
修 士 論 文

「超イオン伝導体中の集団運動」

新潟大学大学院理学研究科 林 秀 光

要 旨

超イオン導電体の動的な性質を調べる目的で、連続体近似の立場から運動方程式を構成した。この際、格子を等方的弾性体、可動イオンを液体と見なし、それらの間に短距離力として visco-elastic force, 長距離力として Coulomb force を考慮した。

Fourier-Laplace 変換に依る解析の結果、6種類のモード（縦・横の音響型及び光学型フォノン、緩和モード、熱伝導モード）が得られた。

以上をふまえて、動的構造因子・ACイオン伝導率・Brillouin 散乱強度について、 α -AgI に対する数値計算を行なった。動的構造因子に、音響型フォノンに依る特徴的な構造と光学型フォノンに依る非常に広がった構造が現われた。

ACイオン伝導率は実験結果を良く再現している。特に、振動数 10 cm^{-1} 以下に存在する構造を音響型フォノンに依るものとして、定性的にはあるが再現出来た。

§ 1. 序論

超イオン導電体は融点よりはるかに低い温度で、比較的高いイオン伝導度 ($>10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$) を示す一群の物質であって、例えば銀及び銅のハロゲン及びカルコゲン化合物は、その代表である。これらの物質はある温度で相転移（1次あるいは2次）を行ない、それより高温の相において高いイオン導電性を示す。この高いイオン導電性は構造における無秩序状態と結びついていることが特徴的である。

超イオン導電体の物性は、応用面からの要請も手伝って、近年様々な側面から研究が行なわれる様になった。本研究は主として、超イオン導電体（以下 SIC と略）の動的な性質の解明を目標としている。

SIC が高い導電性を示すのは、拡散に対する障壁が低いこと、及び一つのイオン（

林 秀光

α -AgI においては Ag^+ が可動なら、それと結晶学的に等価なイオンはすべて可動であり、担体濃度が大きいことに依る。このことは、理論的観点からすれば、これらの物質が非常に複雑な状況にあることを意味する。したがって、動的な性質の解明にあたって、現時点ではかなり簡単化された描像に依らざるを得ない。

超イオン導電体の動的性質を理解する目的で、現在迄に提案されている描像は、次の2つに大別される。

第一は、可動イオンが格子との相互作用に依ってブラウン運動をしており、物理量に現われる SIC の特徴は主として可動イオンに依るものとするものである¹⁾。

第二は、連続体近似を行ない、格子が可動イオンの液体に浸っているモデルで SIC を置き換え、小数の保存則や対称性でその振る舞を記述するものである²⁾。

第二の立場は、波数の小さい領域に限って適用出来るが、次に示す様な利点があり、本研究ではこの描像を採用した。

① OKAZAKI³⁾ に依り、超イオン導電体において拡散係数のアインシュタインの関係からのずれが見い出されているが、これを説明する為には、集団的拡散過程⁴⁾を考えなければならないことが YOKOTA に依って、指摘された。連続体モデルは、イオンの集団運動を記述するのに便利である。

② 光散乱⁵⁾ や AC イオン伝導率⁶⁾ の測定結果は、イオンの集団運動を考慮する必要性を示している。特に、音響型フォノンの存在が示唆されているが、これは、第一の方法に依っては記述出来ない。

③ SIC からの X 線散乱強度が、可動イオンを液体とみなすモデルに依る解析で、良く説明されている⁷⁾。かつ実験から得られた可動イオン間の動径分布函数は液体に見られるものと良く似た振る舞をしている。

すでに連続体近似の立場で、SIC の物性が論じられてきた²⁾。しかし、これらの理論は、格子と液体の相対運動に対する復元力が正しく取り入れられておらず、したがって、光学型フォノンを含んでいない。

最近になって、JACKLE⁸⁾ は、格子も可動イオンも弾性体で置き代えてしまい、それらの相対運動に対して、visco-elastic force が働くというモデルで、長波長領域における密度のゆらぎを記述した。この理論は、可動イオンと格子の質的な異いが考慮されていないこと（両者の音速の異いを考慮しているにすぎない）及び、熱伝導に依る集団運動の減衰が考慮されていないという欠点を有する。

従って、格子と液体的な可動イオンの間の visco-elastic force とクーロン力及び熱伝導の効果を検討した連続体モデルで SIC の集団運動を調べることは、意味があると考えられる。

§ 2 では今迄の連続体モデルの欠点を補なって運動方程式を構成した。

§ 3 では、運動方程式の解から得られる、集団運動のモードを論じた。

§ 4 では、動的構造因子を求め、§ 5 では AC イオン伝導率を計算した。

§ 6 で光散乱強度についての計算結果を述べた。

§ 7 で実験結果との比較をしつつ、本研究で得られた結果の検討を行なう。

§ 2. 運動方程式

本研究の最初の目標は、格子と液体状の可動イオンからなる系が従う運動方程式を構成することにあった。そこで、方程式を構成した際の基本的な考えをまず述べておく。

格子は、等方的な弾性体で置き代えた。これは、連続体近似の成立する様な波数領域では、妥当な近似であると考えられる。従って可動イオンとの相互作用は別として、格子は弾性体の波動方程式に従う。

可動イオンは、相互作用は別にして、流体力学で良く知られた Navier-Stokes の方程式に従うと考える。

相互作用は、格子と液体の相対運動に対して、有限な復元力が働く様に導入する。

イオンの密度変化に伴って生ずる内部電場は、Poisson 方程式を用いて self-consistent に決める。

以上の方針に従って、格子の変位場 $\xi_i(\vec{r}, t)$ 液体の速度場 $V_i(\vec{r}, t)$ 、温度場 $T(\vec{r}, t)$ について運動方程式を書き下すと次の様になる。なお、2) の SUBBASWAMY の論文、8), 9) を参考にした。

i) 格子について

$$M\ddot{\xi}_i - Mr_p \nabla^2 \dot{\xi}_i - MV_i^2 \frac{\partial}{\partial X_i} \operatorname{div} \vec{\xi} - MV_i^2 (\nabla^2 \xi_i - \frac{\partial}{\partial X_i} \operatorname{div} \vec{\xi}) \\ + m^* \Gamma_0 (\dot{\xi}_i - V_i) + \int_0^t dt' M(t-t') (\dot{\xi}_i(t') - V_i(t')) + qE_i = 0 \quad (2.1)$$

$$N = -\operatorname{div} \vec{\xi} \quad (2.2)$$

林 秀光

ii) 可動イオンについて

$$\begin{aligned} \dot{V}_i + \frac{C_0^2}{r} \frac{\partial n}{\partial X_i} + \frac{C_0^2 \beta}{r} \frac{\partial T}{\partial X_i} - \alpha \frac{\partial}{\partial X_i} \operatorname{div} \vec{V} + \frac{m^*}{m} \Gamma_0 (V_i - \dot{\xi}_i) \\ + \frac{1}{m} \int_0^t dt' M(t-t') (V_i(t') - \dot{\xi}_i(t')) - \frac{q}{m} E_i = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\dot{T} - \frac{r-1}{\beta} \dot{n} - \frac{A}{C_v} \nabla^2 T = 0 \quad (2.4)$$

$$\dot{n} + \operatorname{div} \vec{V} = 0 \quad (2.5)$$

iii) 内部電場について

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{4\pi q n_0}{\epsilon_\infty} (n - N) \quad (2.6)$$

