

物性研だより

第11卷
第2号
1971年6月

目 次

研究室だより

- 伴野研究室 1

短期研究会報告

- 固体の高エネルギー励起現象 尾中龍猛ほか ... 6

- 電子分光法 村田好正・岩田末広

勝又春次 57

- イオン結晶と有機結晶の純度と物性 井口洋夫 59

- 液体および固体ヘリウム 阿部龍蔵・益田義賀

大塚泰一郎・中嶋貞雄

碓井恒丸・恒藤敏彦 64

昭和45年度共同研究報告

- 高エネルギー領域での光物性 中井祥夫 76

- 稀薄合金の物性 菅原忠・久米潔

長沢博・水野清 80

- 液体ヘリウム中のフォノン間相互作用の研究 比企能夫・木暮嘉明

丸山忠司・生嶋明 82

物性研ニュース

- 昭和46年度後期外来研究員、研究会公募 84

- 助教授公募 90

- 研究棟6階輪講室の開設について 93

- 人事異動 94

- テクニカルレポート新刊リスト 94

編集後記

東京大学物性研究所

伴 野 研 究 室

伴 野 雄 三

(I) 私が物性研に来てからもう 9 年以上になる。着任して間もなく物性研だよりに書いた研究室紹介を見ると、隔世の感がするのは当然かも知れないが、あまり大きしたことことができなかつた悔いばかりが残る。

私が物性研で最初計画したことはかなり大風呂敷であつて、磁性体のミクロな情報をあらゆる共鳴手段を駆使してさぐり出そうとすることであった。そこで NMR、 ESR、 遠赤外などの一応共鳴手段として考えられる実験装置を持ちたいと思った。その頃は Tinkham らの磁性体の遠赤外分光や、磁性体の NMR も始められて数年目であり、 Portis 教授も日本に滞在して刺戟的な影響を残された。

遠赤外分光装置については吉永教授に教えを受けた。しかし最初には本郷で始めかけていた NMR が中心になり、長沢君や溝口君が活躍していたが、やがて数年で decay した。溝口君、井上さん等によるマグネタイトの核磁気緩和は ¹) 磁気 II の理論研究室との間で実質的な協同研究が行われた唯一つの例であった。磁気 II 部門とは本来このような研究が常に行われることを期待して設けられた部門ではなかつたかと考えるのだが。

遠赤外の分光計が研究室に来てから当時助手であった白鳥君を中心とする人達で格子振動の仕事が始められた。格子振動の仕事から始めたのは一つには低温の測定に用いるボロメーターが未だ得られなかつたことにもよる。白鳥君の最初の仕事はヤーン・テラー効果で歪んだ遷移元素イオンを濃く含むスピネル結果の格子振動である。²) 正方変態点の上ではこれらの結晶の単位となる 4 面体の歪みは非常に早く変化しているので立方晶として見做すことができる。変態点以下ではこれらの立方晶の赤外活性モードは夫々正方晶変態によって 2 本に分裂すると同時に、新しい第 3 の線が活性となって現われる。このほか々 $c/a - 1$ に比例した重心の shift も観測された。最後のこととは白鳥君の新しい発見であり、 NiCr_2O_4 などではむしろ分裂は少なくて分解されず、この shift だけが観測された。この shift はヤーン・テラー・イオンを含む 4 面体の歪みの shift range order の生成によって弾性的相互作用を通して、4 面体の歪みが増大することに帰せられる。このような変態ではラマン活性なソフト・モードがあると予想されるが、未だその直接の測定は行われていない。

白鳥君、植四君、それに小生と新谷君の 4 人で行った KNiF_3 ³) の実験も独特の研究であった。この有名な Perovskite 型の結晶は三つの赤外活性の格子振動のモードを持ち、そのうちの

F^- イオンの変角振動に相当するモードが約 $260^{\circ}K$ のネール点で約 1cm^{-1} の shift を示すことを見た。この shift は Ni^{2+} の $d\sigma$ ポンドと F^- の $p\sigma$ ポンドとの a c l m i t i m e によって起交換相互作用が起っていることに傍証を与える意義があったと考えている。

(II) 伊達研から永田君が来所して助手に就任してから、研究の性格は一変した。まず低温で使うボロメーターの開発に成功し、研究も磁性に関係した測定を主とするものになって行った。

そのうち興味あるものを挙げると、第 1 に $FeCl_2^{4+}$ の two-magnon 励起である。これは hexagonal 層状の結晶で Fe^{2+} のモーメントは面内では強磁性的に配列し、面間には弱い反強磁性的交換相互作用が働いて成立する反強磁性体である。これについて低波数領域での分光を行ったが、約 16.5cm^{-1} に反強磁性共鳴が観測されたが、これは以前に Jacobs が測定したものと一致し、C 軸（スピニ軸）に加えた磁場による分裂も Jacobs の結果と一致する。これに対して 32.8cm^{-1} にある吸収は新しい線であるが、そのゼーマン効果から考えて 2 種の吸収が重なっているものと思われる。つまりその一つは磁場に対して反強磁性共鳴の γ 因子の 2 倍の因子を以て分裂し、試料の履歴にあまりよらない。もう一方の線は試料の履歴によって強度が変化し、磁場による分裂も少い。この吸収は多分試料の酸化のためにできる Fe^{3+} によって誘起されているらしく、これ以上考えていない。前者が固有のスペクトルと思われるが、反強磁性の MnF_2 などで観測された two-magnon 励起では、異なる副格子に属する隣接格子点に、田辺・守谷・菅野の機構によって二つの magnon が励起され、そのとき電気双極子が誘起されるのであり、磁場による分裂は殆んどない。 $FeCl_2^{5+}$ のスペクトルの磁場による分裂が、反強磁性共鳴線の分裂の 2 倍であることは、強磁性に結合した C 面内の二つの magnon が励起されることを示している。菅野研の里子さんは対称性の考慮からこれは磁気双極子遷移であることを示された（具体的な機構はあまり明確でない。）この吸収の位置はブリルアン帶の Z 点の近くのマグノンの励起に相当するようである。その波数が比較的低いことは、C 面間の反強磁性交換相互作用が弱いので、C 軸方向に走る magnon の分散が殆んどないことに対応する。

最近行っている研究であるが、 $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ について一つの問題が存在する。⁶⁾ この結晶は monoclinic で、C 軸方向に強い強磁性交換相互作用があり、a b 面内の弱い反強磁性交換相互作用によって、強磁性的な chain が反強磁性配列をする。スピニ軸は b 軸であり Ising 性が強く、磁場を b 軸方向にかけるとフェリ状態に転移する臨界磁場 H_{c1} があり、最後に H_{c2} で強磁性になる。 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ についてはスピニ・クラスター励起による遠赤外吸収が観測されている。 $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ では約 21cm^{-1} に反強磁性共鳴が観測されるが、 39.2cm^{-1} にも別の吸収がある。磁場による分裂は両者とも同じ γ 因子で記述される。 H_{c1} の値等を使ってパ

ラメーター (g_{11}, g_2, ab 面内の二つの exchange 等) を決定すると、上の $3.9.2 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は局在したスピンが反転するときのエネルギーに等しくなる。しかしへスピン波 (下の 2.1 cm^{-1} に相当) と局在スピンとの励起が共存することには問題があり、今のところ未解決である。

(II) スクリュー構造または三角構造などの磁性体の磁気共鳴も研究室創設以来の目標の一つであった。白鳥君在職中は白鳥・近⁸⁾ の論文で一つの方向づけを行ったが、実験は CoCr_2O_4 の 1 番低いモードについてのマイクロ波での測定を船橋⁹⁾ らが行っただけであったが、阪大に移った白鳥君はさらに ZnCr_2Se_4 ¹⁰⁾ についても研究し、遠いイオン写の交換相互作用についての実験的根拠を見出した。遠赤外でのより高いモードは MnCr_2O_4 ¹¹⁾ についてそれらしきものが測定されたが、白鳥・近の計算値とは一致せずなお問題を残している。現在では Mn_3O_4 に対しても闘志を燃し始めているが、これは Casper の粉末中性子回折によれば三角配置とされているが、磁気構造の確認から始める予定である。

(III) 永田君と田村君とで 1 次元磁性体 $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の研究を行っている。^{12), 13)} この物質は orthorhombic で a 軸方向にのびる $\text{Mn}^{3+} - \text{Cl}^2 - \text{Mn}^{2+} - \text{Cl}^-$ の反強磁性 Chain から成っていて、3 次元の反強磁性の ordering が存在する状態では b 軸が容易軸であり、 a 軸が最困難軸である。反強磁性共鳴の周波数-磁場ダイアグラムからきめた異方性磁場の値は

$$H^c = 450 \text{ Oe}, \quad H^a = 1440 \text{ Oe}$$

である。しかしネール点 4.9 K より高温の 10 K 以上での測定結果では、ESR 線幅は 10 T_n 以下で $(T_n - T_n)^{-1.3}$ に大体比例し、 a 軸に磁場をかけたばあいの幅が b, c 軸のばあいより 2 倍近く大きい。また共鳴磁場と DPPH の共鳴磁場との差も、 a 軸方向で負であり、 b, c 軸で正であり、3 次元の order のばあいにくらべて uniaxial に近くなっている。

10 T_n という温度は中性子散乱の実験で、一次元の short range order に対応した散乱面の存在が確認されはじめた温度である。なお同じ類型に属する物質についても実験を行い、その解釈を確立する方針である。

(IV) このほか遠赤外の実験では phonon との縁が切り難く、 K_2NiF_4 と KNiF_3 の不純物モードと思われる吸収を測定した。 K_2NiF_4 では 19.6 cm^{-1} に反強磁性共鳴を観測したが、このほかに $4.5.5 \text{ cm}^{-1}$ に磁場で分裂しない吸収があり、C 面内に電場ベクトルのあるばあいに活性であり、不純物による resonant mode と思われたので、類似の flux 法で作る KNiF_3 についても検討したところ、 49.5 cm^{-1} にやはり磁場で分裂しない吸収が見つかった。これは以前に Richards が KNiF_3 の反強磁性共鳴として報告しているものに対応するが、恐らく誤りと思われる。 K_2NiF_4 のこの吸収は温度上昇に伴って高エネルギー側に側帯吸収が出現する

が、基本線についてだけその位置と幅との温度変化を測定すると前者は T^2 、後者は T^3 に比例して増大する。また基本線だけの積分強度に温度に対して一定である。アルカリ・ハライドなどでこれまで知られている不純物モードと異なる点は温度とともに基本線が高エネルギー側にずれること、側帶線を含めると全積分強度が温度とともに増大することにある。これらはポテンシャルの非調和項や、格子モードなどとの結合によって説明されるべきものであり、また積分強度については非線型の電気双極子が関与しているものと思われる。 KNiF_3 についても全く類似の温度変化が見られるが、たゞし K_2NiF_4 のような偏光特性はない。試料を分析したところ 50 ppm 程度の O と、数百 ppm の Na が検出されたが、試料によってばらつきがあるのは当然である。そこで両化合物の結晶構造を考えると、 K^+ イオンの入るべき格子点の周囲は、 Li^+ または Na^+ に対しては自由に動き得る空間があり、幅広い井戸型に近いポテンシャル中の運動として取扱えるように思われる。 K_2NiF_4 についてはこの空間が偏平で面内にあることは偏光特性とも一致する。今後は不純物の量を制御した試料について測定を行い、上の仮説を確かめたいと考えている。

(V) 昨年新しく設置した干渉型分光計は不調の部分があり、修理のために活動開始が遅れていたが、近日中には動き出す予定である。この装置を用いれば測定のスピードアップが行われるであろうが、それと並行してつぎのプロジェクトを考えるべき時期も近づいているようだ。少くとも遠赤外分光が主要な研究の手段である状態は長く続くものではないと考えている。

- (1) T. Mizoguchi and M. Inoue x J. Phys.-Soc. Japan 7(1966)1310
- (2) K. Siratori : J. Phys. Soc-Japan 23(1967)948
K. Siratori, A. Tsuchida and Y. Tomono, J. appl. Phys. 36(1965)1050
- (3) K. Sintani, Y. Tomono, A. Tsuchida and K. Siratori, J. Phys. Soc Japan 25(1968)99
- (4) K. Nagata and Y. Tomono, Phys. Letters 30A(1969)452
- (5) Y. Tanabe, T. Moriya and S. Sugano, Phys. Rev. Letters 15(1965)1023
- (6) 永田一清、日本物理学会分科会、1971年4月
- (7) J. B. Torrance, Jr. and M. Tinkham, J. appl. Phys. 39(1968)

- (8) K. Siratori and K. Kohn , J. Phys. Soc. Japan 19(1964)1565,
24(1968)425
- (9) S. Funahashi , K. Siratori and Y. Tomono , J. Phys. Soc.
Japan 29(1970)1179
- (10) K. Siratori , J. Phys. Soc. Japan 30(1971)709
- (11) K. Nagata and Y. Tomono , J. Phys. Soc. Japan 24(1968)1397
- (12) K. Nagata and Y. Tazuke , Phys. Letters 31A(1970)293
- (13) Y. Tazuke and K. Nagata , J. Phys. Soc. Japan 30(1971)285
- (14) K. Nagata , Y. Tomono and M. Kajiura , J. Phys. Soc-Japan
30(1971)1209

短期研究会

「固体の高エネルギー励起現象」

東教大光研 尾 中 竜 猛

この研究会は I N S - S O R グループによって提案され、小塩高文、井口裕夫、尾中竜猛の 3 名が世話人となって、物性研昭和 45 年度後半短期研究会として、1971 年 1 月 21 日と 22 日の両日にわたって、物性研旧棟一階講義室で開催された。I N S - S O R グループではこの数年、ほとんど毎年物性研短期研究会において、その最近の成果や将来の研究方針について討論を重ねて来た。今回取り上げられた主題は、極紫外線、軟 X 線のような高エネルギーの光を用いた物性研究も、単に光吸収というような一次現象の追求だけに止めず、その後のエネルギーの移動、伝達のような 2 次的現象を動的に追求すべき段階に来たのではないかという考え方から提案されたものであった。そして、物性研塩谷繁雄氏を代表者とする科学研費総合研究班の協力も得て、電子線のような粒子線励起現象も含めることになり、高エネルギー励起現象全般にわたって、研究、討論することになった。

研究会の内容は大きく分けて、3 部から成っている。すなわち高エネルギー励起の後に現われる色中心の生成、高エネルギー光子励起によるルミネッセンスの問題、および、光電子放射である。そしてこれらは理論と実験の両面から研究された。具体的な講演題目と講師は次のようなものであった。

第 1 日 午前

パルス電子線による色中心の生成

東北大、理 平 井 正 光

色中心の生成機構 名大、工 伊 藤 憲 昭

午後

母体励起によるアルカリ・ハライドの発光

京大、理 中 井 祥 夫

アルカリ・ハライド螢光体の Electro photo luminescence

東教大、光研 尾 中 竜 猛

Photo electron の Dynamics

中央大、理工 黒 沢 達 美

第2日 午前

絶縁体結晶中のFast Electron

東北大、理 森 田 章

アルカリ・ハライドのXUV光電効果

東大、教養 佐々木 泰 三

午後

固体からの光電子放出

東北大、理 石 井 武比古 永 倉 一 郎

光電子スペクトル

上智大、理工 鈴 木 洋

各講師に講演内容をまとめてもらい以下に掲載させて頂くことにした。

電子線パルスに依る色中心の生成

東北大理 平井正光 近藤泰洋
吉成武久 上田正康

§ 1. 序

アルカリハライド結晶にX線、電子線等を照射すると着色される。その着色は結晶中に作られた色中心と呼ばれる光吸収中心が原因であることはよく知られている。この色中心生成の機構に関しては古くから研究がなされ、Varley¹⁾, Klick²⁾, Howard等³⁾はこれを次の様に考えている。ハロゲンイオン X^- が二重にイオン化され、 X^+ イオンとなり、これが格子間位置に入り、その後に負イオン空格子点(α 中心)が残る。これら α 中心と X^+ イオンに夫々電子が一つづつ捕獲されてF及びH中心が作られる。一方最近Pooler⁴⁾とHersh⁵⁾は色中心の生成は励起子の作用によると推定している。即ち放射線又は紫外線照射により結晶中に励起子が X_2^{--*} の型で作られ、この励起子が無輻射的に基底状態へ遷移する時エネルギーを放出し、 C_1^- 又は C_1^0 がこのエネルギーを受取って格子間位置へ押し出され、後に α 又はF中心が残る。ここで X_2^{--*} とは基底状態にある X^- イオンと励起状態にある X^{-*} イオンが[110]方向に互に最近隣の位置を占めて分子状になっているものである。これを V_k^{-*} 中心とも呼ぶこととする。 $*$ は励起状態を意味する。

何れにしても、これらの推論は放射線照射後結晶内に安定に残った色中心を基にしたものであって、それなりに多くの成果を残して来たが、未だ色中心の生成機構を決定的に説明するに致っていない。一方色中心の生成を放射線照射後 μ s又はn s程度の短い時間内での過渡現象として研究し、生成機構を解明しようとする試みが最近行われ出した。Schulman等⁶⁾, Compton⁷⁾, Ueta⁸⁾等はこの線に沿って研究を行い、高温では不安定な正孔捕獲中心が室温付近でも過渡的に存在し得る事を明らかにした。然し測定温度が室温付近であった事、電子線パルスの時間巾が広すぎた事等の理由により、これら中心の生成過程を明らかにするには致らなかつた。

本報告では時間巾 10 ns, 尖頭電流値約 0.8 A, エネルギー約 30 MeV のパルス化した電子線を LHeT 付近での KCl, KBr, KI 及び NaCl 結晶に照射し、その直後の結晶の光吸収の過渡的変化を測定することに依り、

(1) F 及びH 中心の生成消滅過程

(2) Triplet 状態にある励起子の生成及び消滅、これと F 及び H 中心生成との関連について考察を行う。

実験装置については他の論文に詳しく述べてある⁸⁾。又紙数の都合上、図及び詳細な解析は参考論文 18 を参照されたい。

§ 2. 実験結果

2-1 KC1

2-1-1 F 吸収帯

約 15° K で KCl 結晶に電子線パルスを照射すると、F 帯は $540 \text{ m}\mu$ (2.30 eV) 付近に現れ、時定数約 80 ns で増加する。約 $1 \mu\text{s}$ で最大値に達し、時定数約 $2.8 \mu\text{s}$ と $15 \mu\text{s}$ で減衰する。然し最大値の約半分は $100 \mu\text{s}$ 後でも残っている。F 帯の半値巾は照射後 20 ns で約 0.3 eV 、 $10 \mu\text{s}$ 後で約 0.18 eV になる。

2-1-2 H 吸収帯

H 帯は約 3.65 eV に現れ、照射後約 $1 \mu\text{s}$ で最大値に達し、約 $2.2 \mu\text{s}$ 及び $11 \mu\text{s}$ の時定数で減衰する。これは F 帯の減衰時定数に近い。

2-1-3 $660 \text{ m}\mu$ (1.87 eV) 吸収帯

$660 \text{ m}\mu$ に現れる吸収帯の減衰時定数の温度依存性は固有発光のそれと同じであることから、¹²⁾ Kabler 等が報告している様に、この吸収帯は triplet 状態にある励起 X_2^- 中心内での電子遷移に依るものと考えられる。減衰時定数は 5° K 付近で 5 ms 、 15° K 付近で $100 \mu\text{s}$ である。

2-2 KB r

約 10° K の KB r では F 及び H 帯は夫々約 2.05 eV と 3.26 eV に現れるが、その生成時定数は 20 ns 以下であった。又(1)電子線の照射(2)白色光による褪色の操作(照射損傷)を繰返した結晶では F 帯には約 $1 \mu\text{s}$ の時定数で増加する成分が観測された。 1.58 eV 附近に複雑な吸収帯が現れる。これは triplet 状態にある V_k^- 中心に依る吸収帯と考えられる。その他の吸収帯の特性を表 I に掲げる。

2-3 KI

約 10° K の KI には約 1.1 eV triplet 状態の V_k^- 中心に依る吸収帯が現れる。又注意すべき事は F 帯がほとんど現れない事である。各吸収帯の特性を表 I に掲げる。

2-4 NaCl

照射損傷を受けていない結晶ではF帯はほとんど現れないが、損傷を受けた結晶ではF帯は約 $450\text{ m}\mu$ (2.75 eV)に現れ、時定数約 $1\text{ }\mu\text{s}$ で増加し、その後約 $300\text{ }\mu\text{s}$ の減衰時定数で減少する。然しこの時定数は長波長側の吸収帯の裾がF帯に重なり、これが約 $300\text{ }\mu\text{s}$ で減少するので、それに依ると考えられる。従ってF帯は正味ほとんど減少しないと考えられる。F帯の半値巾は約 0.25 eV で時間的変化はほとんど認められない。

$610\text{ m}\mu$ (2.0 ns)以下の時定数で吸収帯が現れ、約 $300\text{ }\mu\text{s}$ の時定数で減少する。これは triplet 状態の V_k^{-*} 中心に依るものと考えられる。

§ 3. 考 察

3-1 KC1 及び KB1 中での初期生成物としての F 及び H 中心

放射線照射によってF中心が作られる場合、Varley等が云う様に先づ α 中心が作られ、それに電子が一個捕獲されてF中心が作られるものと考えられて来た。電子が α 中心に捕獲される場合、電子は一挙にF中心の基底状態として捕獲されるのではなくて、一旦F中心の第一励起状態として捕獲され、発光を伴って基底状態へ遷移することが知られている。^{13, 14)} F中心の第一励起状態の寿命はLHeT付近のKC1では約 $0.6 \sim 0.7\text{ }\mu\text{s}$ であることが判っている。¹⁵⁾ 若しこの励起状態を経てF中心が作られているなら、 10 ns 程度の短い電子線パルスで結晶を照射した後、F中心の数、従ってF帯の高さはこの時定数 $0.6 \sim 0.7\text{ }\mu\text{s}$ で増加することが期待される。然し照射損傷を受けていないKC1ではこの時定数で増加するF帯は認められなかつたので、先づ α 中心が作られ、それに電子が捕獲されて、F中心が生成される可能性はかなり小さいと考えられる。

ここでは、照射損傷を受けていないKC1中のF及びH中心の生成機構をHershが提案した機構に沿って考察を進める。電子線照射によって内殻から電子がイオン化され伝導電子となり、一方、価電子帯の正孔は V_k 中心として安定化される。伝導電子は寿命が短いので直ちに V_k の正孔と再結合し、 V_k^{-*} 即ち V_k 中心の励起状態に電子が1個捕獲された型となる。この励起状態にある電子が、基底状態へ無輻射遷移を行い、その際のエネルギーで $C1^0$ が格子間位置へ押し出され、励起状態にあった電子は残された α 中心に捕獲され、F中心となる。格子間に押し出された $C1^0$ は、第1a図に示す様に、F中心が隣りにある変則的なH中心を形作る。逆に云へば、この場合のF中心は、変則的なH中心の影響を受けている。電子線照射直後、 20 ns でF帯の半値巾が 0.3 eV と広いのは、この様なF中心が電子線照射直後多く作られることによ

ると考えられる。

更に時間が経過すると、 C_1^0 はその位置に戻り、Fと結合し C_1^- となり、格子は元の状態に戻るか、 C_1^0 は更に、Fから離れて通常のH中心を作る(第1b図)。上の様に考えると、Fと変則的H中心の一部は同時に消滅するので、FとH帯が $2.8 \mu s$ と $2.2 \mu s$ のほぼ同じ時定数で減少するのは、このFと変則的H中心の相互消滅によると考えられる。又第1b図に示す様に、2格子間隔離れた位置にある、FとH中心との再結合の確率は小さく、従って、この対の寿命は長い。F帯とH帯が $15 \mu s$ と $11 \mu s$ とほぼ同じ時定数で減少するのは、この対が再結合することにより、FとH中心が相互消滅するのに対応していると考えられる。電子線照射後 $10 \mu s$ 付近では C_1^0 に影響されたF中心の数は減少し、H中心から比較的離れたF中心の数が増加するので、F帯の半値巾は孤立したF中心によるF帯の半値巾 0.18 eV^9 に近づく。これらのF中心は $100 \mu s$ 以後も結晶中に安定して存在する。

次に、F帯の増加の時定数 $80 \pm 15 \text{ ns}$ について考察する。 C_1^0 は格子振動の周期程度の間に隣の C_1^- の位置へ移るであろうから、 $80 \pm 15 \text{ ns}$ は C_1^0 の移動に要する時間とは考えにくい。そこで、 $80 \pm 15 \text{ ns}$ の時定数は C_{12}^{-*} としてエネルギーが蓄えられている励起状態の時定数に対応していると仮定してみる。 C_{12}^{-*} としては triplet と singlet 状態があるが、KC1では前者に相当する状態のみが確認され、その寿命は LHeT で 5 ms 、 $\sim 15^0 \text{ K}$ で $100 \mu s^{10}$ であることが判っている。従ってこの状態のエネルギーがFとH中心を作るのに費されるのなら、FとH帯は 15^0 K で $\sim 100 \mu s$ で増加する筈であるが、その様な成分は見出されなかった。従ってF中心生成に triplet 状態が関与しているとは考へにくい。この事は KBr、KI 及び NaCl についても云えることである。一方 KC1 での singlet 状態の C_{12}^{--} は見つかっていないので、この状態がF中心生成に関与しているかどうかは明らかでない。KBr の場合は singlet 状態の寿命は 3.7 ns^{16} であって、この時定数で F 中心が作られているとしても、今回の実験装置の限度を超えてるので、詳しい推論は出来ない。ただ 20 ns 以下の時定数で生成される F 中心があるので、或いはこれが 3.7 ns に相当しているかも知れない。

