

学 位 論 文 題 名

Dynamical Susceptibility for the KDP-type Hydrogen-Bonded Ferro-Electric Crystal

(KDP 型水素結合強誘電性結晶に対する動的感受率)

学位論文内容の要旨

磷酸二水素カリウム (KH_2PO_4 , 以下 KDP と略す) は 1935 年にその強誘電性が発見されて以来、水素結合型強誘電体の代表物質として多くの研究者の興味を惹きつけてきた。この結晶構造の最も特徴的なことは PO_4 四面体を結ぶ水素結合の存在である。中性子回折実験により、水素結合上には $T > T_c$ (T_c は転移温度) において 2 つの極小位置を等確率で占め、 $T < T_c$ ではどちらか一方に局在することが示された。このことは PO_4 四面体の周りのプロトンの配置を引き金として、 P^{3+} , O^{2-} , K^+ が自発分極の発生する c -軸方向に静電的に変位すること、つまり KDP の相転移は自発分極が生ずる PO_4 四面体のまわりのプロトンの水素結合上における配置の秩序-無秩序相転移と考えることができ、KDP の相転移に関する様々なミクロなモデルが提案されてきた。

1941 年、KDP に対するミクロな視点による最初の理論が Slater によって提出された。Slater の理論の最も特徴的な点は、Pauling の氷に対する理論からの類推で、「ice rule」と呼ばれる PO_4 四面体の周りのプロトンの配置に対する制限を導入したことである。ここで「ice rule」とは次の 2 点のことである。

1. 水素結合上にはただ 1 つプロトンが存在する。
2. PO_4 四面体の周りには 2 つプロトンが近接する。

この規則は、「氷結晶 (H_2O) において O-O 間には水素が 1 個あり、かつ水分子 H_2O の形を保存しつつ氷結晶を構成している」ということを反映している。この仮定の下、Slater は KDP の強誘電相転移を見事に説明した。このモデルは PO_4 四面体が分極を担っているにも関わらず双極子-双極子相互作用を一切考えないという一見変わったものであったにも関わらず、KDP 相転移に関する最初の統計理論として広く受け入れられた。

Slater 理論から得られる自発分極は、転移点 T_c において絶対零度における自発分極に一致するという有限温度であるにも関わらず揺らぎがないという意味で「奇妙な一次相転移」をするものであった。1948 年、Takagi は当時実験的には KDP の 2 次転移を示す為に「ice rule」の 2 番目の仮定を緩め、 PO_4 四面体の周りにプロトンが 3 個、あるいは 1 個隣接する場合も許すことで (Slater-Takagi モデルと呼ばれる)、自発分極が T_c で連続的に変化することを示した。

1960 年、Senko はより現実的なモデルとして、Slater-Takagi モデルに長距離力である双極子-双極子相互作用を導入し (Slater-Takagi-Senko モデルと呼ばれる)、自発分極や誘電率などの物理量の実験とのより良い一致には双極子-双極子相互作用が必要であると結論している。さらに Silsbee らは Slater-Takagi-Senko モデルを調べ、長距離力の大きさが系が 1 次または 2 次転移のどちらかが起きることを決定づけることを示した。その当時実験的に KDP は 2 次転移を示すと思われて

いたが、その後 KDP は 2 次に近い 1 次転移であることが示され、Slater-Takagi-Senko モデルにおける長距離力の重要性が示唆された。

ところで、Slater から始まって Silsbee らの理論は静的性質に議論を絞ったものであった。KDP の動的性質に関する理論としては、Yoshimitsu と Matsubara が本質的に Slater-Takagi モデルと等価なモデルに対し、動的感受率の転移点より上における計算を行い、Matsumoto と Ogura が長距離力を考慮した Slater-Takagi モデル、すなわち Slater-Takagi-Senko モデルに対し現象論的な議論により転移点より上に限った系の動的感受率を計算している。さらに我々はこれまでなされていない転移点以下での計算も視野にいれ、短距離相互作用のみを考慮した Slater-Takagi モデルに対し、非平衡統計力学の一手法である経路確率法 (Path Probability Method, PPM) の四面体カクタス近似を用い、動的感受率を計算した。四面体カクタス近似とは、系を取り扱う際に、点の状態及び四面体の周りの状態のみを考慮する近似であり、これは Slater に始まる一連の理論の取り扱いと等価な近似であり、水素結合上のプロトンの配置及び、 PO_4 四面体の周りのプロトンの配置の 2 点を考慮した ice rule を効果的に取り込む事が出来る近似である。この近似では自発分極の解析的な表式が得られるため、転移点の上下における動的感受率の計算に成功した。しかし長距離力である双極子-双極子相互作用を考えていないため転移は必ず 2 次転移となり、 T_c において系は critical slowing down を起こし動的感受率の実部がゼロになってしまう。実験的には転移点で動的感受率の実部の小さなくぼみが観測されており両者のよりよい整合性が課題となっていた。

