

Dynamical Theory of Proton - Lattice  
Interactions in  
Hydrogen - Bonded Ferroelectrics

小林 謙 二 (東大理)

(7月20日受理)

§ 1. Introduction

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  型強誘電体の相転移に関する理論は Slater<sup>1)</sup> 以来, いろいろと提案されたが, まだ, この結晶の相転移の機構は満足に説明されていない。水素結合は C 軸にほぼ垂直な方向に存在するのに, 自発分極は C 軸方向に生じ, また, X 線回折の実験<sup>2)</sup> から, 相転移をすると K と  $\text{PO}_4$  イオンが常電相の位置より C 軸方向に沿ってずれ, その大きさから自発分極の値がほぼ説明されている。また, H を D でおきかえると,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  では, キュリー点が 122°K から 213°K に大きく変化する。いわゆる同位元素効果が観測されている。しかし, 飽和分極には, 同位元素効果が観測されていないので, Blinc<sup>3)</sup> のようにプロトン系だけを考えただけでは, この2つの現象を同時に説明することが出来ない。

最近, Tokunaga<sup>4)</sup> は C 軸方向の  $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{-3}$  の系にも, プロトン系と同じような秩序-無秩序転移をする2つの状態を仮定し, プロトン系との結合を分子場近似で扱った理論を提出した。しかし, Tokunaga らのこの理論だと, プロトン系が存在しない,  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系だけでもある温度で Order - Disorder 型の転移がおこることになり, 直観的に, どうして  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系だけでも相転移が起るのか, また, 何故,  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  は2つの状態しかどり得ないのか, 理解しにくい。確かに  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系に永久双極子系を仮定すれば, 誘電分散が Debye 型になる<sup>5)</sup> ともうまく説明できるが, 誘電分散の実験, あるいは, KDP についての実験一般は再検討されて然るべきではなからうか?

つい最近, Israel の Imry<sup>6)</sup> により, 中性子回折の実験から, KDP の proton tunneling mode の存在が示されており, また, ソビエトの Arefjev<sup>7)</sup> は, infra - red 領域で温度と共に激しく変化する vibrational frequency を観測した。しかもこの mode は  $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{-3}$  が C 軸方向に変位す

る格子振動 (Optic mode) に対応しており, その振動数の温度依存性は, 丁度変位型強誘電体 (BaTiO<sub>3</sub> など) の "soft mode" と同様な,  $(T - T_c)^{1/2}$  依存性を示している。

これらの実験から, 我々は次のような相転移のモデルを考えてみる。つまり, プロトン系と, C軸方向に偏りをもつ K<sup>+</sup> と PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> の格子振動の Optic mode とが強く, Couple し, この Coupled mode の frequency がキューリー一点に近づくと零になり, この mode が凍結されて, C軸方向に大きな自発分極が生ずるのだと。この際, この mode の周波数を零にするのは, プロトン系がそれ自身の相転移 (Order - Disorder 転移) 状態に近づくからで, これが, いわゆる "プロトンの転移が trigger になって KDP 型結晶の強誘電転移がおこる" ということを如実に表わしている。この論文では, 上に述べたようなことを proton - lattice interactions を dynamical に取り扱うことによって, 実際に理論的に導くことができることを示し, KDP 型結晶の強誘電転移に対する新しい dynamical な解釈を提出する。

§ 2. Model Hamiltonian の導出

全系のハミルトニアン H は,  $H = H_p + H_{p,L} + H_L$  で表わされる。ここで, H<sub>p</sub> は double minimum potential 内を tunneling motion しているプロトン系のハミルトニアンで, Tokunaga<sup>8)</sup> の refined theory の結果を利用する。H<sub>p,L</sub> はプロトン系 - 格子振動系の相互作用ハミルトニアン, H<sub>L</sub> は格子振動のハミルトニアンである。まず, H<sub>p</sub> から始めよう。

今, 水素結合の array を簡単のために, 一種の Bravais Lattice と考え, 水素結合の double minimum potential の左側の谷にプロトンがいる状態をスピン  $\frac{1}{2}$  の状態に, 右側の谷にいる状態をスピン  $-\frac{1}{2}$  の状態に対応させ, 水素結合の site を i の suffix で示すと, tunneling motion をしているプロトンのハミルトニアン H<sub>p</sub> は, <sup>8), 9), 10)</sup>

$$H_p = - (2\Omega_T) \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{i,j} Z_i Z_j \dots\dots\dots (1)$$

ここで, Ω<sub>T</sub> はプロトンの2つの谷の間の tunneling frequency ( $\hbar = 1$ ), J<sub>i,j</sub> は tunneling motion をしているプロトン - プロトン間の双極子 -

Hydrogen-Bonded Ferroelectrics

双極子相互作用,  $X_i, Z_i$  はそれぞれ, Ising Spin の X 成分, Z 成分である。生体高分子のように水素結合の double minimum potential の非対称性が大きい時<sup>11)</sup>には, (1) にさらに  $-A \sum_i Z_i$  の項が加わるが,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型結晶では,  $A = 0$  と考えてよい。また, 電場の効果は常電相における感受率を考えるとときに考慮する。