現在の実験結果からは、従って如何なる形でエネルギーが蓄えられ、それが F 及び H 中心生成に寄与しているのかは明らかには出来なかった。照射損傷に依る α 中心を多く含むと考えられる KC1、KBr では夫々 $0.6 \mu s \sim 1.0 \mu s$ の時定数で増える F 中心が多かった。逆に云えば、照射損傷を受けていない新しい結晶では、この様な時定数で増える F 中心はほとんど認められなかつたので、電子線照射により α 中心が先づ作られるのではなく、主として F と H 中心が初期生

成物として作られると考えた方がよさそうである。

3-2 K I 及び Na C I 中での F 中心の生成

K I 及び Na C I では、K C I 中で、 $80 \pm 15 \text{ n s}$ の時定数で生成される様な過程で生成される F 中心、H 中心の量は極めて少ない。即ち Na C I に見られる様に照射損傷を受けていない結晶ではほとんど F 中心は作られない。一方照射損傷を受けた後では結晶に多くの α 中心が含まれていると考えられるので、この α 中心に電子が捕獲されて F 中心が作られる。この事は F 帯の高さの増加の時定数が $\sim 1 \mu \text{ s}$ であり、F 中心の第 1 励起状態の寿命 $1.00 \mu \text{ s}^{1/5}$ とほぼ一致することから推論される。この事は F 帯の正味の高さがその最大値からほとんど減少しなかつたことからもうなづける。即ち、この場合の F 中心は孤立した α 中心に電子が捕獲されて生成されたものだから、隣りにこれと再結合すべき O I⁰ がなく、F 中心は消滅しないと考えられる。

K I 及び Na C I 中の triplet 状態の V_k^{-*} 中心の寿命は夫々 $\sim 4 \mu \text{ s}$ 、 $295 \mu \text{ s}^0$ であって、これに相当する F 帯の高さの増加時定数は観測されなかったので、K C I、K Br の場合と同様、この状態の V_k^{-*} は F 生成とはほぼ関係ないと考えられる。

3-3 Triplet 状態の V_k^{-*} 中心

K C I、K Br、K I、Na C I で、 $660 \text{ m}\mu$ (1.87 eV)、 $785 \text{ m}\mu$ (1.58 eV)、 $1130 \text{ m}\mu$ (1.1 eV)、 $610 \text{ m}\mu$ (2.03 eV) に現れる吸収帶は、前述の様に triplet 状態にある V_k^{-*} 中心の光吸収によると考えられる。この中 K C I、K Br、Na C I についてはすでに Fuller 等¹⁷⁾ が報告している。彼等によれば K C I、K Br では低エネルギー側 ($\sim 1.5 \sim 2.1 \text{ eV}$) に 2 本 Na C I では 1 本、高エネルギー側 ($3.3 \sim 3.7 \text{ eV}$) に 1 本づつの吸収帶が現れる。彼等はこれらの吸収を triplet 状態の最低状態 ${}^3\Sigma_u^+$ 状態から更に上の状態 ${}^3\Sigma_2^+$ 及び ${}^3\Pi_g$ への遷移に相当すると考えている。

一方 triplet 状態にある V_k^{-*} の電子配位は $(\delta g 3 p)^2 (\pi u 3 p)^4 (\pi g 3 p)$ ($\delta u 3 p$) ($\delta g 4 s$) であって、これは ($\delta g 4 s$) 電子で遮蔽された V_k 中心と做せる。

従って V_k 中心の場合と同様に、今問題になっている吸収帶は ($\delta g 4 s$) 電子で遮蔽された

$$(\delta g 3 p)^2 (\pi u 3 p)^4 (\pi g 3 p)^4 (\delta u 3 p) (\delta g 4 s)$$

$$\rightarrow (\delta g 3 p) (\pi u 3 p)^4 (\pi g 3 p)^4 (\delta u 3 p)^2 (\delta g 4 s)$$

紫外部吸収帶

又は

$$\rightarrow (\delta g 3 p)^2 (\pi u 3 p)^4 (\pi g 3 p)^3 (\delta u 3 p)^2 (\delta g 4 s)$$

赤外部吸収帶

の遷移による吸収とも考えられる。Fuller 等の模型にしても、我々のものにしても、この吸収は ($\delta g 4S$) 電子が triplet 状態にある間にしか現れないので、共に吸収の減衰時定数は triplet 状態の寿命を反映する。従って寿命からのみではどちらの遷移による吸収かは判別し難い。

§ 4. 総 括

1. Varley 等が提案する様な機構、即ち放射線によって先づ α 中心が生成され、それに電子が捕獲されて F 中心が形成されることはあるても極めて可能性は小さい。
2. 放射線照射によって最終的に V_k^{-*} 中心が作られ、この中心の無輻射遷移によって F と H 中心が作られるらしい。然し triplet 状態にある V_k^{-*} 中心は F 及び H 中心生成には無関係の様である。singlet 状態の V_k^{-*} 中心との関係は明らかには出来なかった。
3. 若し V_k^{-*} 中心が F 及び H 中心生成に関与しているとするなら V_k^{-*} ($\equiv X_2^{--*}$) の一つの電子が励起状態にある間に、 X_2^{--*} の X^0 が格子間イオンとして隣の X^- 位置に押し出され、励起電子は無輻射的に α 中心に残って F 中心となる。一方一部の X^0 はこの F から離れて安定な H 中心を形成する。
4. Triplet 状態の V_k^{-*} 中心の吸収帯が見付かったが、 V_k^{-*} 内のどんな電子遷移によるかは明らかにはされなかった。

謝 辞

東北大 理学部 核理研の電子加速装置を使用するに当り協力して載いた木村、鳥塚、小島各先生に謝意を表します。又装置の操作を受持つて載いた施設員に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. H. O. Varley: Nature, Lond. 174 (1954) 886, J. Nuclear Energy 1 (1954) 130.
- 2) C. G. Klick: Phys. Rev. 120 (1960) 760.
- 3) R. E. Howard and R. S. Smoluchowski: Phys. Rev. 116 (1959) 314.
- 4) D. Pooley: Proc. Phys. Soc. 87 (1966) 257.
- 5) H. N. Hersh: Phys. Rev. 148 (1966) 928.
- 6) J. H. Schulman and J. W. Boag: Phys. Status solidi 3 (1963) 516.
- 7) D. M. J. Compton: Color Center Symposium at University of

- Illinois (1965).
- 8) M Ueta: J. Phys. Soc. Japan 23(1967)1265.
 - 9) G A Russell and G G Klick: Phys. Rev. 101(1956)1473.
 - 10) M N Kabler and D A Patterson: Phys. Rev. Letter 19(1967)652.
 - 11) G J. Delbecq, J. L Kolopus, E L Yasaitis and P H Yuster: Phys. Rev. 154(1967)866.
 - 12) R G Fuller, M N Kabler and R T Williams: Bulletin of the American Physical Society, March 1969.
 - 13) M Hirai and K Hashizume: J. Phys. Soc. Japan 22(1967)1504.
 - 14) M Hirai and M Ikezawa: J. Phys. Soc. Japan 22(1967)810.
 - 15) R K Swank and F C Brown: Phys. Rev. 130(1963)34.
 - 16) I M Blair, D Pooley, D Smith: Solid State Comm 7(1968)1615.
 - 17) R G Fuller, R T Williams and M N Kabler: Preprint.
 - 18) M Hirai, Y Kondo, T Yoshinari and M Ueta: J. Phys. Soc. Japan 30(1971)440.

表 I 15^0K で KCl, KBr, KI 及び NaCl の電子線

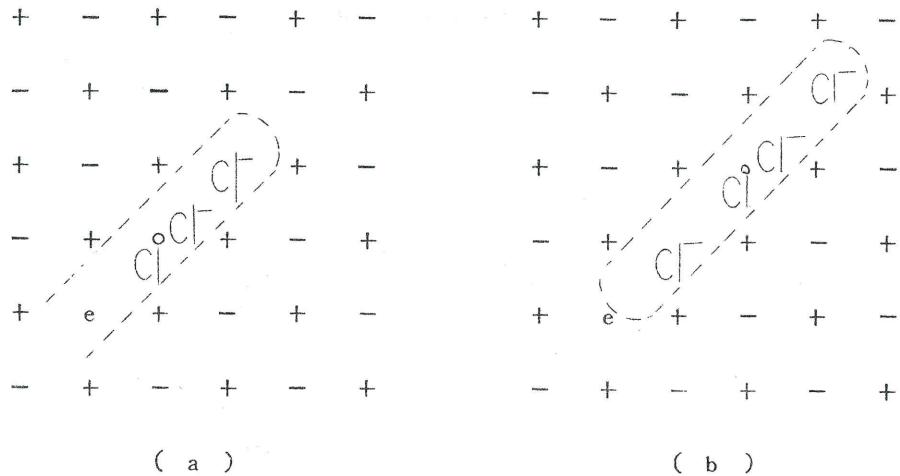
パルスを照射した際現れる吸収帯の特性

Crystal	Band	Peak position (μm) (eV)	Half width (eV)	Time constant of formation (ns)	Decay of bands (μs)	Decay ^b times of triplet state (μs)	Decay ^c times of singlet state (ns)	Decay ^d times of excited state of F center (ns)
KCl	F	540 (2.30)	0.30 $\rightarrow 0.18$	8.0 ± 1.5	2.8 1.5			
				6.00				5.80
	Trip ^a	660 (1.87)	0.13	<2.0	1.00 (15^0K)	1.00 (15K)		
KBr	H	340 (3.65)	0.6	--	2.2 1.1			
	F	605 (2.05)	0.26 0.22	<2.0 1.000	1.5 6.0 ~ 7.0			11.10
	Trip	785 (1.58)	--	<2.0 8.0	1.5 1.30	1.30	3.7	
KI		710 (1.75)	--	<2.0 8.0	1.5 1.30	1.30	3.7	
	H	380 (3.26)	0.48	<2.0	1.5 6.0 ~ 7.0			
	F	666 (1.86)	0.18	<2.0				
NaCl	Trip	1130 (1.10)	--	<2.0	4	6.0	2.6	
	F	450 (2.75)	0.23	~1.000				10.00
	Trip	610 (2.03)	0.45 $\rightarrow 0.41$	<2.0 3.00			3.1 2.95	

^aThe absorption band arising from the electronic transition in the self trapped exciton.^bReference 10.^cReference 16.^dReference 15.

図の説明

第1図 V_k 中心からF中心とH中心が作られる模式図



第1図

色 中 心 生 成 機 構

名大工 伊 藤 憲 昭

§ 1. はじめに

アルカリ・ハライドの放射線照射による色中心生成機構についてはいくつかの提案があるが、いまだ結論が得られていない。この問題のとり上げ方として、(I)最も可能性の大きい生成機構が何であるかを問題にすること、および(II)与えられた高エネルギー励起状態を実現したときの色中心の生成の確率を問題にすること、の2つが考えられる。後者のとり上げ方は、高エネルギー励起状態に起因する光化学過程の一例として興味深い。こゝでは、従来考えられている色中心生成の原因となり得る高エネルギー励起状態について説明し、それらに起因する色中心生成の機構について考察する。現在こゝに述べる高エネルギー励起状態が色中心生成の原因であるという考え方と、励起子の再結合によって色中心が生成するという考え方とがある。その何れの可能性が大きいかは、こゝでは問題にしない。

§ 2. 色中心生成に関連した高エネルギー励起状態

§ 2.1 内殻電離

内殻電離により内殻に電子のぬけ孔が生じると、外殻にある電子が内殻に遷移する。その過程には螢光X線の輻射とともに輻射をともなわないAnger遷移がある。¹⁾ 後者の場合には、電子間のクーロン相互作用のため遷移によって放出されるエネルギーが同一原子内の他の電子に与えられ、従ってこの際には内殻電離とともに合計2個以上の電子が電離されることになる。

Anger遷移と螢光X線の発生をともなう遷移とは相補的である。螢光効率は多くの原子で求められていて、²⁾ 遷移のエネルギーが小さくなる程、小さくなる。Z = 30の原子でK殻の螢光効率は0.40程度であり、L殻の螢光効率は更に1けた程小さい。このため内殻電離によって多価イオンが生じる確率が大きい。実際、Carlsonらのグループ³⁾ 種々の稀ガス元素に単色X線を照射し、内殻電離とともに生じる多価イオンを質量分析計を用いて分析した。

Ne, Ar, Kr, Xe のK殻を電離したときに生じるイオンの平均の価数は、それぞれ 2.3, 4.2, 6.1 および 8.2 である。

§ 2.2 多重電離

上に述べたように内殻電離による多価イオン生成のほか、多価イオンは直接過程による多重電離

離によっても生じることが知られている。Krause ら⁴⁾は、Ne, Arなどから単色X線によって放出された電子のスペクトルを求め、くわしく解析した。スペクトルは主として、光量子のエネルギーと電子の束縛エネルギーとの差に相当するするどいピークからなるが、そのピークの低エネルギー側にSatellite 又はtail が生じる。これらは、光電子の運動のエネルギーの一部が第2の電子の励起に費やされたもので、多重電離によるものである。スペクトルの面積を計算すると、全電離に対する多重電離の割合が求まる。Kr のK殻電子を励起したとき、L殻の電子も電離される確率は約0.18である。このような二重電離は、electron shake-off のモデルで説明出来る。即ち電子は内殻の電離によって外殻電子に対するクーロン・ポテンシャルが変化し、このため外殻電子の電離がおこる、という考え方である。同じ殻、又はエネルギー差の小さい2つの殻にある2個の電子が電離される現象に対してはelectron shake-off の近似はよくない。電子のcorrelation 効果がきいていると考えられている。このことは2重電離の収率は原子の結合の状態に依存することを示唆し、従って、valence band にある電子の2重電離の収率を実験的又は理論的に求めることは興味深い。

§ 2.3 電離 yield の計算

内殻電離又は2重電離のyield を計算するには、電子の減速スペクトルを求め、おのおのの電離断面積を減速スペクトルにかけて積分せねばならない。このような計算は、内殻電離についてはDurup ら⁶⁾により、2重電離についてはVarley⁷⁾, Itoh⁸⁾によってなされている。ある高エネルギー励起状態が色中心の生成に寄与している際には、その励起状態生成のyield が色中心の生成のyield より大きくなければならない。2重電離に対してはこの条件を満足する。^{7), 8)}

§ 3. 格子欠陥生成機構

内殻電離、2重電離の何れの場合も、結果として多価イオンが生じることには変りがない。多価イオンが生じた結果、色中心の生成がおこる原因として、次の3つが考えられている。

(I) クーロン場

アルカリ・ハライド中のハロゲン・イオン X^- が2個の電子を失なって生じた X^+ は、強いクーロン場をうける。このためハロゲンがはじき出されて、空格子点と格子間ハロゲンとが生じるというのがVarley の提案である。⁹⁾ Chadderton らは¹⁰⁾ 計算機で模擬した結晶を用いて、この過程の可能性を検討した。結果は必ずしも肯定的ではない。

(II) de-excitation collision

2重電離などの高エネルギー励起状態が結晶の中に作られたとき、格子の緩和がおこる。この

際緩和がある特定の方向に限定される場合には、緩和にともなって放出されるエネルギーが、原子のはじき出しをおこすのに充分であると考えることが出来る。Smoluchowski¹¹⁾ は、隣接して生じた O_1^+ と O_1^- の緩和の際、Klick¹²⁾ は、隣接して生じた 2 つの O_1^0 の緩和の際、おののおのハロゲンが <110> 方向に数 eV のエネルギーを得ることを示した。

III 再結合エネルギー

電子と正孔とが再結合する際、10 eV 近いエネルギーが放出される。このエネルギーが等方に広がる場合、その結果は無視出来る程小さいが、ある定った振動モードが選択的に励起される場合には、いくつかの原子が特定の方向にエネルギーをもつ可能性がある。

以上のうち(I)、(II)がおこるためには高エネルギー励起状態が、少くとも格子の緩和がおこるに要する時間 (10^{-12} 秒) 電子によって再結合されずにとどまつていなければならぬ。高エネルギー状態の寿命は Smoluchowski¹³⁾ や、Dexter¹⁴⁾ によって議論されている。何れにしても理論的に何れのモデルが正しいかを決定することは困難である。

§ 4. 生成機構に関する実験

内殻電離がおこっているか否かを決めるもっとも望ましい実験は、特定の内殻を励起したときとしないときとで、色中心の生成効率が異なるか否かを明らかにすることである。Sharma¹⁵⁾ は単色 X 線を用い、X 線エネルギーが KCl の Cl^- の K 殻のエネルギーをこえると、色中心の生成効率が増加することを見付けた。その後、Cruz-Vidal¹⁶⁾ は Sharma の結果と矛盾する実験結果を得ている。

特に実験に用いる単色 X 線の光電子のエネルギーが高いときには、1 つの光電子によって数個の色中心が生成されるため、内殻電離により生成される色中心を見付けることがむずかしい。又光電子および Auger 電子のスペクトルが X 線のエネルギーが内殻電離エネルギーを通りすぎるときに顕著な変化をうけることにも注意する必要がある。¹⁷⁾ 光電子による電子の生成効率が大体 $1/500 \text{ eV}^{-1}$ であることを考えると、数百 eV の光電子を用いて内殻を電離し、それによる色中心の生成を調べるような実験がもっとも望まれる。

文 献

- 1) E. H. S. Burhop: "The Auger Effect" (Cambridge, 1952)
- 2) R. W. Fink, R. G. Jopson, H. Mark and C. D. Swift: Rev. Mod. Phys. 38, 513 (1966).
- 3) T. A. Carlson, W. E. Hunt and M. O. Krause: Phys. Rev. 151, 41 (1966)

- 4) M. O. Krause: Phys. Rev. 177, 151 (1969).
- 5) F. W. Byron, Jr. and G. J. Joachain: Phys. Rev. 164, 1 (1967).
- 6) J. Durup and R. L. Platzman: Disc. Faraday Soc. 31, 156 (1961).
- 7) J. H. Q. Varley: J. Phys. Chem. Solids 23, 985 (1962).
- 8) N. Itoh: Phys. stat. solidi 30, 199 (1968).
- 9) J. H. Q. Varley: J. Nuclear Energy 1, 130 (1954).
- 10) L. T. Chadderton, D. V. Morgan and L. McC. Torrens: Phys. Letters 20, 329 (1966).
- 11) R. E. Howard, S. Vosko and R. Smoluchowski: Phys. Rev. 122, 1406 (1961).
- 12) G. Q. Klick: Phys. Rev. 120, 760 (1960).
- 13) R. E. Howard and R. Smoluchowski: Phys. Rev. 116, 314 (1959).
- 14) D. L. Dexter: Phys. Rev. 118, 934 (1960).
- 15) J. Sharma and R. Smoluchowski: Phys. Rev. 137, A259 (1965).
- 16) B. A. Cruz-Vidal, L. Nino-Rojas and H. J. Gomberg: J. Phys. Chem. Solids 31, 1273, 1281, 1287 (1970).
- 17) N. Itoh, J. Sharma and R. Smoluchowski: International Conference on Color Centers (Illinois, 1965) Abstract 95.

母体励起によるアルカリハライドの発光

京大理

中井祥夫 中川英之
豊田紘一 伊藤 稔
朝比奈 均

§ 1. 緒 言

アルカリハライドにおける母体発光の研究は F 中心や基礎吸収の測定にくらべて歴史がずっと新しく、Van Sciuer 等^[1] が Na I について試みたのが最初である。その後 Teegarden^[2] による K I の測定がかなり詳しく試みられ、発光が未知の不純物によるのではないかという心配が薄らいできた。この発光は Trapped hole と自由電子の再結合によっても生じる^[3] ことがわかったが、その直後に V_k Center が確認され、実はこの V_k こそ Teegarden^[2] 等の提案した Trapped hole に他ならないということが、Kabler^[4] や Murray^[5] 等^[6] によって確認された。

その後、この考えは Ahrenkiel^[7] による life time の測定や最近の Fuller 等^[8] による (V_k + electron) の励起状態からの吸収に関する見事な実験により、ますます確実になった。

母体励起によって生じる発光が V_k Center と電子の再結合によって生じる発光と同じであるという意味から、これらの発光は一般には再結合発光 (recombination luminescence) と呼ばれているが、この呼び方はあまり適当ではない。

アルカリハライドの母体発光として特長的なことは、発光帯に二つの種類があり、一方は 10⁻⁹ Sec 程度の life time で V_k 型分子軸に平行に偏光しており (σ-遷移) 他のものは life time が allowed dipole transition に比べて異常に長く分子軸に垂直に偏光している (π-遷移) ことである。しかも両方共、大きな Stokes Shift を示している。^[9] ^[10] これらは発光の始状態における波動関数が結晶格子の変形 (relaxation) にともなって大きく影響されていることを示している。この意味では、今問題にしている発光はむしろ例えば緩和発光 (relaxation luminescence) と呼ぶ方が適当であろう。この呼び方はあまり慣用されていないが、自由な電子や正孔の直接の再結合 (recombination) や自由な励起子の再結合による発光が他の物質では、しばしば認められているので、それらとは

物理的に区別する方が混乱がなくてよい。

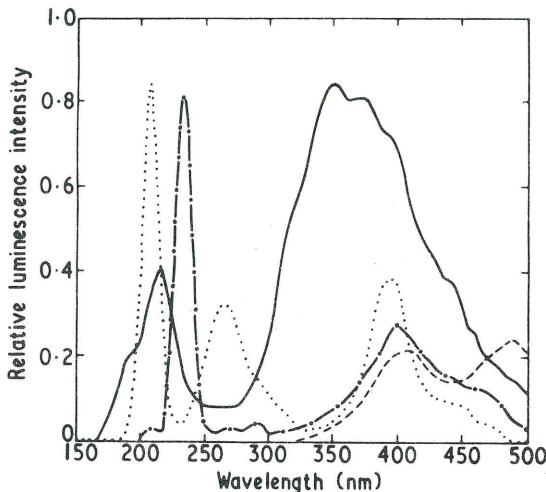
§ 2. 概 観

Pooley^[11] 等は、最近すべてのアルカリハライドについて、5°Kでの発光(X-ray又は電子線による励起)を調べている。筆者の知るかぎりでは、Li-塩、(特にLiF)につ

いての発光はこの報告がはじめてである。

参考までに弗化物の発光スペクトルをFig. 1に示す。

今まで数種類以上の結晶について測定された例としては、Kabler^[9]およびIkezawa^[10]等の報告があるが、いろいろの人



(Fig. 1) アルカリ弗化物のX-rayによる発光スペクトル(5°K)

— (LiF, Scale maximum 6×10^{-4})

--- (NaF, " " " 6×10^{-3})

— · · (KF, " " " 1×10^{-2})

— · · · (RbF, " " " 1×10^{-2})

CsIの3.69 eV発光帯の強度を1としてある。(Pooley等^[11]による)

による測定値を比べるために例えばKIについてこれらの報告を中心としてデータをまとめてみよう。

第1表には、KIについて、発光帯の位置やlife timeの測定値を集めてみた。Peakの位置に関しては、Ikezawa等^[12]の報告にある3.04 eVのbandをのぞけば、測定値はよく一致している。Ikezawa等によれば、3.04 eV bandは3.31 eV bandと密接な関係があり、これについては後でもふれることにする。

表1 KIの母体発光

(A) Peak Position (in eV)

測定者	文献	励起法	温度	α	π	
Pooley et al	[11]	X-ray	5°K	4.13	3.31	
Ikezawa et al	[12]	UV light	L HeT	4.16	3.31	3.04
Kabler et al	[9]	X-ray	L HeT	4.15	3.34	

(B) 3.31 eV band の life time

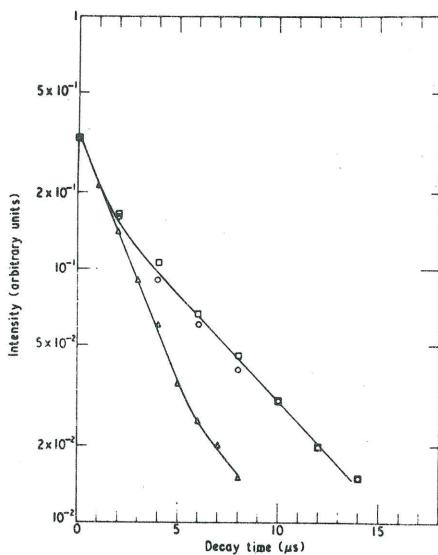
測定者	文献	励起法	温度	(sec)
Pooley et al	[11]	400KeV電子	5°K	6×10^{-6}
Ikezawa et al	[12]	UV light	100°K以下	2.6×10^{-6}
Kabler et al	[9]	15MeV電子	L HeT	4.4×10^{-6}
Ahren kiel	[7]	F中心からの電子	80°K	2×10^{-6}
Vasil'eva et al	[13]	r-ray [co ⁶⁰]	L NT	0.9×10^{-6}

§ 3. life time

表1 (B) からも、わかるように、KIにおける3.31 eV band の life time の値は測定者によってかなりばらつきがある。peak energy の値とは事情が異なり、life time は励起の方法が同じでないのがその理由かもしれない。しかし同じ方法で励起しても試料によって異なった値となる例をFig. 2に示しておく。

