

物性研だより

第4卷
第4号
1964年10

目 次

研究室だより

- 小林(浩)研究室 小林 浩 1
- 磁気I研究室 石川 義和 6
- 分子研究室 長倉 三郎 10

研究会報告

- 「強誘電体の相転移」 中村 輝太郎 12
- 「無機化合物の光学活性」 山崎 一雄
斎藤 喜彦
野 菲曉 21

研究会予告 28

物性研ニュース 29

Technical Report of ISSP 新刊リスト 31

研究室だより

小林研究室

小林 浩

可成り前の「物性研だより」の研究室紹介の欄に、我々が何を目標として出発しやろうとして居るかを書いた。以来、年月は光の速さで、我々は牛の歩みで進むので、思うにまかせぬ事も多く、現在に到っている。それでも一步なり、二歩なりあゆんでいると思うので、それはそれなりによろこびもある。我々の最終的な部屋の移転も、この5月に終り、仕事の方も軌道にのりつゝある様なので、これからを楽しみにして居る。

我々の当面の目標は、イオン性絶縁体の、ポーラロンを考慮した帶構造を知る事にあり、これを実験的にさぐって行こうとするものである。大ざっぱにわけて、これには恐らく、光学的な過程を通して進むものと、サイクロトロン共鳴を含めての輸送現象を追うものとの、二つの方向が考えられるが、我々は後者の立場をとって居る。イオン性結晶の光学的な性質についての研究は、その歴史も古く、又可成りの測定結果もあるが、輸送現象となると、測定上の困難さの為か、ハロゲン化銀を除いては信頼に足る仕事は皆無にひとしく、この事が我々のこの方面に進む動機の一つとなって居る。それと同時に、輸送現象には、イオン性結晶に特有なポーラロンが直接顔をのぞかせるので、理論家が随分前から云つて居る、ポーラロンの存在を実証する手がかりが得られるのではないかと云う事も、又魅力の一つになって居る。

我々が現在進んでいる位置は、半導体研究が歩んだ長い道程の初期の段階にある。云いかえれば、電流磁気効果に関する測定を興味の対象として居る。我々はこれ等の測定に先立ち、何故半導体では容易に測定出来るものが、イオン性結晶では困難であるかという理由を考えて見た。結論は、簡単に云えばこうである。例をホール効果にとて見やう。純粹なイオン性結晶は普通絶縁体であるので、キャリアーは光励起によって作られるが、その寿命は非常に短く、したがってキャリアー濃度は極めてひくい。この為に、電場・磁場の存在下で、キャリアーの移動を通して定常状態のホール電場をつくるには、長い時間がかかる事が予想される。特に低温では、普通半導体で用いられる様な測定法では、実際上、定常ホール電場の形成は困難であり、電流密度ベクトルの方向が、はじめに与えられた電場方向にむいていると云う保証が得られない。したがって、一般にはホール角は小さく、易動度は見掛け上非常に低く観測されると

思われる。これは、低温に於ては、真性半導体のホール効果の測定が困難であり、又不正確であると云う事にも関係する様に思われる。次に電極も問題である。結晶と電極の間で、電子の移動に対してバリアーの無い接触をつくる事は、イオン性結晶では困難で、又バリアーが無いと云う保証を得る事も不可能に近い。したがって、もしバリアーが存在すれば、空間電荷による分極の為に、結晶内の電場強度は著しく変り、何を測定して居るのかわからぬ事になる。

以上が我々の考えた主な理由であり、これをさける為には、電流磁気効果の測定に於て、半導体の測定の処方箋を忘れ去るのが賢明であると考えた。さて、上記の困難性をくぐりぬける方法は、原理的には明瞭で、ホール電場の形成をキャリアーの移動に依存せぬ事と、結晶と電極との接触をとり去る事が最も簡単な答である。これは、10年近くも前に Redfield が考へ、又彼が実際に測定に用いた方法である。即ち、互に直角な電場、磁場の存在の下に、更に第三の、即ちホール電場の方向に外部より結晶に電場を与える、この結晶に光をてらして充分低濃度のキャリアーを作り、この時のホール電場方向の電流密度が零になる様に、第三方向の電場の強さを加減してホール角を測定する。即ち、ホール電場を結晶自身の電子の横方向の移動による分極によって作るのではなく、外部より与える。この様にすると、キャリアー濃度の低い事による困難性をさける事が出来る。次に電極の問題に関しては、人為的に電極を結晶から絶縁して、電極結晶間の電子の出入りを遮断し、電子は結晶内部でのみ運動する様にして、この問題を解決する。この Redfield の方法は誠にすぐれたものであるが、實際上は彼の用いた方法に色々の難点がある。後に、小林 — Brown により、上記の原理をパルス回路で作動させることにより欠点がとり除かれて居るので、我々はこの方法により測定を行なって居る。以上の様な注意と方法にしたがって、我々はこの1年半ばかり、CdS と TlClについて測定を行なって来たので、次にその結果をお知らせしたいと思う。

1. CdS のホール効果

CdS は光学的にも、電気的にも、非常に多くの測定がなされて居る物質であるが、その intrinsic な電気的性質については、意外に思われる程研究が少ない。電子のホール効果に関しては、常温より液体窒素温度附近迄は割合によくしらべられ、ことに近年に到って、その温度範囲での易動度の温度変化に対する解析がなされる様になって来ている。温度がそれより低くなると、従来の数多くの測定によれば、温度の低下と共にホール易動度は、液体窒素温度の $5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{volt sec}$ より急激に減少し、低温ではこれより数桁も小さくなり、

殆んど測定不可能に近くなるとされて居る。一方、沢本や Dexter 等は、最近 2°K 以下で CdS 光電子のサイクロトロン共鳴の観測に成功して居り、この結果からすると、この温度では、電子移動度は $10^5 \text{ cm}^2/\text{volt sec}$ 近くの大きな値でなければならぬと考えられる。したがって、サイクロトロン共鳴より推定される散乱の緩和時間と、ホール効果よりのそれとの間には非常に大きな差がある。我々はこの矛盾の原因が、前に述べた様な理由に基づいて、普通半導体で用いられる方法をそのまま採用したホール効果測定そのものにあると考えた。

幸いに、松下東京研究所大貫氏の御好意で、同研究室で作成した純粹な CdS 単結晶を使う事が出来たので、このものについて、我々の方法でホール効果を測定して見た。温度範囲は常温より、サイクロトロン共鳴の観測された温度に相当する 1.8°K 迄である。得られた結果より易動度を計算してみると、常温より液体窒素温度附近迄は従来の結果と一致するが、それ以下の温度では従来の結果と全く異り、易動度は $\propto T^{-\frac{1}{2}}$ に比例して温度の低下と共に増大し、 1.8°K で約 $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{volt sec}$ に達する事がわかった。この事は、 1.8°K では、散乱の緩和時間がサイクロトロン共鳴から推定されるものとほど等しい事を示し、ホール効果からの測定が、サイクロトロン共鳴の測定と完全につながる事を意味する。

易動度の高温側の観測値の温度依存性より、電子の有効質量として $0.19 m_e$ が計算され、従来の光学的な測定よりの値と、よい一致を示し、低温のサイクロトロン共鳴より得られるピエゾポーラロン効果の顕著な場合の有効質量と、 10% 程度の差がみとめられた。又易動度は、高温側では、大部分が格子の光学振動による散乱と、一部ピエゾ効果による散乱によって支配され、低温側では、殆んど完全にピエゾ効果による散乱によって支配されている事がたしかめられて居る。

更に、結晶軸に対する易動度の異方性も、同時に見出されて居る。この異方性は、高温側即ち格子の光学振動による散乱が優勢な領域では観測されず、低温側即ちピエゾ散乱が優勢な領域に於てのみ顕著にあらわれる。この異方性は、サイクロトロン共鳴から知られる有効質量の異方性とは逆で、C 軸と直角方向に加速された電子の易動度、 μ_{\perp} 、或はピエゾ散乱の緩和時間、 τ_{\perp} が、C 軸と平行に加速された場合の $\mu_{||}$ 、或は $\tau_{||}$ よりも 50% 程度大きい事を示して居る。この事実に対する理論的な解析は、豊沢さんに色々教えていたゞきながら現在進行中で、近い内に一応の結論が出るものと思って居る。

