

物性研だより

第15卷
第5号

1976年1月

目 次

○固体表面と吸着分子.....	長倉 三郎.....	1
短期研究会報告		
○分子における多体問題.....		6
世話人 青野 茂行(金沢大・理)		
西本 吉助(阪市大・理)		
物性研談話会.....		13
物性研ニュース		
○助教授公募.....		18
○昭和50年度後期追加研究会一覧.....		19
○テクニカルレポート新刊リスト.....		20
編集後記		

東京大学物性研究所

固体表面と吸着分子

長倉三郎

固体表面の構造や物性について物理学者や化学者の関心が高まっていることは国際的な流れの一つのように思われる。もっとも、化学では、触媒研究の重要性と関連して、固体表面と吸着分子との相互作用やその基礎となる固体表面自体の構造の問題は、常に中心課題の一つであった。それにもかかわらず、最近新しい流れが、化学のこの方面の研究者の間に認められるのは、触媒の基礎としての固体表面の研究が次の飛躍の時代を迎えるつあるという認識を多くの化学者がいだきつつあるためであろうか。物性研究所においても、所内で十分な検討を行ない、また研究会を開いて外部のこの方面的物理、化学の研究者にお集りいただき、研究の現状と将来の展望などについても十分検討した上で、今回固体表面の研究分野の助教授1名を公募することになった。今後こうした分野の研究を積極的に進め、研究の進展状況をみながら適当な時期に研究スタッフの一層の充実をはかることが期待されている。

今回の公募においては、金属表面を主とする固体表面について、クリーンな表面と簡単な吸着種との相互作用を中心にして、①固体表面の構造ならびに物性上の特質の研究、②固体表面による吸着の特異性や吸着種の反応の特異性の解明を研究目標としてとりあげている。そのための研究の第一段階としては、高真空下においてクリーンな固体表面を作製すると同時にそれをcharacterizeするために必要なAuger電子分光、低速電子線回折(LEED)その他の装置を整備することを目標としている。この段階は、固体表面の研究の最も基礎的な段階であって、吸着種と固体表面の相互作用を研究するという目的ばかりでなく、固体表面自体の構造や物性上の特性を研究する方向が今後発展する場合にもその基礎として欠くことのできないものであろう。

第二の段階はクリーンな固体表面と簡単な吸着種との相互作用を研究する段階である。そのため必要なX線電子分光、紫外線電子分光、光電子放出、レーザーラマンなどの装置を整備して研究を実施し具体的に成果をあげる段階といってよいであろう。

以上は研究の大筋を示したものであって、具体的な研究の推進は当事者の判断と将来に対する見通しに俟つ所が大きいことはいうまでもない。むしろ意外な方向に研究が発展し、固体表面の研究の新分野が開拓されるようになることは大変望ましいことと思う。いずれにしても、以上のような大筋を置いた背景についてここで若干説明させていただきたいと思う。

ただこうした分野についてはアマチュアであって専門家でない私が現状を説明することは細部において誤りをおかす可能性が多く適當でないと躊躇したのであるが、外部の研究者も含めて多

くの研究者の意向をうかがいながら、こうした計画を推進した者の一人としてあえてつたない説明を記すことにした。岡目八目という言葉があるが、私の力だけでは八手先まで手を読むことは到底できない。せめて2日でも3日でも先を見通した布石ができればと考えている。

固体触媒は化学において長い研究の歴史をもっている。前世紀初めのDavy, Faradayの時代から研究が進められ、有名なHaberのアンモニア合成の触媒（1918年度ノーベル化学賞受賞）をはじめとして多数の有用な触媒が見出された。現在工学的に重要な反応プロセスの大半は触媒と関連をもっている。エネルギー、資源、環境問題その他の立場から、反応の選択性や効率を一層向上させ、また閉鎖系の反応プロセスや有毒物質を有効利用するための新しい化学プロセスの開発が必要な事態となっているときこうした目的に即した新しい触媒の研究は今後一層重要となるであろう。こうした応用面の重要性から離れて、理学的な立場からみても、反応を好ましい方向に制御して望ましい物性をもった新しい化合物を合成しようとする場合には触媒に頼らなければならぬ場合が多いし、また触媒のもつ機能——主として反応制御——のメカニズムを解明することは、それ自体または生体内反応などとの関連も含めてわれわれの知的探求心をそそる興味深い研究対象である。

