

物性研だより

第14卷
第3号

1974年9月

目 次

○ 比較物理学.....	カリфорニア大学 潮田資勝.....	1
○ 内と外から見た物性研.....	東工大・理 永田一清.....	4
研究室だより		
○ 花村研究室.....	花村栄一.....	8
短期研究会報告		
○ 間接型強誘電性と構造相転移.....		20
世話人 小林謙三(早大・理工)・作道恒太郎(電 総 研)		
松原武生(京大・理)・中村輝太郎(物 性 研)		
星埜禎男(物 性 研)		
○ 微小ギャップ半導体および半金属の物性.....		35
世話人 川村肇(阪大・理)・間瀬正一(九大・理)		
田中昭二(東大・工)・田沼静一(物 性 研)		
○ 磁気円偏光二色性およびファラデー効果.....		49
世話人 簿野昌弘(東北大・非水研)・仁科雄一郎(東北大・金研)		
尾中龍猛(東教大・光研)		
物性研談話会.....		58
サ ロ ン		
○ Reflections of an American Visitor at Sayonara Time Milton Tamres		60
物性研ニュース		
○ テクニカルレポート新刊リスト		64
編集後記		

東京大学物性研究所

“ 比較物理学 ”

カリフォルニア大学 潮田 資勝

すでに六月も末、日本は梅雨に入り、私の物性研滞在も終りを迎え様としている。この三ヶ月間短かかったが、もし日本へ帰る時の事でも考えて日本の物理のやり方を見学して来よう、という所期の目的は大体達した様に思う。今回の物性研滞在を可能にして下さった中村輝太郎先生はじめ所の方々に深くお礼申し上げたい。

私は日本における最終学歴は高校卒で、研究者として日本に住むのは初めてだから、少くとも研究生活に関しては日本語の分る “変な外人” といった存在である。そのせいか人に会う毎に話題が日本とアメリカの物理のやり方の比較といった事に進んで、物性論もさることながら、ここ三ヶ月位 “比較物理論” とでも呼べる事をいつも論じて居た様な気がする。ここではその “成果” の一部を少し披露させて頂こうと思う。

日本の物理学者と話してまず必ず話題にのぼるのは、日本の研究費は少く研究設備が貧弱だという事だが、私の見学した範囲内ではこれは真実とは言えないと思った。勿論謙遜を美德とするお国柄故、事実は八分としても未だ Underestimation だという気がする。私の専門とする光散乱の分野では、四年位前にやって来た時には、ラーマン散乱をやっているグループはほんの一・二に過ぎなかった。ところが今回来てみると、軒並みという気がする位方々でラーマン散乱の実験が行なわれている。それもどのグループも一流の機械を備えているので、日本の設備投資力にすっかり感心させられてしまった。設備の点で別にアメリカの様子と変わるものはないのではないか、というのが私の印象である。但し見せて頂いたのは日本のオーソリティーと考えられている方々のグループばかりだから、私の様な駆け出しのグループにまで同様の設備があるという点はアメリカの物性研究の層の厚さを示すのかも知れない。

研究費に関してはアメリカのリサーチグラントには大学院生の奨学金や研究者の給料の一部まで含まれているので金額の面だけでは日本の場合と比較しにくい。日本では講座費と言われる安定した研究費が出ている事がグラントを取って来なければ研究費ゼロという大体のアメリカの大半の場合と決定的に違う点である。講座費は確かに少額かも知れぬが、これがある為に日本とアメリカでの研究者の振舞はずっと違ったものになっていると思われる。安定した財源としての講座費の存在はまず第一に目先の事にとらわれずに腰を落着けた研究を可能にする事だろう。アメリカの場合極端に言えば、業績（論文の数と置換てもよい）を上げてグラントをもらって来て、

それを使って又何か結果を出し、又それを土台にして次のグラントをもらって来るといった、いわば研究の自転車操業になりかねぬ状態にある。まあよほど名の通った人は別として、大方の研究者は上記のプロセスを種々の型で一生繰り返えしていると言ってもよいだろう。だからついハイで新しげな事を追う仕事が多くなり、Physical Review Letters に論文をのせるのが至上の目的みたいに見えて来るわけだ。この様な研究体制になっていると、新しい事はどんどん出て来て能率はいいが個性的な趣味を重んじて格調の高い学を修めるなどと言っている暇は無い。この事は当然研究者の人柄にも影響して来て、自然淘汰の結果 aggressive な人間が巾をきかし、日本的に人格円満で人徳のあるといったタイプの人種が減って来る訳である。私が日本に来て色々の物性関係の方々と会って、日本は楽しいと思った事の一つは、研究者が一般に紳士的で物理を優雅に協調的にやっているという点である。この点に関してはアメリカの物理のやり方はビジネス的で、日本のやり方は趣味的だと言ってもよいかも知れない。趣味的だとは侮辱するなと怒られる方もあるが、私はその方がある意味では良いと思って言っているのである。この様な研究者の心の余裕あるいは優雅さといったものは、研究者だけに日本とアメリカの違いとして見られるものではなく、社会一般のムードの違いとしても観察される現象である。この違いはおそらく終身雇用制と年功序列型の給与体系によるものだと思う。アメリカ社会を動かす主要原理が“能率”と“成果”だとすれば、これに対応する日本の原理は“和をもって貴となす”という事だろう。つまり人を首にしてまで能率を上げる事もないし、人と争ってまで成果を上げる事はないという考え方である。この人間中心の考えはアメリカでももっと取り入れればよいと思っている。

物理と限らずに、日本の生活とアメリカの生活を比較して、私がよく思うのはアメリカの人生はスロープ型で、日本の人生は階段型だという事である。日本には入試地獄などという言葉が示す様に、激しい生存競争が行なわれる段階が何段があるが、大学に入るなり、就職するなり、一度次の段に上ってしまえばあとはしばらく平らで落ちつける。“一段落してホッとした。”というのはこの平らな段の上の状態を言うのだろう。これに対して、アメリカの人生はスロープ型だと言うのは、特に高い段を一時に上がる必要はない代りに、常に滑り易いスロープに立っている様なもので、大学に入っても、教授になっても、常に前向きに努力していないと、後向きに滑り落ちる可能性があるという事である。日本の階段型人生をより住みやすくしているのが年功序列制で、年令と共に階段自体がエスカレーター式に上に動く。但しエスカレーターのわきには注意書きがあって、「かけ上っては危険です。手すりにおつかまり下さい。」と書いてある。

話が大分“比較物理学”的な域外にそれたが、要するに物理のやり方の違いといった事も、より

一般的な社会機構の違いに根ざして居て、日本のやり方には色々利点があるという事である。最近企業経営の方面では、アメリカでも日本制度の美点に気づいて、能率論重主義を改め様としているが、研究体制の方でも競争よりは協調を重んずる日本式のやり方がある程度取り入れられるのではないかと思う。

比較論はこの位にして次に提案を一つ。今度日本へ来る前に、何か滞在費の出る所はないかと捜して頂いた所、学術振興会からお金が出るかも知れぬという事で中村先生に色々お骨折頂いた。結局は日本側からは何も出なかったのだが、学振の出す海外との交流用の費用について面白い事に気がついた。学振の外国人に出すお金には二種類あって、一つは外国から偉い先生を招いて来て、お教え願う為の費用、もう一つの方は外国からドクター終了程度の人を連れて来て教えてやるゾという型の奨学生である。私の場合は前者の偉い先生にはとても無理。後者の方の奨学生を頂いて、よろしく御指導願いに来ればいいわけだが、これは滞在期間一年以下ではだめで、あいにく前述のスロープ型人生に組み込まれている都合上、一年も留守はしにくい。ここで気が付いたのは“教えを乞う”か“教えてやる”かのどちらかしかなく、“同等の立場で一緒に研究しましょう”という本来の姿の交流には金が出ない事である。この制度はおそらく明治以来欧米からは先生を招いてお教えを乞い、アジアからは学生を連れて来て、文明開化を説いて来た名残りだろうが、この辺で本当の意味での学術交流の出来る、同等の立場で一緒に研究しましょうという目的の共同研究にお金を出したら良いと思う。物性研だよりを読まれる先生方の中には日本の科学政策に影響をお持ちの方が多いと思い、ここに提案する次第である。

母国語というのは有難いもので、あまりまとまらぬ考えでもいくらでも書きつけられる。すでにこの一文、長くなりすぎた様なので、滞在中の皆さんの御好意に謝意を表して、この辺で筆を置く事にしたい。カリフォルニアにおいての折には Irvine へもお寄り下さい。ディーズニーランド位は御案内します。

内と外から見た物性研

東工大理 永 田 一 清

上記の標題で物性研だよりに一文を草することは、かつて物性研の助手として籍を置いたことのある者の義務であると、編集委員の三浦さんから無理やりに押しつけられて、仕方なく受けてしまったものの、いざ〆切がきてみると、はたと困ってしまった。確かにこれまで幾人かの先輩達が、同様の題で寄稿しておられ、それらを読んでみると、すでに云うべきことは尽されていくので、敢えてここに馴文を綴ることもあるまいと思えるからである。しかし繰り返し述べられることも、またそれなりに意味のあることではないかと考え直して、少し思いつくままに書き並べてみよう。

残念ながら、私は、燃えるような期待と注目を集めていた創設時代の物性研というものを知らない。私が物性研に移った（1966年の秋）頃は、他の大学の設備がかなり充実してきており、相当数の大学で、物性研の個々の研究室程度のものがすでに設置されるようになっていた。従つて、「施設の共同利用」という意味での、物性研の共同利用研としての存在意義は、はっきり薄れ始めており、「物性研の共同利用はどうあるべきか」という問題が、再び全国の物性物理研究者に問われていた時期であった。しかし、その後すぐに、例の大学紛争が全国的に起り、所の外部の、特に大学関係の人達にとっては、それこそ物性研どころのさわぎではなくなってしまった。そうした中で、1969年から70年にかけて、物性研の内側では、「物性研の将来像」について、鈴木前所長を中心に活発な議論が、いくたびか繰返された。またそれを受けて、この問題を所の外部の人達をまじえて討論するための臨時共同利用施設専門委員会がもたれたりした。しかしこの物性研の共同利用の問題は、結局将来への展望が開かれないのである。

物性研の助手は、よく「外部的人種」だといわれる。これは任期制という特殊な条件がつくりだした物性研助手の特徴的な性格をいい表わしている。（助手の問題については後でもう一度ふれるつもりである。）物性研の内で将来問題が議論された過程において、助手層一般が示した反応、というよりはむしろ無関心さは、まさにこの外部的人種性のあらわれであった。所長や一部の所員達は、この外部的人種から、外部的意見が出てくることに期待をしているようであったが、外部的人間と、外部の人間とは根本的に異っているのである。物性研の助手というのは、いわば出向社員のようなもので、たしかにその機構の一部を成しているのであるが、機構そのもの

には関心をもたない存在なのである。与えられた期間に一定の課題を、この恵まれた条件を利用して、処置していくことがその使命であり、従って、その機構のあり方や将来の問題について、充分な関心を持てないのである。昨年の秋、私はこの「外部的」から「外部の」人間になった。それまでの研究一本に専念できた恵まれた環境から、急に講議、実験演習、会議、雑用などに明けくれる毎日を送るようになった。はじめのうちは全くとまどってしまったが、それでも最近ようやく、そのような環境に研究を調和させ得る見通しもつきてはじめてきたところである。そんなわけで、外から物性研を冷静な目で眺める余裕など、とても今の私にはない。従って思いつき的なことを二・三述べてみよう。

最近の雑誌「固体物理」で 100 号記念特別企画として、「固体物理のこれから」というアンケートを集めて載せている。それには多くの人達が、さまざまな立場から解答を寄せられているが、残念ながら、私達が最も知りたい、固体物理学あるいは物性物理学の未来がバラ色なのか灰色なのかについての答は、そこから読みとることが出来なかった。むしろ自分達が今までとっぴりつかってしまっている固体物理学の将来を悲観的には考えたくないという気持の方が強く現れていたように思う。物性研が設立された当初は、まだ物性物理学は試料を測定しさえすれば、新しい本質がぞくぞくと出てくるといったよき時代であった。しかし、誰しも認めるようにこの十数年間に事情は大きく変ってしまっている。この変化を伊達宗行氏〔物性 12 (1973) 740〕は狩猟時代から農耕時代への移行として把えておられるが、物性物理学の農耕化は、これからますます進むであろう。とすれば、農耕時代における物性研の共同利用研としての役割、あり方といったものが、ここらで問われねばなるまい。

先ず農耕化には分業化が伴うものである。しかし物性研究者にとってこの分業化は非常に抵抗を感じるところであろう。これまで、「プロジェクト研究システム」なるものが、基礎科学の分野で実現しえなかったのは、この分業化のために、ヘッドに立つ二・三の頭脳を除いては、研究者としての創造的能力を犠牲にすることが強制されるからである。そもそも日本の物性研究者は、共同で研究を進めることができ非常に苦手である。たとえば一番簡単で、しかも効果的であるはずの理論家と実験家のコンビによる共同研究でさえ、日本では殆んど生れていない。そのためアメリカ等に先を越されてしまった研究がずいぶんあるはずである。これには日本人の性格といったもの（例えば自分の主張を最後まで通そうと努力しないなど）が多分に関係していると思われる。しかし農耕時代に入った物性物理学の分野（極限物性、境界領域ではまだ狩猟時代である）で仕事をしている以上、これからは、好むと好まざるとにかかわらず、分業 — 共同研究というものを避けるわけにはゆかないであろう。したがって、個人の創造的欲求と分業とをいかに調和させ

るかということが、これから我々に科せられた重要なしかも困難な課題である。日本のどこかに生れた物理学的に真の意味のある研究の芽を、適材適所的な分業によって共同で育ててゆく、そういう共同研究のグループが、次々に生れて成果を上げては消えてゆく。そこでは、少い予算で大学の各研究室が、あれもこれもとデパート式に装置をそろえる無駄を省くことが出来る。こういった研究体制は作れないものだろうか。ここで物性研に果してほしい役割は、もちろんその真に意味のある研究の芽を生み出すことである。これは研究一本に徹することの出来る物性研にとっても極めて困難な仕事であろう。また学部の教官にとって教育に多く勢力をさく必要性が増してきている現在、共同研究上の難用はできるだけ物性研のようなところで引き受けさせていただきたい。たとえば物性研の外で生れた研究の芽を中心に適当なチームをつくり、共同研究を進めよう場合の幹事的な仕事がそれである。

つぎに物性研の共同利用について述べる。よく、物性研は設立以来、①共同利用研究所としての機能を果すことと、②物性研究上のピークをつくることを2本の柱として掲げてきたといわれる。しかし「共同利用」の方ははたして柱であったであろうか。確かに看板として掲げてはいたし、利用者の数も年々増加してきている。そのかぎりでは物性研は共同利用を一つの柱として力を入れてきたように見えなくもない。しかしその実態は、大部分が個人的な交誼関係によって処理されてきたのである。物性研が「ピーク研究」を旗印に掲げている以上、内部の人達にとって共同利用のためのサービスはどうしても二次的なものになる。ましてそれが自分達の研究活動に低触する場合には、受け入れサービスに乗り気になれないのは当然である。したがってこの個人的な誼を利用してすることは、実際には、スムーズに共同利用の成果を上げるのに最も有効な方法なのかも知れない。しかしそれはたとえ効果的ではあっても不公平なやり方であることには間違いない。物性研の共同利用も有効に利用し、実績を上げているのは、実は内部の勝手をよく知っているOB達であろう。設立以来十数年間、物性研はこれに対して何の対策も立ててきていなかった。そこで一つの提案をしたい。共同利用が公募されるとき、利用できる設備と、それについての簡単なインフォメーションを今後物性研だよりに載せることを慣習化して欲しい。（こんなことさえこれまで行なわれていない。）とくに物性研は学部と異って学生が少く、最近その恵まれた設備も、少数のスタッフでは使いきれない傾向がみられ、多くの装置が実験室の片すみで死んでいる。それらの装置の多くは、まだ依然として悪条件の中にある多くの大学にとっては、極めて魅力的であり、しかも所内の研究活動に低触することもない。したがってそのような装置の利用は積極的にはかるべきだろう。もう少し本音を述べると、この物性研実験室の倉庫化は、今后、ますます進むと思われる。したがって国立七大学以外の大学へ、これらの既に働いていない装置を

譲渡することを所長にぜひ考えていただきたいのである。

最後に助手の問題にふれておこう。物性研のおかれた環境の、最近の急激な変化の一つに助手の任期制度のゆきづまりがある。この助手の任期制度は、それがうまく機能をはたしていた前半においては、人材を地方に還元し、全国的な研究レベルの向上に大きく貢献してきた。それは物性研が、これまで我国の物性研究に対して果してきた重要な功績の一つに数えられよう。しかし外部情勢が変化し、地方にも秀れた人材が、むしろ余ってきた今日、物性研が地方に若い人材を供給する必要性はほとんどといっていいほどなくなっている。従って今や基本的な制度の改正を試みるべきであろう。この任期制度のゆきづまりを、物理学の異常な就職難という社会的現象の一面からのみ把え、現在のような見通しの悪い時期に改正など行なうべきでないという意見がよく聞かれるが、それは明かに間違っていると思う。物性研は設備の面で平均的存在に近づいてきたように、人材の面でもまた、平均的存在に近づいてきたことの現れと解すべきであろう。また研究所自体を常に新鮮に保つ上で、助手の任期制度がこれまで果してきた役割を重要視する人が多い。しかしそれならば助手だけに任期制度をとっていることの説明ができないであろう。いずれにせよ、全体の半数近い助手が、任期延長をしているという現実は、任期制度そのものを事实上意味ないものにしており、しかも任期延長中の助手にとっては、落ちついた研究ができないというマイナスの面のみが目につくとすれば、物性研のためにも、助手の任期制度は一応廃止すべきであって、所構成メンバー（教授、助教授、助手）の任期制度は将来総合的に検討されるべきであろう。

以上、まとまりが悪く、かつ多分に独断的ですが、山陰の郷里へ帰る列車の中で苦しまぎれに草した「物性研雑感」です。少しでも積極的に役だつがあれば幸いです。

~~~~~  
研究室だより  
~~~~~

花 村 研 究 室

花 村 栄 一

§§ 1. 序

この五年間我々のグループで行なって來た研究は、主に、半導体及び絶縁体の高励起状態の物性に関する理論的研究です。物性論の歴史の中で、結晶の基底状態及び素励起の理論的記述に関しては、豊富な研究が行なわれ、かつ、充分な知識が得られて來ました。しかし、

- (1) 高励起状態、例えば、励起子が結晶中に有限の濃度を持って、留められた状態は、どの様に記述できるのか？^{1,2,3)}
- (2) 励起子系がボーズ凝縮の様なコヒーレントな状態にある時には、光との非線型かつコヒーレントな相互作用を行なう結果として、どの様な光学現象が期待できるだろうか？^{4,5)}
- (3) ワニエ励起子を構成する電子と正孔の相対運動は、水素原子に擬えて理解されるが、では、水素分子に対応する励起子分子は、果して存在するのだろうか？⁶⁾
- (4) 高密度励起下での電子・正孔ガスの金属液滴モデルが、提唱されているが、⁷⁾どの様な条件の下で、金属液滴が存在し得るのだろうか？^{8,9,10)}

