

Long-Range and Short-Range Orders in

Order-Disorder Type Ferroelectrics (I)

東大物性研 小林 謙 二

(11月17日受理)

§ 1 Introduction

等方的な2次元Heisenbergモデルでは0°Kまで自発磁化が存在しないというMermin-Wagnerの証明¹⁾と有限の温度で帯磁率は発散するというStanley-Kaplanの結果²⁾を矛盾なく説明するために、最近、Mubayi-Lange³⁾は2時間グリーン関数法を用いてdecouplingの際に今まで無視されていたshort range order $\mu_g = \langle S_i^- S_{i+g}^+ \rangle$ をうまくとり入れることにより、一見 conflicting な2つの結果を見事にreconcileすることに成功した。彼らの理論ではこの μ_g が非常に重要な役割を果たしており、 $\mu_g = 0$ とする通常のRPAでは何ら面白い結果は得られない。

さて、KDPのようなtunneling効果を示す強誘電体においても、short range effect が主な役割を果たしているSlater-Takagi型のモデル⁴⁾とlong range orderを反映していると思われるsoft mode $\omega_0 \sim (T - T_c)^{1/2}$ モデル⁵⁾とが対立しており、どちらも本質の一側面しか表わしていないと思われる。

一方、現在までのBlin-de Gennesハミルトニアン⁶⁾ ($S = 1/2$)

$$\mathcal{H} = -2J_T \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (1)$$

を2時間グリーン関数で取り扱った仕事 (Konwent⁷⁾, Pytte-Thomas⁸⁾) では、矢張り、上述のshort range order μ_g を無視してしまっており、その意味で不満足と言えよう。他方、Blin-Svertina⁹⁾ はcluster展開によりshort range orderを含めることができたが、この取り扱いでは、dynamicalなaspectsを議論することが出来ない。

この論文では、Mubayi-Langeの仕事に刺激されて、(1)式のようなハミル

小林謙二

トニアンをもつ物理系を short range order をもとり入れた 2 時間グリーン関数法で取り扱ってみる。この際、以下で示すように decoupling の方法はハミルトニアン(1)が等方的な 2 次元 Heisenberg モデルとは異っているので、

Mubayi - Lange の結果とは異なることを注意しておこう。

また、ここでの取り扱いは、Cochran が指摘したように¹⁰⁾ $\Omega_T \rightarrow 0$ とすると当然の事ながら純粋な order - disorder 型の強誘電体 (NaNO_2 など) に適用できることを強調しておこう。

要するに筆者の願いは、Slater モデルと soft mode モデルとの対立を reconcile することであります。この問題は実際最近、Blinic が指摘しているように¹¹⁾ 強誘電体の分野では可成り challenging なものであるように思われる。

§ 2 Green - Function Approximation

さて、(1)式のハミルトニアンを 2 時間グリーン関数法で取り扱おう。¹²⁾ まず、 $S = 1/2$ の場合に成り立つよく知られた式を以下の便宜のために列挙する。

$$S_f^\pm = S_f^x \pm i S_f^y ,$$

$$[S_f^+, S_g^-] = 2 S_f^z \delta_{fg} , [S_f^\pm, S_g^z] = \mp S_f^\pm \delta_{fg} .$$

$$S_f^z = \frac{1}{2} - S_f^- S_f^+ , \quad (2)$$

$$(S_f^+)^2 = (S_f^-)^2 = 0 \quad (3)$$

さて、時間で Fourier 変換した retarded Green function $\langle\langle A ; B \rangle\rangle_E$ の公式より、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} E \langle\langle S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E &= \frac{2 \langle S^z \rangle}{2\pi} \delta_{ij} - 2\Omega_T \langle\langle S_i^z ; S_j^- \rangle\rangle_E \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} J_{ik} \langle\langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E , \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} E \langle\langle S_i^z ; S_j^- \rangle\rangle_E &= -\frac{\langle S^- \rangle}{2\pi} \delta_{ij} - \Omega_T \langle\langle S_i^+ ; S_j^- \rangle\rangle_E \\ &+ \Omega_T \langle\langle S_i^- ; S_j^- \rangle\rangle_E , \end{aligned} \quad (5)$$

$$E \langle S_i^- ; S_j^- \rangle_E = 2 \Omega_T \langle S_i^z ; S_j^- \rangle_E - \sum_k J_{ik} \langle S_k^z S_i^- ; S_j^- \rangle_E \quad (6)$$