こうした重要性にもかかわらず、触媒の作用機構やその基礎となる触媒表面における吸着分子の構造や吸着機構については未解決のまま残されている面が多く、その解明は今後の研究の発展にまたなければならない点が多い。たとえば鉄触媒によるアンモニア合成反応は、発見以来50年以上を経過しているが、その触媒反応の機構は未解決であるし、したがってまた鉄が触媒としてすぐれている理由も解明されていない。したがって、新しい触媒を見出そうとすれば、経験に基づく直観や勘に頼って暗中模索し、試行錯誤を繰り返しながらゴールに近づかなければならない場合が多い。極端な言い方をすれば、闇夜に向けて鉄砲をうつようなもので、弾丸を沢山うつことによってまぐれ当たりを期待するといった面が新しい触媒の探求にみられるることは否定できない。触媒作用のメカニズムを解明することによって、こうした事態が改善されるならば、新しい触媒の研究は飛躍的に進歩するであろうし、それによって人力や時間や研究費も格段に有効に使われるようになることが期待される。

固体表面の触媒作用や吸着機構の研究がいわゆる経験や勘の科学からなかなか脱け出せない原因の一つは、固体表面が反応性にとんでいてよごれやすいために再現性のあるデータがえられにくいくことである。たとえば、真空といつても 10^{-6} Torr 程度の酸素が残留する容器中で新しい金属の表面を作っても、その金属表面と酸素が結合し易い場合には、数秒間のうちに表面を覆ってしまう。しかも固体表面のきれいさを測る方法がなかったために、闇夜の中で手探りで実験を進めるような状態にならざるをえなかつた。しかしこの数年、きれいな固体表面を作りしかもそ

の characterization を行なうことについて、事態は急速に改善されつつある。10⁻¹⁰ Torr 程度の高真空中で新しい固体表面を作り、長時間きれいに保つことが可能になったこと、Auger 電子分光、LEED、無担体 RI などの実験法の進歩によって表面の元素組成の確認と構造決定が可能になったことなどにより、特性のはっきりしたきれいな固体表面について実験できるようになった。その結果、再現性のある実験結果がえられ、固体表面が精密科学的研究手段の対象になりつつあるというのが現状であろう。

固体表面の吸着状態の研究の次の段階において重要なことは、吸着されている分子や固体表面の構造を決定し、また両者の結合状態を解明するための研究手段を開発し、整備することである。第二次大戦前はもちろん戦後も暫くの間は、こうした目的にかなった研究方法はきわめて限られていた。したがってその当時においては触媒反応の動力学的データを解析することによって吸着種の状態を間接的に推測することにとどまっていた。その後、赤外スペクトル、可視紫外スペクトル、ESR、NMR、メスバウアースペクトルなどの測定方法が固体表面の研究に適用されるようになり、とくに吸着性の構造や吸着状態について直接的でしかも具体的情報がえられるようになつた。しかし、これらの方法では、固体表面についての情報がえられにくいうらみがあった。こうした点も、最近数年間に新しく発展した実験方法 — それについては後に述べるが — によつて改善されつつある。

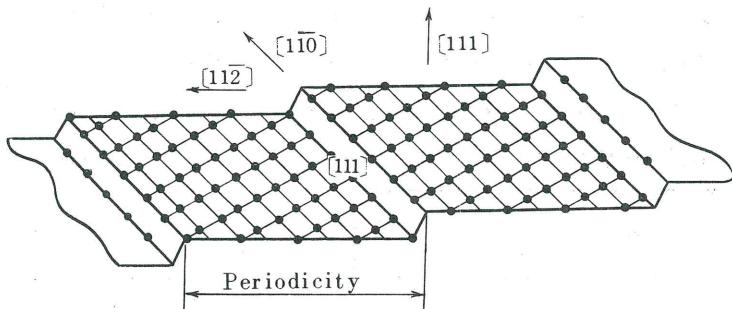
分子を吸着した固体表面に紫外線 (UV)、X線、電子線(e)、イオン、原子などを照射または衝突させ、固体表面から放出される電子および電磁波のエネルギー分布を観測する方法 — たとえばX線電子分光法 (ESCA) や光電子分光法 (UPS) — がこの数年発展し、その結果、吸着種や固体表面の構造と両者の結合状態について重要なデータがえられるようになっている。そうした方法を先にあげたAuger電子分光法 (AES) やLEEDと共に下の表に示す（この表は東大理学部田丸教授の御好意により同氏の総説から転載させていただいたものである。）

