

不規則格子の統計物理学

京大 基研 松 田 博 嗣

§ 1. 固体論は結晶の周期性を足掛りとして、発展してきた。周期性よりのずれは、通常摂動として考慮される。しかし自然界には、合金、混晶、無定形物質、生体高分子等、周期性よりの著しい「ずれ」をもつ重要な物質が存在する。このような物質の物性を解明するには、上記摂動的方法、並びに周期系で確立されたバンド構造、素励起、有効質量、有効荷電、平均自由行程と云うような基礎的概念の適用限界の考察、新しい取扱法の開発、不規則系の特徴的性質の研究が必要となる。統計物理学はミクロとマクロの橋渡しを目標とする。通常の統計物理学においては、一つの Hamiltonian に支配される系の巨視的性質を論ずる。これに対し、不規則格子の統計物理学においては、種々の Hamiltonian をもつ系の集団を考え、その集団の示す性質の集団平均、乃至は確率的性質を論ずることになる。

この目標のため、簡単なモデルとして、不規則調和振動子結晶を考える。今原子の平衡位置よりの変位を N 次元列ベクトル u で表わすと、角振動数 ω_s をもつ s 番目の基準振動は

$$(\underline{\phi} - \underline{M} \omega_s^2) \underline{u} = 0 \quad (1.1)$$

をみたす。ここに $\underline{M}$, $\underline{\phi}$ は質量, 力の定数を表わす対称行列である。これに対する Green 関数 $\underline{G}(z) = (\underline{\phi} - \underline{M} z)^{-1}$ を考えると便利である。実際 $\underline{G}(z)$ が判れば、自然振動数スペクトル $\nu(\omega^2)$
$$= \frac{1}{N} \sum_s \delta(\omega^2 - \omega_s^2),$$
 および変位相関関数が

$$\nu(\omega^2) = \frac{1}{N\pi} \text{Trace}(\sqrt{\underline{M}} \underline{G}'(\omega^2) \sqrt{\underline{M}}), \quad (1.2)$$

$$\langle \underline{u}(t) \underline{\tilde{u}}(0) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} n(\omega) (\text{sign } \omega) \underline{G}^*(\omega^2) d\omega \quad (1.3)$$

$$\underline{G}^*(z) = \frac{1}{2i} \lim_{\gamma \rightarrow 0+} \{ \underline{G}(z + i\gamma) - \underline{G}(z^* - i\gamma) \} \quad (1.4)$$

$$n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \quad (1.5)$$

と求められる。¹⁾ たゞし $\sim$ は転置行列を示す。

$G(z)$ を求めるために

$$\phi - Mz = \underline{L}^{(0)} - \delta \underline{L}, \quad (1.6)$$

$\underline{L}^{(0)}$: 周期的, $\delta \underline{L}$: 不純物による寄与, $\underline{G}^{(0)} = \underline{L}^{(0)-1}$ とおくと,

$$\underline{G} = \underline{G}^{(0)} + \underline{G}^{(0)} \delta \underline{L} \underline{G}^{(0)} + \underline{G}^{(0)} \delta \underline{L} \underline{G}^{(0)} \delta \underline{L} \underline{G}^{(0)} + \dots \quad (1.7)$$

となる。 $\delta \underline{L}$ は $\delta \underline{L} = \sum_j \delta \underline{L}^{(j)}$ のように種々の不純物よりの寄与の和として表され, $\delta \underline{L}^{(j)}$ は

確率変数と考えられるので, このような展開の各項をグラフで表わし, 適当なグラフの和を取る

ことにより G の集団平均を求める試みが種々行われた。²⁾ これはスペクトルが複雑な構造をもたぬ

場合にはかなり有用ではあるが, 1次元において Dean が計算機実験で求めたような微細構造

をもつスペクトルを問題にするときには適さないようである。 $\nu(\omega^2)$ の集団平均を不純物濃度

c の関数として考えるとき, $c=0$ が特異点であるような ω^2 がいくつか存在することが指摘さ

れており,³⁾ 展開法はたとえ c が十分小さいときでも, 必ずしも正しい結果を与え得ない。

§ 2. このような事情であるので, $\underline{G}(\omega^2)$ の特徴を最も簡単な一次元モデルについて徹底的に

調べようとする試みが行なわれてきた。それについて以下少しく述べる。

このため

$$(\alpha_n - E) G_{n, n'}(E) + \beta_n^+ G_{n+1, n'}(E) + \beta_n^- G_{n-1, n'}(E) = \delta_{n, n'} \quad (-N \leq n \leq N) \quad (2.1)$$

$$\beta_n^+ = \beta_{n+1}^-$$

なる型の連立一次方程式において、 $\{\alpha_n, \beta_n^\pm\}$ が確率変数である場合を考える。

(2.1) の解は

$$G_{n, n'}(E) = \sum_k c_{k, n} c_{k, n'}^* / (E_k - E) \quad (2.2)$$

で与えられる。ただし $c_{k, n}, E_k$ は

$$(\alpha_n - E_k) c_{k, n} + \beta_n^+ c_{k, n+1} + \beta_n^- c_{k, n-1} = 0 \quad (-N \leq n \leq N) \quad (2.3)$$