Pooley等^[11]はKIの3.31 eV band の life timeについて二つの値を得ており、より純粋と思える試料では $6 \mu\text{sec}$ となったが、あまり純粋でない試料では life time が小さく ($2 \mu\text{sec}$) かつ発光強度は大きいと述べている。表1 (B) をみると過去の測定値はすべて $6 \mu\text{sec}$ より小さくなっている。この点はエネルギー伝達の問題にも関連して今後注意すべきである。他の結晶でも一般に発光帯の peak energy 値は、大体一致しているが、life time の値は、あまり揃っていない。ばらつきの原因は測定温度の違いや励起法の違いによるのか、それとも未知の不純物によるのかは今のところはっきりしない。この点は至急明らかにする必要がある。

二つの発光帯のうち高エネルギー側のものは life time が小さく、従来はあまり詳しい測定値がなかったが、最近Blair等^{[14][15]}が光子計数法による測定を試みている。このよ



(Fig. 2) KI, 3.31 eV 発光帯の life time (5^0 K)

○ ; 試料 1, □ ; 試料 1 を X 線照射した場合。
△ ; 試料 2
(Pooley 等^[11]による)

うな実験の場合には、なおさら上に述べた点に注意しなければならないであろう。

X-ray や高エネルギーの電子による励起では、透過力が強いので、励起過程やそれにともなう二次過程が生じる場所について結晶表面の影響を気にする必要が比較的少ない。故に、二次的にひきおこされる現象も bulk の性質と考えてよい。しかし、エネルギーが高いため、結晶内で生じる現象は非常に複雑な多重過程であるはずであり、素過程の動的な研究には、必ずしも適当とはいえないという欠点がある。

UV light は結晶表面のごく薄い層で吸われてしまうので、場合によると Structure sensitive を現象のみを追求することになりかねない。しかし、何らかの他の理由によって、そのような心配が排除できる場合には大変有力である。即ち、吸収や発光ないしイオン化〔電子放出を含む〕の過程の各々をかなり純粋にとらえる

ことが出来るので動的な解析が容易になる。

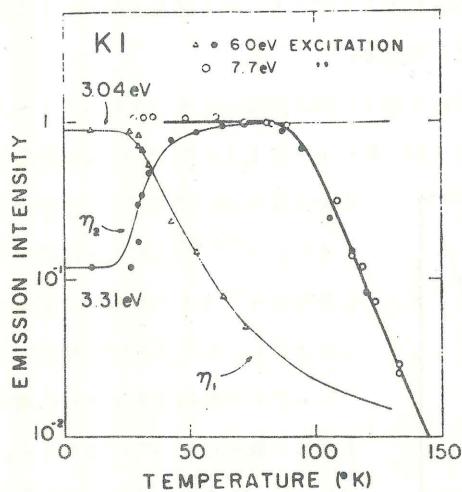
§ 4. Thermal quenching

発光強度は一般に低温では一定であるが、ある温度以上で急に弱くなりはじめる (thermal quenching)。温度が高くなると輻射の再放出をともなわない過程が重要になってくるためである。Pooley 等^[11] は昔から、これが X-ray や UV light による F 中心の生成と関係があるのでないかとの考えを持っており、いろいろの証拠をあげている。UV 光による F- 着色の問題は Smakula の報告^[16] 以来の興味ある課題である。表面や不純物に関連した Structure sensitive な現象かもしれないと疑う人もあるが、最近の実験事実^[17] [18] [19] [20] からみるとそのような心配はなく、また電子-正孔対や励起子を通じての着色機構に関する提案も^{[21] [22]} 一応納得し得るものと考えてよいであろう。

基礎吸収帯領域の UV light で生じる発光の励起スペクトルや、発光効率の温度変化は Ikezawa 等^[12] によって KI につき詳しく調べられている。観測された三つの発光帯

(4.16 eV, 3.31 eV および 3.04 eV) の励起スペクトルをみると、 3.31 eV band は基礎吸収領域全体にわたって (5.7 eV ~ 9.0 eV) よく光るが、 3.04 eV band は band gap 以下のエネルギー領域 (5.8 eV ~ 6.3 eV) でよく光り、 4.16 eV band は band gap 以上のエネルギー領域 (6.2 eV ~ 9 eV) で光っている。

3.31 eV band と 3.04 eV band の発光効率は温度と共に特異な変化をする。



(Fig. 3) KI, 3.31 eV と 3.04 eV の発光強度の温度変化

△ は 6.0 eV で励起したもの
○ は 7.7 eV で励起したもの
曲線の詳細については原論文を見てほしい。
(Ikezawa 等 [12] による)

Fig 3 はその模様を示している。 7.7 eV 励起による 90°K 以下の発光効率を 1 としたとき、 6.0 eV 励起によつて生じる 3.04 eV band の効率 (η_1) および 3.31 eV band の発光率 (η_2) の間には $\eta_1 + \eta_2 = 1$ の関係が成り立つ点は二つの発光状態の間でのみエネルギーのやりとりのあることを示しており、非常に興味深い。

KI の 3.31 eV band と同様なタブの温度変化は NaI の場合にも Fontana [23][24] によって認められており、彼等は Unknown center へのエネルギー伝達として説明を試みている。

今までのところ他のアルカリハライドでは、 上述のような例はみつかっていないので、 沢化物にかぎった現象かもしれない

ないが、 thermal quenching の機構と関連した一般的な現象であるとみることも可能である。しかし、 不純物がいたずらをしているとの恐れは完全に排除されているわけではないので、 素性のわかった不純物を故意にドープしたときの模様を調べて純粋結晶の場合と比較してみる必要があるであろう。

§ 5. 母体励起による不純物発光

今まで pure な結晶での発光について述べてきたが、 ここで不純物を加えた結晶での母体励起による発光に関して、 最近我々の研究室で取り上げている問題について簡単にふれることにする。

[1] ハロゲン不純物を加えたアルカリハライドにおけるハロゲンダイマーの発光

今までに最もよく調べられているのは、KCl : I系である。I⁻イオンによる吸収帯での励起により三つの発光帯があらわれ、そのうち長波長側の二本はMahr等^{[25][26]}Goldberg等^{[27][28]}により [ICl⁻+electron] 系の発光であることが明らかにされた。§ 1.で述べたように KCl の母体発光は V_k 中心に電子が捕えられた [Cl₂⁻+electron] 系の発光であると理解されるが、これと同様な過程が KCl : I では I⁻イオンとそれをとりまく Cl⁻イオンのうちのどれかとの間に生じていることになる。

三つの発光帯のうちで短波長側のものについてはその原因がはっきりしなかった (~270 m μ 山があるので紫外発光とよばれている) が、KCl 中の I₂ (ダイマー) による発光である事

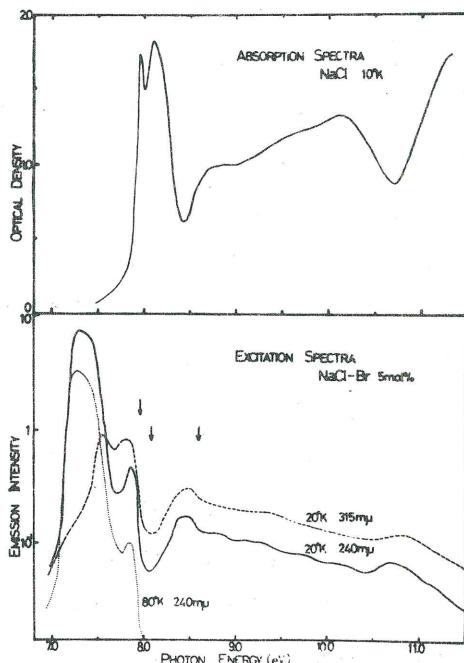


Fig. 4. NaCl : Br (5 mol%) における 315 m μ 発光帶 (Cl-Br による) と 240 m μ 発光帶 (Br-Br による) の励起スペクトル、図の上半分には NaCl の吸収を示してある。矢印は NaCl の励起子ピーク及び band gap の位置を示す。(伊藤ら^[37]による)

を最近我々の研究室でたしかめることができた。^{[29][30]}このことは吸収や発光の強度が I⁻イオン濃度の 2 乗に比例することから、かなり精密に結論できる。

ハロゲン不純物のダイマーは他の混晶系でも一般に存在しているらしく、例えば NaCl 中の Br の場合にも存在しているのは確かである。^[31] Fig. 4 は NaCl 中の Br (5 mol%) について、Cl⁻Br⁻による発光帶 (315 m μ) と Br⁻Br⁻による発光帶 (240 m μ) の励起スペクトルを示している。図の上部に示した NaCl の吸収スペクトルと比べると、NaCl の励起子帯より高エネルギー側では 20°K での二つの励起スペクトルがほぼ平行になっていることがわかる。これは両者の比が一定であることを意味しており、母体励起によるエネルギー伝達の機構が両者にとって共通であること

を示している。発光の life time はまだ測定していないが、同様の結果を得ることができればこのことはますます確実になるであろう。

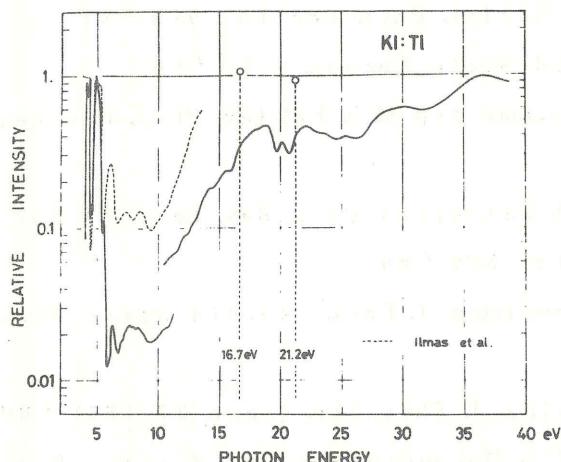
$\text{NaCl} : \text{Br}$ は全率固溶系であるから Br の濃度をどんどん増加させて、最後に NaBr になるまで連続的に発光帯の測定をすることができる。面白いことに、 Br の濃度を増すにつれて $(\text{Cl}^- \text{Br}^-)$ の発光は徐々に弱くなつて消えてしまうのに反し、 $(\text{Br}^- \text{Br}^-)$ の発光は徐々に強くなりながら、やがて連続的に NaBr の母体発光となることがわかった。つまり NaBr の母体発光の「たね」に相当するものは $\text{NaCl} : \text{Br}$ 中の $(\text{Cl}^- \text{Br}^-)$ ではなくて $(\text{Br}^- \text{Br}^-)$ であるといつてよい。したがって $\text{NaCl} : \text{Br}$ における $(\text{Br}^-)_2$ 中心は NaBr における母体発光の研究をするのに必要な一つの原始模型を提供していると考えてよい。しかも、この場合 $(\text{Br}^-)_2$ の濃度をコントロールすれば発光過程を考えるとき、結晶表面の影響について心配する必要がない点は大変魅力的である。

[2] タリウムを含むアルカリハライドの S O R による発光

母体励起による不純物の発光は古くから多くの人によって研究されており、特に Tl を含むアルカリハライドでの測定例は多い。しかし、従来試みられているのは、せいぜい 10 eV までの領域であつて、主として励起子帯での励起による Tl の発光が調べられている。Kamejima 等^[32]

は最近、 n s^2 の電子配置をもつ不純物の発光は resonance transfer によって生じていることを確かめた。

10 eV 以上の領域での測定例は Ilmas 等^[33] によるもの以外には見当らないが、我々は最近 S O R を使って 10 ~ 40 eV の領域での励起スペクトルを観測したので、代表的な例として Fig. 5. に $\text{KI} : \text{Tl}$ についての結果を示しておく。実線が今回の結果であつて、試料表面での反射



(Fig. 5) $\text{KI} : \text{Tl}$ 発光の S O R による励起スペクトル、 Tl の直接励起による発光の強度を 1 とする。点線及び○印は Ilmas 等^[33] の測定
(中井ら^[38] による)

の分も補正してある。11 eV 附近では二本の実線がくいちがっているが、これはモノクロメーターの迷光のためである。下側の曲線は LiF フィルターによって短波長の迷光を cut し

て求めたもので、この方がより正しいと考えられる。点線は Ilmas et al. による測定で、今までにこの領域で試みられた唯一の測定例である。

現在のところ、発光の効率を正確に決定するまで致っていないが、T 1 の直接励起の場合の値を越えることはない。故に $10 \sim 40$ eV の範囲では多重効果^[34]に関して慎重にならざるをえない。但し、光電子放出スペクトルでは、 $2E_g$ [KI の場合は ~ 12 eV] 附近^{[35][36]}で急に yield が減少するが、丁度この附近から発光の効率が急に立ち上がる点はおもしろい。

文 献

- 1) W. Van Sciver and R. Hofstadter, Phys. Rev. 97 1181 ' 55
- 2) K. Teegarden, Phys. Rev. 105 1222 ' 57
- 3) K. Teegarden and R. Weeks, J. Phys. Chem. Solids. 10 211 ' 59
- 4) M. N. Kabler, Phys. Rev. 136 A1296 ' 64
- 5) R. B. Murray and F. J. Keller, Phys. Rev. 137 A942 ' 65
- 6) R. B. Murray and F. J. Keller, Phys. Rev. 153 993 ' 67
- 7) R. K. Ahrenkiel, Solid State Commun. 4 21 ' 66
- 8) R. G. Fuller, R. T. Williams and M. N. Kabler, Phys. Rev. Lett. 25 446 ' 70
- 9) M. N. Kabler, and D. A. Patterson, Phys. Rev. Lett. 19 652 ' 67
- 10) R. E. Wood, Phys. Rev. 151 629 ' 66
- 11) D. Pooley and W. A. Runciman, J. Phys. C; Solid State Phys. 3 1815 ' 70
- 12) M. Ikezawa and T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 27 1551 ' 69
- 13) N. N. Vasil'eva and Z. L. Morgenshtern, Opt. Spectry 9 357 ' 60
- 14) I. M. Blair, D. Pooley and D. Smith, Solid State Commun. 7 1615 ' 69
- 15) I. M. Blair, D. Pooley and D. Smith, J. Luminescence 1-2 324 ' 70
- 16) A. Smakula, Z. Phys. 63 762 ' 30

- 17) D. Pooley, Proc. Phys. Soc. 87 245 ' 66
- 18) F. T. Goldstein, Phys. Stat. Sol. 20 379 ' 67
- 19) F. T. Goldstein, Solid State Commun. 6 565 ' 68
- 20) R. Kink and G. Liidja, Phys. Stat. Sol. 40. 379 ' 70
- 21) D. Pooley, Proc. Phys. Soc. 87 257 ' 66
- 22) H. N. Hersh, Phys. Rev. 148 928 ' 66
- 23) M. P. Fontana, H. Blume and W. J. Van Sciver, Phys. Stat. Sol. 29 159 ' 68
- 24) H. Blume, M. P. Fontana and W. J. Van Sciver, Phys. Stat. Sol. 31 133 ' 69
- 25) H. Mahr, Phys. Rev. 125 1510 ' 62 Phys. Rev. 130 2257 ' 63
- 26) H. Mahr, and S. W. Duckett, Phys. Rev. 138 A276 ' 65
- 27) L. S. Goldberg, Phys. Rev. 168 989 ' 68
- 28) L. S. Goldberg and M. L. Meistrich, Phys. Rev. 172 877 ' 68
- 29) N. Nagasawa, H. Nakagawa and Y. Nakai, J. Phys. Soc. Japan. 24 1408 ' 68
- 30) N. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan 27 1535 ' 69
- 31) 中川、豊田、伊藤、中井、日本物理学会25回年会予稿 物性I P110 (' 70, 10月)
- 32) T. Kamejima, S. Shionoya and A. Fukuda, Preprint, ISSP A-445 ' 70
- 33) E. R. Iimas, G. G. Liidya and Ch. B. Lushchik, Opt. Spectry. 18 255 ' 65
- 34) E. R. Iimas, G. G. Liidya and Ch. B. Lushchik, Opt. Spectry. 18 359 ' 65
- 35) D. Blechschmidt, M. Skibowski and W. Steinmann, Preprint, DESY 70/35
- 36) T. Sasaki et al. J. Phys. Soc. Japan, 30 580 ' 71
- 37) 伊藤 他 日本物理学会 分科会 (' 71年4月)発表予定
- 38) 中井 他 日本物理学会 分科会 (' 71年4月)発表予定

アルカリ・ハライド螢光体

Electrophotoluminescence

東京教育大・光研

尾 中 竜 猛

§ 1. 序

Electrophotoluminescence (以下EPLと略)とは、一寸耳なれない言葉であるが、光によって励起されたルミネッセンス強度が、電界の作用で変化する現象である。強度の変化としては、強くなる場合もあり、逆に弱くなる場合もある。光の波長は、螢光体の基礎吸収領域にあって、光の励起によって伝導電子を生ずるようなものでなければならない。

絶縁体のバンド間遷移を直接観測するには、光電導の測定をすればよい。その長波長端はバンド・キャップエネルギーを与える。純粋なアルカリハライドの光電導の測定は、いくつかの結晶で成功しているけれども、極めて困難な実験の一つである。その主な原因是、アルカリハライドの基礎吸収は真空紫外領域に属しており、光子のエネルギーが大きく、外部光電効果によって生ずる光電流が、光電導電流をマスクするからである。EPLは、同じように伝導電子による効果ではあるが、螢光の形で観測されるので、光電子放射の妨害を受けない。しかし、測定されたスペクトルには、光電子放射との間の密接な関係が現われている。

EPLを最初に発見したのは、1920年GuddenとPohlであった¹⁾。彼等はZnS:Cuを436 m μ 光で2分間励起し、1分間放置した後、電界を作用させた所、熒光が一時的に強くなることを発見した。その後EPLは、熒光中だけでなく、励起光の照射中に電界を作用させても起り得ることがDestriauによって見出された²⁾。彼はまた、螢光の強度が電界の作用によって、反って弱くなる場合もあることを発見した。

II-VI化合物螢光体におけるEPLはその後かなりよく研究された。そして、quenchingの原因としては、recombinationの起きる領域からのcharge extractionやluminescence centerのnon radiative transition, enhancementの原因としてはacceleration-collision mechanism等が提案された。

アルカリ・ハライド螢光体におけるEPLの研究は殆んどないと言ってよい程である。以下は数年前に行ったわれわれの研究室での研究結果と^{3), 4)}、最近SORを利用して行ったXUV領域での実験結果である。

§ 2 実験方法

試料は不純物として Ag^+ , や Tl^+ 等をドープした NaCl , KCl , KBr , KI である。これらの単結晶を Kyropoulos 法で作り、それを $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ に劈開し、後面は金属（銅）前面はニッケルの網で作った電極ではさみ、温度を変えることのできる試料台に取付けた。励起光は真空分光器で得られた単色光を、ニッケル網をとおして前面より斜に照射し、同じく前面より斜に（励起光とは直角の方向に）けい光を観測する。電界をかけるには、ニッケル網を接地し、後面電極に $500 - 800 \text{ volt}$ の AC 電圧を加えた。励起光の光源は、 50 Hz の交流を半波整流したまま印加しているので、光は 50 Hz で点滅しており、それは試料にかけられた電界と同期している。光の照射時に、前面網電極の示す極性で、電界の極性を示すこととする。

§ 3 実験結果

最もよくしらべられたのは NaCl:Ag 0.3 mole \% であるので、主としてその結果を述べる。

NaCl:Ag においては、電界を作用させることにより、けい光強度が増加する。常温で実験した場合には、光の照射面が負になるよう電界を作用させると、けい光強度は増加し、数倍程度にすることができる。電界を切ると、けい光の増加も止み、元の値にもどる。極性を逆にし、前面を正にすると、電界を作用させてもけい光の増加は現われず、強度はそのままであるが、しばらく電界をかけた後、それを止めると、急激にけい光が増大し、その後次第に減衰していく。これは電界を加えている間に、結晶中に電気偏極が起きることを示している。電界を切って、けい光を減衰させる場合の時間常数は、励起光の強さに依存し、光が強ければ減衰も速い。

前面負の場合、けい光強度の増加率は、電界の強さと、励起光の波長に依存する。電界強度に関しては、2乗または exponential の近似ができる。

励起光の波長に対する依存性は極めて顕著であって、 NaCl:Ag の場合 138 nm 付近に閾値があり、それより短かい極紫外線の励起によってのみ、けい光強度の電界効果が現れる。ある電界を作用させたとき、電界によるけい光強度の増加分を $\triangle I$ 、電界のないときのけい光強度を I とし、 $\triangle I / I$ の値を増加率、その励起光波長による依存性を EPLスペクトルと呼ぶことにする。

NaCl:Ag の EPLスペクトルを図示すると図 1 のようになる。まず、点線は薄膜の NaCl の吸収スペクトルで、鎖線は EPLスペクトル、実線は螢光励起スペクトルである。吸収スペクトルは 8 eV 付近に第 1 励起子吸収のピークがあり、 $11 \sim 15 \text{ eV}$ 付近にいくつかの強い吸収ピークがあるが、それ以上ではだらだらと吸収強度が減少している。EPLスペクトルは、前に述べたように、 138 nm ($= 9.0 \text{ eV}$) 付近から立上り、短波長に向って増大し、 15 eV 付

近で最大となる。しかしそれ以上の光子エネルギー領域では、かえって減少し、 19 eV 付近で極小値を示す。そこで再び増加に転じ、 25 eV 付近で極大値を示し、再び減少して 30 eV 付近で極小値となる。すなわち 10 eV 位を周期として、波を打ったようになる。これと対照的なのが蛍光励起スペクトルで、EPLの極大値の光子エネルギー付近で極小値、極小値の付近で極大値を示し、同様に波を打った形となっている。EPLスペクトルと励起スペクトルとは互いに相補的な起伏をもっている。吸収スペクトルとの間には余りはっきりした関係は認められない。図1には示されていないが、SORを使った実験から、吸収のピーク（例えば内殻励起子吸収のピーク）で、励起スペクトルに小さな凹みが見られるが、これはそこで反射率が高いことによる損失の為と考えられる。

EPLスペクトルは主として母体結晶によって決まっているようである。不純物イオンの種類をかえしても、同じような起伏のスペクトルが得られる。

§ 4. EPLの機構

EPL現象は、帯間遷移を引きおこす波長領域に限って観測される。アルカリハライド蛍光体の場合には、thermal glowに対しても電界効果が見られなかった。またX線励起による蛍光においても電界効果が見られなかった。これらの事実から考えると、光吸収が結晶表面近くで行われることが、重要な要件になっているように思われる。

EPLの波長依存性は、一次光電子のもつ初期速度に關係しているように思われる。すなわち、光電子のもつエネルギーがある限度を超すと、Auger効果によって、価電子帯の電子をもう一個伝導帯に励起し、自分はエネルギーを失なう。 NaCl:Ag の場合、 17 eV 付近でEPLが急激に減少するのは、光電子のエネルギーがAuger効果によって低くなつた為で、これは外部光電効果の観測結果とも一致する。EPLスペクトルが、大界 10 eV の周期で起伏を繰返すのも、光電子がAuger効果で失なうエネルギーが平均として 10 eV 程度である為であろう。

EPLが光電子のエネルギーに依存する理由は次のように考えられる。 NaCl:Ag のEPLで蛍光強度が増加するのは、電子が加速され、 Ag^+ 中心と衝突してこれを励起するためと考えられる。伝導帶に上げられた電子は、電界によって加速されるが、格子欠陥や格子振動によって散乱され、エネルギーを失なう。従つて実際に加速される為には、電界から得るエネルギーが、衝突によって失なうエネルギーより大きくなければならない。イオン結晶では、電子は光学音子との衝突でエネルギーを失なうが、その衝突の断面積は、電子の運動エネルギーが大きい程小さい。すなわち、初期エネルギーの大きな電子は、電界によって容易に加速されるが、初期エネル

ギーの小さい電子は加速されることがない。

帶間遷移のはじまる波長では、EPLは起きない。それより波長が短かくなつて、初期エネルギーがある程度大きくなると、EPLがはじまる。波長が短かくなればEPLも大きくなる。しかしAuger効果で光電子がエネルギーを失なうと、EPLも小さくなる。

紫外線に限ってEPLが見られるのは、アルカリハライドにおいても、Mott-Schottky型のPotential barrierが形成されており、表面を負になるように電界をかけると、表面付近での電界は、付加電圧による平均電界よりはるかに強くなり、acceleration-collisionによって、螢光強度の増加をひきおこすものと考えられる。

電界をかけない時の螢光の効率の波長依存性、すなわち励起スペクトルがEPLと相補的な形になる理由は、電界のない時の螢光は電子と正孔が、発光中心で再結合するためであるが、光電子の初期速度が大きいと、光が吸収された場所から遠くはなれた場所にまで拡散し、再結合の効率が低くなる。EPLの場合には前述のように、初期速度の大きい方がaccelerationされやすい。これが両者が相補的な形になる理由と考えられる。

参考文献

- 1) R Gudden and R W Pohl: Z Phys, 2 (1920) 192
- 2) G Destriau Phil. Mag. [7] 38 (1947) 700
- 3) R Onaka, H Mori and Y Shoji: J. Phys. Soc. Japan 23, (1967) 836
- 4) R Onaka and H Ogawa: J. Phys. Soc. Japan 24, (1968) 811

