

第3章 強誘電体の統計物理

KH₂PO₄(KDP)の強誘電相転移に関するSlater理論

J.C.Slater: J.Chem.Phys.9(1941)16

1. KDPの強誘電相転移

強誘電性の発見: Busch & Scherrer: Naturwiss.23,737(1935)

強誘電相	T _c = -151 (122K)	常誘電相
斜方晶系		正方晶系
点群 mm2 空間群 Fdd2		点群 -4m2 空間群 F-4d2 (I-42d)

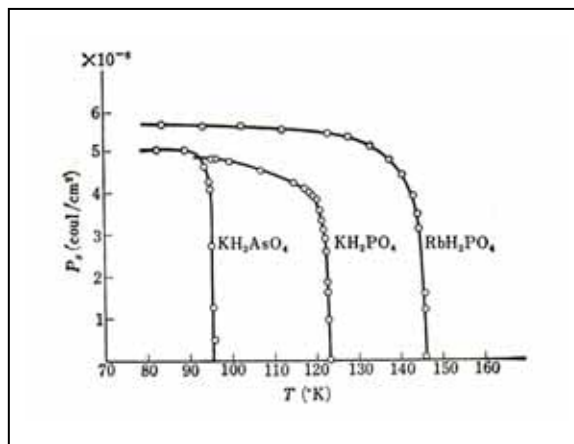


図3.1 KDP族結晶の自発分極

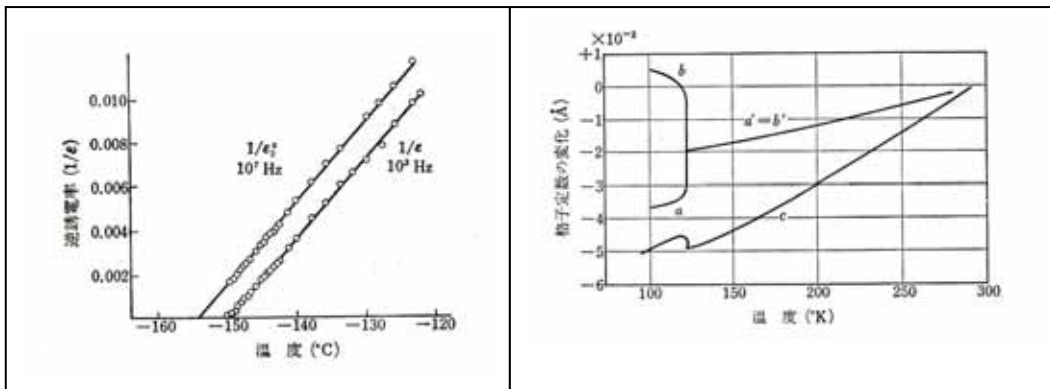


図3.2 逆誘電率の温度依存性

図3.3 格子定数の温度依存性

転移の次数 = 1次相転移 (非常に2次相転移に近い)

2. 著しい水素原子の重水素置換効果

表 3. 1 転移温度の重水素置換効果

結晶	キュリー温度(K)	重水素置換結晶	キュリー温度(K)
KH_2PO_4	122	KD_2PO_4	213
KH_2AsO_4	96	KD_2AsO_4	162
RbH_2PO_4	146	RbD_2PO_4	218
RbH_2AsO_4	110	RbD_2AsO_4	178
CsH_2AsO_4	143	CsD_2AsO_4	212

3. KDPの構造の特徴

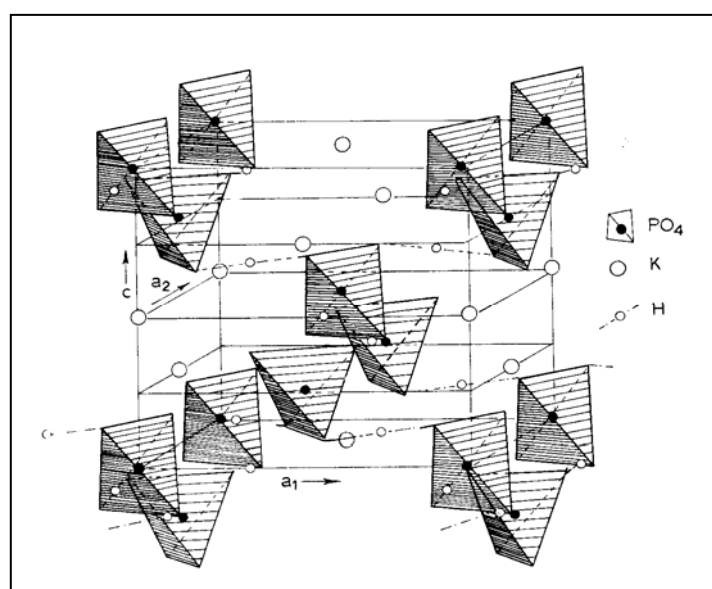


図 3. 4 KDPの結晶構造 (J.West: Zeits.f.Krist, 74(1930)306.)