ホール効果の磁場強度依存性は、易動度の小さい高温側では直線的であるが、低温になり易動度が大きくなるにつれて彎曲する。我々は標準型の帶構造を仮定して計算をして見たが、

測定値は理論値とよく一致し、CdS の導電帯の帶構造はそんなに複雑なものではないとの印象をもって居る。

最近我々が特に興味をもって居る事は、ピエゾポーラロン領域、即ち 4°K 以下での現象である。ホール効果の測定からは、この領域での見掛けの易動度の温度変化は、大略 $T^{-\frac{1}{2}}$ にしたがい、さして異常な現象は認められぬ様でもあるが、精度の問題もあって、はっきりした事は云えない。そこで我々は、この温度領域での磁気抵抗の測定を計画し、最初に述べたイオン性結晶の電流磁気効果測定に対する注意を考慮しながら、現在装置を組立中である。

2. TlCl の 2 キャリヤー光電導とホール効果

不純物を含まぬ I-VII イオン性化合物に於て、低温での光電流に対する正孔電流の寄与が、電子電流のそれより大きな例は知られて居ない様に思う。たゞ僅かに Brown 等の測定によって、AgBr では 4°K 附近で正孔電流が、電子電流の数分の一程度存在するだろうと云う推定がなされているが、これが低温に於ける、正孔電流の唯一の観測例であろう。何故我々が、I-VII 化合物の正孔電流の存在に興味をもつかと云うと、電流磁気効果より価電子帯をさぐる為には、正孔電流の存在が是非必要であるからである。I-VII イオン性化合物の価電子帯は、実験的には何一つわかつて居ないので、もし正孔電流が電子電流より大きな結晶があれば、価電子帯をしらべる上に、大いに希望が出てくると考えられる。

我々が I-VII イオン性化合物として、TlCl を選んだのには種々の理由がある。第一には、この物質が光電性で、又光学的性質が割合によくしらべられて居る事、第二には、輸送現象のよくしらべられて居る NaCl 型のハロゲン化銀と異り、結晶構造が CsCl 型である事、第三には、誘電率が異常に大きいので、大きなポーラロン質量が期待出来る事、第四には、イオン結晶の中で、アルカリハライドを最右翼とすれば、この物質は左翼に近く、共有結合を幾分含むらしいので、正孔電流が期待される事等である。

結晶は自家製で、神前さんの所で行なって居る、アルカリハライドの精製法を真似て作製した。光電流はプロッキング電極の方法で、光量を充分に小さくして測定して居る。光電流の波長依存性を解析すると、 80°K 及び 17°K の温度では、共に電子及び正孔により電荷がはこばれて居り、 17°K では正孔電流の方が、又 80°K では電子電流の方が優勢である事が明瞭になって居る。この電子電流と正孔電流の優劣は、丁度 50°K を境として逆になる。

一方、この結晶について、CdS の時に用いた装置を使ってホール効果を測定すると、やはり 50°K を境として、それより高温、即ち $80 \sim 50^{\circ}\text{K}$ の範囲では電子符号による、 50°

K以下では正孔符号によるホール信号が観測され、光電流の測定結果から予期されるものと矛盾しない結果を得た。80°Kより温度をさげると、電子易動度は急激に増大し、50°K以下になると、正孔易動度は同じく急激に増大する。この易動度の温度に対する傾斜は、共にほど格子の光学振動のデバイ温度にひときわ、ホール効果には、電子及び正孔よりの二種類の寄与が混り合って居るので、今の所、電子及び正孔ポーラロンの有効質量や、格子との結合係数を推定する迄には到って居ない。測定された正孔符号の易動度は比較的大きく、4°K附近で数千 $\text{cm}^2/\text{volt sec}$ である事は、正孔の運動をつかまえ得た事と共に、正孔による電流磁気効果の測定に希望を与えてくれる。

電子及び正孔の高電場効果については、80°Kでは、少なくとも数千 volt/cm 迄はオーム則に従うが、17°Kでは、対数表示でオーム則から $1/2$ 乗則に移る折れ曲りが見出されて居る。たゞ結果の解析の為には、一種類のキャリアーの易動度が、単独にわかつて居る必要があるので、これは次の問題となって居る。

以上の様に、T1 C1 中では、電子及び正孔が共に動き得る事がわかったので、我々が今必要な事は、単独のキャリアーによる光電流を示す T1 C1 の作製である。もし、この様な結晶を作る事が出来れば、我々は導電帯、及び価電子帯を各々独立に観察出来るわけで、この為に結晶作成の準備を進めて居る。これと同時に、液体窒素温度以上でのドリフト易動度を測定するねらいで、パルス回路をも組立中である。

以上が我々の、現在進行なって来た仕事の大略の紹介である。当研究のメンバーは、今迄、我々と共に仕事をして来た松下東京研究所の志賀が引上げたもので、小林、藤田及び川井の3名のみで、至って小世帯である。しかし我々の周囲には、豊沢さんをはじめとする、すぐれた理論家や実験家が数多く居るので、討論をして載く機会は非常に多く、何にもましてこれこそが、我々の一番の仕合せだと思って居る。

最後に、この方面に興味をお持ちの方がありますならば、我々としては、共同研究なり、或は又その他の方法で一緒にやって行きたいと思って居ります。その節はお知らせ載ければ幸です。

磁 気 I

近 角 総 信
石 川 義 和

磁気Iの研究室が発足してから5年、最初の研究室だよりを書いてから2年半の月日がたちました。前回のたよりには私達のもつ構想を主として書きましたが、今回はその構想がどの程度実現したかという事と、現在の研究内容を御紹介したいと思います。

私達がもった最初の構造は思いついた事が容易に即座に実行出来るように研究室を整備するということでした。

このことは、思いついたら2・3日で単結晶が得られ、それの方位がたゞちにきめられて測定器にかかり、低温から高温までの測定が容易(自動的に)出来るということです。その為に結晶作成と成形という比較的地味な設備を整備することに相当努力しました。この設備は現在磁気IIを始め他の研究室でも大いに活用されています。測定器に関しては、磁気モーメント、磁気異方性、磁歪といった基本的な量の測定器の整備に重点をおき、中性子回折、N.M.R. Mössbauer効果といった所謂新しい手段による測定は、他の研究室との協力で常に一緒に行なって行くという立場をとったのでした。5年たった現在、やゝひいき目でみて約80%この目標は達せられたと言うことが出来ましょう。その事について一つの実例を申上げましょう。

近角と脇山が今年の1月にCoをbaseにしたHexagonal構造をもつ金属の磁気異方性の研究というテーマを掲げて研究をスタートしました。これは金属の磁気異方性を研究する際に、uniaxial anisotropyの方がcubic anisotropyより理論的に取扱い易いというところから選んだテーマですが、Hexagonal phaseは高温でf.c.c.にマルテンサイト変態をするため、Hexagonal phaseの単結晶作成は極めて困難であるために、このテーマを押んだ事もあるようです。研究結果は9月のNottingham国際磁気会議で報告されますが、それまでの半年間にCo+不純物(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu,)の単結晶を計14個つくり、それは球状にし、He温度で測定を行なったのですから、研究は相当のスピードで行なわれたわけです。その間1%Fe-CoはK₁の符号が純Coと逆になるということを発見し、Hexagonal構造のCo中ではFeは異状に大きい磁気異方性を生ずるのかと湧立ったのですが、これは十川氏(結晶I)によるX線の測定とMössbauer効果(大野研)の測定によって、Feのせいではなく結晶構造がh.c.c.でなくなつたためである事で落着きました。

た。この実験結果は芳田等によって理論的に説明されましたが、この様な協力とスピードが出来るようになったことは漸く物性研の機能が軌道に乗って来たことを意味しています。

