

或る非調和振動子の強誘電性相転移

関学大・理 西 風 和 彦
納 繁 男

(3 月 2 5 日 受 理)

強誘電体における「変位型」及び「秩序—無秩序型」の相転移を統一的に論ずる為、或る簡単な非調和ポテンシャルを導入し、分子場理論に基づいて古典論的及び半量子論的にこれを考察する。このポテンシャルのもとで相転移を論ずる一つの簡潔な方法を導入し、自発分極、転移温度、帯電率、自由エネルギー、比熱などの諸量をいずれも見透しの良い簡単な解析関数として求める事を試みる。この方法によって得られる諸結果は、古典論の場合は、Aizu, Lines, Onodera らによる従来の理論と良好な一致を示し、また量子論の場合のそれは Tokunaga & Matsubara による KDP に対する理論結果と同一種類のものとなる事を示す。

§ 1 或る古典的非調和振動子の相転移

強誘電性相転移の研究において本質的に重要なのは、一つの非調和振動子の問題を調べる事である。この際、格子の影響はこの非調和振動子に働く「分子場」と言う形で考慮する事が出来る。Aizu,¹⁾ Lines,²⁾ Onodera³⁾ らは、分子場近似に基づいて一つの非調和振動子を取扱い、「変位型」強誘電体の場合を夫々詳細に論じる事を試みた。さらに、Onodera は「秩序—無秩序型」の場合をも含めた取扱いによって、両者の間の推移をより統一的な観点から論じた。一般に強誘電体は中心対称性を持つから、そのポテンシャルは変位の偶数ベキの項のみから成り立っているとしてよい。これに分子場を加えて、彼らは夫々次のような Hamiltonian から出発し、古典統計に従ってこの問題を論じている。

$$H = \frac{p^2}{2M} + Ax^2 + Bx^4 + Cx^6 - (E + r\langle P \rangle)x \quad (1)$$

Aizu ;	$A > 0$,	$B > 0$,	$C = 0$
Lines ;	$A > 0$,	$B \geq 0$,	$C > 0$
Onodera ;	$A \geq 0$,	$B > 0$,	$C = 0$

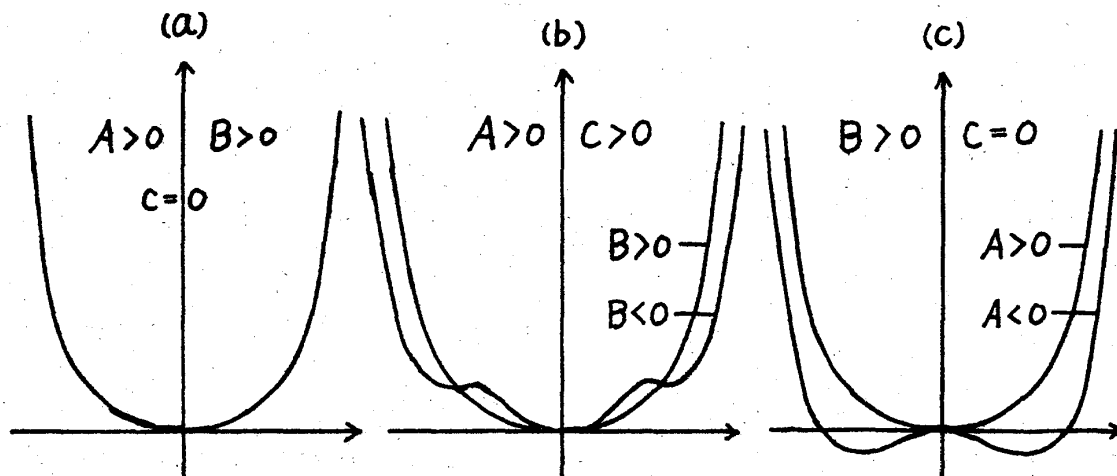


Fig. 1 $V(x) = Ax^2 + Bx^4 + Cx^6$

(a) Aizu, (b) Lines, (c) Onodera

ここで, Hamiltonian(1)の第一項は運動エネルギー, 続いて変位の2次, 4次, 6次からなるポテンシャルの項である (A , B , C はその係数)。Hamiltonianの下に示したこれらの係数の条件 (正, 負または0) が各々のポテンシャルの形を特徴付ける (Fig 1)。又最後の項は分子場の項で, E は外部電場, r は分子場定数, $\langle P \rangle$ は振動子を取り巻く周囲の媒質の分極の熱平均値であって, 後に自己無撞着に決められるべきものである。Aizu, Lines, Onoderaらは Hamiltonian(1)を用いて自発分極, 転移温度, 帯電率, 自由エネルギー, 比熱などの諸量を微視的なパラメーター (A , B , C , r)の項で導いたが, これらの研究はいずれも非調和振動子を如何に精密に取扱うかに重点が置かれていた。この為, その導出の過程は摂動計算法やコンピューター計算などによる複雑なものであって, 解析的には決して見透しの良いものとは言い難い。もし, より見透しの良い解析的方法でもって, これら三者の場合を含んだ統一的観点からその相転移を論ずる事が出来るならば, これが望ましい事は明らかである。我々は, このような観点に立って新しい一つの理論を展開し, 従来の諸結果と対比しながら考察を進める。

1) 或る非調和ポテンシャルの導入

我々は、如何に問題の本質的な部分を簡潔な形で取出すかに重点を置きつつ、ここで非調和振動子に対して次の様な Hamiltonian を導入する。

$$H = \frac{p^2}{2M} + ax^2 + e^{-bx^2} - (E + r\langle P \rangle)x \quad (2)$$

$$(a > 0, \quad b > 0)$$

この Hamiltonian の分子場を除いたポテンシャル項をみると、係数 a, b の大小関係によって single 及び double minimum potential の双方が実現出来る事が分る。即ち、 $a > b$ の場合明らかに single min. となるが (Fig 2), $a < b$ の場合は Fig 3 のように double-min. が実現される。また一次転移の可能性は Hamiltonian (2) では現われないが、例えばもう一つの Gaussian term を付け加