さて, この Hamiltonian を Weiss 近似で解き, 角度  $\theta$  だけ回転して, Z 成分だけを含む diagonal な形に座標変換する (詳しくは Tokunaga の論文<sup>8)</sup> 参照)

$$\begin{cases} Z_i = S_i^0 \cos \theta - S_i^X \sin \theta \\ X_i = S_i^D \sin \theta + S_i^X \cos \theta \end{cases}$$

$$\cos \theta = \frac{J \langle Z \rangle}{W}, \quad \sin \theta = \frac{2 \Omega_T}{W}$$

$$W = [(2 \Omega_T)^2 + (J \langle Z \rangle)^2]^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで,  $J = \sum_{ij} J_{ij}$ ,  $S_i^0$  は新しいスピン座標系の Z 成分  $S_i^Z$  の意味であり,  $\langle Z \rangle$  はプロトンの tunneling による polarization であって,

$$\langle Z \rangle = \frac{J \langle Z \rangle}{2W} \tanh \left( \frac{W}{2kT} \right) \dots \dots \dots (3)$$

から, その温度依存性が与えられる。

さらに,  $S_i^\pm = S_i^X \pm i S_i^Y$ ,  $\delta S_i^0 = S_i^0 - \langle S^0 \rangle$  とし,  $S_i^a = \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^a \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)$  で momentum 表示にすると,<sup>8)</sup>

$$\begin{aligned} H_p = & -W S_0^0 - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} [U_{\mathbf{q}} \delta S_{\mathbf{q}}^0 \delta S_{-\mathbf{q}}^0 - \frac{1}{2} \{ \delta S_{\mathbf{q}}^0 (S_{-\mathbf{q}}^+ + S_{-\mathbf{q}}^-) \\ & + (S_{\mathbf{q}}^+ + S_{\mathbf{q}}^-) \delta S_{-\mathbf{q}}^0 \} + \frac{1}{4} W_{\mathbf{q}} (S_{\mathbf{q}}^+ + S_{\mathbf{q}}^-) (S_{-\mathbf{q}}^+ + S_{-\mathbf{q}}^-)] \dots (4) \end{aligned}$$

ここで,  $U_{\mathbf{q}} = \sum_{(R_i - R_j)} U_{ij} \exp[i \mathbf{q} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$ ,  $U_{ij} = J_{ij} \cos^2 \theta$  であり,  $V_{ij} = J_{ij} \cos \theta \sin \theta$ ,  $W_{ij} = J_{ij} \sin^2 \theta$  のフーリエ係数が  $V_{\mathbf{q}}, W_{\mathbf{q}}$  である。

小林 謙二

さて次に, proton - lattice interaction  $H_{P,L}$  を求めよう。プロトン系の double minimum potential の左側の谷を I site (座標  $x^I$ ), 右側の谷を II site (座標  $x^{II}$ ) として (才1図),  $j$ -th ion が平衡の位置から  $Q_j$  だけずれたとすると, proton - ion間の相互作用は,

$$v(x_i^I - X_j^0 - Q_j) = v(x_i^I - X_j^0) + (-Q_j) \cdot v'(x_i^I - X_j^0) + \dots$$

同様に, site II の proton の ion系との相互作用エネルギーも計算でき, site I と site II の proton のエネルギー差は

$$\sum_i \{ v(x_i^I - X_j^0 - Q_j) - v(x_i^{II} - X_j^0 - Q_j) \} \text{ となり, 変位 } Q_j \text{ につい}$$

て級数展開して一次の項までとると,

$$\sum_j \{ v(x_i^I - X_j^0) - v(x_i^{II} - X_j^0) \} - \sum_j Q_j \cdot \{ v'(x_i^I - X_j^0) - v'(x_i^{II} - X_j^0) \}$$

となる。才1括弧が double minimum potential の asymmetry の項 —  $A \sum_i Z_i$  の  $A$  に対応しており,  $KH_2PO_4$  型結晶では零と考えてよい。才2括弧が ionが動いたために生ずる proton - lattice interaction に対応する項である。従ってこれに, fictitious spin  $Z_i$  をかけて,  $i$  について和をとり,

$$Q_j = (nM)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}X_j^0}$$

( $\epsilon_{\mathbf{q}}$  は格子振動の偏りのベクトル,  $M$  はイオン系の換算質量,  $n$  はイオンの数),

$Z_i = \sum_{\mathbf{q}} Z_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}x_i}$  とフーリエ変換し, 一種の random phase approximation をおこなうと, proton - lattice の dynamical な interaction Hamiltonian として,