をみたす non-trivial な解である。 ε が実数のとき (2.2), (1.4) より

$$G_{n, n'}^*(\varepsilon) = \pi \sum_k c_{k, n} c_{k, n'}^* \delta(\varepsilon - E_k) \quad (2.4)$$

であり、 $\Gamma > 0$ のとき

$$G_{n, n'}^*(\varepsilon + i\Gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{n, n'}^*(\varepsilon') \frac{\Gamma}{(\varepsilon' - \varepsilon)^2 + \Gamma^2} d\varepsilon' \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma}{(\varepsilon' - \varepsilon)^2 + \Gamma^2} d\varepsilon' = 1 \quad (2.6)$$

であるから、 $G_{n, n'}^*(\varepsilon + i\Gamma)$ は $G_{n, n'}^*(\varepsilon)$ を 2Γ の order のエネルギー巾に渡って coarse-graining を施した物理量を与えることになる。

さて (2.3) より一般に

$$G_{n,n}(E) = [(\alpha_n - E) + (\beta_n^+)^2 / \zeta_n^{(-)} + (\beta_n^-)^2 / \zeta_n^{(+)}]^{-1} \quad (2.7)$$

$$G_{n,n'}(E) = G_{n',n}(E)$$

$$G_{n,n'}(E) = \begin{cases} \left\{ \prod_{m=n+1}^{n'} (\beta_m^- / \zeta_m^{(+)}) \right\} G_{n',n'}(E) & (n < n') \\ \left\{ \prod_{m=n'}^{n-1} (\beta_m^+ / \zeta_m^{(-)}) \right\} G_{n',n'}(E) & (n > n') \end{cases} \quad (2.8)$$

となり, $\zeta_n^{(\pm)}$ は

$$\zeta_n^{(+)} = b_{n-1} + \frac{a_{n-2}^+}{b_{n-2}^+ + \dots + \frac{a_{-N}^+}{b_{-N}^+}} \quad (2.9)$$

$$\zeta_n^{(-)} = b_{n+1} + \frac{a_{n+2}^-}{b_{n+2}^- + \dots + \frac{a_N^-}{b_N^-}} \quad (2.10)$$

$$\text{ただし } a_n^{\pm} = -(\beta_n^{\pm})^2, \quad b_n = E - \alpha_n \quad (2.11)$$

で与えられる。

$|a_n^{\pm}|$ が上限をもつ場合には, $\text{Im } E > 0$ のとき, 上の連分数を suffix $n_+ \bar{\ell}$ の所で打ち切ったために生ずる誤差は ℓ と共に指数関数的に小さくなることが初等的に証明出来る。この結果をまとめると次のような性質をもつ有効距離 $\bar{\ell} = \bar{\ell}(E)$ が存在することになる。⁴⁾

$$(i) \quad |G_{n,n'}(E)| < \sqrt{\bar{\ell}} \min \{ |G_{n,n}(E)|, |G_{n',n'}(E)| \} e^{-|n-n'|/2\bar{\ell}}$$

(ii) $G_{n,n'}(E)$ ($|n-n'| < \ell$) の値は $\{a_j^\pm, b_j\}$

($|j-n| > \ell, |j-n'| > \ell$) の値に厳密には依存するが, それを無視することによる誤差は ℓ と共に $\exp(-\ell/\bar{\ell})$ で減小する。従って $G_{n,n'}(E)$ の値は本質的には $|j-n| < \bar{\ell}$ 又は $|j-n'| < \bar{\ell}$ なる $\{a_j^\pm, b_j\}$ の値で定まると考えてよい。

(iii) $\bar{\ell} \leq \ell_0 \quad \text{Max}_n \{1 + (\beta_n^-/\Gamma)^2\}, \Gamma = \text{Im} E > 0$

このような性質を利用すると, 例えば $G_{n,n}(E)$ の値は site n から有効距離 $\bar{\ell}(E)$ のところまでのその site n をも含めての環境の模様によって大体定まってしまうことになる。こうした環境のちがいをパラメータ $\sigma_{\bar{\ell}}$ で表わすと, $G_{n,n}^*(E)$ は本質的には $G^*(E, \sigma_{\bar{\ell}})$ と書けるので, $\sigma_{\bar{\ell}}$ なる環境をもつ site の分率を $f_{\bar{\ell}}(\sigma_{\bar{\ell}})$ とすると, coarse-grained spectrum は

$$\begin{aligned} \nu(E) &= \frac{1}{\pi} \sum_n G_{n,n}^*(E) \\ &\simeq \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma_{\bar{\ell}}} G_{n,n}^*(E, \sigma_{\bar{\ell}}) f_{\bar{\ell}}(\sigma_{\bar{\ell}}) \quad (\ell > \bar{\ell}(E)) \end{aligned}$$