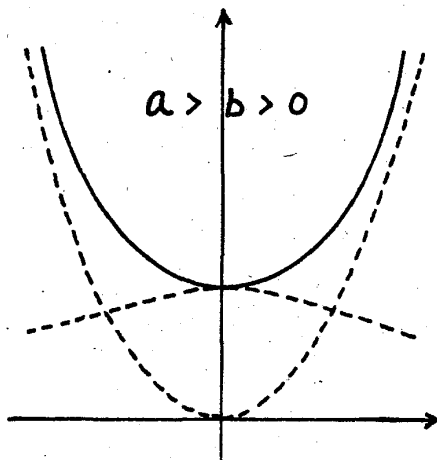


Fig 2

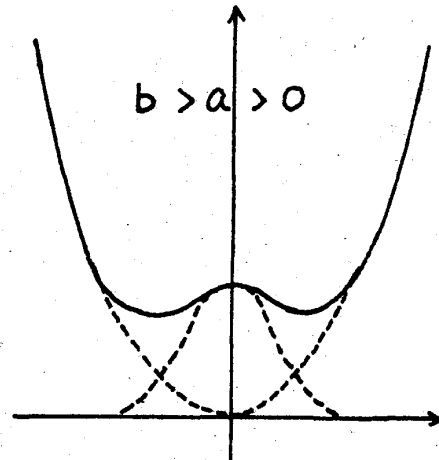


Fig 3

えて、ポテンシャルを

$$H_{\text{pot}} = ax^2 + e^{-bx^2} - ce^{-\frac{b}{c}x^2} - (E + r\langle P \rangle)x$$

$$(a > 0, \quad b > 0, \quad 0 < c < 1) \quad (3)$$

とする事によって、three min. potential が Fig 4 のように実現できる。こうした点で我々のポテンシャルは Aizu, Lines, Onodera らの取扱ったポテンシャルを良く統一的に再現しているものと言

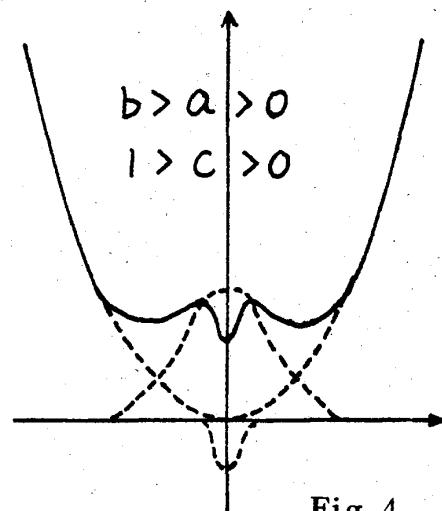


Fig 4

える。ただ、我々のポテンシャルの難点は、変位の大きな所で調和振動子の形に近づく事である。しかし我々は、この事が相転移の問題の本質を損ねるものではないと考える。以下この章に於ては、主として Hamiltonian (2) に基づいた古典的非調和振動子を考察する。一次転移については、Hamiltonian (3) に基づいて若干の事項を補足的に述べるに停める。

2) 鞍部点法による近似計算

ここでは、Hamiltonian (2) に基づいて熱平衡状態にある一つの非調和振動子の分極 P と外部電場 E との関係式を分子場理論に従って求める。この場合、問題は静的であってすべては分配関数の計算につきる。古典的に取扱う為、運動エネルギーの項は無視し、次のポテンシャル項のみで議論を進める。

$$H_{\text{pot}} = V(x) - Qx \quad (4)$$

ここで

$$V(x) = ax^2 + e^{-bx^2} \quad (5)$$

$$Q = E + r \langle P \rangle \quad (6)$$

である。

古典的な分配関数 $Z(Q)$ は次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} Z(Q) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-H_{\text{pot}}/kT} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{Qx/kT - V(x)/kT} dx \end{aligned} \quad (7)$$

この $Z(Q)$ を使うとイオン（振動子）の変位の熱平均値 $\langle x \rangle$ は次式で与えられる。

$$\langle x \rangle = kT \frac{\partial}{\partial Q} \log Z(Q) \quad (8)$$

ここで、イオンの変位の平均値 $\langle x \rangle$ は分極の平均値 $\langle P \rangle$ に他ならないか

ら、 $\langle x \rangle = \langle P \rangle = P$ と置く事によって自己無撞着に分極 P を決定する事が出来る。即ち

$$P = kT \frac{\partial}{\partial Q} \log Z(Q) \quad (9)$$

$$Q = E + rP \quad (10)$$

さて、具体的に $Z(Q)$ を計算する。(7)式の exponential の肩に乗っている $V(x)$ は (5)式で与えられるが、ここで $V(x)$ 中の Gaussian の項 e^{-bx^2} だけを exponential の肩から降すと、 $Z(Q)$ の積分はすべて Gauss 積分に帰着する。その結果、 $Z(Q)$ は正確に計算出来て次のようになる。

$$\begin{aligned} Z(Q) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\left(\frac{a}{kT} + nb \right) x^2 + \frac{Q}{kT} x \right\} dx \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \sqrt{\frac{\pi kT}{a + nbkT}} \exp \left\{ \frac{Q^2}{4kT(a + nbkT)} \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

このように $Z(Q)$ が容易に厳密に計算できるのは我々の用いた特殊なポテンシャルの利点である。さてここで、(11)式中の n についての和を積分とみなして鞍部点法による評価を許す事にする。^{*} そうすると (11)式は次のように書く事が出来る。

$$Z(Q) = \int e^{f(n)} dn \quad (12)$$

ここで

$$\begin{aligned} f(n) &= -n \log(-nkT) + n + \frac{1}{2} \log(\pi kT) \\ &\quad - \frac{1}{2} \log(a + nbkT) + \frac{Q^2}{4kT(a + nbkT)} \end{aligned} \quad (13)$$

^{*} 便宜上、鞍部点法と呼んだが、これは粒子数 N を large number とするような通常の意味での正しい鞍部点法ではない。

である。(12)式の右辺を鞍部点での値で置き換えると

$$Z(Q) \cong e^{f(\bar{n})} \quad (14)$$

ここで $\bar{n}$ は鞍部点での n の値で, 次式で決まる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n)}{\partial n} \Big|_{n=\bar{n}} &= -\log(-\bar{n}kT) - \frac{bkT}{2(a+\bar{n}bkT)} \\ &\quad - \frac{bQ^2}{4(a+\bar{n}kT)^2} = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

(14)式を(9)式に代入して

$$P = kT \frac{\partial}{\partial Q} f(\bar{n}) = kT \frac{\partial f(\bar{n})}{\partial \bar{n}} \frac{\partial \bar{n}}{\partial Q} + kT \frac{\partial f(\bar{n})}{\partial Q} \quad (16)$$

(16)式右辺第一項は(15)式により消える。従って(13)式を代入すると(16)式は次のように簡単になる。

$$P = kT \frac{\partial f(\bar{n})}{\partial Q} = \frac{Q}{2(a+\bar{n}bkT)} \quad (17)$$

(15)(17)式から $\bar{n}$ を消去して, (10)式を使うと

$$\log \left(\frac{(2a-r)P-E}{2bP} \right) + \frac{bkTP}{E+rP} + bP^2 = 0 \quad (18)$$

このようにポテンシャル(4)のパラメータ a , b , r を通して, 分極 P と外部電場 E の関係式が閉じた形の解析関数として求められた。この(18)式に基づいて, 以下に物理的諸量を導き出す事にする。

3) 自発分極と転移温度

先ず, 自発分極 P_s と転移温度 T_c とを(18)式から導く。自発分極は(18)式で $E = 0$ として

$$P_s^2 = \frac{1}{b} \left[\log \left(\frac{2b}{2a-r} \right) - \frac{b}{r} kT \right] \quad (19)$$