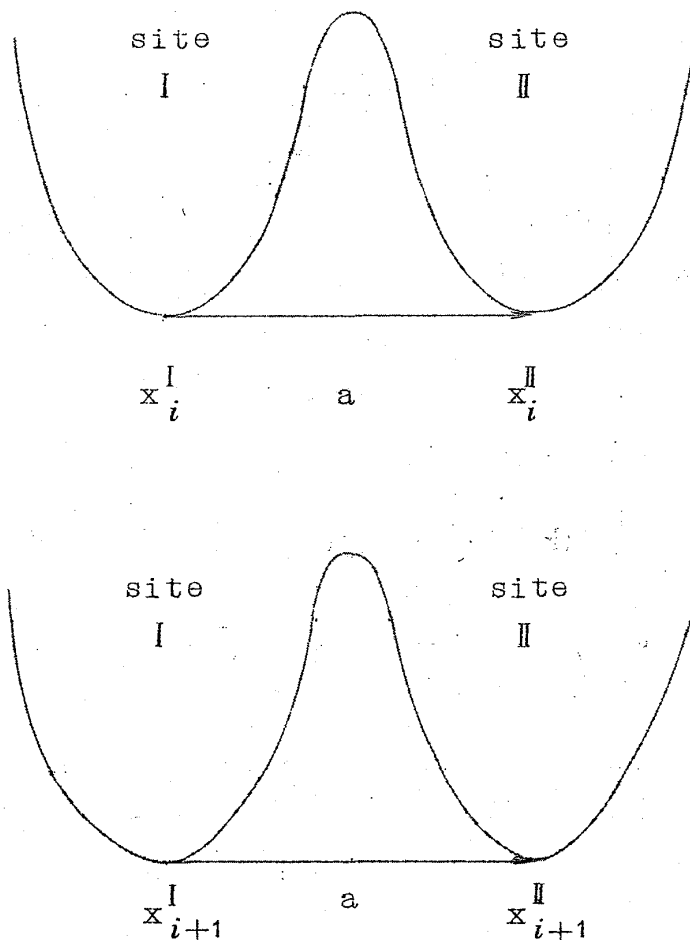
$$H_{P,L} = - \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} Z_{-\mathbf{q}}$$

$$= \sin \theta \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} (S_{-\mathbf{q}}^+ + S_{-\mathbf{q}}^-) Q_{\mathbf{q}} - \cos \theta \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}}^0 Q_{\mathbf{q}} \dots (5)$$

$$, F_{\mathbf{q}} = \sum_{i,j} \epsilon_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{v}(x_i - X_j^0) e^{i\mathbf{q}(X_j^0 - x_i)} (nM)^{-1/2} (1 - e^{-i\mathbf{q}a})$$

が求まる。ここで、 $a$  は I site から II site に向うベクトルである (オ1図)。この場合、電子と格子振動 (polar mode) との相互作用の時と同様に、proton - lattice interaction として、polar mode の “inert” component のみを考えた。“inertless” component (互いに adiabatic に follow する部分) は、断熱ポテンシャルの中に入り込んだと考える。<sup>13, 14</sup>

オ1図 プロトンに対する double minimum potential の array



小林謙二

2) X線回折の実験から、 $K^+$  と  $PO_4^{-3}$  系の格子振動は主にC軸方向に偏りをもっていることがわかっているから、 $\epsilon \parallel C$  axis とし、 $v(x_i - x_j^0)$  とし、bare な Coulomb potential をとると、Coupling Constant  $F_{\mathbf{q}}$  は  $\mathbf{q} \approx 0$  の所では第0近似で、

$$F_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{V} \left(\frac{n}{M}\right)^{1/2} a' \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \equiv F \dots\dots\dots (6)$$

となり、 $\mathbf{q}$  に依存しない。ここで、 $a$  は double minimum (谷)間の距離、 $\varphi_1$  は波の伝播方向 ( $\mathbf{q}$  ベクトル) と  $a$  ベクトルとのなす角であり、 $\varphi_2$  は波の伝播方向と格子振動の偏りとのなす角、 $V$  は結晶の体積である。(Appendix 参照)

次に、ion - ion 間の相互作用 (格子振動) は

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (P_{\mathbf{q}} P_{-\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} Q_{-\mathbf{q}}) \dots\dots\dots (7)$$

で表わされる。ここで、charged particle (proton) の Collective な Wave は、主に polar な optic mode と相互作用すると考えられるので (Appendix 参照)、 $\Omega_{\mathbf{q}}$  は  $K^+ - PO_4^{-3}$  系の optic mode のスペクトルと考える ((6) 式の  $F_{\mathbf{q}}$  の表式から、Acoustic mode よりも、polar な optic mode との相互作用が大きいということを Appendix で示した)

さて、この  $H = H_p + H_{p,L} + H_L$  の系を運動方程式の方法で dynamical に解き、 $S_{\mathbf{k}}^{\pm}$  と  $Q_{\mathbf{k}}$  との Cross term および Ising spin の Z 成分の fluctuation によって生ずる torque を無視すると

$$\omega S_{\mathbf{k}}^+ = (W - \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{k})) S_{\mathbf{k}}^+ - \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}}^- + 2F \sin \theta \langle S^0 \rangle Q_{\mathbf{k}} ;$$

$$\omega S_{\mathbf{k}}^- = \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}}^+ - (W - \frac{1}{2} \Delta(\mathbf{k})) S_{\mathbf{k}}^- - 2F \sin \theta \langle S^0 \rangle Q_{\mathbf{k}} ;$$

$$-i \omega Q_{\mathbf{k}} = P_{-\mathbf{k}} ;$$

$$-i \omega P_{-\mathbf{k}} = \Omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}} + F \sin \theta (S_{\mathbf{k}}^+ + S_{\mathbf{k}}^-) ;$$