さて個々の装置ですが、金属単結晶炉は順調に動き、融点1700°C以下、特にいやな変態のない金属合金で、真空中安定であれば充分に大きい結晶が1日で得られます。フェライト単結晶も、雰囲気調整して Fe^{2+} の量を厳密におさえ、相当大きいのが確実に得られます。融点が1600°Cより高いものは温度不足で出来難いのですが Fe_3O_4 やこれより Fe^{2+} の多いものはいゝ結晶が得られます。最近 $\text{Fe}_2^{2+}\text{TiO}_4$ の作成に成功しました。その他高融点揮発性な物質、(CrやFe,Mn合金等)には stress annealing や誘導加熱炉を用いる方法を開拓しています。私達の研究室に最近入ったものにプラズマジェット式ボタン溶解炉があります。これは高融点の物質を少量とかすのに便利で、物性研内の他の研究室でも重宝がられています。

出来た結晶の方位をきめ、求める形に切出すのも最初やろうとすると仲々抵抗を感じるのですが、私達の研究室には大部熟練工が出来ました。フェライト3mmの球ならば3時間で $1/1000$ の精度で球にし、その日の中に方位をきめて装置にて set するものもあり、単結晶の扱い方が気安くなった感がします。

測定器の中で最も完備して来たのが磁気トルク計で

強力トルク計($10^5 - 10^4$ dyne-cm)

低温用トルク計($10^4 - 10$ dyne-cm)

高温用トルク計()

薄膜用トルク計($1 \sim 10^{-2}$ dyne-cm)

が連続して動いています。磁気モーメント、帶磁率の測定には、高温・低温用天秤が一応万足に動いています。懸案だった振動型磁力計も漸く進行して今年中には動き出す見込みです。

研究計画として現在我々がもっているのは以下のようにいくつかに分類することが出来ます。

1. 3d遷移金属の磁性

近角は遷移金属及び稀土類金属合金の磁気モーメント及び磁気異方性をもう一度すべて精密に測定しようという野望をもっています。先に述べた Co + 不純物の磁気異方性の研究もこの計画の一環としてなされたものです。

石川は特に合金の磁気モーメントの局在性の問題に興味を持っています。今迄の多くの実験事実によると強磁性合金(Fe-Co, Fe-Ni等)では磁気モーメントが原子に局在し

ているというモデルがよいようですが、Cr や Fe-Mn の様な反強磁性体ではむしろ局在していないという見方の方がよりよいらしいので、このような磁気モーメントの局在性と磁気構造の関聯をたしかめるために、反強磁性 Fe 合金、特に Fe-Mn を梅林（大学院）と共に研究しています。今年は中性子回折によるこの物質の研究に最も勢力をそゝぎたいと思っています。局在性に関聯して行なっているもう一つの研究は Cr と Fe の不純物の入った物質の研究で、これは石川がフランスで行なった研究の継続ですが、Spin Density Wave を持つ Cr と局在磁気モーメントをもつ Fe がどのように相互作用するかは甚だ興味あり、目下単結晶による中性子回折（星埜研と共同研究）、Mössbauer 効果（大野研と共同研究）Fe の ESR（伴野研と共同研究）が進行しています。

2. フェライトの磁気異方性

3 年前から石川、庄野によってマグネタイト中の Fe^{2+} の挙動を知るために $\text{Fe}_2^{2+}\text{Ti}^{+4}\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 系の磁気異方性及び磁歪の測定が進行していましたが、庄野は $\text{Fe}_2^{2+}\text{TiO}_4$ が 50 % を越し Fe^{2+} が A site に入るような組成の物質では K_1 及び λ が著しく大きくなることを見出しました。例えば $0.56 \text{ Fe}_2\text{TiO}_4 - 0.44 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ の 80°K での K_1 及び λ_{100} はそれぞれ $1 \times 10^7 \text{ erg/cc}$ 、 1×10^{-3} となり、これはフェライト中の Co^{2+} より大きいのです。これが A site の Fe^{2+} によるならば甚だ面白いのですが、まだそのような断定は下せません。この研究は庄野が秋本研の助手となつたため一時中断しましたが、現在再び始められ、先ず中性子回折でイオン分布を確かめましたところ、全固溶体を通じ Ti^{+4} は常に B site にある事を確認しました。次は A site の Fe^{2+} の電子状態ですが、これは最近 Fe^{2+} の電子状態に大きい関心をもつて Mössbauer 効果の研究をしている大野研といっく共同研究のテーマとなり、 $\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Fe^{2+} A site) あたりからスタートするつもりです。 Ti^{+4} が Fe_3O_4 の低温変態に及ぼす影響の研究は、近角、山田（大学院）によつて受つかれ、低温変態点以下の精密な測定がなされています。対馬は古くからクロマイトの磁性に興味を持って来ましたが、単結晶による帶磁率、磁気異方性の測定の結果が出て来つります。これ等の物質の強磁性共鳴吸収 NMR の測定が磁気 II との共同で行なわれています。

3. 薄膜の磁性

薄膜の研究は近角を中心とし委託研究員である小池田（沖電気）、藤原（日本電気）によって行なわれていますが、次の二つの研究テーマをもっています。

i) 異状薄膜の研究

ii) 人工的物質の作成

異状薄膜の一つの特性は、rotatable anisotropy(磁化容易軸がかける磁場によって変化する)ですが、先ずこの原因が stripe domainによることが最近わかってきました。

われわれのところでも小池田が電子顕微鏡室の鈴木氏の協力で、電子顕微鏡によるこの種のdomainの観測に成功し、stripe domainの原因が面に垂直な磁気異方性の存在に由来することがわかったわけです。目下この垂直磁気異方性の原因を単結晶薄膜で研究していますが、最近これが今まで考えられて来た負の磁歪によらないという結論が得られ湧立っています。ii) の人工的物質の作成とは、正常な状態では実現しない物質、(例えば Cu - Fe 合金等)を薄膜状態でつくってその磁性を研究したり、又強磁性薄膜を非強磁性膜ではさんだザンドウィッチ薄膜で交換相互作用の研究を行なうのですが、最近 sampling oscilloscope を入手しましたので、これをその目的に使おうと考えています。

最後に磁気Iの設備ではありませんが、中性子回折用回転型マグネットに使用するゴニオメーター(常温用)が最近漸く完成し、又 He 温度用も 11月には出来ることになりました事をお知らせします。低温で任意の方向に磁場をかけ中性子回折を行なう試みは現在世界のどこにも実現していませんので、新しい研究の出来ることを期待しています。面白い問題をお持ちの方はぜひ御連絡下さい。

(文責 石川)

分子研究室

長 倉 三 郎

現在行なわれている研究を大別すると、次の三つになる。一つは有機不飽和化合物の電子構造の研究で、この面では真空紫外分光光度計ができあがって、エネルギーの高い励起 π 電子準位のデータが得られるようになったことと、FACOM 202 電子計算機が利用できるようになったことによって、数年前に比べれば質の点で数段進んだ研究ができるようになった。第二は遊離基をはじめ、反応の途中に現われる不安定な化学種の電子構造を研究し、同時にそれぞれの化学種の反応機構における意義を明らかにしようとする研究である。この問題は化学反応研究の新しい一つの傾向であり、またいわゆる有機物理化学の中心問題となりつつあるが、この面では最近閃光による電子スペクトル測定装置が完成したので、従来からあった ESR 装置と組合させて閃光によって生ずる有機陰イオンラジカルの研究が展開されつつある。またこの分野の新しい研究装置として、理化学研究所の理論有機化学研究室において寿命の短い不安定な化学種の紫外領域のスペクトル測定装置を作りつつあり、将来は二つの研究室の間で、この問題について密接な協力を保ちながら研究を進める予定である。第三の問題は分子間の相互作用を通して分子集団の光学的、電気的、磁気的性質などを調べる研究である。ここではこの問題についてやや詳しく説明したいと思う。その中で大きな部分をしめる問題は分子性結晶の物性の研究であるが、その基礎となる水素結合、分子間電荷移動力など分子間力の研究にも重点を置いて研究を進めている。水素結合については、従来からその共有結合性に注目して研究を進めてきた。この問題は水素結合を通しての電子移動や水素結合の立体特異性と密接な関連があるので、分子性結晶の物性の面から興味があるばかりでなく、最近は分子生物学の面でも重要な問題として注目を受けている。水素結合の共有結合機構を実験的に証明する最も良い方法は、この機構に特有な新しい吸収帯を観測することである。ただこの吸収帯は 2000\AA 以下の真空紫外部に現われることが予想されるので、その測定と帰属を確定する上に多くの困難があった。われわれはこれまで多くの水素結合系について近紫外部から真空紫外部に出る電子スペクトルを測定してきたが、その大部分について明確な結果は得られなかった。しかし、最近漸くマレイン酸の陰イオンについてこの新しい吸収帯を見出すことに成功した。目下この吸収帯の帰属を確定するために実験的および理論的な面から総合的な研究を進めており、最終的な結論

