数理解析研究所講究録
第47巻 1968年 38-45

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

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

をみたす。ここに$\underline{\underline{M}}$，$\underline{\underline{\phi}}$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$\underline{\underline{G}}(z) = (\underline{\underline{\phi}} - \underline{\underline{M}}\,z)^{-1}$を考えると便利である。実際$\underline{\underline{G}}(z)$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

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

$$< \underline{u}(t)\tilde{\underline{u}}(o) > = \frac{\hbar}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\, n(\omega)\,(\mathrm{sign}\ \omega)\ \underline{\underline{G}}''(\omega^2) \tag{1.3}$$

$$\underline{\underline{G}}''(z) = \frac{1}{2i}\lim_{\gamma\to o+}\{\underline{\underline{G}}(z+i\gamma) - \underline{\underline{G}}(z^* - i\gamma)\} \tag{1.4}$$

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

と求められる。[1] たゞし～は転置行列を示す。

$G(z)$を求めるために

$$\underline{\underline{\phi}} - \underline{\underline{M}}\, z = \underline{\underline{L}}^{(o)} - \delta\,\underline{\underline{L}}, \tag{1.6}$$

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

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{G}}^{(o)} + \underline{\underline{G}}^{(o)}\,\delta\,\underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{G}}^{(o)} + \underline{\underline{G}}^{(o)}\,\delta\,\underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{G}}^{(o)}\,\delta\,\underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{G}}^{(o)} + \cdots \tag{1.7}$$

となる。$\delta\underline{\underline{L}}$ は $\delta\underline{\underline{L}} = \sum_j \delta\underline{\underline{L}}^{(j)}$ のように種々の不純物よりの寄与の和として表され，$\delta\underline{\underline{L}}^{(j)}$ 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，$c=o$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，$\underline{\underline{G}}(\omega^2)$ 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

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

$$(-N \leqq n \leqq N) \qquad (2.1)$$

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

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

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

で与えられる。たゞし $c_{k,n}$，E_k は

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

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

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

であり，$\Gamma > 0$ のとき

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

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

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

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

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

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

となり，$\zeta_n^{(+)}$ は

$$\zeta_n^{(+)} = b_{n-1} + \cfrac{a_{n-2}^+}{b_{n-2} + \cfrac{\ddots}{+ \cfrac{a_{-N}^+}{b_{-N}}}} \tag{2.9}$$

$$\zeta_n^{(-)} = b_{n+1} + \cfrac{a_{n+2}^-}{b_{n+2} + \cfrac{\ddots}{+ \cfrac{a_N^-}{b_N}}} \tag{2.10}$$

たゞし $a_n^{\pm} = -(\beta_n^{\pm})^2$， $b_n = E - \alpha_n$ (2.11)

で与えられる。

$|a_n^{\pm}|$ が上限をもつ場合には，Im $E>0$ のとき，上の連分数を suffix $n \mp \ell$ の所で打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) $|G_{n,n'}(E)| < \sqrt{\bar{\ell}}\ \mathrm{Min}\{ |G_{n,n}(E)|, |G_{n',n'}(E)| \} e^{-|n-n'|/2\bar{\ell}}$

(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) $\bar{\ell}\leq \ell_0 \ \underset{n}{\mathrm{Max}}\{1+(\beta_n^-/\Gamma)^2\}$, $\Gamma=\mathrm{Im}E>0$

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

$$\nu(E) = \frac{1}{\pi} \sum_n G''_{n,n}(E)$$

$$\simeq \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma_\ell} G''_{n,n}(E, \sigma_\ell) f_\ell(\sigma_\ell) \qquad (\ell > \bar{\ell}(E))$$

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

$$\begin{pmatrix} c_{n\pm1} \\ c_n \end{pmatrix} = T_n^{(\pm)} \begin{pmatrix} c_n \\ c_{n\mp1} \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

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

となり，Eが固有値である条件は

$$\widetilde{F} H\ (N\ ,\ -N)\ F=0 \tag{3.3}$$

又は

$$\widetilde{F} H\ (-N\ ,N)\ F=0 \tag{3.3$'$}$$

で表わされる。たゞし

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

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

である。

今簡単のため，$T_n^{(-)}$はTかT' の二種類とする。$N\to\infty$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（$T' T^n$ ）（$n=0\ ,1\ ,2\ ,\cdots\ ,s$）なる形の行列の積になっていると考えてよい。そこで$H\ (-N\ ,N)\ \overset{\ell}{\underset{j=1}{\pi}}\ (T'\ T^{n_j})$ とおくと条件（3.3）は

$$1\ +\ w_\ell\ =\ 0 \tag{3.5}$$

$$w_\ell = \cfrac{\rho_1}{1+\cfrac{\rho_2}{1+ \cdots + \cfrac{\rho_{\ell-1}}{1+\rho_\ell}}} \tag{3.6}$$

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

と書かれる。たゞし$\det T=1$とおいた。

ところがWorpitzkyの定理[6]により

$$|\rho_j| \leq \frac{1}{4} \qquad (j=1,2,\cdots,\ell) \tag{3.8}$$

ならば，w_ℓは$\ell\to\infty$で一様収束し

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

であることが知れている。従って

$$\mathrm{Trace}\,(T' T^n)/\sqrt{|\det T'|} \geq 2 \qquad (n=0,1,2,\cdots,s) \tag{3.10}$$

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$s\to\infty$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

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

（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

$$M'/M \geq Q\mathrm{crit} = 1+\cot\left(\frac{b}{2a}\pi\right)\cot\left(\frac{\pi}{2a}\right) \tag{3.12}$$

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).