

Collective Excitations in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics

小 林 謙 二 (東大理)

(5月19日受理)

§ 1

KH_2PO_4 型の強誘電体では PO_4 と PO_4 を結ぶ水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ が強誘電性に本質的な役割を演じており、しかも赤外吸収のスペクトルの解析から、 H は 2 つのポテンシャルの極小点の間を tunneling していることが、この KH_2PO_4 型強誘電体で見出される同位元素効果、つまり H は deuteron D でおきかえるとキュリー温度は数十度上昇し、絶対零度の自発分極が約 2 倍になる効果と密接に関係していることが示され、¹⁾ Blinc は分子場の方法で一応の説明を与えた。²⁾ また最近 de Gennes は 2 つのポテンシャルの極小点をスピン $1/2$ の 2 つの向きに対応させて、運動方程式の方法でこの系の elementary excitation を求めた。³⁾ ここでは、2 時間グリーン関数の方法により、磁性体でのスピン波と対応する collective excitation を求め、絶対零度での自発分極を計算し定性的に同位元素効果を説明した。

§ 2

§ 1 で述べたように hydrogen bond の double minimum の一方を $S_{zi} = 1/2$ の状態に他方を $S_{zi} = -1/2$ の状態に対応づけ、水素結合の Bravais lattice を考え、各 proton site 間には I_{ij} の相互作用があり、1 つの lattice site では proton が 2 つのポテンシャル極小点の間を振動数 ω_T で tunneling しているとしよう。するとこの系の Hamiltonian は次のようになる。³⁾

$$H = 2\omega_T \sum_i S_{xi} - \sum_{ij} I_{ij} S_{zi} S_{zj} \quad (1)$$

ここで

$$S_{xi} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_{zi} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2)$$

小林謙二

才一項が proton の tunneling による項、才二項が proton site 間の交換相互作用による項である。この系の最低状態は $S_{xi} = \frac{1}{2} \sin \theta$, $S_{zi} = \frac{1}{2} \cos \theta$ とおくと、1陽子当りのエネルギーは、

$$E = 2J_T \sin \theta - \frac{1}{4} \cos^2 \theta \cdot J \quad (3)$$

但し、 $J = \sum_j J_{ij} > 0$ であり、この E の最小値を与える $\sin \theta$ は

$$\sin \theta = -\frac{2J_T}{J} \quad (4)$$

となる。そこで系をこの角度だけ回転すると Hamiltonian は

$$H = 2J_T \sum_i (S_{zi} \sin \theta + S_{xi} \cos \theta) - \sum_{ij} J_{ij} (S_{zi} \cos \theta - S_{xi} \sin \theta)(S_{z'j} \cos \theta - S_{x'j} \sin \theta) \quad (5)$$

となる。ここで prime は回転した系での量を意味する。

さて、ここで Bogolubov と Tyablikov⁴⁾ が強磁性体の spin wave を議論した際の operator を次の関係式で導入しよう。

$$\begin{aligned} b_f &\equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & b_f^\dagger &\equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ n_f &\equiv b_f^\dagger b_f = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & S_{zf} &\equiv \frac{1}{2} (1 - 2b_f^\dagger b_f) \\ S_f^+ &\equiv S_f^x + iS_f^y = b_f, & S_f^- &\equiv S_f^x - iS_f^y = b_f^\dagger \end{aligned} \quad (6)$$

この演算子は次の交換関係をみたす。

$$\begin{aligned} [b_f, b_g^\dagger]_- &= (1 - 2n_f) \delta_{fg}; [b_f, b_g]_- = [b_f^\dagger, b_g^\dagger]_- = 0 \\ [n_f, b_g]_- &= \delta_{fg} b_f; [b_f^\dagger, n_g]_- = -\delta_{fg} b_f^\dagger \end{aligned} \quad (7)$$

ここで f, g は lattice site を示す。

さて、この演算子でかいた Hamiltonian は

$$\begin{aligned}
 H = & 2T \sum_f \{ \sin \theta (1 - 2n_f) + \cos \theta (b_f + b_f^+) \} \\
 & - \cos^2 \theta \sum_{ij} \frac{I_{ij}}{4} (1 - 2n_i - 2n_j + 4n_i n_j) \\
 & + \sin \theta \cos \theta \sum_{ij} \frac{I_{ij}}{4} \{ b_i + b_i^+ + b_j + b_j^+ - 2(b_i + b_i^+) n_j - 2n_i (b_j + b_j^+) \} \\
 & - \sin^2 \theta \sum_{ij} \frac{I_{ij}}{4} (b_i b_j + b_i^+ b_j + b_i b_j^+ + b_i^+ b_j^+) \quad (8)
 \end{aligned}$$

となる。

一般に 2 時間グリーン関数の時間でフーリエ変換したものは⁴⁾

$$E \ll A; B \gg_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_- \rangle + \ll [A, H]_-; B \gg_E$$

の式をみだす。上の Hamiltonian で b_f , b_g^+ に対するグリーン関数を作つ

て、一種の random phase 近似を行い、高次のグリーン関数を無視し、

$\ll b_g n_i; b_f^+ \gg_E = \langle n_i \rangle \ll b_g; b_f^+ \gg_E$ と decouple すると、グリーン関数