観測手段 励起手段	UV	X線	e	イオン	原子分子
UV			UPS	P D	
X線		XRF	XPS		
e	UVE	EEX APS	LEED AES ELS	E D	
イオン		I EX	I NS	I SS IMA	
原子・分子					M B

U V E, Ultraviolet emission
 X P F, X-ray fluorescence
 E B X, Electron excited X-rays
 A P S, Appearance potential spectroscopy
 I E X, Ion-excited X-rays
 I N S, Ion neutralization spectroscopy
 I S S, Ion scattering spectroscopy
 I M A, Ion microprobe analyzer
 P D, Photo-desorption
 E D, Electron-desorption
 M B, Molecular beam

この表に示されているものの他に、レーザーラマン分光法も吸着分子の構造研究法として重要視されつつある。いずれにしても、この種の研究方法は今後も新しく開発され発展してゆくことが期待される。吸着分子や固体表面の構造や両者の相互作用についての理論的研究も活発に行なわれつつあるが、再現性のある信頼性の高い実験データの集積と共に今後ますます発展するであろう。

固体表面と吸着分子の研究が新しい流れにそって飛躍期を迎えるといふ点について大筋の説明は終りにしたいと思う。最後にこうした新しい流れにそった研究の例を一つあげておきたい。Somorjai は白金の種々の結晶面をきれいに作り、水素、酸素などについて結晶面による吸着能や触媒作用の相異を L E E Dなどを用いてしらべた。その結果によれば、単純な(100)または(100)面などでは水素の吸着はおこらないが、下の図に示すような階段構造をとる表面は触媒作用をもつていて、 $H_2 + D_2$ を導入すると HD の生成が認められる。すなわち階段構造をとることが HD の生成に決定的な要素となっていることが明らかになった。さらに階段のテラスの幅と触媒活性の関係を $n-C_7H_{16}$ の反応についてしらべると反応の種類によってテラスの狭い方が有利な場合と、適当な広さのテラスをもつとき活性最大になる場合のあることが認められた。触媒の活性や選択性と表面の構造との関連が具体的に示された点で興味があり、今後こうした研究がさらに深く広く進められるならば、触媒作用の機構について基体的な概念の導出も不可能ではないように思われる。



エチレン ($H_2C=CH_2$) その他の不飽和結合をもつ化合物を AES で清浄さをチェックしたニッケルの (110) 面に吸着させた系について、光電子スペクトル (He(I) の共鳴線励起) の研究を行なうと、吸着分子の π 電子構造に基づく光電子スペクトルのピークは高エネルギー側にシフトし、ニッケルの d - band のピークも大きく変化するが、吸着分子の σ 電子軌道のピークは変化

しない。このことは不飽和化合物のニッケル表面における吸着が前者の π 電子軌道と金属の d - band との相互作用によっておこることを示唆している。こうした問題についても、異なったアプローチによる実験的研究や理論的研究を併せ進めることによってさらに深い解析が行なわれる事を期待したい。

短期研究会報告

「分子における多体問題」

開催期日 昭和 50 年 8 月 25 日～26 日
場 所 物性研旧棟 1 階講義室
世 話 人 青野茂行(金沢大理)
西本吉助(阪市大理)

原子・分子の研究で多体効果が問題とされたのは主に電子の相関エネルギーの計算をめぐってであった。近年これに加えて多体効果が考慮されぬと定性的にも正しい結果が得られぬような現象、例えば化学反応性の問題やエネルギー移動などが取りあげられると、物性理論で発展しているいわゆる多体問題の方法が活用されることになった。この研究会は以上の状況をふまえて、方法論や応用論を知り、理解を深めて、更にこの方向の研究を発展させようとのねらいから行われた。参加人員は約50人、以下に略記するような講演に加えて最後にパネルディスカッションが行われた。

