

KDP型強誘電体の相転移 I

徳永正晴(京大理)

(7月17日 受理)

§ 1. Introduction

KDP (KH_2PO_4) は古くから研究されている強誘電体であるが、相転移の機構は本質的に解明されていない。しかしながら強誘電体の相転移を機構によって分類する時に、常電相でも永久双極子が存在し、その向きの秩序-無秩序で転移が起るとする Order-Disorder (O. D. 型) に属することは macro 的な実験の整理からは明らかであると思われる。結晶構造は tetragonal diamond 型と呼ばれ PO_4 間を結ぶ C 軸にほぼ垂直な水素結合が存在することが特徴である。(2 図) 強誘電相の自発分極 P_S は、K, P, O 原子の強誘電軸 C 軸にそつた対称な位置からのずれで説明されている¹⁾。常電相では、上の分類からは $\text{K}^+-\text{PO}_4^{-3}$ の永久双極子 μ が存在すること、いいかえれば C 面に関して互いに対称な 2 つのゆがんだ正四面体 (T_C 以下と同じもの) を等確率でとつている筈であるが、実験的には明らかにされていない。Slater²⁾ は $\text{K}-\text{PO}_4$ が μ をもつことを水素結合上で、H が 2 平衡位置をもつことで代表させた O. D. model で転移エントロピー ΔS 等の実験をかなりよく説明した。Bacon¹⁾ の中性子回析の実験は、H が実際に常電相では bond 上で対称な密度分布、強誘電相で偏つた分布をし、電場で反転するという振舞いをすることを示して Slater を支持した。Takagi³⁾ は Slater を修正して、転移が正しく 2 次になることを示した。これらの考え方は、O. D. 型とする限り基本的に正しいと思われる。1 つの PO_4 四面体からでてくる 4 本の水素結合上の各々の平衡位置に H がどう配置するかで系の energy level が分れてくることを考え (1 図)、分極状態と分極のない状態の energy 差 ϵ とエントロピーの兼ね合いで相転移が起るとする点で他の O. D. 現象の理論と同様である。

ところが Slater 型理論で説明出来ない(?)現象として Isotope 効果⁴⁾ が出てきた (3 図)。H を D で置換すると、キューリー一定数 C はあまり変化せず、

徳永正晴

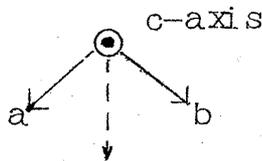
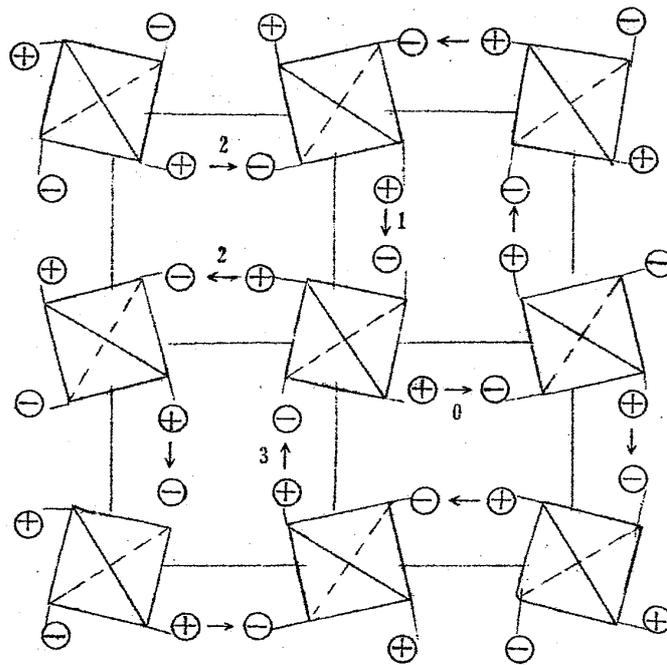
T_C だけは 1.7 倍位増加することである。 T_C を決めるのは、上の理論では ϵ であるが、これは potential energy であり、質量に直接依存するとは考えられない。K を Rb, C_S , P を A_S 等に変えた時の T_C の変化に比してみれば一層不思議である。Pirrene⁵⁾ はこの矛盾を説明するのに H の運動 energy を考え、Blinc⁶⁾ は更に H が 2 極小 potential の中で運動しており、この極小間を tunnel 効果で移っているという model にすすめた。即ち、相転移は一方の極小への滞在確率が増すことに trigger されて協力的に起り、軽い方が tunnel し易いので転移を妨げ T_C が下るとして、質量依存性を説明した。しかしながら彼の model では、2 極小間の resonance を考えたことにより、極小点付近での調和振動子の各 level の split が期待され⁷⁾ 赤外領域に観測される筈であるが、assignment に疑義がでていること⁸⁾ 0 level の split が直接遠赤外領域に期待されるがこれにも肯定⁹⁾ と否定¹⁰⁾ がある。更に彼の理論は誘電分散 Debye 型になる¹¹⁾ こととは矛盾する。“H の order に μ が dynamical に follow”、とすれば H の tunnel 振動数のところに共鳴吸収が表れる筈だから。かくて今のところ KDP の研究は実験的に model を決める段階にあるといえる。

H の運動について Blinc の model は T_C の Isotope 効果の説明には有力である。我々はこの model の過渡性を意識しつつこの概念を補い、欠点を指摘しつつ種々の dynamical な実験の説明ないし予想を行う。Hamiltonian としては Blinc のように one proton の問題にせずに、tunnel しながら周囲の H と effective 相互作用しているとするのが重要な点である¹²⁾ O.D. 型を考える際に常に参考になる magnetic spin 系との対応を明らかにする様 H の各 bond 上での位置を spin operator σ_z (z と記す) で表す¹³⁾。tunnel は σ_x (x と記す) で考慮される。§ 3 で tunnel を無視して最隣接水素間相互作用のみを考えると、Takagi を修正した reasonable な energy level が導け、Bethe 近似で P_S の温度変化等が計算される。§ 4 では Weiss 近似で計算して、Blinc と同じ結果が導け、Isotope 効果が説明される。但しこの近似の範囲で T_C , P_S , C の Isotope 効果の説明は consistent ではない。§ 4 は Blinc model の仮定が本質的である水素の collective mode の存在が示される。この実験が model の検証になると期待される。この mode の

