

KH₂PO₄ 型結晶の強誘電転移 II

小 林 謙 二 (東大理)

(9月20日受理)

ここでは、前の論文⁽¹⁾ (物性研究 vol.8, No.5) "Dynamical Theory of Proton-Lattice Interactions in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics" (以後(I)と記す)の補足的な事柄、すなわち、KDPの常電相での誘電分散と飽和自発分極を考察し、Slater以来、いろいろと議論されてきたKDPの相転移に対する明確な picture を与えたいと思う。

§ 1. KDPの常電相での誘電分散

誘電分散を考えるときには、緩和の効果を考え、する必要があり、熱統計力学的な考察が必要となる。すなわち、密度行列を用いて議論するのが適当である。最近、Vaks, Galitsky and Larkin⁽²⁾は、self-consistent field法を用いて、2次の相転移点の近傍での collective excitation の一般理論を発展させ、double minimum potential の場合でも、その collective mode は tunneling が存在すると、 $k=0$, $T \rightarrow T_c$ で $\omega \rightarrow 0$ となることを示した。また、緩和効果がかなり大きい double minimum potential 型の強誘電体では誘電分散が Debye 型になることを示した。

ここでは、Vaksらと全く同様なやり方で、緩和効果を empirical に入れてKDPの誘電緩和を議論する。すなわち、彼等の結果を我々のモデルにやき直して考えてゆく。(彼等の論文は筆者によりその概要が邦訳されている⁽³⁾)。

さて、(I)で示したように、 $[K-PO_4]$ complex は tunneling motion をしている proton と強く couple しており、しかも、強誘電 mode ω_- は、両方の系が in-phase に振動する proton tunneling like mode (才1図)である、すなわち、 $[K-PO_4]$ complex が proton tunneling motion に instantaneous に follow する mode であることがわかっているので、interaction で少し modify された、double

小林 謙二

minimum potential 様の potential 内を運動する系を考察すればよい。

緩和を Mandel'stam - Leontovich 流に empirical に入れると、方程式は

$$i \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = [H_i, \rho_i] - \frac{i}{\tau} \left(\rho_i - \frac{e^{-\beta H_i}}{S_p e^{-\beta H_i}} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$H_i = \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + U(r_i) - e r_a (E_{ia} + e \sum_j \tilde{V}_{Rij} S_p X_j \rho_j) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E_i は average macroscopic electric field で、 $U(r_i)$ は double minimum potential 様の potential であり、 $\tilde{V}(r_i, r_j)$ は ferroelectric transition をおこす dipole - dipole 相互作用である。波形は proton - lattice 相互作用を含んでいることを意味する。

この方程式は、系が local な equilibrium に近づくことを表わしている。

平衡状態の density matrix は

$$\rho_{0i} = \frac{e^{-\beta H_{0i}}}{S_p e^{-\beta H_{0i}}} = \rho_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$H_{0i} = \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + U(r_i) - \sum_j S_p \tilde{V}(r_i, r_j) \rho_j^0 = H_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

以後、簡単のために、 $\tilde{V}(r_i, r_j)$ が $(r_i, r_j) V_{Rij}$ と表わされ、 $\tilde{U}(r)$ が中心対称をもつ場合を考えよう。今、電場 E_i が次のような依存性をもつとすると、

$$E_i = E \exp i (k \cdot R_i - \omega t) \quad \dots\dots\dots (5)$$

線形近似では、

$$\rho_i = \rho_0 + \rho e^{i(k \cdot R_i - \omega t)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。 ρ に対する方程式は (1) を線形化することによって、次のように得られる。

$$\omega \rho = [H_0, \rho] + \sum_{\alpha} [\chi^{\alpha}, \rho_0] (\Theta E_{\alpha} + \tilde{V}_k S_p(\chi^{\alpha} \rho)) \\ - \frac{i}{\tau} \rho + \frac{i}{\tau} \beta \rho_0 \sum_{\alpha} \chi^{\alpha} (\Theta E_{\alpha} + \tilde{V}_k S_p(\chi^{\alpha} \rho)) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $\tilde{V}_k = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{V}_R \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})$ であり、 $\mathbf{k}$ が小さい所では、 $\tilde{V}_k = \tilde{V}_0$ ($1 - k^2 R_0^2/6$) と展開される (R_0 は相互作用半径)。

誘電関数 $\epsilon(k, \omega)$ は次の式で定義される。

$$\sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} E_{\beta} = E_{\alpha} + \frac{4\pi e^2}{v_c} S_p(\chi^{\alpha} \rho) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 v_c は unit cell の体積である。

