双極子－双極子相互作用系に於る平均場近似の有効性について

北大・応電研　　徳　永　正　晴

（８月１６日受理）

1° 秩序無秩序型強誘電体の典型である，TGS に於て，転移点近傍まで平均場近似がよく成り立つことが実験的に確かめられてきた。秩序度である電気分極[1]及その電場による一次微分である誘電率[2]の北大グループによる精密な温度依存性の測定によると，実験値が平均場近似からはずれ出す温度は，いわゆる臨界領域に入ったためか，実験上の諸条件が原因か判定つかない位転移点近傍である。[1] 逆にいうと臨界領域が存在するという実験的根拠はまだないといってよい程である。TGS 以外の物質でこのような意図をもった測定がなされていないので，結論的なことはいえない。一方我々は〝転移点近傍まで平均場近似がよく成り立つのは何に起因するか？〃，〝転移点まで厳密に成立するのかどうか？〃を理論的にしらべてきた。[3] この話をするとすぐ双極子間相互作用は長距離力であるから当然という答が返ってくることが多いが，Kac potential や constant coupling model に於る effective range r_0 に当るものは求められないし，フーリェ変換すると前二者で $r_0 \to \infty$ とすると k 空間で原点に peak をもつ δ 函数になることが示せるが，双極子間相互作用ではそのようなことは起らない。分極率の効果，格子定数の異方性等から定量的に δ 函数に近くなりうるという数値計算[3),4)]はいろいろ試みている。ところで実験家等との議論から，次のことが本質的かもしれないという気がしてきたので，使っている数学的方法にもう一つすっきりしないところがあることも含めて述べて，御意見をうかがいたい。

2° 双極子間相互作用の特徴は大なる異方性である。フーリェ変換すれば判るように，又電磁気学で有名なように縦波と横波でエネルギー分散曲線が異る。このことと相転移の様子が直接関係するならば，強誘電性相転移の一大特徴となる。ところで実験条件をよく考えてみると，誘電率や電気分極の測定は必ず横波の長波長極限の外場に対する応答をみていることが判る。即ち反電場をつくらないように⊕と⊖の極板はいつも短絡されている。従って平均場近似の転移点は，ただ相互作用を加え合せたもの（cubic では０）ではなくて，横波の配列をとった後 $k \to 0$ としたときの局所場である。このことは

変位型の soft mode が横波であることも勿論対応する。秩序無秩序型に於ても，転移点で異常を示すのは，横波の波数ベクトルをもった分極のゆらぎの２乗の平均 $<|P_{\mathbf{k}}|^2>_{k_\perp \to 0}$ のみである。 実験的にはやっと最近縦波と横波の効果の相異が二，三報告され始めている。電気的な測定は上記の理由で全て横波に対する応答しか測定出来ないので，超音波吸収と粒子線による散漫散乱が有力な手段となる。ピエゾ相ではピエゾ定数と波の進行方向を適当に選ぶことにより，横波電場及縦波電場の両方が結晶中につくれる。 TGS の Ferro相で実際横波に対する吸収係数は転移点で異常を示すが縦波に対しては示さないことが確められている。[5] KD_2PO_4等で弾性定数が E一定では異常を示すが，D一定では異常を示さないのも同じ原因と考えられる。散漫散乱は分極のゆらぎの逆格子空間上各点での強度を測定するので有力な実験手段で（精度については問題あるようだが），KD_2PO_4の転移点近傍で縦波のゆらぎは大きくならないとするとよく説明のつく逆格子空間での強度分布が得られている。[6] 縦波の分極波のゆらぎが転移点でも異常を示さないことは，例えば現象論としては Krivoglaz[7] の論文で

$$<|P_{\mathbf{k}}^{z}|^2>_{k\to 0} \propto \left\{ \chi^{-1} + 4\pi \left(\frac{k_z}{k}\right)^2 \right\}^{-1}, \tag{1}$$

（χは susceptibility, 以下 z を分極軸としている。）になることで示されている。Random Phese 近似で表すと，双極子間の相互作用のフーリェ変換を $J(\mathbf{k})$として para 相では

$$<|P_{\mathbf{k}}|^2> \propto \frac{1}{1 - \frac{1}{KT} J(\mathbf{k})}, \tag{2}$$

であるが，双極子一双極子相互作用 D_{ij} のみがあるとすると，例えば cubic では

$$D(\mathbf{k}) = D(k) \left(1 - 3\left(\frac{k_z}{k}\right)^2\right), \tag{3}$$

一般には $D(\mathbf{k})$は k と $(k_z/k)^2 = \cos^2\theta$ の函数になる。（cubic でない場合は変数変換して cubic に reduce して考える。） $k \simeq 0$ の付近では k について展開して(2)式は

$$<|P_{\mathbf{k}}|^2> = \frac{1}{(KT - D(0)) + 3D(0)\left(\frac{k_z}{k}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 D(k)}{\partial k^2}\right) k^2 \left(1 - 3\left(\frac{k_z}{k}\right)^2\right)} \tag{4}$$