が近く得られると考えている。また、これと平行して類似の水素結合系についても真空紫外スペクトルの測定を進めている。

第三の問題の中で、水素結合の他にとりあげている問題は、分子間電荷移動によって生ずる分子間化合物の問題である。この分子間化合物はいわゆる電子供与体と電子受容体の相互作用によって生ずるものであるが、その組合せによって分子性結晶の光学的、電気的、磁気的性質がいろいろ変ることが知られている。すでに du Pont の研究室で勝れた電子受容体が見出され、電気伝導度の高い有機半導体が作られたことは良く知られている。われわれはイオンラジカルを含む多くの有機化合物を電子供与体および電子受容体としてとりあげ、それらのいろいろな組合せについて、溶液または結晶の吸収スペクトル、螢光スペクトル、電気伝導度および ESR スペクトルなどの測定を行なっている。この研究の一つの目標は個々の電子供与体または電子受容体の性質と、それらの組合せでできた分子間化合物結晶の物性との関係について基礎的なデータを集めること、もう一つの目標はその基礎的データの上に立って物性研究の面から興味のある結晶を実際につくることである。特に第一の目標にそって研究を進めるためには、結晶中で電子供与体と受容体とがどんなふうに配列しているかという点が重要であるが、この点については結晶 II の斎藤研究室と密接に協力して共同研究の形で研究を進めている。また分子性結晶の電気伝導度の測定については、界面物性の井口研究室に協力をお願いしている。その他結晶のケイ螢光スペクトルについては場合によって光物性の装置を貸していただくななど、研究所の中の他の研究室の御協力を得て研究を進めている。しかし研究の進行の程度はまだ漸く 1 合目か 2 合目に達したという程度であって、今後多くの困難を乗り切らなければならないと考えている。この方面の研究に关心をもっておられる皆様の御協力が得られれば幸である。

以上

物性研短期研究会

「強誘電体の相転移」

中 村 輝太郎

昭和39年6月25、26、27の3日間、標記の短期研究会が行なわれた。

第1日は、強誘電体の相転移を、いろいろな研究手段で研究するとき、おのおのどこまで研究できるか、どのような information が得られるかにつき、活発な議論が展開された。研究手段としては、ESR、NMR、Mössbauer effect 高圧、X線、粒子線を問題とした。

第2日は、代表的な二つの物質、 $Ba Ti O_3$ と $Na NO_2$ およびそれらに類似の物質についての相転移の問題点が、理論的・実験的な立場から、詳細に論ぜられた。

第3日は、強誘電体相転移の理論的な問題点について論ぜられ、さらに理論家側から、実験家側へ、今後やってほしい実験について要望が提出された。

終始興味ある意見の開陳と活発な討論が行なわれ、短期研究会ならではと思わせる大変有益な会であった。

プログラムはつきのとおりである。

短期研究会 「強誘電体の相転移」

日 時 昭和39年6月25日、26日、27日 午前10時より

第1日：強誘電体相転移の研究方法

午前（座長 豊田博夫）

1. ESR, NMRの手段によって、強誘電体についてどのような研究ができるか。

伊藤順吉

2. Mössbauer effect によって強誘電体についてどのような研究ができるか。

野村昭一郎

3. 高圧下の強誘電体の研究はどのような information をもたらすか。

川久保達之

午後（座長 星埜禎男）

4. X線、粒子線回折法による研究の問題点

- a 構造解析の精度と限界 細谷 資明
b 二次構造とその変化の追跡 渋谷 巍
5. X線を用いた分域観察法 小林 謙三

第2日：Ba Ti O₃ とNa NO₂

午前（座長 木名頼 亘）

1. Ba Ti O₃ の相転移
a Ba Ti O₃ の相転移の問題点 中村 輝太郎
b Ba Ti O₃ の Curie 点以上での分極揺動 三井 利夫
- 午後（座長 沢田 正三）
2. Na NO₂ の相転移
a Na NO₂ の比熱、体膨張の異常 関 集三
b Na NO₂ の構造変化の問題点 山田 安定
c Na NO₂ の理論的問題点 永宮 健夫
3. Ca₂ Sr(C₂H₅CO₂) の相転移 小林 謙三

第3日：いろいろな問題点

午前（座長 高木 豊）

1. 強誘電体相転移の理論的問題点 松原 武生
2. 実験家への注文 山下 次郎

以下に、世話人、座長の執筆による講演、討論の概要を掲げる。

第1日 午前（通研 豊田 博夫記）

1. ESR, NMRによる強誘電体の研究 阪大 伊藤 順吉

磁気共鳴吸収による情報は、1. static な量、2. dynamic な量に分けられる。前者は結晶場(g の異方性、e² qQ)、p-p の線構造などで、後者はT₁ や線巾の問題などである。強誘電体に限らず、相転移に関して ESR, NMR が極めて有効な手段を与えたという例は少なく、order の附近でおこる協同現象が共鳴に大きな効果をもたらすかどうかの解析

が重要な課題である。 Ba Ti O_3 , Sr Ti O_3 については、 Fe^{3+} , Mn^{4+} (Ti site), Gd^{2+} , Eu^{3+} (Ba site) を用いて、gの異方性、温度、圧力、電場の効果、charge compensation pair の問題など詳細な研究がおこなわれている。 KD_2PO_4 のD, KNbO_3 のNbの $e^2 Q$ が測られているが解析が難しい。 NH_4 基を含む物質のHのT₁を測定すると、一般にはorderすると活性化エネルギーが増えるが、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ だけは逆に減少する。困難ではあるが可能性として、窒素の共鳴を測ると NaNO_2 について重要な情報が得られると考えられる。

2. Mössbauer 効果による強誘電体の研究 東工大 野村 昭一郎

Mössbauer 効果による測定をおこなうには、半減期、 γ 線のエネルギーなど適当な条件の nucleid が必要で、 Fe^{57} 、 Sn^{119} などが良く利用される。強誘電体にこれらのイオンを添加するか、あるいはこれらの元素を構成イオンとして含む化合物が研究対象として選ばれる。 recoilless 共鳴吸収の確率 f は phonon spectrum と直接関係し、一方強誘電体の相転移においては振動状態が大きく変化するので、相転移の研究には有効な方法である。

SnO_2 を emitter に用い $\text{BiFeO}_3 - \text{SrSnO}_3$ 固溶体における f の温度変化の測定結果はその良い一例を示している。1:1の固溶体に対して

$$\frac{f(T \geq T_c)}{f(T \leq T_c)} \approx 4.1$$

で、非常に大きい。Debye 温度を求めるとき $T > T_c$ で 290°K 、 $T < T_c$ で 110°K である。そのほか、isomer shift, 四重極 splitting の測定などから、構成イオンの原子価状態の推定に有用な結果が期待出来る。

3. 高圧下の強誘電体の研究はどのような information をもたらすか 東工大 川久保達之 強誘電体の圧力によるキューリー点の移動は次表に示すように、強磁性体の $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ deg/bar に比して大きい値を持つ。一般的の傾向として

物 質	dT_c/dp (deg/bar)	転移の次数	機 構
R-塩	$+ 1.0.1$ $+ 2.6$	2次	整列-不整列
T G S	+ 2.6 5	2次	/

	Na NO ₂	~ + 5	1 次	整列一不整列
	KNO ₃	~ + 20 ~ - 17	1 次	"
T ₁	Ba Ti O ₃	{ - 6.2 - 2.5 +	1 次	变 位
6	Pb Ti O ₃	(-)	1 次	"
113	Pb Zr O ₃	(+)	1 次	"
	Pb Hf O ₃	(+)	1 次	"

