

KDP 型強誘電体の相転移 II

徳 永 正 晴 (京大理)

(11月22日受理)

§ 1 (I)* の discussion の訂正と追加

(1) P_M ($T=0$ での自発分極; 飽和分極) の Isotope 効果の実験について

(I) p444 で P_M の isotope 効果の実験について肯定と否定があると記したが、その後 Zwicker⁽¹⁾らの論文をよく調べると、彼らは electro-optical な測定から P_S を求めているが、この解析の途中で、Bantle⁽²⁾ らの KD_2PO_4 の誘電率の結果を使つて parameter を 1 つ決定している。この誘電率の data で Curie 定数に isotope 効果が在ることが Zwicker らの、 P_M に約 2 倍の isotope 効果が存在する結果を導いている。ところが最近の Mayer⁽³⁾ らの KD_2PO_4 についての精密な誘電率の測定によると、(I)にも記したように C について isotope 効果はないことが確かである。従つて Mayer らも指摘している通り、 P_M については isotope 効果がないという Bantle⁽²⁾ の効果が正しいようである。

(I) (4.12) 式で指摘した通り、Blinc 型の H の tunnel motion を仮定したモデルでは P_M に isotope 効果がないと、 T_C の isotope 効果が存在することと矛盾するので、このままでは (I) のモデルは誤つてことになる。これは H 運動の自由度だけを許した Blinc 型 model への重要な批判である。

(2) Curie 定数について

(I) で C の定義を

$$\frac{1}{C} \doteq \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{4\pi\chi} \right) \Big|_{T=T_C}$$

としたが χ の式が T_C の近くで直線でないことが本質的だから、これで実験と

(*以下 (I) と記したのは、物性研究 4 437 ('65)) を表す。

比較するのは間違っている。(4.9)式より T_C より十分離れたところでは $C \sim 4\pi N\mu^2/k$ と考えていいから、この点は実験と矛盾はしない。しかし(4.9)式は、 $1/\chi$ は T_C に近いところで直線よりのズレが起ることを予想させるが、実験は KH_2PO_4 , KD_2PO_4 とも T_C 付近まではほぼ直線でありこの点も Blinc 型モデルの欠点となる。

(3) ω_0 から予想される赤外吸収の温度変化

Blinc model に H 間の相互作用を考えた結果できた H の collective mode $K=0$ の振動は、

$$\omega_0 = \begin{cases} (2\varrho) \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{J} \frac{2N\mu^2}{\chi}} \right\} & T > T_C \\ \frac{1}{2} J \langle z \rangle & T < T_C \end{cases}$$

とかけ、1図の $0_+ \leftrightarrow 0_-$ 間の分離に当り、Hadzi⁽⁴⁾ が 123 cm^{-1} と報告したものに对应する。(I)に述べたように

T_C 付近での著しい温度変化期待されるが、この効果は当然赤外吸収(1図の $0_+ \leftrightarrow 1_-$, $0_- \leftrightarrow 1_+$)にも影響する筈である。Blinc は室温と窒素温度での測定から T_C の上、下で変化しないのを当然としているが、H間の相関を入れた(I)の計算の方が正しい結果をもたらす筈で、この点 Blinc 型モデル自身と矛盾すると思われる。 T_C 近

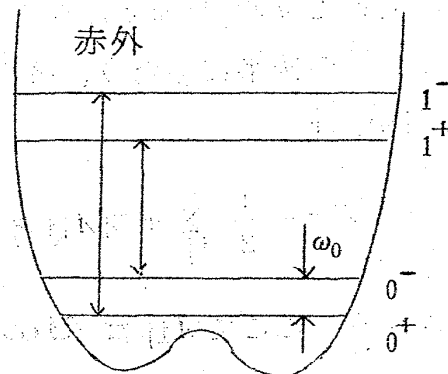


図1 Blinc⁽⁵⁾ の赤外吸収の説明

傍での赤外吸収の振動数の温度依存性は Blinc 型モデルの self-consistent な check になる。

(4) ϱ , J の定量的議論

(I) § 4 の議論は、 T_C の isotope 効果の説明に $q \geq 0.92$ を要請した。従つて T_C^H の実験値より $\varrho^H \geq 135 \text{ cm}^{-1}$ になる。 ϱ^H が決まると q から $\frac{1}{4}J$, T_C^D の実験値から ϱ^D が求められる。今 $\varrho^H \simeq 150 \text{ cm}^{-1}$ ととると、 $\varrho^D \simeq 73 \text{ cm}^{-1}$