と書き直せて，縦波成分 $k=k_z$ が少しでもあれば転移点（$KT_c \equiv D(0) \equiv \sum_{k_\perp \to 0} D_{ij} e^{ik_\perp R_{ij}}$）でも $k \to 0$ のゆらぎは発散しない。実際には短距離力もあるので，その項も展開して(3)と合せることにより

$$<|P_k|^2> = \frac{KT}{K(T-T_c)+d\cos^2\theta+ck^2-c^1k^2}, \tag{5}$$

の形になる。これ迄の議論では c^1 の項を無視する傾向があるが，導出から判るように一般には d の項を重要視する以上 c^1 の項は無視出来ない。短距離力との兼ねあいで $c \gg c^1$ になる場合もあるとしかいえない。ゆらぎに

$$<|P_k|^2> = \frac{KT}{K(T-T_c)+d\cos^2\theta+ck^2}, \tag{6}$$

の形を使っての議論は，散漫散乱[6]や NMR の T_1^{-1} [8]の実験の解釈，Pytte-Thomas による比熱が log 発散するという理論[9]に行われているが結論はでていないし，臨界領域の議論には使われていない。これを磁性体の異方性エネルギーと同一視できないのは上の導出で明らかであろう。

3°. (6)式は勿論ランダウ現象論からも導出されうる。ランダウ現象論の有効領域をこの理論自身の範囲で議論したのは Ginzburg や Kadanoff et al.[10] の論文にあるが，転移点以上でないと使えない。これらは距離が coherence 距離 ξ 離れたゆらぎ間の相関が大きくなり，無限に離れた秩序度間の相関（二秩序度の２乗）と等しくなる温度を有効領域の極限としている。この考えを今問題にしている場合に適用するには(6) をフーリェ変換して $\mathbf{k}$ の方向により，従って空間での方向により異る coherence 距離を求める必要があるが数学的に難しい。勿論(6)式は定性的には分極軸方向には ξ が小さく，垂直方向には大きい；つまり実空間での双極子双極子相互作用 D_{ij} の異方性に対応して，z 方向には揃って従って横波のゆらぎをつくり易く，垂直方向には揃い難いので縦波のゆらぎは起り難いということは表現している。 ferro 相及 para相両方で使える形式として Menyhård[11]の議論があり，定数を除いて前二者と一致した結果になる。 para 相の Free energy はランダウ流に

$$F=\int d^3x\left\{\frac{1}{2}ap(x)^2+\frac{1}{4}bp(x)^4+\frac{1}{2}c(\nabla p(x))^2\right\} \tag{7}$$

と書けるが，フーリエ変換 $P(\mathbf{x})=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{k}}P_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kx}}$ を行い

$$<|P_{\mathbf{k}}|^2>=\frac{KT}{a+ck^2} \quad , \tag{8}$$

を4次の項を無視することにより得る。(8)を使って改めてFree energyの各項を計算する，

$$<F>=\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{2}(a+ck^2)<|P_{\mathbf{k}}|^2>+\frac{3b}{4\Omega}\left(\sum_{\mathbf{k}}<|P_{\mathbf{k}}|^2>\right)^2 \tag{9}$$

Menyhardはこの現象論の成り立つ条件として(8)を得る時に使った4次の項が無視できるという条件：

$$\frac{3b}{4\Omega}\left\{\sum_{\mathbf{k}}<|P_{\mathbf{k}}|^2>\right\}^2\ll\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}(a+ck^2)<|P_{\mathbf{k}}|^2> \tag{10}$$

をおいた。計算は $\sum_{\mathbf{k}}$ を $\Omega\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int d\mathbf{k}$ に置き換えて行う。一番大切な点はcoherence距離は $\xi=(c/a)^{1/2}$ になるが，$\kappa=\xi^{-1}$ より大きい波数のゆらぎは起らないとして積分の上限を $h=\kappa$ でcut offすることにある。その結果(10)式は

$$(3b)\left(\frac{T_c}{c}\right)^2(4\pi)^2\kappa^2\ll\frac{8\pi}{3}T_c\kappa^3(2\pi)^3 \tag{11. a}$$

整理して

$$\frac{9b}{4\pi^2}\frac{1}{c^{3/2}}\ll\sqrt{a} \tag{11. b}$$

となる。転移点 $\kappa\to0$ となるが右辺の2次の項は3乗で0になるのに比して左辺の4次の項は2乗で0になるのである温度 κ_c で左辺が右辺においつくという議論である。Kadanoff や Ginzuburg もこのように解釈し直すことが出来る。[12] この温度を臨界領域の目安にする。出口と中村[1]は実験から定めた κ_c 及実験で求まるbと T_c を用いて T＝0 でのcoherence距離に当る量を逆算している。その結果はほぼ格子定数の程度に