以上の様な問が陸續と湧き起つてくる。これらの問に対しても、秋元興一氏と井上雅博氏の協力を得て、我々なりの答を出して來た。しかし、この研究分野は、余りにも広大な未開の原生林の如き様相を呈し、我々は、この処女地の片隅に、ほんの小さな一筋か二筋の道筋をつけた様な段階にすぎないと思われる。この分野の理論的研究の難しさの一つには、我々が高励起状態を記述する方法をまだ充分に持ち合っていない事による。又高励起下の物性は、熱平衡から充分離れた準定常状態が外部からの光の pumping によって始めて実現されると云う意味で、典型的な開いた系の物性である。それ故に、この分野は、理論的にも未開拓の面白さがあり、かつ、laser と pulse 技術の最近の進歩によって、理論家の imagination が、忽ち実験に移される活気に満ちた分野です。この小稿では、この研究分野に於ける世界の趨勢を、我々の仕事を通して紹介したい。

§§ 2. 励起子分子

励起子分子は、一番理解しやすい概念であると思われる所以、この解説から始めたい。

§ 2-1. 励起子分子の結合エネルギー⁶⁾

励起子とは、半導体及び絶縁体の結晶中を伝播する電子的励起状態の分極波のエネルギー量子である。一方、バンド模型がよく成立つ場合には、これを伝導帯の電子と価電子帯の正孔とから成る複合粒子と見る事もできる。この複合粒子は特にワニエ励起子と呼ばれ、電子と正孔の相対運動は水素原子との類似性によって理解されている。逆に、水素分子に対応する二つのワニエ励起子の複合体である「励起子分子」が存在するか否かと云う問題が、十年前に提起された。

励起子分子は水素分子との類似性によって理解されるが、水素分子との大きな相違が次に列記する三点にある。

- (1) 軌道縮重のない、かつ等方的なバンド模型が成立する場合でも、分子を構成する二種の粒子の質量比の大小に第一の相違点がある。水素分子では、電子は原子核に較べて、1840分の1の軽さであるのに対して、励起子分子では、電子と正孔の質量比は、CuCl で 0.1, CdS で 0.3, Si で 0.7 と云う様に物質によっていろいろの値をとり、しかも水素分子の場合に較べ、3桁も大きい。
 - (2) 励起子及び励起子分子状態は、結晶の準安定な励起状態であるので、発光及び非輻射過程を通して、有限の寿命を持って、結晶の基底状態に遷移して行く。
 - (3) 有効質量近似の範囲内でも、ある結晶に於ては、電子や正孔の有効質量がひどく異方的であったり、又プロッホ状態が縮重している事がある。その結果、二次元的水素分子や軌道縮重に対応して多重励起子分子が期待されたりしている。
- (1) 第一の相違点に關係して、任意の質量比に対して水素分子の様な複合状態が安定であるか否かは自明でない。質量比の関数として、束縛エネルギーの計算を初めて試みた Sharma¹¹⁾ は、「質量比が 0.2 と 0.4 の間にある場合を除いて、励起子分子は安定である」と報告した。しかし、我々は彼の計算に誤りがある事を指摘して、更に電子・正孔の質量比が 0 と 1 の極限で、各々、水素分子及びポジトロニウム分子の波動函数に漸近する試行函数を用いて、系のエネルギーの変分計算を行ない、「どの様な質量比に対しても、励起子分子は安定である」ことを示す事ができた。⁶⁾ この計算の結果、励起子分子と励起子の束縛エネルギーの比は、質量が 0 から 1 へと増加するにつれ、0.3 から 0.027 へと単調に減少する。⁶⁾ Sharma の計算はしばらくの間かなりの人々に信じられていた様で、

0.3付近に質量比を持つ、II-VI族結晶では、励起子分子と云う概念は考えつかなかったが、我々の計算結果より、II-VI族結晶の CdS と CdSe でも励起子分子の存在が期待できた。この Suggestion に基いて、この励起子分子の存在が、塩谷研の実験で、確められた。^{12,13)}

(2) 励起子分子が最も安定な素励起複合体であるとしても、結晶中に作られた励起子が全て分子となって存在するとは限らない。分子の生成は二つの励起子が衝突して分子となる速度と、励起子や分子の寿命との兼合いで決る。故に衝突速度を増すために、励起子濃度を増す事が、すなわち強い励起が、励起子分子の生成のための必要条件になった。又、逆に、励起子分子の有限の寿命の故に、その発光過程を通して、分子の存在及びその電子状態を探る事が出来るのである。

(3) 相違点(3)に關係して、例えば、Ge と Si では伝導帯が4つ又は6つの谷より出来ておる、しかも、その有効質量が異方的である結果として、電子・正孔ガスの金属状態は、その運動エネルギーの増大が抑えられて、励起子分子ガスよりも、低い全系のエネルギーをもたらす。¹⁰⁾ その為に、Ge と Si では、電子・正孔ガスの金属液滴が容易に作られ、かつ、盛んに研究されて来た。しかし、我々の計算が示す様に、軌道縮重のない電子構造を持つ CuCl, CdS 及び CdSe では、励起子分子ガスの安定性が、実験によっても確められて來た。^{12,13)}

励起子分子の存在は、どの様に観測されるのだろうか？

初期の実験では、用いた laser 光の周波数が固定されているため、まづバンド間遷移で、電子・正孔ガスを作り、これが余分の運動エネルギーを格子系に与えながら励起子を作り、更に、二つの励起子が邂逅して励起子分子が形成されてゆく。この励起子分子を構成する一対の電子・正孔が消滅して発光し、他の電子・正孔対が单一励起子として結晶中に留る。この発光過程によるルミネッセンスとして、上田等は、励起子分子の存在を CuCl で確認した。¹⁴⁾ この発光は、励起子エネルギーより、励起子分子の結合エネルギーだけ低い位置にルミネッセンス・スペクトルのピークを与える。

励起子分子間の衝突及び発光後出来た励起子と分子との相互作用の効果をとり入れて、この発光スペクトルの形状を計算し、観測された発光曲線と比較する事によって、励起子分子の結合エネルギーと励起子分子系の有効温度を求める事もできた。^{12,15,16)} 励起子分子の運動エネルギーは、結晶温度より高い有効温度でボルツマン分布している事が読みとれた。しかし、励起子分子ガスが 4.2 °K 以下に冷えるには、分子の寿命のオーダーの時間が必要で 4.2 °K 以下の低温の熱平衡分布は、得にくい様である。これは、§ 2-3 で

論じる様に、分子のポーズ凝縮の可能性に対する大きな障害になる。そこで、我々は重心の運動量零の励起子分子を直接励起し、かつ励起子分子を発光スペクトルではなく、吸収スペクトルで観測すると云う願望を持った。励起子分子による二光子吸収は、桁はずれに大きな吸収係数を持つ事が示され、この巨大二光子吸収を用いて、この二つの願望が叶えられる事を示した。^{16,17)}

§ 2-2. 励起子分子による巨大二光子吸収

励起子分子は二つの励起子より出来ている事より、二光子で励起子分子を作る事を思いつくのは自然である。ここでは、この二光子遷移が二つの効果、すなわち、共鳴効果と巨大振動子効果によって励起子分子のみが共鳴的に強い遷移確率を持って励起される事を示す。¹⁷⁾

結晶の基底状態を始状態 $|g\rangle$ として、電子・光子相互作用の二次摂動によって二光子を吸収して、励起子分子が一つ作られた終状態 $|e_m\rangle$ に遷移する確率を求める。

ここに、 (N/V) は分極 ϵ と角周波数 ω を持つ入射光の密度であり、 κ は結晶の誘電率、 p_j は j 電子の運動量オペレーターである。中間状態 $|i\rangle$ としては、一光子を吸収して单一励起子が virtual $|c\rangle$ 励起された状態をとる。この遷移確率 $W_m^{(2)}(\omega = \omega_{ex} - \omega_m^b / 2)$ を、单一励起子の吸収ピークに於ける一光子吸収の遷移確率 $W_{ex}^{(1)}(\omega = \omega_{ex})$ と比較すると、 $CuCl$ の物質常数を用いて、 $W_m^{(2)}/W_{ex}^{(1)} \approx 3 \cdot 10^{-15}$ (N/V) となる。光子密度 (N/V) として $10^{15}/cm^3$ の入射光を用いると、单一励起子の吸収係数以上の強い吸収係数で入射光が減衰し、励起子分子が作られる事を意味する。これは、 $30\text{ MW}/cm^2$ の入射 power に当る。この吸収係数は、バンド間遷移の二光子吸収に比して、数桁大きくなるが、この理由は次の二つの効果で説明できる。第一の効果は共鳴効果である。バンド間二光子吸収の場合には、(1)式のエネルギー一分母が数 eV であるのに比して、励起子分子の場合には、中間状態エネルギー E_{ex} と光子のエネルギー $\hbar\omega$ の差 すなわち、励起子分子の結合エネルギー $\hbar\omega_m^b$ の半分で $CuCl$ では 15 meV となる。第二の効果は巨大振動子効果である。バンド間二光子吸収の場合には、第一の光子で励起された電子が、更に第二の光子と相互作用せねばなら

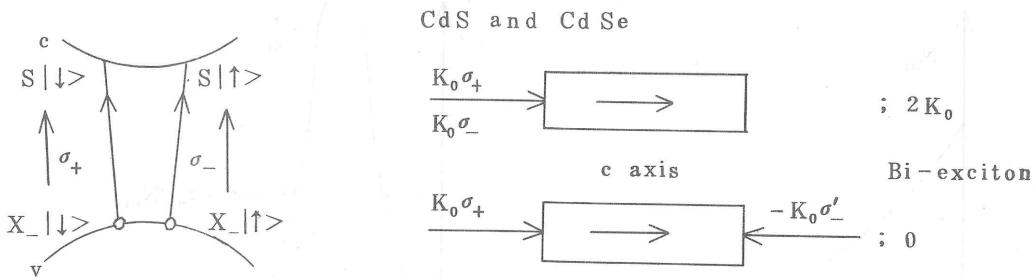
ない。一方励起子分子の場合には、第二の光子は、第一の励起子を中心として大きな励起子分子軌道内の任意の価電子を励起して、第一の virtual に作られている励起子と結びついて励起子分子を形成する。この第二の光子を吸収する価電子の選択の自由度が巨大振動子強度をもたらす。この二つの効果の故に、バンド間遷移による back ground の上に、励起子分子による吸収係数が $\hbar\omega = \epsilon_{ex} - E_m^b / 2$ に数桁大きなピークを作る事が期待できる。この性質を用いて二光子分光によって、励起子分子の存在が確められると併に、又、励起子分子を直接コヒーレントに作る事もできる。この論文が発表されて、1年後に、Paris の Gale と Mysyrowicz¹⁸⁾ によって、CuCl で期待通りの強い吸収係数を持って、励起子分子による巨大二光子吸収が観測された。

§ 2-3. 励起子分子のボーズ凝縮

励起子及び励起子分子は偶数個の fermion 粒子の複合体であるので、ボーズ粒子的振舞を示す。励起子のボーズ凝縮の可能性が論じられて来たが、直接許容励起子の場合にはポラリトンの効果がボーズ凝縮の可能性を打ち消す様に思われる。励起子と光子とはその分散曲線上の交点附近で共鳴的相互作用をする結果として、結晶中に於ては素励起は分極波としてのみ存在し、 $k = 0$ の横波が特に安定ではなく、より低いエネルギーを持つ分極波の分散曲線上を、格子系にエネルギーを与えるながら、連続的に下ってゆく。しかし、励起子分子は光子と共に共鳴的相互作用をする事がないので、分極波効果を蒙る事がない。更に、励起子分子は最もエネルギーの低い素励起状態であり、かつ液体ヘリウムに比して三桁も軽い重心運動の質量が、大きな量子効果をもたらす。この様な理由から励起子分子のボーズ凝縮を期待した。^{8, 15, 16)} 更に励起子分子は、高励起下の発光中心としての役割を果すので、分子の最低エネルギー状態に凝縮した分子からの発光は鋭いピークを作り、又分子の集団運動は、その特徴的な side band^{9, 15)} に観測される事を期待した。

CdSe をピコ秒 laser pulse で励起する事によって、この特徴的なスペクトルが観測されたとの報告も出た。¹⁹⁾ しかし、分子の発光寿命 (nano 秒) 以内に 4.2°K 以下の分子の運動エネルギーの熱平衡分布が得られているか疑問が残る。この困難は、巨大二光子吸収で励起子分子を直接コヒーレントに生成させる事によって、取り除く事ができると思われる。⁵⁾ 光源として運動量 $\hbar K_0$ を持つ進行波を用いれば、 $2\hbar K_0$ の運動量を持つ励起子分子が大量に作られ、この状態にボーズ凝縮させる事も可能である。⁵⁾ この励起法は励起子分子の二光子遷移に伴う自己誘導透過の現象をもたらす事が期待できる。⁵⁾ 一方、CdS と CdSe では、そのバンド構造と円偏光とを組み合わせる事によって、 $K = 0$ の励起子分子を直接励起出来る

事を示そう。⁵⁾この結晶の伝導帯と価電子帯は第1図の様な性質を持っている。



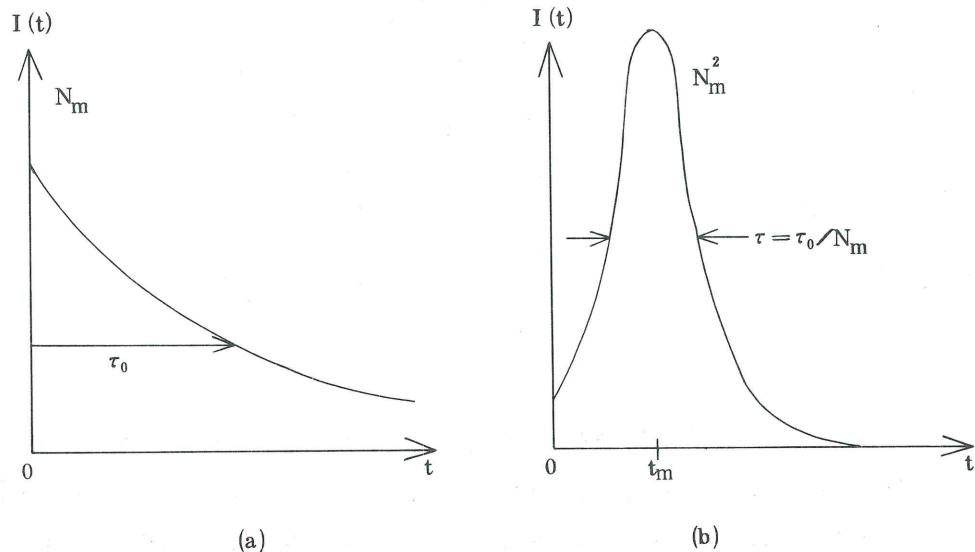
第 1 図

σ_- 偏光は価電子帯の↑電子のみを、又 σ_+ 偏光は↓電子のみを励起する。故に直線偏光で励起する時には、その σ_- と σ_+ 成分が、各々↑電子と↓電子を励起して、電子対と正孔対に対して共に singlet の安定な $2\hbar K_0$ の運動量を持つ励起子分子を生成する。他方、例えれば σ_- 円偏光を用いても分子は生成できない。なぜなら、 σ_- 偏光で励起される二つの↑電子は束縛した分子を形成できないからである。しかし、二つの $\sigma_- (\sigma_+)$ 円偏光を結晶の c 軸方向の異なる面から照射すると K_0 の $\sigma_- (\sigma_+)$ 偏光は↑(↓)電子を、又 $-K_0$ の $\sigma_- (\sigma_+)$ 偏光は↓(↑)電子を励起して、 $K=0$ の安作な励起子分子が生成されると予測される。この場合には、 $0^\circ K$ から出発して、励起子分子系の格子との熱平衡に接近する。

§ 2-4. ポーズ凝縮した励起子分子と光とのコヒーレントな相互作用⁵⁾

この様に生成された励起子分子ガスがポーズ凝縮の条件を満している時には、励起子分子のポーズ凝縮した系は分子の発光寿命 (nano 秒) の間は存在し続ける事になる。このポーズ凝縮した系のコヒーレントな性格が光とのコヒーレントな相互作用にどの様に反映されるかを、ポーズ凝縮した励起子分子ガスからの超放射と励起子分子による二光子遷移に伴う光の自己誘導透過の可能性を例にとって論じたい。

これらの励起子分子が独立に発光する時には、その発光強度は、その自然発光寿命 τ_0 で第2図(a)の様に指数函数的に減少してゆく。一方、この遷移に伴う双極子モーメントが同一の位相を持つ時には、これらの励起子分子は自発的かつ協力的に輻射場を放出する。この時、輻射場は τ_0/N_m の極度に狭いパルス巾と N_m^2 に比例する極度に強いピークを持つパルスとして発光する(第2図(b))。ここに N_m は結晶中にポーズ凝縮している励起子分子の数である。これが超放射である。まづ鉛筆状の試料を選ぶ事によって、軸方向の单一光モード C_k を選ぶ事ができる。励起子分子の遷移オペレーター $b_{-k}^\dagger B_0$ とポーズ凝縮した分子 B_0

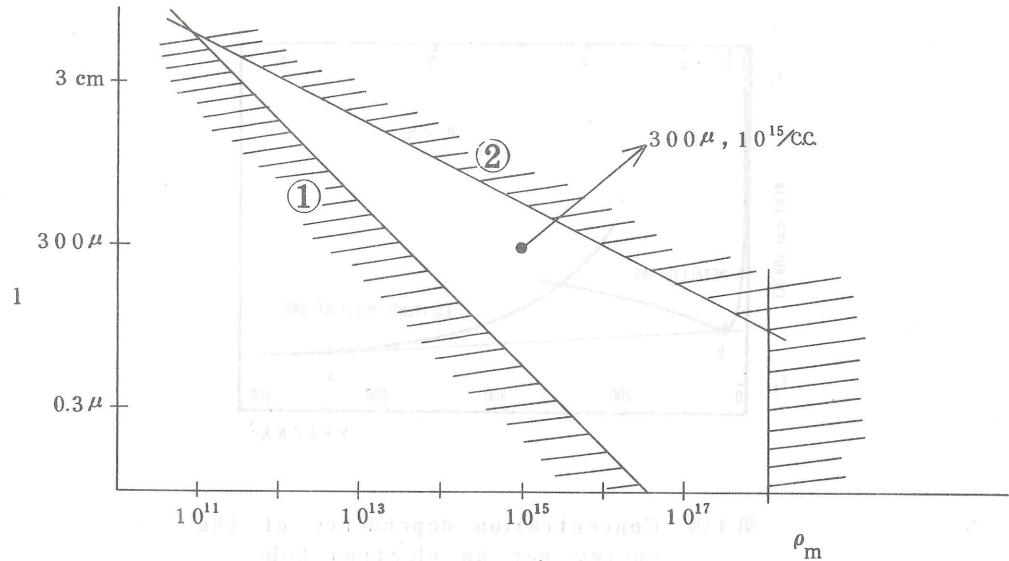


第 2 図

と発光過程で出来た励起子 b_{-k} の population difference $B_0^+ B_0 - b_{-k}^+ b_{-k}$ に対する Langevin 方程式を、光 C_k に対する Maxwell 方程式と連立させて、次の二条件の下で解く。①試料は少なく、放出された輻射場が feedback して誘導放射を起す前に、結晶から逃げ出せる。②この現象の特性時間に比して励起子分子の緩和時間が充分長い。その結果発光強度は次式の様に求められる：

①と②の条件は鉛筆状試料の長さ 1 とポーズ凝縮した励起子分子の濃度 ρ_0 に対する条件として、第3図の領域で満たされる。CdS に対しては、A点で、 $1 = 300\mu$, $N_0 = 10^{15}/\text{cc}$ となり不可能な値ではなく、この時パルス巾は 20 picosecond と期待される。⁵⁾ 但し、 $\hbar\omega_0 = 2\text{eV}$, 緩和時間 $T_1 = T_2 = 10^{-9}\text{秒}$ は発光の寿命で決ると仮定した。

又励起子分子による巨大二光子吸収と誘導二光子放出が起る様なコヒーレントな幅射場に対する自己誘導透過の可能性も論じられた。⁵⁾

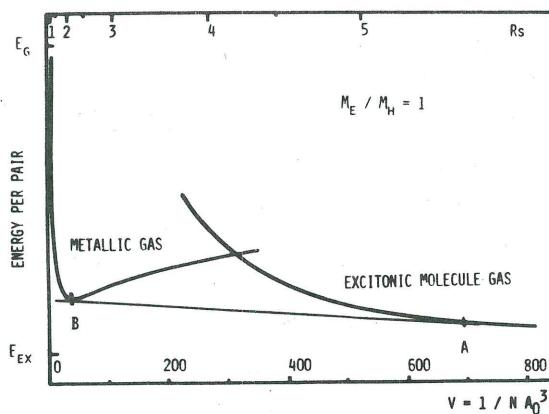


第3図

§§ 3. 高励起状態の絶縁体・金属転移^{8,9)}

単純な電子構造を持つ結晶に於ては、励起子分子が電子・正孔対当り最低エネルギーを持つ素励起状態であり、かつ、低温で余り励起濃度の濃くない時には、励起子分子ガス状態が実現されている。この場合には、分子間に働く Pauli の排他律に起因する反発力が exchange 引力に打ち勝ち、更に重心の質量が特に軽い結果、零点振動のエネルギーが大きく、Van der Waals 引力に打ち勝つて励起子分子は液化・固化せず、量子効果の大きなボーズ気体として振舞う。
 § 4-1 で紹介する励起子のボゾン記述³⁾を拡張して、励起子分子に対応するボゾン・オペレーターを導入して分子間のクーロン力と分子の理想ボーズ粒子からのずれをボゾン間に働く有効相互作用として取り入れる事によって、高励起状態のハミルトニアンをこのボゾン・オペレーターで展開する。このハミルトニアンに基づいて、Beliaev や Hugenholtz-Pines の方法を援用して、電子・正孔対当りの平均のエネルギーを第4図に示す様に、励起濃度の函数として描く事ができる。

一方高密度励起状態では、励起子及び分子の形成に働いていたクーロン引力が他の粒子によって遮蔽されて弱まり、その結果電子・正孔ガスの金属状態が実現される。この金属相の電子・正孔対当りの平均エネルギーの計算に当って、我々の興味ある濃度域では R.P.A. も modified R.P.A. も正当に使えない⁹⁾ので、我々は次の様な変分法を用いた。電子・正孔間には引力的な、



第4図 Concentration dependence of the energy per an electron-hole pair.