余効函数は緩和型に取った⁸⁾

$$M(t) = m^* \omega_0^2 \exp(-t/\tau), \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \quad (2.7)$$

なお、格子イオンの密度を $N'(\vec{r}, t)$ ，可動イオンの密度を $n'(\vec{r}, t)$ ，両方に共通な平均密度を n_0 として， $N(\vec{r}, t)$ と $n(\vec{r}, t)$ は

$$N(\vec{r}, t) = \frac{N'(\vec{r}, t) - n_0}{n_0} \quad (2.8)$$

$$n(\vec{r}, t) = \frac{n'(\vec{r}, t) - n_0}{n_0} \quad (2.9)$$

で定義された無次元量である。

諸パラメータの意味と， α -AgI に対応する。数値は表 1 にまとめてある。

式 (2.1) から (2.6) の方程式系について説明を付しておく。

(2.1) は基本的には弾性体の波動方程式で，粘性の項を散逸函数を用いて導入してある。

(2.2) は格子イオンの数に対する連続の方程式であるが，次の様な考えに基づいて導出した。

格子の歪に伴う体積変化は

$$dV' = (1 + \operatorname{div} \vec{\xi}) dV \quad (2.10)$$

TABLE 1

$$k = 10^5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Constants Common to the Cage and the Liquid

$|q|$: the Charge on a Mobile Ion

ϵ_∞ : the High Frequency Dielectric Constant

$$\epsilon_\infty = 5$$

Constants belong to the Cage

M : the Mass of an Immobile Ion

$$m^*/M = 0.46$$

γ_p : the Phenomenological Damping Coefficient

$$\gamma_p k^2 = 0.1 V_L k$$

V_L : the Longitudinal Sound Velocity

$$V_L k = 0.8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

V_T : the Transverse Sound Velocity

$$V_T k = 0.27 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Constants belong to the Liquid

$$\gamma = C_p / C_V = 1.2$$

C_V : the Specific Heat at Constant Volume

C_0 : the Sound Velocity

$$C_0 k^2 = 0.2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

β : the Thermal Expansion Coefficient

α : the Viscosity

$$\alpha k^2 = 0.05 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$$

Λ : the Specific Thermal Conductance

$$\Lambda k^2 \neq C_V = 0.01 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Coupling Constants for the Cage-Liquid Interaction

ω_0 : the Oscillator Frequency

$$\omega_0 = 105 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Γ_0 : the Phenomenological Damping Coefficient

$$\Gamma_0 = 45 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

τ : the Relaxation Time

$$\tau = 0.0189 \text{ (cm)} \quad \tau^{-1} = 53 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

The numerical values of parameters are taken from references (2) and (8).

林 秀光

dV 内のイオン数は不変故

$$n_0 dV = N'(\vec{r}, t) dV' \quad (2.11)$$

式(2.8), (2.10), (2.11)から(2.2)が出る。

式(2.3)には SUBBASWAMY⁸⁾が用いた様な液体の内部自由度を考慮した振動数に依存した粘性は含まれていない。SUBBASWAMYはECKOLD *et al.*¹⁰⁾に依る, α -AgI からの中性子準弾性散乱の解析に基づいて可動イオンの局所及び拡散運動の自由度を考慮した結果, 振動数に依存した粘性を導入したのであった。しかし, ECKOLD *et al.*の解析は準弾性散乱を Ag^+ の運動のみを考えて説明したものであり, 跳躍距離が単位格子の格子定数に匹敵する程大きくなったり $\text{jump time} > \text{rest time}$ といった奇妙な結果を与えている。これは, 他の中性子散乱の結果¹¹⁾やEXAFSの結果¹²⁾と矛盾するので, SUBBASWAMYの導入した振動数に依存する粘性は取り入れなかった。

(2.4)はエネルギー保存則を表わしている。

(2.5)は可動イオンの数に対する連続の方程式である。

(2.1)と(2.3)で相互作用を表わす項は, 作用反作用の法則を満たす様に取り入れている。

§ 3. 集団運動のモード

連続体近似の立場で物質の動的な性質を調べる方法としては, KADANOFF-MARTIN¹³⁾に依るもの, MOUNTAIN¹⁴⁾に依るものが知られている。KADANOFF-MARTINの方法は, § 6でも述べる様に多くの利点を有するものであり, JÄCKLE⁸⁾はこの方法で解析を行なっているが, 熱伝導の効果をも取り入れた我々の方程式系に適用可能かどうか未知の問題である。ここでは, MOUNTAIN 流の解析を行なった。

ある函数 f の Fourier-Laplace 変換を

$$f(\vec{K}, S) = \int d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i(\vec{K} \cdot \vec{r} + St)} f(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

$$f(\vec{K}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}, t=0) \quad (3.2)$$

と定義する。

先の方程式の解は,

$$n(K, S) = \{A_1(K, S)n(K) + A_2(K, S)N(K)\}/D(K, S) \quad (3.3)$$

$$N(K, S) = \{B_1(K, S)n(K) + B_2(K, S)N(K)\}/D(K, S) \quad (3.4)$$

$$\vec{K} \times \vec{\xi}(K, S) = \{E_1(K, S)\vec{K} \times \vec{\xi}(K) + E_2(K, S)\vec{K} \times \vec{V}\}/D(K, S) \quad (3.5)$$

$$\vec{K} \times \vec{V}(K, S) = \{F_1(K, S)\vec{K} \times \vec{\xi}(K) + F_2(K, S)\vec{K} \times \vec{V}(K)\}/D'(K, S) \quad (3.6)$$

という形に求まる。但し、初期条件 $\dot{n}(K, t=0) = \dot{N}(K, t=0) = 0$ 、及び $\vec{K} \times \vec{\xi}(K, t=0) = \vec{K} \times \vec{V}(K, t=0) = 0$ のもとに解いた。

以下に、 $D(K, S)$ から順に $F_2(K, S)$ 迄具体的な表式を書き下しておく。但し

$$\begin{aligned} \tilde{M}_1(S) &= \frac{m^*}{M} \Gamma_0 + \frac{m^*}{M} \omega_0^2 \frac{\tau}{1+S\tau} \\ \tilde{M}_2(S) &= \frac{m^*}{m} \Gamma_0 + \frac{m^*}{m} \omega_0^2 \frac{\tau}{1+S\tau} \\ e_1 &= \frac{4\pi q^2 n_0}{\epsilon_\infty M}, \quad e_2 = \frac{4\pi q^2 n_0}{\epsilon_\infty m} \end{aligned}$$