ここで, Ω_T は tunneling frequency ($\hbar=1$) であり, J_{ik} は水素結合間の dipole - dipole coupling を表わす量で, $J_{ii}=0$, $J_{ik}=J_{ki}$ である。

さて, (4) 式と (6) 式の最後の項に現れるグリーン関数を次のように decouple しよう: ($i \neq k$)

$$\begin{aligned} \langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle_E &= \langle S^z \rangle \langle S_i^+ ; S_j^- \rangle_E \\ &- \langle S_k^- S_i^+ \rangle \langle S_k^+ ; S_j^- \rangle_E + \langle S^+ \rangle \langle S_k^z ; S_j^- \rangle_E \end{aligned} \quad (7)$$

この根拠は次のようである。(7) 式の左辺は

$$\langle S_k^z S_i^+ ; S_j^- \rangle_E = \langle \left(\frac{1}{2} - S_k^- S_k^+ \right) S_i^+ ; S_j^- \rangle_E$$

であり, S_k^-, S_k^+ を contraction したものが第 1 項であり, S_k^-, S_i^+ を contraction したものが第 2 項で, S_i^+ だけを contraction したものが第 3 項である。この際, S_k^+ と S_i^+ の contraction も考えられようが, これは (3) 式からわかるように $S=1/2$ では $(S_i^+)^2=0$ であるので無視できる。ここで注意すべき点は, ここで取り扱っている系は, Mubayi - Lange が取り扱った等方的な Heisenberg モデルの場合とは異なり, x 方向に磁場がかかった場合に対応しているので $\langle S^- \rangle$ や $\langle S^+ \rangle$ は零ではない。

同様にして, (6) 式の最後の項に現れるグリーン関数も次のように decouple できる。

$$\begin{aligned} \langle S_k^z S_i^- ; S_j^- \rangle_E &= \langle S^z \rangle \langle S_i^- ; S_j^- \rangle_E \\ &- \langle S_i^- S_k^+ \rangle \langle S_k^- ; S_j^- \rangle_E + \langle S^- \rangle \langle S_k^z ; S_j^- \rangle_E \end{aligned} \quad (8)$$

さて, 次に空間に関する Fourier 変換を次式で定義する。

$$G_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} G(\mathbf{k}),$$

$$J_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} J(\mathbf{k}), \quad (9)$$

さて、今、nearest - neighbor interaction だけを考えて：

$$J_{ij} = J, \quad \text{if } \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \vec{\delta}$$

次の便利な式が得られる。

$$\sum_j J_{ij} A_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = A_i J(\mathbf{k}), \quad (10)$$

(7), (8) 式を(4), (5), (6) 式に代入し、空間に関する Fourier 変換をおこない、(10) 式を用いるとグリーン関数に関する次の Coupled equation が得られる：(ここで、 $\mu_i \equiv \langle S_i^+ S_{i+\delta}^+ \rangle = \mu$ とおいた。この μ が short range order と関連している)

$$\{ E - (J(0)\langle S^z \rangle - J(\mathbf{k})\mu) \} \langle S^+; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} + (2\Omega_T - J(\mathbf{k})\langle S^+ \rangle) \langle S^z; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} = \frac{2\langle S^z \rangle}{2\pi}, \quad (11)$$

$$E \langle S^z; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} + \Omega_T \langle S^+; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} - \Omega_T \langle S^-; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} = - \frac{\langle S^- \rangle}{2\pi}, \quad (12)$$

$$\{ E + (J(0)\langle S^z \rangle - J(\mathbf{k})\mu) \} \langle S^-; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} - (2\Omega_T - J(\mathbf{k})\langle S^- \rangle) \langle S^z; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} = 0 \quad (13)$$