振動数は温度変化して $K=0$ mode は T_C で異常を示す。最後に誘電分散を含めて実験との応用, model の基本仮定について議論する。

§ 2. 系の effective Hamiltonian

系をHの位置の間の協力現象と考える。各Hは水素結合上で2平衡位置をもち、他のHと相互作用しながら tunnel 効果でこの位置の間を往復している。各Hに仮想的に σ スピンを対応させ、 z の2つの固有値で2平衡位置を指定する。(1図)で \oplus のところで $z=1/2$, \ominus のところで $z=-1/2$ 。xはHを \oplus から \ominus , \ominus から \oplus に移す演算子になり、そのenergyは運動energyに関係するから質量に依る。このようにして系のHamiltonianに同等なspin系のHamiltonianが次の形に設定される。



(図 1) z の配置
(→ $K=0$ mode)

i, j 等はHが格子上 R_i, R_j の位置にあることを示している。

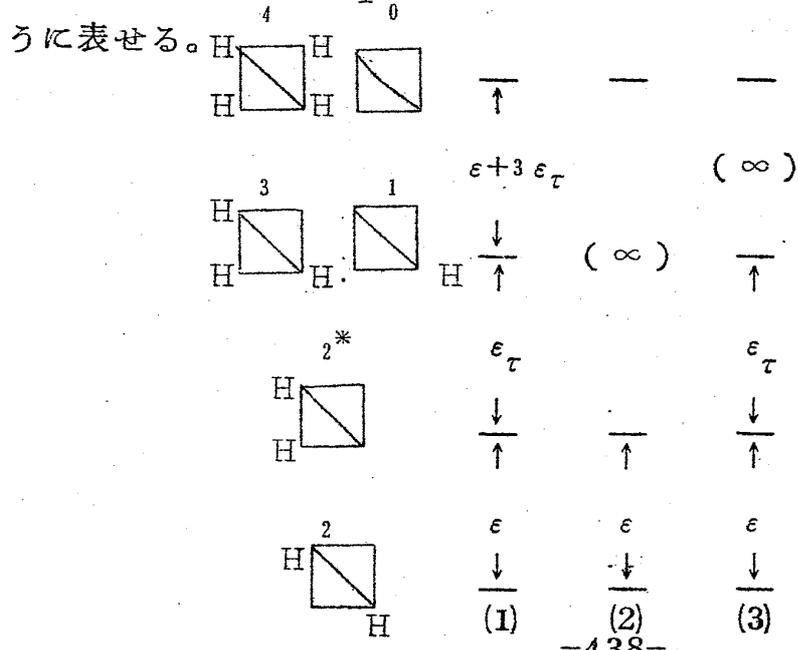
$$\mathcal{H} = -\sum_i (2\beta) x_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} z_i z_j \tag{2.1}$$

徳永正晴

β は H の 2 位置間の共鳴 energy, α_{ij} は i 番目と j 番目の H 間の相互作用を決める parameter である。 z_i と μ の関係は (I 図) で $z_0 = z_1 = z_2 = z_3 = 1/2$ のとき C 軸方向に双極子 μ が生じると考える。即ち $K-PO_4$ で生じる永久双極子を PO_4 から出ている水素結合を意味する 4 つの spin で表わしていることになる。従つてその双極子能率は $\frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 z_i$ と書ける。 " μ は Isotope 効果はないはずである。外部電場 E が加わつたときには 1 つの z_i は 2 つの μ の向きに関係することを考え、 $-\mu E \sum_i z_i$ を Hamiltonian につけ加えればよい。magnetic spin 系との対応を考えると、物質内部に x 方向の異方性磁場が存在し、spin 間の相互作用は z 間だけという model である。(2.1) を実際波動関数から出発して導くと $x_i x_j$ の項もでてくるが議論を複雑にするだけなので(2.1)に限る。spin 間の交換関係も σ spin と同じになることが証明でき、同じ考えで H の位置に関する量も全て spin で表現できる。この model で種々な物理量を計算する。dynamical な量の計算には相関函数を求める必要があるが、spin 系で発達した 2 時間 Green 函数の方法を簡単な近似で使う。

§ 3. x を無視した Bethe 近似

Slater-Takagi model との対応を示すために tunnel を無視した Hamiltonian を考える。 α_{ij} は最隣接水素間だけに働くと考え、同じ方向の bond 例えば 図の z_0, z_2 間、では $\alpha_{02} = U$, 違った方向の bond では $\alpha_{01} = V$ 等とすると、この 4 つの z_i で決まる PO_4 の energy は $\{z_i\}$ の組合せで I 表のよ



(図 2) energy level of PO_4
数字は H の数を表す。
(1) Our model
(2) Slater
(3) Takagi

| configuration | | | | number of H near PO ₄ | configuration | | | | H | Energy (x4) | normalization |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|------------------------------|-----------------------------|
| z ₀ | z ₂ | z ₁ | z ₃ | | z ₀ | z ₂ | z ₁ | z ₃ | | | |
| + | + | + | + | 2 | - | - | - | - | 2 | -($\frac{U}{2}+V$) | 0 |
| + | - | + | - | | 2* | - | + | + | | | |
| + | - | - | + | 2* | - | + | + | - | } 0 | } $\epsilon + \epsilon_\tau$ | |
| + | + | + | - | } 3 | - | - | - | + | | | } 1 |
| + | + | - | + | | - | - | + | - | | | |
| + | - | - | - | | - | + | + | + | } 3 | | |
| + | - | + | + | 1 | - | + | - | - | | | |
| + | + | - | - | 4 | - | - | + | + | 0 | -($\frac{U}{2}-V$) | 2 $\epsilon+4\epsilon_\tau$ |