以上を定義しておく。

$$\begin{aligned} D(K, S) &= S^5 + \{\tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S) + (\frac{A}{C_V} + \alpha + r_p)K^2\}S^4 \\ &+ [e_1 + e_2 + \{\frac{A}{C_V}(\tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S)) + C_0^2 + V_L^2 + \alpha\tilde{M}_1(S) + r_p\tilde{M}_2(S)\}K^2 \\ &+ \{\frac{A}{C_V}(\alpha + r_p) + \alpha r_p\}K^4]S^3 \\ &+ [\{e_1\alpha + e_2r_p + C_0^2\tilde{M}_1(S) + V_L^2\tilde{M}_2(S) + \frac{A}{C_V}(e_1 + e_2)\}K^2 \\ &+ \{r_p C_0^2 + \alpha V_L^2 + \frac{A}{C_V}(\frac{C_0^2}{r} + V_L^2 + \alpha\tilde{M}_1(S) + r_p\tilde{M}_2(S))K^4 + \frac{A}{C_V}\alpha r_p \cdot K^6\}S^2 \\ &+ [(C_0^2 e_1 + V_L^2 e_2)K^2 + \{C_0^2 V_L^2 + \frac{A}{C_V}(\alpha e_1 + r_p e_2 + \frac{C_0^2}{r}\tilde{M}_1(S) + V_L^2\tilde{M}_2(S))\}K^4 \\ &+ \{\frac{A}{C_V}(\frac{r_p C_0^2}{r} + \alpha V_L^2)\}K^6]S + \{\frac{A}{C_V}(V_L^2 e_2 + \frac{e_1 C_0^2}{r})K^4 + \frac{A}{C_V}\frac{C_0^2}{r}V_L^2 K^6 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
 A_1(K, S) = & S^4 + \{ \tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S) + (r_p + \alpha + \frac{A}{C_V}) K^2 \} S^3 \\
 & + [e_1 + \{ V_L^2 + \frac{r-1}{r} C_0^2 + (\tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S)) \frac{A}{C_V} + \tilde{M}_1(S) \alpha + \tilde{M}_2(S) r_p \} K^2 \\
 & + \{ \frac{A}{C_V} (\alpha + r_p) + \alpha r_p \} K^4] S^2 \\
 & + [\{ (\alpha + \frac{A}{C_V}) e_1 + \frac{r-1}{r} C_0^2 \tilde{M}_1(S) + V_L^2 \tilde{M}_2(S) \} K^2 \\
 & + \{ \frac{r-1}{r} C_0^2 r_p + (\alpha + \frac{A}{C_V}) V_L^2 + (r_p \tilde{M}_2(S) + \alpha \tilde{M}_1(S)) \frac{A}{C_V} \} K^4 + r_p \alpha \frac{A}{C_V} K^6] S \\
 & + \{ \frac{r-1}{r} C_0^2 e_1 \} K^2 + \{ \frac{A}{C_V} (e_1 \alpha + V_L^2 \tilde{M}_2(S)) + \frac{r-1}{r} C_0^2 V_L^2 \} K^4 + \{ \alpha V_L^2 \frac{A}{C_V} \} K^6
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
 A_2(K, S) = & e_2 S^2 + [\{ e_2 (r_p + \frac{A}{C_V}) - V_L^2 \tilde{M}_2(S) \} K^2] S \\
 & + \frac{A}{C_V} \{ r_p e_2 - V_L^2 \tilde{M}_2(S) \} K^4
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

$$\begin{aligned}
 B_1(K, S) = & e_1 S^2 + [\{ - \frac{C_0^2}{r} \tilde{M}_1(S) + (\alpha + \frac{A}{C_V}) e_1 \} K^2] S \\
 & + \{ e_1 \frac{r-1}{r} C_0^2 \} K^2 + \{ \frac{A}{C_V} (e_1 \alpha - \frac{C_0^2}{r} \tilde{M}_1(S)) \} K^4
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned}
 B_2(K, S) = & S^4 + \{ \tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S) + (\frac{A}{C_V} + r_p + \alpha) K^2 \} S^3 \\
 & + [e_2 + \{ C_0^2 + \frac{A}{C_V} (\tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S)) + \alpha \tilde{M}_1(S) + r_p \tilde{M}_2(S) \} K^2 \\
 & + \{ \frac{A}{C_V} r_p + \frac{A}{C_V} \alpha + \alpha r_p \} K^4] S^2 \\
 & + [\{ C_0^2 \tilde{M}_1(S) + (\frac{A}{C_V} + r_p) e_2 \} K^2 \\
 & + \{ (\frac{A}{C_V} + r_p) C_0^2 + \alpha \frac{A}{C_V} \tilde{M}_1(S) + r_p \frac{A}{C_V} \tilde{M}_2(S) \} K^4 + \alpha r_p \frac{A}{C_V} K^6] S \\
 & + \{ \frac{A}{C_V} (r_p e_2 + \frac{C_0^2}{r} \tilde{M}_1(S)) \} K^4 + \frac{r_p C_0^2}{r} \frac{A}{C_V} K^6
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}
 D'(K, S) = & S^3 + \{ \tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S) + r_p K^2 \} S^2 \\
 & + [\{ V_T^2 + r_p \tilde{M}_2(S) \} K^2] S + V_T^2 \tilde{M}_2(S) K^2
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

$$E_1(K, S) = -S^2 - \{ \tilde{M}_1(S) + \tilde{M}_2(S) + r_p K^2 \} S - r_p \tilde{M}_2(S) K^2 \quad (3.13)$$

$$E_2(K, S) = -\tilde{M}_1(S) \quad (3.14)$$

$$F_1(K, S) = V_T^2 K^2 \tilde{M}_2(S) \quad (3.15)$$

$$F_2(K, S) = -S^2 - \{ \tilde{M}_1(S) + r_p K^2 \} S - V_T^2 K^2 \quad (3.16)$$

なお $T(K)$ に比例する項も存在するが、 $\langle \dots \rangle$ を熱平均として、 $\langle n(-K) T(K) \rangle = 0$ etc. 故この報告中に現われる結果に影響を及ぼさないので最初から考えなかった。

$D(K, S) = 0$ が縦型集団運動のモード及び、その分散関係を与える。6 個の根が得られたが、それらの近似的な表示とモードとしての性質は次の通りである。

i) 縦音響型フォノン

$$S_{1,2} = \pm i C_L K, \quad C_L = \sqrt{\frac{m C_0^2 + M V_L^2}{m + M}}$$

ii) 縦光学型フォノン

$$S_{3,4} = -\frac{1}{2} \left(\Gamma_0 + \frac{1}{\tau} \right) \pm i \sqrt{\omega_0^2 + \omega_p^2 - \frac{1}{4} \left(\Gamma_0 - \frac{1}{\tau} \right)^2}$$

iii) 緩和モード

$$S_5 = -\frac{\omega_p^2 / \tau}{\omega_0^2 + \omega_p^2 + \Gamma_0 / \tau}$$

iv) 熱伝導モード

$$S_6 = -\frac{M V_L^2 + m C_0^2 / r}{M V_L^2 + m C_0^2} \frac{\Lambda K^2}{C_V}$$

これらは iv) の熱伝導モードを除いて、JÄCKLE⁸⁾ の得たモードと一致している。

$S_1 \sim S_6$ の値が最終的な結果に与える影響は大きいので、ここでは $D(K, S) = 0$ を数値的に厳密に解いた。結果は表 2 にまとめてあるが、各モードの波数依存性が良く現われている。