の Coupled equations が得られる。ここで、

$$\Delta(\mathbf{k}) = W_{\mathbf{k}} \langle S^{\circ} \rangle = \langle S^{\circ} \rangle \sum_{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} J_{ij} \sin^2 \theta \cdot \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$$

であり，これは，spin wave の  $J(\mathbf{k})$  に対応している。この coupled equations の解として，

$$\omega^4 - \omega^2 (W^2 - W\Delta(\mathbf{k}) + \Omega_{\mathbf{k}}^2) + \left\{ \Omega_{\mathbf{k}}^2 (W^2 - W\Delta(\mathbf{k})) - \frac{4NF^2 \Omega_{\mathbf{T}}^2 \langle S^{\circ} \rangle}{W} \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

すなわち，

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left\{ (W^2 - W\Delta(\mathbf{k}) + \Omega_{\mathbf{k}}^2) \pm \sqrt{(W^2 - W\Delta(\mathbf{k}) - \Omega_{\mathbf{k}}^2)^2 + \frac{16NF^2 \Omega_{\mathbf{T}}^2 \langle S^{\circ} \rangle}{W}} \right\} \dots\dots (9)$$

が得られる。

$F = 0$  とすると

$$\omega^2 = W^2 - W \cdot \Delta(\mathbf{k}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

と，

$$\omega^2 = \Omega_{\mathbf{k}}^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

が求まる。(10)式が de Gennes,<sup>9)</sup> Tokunaga,<sup>8)</sup> Kobayashi<sup>10)</sup> によって求められた proton の tunneling collective motion の dispersion を与える式である。(11)式の格子振動の polar mode を与える。

実際には，(6)式で示されたように  $F$  は有限なので，可成り強い相互作用がある。

水素結合結晶では，恰も 2 原子結晶におけるように cation がプロトンに，anion がイオン系に対応しており，プロトン系だけの解では，この結晶の性質を議論するのに不十分と言えよう。以下では，この Coupled Waves (Ondes Couplées) の解を用いて， $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型結晶の強誘電転移の dynamical な解釈を与えよう。

小林謙二

### § 3. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型強誘電体の相転移の dynamical な解釈

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  型結晶の強誘電性は，一時可成りわかったかのように見えたが，spontaneous polarization の大きさに isotope effect が存在しないことがわかってから，混乱がおこってきた。Blinc<sup>3)</sup>による proton の double minimum potential 系を分子場近似で扱った理論，および，de Gennes<sup>9)</sup>，Tokunaga<sup>8)</sup> による proton の collective motion の理論があるが，水素結合は C 軸に垂直な方向に並んでいるのに，自発分極は C 軸方向であることから，proton の order - disorder 転移は，この結晶の強誘電転移の“引き金”になるにすぎず，プロトンが一方の site に転移することによって， $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{-3}$  イオンが変位し，C 軸方向に大きな自発分極が生ずると結論されている。また，先にのべたように Tokunaga<sup>4)</sup> は  $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{-3}$  の変位にも order - disorder 模型を適用して，この強誘電性を議論したが，この模型は可成り artificial な感じがする。一方，Arefjev<sup>7)</sup> は最近常電相で温度の減少と共に vibrational frequency (偏りは C 軸方向) が激しく減少することを far infra red 領域で観測し，この mode は  $\text{K}^+$  と  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  系の格子振動 (optic mode) が変位型強誘電体の場合 ( $\text{BaTiO}_3$  など) に現われるような “soft mode” になるために生ずるのだと結論している。しかし，キューリー温度に対する同位元素効果 ( $T_{c(H)} = 122^\circ\text{K}$ ， $T_{c(D)} = 213^\circ\text{K}$ ) に見られるように，この転移には，プロトンの tunneling による転移が不可欠であることから， $\text{BaTiO}_3$  のように，ただイオン系 ( $\text{K}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  の C 軸方向の振動) だけを考えていては駄目で，プロトン系と  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系の格子振動系とを結合した一つの系の運動を解くことが essential であると思われる。

そこで，解 (8) を書きかえてみる。

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\omega_p(\mathbf{k})^2 + \Omega_{\mathbf{k}}^2) \pm \sqrt{(\omega_p(\mathbf{k})^2 - \Omega_{\mathbf{k}}^2)^2 + \frac{16N\mu^2\Omega_{\mathbf{T}}^2 \langle S^0 \rangle}{W}} \right\} \dots (12)$$

ここで， $\omega_p(\mathbf{k})$  は，proton の tunneling の collective mode であり<sup>8)</sup>

$T < T_0$  では ( $T_0$  はプロトン系の Curie 温度)

$$\omega_p(\mathbf{k}) = (2\Omega_{\mathbf{T}}) \left\{ 1 - \left( \frac{J_{\mathbf{k}}}{J} \right) + \left( \frac{J}{2\Omega_{\mathbf{T}}} \langle Z \rangle \right)^2 \right\}^{1/2}$$



$T > T_0$  では、

$$\omega_p(\mathbf{k}) = (2\Omega_T) \left( 1 - \frac{J\mathbf{k}}{2\Omega_T} \langle S^0 \rangle \right)^{1/2} \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $\langle S^0 \rangle$  は、 $T > T_0$  では、

$$\langle S^0 \rangle = \frac{2\Omega_T}{J} \left( \frac{1}{1 + N\mu^2/\chi_0 J} \right) \dots\dots\dots (14)$$