又同種粒子間には斥力的な相関が働くと思われる所以、次のヤストロ型の変分函数を導入した。

$$\Psi = \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{\Sigma^{(-)P}}{P} \phi_{k_1}(r_1) \dots \phi_{k_n}(r_n) \right]^* \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{\Sigma^{(-)P}}{P} \phi_{k_1}(R_1) \dots \phi_{k_n}(R_n) \right] \\ \cdot \prod_{i < j} f_1(r_i - r_j) \prod_{i < j} f_2(R_i - R_j) \prod_{i, j} f_3(r_i - R_j) \dots \dots \dots \quad (3)$$

ここで、第1及び第2の factor は電子及び正孔の平面波の Slater det. を示し、 f_1 、 f_2 及び f_3 は電子・正孔の密度演算子 ρ_k を ξ_k を用いて次の形に書ける。

$$\prod_{i>j} f_1(r_i - r_j) = \exp\left(-\sum_k x_k p_k \bar{p}_k\right),$$

$$\begin{aligned} \prod_{i>j} f_1(r_i - r_j) &= \exp\left[-\sum_k x_k \rho_k^* \rho_k\right], \\ \prod_{i>j} f_2(R_i - R_j) &= \exp\left[-\sum_k y_k \xi_k^* \xi_k\right], \\ \prod_{i,j} f_3(r_i - R_j) &= \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_k z_k (\rho_k \xi_k^* + \xi_k \rho_k^*)\right], \end{aligned}$$

この試行函数を用いて有効質量近似で n 電子・正孔ガスのハミルトニアンの期待値を求め、その最少値を与える変分パラメーター x_k, y_k, z_k を求めた。 $m_e = m_h$ の場合にこの様にして求められた電子・正孔対当りの平均エネルギーを励起濃度の函数として第4図に描いた。二相のエネルギーの v (濃度の逆数) 依存性は、A と B の二点で接する共通の接線を持つ。その時、A より低濃度側では分子ガス相が、又 B より高濃度側では電子・正孔金属相が安定である。A と B の間の濃度 ρ に対しては、絶縁相 A と金属相 B とが、体積比 $(A - \rho^{-1}) / (\rho^{-1} - B)$ で共存する。⁸⁾ 両相がどの様に共存するかを決めるには、境界エネルギーの計算が必要であるがまだ行なわれていない。

Ge と Si では、伝導帯の多谷の存在と有効質量の異方性が特に金属相を安定にしているが、¹⁰⁾ 我々の計算は単純な電子構造を持つ物質に於てもモット遷移濃度附近で電子・正孔ガス金属液滴の存在を示唆するものである。⁸⁾しかし、実験ではまだ確認されてはいない。

§§ 4. 多励起子系³⁾

現実の物質に於てはスピン縮重のため励起子分子ガスがより安定な状態として実現される。又励起子は光子との共鳴的相互作用を行なう結果として、結晶中に於ては分極波(ポラリトン)として知られる特異な分散を持つ状態としてのみ存在する。しかし、ここでは、励起子がどの程度までボーズ粒子としての性格を持ち、又その光応答にその性格がどの様に反映されるかを見るために、スピンのない系で、しかもポラリトン効果のない様な仮想的な場合に話しを限って、高励起状態を記述する一つの方法を提示したい。もちろん、励起子を励起子分子に置き変えれば具体的な場合を論じる事ができるが、理論の明快さを保つために励起子系に話しを限って、そのボゾン記述を § 4-1. で論じ、§ 4-2 では、ボーズ凝縮した励起子ガスが超流動を示すか論じたい。

§ 4-1. 多励起子系のボゾン記述^{1, 2, 3)}

励起子オペレーターは、低濃度の場合には近似的にボゾンの交換関係に従うが、理想ボーズ粒子からのずれは、濃度を増すに従って増大する。このボゾン的性格を利用して、仮想的なボゾン空間を導入し、この仮想空間に於て理想ボーズ粒子からのずれ及び励起子間の残留クーロン相互作用をボゾン間の有効相互作用として取り込める様に、多励起子の系の運動を記述する。その結果、高励起状態を記述するハミルトニアンは励起子に対応するボゾン。オペレーターで展開できる。このハミルトニアンを用いて全系のエネルギー・ボーズ凝縮状態を記述できる。又ボーズ凝縮した励起子系の電子状態を探るプローブとしての電磁波に対する線型応答も、このボゾン記述を用いると簡明に計算できる。^{3, 4)}更に、励起子系と光子系の非線型なコヒーレントな相互作用の記述にも、このボゾン記述が偉力を發揮する事を示すため、励起子系の光自己誘導透過の可能性をこのボゾン記述を用いて論じた。²⁰⁾この場合には、分極波(ポラリトン)効果が自己誘導透過に伴うパルス状の電磁波の進行を防げる結果、Haken と Schenzel の結論に反して励起子は光の自己誘導透過を示す事は不可能である事を示した。

§ 4-2. ボーズ凝縮した励起子系は超流動を示すか?

1970 年 Kohn と Sherrington²²⁾ は、ボーズ凝縮した励起子系は超流動を示さない

いとの結論に達した。電子に対する密度行列が非対角長距離秩序度を持つ事が、質量と電荷の超流動の欠如を意味するからである。しかし、電子と正孔に対する密度行列は、非対角長距離秩序度を持つ事から、我々は励起子の励起エネルギーの超流動を期待した。この電子・正孔に対する密度行列に対する運動方程式から、励起子系の物理量に関する保存則を求め上の結論に達した。²¹⁾

その他、三準位原子系に於ける二光子遷移に伴う自己誘導透過現象を論じた仕事と、^{23, 24)} 井上氏のフレンケル励起子の非線型ポラリトンの仕事²⁵⁾ と、更に、北大の貞方一也氏が来所されて共同研究した、ハバード・ハミルトニヤンで記述される金属・非金属転移を示す系に於て、両相の特長が光吸収スペクトルにどの様に反映されるかを研究した仕事²⁶⁾ とがあるが、ここではその解説は割愛したい。

文 献

- 1) E. Hanamura, "Theory of the High Density Excitons, I", J. Phys. Soc. Japan 29, 50 (1970).
- 2) E. Hanamura, "Theory of High Density Wannier Excitons", Proc. 10th Internat'l. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge, 1970, p. 487
- 3) E. Hanamura, "Theory of Many Wannier Excitons I". J. Phys. Soc. Japan. 37, Dec. (1974).
- 4) E. Hanamura, "Optical Response of Many Exciton System", Solid State Commun. 11, 485 (1972).
- 5) E. Hanamura, "Coherent Interaction of Bose-Condensed Bi-excitons with Radiation Field", Proc. 12th Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Stuttgart, 1974, to be published.
- 6) O. Akimoto and E. Hanamura, "Excitonic Molecule, I. Calculation of the Binding Energy", J. Phys. Soc. Japan 33, 1537 (1972).
- 7) L. V. Keldysh, Proc. 9th Internat'l. Conf. on Phys. of Semiconductors, Moscow, 1968, p. 1303
- 8) E. Hanamura and M. Inoue, "Many Electron-Hole Problem in a

- Highly Excited System", Proc. 11th Internat'l. Conf. Phys. Semiconductors. Warsaw, 1972, p. 711.
- 9) M. Inoue and E. Hanamura, "Contribution to the Theory of Metallic State in Electron-Hole System, I, II", J. Phys. Soc. Japan, 34, 652; 35, 643 (1973).
- 10) W.F. Brinkman, T.M. Rice, P.M. Anderson and S.T. Chui, Phys. Rev. Letters 28, 961 (1972).
- 11) R.R. Sharma, Phys. Rev. 170, 770 (1968), ibd. 171, 36 (1968).
- 12) S. Shionoya, H. Saito, E. Hanamura and O. Akimoto, "Anisotropic Excitonic Molecules in CdS and CdSe", Solid State Commun. 12, 223 (1973).
- 13) H. Saito, S. Shionoya and E. Hanamura, "New Luminescence Line Associated with the Inelastic Collision of Excitonic Molecules in CdS and CdSe", Solid State Commun. 12, 227 (1973).
- 14) H. Souma, T. Goto, T. Ohta and M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 29, 697 (1970).
- 15) E. Hanamura, "Theory of Emission Spectrum from Heavily Excited Semiconductors", "Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions" Plenum (1973), p. 121.
- 16) E. Hanamura. "Bi-excitons — Bose Condensation and Optical Response", "Excitons at High Density and Polaritons" (Springer Tracts in Modern Physics), ed. by H. Haken, to be published.
- 17) E. Hanamura, "Giant Two-Photon Absorption Due to Excitonic Molecule", Solid State Commun. 12, 951 (1973).
- 18) G.M. Gale and A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Letters 32, (1974) 727
- 19) H. Kuroda, S. Shionoya, H. Saito and E. Hanamura, "Observation of the Bose Condensation of Excitonic Molecules in CdSe", Solid State Commun. 12, 533 (1973). "Bose Condensation of Excitonic Molecules in CdSe", J. Phys. Soc. Japan, 35, 534 (1973).

- 20) E. Hanamura, "Theory of Many Wannier Excitons II"-Absence of Self-Induced Transparency-J. Phys. Soc. Japan 37, Dec. (1974)
- 21) E. Hanamura and H. Haug, "Will a Bose-Condensed Exciton Gas be Superfluid?" Solid State Communications, in press
- 22) W. Kohn and D. Sherrington, Rev. Mod. Phys. 42, 1 (1970).
- 23) E. Hanamura, Self-Induced Transparency due to Two-Photon Transition and Area Theorem, J. Phys. Soc. Japan (in press)
- 24) E. Hanamura, "Self-Induced Transparency Due to Two Photon Transition", Opt. Commun. 9, 396 (1973).
- 25) M. Inoue, "Non-linear Polaritons by Frenkel Excitons", J. Phys. Soc. Japan (in press)
- 26) I. Sadakata and E. Hanamura, "Optical Absorption in a Half-Filled Narrow Band", J. Phys. Soc. Japan 34, (1973) 882

短期研究会報告

「間接型強誘電性と構造的相転移」

世話人 小林謙三 (早大理工)
作道恒太郎 (電総研)
松原武生 (京大理)
中村輝太郎 (物性研)
星埜禎男 (物性研)

結晶における強誘電性の発生は、格子振動状態の変化を伴なう固体の相転移のもっとも基礎的な側面をあらわすものとして興味がもたれ、その微視的アプローチにおいて多大の成果があげられてきた。その結果、少くとも現象論的には強誘電性の発生と他の物理量間の関係はよく理解されたと信じられ、強誘電体を結晶物理学の典型的な例にしばしば用いられるようになっている。ところが、一部の強誘電体においては従来の現象論では全く説明できない特異な物理的性質を示すものがあることが、わが国的一部の実験家によってすでに 10 年以上も前から指摘されていた。これは結晶物理学の上からも、またそれを応用する立場からも、由々しい問題でありながら、比較的等閑視されてきたが、最近この 4 年来、この特異な現象が間接型強誘電性に起因することが明

らかとなって俄然活潑な研究対象となっている。しかしながら間接型強誘電性の研究は、わが国におけるよりもとくに欧洲において盛んで、最近開かれた欧洲強誘電体会議（1971年ディジョン）、強誘電体国際会議（1973年、エディンバラ）の中心的テーマの観があった。一方、中性子分光、光散乱、磁気共鳴、弾性測定、X線散乱強度の精密測定の進歩は単に強誘電体の相転移機構にとどまらず、一般の結晶の相転移に関する格子力学的機構に明確な知識を与えつつある。これらは構造的相転移とよばれ、最近の固体物理学におけるもっとも顕著な進歩の一つと云える。間接型強誘電相転移と構造的相転移とは実はきわめて密接な関係にあることが明らかとなりつつあり（同じ現象ではない）、従って両現象を強誘電性の固定的な概念にとらわれない立場で検討することは、きわめて重要であると思われる。このような観点から、とくに気鋭の若い研究者の積極的な参加を期待して、この短期研究会を開くことが、世話人によって企画、提案された。研究会は5月23日より25日まで2日半にわたって開かれた。参加者は前もって手紙による登録を終えた者のみに限ったが、登録者が140名に達し、この方面的関心の深さを反映し、したがって研究会は活潑な討論に終始した。とくに構造的相転移の研究において現在指導的役割を果している白根（米国ブ研究所）の参加は研究会の意義を一段ともり上げてくれた。

プログラムは次の通りである。

会場：物性研旧棟1階講義室

5月23日（木）午後1時30分より

座長 沢田 悅郎

間接型強誘電性 — Introductory Talk

小林謙三（早大理工）(60分)

間接型強誘電性の圧力効果.....

下司和男（原研）(40分)

座長 高木 豊

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ の間接型強誘電性.....

池田拓郎（東北大工）(40分)

DSP の two sublattice model.....

石橋善弘（名大工）(20分)

$\text{K}_2 \text{SO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ の混晶.....

沢田昭勝（名大工）(20分)

KDP と DKDP

上江洲由晃（早大理工）(20分)

コメント： $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$

弘津俊輔（東工大理）(10分)

5月24日（金）午前10時より

座長 野村 昭一郎

強誘電性と対称性.....

高木 豊（名大工）(60分)

Ammonium bisulfate の相転移系列.....

相 津 敬一郎 (日立中研) (30分)

座長 三井利夫

ソフトフォノンと電導電子.....

松原武生 (京大理) (60分)

座長 星埜禎男

中性子散乱による Lattice dynamical phase transition の研究.....

白根 元 (物性研) (60分)

座長 達崎 達

光散乱による lattice dynamical phase transition の研究.....

中村輝太郎 (物性研) (60分)

減衰の周波数依存性とポラリトン.....

潮田資勝 (物性研) (30分)

コメント: BaTiO₃ のポラリトン.....

富永靖徳 (物性研) (10分)

コメント: GMO のブリルアン巾の broadening

伊藤進一 (物性研) (10分)

SrTiO₃ と KTaO₃ のラマン散乱.....

植 寛素 (電総研) (30分)

コメント: 小林模型の動的性質.....

高田慧 (東教大理)

大成逸夫 (神奈川大工)

黒沢秀夫 (神奈川大工)

大村能弘 (東工大理)

5月25日(土) 午前10時より

座長 千原秀昭

ESRによる構造的相転移の研究.....

作道恒太郎 (電総研) (60分)

構造的相転移の機構.....

吉光浩二 (関学大理) (40分)

座長 丸竹正一

SsPbX₃ 系の構造的相転移.....