(表 I) energy level の計算

$$U = -2 \epsilon_\tau \tag{3.1A}$$

$$V = 2 \epsilon_\tau + \epsilon \tag{3.2B}$$

とすると2図のようなenergy level が示せるSlater model は1つのPO₄ からでる4つの水素結合の内2つのHしか各PO₄ には近づかないと制限して $\epsilon_\tau \rightarrow \infty$ にしたことに当っている。Takagi は3個又は1個の場合も許して ϵ_τ を導入して転移して転移が2次になり ϵ_τ/ϵ の比を増おすと転移が急になることを示した³⁾。我々のように α_{ij} を定義すると4個及0の場合も含めて2つのparameter で矛盾なく表せる。同じくIsing スピンで表すことはGrindley⁴⁾ らが行っているが、 α_{ij} の定義が疑問でenergy level に矛盾が表れている。(3.1) の α_{ij} をとり、Bethe 近似でP_S を計算しよう。((15) の方法を使つた)

{ z₀, z₁, z₂, z₃ } の Hamiltonian は、お互い以外の最隣接水素を平均値 \bar{z} において

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_4 = & -U(z_0 z_2 + z_1 z_3) - V(z_0 z_1 + z_0 z_3 + z_2 z_1 + z_2 z_3) \\ & - \{ \mu H + (U + 2V) \bar{z} \} \sum_{i=0}^3 z_i \end{aligned} \tag{3.2}$$

徳永正晴

1つの bond の Hamiltonian は

$$\mathcal{H}_1 = -\{(2U + 4V) + \mu E\} z_0 \quad (3.3)$$

density matrix

$$\rho_1 = \exp\left(-\frac{1}{KT} \mathcal{H}_1\right) / \text{Tr} \exp\left(-\frac{1}{KT} \mathcal{H}_1\right), \quad (3.4)$$

$$\rho_4 = \exp\left(-\frac{1}{KT} \mathcal{H}_4\right) / \text{Tr} \exp\left(-\frac{1}{KT} \mathcal{H}_4\right), \quad (3.5)$$

を導入して consistent 条件,

$$\text{Tr}_{1,2,3} \rho_4(0, 1, 2, 3) = \rho_1(0) \quad (3.6)$$

で \bar{z} を決める方程式がえられる。 $E=0$ として表のようにして (3.6) 式を計算すると $\bar{z}_j = 1/2$ 及び $-1/2$ に対して、 ($Z_{(1)} = C^2 + C^{-2}$)

$$Z_{(4)}^{-1} (K + 3LC^2 + LC^{-2} + C^4) = Z_{(1)}^{-1} C^2 \quad (3.7)$$

$$Z_{(4)}^{-1} (K + 3LC^{-2} + LC^2 + C^4) = Z_{(1)}^{-1} C^{-2} \quad (3.8)$$

がえられる。ここで $a = e^{(-\epsilon/KT)}$, $b = e^{(-\epsilon\tau/KT)}$,

$$C = \exp\left(\frac{1}{2k_B T} \frac{U+2V}{2} \bar{z}\right) \text{ として,}$$

$$K = (a^2 b^4 + 2a), \quad L = ab, \quad (3.9)$$

を表す。(3.7) と (3.8) 式の差をとると

$$Z_{(4)}^{-1} (C^2 - C^{-2}) \{2L + (C^2 + C^{-2})\} = Z_{(1)}^{-1} (C^2 - C^{-2}) \quad (3.10)$$

上式で $\bar{z} = 0$ 以外の解を決める式は,

$$\{2L + (C^2 + C^{-2})\} (C^2 + C^{-2}) = 2K + 4L(C^2 + C^{-2}) + C^4 + C^{-4} \quad (3.11)$$

これより

$$1 - K = L(C^2 + C^{-2}), \quad (3.12)$$

が求まる。 T_C は(3.12)式で $\bar{z}=0$ 即ち $C=1$ とおいて、

$$1 - K_C = 2 L_C \quad (3.13)$$

を解くことにより求まる。

(表 2) 分配函数の計算 (configuration は代表制)

| configuration $z_0 \ z_2 \ z_1 \ z_3$ | dipole moment | degeneracy | Boltzmannfactor |
|--|------------------|------------|-----------------|
| + + + + | +2 μ | 1 | c^4 |
| - - - - | -2 μ | 1 | c^{-4} |
| + - + - | 0 | 4 | a |
| + + + - | + μ | 4 | abc^2 |
| - - - + | - μ | 4 | abc^{-2} |
| + + - - | 0 | 2 | $a^2 b^4$ |

$$Z_4 = \{ C^4 + C^{-4} + 4L(C^2 + C^{-2}) + 2K \}$$

P_S は次式で定義される。

$$P_S = 2N\mu \langle \bar{z} \rangle = 2N\mu \text{Tr}_0 z_0 \rho_1(0) = N\mu \left(\frac{C^2 - C^{-2}}{C^2 + C^{-2}} \right) \quad (3.14)$$

(3.12) を使って上式は、

$$P_S = N\mu \{ (1 - K + 2L)(1 - K - 2L) \}^{1/2} \quad (3.15)$$

と変形され温度の函数として表わされる。 $\epsilon_r/\epsilon = n$ を変えて $P_S/N\mu$ の温度変化を数値計算した。(略) 結果は低温から高温にゆくにつれ n が大なる curve になる。又転移は2次であり、これらの結果はTakagi と同じ傾向を示す。susceptibility の計算は(3.14)で E を入れておいて P を求め両辺を E で微分して $E=0$ とおく。右辺の微分にでてくる $\partial \bar{z} / \partial E$ は(3.10)に E を入れたものの両辺を E で微分してから、 $E=0$ とおくことで求まる。

結果は

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT} \frac{L+1}{(K+2L)-1} \quad (T > T_C) \quad (3.16)$$

徳永正晴

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT} \frac{4L^2}{(1-K)^2} \frac{K+4L-1}{2} \frac{1}{1-K-2L} \quad (T < T_c) \quad (3.17)$$