この式で、 $\mu$  は Blinc と Ribarič の論文<sup>13)</sup> に出てくる、プロトンの double minimum potential 内での変位から生ずる擬 dipole moment ( $\mu = \langle \varphi_R | \text{ex} | \varphi_R \rangle$ ) と考え、 $\chi_0$  はプロトン系の susceptibility と考える。すなわち、

$$\chi_0 = \frac{C_0}{T - T_0} \quad (C_0 = N\mu^2/k) \dots\dots\dots (15)$$

さて、(12) 式が出てきたもとの方程式 (8) を考えてみよう。

$$\omega^4 - (\omega_p(\mathbf{k})^2 + \Omega_{\mathbf{k}}^2)\omega^2 + \left\{ \Omega_{\mathbf{k}}^2 \omega_p(\mathbf{k})^2 - \frac{4NF^2 \Omega_T^2 \langle S^0 \rangle}{W} \right\} = 0 \dots (16)$$

最後の括弧においては、 $\Omega_{\mathbf{k}}$  として optic mode (polar mode) を考えている (この格子振動の偏りは C 軸方向で、波動ベクトル  $\mathbf{k}$  の方向は C 軸と  $45^\circ$  をなすとき、Proton の Wave との相互作用が最大となる。一方 optic mode だから  $\Omega_{\mathbf{k}}$  は殆んど  $\mathbf{k}$  に依存しないと考えてよく、また、ferro 的な相互作用であるから、 $J > 0$  と考えられるので、最後の括弧は、 $\mathbf{k} = 0$  で極小になり、もしこの項が零になるとしたら、 $\mathbf{k} = 0$  の点が最初に零になる。(  $J < 0$  の anti ferro の時は、 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{c} \doteq \frac{2\pi}{a_0}$  の所が最初に零になる)。そこで、 $\mathbf{k} = 0$  の mode のみを以後考えてゆこう。

$T > T_0$  では、(13) と (14) から、

$$\omega_p(0)^2 = (2\Omega_T)^2 \left\{ 1 + \frac{\chi_0}{N\mu^2} J \right\}^{-1} = (2\Omega_T)^2 \left\{ 1 + \frac{J}{k(T - T_0)} \right\}^{-1}$$

となり、 $T \rightarrow T_0$  となると、 $\omega_T(0) \rightarrow 0$  となる

( $\chi_0 \rightarrow \infty$ )。



で与えられ、格子の平均変位  $\langle Q \rangle$  が零でないから、 $\langle Z \rangle$  が現われ、これが種となって  $\langle Z \rangle$  は急激に大きくなり、ほぼ完全な ordered state が確立される。これが  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  結晶の強誘電転移に対する一つの新しい解釈である。

また、 $T$  が  $T_c$  に近づくと、

$$\omega_-^2 \cong k \cdot (T - T_c) \frac{(2\Omega_T)^2}{J + k(T_c - T_0) + \left(\frac{2\Omega_T}{\Omega_0}\right)^2 \cdot k(T_c - T_0)} = B(T - T_c) \dots (18)$$

となるので、 $\omega_- \propto (T - T_c)^{1/2}$  となり、Arefjev らが測定した  $C$  軸方向に偏りをもつ  $\text{K}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  系の格子振動の mode の温度依存性  $(T - T_c)^{1/2}$  によく一致する。

一方、(8) 式の  $\omega_+$  の方は  $T \rightarrow T_c$  でも余り変化せず、

$$\omega_+^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\omega_p(0)^2 + \Omega_0^2) + \sqrt{(\omega_p(0)^2 - \Omega_0^2)^2 + \frac{16NF^2\Omega_T^2 \langle S^0 \rangle}{W}} \right\} \cong \Omega_0^2 \dots (18)$$

となる。 $\omega_-$  は Optic mode と proton tunneling とが in phase に運動する mode で  $X$  線回折などから示された強誘電 mode に対応し、 $\omega_+$  は out of phase に動く mode でそのエネルギーは高くなることが容易に示される。

ここで、キュリー温度について言及しよう。(17) 式からわかるように、キュリー温度  $T_c$  は、プロトン系のキュリー温度、

$$T_0 = \frac{J}{4} \frac{4Q_T}{J} / \tanh^{-1} \frac{4Q_T}{J}$$

と、 $[\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}]$  系に主として依存する項  $\frac{NF^2}{k\Omega_0^2}$  とに分れる。 $T_c$  に対して

観測される同位元素効果 ( $T_{c(H)} = 122^\circ\text{K}$ ,  $T_{c(D)} = 213^\circ\text{K}$ ) はこの第一項の  $T_0$  によると考えればよく、 $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  や  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  のキュリー温度が  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  のそれより  $\pm 20^\circ\text{K}$  の範囲で異なるのは、主に第 2 項によると考えてよいであろう。

