数理解析研究所講究録
第30巻 1967年 22-33

臨界点と格子振動スペクトル
— Phillips の仕事の紹介 —

京大 理　秋元興一

結晶の振動数分布関数 $g(\nu)$ における特異点の問題をはじめて一般的に取扱ったVan Hove (1952) は，振動数分散関係 $\nu(k)$ には $\nabla_k\nu=0$ で定義される"臨界点"（c.p.）が必ずいくつか存在することをMorse理論から示し，それらのc.p.に対応して $g(\nu)$ には一定の解析的特異性が生ずることを証明した．Van Hoveの結果は"いくつかの"c.p.の存在を要請するものであるが，もし"すべての"c.p.とそれに対応する $g(\nu)$ の特異性がわかるなら $g(\nu)$ の計算に大きく役立つに違いない．Phillips (1956) は群論と位相幾何学による考察から"ほとんど大部分の"c.p.を数え上げる系統的な方法を提示した．以下はその論文"臨界点と格子振動スペクトル"（J.C. Phillips: Critical Points and Lattice Vibration Spectra, Phys. Rev. 104 1263）をまとめたものである．

I. 群論による考察

Born-von Kármán理論によれば，単位胞にZ個の原子を含む ℓ 次元格子の振動数を $\nu(k)$ とするとき，$\nu^2(k)$ は逆格子の対称性と周期性をもつ ℓZ 次.

元行列 $M(\mathbf{k})$（原子間の力のテンソルのフーリエ変換）の固有値として求められる．今，$\mathbf{k}_0$点近傍の $\nu^2(\mathbf{k})$ のふるまいを調べるために，$\mathbf{k}_0$における n 重に縮退した固有関数（$\mathbf{k}_0$の群の表現Γ_αに属する）を $u_j(\mathbf{k}_0)$, $j=1,\cdots,n$ とすれば，$\nu_j^2(\mathbf{k})$ は $\boldsymbol{\xi}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ の二次までで，行列

$$W_{ij}(\boldsymbol{\xi}) = \nu_{i0}^2\delta_{ij} + (i|\boldsymbol{\xi}\cdot\nabla_k\nu^2|j) + \frac{1}{2}(i|\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}:\nabla_k\nabla_k\nu^2|j)$$
$$+ \sum_m \frac{(i|\boldsymbol{\xi}\cdot\nabla_k\nu^2|m)(m|\boldsymbol{\xi}\cdot\nabla_k\nu^2|j)}{\nu_{i0}^2-\nu_{m0}^2} \qquad (1)$$

の固有値である．（m は j に属しない mode，また $\nu_{\ell 0}^2=\nu_\ell^2(\mathbf{k}_0)$）ここでもし

$$(i|\boldsymbol{\xi}\cdot\nabla_k\nu^2|j) = 0, \quad i, j = 1, \cdots, n \qquad (2)$$

なら，その時 $\mathbf{k}_0$ を "ordinary c.p." と呼ぶ．$\nabla_k\nu^2$ はベクトルのように変換するから，$\mathbf{k}$ の群の表現を生成する．それを既約表現Γ_βの組に分解するとき，$\Gamma_\alpha\times\Gamma_\beta\times\Gamma_\alpha$ がいずれも恒等表現を含まないなら上の行列要素は０となる．B.Z. 内の対称性のよい点についてこれを調べれば，対称性によって要求される ordinary c.p. のすべてを得ることが出来る．一般の点では $\mathbf{k}_0$の群の既約表現は一次元恒等表現のみなので，accident による以外は，$(i|\boldsymbol{\xi}\cdot\nabla_k\nu^2|j)\neq 0$ であり，又縮重もない．縮重のない点では $\nu^2(\mathbf{k})$ は analytic だが，縮重があれば $\nu^2(\mathbf{k})$ は secular equation の解だから一般に analytic ではない．従って ordinary c.p. は "analytic c.p." と "fluted c.p." の二種に分けられる．

$\nu^2(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ 空間で ℓZ branches から成るが，以下の位相幾何学的考察は閉じた多様体を作る一つの branch に対してのみ可能であるから，二つの branch が縮重によって交叉する場合には，その点の近傍で $\nu_i^2(\mathbf{k}) \leq \nu_j^2(\mathbf{k})$ なるよう