一方、 $D'(K, S) = 0$ が横型集団運動のモードの分散関係を与える。4 個の根が得られたが、それらの近似的な表式は次の通りである。

v) 横音響型フォノン

林 秀光

$$S'_{1,2} = \pm i V_T \sqrt{\frac{m^*}{m}} K$$

vi) 横光学型フォノン

$$S'_{3,4} = -\frac{1}{2}(\Gamma_0 + \frac{1}{\tau}) \pm i \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{4}(\Gamma_0 - \frac{1}{\tau})^2}$$

TABLE 2

MODE k	L A	L O	RELAX.	HEAT FLOW
1	$-0.0335 \pm 0.602 i$	$-44.3 \pm 115 i$	-9.35	-0.00992
2	$-0.134 \pm 1.20 i$	$-44.4 \pm 115 i$	-9.35	-0.0397
3	$-0.301 \pm 1.78 i$	$-44.5 \pm 115 i$	-9.35	-0.0892
4	$-0.535 \pm 2.35 i$	$-44.7 \pm 115 i$	-9.34	-0.159
5	$-0.836 \pm 2.89 i$	$-45.0 \pm 115 i$	-9.34	-0.248
6	$-1.20 \pm 3.40 i$	$-45.4 \pm 115 i$	-9.34	-0.357
7	$-1.64 \pm 3.88 i$	$-45.8 \pm 115 i$	-9.33	-0.485
8	$-2.14 \pm 4.30 i$	$-46.3 \pm 115 i$	-9.33	-0.634
9	$-2.71 \pm 4.67 i$	$-46.8 \pm 116 i$	-9.33	-0.802
10	$-3.34 \pm 4.97 i$	$-47.4 \pm 116 i$	-9.32	-0.990

UNIT s : cm^{-1}
 k : 10^5cm^{-1}

§ 4. 動的構造因子

§ 3 の結果を用いて、粒子数密度と電荷密度に関する動的構造因子を求める。

粒子数密度と電荷密度は (3.3) と (3.4) から

$$n(K, S) + N(K, S) = \{C_1(K, S)n(K) + C_2(K, S)N(K)\} / D(K, S) \quad (4.1)$$

$$n(K, S) - N(K, S) = \{G_1(K, S)n(K) - G_2(K, S)N(K)\} / D(K, S) \quad (4.2)$$

の形に求まる。ここに、

$$C_{1,2}(K, S) = A_{1,2}(K, S) + B_{1,2}(K, S)$$

$$G_1(K, S) = A_1(K, S) - B_1(K, S)$$

$$G_2(K, S) = -A_2(K, S) + B_2(K, S) \quad \text{である。}$$

また, § 3 で得られた根を用いて

$$D(K, S) = \prod_{i=1}^6 (S - S_i) \quad (4.3)$$

と書ける。

逆変換を行なって

$$n(K, t) + N(K, t) = \sum_{i=1}^6 \left\{ \frac{C_1(K, S_i) n(K) + C_2(K, S_i) N(K)}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} \right\} e^{S_i t} \quad (4.4)$$

$$n(K, t) - N(K, t) = \sum_{i=1}^6 \left\{ \frac{G_1(K, S_i) n(K) - G_2(K, S_i) N(K)}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} \right\} e^{S_i t} \quad (4.5)$$

となる。

(4.4) と (4.5) を用いて粒子数に関する動的構造因子 $S_{NN}(K, \omega)$ と電荷密度に関する動的構造因子 $S_{qq}(K, \omega)$ は次式で求まる。¹⁴⁾

$$S_{NN}(K, \omega) = 2 \cdot \text{Re} \left[\int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \{n(-K) + N(-K)\} \cdot \{n(K, t) + N(K, t)\} \rangle \right] \quad (4.6)$$

$$S_{qq}(K, \omega) = 2 \cdot q^2 \cdot \text{Re} \left[\int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \{n(-K) - N(-K)\} \cdot \{n(K, t) - N(K, t)\} \rangle \right] \quad (4.7)$$

ここに $\langle \dots \rangle$ は熱平均を表わす。

静的な部分構造因子が $S_{NN}(K, \omega)$ と $S_{qq}(K, \omega)$ の表式中に現われるが, 考えている波数領域 ($10^5 \leq K \leq 10^6 (\text{cm}^{-1})$) では, 実験的に精度良く決められないので, ここではそれらを, 次に示す様な長波長の極限值で置き換えた。

i) $S_{NN}(K, \omega)$ について

$$\langle N(-K) N(K) \rangle \simeq \text{const.} \times \frac{K_B T}{M V_L^2} \quad (4.8)$$

$$\langle n(-K) n(K) \rangle \simeq \text{const.} \times \frac{\gamma K_B T}{m C_0^2} \quad (4.9)$$

$$\langle N(-K) n(K) \rangle = \langle n(-K) N(K) \rangle \simeq \frac{\langle N(-K) N(K) \rangle + \langle n(-K) n(K) \rangle}{2} \quad (4.10)$$

(4.10) では次の電気的中性条件¹⁵⁾ を用いた。

林 秀光

$$\lim_{K \rightarrow 0} \langle N(-K) N(K) \rangle = \lim_{K \rightarrow 0} \langle n(-K) n(K) \rangle = \lim_{K \rightarrow 0} \langle n(-K) N(K) \rangle \quad (4.11)$$

ii) $S_{qq}(K, \omega)$ について

$$n(K, t) - N(K, t) \simeq \sum_{i=1}^6 \frac{\frac{1}{2} \{G_1(K, S_i) + G_2(K, S_i)\} e^{S_i t}}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} \{n(K) - N(K)\} \quad (4.12)$$

(4.12) では $G_1(K, S_i)$ と $G_2(K, S_i)$ の陽な表式から得られる

$$\lim_{K \rightarrow 0} G_1(K, S_i) = \lim_{K \rightarrow 0} G_2(K, S_i) \quad (4.13)$$

を用いた。

さらに荷電流体において良く知られた¹⁵⁾次の関係式を用いた。

$$\lim_{K \rightarrow 0} S(K) = \lim_{K \rightarrow 0} q^2 \langle \{n(-K) - N(-K)\} \cdot \{n(K) - N(K)\} \rangle \simeq \frac{K_B T}{4\pi} K^2 \quad (4.14)$$

§ 5 で必要となるので, $S_{qq}(K, \omega)$ の最終的な表式を記しておく。

$$S_{qq}(K, \omega) = -2 \cdot \sum_{i=1}^6 \frac{\frac{1}{2} \{G_1(K, S_i) + G_2(K, S_i)\}}{(S_i^2 + \omega^2) \prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} S(K) \quad (4.15)$$

式(4.4)と(4.5)において, 以上の近似を行なった後, α -AgI に相当するパラメータ (表1参照) で数値計算した結果は $S_{NN}(K, \omega)$ については, 図1, $S_{qq}(K, \omega)$ については図2の通りである。

