"強誘電体の臨界現象の理論"に於る2,3の問題点

北大・応電研　　徳　永　正　晴

強誘電性相電移の臨界領域（臨界指数が平均場近似での値からずれる領域）が非常に狭いことは，双極子ー双極子相互作用に起因する反電場効果により分極のゆらぎの縦波に当る成分が異常を示さないことで説明される。筆者は先にLandau 現象論の有効領域を議論したいわゆるGinzburg を使ってこのことを示した。[1] 本質的に同じことはAharony[2] によりくりこみ群の方法を使って証明されたし，それより以前にLarkin とKhmelńitsckii[3] が非調和振動子系で示していた。１）での説明は一番直観的だと思うので論文発表後気づいた不十分な点や問題点について述べる。１）はWilson 等を勉強する以前の範囲でまとめたので，判り難い説明もあり，又その結果対数発散の項が落ちている。

自由エネルギーのゆらぎを

$$\triangle F=\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{2}\{C(k^2+\kappa^2)+(3L)\cos^2\theta\}|P(\mathbf{k})|^2$$

$$+\frac{1}{4}b\sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}\sum_{\mathbf{k}_3}P(\mathbf{k}_1)P(\mathbf{k}_2)P(\mathbf{k}_3)P(-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3)\quad\cdots\cdots(1)$$

と書く。記号の意味等は１）に合わせた。臨界領域大，小の議論は，一様なゆらぎ$|p(0)|$に対する確率函数$P(|p(0)|)$を

$$P(|p(0)|)\propto e^{-\beta\{\frac{1}{2}A|p(0)|^2+\frac{1}{4}B|p(0)|^4\}}\quad\cdots\cdots\cdots(2)$$

の形に求めたとき，帯電率の逆数を与えるA の温度依存性が平均場近似でのCκ^2 からどうずれるかで行う。(2)式を求めるため$|p(0)|$ 以外のゆらぎを平均する；

$$P(|p(0)|)\propto\int\!\!\int e^{-\beta\triangle F}$$

$$=e^{-\beta\{\frac{1}{2}a|p(0)|^2+\frac{1}{4}b|p(0)|^4\}}$$

$$\times \int \cdots \int \pi' dp(\mathbf{k}) \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta C \sum_{\mathbf{k}} (k^2 + \kappa^2 + x^2\cos^2\theta)(p(\mathbf{k}))^2\right\}$$

$$\times e^{-X} \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

$(x^2 \equiv (3L)/C \ , \ X \equiv \beta \times 4$ 次の項 $)$

π' は $dp(\mathbf{k})$ の積分で $\mathbf{k}=0$ を除外することを意味する。積分を e^{-X} の gauss 分布による平均と考えて $\langle e^{-X} \rangle$ と書く。級数に展開して平均し，$|p(0)|$ の次数で分類して再び(2)式の形に書くには，Cummurant 展開を使えばよい。Cummurant を $\langle X \rangle_c$ 等で表す。

$x = L = 0$ の場合，$\langle -X \rangle_c$ からは

$$\frac{6}{4}\beta b |p(0)|^2 \frac{V}{\beta C}\left(\frac{1}{2\pi}\right)\int_0^{k^*} \frac{d\mathbf{k}}{k^2+\kappa^2} \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

の積分がでてくる。k^* は自由エネルギー密度を考える小領域の体積から決る単位逆格子の境界を表す。この積分のみつもりは

{〔原点での peak height〕

×〔異常になる（原点での peak height の半値以上）k空間の体積〕}

$$= \kappa^{-2} \times \frac{4\pi}{3}\kappa^3 \quad \cdots\cdots\cdots (5)$$

として行い，整理すると

$$\frac{1}{2} C \beta \kappa^2 \left(\frac{y}{\kappa}\right) \quad \left(y \propto \frac{V}{\beta C^2} b\right) \quad \cdots\cdots\cdots (6)$$

を得る。この process をHamiltonian から出発して，正確に漸化式をつくって行うのがくりこみ群であるが，現象論では

$$A = C\kappa^2 (1 + O(y/\kappa) + \cdots) \quad (7.a)$$

$$B = b(1 + O(y/\kappa) + \cdots) \quad (7.b)$$

という (y/κ) の級数になることが解ればよい。平均場近似は (y/κ) の項を全て無視することに当るから平均場近似の有効領域は

$$y/\kappa \ll 1 \tag{8}$$

である。

次に双極子－双極子相互作用から生じるL即ちx を考慮に入れると(4)の積分は

$$\iint_0^{k^*} \frac{d(-\cos\theta)k^2 dk}{k^2+\kappa^2+x^2\cos^2\theta} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (9)$$

に変わる。 $x\cos\theta$ を4番目のk 空間での成分と考えると(9)式は

$$\frac{1}{x}\int_0^{k^*} \frac{d\mathbf{k}(\text{ 4次元 })}{k^2+\kappa^2} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (10)$$

と書け，(5)と同じ論理で積分が κ^2/x になる。従って(2)の係数は

$$A = C\kappa^2 \left\{1+O\left(\frac{y}{x}\right)+\cdots\cdots\cdots\cdots\right\} \tag{11.a}$$

$$B = b\left\{1+O\left(\frac{y}{x}\right)+\cdots\cdots\cdots\cdots\right\} \tag{11.b}$$

の形に求まると1）の結論は言い換えられる。ただし積分として(9)を使う必要があるのは $\kappa \sim x$ の領域であり，$\kappa \gg x$ では依然として(4)式を使わなければならない。高温から $\kappa \to 0$ につれて平均場近似の領域から臨界領域に入り，最後には又平均場近似の振舞をする（ cross over ）。一方 $y/x \ll 1$ の場合には，$\kappa \ll y$ になる以前に(9)式を使う領域に入るので臨界領域はない。というのが1）の結論であった。