な branch i, j の分け方（ordered labeling）を採用することにする．これによってその点は，$\nabla_k \nu^2$ のいくつかの成分が不連続的に符号をかえることになるが，この時この点を "singular c.p." と呼ぶ．

Ⅱ. 臨界点近傍のふるまい

C.p. 近傍における $\nu^2(k)$ のふるまいを詳細にしらべ，その分類を行なう．c.p. が analytic なら展開

$$\nu^2 = \nu_0^2 - \sum_{i=1}^{j} b_i \xi_i^2 + \sum_{i=j+1}^{l} b_i \xi_i^2, \quad \xi = k - k_0, \ b_i > 0 \tag{3}$$

が可能であり，c.p. の位相幾何学的な性質は index j によって完全に決定されるが，fluted point の場合にはこのような展開が得られないから，以下のような幾何学的分類を考える．

C.p. 近傍において $\nu^2 - \nu_0^2$ が一定符号をとる領域は，c.p. を頂点とする一つの角（あるいは立体角）をつくるが，これを "sector" と呼ぶことにする（$\nu^2 - \nu_0^2$ が正なら positive sector，負なら negative sector）．一つの c.p. に対して分離した positive 及び negative sector の数をしらべるなら，c.p. の位相幾何学的性質はその "sector number（P, N）" によって決定される．Sector number を数えるには次のような graphical な方法をとる．今 $\nu^2(\xi)$ を極座標で

$$\nu^2 - \nu_0^2 = \lambda(\xi, \theta, \cdots)$$

と表わす．ξ を十分小さい一定の値に固定すれば，λ は角度の関数である．$\lambda = 0$ を "reference circle or sphere" で表わしておいて，種々の角度に対する λ の値を $\lambda > 0$ なら reference surface に対して外側，$\lambda < 0$ な

ら内側へ radial に plot する（scale は適当でよい）．そうすればこれから直ちに sector number が読みとれるわけである．以下いろいろな c.p. について，その sector number を求めよう．

二次元で縮退のない場合には，c.p. は analytic であるから $\lambda=b\xi_x^2+c\xi_y^2$ と展開出来る．$b,c>0$ ならつねに $\lambda>0$ だから sector number は $(1,0)$，$b,c<0$ ならつねに $\lambda<0$ だから $(0,1)$，b,c 異符号なら λ は ξ_x 方向と ξ_y 方向で符号をかえ sector number は $(2,2)$ である．以上はそれぞれ minimum, maximum, saddle point に対応している．

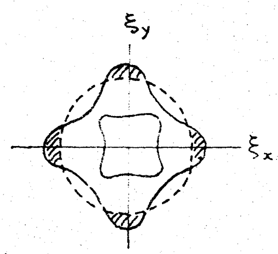
二次元で二重縮重の場合を考える．簡単のため以下の議論はすべて結晶に inversion center のある場合に限る．square symmetry をもつ secular equation は c.p. 近傍で

$$\begin{vmatrix} b\xi_x^2+c\xi_y^2-\lambda & d\xi_x\xi_y \\ d\xi_x\xi_y & c\xi_x^2+b\xi_y^2-\lambda \end{vmatrix} = |C_{ij}-\lambda\delta_{ij}|=0 \tag{4}$$

とかける．$d=0$ なら単に二つの analytic c.p. $\lambda=b\xi_x^2+c\xi_y^2$, $\lambda=c\xi_x^2+b\xi_y^2$ が縮重しているだけであるが，$d\neq 0$ の場合に上の式を解けば

$$\lambda=\frac{\xi^2}{2}\left[\,b+c\pm\sqrt{\frac{(b-c)^2+d^2}{2}+\frac{(b-c)^2-d^2}{2}\cos 4\theta}\,\right].$$