(7) 式は、 $H_0 \psi_{\nu}(r) = \epsilon_{\nu} \psi_{\nu}(r)$ の方程式をみたす H_0 の固有関数を用いると簡単にとけて、 $\epsilon(k, \omega)$ は、

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + \frac{\lambda \pi(\omega)}{1 - \tilde{V}_k \pi(\omega)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $\lambda = \frac{4\pi e^2}{v_c}$.

$$\pi(\omega, T) = \sum_{\mu, \nu} \frac{x_{\mu\nu} x_{\nu\mu} (n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\nu\mu} + \omega + \frac{i}{\tau}} + \beta \sum_{\mu} \frac{n_{\mu} x_{\mu\mu}^2}{1 - i\omega\tau} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$n_{\mu} = e^{-\beta \epsilon_{\mu}} / S_p e^{-\beta \epsilon_{\mu}}, \quad \omega_{\nu\mu} = \epsilon_{\nu} - \epsilon_{\mu}$$

double-well potential の quasiclassical な場合には、even state と odd state とのエネルギー差 (ω_{as}) は、1つの well 内の first excited state のエネルギーに比べると遙かに小さいので、(10) 式で和をとるとき、これらの pair state を separate term として扱う。

小林 謙二

すると、(10) 式の最後の項は、

$$\beta \sum_{\nu} \frac{n_{\nu} x_0^2(\nu)}{1 - i\omega\tau} \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。ここで、 $x_0(\nu)$ は、一つの well の領域について x を平均した量である。

今、緩和がない場合 ($\tau = \infty$) を考えると、(10) 式は

$$\pi(\omega, T) = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{x_{\mu\nu} x_{\nu\mu} (n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\nu\mu} + \omega} \quad \dots\dots\dots (12)$$

さて、 $\pi(\omega, T)$ と V_k を小さい量 ω^2 , $(T - T_c)$, k でそれぞれ展開すること。

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + \frac{1}{k^2 \delta + (T - T_c) a - \omega^2 / \omega_0^2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、

$$\delta = \frac{R_0^2}{6} \frac{V_0^2}{\lambda}, \quad 1 = \tilde{V}_0 \pi(0, T_c),$$

$$a = -\frac{V_0^2}{\lambda} \frac{\partial \pi}{\partial T} \bigg|_{\substack{T=T_c \\ \omega=0}} = \frac{\tilde{V}_0^2}{\lambda} \frac{d}{dT} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{(n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\mu\nu}} x_{\mu\nu}^2,$$

$$\omega_0^{-2} = \frac{V_0^2}{\lambda} \frac{\partial \pi}{\partial \omega^2} \bigg|_{\substack{T=T_c \\ \omega=0}} = \frac{2\tilde{V}_0^2}{\lambda} \sum_{\nu} n_{\nu} \frac{x_0^2(\nu)}{\omega_{as}^3(\nu)}$$

この式は、丁度、(I) の (20) 式に対応している。

さて、緩和の効果が noticeable な場合を考えよう。この場合、 $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ で、 $\omega, \frac{1}{\tau}$ は他の遷移周波数 $\omega_{\mu\nu}$ (ω_{as} は除く) よりも遙かに小さいので、(10) 式は、

$$\begin{aligned}
\pi(\omega, T) = & \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\chi_{\mu\nu} \chi_{\nu\mu} (n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\nu\mu}} + \beta \sum_{\nu} n_{\nu} \chi_0^2(\nu) \\
& + \sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{\omega^2}{\omega_{\nu\mu}^2} - \frac{1}{\omega_{\nu\mu}^2 \tau^2} \right) \cdot \frac{\chi_{\mu\nu} \chi_{\nu\mu} (n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\nu\mu}} \\
& + i\omega\tau \cdot \beta \sum_{\nu} n_{\nu} \chi_0^2(\nu) + i \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2\omega}{\omega_{\mu\nu}} \cdot \frac{1}{\omega_{\mu\nu} \tau} \cdot \frac{\chi_{\mu\nu} \chi_{\nu\mu} (n_{\mu} - n_{\nu})}{\omega_{\mu\nu}} \\
& \dots\dots\dots (14)
\end{aligned}$$

$\omega_{\mu\nu} \gg \omega, \frac{1}{\tau}$ であるから，才3項と才5項は無視することができ， $k=0$ に対する誘電関数は，

$$\epsilon(\omega) \cong \frac{C}{(T - T_c) - i\omega\tau \cdot A} \quad \dots\dots\dots (15)$$

