

物性研だより

第14卷
第2号
1974年7月

目 次

○ひとつのジレンマとしての「施設の共同利用」	1
柿内賢信(国際基督教大学)	
研究室だより	
○木下研究室	木下 實 6
短期研究会報告	
○エキサイマー及びエキサイプレックスの形成および消滅機構	14
世話人 坪村 宏(阪大・基工)	
又賀 昇(〃・〃)	
木村克美(北大・応電研)	
長倉三郎(物性研)	
○スピノダル分解	18
世話人 金子秀夫(東北大・工)	
物性研談話会	46
サ ロ ン	
○Impressions of a Gaijin	Gordon Smith 48
物性研ニュース	
○助手公募	53
○人事異動	54
○テクニカルレポート新刊リスト	55
編集後記	

東京大学物性研究所

ひとつのジレンマとしての「施設の共同利用」

国際基督教大学 柿 内 賢 信

1

研究所を去るにあたって、なにかかくようにお話があって、かんたんに引受けてしまってから、なかなか身邊のおちつきをえて筆をとる機会がなくて、編集の三浦さんにははなはだご迷惑をかけたことになってしまって恐縮のいたりである。のばしていただきいたが切がまたせまってきてようやく原稿用紙にむかって思いおこすることは、施設の共同利用ということについてである。

共同利用研究所は物性研究所がつくられるまえにすでにいくつかあって、最初は基礎物理学研究所が湯川さんのノーベル賞受賞を機会につくられたことにはじまる。それは研究の交流の場をつくることが主なねらいであったし、また原子核研究所は巨大な加速器がひとつの大学の固有の施設としてつくるにはあまりに大きすぎるからであったといえよう。

物性研究所の場合はそのどれともすこしずつちがった意味あいが含まれていたように私は考える。基礎物理学研究所にはなかった実験的研究を行なう場所として要求もあったし、原子核研究所のように施設利用がきわだって中心となるわけでもなく、実験施設の共同利用を通して研究交流をはかるという多面的な機能が予想されていたからである。もちろんここで多面的だということをいいうのは、基礎物理や原子核の研究所にくらべてすぐれているとか劣っているというようなことをいいたいのではなく、多面的な要求のためにそれだけ困難が多かったということを指摘したいだけの話である。

2

物性物理の研究所をつくったらという話はかなり以前からあったが、それがたしか 1954~1955 年ごろに低温の設備をめぐってかなり具体的なものになってきた。当時はなお大学の研究設備は問題にならないほど貧弱であったし、また日本の経済はそれを支えるだけのじゅうぶんな力をもっていなかった。どうしても集約的な投資によらなければならず、また、それによってつくられたものを多くのひとびとが頗ちあうことが必要であった。日本の国立大学の構造が物品管理の上できゅうくつなものであったから、共同利用研究施設という発想ははなはだ有用なものに思われた。私は当時東大の理工学研究所からアメリカに出張中であって、うわさ話に物性物理学研究所の設立が学術会議で検討されているとはきいていたが、帰国してみておどろいたことは私たちの理工学研究所の改組という問題がそれにからんでいることを知った。ここにその背後

の事情についてよけいなことをくどくどのべる意図はぜんぜんない。ただ学術会議から研究所設立の勧告がだされ、それが文部省にまわされたとき、文部省から所要の部門数を全部実現しようとするとするのならば、理工学研究所からの物性部門の割譲を前提と考えたいという見解が示されたということであった。学術会議はその線にそって、東大へ理工学研究所の関連部門の参加をもとめたわけである。

理工学研究所が航空研究所の廃止にともなって1947年にあたらしく発足して以来物理物門は物性物理を中心として多くの研究者をあつめ、設備をととのえつつあった。そのなかで低温の設備の技術的開発の計画が生まれてきた。これには研究所の工学部門の研究者の協力があったことが絶対のつよみであって、大島恵一君がその中心であった。日本ではじめて水素の液化がそのグループによって行なわれたことはながく記録にとどめるべきことである。

3

理工学研究所の物性部門の研究者の多くはあたらしい研究所への参加に傾いたが、その理由としては、現状にくらべて気分的な面でも物質的な面でもプラスになると判断されたからであったことと思われるが、最後まで反対を表明したのは大島君と私の2人だけだった。私たちの尊敬すべき先輩である武藤俊之助、牧島象二の両教授は私たち2人をよんで説得をこころみられたが、それも私たちをなっとくさせるにはいたらなかった。

私たちの理解したかぎりでは、あたらしい研究所は最新の設備を購入して共同利用に供することに重点がおかれていて、かりに私たちがその計画に参加したとして私たちにまず第一に要求されるのはサービス的業務と受取れたり、たびたびの詰合いでもそれをくつがえすだけの理由は見当らなかった。かりに私たちの参加を求めることが妥協の結果生まれたものだとしても、参加を求める以上はじゅうぶんな相互理解の上に成立つべきであることは当然であるが、私たちへの説得はつねに計画された側からの要求であって私たちの疑問にたいする答えではなかった。学界のための奉仕の義務をとき、その反対給付の意味での権利としての個人的な研究の保証を与えようというような議論は、共通の理解が成立した上で交渉の経過としてはじめて意味をもつものであり、私たちはあくまでも意志決定の自由は私たちのものだと考えた。

いろいろないきさつのすえ、けっこう武藤さんと私とが、このような考え方をお伝えしておこわりをするために、渋谷の私邸に茅さんとおたずねすることになった。私の話をだまって聞いておられた茅さんは、私にひとこと「どうしても物性物理研究所に参加するのはいやなのか」という問い合わせされた。もちろん私はどうしてもいやだなどと駄々をこねていたわけではない。し

かし私は私なりに状況判断をお話して辞退したいことをくりかえした。重ねていわれた茅さんの言葉には説得のひびきがあった。それはこれまでの大学の附置研究所ももともとは全国の大学の研究者がそこでいっしょに研究することを目的としてつくられたものであるが、ただそれが忘れられてしまっているために、もういちどそれを思い起こしてやり直す必要がある。このたいせつな仕事に加わってやってみる気はないか。というのがその趣旨であった。私はただ「わかりました」とお答えしただけで、あとは少しばかり雑談をして辞去したわけである。みいらとりがみいらになるとはのことだと思った。私はよくいまでも直接茅さんに「あのときは先生にだまされた」とお話するのだが、それはいまだに共同利用研究所の側と、外部の利用者とのあいだに、施設の共同利用についてもっと考えなくてはならないことが多くのござれているからである。私はここでどのような解決がのぞましいかというような知ったかぶりの答案を出すつもりはない。むしろ研究者のあらゆる努力にも拘らず解決しなくてはならない難問があまりにも多いことをなげくだけである。だといって決してあきらめているわけではなく、むしろいまなおよろこんで茅さんにだまされつづけているわけである。

4

大学紛争のあの改革の論議を通じて思うことは、いまなお国立大学の管理と運営のあり方にこえ難い閉鎖性があり、見ようによつては戦争後にますますそれがいちじるしくなったかのようにおもわれる節がある。たとえば「東京帝国大学教授に補する、理学部勤務を命ずる」というような辞令が、新制大学になると「東京大学（理学部）教授に任ずる」、というように所属部局が任命にあたって明記されるようになった。これは大学教授の身分が、大学それ自体よりは、所属部局につよくむすびついていることのあらわれと解釈することもでき、学部自治の上に成立つとされる学部の閉鎖性がつよめられた結果だとも見られよう。それをことさら引合いでだすのは、茅さんがいわれたような、附置研究所が本来の意味をわざわざ大学専属の一部局として固定されてしまったという事実も、ここにのべたような一連の傾向にかかわるものとみればうなづかれる点が多いからである。最近になって知ったのであるが、プラズマ研究所をはじめとしていくつかの研究所に設けられた客員部門の考えは、斬新な発想のようにみえるが、戦争前の国立大学の学部にはおなじような趣旨の「客員講座」というものがあったのだそうで、それが学部の固有の講座の充実に転用されたために消失してしまったとのことである。私はなにも昔はすべてよかつた式のくりごとをいうつもりはない。昔の大学の制度のなかにも、案外自由で柔軟を考えがあったとすれば、それを想い起こすこともたいせつだという感じをさらにつよくしたことを指摘するま

である。

共同利用研究所の間の共同計画をとりあげてみても、それほど容易でないのが現状である。原則的には大学間研究計画というようななかたちではなしが進められればいいはずであるが、たとえば物性研究所と原子核研究所との間の S O R 研究計画の調整にも、ながい間の両者の話し合いが必要であったことを思えば、それほどかんたんなはなしではないことは明らかであろう。

5

大島恵一君や永野弘君とも親しい、ベルリンのフリッツ・ハーバー研究所の Klipping 教授が、先月真空と低温工学の 2 つの国際会議に出席するために日本へやってきて、私たちも教授夫妻といく日かをいっしょにすごす機会があった。西ドイツの物理学会がかねがね日本との研究協力を深めようと努力しているので、せん話はそのような点をめぐってつづいたが、その中でかれはドイツのフォルシュング・ゲマインシャフトが最近かなり思い切った研究投資の合理化を実行しはじめたことを知らてくれた。一例をあげると 1500 万円以上の設備は特定の研究機関の専用とせず、機関外の研究者の利用にも供するという前提で補助を与えることにきめたということであった。1500 万といえば、日本の国立大学の理工系の部局ならば毎年 1 件ぐらい部局専用に配当される程度の予算である。そのとき東大の前学長の加藤さんもいっしょで、これはまさに共同利用の考えですねと話しあったことであったが、私たちは 1500 万という額にもまたおどろいた次第であった。その徹底ぶりに注目したいと考える。

そのときなぜ西ドイツのような国がそのように考えたかをくわしくたずねたわけではない。しかし E C の将来や、かぎられた資源の利用を考えたとき、過去 10 年のあいだに築かれた科学の威信は見なおされないわけにはいかない。おととし私たちがベルリンをたずねたときに、すでに高エネルギーの研究は大幅に制限されざるをえず、原子物理学者は将来のために雌伏を覚悟しなくてはならないといわれていたことを思えば、むしろ当然のことだともいえよう。

物性研究所の設立のときに日本がかかえていた経済的困難とおなじような状況が、過去 10 年の「豊かな社会」の繁栄のあげくに全世界にもういちどめぐってきたと考えれば、すべてははじめからやりなおすというところへ来ていると考えることができるのではなかろうか。

共同利用ということは原則的にはなにもべつにむずかしいはなしではない。しかしそれでは私たちの選択ひとつにかかっていて、現実にはそれを過去において私たちが背負ってきた社会の伝統のなかでどうとらえるかという問題に帰ってゆかざるをえないであろう。そこで私の見果てぬ夢はさらにつづくのである。

6

社会が貧しかった時代にはすべてが共同で行なわれていたものが、豊かになるにつれて私権が主張されるようになることはしぜんのなりゆきであるが、私権が際限なしに主張されることのないよう制限されるためには、日本の封建社会ではそれぞれが分をまもることが要求されていた。すぎたことをしてはならないと教えられていたのである。しかし身分による差別ということがなくなった社会では、私権の制限は公共の名において行なわれなければならない。しかもそれは公共を担うものとしての権力の命令によってではなく、コミュニティにおける連帯の上にきずかれるゆずりあいによってはじめて可能になる。

O E C D の調査団の世話役として日本に滞在していたアメリカの D. Long 教授が研究費が少ないのであるといふことが、もっとも深刻な問題なのではないと指摘したように、かぎられたものを皆でどのように利用するかがたいせつなのであって、じつは共同利用はそのやり方なのである。資源とエネルギーが限られているという意識が高まってきた現在、私たちはこの問題を回避することはできない。そのためにはじぶんのことだけでなく、他人のことも考えて行動しなくてはならない。そうして、先進国もまた第三世界のことを考えにいれずには何ひとつできなくなってしまったこと、こんどの石油危機が明らかにしてくれたことのひとつだといふことができよう。

7

おわりにひとつのたとえ話をしるそ。かつてアメリカのキリスト教のある団体から、日本のある学校にその地域の伝道のための教会活動につかわれる目的をもかねるという願いをこめてひとつの礼拝堂が寄贈された。そしてその聖堂を中心としてひとつの教会がつくられ、しだいにその活動がひろげられていった。しかしおなじ施設を共同でつかうということは、具体的にはいろいろと問題が多いことはこの場合にも例外ではなかった。たまたまある信徒から、教会にかなりの額の寄附がささげられたとき、多くのひとびとは他からわざわざされずにつかえる、じぶんたちだけの聖堂をもちたいと願った。しかし少数のひとたちは、学校と教会とがいっしょにひとつの聖堂をつかうということの意味を重くみて、そのとき主に捧げられたものは主の栄光をあらわすためにむしろふさわしい仕方で散じた方がいいと考えた。けれどもその少數のものの考えはかえりみられずに殿堂をつくることにきまった。

ものをもつようになると、人はめいめいその城をきずくといふのはしぜんのなりゆきである。けれども人間が互いによりそって生きてゆかなくてはならないことを考えれば、めいめいの城をきずくことですべてが終わるわけではないことも明らかである。どうやったらひとつのものを多