(3.13) 及 (3.17) $\epsilon_r \rightarrow \infty$ とすると,

$$T_c = \epsilon/k \log 2, \quad (3.18)$$

$$\chi = \frac{N\mu^2}{kT} \frac{1}{2e^{\epsilon/kT} - 1} \quad (3.19)$$

となり Slater の結果²⁾ に一致する。

§ 4. Weiss 近似による Isotope 効果の説明

Hamiltonian を Weiss 近似で計算して, isotope 効果の説明をしよう。結果は本質的に Blinc の議論⁶⁾ と一致する。他の spin からの効果を平均値で置換えて one proton の問題にして Hamiltonian は,

$$\mathcal{H}_W = -\sum_i \{ (2\beta) x_i + \alpha \langle z \rangle z_i + \mu E z_i \}. \quad (4.1)$$

分配関数は \mathcal{Z}_W を直交化して,

$$\mathcal{Z}_W = 2 \cosh(W/2kT), \quad (4.2)$$

$$W_E = \{ (2\beta)^2 + (\alpha \langle z \rangle + \mu E)^2 \}^{1/2}. \quad (4.3)$$

$$\langle z \rangle = \frac{\partial}{\partial (\alpha \langle z \rangle / kT)} \log \mathcal{Z}_W = \frac{(\alpha \langle z \rangle + \mu E)}{2 W_E} \tanh\left(\frac{W_E}{2kT}\right). \quad (4.4)$$

 $\langle z \rangle = 0$ 以外の根をもつ条件は (4.4) 式で $E = 0$ とおいて

$$\frac{1}{2} \tanh(W_0/2kT) = \frac{W}{\alpha}, \quad (4.5)$$

$$W = \{ (2\beta)^2 + (\alpha \langle z \rangle)^2 \}^{1/2}. \quad (4.6)$$

 $P_s \propto \langle z \rangle = 0$ となる温度を T_c と定めると

$$kT_c = \frac{1}{4} \alpha (q / \tanh^{-1} q), \quad q = \frac{(2\beta)}{\frac{1}{2}\alpha} \quad (4.7)$$

tunnel を考えずに $\beta = 0$ とすると $kT_c = \frac{1}{4} \alpha$ となりスピン系の Weiss 近似

に対応する。

P_S は (4.5) を $\langle z \rangle$ について解くことで温度の函数としてえられる。問題となる $T=0$ での P_S の式は N を密度として、

$$P_M = 2N\mu\langle z \rangle (T=0) = N\mu(1-q^2)^{1/2} \quad (4.8)$$

誘電率は $\epsilon_c = 1 + 4\pi\chi_c$.

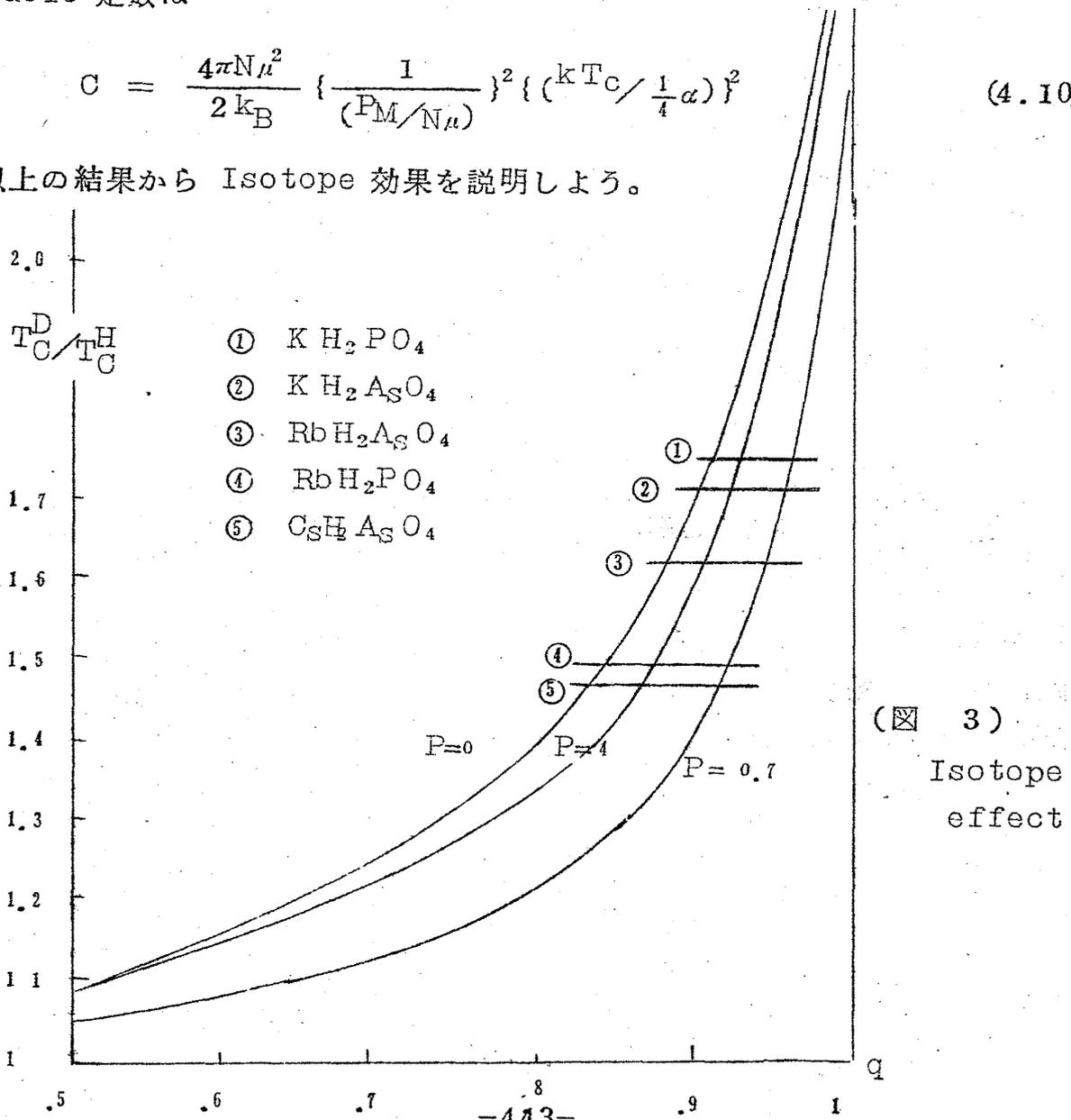
(4.4) 式の両辺を E で微分して $E=0$ とおくことにより、

$$\chi_c = \frac{\partial P_S}{\partial E} = \frac{N\mu^2}{2\beta} \left(\frac{1}{\coth(\beta/KT) - \coth(\beta/KT_c)} \right) \quad (T > T_c) \quad (4.9)$$