徳永正晴

になる。この値と Hadzi の結果の比較は、Weiss近似 (Blinc⁽⁵⁾ の appendix に同じ) だと $2\omega^H$ が 123 cm^{-1} に対応するので矛盾するが、(3)のように H の運動の相関を考えると室温付近で $\frac{1}{J} \frac{2N\mu^2}{z} \simeq 1$ とみなせるので ω^H が 123 cm^{-1} に対応することになり説明がつく。この点も我々の I § 2 の Hamiltonian の優れている点である。

§ 2 理論の整理と実験との比較

§ 1 の結果も含めて、今までの理論を、isotope 効果と dynamical な実験にしぼつて整理してその consistency をしらべよう。表にすると 1 表のようになる。ここで (1) S.T. とは、Slater-Takagi 型のモデルで (I) の § 3 に当る。Hamiltonian を

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} z_i z_j \quad (2.1)$$

とし、(z_i は (I) の operator) J_{ij} を nearest neighbour interaction に限つたモデルになることは (I) § 3 で示した。(2) B.M.T. は (I) § 4 の結果で、

(2.1) に更に $\sum_i \omega x_i$ を加えたものである。(3) "Dipole" model は例えば Grindley⁽⁶⁾ の後半にあたり、系を K-PO_4 双極子 μ からなる系と考え、Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \mu^2 z_i A_{ij} z_j \quad (2.2)$$

で記述される。ここで A_{ij} は dipole-dipole interaction である。

	実 験	S.T.	B.M.T.	Dipole
T_C	isotope 効果	$\sim J/k \log 2$	$J \times \{q/\tan^{-1} q\}$	$\mu^2 A$
P_M	no	$P_0 = N\mu$	$P_0 \times (1-q^2)^{1/2}$	P_0
C	no	$C_0 \cong \frac{4\pi N\mu^2}{k_B}$	$\sim C_0$	$\sim C_0$
誘電分散	Debye 型*	Debye	-共 鳴	Debye
赤 外	split**	no	split	no

1 表; 実験と理論の整理

$$J = \sum_j J_{ij}, \quad A = \sum_j (A_{zz})_{ij}, \quad q = \Omega/J$$

* KD_2PO_4 についての data, ** 才 1 図参照、O-H stretching motion の振動の energy level

(1) 表をみると、S-T は赤外吸収の実験を除いて consistent であり、(I) で述べたように赤外吸収の assignment に疑義がある以上今困る点は J なる short range 力 (Sleeter の ϵ) の isotope 効果のみである。(2) は赤外の実験と T_C の説明には有力としても、§ 1 で述べたように T_C と P_M の間の矛盾があり、又誘電分散の実験とも矛盾する ((I) § 6) のでこのままでは本質的な批判を免れない。(3) は A なる dipole 間相互作用の大きさは isotope 効果はないと考えていいので、 T_C の isotope 効果は μ に負わされ、 P_M , C の実験結果とは矛盾する。以上のことから現在次のことがいえる。赤外吸収の実験の assignment で、H の tunnel 運動による splitting を認めるかどうかは次の二つの立場を分ける。ここで赤外の assignment 及中性子非弾性散乱の測定、特に § 1 で述べたように温度変化も含む実験が早急に要請されることを特記する。振動数領域は中性子非弾性散乱又は遠赤外だと $150\text{-cm} \sim 200\text{-cm}^{-1}$, 赤外又は Ramant-Bliné⁽⁵⁾ の整理した付近の振動数として間違いはない。

(1) 赤外の結果を認めない立場

徳永正晴

S-T型理論でいいことになり、問題は、 ϵ ((I)参照) の isotope 効果が大きいことさえ説明できればよい。H $\rightarrow$ Dで結晶が全然変化しないとしたら、これは nonsenseであるが、少くとも今迄の報告では、deuteration で水素結合の長さが伸びる、という Ubbelohde⁽⁷⁾ の data と KD_2PO_4 の結晶構造は特別な条件で成長させないと monoclinic になるという事実⁽⁸⁾はあるので、少しの結晶構造の変化が大きな ϵ の変化をもたらすことをそう簡単に否定はできない。又(I)の追記に記した Kaminow⁽⁹⁾の結果の説明にも都合はよい。