ぜいがいっしょにつかえるかを理解するためには、まだまだもっと多くのことを私たちは学ばなければならぬようである。

~~~~~研究室だより~~~~~

木下研究室

木下實

今年になって「物性研だより」に“研究室だより”という欄が登場し、着任されて4～5年を経た諸先輩の記事が載りました。いずれも着々と成果を挙げて居られるので、2～3年先に自分の書く順が廻って来たとき、これらに匹敵する内容のものが書けるだろうかと心配しながら読んだものです。ところが、この欄は新登場したのではなく、復活したのであってすでに他の研究室はほぼ一巡していたとのことです。したがって、早くも私の番が廻って来てしましました。何しろついこの間着任の御挨拶を申し上げたばかりですし、実験の方もまともな実験はやっと今年の1月になってできるようになったばかりですので、まだ十分な成果は挙がって居りません。こういう訳で非常に筆が進めにくいのですが、肩を張ってみても仕方ありませんので、今までに得られた2～3の結果と現在進行中の研究を紹介して、皆様の御叱正を頂きたいと存じます。

研究室が発足するに当り、種々の因子を考慮して攻撃目標を絞って行き、結局最終的に有機化合物における電子スピンの問題、特にスピン多重項の問題を取上げることにしました。有機化合物は通常偶数個の電子から成り、それぞれ対を作つて分子軌道に収まっていますから、一重項であるのが普通です。しかし、中には天の邪鬼なものが居て、 $S = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$ および 3 のものが現在知られています。このうち、 $S = \frac{1}{2}$ のものは ESR の出現以来多数研究され、あまり特異な存在ではなくなりましたが、それでも二量体になったときの性質、結晶になったときの磁性など興味のある問題が残っています。この他スピン多重度の問題には、例えは T C N Q に代表されるイオン・ラジカル塩結晶、ピラジカルと呼ばれる一群の化合物、電荷移動錯体、多価イオン・ラジカルの問題など、物性的に面白い問題が沢山あります。しかし、これらの問題は将来研究室がもう一段発展する段階で取入れることにして、当面は最低励起三重項状態の研究を行なうことになりました。

最低励起三重項状態は、多くの有機化合物でりん光を発する状態で、りん光状態とも呼ばれて
います。比較的寿命が長く $10^{-3} \sim 10^2$ 秒程度ですので、光化学反応、エネルギー移動などの
過程でしばしば重要な役割を担っています。従来、光学的なりん光測定と磁気的な面から帶磁率
の測定、E S Rによる測定が主な研究手段でした。

10年前に、Geschwindらが Al_2O_3 中の Cr^{3+} の励起状態の研究に光検出の磁気共鳴
法を適用して以来、有機化合物のりん光状態の研究にもこの方法が適用され始め、有力な手段と
して脚光をあびています。すでに当物性研究所でも、森垣研究室がこの方法を採用していること
は周知のことと存じます。

私共の研究室では、この方法を更に modify して、ゼロ磁場における光検出の磁気共鳴装置
を作り、これによってりん光状態の研究を行なうことにしました。有機化合物の分子は一般に対
称性が低いので、その三重項状態は外部磁場がなくてもすでに三つの副準位に分裂しています。
その原因是、平行スピン間の磁気双極子相互作用が主ですが、時にスピン-軌道相互作用も効いて
きます。一方、多くの有機化合物のりん光は、分子のある方向に極めてよく偏光していること
が知られています。即ち、三つの副準位のうちどれか一つが発光の大部分を担っていると考えられ
ます、したがって、定常的なりん光強度（または偏光）を観測しながら、マイクロ波を掃引し
て行くと副準位間隔を hit したとき、population の redistribution が起り、それに伴
なった発光強度の変化が観測される訳です。この方法が感度よく使えるためには、副準位間の
population の差が大きいことが必要ですが、これは十分低温（～1.5K）にしてスピン-格子
緩和を抑えて実験を行ない、光励起の際に生じる spin alignment を凍結することによって
達成します。

上記のような実験によって得られたシグナルの一例として、私共が最初に取上げた化合物、2-
アミノピリミシンの結果を図1に挙げておきます。縦軸はりん光強度、横軸はマイクロ波の周波
数です。この物質のりん光スペクトルは多数の振動帯を伴なっていますが、分光器を通して 0,0
帯の光で観測したのが(a)で、 404 cm^{-1} 離れた振動帯の光をモニターしたのが(b)です。シグナ
ルの向きが反対になっていますが、これは2.346 GHzのマイクロ波で結びつけられた二つの副
準位の発光能の大小関係が、0,0帯と 404 cm^{-1} の振動帯で逆転していることを示しています。
このような実験をいくつかの代表的な振動帯について行ない、また他の二つの磁気的な遷移につ
いても調べますと（実際には、マイクロ波をAM変調して位相検波により、りん光強度の変化分
だけをスペクトルに描かせる）、各振動帯の発光に寄与している副準位を決めることができ、各
副準位の帰属とりん光スペクトルの振動解析が行なえます。これらの知識に理論的な考察を加え、

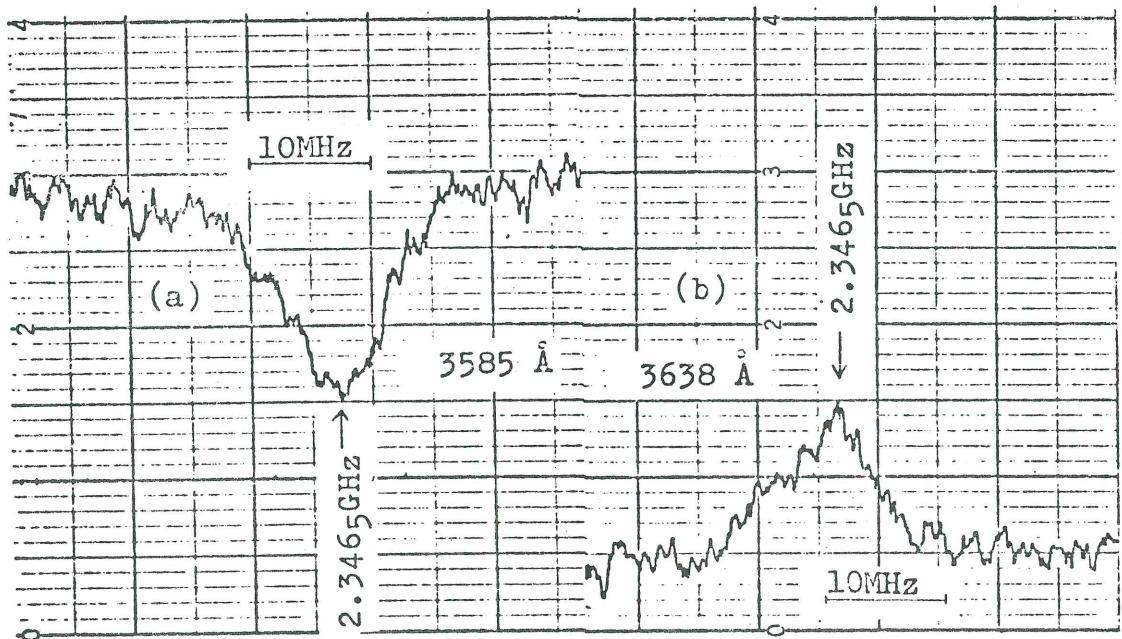
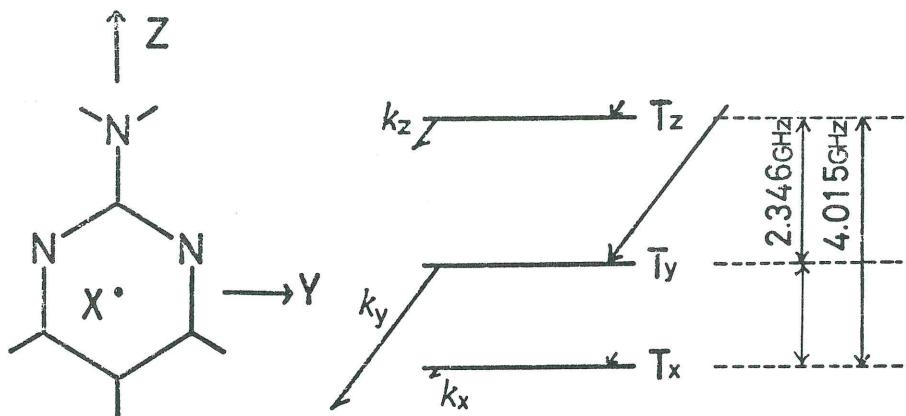


図1 光学的に検出した2-アミノピリミジンのゼロ磁場における磁気遷移

各副準位の発光能に関与している種々の機構を明らかにし、りん光状態の分子構造について詳細な情報を得ることができます。2-アミノピリミジンのりん光状態におけるzero field splittingの様子は図2のようになり、各準位の発光能を支配している主な因子は表1に示す



$$Z = +0.07069 \text{ cm}^{-1}, Y = -0.00753 \text{ cm}^{-1}, X = -0.06316 \text{ cm}^{-1}$$

図2 2-アミノピリミジンの zero field splitting.

Triplet Sublevel	Perturbing State		Intermediate State	Vib. Symmetry	Observed Intensity
	1-st order	2nd order			
$^3A_1(T_z)$	$^1A_1(\pi, \pi^*)$		$^3A_2(n, \pi^*)$	a_2	strong
	$^1B_2(\pi, \pi^*)$		$^3B_1(n, \pi^*)$	b_1	weak
$^3A_1(T_y)$	$^1B_1(n, \pi^*)$			a_1	strong
	$^1A_1(\pi, \pi^*)$		$^3B_1(n, \pi^*)$	b_1	strong
$^3A_1(T_x)$	$^1B_2(\pi, \pi^*)$		$^3A_2(n, \pi^*)$	a_2	weak
	$^1B_1(n, \pi^*)$		$^3A_2(n, \pi^*)$	a_2	very weak

表1 各副準位の発光能を支配している主な因子
(2-アミノピリミジンの分子が C_{2v} の
対称性をもつと仮定している)

ようになりました。

表1の結果については、やや説明する必要があると思います。りん光は、三重項状態から基底一重項状態への遷移ですから、元来スピン禁制の遷移です。これが観測されるのは、スピン-軌道相互作用を通して、僅かではありますが三重項状態に一重項状態が混入して来ることによります。その混入の仕方に、一次摂動としての spin-orbit coupling, spin-vibronic coupling と二次摂動としての spin-orbit-vibronic coupling があります。各副準位の帰属ができてその対称性が分り、それに強く結合している振動モードの対称性が分かると、これらの摂動を支配している種々の電子状態を決め、発光能の因って来た道筋が握める訳で、その結果を集約したのが表1です。この表で、一次の摂動で n, π^* 状態が関与していること、二次摂動の中間状態が n, π^* 状態であることは極めて合理的です。また、二次摂動で強い振動帯を与える場合、中間状態の如何に拘らず $^1A_1(\pi, \pi^*)$ 状態が最終的な摂動状態になっていることが分りました。

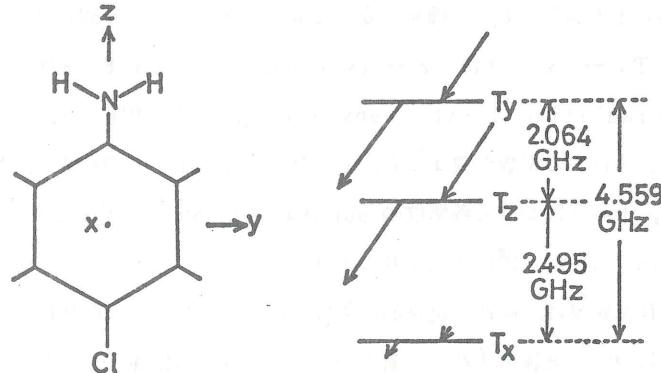
上記の実験は定常的な条件で行なったのですが、励起光を切ってりん光の減衰を観測しながら共鳴条件のマイクロ波をパルス的にあてる実験を行ないますと、各副準位が関与している種々の過程の kinetic なデータが得られます。その結果を表2に示しておきます。

この表には、私共が二番目に取り上げた化合物、p-クロロアニリンの結果も含めています。

	2-アミノピリミジン	p-クロロアニリン
$k_x (\text{sec}^{-1})$	0.58	0.32
$k_y (\text{sec}^{-1})$	2.04	9.5
$k_z (\text{sec}^{-1})$	2.16	6.8
$k_x^r (0,0)$	<0.01	0.001
$k_y^r (0,0)$	1.0	1.0
$k_z^r (0,0)$	0.03	0.007
$k_x^r (323)$		0.001
$k_y^r (323)$		1.0
$k_z^r (323)$		0.20
N_x^o	0.073	0.39
N_y^o	1.0	0.52
N_z^o	0.86	1.0
P_x^o	0.002	0.018
P_y^o	1.0	0.072
P_z^o	0.091	1.0

表2 種々の速度定数 [$k_u^r (0,0)$ は, 0,0 帯, $k_u^r (323)$ は
0,0-323 cm⁻¹ 帯で測定したもの]

この p-クロロアニリンを例にとって、これらのデータを得る手順を簡単に説明しておきます。p-クロロアニリンのりん光状態の zero-field splitting の様子は図3に示すように求まりました。この物質を十分低温にして、スピン-格子緩和時間がりん光の減衰時間より十分長くなっている条件で実験を行ないます。励起側のシャッターを開けて一定時間励起を行ない、このシャッターを閉じる（この時を $t = 0$ とします）と同時に検出側のシャッターを開けてりん光の減衰を観測し始めます。ある程度時間が経った時 ($t = t_1$) 共鳴条件のマイクロ波パルスを照射すると、図4のようなシグナルが観測されます。この信号は M I D P (Microwave Induced Delayed Phosphorescence) シグナルと呼ばれています。この図は 4.559 GHz のマイクロ波により $T_x \leftrightarrow T_y$ の遷移を起したものですが、この図のシグナルは T_x から T_y への population の汲み上げによって生じたものです。即ち、 T_y の発光の減衰は T_x に較べて早く、減衰の速度定



$$Y = -0.07364 \text{ cm}^{-1}, Z = +0.00479 \text{ cm}^{-1}, X = -0.07843 \text{ cm}^{-1}$$

図3 p-クロロアニリンの zero-field splitting

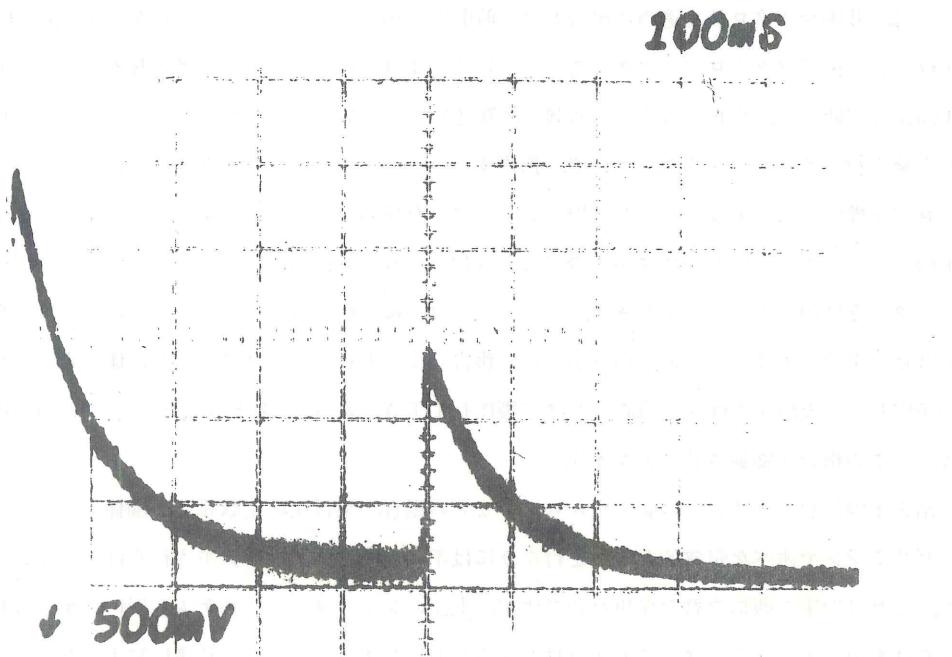


図4 p-クロロアニリンのMI DP シグナル
($t_1 = 500 \text{ m sec}$)

数を ku ($u=x, y, z$) とすると, $t_1 \geq 5 \text{ ky}^{-1}$ では, T_y は empty IC になっていると見なせますが, T_x IC にはまだ十分の population が残っていた訳です。したがって、ここに見られる MI DP シグナルは、純粋に T_y からの発光と見なせます。この信号の減衰を調べると ky が求まります。また、この信号の立上がりは、 T_x IC 残っていた

population に比例しますから、 t_1 を種々に変えて立ち上がりの高さを測定すると k_x が求まります。同様にして $T_x \leftrightarrow T_z$ または $T_z \leftrightarrow T_y$ の信号から k_z も求まります。また、この立ち上がりは、 T_y の radiative な rate constant k_y^r にも比例します。このことから k_u^r の比も求まります。これらの定数が決まると、 $t = 0$ での立ち上がりの高さと、MIDP シグナルの高さを使って、 $t = 0$ における各準位の population N_u^0 の比も求まり、したがって各準位への populating rate P_u^0 の比が決まります。

このようにして得られた結果は、前述の定常的な条件での実験と相補的な関係にあり、りん光スペクトルの各振動帯について実験をすれば、前と同じような種々の情報が得られます。また、populating rate P_u^0 が求まりますので、励起条件を整えて実験しますと intersystem crossing の過程についての議論が可能になります。MIDP の方法は、いっそう定量的ですので、私共の研究室ではむしろこの方法を主体にして実験を行なっています。この方法の利点の一つは、共鳴マイクロ波を適当に組合わせ、時間を調節することによって各副準位の population を自由にコントロールできることで、以上のような原理的な方法の他に種々の modification が可能です。現在ではかなり複雑な実験も行なっています。昨年末までは、上記の原理的な実験を行なうにも 2～3人がかりで、掛声もろとも一人が励起光を遮断する、他の一人がマイクロ波を操作する、もう一人が写真機のシャッターを切る、これすべて 1秒以内という primitive なことをしていたのですが、今ではもう信じられない位です。これは、一つには電動シャッターを採用したことによります。このシャッターについては、その後いくつかの大学から問い合わせが来ていますので、近く何らかの形で報告しようと思っていますが、その駆動電源を私達の予定していた以上の性能と機能をつけて製作して下さったエレクトロ・ショップに負う所が多く、この機会に感謝させて頂きます。

話を本題に戻します。この p-クロロアニリンの場合、実は速度定数相互の関係が、2-アミノピリミジンで述べた定常的な実験を行なうには不適当で、強いシグナルが得られません。そこで、これは助手の西信之君の発想なのですが、上記のシャッター・システムを用いて MIDP 信号だけを取り出し、そのスペクトルを描かせることにしました。これを私達は MIDP スペクトルと呼んでいます。図 5 の T_y と T_z がこれに相当し、 T_y, T_z の副準位からの発光をそれぞれ分離して観測したことになります。 T_x からの発光は、 $t = 0$ においてマイクロ波をあてて、 T_x の population を増やして T_x からの発光強度を稼いでおいて、減衰曲線の $t \gg k_y^{-1}, k_z^{-1}$ の部分を sampling して求めました。このように各副準位からの発光を分離して観測できると、前記の定常的な実験よりも直截的に種々の振動帯に関与している準位を決めることができ、振動

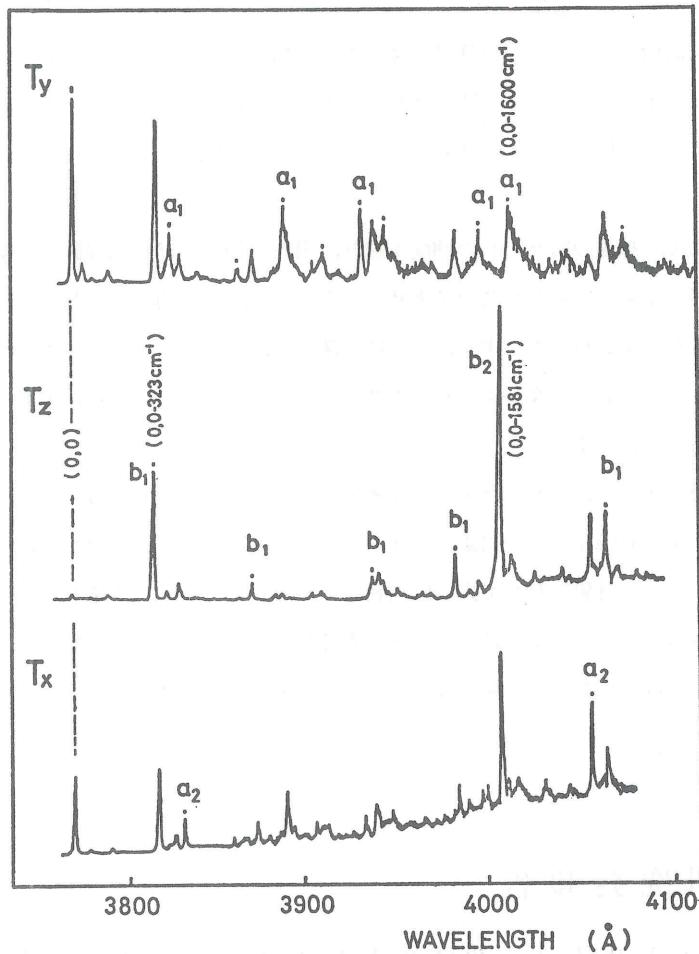


図5 p-クロロアニリンの各副準位からのりん光スペクトル(1.5 K)

の帰属も容易になるばかりか、各ピークの高さが k_u^r に比例しているので、どれか一本のピークについて k_u^r の相対値を求めておくと、直ちに他のピークにおける k_u^r の比が求まり、逆にこれら三つのスペクトルを合成して通常のりん光スペクトルを復元することも可能になります。

このスペクトルを取って分かった最大の収穫は、 T_z 準位から b_2 の対称性の振動を伴なった発光が極めて強く出ていることです。 b_2 の振動帯がこの種の化合物で見られるのは、非常に稀なことで、私達はその原因として pseudo Jahn-Teller 効果を考えています。

現在、私達の研究室で完成している研究はこの二つしかありませんが、同じ系統の芳香族アミン類についての研究を更に進めています。また、ピラジン類の実験もかなり進んでいますが、これについてはゼロ磁場における光検出 E L D O R の実験を行ないたく、現在その準備をしていま

