

【 22 】

氏 名	徳 永 正 晴 とく なが まさ はる
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 111 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Theory of Ferroelectric Phase Transition in KH_2PO_4 Type Crystals —Dynamical Properties— (KH_2PO_4 型結晶の強誘電性相転移の理論—ダイナミカル性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 原 武 生 教 授 富 田 和 久 教 授 寺 本 英 教 授 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

現在までに見出されている多くの強誘電結晶の中で、水素結合が重要な役割を演じていると信じられている物質の一群がある。その中でも、二水素リン酸カリ (KH_2PO_4) およびそれと同型の強誘電体については、古くから実験的にも理論的にも研究がなされ、その強誘電的相転移の分子の機構は、はっきり明らかにされたものと信じられていた。スレーターによると、この物質の強誘電相は、水素結合がつくる網目の中で水素の位置にある種の秩序配置ができる結果出現するものとされている。しかしこの種の結晶体には、水素を重水素に置きかえると、キュリー温度が約2倍近くも上昇するという非常に大きな同位元素効果がある。この異常性を説明するためには、プロトンが水素結合に沿って2つの平衡位置の間を、量子力学的トンネル効果によって往復していることを考慮する必要があるとするブリנקの説が出ている。現在までに集積された実験事実からは、プロトンの秩序無秩序配置説とトンネル効果説のいずれが正しいかを決め得るまでには至っていない。

申請者徳永正晴はこの点に注目し、その主論文において今までの実験を整理し、独自のモデルに基づいて理論的予想を立てながら、 KH_2PO_4 型強誘電体の相転移の機構をきめる新しい実験を提案することを試みている。まず申請者は、水素結合の網目を構成するプロトンの集まりを相互作用し合っている協力系と考え、各プロトンの2つの可能な平衡位置を標示するために、大きさ $\frac{1}{2}$ の仮想的スピンを導入して、そのz-成分で各プロトンの配置を表わし、そのx-成分で2つの平衡位置間のトンネル効果を表わす方法によって、プロトン系と同等な仮想的スピンの集団を用意する。このモデルは、スピン間の相互作用を適当に選ぶことによって、スレーターが考えたモデルを特別の場合として含ませることができ、また有効磁場をX方向に考えることによって、任意の強さのプロトンのトンネル効果を取り入れることができるので、2つの立場を同時に考慮できる点で都合がよいだけでなく、強磁性体の相転移との類似を充分利用することも可能にしている。そこで申請者は、このスピン系のダイナミカルな性質を調べるために運動方程式を立て、標準的方法によってスピンの相関関数を計算し、その結果を逆にプロトン系にほん訳して、種々の興

味ある結論を引き出している。たとえば強磁性体におけるスピン波に相当する運動のモードの存在から、水素結合中のプロトンの集団運動が可能であることを示し、その集団運動の振動数の大きさ、温度変化を相関関数に対する結果から導き、中性子線散乱強度の理論式と結びつけて、そのようなモードの観測可能性を議論している。また時間相関関数のフーリエ分解を求めて、それから複素誘電率に対する理論式を導き、キュリー点前後で期待される異常性について考察している。そして最後にスレーター説とブリנק説に有利あるいは不利になる今までの実験事実を表示し、今後なすべき実験として中性子の非弾性散乱とか遠赤外吸収その他をあげ、理論の結果に照らして如何なる観測結果が出ればいずれの説の決め手になるかについて議論をおこなっている。

参考論文Ⅰは主論文と同じモデルで静的な性質を計算したもの、参考論文Ⅱは双極子と偏極できるイオンの集まりに対して統計力学を適用して種々の可能な相転移について議論したもの、参考論文Ⅲ～Ⅳは主論文がつくられる過程における研究速報である。

論文審査の結果の要旨

KH_2PO_4 型の強誘電体は、相転移に対する著しい同位元素効果、すなわちその水素を重水素で置換したときキュリー温度が大きく変化する効果によって注目され、この異常性が、結晶中のプロトンの量子力学的トンネル運動の存在によって説明できるか否かが問題になっていた。そして新しい実験手段によってこの同位元素効果の真の原因を探る試みが多くなされてきたが、まだ解決されていない。

申請者は、この問題の解明には、水素結合の網目をつくるプロトン系のダイナミカルな性質を調べることが本質的に重要であることを注意し、プロトンの量子力学的トンネル運動を取り扱う巧妙なモデルを用いて、ダイナミカルな性質の詳細な理論的計算を実行している。そのモデルでは、プロトン系の問題をそれと同等なスピン系の問題にすりかえ、今までに発展して来た強磁性理論の諸方法を活用し、その結果を逆にプロトン系にはん訳して、種々の興味ある結果を導いている。この研究で得られた結論は、水素結合系のプロトンが集団運動をする可能性があり、それを中性子線の非弾性散乱によって観測できる可能性を指摘している点、そして集団運動の振動数の分散関係とその温度変化を予言し、その他に誘電分散あるいは遠赤外吸収の測定によって、相転移のおこるキュリー点近傍で期待される異常性からプロトンの運動について重要な情報が得られることを示した点である。これは未解決であった相転移の機構について新しい実験を提案するもので、この分野の今後の発展に重要な寄与をすることが期待される。

参考論文4編は、いずれも主論文の先駆となったもので、いずれも価値があるものである。

これを要するに、申請者徳永正晴の論文は、強誘電体の相転移の機構について創意に富んだ新しい提案をしたもので、この方面の分野に寄与するところが多く、本論文は理学博士の論文として価値があるものと認める。