電子相関といわれる方法として原子・分子の領域では CI 法が伝統的に行われてきた。従ってこれと Green 関数法その他が比較されたのは当然なことである。ハミルトニアンの期待値を求めるという程度のことなら CI はよしとしても、そのハミルトニアンがどんな相を出現させるかとか、そのハミルトニアンのもとである種の物理量がどんな挙動をするか、などを問題にすることは CI 法はスマートな方法とはいえない、ただし、原子・分子の従来の理論はかなりキメの細かい、ある意味では名人芸の域まで高められているから、妙な多体論をふりまわすと時には恥をかくこともある。ところで最後のパネルディスカッションを聞きながら考えていたことが 2 つほどある。多体論をむやみに応用することは否定したくはないが、物性理論家が多体論を使わざるを得ない問題、すなわち singular な現象を原子・分子のなかでも見きわめること。そうでないときでも、少くとも多体効果が定性的な効果を生ずるような現象かどうかはあらかじめ判断してからねばならぬだろう。第二に、原子・分子或は量子化学の領域は物性物理にとって Frontier であるかもしれないこと。量子化学の世界は Electron Gas とか Perfect Lattice とかいう怠屈な世界ではない。一つ一つの分子が個性をもち集合体は千変万化である。物性理論家の幻想がここでは現実なものかもしれない。この辺にこの研究会の将来の成果を期待してもよいだろう。

以下、各講演の概略を記す。筆者の実力不足のため、内容については誤解、曲解の類が多々あると思う。これについては、研究会の organization の不備とあわせて、諸氏の寛容を期待したい。（報告書の記述は青野が担当した）。

1 Green 関数の方法

阪市大工 谷 本 修

共役系の π 電子構造を Green 関数法によって調べる。まず軌道エネルギーを電子相関を考慮した形で求める。この値は直接イオン化エネルギーに対応するだろう。ここでは Green 関数を求めるに際し、摂動展開の方法をとり、2次のダイヤグラムの無限回のくりかえしまでが求められる。その時、Hartree-Fock 関数を基底にえらぶことによって、1次のダイヤグラム及びそれらを部分に含む高次のダイヤグラムを捨てることができる。なお、面白い形の行列の採用で Hamiltonian をベクトルの記号で書くことができ、それに対応して Green 関数を行列の形にまとめることができて、式の形がきわめて簡潔になっている。これは、形式的には南部が超伝導理論で試みたものに似ている。

上の定式化は原子軌道から出発しても、分子軌道（Hartree-Fock 軌道）から出発してもいづれも可能である。電子相関をあらわす項が求めようとする軌道エネルギーを含む形であらわれる。軌道計算に当っては、パラメーター（分子積分）を semi-empirical に定めた方が一般によく実測と一致し、ab initio な値をとると、いわゆる Triplet があらわれる。

状態のエネルギーについては、基底状態に限るならば1体の Green 関数だけで求められる。励起エネルギーに対しては2体の Green 関数が必要になる。これに関連して線形応答の理論に言及した。

2 Diagram 展開の方法

阪市大理 畑 次 郎

基底状態のエネルギー又は基底状態に関する諸量ならびに Green 関数を求めなくても Goldstone Diagram を計算すればよい。この種の仕事は Kelly や Das 等によってかなり行われているが、原子・分子への応用にはそれなりの工夫が必要であり（例えば基底関数のえらび方）、そんなことをしているうちに多体論への理解も深まり、進歩にも寄与するとは Kelly の言葉である。原子・分子の簡単なものに対しては CI 法が有効であり、むしろよい結果を与えるので

あるが、あえて多体論を試みるのは、この方法の有効性を探ることと CI 法にくらべて物理的な見通しが容易であるからである。低次から高次へと次々に Diagram をひろってゆくとき、Linked Diagram Expansion を可能にするための Pauli Principle Violating Diagram なるものがあらわれ、これらがかなり重要である。具体例としては Be^+ 。

なお、九大理 吉田准一により He の計算が Martin - Schwinger 流の Functional Derivative の方法によって行われつつあることが附言された。