(2) 赤外吸収を認める立場

誘電分散が Debye 型であることと P_M に isotope 効果がないこととは明らかに矛盾するので、 P_S は殆んど K-PO_4 の変位で説明できることを頭において § 4 のようなモデルを考える。

この新しいモデルの説明に入る前に(I) § 2 の Hamiltonian の導出を説明しておく。(I)の理解及び新しいモデルの理解に役立つだろうから。

§ 3 系の Hamiltonian の導出

系を H の位置間の協力現象と考え、Hamiltonian は H 間の相互作用と考える。

$$\mathcal{H} = \sum_i U_i + \sum_{i>j} V_{ij} + \dots \quad (3.1)$$

i, j は H の番号で、才 1 項は 1 つの H の Hamiltonian, 才 2 項は 2 つの H 間の相互作用を表す。才 3 項以下は 3 つ以上の H 間の相互作用を表すが、ここでは 2 項までしか考えない。今(I) 1 図の $\oplus$ 位置 $\ominus$ 位置で振動する H の波動函数 ϕ_i^a, ϕ_i^b とする。各々は各場所で規格直交化されている。又考えている温度領域では高いエネルギー状態を考えなくともよいので最低状態のみの波動函数と考える。全体の波動函数は、又 H が十分 localize していることから

$$\begin{aligned} \psi^*(r) &= \sum_i \{ a_i^* \phi_i^a(r)^* + b_i^* \phi_i^b(r)^* \} \\ \psi(r) &= \sum_i \{ a_i \phi_i^a(r) + b_i \phi_i^b(r) \} \end{aligned} \quad (3.2)$$

とかける。ここで a_i^*, b_i^*, a_i, b_i を operator と考え、才二量子化の表示

に移ると、それぞれは $\oplus$ 位置、 $\ominus$ 位置にHを移し、又は消す operator に対応しており、次の交換関係をみたすことが解る。

$$\begin{aligned} [a_i^*, a_j] &= [b_i^*, b_j] = \delta_{ij} \\ [a_i^*, a_j^*] &= [a_i^*, b_j] = [a_i^*, b_j^*] = \dots = 0 \end{aligned} \quad \} \quad (3.3)$$

(3.1)を(3.2)で計算し、オ二量子化の表示で(3.1)を書き換えると、

$$U_i = a_i^* a_i u(a) + b_i^* b_i u(b) + (a_i^* b_i + b_i^* a_i) u(s), \quad (3.4)$$

ここで次の記号を使つた。(φ_i , U_i 等の $\mathbf{r}$ は省略)

$$u(a) = \int d\mathbf{r} \varphi_i^a U_i \varphi_i^a, \quad (3.4A)$$

$$u(b) = \int d\mathbf{r} \varphi_i^b U_i \varphi_i^b, \quad (3.4B)$$

$$u(s) = \int d\mathbf{r} \varphi_i^a U_i \varphi_i^b. \quad (3.4C)$$

$u(s) \neq 0$ が tunnel の仮定に対応する。即ち (3.4) のオ3項はHを一方の minimum から消して他方の minimum へ移すことを表わし、 $u(s)$ はちょうど overlap 積分になつている。これは Blind⁽⁵⁾ の appendix の計算に対応する。ここで a_i 等の operator を bond 上にはHが1個しか存在しないという条件