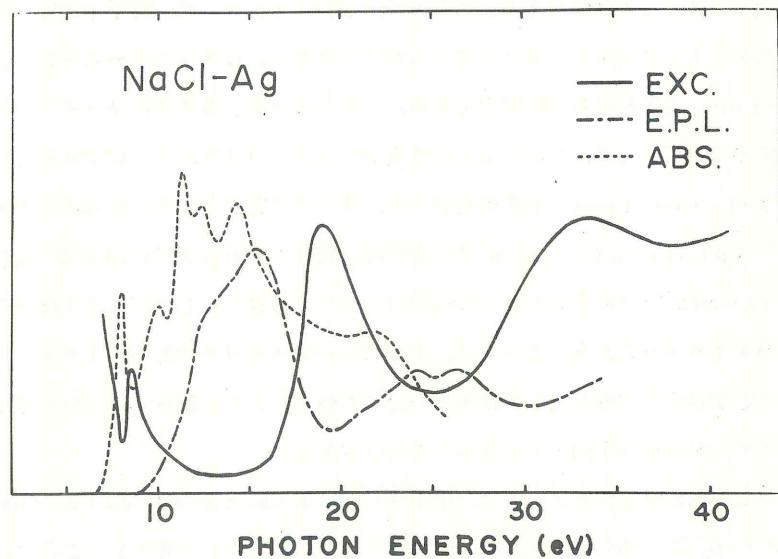


Photo-electron のダイナミクス

中大理工 黒沢 達美

バンドの上の方に励起された光電子の挙動については、現在のところ、ごく大雑把なことしか知られていない。

これは1つには上の方でのバンド構造とかエネルギー損失の割合などが余りよく分っていないこと。そしてもう1つは、かりにそういうものに対してあるモデルを仮定しても、光電子が次第にエネルギーを失って行く複雑な過程を計算し、実験と比べられるような結果を得ることが困難だというようなことが原因である。

このような事情を半導体での hot electron 現象の研究の最近の進展と比べてみると興味深い。従来の半導体の輸送現象の研究はバンドの底だけを考えていれば片がついた。しかし Gunn 効果などという、やゝ上の方までを含めてのバンド構造の特殊性が積極的に効いてくる現象が発見されてからはそうはいかなくなった。その結果、バンドの少し上の方の電子の有効質量とか電子-格子振動相互作用の強さなどについて、実験との比較によってかなりいろいろなことが分って来つつある。いいかえれば半導体の分野では、hot electron 現象を使って、バンドの上の方の様子を調べることにある程度成功しつつある。

このことは光電子の挙動からバンドの上の方の様子を調べることが、非常に有望な研究手段であることを示しているように見える。実際 hot electron は、電子を電場で加速して熱くするわけだが、大して高エネルギーにできるわけではない。高エネルギー電子を作るには photo-electron の方がはるかに便利である。どちらにせよ、電子のエネルギー分布関数をコントロールすることによって、それによる変化を調べるという点ではよく似ているといえよう。

しかし hot electron 現象の場合には、すべての電子が平均して高エネルギーになる。これに対して photo-electron の場合には、電子の再結合までの寿命は一般に高エネルギー電子が thermalize されるまでの時間に比べて充分長い。したがって大部分の電子はいわば老齢で熱エネルギーしかもっておらず、少数の若い電子だけが大きなエネルギーをもっている。そこで電子系全体の平均的性質しか捕えないような測定をしても駄目で、何かの意味で分布関数の高エネルギー側の裾野を捕える必要があるわけである。

このような方向に沿った実験の1つは尾中さんによる photo-electro luminescence の測定であろう。この場合には高エネルギー電子だけが螢光中心に発光をおこさせられるわけで、

そのような閾値以上の電子の数を $h\nu$ や電場をかけてコントロールするわけである。もう 1 つは光電子放出の測定である。この場合には電子親和度以上のエネルギーをもった電子の数が量子効率として測定される。さらにとび出して来た電子のエネルギー分布を測れば直接的に分布関数についての知識が得られる。佐々木さんによるアルカリ・ハライドの光電子放出の測定や、 Spicer - Eden (Proc. Int. Conf. Semiconductors, 1968, Moscow P 65) による GaAs のバンド構造の解析などは、その見事な例である。

ところでこのような実験を行なったとき、幸運な場合には実験から直接的に所要のデータが得られるが、大抵は適当なモデルを仮定して数値計算を行ない実験と比較するというような試行錯誤的手続きが必要となる。しかしこゝで余り乱暴な近似計算をすると、実験値との差がモデルの悪いためか計算誤差のためか分らなくなる。このような場合、複雑な問題でも（モデルが与えられているなら）比較的簡単に正確な計算ができる方法としてモンテ・カルロ法がある。この方法は、複雑なバンド構造の場合の hot electron の問題にも適用されているが、要するに個々の光電子の挙動を直接模倣して追いかけて行く方法である。それを多数回（例えば数千回くらい）くりかえして平均をとれば必要な結果が得られる。原理的にはこれだけのことだが、いろいろ工夫すれば計算時間を短かくしたり 精度を高めたりすることができる。問題の複雑さによっても異なるが、1 個の光電子の運命を追いかけるのに必要な計算時間は、例えば東大型計算機センターの計算機で 0.1 秒ていどと思われる。

絶縁体結晶中の fast electron について

東北大理 森 田 章

ここで言う fast electron とは光学的フォノンの量子数よりも十分大きな運動エネルギーを持つ伝導電子の意味である。以下ではまづ § 1. で fast electron に對して使われる自由電子近似の意味について考えてみる。§ 2. では Auger 過程による fast electron の平均自由行路について考察する。§ 3. では正イオン価電子準位の励起子の寿命について考察する。§ 4. は fast electron の表面からの escape probability について、§ 5. では § 2.、3. 及び 4. の結果にもとづいて KCl の外部光電効果の実験について簡単に考察する。ただし議論はいづれもかなり大雑把な定性的なものであることをお断りしておく。

§ 1.

fast electron がどのような格子ポテンシャルを感じながら運動しているかを考察するには擬ポテンシャルの方法を用いるのが便利である。擬波動関数 ϕ の満足する波動方程式は

$$H_p \phi = \left(\frac{p^2}{2m} + V + V_R \right) \phi = E \phi$$

ここで V_R は、内殻準位のエネルギー及び波動関数を E_t, ϕ_t とすると、

$$V_R \phi = \sum_t (E - E_t) (\phi_t, \phi) \phi_t$$

$$\therefore (\phi, V_R \phi) = \sum_t (E - E_t) |(\phi_t, \phi)|^2$$

この値を評価するために ϕ を平面波で近似すると

$$(\phi_t, \phi) \propto (|E_t| + E)^n \quad n > 3$$

が成立する。即ち $(\phi, V_R \phi)$ は E が $|E_t|$ を越えるあたりで急激に減少する。このことは内殻準位 t からの V_R への寄与は E が $|E_t|$ を越えるあたりから急に零になることを意味する。従って電子のエネルギー E が大きくなってしまって、電子に対する結晶ポテンシャルの効果の程度を示すパラメータ $|V + V_R| / E$ はあまり小さくならないことを意味する。よほどエネルギーが大きくならない限り、slow electron にくらべて特に fast electron が自由電子的であると言うことはできない。参考のためにカリウムについて数値的な比較を示すと

EF	$(V + V_R)_{110} a t E_F$	V_{110}
$\sim 2 \text{ eV}$	$\sim 0.23 \text{ eV}$	32 eV

§ 2.

NaClにおける fast electron の音響的フォノンによる散乱は $E = 3 \sim 4 \text{ eV}$ のあたりで最大で、そこでの平均自由行路は $\ell_{ph} \sim 10^{-6} \text{ cm}$ の程度である。光学的フォノンによる ℓ_{ph} は電子のエネルギーと共に増大するが $E \sim 3 \text{ eV}$ では $\ell_{ph} > 10^{-6} \text{ cm}$ である。これらの値には不確実な点があるが、いづれにせよ $E > 3 \text{ eV}$ では $\ell_{ph} > 10^{-6} \text{ cm}$ でエネルギーと共に増加すると考えて良さそうである。

fast electron の運動エネルギー E が価電子帯と伝導帯とのエネルギー間隙 E_g (より正確には励起子の励起エネルギー) よりも大きくなると励起子は電子-正孔の生成を伴う Auger 過程による散乱が可能になる。これらの Auger 過程による fast electron の散乱を正確に計算することは一般に難しいが、以下に述べるような簡単化の仮定をすることによって定性的な評価は可能である。

- (1) 価電子帯の巾を無視する。このことに対応して励起子のエネルギーの分散も省略する。
- (2) fast electron のエネルギー範囲としては E_g よりも少し大きいあたりを考え、関係する遷移確率の行列要素の電子の波数に対する依存性は無視する。
- (3) イオンの内殻準位の波動関数には Slater 関数を採用する。励起子の波動関数としては水素原子の 1s-状の波動関数を仮定する。
- (4) クーロン相互作用に対する誘電定数としては関係する電子の波数ベクトルが大きいことを考慮して 1 で近似する。

以上の仮定のもとに具体的には NaF はついて計算した結果によると、励起子生成を伴う Auger 過程による fast electron の平均自由行路を $\ell_{A, ex}$ 、電子-正孔の生成を伴う過程による平均自由行路を $\ell_{A, e-h}$ とすると

$$\ell_{A, ex} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\ell_{A, e-h} \sim 10^{-7} \text{ cm}$$

$$(\ell_{ph} \gg \ell_{A, ex} > \ell_{A, e-h})$$

§ 3.

吸収されるフォトンのエネルギーが正イオンの価電子準位 (例えば Na^+ の $2p$ 準位) から伝導帯の底までのエネルギー差に等しくなると正イオンによる励起子吸収が可能になる。多くのアルカリハライドの光吸収で認められる 20 eV 近傍の強い吸収 peaks がこれに対応すると考えられている。このような励起子に対しては、この励起子が消滅すると同時に最も浅い価電子帯から電子を励起して電子-正孔対を生成する Auger 過程が可能である。この過程による正イオ

ン励起子の寿命を前節の方法で求めると

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{E_H}{h} \gg \tau_{A, e-h}, \quad E_H = 1.3.6 \text{ eV}$$

この結果は正イオン励起子は直ちに Auger 過程で崩壊してしまうことを示す。従って光電効果を考える限り、フォトンの吸収はすべて電子-正孔対の生成を伴うと考えて良いことになる。

なお、ここで注意すべきことは、この結果が正しいとすると、正イオン励起子の寿命による巾の拡がりは $\sim 10 \text{ eV}$ の大きな値になるので、鋭い吸収の山としては観測されないことになる。この点では $\sim 20 \text{ eV}$ あたりの強い吸収の山を正イオン励起子による吸収とする解釈には問題がある。

§ 4.

光吸収によって生成された光電子が結晶の表面から飛び出るか又は表面から飛び出しが不可能になってしまふまでの人生行路を明らかにするには、散乱機構、エネルギー損失の機構、捕獲機構等を明らかにして、それらを正しく統計的に考慮する必要がある。これは大変難しい問題である。光電子の escape probability を近似的に求める試みが色々と提出されているが、ここでは次のような簡単な考え方で escape probability を導く。

まづ電子の平均自由行路 $\ell (= \ell_{ph})$ はエネルギーによらず一定とする。電子が散乱を受ける回数 n を有限回数で打切り、それ以上の散乱を受けるものは捕獲等のためほとんど存在しないものと考える。 n としては一応 $n = 8$ として、その当否は実験との比較によって判定できるものと考える。

$I_n(Z) =$ 表面から深さ Z のところから出発して n 回の散乱を受けてから表面から escape する確率

$P(|Z - Z_1|) =$ Z の深さのところから出発して深さ Z_1 のところで始めて散乱を受け る確率

を定義し、散乱は等方的とすると

$$P(|Z - Z_1|) = \frac{1}{2} \int_{|Z - Z_1|/\ell}^{\infty} e^{-t} \frac{dt}{t}$$

$$I_n(Z) = \int_0^{\infty} I_{n-1}(Z_1) P(|Z - Z_1|) dz_1$$

$$I_0(Z) = \frac{1}{2} e^{-Z/\ell} - \frac{Z}{2\ell} \int_{z/\ell}^{\infty} e^{-t} \frac{a_t}{t}$$

$$\text{total escape prob.} = \sum_{n=0}^{\infty} I_n(z)$$

数値計算の結果によると、近似的に

$$I(Z) \approx A e^{-\beta Z/\ell}, \quad A \approx 0.815, \quad \beta = 0.655$$

この結果を用いると外部光電子の yield η は

$$\eta = \frac{A \alpha \ell}{\alpha \ell + \beta} \quad \dots \dots \dots \quad (I)$$

で与えられる。

§ 5.

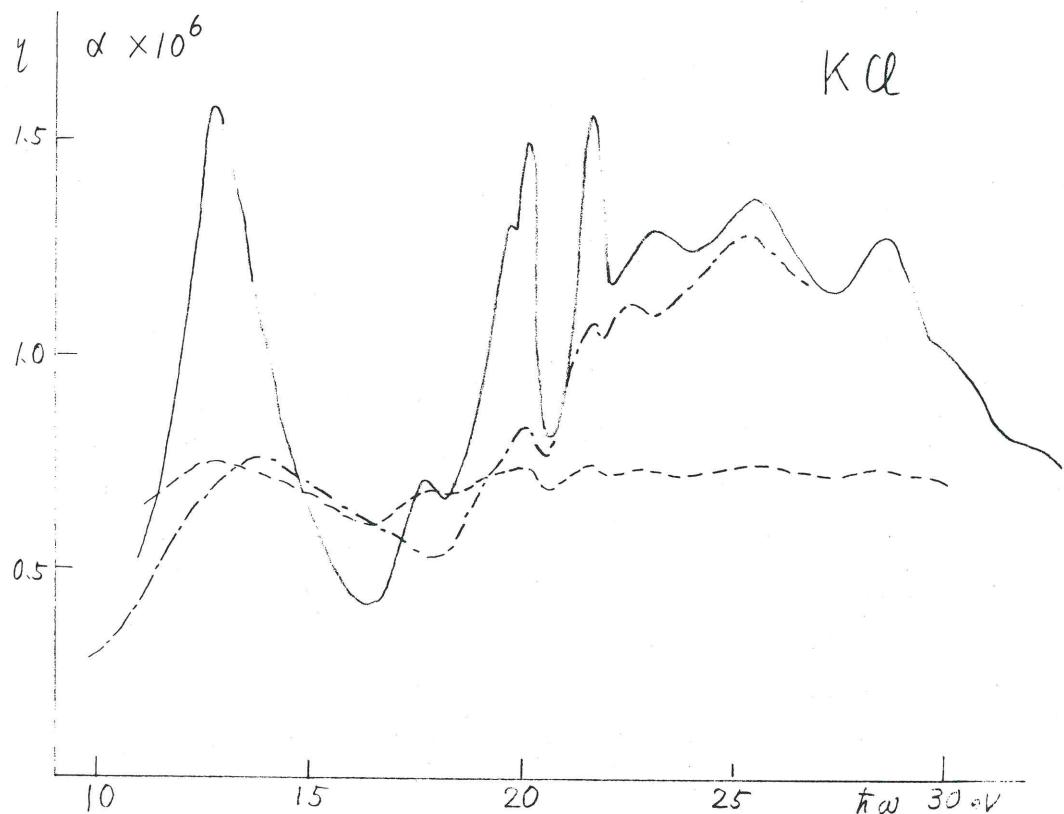
次に § 2～4 の結果を用いて K C 1 についての実験結果を簡単に考察してみる。

フォトンのエネルギー～15 eV のあたりの実測の η の値と光吸収の吸収係数 α の値を(I)に代入すると $\ell \sim 4 \times 10^{-6} \text{ cm}$

を得る。この値は ℓ_{ph} として妥当な値である。図の破線はこの ℓ の値に対して、 α の実測値（実線を(I)に代入して求めた η の値を示す。フォトンのエネルギーが 14 eV より小さいところで η の実測値（鎖線）が計算値より小さいのは、このあたりでは電子のエネルギーが減少すると共に ℓ_{ph} が比較的早く減少すると思われる。フォトンのエネルギーが 17 eV より大きい領域では § 2 で考えた Auger 過程が可能になる。この過程による平均自由行路は ℓ_{ph} よりもかなり小さいので次のように考えることができる。即ち、光吸収で生成された光電子が十分なる運動エネルギーを持っているときは ℓ_{ph} に比し短い距離を移動する間に直ちに電子-正孔又は励起子の生成が起る。そのさい電子-正孔の生成の方が励起子生成よりも大きな確率で起る。結果として 1 個のフォトンの吸収に対して一般に複数個の光電子が作られ、従って測定される η は(I)に 1 個のフォトンあたりの光電子数をかけたものである。この場合 η の値は 1 より大きくなりうる。1 個のフォトンあたり何個の光電子が作られるかは $\ell_{A, ex}$ と $\ell_{A, e-h}$ との比に依存する。17～20 eV のあたりで η が小さくなるのは Auger 過程を起した後での光電子のエ

エネルギーが仕事関数より小さないと外に escape できなくなることと、エネルギーが小さいと ℓ_{ph} が小さくなることのためである。

以上のような考察で KCl の外部光電効果は定性的には理解できるが、次のような問題が残る。即ち(I)からわかるように $\alpha\ell > 1$ のところでは γ の値は α の変化には鈍感であるので、フォトンのエネルギーが 20 eV 以上の領域の γ の値は大体説明することは可能にしても、実測のようなコントラストの強い構造を α の変化として説明することはできない。



アルカリ・ハライドの XUV 外部光電効果

東大教養 佐々木 泰三

§ 1. はじめに

こゝで報告する話題は 1 昨年冬行った KX、 RbX (X=halogen)、昨年夏の NaCl、 LiF の測定結果で、室温におけるこれらの蒸着膜の 10 ~ 40 eV 領域での光電子放出スペクトルおよび光電子エネルギーを扱う。

KX および RbX を最初に試みた理由は、これらのアルカリ金属の内殻準位 ($K^{+} 3p$ および $Rb^{+} 4p$) からの励起が光電子放出にどういう風にあらわれるかをしらべるために、一つには内殻励起子の吸収帯がもし存在するならそこでどういう光電子が出てくるか、もう一つは 1965 年に Metzger¹⁾ が主張していたような 2 電子励起の証拠があるかどうかを知りたいと考えた。Metzger によると、アルカリハライドの $\frac{1}{2}\omega = 2Eg$ 付近で吸収スペクトル $\mu(\omega)$ では吸収帯が存在するのに光電子放出スペクトル $\eta(\omega)$ では谷ができる所があり、ここで同時に 2 つの励起子が形成されている可能性がある。我々の結果²⁾ や KX についておこなわれた DESY の結果³⁾ によると、吸収スペクトルの構造は光電子放出スペクトルに大ていに対応する構造をもっており、少くとも 1 次の過程としては Metzger の云うような証拠を見つけるのは困難である。しかし $\eta(\omega)$ には $\mu(\omega)$ にない大まかな構造があり、とくに $\frac{1}{2}\omega = 2Eg$ と $\frac{1}{2}\omega = E_g + E_{core}$ 付近には光電子の非弾性散乱に起因する η (光電子放出の量子効率 = 放出された光電子数 / 光量子数) の suppression と enhancement があって、その移り変りの所で谷ができる。2 励起子過程は後述するように、場合によっては存在するのではないかと考えられるが、我々の考えているのはあくまでも散乱過程であって、吸収過程ではない。Metzger の $\eta(\omega)$ にある谷も大体これに相当するものであるが、彼の吸収測定は信頼度が低く、その後のいかなる測定によっても再現されない多くの不確実な構造がある。

§ 2. 光電子放出スペクトルの例

RbX と KX とをくらべると、Rb では内殻吸収帯の構造はこのような散乱によって生ずる構造にくらべて目立たないが、K ではこれがかなり明瞭に見える。Fig. 1 は K I の例で、A が光電子放出の量子効率 (INS-SOR)、B は Metzger¹⁾、C は Blechschmidt³⁾ の測定 (相対値) D は 斎藤ら⁴⁾ の測定した吸収スペクトルである。図の a' (19.85 eV)、b' (21.2 eV) が K の 3p から伝導帯の Γ_1 、 X_3 につくる励起子吸収に相当する⁵⁾。Fig

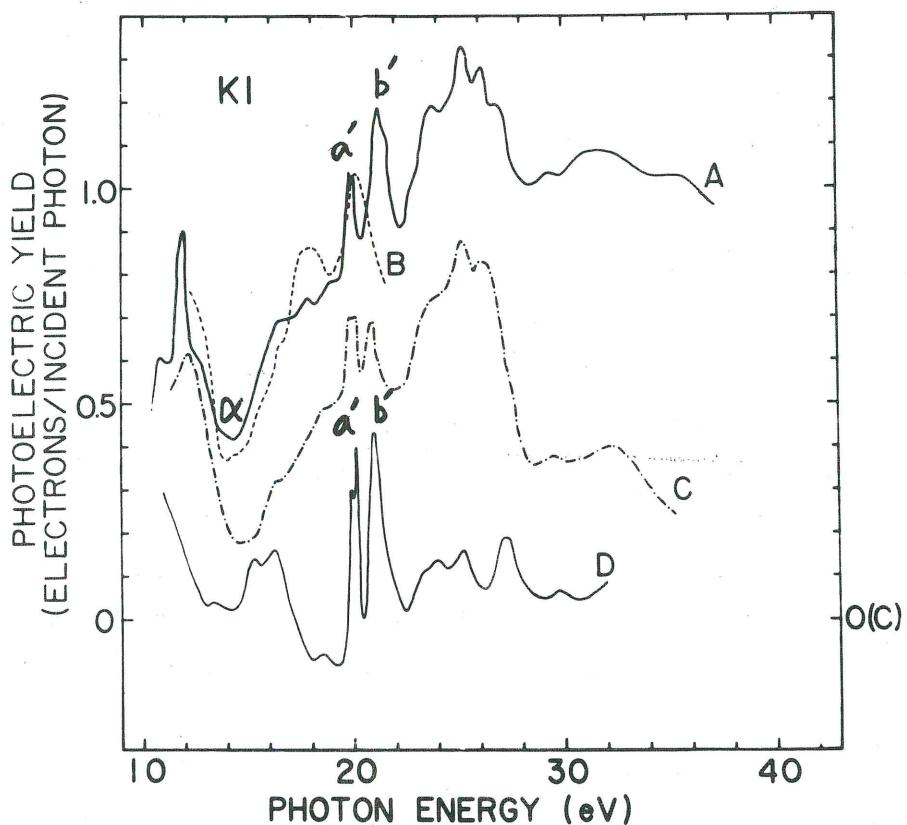


Fig. 1 K I の光電子放出 (A~C) と吸収スペクトル (D)

2はRbClの例で、AがINS-SOR²)、BがMetzger¹)の光電子放出スペクトル、CはINS-SOR⁴)の吸収スペクトルで、 $\hbar\omega \geq 16$ eVに出る鋭い構造はRb+4pによって生ずる励起子吸収帯と考えられている。

§ 3. 励起子による光電子放出

内殻準位に起因する励起子の存在については最近疑問が提出されているが⁶)、内殻の励起子の場合は価電子吸収帯その他より浅い殻の連続吸収帯とかさなっているため、光伝導を判定規準にすることも不可能だし、価電子帯の場合のようにWannier型の系列も見つかっていない。しかし上述のピーク(例えばFig. 1のa'、b'、Fig. 2のa'~e')は光電子のエネルギーが高く、他の吸収帯と異ったエネルギー分布を示す。このことはこの吸収帯でつくられる電子・正孔対が大きな再結合の確率をもっており、再結合に伴うAuger効果で伝導帯の高いエネルギーの部分へ遷移することを示していて、これらのつよい吸収帯が単なる状態密度の特異

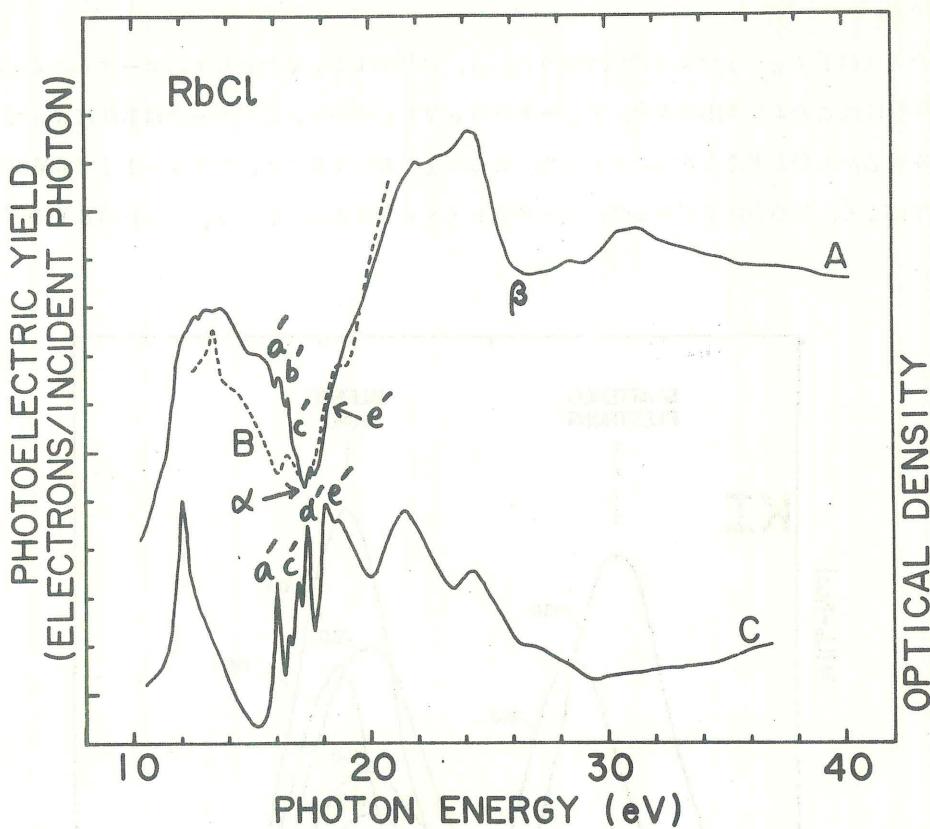


Fig. 2 RbCl の光電子放出 (A~B) と吸収スペクトル (C)