3 運動方程式の方法

信州大織維 渋 谷 泰 一

内容的には準粒子 (Quasi Particle) 近似の方法といった方がよいかもしれない。与えられた系のハミルトニアン H に対して、 $[H, A_k^+] = \hbar\omega_k A_k^+$ なる演算子 A_k^+ を求める問題である。いうまでもなくこの式は A_k^+ に対する Heisenberg 運動方程式の時間についての Fourier 変換である。 H は粒子の生成、消滅演算子 a_k^+, a_k^- で書かれているから、 A_k^+ をそれらの適当な組合せであらわし、時には H も若干 modify して、はじめの式を充たすように A_k^+ を定める。そのとき $\hbar\omega_k$ は励起エネルギーや集団運動のエネルギーを直接与える。これがこの方法の魅力である。分子ではエチレンが具体例としてとりあげられた。

4 原子価電子についての effective potential

理研 岩 田 末 広

化学者が多用する Pariser - Parr - Pople 法又はその原子価電子全体に対する一般化とも考えられる。C N D O 法などの根拠は必ずしも明らかでない。といって、それらは ab initio な計算よりも一般に実測をよく再現するから無視することも出来ない。Full CI が行われた完全な理論を一応頭のなかに画いておくことにしよう。上記の近似理論が、限られた基底関数の組を用い、Single Configuration で基底状態をよく再現したとすれば（これは普通に行われている），そのときのハミルトニアンは effective なものであり、パラメーターには相関効果がすでにしている。ところで励起状態の計算には多くの場合 CI が必要になってくる。これは相間効果の二重取りになりかねない。そこで、Limited basis + S C F + C I でもし完全な理論の結果を再現するようにハミルトニアンがつくられているならば矛盾のない effective Hamiltonian とよんでよいだろう。

5 最近の一次元多体問題の研究

東大教養 伊豆山 健夫

Polyene とか Ring Polyene とかは化学者に馴染みの深いものである。最近になって Little の有機超伝導体の提案、 Coleman 等の (TTF) (TCNQ) の実験などにより、一次元物質の理論は世界の物性理論家のこぞって取りあげるものとなった。昨年末物性研では「一次元導体の理論」という短期研究会が行われたが、それを踏まえての解説である。一次元物質の相関を考えない電子状態 (Bloch 関数で記述される、或は Hückel 近似といってよい) は外部からのわずかの刺激に対して unstable であることがまず指摘される。昔から有名な Peierls の instability (Bond Alternation), Mott Transition, 超伝導状態などの可能性と、それらを叙述する多体論の現況が紹介された。(最近の renormalization group による理論まで)。ただしこれらの理論がいわゆる model Hamiltonian から出発していく、化学者の目からみれば具体性にかけるといえぬこともない。今後はむしろ量子化学者の問題になるといえるかもしれない。なお実験例も、Heeger 一派の (NMP) (TCNQ) 系の仕事をはじめ最近の一次元物質の合成まで多く紹介された。

6 溫度 Green 関数に線形応答の理論—磁気共鳴

金沢大理 青野茂行

緩和過程など Dynamical な現象に対しては線形応答の理論の適用が一般的である。これを進めてゆくと結局のところは、時間を異にした field operator の交換関係、Retarded Green 関数を計算することになる。これを求めるには種々の方法があろうが、最も標準的な Feynman Diagram による摂動展開の方法は、T 積 Green 関数には使えて、Retarded Green 関数にはつかえない。そこで Imaginary time についての T 積 Green 関数、すなわち温度 Green 関数をまず Feynman Diagram をつかって求めておき、解析接続によって希望する Retarded Green 関数に到着する。という方法がとられる。その際温度効果も自然に入ってくる。

具体例として磁気共鳴がとりあげられ、Kubo-Tomita の理論の再現が試みられた(十分成功していない)。そこでは、外場の影響は勿論一次までだが、緩和の原因となる核の双極子一双極子相互作用には RPA 近似がとられている。

7 強い電子相関をもつ化学反応系—reactive molecule の電子構造の UHF理論による解析

京理大 福留秀雄

化学反応の理論が備えねばならぬ内容はいくつかある。Chemical Reactivity の問題、あるいは Selection rule (Woodward-Hoffmann 則)、Reaction Path の決定、Rate の計算……等、ところでその一つとして Potential 曲線が少くとも定性的には正しい形で画けるというのも重要である。HF (Hartree-Fock) 理論はその点で失格である。化学反応をしている分子は電子相関が極めて強いという特色をもつから、相関の効果を必要最小限はとり置いて、しかも visual な理論が望ましい。これが UHF (Unrestricted HF) 法で行われている。