で与えられる。また転移温度は自発分極が 0 となる温度として、次のように定まる。

$$kT_c = \frac{r}{b} \log \left(\frac{2b}{2a-r} \right) \quad (20)$$

この T_c を使うと自発分極は簡単に

$$P_s = \sqrt{\frac{k}{r} (T_c - T)} \quad (21)$$

と表わされる。自発分極に対するこの形は Aizu, Lines によって導かれたものと同一種のものであり、現象論によっても支持されて来た。特に、 $T=0$ での自発分極の値は (21) 式から $P_s(T=0) = \sqrt{\frac{k}{r} T_c}$ と求まるが、これは Lines の与えた $P_s(T=0)$ に対する表式に他ならない。また (20) 式を Onodera の導いた結果と比較してみる事は興味深い。 kT_c を縦軸に r/b を横軸のパラメーターとし、 $a/b \equiv \alpha$ を止めて (20) 式の関係を図示したのが Fig 5 である。図で $\alpha \geq 1$ は single min. potential の場合を、 $\alpha < 1$ は min. potential の場合を表わしている。Fig 5 から分かるように、 kT_c 対 r/b の plot は $\alpha \leq 1$ の場合原点から始まるのに対し、 $\alpha > 1$ では有限の r/b の値から始まっている。この r/b の値は (20) 式から条件

$$\frac{r}{a-b} \geq 2 \quad (22)$$

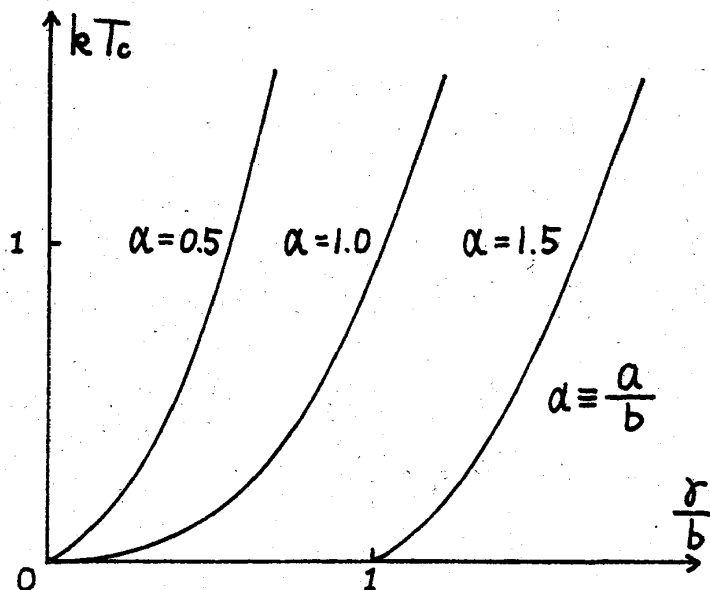


Fig 5

によって定められる。single

min. の場合に対するこの critical の条件式は Onodera の得たものと全く一致するのみならず, Fig 5 の kT_c 対 r/b 曲線は互いに良く一致した傾向を示している。(但し, 横軸のパラメーターは少し異なるものを用いている。)

4) 帯電率

次に帯電率 χ を $T > T_c$ 及び $T < T_c$ の場合に対して夫々導く

a) $T > T_c$ の場合

転移点 T_c 以上では, $E \rightarrow 0$ で, $P \rightarrow 0$ として良いから, $\chi = P/E$ と置くと (18) 式は次の様になる。

$$\log\left(\frac{(2a-r)\chi-1}{2b\chi}\right) + \frac{bkT\chi}{1+r\chi} = 0 \quad (23)$$

ここで, P^2 の項は自発分極がないとして消した。さらに逆帯電率 χ^{-1} が T_c 近傍で小さくなる事を考慮して, χ^{-1} の 2 次以上の項を無視する近似を使うと, (20) 式を用いて χ は次のようになる。

$$\chi = \frac{\frac{T_c}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}}{T - T_c} \quad (24)$$

ここで

$$T \equiv \frac{bkT}{r} \quad (25)$$

と温度パラメーターを修正してみると, (24) 式は次のように書ける。

$$\chi = \frac{\frac{T_c}{r} + \frac{1}{2a-r}}{T - T_c} = \frac{\frac{T_c}{r} + \chi_h}{T - T_c} \quad (26)$$

但し

$$\chi_h = \frac{1}{2a-r} \quad (27)$$

は調和振動子の帯電率の意味を持つ

b) $T < T_c$ の場合

この場合、帯電率 χ は $E \rightarrow 0$ の場合 $\partial P / \partial E$ で与えられる。即ち、(18) 式を E で微分して $E = 0$ と置くと、これから $\chi = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0}$ が次のように定まる ($T < T_c$ では $E \rightarrow 0$ で $P \rightarrow P_s$ となる)。

$$\chi = \frac{kT}{2r^2 P_s^2} + \frac{1}{2b(2a-r)P_s^2} \quad (28)$$

これに(21)式を代入すると

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\frac{T}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}}{2(T_c - T)} = \frac{\frac{T}{r} + \frac{1}{2a-r}}{2(T_c - T)} \\ &= \frac{T/r + \chi_h}{2(T_c - T)} \end{aligned} \quad (29)$$

あるいは $T \approx T_c$ の近傍では

$$\chi \approx \frac{\frac{T_c}{r} + \chi_h}{2(T_c - T)} \quad (30)$$

と書き換える事が出来る。(24)式と(29)式は分子の χ_h の部分を除いて Aizu, の導いた帯電率 χ の式に一致する。これらは T_c 近傍で Curie-Weiss law を満し、その係数即ち Curie 定数は T_c の上下で夫々

$$C = \frac{T_c}{r} + \frac{r}{bk} \chi_h \quad (T > T_c) \quad (31)$$

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{T_c}{r} + \frac{r}{bk} \chi_h \right) \quad (T < T_c) \quad (32)$$

となってその比は 2 である。この事は自由エネルギーを用いて行われて来た現象論とも一致する。また(24)式は $T_c \rightarrow 0$ の極限で

$$\chi_{(T_c=0)} = \frac{r \chi_h}{b k T} \quad (33)$$

となって自然にCurie lawにreduceする事が分る。 χ_h の存在は後節に述べる「変位型」と「秩序—無秩序型」の間の比熱の差異を論じる場合に意味を持つ。

5) 自由エネルギー

ここでは、(18)式より Halmholtzの自由エネルギーを求める。先ず(18)式を次のように書き変えておく。

$$P^2 = \frac{1}{b} \log \left[\frac{2b}{(2a-r) - \kappa^{-1}} \right] - \frac{kT}{r + \kappa^{-1}} \equiv f^{-1}(\kappa^{-1}) \quad (34)$$