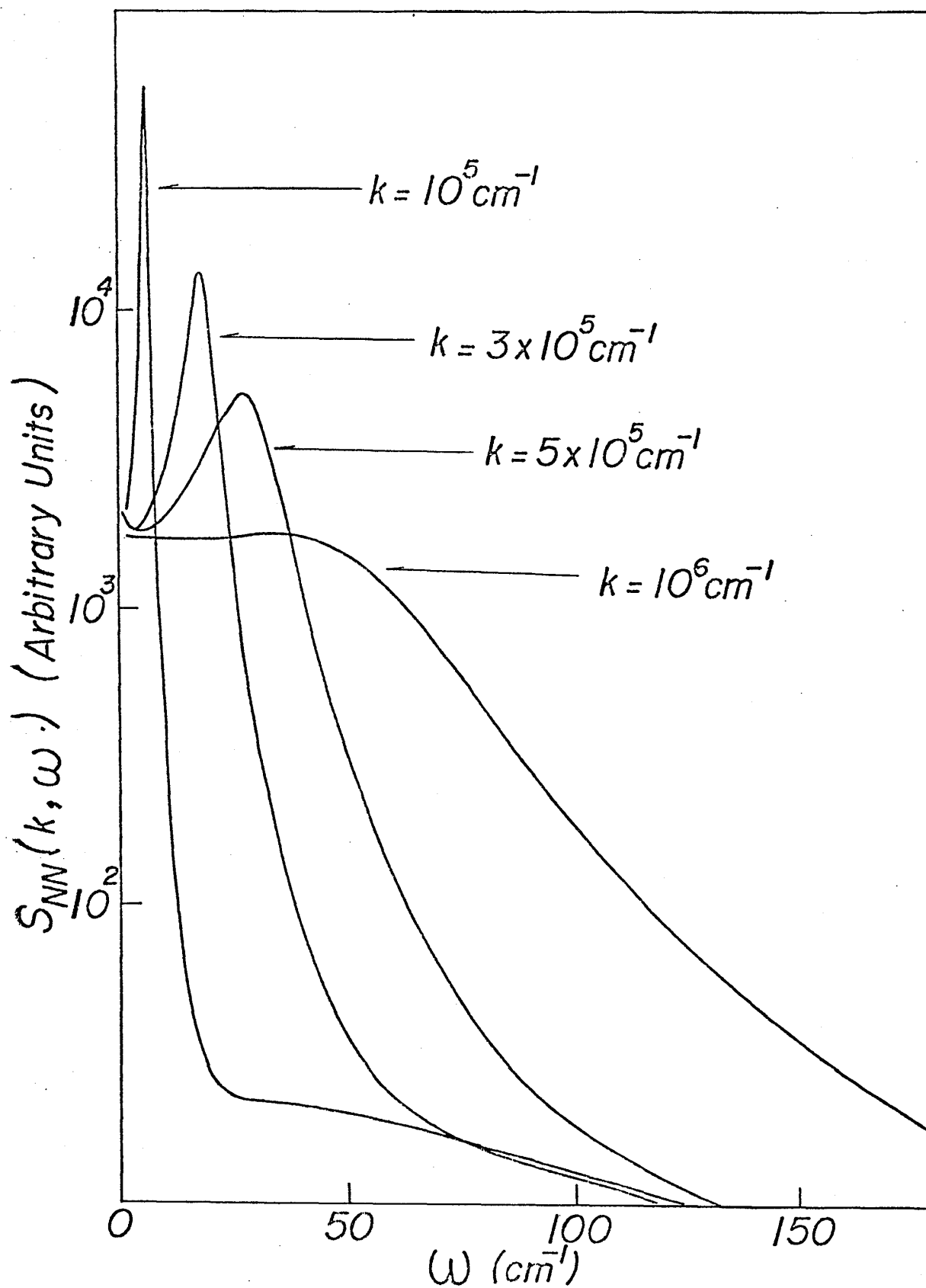


図 1

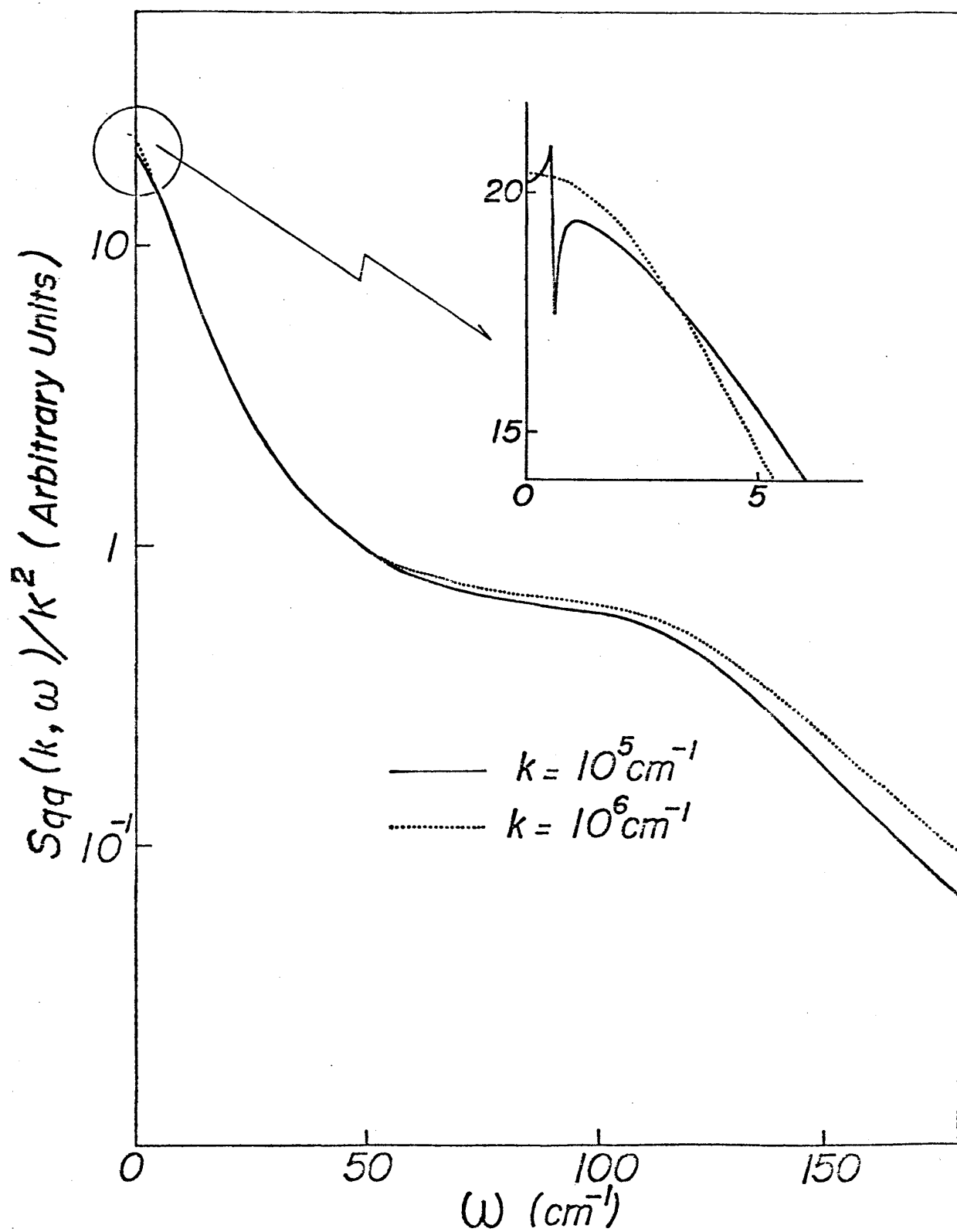


図 2

§ 5. AC 伝導率

縦型 AC イオン伝導率 $\sigma(K, \omega)$ は, § 4 で得られた $S_{qq}(K, \omega)$ から求めることが出来る。線型応答理論に依れば $\sigma(K, \omega)$ は次の関係で, 応答函数 $\chi(K, \omega)$ に結び付けられている。¹⁶⁾

$$\sigma(K, \omega) = \text{Re} \left[\frac{i \omega}{4\pi + \frac{K^2}{\chi(K, \omega)}} \right] \quad (5.1)$$