Curie 定数は

$$C = \frac{4\pi N\mu^2}{2k_B} \left\{ \frac{1}{(P_M/N\mu)} \right\}^2 \left\{ (kT_c / \frac{1}{4}\alpha) \right\}^2 \quad (4.10)$$

以上の結果から Isotope 効果を説明しよう。



徳永正晴

Hを D に置換すると β のみが変わり, N, μ, α 等は変化しない筈である。

$\beta_D/\beta_H = P (< \frac{1}{\sqrt{2}})$ とおくと Curie 温度の比は,

$$\left(\frac{T_C^D}{T_C^H}\right) = p \left\{ \frac{\tan^{-1} q}{\tanh^{-1}(pq)} \right\}. \quad (4.11)$$

q, p を parameter として (4.11) 式をグラフで表し実験と比較した。 q なる resonance energy と potential energy の比が 1 に近いことが, Weiss 近似での Isotope 効果に本質的であり, $P=0$ としても KH_2PO_4 では最小 $q \simeq 0.92$ が必要である。 P_M については同様にして

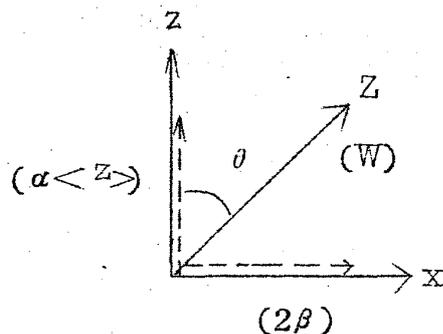
$$\frac{P_M^D}{P_M^H} = \left\{ \frac{1 - (pq)^2}{1 - q^2} \right\}^{1/2} \quad (4.12)$$

$P < (\frac{1}{\sqrt{2}})$ だから比は 1 より大きい。 q の値で Isotope 効果の影響は異なる。実験はいずれも 1 より大きい, 殆んど 1 に近い結果と, 約 2 倍異なる結果が出ている。この理論からは, 後者の実験結果が consistent であり, (4.10) で Isotope 効果が少ないことを説明するためにもその方が都合良い。

C の比

$$\left\{ \frac{C^D}{C^H} \right\} = \left(\frac{T_C^D}{T_C^H} \right)^2 \left(\frac{P_M^H}{P_M^D} \right)^2 \quad (4.13)$$

T_C と P_M が逆に効いて Isotope 効果が小さくなることことがわかるが, T_C の比と P_M の比が殆んど等しくなる根拠は何もない。数値計算しても (4.12) の方が急な curve になり (4.13) を const にするのは非常に制限をうけ, むしろ C^D が小さくなる。この点近似をあげれば解決するのか model に本質的なのか検討中である。(4.13) 式から, P_M に Isotope 効果がないことが実験的にはつきりすればこの model は破算することは明らかになる。



(図 4)
座標変換

§ 5. 水素 collective mode の異常

Hが周囲のHと相互作用しながら tunnel している model は、Hamiltonian を spin operator で表わしたことから類推されるように、spin wave に対応して、Hの collective mode を存在させる。(2.1)式を改めて spin 系の問題として考える。ある温度で1つの spin はx方向の (2β) という磁場と、他の spin の効果を平均した $\alpha\langle z \rangle$ に外場 μE を加えたz方向の磁場を感じている。この合成された磁場の方向を新しいZ軸とし(図4)、各 spin はZ軸のまわりに磁化されたと考える。Z軸ともとのz軸の関係は $\langle z \rangle$ に依るので温度に依る。その関係は(4.1)式のHamiltonianを直交化する条件で決まる。

$$z = Z \cos \theta - X \sin \theta, \quad (5.1)$$

$$x = Z \sin \theta + X \cos \theta, \quad (5.2)$$

を(4.1)に代入してXの係数が消える条件で θ をきめると、

$$\tan \theta = (2\beta)/\alpha\langle z \rangle + \mu E, \quad (5.3)$$

$$\cos \theta = \frac{\alpha\langle z \rangle + \mu E}{W_E}, \quad \sin \theta = \frac{(2\beta)}{W_E}. \quad (5.4)$$

(2.1)式を新しい磁化軸について書き換えると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -W_E \sum_i Z_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \cos^2 \theta \zeta_i \zeta_j \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \sin \theta \cos \theta (\zeta_i X_j + X_i \zeta_j) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \sin^2 \theta X_i X_j. \end{aligned} \quad (5.5)$$

$\zeta_i = (Z_i - \langle z \rangle) / \cos \theta$ は新しい磁化軸での Z_i の平均値からのずれを表す。

(5.5)式の特徴は $\zeta_i X_i$ のように Z_i からの揺動間の相互作用のみになっていることである。Blinc modelは第1項のみをとったことになり、collective modeは表れない第4項があることが本質的で、各Hが独立に運動できずに collective 運動を起す。magnetic spin系と異り、 $T > T_C$ でも

徳永正晴

$W \neq 0$ なので常電相でも collective mode が存在する。実験的には中性子非弾性散乱でこの mode がみつかる筈である。

H のみによる微分散乱断面積は、

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{S}{S_0} A(\mathbf{K}) \left(\frac{N}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G(\mathbf{K}, t), \quad (5.6)$$

ここで $A(\mathbf{K})$ は 1 つの H による強度, $\mathbf{K} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ は入射中性子と散乱中性子の波数ベクトルの差を表す。 $G(\mathbf{K}, t)$ は密度相関のフーリエ変換で次式で与えられる。ここで統計平均は(2.1)式で $E = 0$ とした Hamiltonian を使う。

$$G(\mathbf{K}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \langle F_i(\mathbf{K}, 0) F_j^*(\mathbf{K}, t) \rangle e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (5.7)$$

$$F_i(\mathbf{K}, t) = \int \rho_i(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