す。この他、長倉研との共同で電荷移動錯体のりん光状態にこの方法を適用していますし、井口研との共同でコロネンについても研究を進めています（これらについては、1.5 Kで spin alignment が数十秒も持続し、スピナー格子緩和が1分以上も抑えられていることが分かっています）。

このようにして、私達の腕だめしの期間が終り、国内で初めてゼロ磁場磁気共鳴の光検出に成功したという誇りをもって研究を軌道に乗せつつあります。この間、長倉教授、井口教授は申すに及ばず所内外の方々から温かい御支援を受け、深く感謝しております。また、建設段階の常として種々の小物が急に必要になりますが、これらの製作に力を貸してくれた工場の方々に負う所も大きく、感謝しております。

実験方法を幾分詳しく書き過ぎた感はありますが、私達が採用している方法は、分子性結晶の三重項励起子の coherence の問題、イオン結晶のある種の色中心の問題など、励起状態でゼロ磁場分裂をしている対象に対して広い応用範囲があると思います。私達もいずれはこれらの問題の一部に踏み込むことになると思いますが、皆様からの御教示を乞う次第です。本稿を書き終えた6月5日は、奇しくもこの実験に成功して丁度一周年にあたります。

短期研究会報告

エキサイマー及びエキサイブルックスの形成 及び消滅機構研究会

昭和49年3月28日
物性研研究棟6階輪講室

出席者 阿知波洋次（北大応電研）、井村 健（阪大工学部）、伊藤道也（東大薬学部）、
入江正浩（阪大産業科学研）、岡田 正（阪大基礎工学部）、○木村克己（北大応電研）、
小林孝嘉（理研）、閑 春夫（群大工学部）、谷本能文（東大物性研）、
○坪村 宏（阪大基礎工学部）、中島信昭（阪大基礎工学部）、○長倉三郎（東大
物性研）、林 久治（理研）、増原 宏（阪大基礎工学部）、○又賀 昇（阪大基
礎工学部）、吉原経太郎（理研）

（○印 世話人）

光によって励起された分子が、同種または異種の基底状態の分子と結合して、エキサイマーまたはエキサイプレックスを形成する現象は、Mulliken の電荷移動相互作用の理論と関連して最近多くの研究が行なわれるようになった。とくにレーザー技術の分光学への応用が進み、ナノ秒またはピコ秒の時間分解分光法が発展すると共に、電子供与体と受容体からなる系の励起状態の挙動について詳しい研究を行なうことが可能になった。その結果、分子内のエネルギー変換機構、分子間のエネルギー移動や電子移動など光化学反応の基礎的過程について新しい重要な知見が集積されつつある。

エキサイプレックスについては、本年5月カナダのロンドンで国際会議が開かれることになつており、またその動的挙動については本年6月に開かれる Gordon Conference on Radical Ionsにおいて多くの時間を割いて議論されることになっている。わが国においてもこの分野の研究はきわめて活発に行なわれているので、こうした国際会議の前に、各研究グループの研究の現状を正確に把握し、問題点について十分に論議をつくすと共に、将来の発展方向を見定めることを目的として、本研究会を開催することにした。こうした目的から出席者も少数に限定し、出席者から提供された話題を中心にして議論を進める形で研究会の運営を行なった。以下研究会でとりあげられた二、三の問題について説明する。

エキサイプレックスの電子構造と性格：

分子供与体と受容体からなるEDA錯体の励起状態またはエキサイプレックスの電子構造は一般に次の波動関数で表わされる。

$$^{1,3}\phi = \sum_i a_i {}^{1,3}\psi_{LED_i} + \sum_j b_j {}^{1,3}\psi_{LEA_j} + \sum_k c_k {}^{1,3}\psi_{CT_k}$$

右辺の第1項は電子供与体の局在励起電子配置の寄与を、第2項は電子受容体の局在励起電子配置の寄与を、第3項は電子供与体から受容体へ電子の移動した電荷移動電子配置の寄与を示す。

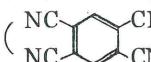
a_i , b_j , c_k の値をきめて励起状態の性格を明らかにすることは、励起EDA錯体ないしエキサイプレックスの光学的、磁気的性質および化学反応を含めて動的挙動を研究する上に重要である。こうした目的のために、けい光、りん光、ESR、PMDR、MIDPスペクトルなど種々の分光学的データを解析することが行なわれてきた。とくに最近、ナノ秒時間分解分光法の進歩によってこれら短寿命励起化学種の吸収スペクトルを直接測定することが可能になり、その結果、上式の右辺の第3項の寄与が大きい系、すなわち電子供与体Dと電子受容体Aの間で電子の移動した $D^+ - A^-$ で表わされるような励起状態をもつ系がいくつか見出された。

時間分解法を中心とする種々の分光学的方法を用いることによって、励起EDA錯体またはエキサイプレックスの励起状態の性格は次第に明確になってきているが、錯体の励起状態の幾何学的配置およびスペクトルに対する相手イオンや溶媒の影響などについての知識の不足がスペクトルの解析を困難にしている場合もあり、そうした面の研究の発展が望まれる。電子供与体と受容

体を CH_2 のブリッジで結んだ分子（たとえば  $(\text{CH}_2)_n$ -  - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ）につ

いて分子内で形成されるエキサイプレックスのけい光や最低励起一重項状態から高い励起状態への遷移による吸収 ($S_0 \leftarrow S_1$ 吸収) スペクトルを研究することは上述の立場から興味がある。

本研究会では阪大基礎工学部又賀研究室でこの種の化合物を励起して生ずる分子内エキサイプレックスについて媒体の極性とけい光との関係を詳しく研究した結果が報告された。

またテトラシアノベンゼン () を電子受容体とする励起EDA錯体について $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収帯の測定結果、とくに電子供与体のイオン化ポテンシャルと $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収帯の位置との関連を議論した。

エキサイプレックスの消滅過程：

励起EDA錯体またはエキサイプレックス (DA)^{*} が消滅する過程はいろいろあるが、ここでは、イオン解離する過程

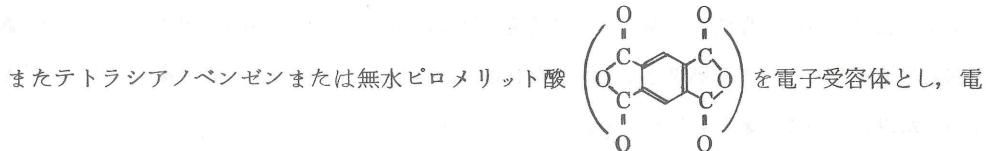


について本研究会でとりあげた問題点を簡単に説明しておく。

この過程は励起一重項状態をへる過程と三重項状態をへる過程とに大別される。三重項状態をへるイオン解離については分光学的ないし速度論的数据が北大応電研木村研究室で蓄積されており、それらの解析および励起三重項状態の消滅剤を加えた実験からいくつかの励起EDA錯体、エキサイプレックスについて三重項状態をへて光イオン化のおこることが確認された。とくに従来溶液中の自由分子の光イオン化とみられていた現象が溶質、溶媒分子間の励起錯体を通しておこることが確認されたことは注目すべきであろう。

問題は同じ電子供与体、受容体の組合せからなる系であっても、温度その他の条件で三重項状態をへる過程と一重項状態をへる過程のいずれもおこりうることである。この点について本研究会でデータを検討した結果では、温度が低いほどまた溶媒の極性が小さいほど三重項状態をへる過程が著しくなるという大雑把な傾向が認められた。この傾向は、錯体系の励起一重項状態から

イオン化する過程と励起一重項状態から三重項状態へエネルギー移動する過程とが拮抗しておこり、しかも前者の過程が媒体の再配向などの熱的過程を伴うとすれば説明できる。しかし詳細は今後の研究にまつべきであろう。



励起一重項状態をへるイオン化の機構は、ナノ秒パルスを用いた光电流測定によって又賀研究室で詳しく研究された。その結果、励起一重項状態のポテンシャルエネルギー曲線の極小点すなわちけい光状態へのエネルギー緩和と拮抗して非緩和状態からイオン解離のおこる過程の存在することが、ジメチルアニリンーピレン系、ベンゼンーテトラシアノベンゼン系などで見出された。このようなきわめて速い過程の他に励起一重項状態からイオン対をへてイオン解離のおこる過程も見出された。すでに述べた三重項状態をへるイオン解離の過程も加わるので、励起EDA錯体系のイオン化の機構は複雑であるが、イオン化の収率、溶媒その他の環境の影響、電子供与体と受容体の組合せと機構との関係等を検討することによってそれぞれの過程を支配している要因を明らかにすることが今後の重要な問題であることが認識された。

三重項エキサイプレックスの生成過程：

電子供与体と受容体の一方が励起された状態で相互作用してエキサイプレックスを形成する場合、一重項状態の他に三重項状態も形成される。こうした三重項エキサイプレックスの形成については、前駆状態（電子移動直後の非緩和状態）から一重項エキサイプレックスの形成と拮抗しておこるという説と一重項エキサイプレックスまたはイオン解離状態をへておこるという説とが対立している。この問題についてこれまでの実験結果を詳細に検討し、また二つの説が対立している事情について溶媒の極性との関係、T-T吸収の立ちあがりの問題などを中心にして活発な議論を行ない、解決策についての提案も行なわれた。

その他、①電子供与体として一般的に用いられるアミン類の Rydberg 励起状態 ②酸素の

関与する光化学反応におけるエキサイプレックスまたは電荷移動錯体の寄与、③エキサイプレックスをへて形成されたイオンの安定性と重合反応との関係について話題提供があり、活発な討論が行なわれた。

本研究会は小規模の専門家の集りで終始活発な議論が行なわれた。時間の制約で二、三の話題提供者に遠慮していただく結果となり、また自由に討論していただいたため、報告の中でつくせなかつた点が多いことをおわびしたい。

(長倉三郎)

スピノダル分解

世話人 東北大学工学部 金子秀夫

(I) 趣旨

金属材料、無機材料などは、熱処理効果を發揮させてその目的とする性能を得ることが通常の手法として用いられている。この熱処理の基本は材料の変態であって、新しい熱処理は新しい変態の研究によって達成される。この変態に着目した場合、変態次数と臨界現象をとりあげることが、新しい手法となりつつある。

変態次数については、第1次変態か第2次変態かということで、第1次変態の特徴は一定温度で変態が起り、潜熱を伴ないエンタルピーに不連続が生ずる。この種の変態を利用することは古くから行なわれている。第2次変態は変化が広い範囲で起り、潜熱を伴わない。これを応用する熱処理は比較的新しい分野であり、第2次変態の一種であるスピノダル分解はその内でも最も新しいものであるといえよう。従ってこれに関する基礎ならびに応用を広い専門の立場から究明することは、材料物性およびその応用開発にとって重要なことである。

以上の意味でスピノダル分解をとりあげた場合、これはまた臨界現象の一種であると考えることもできる。臨界現象の最も初步的な現象は不飽和蒸気を圧縮する場合の圧力Pと容積Vの関係曲線として示されることは周知の通りである。所がこの種の現象は固体材料にも拡大される。例えば固溶体の固溶限に着目した場合、図1のごとき固溶間隙があれば、固溶変化は T_1, T_2, \dots の広い温度範囲にわたって生じ、 T_c 以上では変化が生じなくなり、 T_c なる臨界温度を認める

ことができる。この現象は第2次変態であり臨界現象の一つであるといふことができる。

さて、上述の臨界現象の最初の基本である液相-気相平衡において、臨界温度以下において等温線が平行である部分と、そうでない部分に区分される。この境界を Van der Waals は (1) Spinodal となづけた。これを示せば図2のごとくである。同様の現象は液相-固相平衡、固相-固相平衡にも起る。金属または無機材料分野においては、この内固相-固相平衡が最大の関

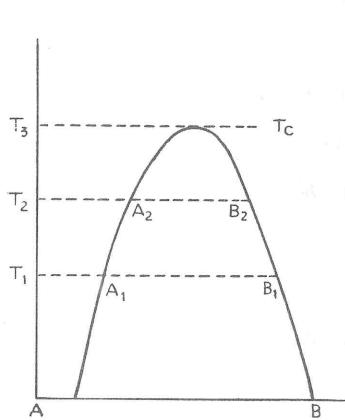


図1 固溶体の臨界現象

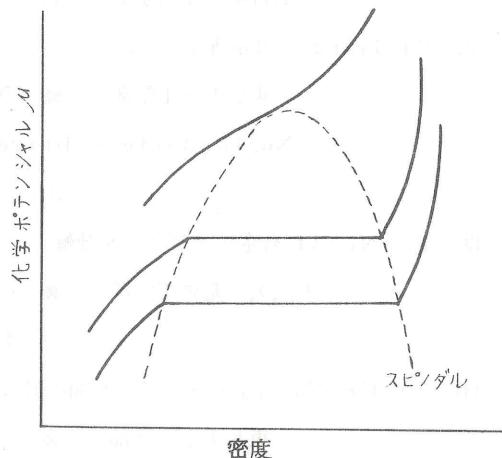


図2 化学ポテンシャルと密度の関連

心事となるわけであるが、この場合は化学ポテンシャル μ と密度との関連として示せば図2になるわけである。あるいは μ と濃度 C とはつきの関係にあるから

$$\{1/(1-C)\} \cdot \partial\mu/\partial C = \partial^2 F/\partial C^2$$

自由エネルギー F と濃度 C の関係を求めれば、全く同様なスピノダル線が得られる。

以上によってスピノダルの意義と重要性がわかつて来たが、固相-固相平衡の場合は、高温における均一単相が臨界点以下に過冷状態で保持される場合が重要であつて、この過冷単相が臨界点以下の温度で時効されると2相に分離する。この2相分離を起す場合に核発生成長機構とスピノダル分解機構がある。前者についてはすでに研究が行き届いているが、後者のスピノダル分解に関してはその研究歴史は未だ約10年であつて、若い分野である。この若い分野を種々な専門の立場より究明することが重要な課題となるわけである。

以上のような理由により、本短期研究会においては、多くの専門を別にする研究者よりそれぞれの研究を発表し、相互に討論することによってスピノダル分解の究明の一助としたわけである。

(II) 研究会の全貌

(A) 日 時 昭和49年3月28日 午前9.30～午後5.00

(B) 場 所 東京大学物性研究所 第1会議室

(C) 研究発表

(1) スピノダル分解によって作られる微小濃度波の測定法

名古屋大学工学部 岩間義郎

(2) Hilliard の分解理論

東京大学工学部 高良和武

North Western University

山内尚雄

(3) Fe-Ni-Al 合金のスピノダル分解

大阪大学基礎工学部 藤田英一

大嶋隆一郎

(4) Fe-Cr-Co 合金のスピノダル面の計算

東北大学工学部 金子秀夫

福田方勝

(5) Al 合金のスピノダル分解と G.P. ゾーン

京都大学工学部 村上陽太郎

(6) Fe-Cu-Mn 系の2相分離

京都大学工学部 田村今男

(7) Ni-Cu, Ni-Cu-Si 合金の変調組織の発生

名古屋工業大学 矢島悦次郎

宮崎享

(8) 硝子、無機材料のスピノダル分解

東京工業大学 佐田敏之

(III) 研究発表概要

(1) Spinodal 分解によって作られる微小濃度波の測定法 名大・工 岩間義郎

合金内の濃度ゆらぎを調べてその波長を決定する方法として

1) X線小角散乱法

2) X線 Bragg 反射に伴う Side band を調べる方法

3) 電顕写真による方法

などが行なわれている。1), 2)に比べて3)の方法は直接的で説得力の強いものである。しかしながら、Spinodal 分解の理論との比較の上に最も重要な分解初期では、波長も振巾も小さな正弦波が期待される。これから得られる電顕写真によって、その波長を肉眼で読みとることは決して容易でない。そこで、筆者は結晶学の分野などすでに報告されている Optical transform 法を応用して写真に含まれている微小波長の解析法を紹介する。

図3は実験の配置略図である。左側のレーザー、レンズ L_0 およびピンホールによって点光

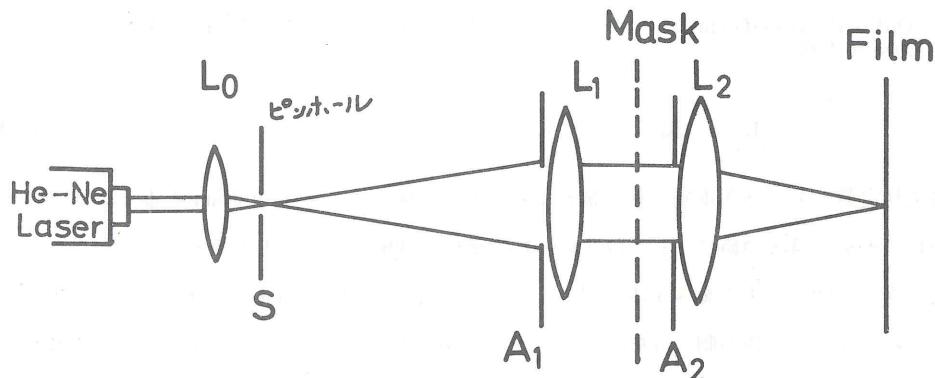


図3 Optical transform 法配置図

源が作られる。この光はレンズ L_1 で平行光線となり、レンズ L_2 によってカメラのフィルム上に焦点を結ぶように配置される。波長を測定すべきネガフィルムを図中 Mask と記された位置におくと、Film 上に Optical transform された图形が得られる。

この方法はすでによく知られているもので、X線写真の解釈への応用、電顕写真の解析への応用などについて刊行物もあるので詳細はそれらを参考とされたい。ここでは、いくつかの実例を示してその概略を説明し、Spinodal 分解初期の電顕写真の解析への可能性を示唆するにとどめる。

この方法は一種の Fraunhofer 回折であり、見方を変えれば光学的にネガを Fourier 変換するものと与えられる。Mask として図4のネガ（黒い Matrix で $d = 0.175\text{ mm}$ の光を透過する grid があるもの）を用いると、得られた写真は図5のようになる。よく知られた Fraunhofer 型の回折图形であり、写真での0次と1次のピーク位置の間隔は $r = 1.77\text{ mm}$ であった。光学系と同じ配置にして用いるとき