ここで、 κ^{-1} を次のように定義した。

$$\kappa^{-1} = \frac{E}{P} \quad (35)$$

この κ^{-1} は、 $T > T_c$ では $E \rightarrow 0$, $P \rightarrow 0$ の極限で逆帯電率 χ^{-1} となるが、一般には χ^{-1} とは異なる。(34)式を逆に κ^{-1} について解くと

$$\kappa^{-1} = f(P^2) \quad (36)$$

を得る。さて、自由エネルギーは(35), (36)式を使って次のように書ける。

$$\begin{aligned} F(P) - F(0) &= \int_0^P E dP = \int_0^P \frac{E}{P} P dP \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{P^2} f(P^2) dP^2 \end{aligned} \quad (37)$$

さらにこれを部分積分すると次のように変形出来る。

$$\begin{aligned} F(P) - F(0) &= \frac{1}{2} \int_0^{P^2} \kappa^{-1} dP^2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ P^2 \kappa^{-1} - \int_{\kappa_0^{-1}}^{\kappa^{-1}} P^2 d\kappa^{-1} \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ EP - \int_{\kappa_0^{-1}}^{\kappa^{-1}} f(\kappa^{-1}) d\kappa^{-1} \right\} \quad (38)$$

ここで、 κ_0^{-1} は $P=0$ の場合の κ^{-1} を意味する。(37)、(38)式のいずれかによって自由エネルギーが計算出来る。

a) T_c 近傍での自由エネルギー

転移点付近では $\kappa^{-1} \rightarrow \chi^{-1}$ となるので κ^{-1} が小さいと言う近似が可能である。従って、(34)式を展開して κ^{-1} の1次の項まで取りこれを κ^{-1} について解くと、転移点近傍での $f(P^2)$ の近似式が得られて次のようになる。

$$\kappa^{-1} = f(P^2) = \frac{\frac{r}{k}}{\frac{T}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}} \left[P^2 - \frac{k}{r} (T_c - T) \right] \quad (39)$$

これを(37)式に代入して積分すると

$$\begin{aligned} F(P) - F(0) &= \frac{1}{2} \frac{\frac{r}{k}}{\frac{T}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}} \left[\frac{1}{2} P^4 - \frac{k}{r} (T_c - T) P^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \chi^{-1} P^2 + \frac{1}{4} \frac{\frac{r}{k}}{\frac{T}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}} P^4 \end{aligned} \quad (40)$$

が得られる。ここで

$$\chi^{-1} = \frac{T - T_c}{\frac{T}{r} + \frac{r}{bk(2a-r)}} \quad (41)$$

は転移点近傍 ($T > T_c$) での逆帯電率である。自由エネルギーを分極で展開した時、2次の係数がこの形になる事は現象論での仮定と一致する。また(40)式

より外部電場の式を求めると次のようになる。

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = \frac{\frac{r}{k}}{\frac{T}{r} + \frac{bk(2a-r)}{r}} \left[P^3 - \frac{k}{r}(T_c - T)P \right] \quad (42)$$

この式に基づいて P E の関係を図示したのが Fig 6 であり, これは強誘電性を示すものとして非常に自然である。一方, (40) 式で表わされる自由エネルギーと分極との関係は Fig 7 のようになる。図から分るように, 自由エネルギーは P

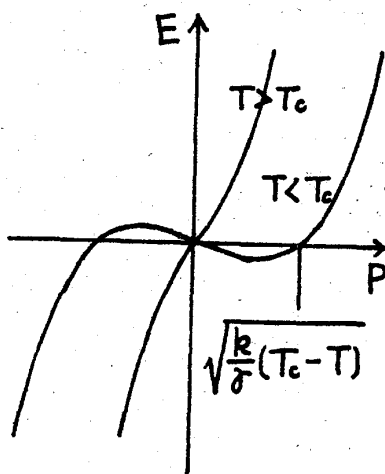


Fig 6

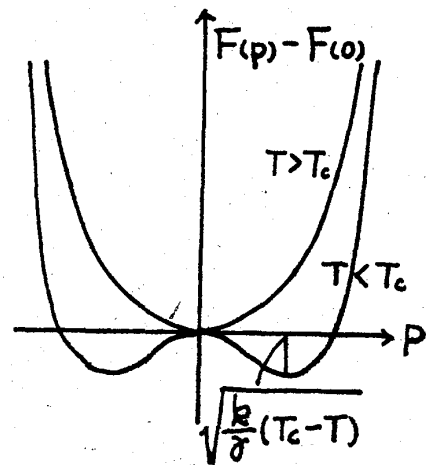


Fig 7

が(21)式で与えられる自発分極 P_s に等しい所で最小となる。これらの事は(40)式が T_c 近傍での自由エネルギーの近似式として満足するべきものである事を示している。

b) 任意の温度での自由エネルギー

次に, (18) 式より得られる自由エネルギーをもっと正確に取扱っておく。この結果は, 次節で示すように転移点における比熱の飛びに対する考察を行う際に役立つものである。さて, その計算は(38)式に基づいて行える。そこで, (38) 式の右辺括弧内の第二項の積分を先ず行う。それには(34)式を直接代入して κ^{-1} で積分する。

$$\int f(\kappa^{-1}) d\kappa^{-1} = \int \left[\frac{1}{b} \log \left\{ \frac{2b}{(2a-r) - \kappa^{-1}} \right\} - \frac{kT}{r + \kappa^{-1}} \right] d\kappa^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{b} \kappa^{-1} \log 2b + \frac{1}{b} \{ (2a-r) - \kappa^{-1} \} \log \{ (2a-r) - \kappa^{-1} \} \\
 &- \frac{1}{b} \{ (2a-r) - \kappa^{-1} \} - kT \log (r + \kappa^{-1})
 \end{aligned} \tag{43}$$

これを使うと(38)式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 F(P) - F(0) &= \frac{1}{2} P^2 f(P^2) + \frac{1}{2} kT \log \frac{r + f(P^2)}{r + f(0)} \\
 &- \frac{1}{2b} (1 + \log 2b) (f(P^2) - f(0)) \\
 &- \frac{1}{2b} (2a - r - f(P^2)) \log (2a - r - f(P^2)) \\
 &- \frac{1}{2b} (2a - r - f(0)) \log (2a - r - f(0))
 \end{aligned} \tag{44}$$

ここで、(36)式により κ^{-1} の代りに $f(P^2)$ を使った。(44)式が(18)式から得られる自由エネルギーであって、任意の温度に適用できる。ついでに(34)式の κ^{-1} を $f(P^2)$ で書き変えた式を導いておく。

$$P^2 = \frac{1}{b} \log \left[\frac{2b}{2a - r - f(P^2)} \right] - \frac{kT}{r + f(P^2)} \tag{45}$$

この関係式は、(44)式から比熱式を求める際に計算を容易にする。

6) 比 熱

a) 比熱の一般式

Helmholtz の自由エネルギーを使うと比熱は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 C &= -T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P \right\}_E \\
 &= -T \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2} - T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (F(P) - F(0)) \right\}_P \right]_E
 \end{aligned} \tag{46}$$