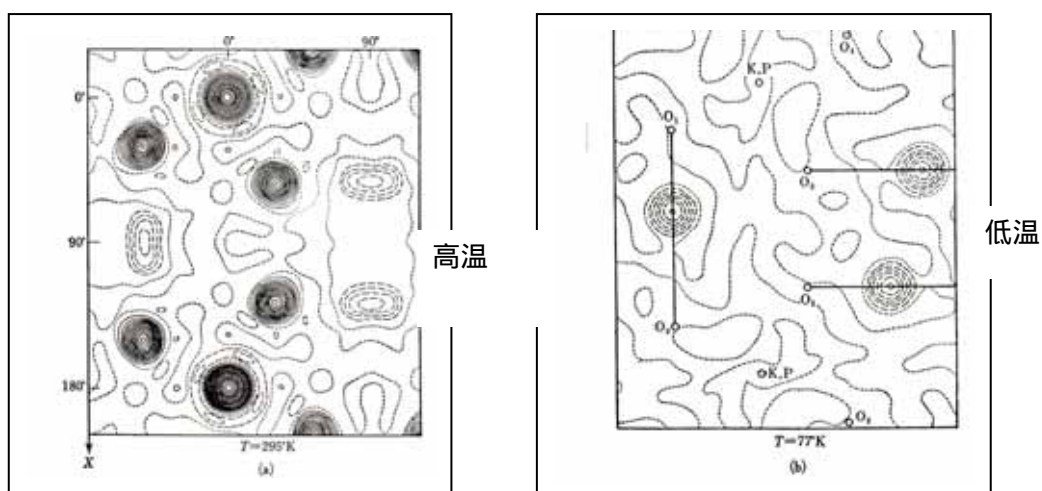


図 3. 5 KDPのプロトンの位置 (Bacon & Pease (1953))

- (1) PO₄ 酸素四面体が水素結合で3次元的に結ばれている。(図3.4、図3.5)。
- (2) 水素(プロトン)はボンドの真中にあるのではなく、どちらかに偏っている。すなわち水素結合の等価な2つの位置のうち、一つをとる。
- (3) 1つのPO₄には2つのプロトンがついて、(H₂PO₄)⁻を形成、K⁺はPO₄の上(c/2 離れて)にある。これをIce rule(水の構造に類似)。
- (4) このうち、もっとも低いエネルギーをもつものは、c軸に対して下の2つ、あるいは上の2つの酸素につく配置である。(c軸方向に自発分極が発生する)。この点が水の構造を異なる。水の場合には、プロトンの配置は全くランダムで、極性をもたない。
- (5) T>T_c では、プロトンの位置はランダム、一方強誘電相では上の2つ、あるいは下の2つの酸素の近くに存在。
- (6) Kイオンは強誘電相転移には関係ないと仮定。

4. Slater 理論

- (ア)プロトンがPO₄の上の2つ、または下の2つの酸素につくエネルギーを0、上と下の酸素にそれぞれ1つつくエネルギーをε₀とする。
- (イ)自由エネルギー $A = U - TS$ を、3つのパラメーター N_+ , N_0 , N_- で記述する。ここで N_+ は双極子が上向き(プロトンの位置が上の2つの酸素につく)、 N_- は双極子が下向き(プロトンの位置が下の2つの酸素につく)、 N_0 は双極子が横向き(プロトンの位置が上の2つの酸素につく)の数。したがってその和は一定で $N_+ + N_0 + N_- = N$ 。

ここで $n_+ = N_+/N$, $n_- = N_-/N$, $n_0 = N_0/N$ とすると、

$$n_+ + n_0 + n_- = 1$$

- (ウ)水素結合の配置の可能な数 F を計算する。これから自由エネルギーの中のエントロピー S は

$$S = k \ln(F)$$

で計算できる。

- (エ) $F(N_+, N_0, N_-)$ は次式で与えられると仮定。

$$F(N_+, N_-, N_0) = a^{N_+} b^{N_0} c^{N_-} \quad (3.1)$$

ここで a, b, c は n_+ , n_0 , n_- の関数。このように仮定すると、問題は関数 a, b, c を見つけることにある。これは次に示すように、分子の上に分子を載せて結晶を作っていくプロセスを考えることによって可能になる。