となる。ここで， $A = 2\tilde{V}_0^2 / \lambda T_c \cdot C \sum_{\nu} n_{\nu} \chi_0^2(\nu)$

かくして，double minimum 様の potential で緩和効果が大い時には，その誘電関数は，Debye 型になることがわかった。これは，有名な Hill - Ichiki の実験データ⁽⁴⁾と一致する，(15)式からわかるように， T_c に近づくと，分散は，低周波 $\omega \sim (T - T_c)(\tau A)^{-1}$ から始まる。

また，有効緩和時間 τ^* は次の形をもつ，

$$\tau^* = \frac{A}{(T - T_c)} \cdot \tau \quad \dots\dots\dots (16)$$

従って， $T \rightarrow T_c$ の時，有効緩和時間は非常に大きくなり，緩和が非常にゆっくり起ることになる。これが，いわゆる Critical slowing down の現象である。

この種の依存性は，Landau - Khalatonikov⁽⁵⁾によって理論的に導かれ，いくつかの実験^{(4), (6)}でも観測されている。

§ 2. 飽和自発分極

(I) で考察したモデルによると，C 軸方向に沿った $[K-PO_4]$ Complex

小林 謙二

の格子振動の optical mode が, $T = T_c$ で不安定になる。しかしながら, その後, 格子の変位は無限大まで成長するわけではなく, C -軸方向の格子振動の anharmonic な項によってくいとめられることが期待される。

従って, K, P イオンの変位の大きさは, 結晶格子の elastic な性質と electrostatic な性質によって決定され则认为られる。Deuteration は, ただ質量だけを変えるのみで, 結晶格子の elastic な性質や electrostatic な性質には殆んど影響を与えないと认为られるので, KH_2PO_4 型強誘電体の飽和自発分極の値には, 余り大きな同位元素効果が生じないと結論できる。これは, Bantle⁽⁷⁾ や Mayer⁽⁸⁾ らの実験結果とも一致する。

§ 3. KDP の相転移の明確な picture .

よく知られているように, Slater-type の模型⁽⁹⁾では, K や P イオンは動かずに, プロトンが $[PO_4]$ に集まるために, そこに dipole moment が現われ, 強誘電転移が起るとしている。しかし, (I) でも述べたように, 実際には, X線回折⁽¹⁰⁾や, 中性子回折⁽¹¹⁾によると, K, P イオンは C 軸方向に動いており, この変位の大きさに電荷をかけた量で, C 軸方向の Spontaneous polarization の値は満足に説明されている。

我々のモデルは, 2つの仮定から成り立っている。

(1) 自発分極は, K, P, O イオンの C 軸方向の変位によって生ずる。

この点で, 我々のモデルは Slater-type model⁽⁹⁾とは, はっきりと区別される。

(2) proton tunneling collective mode が存在する。

水素結合内のプロトンが tunneling していることは, 水素結合をもつ他のいろいろな物質で確立されており,⁽¹²⁾ また, Oshida et al⁽¹³⁾ による水素結合をもつ高分子: N -methyl acetoamide の NMR の測定によると, プロトン-プロトンの dipole-dipole coupling は, 5 bond 離れた所までも存在している。従って, KDP にだけ, この coupling がないと考えるのは, 不自然であろう。実際, (I) でも述べたように, 最近, Imry らは,⁽¹⁴⁾ proton tunneling collective mode を中性子回折で観測したと報告している。

以上の2つの可成り plausible な仮定を認めると、次のような相転移の picture が得られる。

proton の tunneling mode は、C 軸方向の $[K-PO_4]$ イオンの格子振動と非常に強く couple し、2つの coupled mode のうちの一つの mode、すなわち、両方の system が in - phase に動く、 ω_- mode (才1図) が強誘電転移をひきおこすことになる。つまり、プロトン系が、それ自身のキュリー一点に近づくと、この ω_- mode が不安定になって、凍結され、C 軸方向に大きな自発分極を作る。これが、我々の理論で与えられる KH₂PO₄ 型結晶の強誘電転移の mechanism である。(才1図からわかるように、プロトンの分極は打ち消し合う。)

これらの結果から、KH₂PO₄ 型結晶は“混合型”(mixed type)の強誘電体であると新しく呼びたいと思う。すなわち、水素結合内のプロトンは Order - disorder 型の転移をし、C 軸方向の K, P ion は displacive 型の転移をしていると結論したい。この結論は、最近の Blinc らの⁽¹⁵⁾論文の一番最後に書かれている文“The transition (in KH₂PO₄ - type crystals) may well be an order - disorder one for hydrogen bonds and a displacive one for the K ions”と完全に符合してとにかく、(I)で考察した ferroelectric な collective mode が強誘電性の出現に何らかの関係をもっているに違いない。最後に一言だけ、注意しておきたい。