積分は単位水素結合内で行う。 $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ は i 番目の H の密度で u を bond 中央からの距離として、

$$\rho_i(\mathbf{r}, t) = \rho_0(u) + \rho_-(u) z_1(t) + \rho_x(u) x_1(t), \quad (5.8)$$

$$x_1(t) = e^{i\mathcal{M}t} x e^{-i\mathcal{M}t}, \quad (5.9A)$$

$$z_1(t) = e^{i\mathcal{M}t} z e^{-i\mathcal{M}t} \quad (5.9B)$$

$\psi^+(u)$, $\psi^-(u)$ をそれぞれ \oplus 位置, \ominus 位置の H の波動関数 (real) とすると、

$$\rho_0(u) = \frac{1}{2} \{ \psi^+(u)^2 + \psi^-(u)^2 \}, \quad (5.10A)$$

$$\rho_-(u) = \psi^+(u)^2 - \psi^-(u)^2, \quad (5.10B)$$

$$\rho_x(u) = 2\psi^+(u)\psi^-(u). \quad (5.10C)$$

(5.8) を使つて $G(\mathbf{K}, t)$ は、

$$G(\mathbf{K}, t) = G(\mathbf{K})_{el.}$$

$$= \rho_-(\mathbf{K})^2 \langle \langle zz(t) \rangle_{\mathbf{K}} - \langle zz \rangle_{\mathbf{K}} \rangle + \rho_x(\mathbf{K})^2 \langle \langle xx(t) \rangle_{\mathbf{K}} - \langle xx \rangle_{\mathbf{K}} \rangle$$

$$+ \rho_x(\mathbf{K}) \rho_{-}(\mathbf{K}) \{ \langle \langle xz(t) \rangle \rangle_{\mathbf{K}} - \langle xz \rangle_{\mathbf{K}} + \langle \langle zx(t) \rangle \rangle_{\mathbf{K}} - \langle zx \rangle_{\mathbf{K}} \}, \quad (5.11)$$

$G_{el}(\mathbf{K})$ は弾性散乱の項を意味する。ここで

$$\langle \langle zz(t) \rangle \rangle_{\mathbf{K}} = \sum_{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \langle z_i z_j \rangle e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$$

等を表す。これらの計算は (5.5) 式の Hamiltonian で $\langle \langle XX(t) \rangle \rangle_{\mathbf{K}}$ 等の計算に帰する。2時間グリーン函数の方法でこれらの相関函数を計算しよう。

グリーン函数は次の式で定義される。⁽¹⁹⁾

$$\langle \langle S_i^+(t); S_j^-(t') \rangle \rangle_{ret.} \equiv -i \theta(t-t') \langle [S_i^+(t); S_j^-(t')] \rangle. \quad (5.12)$$

advanced グリーン函数も同様。これらをつないだグリーン函数のフーリエ変換形

$$\langle \langle S_i^+; S_j^- \rangle \rangle_{\omega} = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle S_i^+(t); S_j^-(t') \rangle \rangle e^{i\omega(t-t')} dt. \quad (5.13)$$

の方程式は、(ω の suffix 省略)

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \langle \langle S_i^+; S_j^- \rangle \rangle &= 2 \langle Z \rangle \delta_{ij} + W \langle \langle S_i^+; S_j^- \rangle \rangle \\ &+ \sum_l \alpha_{il}^{ZZ} \langle \langle S_i^+ \zeta_l; S_j^- \rangle \rangle + \sum_l \alpha_{il}^{ZX} \langle \langle Z_l \zeta_l; S_j^- \rangle \rangle \\ &- \sum_l \alpha_{il}^{ZX} \langle \langle S_i^+ \frac{1}{2} (S_l^+ + S_l^-); S_j^- \rangle \rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_l \alpha_{il}^{XX} \langle \langle Z_l (S_l^+ + S_l^-); S_j^- \rangle \rangle \end{aligned} \quad (5.14)$$

ここで $\alpha_{il}^{ZZ} \equiv \alpha_{il} \cos^2 \theta$, $\alpha_{il}^{ZX} \equiv \alpha_{il} \cos \theta \sin \theta$, $\alpha_{il}^{XX} \equiv \alpha_{il} \sin^2 \theta$ と記した。

3体のグリーン函数を2体と1つの平均値の積で近似する。このときゆらぎの平均は $\langle S^+ \rangle = \langle S^- \rangle = \langle S \rangle = 0$ である。右辺に $\langle \langle \zeta_l; S_j^- \rangle \rangle$ が残るが同じ近似の範囲では0となることが容易に解る。(5.14)は $\langle \langle S_i^+; S_j^- \rangle \rangle$ の方程式と合せフーリエ変換形に求めると、

$$\begin{aligned} (\omega - W + \frac{1}{2} \alpha_{\mathbf{K}}^{XX} \langle Z \rangle) \langle \langle S^+; S^- \rangle \rangle_{\mathbf{K}, \omega} + \frac{1}{2} \alpha_{\mathbf{K}}^{XX} \langle Z \rangle \langle \langle S^-; S^- \rangle \rangle_{\mathbf{K}, \omega} \\ = \frac{1}{2\pi} 2 \langle Z \rangle \end{aligned} \quad (5.15)$$

徳永正晴

$$\begin{aligned}
 & (\omega + W - \frac{1}{2} \alpha_{\mathbf{K}}^{\text{XX}} \langle Z \rangle) \langle\langle S^- ; S^- \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega} - \frac{1}{2} \alpha_{\mathbf{K}}^{\text{XX}} \langle Z \rangle \langle\langle S^+ ; S^- \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega} \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