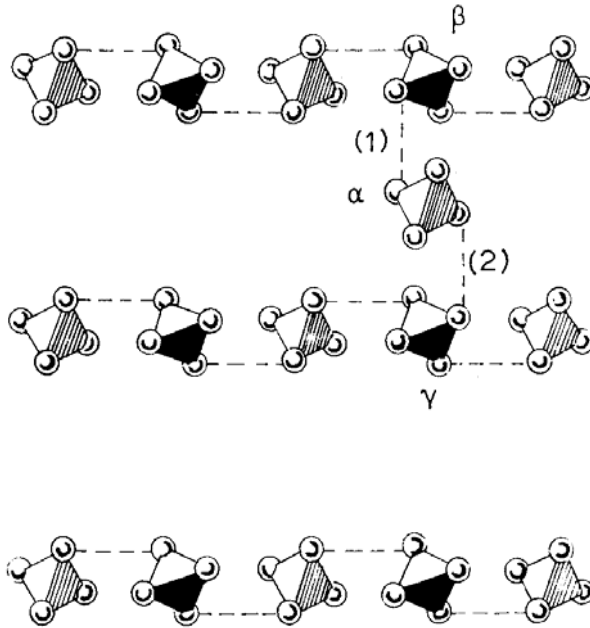


図3.6 KDPにおける水素結合

図3.6では水素結合で結びついた PO_4 グループをc軸の上から見ている。濃い色で示したものが上にあるグループ、薄い色は下にあるものである。この上に α と記してある1つの PO_4 を載せる。これは β と γ の PO_4 と水素結合(1)と(2)で結びついている。このとき(1)と(2)のプロトンの位置は α を載せる前に決まっているので、 α の双極子の方向(上、下、横)は一義的に決まる。ここで α につく水素結合(1)、(2)で β に近いとき+、遠いとき-とする。ここで(1)が+か-かは、(2)には無関係であることに注意。

(オ)ある PO_4 グループの双極子が+cを向く確率 L_+ は、全ての双極子が上を向く確率 n_+ に等しい。他も同様。したがって

$$L_+ = n_+, L_0 = n_0, L_- = n_-.$$

これは結晶が一様であることから来る。

ここで(1)が+となるのは、 α の双極子が+cを向くか、横向きになる場合の半分であるので、(1)が+となる確率は

$$p = n_+ + \frac{1}{2}n_0 \quad (3.2)$$

同様に、(1)が-となる確率は

$$(1-p) = n_- + \frac{1}{2}n_0 \quad (3.3)$$

(1) と (2) が両方とも + となる確率は p^2 、両方が - となる確率は $(1-p)^2$ 、一つが正、もうひとつが - となる確率は $2p(1-p)$ となる。結局、全ての双極子の配置数 F は、 をつけ加えることによって次式となる。

$$\begin{aligned} F(N_+, N_0, N_-) &= p^2 F(N_+ - 1, N_0, N_-) \\ &+ 4p(1-p)F(N_+, N_0 - 1, N_-) + (1-p)^2 F(N_+, N_0, N_- - 1) \end{aligned} \quad (3.4)$$

これより が上を向く確率 n_+ 、下を向く確率 n_- 、横を向く確率 n_0 は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} n_+ &= p^2 F(N_+ - 1, N_0, N_-) / F(N_+, N_0, N_-) \\ n_0 &= 4p(1-p)F(N_+, N_0 - 1, N_-) / F(N_+, N_0, N_-) \\ n_- &= (1-p)^2 F(N_+, N_0, N_- - 1) / F(N_+, N_0, N_-) \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで (3.1) より

$$\begin{aligned} a^{N_+} b^{N_0} c^{N_-} &= p^2 a^{N_+ - 1} b^{N_0} c^{N_-} + 4p(1-p)a^{N_+} b^{N_0 - 1} c^{N_-} \\ &+ (1-p)^2 a^{N_+} b^{N_0} c^{N_- - 1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

したがって

$$1 = p^2 / a + 4p(1-p) / b + (1-p)^2 / c \quad (3.7)$$

また (5) より

$$\begin{aligned}
n_+ &= p^2 / a \\
n_0 &= 4p(1-p) / b \\
n_- &= (1-p)^2 / c
\end{aligned}
\tag{3.8}$$

ここで

$$p = n_+ + \frac{1}{2}n_0, \quad (1-p) = n_- + \frac{1}{2}n_0$$

を用いると

$$\begin{aligned}
a &= (n_+ + \frac{1}{2}n_0)^2 / n_+ \\
b &= 4(n_+ + \frac{1}{2}n_0)(n_- + \frac{1}{2}n_0) / n_0 \\
c &= (n_- + \frac{1}{2}n_0)^2 / n_-
\end{aligned}
\tag{3.9}$$