ここで、よく現われる Coupling Constant  $NF^2$  を見積っておこう。

$$NF^2 = \frac{(4Qa)^2}{V_a^2} \frac{h^2 a^2}{M} \dots (19)$$

であり、unit cell の体積  $V_a \cong (7\text{\AA})^3 = 3 \times 10^{-22} (\text{cm}^3)$ ,  $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{-3}$

小林 謙二

との換算質量  $M = 4 \times 10^{-23} (g)$ , ion と proton との有効相互作用電荷として,  $e^{*2} = (1 \sim 10^{-1}) \times e^2$ , double minimum 間の距離として  $a = 3 \text{ \AA}$  とすると,

$$NF^2 \cong 10^{-5} \sim 10^{-6} (eV^3) \text{ となる。}$$

Optical mode の  $k=0$  の値  $\Omega_0$  として infra-red region,  $\Omega_0 \cong 0.1 (eV)$  を仮定すると,

$$kT_c = kT_0 + \frac{NF^2}{\Omega_0^2} = kT_0 + k(10^\circ K \text{ のオーダー})$$

となる。さらに,  $J$  として  $0.1 eV$  を仮定すると (dipole-dipole ではこれ位になり得る。

$T_0$  は  $100^\circ K$  のオーダーになり,  $T_{c(H)} = 122^\circ K$  をある程度説明することができる。

最後に,  $C$  軸方向のキューリ一定数について考えてみたい。  $q=0$  の変数  $Q_0$  ( $C$  軸方向のイオン変位) に関する 2 時間グリーン関数の時間についてフーリエ展開した係数:  $\langle\langle Q_0; Q_0 \rangle\rangle_\omega$  は容易に計算されて, 次のようになる。

$$\langle\langle Q_0; Q_0 \rangle\rangle_\omega = \frac{\omega^2 - \omega_p^2(0)}{(\omega^2 - \omega_-^2)(\omega^2 - \omega_+^2)} \dots\dots\dots (20)$$

これを用いると, static な dielectric constant  $\epsilon'_c(0)$  は,

$$\omega_c^1(0) \cong \epsilon_l(0) + \left( \epsilon_l(0) \frac{NF^2}{k\Omega_0^2} \right) / (T - T_c)$$

となる。ここで,  $\epsilon_l(0) = \frac{4\pi N e^2}{M\Omega_0^2}$  であり,  $BaTiO_3$  型では,  $\Omega_0$  が非調和項からの強い寄与のために激しく温度変化するが, 今の場合は  $\Omega_0$  は余り変わらずに, Coupled term が Curie 法則を与える (この点で変位型とは本質的に異なる)。この式は Baumgartner の実験則<sup>15)</sup>  $\epsilon_c = C / (T - T_c) + A$  と一致し, キューリ一定数  $C$  は  $\epsilon_l(0) \cdot \frac{NF^2}{k\Omega_0^2}$  であるので,  $\epsilon_l(0)$  として  $\sim 10$ ,  $NF^2 / k\Omega_0^2$  として  $20^\circ K \sim 40^\circ K$  の値をとると KDP 型のキューリ一定数  $\sim$

200°K を説明できる ( キューリー一定数には isotope 効果がないことも示される )。また, キューリー温度が大きいと, キューリー一定数も大きくなっているこの型の強誘電体の特性も, この理論で説明することができる。

要約すると, proton の tunneling motion と  $[K^+ - PO_4^{-3}]$  系の格子振動の Optic mode ( 偏りは C 軸方向 ) の “inert” Component との相互作用によって, 2 つの Coupled Waves が生じ, proton 系が自己の相転移に近づくと, その mode,  $\omega_p(0)$  が零に近づくため, Coupled Wave の

$$\omega_- = \frac{1}{2} \left\{ \left( \omega_p^2(0) + \Omega_0^2 \right) - \sqrt{\left( \omega_p^2(0) - \Omega_0^2 \right)^2 + \frac{16NF^2\Omega_T^2 \langle S^0 \rangle}{W}} \right\}$$

が零になり, 才 2 図に示したような  $K^+ - PO_4^{-3}$  系の振動が凍結されて, C 軸方向に spontaneous な polarization が現われる。これが  $KH_2PO_4$  型強誘電体の dynamical な解釈である。

ここで, この理論から予言される一つの興味ある結果を述べよう。(18) 式をみてわかるように,  $\omega_-^2$  versus  $(T - T_c)$  は直線となり, その勾配 B は,  $\Omega_T$  に強く依存するので, もしも deuterated crystal ( $KD_2PO_4$ ) で Arefjev らがおこなったと同じような C 軸方向に偏りをもつ vibrational frequency の温度変化を追求する実験をおこない, その mode の周波数の 2 乗 versus  $(T - T_c)$  の直線の勾配が  $KH_2PO_4$  のそれよりも, 可成り異れば ( 同位元素 ), この mode は単なる  $K^+ - H_2PO_4^{-1}$  の格子振動だけの mode ではなく, ここに示したようなプロトン系と強く Couple したモードであることがわかり, この理論の正当性が示されることになる。もしも, この 2 つの勾配が同じならば, この温度に強く依存する mode は,  $B_aT_1O_3$  の時と同様な,  $K^+ - H_2PO_4^{-1}$  の格子振動の非調和項から生ずる “soft mode”<sup>12)</sup> と考えられ,  $KDP$  は変位型強誘電体の一種となってしまう。従って, プロトン系と  $K^+ - PO_4^{-3}$  系の格子振動系の Coupled mode の不安定性が  $KH_2PO_4$  型結晶の強誘電性を引き起こすというこの理論の当否は, Arefjev<sup>7)</sup> が見つけたような温度に強く依存する vibrational frequency を  $KH_2PO_4$  と  $KD_2PO_4$  で求め, その frequency の 2 乗 versus  $(T - T_c)$  の曲線 ( 直線 ) の勾配を比較して, その勾配に同位元素効果が観測されるか否かによって示される。