変位型の転移では $d T_c/d p$ は正、整列一不整列型では負の符号を持つ。Ba Ti O₃ の T_c の圧力依存性を再検討した結果、従来の報告は修正する必要がある。転移点附近では $\epsilon \propto \frac{1}{P - P_c}$ が成立し、ferro-paraの転移は圧力により 1 次から 2 次に近づく傾向を持つ。Devonshire の現象論に対して今後さらに詳細な検討を加えることが必要である。

第1日 午後 (物性研 星 垣 穎 男、中村 輝太郎 記)

4. X線、粒子線回折法による研究の問題点

- a 構造解析の精度と限界 物性研 細谷 資明
- b 二次構造の変化とその追跡 京大原子炉研 渋谷 巍

回折の方法による物質の微視的構造の研究は、強誘電体相転移の研究方法として極めて有力なもの一つである。とくに最近は、この方法によって得られる情報に対して、かなりの詳細かつ精密な結果が要請されるようになってきた。そこで、こゝではこれらの研究を完遂する時の問題点について、上記 2 人の講師に話して貰い討論を行なった。

最近では粉末試料によるX線回折強度の測定の精度はかなり向上し、強い回折線に対しては 1 % 以下、弱いものでも ~ 3 % 以下の精度で測定ができる。しかし、単結晶の場合は、いかに測定精度を上げても、消衰効果などの補正に際して大きな問題がある。また構造解析の方法論的な問題にもいろいろ議論がある。たとえば実測と計算の比較による解析法では、各原子の周りの電子分布函数がわかっていないれば、限界球外の情報をも回復できるなど解析精度は向上する。しかし一方この分布函数を、測定データーのフーリエ変換から厳密に求めることはかなりの困難さを伴う。その他異常分散の影響は無視できないことが多い。たとえば

Evans による Ba Ti O_3 の解析では、座標と温度因子の相関が大きくて、いくつかのモデルの間の区別がつかないとされているが、異常分散項を考慮に入れれば、これらモデルの拠一性についてのかなりの情報が得られることが示された。

以上は静的な構造解析についての話であるが、次に、相転移の研究に欠かせない二次構造の変化の追跡を行なう場合のいろいろな問題点が示された。X線、中性子線を用いて、微視的構造の静的のみならず動的な様相をも研究することができるが、その際実験的にたとえば試料温度の精密制御、測定誤差、補正精度などかなり注意が必要である。中性子非弾性散乱の測定により格子振動の研究を行なうには、通常かなり大きな flux の原子炉が必要だが、測定方法を工夫すれば、この困難さがある程度除かれることが示された。

以上二つの講演と討論を通じて、多くの問題点が示されたけれども、回折の方法によって得られる情報の限界がどこにあるかについて、回折結晶学の専門家以外の人が知りたい点は必ずしも明らかとはならなかった。これはむしろ当然のことで、今後のこの分野の進展に待つ所が多いであろう。

5. X線による分域観察法 早大理工 小林 謙三

X線を用いて強誘電体の分域を観察するいろいろな方法について紹介した後、 Ba Ti O_3 の反平行分域の反転過程についてX線を用いて研究した結果を詳細に述べ、その結果から、Miller-Savage 法による反転運動中の分域の光学的観察のメカニズムを推論した。

実験法は、結晶にパルス電界を印加しつつ、(005) および (330) 反対位置の近傍の強度分布を計数管で測定し、それらを $(hkl)^*$ に等高線をもって表現した。強度領域は約 4 KV/cm 以上の電界で satellite として分離する。この反対の強度変化と分裂から、運動中の分域壁近傍の構造は、 C_{4v} でなくて、対称が偽単斜晶系に低下していることが明らかとなった。

このような実験結果を説明するために、分極反転においては、一部回転機構が存在し、この回転のために shear stress が生じ、ピエゾ係数 d_{15} または d_{24} を通して、自発分極 P_3 に垂直に分極 P_1 が発生して单斜晶系になるというメカニズムを提案した。

第2日 午前 (早大理工 木名瀬 直記)

1. Ba Ti O_3 の相転移

モ
デ
の
拠

構
造
微
観
と
え
彈
性
要
だ

つ
て
点
は
に
待

i O₃
ら、

近傍
域は
、運
：明ら

、こ
：P₃

a Ba Ti O₃ の相転移の問題点 物性研 中村輝太郎

物性の研究は物の性質の温度依存性をしらべることであるとも言えるが、今後の物理の研究は相転移、それも今まで見逃されていたか余り堀り下げられなかった分野に研究が集中され行くものと思われる。強誘電体はその意味で単に誘電的な相転移だけではなく、いろいろな立場からの相転移の研究に対して最も興味多い物質の一つであろう。この見地から強誘電体について Ba Ti O₃などをめぐって、相転移のタイプに関する説明があった。たとえば、一次型か二次型か、displacive 型か order-disorder 型か、圧力を加えたときに Curie 温度が下るか上るかなどについて物質によりいろいろな興味ある対応関係を示していることが説明された。強誘電体の分極の機構は電子と原子核の電荷の分布が同等に影響しているために、磁性体の磁化の機構のように電子スピンが支配的であるという单一性がないので、相転移がいろいろな条件によって影響を受ける。逆に言えば、いろいろな物理的分析方法によって強誘電体の相転移の delicate な本質が解明される期待の持てることが議論された。

b Ba Ti O₃ の Curie 点以上における分極揺動 北大理 三井利夫

古典的な dipole model による双極子相互作用は温度変化により定量な変化をするに過ぎないと考えれば、当然 para の領域でも Ba Ti O₃ と限らずある程度の分極揺動があるはずであるが、それを示すような X 線の diffuse scattering の異常が Curie 点近傍に存在することが述べられた。この異常性を説明するためには通常の格子力学的な見地からは困難があることが議論された。この説明は強誘電性の起源に関する問題を含み、興味ある所であるが、つぎの 2 点に要約されるものと思われる。すなわち、一つには para phase においても dipole interaction は必ずあるわけで ferro phase はその定量的变化による具現であるという弁証法的な立場。もう一つは分極機構が二つ以上の要素によって支配されているときの相転移の多階段性などが考えられる。この本質については物理的分析と理論の進展に伴って次第にはっきりして行くであろう。

第2日 午後 (物性研 中村輝太郎、石橋善弘記)

2. Na NO₂ の相転移

ここでは、Na NO₂ の Curie 点直上の反強誘電相の問題に議論が集中された。

a Na NO₂ の比熱、体膨張の異常 関集三

Na NO₂ の Curie 点直上の反強誘電相の存在に対応して、比熱の異常が存在することが予想される。星埜、渋谷、山田と密接な連絡を保ちながら、conduction calorimeter を用いて冷却および加熱しつつ、 $\frac{1}{100}$ °Cまで国際温度目盛に立脚して比熱を測定した。0.07% 分の加熱速度で 0.1 °Cごとに測定した結果、星埜の測定 (J .P hy S oc Japan 19(1964) 140) と全く同様に、第1の転移点 163.80 °Cより少し上 164.70 °C にて sharp な比熱異常を見出した。

熱膨張も、その二つの温度で異常を示すことを報告した。

Na NO₂ のイオン間対相関と相互作用 阪大理 山田 安定

Na NO₂ 結晶で chain を考え、k 番目の chain order parameter を S_k とすると、自由エネルギーの変化分は

$$\Delta \Psi = \sum J_{kl} \delta S_k \delta S_l - T \Delta \sigma$$

とかくことができる。但し

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= \frac{k}{2} \sum_k [(1 + \delta S_k) \ln (1 + \delta S_k) + (1 - \delta S_k) \ln (1 - \delta S_k)] \\ &\approx -\frac{k}{2} \sum (\delta S_k)^2. \end{aligned}$$

従って $\Delta \Psi \equiv \sum \alpha_{kl} \delta S_k \delta S_l$ となる。但し $\alpha_{kl} = J_{kl} + \frac{kT}{2} \delta_{kl}$.