ここで, 右辺第一項は分極のない場合の比熱である。これを

$$C_0 = -T \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2} \quad (47)$$

とすると, (46)式は次のように書ける。

$$C - C_0 = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (F(P) - F(0)) \right\}_P \right]_E \quad (48)$$

この(48)式に基づいて比熱を求める。先ず, (44)式により

$$\begin{aligned} \frac{\partial (F(P) - F(0))}{\partial T} \Big|_P &= \frac{1}{2} k \log \frac{r + f(P^2)}{r + f(0)} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial f(P^2)}{\partial T} \left[P^2 + \frac{kT}{r + f(P^2)} - \frac{1}{b} (1 + \log 2b) + \frac{1}{b} \log (2a - r - f(P^2)) + \frac{1}{b} \right] \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial f(0)}{\partial T} \left[\frac{kT}{r + f(0)} - \frac{1}{b} (1 + \log 2b) + \frac{1}{b} \log (2a - r - f(0)) + \frac{1}{b} \right] \quad (49) \end{aligned}$$

ここで, (49)式の第二, 第三項の $\left[\right]$ 内は(45)式の関係により消える。従って

$$\frac{\partial (F(P) - F(0))}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{2} k \log \frac{r + f(P^2)}{r + f(0)} \quad (50)$$

これを(48)式に適用して

$$C - C_0 = \frac{1}{2} kT \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{r + f(0)}{r + f(P^2)} \Big|_E \quad (51)$$

ここで, (35), (36)式によって

$$\frac{\partial}{\partial T} \log (r + f(P^2)) \Big|_E = \frac{\partial}{\partial T} \log \left(r + \frac{E}{P} \right) \Big|_E$$

$$= - \frac{E}{P(E+rP)} \frac{dP}{dT} \quad (52)$$

となり、 $E \rightarrow 0$ でこれは消える。従って $E = 0$ の場合の比熱に限ると、(51)式により次のように簡単になる。

$$\begin{aligned} C - C_0 &= \frac{1}{2} kT \frac{\partial}{\partial T} \log (r + f(0)) \\ &= \frac{1}{2} kT \frac{1}{r + f(0)} \frac{\partial f(0)}{\partial T} \quad (E = 0) \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、 $f(0)$ は(45)式で $P = 0$ と置いた式；

$$\frac{kT}{r + f(0)} = \frac{1}{b} \log \left[\frac{2b}{2a - r - f(0)} \right] \quad (54)$$

から定まる量である。さらに、(54)式を温度微分して整理すると

$$\frac{\partial f(0)}{\partial T} = \frac{r + f(0)}{T} \left\{ 1 + \frac{(r + f(0))^2}{b(2a - r - f(0))} \frac{1}{kT} \right\}^{-1} \quad (55)$$

を得る。これを使うと(53)式は次のようになる。

$$C - C_0 = \frac{k}{2} \left\{ 1 + \frac{(r + f(0))^2}{b(2a - r - f(0))} \frac{1}{kT} \right\}^{-1} \quad (56)$$

これが求める比熱式である。

b) 転移点での比熱の飛び

ここで、(56)式の興味ある一つの応用として、Onodera⁴⁾によって論じられている転移点での比熱の飛びの問題を考えよう。そこで(54)式を(20)式と見くらべると、転移点 T_c では $f(0) = 0$ となる事が分る。従って

$$(C - C_0)_{T=T_c} = \frac{k}{2} \left\{ 1 + \frac{r^2}{b(2a - r)} \frac{1}{kT_c} \right\}^{-1} \quad (57)$$

ここで、(25)式で定義した修正温度 T を使うと

$$(C - C_0) T = T_c = \frac{k}{2} \frac{\frac{T_c}{r}}{\frac{T_c}{r} + \frac{1}{2a - r}} \quad (58)$$

となる。この式の右辺の分母は帯電率の式(26)の分子と全く同じ形をしている。(58)式が $\chi_h = (2a - r)^{-1}$ の項を含まなければ、転移点での比熱の飛び $(C - C_0) T = T_c$ は転移温度による変化を示さず常に $k/2$ という値を取る。しかし、 χ_h の項の存在の為に(58)式によって与えられる転移点での比熱の飛びは顕著な転移温度依存性を示す。これを図示したものが Fig 8 である。Fig 8 から分る様に、 $\alpha < 1$ (秩序-無秩序型) の場合には kT_c が下ると共に比熱の飛びは増加し、 $T_c = 0$ では有限値 ($k/2$) を与えるが、 $\alpha > 1$ (変位型) の場合はこれと逆に減少して $T_c = 0$ で 0 となる。転移点での比熱の飛びは転移エントロピーの目安を与えるから、これは「秩序-無秩序型」と「変位型」の間の転移にともなうエントロピー変化の差異を示すものであって、Fig 8 はその特質を良く表わしている。最近、Onodera はコンピューター計算に基づいて同様の計算を行ったが、Fig 8 は Onodera の数値計算の結果と良く一致する傾向を示している (Onodera の結果とはパラメーターの止め方が異なる (ここでは $\alpha \equiv a/b$ を止めている。) ので、直接の比較は望めない。)

7.) 一次転移について

一次転移をするポテンシャルの例については、この章の初めに(3)式で与えた。このポテンシャルの形は Fig 4 に示したよ

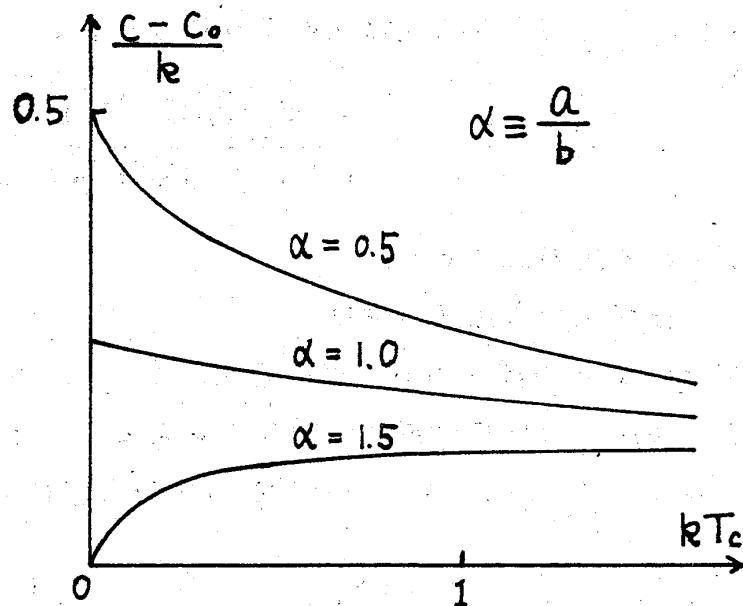


Fig 8

うに three min. ポテンシャルを実現する。これを用いて一次転移の問題を議論する事が出来るが、ここではその要点のみを簡単に補足的に述べるに停める。近似法及び計算の手続きは先の二次転移の場合と全く同様であるので、これを Appendix にまとめた。そうすると、(18)式に対応する P , E の関係式として次式が得られる (Appendix (XI) 式)。

$$\exp \left\{ -b \left(P^2 + \frac{kTP}{E+rP} \right) \right\} - \exp \left\{ -\frac{b}{c} \left(P^2 + \frac{kTP}{E+rP} \right) \right\} = \frac{(2a-r)P-E}{2bP} \quad (59)$$