小林 謙二

ただ一つ問題となるのは、誘電分散が Debye 型になること ( $\text{KD}_2\text{PO}_4$  で Hill - Ichiki<sup>5)</sup> によって観測された) だが、この理論でも、 $T \rightarrow T_0$  で  $\omega \rightarrow 0$  なので、誘電分散は Debye 型に近づくとも言える。Tokunaga の理論では、 $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  のイオン系だけでも強誘電転移をおこしてしまう、つまり、全系のキューリー温度は、プロトン系のキューリー温度  $T_0$  と  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  のイオン系のキューリー温度がそれぞれ Coupling の大きさだけ反対方向にシフトした所に存在するが (付記参照) この理論ではプロトン系のキューリー温度  $T_0$  のみしか存在しなく、全系のキューリー温度は、 $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  のイオン系の Optic mode とプロトンの tunneling mode との相互作用によって、 $T_0$  よりも、高い所に存在することになる。常電相では C 面に関してお互いに対称な 2 つの歪んだ正四面体を  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系がとっていると仮定して、 $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系にも Ising Spin Operator を導入した Tokunaga の理論では、確かに、誘電分散が Debye 型になることも、うまく説明できるが、強誘電転移の dynamical な面が明らかでなく、その仮定自体が何か artificial に思える ( $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系のとりうる配置は単独ではなく、あくまでプロトンの配置との関連でとらえるべきである)。むしろここで考えたように、 $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  系はただ格子振動をおこなっていると考えた方が natural であるように筆者には思えるし、Arefjev らの C 軸方向に偏りをもつ  $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{-3}$  の格子振動の温度依存性もうまく説明できる。誘電分散は、もっと実験がでてきてから、よく考えてゆきたい。ともかく、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  に関する実験も集積してきたので、その相転移の機構はもっと議論されて然るべきだと思う。

最後に、いろいろと議論して下さった植村先生、物性研の花村栄一先生および鈴木さん始め、研究室の方々に心から謝意を表します。

#### Appendix

2 種の原子 (質量  $M, m$ ) からなる格子の振動理論から明らかのように、波動ベクトル  $q \approx 0$  の時の各々の振幅  $A, B$  は

音響型振動に対して ...  $A = B$

光学的振動に対して ...  $MA = -mB$

である。さて、今、 $\text{K}^+$  と  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  系の C 軸方向での格子振動を考えると (5) 式の  $F_q$  には、

$v(x_i - X_j^0) e^{iqX_j^0}$  の因子が存在し,  $e^{iqX_j^0}$  は格子振動の波動関数であるから,  $K^+$  イオンの寄与は,  $\frac{e \times e}{|x_i - X_j^0|}$  A で  $H_2 PO_1^{-4}$  系の寄与は  $\frac{e \times (-e)}{|x_i - X_j^0|}$  B

だが,  $MA \approx -mB$  だから, 光学的振動は,  $Fq$  に同符号, 同程度の寄与を与える(寄与の大きさが同じとして計算したのが(6)式)。所が, 音響型振動は  $A = B$  なので,  $Fq$  に対する寄与は打ち消し合ってしまう,  $q \approx 0$  では,  $Fq$  は零となる。この音響型振動(dilatational wave)と proton tunneling mode との相互作用は, 生体高分子中での信号伝達の media として重要であると考えられているが, これについては, 近い将来 "Correlated process in Hydrogen - Bonded Biopolymers" というテーマで発表する予定である。

また, (6)式で, 水素結合が  $C$  軸に垂直に分布しているときには,  $\cos \varphi_1 \times \cos \varphi_2 = \frac{1}{2} \sin 2\varphi_2$  となり,  $Fq$  は  $\varphi_2 = 45^\circ$  で最大となる。

しかし,  $q = 0$  の波を考えているので, 方向性は余り問題とならない。NMR測定によると, 水素結合をもった高分子では, 水素結合間にかなり強い相互作用があるようである。

文 献

- 1) J. C. Slater, J. Chem. Phys. 9 (1941) 16
- 2) B. C. Frazer, R. Pepinsky, Acta. Cryst. 6 (1953) 273
- 3) R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids 13 (1960) 203
- 4) M. Tokunaga, T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. 35  
(1966) 581
- 5) R. M. Hill, S. K. Ichiki. Phys. Rev. 130 (1962)  
150
- 6) Y. Imry, I. Pelah, et al. Solid State Commun. 5  
(1967) 41
- 7) I. M. Arefjev., P. A. Bazhulin, T. V. Mikhal'tseva.  
Soviet Phys. — Solid State 7 (1965) 2413
- 8) M. Tokunaga., Progr. Theor. Phys. 36 (1966) 857