$\ll b_g; b_f^+ \gg$ と $\ll b_g^+; b_f^+ \gg$ に対する次の連立方程式がえられる。ここで

$\langle n_i \rangle = \bar{n}$ と記した。

$$\begin{aligned}
 E \ll b_g; b_f^+ \gg_E &= \frac{1}{2\pi} (1 - 2\bar{n}) \delta_{f \cdot g} - 2\omega_T \sin \theta \ll b_g; b_f^+ \gg_E \\
 &+ \cos^2 \theta J \cdot \ll b_g; b_f^+ \gg_E - 2 \cos^2 \theta J \cdot \bar{n} \ll b_g; b_f^+ \gg_E \\
 &- \frac{\sin^2 \theta}{2} (1 - 2\bar{n}) \sum_j I_{gj} (\ll b_j; b_f^+ \gg_E + \ll b_j^+; b_f^+ \gg_E) \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E \ll b_g^+; b_f^+ \gg_E &= 2\omega_T \sin \theta \ll b_g^+; b_f^+ \gg_E - \cos^2 \theta J \cdot \ll b_g^+; b_f^+ \gg_E \\
 &+ 2 \cos^2 \theta J \cdot \bar{n} \ll b_g^+; b_f^+ \gg_E
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\sin^2 \theta}{2} (1 - 2\bar{n}) \sum_j I_{gj} (\ll b_j; b_f^+ \gg_E + \ll b_j^+; b_f^+ \gg_E) \quad (10)$$

小林謙二

この方程式はフーリエ変換によつて簡単にとける。 $G_{\mathbf{q}}(E)$, $\Gamma_{\mathbf{q}}(E)$ を次のように定義しよう。

$$\begin{aligned}\langle\langle b_g; b_f^+ \rangle\rangle_E &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})} G_{\mathbf{q}}(E) \\ \langle\langle b_g^+; b_f^+ \rangle\rangle_E &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})} \Gamma_{\mathbf{q}}(E)\end{aligned}\quad (11)$$

すると

$$\begin{aligned}G_{\mathbf{q}}(E) &= \frac{E+T_{\mathbf{q}}}{E^2-E_{\mathbf{q}}^2} \frac{1}{2\pi} \sigma \\ &= \frac{\sigma}{2\pi} \left\{ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}\right) \frac{1}{E+E_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{q}}}\right) \frac{1}{E-E_{\mathbf{q}}} \right\}\end{aligned}\quad (12)$$

$$\Gamma_{\mathbf{q}}(E) = \frac{1}{E^2-E_{\mathbf{q}}^2} \frac{\sigma^2}{2\pi} \frac{1}{2} \alpha^2 J(\mathbf{q}) \quad (13)$$

となる。但し $\sigma \equiv 1-2\bar{n}$, $\alpha \equiv 2D\sqrt{J}$ で、強磁性体の spin wave に対応する collective な excitation spectre $E_{\mathbf{q}}$ は

$$\begin{aligned}E_{\mathbf{q}}^2 &= J^2 \left\{ \left(1 - \alpha^2 \frac{J(\mathbf{q})}{J}\right) \sigma^2 + 4\alpha^2 \sigma (1-\sigma) \right. \\ &\quad \left. + \alpha^4 (1-\sigma)^2 - \alpha^4 \frac{J(\mathbf{q})}{J} \sigma (1-\sigma) \right\}\end{aligned}\quad (14)$$

となり

$$T_{\mathbf{q}} = J \left\{ \sigma + \alpha^2 (1-\sigma) - \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{J(\mathbf{q})}{J} \sigma \right\} \quad (15)$$

$$J(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{f}} I(\mathbf{f}) e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})}; J(0) \equiv J \quad (16)$$

である。 σ は自発分極の大きさを表わす。

さて、(14) 式で $\sigma = 1$ とおくと、これは丁度 de Gennes が運動方程式の方法で求めたもの³⁾と一致する。今 $\alpha \ll 1$ で σ が 1 に近い附近、即ち絶対零度の近くを考えてみると

$$E_q^2 = J^2 \left(1 - \alpha^2 \frac{J(q)}{J}\right) \sigma^2 = J^2 \left(1 - \frac{4 \Omega_T^2}{J^2} \frac{J(q)}{J}\right) \sigma^2 \quad (17)$$

$q = 0$ の所では α が 1 より大きくなると、この E_q は純虚数になる。つまり elementary excitation が存在しなくなり、この物質は強誘電体ではなくなる。換言すれば、tunneling の振動数が交換積分の大きさよりも大となるとそのような物質は、いくら交換作用をもっているからといつても、もはや強誘電性を示さなくなる。

さて、自発分極の大きさ σ を self-consistent に決める式を導こう。

(12) 式のグリーン関数を用いると correlation function $\langle b_f^+(t) b_g(t) \rangle$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle b_f^+(t) b_g(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \frac{1}{N} \sum_q e^{i(g-f)\cdot q} \frac{\sigma}{e^{\beta\omega} - 1} \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_q}{E_q}\right) \delta(\omega - E_q) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_q}{E_q}\right) \delta(\omega + E_q) \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