(5.1) で Real Part を取っているのは, 系に加わる揺動と同位相の電流のみがエネルギー散逸に関係する為である。

一方, 揺動散逸定理¹⁵⁾ に依り, $\chi(K, \omega)$ の虚数部分 $\chi''(K, \omega)$ と $S_{qq}(K, \omega)$ は

$$\chi''(K, \omega) = -\frac{\omega}{2K_B T} S_{qq}(K, \omega) \quad (5.2)$$

なる関係で結び付いている。

Kramers-Kronig の関係¹⁵⁾

$$\chi(K, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega' - \omega - i\eta} \chi''(K, \omega') \quad (5.3)$$

を用いれば $S_{qq}(K, \omega)$ から $\chi(K, \omega)$ が求まる。(5.3), (5.2), (4.15) を順に用いて最終的に,

$$\frac{\chi(K, \omega)}{K^2} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{S_i}{(S_i + i\omega) \prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} \cdot \frac{1}{2} \{G_1(K, S_i) + G_2(K, S_i)\} \right] \quad (5.4)$$

なお第一総和則

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} S_{qq}(K, \omega) = S(K) \quad (5.5)$$

を満たす為には, (4.15) に注意して,

$$\sum_{i=1}^6 \frac{\frac{1}{2} \{G_1(K, S_i) + G_2(K, S_i)\}}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} = 1 \quad (5.6)$$

でなければならない。ところが

$$\sum_{i=1}^6 \frac{G_1(K, S_i)}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} = \sum_{i=1}^6 \frac{G_2(K, S_i)}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} = 1 \quad (5.7)$$

が恒等的に成立することが, 数値計算の結果分ったので, 本研究で得られた $S_{qq}(K, \omega)$

林 秀光

は第一総和則を厳密に満たしている。

さらに (5.6) の関係, すなわち第一総和則が, $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(K, \omega) \neq 0$ を保証してくれている。

実際, (5.4), (5.1) に注意して,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(K, \omega) = -\text{Re} \left[1 \left/ \sum_{i=1}^6 \frac{4\pi}{S_i} \cdot \frac{1}{\prod_{j(\neq i)} (S_i - S_j)} \cdot \frac{1}{2} \{G_1(K, S_i) + G_2(K, S_j)\} \right] \right] \quad (5.8)$$

という表式が得られる。

$\sigma(K, \omega)$ の α -AgI に相当する数値計算の結果は図 3 の通りであった。

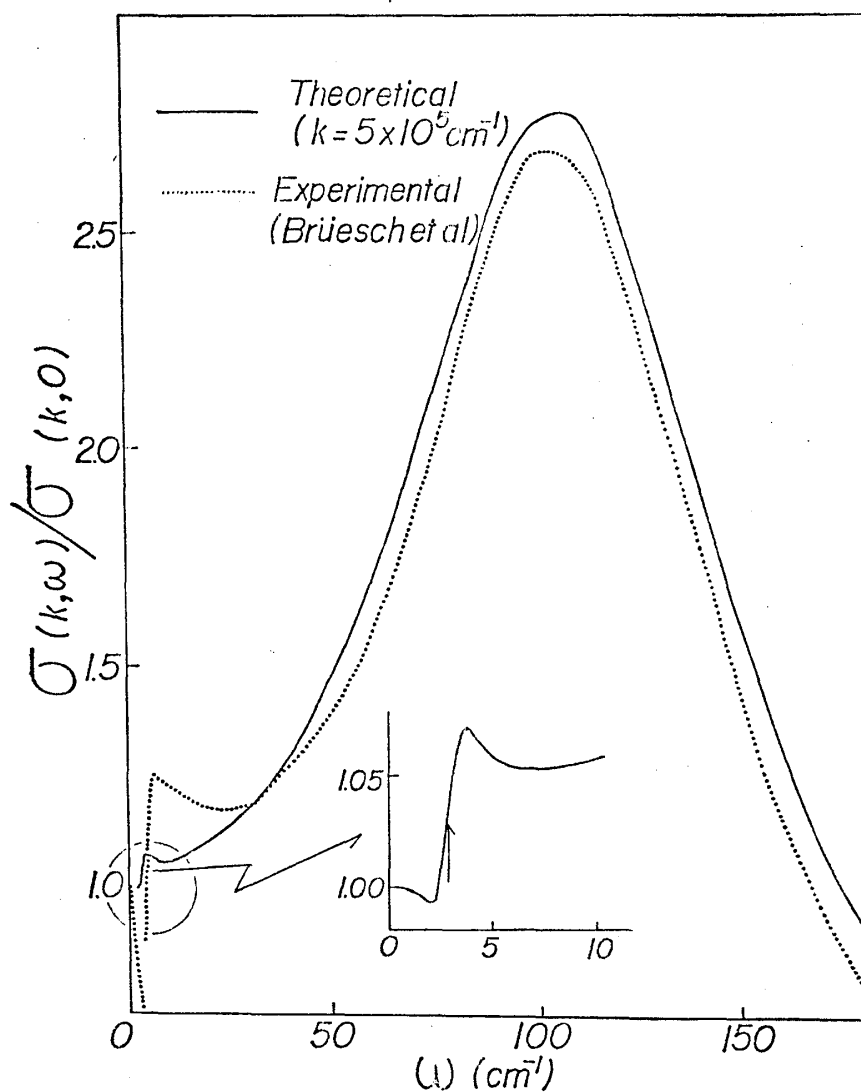


図 3

§ 6. 光散乱強度

SIC からの光散乱はイオンの密度のゆらぎと格子の歪に依って生ずる分極率テンソルのゆらぎ $\delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t)$ で記述される²⁾

格子の変位場と可動イオンの密度の変化から $\delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t)$ は次式で求められる¹⁷⁾

$$\delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) = -\frac{\epsilon_0^2}{2} \sum_{l,m} P_{ijlm} \left(\frac{\partial \xi_l}{\partial X_m} + \frac{\partial \xi_m}{\partial X_l} \right) + q \delta_{ij} n(\vec{r}, t) \quad (6.1)$$

ここに, P_{ijlm} は Pockel の elasto-optical constant, ϵ_0 は系の平均の分極率そして, $q = (\frac{\partial \epsilon_0}{\partial n})$ である。等方的弾性体に対しては,

$$P_{ijlm} = P_{12} \delta_{ij} \delta_{lm} + P_{44} (\delta_{il} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jl}) \quad (6.2)$$