ここで $E=0$ とすると、自発分極を与える式として

$$e^{-bY} - e^{-\frac{b}{c}Y} = \frac{2a-r}{2b} \quad (60)$$

$$Y = P_S^2 + \frac{kT}{r} \quad (61)$$

を得る。 Y を横軸に (60) 式の左辺を図示してみると Fig 9 の様になる。高さ $\frac{2a-r}{2b}$ の水平線がこれを切る点が自発分極 P_S に対応する Y の値を与える。図から分るように、これは根なし、重根、二根の三つの場合がある。この内、二根の存在する場合が一次転移に対応する。今その二根を Y_1 , Y_2 とすると、(61)式はこの二つの Y の値に対して夫々次のように書ける。

$$P_S^2 + \frac{k}{r} T = Y_1 \equiv \frac{k}{r} T_1 \quad (62)$$

または

$$P_S^2 + \frac{k}{r} T = Y_2 \equiv \frac{k}{r} T_2 \quad (63)$$

あるいはこれを書き変えて

$$P_S^2 = \frac{k}{r} (T_1 - T) \quad (64)$$

または

$$P_S^2 = \frac{k}{r} (T_2 - T) \quad (65)$$

今, $T_1 > T_2$ として (64), (65) 式を図示すれば Fig 1.0 のようになる。この二つの $P-T$ 曲線のうち安定な方が実現される。低温部では (64) 式に従い, ある温度 (T_c) 以上で突然 (65) 式に移る事が期待される。この様子を Fig 1.0 では実線で示した。この移り変りの様子と転移温度とは, (59) 式に基づいた自由エネルギーの計算から示すべきであるが, 未だそれを実行するまでには至っていない。

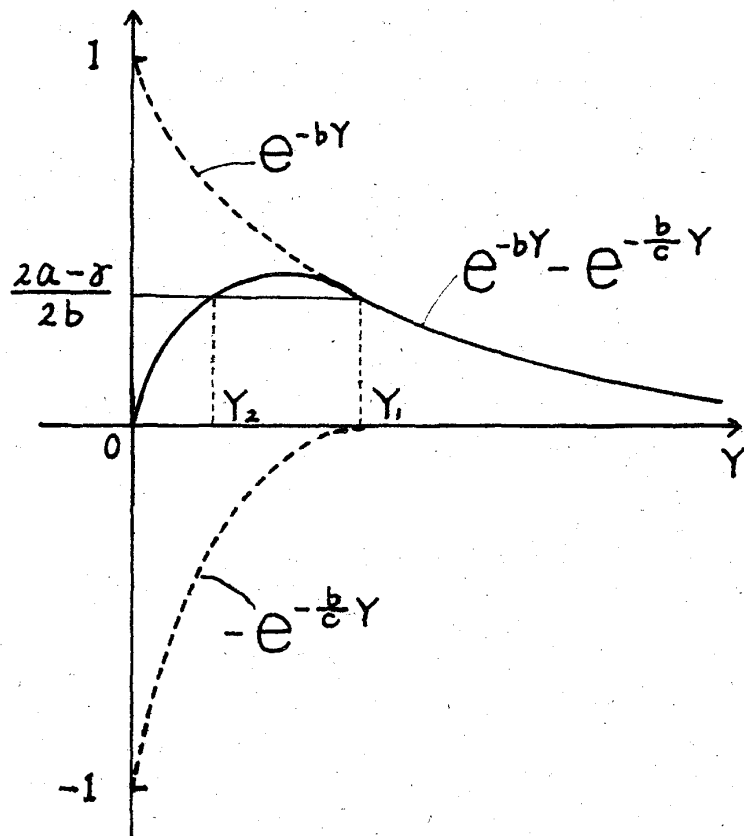


Fig 9

§ II 半量子的取扱 いと Isotope Effect

よく知られているように, KDP は転移温度に大きな isotope 効果を示す (KH_2PO_4 の転移温度は 122°K , KD_2PO_4 の転移温度は 213°K , 両者の比は $T_c^D/T_c^H = 1.75$ である。)。Tokunaga & Matsubara⁵⁾ は, KDP において, 水素結合を作っている proton が double min.

potential に支配され, そこにおけるトンネル効果がこの大きな isotope 効果の原因となっているとの考えに基づいた理論を提出した。しかし, KDP の proton のポテンシャルが

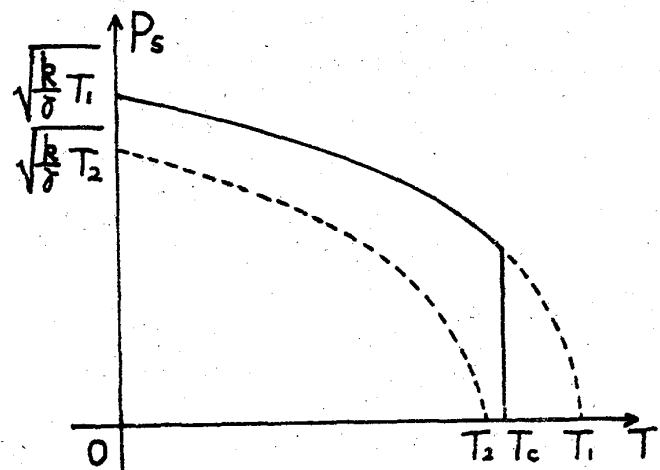


Fig 10

double min.であるという確かな保証は今のところない。逆に,protonを支配するポテンシャルが single min.であると言う結果を与えている研究者もある事は否めない。⁶⁾この意味において我々が前章で用いたポテンシャルがsingle min.とdouble min.の両方の場合を含んで統一的に取扱えるという非常に都合のよい形になっていることは興味深い。^{*}このような観点から、この章では前章の理論を踏襲しつつこれを量子論的な場合へ拡張することを試み、相転移にともなう諸量のisotope効果の問題を考察する。

1) Semi-Quantum な取扱い

量子論に基づいて isotope 効果を取扱う場合は、当然運動エネルギーの項を無視する事は出来ないので、我々はHamiltonian(2)に立ちもどって議論しなければならない。ここでは、問題を“Semi-Quantum”に取扱って、量子効果を考慮する有効で簡単な一つの方法を示す。即ち、Hamiltonian(2)を用いるとき分配関数は次のようになる。

$$Z(Q) = \text{Tr} \left[\exp \left\{ - \left\{ \frac{P^2}{2M} + ax^2 + e^{-bx^2} - Qx \right\} / kT \right\} \right] \quad (66)$$