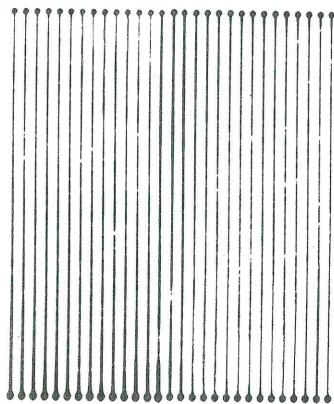


図4 Optical transform法のマスク例

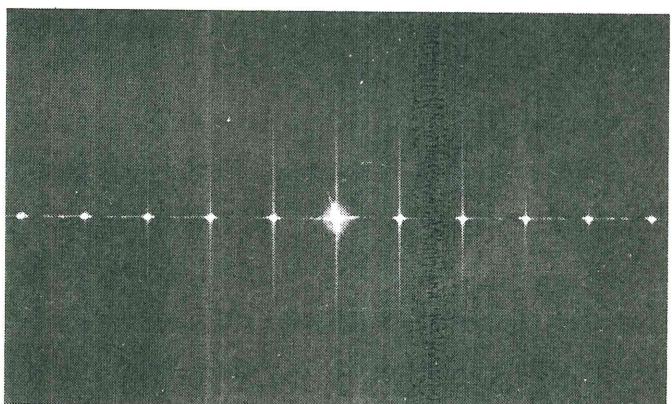


図5 図4のマスクで得られた写真

$$L = r d$$

.....(1)

は変換定数とよぶべき重要な基準量となる。上の実験では $L = 0.310 \text{ mm}^2$ となる。逆にいえば 0.175 mm の濃淡の縞は、 $L/0.175 = 1.77 \text{ mm}$ の間隔のスポットとなる。

つぎに、図6のネガを Mask として、これを Optical transform すると、図7の図形がえられる。一番内側の 6 個のスポットから Mask には互に 120° をなす 3 つの波が存在し、対面する 2 つの点の間隔を $2r$ とすれば、その波の波長は $d = L/r$ によって計算される。

図7には 6 回対称の星芒状のハローが観察されるが、これは Mask の波の構成要素がこの場合には図8のような稠密された円のすき間に現われる形であり、この形状がハローとなる。

図8の1ヶだけのすき間をもつ Mask の Optical transform が図9のことになること

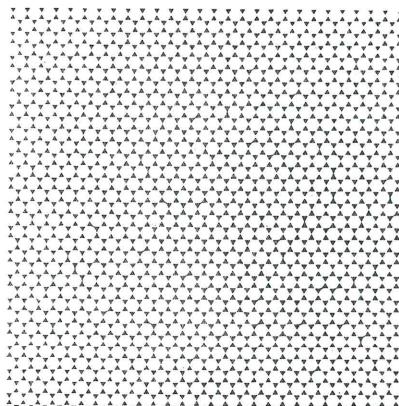


図6 Optical transform法のマスク例

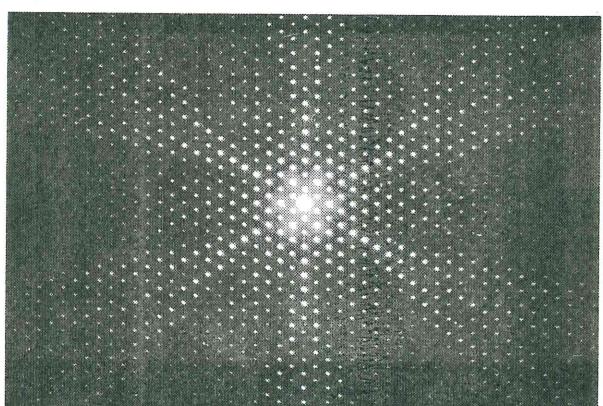


図7 図6のマスクで得られた写真

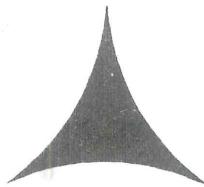


図8 條密円の間隙

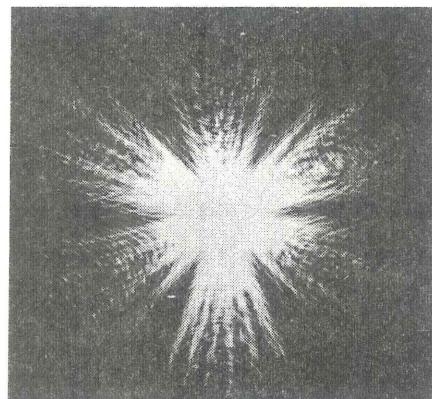


図9 図8に對するOptical transform 図形

を見れば、すぐに理解されよう。このようにして、Optical transform のパターンの中には粒子形状の異方性についての情報も含まれる可能性がある。

最後に図10はカーボン薄膜の電顕像で、図中に示す焦点ずれ ΔZ の値により、電顕像が変

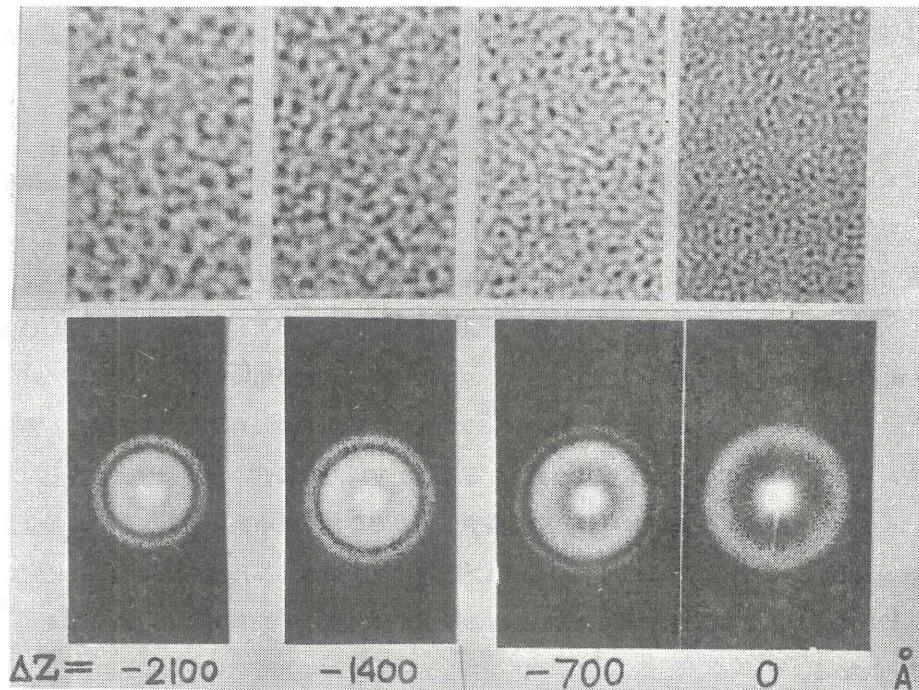


図10 カーボン薄膜の電顕像

化している。これらの中に含まれる波長を求めるために Optical transform した結果が下に示されている。 $\Delta Z = 0$ について見ると巾の広いリングとその外側の細いリングがある。この平均半径の測定から、写真の倍率も計算に入れて、カーボン薄膜中には 4 \AA と 5 \AA の二種類の波長が存在すると結論される。また等方的なリングであることは、含まれる変調波が等方的であることを意味する。測定された波長と ΔZ の関係を図 11 に示した。

以上は Optical transform 法によって電顕写真に含まれる波長を容易かつ迅速に測定することの出来る可能性を述べたものである。スピノーダル分解を行なう合金の電顕写真への応用については目下実験中で、改めて報告する。終りにこの報告に掲げた写真は名大工学部応用物理教室の美浜和弘氏、大学院生成田万紀君の提供によることを記し、謝意を表する。

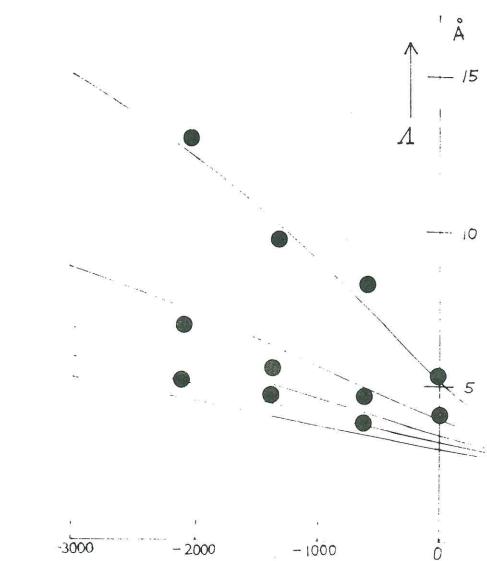


図 11 波長と ΔZ の関係

(2) スピノーダル分解におけるコヒーレンシイ・ストレイン・エネルギーと異方性のある結晶格子内の欠陥間の弾性エネルギー カリフォルニア大学 山内尚雄

等方固溶体内に、大きさの異なる分子からなる成分が、シニュソイダルな濃度分布の波を形成している時、結晶格子のコヒーレンシイを保つのに必要なひずみエネルギー C S E (Coherent Strain Energy) は、Cahn⁽⁵⁾ のスピノーダル分解の理論の中で考慮されている。これは実測のスピノーダル温度が、Au-Ni⁽⁶⁾ のように成分分子の大きさが相当に異なる場合、ケミカルエネルギーのみを考慮して予測されるものより、大幅に低いことを説明し得る。Cahn⁽⁷⁾ は、引き続き、立方対称のある結晶格子内での C S E を求めた。剪断ひずみが考慮されなかったため、 $<100>$, $<110>$, $<111>$ 方向に於てのみ、これは正確である。任意の方向に於ても正しい C S E の表現は、次に述べるミクロ弾性論の手法を用いて、Hilliard⁽⁸⁾⁽⁹⁾ が求めている。

以上の C S E の表現は、連続体の弾性論に基づくため、濃度分布波の振巾と方向に依るが、

波長には依らない。一方 Cook と de Fontaine⁽⁸⁾ は、ミクロな格子模型の立場から、離散格子結晶内の弾性を論じた。これによると、CSE は波長にも依る。この理論の多成分系への拡張は困難ではない。⁽¹⁰⁾

さまざまな波の重ねあわせとして格子欠陥を記述すれば、多成分系のミクロ弾性論を用いて、⁽¹⁰⁾ 格子欠陥の間の弾性ひずみエネルギーを求めることが出来る。しかしこの理論中の重要なパラメータは、物理測定データを用いて一義的に決まるものでなく、⁽¹¹⁾ モデル依存性が一般に大きい。⁽¹²⁾

一方、立方対称を与えられたものとしたのでは、格子欠陥の板状配列などは決して結論されない。⁽¹³⁾ Kachaturyan⁽¹⁴⁾ は格子定数の線形膨脹係数 LEC (Linear-Expansion Coefficient) をテンソルと考え、それに格子の異方性を持たしながら、他の部分はあたかも立方対称のある格子内でのような取扱をした。

Hodge と de Fontaine⁽¹⁰⁾ は、この方法に従い、正方晶対称を持つ LEC の場合に、二つの欠陥間のひずみエネルギーを、ミクロ弾性論により、計算機を用いて求めている。パラメータ決定のための模型は簡単で、この模型の範囲では、任意の遠方までの Born-Huang 係数⁽¹⁵⁾ を用いるだけでよい。⁽¹²⁾ この結果は、Kachaturyan と Shatalov⁽¹⁶⁾ が“等方”連続体模型で求めたものと一致しない。たとえば、立方晶対称の場合にでも、よく知られた Crum の定理を、この計算結果は満していない。

Crum の定理： 等方弾性体中の欠陥は互に相互作用しない。

この相違は、等方性と立方対称性との相違によるのか、又は離散型模型と連続体模型との相違によるのかは明らかでない。この点を見きわめるために、そして、実際に有用な“立方対称”連続体で、Kachaturyan と Shatalov⁽¹⁶⁾ が扱った問題を考えてみるために、先に述べた Hilliard⁽⁹⁾ の取扱いを拡張した計算を計算機を用いて行なってみた。⁽¹⁷⁾ この方法は、離散型の場合のようには、模型に依存しない。基礎となる表現は次のようにある。二つの欠陥 α と β の重心の相対位置がベクトル \vec{R} で表わされる時、これらの間の弾性ひずみエネルギーは、

$$E_{\alpha\beta}(\vec{R}) = (1/8\pi^3) \int F_{\alpha\beta}(\vec{n}) \Theta_\alpha(\vec{q}) \Theta_\beta^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} d\vec{q}, \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。方向エネルギー特性 $F_{\alpha\beta}(\vec{n})$ は、波動ベクトル \vec{q} の単位ベクトル \vec{n} に依り、対角化した LEC のテンソル $\tilde{\eta}_\alpha$ と $\tilde{\eta}_\beta$ 、即ち、

$$\tilde{\eta}_\alpha = \begin{pmatrix} \eta_{\alpha 1} & 0 \\ 0 & \eta_{\alpha 2} \\ 0 & 0 & \eta_{\alpha 3} \end{pmatrix}, \text{etc.},$$

に対して次のように表わされる：

$$\begin{aligned}
 F_{\alpha\beta}(\vec{n}) = & \sum_{j=1}^3 [C_{11} \eta_{\alpha j} \eta_{\beta j} + C_{12} (\eta_{\alpha j} \eta_{\beta j+1} + \eta_{\beta j} \eta_{\alpha j+1}) + ((C_{12} + C_{44})^2 / \|G\|) \\
 & \times \{ (a-1)[(a+1)E_{\alpha j} E_{\beta j} - (E_{\alpha j} E_{\beta j+1} + E_{\beta j} E_{\alpha j+1})] n_1^2 n_2^2 n_3^2 \\
 & + b [a(E_{\alpha j} E_{\beta j} + E_{\alpha j+1} E_{\beta j+1}) - (E_{\alpha j} E_{\beta j+1} + E_{\beta j} E_{\alpha j+1})] n_j^2 n_{j+1}^2 \\
 & + b E_{\alpha j} E_{\beta j} n_j^2 \}]
 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_{11} , C_{12} , C_{44} は弾性定数、 n_1 , n_2 , n_3 はそれぞれ [100], [010], [001] 方向に對する \vec{n} の成分。 $a = (C_{11} - C_{44}) / (C_{12} + C_{44})$, $b = C_{44} / (C_{12} + C_{44})$, $\|G\| = (C_{12} + C_{44})^3 [(a-1)^2(a+2)n_1^2 n_2^2 n_3^2 + (a^2-1)b(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + (a+b)b^2]$, $E_{\alpha j} = C_{11} \eta_{\alpha j} + C_{12} (\eta_{\alpha j+1} + \eta_{\alpha j+2})$ 。以上で添字 $j+1$ と $j+2$ は 3 を越えない: $k \leftarrow (k-1) \bmod 3 + 1$ 。式(1)で $\Theta_\alpha(\vec{q})$ は欠陥 α の形状函数 (Shape function) で次のように定義される:

$$\Theta_\alpha(\vec{q}) = \int C_\alpha(\vec{r}_\alpha) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_\alpha} d\vec{r}_\alpha$$

ここで、 $C_\alpha(\vec{r}_\alpha)$ は欠陥内部点では 1 に等しく外部では 0, 積分は欠陥の重心に原点を置いた座標で全空間について行なう。式(2)すべての η が 1 に等しい時 (立方対称の時) $F_{\alpha\beta}(\vec{n})$ の半分は、Hilliard が求めた $\vec{Y}^{(9)}$ に一致する。それは又 $<100>$, $<110>$, $<111>$ に於て, Cahn が求めた $\vec{Y}^{(6)}$ に等しい。二つの欠陥がそれらの特性長さより十分遠く離れている時, Kachaturyan と Shatalov $^{(10)}$ が求めたように、 $E_{\alpha\beta}(\vec{R})$ は距離の三乗に反比例する: ベクトル \vec{R} を球座標で (R , θ_R , φ_R) と表わすと,

$$E_{\alpha\beta}(R, \theta_R, \varphi_R) = -C_{\alpha\beta}(\theta_R, \varphi_R) / R^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

角度依存の比例係数は“一重”積分で表わされる。比例定数 $C_{\alpha\beta}$ が二つの欠陥の体積の積 $V_\alpha V_\beta$ に比例することは、もし積分値が正なら、不純物の量が一定だとすると、両欠陥が等しい体積のときが安定であることを示す。

Cu 中で、二つの等しい大きさの球形欠陥の弾性ひずみエネルギーの式(1)に基づく例を、図 1 と 2 に示す。 $E_{\alpha\beta}$ は式(1)に対して $\vec{R} = 0$ の場合の値、 $E_{\alpha\beta}(0, \theta_R, \varphi_R) = 2E_{\text{self}}$ に於り、基準化されている。距離 \vec{R} も二つの球の半径の和により基準化されている。図 1, 2 は立方対称の場合であり、離散型模型による計算結果と酷似している。明らかに Crum の定理は満されていない。したがって立方対称な固体中ではこの定理は成立しない。 $<100>$ 方向に沿って接触距離より少し離れて、球形欠陥が配列する可能性はあるが、安定性は一応疑問である。というのは、ポテンシャル極小値が E_{self} のせいぜい 10 % で振動程度であるから。図 1, 3 は正方晶対称の場合で、(a)は $\eta_{\alpha 1} = \eta_{\alpha 2} = \eta_{\beta 1} = \eta_{\beta 2} = \eta$, $\eta_{\alpha 3} = \eta_{\beta 3} = \eta_t$, (b)は $\eta_{\alpha 1} =$

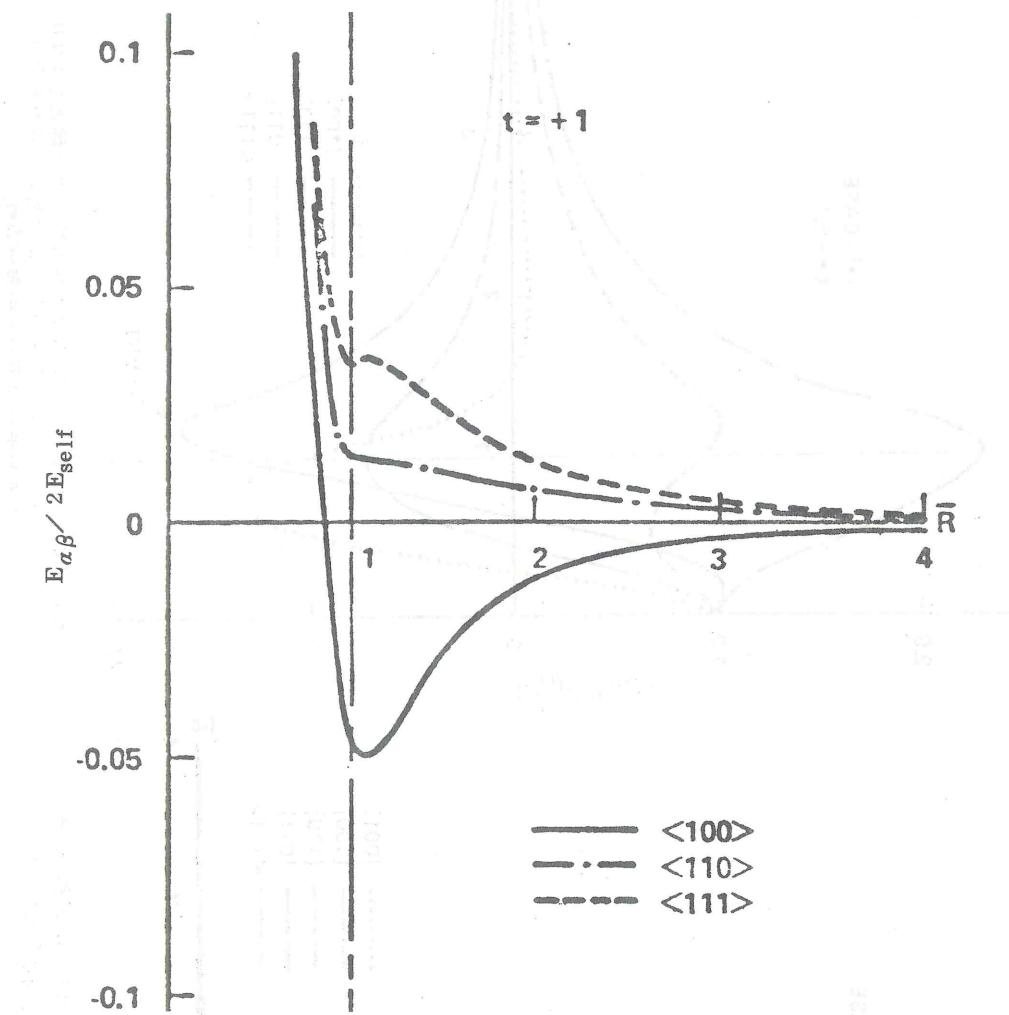


図 12 二つの立方対称の球の基準化されたひずみエネルギーの方向と距離依存性

$\eta_{\alpha_3} = \eta_{\beta_2} = \eta_{\beta_3} = \eta$, $\eta_{\alpha_2} = \eta_{\beta_1} = \eta_t$ とし $t = -5.3$ と置いてある。これらの場合, $<111>$ を除いて $<100>$, $<110>$ 方向のエネルギーの立方対称の場合の縮退がとけている。(b)の場合のポテンシャル極小は十分大きいが, 物理的な意味は次のようにある。[010] 方向の LEC, 即ち“縮小”率が [100] と [001] 方向の“膨脹”率が 5.3 倍の欠陥と“縮小”率の方向が [100] に沿っている欠陥とは交互に, 接触距離より少し離れて [100] 又は [010] の“近傍”方向に安定に並び得る。

以上のような計算は, さまざまな t の値に対して, 体系的になされなければならない。

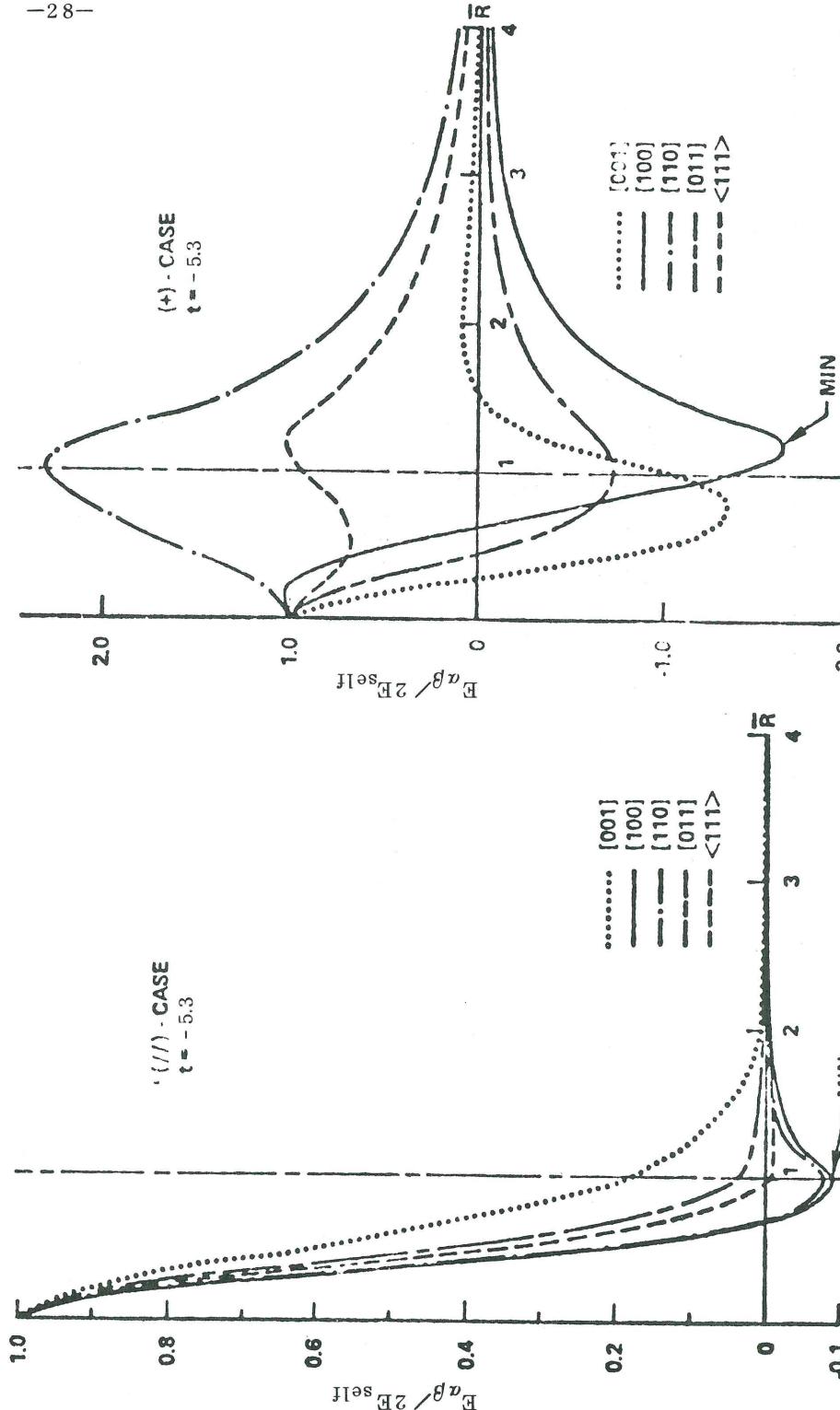


図 1 3 (a) 二つの[001]方向のみ異方性のある球の基準化されたひずみエネルギーの方向と距離依存性

図 1 3 (b) [010]方向のみ異方性のある球と[100]方向のみ異方性のある球の基準化されたひずみエネルギーの方向と距離依存性

尚、式(3)による計算結果は、式(1)によるものと、遠距離ではよく一致する。⁽¹⁷⁾（立方対称の時、 $<100>$ 方向に沿って、 $\bar{R} \gtrsim 1.3$ で、両者はよく一致する。）

(3) Fe-Ni-Al 合金のスピノーダル分解 大阪大学基礎工学部 藤田英一、大島隆一郎

相分離が核生成-成長型分解によるかスピノーダル分解によるかを判別するには、分離各相の時効による組成変化を追跡する必要がある。そのための手段として原子のまわりの環境の情報が得られるメスパウラー効果は有効である。

Fe-Ni-Al 合金は変調構造をとると報告されているが、Fe-Ni, Fe-Al 系のメスパウラー効果のデータを利用すれば、この系の相分離過程をメスパウラー効果で精確に調べることが出来る。この場合、Al に較べて Ni 原子は Fe の内部磁場、アイソマーシフトに小さな影響しか与えないので、Fe-Ni-Al 合金においてとくに Fe のまわりの Al 原子の挙動を選択的に知ることが出来る。