と簡約される。

$\delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t)$ の Laplace-Fourier 変換

$$\delta\epsilon_{ij}(K, -i\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \int d^3r e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \delta\epsilon_{ij}(\vec{r}, t) \quad (6.3)$$

を用いて, 単位立体角あたり, 単位角周波数あたり散乱される光のエネルギーは次式で与えられる。

$$\frac{d^2 \sigma(\vec{K}, \omega)}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_S^4}{16\pi^2 C^4} \cdot 2 \cdot \text{Re} \left[\sum_{m,n} (\delta_{ij} - \hat{K}_i \hat{K}_j) e_1^{(i)} (\delta_{im} - \hat{K}_i \hat{K}_m) e_n^{(i)} \right. \\ \left. < \delta \hat{\epsilon}_{j1}(\vec{K}, -i\omega) \delta \hat{\epsilon}_{mn}(K, 0) > \right] \quad (6.4)$$

ここに ω , $\vec{K}$ はそれぞれ周波数と波数ベクトルの変化であり, ω_S は散乱光の周波数そして, $e^{(i)}$ は入射光の偏極ベクトルである。

(6.1), (6.2), (6.3) を用いて (6.4) を書き直すと

$$\frac{d^2 \sigma(\vec{K}, \omega)}{d\Omega d\omega} = \frac{2\omega_S^4}{16\pi^2 C^4} \text{Re} \left[< \vec{A}(\vec{K}, -i\omega) \cdot \vec{A}^*(\vec{K}, t=0) > \right. \\ \left. + < \vec{B}(\vec{K}, -i\omega) \cdot \vec{B}^*(\vec{K}, t=0) > \right] \quad (6.5)$$

となる。ここに, $-i\omega = S$ 故

$$\vec{A}(\vec{K}, -i\omega) = \hat{K} \times (\hat{K} \times e^{(1)}) \{ P_{12} \epsilon_0^2 N(\vec{K}, S) + qn(\vec{K}, S) \} \quad (6.6)$$

$$\vec{B}(\vec{K}, -i\omega) = \vec{K} \cdot \vec{e}^{(i)} \hat{K} \times [\hat{K} \times \vec{\epsilon}(K, S)] P_{44} \epsilon_0^2 \quad (6.7)$$

と定義されている。なお、(6.7) から (6.5) の第二項を求める際

$$K^2 \langle |\hat{K} \times (\hat{K} \times \vec{\epsilon}(K, 0))|^2 \rangle \simeq \text{const.} \frac{2}{n_0 M V_T^2} \quad (6.8)$$

という長波長近似を用いた。¹⁸⁾ (6.8) の Factor 2 は横波に自由度が 2 つある為である。

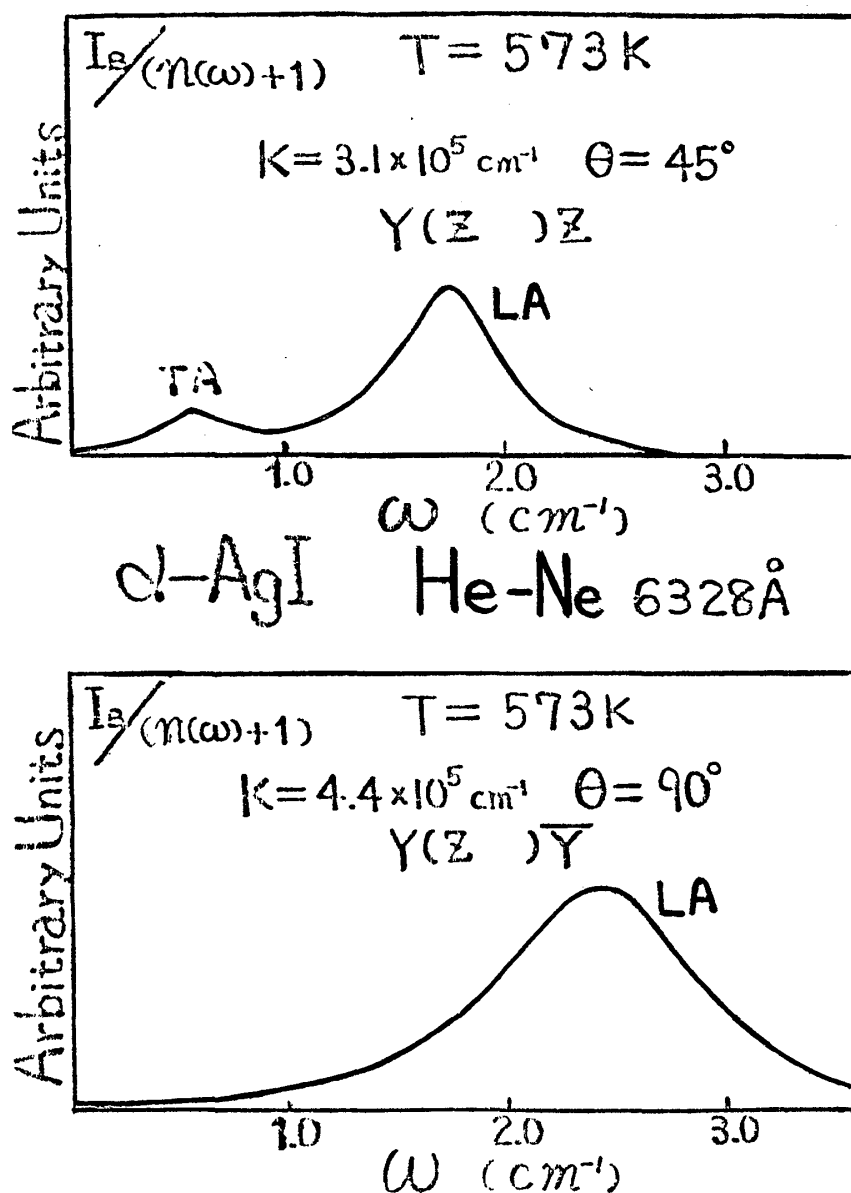


図 4

§ 6に現われたパラメータの数値と PORTO に依る散乱の様子を簡潔に記述する記法について Appendix に述べてある。

$\frac{d^2 \sigma(\vec{K}, \omega)}{d\Omega d\omega}$ の α -AgI に対する数値計算の結果は図 4 の通りである。

§ 7. 議論

本研究で得られた結果をまとめると次の様になる。

- i) 動的構造因子に音響型フォノン(A.P)に依る構造が明瞭に現われ、光学型フォノンに依る構造は非常に広がってはっきりしなかった。また A.P に依る構造にしても必ずしも、モードを示す振動数の所に来ず、 $S_{qq}(K, \omega)$ においては図 2 に現われている特徴的な構造になっている。
- ii) $S_{qq}(K, \omega)$ に現われた特徴的な構造を反映して $\sigma(K, \omega)$ の 10 cm^{-1} 以下の振動数の所に定性的には BRÜESCH *et al.*⁶⁾ の実験結果と一致する構造が現われた。
- iii) $S_{qq}(K, \omega)$ は第一総和則を厳密に満たす。
- iv) 光散乱を記述するのに際して、分極率テンソルのゆらぎに対し、(6.1)を用いたが、これでは Brillouin 散乱しか記述出来ない。