ここで、 $S^x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-)$ であることに注意すると、ハミルトニアン(1)は S^+ と S^- に関して対称的であるので次式が成立する。

$$\langle S^+ \rangle = \langle S^- \rangle = \langle S^x \rangle \quad (14)$$

(11), (12), (13) 式を解くと、

$$E (E^2 - J^{*2} - 2\Omega_T \cdot 2\Omega_T^*) \langle S^+; S^- \rangle_{E,\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi} \{ 2\langle S^z \rangle (E^2 + J^* E - \Omega_T \cdot 2\Omega_T^*) + \langle S^- \rangle 2\Omega_T^* E + \langle S^- \rangle J^* \cdot 2\Omega_T^* \} \quad (15)$$

ここで

$$J^* \equiv J(0) \langle S^z \rangle - J(k) \mu, \quad (16)$$

$$2\Omega_T^* \equiv 2\Omega_T - J(k) \langle S^- \rangle, \quad (17)$$

さて、(15)式の右辺は少し複雑なので、この右辺に少し近似を入れよう。すなわち、 $\langle S^- \rangle$ の値を分子場近似で得た値¹³⁾、

$$\langle S^- \rangle \cong \frac{2\Omega_T}{J(0)}, \quad \text{for } T \approx T_c \text{ and } T < T_c$$

でおきかえると、(15)式の右辺は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \left[2\langle S^z \rangle E^2 + (2\langle S^z \rangle J^* + \frac{2\Omega_T \cdot 2\Omega_T^*}{J(0)}) E \right. \\ \left. - \mu \frac{J(k)}{J(0)} \cdot 2\Omega_T \cdot 2\Omega_T^* \right] \end{aligned} \quad (18)$$

さて、(15)、(18)式から、この系の eigenfrequency $\omega(k)$ は、

$$\omega^2(k) = 2\Omega_T (2\Omega_T - J(k) \langle S^- \rangle) + (J(0) \langle S^z \rangle - J(k) \mu)^2, \quad (19)$$

と

$$\omega = 0 \quad (20)$$

になる。ここで注意しておきたいのは、(20)式の $\omega = 0$ (diffusive 状の mode) は、(18)式からすぐわかるように $\mu \neq 0$ すなわち、short range order と密接に関連していることである。

また、(19)式を Pytte - Thomas⁸⁾ または Brout 達¹³⁾ の結果と比較してみると、 $J(0) \langle S^z \rangle$ が $[J(0) \langle S^z \rangle - J(k) \mu]$ に置き換っていることに気付く。すなわち、Long Range order $\langle S^z \rangle$ が short range order μ によって effective に reduce されていることを示している。これは Blinc - Svertina⁹⁾ が cluster 展開の方法で short range order をとり込んだ結果と対応している。

さらに重要なことは、Short range order μ は $J(k)$ と結びついて入ってきており、($J(0)$ ではない!!) ここから出る elementary excitation の momentum k 依存性の項が比熱 (これは、elementary excitation の k 依存性の形に敏感に依存する) に対する short range order の寄与を与えるものと考えられる。

さて、 $\langle S^z \rangle$ と μ の温度依存性はグリーン関数の spectre 定理¹²⁾を用いる

小林謙二

と容易に求まる。そのために、今、(15)式の右辺では（しかも右辺だけ） $J(k) \equiv J(0)$ とおくと、

$$\langle S^+ ; S^- \rangle_{E,k} = \frac{2\langle S^z \rangle}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{J^*}{\omega(k)}\right) \cdot \frac{1}{E - \omega(k)} + \left(1 - \frac{J^*}{\omega(k)}\right) \cdot \frac{1}{E + \omega(k)} \right\} \quad (21)$$

従って、

$$\langle S_i^- S_j^+ \rangle = \langle S^z \rangle \cdot \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \coth \frac{1}{2} \beta \omega(k) - \langle S^z \rangle \delta_{ij} \quad (22)$$