なり磁性体とあまり変らないことになっている。

4° それではゆらぎとして(6)式を使うとどうなるか？ (5)式の c^1 に当る項は存在すると計算が複雑になる。但し $k \simeq 0$ 付近では縦波のゆらぎをより小さくすることに対して妨げにはならないのでここの議論でも無視することになる。さて今度は ξ^{-1} のような等方的な積分の上限が考えられない。そこで物理的に方向によって異る

$$\delta = \left(\kappa^2 + \frac{d}{c} \cos^2\theta \right)^{1/2}, \tag{12}$$

なる積分の上限の存在を仮定し，まずkについて積分を遂行し，その後で角度 $d(\cos\theta) = dx$ について加え合せることにする。まずkでの積分は

$$\frac{3b}{4}\left(\frac{T_c}{c}\right)^2 (2\pi)^2 \left(\frac{d}{c}\right) \left\{ \int_{-1}^{1} \left(x^2 + \frac{a}{d} \right)^{1/2} dx \right\}^2$$

$$\ll \frac{\pi}{3} \int_{-1}^{1} \left(x^2 + \frac{a}{d} \right)^{3/2} dx. \tag{13}$$

になる。当然 $x = 0$ とおくと(11)式に帰着する。xでの積分はめんどうだが $a/d = \eta$ とおいて

$$\frac{3b}{4}\left(\frac{T_c}{c}\right)^2 (4\pi)^2 \left(\frac{d}{c}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^2 \left\{ (1+\eta)^{1/2} + \eta\,\ell n\,|1+\sqrt{1+\eta}\,| - \frac{\eta}{2}\,\ell n\,\eta \right\}^2$$

$$\ll \frac{2\pi}{3}\left(\frac{d}{c}\right)^{3/2} T_c \frac{1}{8} \{ 2(1+\eta)^{3/2} + 3\eta(1+\eta)^{1/2}$$

$$+ 3\eta^2\,\ell n\,|1+\sqrt{1+\eta}\,| - 3\eta^{3/2} - \frac{3}{2}\eta^2\,\ell n\,\eta \} \tag{14}$$

dは定数であるからこの結果は $T = T_c\ (\eta = 0)$ に於ても

$$(3b)\left(\frac{T_c}{c}\right)^2 (4\pi^2)\left(\frac{d}{c}\right) \ll \frac{4\pi}{3} T_c \left(\frac{d}{c}\right)^{3/2} (2\pi)^3, \tag{15}$$

即ちゆらぎの4次の項は2次の項に比して無視できる可能性を暗示している。dの値によっては平均場近似が T_c まで厳密に成り立っていることもあり得る。 実際相互作用は

D_{ij} のみとすると c^1 を無視できないという問題が起るが，$d=3$ という計算が出来る。b，T_c に実験値を c には格子定数から得た値を代入すると (15) が成り立っている。

この原稿を書き終えたところで Lines[13] の論文に気付いた。同じく縦波と横波のゆらぎの違いをとり入れた議論を行っている。特に分極軸方向とこれに垂直方向での空間的な相関をそれぞれ計算で出しているのは興味ある結果である。一般の方向の計算はやはり難しいようである。Lines にもあるようにこの議論は static な問題については変位型に対しても勿論使えるし，強誘電性相転移の統一的な視点の一つになっている。但し，変位型については1次転移が殆んどなので，ここでの議論に対応する実験データはない。又 c の大きさの問題[3),4)]も起ってきそうである。著者には Menyhard の議論は解ったような解らないような話であり，更にそれを(13)式のように拡張したので，基本的な間違いがあるような気もする。研究会だと思って御意見をいただきたい。

文　献

(1) K. Deguchi and E. Nakamura: Phys. Rev. **B5** 1072 (1972).

(2) E. Nakamura et al.: J. Phys. Soc. Japan **28** suppl. 271 (1970).

(3) 徳永正晴：1970 年度強誘電体相転移研究班合同研究会記録　p. 40.

(4) 徳永正晴，八木駿郎：物理学会分科会（1972 年，春）

(5) K. A. Mineeva et al.: Sov. Phys. Solid State **10** 1665 (1969).

(6) J. Skaly et al.: Phys. Rev. **B1** 278 (1970). G. L. Paul et al.: ibid B2 4603 (1970).

(7) M. H. Krivoglaz: Sov. Phys. - Solid State **5** 2526 (1964).

(8) G. Bonera et al.: Phys. Rev. B2 2784 (1970).

(9) E. Pytte and H. Thomas: Phys. Rev. **175** 610 (1968).

(10) V. L. Grinzburg: Sov. Phys. - Solid State **2** 1824 (1960). L. P. Kadnoff et al.: Rev. Mod. Phys. **39** 395 (1967).

(11) N. Menyhàrd: Solid State Commun. **8** 1337 (1970).

(12) D. Stautter and V. K. Wong: J. Low. Temp. Phys. **2** 599 (1970).

(13) M. E. Lines: Phys. Rev. **B5** 3690 (1972).