$$a_i^* a_i + b_i^* b_i = 1 \quad (3.5)$$

と次の2つの spin operator を導入する。

$$z_i = \frac{1}{2} (a_i^* a_i - b_i^* b_i) \quad (3.6)$$

$$x_i = \frac{1}{2} (a_i^* b_i + b_i^* a_i). \quad (3.7)$$

z_i , x_i が実際 spin operator の交換関係をもつことは (3.3) の交換関係を使つて証明される。(3.4)式は次のように書ける。

$$U_i = z_i (u(a) - u(b)) + 2x_i u(s). \quad (3.8)$$

徳永正晴

$z_i = \pm \frac{1}{2}$ に対する対称性より才一項は落ちて結局ここからは才2項のみが表われる。

二体間相互作用は同様にして

$$\begin{aligned}
 V_{ij} = & a_i^* a_i v_{ij}^{(aa)} a_j^* a_j + a_i^* a_i v_{ij}^{(ab)} b_j^* b_j \\
 & + b_i^* b_i v_{ij}^{(ba)} a_j^* a_j + b_i^* b_i v_{ij}^{(bb)} b_j^* b_j \\
 & + a_i^* a_i v_{ij}^{(as)} 2x_j + b_i^* b_i v_{ij}^{(bs)} 2x_j \\
 & + 2x_i v_{ij}^{(sa)} a_j^* a_j + 2x_i v_{ij}^{(sb)} b_j^* b_j \\
 & + 4 v_{ij}^{(ss)} x_i x_j .
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

とかける。ここで

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{(aa)} &= \int d\mathbf{r} \varphi_i^a \varphi_j^a v_{ij} \varphi_j^a \varphi_i^a , \\
 v_{ij}^{(ab)} &= \int d\mathbf{r} \varphi_i^a \varphi_j^b v_{ij} \varphi_j^b \varphi_i^a , \\
 v_{ij}^{(as)} &= \int d\mathbf{r} \varphi_i^a \varphi_j^a v_{ij} \varphi_j^b \varphi_i^a , \\
 v_{ij}^{(ss)} &= \int d\mathbf{r} \varphi_i^a \varphi_j^a v_{ij} \varphi_j^b \varphi_i^b ,
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

等を表す。(3.6)式を使つてoperator に書き換えると、

$$\begin{aligned}
 V_{ij} = & -J_{ij} z_i z_j - K_{ij} x_i x_j - L_{ij} (x_i z_j + z_i x_j) \\
 & + \delta_{ij} (z_i + z_j) + r_{ij} (x_i + x_j) .
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

$$J_{ij} = -\{v_{ij}^{(aa)} + v_{ij}^{(bb)} - v_{ij}^{(ab)} - v_{ij}^{(ba)}\} , \tag{3.11A}$$

$$K_{ij} = -4v_{ij}^{(ss)} , \tag{3.11B}$$

$$L_{ij} = -2\{v_{ij}^{(as)} - v_{ij}^{(bs)}\} , \tag{3.11C}$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{2} \{v_{ij}^{(aa)} - v_{ij}^{(bb)} + v_{ij}^{(ab)} - v_{ij}^{(ba)}\} , \tag{3.11D}$$

$$r_{ij} = \{v_{ij}^{(as)} + v_{ij}^{(bs)}\}. \quad (3.11E)$$

$\{z_i, z_j\} = \pm \frac{1}{2}$ の対称性の条件よりやはり残るのは才 1、2、5 項である。

結局全体の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\sum_i (2\varrho) x_i - \sum_{i>j} (J_{ij} z_i z_j + K_{ij} x_i x_j), \quad (3.12)$$

$$2\varrho = -\{2u(s) + \sum_j r_{ij}\}. \quad (3.13)$$

ここで K_{ij} は 2つの overlap に関する energy だから小さいとして neglect したのが(I)の (2.1)式になっている。

§ 4 新しい model の導出

KDPの系をK, PO₄ 及Hよりなる系と考える。PO₄ 及Kは各々二つの平衡位置をとることで永久双極子能率をもつていると考え、この dipole がどちらの平衡位置をとるかを表す ising spin operator S_n を導入してHの自由度以外に新しい自由度を取り入れるのが主要な考え方である。Hはやはり水素結合上で tunnel して二つの位置の間を移つていると考える。この考え方は § 2 の整理から明らかなように、誘電的性質 (P_s や誘電分散) は K-PO₄ でつくられる永久双極子の振舞で記述されることに根拠を置いている。Hは転移の trigger であり、転移点を決めるのには大きく影響するが、水素結合が結晶軸に垂直であることから考えられるように、それ自身のもつ永久双極子は殆んど 0 と考える。相互作用は結晶構造も考慮に入れて dipole 間には long range な双極子相互作用、又各々の PO₄ はすぐとなりの H 4つと short range な相互作用をしていると考える。後の計算で解るようにすぐ隣りの PO₄ との間には、Hを通じての相互作用が存在する。H間の相互作用はもともと PO₄ の energy を決めることで effective な相互作用をしていたのであるから以上に含まれる。結局全体の Hamiltonian は次の形に考える。ここで K と PO₄ は強い相関があるとして $\pm z$ 方向を向く 1つの dipole として扱い議論を簡単にする。