弘津俊輔 (東工大理) (30分)

原田仁平 (名大工)

飯泉仁 (原研)

臨界現象と central peak

八田一郎 (東工大理) (40分)

自由討論

以下にこれらの講演内容の概要を世話を人が解説することにする。(小林謙三)

1. 間接型強誘電性 — Introductory Talk 早大理工 小林謙三

強誘電相転移の秩序度 θ が分極 P を発生させるものではなく、 P は副次的に秩序変数との結合によって発生するような強誘電体を間接型強誘電体 (IPF) という。IPF 性のトリガー機構に対応するのが、まさに構造的相転移であり、前者の特徴は最後に P を発生する点である。

IPF に特有な現象は、 P と θ との結合の強さに依存して誘電的、電気-機械的、光学的、熱的性質などに反映することが解析されている。とくに θ の電界に対する感受率 η_θ が存在し、それと通常の η_P とが転移点で発散するため、電歪常数、電気旋光係数などが転移点近傍でピークをなすことは、従来の理論では全く導くことのできない重要な特徴である。

IPF 性の起因となる、 P との結合機構として(1)フォノンとの結合、(2)マグノンとの結合、(3)電子-格子相互作用が考えられるが、現在まで実験的に明らかなのは、(1)(例えは $Gd_2(MoO_4)_3$)、(2)(例えは KDP)，に属する数種の結晶にすぎない。一般の構造的相転移においては θ と共に強度変数 θ は物理的に実現することができない場合が多いが、IPF では $P - \theta$ 結合によって、電界によって θ を制御することができる点に着目すべきであり、これによって θ の微視的な実体を見出し、解析できる可能性がある。

IPF の現象論を展開する際、Landau の連続転移理論は重要な指針を与えるが、一次転移については充分の注意が必要であり、典型的な二次転移とする DSP は現在測定されている物理的性質のほとんどすべてについて IPF の現象論と定量的によい一致を示し、IPF 性研究の手掛りを与えることが指摘された。

2. 間接型強誘電性の圧力効果 原研 下司和男

下司は強誘電体とその周辺の物質の静水圧 p によるキュリー温度の変化 (dT_c/dp) _{$p=0$} を徹底的に調べている。その結果から (dT_c/dp) _{$p=0$} と相転移の機構を検討しているが、従来秩序-無秩序型、と変位型を区別できるとした Samara¹⁾ の主張は再検討を要すると述べた。このような状況であるから、間接型強誘電体を他の強誘電体と区別するような直接的な手掛りを与える (dT_c/dp) _{$p=0$} の情報はないようである。ただ間接型強誘電体では T_c での誘電率のピーク値に顕著な圧力変化がみられる。²⁾ ³⁾ とくに電歪定数 Q はその測定過程に従って $Q^p \equiv \Delta v^s / p_s^2$ 、 $Q^d \equiv \frac{\partial^2 \Delta v}{\partial p^2}$ と定義すると、これら 2 種の値は等しくなく、 Q^d は T_c 附近で大きな温度変化することが知られている。⁴⁾ DSP⁵⁾、 $(NH_4)_2SO_4$ ⁶⁾ は Q^p を用いると (dT_c/dp) _{$p=0$} は通常の強誘電体と同じ性質を示すが、 $NaNO_2$ は Q^d が顕著な温度依存性⁷⁾ を示す。

DSP型化合物においては高温より低温に向って I, II, III相が存在し, II, III相が極性軸をもつが, II - III相の一次転移は気一液相転移にみられるような, 対称の変化のない相転移の可能性があることを見出した。この点, 高木(名大)より, 高温型の単位既約表現が低温で実現する転移として実在しうる旨(事実 Ceにすでに見出されている)のコメントがあった。結晶相転移が質的なものではなく, 量的なものの例として興味深い。

文 献

- 1) G. A. Samara: Advances in High Pressure Research, vol. 1.
p. 155 (1969).
- 2) I. N. Polandov, V. P. Mylov and B. A. Strukov, Soviet Phys-Solid State, 10, (1969) 1754.
- 3) K. Gesi and K. Ozawa: unpublished.
- 4) J. Kobayashi, V. Enomoto and V. Sato: Phys. Stat. Sol. (b), 50 (1972), 335.
- 5) K. Gesi and K. Ozawa: J. J. A. P. 12, (1973) 1287.
- 6) S. Tsunekawa, Y. Ishibashi and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Japan 33, (1972) 862.
- 7) K. Gesi: Phys. Stat. Sol. (a) 15, (1973) 653

3. $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ の弾性異常 東北大工 池田拓郎

硫酸は星埜(東大)らによって強誘電性が発見されたが, 小林(早大)によって間接型強誘電性であることが指摘された。普通の強誘電体とくらべるとキュリー定数が異常に小さく, また格子歪が2%にも達するなど特異な物理性を示すが, とくに他の結晶とかけはなれた性質として最近 Unruh は硫酸の P_s が温度の低下とともに減少し, 遂に負になるという実験結果を発表していることである。しかしながら, 池田のパイロの実験は星埜らの結果を支持するもので, P_s が温度依存性を示さないことを明かにした。

この結晶の間接型強誘電転移に関連して分極以外の転移パラメータ々を導入して, 現象論的に弾性異常の説明を試みた。一次転移であるので η^6 項までとり, また格子歪を P_s によるも

のととのによるものとの和であることとした。この結果、誘電率をはじめとして、自発分極、自発歪、弾性コンプライアンスは々の温度変化によって合理的に説明できることを示した。唯一の例外はこれ歪のコンプライアンスだけで、これは実測値に問題があり、ドメインを固定した測定の結果をまたねばならない。

4. DSP の two Sublattice model 名大工 石橋善弘

DSP は I 相(高温パラ相)、II 相、III 相があり、I 相、II 相の空間群はそれぞれ D_4^4 , D_4^2 である。いま I 相の特殊点(C₂ 対称)にある Sr と一般位置にある原子 I, II を考えると、それらの点には電場が作用していて、そのため Sr, I, II は分極した状態にあると主張し、それらを P_{Sr} , P_I , P_{II} とする。かくすると DSP の状況は、ロッシェル塩の場合と全く同じと見做すことができ、ロッシェル塩に関する三井理論を適用した。すなわち、自由エネルギーを P_I , P_{II} , P_{Sr} および歪 x_3 で展開し、 x_3 を求めると、それは強誘電相では自発分極 $P_s^2 = (P_I + P_{II})^2$ の他に $P_I P_{II}$, $P_I - P_{II}$ に関する項の和として表わされるから x_3 は P_s^2 に比例しないのは当然だとしている。また常電相($P_I = -P_{II} = P_p(T) \neq 0$)でも上記 2 項の寄与のため P_s が消失する II-III 転移点で x_3 が I 相から延長してきた値と一致することも期待できるとしている。このようにすると、あえて P 以外の秩序変数を導入しなくとも DSP の物理的性質の異常は説明できることを強調しており、実験事実との定量的対応性の検討が望まれる。

5. (NH₄)₂ SO₄ - K₂ SO₄ 混晶系の相転移 名大工 沢田昭勝

硫酸の強誘電性の起因は結晶構造が比較的簡単にも拘らず、きわめて難解に思われる。とくにさきにも触れた P_s の温度依存性の特異性は実験的にも未だ問題があるので、沢田はこの点で新しい知見をえるために、NH₄⁺ イオンより簡単な K⁺ イオンを置換した固溶体について P_s の温度依存性を測定した。その結果 K⁺ の薄い濃度範囲では、純粋の硫酸と同じように、パイロ電荷は温度の低下とともに減少することが見出された。

上記の結果が硫酸の本質的な性質とすると、このもっとも自然な説明としては、フェリ磁性に類似の二つの sublattice モデルであると主張する。いま $P_s = P_{1s} + P_{2s}$ として、 P_{1s} と P_{2s} とが異なる温度依存性をもっと仮定すると、低温で P_s がゼロとなるのは両者が補償し合う結果であると考える。このような機構を仮定することは結晶構造からみては可能であるが、実証するのは、なお今後の課題であるとしている。

6. 間接型強誘電体 KH_2PO_4 , KD_2PO_4 の相転移 早大理工 上江洲由晃

KDP の転移機構はプロトンのトンネル運動と格子の光学モードとの結合モードの不安定性が転移をひき起すことが知られているから、秩序変数が分極である普通の強誘電体と本質的に異なり、小林らによって導かれた間接型強誘電体特有の現象が発現する筈であると予想した。しかし従来そのような報告がないのは P と θ との結合の強度が強いときは、普通の強誘電体との区別はきわめて困難となるためと思われる。そこで高感度 X 線歪計を用いて、転移点近傍における電歪定数 Q の挙動を丁寧に調べた結果を述べている。KDP, DKDP ともに著しい特異性が見出された。自発歪は P_s の増加とともに増大するのに対し、外部電界によって誘起する電歪は逆に減少する。すなわち、 Q^s は正で温度依存性はないが、 Q^d は負で著しい温度依存性を示す。これは間接型強誘電性の現象論と全く一致する。さらに、この結果は KDP, DKDP の相転移機構には本質的な差はなく、何れもプロトン — フォノン結合モデルが正しいことを示している。

7. コメント：「硫酸の自発分極の温度依存性」 東工大理 弘津俊輔

すでに池田、沢田の項で述べたように、硫酸の自発分極の温度依存性は実験的に確定的な結果がえられていない。そこで弘津は①D-E履歴曲線による法、②焦電荷法、③焦電流法、④分極反転による法を用いて P_s を測定し、かつ熱処理の効果を検討した。そのうちもっとも信頼できるのは焦電荷法であった。

熱処理をしてない試料についての焦電荷測定の結果は Unruh の報告と定量的にはほぼ一致することを見出したが、熱処理の時間を増すと温度依存性が鈍くなり、既述の星埜、池田らの結果に近づく。勿論熱処理をする際分解しないように注意したが、何故 P_s の特性がこのように変るかは現在まで明らかでない。

(以上小林謙三担当)

5月24日(金) 午前の部

前半 野村昭一郎
 座長 後半 三井利夫

「強誘電性と対称性」名大工 高木豊 群論の一つの応用として間接型強誘電体の一つのミクロな模型と考えられるものを提示した。 $P_{2,2,2}(D_2^3)$ の対称をもつ結晶を例に考えるが一般化することは容易である。この結晶群の対称操作を回転 $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ と並進 $\tau = \frac{1}{2} (a_1 + a_2)$ を用いて $(\hat{E}|0)(\hat{X}|\tau)(\hat{Y}|\tau)(\hat{Z}|0)$ にて表わすと、単位格子胞中の一つの一般の位置 α は、これらの操作で順次 β, γ, δ に移される。 $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ の点の組が対称操作で互に移り変わるしかたは第1表のようになる。いま $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 点にそれぞ

第1表

操作 \ 位置	α	β	γ	δ
$(\hat{X} \tau)$	β	α	δ	γ
$(\hat{Y} \tau)$	γ	δ	α	β
$(\hat{Z} 0)$	δ	γ	β	α

れ全く任意のベクトル $P^\alpha, P^\beta, P^\gamma, P^\delta$ をおいたとき

$$P^\alpha + \hat{X}P^\beta + \hat{Y}P^\gamma + \hat{Z}P^\delta = 4P_A$$

$$P^\alpha + \hat{X}P^\beta - \hat{Y}P^\gamma - \hat{Z}P^\delta = 4P_{B_3}$$

$$P^\alpha - \hat{X}P^\beta + \hat{Y}P^\gamma - \hat{Z}P^\delta = 4P_{B_2}$$

$$P^\alpha - \hat{X}P^\beta - \hat{Y}P^\gamma + \hat{Z}P^\delta = 4P_{B_1}$$

で定義される新しい4つのベクトル $P_A, P_{B_3}, P_{B_2}, P_{B_1}$ によってはじめのベクトル $P^\alpha, P^\beta, P^\gamma, P^\delta$ は一意に分解される。つまりこれは任意のベクトルの組の点群 D_2 の A, B_3, B_2, B_1 既約表現の基底への分解に相当する。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 点における電場を $E^\alpha, E^\beta, E^\gamma, E^\delta$ とすればこれらも同様に既約成分に一意に分解でき

$$E^\alpha = E_A + E_{B_3} + E_{B_2} + E_{B_1} \quad \text{etc.}$$

ただし

$$4E_A = E^\alpha + \hat{X}E^\beta + \hat{Y}E^\gamma + \hat{Z}E^\delta \quad \text{etc.} \quad (1)$$

となる。分極をそれぞれ $\mu^\alpha, \mu^\beta, \mu^\gamma, \mu^\delta$ とし、それらは永久双極子の部分と誘起された部分に

分けられるるとすると

$$\mu^\alpha = \mu^{\alpha 0} + \mu^{\alpha i} \quad \text{etc}$$

永久双極子の部分は結晶の対称性から

$$\mu^{\beta 0} = \hat{X}\mu^{\alpha 0} \quad \mu^{\gamma 0} = \hat{Y}\mu^{\alpha 0} \quad \mu^{\delta 0} = \hat{Z}\mu^{\alpha 0}$$

が期待される。誘起部分については各点の分子場に比例すると見なされるから

$$\mu^{\alpha i} = \hat{\chi}^\alpha E^\alpha, \quad \mu^{\beta i} = \hat{\chi}^\beta E^\beta, \quad \mu^{\gamma i} = \hat{\chi}^\gamma E^\gamma, \quad \mu^{\delta i} = \hat{\chi}^\delta E^\delta$$

とおける。さらに $\mu^{\alpha i}$ に対する既約成分への分解を利用すると

$$\mu_A = \hat{\chi}^\alpha E_A \quad \mu_{B_3} = \hat{\chi}^\alpha E_{B_3} \quad \mu_{B_2} = \hat{\chi}^\alpha E_{B_2} \quad \mu_{B_1} = \hat{\chi}^\alpha E_{B_1} \quad (2)$$

が得られる。そこで結晶中の電場は分極から生ずる電場と外場 E^{ex} の和と考えると

$$\left. \begin{aligned} E^\alpha &= E^{ex} + \hat{A}\mu^\alpha + \hat{B}\mu^\beta + \hat{C}\mu^\gamma + \hat{D}\mu^\delta \\ E^\beta &= E^{ex} + \hat{X}\hat{A}\hat{X}\mu^\alpha + \hat{X}\hat{B}\hat{X}\mu^\beta + \hat{X}\hat{C}\hat{X}\mu^\gamma + \hat{X}\hat{D}\hat{X}\mu^\delta \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

の形をもつ。ただし行列 \hat{A} etc. は $\frac{4\pi}{3}\hat{E}$ + 双極子場の和 etc. である。(3)を(1)に代入すると

$$\left. \begin{aligned} E_A &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) (\mu^{\alpha 0} + \mu_A) \\ E_{B_3} &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_3} + E_x^{ex} \\ E_{B_2} &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_2} + E_y^{ex} \\ E_{B_1} &= (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z}) \mu_{B_1} + E_z^{ex} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(4)と(2)を組合わせると

$$\begin{aligned} [(\hat{\chi}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})] \mu_A &= (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} \times \hat{D}\hat{Z}) \mu^{\alpha 0} \\ [(\hat{\chi}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} + \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_3} &= E_x^{ex} \\ [(\hat{\chi}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} + \hat{C}\hat{Y} - \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_2} &= E_y^{ex} \\ [(\hat{\chi}^\alpha)^{-1} - (\hat{A} - \hat{B}\hat{X} - \hat{C}\hat{Y} + \hat{D}\hat{Z})] \mu_{B_1} &= E_z^{ex} \end{aligned}$$

が導かれる。 $\hat{\chi}^\alpha$ が温度変化する場合に、これら左辺の係数の中で最初に発散する方向に自発分極が現われる。これから $\mu^{\alpha 0} = 0$ の結晶でも発散があれば、対称の変化しない2次の相転移が可能であることが結論される。上の理論をロッシェル塩に適用すると三井理論と異なっているが、この点についても議論がされた。

「Ammonium bisulfateの相転移系列」 日立中研 相津敬一郎 氏が独自発展させた強誘電性相転移の群論的分類理論に照して NH_4HSO_4 の各相の位置づけをおこなった。相津の理論は既に

K. Aizu: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 937.

にまとめられているので詳細は割愛するが、 NH_4HSO_4 の真の原型相(Prototypic phase)

は空間群 Pmmn に属し、この相から誘導されたフェロ相 (ferroic phase) として相転移系列



が、相続ぐ格子振動モードの不安定性により引きおこされる。なお Ba \rightarrow B1 の転移は homophone でない（すなわち Ba 相と同じソフト・モードのどんな凝縮からも生じない）ことが理論的に結論される。

相津は“間接型強誘電体”について氏の独自の意見を述べた。

「ソフト・フォノンと伝導電子」京大理 松原武生 「電気分極と電気伝導」の研究会で浮び上った三つの問題点について未解決ながら予想を述べた。三つの問題点とは

(1) Ge Te, Sn Te 等では多数の伝導電子があり、そのため LO モード, TO モード, プラズモンの長波長振動数が接近していく Lydane-Sachs-Teller の法則は破れている。

TO がソフト化するとき LO, TO, プラズモンの間の関係は一般にどうなるか。

(2) Ge Te は 670 K に構造変化があり、Sn Te は 0 K まで相変化はないと考えられているが、Sn Te の相転移の有無は含まれる伝導電子の数に依存するのではないか。

(3) Ge Te, Sn Te は何れも超伝導体になるが、それにはソフト・フォノンの存在が何かの役割を果しているかの 3 点である。

(1)については Varga による簡単な理論が紹介され、調和近似の範囲で TO モードにソフト化に伴い、LO, プラズモン速成波の一つはソフト化することが示された。(2)については Kristoffel のモデルに基づいて伝導電子と光学フォノンの結合に起因する構造変化が論じられた。(3)については Cohen 等の半導体の超伝導性の理論にもとづいて議論がなされた。

(以上松原武生担当)

5月24日(金) 午後の部

この午後は、中性子散乱および光散乱による lattice dynamical phase transition (ソフトモード相転移とも呼ばれる。) の研究についての議論に当てられた。たまたま中性子の白根元氏がブルックヘブンから、また光散乱の潮田資勝氏がカリフォルニア大 (Irvine) から物性研に滞在中であったことが、議論に活気を与えた。

中性子散乱による lattice dynamical phase transition の研究

ブルックヘヴン・物性研 白根 元

まず、中性子散乱がソフトモード相転移の重要な研究手段である。とくに、 $T > T_c$ でラマン不活性な場合には中性子がほど唯一の研究手段となることを説明した。逆格子空間の一点において、 T_c に向って発散する $1/\omega_0^2$ を見つければオーダー・パラメーターを決定できることを述べ、例として $Tb_2(MoO_4)_3$ の場合はソフトモードは Zone boundary であり、オーダー・パラメーターは Zone boundary に関連した原子の動き Q_0 で P_s は歪を通しての2次的な現象であることがわかったことを述べた。

また、 Q_0 を構成する各原子の動き ξ_j は、逆格子空間における中性子散乱の強度分布から直接決定でき、とくに $KO_2 PO_4$ ではプロトンと K-P 格子振動が結合したモードが凍結されていることが直接証明されたことを強調した。

光散乱による lattice dynamical phase transition の研究

物性研 中村輝太郎

光散乱によるソフトフォノン相転移の研究についていくつかの話題を述べた。中性子散乱が q のあらゆる値に対するレスポンス関数を与えるのに対し、光散乱は $q \approx 0$ に対するレスポンス関数を与える。しかしソフトフォノン相転移においては格子力の非線型性が重要であり、その結果多音子過程が生じ、ソフトフォノンは異常に大きな減衰を示す場合が多い。そのためラマンスペクトルをありきたりの方法で測定、解析してもソフトフォノン相転移に関する informative な結論を直接的に得ることはできない。それを克服する一つの方法はポラリトンを前方散乱で観測する方法であり、 $Ba Ti O_3$ において成功していることを述べた。またこの方法からマイクロ波誘電率が求められることを述べた。

つぎに KDP 系の強誘電体のラマンスペクトルは、Kaminov-Damen により、 $\omega_0^2 \propto (T - T_c)$ に従う（転移点 T_c で 0 になる）ソフトフォノンによるものと解釈された。一方、Cowley は、圧電性結晶では非調和格子力のために、いわゆる central peak の出るべきことを予言したが、Katiyer ら She らが、スペクトルを二つのモードに分解し低い方のモードのスペクトル巾の温度変化から $\omega_\infty^2 \propto (T - T_0)$ 、($T_0 < T_c$) の存在を見出だしたことから、間接的にセントラルモードの存在を結論した。

さらに光散乱によるセントラルモードの観測の可能性について議論した。

最後に、 $T > T_c$ において $Ba Ti O_3$ はラマン不活性であるが、ラマン散乱が観測されており、いろいろ議論のあるところであるが、これについて説明した。

減衰の周波数依存性とポラリトン カリフォルニア大・物性研 潮田賛勝

潮田は、ラマン散乱で観測されるフォノンの減衰巾の周波数依存性をポラリトン効果（準前方散乱）を用いて測定する方法及びその GaP における結果を示した。結晶中の原子の置かれたポテンシャルの非調和性から、ラマン散乱スペクトルにおけるフォノンのピークの巾（減衰）とピークのずれが生ずるから、この測定は、ソフトフォノン転移をする結晶の格子力の非調和性という重要な問題を解くための実験的な手がかりを与えることになる。

GaP では、フォノンの減衰関数 $\Gamma(\omega)$ は、 $\omega = 345 \text{ cm}^{-1}$ 附近にピークを示すことが観測され、これは、フォノンが三次の非調和性によって TA(x) と LA(x) の二つのフォノンに分れるという、プロセスによるとして説明された。Pb Ti O₃ のソフトフォノンに同じ方法を適用して測定中である。

コメント : Ba Ti O₃ のポラリトン 物性研 富永靖徳

ポラリトンの応答関数の虚数部 $\chi''(\omega)$ と ω との積のスペクトラルピークを ω_p とすると

$$\frac{1}{\omega_p^2} = \epsilon_0 \left(\frac{2\pi}{q} \right)^2 + \frac{1}{\omega_0^2}$$

が得られることを導き、実際実験的に $\frac{1}{\omega_p^2}$ と $\left(\frac{2\pi}{q} \right)^2$ をプロットすると、直線にのることを見出だした。このことは、Ba Ti O₃ の E-フォノンは over damped であるにもかかわらず、 ω_p が、減衰のない場合と同じ分散関係に従うことを示すものである。この直線の傾きから ϵ_0 を求めることができる。