ここで $\delta S_k = \sum \delta S_q e^{iqR_k}$ と展開して、 $\sum \alpha_{kl} \delta S_k \delta S_l = \sum \lambda_q (\delta S_q)^2$

を得る。これから、相転移点は matrix α_{kl} から positive semidefinite になる点であることから、相転移点附近での波数 q の構造の X 線散漫散乱強度などについて議論した。

Na NO₂ の理論的問題点 阪大 永宮 健夫

注意すべき点として次の 3 点をあげた。

1. Integral period が安定であるかどうか。
2. Elastic energy の役割 — 定性的にも様子を変えるか。
3. Sine type の反強誘電相と強誘電相の間の転移。

自由エネルギーとして、双極子の配列による相互作用のエネルギー、エントロピー項および elastic energy の和をとり、双極子モーメント、変位をフーリエ成分にわけて、分子場を求め、自由エネルギーをそれらを使った形に書き、高温から低温にて移ったときの数格子

とが
を用
7分
164)
異常

周期の反強誘電相の出現が理論的に予想されることを説明した。逆に低温から高温に移るとときには、はじめ強誘電相が安定で、ある温度で、それに正弦的な反強誘電性成分が加わり、更に高温測で強誘電性成分が完全にきえ、数格子周期の反強誘電相が安定であることを示した。

・自

]

であ

。

およ
分子
格子

プロピオン酸2カルシウムストロンチウムの相転移 小林 謙三

プロピオン酸2カルシウムストロンチウムの相転移について、あらゆる角度から attack した実験結果を述べたが、この物質が -50°C 附近に、新しい種類の異常点があることを示したのが興味をひいた。この物質では、強誘電的になつたためにすべて複屈折と自発分極の自乗との比が -55°C で符号をかえるので Q_{33} などがこの温度で符号をかえることが想像されるが、実際、浜野の実験によれば d_{33} などがその温度で符号をかえる。 -55°C でX線積分温度にクリックができる。旋光能対自発変形の関係は -55°C で鋭く折れまがる。自発分極は、温度を下げるほど飽和せず、 -55°C 以下では新しい寄点がつけかわっているようみえる。これらの現象はメチル基の回転と密接な関係がありそうに思われる。

NaNO_2 において沢田ら、浜野によって観察されている現象も類似の現象と考えるべきではないか。

第3日（東大物性研 石橋 善弘、中村 輝太郎記）

1. 強誘電体相転移の理論的問題点 京大理 松原 武生

強誘電体の相転移の理論は、本質的には古典論でよいこと、そのため現象論的な検討が重要であることを指摘し、Kittel の反強誘電性の現象論から出発した議論を展開し、近年明らかにされた NaNO_2 結晶の常誘電相・反強誘電相・強誘電相の相転移を取扱った。分極を Fourier 成分 $P(K)$ にわけ、ある特別の K に対して $P(K)$ キロで自由エネルギーに極小があらわれることで NaNO_2 の正弦的反強誘電相が理解できることを示した。また展開係数の温度依存性を仮定し、誘電率、X線散漫散乱強度などを求めた。その他 order-disorder 型の強誘電体について、単位双極子が電子分極率 α をもつ場合の相転移に言及した。

また、沢田（東工大）の質問に対し、双極子が cubic に配列している場合には数格子周期の反強誘電相は出現しないであろうという予想を述べた。

2. 実験家への注文 山下次郎

簡単な酸化物の格子エネルギーと格子常数を計算した結果、格子常数

a A°	obs	cal
MgO	4.25	4.35
CaO	4.81	4.9
TiO ₂	4.24	5.0
MnO	4.45	4.4
NiO	4.18	4.1

となつた。ほとんどが、理論と実験のよい一致を示しているにかゝわらず、TiO₂だけは一致がよくない。このことは Ti と O との間の力は、ionic と考えることはよくないことをなしてゐるものと思われ、従つて、BaTiO₃, SrTiO₃ を論ずるには、covalency の存在実験的につきとめてほしい。細谷の MgO の絶対測定でははっきり Mg⁺⁺O⁻⁻ という形になつてゐるから、まず TiO₂ で同様のことをしてほしい。さらに紫外の実験などで電子分極等をはっきりさせてほしい。

これに対して、細谷は、TiO₂ の絶対測定はやりたいと思っていると述べた。



本研究会は、強誘電体の相転移の問題の今後の進歩のために、大きな役割を果しそうに編者には思われる。

短期研究会報告

「無機化合物の光学活性」

山崎一雄
斎藤喜彦
菅野暁

表記の短期研究会は、本年7月13、14日の2日間にわたって物性研究所一階輪講室において開催された。参加者は約60名で全国のこの方面の主要な研究者をほとんど網羅していた。その割合は、物理学者1に対し、化学者2の割合であったろうかと思われる。

プログラムは次の通りであった。

第1日 7月13日(月)

午前の部 9:30~12:00 (座長 新村陽一)

1. 錯体の光学活性 名大理 山崎一雄
2. 金属錯体の絶対配置 東大物性研 斎藤喜彦
3. D₃型金属錯塩の旋光分散 東大物性研 品田正樹

午後の部 1:30~3:00 (座長 菅野暁)

4. 磁気旋光の問題点 電通大 井早康正
5. 希土類化合物のFaraday効果 東北大通研 村尾剛

第2日 7月14日(火)

午前の部 9:30~12:00 (座長 斎藤一夫)

6. 錯体の旋光分散と円偏光二色性 阪市大理 黒谷寿雄
7. 金属錯体の旋光分散 阪大理 新村陽一
8. 光学活性アミノ酸を配位子とする金属錯体の 東北大理 藤田純之佑
円偏光二色性と旋光分散

午後の部 1:30~3:30 (座長 山崎一雄)

9. 光学活性な錯体の合成 茨城大文理 柴田村治
10. [Men₂BX]型錯体(M=Co, Cr)の配位子置換反応における立体化学 阪市大理 川口信一

11. 錯体のラセミ化

東北大理 斎藤一夫

第1日 午前

錯体の光学活性 (名大理) 山崎一雄

第1日は、山崎による introductory talk より開始された。水晶などの結晶を除けば、無機化合物で旋光能を示すものは、Werner によって分割されたコバルト錯塩 $[CoCl(NH_3)_6]Br_2$ (1911) が最初の例であるという。歴史的事実からはじまって、現在における光学活性の測定法、錯体の主体構造と光学活性、錯体の分割法、および光学活性体の反応についての概観が行なわれた。

金属錯体の絶対配置 (物性研) 斎藤喜彦

斎藤はまず金属錯体が光学活性であるために必要な条件は、普通一般に言われているようにそれが幾何学的対称中心または鏡面を欠くことではなく、厳密にいうと第2種の対称要素を欠くことであるという事実を実例をあげて説明した。つづいて、X線の異常分散を利用して錯体の絶対配置を決定する方法および、その結果得られたいろいろの錯体の絶対配置とその関係および有機化合物の絶対配置との関連について詳細な説明が行なわれた。

錯体の絶対配置および可能な幾何異性体の数や、その立体構造について活発な討論が行なわれた。

D₃型金属塩の旋光分散 (東大物性研) 品田正樹

錯イオンの対称性から存在がゆるされる中心対称性をもたない低い対称性の配位子場 Vu を一次の摂動として取入れる Moffitt の理論の間違いが指摘されてから、このような物質の旋光がどこから来るのかほとんどしてわからなかつたが、品田は中心対称性をもつ低い対称性の配位子場 Vg による吸収バンドの分裂と、Vg Vu による二次の接動を考えることにより $[MOX_3]^{3+}$ (MはCo又はCr, OXはオキサレート) の旋光分散曲線は見事に説明出来ることを示した。 $[Meen_3]^{3+}$ では en の配置の仕方が2種類あり、このため分散曲線が $[MOX_3]^{3+}$ の場合と少しことなることが指摘された。品田は金属イオンが色々な α 電子配位をもっている場合について、上記のような計算を実行している。今の所、旋光の符号を予測出来ないことが理論の一番大きな欠点である。