例として $-c>b>0$, $-b-c>d$ とするなら，上の二つの λ のうち $-$ sign に対応するものはつねに負（従って sector number は $(0,1)$）であるが，$+$sign に対応するものは $\langle 10\rangle$ 方向では正，$\langle 11\rangle$ 方向では負となるから sector number は $(4,4)$ となる．これは縮重によって生じた位相幾何学的に新しい



c.p. である．(f_1点と名づける．)

それではどれだけの種類の fluted points が可能なのか？これに答えるには，secular equation を解く必要はなく，~~その~~ 行列式 $|C_{ij}|$ をしらべるだけでよいことがわかる．どの sector においても λ-line は reference circle と $\lambda=0$ なる点で交わることによって区切られているが，$\lambda=0$ を与える角は $|C_{ij}|=0$ によって求められ ξ に依存しない．今 ξ を固定して $\lambda'=|C_{ij}|$ なる line を考えるなら，λ'-line も reference circle と $\lambda'=0$ なる点で交わることによって区切られる．すなわち sector を作る．そして一つの branch に対する $\lambda=0$ の解は $\lambda'=0$ の解に含まれるから，λ-line の sector は λ'-line の sector 以上に現われることはない．ところで λ'-line の sector は各 sector ごとに radial maxima 及び minima をもつから，可能な sector は $\delta\xi=0$ の下で $\delta\lambda'=0$ を解くことによって数え上げることが出来る．二次元の場合 λ' の一般形は $r(\xi_1^4+\xi_2^4)+s\,\xi_1^2\xi_2^2$ で，$\lambda'=0$ の解は $\langle 10\rangle, \langle 11\rangle$ 方向にのみ現われ，それ以上にはない．従って λ-line の sector はこの方向の sector を square symmetry をみたすように組合せることによって作られ，(0, 1)(1, 0) (4, 4) の三種しかないことがわかる．二次元 ordinary c.p. は以上ですべてである．

三次元の場合，analytic c.p. では，展開(3)における $j=0, 1, 2, 3$ に対応して sector は (1, 0)(1, 2)(2, 1)(0, 1) であることはすぐにわかる．対称面内で二重縮重があり，面に垂直な方向へのふるまいが analytic なら，この面内で二次元の結果を用いて (1, 0)(0, 1)(1, 2)(2, 1)(1, 4)(4, 1) の6種が可能になる．三重縮重の場合，cubic symmetry をもつ seqular equation は

$$|D_{ij}-\lambda\delta_{ij}|=0, \qquad \begin{array}{l} D_{ii}=b\xi_i^2+c(\xi_j^2+\xi_k^2) \\ D_{ij}=d\xi_i\xi_j \ (i\neq j) \end{array} \tag{5}$$

とかける．二次元の場合と同様 $\delta|D_{ij}|=0$ をとくことにより，sector は $\Delta_\xi=\langle 100\rangle$, $\Sigma_\xi=\langle 110\rangle$, $\Lambda_\xi=\langle 111\rangle$ 及び $\xi_i=\xi_j$ 面内のある方向 (G_ξ) にしか現われないことがわかる．これらの組合せから生ずる位相幾何学的に新しい c.p. は右表に掲げる．（この組合せを見出すには λ-surface に Morse の定理を適用することが必要となる．Phillips の原論文には訂正すべき個所がある．Errata, Phys. Rev. 105 1933 参照）

名称	Δ_ξ	Σ_ξ	Λ_ξ	G_ξ	(P, N)
δ_1	−	+	+	+	(1, 6)
δ_2	+	−	−	−	(6, 1)
σ_1	+	−	+	+	(1, 12)
σ_2	−	+	−	−	(12, 1)
λ_1	+	+	−	+	(1, 8)
λ_2	−	−	+	−	(8, 1)
A_1	+	−	−	+	(1, 20)
A_2	−	+	+	−	(20, 1)
B_1	−	+	−	+	(1, 14)
B_2	+	−	+	−	(14, 1)

Singular c.p. もやはり sector number によって分類される．Van Hove によれば，二次元 singular c.p. は generalized maxima (1, 0) と minima (0, 1) しかない．三次元の場合，Herring によれば accidental degeneracy は孤立点，かあるいは一つの閉曲線 C にそって生ずる．C にそう relative maxima と minima は c.p. を作る．これらの点では C にそう方向以外では $\nabla_k\nu^2\neq 0$ である（Herring）から，lower, upper 各 branch に対して λ-surface は C が refence sphere と交叉する二つの方向の近傍以外では reference sphere の全く内側あるいは外側である．各々の場合 sector number は次の通り．

