説明する試みを発表した。この研究は一方では格子振動理論の基礎のまた基礎にふれるものであり、日本ではこの種の研究が非常に貧しいことから、今後さらに発展させなければならない方向の 1 つであると思われる。

以上概観したように、Time-independent な問題に限つても、今後なすべきことが山積しており、スタッフの不足が痛感される。以上テーマを書き並べてみただけで、私のような栄養不良は息が切れる。この辺で筆をおかしていただくことにする次第である。

# Time-independent Problems

松 田 博 嗣 (京大理)

不完全結晶の格子振動は結晶の完全な並進対称性からのずれが (I) 有限個の point defect によるか, (II) dislocation のような line defect によるか, (III) surface defect によるか, 乃至は (IV) 系が disordered lattice で無限個の point defect をもつ場合に分類されるであろう。又格子振動のモデルとして Born-Oppenheimer 近似の下で原子核の運動自由度だけを取り出し, 更に harmonic な力だけを考えるか, 或は anharmonicity をも考慮するか, それとも原子核の運動自由度だけでなく電子等他の自由度との相互作用も explicit に取り入れる等あるであろう。

そもそも理論の究極の目的が自然現象に対する広汎な信頼し得る予言可能性にあるならば, そこへの過程としてわれわれの考察するモデルが一般的, 現実的なものであり, しかもそのモデルについての考察の結論が不透明な仮

定の上に立つものでなく，かつ trivial なものであつてはならない，しかしこの種々の要請はしばしば互に矛盾し，どのような折れ合いをするのがよいかはある程度主観の問題である。

不完全結晶の格子振動に対する harmonic model はこれら種々の要請をかなり調和よく取入れたモデルであり，それについての確実な知識を漸進的に求めて行くことはたしかに一つの態度であり，それは実験との比較によりモデルの限界を *a posteriori* に浮び上らしてくれるであろう。以下このモデルについて考える。

harmonic model の time-independent な性質を知るには結局 Avogadro 数の order の次元の連立一次方程式を解きさえすればよい。しかしそれを一般に解くことは現在の high speed computer の能力外である。われわれは defect の type，問題の性質に応じて Avogadro 数の order の次元を消去し，少くも今の computer の間尺に合うような解き方，それも出来るだけ能率的で見通しのよい解き方を考え出し，実験結果と何らかの意味で比較し得るような定性的定量的結論を出さねばならない。ここでは冒頭に掲げた種々の type の defect の場合の time-independent な性質の研究をごく大雑把に概観し<sup>1)</sup>，ついで special case として筆者らの手掛けた鎖状分子の問題を考えてみたい。

まず (I) 有限個の point defect の場合，一般に力が short range であれば Green 関数の方法<sup>2),3)</sup>により系の基準振動は  $O(1)$  の次元の積分と行列式の計算により求められるようになっている。特に一次元格子の場合には Hori-Asahi の導入した<sup>4)</sup> 伝達行列の方法が便利である。これは一次元では原子を自然に一列に並べて順序づけが出来るからで，例えば鎖状分子のようにこうした順序づけが自然に出来る限りこの方法は拡張し得て見通しがよい。<sup>5)</sup> 更に Asahi は二次元への拡張を試みた。<sup>6)</sup>

defect の数が 1 コ又は 2 コの場合には上の方法を用いて localized

vibration が出る出方とか, free energy の変化などくわしく調べられている。<sup>1), 7)</sup> むろん調べつくされたわけではなく, たとえば defect が空格子点である場合などは余りなされていないようである。

一万三次元的な結晶での実験も alkali halide の U-center の localized mode による赤外吸収とか<sup>8)</sup>, nickel paradium alloy の neutron scattering の実験とか<sup>9)</sup> 次第に精密なものが出だしている。

一体どれだけの事が具体的に計算され, どんな物理的に興味のある問題が残っているかを作表するのもよかろう。これらの穴を埋め, くわしい実験との比較を進めれば次第に point defect の性質が明らかになつて行くであろう。それは重要なことには違いないが, 有限個の point defect の問題は既に一応出来る問題になつているので, 今後はそれと共に harmonic model の限界を認識して anharmonicity を取入れるとか<sup>10)</sup>, 拡張されたモデルに対する基礎的研究も望ましい。

次に (II) line defect については余り調べられていないようである。Ishioka, Suzuki は結晶内の dislocation は localized mode を伴い, これによる phonon scattering が熱伝導に重要に影響すると考えた。<sup>11)</sup> このような考え方の基礎づけが必要であろう。