§ I では、(66)式中の非調和ポテンシャルの e^{-bx^2} の項をボルツマン因子の exponential の肩から降して展開してしまったが、量子論的に取扱う場合、 P, x は非可換であるから勿論これを不用意に行う事は出来ない。しかしながら、§ I での近似法(鞍部点評価法)の線に乗せて議論を進める為に、ここであえてこれを行う事にする。勿論、我々はこの近似を除いては量子論的にすべて正しく取扱う。この事は確かに量子論の本質の一端を犠牲にしてしまう事を意味するが、なお量子論の特質のある重要な部分を有効に保持するものと思われる。そして、この点が我々の取扱いを“Semi-Quantum”と称する由縁であ

^{*} 量子論の場合、single min.とdouble min.ポテンシャルの双方を統一的に取扱う有効な方法を見出す事は難しい。例えば、harmonic oscillatorを展開のbaseとする摂動論的取扱いを考えてみよう。このときは、baseとなる harmonic oscillatorの解が両方のポテンシャルに対して同時に安定とはなり得ない。また摂動論は一般に繁雑であり、見透しの良い簡潔な形の解を期待し難い。

る。そうすると(66)式は

$$Z(Q) \simeq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(-\frac{1}{kT}\right)^m \text{Tr} \left[\exp \left\{ -\left\{ \frac{P^2}{2M} + (a+mbkT)x^2 - Qx \right\} / kT \right\} \right] \quad (67)$$

となる。これから容易に

$$Z(Q) \simeq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(-\frac{1}{kT}\right)^m \text{Tr} \left\{ \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega_m}{kT} \left(n + \frac{1}{2}\right) \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{Q^2}{4kT(a+mbkT)} \right\} \right\} \quad (68)$$

を得る事が出来る。ここに

$$\omega_m^2 = \frac{2(a+mbkT)}{M} \quad (69)$$

は(67)式の exponential の肩の部分に表われた harmonic oscillator の振動数であって, m 及び T に depend する (n は quantum number)。さらに

$$\text{Tr} \left\{ e^{-\frac{\hbar\omega_m}{kT} \left(n + \frac{1}{2}\right)} \right\} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_m}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_m}{kT}}} \quad (70)$$

なる関係を使うと, (68)式は次のようになる。

$$Z(Q) \simeq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(-\frac{1}{kT}\right)^m \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_m}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_m}{kT}}} e^{\frac{Q^2}{4kT(a+mbkT)}} \quad (71)$$

このように, $Z(Q)$ が一般項の知れた無限級数として得る事が出来た。これは古典的な場合の(11)式に当るものである。そこで, § I で使った鞍部点評価法を再び採用する。以後の計算は § I の場合と全く同様であって, 古典的な場合の結果式(18)に対応するものとして

$$\log \left\{ \frac{(2a-r)P-E}{2bP} \right\} + \frac{b\hbar}{2\sqrt{M}} \sqrt{\frac{P}{E+rP}} \coth \left\{ \frac{\hbar}{2\sqrt{M}kT} \sqrt{\frac{E+rP}{P}} \right\} + bP^2 = 0 \quad (72)$$

を得る。これが, semi-quantum な取扱いと鞍部点評価の近似の下で得られた P, E の関係式であり, 以下の議論の基礎となる。

2) 自発分極, 転移温度, 帯電率

ここでは, (72)式から導かれる自発分極, 転移温度, 帯電率などの諸結果をまとめておく。先ず, 自発分極 P_s は(72)式で $E=0$ として

$$P_s^2 = \frac{1}{b} \left[\log \left(\frac{2b}{2a-r} \right) - \frac{b\hbar}{2\sqrt{Mr}} \coth \left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT} \right) \right] \quad (73)$$

となる。ここで(20)式で定まる古典的な転移温度 T_c^{cl} を

$$kT_c^{cl} \equiv \frac{r}{b} \log \left(\frac{2b}{2a-r} \right) \quad (74)$$

によって導入すると, (73)式は次のように書ける。

$$P_s = \sqrt{\frac{1}{r} \left\{ kT_c^{cl} - \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \coth \left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT} \right) \right\}} \quad (75)$$

また, 転移温度 T_c は $P_s=0$ から定まり, 次のようになる。

$$kT_c^{cl} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \coth \left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT} \right) \quad (76)$$

あるいは, これを T_c について解いて

$$kT_c = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \tanh^{-1} \left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT} \right) \quad (77)$$

を得る。一方, 帯電率もまた(72)式に基づいて容易に得られる。例えば, $T > T_c$ に対して

$$\chi = \frac{\coth\left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT_c}\right) \left\{ \frac{1}{r} + \frac{r}{bkT_c c \ell (2a-r)} \right\}}{\coth\left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT}\right) - \coth\left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M}} \frac{1}{kT_c}\right)} \quad (78)$$

となる。ここで得た自発分極, 移転温度, 帯電率などの式は, いずれも Tokunaga & Matsubara が導いた理論結果と極めて類似した表式を与えるものである。この事は, 我々の semi-quantum な近似法をある意味で評価して良い事を示唆している。しかし, Tokunaga & Matsubara の理論が double min ポテンシャルの場合におけるトンネル効果についてのみ有効な理論であるのに対して, 我々の場合は single min と double min. ポテンシャルの双方の場合に対して適用可能である事は注目して良いであろう。なお当然のことながら, ここに得られた諸結果 (72), (75), (77), (78) 式などは $\hbar \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ の極限において, いずれも § 1 の古典的な諸結果 (18), (21), (20), (24) 式に帰着する。

3) Isotope Effect

我々の特殊なモデルと上述のような近似の意味から, これを実際の問題に適用する事はあまり妥当でないかもしれない。しかしここで KDP の転移温度の isotope 効果に対する Tokunaga & Matsubara の理論と我々の得た結果とを一応比較しておくのも無意味ではないだろう。そこで, KDP, DKDP の proton (M_H), deuteron (M_D) を支配するポテンシャルが変らないと考えて, 両者に対する (77) 式の比を取る。そうすると,

$$\frac{T_c^D}{T_c^H} = \sqrt{\frac{M_H}{M_D}} \frac{\tanh^{-1}\left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M_H}} \frac{1}{kT_c^H c \ell}\right)}{\tanh^{-1}\left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M_D}} \frac{1}{kT_c^D c \ell}\right)} \quad (79)$$

を得る。ここで Tokunaga & Matsubara 理論との比較の為に次の量を定義する。

$$p = \frac{\hbar \omega_D}{\hbar \omega_H} = \sqrt{\frac{M_H}{M_D}} \quad (80)$$

$$q = \frac{\hbar\omega_H}{2kT_c^c\ell} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{r}{M_H}} \frac{1}{kT_c^c\ell} \quad (81)$$

但し

$$\hbar\omega_H = \hbar \sqrt{\frac{r}{M_H}}, \quad \hbar\omega_0 = \hbar \sqrt{\frac{r}{M_D}} \quad (82)$$