となる。つまりこのような形で不規則性の影響が反映されることが判る。

§ 3. band gap の存在。周期系で存在した band gap が適当な条件下で 不規則系でも存在することが次のように示される。⁵⁾

(2.3), (2.11) より $c_{k,n}$ を単に c_n とかくと

$$\begin{pmatrix} c_{n+1}^\pm \\ c_n \end{pmatrix} = T_n^{(\pm)} \begin{pmatrix} c_n \\ c_{n+1}^\pm \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$T_n^{(\pm)} = \begin{pmatrix} b_n/\beta_n^\pm & -\beta_n^\mp/\beta_n^\pm \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

となり, E が固有値である条件は

$$\tilde{F} H(N, -N) F = 0 \quad (3.3)$$

又は

$$\tilde{F} H(-N, N) F = 0 \quad (3.3)'$$

で表わされる。ただし

$$F \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{F} \equiv (1 \quad 0)$$

$$H(n, m) \equiv \begin{cases} T_{n+1}^{(-)} T_{n+2}^{(-)} \cdots T_m^{(-)}, & (n < m) \\ T_{n+1}^{(+)} T_{n+2}^{(+)} \cdots T_m^{(+)}, & (n > m) \end{cases} \quad (3.4)$$

である。

今簡単のため, $T_n^{(\pm)}$ は T か T' の二種類とする。 $N \rightarrow \infty$ では state density に対する両端の効果は無視されるので, $H(-N, N)$ は本質的には $(T' T^n)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, s$) なる形の行列の積になっていると考えてよい。そこで $H(-N, N) \sim \prod_{j=1}^{\ell} (T' T^{n_j})$ とおく

と条件 (3.3) は

$$1 + w_{\ell} = 0 \quad (3.5)$$

$$w_{\ell} = \frac{\rho_1}{1 + \frac{\rho_2}{1 + \frac{\rho_{\ell-1}}{1 + \rho_{\ell}}}} \quad (3.6)$$

$$\rho_j = \frac{|\det T'|}{|\text{Trace}(T' T^{n_j})| |\text{Trace}(T' T^{n_{j+1}})|} \quad (3.7)$$

と書かれる。ただし $\det T = 1$ とおいた。

ところが Worpitzky の定理⁶⁾により

$$|\rho_j| \leq \frac{1}{4} \quad (j=1, 2, \dots, \ell) \quad (3.8)$$

ならば, w_ℓ は $\ell \rightarrow \infty$ で一様収束し

$$\left| \frac{1}{1+w_\ell} - \frac{4}{3} \right| \leq \frac{2}{3} \quad (3.9)$$

であることが知れている。従って

$$\text{Trace}(T' T^n) / \sqrt{|\det T'|} \geq 2 \quad (n=0, 1, 2, \dots, s) \quad (3.10)$$

ならば E は固有値にはなり得ない。一方 (3.10) は $(T' T^n)$ のくり返しからなる周期系で, E が band gap にある条件である。このように種々の周期系で共通に禁止されたエネルギーがその unit の任意の混合系でも禁止される場合, Saxon-Hutner 型定理が成立つと云う。

特定な E に対しては $T^p = \pm 1$ となるような整数 p が存在することがある。完全な不規則系においては (3.10) で $s \rightarrow \infty$ と考えられるので, 一般にはすべての n について (3.10) は成立し難いが, このような場合には高々 p コの n について成立てば十分である。従って例えば二種の質量 M, M' ($M > M'$) よりなる同位元素調和振動子系では

$$\omega = 2\sqrt{K/M} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{b}{a} \right) \quad (3.11)$$

(a, b は互に素な整数, K はバネ定数)

なる振動数においては, 条件

$$M'/M \geq Q_{\text{crit}} = 1 + \cot \left(\frac{b}{2a} \pi \right) \cot \left(\frac{\pi}{2a} \right) \quad (3.12)$$

が満たされておれば, ω は同位元素の配列によらず, state density が 0 となる, いわゆる

special frequency であることが知られている。

文 献

- 1) 例えば A. A. Maradudin, 'Solid State Physics Vol 18' (Academic Press, New York, 1966) p. 274.
- 2) 例えば
F. Yonezawa and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 35(1966), 357, 759. T. Matsubara and T. Kaneyoshi, Prog. Theor. Phys. 36 (1966), 695.
D. W. Taylor, Phys. Rev. 156 (1967), 1017.
- 3) I. M. Lifshitz, Adv. Phys. 13 (1964), 483.
- 4) H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 36 (1966), 97.
- 5) J. Hori, Prog. Theor. Phys. 32 (1964), 471.
H. Matsuda and K. Okada, Prog. Theor. Phys. 34 (1965), 539.
- 6) H. S. Wall, 'Continued Fractions' (Van Nostrand, New York, 1948).