コメント : GMO のプリルアン巾の broadning 物性研 伊藤進一

フェロ相の a 軸と b 軸に沿って進行する波（フェロ相では C₁₁-mode, C₂₂-mode, パラ相では C₁₁ = C₂₂ と呼ぶ）の減衰定数は、T_c の上から近づいても下から近づいても、T_c 近傍で臨界的に増大する。とくに C₁₁ - mode の異常は顕著である。

パラ相の C₁₁ = C₂₂ mode フォノンの異常は、2つのソフトフォノンとの結合によるものとして、Pytte の理論によって説明できるようである。しかし、フェロ相の臨界指数の意味は明瞭でないと述べた。

Sr Ti O₃ と KTa O₃ のラマン散乱 電総研 植 寛素

まず、KTaO₃ と SrTiO₃ の逆誘電率 $\chi^{-1} \propto (\tau_0 + 2Q_{12}\sigma)$ のストレス σ に対する勾配

から、電歪定数を決定することができた(ここに, $Q_{12} < 0$)。

つぎに $KTaO_3$, $SrTiO_3$ において, $\omega_0^2 \propto (\sigma - \sigma_c)$ (σ_c は臨界ストレス) に従うソフトモードを温度 2 K で観測するのに成功した。すなわち、ストレス下で誘電率が発散するのに対応した、コクランモードの凍結の観測に成功した。観測されたソフトモードのラマン line-shape は減衰調和振動子モデルで実験と合わせることができる。線巾は比較的せまく、underdamping であるが、臨界ストレスに近づくと急激に増大する。これをフォノン-フォノン相互作用で説明する考察を行なった。

$(Sr_{1-x}Ba_x)TiO_3$ のラマン散乱についても述べた。

コメント：小林模型の動的性質 東教大理 高田 慧，神奈川大工 大成逸夫，
神奈川大工 黒沢秀夫，東工大理 大村能弘

圧電性を有する KDP 型強誘電体では、ソフトモードと TA フォノンが結合して音速 0 となることがよく知られている。そこで、小林モデルを一般化し、プロトン系に、TO および TA フォノンを結合させ、松原グリーン関数を用い、摂動法で調べた。

得られた音速の温度依存性は、Brody-Cummins の実験結果とよい一致を示す。

Kaminnov-Damen のラマン周波数が 0 となる温度と、音速が 0 になる温度との差についても論じた。

(以上中村輝太郎担当)

5月25日(土) 午前の部

構造的相転移という言葉は Structural phase Transition の訳語であり、使われ始めてからもう 5 年にもなるが、その概念は必ずしも明確ではないようである。一方、ソフト・フォノンの凍結に基づく相転移は変位型強誘電性も一緒に含めて、Displacive phase Transition, あるいは、24日の題目にある lattice dynamical phase transition と呼ぼうとする試みもあるが、この用法も未だ落ち着いていない。本研究会 25 日の構造的相転移に関する講演は、もっぱらその代表例である。 $SrTiO_3$ の 105 K 相転移のような、ブリアン帯境界(以下 Z.B. と略する)のソフト・フォノンの凍結による相転移についてであり、この分野における最近の研究の動向について色々な方面から解説された。

“ESR による構造的相転移の研究” 作道恒太郎(電総研)

酸素八面体の回転がオーダ・パラメターである構造的相転移の場合には、ESR という測定手段が独特の威力を示すことが出来る。そのわけは、スピン・ハミルトニアンの係数の大きさ

だけでなく、むしろその主軸の方向がオーダー・パラメーター(φ)に比例する情報を与えてくれるからであり、測定精度もイオン変位にして 10^{-3} Å と極めて高いからである。このような利点を生かして、最近 A. Müller たちが Sr₂O₃ の 105°K 相転移の臨界現象を、その動的および静的な性質に亘って、巧みに観察することに成功している。低温期における $\langle \varphi \rangle$ の自発値の温度変化を調べると、 $\langle \varphi \rangle_s \propto (T_c - T)^\beta$ となり $\beta = 1/2$ の Landau 現象論が成立する領域と $\beta = 1/3$ となる臨界領域があり、それが $\epsilon = (T - T_c)/T_c \sim 0.1$ で移行することが見出された。更に、転移点 T_c のごく近傍では ESR 線巾が指数関数的に増大しており、その温度特性の解析から $\langle \varphi \rangle, \varphi$ についての情報も引き出すことができた。

その際、異方的感受率 $\chi(\vec{q}, \epsilon) = \chi_0 [q^2 - (1-\Delta) q_\alpha^2 + 1/\kappa_0 \epsilon^\nu]^{-1+\eta/2}$ が関係し、結果として最も妥当な臨界指数の値は、 $\alpha = 0, \beta = 1/3, \tau = 1.29, \nu = 0.65, \eta = 0, \Delta = 1/40$ であろうとされた。一方、転移点のごく近く約 1°K のところで、いわゆる central peak の巾 ρ と ESR 線巾 $\Delta\omega$ の温度傾向が交錯することに基因する changeover が認められた。それは例へば共鳴線の形の変化などに反映しており、その値から $T - T_c \sim 1^\circ\text{K}$ で $\rho \sim 70 \text{ MHz}$ という半定量的評価をえた。

“構造的相転移の機構” 吉光浩二（関学大理）

Z.B. ソフト・フォノンによる相転移現象は実験事実として充分確認されているにもかかわらず、一方それの格子不安定性の起源を理論的に考察する試みは従来おどろくべく少なかった。強誘電的ソフト・モードの場合は、Cochran-Angerson らが示したように、“displacive” な双極子一双極子の長距離相互作用と “restoring” な短距離相互作用が相拮抗していて、転移温度で near-cancellation していることが本質的であった。rigid ion model の枠組みのなかで、この考え方を一般の \vec{q} に拡張して考察してみると、例へば Si Ti O₃ の R₂₅ モードの場合には、双極子相互作用が安定化に働き、短距離相互作用が不安定化の方に働いているという結論になった。これはコクラン・モードの場合と丁度両者の役割りが逆になっていることであり、この事が 特性にどう反映すべきかを調べてみるのは、今後に残された興味ある問題であろう。

“Cs pb X₃ の構造的相転移” 弘津俊輔（東工大）、原田仁平（名大）、飯泉 仁（原研）

Cs pb Cl₃ や Ss pb Br₃ 結晶に起っている successive な相転移の研究が、最近二つの研究グループによってほぼ全貌が明らかとなった。これらの相転移はいづれも Z.B. ソフ

ト・フォノンに由来するものであって、 $S_{\text{S}} \text{pb} C_{13}$ では M_3 , $Z_{\mathbf{q}}^X$, $Z_{\mathbf{q}}^Y$ が、 $C_{\text{S}} \text{pb} B_{13}$ では M_3 , $Z_{\mathbf{q}}^X + Z_{\mathbf{q}}^Y$ がそれぞれ高温から順次凍結してゆくことが X 線。中性子散乱その他の実験事実から判つて来た。特徴的なことは、この結晶におけるイオンの熱振動振巾は約 0.5 \AA° と異常に大きいことである。そのことは相転移があるいは秩序・無秩序型であろうかという推測を呼んでいるが、今のところ否定的な線が強い。

“構造的相転移における臨界現象と central peak” 八田一郎（東工大）

前述の S E R のところで触れたように、構造的相転移の場合には、かなり広い臨界領域が存在しているので、臨界現象を研究するための新しい分野となっている。 Sr Ti O_3 や KMn F_3 などでの臨界指数は実験的に E S R (前述) ラマン散乱、中性子非弾性散乱などから色々と求められている。一方、理論的には、Stanley, Cowley a Bruce, Aharony たちが研究を行なっている。例へば、Cowley らは renormalization group 法と $\epsilon (= 4 - d)$ 展開を用いて離界効果を調べ、planar Heisenberg model ではなくむしろ classical isotropic Heisenberg model と同じ臨界指数の組を持つべきであることを示している。

Aharony は ϵ 展開で ϵ^2 までとてこの系を調べ、Heisenberg fix point の他に cubic fix point も安定になることを示した。

セントラル・ピークについては、中性子非弾性散乱によってその存在は確認されたが、その巾に関しては分解能のために判つていなかった。前述の S E R により一つの推定が行なわれたが、八田らは $\text{KM}_2 \text{F}_3$ につき超音波分数の測定から、 $T - T_c \sim 1^\circ\text{K}$ で 20 MHz $T - T_c \sim 4^\circ\text{K}$ で 170 MHz であろうという測定を行なった。 (以上作道恒太郎担当)

「微小ギャップ半導体および半金属の物性」

上記標題の研究会が5月30日(木), 31日(金)の2日間開かれた。出席者が非常に多くなりそうで、物性研講義室では収容しきれないと予想されたので生産技術研究所大講堂を借用したが、事実100名近い多数が参加した。物性研の大型 meeting room の弱体さは共同利用研究所の名に値しないのは本当に情ない。

半導体研究の大きな流れは、一つは禁止帯ギャップの大きい結晶の主として光学的研究に、もう一つはギャップの小さい縮退半導体や負ギャップすなわち半金属の、主として輸送過程に分流してきたような観があるが、この研究会はその後者の流れのこれから水路に棹さそうという目論見であった。

しかし縮退半導体のうちあまり微小でないギャップをもつものと、半導体表面層の二次元電子系については積極的な講演募集をひかえようと、中途から世話人の集まりで話合った。それらまで入れると研究会が大きくなりすぎる心配があったからである。結果的には半導体表面に関連する研究はかなり盛込まれた。それだけ本邦でのこの方面の研究が活発なためであろう。

研究会の目次は下に掲げるようなものとなった。目次の番号順に内容を簡単に紹介する。(より詳しい内容は報告集として印刷され、本稿を書いた時点ではかなりの残部がある。興味ある方は共同利用掛まで請求されたい。)

一 目 次 一

(1) Introductory Talk — 微小ギャップ半導体 —

(阪大・理) 川村 肇

(2) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の格子誘電率の組成並びにキャリア — 濃度依存性について —

(阪大・理) 川村 肇, 高野脩三

邑瀬和生, 西清次

(3) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の電子易動度

(東大・工) 滝田宏樹, 田中昭二

(4) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ のトンネル効果

(東大・工) 高崎金剛, 田中昭二

- (5) Sn_{Te} , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の相転移（熱中性子散乱による研究）
（原 研）飯 泉 仁
（日立 中研）小松原 育一
- (6) 半金属（V族, VI-VII族）の結晶構造の安定性
（東北大・理）森田 章
（福島大・教）安 部 寛
- (7) 微小ギャップ半導体のバンド構造と格子振動
（京大・理）松 原 武 生
（都立大・理）小野寺 嘉 孝
- (8) Hg Se の赤外反射スペクトルと誘電分散の異常性
（阪大・工）真 鍋 慎一，三石 明善
- (9) Hg Te の Magneto Optics
（東大・工）内 田 慎一，吉崎 亮造
田 中 昭二
- (10) $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ の Shubnikov-de Haas 効果
（阪大・基礎工）成 田 信一郎
- (11) $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 合金の圧力による相転移
（阪大・基礎工）成 田 信一郎
- (12) 縦磁気 Shubnikov-de Haas 効果に対するスピン効果
（東大・理）大 川 房 義
- (13) Hg Te の一軸性応力下の低温電流磁気効果
（東大・工）滝 田 宏樹，谷 村 信朗
田 中 昭二
- (14) n-In Sb の ESR の線幅
（松下電器無線研）杉 原 硬
- (15) 強磁場下のエキシトニック相：相図及び超音波吸収
（九州共立大）長 井 達三
（九大・理）都 築 俊夫
- (16) 強磁場中の Bi におけるエキシトニック相研究における二・三の問題点
（九大・理）間瀬 正一，坂 井 武
後 藤 信 行
- (17) Bi におけるエキシトニック相のアルフェン波による研究
（東大物性研）寿栄松 宏仁，田沼 静一

- (18) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金におけるエキシトニック相転移の探索(予備実験)
(九大・理) 松本泰国, 白石直孝
間瀬正一
- (19) 二次元電子系の相図-Wigner の結晶の可能性
(東北大・理) 福山秀敏
- (20) 層状物質における二次元電子・正孔液体の理論
(東大・理) 倉本義夫, 上村光
- (21) 狹いバンド・ギャップを持つ半導体の表面反転層
(東大・理) 植村泰忠, 大川房義
- (22) シリコン反転層の量子輸送
(学習院大・理) 五十嵐達治, 若林淳一
川路紳一
- (23) 表面担体と結合した磁気プラズマ表面波
(九大・教養) 中山正敏
- (24) ピスマスの縦磁気抵抗におけるマグネット・フォノン効果
(東大物性研) 田沼静一, 稲田ルミ子
- (25) 半金属および微小ギャップ半導体の負性伝導とその問題点
(京大原子エネルギー研) 森本武
- (26) グラファイトの臭素化
(東大物性研) 樋口行平, 田沼静一

* * * * *

((1)より(14)までは微小ギャップ半導体の物性についての研究である。)

- (1) 川村は introductory talk において、微小ギャップ半導体の特徴的な性質について三つ言及した。(i) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ は Pb Te 例で L_6^+ が価電帯上縁に、 L_6^- が伝導体下縁になってその間にギャップをつくり、 Sn Te 例では L_6^+ と L_6^- のエネルギー位置が逆転する。したがって x の適当な値 ($x = 0.35$) で gapless の物質となる。(ii) Pb Te と Sn Te では低温で Γ 点の TO フォノンがソフト化することが中性子回折で見出され、微小ギャップと関連があり、また結晶の相転移とも関連があるらしい。(iii) Pb Te の誘電率はやや古くから色々の方法で測られており、400～3000 と値が測定法でことなるが、いづれも大きい。
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ での誘電率の温度変化から、 $x \geq 0.2$ で相転移の可能性が示唆されている。
- (2) 融液成長法でつくられたいいくつかの $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 試料 ($x = 0 \sim 0.29$) について、

Faraday 配置 ($\vec{H} \not\parallel \vec{q}$) のマイクロ波 (\vec{q}) の磁気プラズマ波の測定から, cyclotron resonance active mode (CRA) と inactive mode (CRI) の二つの modes を分離解析することにより, 格子誘電率 ϵ_L とキャリヤー濃度 N が求められる。いろいろの x および N をもった試料について, ϵ_L と $E_G + 2E_F$ (電子を価電子帯から伝導帯に励起するに必要なエネルギー) の関係をもとめたところ, $E_G + 2E_F$ が $250 \rightarrow 60 \text{ meV}$ と減少するにつれて, ϵ_L は約 $1000 \rightarrow 11000$ と急激に増大する結果がえられた。これはバンド間励起による電子・フォノン相互作用によってフォノンのソフト化が生ずるとすれば, その励起エネルギーの減少によりソフト化が促進され, ϵ_L の増大をまねくものと考えられた。

(3) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.13 \sim 0.31$) の n-型試料についての電流磁気効果の実験研究である。ふつう Bridgman 法ではこの mixed crystal は p-型の高濃度キャリヤーのものしかえられないが, 結晶化温度を低くした融液育成法で n-型半結晶をえた。観測された結果のいくつかの特質は, (i) 50 K 以上のホール易動度 μ_H は $x = 0.13$ のものでは $T^{-2.4}$ と強く温度に依存するが, $x = 0.30$ のものでは $T^{-1.3}$ とかなり弱くなる。(ii) 低温易動度は測られた試料のうち $x = 0.13$ のものが最大で $6.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に達する。(iii) $<100>$ 方向に電流を流すときの横磁気抵抗 ($H \not\parallel <100>$) と縦磁気抵抗を比べると, 後者が 2 倍以上大きい。また大きな Shubnikov-de Haas 振動が $10 \sim 45 \text{ kOe}$ で観測される。これらは, バンドギャップの x, T 依存性 (Dimmock の式: $E_g = 180 - 520x - 0.47T$) meV ならびに関連する有効質量の変化, 低温での大きな ϵ_L でつよく遮蔽されたイオン化不純物散乱と音響フォノンによる電子散乱, 電子の等エネルギー面の異方性などを考えて計算するとだいたい測定された事実が説明できる。またこの物質のソフトフォノンの問題にかかわる光学フォノンの散乱は 100 K 以上で効いてくるようにみえる。

(4) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のフォノン・エネルギーをトンネル効果を用いて研究する試みである。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 半結晶 ($x = 0.23$, 正孔数 $6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) のエッチした表面に Si O_2 を 600 \AA ていど蒸着し, その上に Pb をスポット状にとりつけトンネル接合をつくる。トンネル電流の電圧による分散の形から, この試料のギャップは 60 meV ともとめられ, Dimmock の式の値 62.4 meV と一致する。二次微分 d^2I/dV^2 のバイアス電圧依存性にはいくつかの pair の山, 谷があらわれ, それらをフォノン assisted なトンネリングと考えると, フォノン・エネルギーとして, $\Gamma\text{-LO}: 15.0 (14.1) \text{ meV}$, $\Gamma\text{-TO}: 3.5 (3.9)$, $L\text{-LO}: 12.0 (11.8)$, $L\text{-TO}: 10.5 (11.2)$ がえられた。これらの()の値は比較のための Pb Te について既知の値である。TO フォノンのみが Pb Te に比べてソフト化している傾向があらわれ

ている。

(5) Ge Te は 700 K で NaCl 型からヒ素型へ相転移すること, Pb Te は 0K まで NaCl 型であることがはっきりしているが, Sn Te ではこの相転移を肯定する報告と否定する報告があり判然しない。この Sn Te における不明確さは試料のキャリヤー濃度の大きさが相転移をさまたげたり, 転移温度を低めたりするためであろうとの推測のもとに, なるべく低キャリヤー濃度の試料(p 型, $0.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)について熱中性子散乱の 333 反射強度の温度依存性を追求した。97 K 附近にその折れまがりがあり, 二次的相転移であると判断された。この強度変化を低温側で解析すると, ヒ素型構造として, 二つの副格子の <111> 方向への相対変位が $0.086 \times (1, 1, 1)$ となり, 室温の Ge Te での値の約 $\frac{1}{3}$ くらいの値となった。Ge_{1-x}Sn_xTe 系における転移温度 T_c の x 依存性の既存の報告は, x = 0 で $T_c = 700 \text{ K}$ から x = 0.65 で 300 K まではほぼ直線的であり, x > 0.7 では直線よりも急激に下降し x = 1 (SnTe) で 0 になっている。しかし $0 < x < 0.65$ の間の直線性を延長すれば Sn Te において $T_c = \text{約 } 120 \text{ K}$ がえられる。今回えた 97 K はそれに近いが, なお残存キャリヤーの影響で T_c が幾分低下しているのかもしれない。

キャリヤーの存在が電子・フォノン相互作用によって TO フォノンの振動数に影響を与えるとの考え方で T_c に対するキャリヤー数の効果が考察されたが, 関連する物理パラメーターが多く結論はえられていない。

(6) 5B 族元素 As, Sb, Bi (それと 80 k bar 以上での P) は A7 型結晶構造 (いわゆるヒ素型) をとる。これは単純立方晶 (SC) を NaCl 的に副格子二つに分け, 一方を他方に對し [111] 方向に u だけずらし, かつ格子全体を [111] 方向に引張って菱面体 (菱面角 α) としたものである。 α のかわりに $\cos \alpha = (1 + 2\epsilon) / (2 + \epsilon^2)$ の ϵ を用いると, SC は $u = 0.25$, $\epsilon = 0$ IC 対応する。常温常圧のヒ素では $u = 0.2276$, $\epsilon = 0.08188$ である。ヒ素は 120 ~ 150 k bar で tetragonal IC, Bi は 27 k bar で monoclinic IC, P と Sb はそれぞれ 110, 70 k bar で SC IC 転移する。ここでは SC とわざかにエネルギーのちがうと思われる tetragonal や monoclinic も簡単のため SC とみなして, A7 と SC の相転移を扱った。すなわち As と Sb について, pseudo potential の二次の摂動理論の範囲で crystal energy を ϵ と u をパラメーターとして計算し, 安定な値での ϵ と u を求めた。結晶構造のもう一つのパラメーターは単位胞の体積にひとしい球の半径 r_s であり, これを現実の結晶の値にとると, As では $u = 0.218$, $\epsilon = 0.0624$ の A7 型が安定な構造と計算された。また体積を 10 % 圧縮すると, SC に近づき更に圧縮すると SC が安定化