である。これを使うと(79)式は次のようになる。

$$\frac{T_c^D}{T_c^H} = p \left[\tanh^{-1} q / \tanh^{-1} (pq) \right] \quad (83)$$

これは (p, q の定義の若干の差異を除いて) まさに Tokunaga & Matsubara の導いた isotope 効果の表式に外ならない。Tokunaga & Matsubara の場合, p, q は Spin 系で表示された effective Hamiltonian ;

$$H = -2\mathcal{Q} \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J Z_i Z_j \quad (84)$$

から次のように定義された量である。

$$p = \frac{\mathcal{Q}^D}{\mathcal{Q}^H} \propto \sqrt{\frac{M_H}{M_D}} \quad (85)$$

$$q = \frac{4\mathcal{Q}_H}{J} \propto \frac{1}{J\sqrt{M_H}} \quad (86)$$

$\mathcal{Q}$ は tunneling の frequency (これは $1/\sqrt{M}$ に比例する) を, また J は Ising spin の相互作用の強さを意味する。(80), (81) を (85), (86) と比較するとき, 両者の p が共に $\sqrt{M_H}/\sqrt{M_D}$ に比例する量であること, また J は一般に Ising spin 系 転移温度の大きさの目安となるものであって, 我々の場合の古典的な転移温度 $kT_c^c\ell$ に相当するものであることから, この両者の対応はかなり良い事が分るであろう。Tokunaga & Matsubara は (83), (85), (86) 式に基づいて KDP の isotope 効果の説明を試みた。しかし, (83) 式におけるパラメーター p, q を支配する $\mathcal{Q}$ や J を微視的諸量 (ポテンシャルの形など) に結びつけてこれを定める事は困

難である。一方我々の場合, (80), (81), (82)はややその望みを与えているように思える。且つ isotope 効果の式(83)が single min と double min ポテンシャルの双方に対して適用可能である事を考え合せるとき, 我々の結果は若干見透しの良い観点を提供していると思われる。我々は (80)~(83)式に基づいて, 転移温度の isotope 効果がポテンシャルの形状に如何に依存するかを定性的に考察する事を試みたが, double min ポテンシャルの場合の方が single min ポテンシャルに比べて特に大きな isotope 効果をもたらすという結論は得られなかった。また, これらの式から KDP の proton のポテンシャルの形を推定する事を試みたが, 今の所まだ信頼性のあるようなポテンシャルの形を見出すまでには至っていない。しかし, これらの考察からポテンシャルは「非常に底の平らたい鍋底型の single min」か, あるいは実質上これとあまり変わらないような「非常に低くてなだらかな山を持つ double min」かの傾向を示す事が認められた。

終りに, この研究に際して, 種々有益な討論をして頂いた関学大の吉光浩二講師, 寺内暉氏と近畿大の田中聡氏に心から感謝の意を表します。

Appendix

ポテンシャル(3)を(7)式に適用すると

$$\begin{aligned}
 Z(Q) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{Q}{kT} x - \frac{1}{kT} (ax^2 + e^{-bx^2} - c e^{-\frac{b}{c}x^2}) \right\} dx \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{1}{m!} \frac{c^m}{(kT)^{n+m}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{Q}{kT} x - \left(\frac{a}{kT} + nb + \frac{mb}{c} \right) x^2 \right\} dx \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n c^m}{n! m! (kT)^{n+m}} \sqrt{\frac{\pi kT}{a + nbkT + m \frac{b}{c} kT}} \exp \left\{ \frac{Q^2}{4kT(a + nbkT + m \frac{b}{c} kT)} \right\}
 \end{aligned} \tag{I}$$

この和を積分とみなして

$$Z(Q) = \iint e^{f(n,m)} dn dm \tag{II}$$

ここで

$$f(n, m) = -n \log(-nkT) + n - m \log\left(\frac{mkT}{c}\right) + m + \frac{1}{2} \log\left(a + nbkT + m \frac{b}{c} kT\right) + \frac{Q^2}{4kT(a + nbkT + m \frac{b}{c} kT)} \quad (\text{III})$$

これを鞍部点評価して

$$Z(Q) \cong e^{f(\bar{n}, \bar{m})} \quad (\text{IV})$$

但し, $\bar{n}, \bar{m}$ は次の二式から決まる

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} f(n, m) \Big|_{\bar{n}, \bar{m}} &= -\log(-\bar{n}kT) - \frac{1}{2} \frac{bkT}{a + \bar{n}bkT + \bar{m} \frac{b}{c} kT} \\ &\quad - \frac{bQ^2}{4(a + \bar{n}bkT + \bar{m} \frac{b}{c} kT)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{V})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial m} f(n, m) \Big|_{\bar{n}, \bar{m}} &= -\log\left(\frac{\bar{m}kT}{c}\right) - \frac{1}{2} \frac{bkT}{c(a + \bar{n}bkT + \bar{m} \frac{b}{c} kT)} \\ &\quad - \frac{bQ^2}{4c(a + \bar{n}bkT + \bar{m} \frac{b}{c} kT)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

一方, 分極は(9)式で与えられる。従って

$$\begin{aligned} P &= kT \frac{\partial}{\partial Q} \log Z(Q) = kT \frac{\partial}{\partial Q} f(\bar{n}, \bar{m}) \\ &= \frac{Q}{2(a + \bar{n}bkT + \bar{m} \frac{b}{c} kT)} \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

さらに(10)式を使って

$$a + \bar{n} b k T + \bar{m} \frac{b}{c} k T = \frac{E + r P}{2 P} \quad (\text{VIII})$$

(VII), (VIII)を(V)(VI)に代入して

$$\log(-\bar{n} k T) + \frac{b k T P}{E + r P} + b P^2 = 0 \quad (\text{IX})$$

$$\log\left(-\frac{\bar{m} k T}{c}\right) + \frac{b k T P}{c(E + r P)} + \frac{b}{c} P^2 = 0 \quad (\text{X})$$

(IX)(X)を(VIII)に代入して $\bar{n}$, $\bar{m}$ を消去して整理すると次式を得る。

$$\begin{aligned} \exp\left\{-b\left[P^2 + \frac{k T P}{E + r P}\right]\right\} - \exp\left\{-\frac{b}{c}\left[P^2 + \frac{k T P}{E + r P}\right]\right\} \\ = \frac{(2a - r)P - E}{2 b P} \quad (\text{XI}) \end{aligned}$$

文 献

- 1) K. Aizu, J. Phys. Soc. Japan 21, 1240 (1966)
- 2) M. E. Lines, Phys. Rev. 177, 797 (1969), 177, 812 (1969)
177 817 (1969)
- 3) Y. Onodera, Prog. Theor. Phys. 44 1477 (1970)
- 4) Y. Onodera, Prog. Theor. Phys. 45 988 (1971)
- 5) M. Tokunaga & T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 35 581 (1966)
- 6) 渋谷 巖 第26回物理学会年会報告