本研究では実験結果と理論とのより良い一致を目指すために、KDP の転移が 1 次であることが本質的であると考え、長距離力がある場合の Slater-Takagi モデルについて動的感受率の計算を試みた。系の動的感受率は平衡状態からの外場に対して線形のずれを計算する。そのために必要な平衡状態の様々な物理量は PPM の平衡統計力学版であるクラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM) を用いて計算した。本質的に PPM での定常解は CVM で得られたものと同一である。長距離力がある Slater-Takagi モデルの場合、以前とは違い自発分極の解析的な表式は得られない。その際にクラスター変分法の数値的解法である自然逐次法 (Natural Iteration Method, NIM) を用いた。NIM は CVM の性質を巧妙に利用し CVM の熱平衡条件式である複雑な連立非線型方程式を解くことを可能にし、そのおかげで我々は今回、通常解析的に取り扱うことの難しい低温側における平衡状態の物理量を数値的に求めることができた。動的感受率の計算の結果、1 次転移を示すパラメータにおいては系の緩和時間が発散していないことを反映して、実験で観測されている動的感受率の実部の小さなくぼみが現れると理解される。

本研究により、1 次相転移を示す KDP の動的感受率の実験により近い定性的な説明には、長距離力の存在が本質的であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主査	教授	和田	宏
副査	教授	徳永	正晴
副査	教授	八木	駿郎
副査	教授	小野寺	彰
副査	助教授	根本	幸児

学位論文題名

Dynamical Susceptibility for the KDP-type Hydrogen-Bonded Ferro-Electric Crystal

(KDP 型水素結合強誘電性結晶に対する動的感受率)

KDP(KH_2PO_4) 結晶は歴史的には強誘電体物質として二番目に発見された物質で、水素結合型強誘電体の典型物質として多くの研究がなされてきた。KDP では、磷酸基 PO_4 の酸素を結ぶ水素結合ボンドでネットワークが張られ、かつ水素原子 H を重水素 D 置換したものは転移温度が 100 度近くも上がるため、水素ボンド上にあるの二つの平衡位置のどちらをプロトンが占有して行くかが相転移現象において本質的な役割をしていると考えられている。1941 年 Slater は氷結晶 H_2O と KH_2PO_4 との類似性に注目し、(1) 各水素ボンド上にはプロトンが必ず 1 個あり、かつ (2) PO_4 に隣接して 2 個のプロトンがある、とする氷則を KDP に適用しミクロな理論を確立した。その後、氷とは異なり、(2) の規則をゆるめ PO_4 に隣接するプロトンの数を 0 個から 4 個のまで許す Slater-高木模型がより現実的モデルであるとされるようになった。氷則を考慮して水素ボンド上のプロトンの配置、及び PO_4 に近接するプロトン配置を適切に扱うには統計力学の近似法である 4 面体カクタス近似を使う事が重要である。これらの模型に対して動的感受率のような動的な性質の計算は、これまで常誘電相での計算は行われているが強誘電相では行われていない。通常、このような計算は系の時間発展を決めるマスター方程式から出発するのが定番であるが、そこからはじめると系統的な近似法に到達できない事がこれまで秩序相で成功しなかった理由である。申請者は系のマスター方程式を導く変分原理から出発しそこで静的なクラスター変分法に繋がる系統的近似を行うと秩序変数に関する運動方程式が導かれることに注目し、4 面体カクタス近似で強誘電相でも有効な理論を構築した。しかし、Slater-高木模型に直接適用すると二次転移となって実験を説明できない。申請者はこれまで無視されていた系が持っている電気双極子間の長距離相互作用を考慮すると系の相転移が一次転移に変わりうることを利用した結果、系の緩和時間が有限となり実験と矛盾しない結果が得られることを示した。申請者は、また、同時に強誘電相における光散乱強度を求め実験を

定性的に説明することにも成功した。このようにこれまで成功していなかった秩序相における動的感受率および光散乱強度を計算し実験との対応を明らかにしたことは、この分野における発展にとって顕著なものがある。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があると認めるものである。