図 14 に Fe-Ni-Al 合金の 750°Cにおける状態図を示すが、斜線の領域の合金が、Fe

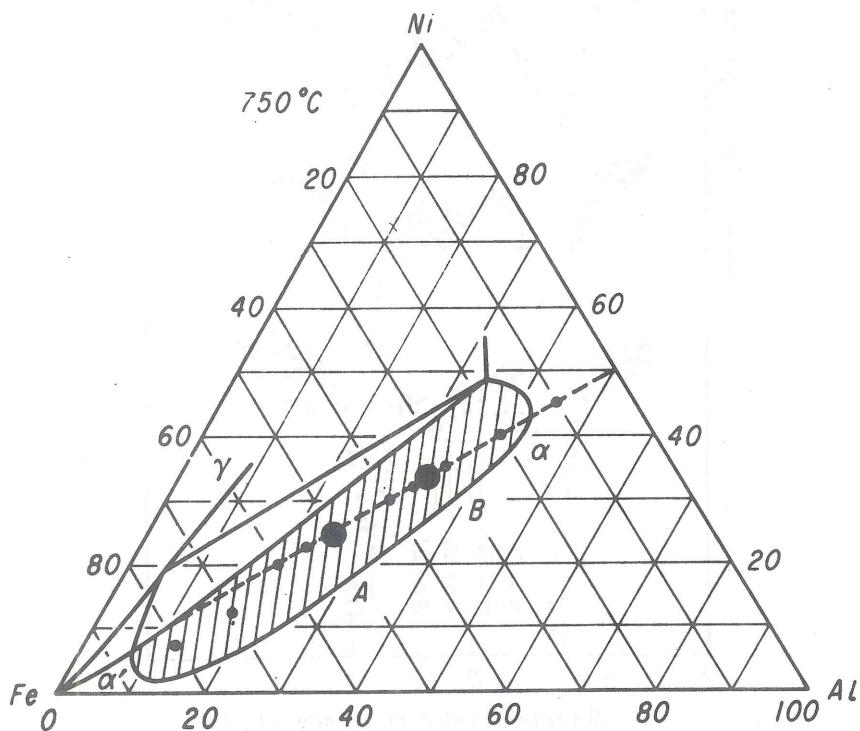


図 14 Fe-Ni-Al 状態図 750°C 断面

濃度の高い α' 相と NiAl 濃度の高い α 相の 2 相に分解することが知られている。試料として A: $Fe_{\frac{1}{2}}(NiAl)_{\frac{1}{2}}$ と B: $Fe_{\frac{1}{3}}(NiAl)_{\frac{2}{3}}$ の 2 つの組成を選んだ。試料 A は 1200°C から氷水中へ焼入れ、B はハンマークエンチ法によって溶融状態から急冷した。A については急冷直後に 6 本の強磁性 Fe のスペクトルのみが現れるが、750°C で時効すると中心部に

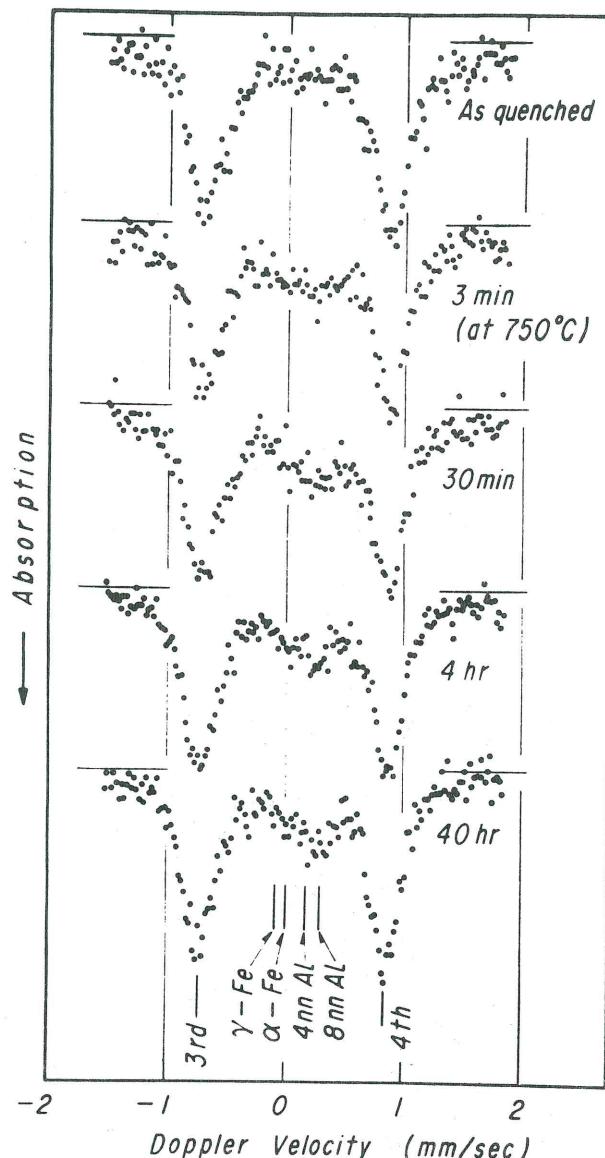


図15 $Fe_{\frac{1}{2}}(NiAl)_{\frac{1}{2}}$ 合金の 750°C 時効における
メスバウアースペクトル

Ni 濃度の高い α 相内の Fe 原子による常磁性ピークが現れる。スペクトルの中心付近の時効による変化を図 15 図に示す。時効と共にピークが右へ移動していくが、これは 8 個の最近接 Al(8nnAl)を持つ Fe が増加することを示唆している。しかし、そのような常磁性 Fe の量は一様に増加せず 30 分時効を頂点として減少する。これらの結果から NiAl 濃度の高い α 相は時効と共にその組成を徐々に純粋化して平衡組成に近づくと結論される。何故なら 8nnAl の増加は Ni を含む B2 規則格子内で Al 原子濃度が 50% に近づくことを示し、また常磁性 Fe の後段の減少は α 相内の Fe の減少によると考えられるからである。さらにプロ

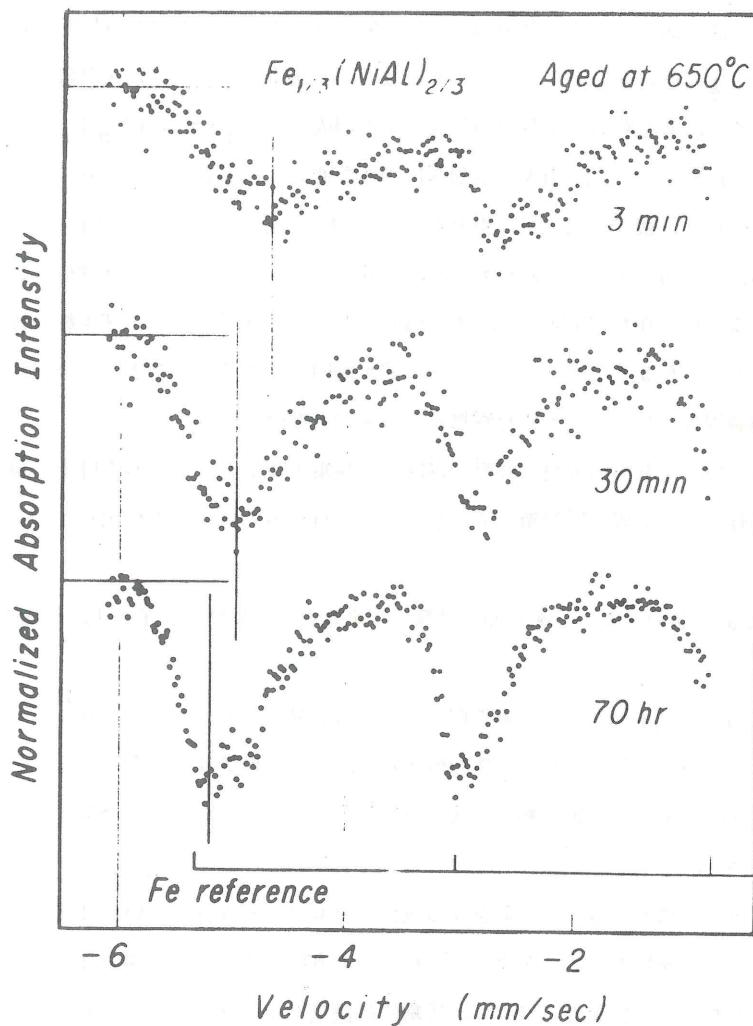


図 16 $Fe_{1/3}(NiAl)_{2/3}$ 合金の 650°C 時効における
メスバウアースペクトル

フィルの形から均一組成から出発して α 相は3分時効で35%Alの組成になったことがわかる。なおX線で(100)規則格子線が観測され、 α 相で相分離と規則化が相伴って進んでいることが判る。

Bの試料では焼入直後の常磁性の吸収線が時効と共に6本の強磁性の吸収線に変化する。これはFe濃度の高い α' 相が出現していることを示す。この強磁性スペクトルの変化を見るために、650°C時効において、左側の2本の吸収線のみを比較したものを図16に示す。これらは半値巾が広く、多くの成分から成るが平均内部磁場が時効と共に大きくなることは、この相のFe濃度が増していることを意味する。この濃度変化は連続的で、例えば650°C30分時効のピーク位置が試料Aの急冷直後のそれに一致することからこの場合 α' 相の組成は $Fe_{\frac{1}{2}}(NiAl)_{\frac{1}{2}}$ に近いといえる。しかしAに較べて半値巾が広く、また吸収線のすそも拡がっていることから、Bを時効した時の α' 相の平均組成は $Fe_{\frac{1}{2}}(NiAl)_{\frac{1}{2}}$ に近いが、急冷直後のAのように均一でなく、組成が空間的に種々分布していることがわかる。

以上の結果からFe濃度の高い α' 相およびNiAl濃度の高い α 相共に時効によってその組成が空間的に分布していることがわかり、それはスピノーダル分解から期待される特徴をよく表している。800°Cの実験から、その温度においてもBはスピノーダル線の近くにあることが確かなので、650°Cでは十分スピノーダル線内にあろう。したがって今回観察された上記の相分離過程はスピノーダル分解機構によるものと結論される。

最後に本研究は、もと当研究室の井野博満博士（現東大生研）、住友芳夫博士（現アイオワ州立大）、斎藤 誠氏（現神戸製鋼）を中心になって行なわれたことを付記しておく。

(4) Fe-Cr-Co合金のスピノーダル面の計算 東北大学工学部 金子秀夫 福田方勝

(a) 緒 言

Fe-Cr-Co合金は圧延性のある永久磁石として最近見出されたものであり、この合金の磁気硬化機構は、高温相である α 相を溶体化焼入れし、これを時効することにより、強磁性相 α_1 (Fe_1Co rich相)と非磁性相 α_2 (Cu rich相)とにスピノーダル分解するためであると認められている。⁽¹⁸⁾

従ってこの合金を磁石合金として着目する場合、スピノーダル面あるいは2相分離面を決定することは、磁石の熱処理方式を確立するため必須な基礎である。この場合2相分離面はキュリ一点の測定または復元現象などにより、実験的に決定することができた。しかしスピノーダル面を実験的に決定することは勞多くして困難である。従ってこれは計算によって決定する方

がむしろ容易である。そこで本研究においては、比較的簡単な熱力学的基本式より、スピノダル面を決定することを試みた。

さらにこの合金の組織、磁石特性の測定を行ない、上記計算によって求めたスピノダル面は概ね妥当であることを裏付けした。

(b) スピノダル面

合金のスピノダル温度はその自由エネルギーより計算される。そこで簡単な基礎式より

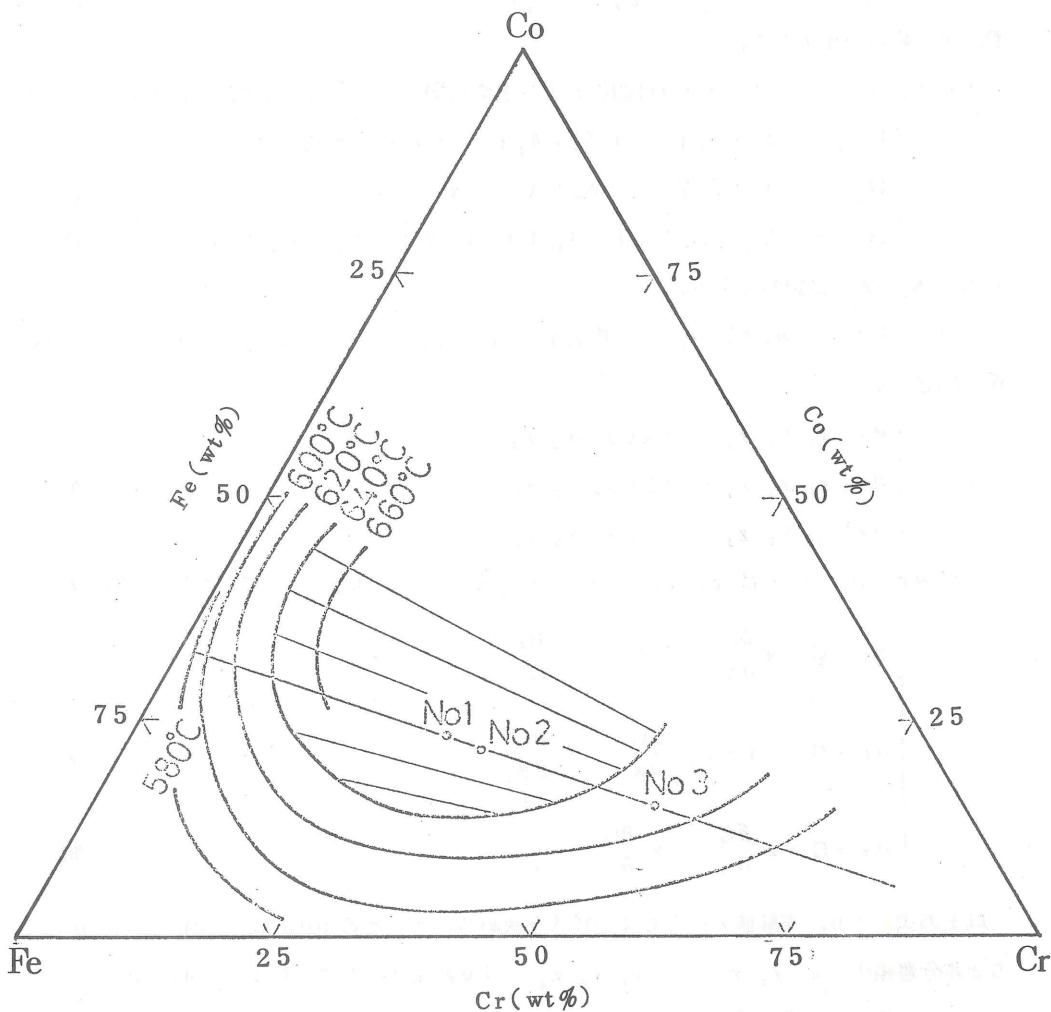


図17 Fe-Cr-Co合金の2相分離面(実測値)

Fe-Cr-Co 3元合金の自由エネルギーを計算しよう。所で Fe-Cr-Co 3元系の α 相の 2 相分離面と共役線はすでに著者によって図 17 のように決定されている。この実験事実に基づいて自由エネルギーを計算しよう。 α 相の自由エネルギーは正則溶体近似を用いればつきの式で示される。

$$G = G_x^{\circ}x + G_y^{\circ}y + G_z^{\circ}z + RT(x \ln x + y \ln y + z \ln z) \\ + xy\Omega_{xy} + yz\Omega_{yz} + zx\Omega_{zx} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで x, y, z は Co, Fe, Cr の原子率, $G_x^{\circ}, G_y^{\circ}, G_z^{\circ}$ はそれぞれ Co, Fe, Cr の純相の自由エネルギー, $\Omega_{xy}, \Omega_{yz}, \Omega_{zx}$ は 3 元素の相互作用パラメーター, R は気体定数, T は絶対温度である。

ここで相互作用パラメーター Ω は組成および温度に関する一次式で示されると仮定する。

$$\Omega_{xy} = (A_1 + A_2 T) + (A_3 + A_4 T)x + (A_5 + A_6 T)y \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\Omega_{xz} = (A_7 + A_8 T) + (A_9 + A_{10} T)x + (A_{11} + A_{12} T)z \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\Omega_{yz} = (A_{13} + A_{14} T) + (A_{15} + A_{16} T)y + (A_{17} + A_{18} T)z \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで $A_1 \sim A_{18}$ は定数である。

所で 2 相分離した α_1 相, α_2 相の組成を ($x_1 y_1 z_1$), ($x_2 y_2 z_2$) とすればつきの関係が成立する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x(x_1 y_1 z_1) - \mu_x(x_2 y_2 z_2) = 0 \\ \mu_y(x_1 y_1 z_1) - \mu_y(x_2 y_2 z_2) = 0 \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_z(x_1 y_1 z_1) - \mu_z(x_2 y_2 z_2) = 0 \\ \mu_x(x_1 y_1 z_1) - \mu_x(x_2 y_2 z_2) = 0 \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_y(x_1 y_1 z_1) - \mu_y(x_2 y_2 z_2) = 0 \\ \mu_z(x_1 y_1 z_1) - \mu_z(x_2 y_2 z_2) = 0 \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで μ_x, μ_y, μ_z は x, y, z の化学ポテンシャルで(1)式からつきのように計算される。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_x = G - x \frac{\partial G}{\partial x} + (1-y) \frac{\partial G}{\partial y} \\ \mu_y = G + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_z = G - x \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_z = G - x \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(10)$$

以上の式により、実験値と照合して定数 A を決める。このため 600 °C, 620 °C, 640 °C の 2 相分離組成 ($x_1 y_1 z_1$), ($x_2 y_2 z_2$) 50 組を(5)~(7)式に代入し, $A_1 \sim A_{18}$ について 150 個の連立方程式を作る。この多数方程式より正常方程式を求め、これを解いて $A_1 \sim A_{18}$ の係数を定める。これで自由エネルギーの式が定まる。

自由エネルギーの式が定まれば、2相分離組成は(5)～(7)式を解くことによって得られる。このようにして求めた2相分離面を図18に示す。

つぎにスピノダル点は共役線の方向 v における自由エネルギー曲線の変曲点 $\partial^2 G / \partial v^2 = 0$ より求まる。それぞれの共役線について、この式よりスピノダル温度を求め、3元系内に表わしたもののが図19である。

図18 Fe-Cr-Co合金の2相分離面(計算値)

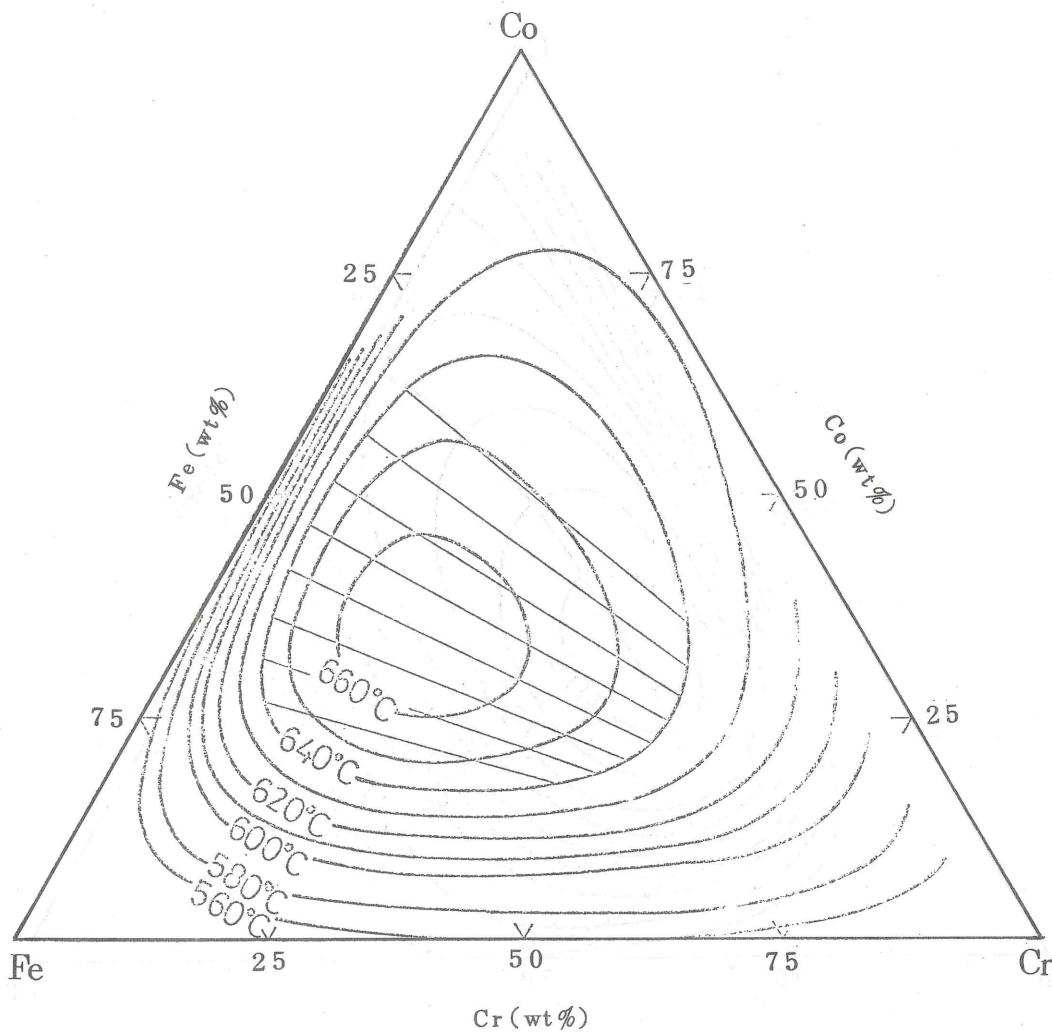


図18 Fe-Cr-Co合金の2相分離面(計算値)

(c) スピノダル面と保磁力

以上のようにして求めた2相分離面およびスピノダル面の、試料組成を通る共役線における断面、およびその断面上の保磁力、2相分離組織を一括して示せば図20の通りである。これによれば2相分離面は、臨界点附近で実験値と一致していない。これは相互作用パラメータの仮定が不十分であるためと思われる。

以上の点を考えて、時効温度と保磁力の関係について検討するならば、スピノダル面が高

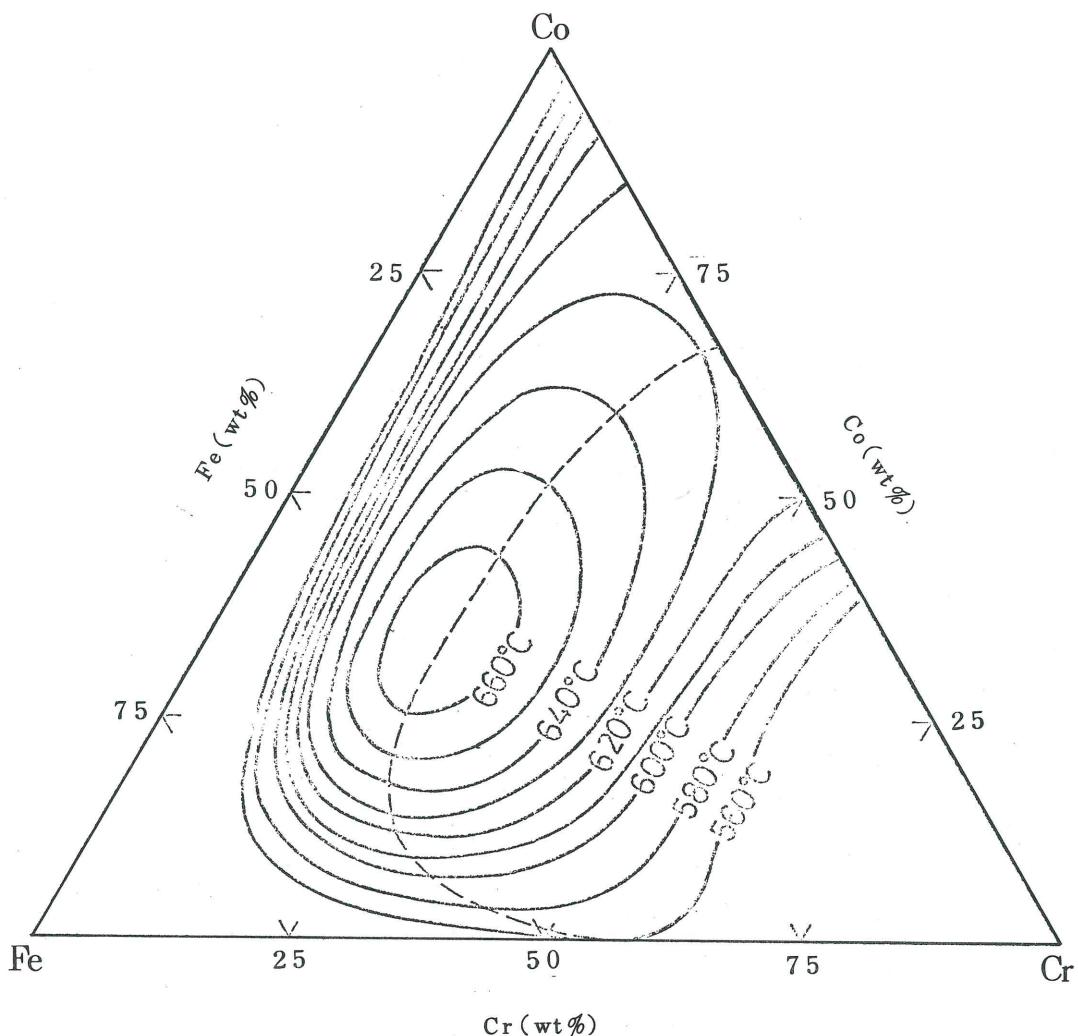


図19 Fe-Cr-Co合金のスピノダル面

保磁力の得られる上限温度とほぼ一致している。従って Fe-Cr-Co 合金は、スピノダル面以下の温度で時効せねばならぬ。これらを模式的に示せば図 20 のごとくなる。斜線の範囲が高い保磁力の得られる熱処理条件となる。

Temperature

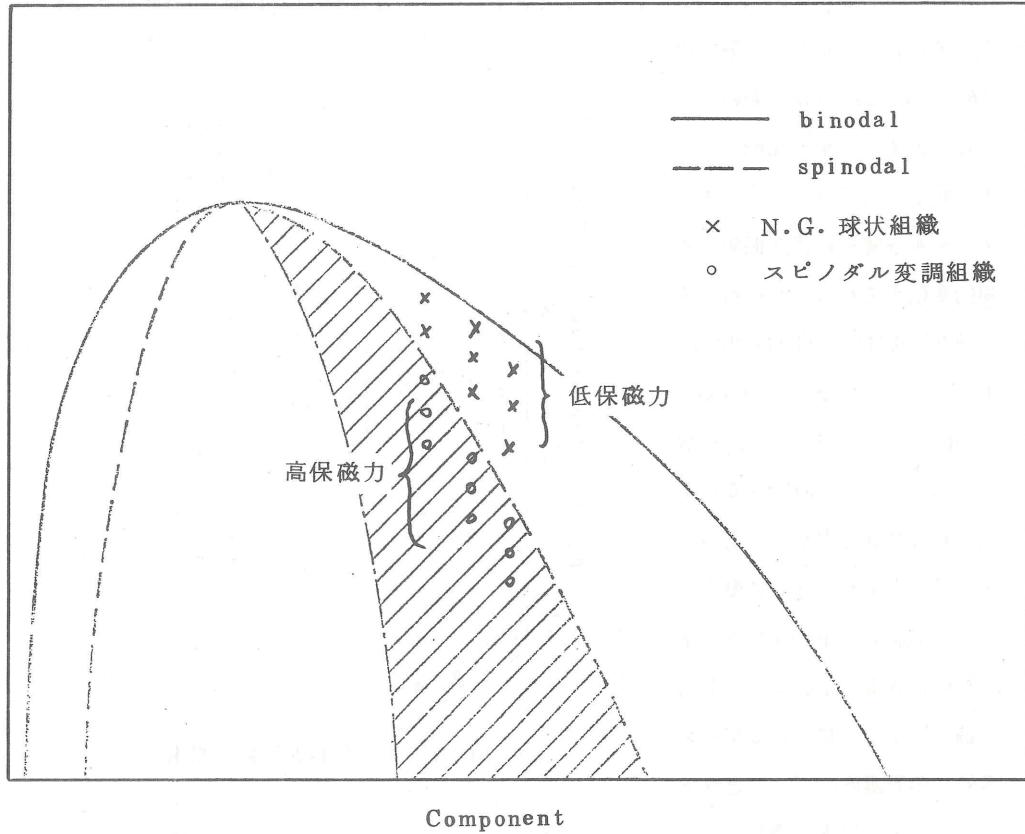


図 20 Fe-Cr-Co 磁力合金の高保磁力が得られる時効温度

(5) アルミニウム合金のスピノーダル分解と G.P. ゾーン 京都大学工学部 村上陽太郎

2 元系アルミニウム合金の G.P. ゾーンに関しては多数の研究が行なわれ多くのことが解明されているが、G.P. ゾーンの形成について、それが核生成・成長の機構によるのか、あるいはスピノーダル分解によるのか、またその成長の挙動などについての一貫した研究はない。

A1-6.8 at % Zn 合金を 300 °C から焼入した場合の各時効温度における過飽和固溶体の分解過程を主として X 線小角散乱法で追求した。

Hillert と Cahn はスピノーダル分解の概念から出発し、固溶体中の濃度のゆらぎが任意の小さい振幅をもつ正弦的濃度波で表わされる場合の不均一固溶体の自由エネルギーを表わす式を導き、これをもとにスピノーダル分解理論を提唱した。この理論の特徴として運動学的拡大係数 $R(\beta)$ を定義し (β : 波数)， R の β 依存性に臨界波数 β_c および最大波数 β_m が存在し、かつ $\beta_m = \beta_c/\sqrt{2}$ が成立することを示した。一方 X 線の回折理論から波数 β をもつ濃度波が存在するとき、散乱角

$2\theta = (\lambda/2\pi) \cdot \beta$ においてその濃度振幅の 2 乗に比例する回折強度が与えられるので、スピノーダル分解中に濃度振幅の時間的变化があればそれに対応する散乱強度 (I) の時間的变化は、
 $I(\beta, t) = I(\beta, 0) \cdot \exp[-2R(\beta) \cdot t]$ で与えられ、各散乱角に対する I の時間的变化を調べれば $R(\beta)$ を求めることができます。また散乱強度の各温度における恒温時効中の変化から求めた積分強度およびボロット則の適用によって得られるゾーン内外の溶質濃度、ゾーンとマトリックスとの界面の濃度勾配の sharp さの存否、およびゾーン中心からの距離の関数としての溶質原子を見出す確率を知ることができ、スピノーダル分解の検証ができる。

図 21 は 300°C から焼入後、 $30, 40, 50$ および 60°C 時効における $R(\beta)$ の波数依存性と示した。 β_c および β_m が存在し、それらの挙動はいずれも Cahn のスピノーダル分解理論の特徴を示し、表 1 に示すように β_c/β_m は $\sqrt{2}$ に近い値である。これらのデーターか

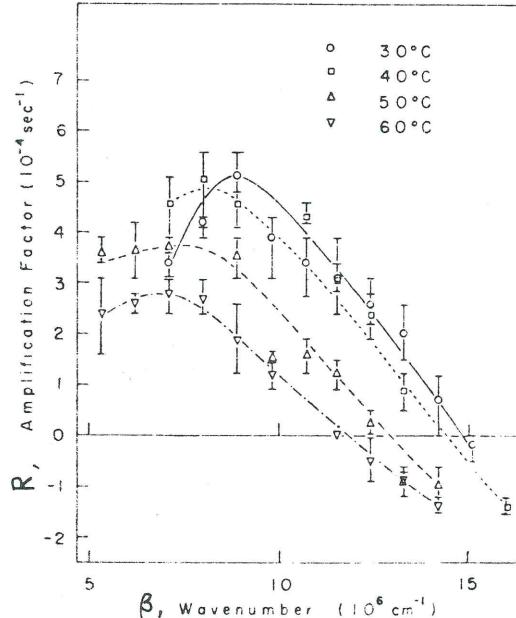
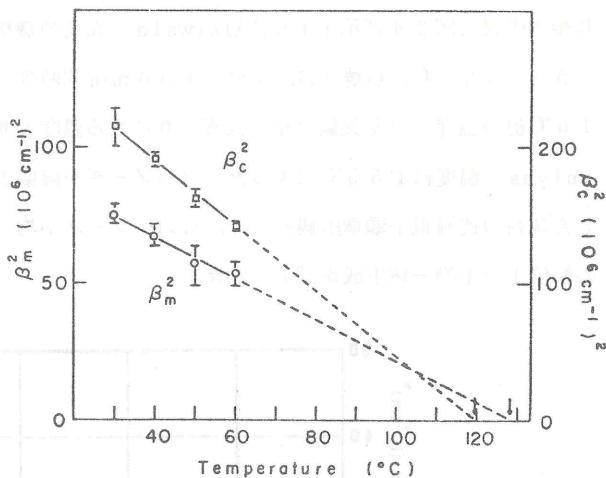


図 21 拡大係数と波数の関係

$T(^{\circ}\text{C})$	$\beta_m(10^6 \text{ cm}^{-1})$	$\beta_c(10^6 \text{ cm}^{-1})$	β_c/β_m
30	8.5-9.0	14.2-15.1	1.58-1.78
40	8.0-8.5	13.6-14.0	1.60-1.75
50	7.0-8.0	12.5-13.0	1.56-1.85
60	7.0-7.6	11.8-12.0	1.55-1.71

表 1 各温度に時効したときの β_m, β_c の値

ら求めた β_c^2 および β_m^2 の温度依存性も図 2 2 に示すように直線関係を示し、零に外挿して求められるスピノーダル温度は 120~130°C である。また各時効温度において積分強度が一定に達する時間 t_q およびゾーンとマトリックスの界面の濃度勾配が sharp になる時間 t_p を表 2 に示した。例えば時効温度 40°Cにおいては 6 分までは正弦的濃度波が存在して、スピノーダル分解が進行するが、6 分以降では図 2 3 に示すような界面の濃度勾配が sharp になるとものと考えられた。ゾーンの

図 2 2 温度と β_m^2 , β_c^2 の関係

T(°C)	40	60	80	100
t_q (min)	6	4	3	2
t_p (min)	6	5	3	2

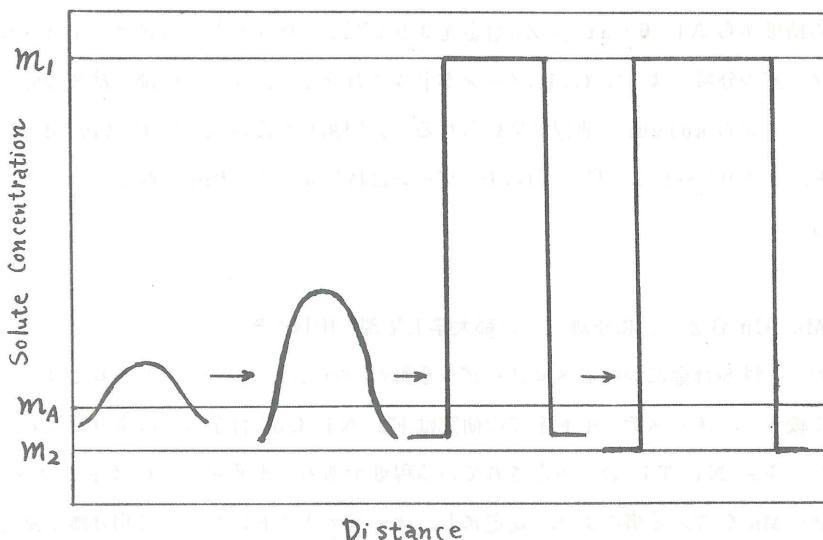
表 2 各温度で時効したときの t_q , t_p の値

図 2 3 G.P. ゾーン成長過程の濃度変化

其後の成長は図24に示すように Ostwald 成長の機構によることが明らかになった。