(1) 対数発散のcorrection

(11)式は実は不十分であって，2）や3）に出てくる対数発散の項を落している。この項は1）の説明のやり方では出てこなくて，(3)式のやり方でやると現象論でも出てくる。即ち，$\langle X^2 \rangle_c$ 以上の高次の項の計算には

$$\left(\frac{1}{4}b\right)\frac{1}{\beta C}\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^{k^*}\frac{d\mathbf{k}}{(k^2+K^2+x^2\cos^2\theta)^2} \quad \cdots\cdots \quad (12)$$

という形の積分が必ず現れる。(5)の論理ではこの項は $\frac{y}{x}\kappa^0$ となるが κ^0 はScaling law の計算でよくみられる対数発散を意味し，(12)式は同じ積分を行うRandom phase 近似での比熱の対数発散の計算や，NMR の T_1^{-1} の対数発散の計算でも使われた。$\langle X^2 \rangle_c$ の

項からはAに$S\chi^2(y/x)$，$S(y/x)(-\ell n|t|)$，Bに$S(y/x)(-\ell n|t|)$ （$S\equiv\frac{3\pi}{8}$，$t=\frac{T-T_c}{T_c}$）がでて，結局

$$A = C\kappa^2\left\{1+S\left(\frac{y}{x}\right)\left[\left(1+s\left(\frac{y}{x}\right)(-\ell n|t|)\right]\cdots\cdots\right\}\right. \tag{13.a}$$

$$B = b\left\{1+S\left(\frac{y}{x}\right)(-\ell_n|t|)\cdots\cdots\cdots\cdots\right\} \tag{13.b}$$

という$\frac{y}{x}(-\ell n|t|)$の級数の形に求まる。2次の係数には$t\to 0$で平均場近似からのずれが加わって帯電率χはより強く発散することになる。但し，この対数発散の項には(y/x)がかかっているので，双極子ー双極子相互作用の寄与の大きい臨界領域がないと相されるy/x << 1 の場合には，対数発散は観測され難いであろう。一方 y/x ~1 の場合はferromagnets の場合と同じく観測され易い筈である。

(2) DSP（$Ca_2Sr(C_2H_5COOH)_6$）の臨界領域の存在について

TGS の実験データから沈められるCurie 定数（$a=a'(T-T_c)$の$(a')^{-1}$）及びb, T_cを使ってみつもった結果は，x がほんのわずか（双極子ー双極子相互作用が全体の相互作用に占める割合Q >>10^{-5}）あれば臨界領域は無くともよいという結論が導け，この相互作用が重要である強誘電性相転移は，秩序無秩序型でも，変位型でも臨界領域は無い筈だと思えた。[1] ところが引用したTGS のデータを貰ったと同じグループがDSP で2～3°K の臨界領域の存在を示した。[4] ただDSPは相転移機構について議論のある物質なので，DSP のデータをいただいてTGS と同じ計算をしてみた。まずy，κ，x を$(a')^{-1}$，b, T_c等で表すと

$$y\propto\left\{\frac{1}{d_0^3}\ \frac{b}{(a')^2T_c}\right\}\frac{1}{d_0} \tag{14}$$

$$\kappa\propto t^{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{{}_0} \tag{15}$$

$$x\propto\theta^{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{d_0} \tag{16}$$

$$d_0^2\equiv\frac{C}{2a'T_c} \tag{17}$$

ここに d_0 は T → 0 でのcoherence length である。実験データは

	$4\pi(a')^{-1}$(°K)	T_c (°K)	$b\left(\frac{cm^3}{erg}\right)$
TGS	3560	322	5×10^{-10}
DSP	78	282	5.7×10^{-6}

d_0 は誘電測定からは決められないので，ほぼ平均の双極子間距離と考え二つの物質でほぼ等しいとした。全ての量をTGSとDSPの比で表してsuffix をつけると

$$y^r \sim 1/4\ ,\ x^r \sim (Q^r)^{\frac{1}{2}} \times 7$$

となり，$y^r/x^r \sim 1/28\,(Q^r)^{\frac{1}{2}}$ となる。Qは実験からは決められないが，Curie 定数と T_c の比は一つの目安を与える。即ち双極子－双極子相互作用が支配的な秩序無秩序型では，Curie 定数～10 ×T_c といえる[5)]。TGS等典型的物質はこの関係を満している。逆にCurie 定数≪ T_c の物質は双極子－双極子相互作用はあまり重要な役割を果していない相転移機構であろう。従ってQ^r >>1 であり y^r/x^r <<1 であろうからTGS は臨界領域が観測し難く，DSPでは存在してもよいことがいえそうであり，我々の結論には矛盾していないと思われる。DSPの臨界領域が存在することは，DSPが間接型相転移であることを示唆しているのかもしれない。

(3) zone boundary の **k** をもったゆらぎが異常を示す$SrTiO_3$ の場合は縮退の問題等でHeisenberg spin 系とのanalogy が成り立ち臨界指数のcubic 系へのcross over 等の議論がある。**k** ＝0 の電気分極のゆらぎの異常を問題にした1）の結論がcubic 系の強誘電性相転移にも適用できるかどうかの質問があったことを記しておく。

参考文献

1） M. Tokunaga：Prog. Theor. Phys. **51** 1002（1974）
2） A. Aharony：Phys. Rev. **8** 3363（1973）
3） A. I. Larkin and D. E. Khmelnitsckii：Sov. Phys. －JETP **29** 1123（1969）
4） 出口潔，永井規道，中村英二：物理学会講演 11pU13（1974秋）及び私信.
5） 松原武生：物理学会特別講演（1963秋）.