点ではないことを示唆している。

§ 4. 励起子をつくるような散乱

光電子放出スペクトルが電子の非弾性散乱による η の減少と増倍によって谷をつくることはすでに述べた。散乱によって外部光電効率がへるのは励起された電子が価電子帯から伝導帯に他の電子を励起してエネルギーを失い、散乱にあづかった2電子のエネルギーが共に真空準位より低い場合であって、この過程は $\hbar\omega = 2Eg$ (Eg = 禁制帯の巾) ではじまるとしている。一般に室温での Eg の値をきめることはむつかしい。低温では Wannier 型の励起子の系列がよく分離されるのに対し、室温では不明瞭になるためである。しかし最近、富来、宮田両氏による非常にていねいな吸収端付近の μ の温度変化の測定によって、室温での Eg の値はかなり高い信頼度でえられるようになった⁷⁾。文献に出ている Eg の値はかなりバラついているが、多くの場合根拠が余りはっきりしていないので、以下では Eg の室温値として専ら富来、宮田の値を使

用する。

たとえば Fig. 1 の K I の例で云うと、A、O 共に 12 eV 付近に η のピークがあるが、D (吸收) にはこのような山はない。Eg = 6.09 eV であるから、このピークは散乱によって η にのみ生じたものと考えられる。ところで、この山をくわしく見ると、2 Eg = 12.2 eV はピークではなく、肩のあたりにあって、ピークは 11.8 eV にある。Fig. 3 は DESY のデータ

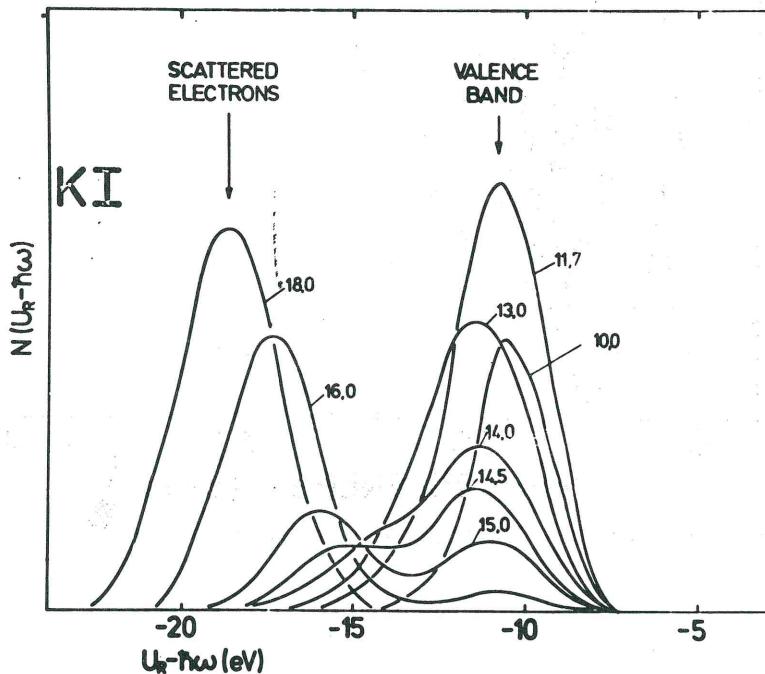


Fig. 3 K I 光電子のエネルギー分布

で、光電子のエネルギー分布を示す。横軸はコレクターのフェルミ準位からのものをひいたもので、いくつかの η のをパラメタとして示してある。2つの山が見えるが、右側が散乱をうけない部分、左側が価電子による非弾性散乱のためできた低エネルギー電子の山である。この右側の山は図で見るように、 $\hbar\omega = 11.7 \text{ eV}$ までは $\hbar\omega$ と共に成長し、それ以後はつぶれてゆき、別のグループが成長してゆく。これは散乱による η の減少が 11.7 eV ではじまる事を示しており、我々の結果とよく一致する。ところで第1励起子のエネルギー (E_x) は 5.60 eV であって、 $E_g + E_x = 11.69 \text{ eV}$ は光電子が励起子をつくって自らは伝導帯の底におちるエネルギーに相当

する。他の K X、R b Xについて同様の検討を加えた結果は Table 1 の如くである。前の講演

Table 1

	2 E g	Eg + Ex
K F	×	○?
K C 1	×	○
K B r	×	○
K I	×	○
R b F	?	?
R b C 1	×	○
R b B r	× or △	○ or △
R b I	△	△
N a C 1	×	○
L i F	?	?

註 ○：よくあう、×：あわない、

△：どちらともいえぬ、?：わからない。

で森田氏が示された如く、励起子による散乱の確率はかなり高いという事を考慮すると、電子一電子散乱による光電子放出の効率 η の減少は 2 E g でなく、E g + E x ではじまる、と考えてよさそうである。

§ 5. 電子親和力 χ の決定

散乱による η の減少から増大への変り目が $\hbar \omega_2 = 2(E g + \chi)$ であると仮定して、F i g. 1 ~ 2 のような谷の位置 α から χ を決定できる。この仮定はさらに検討の必要があるが、第 1 の閾値 $\hbar \omega_1 = E g + \chi$ 、あるいは内殻からの励起に伴う同様な谷 β (F i g. 2) から推定した値とほぼ一致する。しかし、個々の場合について谷がどこにあるかを正確にきめることは必ずしも簡単ではない。K X、R b X の場合は内殻吸収帯の構造がかさなっているために見かけ上谷の位置がずれる場合がある。従ってこの方法は $\hbar \omega_2$ の領域に内殻吸収のかさなるおそれのない L i X、N a X で更にくわしく検討する予定で、目下 L i F、N a C 1 の測定データを整理中である。K X、R b X についての一応の結果を Table - 2 に示す。

§ 6. 弗化物の電子親和力

F i g. 4 は R b X の $\eta(\omega)$ をまとめて示したものである。R b C 1、R b B r、R b I には価電子

T a b l e 2
Kハライド及びRbハライドの電子親和力

	Ex	Eg	2Eg	$\hbar\omega_2$	Exc	Ec	Ec+Eg	$\hbar\omega'_2$	χ
K F	9.6	0.9 ~ 2.1	1.8 ~ 2.2	1.4 ~ 2.2	1.4 ~ 2.1	9.8	-	-	<0?
K C 1	7.6	8.5	17.0	18.2	20.0	20.9	29.4	30.5	0.6
K B r	6.6	7.4	14.8	16.6	19.8	20.6	28.0	29.8	0.9
K I	5.6	6.1	12.2	14.2	19.9	20.4	26.5	28.6	1.0
Rb F	9.3	10.2	20.4	-	16.0	16.9	27.1	-	<0
Rb C 1	7.4 5	8.2	16.4	17.4	16.1	16.8 5	25.0 5	26.2 5	0.5
Rb B r	6.4	7.2	14.4	15.8	16.1	16.9	24.1	25.8	0.7
Rb I	5.5	6.1	12.2	14.4	16.2	16.8	22.9	25.0	1.1

註 Ex c 内殻励起子のエネルギー

Ec 内殻準位と伝導帯の底のエネルギー差

$$\hbar\omega'_2 = Ec + Eg + 2\chi$$

の散乱によってできる谷 α と Rb + 4 p 裂から光電子がつくる谷 β とが明瞭に見られるのに、 Rb F にはそれがない。もっとも Rb F は吸湿性がつよく、 10^{-7} torr 程度の真空でも急速に表面が劣化するので、これがほんとうのスペクトルかどうかわからない。ただ一般的には電子親和力は I、B r、C 1、F の順に小さくなるので、Rb F の場合 χ が 0 又は負である可能性もある。当然乍ら $\chi < 0$ ならば光電子は散乱されても脱出できるので、谷はできないであろう。

ところが Fig. 5 の K F を見ると、こういうモデルでは一寸理解しにくいことが起っている。この物質も甚だ活性で、測定はむずかしいが、それにも拘らず図の A (INS-SOR, 3×10^{-7} torr), C (DESY, 2×10^{-8} torr) に見られるように、このスペクトルの再現性は悪くない。さて $K^+ 3p$ からの最初の吸収帶 a' (19.87 eV), b' (22.0 eV) に注目すると、吸収スペクトル D (INS-SOR) と光電子放出スペクトル A とでは明らかに強度の逆転が起こっており、谷 α がこの両者をへだてている。従って散乱する電子の少くとも一方が伝導帯にとどまる、という今までのモデルをとる限り、 $\chi > 0$ でないと具合がわるい。ところが K F では

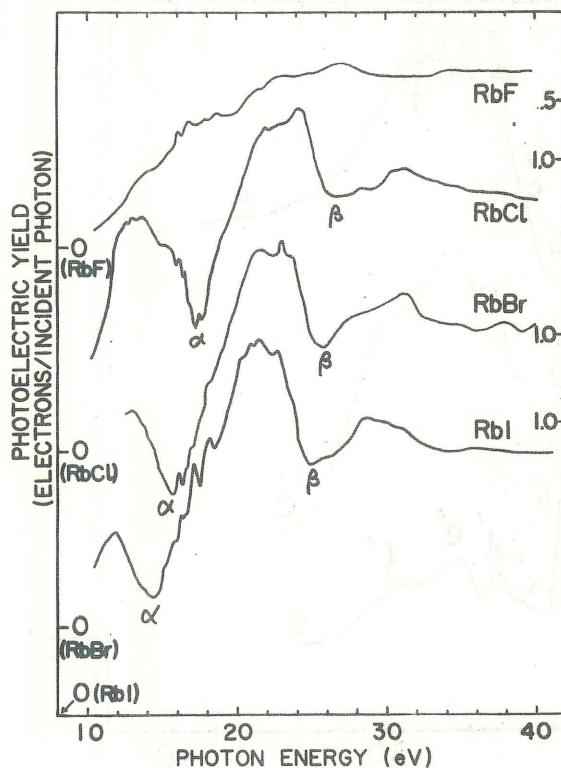


Fig. 4 Rb ハライドの光電子放出スペクトル

$E_x = 9.6 \text{ eV}$ (半値巾 0.45 eV)、 E_g は不明瞭だが $1.09 \sim 1.14 \text{ eV}$ の間にあり、どちらかといえばその高エネルギー側の値が確からしい⁷⁾。 そうだとすると α の値 ($2.14 \sim 2.16 \text{ eV}$) からは $\alpha < 0$ という答が出てくる。KFは従来から $\alpha < 0$ と考えられていた物質で、紫外の吸収端での η の測定⁸⁾ では閾値は 1.05 eV であるとされている。更によく見ると強度の逆転はピーク d (18.8 eV) と a' の間ですでに起っており、この領域ではすでに $\hbar\omega < E_g + E_x$ であるから、もしこの逆転も散乱によるものだとすると、たとえば $2E_x$ 、すなわち衝突の結果2つの励起子が生ずるような過程を考える必要がある。この散乱の終状態が励起子であるかどうかはたとえば、紫外光と同時に励起子の結合エネルギー程度の光を照射して、 η の変化を観測する、といった方法で確かめられるのではなかろうか？

§ 7. Extrinsic Enhancement

KF (Fig. 5) では $13 \sim 16 \text{ eV}$ に見られる $\eta(\omega)$ の構造は吸収スペクトル $\mu(\omega)$

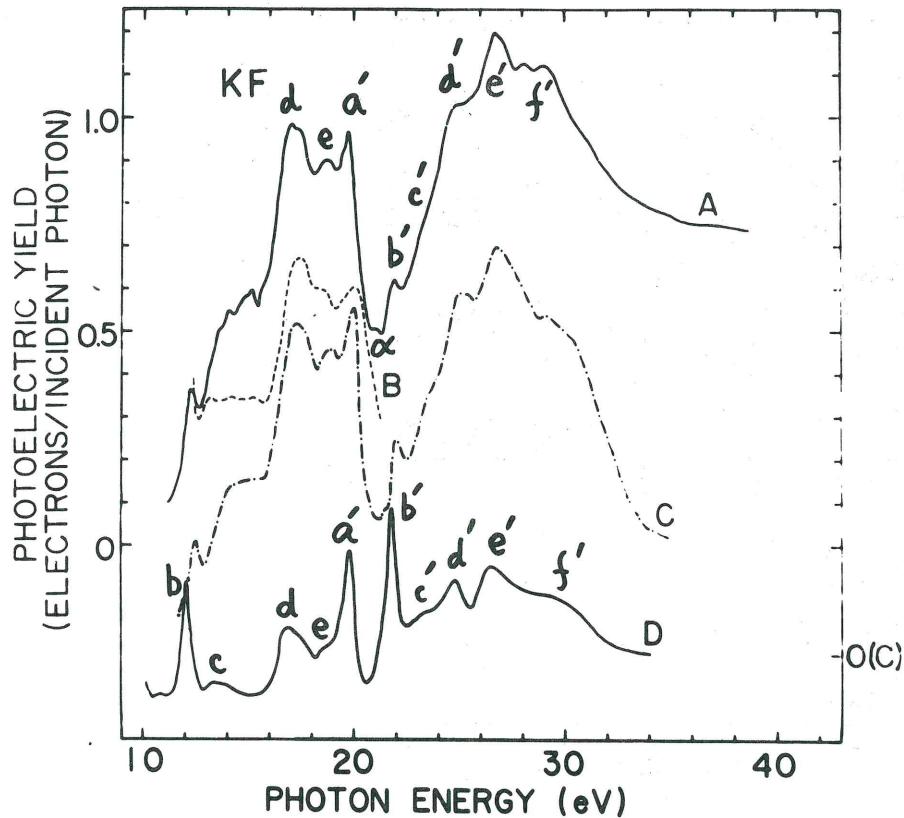


Fig. 5 KF 光電子放出 (A～C) と吸収スペクトル (D)

にも対応するものがなく、また光電子は価電子による散乱を生ずるほど大きなエネルギーをもっていない。一般に $\hbar\omega < 2E_g$ の領域でも何らかの enhancement がおこっていて、散乱にあずかる 2 電子が共に脱出する過程があるものと考えられる。不純物準位によってこのような効果がおこることはすでに $\hbar\omega < E_g$ の領域でも知られており、こういう extrinsic な効果は蒸着膜と単結晶（技術的にはむつかしい）を比較したり、あるいは不純物をドープしたりしてらべることができるであろう。

文 献

- 1) P. H. Metzger : J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1879
- 2) T. Sasaki et al : J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 580, 581
Y. Iguchi et al : Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 82
H. Sugawara et al : Optics Commun. 2 (1970) 333
- 3) D. Blechschmidt et al : Optics Commun. 1 (1970) 275;
Phys. Stat. Sol. 42 (1970)
- 4) A. Ejiri, M. Watanabe, H. Saito, et al 私信
- 5) A. B. Kunz : Phys. Stat. Sol. 29 (1968) 115
- 6) 例えば F. C. Brown et al : Phys. Rev. B2 (1970) 2126
- 7) T. Tomiki and T. Miyata : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 463,
658, 24 (1968) 954, 1286, 1408; 25 (1968) 635 および私信

固体からの光電子放出に関するコメント

東北大学理学部 石井 武比古 永倉 一郎

はじめに

最近、固体内電子状態を外部光電効果の解析によって究明しようという研究が盛んになって来た。光学的手段によって電子状態を知ろうとする時に通常用いられる電媒定数 ϵ_1 及び ϵ_2 は、着目する光子エネルギー値に対応するあらゆる状態間の電子遷移に関する量の総和として与えられるものであるが、光電効果では、放出された電子のエネルギーが測定できるので、原理的には遷移の終状態のエネルギーがわかり、それだけ未知の要素が減ることになるという利点がある。しかしそれでもまだ実験結果の解析はかなり面倒である。たとえば、エネルギー帯構造の解析では、実験結果と比較検討るべきものは選択則によつてつながる二状態間の遷移確率と状態密度の積を積分した量である。さらに、光電子は固体外に飛出す以前に他の電子と非弾性散乱を行なうので、この過程も解析に取込まなければならない。これらのすべてをきちんと見積ることはできないから、結果から得られるものは間接的知識である。しかし他にこれに匹敵する有力な手段がないので、諸々の困難を克服しながら、光電効果の研究を続けざるを得ない。

ここでは、他の講演者との重複を避け、主として金属について光電効果の実験から得られる情報について簡単に解説した後、最近、我々のところで得られた、軟X線励起による半導体及び金属の光電子スペクトルの測定結果について述べる。

エネルギー帯構造

光電子スペクトルは、ある定ったエネルギーの光で励起した時放出される光電子数Nをその電子のもつ運動エネルギーの関数として求めたものである。遷移確率の波数依存性及びエネルギー依存性に目をつむり、電子の散乱の影響を何らかの仮定のもとで評価すればN(E)からエネルギーEに対応する点で波数ベクトル保存則と他の選択則を満す二状態間の結合された状態密度が解析される。

このような実験はSpicerのグループによって精力的に行われ、数多くの物質の状態密度の解析がなされている。彼らは紫外光で励起した時放出される光電子のエネルギー分布を、試料に与える逆電場を交流で変調することによって、直接的に求める方法をとっている。このグループによって対象とされた物質は、遷移金属とその合金、アルカリ金属、カルコゲン化物、ハロゲン化物等多種にわたるが、それらの中で最近報告された興味ある実験例に、Cu-Ni合金に対するものがある¹⁾。彼らは、光電子スペクトルの解析から、Cu-Ni合金に対しては、Niの3d

状態が rigid band 模型より virtual bound state 模型の方がよいことを述べている。又 Ni の光電子スペクトルを 295°K (0.47 Tc) と 687°K (1.07 Tc) で測定し、強磁性状態と常磁性状態における光電子スペクトルの差を解析することを試みた²⁾。実測されたスペクトルでは、両者の差が見出されなかつた。一方強磁性状態において、交換相互作用による d 帯の分裂が 0.37 eV であると仮定し、バンド計算の結果³⁾を用いて計算された光電子スペクトルの予想曲線では、強磁性状態と常磁性状態の間に実験で検知しうるほどの差が生ずべき筈であることが示され、実験結果と矛盾している。彼らはその原因が local moment の disordering にあると考えたが、その解釈はともかくとして、光電子スペクトルの解析には今のところどこかにあいまいな計算を含んだものとなることが避けられず、定量的議論が十分に行えるところまではまだ到達していないように思える。実験結果そのものが面白い例として銀ハライドの光電子スペクトルが、試料の温度を変えた時大きく変るという報告⁴⁾がある。この結果を Spicer らは格子振動によって惹起されるハロゲンの P 状態と銀の d 状態の混成によるものと解釈したが、今後議論を呼ぶものと考えられる。

最近 Ma han⁵⁾ は放出される電子のエネルギー分布の他に角度分布が測定されると、それがエネルギー帯の解析に必要な情報量を増すことを示唆した。自由電子近似では波数ベクトルは遷移によって \vec{K} から $\vec{K} - \vec{G}$ に変るから、エネルギー保存則は

$$K^2 / 2m = (\vec{K} - \vec{G})^2 / 2m + \hbar\omega \quad (1)$$

となり、これを解くと、結晶内で電子のもつていたエネルギー、 \vec{K} と \vec{G} の間の角度及び $\hbar\omega$ の間には一定の関係があることになる。更に電子が結晶外に飛出す時は表面に存在するポテンシャルによって電子の運動量のうち表面に垂直な成分のみが減衰されるものとすれば、表面ポテンシャルによる光電子の運動量の変化及びエネルギー損失がわかる。放出される電子の運動方向とエネルギーを測れば、その電子の運動量が知れるから、最後には、 \vec{K} と \vec{G} に関する情報が得られる。この様な思想のもとに Ma han はアルカリ金属に対して期待される光電子の角度分布を計算したが、⁶⁾ 比較すべき実験データがないので、今後の実験に対して一つの方向を与えるものと思われる。

プラズモン

光電子放出の実験では、光電子スペクトルの他に、光電子放出の収量のスペクトルが測定される。これらはアルカリハライドにおいて、励起子の存在の有無⁷⁾ 励起子吸収帯の同定⁸⁾ 光電子の挙動⁹⁾ 等に関する知見を与えたが、これらについては佐々木氏及び森田氏の話を参照することにしてこゝではふれない。金属の場合には、収量スペクトルの中にプラズマ共鳴に対応した

極大が見られることがある¹⁰⁾。この共鳴帯の形状は、吸収スペクトルや反射スペクトルで測定するよりも光電収量スペクトルで測定した方が精度よく求められ、励起光の入射角度に依存させて形状を解析することにより、プラズモンの寿命や分散に関する重要な定数が求められる。最近 Feuerbacher¹¹⁾ らによって測定された Cd、Mg、Zn における収量スペクトルでは、理論から予測される励起光の入射角依存性と良く一致する共鳴帯が見出されている。

最近 Spicer¹²⁾ らはアルミニウムの収量スペクトルを表面の粗い試料で測定し、表面の粗さに起因する収量の変化のスペクトルが表面プラズモンのエネルギー $\hbar w_p \sqrt{2}$ に極大を有することを見出した。一方表面の粗い試料と研磨された試料の反射率の比較と吸収係数及び表面プラズモンの分散曲線から予想される収量の変化のスペクトルが実測されたスペクトルと一致することから、表面プラズモンが一電子励起状態へ変化する緩和過程を始めて見出したと結論した。しかし解析に際し、仮定が多すぎるので説得力を欠くように思える。

この他にプラズモンに関連するものとして光電子スペクトルの中には、励起された光電子が固体を離れる以前にプラズモンを励起して運動エネルギーを失うことに対応する変位した極大がしばしばみられる¹³⁾。

スピン偏極

光電子放出に関する実験の変り種として強磁性体のスピン偏極の実験がある。これは強磁性体から光電子が放出される際にマグノンなどによる散乱によってスピンの偏極の方向が乱されるような過程を経ないでスピンの偏極が保存されることを示すものである。Bush¹⁴⁾ によって行われた実験では、蒸着薄膜で、面に垂直な方向に磁化された試料から放出された光電子が 2 対の加速電極で加速された後同心円筒型電極で方向を曲げられ、縦偏極を横偏極に変えられる。その後電子は更に加速され、最後に金の薄膜にあてられ、この時の Mott 散乱¹⁵⁾ をを利用して偏極度を求める。

今交換相互作用による上向スピン帯と下向スピン帯の間の分裂を $\triangle E$ とし、測られた偏極度を $P(E)$ とすると

$$P(E) = [D(E + \triangle E) - D(E - \triangle E)] / [D(E + \triangle E) + D(E - \triangle E)] \\ \sim \frac{1}{2} \triangle E \cdot \frac{1}{D(E)} \cdot \frac{dD(E)}{dE} \quad (2)$$

となって $P(E)$ から状態密度 $D(E)$ に関する知見が得られる筈である。しかし今のところ実際に行われた実験では、単色光ではなく Xe-Hg ランプからの白色光で励起しており、光電子のエネルギー分布の測定も行っていないので、この様な現象が見出されたという以外に重要な解析はまだなされていない。今後の進展が期待される分野であるといえよう。

X線光電子スペクトル(XPS)

物質を比較的波長の長い特性X線で励起した時放出される光電子のエネルギー分布をX線光電子スペクトル又はXPSと呼ぶことにする。これはSiegbahn¹⁶によって発展させられた方法で化学分析に応用されるので、ESCAと呼ばれているものである。ESCAに関してはいくつかの良い解説がある¹⁷のでここではその原理と応用についてはふれず、最近我々の研究室で行われた、2~3の金属；半導体に対するXPSの測定結果のうち重要な部分を取り上げて紹介する。用いられた試料はGe、Si、C(グラファイト)Mg、Al、Cu、Ag、Au、Niである。測定器は静電型の平行平板エネルギー分析器である。エネルギーに従って振分けられた光電子を20段の電子増倍管で検出し、計数した。測定には、分析器に与える電圧を固定し、一定時間(1秒程度)計数し、電圧を変えて同じことをくり返していくという方法をとった。測定系の感度が低いために生ずる統計誤差を小さくするために何回かの測定データを加算することも行った。

電圧Vがかかっているギャップdの平行平板コンデンサーの中を巾△hのスリットを通して電極に対し45°の方向に打込まれた電子が一定距離hだけ離れたもう一つのスリットまで放物線軌道を描いて運動し、このスリットよりコンデンサーの外に出ていく状況を考える。打込まれた時電子の有していたエネルギーをEとすると、 $E = eVh / 2d$ である故スリットが一定の巾△hを有するために生ずるエネルギー巾を△Eとすれば

$$\Delta E = eV\Delta h / 2d = E \cdot \Delta h / h \quad k \cdot E \quad (3)$$

である。従って機械的な分解能E/△Eは一定で、エネルギー分解の巾は平行平板コンデンサー内で電子の有するエネルギーに比例する。このことが実際に成立していることを知るために、タンゲステンフィラメントからの熱電子を諸々のエネルギーに加速して分析器に入射させてそのエネルギー分布を測定した。測定された線巾より熱電子放出のエネルギー巾を除いて得た分析器の分解巾をエネルギーで割った量はエネルギーによらず一定の値となり、(3)が成立していることが示された。(E/△E ~ 600)

我々が実際に測定する光電子の強度分布はI(E)=N(E)・△Eであるが、求めるべきものは光電子のエネルギー分布N(E)である。(3)によればN(E) ∝ I(E)/Eとなり、光電子スペクトルは実測される光電子の生の分布曲線をエネルギーで割って得られる。又(3)式から考えると、分析器に電子を入射せしめる以前に逆電場をかけて電子のエネルギーを低下させてやればより高い分光の精度でN(E)が測定できる。実際にAuのN単位及びAgのM単位について、このことが正しく成立していることが確かめられた。実際の測定にあたって分析器の電極に与え