する。一方、体積を2%以上に膨脹させるとA7の浅いmin.の他に=0.25, ε=0.12,(単純菱面体, SR)にやや深いmin.が生ずる結果がえられた。体積をさらに膨脹させるとFCCが最安定になる。このような非現実的なlow densityの安定構造が生じたのは近似が二次のためで、covalent bondingに相当する三次以上の振動を取り入れる必要がある。

なおこの取扱いでは、フォノンのソフト化による変位型相転移の可能性が考えられるが、具体的には立入っていない。

(7) Sn Te の TO フォノンモードのソフト化とその著しい温度依存性を第一原理から説明しようとする試みである。この物質のバンド計算はいくつかなされているが、(311)面に沿った方向では計算がなかった。(311)面とそれに同等な面でかこまれた Jones Zone は10個の価電子を収容するが、この面に沿って約2eVの一定値に近いエネルギー・ギャップが生じていることが pseudo potential 法の計算から明かにされた。このことは複素誘電率ε₂(ω)が $\hbar\omega \approx 2 \text{ eV}$ にピークをもつことの直観的な説明となる。したがって pseudo potential 中のほとんど自由な電子の模型が、格子振動の固有振動数を計算するにもあてはまるだろうと思われる。この線に沿った pseudo potential を Sn⁴⁺, Te⁶⁺イオンに対し設定し格子振動の分散曲線を計算中である。途中段階であるが TO モードは低く出てソフト化の徵候を示した。同じ方法を Ge Te について応用すると、TO モードは純虚数の指動数となって NaCl 型が不安定であることを示す。

(8) Hg Se や Hg Te も微小ギャップ半導体の重要な例である。一般に微小ギャップ半導体では電子間遷移と格子振動のエネルギーが接近して相互作用が生じフォノンのソフト化や誘電関数の異常があらわれる。N型の $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリヤーをもついくつかの Hg Se について反射スペクトル ($10 \sim 100 \mu\text{m}$) をとった。大まかに二つの構造がみとめられ、一つは $4.5 \sim 15 \mu\text{m}$ に生ずる反射のエッヂで、その波長はキャリヤー濃度と温度に依存する。これを ω_+ モードとする。他の一つは $80 \mu\text{m}$ 付近の dip でその長波長側に二つの substruc-tures をもつ。これを ω_- モードとする。これら ω_{\pm} モードは I.Yokota のプラズモン・LO フォノン結合モードとしておおよそ説明される。すなわち Kramers-Kronig 解析によって LO モードと TO モードを分離し、キャリヤー数 N の平方根に対してプロットし、 ω_+ , ω_- を計算すると、 ω_- モードは計算と実験がよく一致する。ただし ω_- モードの長波長側の構造については不純物モードとしては強すぎ、まだよく分らない。 ω_+ モードはとくに低温においてキャリヤー濃度による変化以上に大きく計算値より実験が低波数側へシフトしている。このことを誘電関数 ε(ω) に寄与する Γ_8 のバンド間遷移の項によって説明できるかどうか検討

中である。

- (9) Hg Te は Γ_8 バンドエッヂでほとんどゼロ・ギャップの物質である。Ge, Si も Γ_8^+ が価電子帯となっておりその magneto-optics はよく研究されている。Hg Te について遠赤外領域(3~22 meV)での magneto-optics (H≤60 kOe) を実験的にしらべた。ランダウ準位については<100>, <110>, <111>に磁場を加えたときの測定から許容遷移($\Delta n = \pm 1$)とバンド warping と k-linear 項による禁止遷移とが解析され、 Γ_8 バンドのいわゆる Luttinger パラメーターが実験的にもとめられた。不純物準位がゼロ・ギャップ結晶で存在するかどうかは興味があるが、磁場をかけて有限ギャップをつくるとその中に離散的にあらわれてくる。アクセプターおよびドナーと思われるものが強磁場で見出されたが、アクセプターは H→0 の極限に延長しても resonance state として存在しうる結果であるに反し、ドナーは H→0 では帶縁に合致してしまうようである。不純物準位の束縛エネルギーについては、ドナー、アクセプター両準位ともクーロンポテンシャルと静磁場の Yafet らのモデルから期待される値からはいちぢるしく外れる。しかし Γ_8 バンドのバンド間相互作用を磁場に不变と仮定して誘電関数 $\epsilon(q)$ の中にとりこむと、イオン化エネルギーの磁場変化はかなりに説明されるようになる。
- (10) $Cd_x Hg_{1-x} Te$ は x 値とともに半金属から半導体へ転移することが知られている。この固溶系で、Shubnikov-de Haas 効果が調べられたが、特徴的なこととして、横効果の振動にはきれいなスピン分離がみられるが、縦効果の振動では、半金属側(x < 0.15)では上向スピンに対応する H_N^- の山が消失し、半導体側(x > 0.16)でもその山が著しく小さくなる。著者らはこの物質で大きなスピン・軌道相互作用を伴った散乱がこの現象の主因であるとして、横磁気抵抗と縦磁気抵抗を Kubo 公式にのっとって計算した結果、えられたレベル間の遷移の選択則より実験を説明することができた。また Kane の k・p 理論によるこの系の有効質量と band gap をもめたところ実験と合う結果を得た。スピン分離因子 |g| は x = 0.156 (ギャップが零) で peak をもつように変化することが実験より解析された。
- 横・縦効果における H_N^- の山の高さがいは(10)で大川[4]により別の説明が与えられたが、著者はその説明に反対する理由として、半導体側で H_N^- と思われるピークがいちぢるしく高磁場側へよることの説明ができそうもないことをあげている。
- (11) Hg Te は 13 k bar の静水圧下で Zincblende 型から Hexagonal cinnabar 型へ相転移し、Cd Te は 30 k bar で Zincblende から Na Cl へ転移することが知られている。この研究では $Cd_x Hg_{1-x} Te$ 合金系での室温における静水圧による相転移の状態図がつ

くられた。測定量は電気抵抗とX線回折である。結論的にいえば、 x が $0 \sim 0.09$ ($x=0.09$ は $\Gamma_6 - \Gamma_8$ のバンド反転の組成) の半金属側では Zincblende-Hexagonal cinnabar の転移が実現し、抵抗は転移圧に達すると急激に増大する。 x が $0.09 \sim 1$ の半導体側では昇圧とともに増大していた抵抗が減少をはじめる。この圧力が NaCl 型への転移圧であることが X 線回折から同定された。このとき Hall 効果の測定から正孔数が増大していることがわかった。(この正孔の増加の原因についていくつかの可能性が推論された。) さらに昇圧すると急激な抵抗の増大がある。ここが Hexagonal sinnabar 型への転移を示す。

- (12) 成田らにより(10)でのべられた縦磁気抵抗の振動におけるスピントルク効果に対し、成田らと別の解釈の可能性を指摘した。低温で、誘電率の大きいためのスクリーンされた短距離非磁性散乱体による弾性散乱を Kane モデルの成立するこの物質について適用すると、半導体側ではスピントルク散乱よりスピントルクをフリップしない散乱が優越する。このとき縦磁気振動の line shape を計算するとランダウレベルの状態密度が高エネルギー側へ尾を引く反映として $N\uparrow$ のピークは $N\downarrow$ のピークよりかなり低くなる。半金属側ではスピントルク散乱もノンフリップ散乱と同程度に効く。このことを考慮に入れればスピントルク分離がみえにくくなると予想される。また $0\uparrow \rightleftharpoons 0\downarrow$ の散乱では Efros のメカニズムが成立つことがわかり $0\downarrow$ の縦磁気のピークは消失することになるが、これも実験にあらわれているようである。
- (13) これは(9)と関連する研究である。HgTe の伝導帯と価電子帯はいづれも Γ_8 バンドで、 k 空間の Γ 点で縮退してちょうどゼロ・ギャップになっている結晶であるが、一軸性の圧力を加えて対称性を低めてやると、縮退がとけて、微小なギャップをもつ半導体になる。この研究では一軸性の圧力を 7×10^8 dyne/cm² といどまで加えて、かつ磁場を $0 \sim 50$ kOe かけたときの縦および横磁気抵抗を測定した。このとき温度を $1.2 \sim 77$ K の範囲で変化させ、結果 $<111>$ または $<100>$ 方向への一軸性圧力、磁場、温度を変化させたときの電気抵抗とホール係数の測定から、一軸応力下での伝導帯と価電子帯のランダウ準位の挙動が推論された。とくに加圧により伝導帯の 0 レベルと価電子帯の 1 レベルの高さの逆転が生ずることが負の磁気抵抗などの複雑な現象をひきおこす点に興味の焦点がある。
- (14) n型 InSb の ESR から、g因子の電子濃度依存性および温度依存性が Isaacson や Kaplan と Knopka によって、また ESR 線幅の実験は Isaacson や Gershenson et al によって研究されている。g因子の電子濃度依存性は Kane モデルでよく理解できるが線幅 ΔH の濃度・温度依存性は未解決である。 $n = 10^{13}$ cm⁻³ の桁の電子濃度のものでは線幅 ΔH は 15 K 以下では降温とともに増大し、また n の増大とともに減少する。一方 $n \geq 10^{14}$ cm⁻³ の試料では ΔH は温度降下とともに減少し、また n の増大とともに増加する。前者のば

あい電子は不純物バンドに落込んでかなり局在しているため核スピンと hyperfine 相互作用して inhomogeneous broadening を生じていると解釈される。この研究は $n \geq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の試料での ΔH について理論的計算を行なったものである。スピンに依存し、波数ベクトルの方向にも関係する異方的なエネルギーは Rashba-Sheka が combined resonance を論ずるときに考えたものだが、これが不純物散乱によって平均化する過程、つまり一種の motional narrowing をとり入れて、 ΔH の観測された温度が大体説明できることを、Kubo-Tomita の理論形式に従って計算した。

* * * *

(以下(15)～(18)に半金属のエキシトニック相についての研究を抄録する)

(15) 磁場下のエキシトニック相の転移温度とその他関係量について、電子・正孔各々一つのランダウ・レベルが関与するモデルについて半金属・半導体を統一的に論じた。転移温度 T_c を伝導帯・価電子帯の重なりエネルギー $2g$ (半金属) またはギャップエネルギー $2g_B$ (半導体) の関数としてみると、半金属側では g の大きい方へ裾をひき、半導体側では $g_B = -1.35$ (単位は $g = 0$ の対称バンドのときの T_c のエネルギー) で $T_c = 0$ となる。電子と正孔の両バンドの非対称度が大きくなると半金属側も g の裾がより小さいところで切れるように推移する。もっとも高い T_c は、対称形のバンドで、重なりエネルギー $2g = 1.85W_B$ (W_B はエキシトンの束縛エネルギー) のとき生じ $kT_c = 0.45W_B$ となる。

また超音波吸収の異常吸収ピークの温度依存性をみると、 T_c^{\max} ($g \neq 0$ で T_c の max のあらわれるところ) から異常吸収がおきはじめ、降温とともに T_c^0 ($g = 0$) でピークの増大は ∞ の傾斜を示し、 $T < T_c^0$ のある値で極大をつくって、更に降温するとピーク値は低下する。このような傾向は、間瀬らの実験と定性的に合うようであるが、不純物及び秩序パラメーターのゆらぎ効果を入れないと量的比較をするに至らない。

(16) 間瀬らは 2, 3 年以前より Bi の強磁場・低温における超音波巨大量子減衰の峰値の異常を見出し、それを説明するため、エキシトニック相の発現を主張している。この研究ではその主張の基礎にさかのぼって、実験を検討しつつある諸因子を報告した。(i)今回新しく見出された事実は；エキシトニック相の期待できない低磁場で、電子の減衰峰と正孔のそれが互に近い磁場(磁場の差 ΔH)にあるとき、 \vec{H} の方向をかえたときの低磁場側の峰の高さ $\alpha(T, H)$ の様子が、 $\alpha/H \propto \Delta H^{-1}$ のごとく増大し、 ΔH がある大きさ以下になると有限値に収束すること。しかしその α の温度変化は正常金属から期待されるごとく振舞うこと、などである。(ii)もとも

と $\alpha(T, H)$ の異常として見出され、エキシトニック相の発現のためとされていた事実は、 ΔH があるていど以上小さいとき、 α は $1/T$ より強く温度低下とともに増大し、やがて飽和し、さらに低温で減少する傾向である。またこのようならばいには二つの峰の磁場間隔 ΔH は T の減少とともに減少し、ついには二つの峰は合体して巨大な峰となる。(i)の事実は、半金属のばあいには歪みポテンシャルが磁場の変化を介して状態密度の変化に依存することを考慮すれば、エキシトニック相の出現していない正常金属において、よく説明される。また(ii)の事実をエキシトニック相の出現としてではなく、正常金属の系で説明するためには、正常状態においても ΔH が T とともに顕著に減少する機構が存在しなければならないと考えられる。これには状態密度 $N(E_F)$ の変化に対して ΔH がどのように変化するかを検討する必要があるが、その検討はまだ完了していない。しかし Landau 準位の幅を Lorentian であらわした式から期待される $N(E_F)$ の温度依存性よりも、実験事実はずっとなだらかな変化を示唆している(π/kT)。したがって正常状態のままで(ii)の事実を説明することは困難であろうと推論される。

(ii) 純 Bi でエキシトニック相の出現が主張されている実験的根拠は超音波巨大量子減衰の異常性のみである。そこでこの研究では、他の物性によるエキシトニック相の研究が肯定的結果を与えるならば、その相転移は一層強く支持されるだろうとの動機にもとづく。電子と正孔のそれぞれある Landau number の準位に属するキャリヤーが励起子をつくって基底状態に凝縮するならば、全体のキャリヤー数 n にその分だけ欠落が生ずるはづである。これを見る最有力の手段は Alfvén 波の速度 V_A の異常をさぐることである。 $\frac{1}{\pi}(V_A/2H)^2 = m^* n$ にひとしい (m^* は電子と正孔のある種の還元質量) からである。Alfvén 波はマイクロ波領域で励起され、平行平板試料の面に磁場とともに垂直に入射する光反射の、磁場の強さの変化に対するファブリ・ペロー型干渉縞の測定から、波の速度がきめられる。たとえば $H \parallel$ trigonal 軸のばあい、 $T = 1.2 \sim 10$ K, $H = 20 \sim 100$ kOe の範囲で、90 kOe 付近に顕著な $m^* n$ の減少 (dip) がみられ、その dip のていどは低温で著しくなるように温度変化する。この磁場の方向と強さはエキシトニック相出現に対し間瀬らの示唆するものにごく近い。しかし温度変化の範囲は転移温度の予想からは高温にずれすぎているようにも思える。この実験結果はエキシトニック相転移による説明が可能であると共に、正常金属のフェルミ準位の磁場変化に由来する $m^* n$ の dip としても説明できないことはないようである。なぜなら Fermi 分布の tail の温度変化が $m^* n$ の温度変化に与える効果は測定されたものの数 10 % に上ると評価された。フェルミ準位の dip とエキシトニック相出現の favorable な条件とは略一致するという運命的な事情によって、観測された $m^* n$ の dip の温度変化は、さらに綿密にしらべら

れなければならない。

- (18) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金は $x = 0 \sim 0.07$ が半金属, $x = 0.07 \sim 0.22$ が半導体, $x > 0.22$ が再び半金属となる特殊な合金系であることが知られている。この研究では、半導体組成の合金において磁場を加えることによってギャップを十から一に変えられることを利用し、ゼロギャップ付近のエキシトニック相の研究を行なう予備段階の報告である。 $x = 0.089$ の試料を温度勾配の大きい($74^\circ\text{C}/\text{cm}$)炉中で $0.27\text{mm}/\text{h}$ の微速度で結晶成長させ、予期通り半導体になったことを抵抗の温度係数よりたしかめ、ギャップ 12meV をえた。これに 4.2K で $H(\parallel \text{trigonal})$ を加えると、横磁気抵抗の測定より 50kOe 付近でゼロギャップ、それ以上で半金属にかわることがたしかめられ、Brandt のエキシトニック相の実験と同じような状態をえた。しかし主目的である超音波減衰にあらわれるエキシトニック的異常をみようとする実験は、数 100MHz の超音波を用いてこころみたが、共鳴線があらわれず、まだ成功していない。おそらく超音波の周波数が十分高くなかったためと思われ、実験を改更中である。

* * * *

(以下(19)～(23)に二次元電子系あるいは表面キャリヤーについての報告を抄録する)

- (19) Si の表面反転層では電子密度 $n = 10^{11} \sim 10^{13}/\text{cm}^2$ の擬二次元系がつくられ、縮退している。また液体 He 表面に鏡像力によって引きつけられた電子“膜”は $n = 10^5 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ の密度で、 $T = 1\text{K}$ でも古典系を形成する。これらの二次元電子系で条件をうまく適合させると、運動エネルギーに比べて電子間クーロン作用が 2 枠も大きくなりうる。したがって電子系の Wigner 結晶が形成されうる。二次元系での固体をいかに定義するか、また縮退・非縮退が固化にどう影響するかが問題であるが、前者については横波の存在を固体の証拠とした。また後者に関連し、統一的取扱いに好都合なため Self-Consistent-Harmonic-Approximation (SCHA) の方法を採用した。これによって液相・固相の状態図を電子密度に対してつくった。まだ Wigner 結晶の実験的検証はなされていない。
- (20) 半金属や微小ギャップを与える二次元電子系と三次元電子系とで、多体効果のあらわれ方がどう異なるかを、電子・正孔液体系の基底エネルギー、一粒子励起スペクトル、集団励起モードの分散関係について理論的に検討した。相關エネルギーの計算には Hubbard の一般化された RPA を用い、電子・正孔質量比 σ をパラメーターとして、励起子ポア半径を単位とした平均粒子間隔 r_s に對して電子・正孔対の基底エネルギー（運動エネルギー + 交換エネルギー + 相關エネルギー） E_{tot} を計算した。これによると二次元励起子が、三次元励起子に比べ r_s で

3分の1小さいところで4倍の束縛エネルギーをもつ。また伝導帯の谷が二つある系で比べると σ が1より小さくなるに従って、二次元と三次元の上述の差ははなはだしくなってゆく。集団励起モード、とくにプラズマモードには、次元による差が一粒子励起スペクトルよりも更に顕著にあらわれる。

相互作用を考慮すると、半金属の基底状態として、電子・正孔濃度 $N_p (\propto 1/r_s^2)$ 、二次元) は両帯の重なりエネルギーが有限のうちに不連続的に0になる。多谷構造の半導体では、ギャップエネルギーを減少させてゆくと、励起子相が生ずるまえに系は半金属に転移する。つまり二次元では励起子の束縛エネルギーが大きいにかかわらず、励起子相は三次元以上に生じにくい。

- (21) 微小ギャップ半導体 ($Hg_{1-x} Cd_x Te$) の表面反転層は Si の表面層とちがった性質をもつ。スピン・軌道相互作用が大きく、点対称を欠く表面ポテンシャルによるバンド間相互作用のため、無磁場でもスピン縮重が解けており、また磁場中で g -因子が増大して、ランダウレベルの逆転(ランダウ番号の小さいレベル(\downarrow)がランダウ番号の大きいレベル(\uparrow)より上にくる現象)が生じたりする。

$Hg_{1-x} Cd_x Te$ のエネルギー分散は Kane モデルでうまくあらわしうるが、このモデルと Dirac 方程式の類似にもとづいてランダウレベルの反転の様子が容易に解析できることを示した。