	Lower branch	Upper branch
Minimum along C	(2, 1)	(1, 0)
Maximum along C	(0, 1)	(1, 2)

孤立点の場合，$\nabla_k\nu^2=0$ は一方向のみなので，上表の4種以外に新しいも

のはない．ただ対称性によって一つの面内で$\nabla_R \nu^2=0$となる場合があり，このときには面内でfluted behaviorが可能で(1,4)(4,1)が生じることがある．

なお，対称性によって要請されるc.p.の組を"symmetry set $\mathcal{S}$"と呼ぶ．

Ⅲ．位相幾何学からの結果

Morse理論によれば"あるc.p.の存在は必然的に他のc.p.の存在につながる"あるいは"各種のc.p.の個数の間には一定の関係がある．"前節で求めたsymmetry set $\mathcal{S}$は必ずしもこの関係をみたしていないから，その場合には新たなc.p.をさがしてこの関係をみたすようにしなければならない．このように$\mathcal{S}$を含み，Morseの関係をみたす最小のset of c.p.を"minimal set $\mathfrak{M}$"と呼ぶ．この論文の目的は$\mathfrak{M}$をいかにして構成するかにある．

Analytic c.p.のみを含むbranchに対しては，index jのc.p.の個数をn_j(二次元)あるいはN_j(三次元)とすれば，その間には次の関係がある．

二次元

$$\left.\begin{aligned} n_0 &\geq 1 \\ n_1 - n_0 &\geq 1 \\ n_2 - n_1 + n_0 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (M_2)$$

三次元

$$\left.\begin{aligned} N_0 &\geq 1 \\ N_1 - N_0 &\geq 2 \\ N_2 - N_1 + N_0 &\geq 1 \\ N_3 - N_2 + N_1 - N_0 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (M_3)$$

我々はこれらの最後の等式に注目する．PhillipsはMorseの方法を拡張して，fluted pointを含むbranchに対しても，各c.p.にindex jと"topological weight q"を指定することによってこの関係を成立たせることが出来

ることを見出した．（(M_ℓ)において各c.p.をindex jのものq個として数える.）そしてその指定の仕方はc.p.のsector numberによって決定される！以下はその規則である．

1. sector numberが$(1,0)$又は$(0,1)$なら，$q=1$で各々$j=0$又はℓ.
2. 二次元(n,n)点は$j=1$で$q=n-1$.
3. 三次元では通常P又はNの一方のみが1より大きい．前者の場合には$j=2$, $q=P-1$，後者の場合には$j=1$, $q=N-1$．一般には$q_1=N-1$の$j=1$点と$q_2=P-1$の$j=2$点の両方として数える．

Accidental degeneracyにより生ずるsingular c.p.は$(1,0)(0,1)(1,2)(2,1)$の4種しかないからいずれも$q=1$．$q>1$となり得るのは対称点においてのみで$\mathcal{S}$に含まれないc.p.はすべて$q=1$であることは，注目すべきである．

IV. Minimal set の構成

前節の規則によって$\mathcal{S}$がMorseの関係を満足するかどうかがわかる．もし満足するなら$\mathcal{S}=\mathfrak{M}$だが，そうでなければ付加すべきc.p.を求めなければならない．このためにはB.Z.内の対称性の高い点から順に，すなわち(i)対称線上，(ii)対称面内，(iii)一般の点へと考えていくのがよい．この際，付加すべきc.p.はすべて$q=1$であることに注目する．

対称性によって$\nabla_k \nu^2$のnormal成分が0になりさえすれば，対称線上にc.p.が現われ~~うる~~る可能性が生じる．よって対称線にそってminimumかmaximumがあればそこはc.p.である．従って(M_1)を用いて対称線上に必要なc.p.を得ることが