る電圧をパラメタにする代りに逆電場をパラメタにすることも行った。

励起光として厚さ 6μ の Al 箔を通した $\text{AlK}\alpha$ 線を用いた。(max, 12KV, 30mA) 主線の $\text{K}\alpha_{12}$ 線 (1486.6 eV) の他に $\text{K}\alpha_3$ 線 (1496.3 eV) と $\text{K}\alpha_4$ 線 (1498.5 eV) の 2 つと $\text{K}\beta$ 線 (1557.5 eV) がでてくる。CK 準位に対応するスペクトルで $\text{K}\alpha_{12}$ 線の励起に対応する主線の約 10 eV 及び 12 eV 高エネルギー側に弱いサテライトが観測されたが、これは $\text{K}\alpha_3$ 線と $\text{K}\alpha_4$ 線による励起に対応するものである。

XPS を測定する際にはエネルギー分析器の較正を行っておく必要があり、例へば CK 準位の結合エネルギーを測定し、それが既によく知られている値 283.8 eV になるようにするのが一つの方法である。こゝでは Au の N_6 、 N_7 準位と Ag の M_4 、 M_5 準位のエネルギー値が既に知られている値¹⁸⁾ 86.4 eV 、 82.8 eV 及び 372.8 eV 、 366.7 eV に矛盾なく定まるよう較正した。

図 1 に Ge に対して測定した典型的 XPS を示す。図で運動エネルギーが 1486.6 eV に相当する点が Fermi 準位に対応する。このスペクトルには、Fermi 準位から始まって、内殻準位の結合エネルギーに対応して鋭い山があらわれている。この様なスペクトルの中で特定のエネルギー域を選び出してくわしくプロットすることが可能で以下に述べる話はその様なデータにもとづいたものである。図中には更に Auger 効果によって放出される電子がいくつかの極大を形成しているのが見られる。これらはいわゆる LMM 型の Auger 効果によって生ずるものであるが、これによって生ずる極大位置は原子番号 Z の原子に対しては近似的に

$$E_{\text{LMM}}(Z) = E_L(Z) - E_M(Z) - E_M(Z+1) \quad (4)$$

で与えられる。こゝに $E_x(Z)$ は原子番号 Z の原子の X 殻準位の結合エネルギーである。我々の測定した試料について Bearden の X 線準位の表を用いて(4)式から計算された値と実測値の一致は凡そ良好であった。

XPS には X 線によって励起された高速電子が固体内部を運動している間に非弾性散乱によってエネルギーを失うことによるエネルギー損失のスペクトルが重畠している。これが図 1 では極めて大きな巾広い背後のスペクトルを形成しているものと思われる。高速電子がエネルギーを失う機構の一つとしてプラズモンを励起する過程がよく知られており、これが XPS にあらわれている。図 1 にみられるいくつかの鋭い山は、それよりある一定エネルギー値だけ低い位置にサテライトを伴っている。主極大の位置とサテライトの位置の間隔は主極大の位置によらず、その物質に固有な定数となっており、しかもその値がその物質について知られているプラズマ振動数に一致している。このことから、これらのサテライトは、光電子がプラズモンを励起して生ずる

ものであることが知れる。

図1で運動エネルギー148.66 eV附近のスペクトルは価電子帯の状態を反映するものとなる筈である。Ge、Si、Al、Mgでは価電子帯の様相を解析しうるようなはっきりしたデータは得られなかった。原因はまだ明らかではない。Ni、Au、C、Cuでは価電子帯の状態密度に対応すべき光電子スペクトルが得られた。これらは既に報告されている他の研究者による結果^{16), 19)}と良く一致しているが、紫外域で測られた光電子スペクトルとは、傾向は似ているがその詳細に差がある。例へばNiではどちらの光電子スペクトルにもd帯の状態密度に対応すると思われる山がFermi準位に対応する鋭い立上りに続いてあらわれている。しかしXPSでは紫外光励起による光電子スペクトルに比してd帯の巾がかなり広がってみえている。d帯の鋭さがかなり異ってでているのは、励起X線が約1eVの巾をもっていることに主因があると考えられ、今後励起光の分光上の純度を上げることが望まれる。その場合の光源としてSORは大変有望である。

XPSに関しては最近Langerら²⁰⁾がZn—カルコゲナイトについて内殻準位の結合エネルギーとAuger準位を測定している。又Hagstrom²¹⁾とFadleyら²²⁾は夫々稀土類元素と遷移金属について、f又はd電子と内殻に生じた正孔が相互作用して内殻準位の結合エネルギーに分裂を生ぜしむるという興味ある結果を報告している。

文 献

- 1) D. H. Seib and W. E. Spicer; Phys. Rev. B 2(1970)1676, 1694
- 2) D. T. Pierce and W. E. Spicer: Phys. Rev. Lett. 25(1970)581
- 3) L. Hodges, H. Ehrenreich and N. D. Lang: Phys. Rev. 152(1966) 505
- 4) R. S. Bauer and W. E. Spicer : Phys. Rev. Lett. 25(1970)1283
- 5) G. D. Mahan : Phys. Rev. Lett. 24(1970)1068
- 6) G. D. Mahan : Phys. Rev. B 2(1970)4334
- 7) L. Apker and E. Taft : Phys. Rev. 79(1950)964, 81(1951)698
- 8) R. Haensel et al : Phys. Rev. Lett. 23(1969)530
- 9) T. Sasaki et al : J. Phys. Soc. Japan 30(1971)580, 581
- 10) W. Steinmann : Phys. Stat. Solidi 28(1968)437
- 11) B. Feuerbacher and B. Fitton : Phys. Rev. Lett. 24(1970)499

- 12) J. G. Endriz and W. E. Spicer : Phys. Rev. Lett. 24(1970)64
13) N. V. Smith and W. E. Spicer : Phys. Rev. Lett. 23(1969)769
14) G. Bush et al : Phys. Rev. Lett. 22(1969)597, 25(1970)581
15) N. F. Mott : Proc. Roy. Soc. A124(1929)425
16) K. Siegbahn et al : Nova Acta Reg. Soc. Upp. IV 20(1967)
17) G. A. McDowell, 村田、佐川他 : JASCO Rept. 7(1970)NO. 2
久武和夫 : 物性 11 (1970) NO. 6, NO 7
楳田 勉 : 物性 11 (1970) NO. 11
鈴木洋他 : 分光研究 19 (1970) NO 1
18) J. A. Bearden : Rev. Mod. Phys. 39(1967)78
19) G. S. Fadley and D. A. Shirley : Phys. Rev. Lett. 21(1968)980
20) D. W. Langer and G. J. Vesely : Phys. Rev. B 2(1970)4885
21) S. B. M. Hagstrom : X 線分光国際会議報告 (パリ, 1970)
22) G. S. Fadley and D. A. Shirley : Phys. Rev. A 2(1970)1109

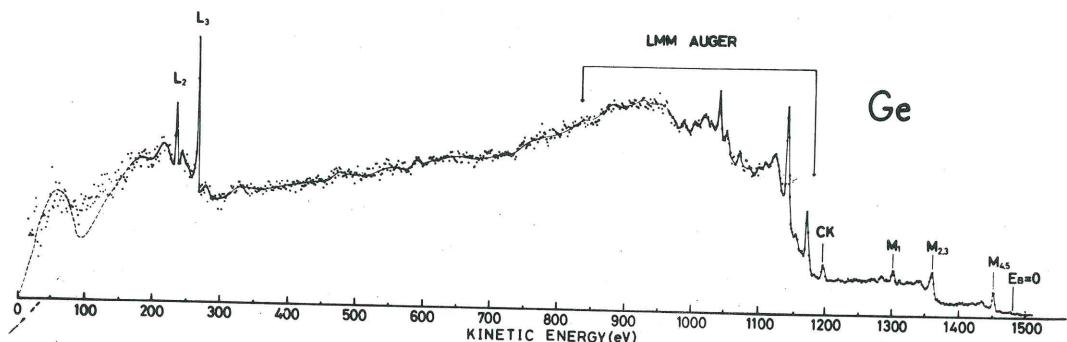


図 1. Ge の光電子スペクトル。内殻準位の結合エネルギーに対応して鋭い山があらわれる。対応する内殻準位が図中に示されている。800 eV から 1200 eV にかけて LMM型の Auger 電子によるスペクトルがでている。1203 eV にあらわれる CK 線は試料表面の汚染による。

「電子分光法」

学習院大 村 田 好 正

理 研 岩 田 末 広

北大応電研 勝 又 春 次

散乱あるいは放出された電子の運動エネルギーを分析して、原子、分子、固体の電子構造を研究することが近年著しく進歩した。物理および化学におけるこの分野の研究の現状を概観し、将来的問題点と発展方向を探求する目的で電子分光の短期研究会が開かれた。世話人は東工大、田中郁三氏、物性研、三宅静雄氏、井口洋夫氏、長倉三郎氏である。以下内容について簡単に紹介する。

<電子エネルギー損失スペクトルと電子放出スペクトル>

鈴木洋氏（上智大、理工）は Born 近似の成立する範囲の入射エネルギーを持つ電子の損失スペクトルでは、一般化振動子強度の運動量変化に対する依存性を実験的に求めることによって、光学的許容遷移の振動子強度が得られる（Lassettre の定理）ことを実例をもって示した。一方、Born 近似が成立しない場合には、光学的に禁制された遷移による損失スペクトルの得られることを豊富な実例をもって示した。この点については巧津耕三氏（東大理）も化学者の立場から、S. Trajmar らによる損失スペクトルの角度による変化と禁制遷移の性格についての実験を紹介した。

鈴木氏はまた氏らの実験グループが、この二、三年進めている電子励起による自動電離した二次電子のスペクトルとその角度依存性について詳しい報告をした。

渡辺力氏（東大工）は、エネルギー損失スペクトルの問題点を理論的立場から整理した。分子の場合には、原子とは違った新しい問題も生ずることを論じた。

<高エネルギー電子のエネルギーの測定方法>

藤本文範氏（東大教養）は、高速電子専用のエネルギー分析の各種の方法をまとめ、その利害得失を論じた。藤本研で現在調整中の高分解能装置を紹介した。分解能は、電子線源に用いる熱電子のもつ 0.3 eV で決定され、さらにビーム強度を増すと、Boersch 効果によって巾がさらに広がることも指摘した。

市ノ川竹男氏（早大理工）は、氏の研究室で進めている電子顕微鏡を使った Al K α 励起による O $1s$, N $1s$, C $1s$ の光電子を検出するユニークな研究を報告した。

<Auger電子の化学結合による影響>

最近金属の表面付近にある軽元素の不純物を検出するなどの実用的面から、Auger電子分光が注目されている。村田好正(学習院大理)は、Mo(110)面に析出した炭素と、清浄面に吸着したCOとで、KLL Auger電子スペクトルの形が違う実験事実を紹介し、その簡単な解釈を試みた。

早川和延氏(日立中研)は、Auger電子分光の今後の研究方向を論じ、非弾性散乱、回折効果、X線の吸収、発光との関係、Compton効果による電子放出との比較等々を検討する必要があると指摘した。

<ESCA; X線励起光電子スペクトル>

前田浩五郎氏(電総研)は、ESCAの装置の世界的趨勢を概説し、氏らのグループで作製した装置を用いて測定した例を報告した。各種の金属、半導体あるいは酸素を含まないはずの高分子薄膜のESCAスペクトル中に、酸素の1S電子によるピークが必ず見出されることがのべられ、表面処理の研究に応用可能などを指摘した。

岩田末広(理研)は、ESCAで測定された簡単な気体分子の内殻電子のイオン化ポテンシャルの理論的解釈を紹介し、CH₄, NH₃等について光電子の微分断面積の計算を報告した。

<真空紫外光励起光電子スペクトル>

楳田勉氏(京大理)は、主にHe共鳴線584Åを用いる光電子スペクトルの装置とその分解能の現況を紹介した。現在では水素分子のような簡単な分子では、回転構造まで測定され、イオンの分子構造の議論ができるまでにいたっている。

松本晋氏(日本分光)は、半円球型分光器作製の体験談とその性能を報告した。この装置を用いた報告は、北大応電研の木村克美氏と勝又春次によって行なわれた。ハロゲン化アルキルのハロゲンの孤立軌道のイオン化ポテンシャルが、アルキル鎖の長さと共に、小さくなることが報告された。He共鳴線で測定される21eV以下のイオンの状態の帰属は、基本的な分子であるベンゼンでも問題が多いことが指摘された。

横山友氏(阪大理)は、自製の分光器をもちいたギ酸とエチレン置換体のスペクトルの帰属を議論した。

なお他に、大村一郎氏(日立中研)がイオン化電子とイオン化をうけた分子イオンのその後の振舞いの関係についての実験の報告をした。

「イオン結晶と有機結晶の純度と物性」

井 口 洋 夫

昭和46年2月22日～23日の2日間、東京大学物性研究所に於て“イオン結晶と有機結晶の純度と物性”に関する短期研究会が開催された。そのプログラムは下記の通りである。

2月22日 10:00-12:30

はじめに	東大物性研	井 口 洋 夫	20分
金属塩化物の高温での電気泳動	東大・理	森 本 剛	20分
イオン結晶の物性と不純物	東大物性研	神 前 黒	30分
コメント(ハロゲン化銅の光物性と不純物)	阪市大理	海 部 要 三	15分

1.30-4.30

無機ハロゲン化物のガスクロマトグラフィー	東大・理	巻 出 義 純	20分
有機結晶の純度と熱的性質	阪大・理	関 集 三	30分
アルカリ・ハライド中の各種不純物の偏析係数	名大・工	伊 藤 憲 昭	15分
コメント(フェナントレン・ピクレートの相転移)	北大・理	松 永 義 夫	15分
コメント NH ₄ Cl中のCuイオンの相転移	関西学院大	黒 田 規 敬	15分
有機結晶の帯域精製	東工試	中 野 靖 子	20分

2月23日 10:00-12:30

イオン結晶の純度と伝導現象	東大・教養	真 隅 泰 三	30分
有機結晶の電導度と酸素	東大物性研	堀 靖 郎	20分
イオン結晶のきれいな表面	立教大・原子力研	高 石 哲 男	30分

1.30-4.30

ベンゾペリレン中のペリレンの分離	明星大・理	岩 島 聰	20分
有機結晶のけい・りん光と純度	九大・理	樺 藤 恭 彦	30分
コメント有機結晶中のトラップ	東北大・理	安 積 徹	15分
有機結晶の螢光寿命	東大物性研	小 林 孝 嘉	20分

「物をきれいにすると、どんな変化が性質の上に表われて来るだろうか？」と云う事は、屬₂ 「物を新しくつくり出す—合成する—」ことにも匹敵する位興味ある情報を与えてくれる場合が多い。たとえばGeやSiの例がそのことを如実に物語ってくれる。このような、物性物理学の方向を変える程の成果をあげない迄も、一寸した精製結果が、われわれの行っている仕事に及ぼす影響を無視出来ない場合も決して少なくない。

ところで、この“純度”の問題は相互の興味に共通点が見出せると云う意味で物性物理と化学の一つの接点と考えてよいであろう。このような考えに立って、イオン結晶の神前所員、小林所員、化学の本田所員と井口、更に分析の田村さんに声をかけて、計画立案したのがこの短期研究会である。従って、プログラムからも理解いたゞけるように、研究分野を異にする者が話題を提供し、別の角度から論じ合う結果になり、相互に益する点が少なくなかったと信じている。

研究会の内容については、プログラムを参照していたゞくとして、“純度”と云う事に触れておこう。「物」と一口に云っても、元素の数100、アイソトープを含めると800、それを組合せた化合物に至っては2百万、純度を高める方法—精製方法も千差万別、その基本をなす純度の定義すらも必ずしも一本にしほられてはいない。たとえばGeが10 nineだと云っても、それは混在する金属とかBに着目したもので、O₂に関して純度をきめると、別な結果になる。

関教授の講演から、純度と精製の“規準”を引用させていたゞこう。まず純粋とは(1) pre-melting が存在しないもの(Skau)とする考え方、2) 無限に精製を繰返しても変化しないもの(Eyring)とする考え方、さらに3) S₀=0, residual entropy = 0 を純粋と規定するなどがある。ともあれ、純粋なものをつくるには、まず精製、更にその純度の測定、出来上った高純度物質の保存がうまくバランスが取れていないと、物性測定に利用出来る試料づくりはむつかしい。関教授が指摘された精製法としては、

- 1) 化学反応の利用
 - 2) 分別蒸溜
 - 3) 分別昇華
 - 4) 分別結晶 (zone-refiningはこゝに入れてよいであろう)
 - 5) 気相—液相クロマトグラフ (よい方法だがなかなか上手にいかない)
 - 6) Molecular sieves Chlastrateを利用する方法
- などがあり、その結果得られた試料の純度決定には、

1) 化学分析

2) 物性測定 (m. p., b. p., 密度, 蒸気圧・O. D. 電導度、移動度など)

3) 分光学的方法 (融光など純度決定の有力な方法を含むが、最近有機結晶の純度決定の手段として nsec 単位の融光寿命が取上げられている)

4) クロマトグラフ

5) m. p. 降下法

などがあり、分解生成物による影響をうまく除けば質量分析の手段も有力な方法であろう。

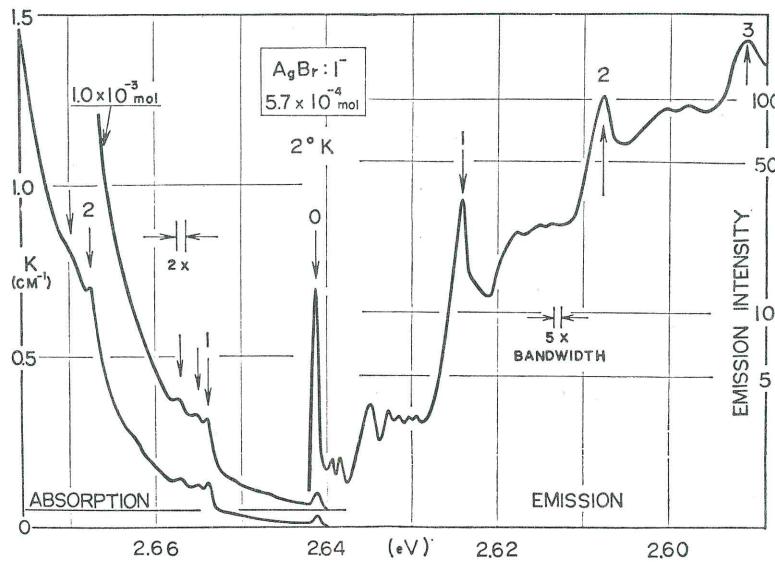
それでは、実際に、どの方法を用いれば、自分が取扱っている材料をうまく精製し、物性測定に利用できるかとなると、"一般論" は行詰ってしまい、化学者の云う "勘に頼る" と云う事が必要になってくるのが現状であろう。

具体的な例として、神前所員の話された「イオン結晶の物性と不純物」の中から、KClについての、不純物の検出と、その精製法についての表をかりて示してみよう。

	不純物	分離方法	検出感度
1	OH ⁻ ₁ O ⁻ ₂ CO ²⁻ ₃	Vacuum distillation	$\sim 10^{14} \text{ cm}^{-1}$
	NO ⁻ ₃	halogen atmosphere	(UV 吸收)
2	2価の正イオン	chemical vacuum	
2	Me ²⁺	distillation zone refining	$\sim 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ (イオン電導)
3	アルカリ不純物 イオン	chemical zone refining	10^{16} cm^{-1} (分光分析)
4	ハロゲン不純物 物イオン	chemical halogen atmosphere	10^{18} cm^{-1} (U V)

このように 4 種類に分類してみると、1、2 のように母体と比較してかなり異質で、電荷の異なるものの方が分離が容易であるが、(3)(4) のように母体自身の同属の元素 (6 KCl ならば Na, Rb, Cs のようなアルカリ金属と F, Br, Iu のようなハロゲン : iso-electronic と呼んでいる) を含む場合には、分離がかなり困難になってくることが知られている。しかも、この iso-electronic な不純物は、これらの試料の物性に著しい影響を与えることが知られている。たとえば、写真乾板になくてはならない AgBr では、僅か数 ppm の I が混入していて

も、その発光スペクトルに著しい影響が表われてくることが知られている。その一例を神前さんから借りて図に示してみよう。



AgBr: I を 10^{-4} mol 入れたときの吸収と発光スペクトル
若しきれいにすれば I にもとづく peaks は消えてしまう（神前所
員より）

今迄に、AgBr を完全に純粋にしたもの用いて感光の実験を行ったと云う報告がないから、何ともこれ以上の事はわからないが、完全に I を除去した AgBr が果して写真乾板の役をするかどうか、I が入って始めて役に立つのではないかと云う問題が残されている。

このようなイオン結晶の取扱いは、有機結晶のそれに、きわめて良く似た面を含んでいる。例えば(1)に相当するものとして H_2O_2 、 O_2 、などが有機物の中に吸収されて、その物性を変え、また非常にとれにくく *iso-electronic* な同じ電荷の不純物に対応するものとして、同族化合物（例えばアントラセンに対するナフタセンと云ったもの）の混入があり、その分離も非常にむつかしい。このような面から、イオン結晶の分離精製に用いられている手法を有機化合物に応用し、更にその物性測定をも利用できるように思われる。

今度は逆に、有機化合物を取扱う上で、有力な武器になっている方法をイオン結晶に用いるとの可能性も、巻出さんの話の中から知ることが出来た。それはガスクロマトグラフ分取の無機化合物への応用である。ガスクロマトグラフの最大の用途は、気相中の不純物の検出であるが、

蒸気圧が高く、b. p. の低い有機物に対してはガスクロマトグラフを精製に利用することが試みられている。しかし、無機化合物は気化しにくいので、その利用はきわめて少ない。ただ、Ⅲ族、Ⅳ族の塩化物($\text{C}\text{O}\text{Cl}_4$ 、 SiCl_4 、 GeCl_4 、 SnCl_4 、 PCl_3 、 AsCl_3 など)は比較的蒸気圧が高く、Kef-Waxを充填材に用いてのガスクロマトグラフがこの種の無機化合物の分離精製に応用できる可能性を卷出さんは報告された。無機化合物の利用が中核である物性物理の試料作成でこのような精製法が取上げられる時が、いづれくるであろう。

ともあれ、物をきれいにすることの困難さ、またその純度決定のむつかしさを含めて、"物自身"の本来の物性を知ることは、今迄の結果をひっくり返すことすらある興味ある分野であることを、あらためて感じさせられた2日間であった。

「液体および固体ヘリウム」

上記研究会が46年3月25—27日物性研第一会議室で開催された。LT12を機として、わが国でも液体および固体ヘリウムの実験研究を始めたグループあるいは近くはじめるグループが各地に現れてきたので、この際実験家と理論家が問題点をかなり突込んで話合っては、というのが世話人（碓井恒丸、生嶋明、中嶋貞雄）の考えであった。46年度の研究会として提案する予定であったのが、45年度末に臨時公募があったのでこれに応募、幸い採択された。このため開催準備の時間が短く、雑誌および各地の関連研究者を通じて周知方に努力はしたが、完全とはいえないかったようである。

研究会の持ち方としては、各自の研究計画をそえて応募して頂き、このデータにもとづいて世話人が独断で出席者を55名に限定した〔これは物性研第一会議室の収容人員できました数であるが、これを大巾に超える数は今回の研究会の主旨を損うと世話人は考えた〕。テーマを下記の報告に見られるようなものに分類し、最初の1日半で各研究計画の紹介とこれに関する質問が行われ、との1日半で研究計画の討論ともっと広い問題についての質問、討論が行われた。

この研究会は出席者をはっきり限定した点で、先例が少なく、また何人かの方にご迷惑をおかけしたこととおもう。その意味で、報告は参加されなかった方にもある程度具体的な内容がつたわるように、各セッションの座長をつとめた方々にお願いして書いて頂いた。

なお、研究会の準備からこの報告の編集にいたるまで、労力を惜しまれなかつた黒田義浩氏に世話人として感謝の辞をしるしておきたい。

1. Fermi流体

本研究会の世話人の方々から各座長がその責任で研究会報告をまとめよ、との御命令をうけた。そこで、かなりな私見をまじえながらFermi流体の部のまとめを行なう。必ずしも客観的な報告ではないことをあらかじめ御了承願えれば幸いである。

今からざっと10年前、中嶋先生、渡部氏とHe³の解説を書いたことがある。その頃の主要な実験データは大体網羅したつもりであるが、残念なことにデータはすべて舶来品で国産のものは一つもなかった。別に偏狭な国粹主義におちいる必要はないだろうが、せめて解説を書くときくらい、一つか二つ国産のデータがあって欲しいと当時は思ったものである。ところがここ数年、わが国でもこの方面の実験が計画されそのうちのいくつかを研究会できくことができた。

Fermi 流体という物性の基礎的な問題に実験の方々がやっと関心をもって下さるようになつたことは、理論家にとりまことに喜ばしいことである。

さて、いわゆる Landau の Fermi 流体理論が明らかにした物理的な概念は、第 1 に準粒子という考え方、第 2 に相関関数の導入という点であろう。第 2 の点についていえば、実験の数が多い程、相関関数を特徴づけるパラメーターを正確にきめられるといえよう。また、最近では外的条件を変えた Fermi 流体一たとえば、 $\text{He}^3 - \text{He}^4$ の混合液一に関する研究もさかんである。研究会での菅原氏（東大物性研）の報告も、ある意味では、外的条件の異なる Fermi 流体に関するものであった。すなわち、もしも He^3 の核スピンが分極しているとすれば、たとえばスピン拡散係数にも変化が現われ、Fermi 流体のパラメーターに関する有用な知見がえられるであろう。という御主旨だったと思う。ただ、具体的に分極をおこさせるのにいくつかの困難があると予想され、その問題点について指摘された。