さらに300°Cから焼入後、室温で100min間時効した試料を110~180°Cの間の10°C毎の温度の復元実験で積分強度が0になる温度より求めたこの合金のG.P.ゾーンの solvus 温度は155°Cであった。スピノーダル温度130°Cと155°Cの間の温度で時効した試料の透過電子顕微鏡観察では、G.P.ゾーンが均一分散をしたが、160°Cでは中間相の転位上の不均一核生成が認められた。

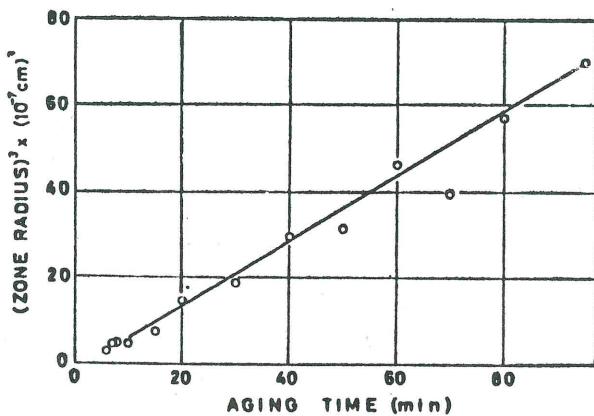


図24 時効時間とゾーンの大きさの関係

以上の結果から Al-6.8 at % Zn合金を300°Cから焼入れた場合には、130°C以下ではスピノーダル分解によって G.P.ゾーンが形成されること、ゾーン内部の溶質濃度が一定値 (G.P.ゾーンの solvus 曲線で決められる)に到着した後の成長は Ostwald 成長を行なうこと、130°~155°Cでは G.P.ゾーンは核生成・成長機構で起こることなどが明らかになった。

(6) Fe-Mn-Cu 合金の二相分離 京都大学工学部 田村今男

(a) 目的 鉄系合金におけるスピノーダル分解については、フェライト系およびマルテンサイト系に較べて、オーステナイト系での研究は Fe-Ni-Cu 合金以外は余り行なわれていない。僅かに Fe-Ni-Ti 合金がなされている程度である。本研究は Fe-Cu 二元系におけるγ領域を Mn を加える事により、安定にし、オーステナイトにおける二相分離挙動を研究しようとしたものである。

(b) 方法 合金組成としては、Fe-50 wt% Mn を母合金とした。この母合金に Cu を

3.5 そして 7 wt % 加え, Ar 中で高周波溶解により試料を作製した。溶体化処理条件は 1000°C~1100°C で 1 時間, Ar 中で行ない, その後, 真空中で所定の時効処理を行なった。実験手段としては, 硬度, 電気抵抗, X 線, EPMA 分析, 示差熱分析およびメスバウアーティメントを行なった。組織観察は光学顕微鏡観察および電子顕微鏡による透過観察を用いた。また, メスバウアーティメントにおいて, より明確に現象を観察するため Fe-Mn-40Cu 合金を用いた。この試料は γ -相領域が存在しないため, スプラット・クエンチ法により, 液体から直接, 過飽和固溶体を得た。

(c) 結 果

- ☆ 光学顕微鏡観察 Fe-50wt% Mn 合金および Fe-Mn-3% Cu, 5% Cu 合金は 1100°C × 1 時間の溶体化処理で一相組織であった。Fe-Mn-7% Cu 合金では粒界に少量の別の相がみられた。(EPMA 分析の結果 Cu の偏析であった。)
- ☆ 連続加熱による電気抵抗変化 Fe-Mn では温度の上昇に伴ない, 直線的に電気抵抗が増加した。一方, 3%, 5%, 7% Cu を含んだ合金では, 各々 Cu 量の増大につれて, (550°C, 500°C, および 400°C 付近から) 電気抵抗の直線性からのズレが見られた。また, 順次その変化も大きくなかった。同時に示差熱分析によっても, 同様な傾向が測定された。この事から, 二相分離を生じるところの miscibility gap の存在が予想された。
- ☆ 硬度測定 室温から 800°C 付近までの等時効(1 時間)による硬度変化は, Fe-Mn ではほとんど変化が見られなかった。しかし 3 Cu 合金では 600°C 付近から, 5 および 7 Cu 合金では 500°C 付近から硬化がみられた。最高硬さはほぼ 700°C 付近で達成され, その硬化量は Cu 量が増加するほど大きくなかった。また 600°C での等温時効において, Fe-Mn ではやはりほとんど変化しなかったけれども, Cu を含有することにより, 短時間で急速な硬化を示し, その後も一定硬さを保つ様であった。すなわち 600°C × 1 時間で得られた硬さが (5 および 7 Cu 合金において) 100 時間時効後もほぼ同じであった。これらの事から Cu 量が増加するにつれて硬化量も僅かに増加し, Cu 量が多いほど過飽和度が大きくなると思われた。また, スピノーダル分解でよく観察される, 過時効し難いと云う現象と一致した。
- ☆ 透過電顕組織 例えば Fe-Mn-5 Cu 合金において焼入れ状態では γ -相であり, 粒内にほとんどコントラストが見られなかった。しかし, 600°C × 1 時間時効により, 僅かにコントラストが観察され, 20 時間時効では明確なコントラストを示し, 変調構造が観察された。(波長 $\approx 200 \text{ \AA}$) また 700°C × 1 時間時効したものでは, 析出粒子が 300 \AA 程度になつてあり, その成長方向は $<100>\gamma$ であることが判明した。(そして, 回折スポットは 2 つに

分離していた。) すなわち、一般にスピノーダル分解を起した時に現われる変調構造が見られ、また、かなり高温で長時間時効を行なっても粒子は整合性を保っていることが判った。

☆ メスバウアー効果 Fe-Mn-5Cu 合金を 700°C で 100 時間時効した時のメスバウアースペクトルは Fe-50Mn 合金の焼入れ状態でのスペクトルとよく似ていた。また Néel 点温度以上で得られたスペクトルの半値巾についても、同様な傾向を示した。これらの事から、時効による二相分離の方向が、Fe-Mn rich と Cu-rich との方向に変化する事が判明した。また、時効時間と共にその濃度が変化することも判った。一方、スプラット・クエンチにより完全に過飽和固溶体とした Fe-Mn-40Cu 合金では、室温では常磁性のスペクトルを示した。また、時効により反強磁性である Fe-Mn 合金に近いスペクトルへと変化した。この事から、この合金固溶体では Néel 点は室温以下にあり、時効により Fe-Mn-5Cu 合金よりも明確に二相分離することが確かめられた。

以上、Fe-Mn-Cu 系合金においても、スピノーダル分解によって生じると考えられる種々な特徴が観察された。しかし、まだ定性的な推論しか得られておらず、さらに詳しい研究が必要である。

(7) Ni-Cu, Ni-Cu-Si 合金の変調組織の発生と成長⁽¹⁹⁾ 名古屋工業大学 矢島悦次郎、
宮崎 亨

Ni-50 at % Cu-6 at % Si 合金は時効によって変調構造を形成し、X線回折的にサイドバンドが出現することは知られている。本報告は主としてこの合金を用いて、過飽和固溶体の分解過程をサイドバンドの回折、透過電顕観察および電気抵抗の測定から調べたものである。

(a) 初期の濃度ゆらぎについて

Ni-Cu-Si 合金を 1050°C より塩水水中に落下焼入れしたままの試料を透過電顕で観察した結果、すでにランダムな溶質濃度のゆらぎが存在していた。これは、高温で存在する濃度ゆらぎが冷却途中で凍結されたものであろうと思われる。

(b) 時効に伴う分解過程

上述のような濃度ゆらぎを持っている試片を時効すると明らかに二通りの分解の過程が認められた。840°C 以下の時効における相変化は以下のようである。時効初期に、小さな <100> 方向への濃度ゆらぎ(波長 60~70 Å) が、最初から存在しているランダムな濃度ゆらぎと

は無関係に発生し、それらが波長を次第に成長させて典型的な変調構造に移行し、X線サイドバンドが検出される。その後、これらの析出物（ゾーン）は粗大化しながら凝集して安定相に移行する。これらの過程は、840°C以下ではすべて同じであり、これらから得られる成長の活性化エネルギーは同一の値を示す。

一方、840°Cから880°Cの間では、初期のランダムな濃度ゆらぎがかなり長時間変化せずに存在し、周期的な構造は形成されない。サイドバンドも検出されない。その後、安定相がいきなり形成される。この相は低温における安定相と同一のものと考えられる。図25はこのような関係を示したものである。図中の黒丸はサイドバンドが、また白丸は安定析出物がX線的に検出されたことを示し、※印はランダムな初期の濃度ゆらぎが透過電顕で認められたことを示している。このように本合金では二通りの分解過程が存在するが、これらはスピノーダル分解（低温域）と核形成成長（高温域）にそれぞれ対応するように思われる。

(c) 変調構造形成と成長について

典型的な変調組織を経て分解する低温域での挙動を調べるため550°Cで時効し、その時の組織変化等を調べた。

すでに述べたように時効のごく初期には<100>方向への分解のみが認められ、この期間は、波長の成長がほとんど認められない。その後、時間の約 $\frac{1}{4}$ 乗に比例して周期構造の間隔、波長が増大したが、それに伴って波長の分布も増大した。すなわち、周期性が徐々に乱れるようと思われる。

一方、電気抵抗の測定から溶質濃度は初期の波長一定の期間に最大の変化が認められ、その後徐々に分解速度が減少すると考えられる。

したがって Cahn のスピノーダル分解理論は本合金の時効初期の挙動を定性的にうまく説明できる。しかし、その後の波長が成長する期間においては充分ではないと思われる。今後、変調構造の波長を増大させながら、なおかつ母相中の溶質濃度も減少するような機構を考えられる必要があると思われる。

尚、Ni-Cu 2元素においても長時間の時効によってゾーンが認められた。

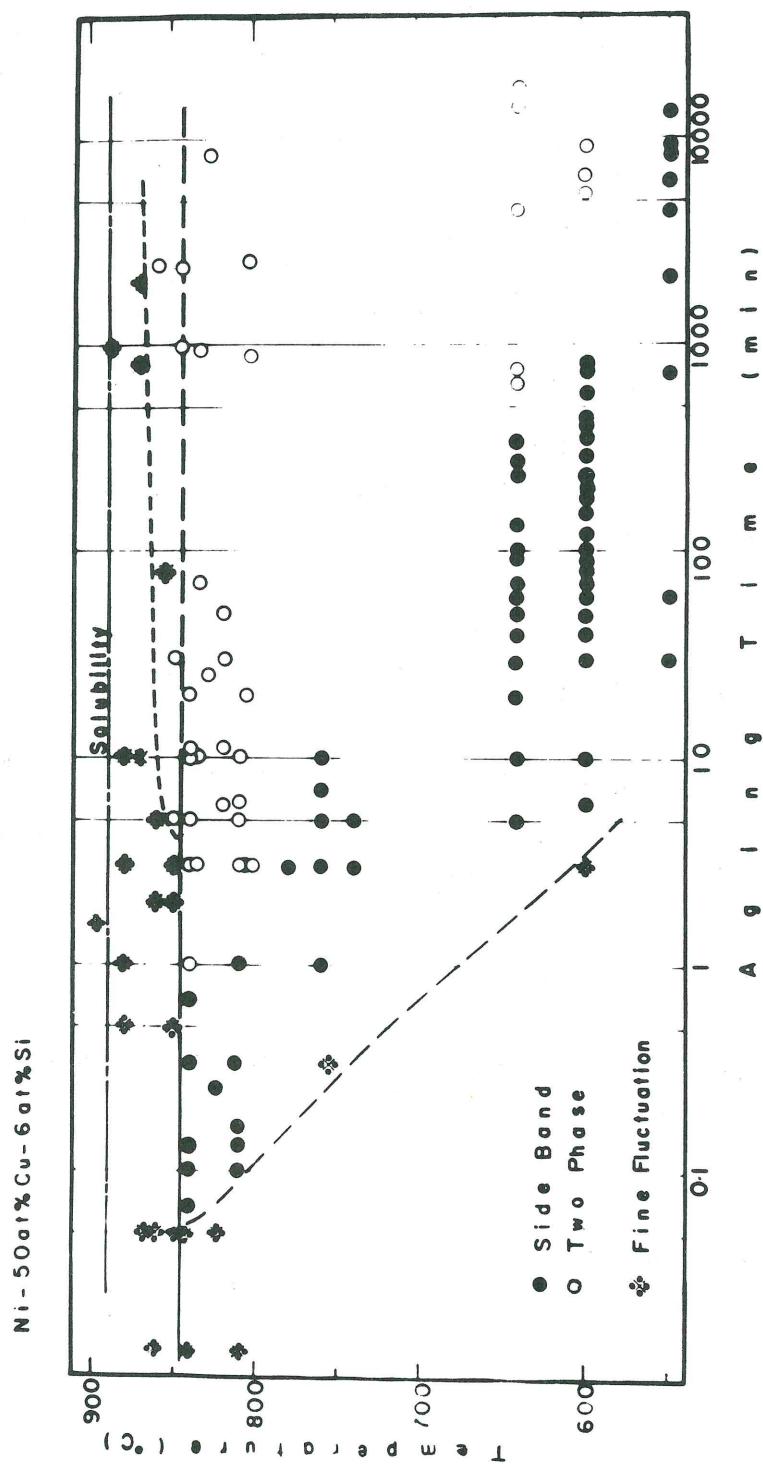


図 25 Ni - 50% Cu - 6% Si 合金の分解

文 献

- (1) Van der Waals ; Lehrbuch der Thermodynamik (1908), 133
- (2) V. Mukhopadhyay ; J. Appl. Cryst., 4 (1971), 20
- (3) C.A. Taylor ; Optical Transform (Cornel Univ. Press) (1964)
- (4) A.M. Glauert ; Practical Method in Electron Microscopy
1 (North-Holland) (1972), Part II
- (5) J.W. Cahn, Acta Met., 9 (1961) 795
- (6) S.C. Moss and B. Golding, Acta Met., 15 (1967) 1239
- (7) J.W. Cahn, Acta Met., 10 (1962) 179
- (8) H.E. Cook and D. de Fontaine, Acta Met., 17 (1969) 915
- (9) J.E. Hilliard, Phase Transformations ed. by H.I. Aaronson,
pp 557 ASM (1970) Ohio
- (10) C.V. Hodge and D. de Fontaine, UCLA-ENG-7292. Sept. (1972)
- (11) D. de Fontaine, M. Epstein and B.M. Mann, UCLA-ENG-7256,
July (1972)
- (12) H. Yamauchi and D. de Fontaine, UCLA-ENG-7398, Dec. (1973)
- (13) P.L. Fillingham, H.J. Leamy and L.E. Tanner, Tech. Rept. 280,
Lederment Lab., Kennecott Copper Corp.
- (14) A.G. Khachaturyan, Sov. Phys. Solid State, 8 (1967) 2163
- (15) M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices,
Oxford Univ. Press (1954)
- (16) A.G. Khachaturyan and G.A. Shatalov, Sov. Phys. Solid State,
11 (1969) 118
- (17) H. Yamauchi and D. de Fontaine, to be published
- (18) H. Kaneko ; IEEE Transaction on Magnetics, 8 (1972), 347
- (19) 宮崎 ; 金属学会誌, 38 (1974), 378

物性研談話会

日 時 5月20日(月) 午後4時より

場 所 物性研A棟2階輪講室

講 師 Dr. P.W. Atkins

(Physical Chemistry Laboratory, University
of Oxford)

題 目 Chemically induced electron spin polarization

Abstract:

The observation of doublet-state radicals in fluid media at room temperature by time-resolved e.s.r. spectroscopy shows that immediately they are formed (by photolysis of singlet precursors) the radicals possess a spin polarization. The observation of spin-polarized e.s.r. spectra and the mechanisms of generation of the polarization will be described. The first is the radical-pair mechanism, where magnetic perturbations modify the level-crossing scheme as the initial close-coupled radicals of the pair diffuse apart. The second mechanism is related to the intersystem crossing polarization process familiar in solid state observations of triplets. The mechanism is modified by the rotation and reaction of the triplet, and the manner of dealing with this process will be described.

日 時 6月3日(月) 午後4時

場 所 物性研A棟2階輪講室

講 師 Prof. H.Y. Fan

John Yih-Yang Fan studied monoxide crystal to find off - center
Department of Physics
new paper on this by himself and co-workers was published.
Purdue University

題 目 Absorption Edge Splitting and Raman Spectrum of
KTa_xNb_{1-x}O₃

Abstract

The splitting of conduction-band edge is studied for
KTa_xNb_{1-x}O₃ as a function of applied electric field and tempera-

The polarization-dependent splitting can be characterized by
the same coefficients for the two phases. Raman scattering
is studied for KTa_{0.64}Nb_{0.36}O₃. The phonon spectrum is found
to correspond predominantly to that of the host lattice of
KTaO₃ but significant effects due to the mixed nature of the
crystal are found. First-order structures induced by the appli-

cation of an electric field are observed in the paraelectric