これを解いて

$$\langle\langle S^+ ; S^- \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{2 \langle Z \rangle}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{K}}^2} \left\{ \omega + W - \frac{1}{2} \alpha_{\mathbf{K}}^{\text{XX}} \langle Z \rangle \right\}, \tag{5.17}$$

$$\omega_{\mathbf{K}} = W \left\{ 1 - \frac{\alpha_{\mathbf{K}}^{\text{XX}} \langle Z \rangle}{W} \right\}^{1/2}. \tag{5.18}$$

他のグリーン函数のうちで Z を含んだものは、もとの Hamiltonian (5.5) において Z 間の相互作用がないことと対応してこの近似の範囲で全て 0 になる。結局 $\langle\langle X ; X \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega}$ が残り、

$$\langle\langle X ; X \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2} \frac{W \langle Z \rangle}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{K}}^2} \tag{5.19}$$

と求まる。相関函数は定義により、

$$\begin{aligned}
 \langle\langle XX \rangle\rangle_{\mathbf{K}, t} & \equiv i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega t}}{e^{\omega/2KT} - 1} \langle\langle X ; X \rangle\rangle_{\mathbf{K}, \omega} d\omega \\
 & = \frac{W \langle Z \rangle}{4 \omega_{\mathbf{K}}} \left\{ \cos \omega_{\mathbf{K}} t e^{-t/\tau_{\mathbf{K}}} \coth \frac{\omega_{\mathbf{K}}}{2KT} \right. \\
 & \quad \left. - i \sin \omega_{\mathbf{K}} t e^{-t/\tau_{\mathbf{K}}} \right\}, \tag{5.20}
 \end{aligned}$$

$\tau_{\mathbf{K}}$ は現象論的に導入した \mathbf{K} mode の緩和時間である。(5.11)式に代入して

$$G(\mathbf{K}, t) - G(\mathbf{K})_{\text{el.}} = \mathcal{G}(\mathbf{K}) (\langle\langle XX(t) \rangle\rangle_{\mathbf{K}} - \langle\langle XX \rangle\rangle_{\mathbf{K}}), \tag{5.21}$$

$$\mathcal{G}(\mathbf{K}) = \frac{1}{W^2} \left\{ \rho_{-}(\mathbf{K})(2\beta) + \rho_{\text{X}}(\mathbf{K})(\alpha \langle Z \rangle) \right\}^2 \tag{5.22}$$

従つて $\omega_{\mathbf{K}}$ が \mathbf{K} mode の振動数として中性子非弾性散乱で観測される筈である。 $\omega_{\mathbf{K}}$ は $\langle Z \rangle$ を含んでいることから温度に依つている。次にこれについてしらべよう。強誘電性との関連を明らかにするため再び $\langle Z \rangle$ に直しておく、

(i) $T < T_c$

$E = 0$ とすると

$$\omega_K = (2\beta) \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha K}{\alpha} \right) + \left(\frac{1}{q} \langle z \rangle \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (5.23)$$

$K=0$ mode は I 図で全ての H が $\oplus \rightarrow \ominus$ へ揃って動くいわゆる ferroelectric mode に当る。 $\omega_0 = \frac{1}{2} \alpha \langle z \rangle$ となり、 P_S が $\langle z \rangle$ に比例することを考えると自発分極の温度変化に比例することになる。 $T \approx 0$ の付近では $\langle z \rangle = \frac{1}{2} (1 - q^2)^{1/2}$ となるので

$$\omega_K = \alpha \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha K}{\alpha} \right) \left(\frac{2\beta}{\alpha} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (5.24)$$

この結果は de Gennes²⁰⁾ の導いた式に一致する。

(ii) $T > T_C$

$$\langle z \rangle = q \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha \langle z \rangle + \mu E}{2\beta} \right)^2 \right\}^{1/2} \left(\frac{\langle z \rangle}{\langle z \rangle + \frac{\mu}{\alpha} E} \right). \quad (5.25)$$

$E \rightarrow 0$ とすると $\langle z \rangle \rightarrow 0$ 。 $\langle z \rangle = \frac{\chi}{2N\mu^2} E$ なので、

$$\langle z \rangle = q \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{2N\mu^2}{\chi}}. \quad (5.26)$$

$$\omega_K = (2\beta) \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha K}{\alpha} \right) \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{2N\mu^2}{\chi}} \right\}^{1/2} \quad (5.27)$$

が得られ、Blinc と異り z 間の相互作用があることで one proton の tunnel (振動数 (2β) は修正される。 $T \rightarrow T_C$ で $\chi \rightarrow \infty$ となるので

$$\omega_0 \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow T_C). \quad (5.28)$$

この振動数が optical mode 即ち polarization z のゆらぐ振動数に対応していることは I 図からも明らかであるし、(2.1) の Hamiltonian で分極 z_i の運動方程式 $\frac{d}{dt} z_i$ を追求しても同じ近似で同じ結果が導けることで容易に確かめられる。変位型と一見異つた model のように思えるが実は one proton だと格子振動の Einstein model のように分極 z が (2β) で振動するだけなのが、違つた H 間の相互作用が非調和項の役目を果し、異つた proton 間の

徳永正晴

couple が起つて、interaction が ferro 的だから、揃つて動いた方が energy 的に有利であるという結果を導いていると解釈されるので同じことである。この mode が存在するためには、あくまでも $\beta \neq 0$ 即ち tunnel 効果が存在することが本質的であるので、逆に実験で検証されれば KDP の転移機構を決定する有力な情報になる。

§ 6. 誘電分散

複素誘電率は $T > T_0$ では次の形に書ける。

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - 1}{4\pi} = \chi^*(\omega) = \frac{2N\mu^2}{KT} \left\{ \langle ZZ \rangle_0 - i\omega \int_0^\infty e^{i\omega t} \langle ZZ(t) \rangle dt \right\} \quad (6.1)$$

$\langle ZZ(t) \rangle$ は § 5 の議論で

$$\begin{aligned} \langle ZZ(t) \rangle_0 &= \langle XX(t) \rangle_0 \\ &= \frac{\langle Z \rangle}{4\omega_0} (2\beta) e^{-\frac{t}{\tau}} \left\{ \cos \omega_0 t \coth \frac{\omega_0}{2KT} - i \sin \omega_0 t \right\} \end{aligned} \quad (6.2)$$