つぎに、朴氏（東教大・理）が液体 He^3 の Kapitza 抵抗について報告した。液体 He^3 が固体の壁と接していて、その温度差が ΔT のとき、境界をとおる熱流 ΔW は $\Delta W = \Delta T / R(T)$ と書かれるが、 $R(T)$ がいわゆる Kapitza 抵抗である。同氏はこれに関する Khalatnikov 理論を紹介し、現在計画中の実験について話された。とくに、固体が超伝導のときそういうとき、 $R(T)$ は違うと予想されるので、その点を確かめたいとのことであった。

また、信貴氏（大阪市大・理）は $\text{He}^3 - \text{He}^4$ の稀薄溶液で、熱伝導度 K を測定する計画についてふれられ、 $(K_T)^{-1} = a - b T^2$ となっているようだが、この点をもっと精密に測定したいと話された。さらに、加圧された状態での帯磁率の温度変化に関する実験計画について述べられた。最後に、理論家の立場から三沢氏（日大・理工）が、Fermi 流体の比熱および帯磁率の温度・磁場依存性についてコメントを加えられた。

（阿部竜蔵）

2. 固体ヘリウムのNMR

このセッションでは、教育大の西沢さんが $\text{He}^3 - \text{He}^4$ 混晶のNMRについて、京大の平井さんが固体 He^3 のNMRと核スピン相互作用について、それぞれ抱負を述べ、京大の恒藤さんが理論的な興味からコメントした。これらの話や討論を中心に話を進めたい。

固体 He^3 の物性について、理論の立場から Goldstein (Phys. Rev. 171 194 (1968)) はあまり興味を示していないようであるし、NMRの実験とくに核スピン緩和という点では、Wilksの本 (The Properties of Liquid and Solid Helium, Oxford,

1968)にその年代までの実験が紹介されており、1964年から1966年にかけて、Columbia, Oxford, Dukeなどのグループによって、かなりの程度に緩和機構が調べられている。今から始めて本質に迫る実験ができるか一問題は容易ではない。

固体He³の核スピン格子緩和時間(磁化の回復時間)は低温では極端に長くなり、さらに不純物He⁴の存在がきわめて敏感にきくので、測定はT₁, T₂ともに困難になる。帯磁率の測定ではHe⁴不純物が120 ppmでも2 ppmでも差はない。また、T₁の温度依存性は複雑であって、energy reservoirとしてZeeman(Z), Exchange(X), およびLattice(L)のいわゆるThree-energy-reservoir modelを考えるのが普通である。(Fig. 1)これらの各reservoirにはそれぞれ温度とエネルギーがきまつており、各

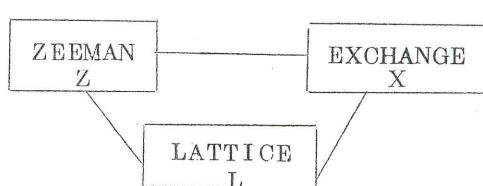


Fig. 1

reservoir間の相互作用が、いろいろな温度でさまざまに起こり、これがZeeman-Lattice間の緩和に、いろいろな程度できくことになる。(Fig. 2)、1.3 K以上ではZeeman reservoirは拡散によって直接、格子に緩和するが(τ_{ZL})、1.3 K以下では

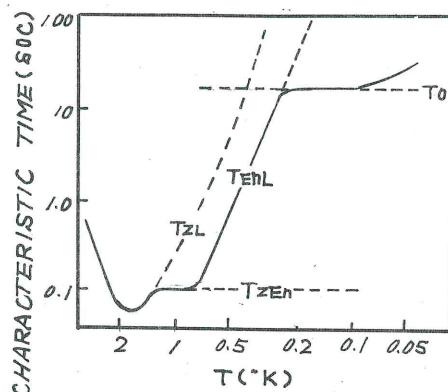


Fig. 2

は拡散がきかなくなり、Zeeman系はExchange reservoirを通してLatticeに緩和する(τ_{ZX})、この温度領域ではZeeman-Latticeの直接の相互作用よりも、ZeemanとExchange reservoir間の相互作用が強くて、Exchange reservoirがLatticeと結合しているために、Zeeman-Exchange timeを与えることになる。この緩和はT₂に関係するので、この領域ではT₁は温度依存性をもたない。0.6 K以下ではExchangeと

Lattice reservoir の結合がとけて T_1 は増加する (τ_{XL})。この領域では 2 フォノン・ラマン相互作用 ($\tau_{XL2} \propto T^{-7}$) が、1 フォノン相互作用 ($\tau_{XL1} \propto T$) よりもきいてくるので、二つの reservoir が相互作用してフォノン数が減少して結合がとける。実験は τ_{XL} が T^{-7} 温度依存性をもつことを示したために 2 フォノン相互作用の存在が信じられていたが、最近 Guyer と Zane は純粋な He^3 では 2 フォノン相互作用は存在しないという理論を出し、 He^4 不純物による影響について言及している。(Phys. Rev. 188 445 (1969)) 0.2 K 以下では、また温度依存性がなくなるが、これは結晶の境界面におけるスピンの拡散と緩和によるものと思われる。さらに温度が下がって 0.1 K になると、スピンから熱浴へのエネルギー移動がバンド巾のせまい格子フォノンによって起こり、bottle neck を作ることになる。

圧電気結晶を使ってフォノン数を増加させ格子のフォノンスペクトルを変化させて τ_{XL} がどのように変化するかを調べた実験が、Senghauphan と Zimmerman によって行なわれている。(Phys. Letters 20 371 (1968)) その結果から Exchange reservoir が広いスペクトルをもっていることがわかり、実験は Exchange reservoir と格子の間のフォノンの直接相互作用を観測していることを示した。これらの実験をもつといろいろなフォノン振動数と密度に拡張すべきであろう。この研究には NMR と音波との二重共鳴を Field Cyclicing の方法で行なうのが効果的ではあるまいか。

交換エネルギー J を正確に測定することも一つの課題であるが、これは τ_{ZX} 、 τ_{XL} 、 T_2 などのいずれの測定からも求められる。零点振動が大きいので最近接同士の原子がいれかわる確率が大きくて、 J は $1.5 MHz$ 程度になる。固体 He^3 では核スピン間に反強磁性的な相互作用を生じ、bcc の等方的なハイゼンベルク反強磁性体となるから、その基底状態を調べることも興味深いだろう。この J の値から T_N が $2 mK$ の程度であることがわかっている。近い将来にすべての測定をこの温度近くで行なう必要があろう。

異方性の立場からは単結晶を用いた測定が興味があるかもしれない。bcc の等方的な結晶であるために面白い結果が期待できるものとして T_N 以下の χ の測定や、2 次元の膜状にして相転移を調べるなどの話も出た。

$He^3 - He^4$ 混晶については最近 Cornell のグループによって実験が行なわれた。(Phys. Rev. A2 870 (1970))。vacancy の拡散や交換相互作用を調べ、さらに He^3 格子中にある He^4 不純物が J を増加させる可能性があることについても調べている。これらの拡散や交換相互作用が T_1 や T_2 にどのようにきくかも、かなりはっきりしてきた。

固体 He^3 を興味深い特異な核スピン系として NMR の試料として眺める試みも平井さんの目

指すところらしい。

以上のいづれをとっても本腰を入れて取り組むべき問題のように思える。

(益田義賀)

3. λ -Transition

このセッションでは、大別して、A) 液体He⁴およびHe⁴-He³混合液で λ 一点の定る機構と、B) λ 一点近傍における臨界現象に関連した問題をめぐって、下記の三つの報告を中心議論が行われた。

1. 「Heの λ 点は何によって定まるか?」

佐藤武郎、柿崎明人(東北大、理)

2. λ 点近傍の第1、第2音波

生嶋明、照井義一(東大物性研)

3. He³-He⁴混合液のT _{λ} 近傍における核磁気緩和

齊藤慎八郎、神田英蔵(東北大金研)

液体He⁴の λ 点、T _{λ} は、圧力、He³の混入、寸法、電場などに影響されるが、佐藤等は、このうち圧力とHe³添加の効果についての問題点を指摘した。He⁴の密度と有効質量を夫々 n₄、m₄* とすれば、理想気体のポーズ凝縮理論では、T _{λ} は n₄^{2/3}、m₄* に比例する。He³を添加した場合の、飽和蒸気圧の下でのT _{λ} の変化は、上述の予測通り n₄^{2/3}に比例しているのに対し、圧力をかけた場合は、n₄は増加するにも関わらず、T _{λ} は減少する。この間の事情についての知見をうるために、He³-He⁴混合液におけるT _{λ} の圧力変化について実験計画が披露された。この種の実験は昔 Taconis 等によって行われているが、極く粗いデータが存在するに過ぎず、特に圧力の低いところの細い変化は分っていない。純He⁴のT _{λ} の圧力効果を、有効質量 m₄* の変化におしこめる説もあるが、 λ 転移の一つのモデルである松原-松田の格子模型では、そうした解釈と結びつけることは困難であることが松原(京大理)によつて、格子模型の要点の紹介とともに指摘された。

(2)、(3)は主としてT _{λ} 近傍の臨界現象に関連した問題である。先ず、生嶋等は最近 Rudnick 等のグループの第1音波の吸収で、約1~3MHzにわたる周波数帯の実験で、T < T _{λ} に吸収係数 α_I で、 Pokrovskii-Khalatnikov (PK) が第1音波と第2音波の結合を考えると生ずるものと予測したピークが現われていることに着目し、それをめぐる今後の実験計画について報告した。Rudnick 等は、T _{λ} 上下での吸収係数 α_I、α_{II} の差 α_{II} - α_I を |T - T _{λ} |

に対してプロットすると、PKの予測した緩和時間、 $\tau_s = \xi / u_2$ で記述できるピークが、 $|T - T_\lambda| \sim 10^{-4}$ Kにあることを示している。こゝで ξ は coherence length, u_2 は第2音波の速度である。この実験結果を足掛りとして、臨界現象を更に究明するために、生嶋等は T_λ 近傍で、 $\epsilon \equiv T - T_\lambda$, T_λ , 圧力 P, He^3 濃度 c の関数として第2音速 u_2 と、第1音波の測定より上述の τ_s を測定し、それを組合せて、 T_λ の上下で ξ (ϵ , P, c) を求め実験計画を披露した。

次いで、齊藤等は、 $\text{He}^3 - \text{He}^4$ 混液 (20, 42.8, 50% He^3) の T_λ 近傍における He^3 の NMR の測定結果について報告した。この系では、NMR の線巾は非常に細く、適当な早さで磁場を掃引すると、wibble が表われる。この wibble の様子（具体的には wibble 間の間隔）が T_λ 近傍 ($|T - T_\lambda| \leq 10^{-3}$ Kまで) で異常を示し、仮にこの現象がスピン-スピン緩和時間 T_2 を反映しているものとすれば、 T_2 は T_λ に近づくと長くなり、 T_λ の上下で、ほど対称的に発散するような傾向になっていることが認められる。一方、このようにして求めた T_2 は数 10 ms と推定され、スピニ-格子緩和時間 T_1 が数 100 ~ 1000 s と推定されるのに對して非常に短く、測定周波数から推すと、 $T_1 \approx T_2$ となっているべきことと矛盾することが指摘された。これに対し、討論では、果して T_2 そのものが測られているのかどうかについての疑問が呈された。いづれにせよ、NMR に関連した何等かの量が T_λ で発散する傾向にあるようで、今後の解析が待たれる。

(大塚 泰一郎)

4. 光 散 亂

液体ヘリウムの研究（たとえば He^3 のゼロ音波検出）に光散乱を應用することは、10年も前に Kapitza, Abrikosov, Khalatnikov といった人達が論じている。レーザーのおかげで、これが実験可能になったわけである。とくに、最近 Greytak のやった Raman 散乱の実験は、光散乱の際励起される 2 個のロトンが励起子的束縛状態を作ることを示し、光散乱法の有用さを立証した。とはいへ、この領域はまだ開拓がはじまつばかりであり、近い将来（とくに中性子散乱の使えない He^3 で）もっと発展するものとおもわれる。液体ヘリウムプロパーな問題といふ立場だけでなく、相転移に伴う臨界現象といふ立場からも研究されるであろう。

さて、今回の研究会では教育大（富永昭、樽原良正）、物性研（大林康二、鹿児島誠一、生嶋明）の 2 グループから研究計画の紹介があった。教育大グループは液体ヘリウムの臨界点付近での等温圧縮率の測定を計画している。臨界指数は古典液体では約 1.2 であることが知られており、

液体ヘリウムでも密度の精密測定によると 1.17 という値がえられている。これに対し光散乱のデータは He^3 で 1.27 、 He^4 で 1.4 という報告がある。果して古典液体からのずれがあるかどうか？なお教育大グループは液体ヘリウムの泡にとらえられた電子による光散乱も考えているが、 1 c.c. あたり 10^{13} 個程度の電子が必要であって、現状ではむづかしそうである。

臨界指数については、鈴木増雄氏から次のようなコメントがあった。統計力学的な研究によると、液体ヘリウムを格子模型的に考えてスピン系に対応させると、イジング・スピンで 1.25 、ハイゼンベルク・スピンで 1.43 、いわゆる松原-松田モデルは両者の中間であって 1.30 となる。このような違いが実験で見られると面白い。

物性研グループは臨界点付近での密度の時間、空間相関の測定、 He^4 のラムダ点に上から近く時の Rayleigh 散乱の異常、ラムダ点以下での第2音波による散乱、 He^3 あるいは $\text{He}^3 - \text{He}^4$ 系でのスペクトルなどを考えている。なお、臨界点付近では量子的ゆらぎは速すぎて測定にかかりず、たぶん古典的にふるまうと予想している。

測定装置として、光子をカウントする光子相関計が完成している。これは時間相関の測定に有力であって、テストとして液体に浮べたポリスチレン球のブラウン運動の時間相関関数を測定してみた。この方法だと、物質中の原子運動の時間相関を 10^{-12} sec ぐらい迄追求でき、ヘリウムとかきらず、さまざまな問題に応用できるとおもわれる。

(中嶋貞雄)

5. 液体 He^4 の素励起

5.1 液体 He^4 中のフォノンスペクトルを $\epsilon = c_p (1 - r_p^{-2})$ とし、散乱によるその衝突時間を τ としたとき、phonon-dominant の温度領域 ($< 0.6 \text{ K}$) において $1 < \omega \tau < (r_p^{-2})^{-1}$ を満足する超音波に対しては 3-phonon process が主要な影響を与えるものと考えられているが、理論と実験との比較は表のごとくであって、可否いづれにも決定的でない。

振動数	吸收速度
$1 \sim 10 \text{ MHz}$	○ \times
$10 \sim 100$	\times ○ \times

更に 100 MHz では吸収機構の交替が加圧によって観測されている。比企氏（東工大、理）はこれを、比熱に適合させた τ の圧力変化によって説明しようとするが、理論家は負の τ に戸惑っている。比企、生嶋、木暮 3 氏の実験計画は、上記により、 0.6 K 以下の超音波の吸収と速度を T 、 P 、 ω の関数として再測定すること、acoustic phonon-phonon 相互作用を harmonic generation 等によって見ること、heat pulse の伝播から phonon dispersion, relaxation time

を摘出することが考えられている。この問題については実験家側が確定的な結論を出すべき段階にある、世界的に見た場合、信頼できる結果を早急に出されることがポイントになるであろう。

5.2 コメントとして岩本氏（東大、教養）が液体ヘリウムによるラマン散乱の実験をよりくわしく行うよう要望した。すなわち 1) 波長の resolution をあげる、2) 0.1 K 位の低温で行う、3) 角分布を測定する。この要望に対し、困難な点はあるが不可能ではないというのが実験家側の解答であった。すべてこれらは特にロトンの相互作用についての information を得るのが目的であるが、これに関連してロトン粘性についてのランダウ・ハラトニコフの Born 近似計算は、群速度が小さいため誤りであり、無限次まで考慮しなければならない、そうしたところで接触型相互作用をとる限り実測値に一致する結果を得ることはできない（波多野、永井、野島（東大、教養））という話の紹介があった。したがってロトンの大きさを考慮せねばならないこと、また中性子やラマン散乱の実験の解析に対応して、 P_2 型相互作用の寄与が重要であるという指摘をした。現在励起量子間の相互作用を詳しく論じることができる段階に達したことが特筆されるべきであるが、更に将来ロトンの中心部の構造についての information が得られる実験を案出することが望まれる。

（碓井恒丸）

6. ヘリウム中の荷電粒子

放電によって液体ヘリウムのなかにイオンを作るという独特な方法を開発してきた堀秀信、豊川和治、伊達宗行（阪大・理）の 3 氏から、今までにえられた興味深い結果とこれらの計画について報告があった。3 氏の報告をまとめて要約しておく。この方法では、液面上の低温のヘリウムガス中で放電を行い、そのさい発生するイオン、電子および真空紫外領域のフォトンを液体に入射させる。それによって液体中に生成されるのは、+、- のイオンおよび中性励起子である。タイオノンは iceberg、- イオンは電子の泡となることはよく知られているが、この研究で明らかになったのは、それらを作る最大の要因は液体中に入射したフォトンであること、またイオンよりも中性励起子がはるかに高濃度に存在することである。中性励起子の正体は主として励起状態にある He の 2 原子分子 He_2^* (${}^3\Sigma, {}^1\Sigma$) である。液体中のものを研究する前段階として気体中の He_2^* の分光が行われており、その回転準位がきれいに観測されている。またフォトンによるイオンや励起子の生成は液面の近くで起ること、そこでの状況、とくに空間電荷の影響を調べることがこの問題の物理にとって重要であること、可視光による負の photoconductivity があることなど興味ある注意があった。

今後の研究としては、

- 1) He IIにおけるいろいろな波長領域での分光学
- 2) 中性励起子、とくに寿命がきわめて長く、unpaired electronをもつため興味深いHe₂ (³Σ)のESR
- 3) 異種原子、分子イオン(たとえばHe³、他の稀ガス、磁性イオン)のimplantation
- 4) イオンおかひ励起子とphonon, roton, vortexとの相互作用、具体的には輸送現象、サイクロトロン共鳴、プラズマ共鳴などを調べる。
- 5) その他、He IIの a.c. Josephson効果で、orificeでのモニターに使うこと、核と物性の境界領域への応用などが考えられる。

いままでのHe IIにおけるイオンの研究のハイライトは、Reifたちによるvortex ringの見事な検証であろう。しかしイオン vortex ringの時代は大体峠をこし、いまや励起子の時代になったという印象をこの報告から受けた。中性励起子がHe IIの研究における新しいプローブである可能性(それはイオンのように荷が重くない!)はいうまでもないが、分子における電子構造の問題としても、液体や固体という媒質中でそれがどのように変化するかなどきわめて興味深いと思われる。

(恒 藤 敏 彦)

7. Filmおよびsmall system

7番目のセッションでは、film および small systemの問題がとり上げられた。まず、大見、碓井、益田の3氏(名大理)は、Ginzburg-Pitaevskii(GP)方程式では秩序パラメータ ψ の自乗 $|\psi|^2$ が $(T_\lambda - T)^{2/3}$ にならないことを改善するために、 $\rho_s = (m^2/m^*)|\psi|^2$ とおいてパラメタ m^* を導入し、新たな現象論的方程式を得た。大見氏らは、これをもとにして壁で $\psi = 0$ として問題を解き、film が超流動になるための厚さの臨界値 d_c が、GP方程式の解より大きくなること、この際の相転移が、GP方程式では2次であるのに対して1次になることを結論した。この結論をチェックするためには、例えば重力下で d_c を測定すること、相転移に関連する熱的測定を行うことなどが考えられるが、前者では約10メートル高のデュワー瓶が必要となる。このため、特に益田氏は、重力の代りに円筒を回転させたときの遠心力を用いる可能性について、実際のセットアップを詳細に検討したが、その推定では、約300 rpsの回転が必要となる。この講演は、種々の活潑な議論を呼び、回転円筒とへ

リウム間の vortexによる摩擦の効果、上に述べた熱的な測定（主として比熱）のこれまでの結果などについて熱心に検討が行われた。

ついで、五十嵐氏（東大理）は、 small systemとして特に直径 1000 Å^0 程度の dropletをとり上げ、その超流動性を見る実験の提案を行った。具体的には、ヘリウムの飽和蒸気から、たとえば P_0^{210} からの He^+ によって dropletsを凝結させ、そのサイズを重力と電場とのバランスで揃えた後、磁場あるいは回転マイクロ波で He^+ を droplet中でまわす。もしこの dropletが超流動状態になければ、 He^+ との大きな摩擦のために短時間で消滅してしまうであろうというところがポイントであるが、たゞし、ここでは、 droplet内の運動粒子による vortex ringの形成の効果や、 dropletの表面エネルギーを無視しなければ果して dropletそのものが安定であるかどうかの問題などが疑問として出され、さらに検討の余地が有るよう見受けられた。

（生嶋明）

8. その他

このセッションでは、下記の二つの報告がなされ、討論が行われた。

1. He^3 の Pomeranchuk効果とその refrigerator

神田英蔵（東北大金研）

2. He II の融解曲線

中島哲夫、神田英蔵（東北大金研）

固体 He^3 では、核スピン間の相互作用が、液体 He^3 より弱いため、スピンによるエントロピー S への寄与が大きくなる低温では、固体のエントロピー S_s の方が液体のエントロピー S_L より大きくなる。この事実は、 He^3 の融解曲線が約 0.3 K に極少を生ずることに反映されている。従って、極少の温度以下では断熱圧縮によって He^3 を固化することにより、より低い温度を生成することができる（Pomeranchuk効果）。この効果を利用して、最近 Wheatley 等は $m\text{k}$ の温度を生成しているが、従来より同様の計画は持たれていた神田が、到達温度、冷却容量などについての検討結果と今後の計画について報告した。理論的には、断熱圧縮で約 $0.5 \text{ m}\text{k}$ の温度に到達する可能性があるが、実際には $m\text{k}$ の程度の温度しか実現されていない。しかし、神田は、 $m\text{k}$ 領域では、断熱圧縮が他の方法（希釈冷凍、CMNの断熱消磁）よりすぐれた冷却能を持っていることを具体的に指摘され、更に、固体 He^3 で核スピンが反強磁性を示すことから、磁場中で断熱圧縮を行うと、到達最低温度を更に低くしうる可能性があることを論じた。

次に、中島等は、Cwiliang (1952年)によるHe II領域での融解曲線が、従来多くの人々によって測定されたものとかなりの偏差を示していることを指摘し、再検討の要のあることを論じた。Cwiliang は、この種の実験で、He IIが熱シールドとして働くことがあり、温度勾配、圧力勾配を生じて、測定に不確定性の起る可能性を指摘し、それを除去するために、He II の孤立系に機械的に加圧して、直接目で融度を定める方法をとったが、その結果、λ点以下では P-T 曲線 (P、圧力；T、温度) が従来のものより下に出て (同じ温度でより低い圧力で融解)、その曲線を仮にそのまま外挿すると約 0.4 K で温度軸と交るような結果を得ている。Cwiliang の実験の真偽は、その後検討されておらず、僅かに Schalnikov が圧力をかける速さによって融解の様子が異なることを見出しているに過ぎない。基礎的なデータであるだけに、仮令 Cwiliang の結果が間違っているにしても、偏差の原因をはっきりさせる要があることと、それをを目指して実験計画が報告された。

(大塚 泰一郎)

9. 理論家の研究計画

この研究会ではとくに実験に関連した研究計画に重点がおかれたため、理論に関するものは3日目の午前中に研究のかんたんな紹介と討論をまとめて行った。今回提出された理論家の計画は 1) He IIに関する基礎的問題、2) He³-He⁴混合体の問題に関するものの2つに大別される。

1) He IIの理論

普通、一体の凝縮体を出発点とする Bogoliubov 理論が超流体のモデル理論とみなされているが、それに対し2体の凝縮体を本質的とするいわゆる "Pair 理論" があり、最近それに対する興味が復活している。この線にそった研究として、中嶋貞雄、黒田義浩、栗原康成(東大物性研)から、現実の液体ヘリウムでは引力の役割が本質的であるという立場をとる研究が報告された。計算は粒子密度を与えられたものとし、モデルボテンシャルを使って行われており、適当な条件下では一体の凝縮体がなくても2体のそれが存在することが示された。討論では密度を与えられたものとすることが許されるかどうかが問題とされた。

b) 最近話題になっている問題として、Cowley-Woods (1968) が He II の中性子散乱で観測した二枝励起がある。これに関連して岩本 (1970) が微視的立場から興味ある議論を行った。その理論では低い方の branch に対応する集団運動の mode と高い方の resonance mode とがあることが定性的に示されたが、低い方の mode が phonon