(III) よく知られているように elastic continuum が free surface をもつときには Rayleigh-type の surface wave がある条件下で存在し得る。<sup>1), 12), 13)</sup> これが discrete な原子配列をもつ結晶の場合どのようなかについては Gazis, Wallis らによつて調べられ,<sup>13), 14)</sup> 最近では北大グループが活発に研究を進めている。簡単なモデルについては大きな数学的困難はないが, Wallis が示したように例えば  $x, y, z$  方向への変位の成分が互に couple しない再近接 central and non-central force をもつ単原子立方格子では surface wave が存在しない。従つて簡単なモデルは十分現実的なものとは考え難く, モデルを改良すると計算

はむつかしくなろう。また boundary surface と point defect とは free energy を介して相互作用する筈である。<sup>1)</sup> これが H-D 混合物とか  $\text{He}^4 - \text{He}^3$  混合物について観測されれば面白いであろう。

surface が closed surface のとき、すなわち系が boundary をもつとき、もし系の size が十分大きければ Ledermann の定理<sup>15)</sup> により boundary condition の差異の frequency spectrum に及ぼす影響は無視し得る。しかし Rosenstock の示したように<sup>16)</sup> この影響は optical absorption spectrum に対しては無視し得ない。こうした効果は系の size が小さくなるにつれ、ますます重要になるであろう。

small particle の比熱については Montroll, Stratton, Dupuis らによつて、かなりくわしく研究された。<sup>1), 17)</sup> 彼等の考えたような数学的な boundary だけでなく物理的な surface の影響をも取入れたモデルを考えねばならぬのかも知れない。しかし実験の方にも困難があつて、これらの理論を critical に check するまでに到つてないようである。

最後に (IV) disordered lattice の場合の frequency spectrum, free energy 等は moment method, mean eigenvalue equation, perturbation method その他の方法で盛に調べられた。<sup>1), 3), 18)</sup> しかし Dean<sup>19)</sup> が 8000 ~ 32000 コの atom よりなる disordered linear chain について machine calculation で求めた frequency spectrum は例えば moment method によるものと異なり、極めて複雑なもので、上記種々の近似法の有効性に対して相当疑問を起させる。disordered lattice は合金の性質、同位元素分離の問題等重要であるにも拘らず、(I) の場合とは対照的に原理的にも明らかでない。従来の種々の方法の有効性の検討、定性的な特徴を明らかにするような研究、新しい計算方法の開拓等が望まれる分野である。

さて鎖状分子に対する興味は上記の (II) を除いてはすべての場合の問題

が含まれていること，前に述べたように伝達行列の方法が使えるので理論構成が簡単であること，しかも極めて現実的な物質で赤外，ラマン等実験結果も豊富であり，<sup>20)</sup> 簡単な model substance，例えば炭素数一定の炭化水素，その誘導体等の合成と測定などが盛に行なわれているので，<sup>21)-23)</sup> この本質的に一次元的な問題が単に三次元の結果に対する suggestion を与える以上の意味をもつことにある。鎖状分子では localized vibration はむしろしばしば起つていると考えられる。特定の原子団ごとにグループ振動数と称する一定の振動数を与えることが出来る<sup>20), 24)</sup> のもこれに対応するであろう。すでに1940年Whitcombらは鎖状分子の基準振動には振動が chain 全体に広がる chain vibration と端の部分に localige する end vibration とがあることを指摘している。<sup>25)</sup>

数学的には鎖状分子の問題は次のような Hermite 行列の squared frequency  $\omega^2$  に対する永年方程式を解く問題に他ならない。

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \omega^2 B_{11} & A_{12} - \omega^2 B_{12} & \cdots & A_{1N} - \omega^2 B_{1N} \\ A_{21} - \omega^2 B_{21} & A_{22} - \omega^2 B_{22} & \cdots & A_{2N} - \omega^2 B_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} - \omega^2 B_{N1} & A_{N2} - \omega^2 B_{N2} & \cdots & A_{NN} - \omega^2 B_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

ただし  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  は  $i$  番目の subspace と  $j$  番目の subspace に対する行列で  $A_{ij} = 0$ ,  $B_{ij} = 0$  (for  $|i - j| > q$ ) なる "force range"  $q$  が存在するとする。今 subspace の次元の最大値を  $p$  とすると (1) は

$$\det A(\omega) = 0 \quad (2)$$

$$A(\omega) = F^t T_N T_{N-1} \cdots T_2 T_1 F \quad (3)$$

なる式に帰着せしめられる。ここに  $T_i$  は  $2pq$  次元の行列で， $\omega^2$  の known function であり， $F = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ， $F^t = (1 \ 0)$  である。<sup>5), 26)</sup>