出来る．次に(M₂)を用いて対称面内に起りうるc.p.を求め，最後に(M₃)を用いて一般の点を考える．この時，それらの点のmultiplicity（対称性によって同等な点の数）に注意し，これをguideとして用いる．また低い対称要素にc.p.を求める際，先に求めたより高い対称要素に新しいc.p.を付加しなければならないかもしれない．

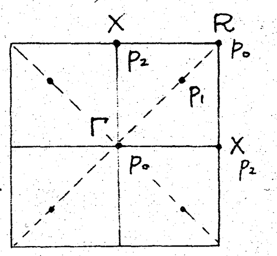
さらにcrossoverによるsingular c.p.の場合には，対称点における表現に留意する必要があるが，くわしいことは省略する．

こうして求めた$\mathfrak{M}$は$\mathcal{S}$と，それによって要求されるcrossoverによるsingular c.p.と，すべてのiに対して(M_i)をみたす最小のadditional c.p.を含んでいる．$\mathfrak{M}$を含み対称性とMorseの関係をみたす$\mathfrak{M}'(\neq \mathfrak{M})$を考えるなら，$\mathfrak{M}'$にはかなり多くのc.p.が付加されなければならないだろう．このことは，$\mathfrak{M}$はしばしばすべてのc.p.をつくしていることを意味する．短距離力のみの働く格子では実際そうなっていることが，多くの計算例から知られる．

V. Minimal set の例

正方格子　Montroll (1947)は最近接原子間，次近接原子間の力のみを考えて正方格子の$g(\nu)$を計算した．それによれば各々の力の定数をα, βとするとき$\tau=(1+\frac{\alpha}{\beta})^{-1}$の大きさによってc.p.の現われ方が異なる．まず群論による考察からΓ, R, Xの各点にc.p.が存在し，ΓとRは二重縮重である．そしてこれらの点でのsymmetry setは次のように求まる．

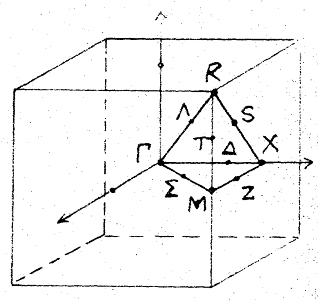
upper branch
($1/5<\tau<1/2$)



	Γ	X	R
Lower branch	p_0	p_1	p_2
Upper branch (τ< 1/5)	p_0	p_2	f_1
(1/5<τ<1/2)	p_0	p_2	p_0

（p_0, p_1, p_2, f_1 はそれぞれ (1,0)(2,2)(0,1)(4,4) を表わす．Γ, R での p_0, p_2 は fluted）　Lower branch と τ< 1/5 の場合の upper branch ではこれらはいずれも Morse の関係を満足し $\mathcal{S}=\mathcal{M}$ であるが，1/5<τ<1/2 の場合の upper branch は Γ-R 軸にそって４つの p_1 をつけ加えることによってはじめて $\mathcal{M}$ になりうる．

単純立方格子　やはり最近接・次近接間力のみを考え，τをその比の measure とする．群論により Γ, R, M, X に c.p. が要求され，Γ と R は三重縮重，M と X は二重縮重である．下表は τ が小さい時には $\mathcal{S}=\mathcal{M}$，τ が大きくなるに従って付加すべき c.p. が多くなることを示している．



Branch	Γ	R	X	M	Λ	S	Σ
0< τ< 1/10							
High	P_0	λ_1	P_3	F_2			
Middle	P_0	δ_2	P_1	P_3			
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
1/10 < τ < 1/7							
High	P_0	P_0	P_3	F_2	P_1		
Middle	P_0	δ_2	P_1	P_3			
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
1/7 < τ < 1/5							
High	P_0	P_0	P_3	F_2	P_1		
Middle	P_0	λ_1	P_1	P_3		P_2	
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			
1/5 < τ < $(2\sqrt{10}-5)/6$							
High	P_0	P_0	P_3	F_1	P_1		P_2
Middle	P_0	λ_1	P_1	P_3		P_2	
Low	P_0	P_3	P_1	P_2			