これより状態の数 F として次式を得る。

$$\begin{aligned}
F(N_+, N_0, N_-) &= [\{(n_+ + \frac{1}{2}n_0)^2 / n_+\}^{n_+} \{4(n_+ + \frac{1}{2}n_0)(n_- + \frac{1}{2}n_0) / n_0\}^{n_0} \\
&\times \{(n_- + \frac{1}{2}n_0)^2 / n_-\}^{n_-}]^N
\end{aligned}
\tag{3.10}$$

今までの議論で $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2-}$ 四面体の分極が上、横、下を向く全体の数 N_+, N_0, N_- ($N = N_+ + N_0 + N_-$) が与えられたときに、プロトンの可能な配置の数 F が求まった。

自由エネルギー $A = U - TS$ を計算するために、まず F からエントロピー S を求める。これは Boltzman の式を用いて

$$S = k \ln F \tag{3.11}$$

(3.10) を (3.11) に代入すると、 S は n_0 と $x = (n_+ - n_-)$ の関数で書くことができる (演習問題)。

一方、内部エネルギー U は次式のように書ける。

$$\begin{aligned} U &= e_0 N_0 - PE = e_0 N_0 - (N_+ - N_-) \mu E \\ &= N[n_0 e_0 - (n_+ - n_-) \mu E] = N[n_0 e_0 - x \mu E] \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで μ は上向きあるいは下向きの双極子モーメントである。

n_0 および x に関する平衡条件

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_0} \right)_{T,x} = 0 \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_{T,n_0} = 0 \quad (3.14)$$

から次式を得る。

$$n_0 = \frac{4 - 2[x^2(4 - \exp(2e_0/kT) + \exp(2e_0/kT))]^{1/2}}{4 - \exp(2e_0/kT)} \quad (3.15)$$

これから (Helmholtz) の自由エネルギー A は x 、 T 、 E で書くことができる。この式は非常に複雑であるので、 x で展開した最初の 2 次までの項を下に示す。

$$\begin{aligned} \frac{A(x,T)}{NkT} &= -\ln\left[\frac{1}{2} + \exp(-e_0/kT)\right] - x\mu E/kT \\ &+ x^2\left[\exp(-e_0/kT) - \frac{1}{2}\right] + \dots \end{aligned} \quad (3.16)$$

外部電場 E のとき、転移温度 は

$$\Theta = \frac{e_0}{k \ln 2} \quad (3.17)$$

で与えられる。 $T = T_c$ のときには、どのような x も自由エネルギーを最小にする。またこの温度以上では $x = 0$ が、この温度以下では $x = \pm 1$ が実現される。したがって、転移は 1 次となる。(図 3 . 7)

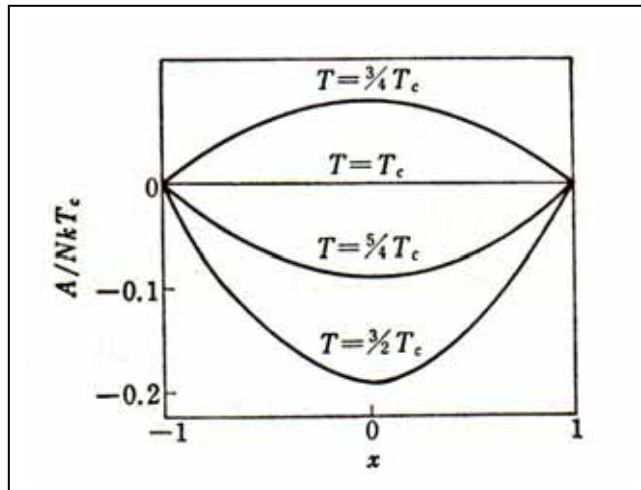


図 3 . 7 Slater 理論から得られる自由エネルギー

感受率 は

$$P = Nx\mu \quad (3.18)$$

および (17) 式から簡単に求まり、次式となる。

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial^2 A}{\partial P^2} = \frac{N\mu^2}{2kT[\exp(-e_0/kT) - \frac{1}{2}]} \\ &= \frac{N\mu^2}{2kT\left[\left(\frac{1}{2}\right)^{\Theta/T} - \frac{1}{2}\right]} \approx \frac{N\mu^2}{k \ln 2(T - \Theta)} \quad (3.19) \end{aligned}$$

これより Curie-Weiss 則が成立していることがわかる。

演習問題 (3.1)

- (1) プロトンの配置の数 F (3.10) 式および Boltzman の式 (3.11) を用いて、エントロピー S を求めよ。
- (2) (3.16) 式で与えられる自由エネルギー A を温度 T をパラメータとして x の関数として示せ。その場合 T は転移温度 で規格化した値 T/T_c を用いよ。