ω_0 は Z 即ち分極のゆるる振動数であることは § 5 と同じである。少し複雑であるが

$$\chi(0) = \frac{2N\mu^2}{KT} \frac{\langle Z \rangle}{4\omega_0} (2\beta) \coth \frac{\omega_0}{2KT} \quad (6.3)$$

を使つて、 $\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$,

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \frac{1}{2} \chi(0) \left\{ \frac{1 + \omega_0 \tau (\omega + \omega_0) \tau - \omega \tau (\omega + \omega_0) \tau \tanh \frac{\omega_0}{2KT}}{1 + (\omega + \omega_0)^2 \tau^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 - \omega_0 \tau (\omega - \omega_0) \tau + \omega \tau (\omega - \omega_0) \tau \tanh \frac{\omega_0}{2KT}}{1 - (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \right\} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi(0) \left\{ \frac{\omega_0 \tau (1 + \tanh \frac{\omega_0}{2KT})}{1 + (\omega + \omega_0)^2 \tau^2} + \frac{\omega \tau (1 - \tanh \frac{\omega_0}{2KT})}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \right\} \quad (6.5)$$

即ち $\omega_m = \frac{1}{\tau} (1 + \omega_0^2 \tau^2)^{1/2}$ で吸収が最大になる共鳴型の分散となり Debye 型とは異なる。この点では Blinc も同じであるが、我々の結果では更に ω_m が温度変化することになる。 τ の温度変化も重要であるが（この点は目下検討中）変

位型と同様 τ の温度変化は小さいとすると $T \rightarrow T_C$ で Debye 型に近づくことになる。

実験は $\epsilon^*(\omega)$ の温度変化が KD_2PO_4 について詳しく調べられている¹¹⁾ この結果は Debye 型で τ の分布の仕方が温度によつて変ること説明がつくようである。 KD_2PO_4 では $(2\beta) \approx 0$ となり本来の O.D. 型になるかもしれないが、決定的なことはいえない。 KH_2PO_4 についてはこれに対応した詳しい実験は報告されていない。いずれにしろ室温程度で我々の model では共鳴型になる筈だし O-D 型は Debye 型になる筈である。この点で誘電分散の詳しい測定が model の決定に重要である。

Blinc の赤外の assignment が正しく、H の tunnel 運動が確認され、しかも誘電分散が Debye 型としたらこの 2 つは矛盾した結果になる。ただしここで § I で “……” をつけた仮定が問題になつてくる。永久双極子が $K-PO_4$ でできているとして H の tunnel が直接この双極子の反転を伴っているかは確言できない。H が転移の trigger といわれるが、trigger H の dynamical な意味についての深い考察が必要になる。双極子系と proton 系、更には格子振動との関係が誘電分散の実験の解釈をめぐつて重要な問題を提供するだろうし、強誘電体の機構の本質にも迫る現象の筈である。Blinc²¹⁾ は H の運動に格子振動を考慮した理論を発表しているが誘電分散には双極子系が重要な筈である。この問題について model の決定を意識した実験が期待される。

いずれにしろ KH_2PO_4 型の micro な転移機構を決定する実験への要請は強誘電体の研究にとり重要な問題である。赤外吸収、X線並中性子線の臨界散乱 NMR の T_1 の温度変化等が上記と合せて必要な情報を提供してくれると思われる。この理論的研究はそういう過渡期の産物であり、今後も実験家との密接な連絡と共に深めていきたいと思つている。とにかく日本でもこの物質の実験をやつて下さい。

終始激励、討論して下さつた松原先生に厚く感謝します。

(追記) (最近着論文 (22) によると $KH_2(1-x)D_2xPO_4$ の T_C が x の一次に比例して変化するという報告がある。これが全ての x で大体いえるとなると Blinc model には都合が悪い。Slater の ϵ が一体どういふもの

徳永正晴

かを考える必要が生じる。

(References)

- 1) G.E. Bacon & R.S. Pease, Proc. Roy. Soc. A220 397 (1953), A230 359 (1955).
- 2) J.C. Slater, J. Chem. Phys. 9 16 (1941).
- 3) U. Takagi, J. Phys. Soc. Jap. 3 271 (1948).
- 4) 例えば F. Jona & G. Shirane, "Ferroelectric Crystal" (Pergamon Press, 1962).
- 5) J. Pirene, Physica XII 1019 (1949) XXI 219 (1955),
- 6) R. Blinc, J. Phys. Chem. Solid, 13 204 (1960).
- 7) R. Blinc & D. Hadzi, Mol. Phys. 1 391 (1958).
- 8) A.N. Razarev & A.S. Zaitseva, Sov. Phys. Solid. State. 2 2688 (1961)
- 9) D. Hadzi, J. Chem. Phys. 34 1445 (1961).
- 10) A.S. Barker & M. Tinkam, J. Chem. Phys, 38 2257 (1963)
- 11) R.M. Hill & S.K. Ichiki, Phys. Rev. 130 150 (1962)
- 12) 徳永, 松原; 日本物理学会分科会 (1963)
- 13) 松原 武生; 物性研短期研究会「強誘電体と格子不整」(1962)
- 14) R. Grindley & D ter Haar, Proc. Roy. Soc. A250 267 (1959)
- 15) T. Fujishiro, et al, J. Phys. Soc. Jap. 19 1666 (1965).
- 16) W. Kanzig; "Ferroelectrics and Antiferroelectrics", p174. Solid State Physics, vol4 (Academic Press 1957)
- 17) R.J. Mayer & J.L. Bjorkstam; J. Phys. Chem. Solid 23 619 (1962)
- 18) L. van Hove, Phys. Rev. 93 249 (1954)
- 19) N. Bogolyubov & S.V. Tyablikov, Doklady Akad. Nauk USSR 126 53 (1959)
- 20) P.G. de Gennes, Solid State Commun. 1 132 (1963).
- 21) R. Blinc, & M. Ribaric, Phys. Rev. 130 1816 (1963)
- 22) I.P. Kaminow, Phys. Rev. 138 A1539 (1965).