我々の理論で示されたように、KDP 型結晶での強誘電性の出現には、proton の ordering が vital な役割を果しているので、transition entropy や比熱などの方向性のない量には、order - disorder の feature が manifest されることが十分期待される。しかし、KDP は“純粹”な order - disorder 型の強誘電体ではないのである。今まで、KDP は order - disorder 型の典型的な物質であると見なされてきたが、もしも、この理論が establish されれば、KDP は“混合型”の強誘電体と呼ばれるようになるであろう。筆者は、その日が一日も早く来ることを願っている。ともかくも、KH₂PO₄ は BaTiO₃ と並んで、強誘電体では、重要な位置をしめており、一方の BaTiO₃ は 1960 年に Cochran⁽¹⁶⁾ が格子振動の不安

小林 謙二

定性の理論を提唱し、その後実験的にも確立されたが、KDPは1941年に Slater⁽⁹⁾ がプロトンの order-disorder 模型を提唱して以来、いろいろともめ続けてきた。

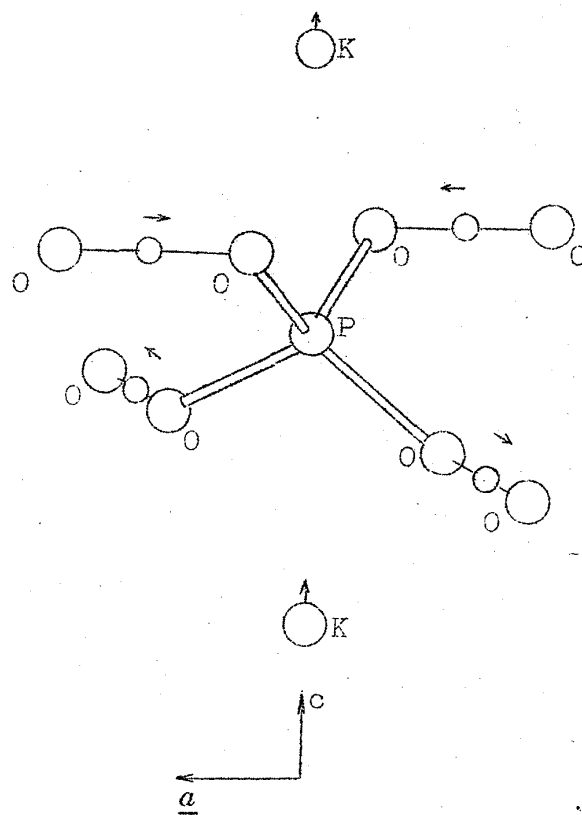
この論文が、この30年来の問題に対する一つの definite な解答となることを祈って筆をおく。

諸賢の御批判を仰ぎたい。

References

- (1) K.Kobayashi Bussei Kenkyu 8 (1967) 287, to be published
- (2) V.G.Vaks, V.M.Galitsky and A.I.Larkin, Soviet physics JETP 51 (1967) 1592
- (3) 物性 8, No. 3 (1967) P. 209. "最近のソ連の物性研究から"
- (4) R.M.Hill and S.K.Ichiki, phys. Rev. 130 (1962) 150
- (5) L.D.Landau and I.M.Khalatnikov, Soviet Physics - Doklady 96 (1954) 469
- (6) H.Akao and T.Sasaki, J.Chem. phys. 23 (1955) 2210
- (7) W.Bantle; Helv phys. Acta 15 (1942) 373
- (8) R.J.Mayer and J.L.Bjorkstam, J.phys. chem. Solids. 23 (1962) 619
- (9) J.C.Slater, J.chem. phys. 9 (1941) 16
- (10) B.C.Frazer and R.Pepinsky, Acta Cryst. 6 (1953) 273
- (11) G.E.Bacon and R.S.Pease, Proc. Roy. Soc. A220 (1953) 397
- (12) C.Haas and D.F.Hornig, J.chem. phys. 32 (1959) 1763
- (13) T.Nishina, M.Yoshida, Y.Uematsu, K.Suzuki and I.Oshida, NMR国際会議 preprint (1965)
- (14) Y.Imry, I.Pelah, E.Wiener and H.Zafirir, Solid State Commun. 5 (1967) 41
- (15) R.Blinic, P.Cevc and M.Shara, phys. Rev. 159 (1967) 411
- (16) W.Cochran, Advances in Physics. (1960) vol. 9. p. 387

図 1



強誘電 mode (ω_-)