Ⅵ. 臨界点近傍の振動数分布

振動数分布関数 $G(\nu^2)$ $(=g(\nu)/2\nu)$ は

$$G(\nu^2) = \frac{V_0}{Z\ell}\int_{S(\nu^2)} \frac{dS}{|\nabla_k \nu^2|} \tag{6}$$

によって与えられ，c.p. 近傍からの寄与は一定の解析的特異性を示す．Analytic c.p. の場合には Van Hove によってつくされているので，その他の c.p. が問題となる．その場合一般には適当な近似計算が必要となる．以下それをおおざっぱに示し，三次元の場合の結果を表にまとめる．

ν^2 を $\nu^2=\nu_0^2+\phi(\eta_1,\cdots,\eta_\ell)$ とかくとき $G(\nu^2)$ への寄与は次のようになる．

$$\frac{V_0}{Z\ell}\int_S \frac{W(\eta_1\cdots\eta_\ell)\,d\eta_1\cdots d\eta_{\ell-1}}{|\partial\phi/\partial\eta_\ell|}$$

ここで $W(\eta_1\cdots\eta_\ell)\,d\eta_1\cdots d\eta_{\ell-1}=dS_\ell$，$\eta_\ell$ は $\phi(\eta_1,\cdots\eta_\ell)=\nu^2-\nu_0^2$ より求まる．

二次元 *fluted minimum* では $\phi(r,\theta)=r^2 f(\theta)$ $(f(\theta)>0)$ となるが，$f(\theta)$ をその最大値と最小値の幾何平均（定数）でおきかえる近似を使う．結果は analytic の場合の Van Hove 特異性と同じである．maximum も同様．

f_1 point では(4)式を解いて，$\epsilon\equiv\nu^2-\nu_0^2$ は

$$\epsilon=\frac{b+c}{2}(\xi_1^2+\xi_2^2)+\left[\left(\frac{b-c}{2}\right)^2(\xi_1^2-\xi_2^2)+(d\xi_1\xi_2)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

であり G は

$$G(\nu^2)=\frac{8\pi V_0}{2Z}\int_{(\epsilon/b)^{1/2}}^{L}\frac{d\xi_1}{|\partial\epsilon/\partial\xi_2|} \quad \left(\begin{array}{l}\text{1st octant からの}\\ \text{寄与の 8 倍}\end{array}\right)$$

により計算されるが，frequency contour の tip $\xi_2\ll\xi_1$ からの寄与が本質的であると考えて

$$\epsilon \simeq b\xi_1^2 + \left(c + \frac{d^2}{b-c}\right)\xi_2^2$$

と近似すれば analytic P_1 と同様の対数発散が得られる. Singular minimum では $\epsilon = f(\theta) r$ であるから

$$\Delta G^- = 0, \quad \Delta G^+ = \frac{\pi V_0}{2Z}\int_0^{2\pi}\frac{r\,d\theta}{f(\theta)} = \epsilon\left\{\frac{\pi V_0}{2Z}\int_0^{2\pi}\frac{d\theta}{f^2(\theta)}\right\}$$

により計算される.

三次元の場合も以上と同様の近似によって $G(\nu^2)$ を求めることが出来る(詳細略). 結果は次の通りで, ordinary c.p. と $\nabla_k \nu^2$ の一方向成分のみが不連続となるような singular maxima と minima のみが $G'(\nu^2)$ に不連続を生ずる.

Designation of c.p.	No. of discontinuous components of $\nabla_k \nu^2$	ΔG
Maxima and minima		
Ordinary	0	$\epsilon^{\frac{1}{2}}$
Singular (symmetry)	1	ϵ
Singular (curve of contact)	2	$\epsilon^{\frac{3}{2}}$
Singular (isolated point)	3	ϵ^2
Saddle points		
Ordinary	0	$\epsilon^{\frac{1}{2}}$
Singular, $\nabla_k \nu^2 \neq 0$ along axes of hyperboloids	1, 2, 3	0
Singular	1 ($\perp$ axes of hyperboloids)	$\epsilon^{\frac{3}{2}} \ln \epsilon$
Singular	2 ($\perp$ axes of hyperboloids)	$\epsilon^{\frac{3}{2}}$