第1日 午後

磁気旋光の問題点 (電通大) 井 早 康 正

ファラデー効果の一般論から、磁気旋光には反磁性項、温度に依存する常磁性項、温度に依存しない常磁性項の寄与があることが示されるが、この三つの寄与を①線型分子、②反磁性2原子分子、③常磁性2原子分子の場合について論じた。更に最近注目をあつめている磁気旋光スペクトルの理論と実験のくわしい紹介がなされた。

希土類化合物の Favaday 効果 (東北大電通研) 村 尾 剛

化合物中の希土類イオンの分光がレーザーの開発と共に急激にすんでいるが、そのファラデー効果の測定も最近行なわれるようになった。村尾はこのような情勢に対応して、特に希土類イオンの特長、例えは磁気双極子遷移が観測されることなどを念頭において、ファラデー効果の一般論を展開した。具体的な実験との比較は未だなされていないが、実験の進歩に即応した興味ある研究である。

第2日 午前

第2日午前には三つの講演が行なわれたが、いずれも、金属錯体の結晶、あるいは溶液中ににおける旋光分散と円偏光二色性に関するものであった。

錯体の旋光分散と円偏光二色性 (阪市大理) 黒 谷 寿 雄

金属イオン (Co^{3+} , Cr^{3+} など) を中心とする錯イオンは一般に可視部～紫外部にわたって吸收帯を有し、しかもこれら錯イオンが光学的に活性であるときは、この吸収帯の位置において "Cotton 効果" を示す。そのため旋光能研究の対象として金属イオンを中心とする錯体が極めて好適であることが述べられた。

つづいて、次の順序に従って、錯体に関する旋光分散と円偏光二色性の概観が試みられた。

- (1) 旋光度 (α) と右・左円偏光屈折率 (N_r , N_l) との関係
- (2) 旋光分散と円偏光 色性 (ϵ_1 ϵ_r) ;
- (3) 憶円偏光の憶円率 (φ) について ;
- (4) α 電子吸収帶の Cotton 効果と吸収帶分裂 ;
- (5) Cotton 効果と錯体の絶対構造に関するまとめ ;

金属錯体の旋光分散 (阪大理) 新 村 陽一

金属錯体の旋光分散 (RD) と円偏光二色性 (CD) について最近発表された研究がまとめた要領よく紹介された。新鮮味のある実測曲線の紹介に重点がおかれ、各 band の詳細な解析および理論には触れなかった。紹介された主な結果は次のとおりである。

(i) スピン許容 $\alpha \rightarrow \alpha$ 吸収帯

[Mch₃] 型錯体: 結晶 CD、溶液 RD, CD

対称の低い錯体: RD, CD

vicinal effect: 単座配位アミノ酸錯体 (RD, CD)

不斉中心ICに関する加成性: 二座配位アミノ酸錯体 (CD)

外囲イオンの影響: RD

(ii) スピン禁制 d-d 吸収帯

Cr (III) 細線状吸収帯: RD, CD

Co (III) 一重項 \rightarrow 二重項: CD

(iii) charge-transfer 吸収帯および配位子吸収帯

[Fe dip₃]²⁺ などの可視部 $\alpha \rightarrow \pi^*$ 吸収帯: CD

[M dip₃] などの紫外部 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯: CD

その他: CD

光学活性アミノ酸を配位子とする金属錯体の円偏光二色性と旋光分散

(東北大学理学部) 藤 田 純之佑

藤田らは、不斉の中心が金属イオンにある錯体ではなく、不斉の中心が配位した分子やイオノの原子にのみ存在する錯体についての CD および RD の研究を行なった結果について報告した。すなわち、[Co(NH₃)₅(amH)]³⁺, [Co(NH₃)₄(amH)₂]³⁺(amH は l-, α -アラニン、l-フェニルアラニン)などを新しく合成し、それらの CD、および RD を測定した。

これらはいずれも酸素で配位した錯体であるが、第1吸収帯附近での cotton 効果はキレート配位の錯体とほぼ同様の挙動を示す。しかし、反転分散の強度はキレートの場合にくらべかなり小さい。特に単座アミノ酸を1個しか含まないものは極めて小さく定量的な測定は困難であった。

とめ
な解

单座配位とキレート配位で見られるこのような差異の原因としては、配位子の不整炭素原子から中心金属への距離の差（单座は $C^* - C - O - Co$ 、キレートは $C^* - N - Co$ および $C^* - C - O - Co$ ）、配位原子の差異（单座はO配位、キレートはN, O配位）および環状構造の有無などが考えられる。これらは第1吸収帯にもとづく cotton 効果の原因を考察するうえで有用な資料になるものと思われる。

第2日 午後

第2日午後には三つの講演が行なわれたが、何れも光学活性錯体の化学反応性に関する題目であった。

光学活性な錯体の合成 （茨城大文理）柴 田 村 治

この講演は、コバルト(Ⅲ)のL(+)アスパラギン酸を2分子配位した錯体を中間体として、これにDL-アラニンを作用させ、 $(+)\left[Co-(D-\alpha l_a)_3\right]$ を選択的に合成しようとする同氏の研究の紹介である。DL-アラニンを作用させる際に活性炭と「分割助剤」を必要とするが、助剤の種類によって配位したアラニン（錯体生成後これを分解してアラニンを回収する）の光学純度が変ることを明らかにした。例えばセルロース末を用いた場合33.9%の光学純度は柞蚕糸を用いた場合は67.7%に上昇する。

これと類似の方法はL(+)酒石酸を配位した $(+)\left[Co(tart)_3\right]^{3-}$ を中間体とし、これに30%エクノール中でエチレンジアミンを作用させて約60%の収率でD $\left[Co(en)_3\right]I_3$ をうる際にも応用しうる。

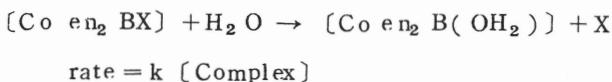
講演後の討論において、かような不斉合成の機構について活発な意見が交えられたが、現在の段階においては充分な説明を与えることは困難と思われた。しかし、この方法は講演者の独創にかかる新しい方法であるから、今後の研究の発展によって、光学活性錯塩の合成機構の解明ならびに実用面において有意義な成果となって実ることが期待される。

[Men₂BX]型錯体の配位子置換反応における立体化学（阪市大理）川 口 信 一

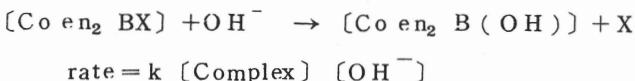
この講演は、従来数多い研究の総まとめともいべきもので、膨大な資料を配布して総合的な考察が示され、またそれについての討論が行なわれた。水溶液中における置換反応にはいろいろの形のものがあるわけであるが、今日迄の研究により、リガンドの置換は次の3種に総括

され、 OH^- 以外の基による一般の置換反応は中間に水和（アコ化）を伴う2段階に分けて考察すべきであるとされているので定説である。（以下の錯塩は何れも cis および trans）。

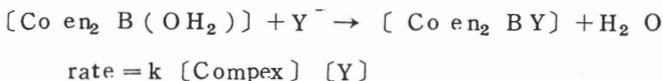
1. アコ化 (acid hydrolysis)



2. base hydrolysis



3. anation



1. については H_2O の濃度がきわめて大きいことから、rate が実は $k [\text{Complex}] [\text{OH}_2]$ のような二次式で示されるべきであるが、または表式通り一次式で示されるべきであるかについては「きめて」がなく、酸素の同位体効果の測定や、残留基Bの性質による影響など間接的な立証がこころみられている現状が明らかにされた。

2. については速度式としての二次式は実験的に動かしがたい事実であるが、本当に（有機化合物において見られるような） OH^- 基による親核性の attack があるのか、（ S_{N}^2 , Ingold一派の説）または OH^- が en の NH_2 基に作用して共軛塩基（Conjugate base）をつくってそれが中間体となる（ S_{N}^1 C B, Basolo一派の説）のかについては決定的な証拠がえられていない。これについても B の影響など傍証的なものが数多く発表されている。一方水の濃度を変化させうるような有機溶媒中における速度論的研究も進められている。