ここで $f=g$, $t=t'$ とおき、 $\langle b_f^+ b_g \rangle = \bar{n} = \frac{1}{2} (1 - \sigma)$ という事に注意し、少し変形すると、

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{T_q}{E_q} \coth \frac{E_q}{2kT} \quad (19)$$

の式が導かれる。この式で E_q と T_q は σ を含んでいるから、 σ はある温度に対して self-consistent に決定される事になる。ここで、 v は one hydrogen-bonded site 当りの体積で q の積分は第 1 ブリルアン域に限るとする。

さて、絶対零度での自発分極の大きさ σ_0 を求めてみよう。式 (19) で $T=0$ とおき、簡単のために $J(q) = J(0) \equiv J$ とおいて q 依存性を無視すると

$$\sigma_0 = \frac{\{ (1 - \alpha^2) \sigma_0^2 + 4 \alpha^2 \sigma_0 (1 - \sigma_0) + \alpha^4 (1 - \sigma_0)^2 - \alpha^4 \sigma_0 (1 - \sigma_0) \}^{1/2}}{\{ \sigma_0 + \alpha^2 (1 - \sigma_0) - \frac{1}{2} \alpha^2 \sigma_0 \}} \quad (20)$$

小林謙二

HをDで置換すると tunneling frequency が減少する。つまり α が小さくなるから (20) 式からわかるように σ_0 は増加する。即ち、この式が絶対零度近くでの同位元素効果を表わしている。

実際、 σ_0 が 1 に近い所では

$$\sigma_0^2 \left(1 - \frac{1}{2} \alpha^2\right)^2 + \alpha^2 = 1 \quad (21)$$

式が導かれ、これは Blinc による分子場近似の方法で計算した式²⁾

$$\sigma_0^2 + \alpha^2 = 1 \quad (22)$$

に対比される。

次に、この σ_0 を用いて、絶対零度で KH_2PO_4 型の強誘電性が消失する α の臨界値 α_0 は、(14) 式を 0 にする値として決定される。しかし、大切な事は、グリーン関数を decouple した方法、および高次のグリーン関数を無視した事は、 $\bar{n}$ が 1/2 の近く、つまり σ が 0 の近くではこの近似が悪くなること示している。この付近の振舞を記述するにはもつと高次のグリーン関数までとり入れる必要がある。また de Gennes は、この collective な excitation を見い出す方法として、中性子の非弾性散乱をおこなう事を述べているが、中性子の散乱断面積の表式に現れる $\langle S_{Z1}(0) S_{Zj}(t) \rangle$ のような相関関数は、グリーン関数を求めておけば簡単に計算できる。

ともあれ、強磁性を spin-wave の概念で理解するのと同様に、 KH_2PO_4 型の水素結合をもつた強誘電体を、まだ名前がつけられていないこの elementary excitation の概念で理解するのは有意義な事ではなからうか。しかし、その励起スペクトルは、スピン波の場合と可成り異つてはいるが。

さて、 $T \ll T_C$ のとき分極 σ の温度依存性は次のようにして求まる。
simple cubic な Bravais lattice を仮定すると

$$J(q) = J(1 - Dq^2) \quad (23)$$

となり、 σ を self-consistent に決める方程式より、

Hydrogen-Bonded Ferroelectrics

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \coth \frac{J\{1 - \alpha^2(1 - Dq^2)\}^{1/2} \sigma}{2kT} \quad (24)$$

今、 $\alpha \ll 1$ とすると $\{1 - \alpha^2(1 - Dq^2)\}^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{1}{2}D\alpha^2q^2$ となり、

$x \gg 1$ では $\coth x = 1 + 2e^{-2x}$ となる事に注意すると、iteration の方法で

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 2e^{-\frac{J(1 - \frac{1}{2}\alpha^2)\sigma_0}{kT}} \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q e^{-\frac{\frac{1}{2}JD\alpha^2q^2\sigma_0}{kT}} \right)$$

従つて

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - K \frac{T^{3/2}}{\alpha^3} e^{-\frac{J(1 - \frac{1}{2}\alpha^2)\sigma_0}{kT}} \right) \quad (25)$$

となり、spin-wave の場合と異なる。ここで、 K は α 、 T によらない定数である。

終りに、御討論下さいました植村先生および井上正晴博士に感謝致します。

References

- 1) R. Blinc and D. Hadzi, Mol. Phys. 1 (1958) 391.
- 2) R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids, 13 (1960) 204.
- 3) P.G. de Gennes, Solid State Comm. 2 (1963) 132.
- 4) N.N. Bogolyubov and S.V. Tyablikov,
Soviet phys. Doklady. 4, (1959) 604.
S.V. Tyablikov, Fiz. Tverd. Tel. 2 (1960) 361, 2009. 3
142 (translated in Soviet Physics. Solid State)
D.N. Zubarev. Usp. Fiz. Nauk. 71 (1960) 71.
Soviet Physics Uspekhi 3 (1960) 320.