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \mu^2 S_{\mathbf{n}} A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} S_{\mathbf{n}'} - \sum_{\mathbf{n}} \mu S_{\mathbf{n}} E_z - \sum_{\mathbf{n}} W(S_{\mathbf{n}}, \{\mathbf{r}_i\}_{\mathbf{n}}) + \sum_i U_i, \quad (4.1)$$

$S_{\mathbf{n}}$ はこの dipole が±どちらの位置をとるかを表わす Ising operator で $\mathbf{n}$ はその番号、 $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ は $\mathbf{n}$ 番目と $\mathbf{n}'$ 番目の dipole の双極子相互作用の z-z 成分 μ は dipole の大きさを表わす。W は $S_{\mathbf{n}}$ と H の相互作用で一般には全ての H と関係するが、ここではすぐまわりの H とだけ考えその座標の意味で $\{\mathbf{r}_i\}_{\mathbf{n}}$ と記してある。 U_i は 1 つの H の Hamiltonian, 電場との相互作用は $S_{\mathbf{n}}$ のみもつと考える。オ 3 項、オ 4 項を § 3 と同じく spin operator で表わす。オ 4 項は § 3 と同様すぐ $\sum_i 2 u(s) x_i$ とかける。オ 3 項は $S_{\mathbf{n}}$ で展開して、

$$W(S_{\mathbf{n}}, \{\mathbf{r}_i\}_{\mathbf{n}}) = \frac{1+S_{\mathbf{n}}}{2} W(+; \{\mathbf{r}_i\}_{\mathbf{n}}) + \frac{1-S_{\mathbf{n}}}{2} W(-; \{\mathbf{r}_i\}_{\mathbf{n}}) \quad (4.2)$$

とかける。

$W(+;), W(-;)$ の計算は § 3 と同じようにして行えばよい。 J_{ij} のかわりに $J_{ij}(+, \mathbf{n})$, K_{ij} のかわりに $K_{ij}(+, \mathbf{n})$ 等が表われてくる。 i, j は同じ $\mathbf{n}$ に関係する H 間にかしかない ((I) の nearest-neighbour) から $\mathbf{n}$ の suffix はおとしても間違いはない。結局オ 3 項は

$$\begin{aligned} W = & - \sum_{\mathbf{n}} \frac{(1+S_{\mathbf{n}})}{2} \sum_{i,j} \{ J_{ij}(+) z_i z_j + K_{ij}(+) x_i x_j \\ & + L_{ij}(+) (x_i z_j + z_i x_j) + \delta_{ij}(+) (z_i + z_j) \\ & + r_{ij}(+) (x_i + x_j) \} - \sum_{\mathbf{n}} \frac{(1-S_{\mathbf{n}})}{2} \{ (+) \rightarrow (-) \}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

とかける。 $S_{\mathbf{n}} = \pm 1$, $z_i z_j = \pm 1/2$ の対称性の条件より

$$\left. \begin{aligned} J_{ij} &= J_{ij}(+) = J_{ij}(-), & K_{ij} &= K_{ij}(+) = K_{ij}(-), \\ \delta_{ij} &= \delta_{ij}(+) = -\delta_{ij}(-), & r_{ij} &= r_{ij}(+) = r_{ij}(-), \\ L_{ij} &= L_{ij}(+) = -L_{ij}(-). \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

従つて W は

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{ij} \{J_{ij} z_i z_j + K_{ij} x_i x_j\} - \sum_{ij} x_i r_{ij} \\
 & - \sum_{n,i,j} L_{ij} S_n (x_i z_j + z_i x_j) - \sum_{n,i} d S_n z_i, \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

と表わされる。(d = $\sum_j \delta_{ij}$) § 3 と同じく才 2 項、同じ理由で才 4 項を neglect して全体の Hamiltonian は

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{n,n'} \mu^2 A_{nn'} S_n S_{n'} - \sum_n \mu E S_n \\
 & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} z_i z_j - \sum_i (2\varrho) x_i - \sum_{n,i} d S_n z_i, \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