- (22) p-Si の n 型 MOS 反転層の擬二次元電子系の伝導度テンソルは σ_{xx} のみ研究されてきたが、この研究では σ_{xy} についても実験が行なわれた。(100)面の n 型反転層について、1.1 K, 97 kOeまでの磁場で、電子密度を変へるためのゲート電圧の変化に対し $E_{\text{Source-Drain}}$ を一定にして I_{S-D} と E_{Hall} を測定(または I_{S-D} を一定にして E_{S-D} と E_{Hall} を測定)し σ_{xx} と σ_{xy} を求めた。 σ_{xy} は散乱のないときは $-N_s e c/H$ 、(N_s は表面電子密度)となるが、散乱があると $(\Gamma/\hbar \omega_c) \sigma_{xx, \text{peak}}$ だけ絶対値が減少することが Ando らによつてみちびかれていく(Γ は散乱によるランダウ準位の幅)。実験はその理論と合うようにみえる。すなわち、理論に合致させるようにきめた Γ は易動度 μ から計算される値 $\Gamma = \text{const.} \cdot (H/\mu)^{1/2}$ と略一致する。但し Γ の \sqrt{H} への比例性は実験が不足でたしかめられていない。

- (23) 伝導キャリヤーの存在する系がある平面で区切られ半無限になっているとき、その境界面に磁気プラズマ表面波が励起されることが理論的にも実験的にも検証されている。この研究では外磁場 \vec{H}_y が表面にそってあり、表面のノーマル方向を z とし、両者に垂直な x 方向に伝わる波を扱う。プラズマの誘電率テンソルに局所近似を行なって、表面波となる TH モード

($H_y \neq 0$, $E_x \neq 0$, $E_z \neq 0$)に対し、表面キャリヤーを $z = 0$ に局在させた近似で、散乱なしとして磁気プラズマモードの分散式をえた。具作的には In As の物理パラメーターを入れて計算を行なった。

* * * * *

(以下は半金属のエキシトニック相転移以外の問題である)

- (24) ビスマスの縦磁気抵抗は案外調べられていない。縦効果は横効果に比べて何桁も小さく、僅かの H と I の非平行成分によって横効果が十分大きく混入してしまうため信頼するデータが乏しかった。この研究では、試料の水平からの傾きの微調整と、磁場の水平面内での角度の微調整によって正しい縦磁気抵抗の配位をえて正味の効果を測定しようとした。この研究会での報告は縦効果の Shubnikov-de Haas 振動振幅の温度依存性の異常についてである。すなわち SH 振動振幅は通常横・縦いづれのばあいでも、de Haas-van Alphen 効果と同様 降温にともなって振動振幅は増大するのであるが、ビスマスの $H \parallel I \parallel$ bisectrix の縦磁気効果の 12.5 kOe における振動の山の高さは、1.3 K から昇温とともに 15 K 付近まで増大し、そのごゆるやかに減少することがみとめられた。12.5 kOe という bisectrix 方向の磁場はこの方向に長軸が向いた電子フェルミ面に $N = 2$ のランダウ準位が接する状況をつくっている。 $N = 1$ の準位はフェルミ面の先端付近にあり、 $N = 1$ から 2 への遷移がフォノンを介して行なわれることによって SH 振動の山が生ずる。このような遷移を起しうるフォノンのエネルギーは 1.0×10^{-3} eV と計算され、温度換算 12 K である。このようなフォノンは当然低温に到るほど励起されないから、SH 振動振幅は降温とともに減少する。ふつうマグネット・フォノン効果といわれるものは constant energy の光学モードに関連するが、この研究の効果は constant momentum のマグネット・フォノン効果といえる。
- (25) この研究は著者らの半金属 Bi, Sb についての以前からの研究を半導体 In Sb にまで延ばしたものである。すなわち Bi において電流 J と磁場 H のなす角 θ をある値（たとえば 25° ていど）にまで傾けると、抵抗は負に測られる。抵抗測定用のプローブ間には外部電場と逆向きの電圧降下が生ずるのである。In Sb についても同様の効果が 77 K 以上室温までも認められた。この、 $(\vec{J} \cdot \vec{E}) < 0$ ということは、著者によれば回路（試料）の中に磁場によって何等かの発電機構が発生したためと考へる。そしてその機構の存在のためには電子と正孔の両者の併存が必要条件だと認定する。電流が z 方向に流れ磁場が z から y に θ 傾いた角度にかかると、その y 成分で電子・正孔の x 方向への ambipolar flow が生じ、それに再び磁場が作用

して生ずる電圧 E' は E_{ext} と反対成分をもつという考え方骨子である。このメカニズムが観測結果に responsible であることが証明されるためには、overall の J , E について self consistent に論じられる段階が必要である。

- (26) グラファイトは層状構造の半金属で、その純粋な状態の電子構造はかなり詳しく分って来た。しかし不純物をドープしたときのフェルミ面の変化はほとんど未知である。この研究では、出し入れが熱処理のみで可能な不純物の系として Graphite-Bromine をとりあげた。臭素原子はグラファイトの層内に吸着されて、電子を受容し、グラファイトの電子フェルミ面を矮小化し正孔フェルミ面を肥大化すると予想された。臭素をドープした良質のパイログラファイトについてのトルク法によるドハース・ファンアルフェン効果の測定と解析は、上の予想に反し、元のフェルミ面は臭素化によってあまり影響をうけず、新しい第3(第4, ……も?)のドハース周期が出現する。この第3の周期は元の電子面の周期の約 $1/13$ の短かいもので、それだけ大きなフェルミ面を意味する。これを与える一種の炭素臭素化物が島状に生じ、ミクロに不均一な物質を形成することが想像される。その構造や成因については今後の探究に委ねられる。

世話人	(阪大・理)	川村	肇
	(九大・理)	間瀬	正一
	(東大・工)	田中	昭二
	(東大物性研)	田沼	静一(文責)

磁気円偏光二色性およびファラデー効果

昭和49年6月28日～29日 物性研講義室

世話人 旗野昌弘、尾中龍猛、仁科雄一郎

出席者 約 90 名

ファラデー効果の研究は歴史的にみると、かなり古く、また半導体におけるファラデー効果の物理的原因についてもすでに一応の解決のついた研究領域といえよう。しかし、化学の面では物質の電子状態を研究する上で、このファラデー効果の有用性がようやく認められ、研究者の数も次第に増加しつつある。また、測定用の分光器の進歩もあり、物理学と化学の両方面よりファラデー効果および磁気円偏光二色性の研究成果を提示し、両方面の研究者間の相互理解を深め、この研究領域の新しい発展をはかることを目的として、この短期研究会を開催させていただいた次第である。後述するように、出席者の数も予想よりはるかに多く、また講演要旨集(150部)も会期中になくなり、その後の講演要旨集の希望者数もかなりの数に達し、この方面への興味が高いことを感じた。討論および休憩中の話合いも活発に行なわれ、一応の成果があったものと思われる。この研究会に御出講いただいた先生方、物性研の方々に深謝申し上げる。しかし、問題をしきり討論を深める必要があった。この点では今後文部省科学研究補助金の総合研究班を組織する必要性を感じている。次に、この研究会の内容等を報告する。

6月28日(金)

1. ファラデー効果序論

小谷先生の海外御出張により省略し、直ちに本論に入る。

2-1. 磁性体一般のファラデー効果 上村 洋(東大・理)

磁気光効果の現象論的な説明の中で、ファラデー効果、磁気カーポー効果の一般的定義が述べられた。ついで、量子論的な議論が述べられ、自発磁化を持つ磁性体では磁気光効果が終状態のスピン軌道相互作用によってひきおとされることが示され、外部磁場による磁気偏極からおこる常磁性体の磁気光効果との違いが強調された。最後に、 Cr Br_3 、 $\text{Cd Cr}_2 \text{Se}_4$ 、 Eu Se 等の磁性体に関する実験結果とその解析から光学的遷移過程を区別する例が述べられた。

2-2. Magnon による磁気光効果 菅野 晓(東大物性研), 青柳 淳(ＮＨＫ技研)

日本分光-ORD UV/5 分光器を用い測定されたルピー (Al_2O_3 Cr) の磁気円偏光二色性(MCD)スペクトル(Aoyagi et al., J. Phys. Soc. Japan, 25, 1387 (1968))はBuckinghamの理論式(Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 17, 399 (1966))から予想されるスペクトルとよく一致する。つづいて、本論に入り、種々の反強磁性体およびフェリ磁性体のMCDが論じられた。Co F₂の円偏光によるラマン散乱の測定は興味深い。ラマン・テンソル要素の実数部と虚数部の比が決められる。この測定が他の物質へ応用されることを期待している。

3-1. MCD of Transition Metal Ions in Crystals J. Ferguson
(東大・工)

3枚の回折格子を用いた1mモノクロメーターを用い、直線偏光の変調にはPhoto-elastic modulatorを用いたMCD分光器が示された。ホスト・クリスタルとしてのKMgF₃, KZnF₃, K₂ZnF₄, K₂ZnO₇中の種々の遷移金属イオンのMCDスペクトルとその解析結果が述べられた。4.2°Kまで測定され、それに用いられたクライオスタットは興味深い。

3-2. 希土類化合物のファラデー効果 村尾 剛(東大・理)

電気双極子遷移、磁気双極子遷移の両者を含んだかたちで磁気光効果の量子論的な一般論がKubo公式を用いた方式でのべられた。

ファラデー回転角θは、

$$\theta = - \frac{\omega}{2c n} (\mu'_{xx} \epsilon''_{xy} + \mu''_{xx} \epsilon'_x + \mu'_{xy} \epsilon''_{xx} + \mu''_{xy} \epsilon'_{xx})$$

で与えられる。この式の各項からの寄与がどのようなθの発散を与えるかが述べられ、実験を解析する際の指針が与えられた。さらに具体例として希土類イオンを含む塩のf-f遷移の磁気光効果が議論された。

3-3. 希土類 Garnet の磁気光効果 桑原五郎・福谷博仁・松永準一(東大・理)

磁性体の電子構造を調べるために希土類Garnet ($\text{Gd}_2\text{SmFe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_2\text{PrFe}_5\text{O}_{12}$)の反射磁気円偏光二色性が測定された。2.0~5.5eVの領域では Fe^{3+} の Charge-transfer遷移が主である。反射率から ϵ'_0 , ϵ''_0 を求め、また右、左円偏光に対する反射率の差からの測定を通じて ϵ'_1 , ϵ''_1 を求めることによってそれらのスペクトルの比較検討を行なった。

3-4. 希土類不純物センターの磁気円偏光二色性 柳瀬 章（東北大・理）

Ca F₂型結晶に含まれる二価の希土類イオンの 4f-5d 遷移にともなう磁気円偏光二色性が議論された。 $(4f)^{n-1}5d$ 配置の電子状態を記述する方式が示され、さらに磁気円偏光二色性の実験結果から 4f-5d 相互作用を定量的に見積る理論についてのべられた。

3-5. 希土類結晶の磁気円偏光二色性 加藤義文・長井利行・中家俊和（神戸大・理）

希土類元素のエチル硫酸塩 ($M(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; M=Pr, Nd, Eu, Er, Tm等) の結晶の磁気円偏光二色性の測定と磁気的諸量との関連が論じられた。測定は日本分光 J-10 装置および永久磁石 (4.6 k Gauss) を用いて行なわれた。ファラデー・パラメーター A, B, C は吸収 D との比として求められ、A/D 値より $|g_j - g_a|$ が、C/D 値より $|g_a|$ が求められた。ここで、g は分光学的分裂定数、添字 a および j はそれぞれ基底および励起状態を示す。理論計算は Racah のテンソル法によっている。A, B, C の波形分離のためにも、より高い分解能の分光器、より高い磁場が要求された。

3-6. 錯体の (d, d*) 遷移と電荷移動遷移のMCD 小林 宏（東工大・理）

テトラフェニルポルフィンの Fe(III), Zn(II), Mn(II) 錯体の MCD スペクトルが解析された。Fe(III) 錯体では 3-7 の講演にもあるように、第 5 および第 6 配位座からの配位子の配位子場の強さによって S=5/2 の状態 (High spin) と S=1/2 の状態 (Low spin) が可能となる。ポルフィンの π 軌道から Fe(III) イオンの d_{zx}, d_{yz} 軌道への電荷移動遷移は High spin の Fe(III) 錯体に対して可能となり、ポルフィンの π-π* 遷移から遷移強度を借りることとなる。単純な理論 (Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1471 (1973)) によりこの電荷移動遷移エネルギーを算出している。しかし、電荷移動遷移はあくまでも仮定であり、実験的証明が必要である。次に、(d, d*) 遷移領域における A 項の origin について、normal A 項 (長波長より正負符号の MCD) と abnormal A 項 (長波長より負正符号の MCD) のそれぞれにわけて議論した。diamagnetic な Ni(II) 錯体 (平面型) などでは、A 項は Abnormal A 項で、1e_g → 1a_{zu} からの遷移強度の Borrowing ではなく、1e_u → 2b_{1g} からの遷移強度 Borrowing であることを示した。Cu(II) 平面錯体でも同様の推論が成立する。

3-7. ヘムタン白系のMCD 野澤庸則（東北大・非水研）

ヘムタン白の分類から説明し、ヘムの電子状態にタン白部分の摂動がどのように MCD により解析できるかを示した。3-6においてのべたように Fe(II) および Fe(III) には Low spin と High spin の 2 種の state がそれぞれあり、互いに平衡状態にある。タン白部分からの摂動、第 5 および第 6 配位座への配位基の摂動により中心鉄イオンのスピン状態が変化するが、

帯磁率の測定結果と MCD スペクトルの測定結果とがよく対応し、MCD スペクトルの観測が鉄イオンのスピン状態の解析に極めて有効であることを示した。すなわち、400 nm 近傍に観測されるいわゆる Soret 帯には、鉄イオンのスピン状態が関連し、この推論を単純な二重群の理論で説明した。また、当旗野研での最近の測定結果も紹介された。

4-1. ベンゼン誘導体の MCD 旗野昌弘・海藤 彰（東北大・非水研）

MCD スペクトルは分子の電子状態、特に対称性の解析に有効な知見を与える。また、各 state の角運動量の推定を行なうこともできる。ここでは、複雑な分子への formalism の検証の一つの process としてベンゼン誘導体をとりあげ、実験と理論との対応を例示した。

なお、この講演の内容は最近、Chem. Phys. Letters に発表したこと付言する。測定はこの目的に試作した日本分光 J-20A 型分光器と 12.5 k Gauss 電磁石を用いた。主として、'E_{1u} ← 'A_{1g} 遷移に注目し、約 10 種のベンゼン誘導体の MCD スペクトルを示し、それらから A/D 値を抽出した。PPP 法により求めた波動関数を用い、「E_{1u}」または「E」状態における磁気モーメント値を計算した。原子軌道関数としては Löwdin の直変化軌道を用いると計算値は実験値とよく対応する。ここで、双極子能率をもつ分子については座標系のとり方に注意する必要があることが強調された。MCD スペクトルは振電相互作用の解析 (Mol. Phys., 26, 1257 (1973)), ポリスチレンの tacticity の解析 (J. Polymer Sci., A-1, 10, 639 (1972)) にも用いられる。最近、旗野研では分別ポリ-N-ビニルカルバゾールの淡色効果の説明に MCD スペクトルが応用された。

4-2. (4n+2)π系炭化水素の MCD 田尻明男（東北大・非水研）

(4n+2)箇のπ電子を有する分子またはイオンは基底状態で閉殻構造をとり安定である。これが Hückel 則 (Z. Phyik, 70, 204 (1931)) である。(4n+2)π系である 3, 5, 7, 9 員環炭化水素イオンの励起エネルギーを PPP 法および改良 CNDO/2 法で計算し、電子スペクトルおよび MCD スペクトルの実測値と比較した。一方、Faraday A 項を実験的に抽出し、磁気モーメントの計算値との比較を行なった。計算方法として自由電子模型類似の分子軌道を用いた方法、分子軌道を slater の 2P_z 原子軌道の一次結合とみなす方法、分子軌道を Löwdin 原子軌道の一次結合とみなす方法の 3 種の方法をとりあげ、Löwdin 原子軌道を用いる方法が実験結果ともっともよく一致することが述べられた。これらの結果も Chem. Phys. Letters および Chem. Letters に報告されている。

4-3. ケトンのMCD 田尻明男(東北大・非水研)

光学活性ケトンにはオクタント則がよく知られている。磁場摂動が与えられた achiral なケトンに対して MCD の測定がどのように有効であるかを示すことがこの講演の目的である。最近, Dearman (J. Chem. Phys., 58, 2135 (1973)) は芳香族カルボニル化合物の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に着目し, 偏光リン光スペクトル(遷移モーメントの方向, 三重項状態の対称性およびそれに摂動を与える評容励起一重項の対称性がわかる)と MCD スペクトルとの結びつけを行なった。 C_s , C_{2v} 点群に属する分子橋円率 $[\theta]_M$ への寄与はいわゆる Faraday B 項のみである。群論的に考察すると対称性のみを考慮した場合, 禁制遷移は MCD スペクトルには現われない。また, Faraday B 項は異なった型の軌道の励起状態との磁気的まじり合いによって生ずることがわかった。芳香族ケトンの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移では $[\theta]_M$ が $10^{-3} \sim 10^{-2}$ deg \cdot 1/mol \cdot cm \cdot gauss の大きさで, 飽和ケトン類の $[\theta]_M$ の大きさより $10^2 \sim 10^3$ 程度大きい。Seamans, Moscowitz (J. Chem. Phys., 56, 1099 (1972)) や Djerassi (J. Am. Chem. Soc., 94, 6464 (1972)) は飽和カルボニル化合物の $n - \pi^*$ 遷移に対する置換基による摂動, 振電相互作用の MCD スペクトルへの寄与が加成的であることを示している。そこでもいわゆる quardant rule (四隅則) が提示され, Chiral 分子に対する Octant rule (八隅則) と類似の考え方が展開できよう。また, ペプチドの $n - \pi^*$ 遷移について MCD スペクトルの応用の可能性がある。

6月29日(土)

5-1. Frenkel 励起子による MCD と CD 村尾 剛(京大・理)

回映対称のない分子 (chiral molecule) では自然旋光がある。 $Cs Cu Cl_3$ では 6 回螺旋軸があり, その螺旋のまき方が左か右のいずれであれば自然旋光が期待できる。この 6 回螺旋軸をもつ $Cs Cu Cl_3$ の旋光性への寄与は Frenkel 励起子の分散によっておこる。励起子バンドの交差点 (Γ 点) 附近での励起子状態への遷移に右および左円偏光に対する選択則がある。その際の formalism が示された。

この系に対する磁場の摂動が自然旋光性の強いもの程大きいはずである。その大きさの見積りからファラデー効果への励起子の分散の寄与は Γ 点で交差した場合, 非常に大きいことが提示された。この理論は配向したある種のポリペプチド液晶に対して応用できるものと考えられる。

5-1. 半導体の旋光分散 名取研二（東大・理）

反転対称のない電子構造をもつ半導体の磁気なしの状態における旋光分散の計算を Te について行なった。すでに H 点近傍の価電子帯は k-linear 項の影響により Dumbell 型の等エネルギー面をもっていることがわかっているが、その正孔による旋光分散を計算し、K. C. Nomura らの実験結果（Phys. Rev. Letters (1960)）を定量的に説明することができた。