特に大部分の  $i$  に対し

$$A_{ij} = A_{i-j}, \quad B_{ij} = B_{i-j} \quad (A_{i-j}, B_{i-j} \text{ は } \bar{p} (\leq p)$$

次元の正万行列) が成立つ場合は大部分の  $T_i$  が  $i$  に independent となり,  $T_i$  を対角にする表示を取ることにより (2) は 簡単化される。この場合例えば normal frequency に対する分子端の影響, 長さ  $N$  の影響等 systematic な性質を導き得る。多くの鎖状分子は上の条件をよくみたすと考えられ, 事実種々の有限長鎖状分子に対する赤外吸収の frequency に対する実験結果は理論とよく一致し, 上の仮定を支持しているようである。<sup>5), 22), 26)</sup>

これらの測定において鎖状分子は多くの場合分子結晶を作つていて, 結晶場の影響も観測, 解析されている。<sup>27)</sup> 結晶場の影響は periodic lattice に対する Born-von Karman の手法に従つて unit cell 内の問題に帰着せしめられる。こうした所謂 solvent effect をも取入れ, 更に精密広汎な理論と実験の比較を進めることにより分子構造に対するくわしい知見が得られるであろう。赤外吸収の pattern の与える information は absorption frequency にとどまらず, その intensity と shape がある。これらの測定の ambiguity は次第に除かれつつあるので, 従来 intensity, shape に対する理論が手薄であつたが, この方面に対するモデルの限界の認識と拡張は将来の問題であろう。最近は典型的な鎖状高分子であるポリエチレンの低温の比熱が測定され, 理論との比較が活潑に行なわれている。<sup>28)</sup> ここでは unit cell 同志が任意の位相差で振動する mode がきくので, optical な測定とは相補的である。

最後に disordered chain molecule であるが, 現実的な問題として例えば cis - CHD = CHD 及び trans - CHD = CHD を重合させても重水素化ポリエチレンが得られている。この赤外吸収からその構造を調べようと云う研究が行なわれているが,<sup>23)</sup> Dean の結果<sup>19)</sup> にかんがみてこうし

た研究の基礎を十分固める必要がある。これは (2), (3) において  $T_i$  が与えられた確率分布で  $T^{(\alpha)}$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, r$ ) となるときの  $A(\omega)$  の性質を調べることもである。前に述べたように Dean は最も簡単な  $p = q = 1$  の場合について computer で a posteriori に spectrum が相当に ordered lattice における有限個の point defect による localized vibration の性格を残していることを示し, かつ見地からの接近法を suggest した。こうした spectrum の特徴を a priori に調べて行くことは興味があり, 従来の近似法の妥当性を判定し, 有効な近似法を見出すのに役に立つであろう。

Hori は彼の複素面での vector model<sup>29)</sup> の見地から検討を進め興味深い結果を得つつある。Matsuda は Dean の考察した mass  $M$  と  $M'$  ( $M < M'$ ) の最近接相互作用の isotopic diatomic disordered chain について次の性質があることを示した。<sup>30)</sup> すべての原子の mass が  $M$  のときの最大の frequency を  $\omega_{\max}$ ,

$$\omega = \omega_{\max} \sin \left( \frac{\pi}{2} t \right) \quad (4)$$

とし,  $g(\omega)d\omega$  を  $[\omega, \omega + d\omega]$  に存在する normal mode の fraction とすると, 任意の有理数  $t$  に対しある finite number  $Q(t)$  が対応し  $M'/M > Q(t)$  で mass  $M'$  の atom が十分多くあるときは atom の concentration ratio とか配列に無関係に  $g(\omega) = 0$  となる。しかも  $Q(\frac{1}{2}) = 2$  で, この結果は Dean の結果と consistent である。これは上記の条件をみたすとき  $|\det A(\omega)| = |A(\omega)| \rightarrow \infty$  なることから出る。この結果は a priori に frequency spectrum の singular な振舞を suggest するものである。

二次元以上の場合にはどうなるかは興味深い問題であるが, そこへ行く前に  $p = q = 1$  以外の任意の  $p, q$  に対しての  $A(\omega)$  のふるまいを研究するのが必要であろう。これは matrix の無限乗積の漸近的な振舞いと云

う数学的な問題でもある。数学者の手でどの程度のことが調べられているか筆者はまだ不勉強であるが、どなたか教えて頂ければ幸甚である。大体 (1) は分子の電子状態の問題に出てくる type の永年方程式であり、鎖状分子の振動の問題はその電子状態の問題と密接に関連する。こうした問題は例えば最近 Yomosa らによつて取扱われている。<sup>31)</sup> 有機物質において鎖状分子の占める重要性にかんがみて、その基礎としての上のような数学的研究とその応用との発展が望まれる次第である。

### References

#### 1) Review として例えば

A.A. Maradudin, E.W. Montroll and G.H. Weiss, Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York) Suppl. 3 (1963).

Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 23 (1962).

2) E.W. Montroll and R.B. Potts, Phys. Rev. 100 (1955), 525.

3) I.M. Lifschitz, Nuovo Cim. Suppl. 3 Ser. X (1956), 716.

4) J. Hori and T. Asahi, Prog. Theor. Phys. 17 (1957), 523.

5) H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 23 (1962), 22.

6) T. Asahi, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 23 (1962), 59.

7) S. Takeno, S. Kashiwamura and E. Teramoto, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 23 (1962), 124.

T. Kotera, *ibid.* 141.

- 8) G.Schaeffer, J.Phys. Chem. Solids 12 (1960), 233.  
A.Mitsuishi and H.Yoshinaga, Prog. Theor. Phys. Suppl.  
No. 23 (1962), 250.
- 9) R.Mozer, K.Otnes and V.W.Myer, Phys. Rev. Letters  
8 (1962), 278.
- 10) E.Hanamura and T.Inui, Proc. Phys. Soc. Japan 18  
(1963), 689.
- 11) S.Ishioka and H.Suzuki, Proceedings of the International Conference on Crystal Lattice Defects (Kyoto, 1962),  
J. Phys. Soc. Japan Suppl II, Vol 18, p.93.
- 12) R.Stonely, Proc. Roy. Soc. A. 232 (1955), 447.
- 13) D.C.Gazis, R.Herman and R.F.Wallis, J. Phys. Chem.  
Solids 14 (1960), 268; Phys. Rev. 119 (1960), 533.
- 14) R.F.Wallis, Phys. Rev. 105 (1957), 540; 116 (1959),  
302.
- 15) W.Ledermann, Proc. Roy. Soc. 182 (1944), 362.
- 16) H.B.Rosenstock, J. Chem. Phys. 23 (1955), 2415; 27  
(1957), 1194.
- 17) R.Stratton, Phil. Mag. 44 (1953), 519.  
M.Dupuis, R.Mazo, and L.Onsager, J. Chem. Phys. 33  
(1960), 1452.
- 18) J.Hori, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 23 (1962), 3.  
Y.Fukuda, ibid. 79.  
S.Takeno, ibid. 94.
- 19) P.Dean, Proc. Roy. Soc. A 254 (1960), 507; 260  
(1960), 263.

- J.L.Martin, Proc. Roy. Soc. A 260 (1961), 139.
- 20) Review として例えば  
J.Lecomte, Handbuch der Physik (Springer-Verlag, Berlin), Vol. 26 (1958), P.244.  
L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules (Methuen, London, 1958).
- 21) R.G.Snyder and J.H.Schachtschneider, Spectrochim. Acta. 19 (1963), 85.
- 22) 町田, 宇野, 宮島, 直鎖分子の赤外吸収スペクトル, 分子構造シンポジウム (仙台, Oct. 1963), 要旨集第一分冊 P.1.
- 23) 田嶋, 島内, 不規則重水素化ポリエチレンの分子振動, 第12回高分子討論会 (名古屋, Nov. 1963) 要旨集, P.328.
- 24) 水島, 島内, 赤外線吸収とラマン効果, 共立全書 129 (共立出版, 1959).
- 25) S.E.Whitcomb, H.H.Nielsen and L.H.Thomas, J. Chem. Phys. 8 (1940), 143.
- 26) H.Matsuda, K.Okada, T.Takase, and T.Yamamoto, to be published.
- 27) R.G.Snyder, J. Mol. Spectroscopy 7 (1961), 116.
- 28) 小田島, 日本物理学会誌 18 (1963), 719.
- 29) J.Hori, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961), 23; *ibid* in Press.
- 30) H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. to be published.
- 31) Y.Tanikawa, H.Suzuki and S.Yomosa, J. Phys. Soc. Japan 18 (1963), 1051.  
S.Yomosa, *ibid.* 1493.