これらの光学活性 cis 型錯体の反応立体化学は、六配位光学活性錯体の Configuration の系列化にきわめて重要な意義をもつものであり、retention, inversion の率を測定することによって、実際にリガンドでおこる立体化学変化を推定する有力な手掛りを与えるものである。講演後の討論においてもこれらの点を中心とした議論が活発に戦かわされた。X線結晶解析による絶対構造が明らかにされうるに到った現状においては、これをよりどころとして、反応の立体的推移を明らかにすることはきわめて大切であり、その成果は未知のあるいは既知の多くの光学活性錯体の D, L 系列化に有力な手段となることが認識される。

錯体のラセミ化 (東北大理) 斎 藤 一 夫

錯体のラセミ化は光学活性錯体が、その光学活性を失う過程を速度論的に追跡した研究の review である。一般にラセミ化というときは、光学活性体が、その光学対象体に変化して光学活性を失う場合と、光学不活性な異性体などに変化してしまう場合(例えば cis → trans)とを含めていいうのである。この機構には二種があると考えられる。

1. 分子間ラセミ化(intermolecular racemisation)
2. 分子内ラセミ化(intramolecular racemisation)

1.はリガンドが離れ、代りに溶媒分子や溶液中に存在する非配位リガンド分子などが入ったあと、改めてリガンドがつく際に(つまり solvolysis と anation、またはリガンド交換がおこる) ラセミ化するものであって、放射性または非放射性のリガンド分子との間の同位体交換反応速度と関係づけられる。2.はかようなりカンドの同位体交換などを伴うことなく、光学不斉をもたない活性体を中間に生じて $\alpha \rightarrow l$ の変換がおこる場合である。2.についての積極的な証拠をあげることはきわめてむつかしいが、ラセミ化が起る場合に他の化学変化(例えば同位体交換、異性化、溶媒和など)を伴わないことが明らかな場合は、分子間ラセミ化を考えなくてはならない。しかしながら、光学不斉をもたない中間体の生成は相当に分子内のストレスを伴うものと考えなくてはならず、今後の研究にまつべきものが多いと思われる。

講演後の討論においてもこの点について多くの意見が交換された。一方三つの講演ならびにその討論を通じて明らかに認められたことは、これら反応性の研究が、構造論的な研究にくらべて実験的な困難も多く立遅れていること、また光学活性をもたない中間体の状態などについてもさらに進んだ考察が必要であり、構造論的な研究の進展にも反応論的な研究が必要であり、両者相助け相補って進むべきものであることが改めて認識された次第である。

研究会予告

短期研究会一覧

研究会名	期日	提案者	参加予定人員
1 イオン性結晶の バンド構造と輸 送現象	40. 1. 25 1. 28 (4日間)	東大教授 植村泰忠 物性研 豊沢 豊 小林 浩一	80名
2 原子分子の波動 函数の改良	40. 2. 2 2. 3 (2日間)	東大教授 森野米三 電気通信大学助教授 土方克法 お茶の水大教授 石黒英一 千葉大助教授 青野茂行 物性研 長倉三郎 菅野暁	45名
3 磁気緩和機構の 研究	40. 2. 11 2. 13 (3日間)	東大助教授 飯田修一 広島大教授(理) 辰本英二	100名
4 核研シンクロト ロンの軌道放射 を利用する実験	40. 3. 中旬 (2日間)	大阪市大教授 小塩高文 東大助教授 佐々木泰三	40名 (22名)

物性研ニュース

外来研究員一覧

所 属	氏 名	期 間	研 究 題 目	関 係 研 究 室
-----	-----	-----	---------	--------------

客 員 研 究 員

東大(工) 教	犬井鉄郎	39.10.1 40.3.31	非線型光物性	豊沢研
東大(理) 助 手	長谷川 洋	39.10.1 40.3.31	半導体基礎理論	"

嘱 託 研 究 員

富山大(文理) 教 授	片山竜成	39.11.1 40.3.31	鉄などの Whisker による de-Haas, Van Alphen 効果の研究	田沼研
名大(理) 教 授	早川幸男	39.9.1 40.3.31	偏極陽子ターゲットの開発	永野研
京大(理) 助 教 授	西本奎吾	39.9.1 40.3.31	"	"
名大(理) 助 手	政池明	39.9.1 40.3.31	"	"
東大(理) 助 手	越田敦	39.10.1 40.3.31	塩化ヘミン及びヘモグロビンの遠赤外吸収及び磁気共鳴吸収	{伴野研 守谷研
東北大(理) 教 授	袋井忠夫	39.9.15 40.3.31	Be の Alphen 波共鳴	川村研
阪大(理) 助 教 授	大塚顕三	39.9.16 40.3.31	ビスマスの物性	"
阪大(理) 大 学 院 学 生	永田清一	39.9.16 40.3.31	"	"
立教大(理) 助 教 授	石森達二郎	39.10.1 40.3.31	遷移金属化合物の同移体交換反応	本田研
東京学芸大学 助 教 授	田野隆暉	39.10.1 40.3.31	分子性結晶の粘弾性	井口研
東大(教養) 助 手	前川恒夫	39.10.1 40.3.31	有機遊離基の磁気化学並びに結晶構造解析	"
横浜国大(工) 講 師	十川滋一	39.10.1 40.3.31	X線原子散乱因子の精密測定	三宅研
武藏工大 講 師	佐竹誠也	39.10.1 40.3.31	結晶解析に伴う諸計算	"
東北大(理) 教 授	中西香爾	39.10.1 40.3.31	セスキテルペノ等の立体構造の研究	斎藤研

関西学院大(理) 教 授	富 塚 勇次郎	39. 9. 15 40. 3. 14	複雑な有機化合物の構造決定に適するX線解析法の開発	斎藤研
-----------------	---------	------------------------	---------------------------	-----

嘱 託 研 究 員

阪市立大(理) 助 教 授	中 津 和 三	39. 10. 1 40. 3. 31	コバルト錯体の形状の精密決定	斎藤研
理 研 研 員	桜 井 敏 雄	39. 10. 1 40. 3. 31	分子間化合物の結晶構造の研究並びにそれに伴う結晶解析用諸計算のプログラミング開発	//
静岡大(工) 講 師	大 木 昭八郎	39. 9. 14 39. 12. 31	アルカリハライド中カルシウムイオンの分析	神前研
阪 大(基工) 助 教 授	生 嶋 明	39. 10. 1 40. 3. 31	第2種超電導体ニオブ単結晶の超音波吸収に対する磁場効果	鈴木研
日 大(理工) 助 教 授	田 中 正 一	39. 10. 1 40. 3. 31	高圧下におけるWO ₃ の誘電特性	箕村研

施 設 利 用

名 助 大(理) 手	山 本 敏 行	39. 9. 24 39. 9. 26	電子顕微鏡観察用銅薄膜試料作成	鈴木研 井村研
阪 大(基工) 手	久保田 観 治	39. 11. 15 39. 12. 15	レーザー光による二光子吸収の予備実験	矢島研

留 学 研 究 員 (受託研究員)

松 下 電 器 東 京 中 研	山 田 谷 時 夫	39. 10. 1 40. 3. 31	遷移金属合金の磁性	伴野研
--------------------	-----------	------------------------	-----------	-----

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A

- No. 125 Hidetaro Abe and Motohiro Matsuura : Proton Nuclear Magnetic Resonance Study in Manganese Formate Dihydrate .
- No. 126 Katsumi Kimura and Saburo Nagakura : Vacuum Ultra-Violet Absorption Spectra of Various Mono-Substituted Benzene .
- No. 127 Kazuo Ôno , Atsuko Ito and Toshizo Fujita : The Mössbauer Study of the Ferrous Ion in FeCl₂ .

編集後記

- 来号は「共同利用の実態」特集号といたします。
- Letters の投稿を募ります。400字詰原稿用紙2枚以内、2・3行の簡単な御意見でも結構です。横書、所属機関を明記して下さい。
- 原稿送り先 御連絡先は次の通りです。

東京都港区麻布新竜土町10

東京大学物性研究所 図書委員長 斎藤喜彦

- 投稿原稿の〆切 奇数月10日
- 発行予定 偶数月20日