とかける。(2 ϱ = $-\{2u(s) + \sum_j r_{ij}\}$) (4.7) は dipole 系と H 系及この間の相互作用の形になっている。

§ 5 この model で改良される点及 discussion

このモデルで(I)の結果が改良される点を定性的にみるために Weiss 近似で計算してみる。z に働く effective な電場は他の z_j や S_n らの寄与を平均において

$$f_z = -(J \langle z \rangle + 2d \langle s \rangle). \quad (5.1)$$

ここで J は § 2 の定義と同じ。2 の因子は 1 つの H は 2 つの PO_4 と相互作用することによる。2d = D として $\langle z \rangle$ を決める方程式は

$$\langle z \rangle = \frac{1}{2} \frac{J \langle z \rangle + D \langle s \rangle}{\{(J \langle z \rangle + D \langle s \rangle)^2 + (2\varrho)^2\}^{1/2}} \tanh \frac{1}{2KT} \{(J \langle z \rangle + D \langle s \rangle)^2 + (2\varrho)^2\}^{1/2} \quad (5.2)$$

s に働く電場は外場も含めて

$$f_s = -(\mu E + \mu^2 A \langle s \rangle + D \langle z \rangle). \quad (5.3)$$

$\langle s \rangle$ を決める方程式は

$$\langle s \rangle = \tanh \frac{1}{KT} \{D \langle z \rangle + \mu^2 A \langle s \rangle + \mu E\}. \quad (5.4)$$

徳永正晴

$E=0$ として (5.4) を T_C 近傍で展開して $\frac{1}{KT}$ についてのオ一次項だけをとると

$$\langle s \rangle = \frac{1}{KT} (D \langle z \rangle + \mu^2 A \langle s \rangle) . \quad (5.5)$$

この関係を (5.2) の $\langle s \rangle$ に代入して $\langle z \rangle$ だけの関係式で表わす、

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{1}{2} \langle z \rangle \{ J + D^2 / (KT - \mu^2 A) \}}{\{ (J + D^2 / (KT - \mu^2 A))^2 \langle z \rangle^2 + (2Q)^2 \}^{1/2}} \tanh \frac{1}{2KT} \{ (J + D^2 / (KT - \mu^2 A))^2 \langle z \rangle^2 + (2Q)^2 \} \quad (5.6)$$

(5.6) より T_C の決定方程式

$$KT_C = \frac{1}{4} J \left\{ \frac{q}{\tanh^{-1} \left[q \left\{ 1 - \left(\frac{D}{J} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{KT_C}{J} - \frac{\mu^2 A}{J} \right) + \left(\frac{D}{J} \right)^2} \right\} \right]} \right\} , \quad (5.7)$$

がえられる。ここで

$q = (2Q / \frac{1}{2} J)$, $D=0$ で (I) の結果に一致する。 T_C の isotope 効果が大いことは $D/J \ll 1$ 及 $\frac{\mu^2 A}{J} \ll 1$ に対応している。(図 2)