$\sigma(K, \omega)$ について実験との定量的一致を得る為には、もし低振動数部の構造を A.P に起因せしめるなら、波数が $10^6 \sim 10^7 (\text{cm}^{-1})$ の A.P を考えなければならず、我々のモデルの適用範囲外である。これは、1-フォノン過程と考えるなら、disorder が生じている為フォトンとフォノンの間に波数の保存則が成立していないことになる。波数の保存則が disorder の為破れる例は知られているが、¹⁹⁾ 今の場合 2-フォノン過程と解釈することも出来る。もし、2-フォノン過程に依るとするなら、線型応答理論は使えなくなる。

$\frac{d^2 \sigma(\vec{K}, \omega)}{d\Omega d\omega}$ の計算で、Raman 散乱の部分再現出来なかった。これは、Raman 散乱は格子と液体が歪まずに out of phase に振動するだけで生ずるのにこの効果が、(6.1)に含まれていない為と考えられる。しかし、(6.1)にこの様な効果を如何に取り入れるかは未解決の問題である。

以上をふまえて、SIC に関するもっと立ち入った光散乱の理論の出現が望まれる。

本研究では、動的構造因子を求めるのに、MOUNTAIN¹⁴⁾ 流の解析を行なったわけであるが、これだと、得られた構造因子は第一総和則は満たすが、第二総和則では発散してしまう困難がある。

林 秀光

KADANOFF-MARTIN¹³⁾ 流の解析が, Heat Flow を含んだ方程式系に可能かどうか今後の問題である。

謝 辞

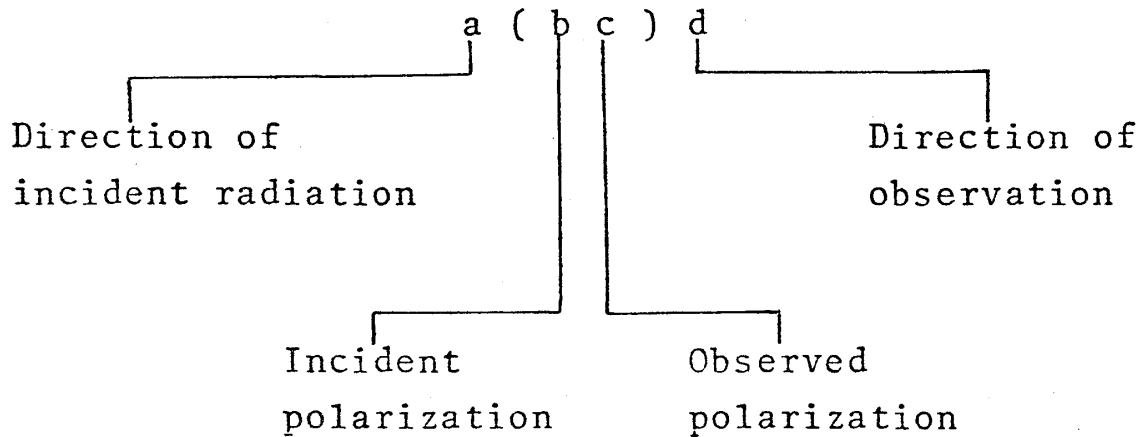
本研究を行なうにあたり, テーマを与えて下さったばかりでなく, 解析の方針をも示して下さい, さらに適当な助言を常に与えて下さった, 本学理学部教授横田伊佐秋先生に深く感謝いたします。また, 常に著者の身近にいて下さり, 研究のあらゆる面にわたり, 御世話になった, 理学博士小林迪助先生に深く感謝いたします。

本研究の重要な基礎となった液体論につき, 多くの知識を与えて下さった, 本学理学部教授田巻繁先生並びに理学博士土屋良海先生に感謝いたします。

最後になりましたが, 学部, 大学院において固体物理学全般に渡り有益な御教授をいただいた, 本学物性グループの諸先生方に感謝いたします。

APPENDIX

i) Porto notation



ii) Optical constants

$$P_{12} = 0.25$$

$$P_{44} = 0.1$$

$$\epsilon_0 = 4.8$$

$$q = 0.4$$

(Taken From Subbaswamy's Paper)

Refractive Index

$$n_D = 2.181$$

(Taken From The International
Critical Table)

REFERENCES

- 1) BRÜESCH P., PIETRONERO L., STRÄSSLER S., and ZELLER H. R., Phys. Rev. **B15**, 4631 (1977)
- 2) HUBERMAN B. A., MARTIN R. M., Phys. Rev. **B13**, 1498 (1977)
SUBBASWAMY K. R., Solid State Commun. **19**, 1157 (1976)
- 3) OKAZAKI H., J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 355 (1967)
- 4) YOKOTA I., J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 420 (1966)
- 5) DELANEY M. J., and USHIODA S., Solid State Commun. **19**, 297 (1976)
DELANEY M. J., and USHIODA S., Phys. Rev. **B16**, 1410 (1977)
BURNS G., DACOL F. H. and SHAFER M. W., Solid State Commun. **19**, 291, (1976)
BURNS G., DACOL F. H. and SHAFER M. W. Phys. Rev. **B16**, 1416 (1977)
- 6) BRÜESCH P., PIETRONERO L., and ZELLER H. R., J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 3977 (1977)
- 7) SUZUKI M., and OKAZAKI H., Physica Stat. Solidi (a) **42**, 133 (1977)
- 8) JÄCKLE J., Z. Phys. **B30**, 255 (1978)
- 9) HANSEN J. P., and MCDONALD I. R., Theory of Simple Liquids, Chap. 9, Academic Press, London, New York, and San Francisco (1976)
- 10) ECKOLD G., FUNKE K., KALUS J. and LECHNER R. E., J. Phys. Chem. Solid **37**, 1097 (1976)
- 11) HOSHINO S., SAKUMA T., and FUJII Y., Solid State Commun. **22**, 763 (1977)
- 12) BOYCE J. B., HAYES T. M., STITUS W., and MIKKLEN J. C., Phys. Rev. Lett. **38**, 1362 (1977)
- 13) KADANOFF L. P., and MARTIN P. C., Ann. Phys. **24**, 419 (1963)
- 14) MOUNTAIN R. D., Rev. Mod. Phys. **38**, 205 (1966)
- 15) MARCH N. H., and TOSI M. P., Atomic Dynamics in Liquids, Chap. 7, The Macmillan Press, London, and Basingstoke (1976)
- 16) PINES D., NOZIERES P., The Theory of Quantum Liquids, Vol. 1, W. A. Benjamin, Inc., New York (1966)
- 17) BENEDEK G. B., and FRITSCH K., Phys. Rev. **149**, 647, (1966)

- 18) LANDAU L., and LIFSHITZ E. M., Electro Dynamics of Continuous Media,
Addison-Wesley Publishing Company Inc. Reading Massachusetts, (1960)
- 19) USIODA S., Solid State Commun. **15**, 149 (1974)