ここで、 $i = j$ とおくと、 $(\beta = 1/k_B T)$

$$\frac{1}{2\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{J^*}{\omega(k)} \coth \frac{1}{2} \beta \omega(k) \quad (23)$$

但し、分子の J^* は $k=0$ の値である。

また、 $i \neq j$ の場合には、

$$\frac{\langle S_i^- S_j^+ \rangle}{\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \coth \frac{1}{2} \beta \omega(k) \quad (24)$$

従って、

$$\frac{\mu}{\langle S^z \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}} \cdot \frac{J^*}{\omega(k)} \coth \frac{1}{2} \beta \omega(k) \quad (25)$$

J^* と $\omega(k)$ は $\langle S^z \rangle$ と μ を含んでいるから、(23)式と(25)式がこれらの量を与える連立方程式である。

実際の問題に適用するためには、 $J(k)$ の k 依存性の形が与えられなければならない。これは既に dipole - dipole coupling の場合に Pytte - Thomas⁸⁾ が与えており、次のようになる。

$$J(k) = J(0) - \alpha \frac{k^2}{k^2} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} k_\mu k_\nu \quad (26)$$

このような形を仮定すると、RPAでは比熱の singular term として、対数的な項⁸⁾

$$C_v \sim \log (T - T_c) \quad , \quad (27)$$

が得られている。しかし、彼らの論文では前述したように、short range order の効果が explicit に取り入れられていないが、ここでの理論を用いれば、その効果を明白に考慮することができる。

§ 3 Some Remarks.

この論文では Basic Formulation だけを与えたが、実際の結果を得るためには(26)式のような $J(k)$ の形を仮定して、(23) と (25) 式を解き、比熱や dielectric susceptibility を計算しなければならない。この問題は次の論文で取り扱いたいと思う。ここで一言注意しておきたいことは、(19)式の elementary excitation の式から、Cochran mode $\omega_0 \sim (T - T_c)^{1/2}$ が期待できることである。さらに、他のイオンの格子振動との相互作用も $\mu = 0$ の場合のときのように¹⁴⁾ 議論することができる。

ともあれ、ここで用いた方法によれば、クラスター展開の場合とは異なり、dynamic な aspects も、static な aspects も同時に議論できそうである。

文 献

- 1) . N.D. Mermin and H.Wagner : Phys. Rev. Letters 17 (1966) 1133.
- 2) . H.E. Stanley and T.A. Kaplan : Phys. Rev. Letters. 17 (1966) 913.
- 3) . V. Mubayi and R.V. Lange : Phys. Rev. 178 (1969) 882.
- 4) . J.C. Slater : J. Chem. Phys. 9 (1941) 16 ;
Y. Takagi : J. Phys. Soc. Japan 3 (1948) 271.
- 5) . W. Cochran : Advances in Phys. 10 (1961) 401 ;
R. Brout, K.A. Mueller and H. Thomas : Solid State Commun. 4 (1966) 507 ;
M. Tokunaga : Progr. Theor. Phys. 36 (1966) 857. ;
小林謙二 : 固体物理. 4 (1969) 479.
- 6) . R. Blinc : J. Phys. Chem. Solids 13 (1960) 204 ;
P.G. de Gennes : Solid State Commun. 1 (1963) 132.
- 7) . H. Konwent : Phys. Stat. Sol. 28 (1968) 39.
- 8) . E. Pytte and H. Thomas : Phys. Rev. 175 (1968) 610.

小林謙二

- 9) .R.Blinc and S.Svertina : Phys.Rev.147 (1966) 423.
- 10) .W.Cochran : Advances in Phys.18 (1969) 157.
- 11) .R.Blinc and L.J.Bjorkstam:Phys.Rev.Letters.23 (1969) 788.
- 12) .D.N.Zubarev: Soviet Physics - Uspekhi.3 (1960) 320.
- 13) .R.Brout,K.A.Mueller and H.Thomas : Solid State Commun.4 (1966)
507.
- 14) .K.K.Kobayashi : J.Phys.Soc.Japan 24 (1968) 497.