5-2. イオン結晶の励起子によるファラデー効果 国府田隆夫（東大・工）

II-VI 族化合物結晶のファラデー回転角はその結晶の吸収端に近づくと急激に増大する。理論からの背馳はこのファラデー回転分散に励起子遷移による寄与があることを示している。この測定にあたり試料蒸着膜に歪みがあると磁場を加えなくとも励起子吸収領域に奇妙な旋光性が検出される。歪みの加わらない内亜鉛鉱構造の Cu₂Cl₂ の蒸着膜について吸収端近傍でのファラデー回転分散が詳細に検討された。その結果、透明領域での回転分散はバンド間電子遷移の寄与が主要な部分を占めるが、吸収端に近づくに従い、励起子による屈折率分散の剛体的移行効果が回転分散に寄与していくことがわかった（Phys. Stat. Sol., (b) 55, 355 (1973)）。また、ファラデー回転の解析から求めた g 値によってハロゲン化銅での価電子帯の p, d 軌道の混合比が推定された。励起子に対する一軸性応力効果は磁場摂動よりも大きく、従来の光磁気効果にかわってこれから的新しい研究分野の展開に大きく寄与するものと期待される。

5-3. Nonpolar な半導体のファラデー効果 仁科雄一郎（東北大・金研）

Ge などの nonpolar な半導体について、マイクロ波から、赤外、可視波長領域における Faraday 効果の研究経過を要約した。Faraday 回転を誘起する物理的原因としては、1)自由担体（電子、正孔）によるもの、2)異なる電子帯間の遷移によるもの、との二つに大別出来る。前者は異方性を考慮した輸送現象として半古典的に説明され、後者の解析には Kramers-Heisenberg の分散式を出発点とした formalism が適用される。このばかり、励起子効果の存在が、Faraday 分散スペクトルに著しい影響を与えることを Ge, Ga Se などについて示した。特に一軸性圧力および強磁場によって価電子帯の縮退が解かれ、異なる磁気微細準位間の混合を誘起する様相が Faraday スペクトルの構造変化として敏感にあらわれていることを示した。

5-4. III-V 族半導体のファラデー効果 成田信一郎・小林融弘（阪大・基礎工）

80 kOe 程度までのパルス磁場を用いて 77 K における GaAs の 1) 伝導電子による

Faraday 効果、および 2) 帯間遷移による Faraday 効果の測定をおこなった。前者については $\sim 3 \times 10^{17}$ — $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の伝導電子密度の範囲を測定の対象とした。Hall 効果より求めた密度の測定値と Faraday 回転角の測定値から有効質量の電子密度依存性が求まり、Kane の理論曲線とほぼ一致する。又後者については Boswurva-Lidiard の帶間遷移に関する式を用いて解析を行なった。緩和時間を adjustable parameter として計算した Faraday スペクトルの理論値は実験値とほぼ一致する。この際励起子の効果はその束縛エネルギーを遷移準位間のエネルギーに含ませることにより考慮したこととなり、スペクトルの形に本質的变化を考えなくともよい点が Ge などのばあいと異なる。

5-5. 高密度励起子の相互作用と磁場効果 後藤武生(東北大・金研)

半導体を強力な光で励起することにより高密度の電子や励起子を作ると、励起子分子や電子—正孔液滴の形成、励起子のポーズ凝縮等の新しい現象が期待される。ここでは高励起した塩化第一銅の吸収や発光スペクトルに現われるするどい線状構造に着目し、その磁場による分裂を調べた。その結果浅いドナーに電子と励起子が同時に捕獲された複合体が発生し、ゆるく結合した電子は不純物間を動き回るらしいことが判明した。

6-1. 色中心の MCD 尾中龍猛(東京教育大・光研)

モーメント解析に耐えるスペクトルを得るために、光学吸収、MCD、ファラデー回転スペクトルがすべて測定できる分光器が作られた。アルカリハライド中の F 中心の MCD、ファラデー回転の研究が解説され、 $s \rightarrow p$ 遷移吸収に対する MCD から励起状態におけるスピン・軌道分裂が負の値をもつこと、 g_{orb} が 1 より小さいこと、電子・格子相互作用の大きさが測定できることが示された。 $(s^2 \rightarrow s)(p)$ 遷移から生ずる Tl^+ , In^+ , Sn^{++} 等の A, B, C 帯の MCD スペクトルの解析には張氏の理論スペクトル (*J. Phys. Soc. Japan*, 27, 646 (1969)) との比較、本間氏のモーメント法による解析 (*J. Phys. Soc. Japan*, 24, 1082 (1968); *ibid.*, 35, 1115 (1973)) が行なわれ、 g_{orb} が 1 よりかなり小さくなっていることが示された。これは隣接イオンの電子との共有性ないしは直交性によって説明される。

6-2. 色中心の MCD 大倉 熙(大阪市大・工)

アルカリハライド中の F 中心の緩和励起状態 (RES) における電子についての知見が MCP (magnetic circular polarization) や Stark 効果による螢光の偏光度の測定から得られるようになった。RES の 2s 準位は 2p 準位より δE 低いが、 $2p(^2P_{1/2})$ には

2 s 状態が混入して居り蛍光の寿命の長い原因となっている。蛍光の Stark 効果の偏光度の温度変化から δE と 2s - 2p 混合の度合が推定でき、KBr, KI ではかなり混っていることが指摘された。これらのデータと ESR から得られた g-shift, スピン格子緩和時間のデータを組合せると、スピン軌道相互作用定数が推定されることが明らかにされた。これらの値は KBr, KI でかなり大きく、したがって paramagnetic MCP が観測される可能性のあることが指摘された。ちなみに、KC1, KF では 1.4 ~ 4.2°K では diamagnetic MCP しか観測されていない。

6-2' 捕捉電子のMCD 伊藤公一・工佐武治・和歌康寛・川上 肇(阪大・基礎工),
森 和亮・木下達彦(阪大・教養)

水や有機溶媒の無定形固体(solid glass)を作り、これに放射線を照射すると捕捉電子 e_t^- による中心が作られ、アルカリハライド中のF中心に似た吸収スペクトルがえられる。基底状態は ESR で研究され g 値は 2 に近い。 e_t^- 中心を MCD で測定すると H₂O の場合には A-型、アルコールの場合には B-型に近いスペクトルがえられた。HSS の理論(Phys. Rev., 137, A583 (1965))を用いモーメント解析をすると、g_{orb} は H₂O(NaOH) で 0.69, H₂O(Sugar) で 0.47 となり、アルカリハライド中のF中心のそれに近い。アルコール中の e_t^- の g_{orb} は 0.08 と測定された。この小さい値はエネルギー準位がもともと分裂しているためと考えられる。 e_t^- の構造としては今のところ cavity model が考えられるが、MCD よりこれに対する知見が得られるであろう。この研究の拡張としてより Nonpolar な solid glass 中の捕捉電子の MCD 解析がまたれ、また溶液における cluster model に対するアプローチも興味深い。

7-1. MCD 分光器の進歩 簿野昌弘(東北大・非水研), 佐々木 隆・重久三行(日本分光)

新たに追加資料が配布された。MCD 分光器の Modulator として、いわゆる Pockel Cell が用いられてきたが、最近 Modulator として Stress Modulator が用いられるようになった。この Modulator については長崎大学の福田氏の総説(固体物理, 8 (5) 267 (1973))があるが、佐々木氏は最近東北大簿野研と共同開発した分光器(400~2,800 nm)に付属している Stress Modulator を中心として紹介した。この Stress Modulator にも二・三の問題点があり、power の不足により、2,800 nm より長波長の測定は極めて困難である。今後の MCD 分光器にはより精度の高い格子分光器をモノクロメーターとして使用

することも必要であり、また新しい Modulator の素材（たとえば、Ge）の開発も必要であろう。

7-2. 爆縮超磁場下のファラデー効果 中川康昭・庄野安彦・後藤恒昭・中井 淳（東北大・金研）

10^6 Oe 以上の超強磁場を発生させるために、コンデンサーの放電電流をパルス状にコイルに流し、まずパルス磁場を発生させ、更に、内部にライナーを置いて、爆薬の爆発力を利用して、それを圧縮させるいわゆる爆縮法を用いた。このような超強磁場下で、円柱状ガラスのファラデー効果の測定を行なった。爆薬アルゴンフラッシュを光源とし、透過光を分光して、光の分散方向と垂直な方向に流し撮りを行なうことによって、1回のパルス磁場で、ファラデー効果の磁場依存性と波長依存性を同時に記録することに成功した。現在、この装置を使って、磁性体についてのファラデー効果の研究を計画中である。

7-3. パルス強磁場下によるファラデー効果 仁科雄一郎・黒田規敬（東北大・金研）

Faraday 効果および磁気一光吸収の測定により半導体などの電子構造に関する知見を得るには強磁場における測定が必要である。100 kOe程度の定常磁場は超伝導磁石によって得られるが、200 kOe 以上の磁場は現在の技術ではコンデンサー放電型などのパルス磁場による他ない。問題はパルス磁場を用いることによる S/N 比の悪化である。この対策としてくり返しパルス磁場を発生させ Faraday 信号の平均化により S/N 比を改善した。ピター型コイルに最高 100 kOe 程度の磁場を約 1 pps のくり返しで発生させ、演算機とポックスカーリンク器を通して処理した信号を自動的に記録すると、一回のパルスで観測出来ぬスペクトルの微細構造が GaSe (77K) について得られた。

8. 総括討論

講演終了後、約 1 時間にわたり種々討論が行なわれ、測定の問題、理論の問題等多岐にわたって議論されたが、希土類イオンと色中心、錯塩の研究には化学と物理学との相互理解は充分ではないがあったものと感じられた。

しかし、磁性体、半導体、π電子系分子の話題については水と油の感はあった。今後、この研究会の Extension として話題をしぶり、もう一度短期研究会の開催をお願いしたい。また、御要望があれば来年度の文部省科学研究費総合研究補助金に出願したいと思っている。

物性研談話会

日 時 昭和49年7月15日(月) 午後4時
場 所 物性研究所 A棟2階輪講室
講 師 菅原 忠
題 目 超低温と物性

要旨

低温の極限としての mK, sub mK の領域は最近の話題の一つであるが、その将来性については両論がある。次のような問題に関するわれわれの仕事を引用しつつ、この領域の物性研究について考察したい。

1) 低い T_c の超伝導

超伝導になりそうにもない物質である Ag_2F ($T_c = 65 \text{ mK}$) の研究が化学の人々と協同で進められている。低次元超伝導、 Ag の超伝導(予想 $T_c \leq 0.1 \text{ mK}$)との関係、 T_c の enhancement の問題について述べる。

2) 超伝導の磁性不純物効果($T \rightarrow 0$)

これについては $T = 0$ 近傍での研究が重要であるが実験は殆んどない。従来の実験結果を整理し、種々のモデルに基いた理論と比較しつつ問題点を明らかにする。

3) 核の磁気オーダー

次の例外を除くと核スピンの磁気的オーダーは 10^{-7} K 以下の低温で起ると予想される。
 Pr 化合物は ^3He とともに比較的高温(mK程度)でオーダーし、核冷却も容易である。この系のオーダーの研究と mK 以下の生成について述べる。

日 時 昭和49年8月15日(木) 午后4時
場 所 物性研究所 A棟2階輪講室
講 師 Prof. D. B. Fitchen Cornell University
題 目 Resonant Raman Scattering in Ionic Crystals
要 旨

レーザー励起による固体のラマン散乱の実験、特に共鳴ラマン散乱の研究は固体中の各種電子

遷移と格子フォノンとの相互作用に関して豊富な情報を与える。この講演では最近集中的になされたアルカリハライドF中心の共鳴ラマン散乱の研究を中心とし、エキシトン及びマグノン散乱についての最近の成果にも言及する。

seminar meeting

日 時 昭和49年8月26日(月) 午後3時より

場 所 物性研究所 A棟2階輪講室

講 師 Dr. J.W. Hodby (U. of Oxford)

題 目 Photo-conductivity in Ionic Crystals

Dr. Hodby はポーラロン輸送現象の実験に関しての第一人者である。彼は彼の考案になる高感度の光电流測定方法を用いて、数多くのイオン結晶で光励起されたポーラロンのマイクロ波及びサブミリ波によるサイクロトロン共鳴、高磁場領域での電流磁気効果或は spin-dependent なポーラロン輸送現象等極めてユニークな研究を行なって来た。この講演ではそれ等の内最近の研究を中心にしてのべる予定である。

Reflections of an American Visitor at Sayonara Time

Milton Tamres

The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan

The establishment of a program to allow scholars from abroad to come to Japan is certainly one to be lauded. Much can be gained from the scientific and cultural exchange. My own experience would attest that this program is worthwhile, and I am indebted to the University of Tokyo for the invitation to come here. The funds were provided through the Ministry of Education.

There are several reasons why I was highly pleased to receive an invitation to be a Visiting Professor at ISSP. Foremost is the fact that in Japan there is very extensive research being carried out in the study of Molecular Complexes, my field of interest. The laboratory of Professor Saburo Nagakura, with whom I have had the pleasure of being associated, is particularly well known in international scientific circles, and several other laboratories also have received wide recognition. It is no exaggeration to say that the work in these laboratories is at least on a par with the best being done anywhere in the world. One only need look at the number of Japanese scientists who are invited as guest lecturers to conferences abroad. I can cite the recent example of one Gordon Research Conference, namely that on Radical Ions held in June of this year, at which Professors S. Nagakura, H. Tsubomura, and K. Kimura all gave invited lectures.

It should be pointed out perhaps that the topic of Molecular Complexes covers quite a broad range of subject matter. The interaction of two molecules, one which acts as an electron donor (or base) and the other as an electron acceptor (or acid) results in a modification of each of the interacting species and leads to new physical and chemical properties of the complex as a whole. In my visits to various laboratories I found such diverse research as (1) the synthesis of "exotic" electron acceptors or donors, (2) the structural determination of complexes, (3) the study of spectroscopic and electrical properties of complexes, with some being potential semiconductor materials, (4) elucidating the role of complex formation in catalysis and in chemical reaction. In the last case, complexation can result in a proper alignment of the molecules so that subsequent chemical reaction through electron transfer can occur. If the duration of the complex is extremely short, say a fraction of a second, special techniques must be used to observe it. Such studies have obvious biological implications. I could easily have spent more time visiting still other laboratories where comparably interesting work was being done, but I also wanted to carry out experiments of my own.

This brings me to another reason for my being eager to come, namely, that I was free to work on a problem of my own choosing. Not only was access to apparatus in the lab freely provided, but generous support was given for the purchase of special equipment and chemicals.

In the laboratories I have seen, I have been impressed with the caliber of the graduate students and the staff. There seems to be an ingenuity to improvise and "hand-make" things to solve specific problems.

The cooperation given me at Busseiken and at Riken was excellent. Everyone was always willing to help both in scientific and non-scientific matters where, for me, language was sometimes a problem. I want to acknowledge especially the cooperation of Mr. Fuke who collaborated with me on my work.

At one stage, it seemed advantageous to use an instrument located at the National Chemical Laboratory for Industry. Unlimited use of the instrument was offered to me by Dr. A. Kuboyama, and I want to express my thanks to him for his generosity in giving me freely of his time as well as giving me the use of his facilities.

As I mentioned, I visited several university laboratories where I gave seminars and spoke with the faculty on research of mutual interest. But I discovered that there also is great interest in educational problems associated with the teaching of chemistry. At Osaka University, Professor Tsubomura arranged for a group discussion on chemical education with several faculty members, as did also Professor Tanaka at Nagoya University. I learned a great deal about the educational system in Japan and some of the special problems within that system. In the States we certainly are not without problems, some of which are similar to those here.

Prior to coming here, I tried to learn some Japanese at my university, but it fell far short of the level of the knowledge of English possessed by everyone in the laboratory. It was simpler, of course, to converse in English. Consequently my progress in Japanese conversation was small compared to the progress the others made in English conversation. Understanding of the English language by Japanese scientists is far greater than is indicated just from conversation. I am amazed, even for those with quite limited speaking ability, how well they do in writing a manuscript in English.

Commenting on the scientific aspects alone cannot convey our true sentiments about my stay here. My wife, two children and I owe a great deal to many people who have been so helpful. I have no doubt that Professor Nagakura is one of the busiest scientists in Japan. In spite of that he came to the airport when we arrived, assisted us in getting settled and in helping us find schools for the children, and generally looking after our welfare. For all he has done we are most appreciative. I want also to thank his secretary, Mrs. Morita, who helped so much with the routine (and sometimes not so routine) matters. She also looked after arranging all details for my travel.

The hospitality extended to me and to my family was most warm and generous. Besides Professor Nagakura and his staff, I would like to convey my own sincere appreciation and that of my family to Professors Makita (Kyoto), Tsubomura (Osaka), Tanaka (Nagoya), Shibata (Shizuoka), and Baba and Matsunaga (Sapporo). So much has been done by so many for so few.

This brings me to the close of my comments. It apparently has become traditional for visitors at ISSP to write about their impressions prior to returning to their home country. For me and my family, alas, it is another reminder that our stay is approaching its end. We have made many new friends who have added to the enjoyment of our stay. Needless to say, we have had a thoroughly delightful time and we shall cherish our experiences in Japan for many years to come.

物性研ニュース

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Series A.

- No. 643 Jun'ichiro Nakahara, Koichi Kobayashi, and Atsuhiro Fujii: Edge Absorption Stimulated by Disorder in Mixed Crystals of Thallous Halides.
- No. 644 Eiichi Hanamura: Self-induced Transparency due to Two-photon Transition and Area Theorem.
- No. 645 Eiichi Hanamura: Theory of Many Wannier Excitons I.
- No. 646 Eiichi Hanamura: Theory of Many Wannier Excitons II
—Absence of Self-induced Transparency—
- No. 647 Masahiro Inoue: Non-Linear Polaritons by Frenkel Excitons.
- No. 648 Yutaka Toyozawa: Exciton Lattice Interaction—Fluctuation, Relaxation and Defects Formation.
- No. 649 Eiji Kanezaki, Nobuyuki Nishi, Kazumi Niimori and Minoru Kinoshita: Vibronic Interactions in the Phosphorescent Triplet State of p-Chloroaniline as Studied by the Method of Microwave Induced Delayed Phosphorescence.
- No. 650 Kenji Makoshi and Tôrô Moriya: Effect of Spin Fluctuation on the Specific Heat of Weakly and Nearly Ferromagnetic Metals.
- No. 651 Yoji Hara and Shigeru Minomura: The Changes of the Electronic State of a Mixed-Valence Compound at High Pressures—Insoluble Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
- No. 652 Kazuo Ueda and Tôru Moriya: Nuclear Magnetic Relaxation in Weakly Antiferromagnetic Metals.

- No. 653 Akio Ogawa and Akio Yoshimori: Effects of Anisotropy Energy on the Ground State of Ce Impurities in Metals.
- No. 654 Takashi Kushida, Yuichi Tanaka and Yasuo Oka: Absorption Spectra of Optically Pumped ZnSiMn.
- No. 655 Hideo Hasegawa: Specific Heat due to Spin Fluctuations in Nearly and Weakly Antiferromagnetic Metals.
- No. 656 Kenjiro Watanabe and Hidetaro Abe: Temperature Dependence of an $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ System Studied by ESR.
- No. 657 Kunio G. Yoshida, Kyoko Miyajima, and Masatake Honda: Elution of Recoiled Fragments from Fission Track by Chemical Etching.
- No. 658 Sei-ichi Tanuma and Rumiko Inada: Anomalous Phonon Scattering Responsible for the Electron Time in the Longitudinal Magneto-Resistance in Bismuth.
- No. 659 Hidetaro Abe and Kei-ichi Koga: Two Dilute-Mn Salts Studied by ESR at Very Low Temperatures.

編 集 後 記

「共同利用」ということ又「物性研のあり方」について
改めて考えさせられる永田さんの文でした。
多くの方の活発な御意見をお待ちしています。

東京都港区六本木7丁目22番1号
東京大学物性研究所

井 上 雅 博
三 浦 澄

次号の〆切は10月10日です。