つまり、このA-1図の左下部分の直角双曲線が不足している。ここで、 $q = (4\Omega_T/J)$ で、D、 $\Lambda$ は、C軸方向に前述したようなモデル(2つのゆがんだ配置を $K^+$ と $PO_4^{-3}$ 系に仮定する)をとり、その各々の配置に、プロトンの double minimum potential の時のように Ising spin  $S_n$  を仮定(nは dipole の位置)したときの、Tokunaga Model の Hamiltonian

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n,n'} \mu^2 \Lambda_{nn'} S_n S_{n'} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Z_i Z_j - \sum_i (2\Omega_T) X_i - \frac{D}{2} \sum_{n,i} S_n Z_i$$

の中に現われる量  $\Lambda_{nn'}$  (dipole-dipole (C軸方向)間の相互作用定数)であり、Dが dipole系とプロトン系との結合定数である。Tokunaga の modelによると、 $D=0$ の時、C軸方向のキューリー点はA-1図の② ( $kT_c$  (C軸) =  $\mu^2 \Lambda$ ) であり、C軸と垂直な方向(水素結合のある方向)のキューリー点は① ( $kT_c$  (プロトン) =  $J \cdot \frac{q}{\tanh^{-1} q}$ ) であって、一般には、この2つの温度は異なっている。そこで、プロトン系と dipole系との結合を徐々にいれてゆくと、A-1図に示したように、C軸方向のキューリー温度は②→②'に変化し、結合定数が大きければ大きい程、そのずれは大きくなる。一方、プロトン系のキューリー温度は①→①'に変化する。重大な批判というのは、C軸方向のキューリー点は、結合が弱いとき(その極限が $D=0$ の場合)は、ほぼ $\mu^2 \Lambda$ である、つまり、A-1図の②'であって、①'ではありえないのであるが、そのときのC軸方向のキューリー点(これだけがKDPでは強誘電転移点)は、余り大きな同位元素効果は示さないことがわかるのに、現実のKDPでは、122°Kから213°Kに変わるような非常に大きな同位元素効果をこの方向のキューリー温度が示していることである(筆者のモデルでは、 $T_c = T_0 + NF^2/k\Omega_0^2$ なので、Fが小さくても、 $T_c$ の同位元素効果は大きい)。①'の方は、 $D=0$ でプロトン系のキューリー温度 $T_0$ に一致し、大きな同位元素効果を示す。つまり、両系自体が余り変化しないような、Dが可成り小さい所で考えてみると、最初2つのキューリー点をもっていた系は、結合を入れても、やはり2つのキューリー点をもつのではないだろうか? ただ、各キューリー点

小林 謙二

は結合の大きさだけ少しずれはするが！？ しかし，現実のKDPでは，キューリー点の一つしかない存在しない。筆者のモデルでは，キューリー点はいつも一つしか存在しなく，プロトン系と格子振動系との結合定数  $F$  が 0 のときには，C 軸方向は格子振動があるのみで，強誘電転移はしない。ともかくも，A-1 図の ②' が突然 ①' にとび移ることは，連続性の条理からして implausible である。 $\Lambda$  と  $J$  との大きさは可成り critical であるが，もしも， $\mu^2 \Lambda > T_0$  の時は，温度をさげていったとき最初に C 軸方向の dipole 系様の system が相転移し，さらに温度をさげてゆくと proton 系様の system が相転移することになり，これは，プロトンの転移が trigger になって，C 軸方向の相転移が起るというひろく認められた picture と矛盾する。そういう意味で，Tokunaga model の justification のためには， $\Lambda$  と  $J$  との大小関係の estimation が重要ではなからうか？

さて，ここで，Hill-Ichiki の  $KD_2PO_4$  に対する誘電分散について少し記してみたい。彼らの実験は，単純な Debye dipole model では，うまく解析できず，緩和時間（特性緩和時間  $\tau_0 \propto (T-T_e)^{-1}$ ）にガウス分布を仮定して分析しており， $\epsilon_2(\omega)$  が最大になる frequency  $\omega_{max}$  は  $(T-T_c)^\alpha$  ( $\alpha$  は 1 付近) の変化をしているが，筆者のこの model でも  $\omega_{max}$  は  $(T-T_c)^{0.5}$  となる。彼らは， $\alpha = 1$  として解析しているために， $\epsilon_2(\omega)$  が max. になる付近では，うまく合っていない。いずれ詳しい計算は次の論文で述べるが，Hill-Ichiki の実験（分の所，筆者の知っている誘電分散の実験はこれ位しかない）を，distributed relaxation time をもつ Debye dipole のモデルではなく，この論文で示したようなモデルを用いて考察してみるのも一興であろう。

また，a 軸方向の誘電定数の温度変化に余り大きな異常が出ないのは，実際の KDP における水素結合の配置から理解できることである。強誘電転移をした後のプロトンの位置は helical structure をもっており (Cochran; Adv. Phys. 10 (1961))，全体としては C 軸に垂直な方向には polarization がでないことがわかる。しかし，プロトン系で，Ordered state は確立される。