$$P_S = N \mu \langle s \rangle . \quad (5.8)$$

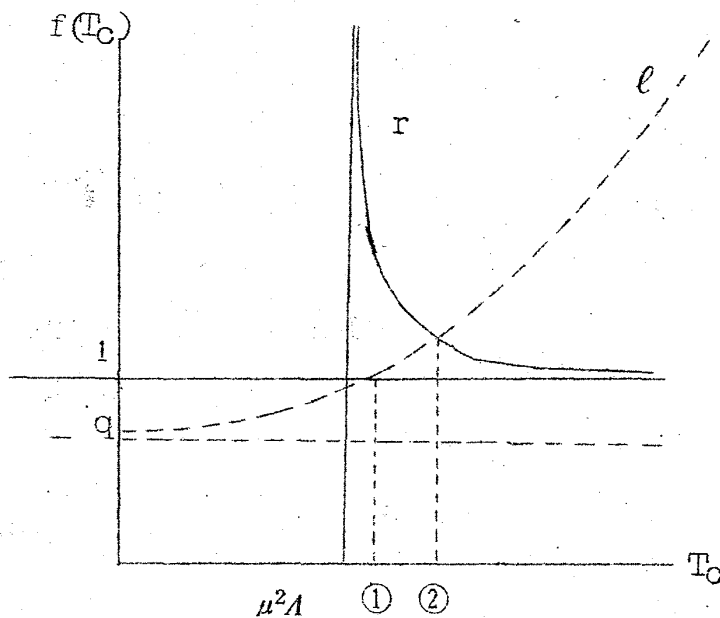


図 2 $\ell = q \coth (Q/kT_C)$

$$r = 1 + \left(\frac{V^2}{J^2} \right) \left(\frac{J}{kT_C - \mu^2 A} \right)$$

(5.7式より)

①がもとの T_C , ②は dipole 系を入れたときの T_C

今度は $T \rightarrow 0$ で $P_M = N \mu$, N, μ は isotope 効果はないので P_M については

isotope 効果は生じない。 J , $\mu^2 A$, D , ϱ 等沢山の parameter が入っており、今のところ定量的な議論にまで進めないが、定性的な説明としては現在有効な提案である。

$1/\chi$ の直線からのずれについては省略するが、§ 1 と同じ議論になる。Curie 定数は (5.8) のように自発分極を定義することと対応して問題はない。誘電分散は基本的な振舞いは双極子が担うので Debye 型になり問題はないが、 D が存在することで、H系との energy のやりとりがあり、新しい問題を提出するであろうが、今の段階では詳しいことを調べるのは早すぎる。赤外吸収はHの運動をみる限りでは（特に T_0 以上では）双極子系を導入したことにあまり影響はされない筈である。今は実験的にモデルを決定することが最も必要なことであると考えている。

実際には order-disorder する $K-PO_4$ の dipole が存在することが、 $K-PO_4$ の移動が敏感に効く反射でX線の臨界散乱等の測定を利用して、 $K-PO_4$ は実際 T_0 より上では3図のAとBの配置を等確率でとつてい

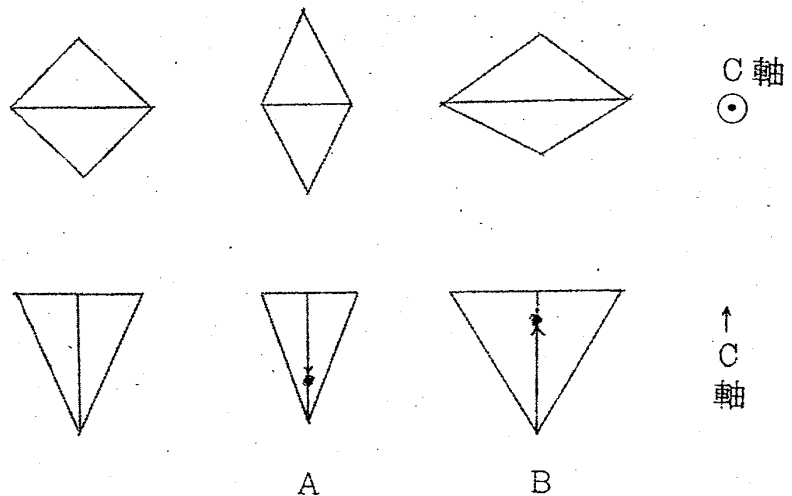


図3 PO_4 の2つの配置

・印はP

ることで証明されればよいと思う。

終りに有益な討論をして下さった松原先生といろいろ疑問を出して下さった花村氏（東大工）に感謝します。

(reference)

- (1) B. Zwicker & P. S. Scherrer, *Helv. Phys. Acta* **17** 346 (1944)
- (2) W. Bantle, *Helv. Phys. Acta* **15** 373 (1942)
- (3) R. J. Mayer & J. L. Bjorkstam; *J. Phys. Chem. Solid* **23**

徳永正晴

619 (1962)

(4) Hadzi, J. Chem. Phys. 34 1445 (1961)

(5) R. Blinc & D. Hadzi, Mol. Phys. 1 391 (1958)

(6) R. Grindley & D. ter Haar, Proc. Roy. Soc. A250 267 (1959)

(7) A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A173 417 (1939)

(8) J. M. Robertson & A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A179

399 (1942)

(9) I. P. Kaminow, Phys. Rev. 138 A1539 (1965)