になつていなかつた。これに關し、長島富太郎（東北大、工）から、高野の理論（1961）で phonon mode が議論されたが、その取扱いの中にすでに高い方の branch も含まれてゐる筈であり、それを調べたいといふ報告があつた。

c) Raman 散乱で観測された 2 roton 励起に関連して、rot on-rot on 相互作用の性格が再検討されている。rot on-rot on 散乱で、rot on の群速度の小さいことを考えると、Landau-Khalatnikov 理論で使われた Born 近似はよくない。この点を問題にして粘性係数の計算を分析した報告が永井克彦、野島行郎（東大、教養）によって行われた。相互作用を δ -関数的になると散乱の T-matrix が計算でき、それから粘性係数の下限を求めるとき 5 μ poise となり実験値の 3 倍になる。したがつて δ -関数的な相互作用ではなく、角度依存性も考えに入れなければならず、Landau-Khalatnikov 理論の再検討が必要とされることが強調された。討論では、" rot on とは何か" に議論が集中し、Bose 粒子系における back-flow の考え方の妥当性、vortex ring との関係、rot on の大きさなどが問題になった。これは、理論・実験の両面からさらに進んだ研究が必要とされる問題であろう。

d) その他、Lattice gas model の立場から、スピン系の多体問題の手法を He に応用しようという計画（山崎義武、東北大・工）などがあつた。

2) He³-He⁴ 混合体

これについては、やはり松原、松田モデルを拡張して He³-He⁴ に適用し、2 相分離、λ 転移温度の変化などを統一的に理解しようという計画が高木伸（東大、理）より出された。この拡張における困難はフェルミ統計をいかにとり入れるかにある。その他、Bardeen-Baym-Pines 理論が与えた He³-He⁴ 相互作用の $-\alpha^2 m_4 S^2 / n_{40}$ という項は実は存在しないという Kuper の指摘を微視的な理論の立場から調べたい（高中健二、東北大、工）などの発言があつた。

（恒 藤 敏 彦）

昭和45年度共同研究報告 「高エネルギー領域での光物性」報告

代表者 京大理 中井祥夫

1. 研究経過

現在東大核研の電子シンクロトロンには、シンクロトロン軌道放射(SOR)用の二本の光取出しダクトが設置されている。44年度までこの二本は同じ実験場所にあったが、核研側の都合により、二本のうちの一本(第二ダクト)を他の場所に移転した。第一ダクトには従来通り2mの斜入射型分光計(専用I号)が設置されている。試料室に改良を加えた。本年度は写真法にかわり光電測光法(DC法)が確立され、金属、半導体、イオン結晶及び気体の吸収測定の定量性を高めた。第二ダクトのダクト口径を3~4インチに大きくしたことにより、一つのダクトに二つの分光器をつなぐことが出来る様になった。即ち前置鏡を用い、SORの一部を瀬谷型単色計(専用II号)に供給し、残りの部分を斜入射平面回折格子単色計(専用III号)に供給することができる。専用II号においても光電測光法が確立し、45年度購入したN F - ロックインアンプが測定に威力を発揮している。液体ヘリウム温度での測定が可能となつたが、種々の装置は、核研、素研、低温センター等から借用しなければならなかつた。専用III号は、SORの特性をフルに利用した独自の特殊設計によるものであるが、調整の段階からいよいよ実用化の段階に入り、46年度にはこれによる測定が大いに期待される。

2. 研究成果

A 斜入射型分光器(専用I号)を用いた実験

写真法にかわり光電測光法(DC法)を確立した。タンクステンを陰極としたモニター用検出器を開発した。測定波長領域は、50~300Åである。今年度は特に従来あまりとりあげられなかつたd対称性をもつ内殻Br-M4,5,I-N4,5からの遷移を観測し、P対称性或いはf対称性をもつ伝導帯のcritical pointの情報を得た。又、d対称性の準位から連続状態への遷移にあらわれるdelayed onsetも観測した。又、昨年度写真法で測定したA1をホストとした希薄合金や気体につき定量性のある光電測光を行つた。更に、軟X線領域におけるホログラフィーの予備実験も行った。以下、45年度行った実験のテーマをあげる。

- アルカリプロマイドのBr-M4,5, アルカリアイオダイドのI-N4,5吸収

- A 1をホストとした希薄合金(A 1-Mn, A 1-Ti, A 1-Ni等)のA 1 L_{2,3}吸収
- A 1薄膜のA 1 L_{2,3}吸収端附近における偏光吸収
- Ar L_{2,3}吸収
- SF₆ S-L_{2,3}吸収
- 60 Å附近における回折現象の研究

B 濱谷型単色計(専用II号)を用いた実験

専用II号は光電測光法により、1200～350 Å領域で測定が可能である。今年度の特徴は従来行ってきた吸収測定に加え、入射光子のエネルギーの伝達、消散過程の研究の足がかりを得たことであろう。入射光子のエネルギーは①光電子放出 ② 光子再放出(螢光) ③トランプ(色中心生成等)等の過程を経て消散していくものと考えられる。この動的な過程を中心課題として、1月には物性研短期研究会をもち活潑な討論を行った。以下45年度の実験テーマをあげる。

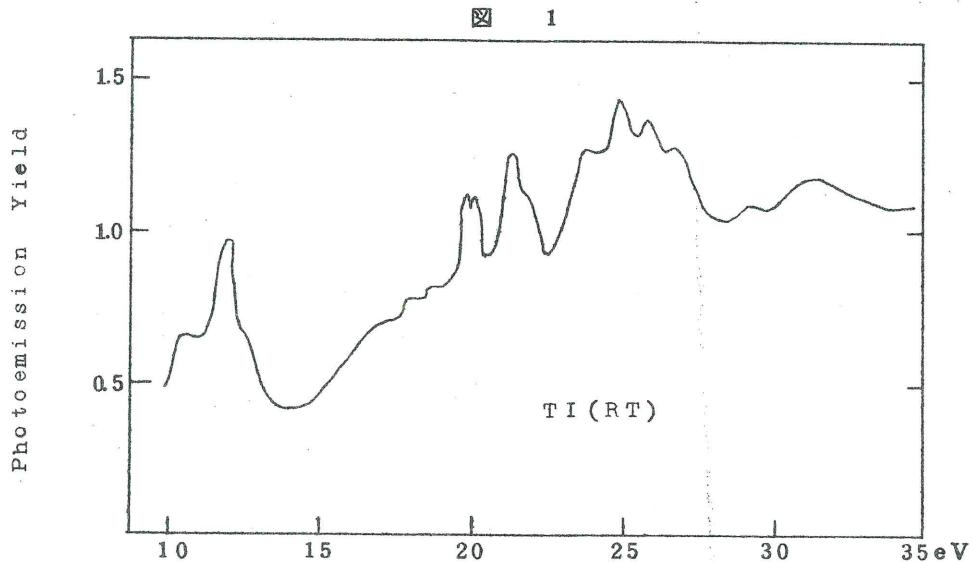
- アルカリハライドの極紫外低温吸収
- アルカリハライドの光電子放出
- アルカリハライドの母体発光
- アルカリハライド螢光体のエレクトロフォトルミネッセンス
- 銅ハライドの極紫外吸収
- 亜硝酸アルカリ及び硝酸アルカリの極紫外吸収
- 気体の光電離断面積の測定
- SORの絶対測定
- SORの偏光特性

3. 研究概要

一特にアルカリハライドの光電子放出及び母体発光について—

ここでは45年度専用II号分光器を用いて興味深い結果を得た光電子放出ならびに母体発光について詳しく述べる。図1には、5～35 eV領域におけるK Iの室温での光電子放出のスペクトルが示してある。K Iにおいては、吸収は6 eV附近で立ち上り、励起子に対応するピーク、帯間遷移による構造等を示す。20 eV附近では、K⁺3p準位からの遷移が始まる。光電子放出のスペクトルをみると、量子効率はおよそ12 eVで下り始め14 eVで最低となり、

又増加しはじめ、 20 eV 附近で1をこえる。 12 eV は、 $2Eg$ （バンドギャップの2倍）に対応している。



この領域では電子-電子の散乱がおこり、入射光子によって発生した高速電子が二つ以上の低速電子を発生する（多重過程）と考えられる。量子効率に最低部が出来るのは、このようにして発生した低速電子が結晶外にとび出るに充分なエネルギー（マフィニティー： X ）を持っていない場合である。それ故、 14 eV は、 $2(Eg + X)$ に対応していると考えられる。入射光子のエネルギーが更に大きくなると、量子効率は段々大きくなり1を越える。又、内殻 K^{+}
 $3p$ からの遷移による吸収構造と同じ構造を示す。これは、内殻励起子がAuger process或いはrecombination processを経てvalence electronをたたき出す過程の存在を示唆している。

図2は、 $KI : Tl$ の母体励起による発光が示してある。 Tl 濃度は約 1 mol \% である。 Tl の直接励起による近紫外部での値を1として描いてある。

現在のところ、発光の効率を正確に決定するまで到っていないが、 Tl の直接励起の場合の値を超えることはない。故に $10 \sim 40\text{ eV}$ の範囲では多重効果に関して慎重にならざるをえない。但し、光電子放出スペクトルでは、 $2Eg < KI$ の場合は $\sim 12\text{ eV} >$ 附近で急にyieldが減少するが、丁度この附近から発光の効率が急に立上がる点はおもしろい。

Relative Intensity

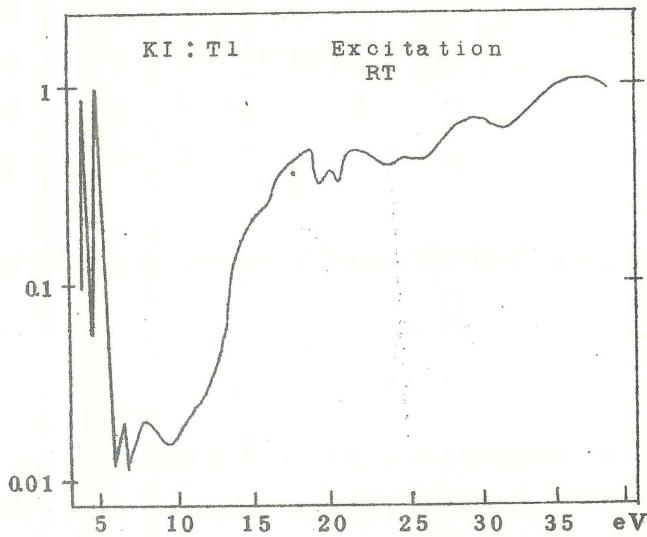


図 2

「稀薄合金の物性」報告

物性研菅原忠
東京教育大長沢博
都立大久米潔
"水野清

昭和44年度に引き続いてAgやAuを母体とする稀薄合金の研究を行った。その経過と成果は次の通りである。

1. Au-V

Kondo効果に関するミクロな知識を得るために、なるべく広い温度範囲でしかも低い濃度でのV⁵¹のNMRの測定を目標とした。現在0.3%の試料で78Kでのシグナルが観測されるまでになっている。T₁、T₂、Knight Shiftの測定を行ったが、d電子によるKnight Shiftと帯磁率の関係の解析から近藤温度T_k=230Kが得られている。

2. Ag-Mn

帯磁率とAg¹⁰⁹のNMRを測定し解析を行った。NMRの線幅の計算機による精密計算の結果、s-d交換相互作用常数|J|=1.1eVが得られたが、T_k(40mK)より求めた値0.22eVとくらべて著しく大きい。Derriier-Caroliによるとの差はMnの軌道角運動量lのs-d相互作用への寄与を考えることによって説明できる。この理論が正しいとするとNMRから得られた|J|の方が信頼できると思われる。しかし2K以下で異常があるので確定的ではない。

発表: K.Mizuno:NMR Study of an Effective J Value in Dilute Ag-Mn Alloys, J. Phys. Soc. Japan 30(1971) No.3

3. Ag-Gd

Ag-Mnと同様に帯磁率とAg¹⁰⁹のNMRを測定し解析を行った。帯磁率はCurie-Weiss的でθ=2Kを与えるが熱電能には1.3Kまで異常がない。NMRからは|J|=0.26eVが得られたが、これは従来知られている値0.05eVにくらべて著しく大きい。こ

これらの問題を更に検討中である。

4. Cu - Rh, Au - Rh

帶磁率の測定によると Weiss 温度は夫々 $850 \pm 50^{\circ}\text{K}$, $350 \pm 50^{\circ}\text{K}$ で Cu - Co, Au - Co の場合とほど同程度である。4 d 不純物も 3 d と同じ挙動を示すものと考えられる。

以上の研究は都立大学のグループによって行なわれたもので、物性研究所は試料製作、計算機、ヘリウムなどの面で協力した。

「液体ヘリウム中の フォノン間相互作用の研究」報告

東工大理 比企能夫

木暮嘉明

丸山忠司

東大物性研 生嶋明

研究目的

低温(約 0.6° K以下)での超音波減衰及び音速変化の測定から、ヘリウム中のフォノンと音響フォノンの相互作用についての知見を得ようとするものである。この際、圧力、温度、測定期間をなるべく広範囲に変えることによって相互作用についての理論との比較検討がより精密なものとなるので、このような測定を実行することをめざしている。

研究経過

超音波の吸収および音速の測定についてはパルス反射法による装置一式を整備した。吸収については周波数範囲 $10 \sim 310\text{ MHz}$ 、感度 0.01 dB 、音速については周波数範囲 $1 \sim 100\text{ MHz}$ 相対精度 10^{-8} の性能が得られ、いずれも自動測定が可能である。

次に断熱消磁温度での測定用クライオスタットを設計、製作した。これは通常の形式のものであり、ヘリウム試料室内を 50 気圧まで連続加圧しながら透過法又は反射法で超音波減衰が測定できるものである。製作後、種々のトラブル(主に真空系、加圧系)が生じたので改良中である。温度測定は磁気温度計により交流法で行っている。

今後の計画

まず超音波減衰の精密測定を実行することが先決であるが、更に超音波の harmonics generation の実験が非常に興味あるものと思われる。これによってフォノン間相互作用そのものの温度変化とフォノンの population の温度変化を分離して研究することが可能と思われる。

研究費について

本年度共同研究よりの費用は $\text{¥}571,500$ であったが、これをクライオスタット、圧力系の

製作費および液体ヘリウムの費用にあてた。残りの消耗品不足分については、東工比企研および物性研の校費で折半支出した。なお超音波関係の測定装置は生嶋研所属のものを使用する。

~~~~~  
物性研ニュース  
~~~~~

昭和46年度後期共同利用について

このことについて、下記により公募いたします。

記

1. 公募事項

A. 外来研究員（10月～3月実施分）

B. 短期研究会（　　"　　）

2. 申込資格：国、公、私立大学、国、公立研究所等の研究機関の研究者及びこれに準ずる者。

3. 申込方法：申請者1通提出（様式は別添のとおりですが、必要部数を下記申込先までご請求下さい）

4. 申込期限：昭和46年8月15日（日）必着のこと。

5. 申込先：東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 共同利用掛

電話（402）6231 内線503

6. 審査：研究課題の採否、所要経費の査定等は共同利用施設専門委員会において行ない、教授会で決定いたします。

7. 採否の決定：昭和46年9月下旬

外 来 研 究 員 に つ い て

本所では共同利用研究所の使命として、外部研究者の研究遂行の便宜のため下記の各種研究制度が設けられています。これら研究員の公募は、原則として半年ごとに行なっております。

なお、前回からの試みとして長期滞在の研究員を計画しています。下記参照の上、応募されるようお願いします。

1. 客員研究員

- (1) 所外研究者がやや長期にわたって、本所の施設を利用して研究を行う便宜を提供することを目的としています。
- (2) 資格としては、教授、助教授級の研究歴に相当する研究者を対象とします。
- (3) 申請については、本所所員の申請にもとづいて、研究計画等を検討のうえ決定します。
- (4) 研究期間は最低1ヶ月とし、6ヶ月を限度としていますが、延長が必要なときは、その都度申請して更新することが出来ます。
- (5) 研究期間中は常時本所に滞在することを原則とします。
- (6) 居室の提供について所は出来るだけ努力します。

2. 嘱託研究員

- (1) 所外研究者に本所の研究計画ならびに共同研究計画の遂行上必要な研究を嘱託することを目的としています。
- (2) 嘱託研究員の委嘱は、本所所員の申請にもとづいて、研究計画等を検討のうえ決定します。
- (3) 研究期間は6ヶ月を限度とし、延長が必要なときはその都度申請して更新することが出来ます。

3. 留学研究員

- (1) 大学、官庁、その他の研究機関に在職する若い研究者に、長期にわたる留学の便宜を提供することを目的とした制度です。
- (2) 資格としては、大学院ないし助手程度の研究歴に相当する層を対象としています。
- (3) 研究期間は1年を原則とし、研究は所員の指導のもとで行ないます。

(4) 従来から数ヶ月間滞在される留学研究員が若干名おられます、前回から次の要領で長期滞在留学研究員を募集しています。すなわち、東京(近郊の大学を含めます)以外の大学に所属する方で、長期留学研究員に応募される方は、旅費、滞在費が規定に従って支給されます。〔所属される大学の場所によって異なりますが、平均(6ヶ月滞在)10万円程度になります〕その場合、6ヶ月を原則とし、1年間に延長することが出来ます。
この枠の研究員として年間5~6名を予定しております。

4. 施設利用

- (1) 所外研究者が研究の必要上、本所の施設を短期間利用したい場合、その便宜を提供できるようにしております。
- (2) 受け入れについては、申請された研究計画等を検討のうえ決定いたします。
5. 上記留学研究員、施設利用は本所指定の申請書(別紙様式。必要な方は直接物性研までご請求下さい)を提出して下さい。
6. 各種研究員の受け入れ可否は、共同利用施設専門委員会において、申請された研究歴、研究計画ならびに所内諸条件を審査検討し、教授会で決定します。
7. 旅費、滞在費ならびに研究に要する経費は、個々の申請にもとづいて、共同利用施設専門委員会で査定のうえ、共同利用研究施設運営費から支出します。
8. 予算の支出、諸施設の利用、設備の管理等については、関係する所員の指示に従って下さい。

共同利用施設専門委員会委員

宮 原 将 平(北大・理)	長 岡 洋 介(名大・理)
徳 永 正 晴(〃・応電研)	松 原 武 生(京大・〃)
田 中 実(東北大・工)	長 谷 田 泰一郎(〃・〃)
山 崎 敏 光(東大・理)	小 野 木 重 治(〃・工)
永 井 克 彦(〃・〃)	伊 達 宗 行(阪大・理)
山 口 悟 郎(〃・工)	白 鳥 紀 一(〃・〃)
田 中 郁 三(東工大・理)	三 石 明 善(〃・工)
米 沢 富美子(〃・〃)	藤 田 英 一(〃・基工)
近 桂 一郎(早大・理工)	間瀬 正 一(九大・理)
入 江 捷 広(〃・〃)	中 山 正 敏(〃・養)
勝 木 澪(信大・理)	その他物性研所員

外 来 研 究 員 申 請 書 №

昭和 年 月 日

東京大学物性研究所長 殿

所属・職名

(申請者) 氏 ふりがな 名

等級号俸

等級号俸発命年月日(年 月 日)

下記研究計画により外来研究員として貴所で研究いたしたいので申し込みます。

研究題目

研究目的

研究の実施計画(使用装置方法等詳細に)

希望部門及び研究室名

部門

研究室

研究予定期間											
昭和 年 月 日			～ 昭和 年 月 日								
物性研 究所出 勤予定日	都外の場合										
	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)
	都内の場合										
	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日	月 日～月日
所内へ宿泊を希望される場合はその日数を記入して下さい											
月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)	月 日～月日(泊日)
この出張の際物性研以外から鉄道賃・日当・宿泊料が支給されますか											
される <input type="checkbox"/>	されない <input type="checkbox"/>										
略歴											
上記職員を派遣いたしたいのでよろしくお願いします。											
申請者の所属長											
印											

短期研究会について

昭和46年度後期（10月～3月）に実施する研究会を公募いたします。

ご希望の方は下記によりお申し込み下さい。

なお、物性物理の将来問題等（例えば、物性研究所における具体的な研究課題の一つとしてとりあげようとしている「極限物性」についての将来問題の研究会など）に関する研究会は、ここ数年開催されておりませんので、この種の研究会の提案を期待いたします。

記

1. 提出書類

(1) 短期研究会申請書（様式は適宜）

(2) 記載事項

A. 研究会の名称

B. 提案理由

C. 開催希望期日

D. 参加予定者数

E. 参加依頼者

① 所属、職名、氏名、等級号俸、発命年月日を記入のこと。

② 特に所属、職名、氏名は必ず明記願います。

F. 所内関係所員

G. その他希望事項（予稿集、報告集の発行等）

H. 提案者（所属、職名、氏名を明記し、代表者には○を付すこと）

2. 提案代表者は共同利用施設専門委員会において、開催主旨及び所要経費について十分説明していただきます。

3. 研究会の採否は共同利用施設専門委員会で審議され、教授会で決定します。

4. 所要経費は共同利用施設専門委員会で査定のうえ、共同利用研究施設運営費から支出します。

5. 提案代表者は研究会を終了したとき、報告書を出来るだけ早く提出していただきます。

東京大学物性研究所の助教授公募

下記により助教授1名の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

(1) 研究分野

超強磁場の発生に努力すると共に、磁気測定、E S R、磁気光学その他独創的な測定手段を用い、超強磁場下の磁性又は関連分野の研究を行なう意欲のある研究者。

なお、物性研究所では、教授近角聰信を中心として従来よりパルス強磁場の発生およびそれを用いた物性研究について準備が進められて来ている。近角教授と協力してこの計画を推進することが期待される。

(2) 資格

博士課程修了またはこれと同等以上の能力のある人
強磁場に関する経験は特に必要でない。

(3) 公募締切

昭和46年8月31日(火)

(4) 提出書類

イ) 推薦の場合

- 推薦書(健康に関する所見を含む)
- 履歴書
- 業績リスト(必ずタイプすること)他に出来れば論文別刷

ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績リスト(必ずタイプすること)及び論文別刷
- 所属の長または指導教授の本人についての意見書(宛先へ直送のこと)
- 健康診断書

(5) 宛 先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 人事掛

TEL (402) 6254, 6255

(6) 注意事項

強磁場助教授公募書類在中、又は意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(7) 選定方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。

ただし、適任者のない場合は決定を保留いたします。

東京大学物性研究所長

鈴 木 平

東京大学物性研究所の助教授公募

下記により助教授1名の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

(1) 研究分野および関連研究室

構造または物性研究の面から興味ある事実の発見が期待される新しい化合物の合成、精製および物性に強い研究意欲をもった研究者がのぞましい。

ここにいう新しい化合物とは、無機、有機化合物を問わず、異常原子価を示す化合物（ある種の金属酸化物、ハロゲン化物、ラジカル塩など）、錯体（有機金属化合物を含む）、希元素の化合物などである。

現在所内には、特に関連の深い研究室として次の6研究室があります。

長倉研究室、本田研究室、井口研究室、斎藤研究室、箕村研究室、中田研究室

(2) 公募締切

昭和46年8月31日（火）

(3) 提出書類

(1) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で結構です）
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）出来れば主要な論文の別刷

(2) 応募の場合

- 履歴書
- 業績リスト（必ずタイプすること）主要な論文の別刷
- 所属の長または指導教授等の本人についての意見書（宛先へ直送）
- 健康診断書

(4) 宛 先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 人事掛

TEL (402) 6254, 6255,

(5) 注意事項

公募書類在中、または意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(6) 選定方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は決定を保留いたします。

東京大学物性研究所長

鈴木平



研究棟 6 階輪講室の開設について

研究棟の増築に伴い 6 階輪講室が整備できましたので、共同利用関係行事のために使用することになりました。定員は 24 名です。

なお、冷房が完備され落ち着いて議論できる部室ですので、小規模な研究会及び共同研究の打ち合わせ等に適当と思われます。

人事異動（物性研だより）

事務長補佐	宮 重 昌 一	4 6. 5. 1	配置換	庶務課課長補佐へ
"	吉 岡 徳 平	"	"	人事課課長補佐より
理論第2部門 助手	小 林 謙 二	4 6. 5. 31	辞 職	都立大学理学部助教授
誘電体部門 助手	松 岡 正 浩	4 6. 6. 16	出 向	京都大学理学部講師
分子部門 助手	小 林 常 利	4 6. 6. 1	採 用	

TECHNICAL REPORT OF ISSP新刊リスト

Ser. A

- No. 455 Yoshikazu Ishikawa, Shoichi Sato and Yasuhiko Syono
Neutron and Magnetic Studies of a Single Crystal
of Fe_2TiO_4
- No. 456 Yoshikazu Ishikawa and Yasuhiko Syono: Giant
Magnetostriction and Magnetic Anisotropy of Fe_2TiO_4
- No. 457 Yasuhiko Syono, Yuh Fukai and Yoshikazu Ishikawa:
Anomalous Elastic Properties of Fe_2TiO_4
- No. 458 Toru Moriya and Tomohiko Kato: Note on the Spin
Fluctuations in Nearly Ferro-and Antiferromagnetic
Metals
- No. 459 Kazuo Morigaki and Seizo Toyotomi: Donor States in
Highly Compensated Silicon, as Elucidated by Electron
Spin Resonance Experiment
- No. 460 Satoru Sugano, Kiyoshi Aoyagi, and Kuniro Tsushima:
Exciton Absorption Lines in Antiferromagnetic Rare-Earth
Orthochromites--With Particular Reference
to YCrO_3 --
- No. 461 Masuo Suzuki: Scaling with a Parameter in Spin
Systems near the Critical Point I

編 集 後 記

「小さな真実を多数明らかにするよりも、それがたとえ誤りに結果しても、大きな一つの真実の本質にくいいる問題提起の方が、はるかに科学の進歩に貢献する」これはノーベル医学、生理学賞を受賞したアルバート・セント・ジエルジの言葉であります。今回は執筆をお願いした原稿が間に合わず、殆ど研究報告だけになってしましましたが、願わくは、この中に“たとえ誤りに結果しても、大きな一つの真実の本質にくいいる問題提起”が見い出されますように。

東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

小林謙二
櫛田孝司

次号の〆切は7月20日です。