phase; the intensity of induced first-order scattering is, how-
ever substantially less than the spontaneous first-order scatter-
ing just below the transition.

Impressions of a Gaijin

Gordon Smith*

Japan - the land of cherry blossom, geisha and Mount Fuji or so my guide book said. This book unfortunately omitted to tell me Japan was also the land of raw fish, rising inflation and heavy pollution. The latter two items I could live with, the former item never. Imagine my horror when faced with a plate of "sushi" and being used only to cooked food. My one and only "sushi" meal was the closest I have ever been to being poisoned. However, Japan has many other compensations.

Never have I been in a country where the taxi drivers have not tried to cheat me. In general, I found the average Japanese scrupulously honest and it is amusing to note that the only article of mine which I lost in Japan was an umbrella which mysteriously disappeared from the International Lodge. I fear any kind comments of mine about the honesty of the average Japanese do not extend to Japanese big business concerns. I was not pleased to find how some companies hoarded various essential household items in order to create an artificial shortage so that the prices of these items would increase. I can find no excuse for such business tactics and felt harsher punishments should have been dealt out to the guilty offenders. Then again, perhaps the Japanese shopper has only herself to blame. Can there be any excuse for a person buying large quantities of an article (e.g. toilet paper) and thus help to increase a consumer crisis instead of diminishing it? Surely, such an action borders on fear and selfishness, or perhaps reflects the insularity of the average Japanese household.

Maybe I am completely wrong but I have always felt that for the Japanese the family is enough and there was very little time for friends. Coming from a nation where family and friends are more intermingled I thought the average Japanese family was too insular and more camaraderie with the fellow Japanese was needed. However, perhaps the working environment of the Japanese leaves very little time for anything else but family.

And then we come to the Japanese girls, undoubtedly one of the best features of Japan. I found that Japanese girls were beautifully dressed, were extremely clean and invariably polite. I wish I could say the same

* Dr. Smith は英國 Univesity of New Castle の出身で、Royal Society の visiting research fellow として、1973年8月から、1974年6月まで物性研超高圧部門に滞在されました。

about my own country. It is a great pleasure to be in the company of a female who does not ask anything of you, does not complain all the time, and tries to make your outing with them as pleasant as possible. But then again I was a foreigner. I often wonder how the average Japanese bachelor gets on with his outings. Perhaps it is a completely different story. Perhaps the average Japanese housewife talks too much at home. However, on my visits to Japanese homes I found the housewife every bit as pleasant as the single girl. For me, it was very nice. In fact it was so nice I was thinking of sending my "rirekisho" (for "omiai") around the girls at the I.S.S.P. to see if I could get any response - I make a joke, no.

Extending my thoughts to the Japanese people in general I found that most people (in Tokyo, at least) were very clean - looking, extremely fashion conscious, and were, with one exception, very kind and polite towards me. The cleanliness of the Japanese I attribute to the unusual Japanese bath - a system of bathing whereby when one is finished one feels like a boiled lobster. I found the Japanese bath a trifle hot and felt too many of them might give me a heart-attack. However, the Japanese seem to survive tolerably well and to be perfectly honest, compared to the foreigners' system of bathing, it is a far superior method of getting yourself clean. As for the impoliteness exception mentioned above, well one has only to travel on that mobile "human compression chamber", the Tokyo subway, to experience an incredible amount of pushing and shoving. The Japanese men I could handle but I was a little confused as to what to do when pushed by old ladies and children. After all, my background gives rise to my treating old ladies and children with great deference anyway - I do not have to be pushed to prove the point. Still, I have received similar treatment on the London subway so maybe there is little to complain about.

As for the Japanese language, well I think I should have studied harder. After all Japanese phrases like "hara hetta", "anata wa kekkon shitemasu ka", "doko ni benjo ga arimasu ka" or "Roppongi de gozaimasu" do not really equip you to enter into fluent conversation with a Japanese - enough said.

To move on the subject of food, well "sushi" and "sashimi" were the only items I did not like. I was very fond of "sukiyaki", "udon", "soba", "yakitori", "kamameshi", "tonkatsu", etc. so I had very little problem

eating in Japan. Unfortunately, the first item I encountered whilst I was still a beginner with "hashi" (I now consider myself a black belt with these utensils) was "tohu". After chasing the "tohu" around the plate with "hashi" for half an hour, I was seriously wondering if I was going to die of starvation in Japan. However, my "hashi" difficulties were soon overcome with a little practice. At this point, I feel a special mention should be given to "omochi" which I have alternatively called "high pressure rice" or the Japanese equivalent of chewing gum. My first experience of "omochi" was that after taking an initial bite I thought I would never get my upper and lower jaws separated again since I thought my teeth had stuck together. Luckily, I did achieve a separation and now eat it with much enthusiasm.

And how about Japan customs - the truly delightful tea-ceremony and the coming of the cherry blossoms to name but two. Much as I am an admirer of the tea ceremony I have often felt that speed was essential in tea-making and that "Lipton's" tea-bags might do a better job. However, I suppose it is the ceremony and quality which count in this quaint tea-making process and not the speed. In truth, I agree. As for "sakura", well to view them is one aspect but to go to Ueno park, surround a cherry blossom tree, and then proceed to fill yourself with "sake" and compose "haiku" is another aspect I do not fully appreciate. On second thoughts, maybe I do.

As for the Japanese scenery well I feel it is truly beautiful but have one reservation. I fear I was a little annoyed on my various small tours of Japan to find I could climb to the top a hill, admire the view and then looking down at my feet find a various assortment of empty "obento" boxes and coca-cola bottles. Is this the way to treat such beautiful countryside - I wonder.

And now for the last part of the essay I have been asked to write a few words about the I.S.S.P. Well, I think this is a very dangerous request to make of a foreigner. For me to write only good comments would be a lie and for me to write only harsh criticisms would mean that some people might think I saw very few good points in the Japanese way of science. So, being a Scot (a nation which has a reputation for bluntness) I will write what I think and leave it to the reader to judge for himself any comments I make. If he thinks I have made any large errors in judgement in my ideas then in polite Japanese fashion I suggest he puts them down to my fairly young age

and scientific inexperience.

Well, I think it is fair to write that Japanese theoretical science is held to be very, very good and can say no more. Also Japanese scientists have done a lot of very good experimental work and there are many people at I.S.S.P. who are very well known in British scientific circles.

So, having made such comments how can I say anything wrong about the Japanese way of science. Well, let me note some obvious differences between British and Japanese laboratories and the reader can judge for himself whether such differences make for good or bad science.

Generally (there are exceptions) British laboratories tend to be much tidier and cleaner than Japanese laboratories.

Generally, the British do not like to share their equipment with other people. One person per experiment is usually enough. In this way if we want a particular experiment done we give our sample to the expert on the apparatus and in this fashion we think we get better results.

Generally, we know a lot of people at our Institute. Although we may work in one laboratory, we tend to be very communicative with a lot of other people in other laboratories. One appreciates that the I.S.S.P. is very large but I often wonder about interlaboratory communication (i.e. apart from the sharing of an experiment). I also appreciate that I.S.S.P. endeavours to have a community tea-break on Monday afternoons. Is it my imagination or is it true that there seem to be very few theoreticians at this tea-break.

Generally, British institutes have a larger technical staff than their Japanese counterparts. This technical staff do a lot of routine scientific work giving the research staff more time to do basic research.

Generally, Japanese scientists seem more industrious than British scientists. However, the British scientist is sometimes limited by that strong institution called "his wife" who would not be terribly happy if he spent too many late nights at the laboratory. Are Japanese wives more tolerant - I think so.

My final generalization, although not scientific, applies to the secretary system at the I.S.S.P. It seems to me that if the I.S.S.P. had a secretarial room then many things (e.g. typing) would be done a lot quicker. That certain individuals need personal secretaries is undoubtedly true. That all secretaries are gainfully and fully employed at the I.S.S.P. I

find hard to believe. I am sure some secretaries are more busy than others and the usual solution to this problem is, of course, a secretarial room. That way, nobody is kept waiting, and everybody is busy. However, I expect I am treading on various professors' jealously guarded rights and they are aghast at this suggestion, so I write no more.

Apart from these generalizations I would ask such questions which are asked by people in any country - "Is our research original enough, or purely a routine extension of other peoples' ideas", "Is our science moving too fast or too slow", "Are we careful enough in our work", "Are our techniques modern enough" etc. etc. I leave it to the scientists of the I.S.S.P. to find their own answers to these questions.

Finally I would hope that people reading this essay do not think it is just a means for me criticize Japan. I would sincerely hope that I have included as many good comments about Japan and the Japanese as well as bad ones. To me Japan has been an unforgettable experience. I may have had bad times in this country and I may have had good times, but I have certainly never had dull times. I may not understand things like "adult comic books", the return of Hiroo Onoda", or "certain television programs which occur at 11 p.m. at night" (and they are hardly my criteria for describing Japan anyway) but I do appreciate the many kindnesses shown to me by many, many Japanese people. I have never experienced a shortage of invitations to visit the Japanese in their homes and I am only sorry I could not accept all these invitations or that I never entertained a lot myself. Time has indeed been very short for me in Japan. So, to all the Japanese who have been very kind towards me may I take this opportunity of saying "dōmo arigatō gozaimasu" and I hope that some day we meet again. Who knows, these days such an encounter is likely to take place at the banks of Loch Ness - favourite Japanese tourist spot I gather. (Please do not confuse me with the monster.)

In closing this essay, perhaps I can say that a little of Japan has rubbed off on me. After all, when I walk through Roppongi, I find that when I see a foreigner, I am automatically saying to myself "gaijin desu ne" and waiting for some Japanese to reply "Hai, so desu ne".

Gordon Smith.

物性研ニュース

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手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) 研究室名および公募人員数

中性子回折部門（平川研究室）

なお、当研究室は、星埜・伊藤両研究室と中性子回折グループを作り、協力態勢をとっています。

助手 1名

(2) 研究分野

中性子散乱実験による物性研究。

(3) 資格

修士課程修了またはこれと同等以上の能力のある人。

(4) 任期

5年以内を原則とする。

(5) 公募締切

昭和49年9月30日(月)

(6) 就任時期

なるべく早期を希望します。

(7) 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（略歴で結構ですが、学位名・単位取得のみ。論文提出中等を明示のこと）
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）、ほかに出来れば主な論文の別刷

(2) 応募の場合

- 履歴書（学位名・単位取得のみ・論文提出中等を明示のこと）
- 業績リスト（必ずタイプすること）および主な論文の別刷
- 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

(8) 宛 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 人事掛

郵便番号 106 電話 (402) 6231, 6254

(9) 注意事項

平川研助手公募書類在中、または意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(10) 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 山下次郎

人 事 異 動

界面物性部門 教授 井口洋夫 49.4.11 分子科学研創設準備室長へ
(物性研教授併任)

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A

- No. 634 Sukeaki Hosoya: Anomalous Scattering Measurements and Amplitude and Phase Determination with Continuous X-Ray Radiation.
- No. 635 Jun'ichirō Nakahara, Koichi Kobayashi and Atsuhiro Fujii: Indirect-Forbidden Transistions in TlCl and TlBr.
- No. 636 Yuji Ito, Teruhumi Sasaki, and Tadashi Mizoguchi: Magnetic Form Factor of Ordered Fe₃Pt Alloy.
- No. 637 Ichimim Shirotani, Yusuke Kamura and Hiroo Inokuchi: Effect of Pressure on the Absorption Spectra of Oriented and Amorphous Organic Films.
- No. 638 Akio Kotani and Yutaka Toyozawa: Photoelectron Spectra of Core Electrons in Metals with an Incomplete Shell.
- No. 639 Hisashi Takenaka, Yasukage Oda and Kunisuke Asayama: NMR of Cu⁶³ in Dilute Cu-Mn, -Fe, and -Co Alloys.
- No. 640 Yasukage Oda and Hiroshi Nagano: High Efficiency Heat Exchangers for Dilution Refrigerator.
- No. 641 Akio Kotani: Theory of Optical Absorption Spectra in Chromium and Its Alloys.
- No. 642 Yoshihiro Kuroda: Paramagnon and the BCS State in He³. II.

編 集 後 記

物性研にもまた蒸し暑い夏がやってきました。

どうやったらひとつのものを多勢が一緒に使えるかを理解するために
はまだまだもっと多くのことを学ばなければならないとは柿内先生の言,
また物性研は共通の秘書室を作るべきであるとは Dr. Smith の説。こ
の辺で共通のものを一緒に使うということを考え直してみると必要のよう
です。

東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

三 浦 登

井 上 雅 博

次号の〆切は8月10日です。