電子相関により HF 状態が不安定になることは固体論で早くから知られていた。分子の場合、より実際的な Hamiltonian をつかい UHF 理論の適用により、この instability を更に細く分類することができる。これらは 8 種類にのぼり、しかもその出現のための条件を明らかにした。具体例としては、ethylene 分子内の 2 つの methylene 基の回転や、H₄ 分子が論じられた。H₄ 分子の場合、4 個の H 原子の相対的な位置により定まるこの分子の対称性に応じて、それぞれにあらわれる instability の形が示され、電子状態に関する一種の相図が得られる。これらはスピンの相關関数の種々の値に対応することも固体論の場合と似ている。ただし上述の相が、分子が有限な系のためにただちに観測できるものではない、ことは断わっておく必要がろう。

8 T一行列についての 2, 3 の問題

阪市大理、武藏学園 松下利樹

比較的重い原子を含む系の化学反応又はそれと類似の現象（無輻射遷移や前期解離）が最近注目されてきた。これらの取扱いは、Born-Oppenheimer 近似、内容的にいえば Perturbed-Stationary-State 法をつかうのが伝統的である。これに T 行列の方法を適用すれば定式化はより一般的になり、叙述はより簡潔にはなるが、応用という面から見れば未だ形式的な段階にあるといつてよい。

問題とすべきこととしてまず 2 つほどあげられる。(i) 適当な座標系の選択、(ii) 反応がおこる領域での T 行列の表現、特に near-adiabatic system (束縛状態も含めて) への適用を考慮して。一つの束縛状態から他の束縛へ移ってゆくとき、はじめの状態に対する規準座標を適当な座標系としてとりあげると、あとの状態についてよい収束を与えるとはいえない。両方に

都合のよい一種の内部座標が望ましいが数学的には問題が多いだろう。第二の問題、すなわち T 行列の表現には、実際問題として adiabatic 近似で解いた波動関数を使はほかないが、ポテンシャンの crossing point では勿論よい近似とはいえない。以上の関連した最近の 2, 3 の試みが紹介された。

9 分子の超励起状態の崩壊過程

東大工 中村 広樹

超励起状態とは連続状態にうずもれた離散固有値をもつ励起状態というほどの意味である。ここでは比較的簡単な系を考え、その超励起状態が 2 つの連続状態に崩壊してゆく過程を考える。それらはイオノ化と解離であってもよいし、無輻射遷移などをその一つとしてもよい。2 つの連続状態の間に相互作用があるとすれば branching ratio が直ちに問題となる。いうまでもなくそれぞれの状態間の相互作用は弱いとはかぎらない。この問題を衝突論として眺めると、衝突の後半の過程のみ、outgoingだけを問題にしていると考えてよいから、前項の場合に比して Reaction Path の問題は簡単になる。

問題を見易くするためにはじめに古典論を行う。離散状態に対応する束縛形のポテンシャル曲線を考え、それが 2ヶ所で解離形の連続状態のそれぞれに交叉する。束縛形のポテンシャル曲線をころがる球が交叉点にきた時にはある確率 (Landau-Zenner 形を仮設) で連続状態へ移行するとする。このようにして崩壊過程の確率と branching ratio が求められる。続いてこれを量子力学に移し、T 行列の理論をつかって定式化する。結果を closed form するためには相互作用の形に制約を設けるなどのことをしなければならない。これが実際の系に対してどの程度の近似になっているかは今後の仕事である。

10 Negative Energy Continuum に埋れた超重原子の内殻電子状態

東大宇宙研 島村 修

Dirac 方程式から得られる結合電子の離散エネルギー固有値は mc^2 と $-mc^2$ の間にある。そして 1_s 状態の固有値は $Z > 137$ で虚数になり ($E = mc^2 \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}$, α は超微細構造定数), negative energy continuum に入ってしまう。以上は核を点、ポテンシャルをクーロンとした場合であるが、両者をより実際に近く補正しても $Z \approx 170$ で事情は同じになる。

近年加速器が原子・分子の研究家にも解放され、比較的重い原子や分子のイオンの衝突が研

究されはじめ、原子・分子の研究に一局面を広いた。このような状況に刺激されたと思われる
いまだ仮空の領域 ($Z \approx 170$) の Greiner 等の仕事の紹介である。然し、2つの重イオン Z_1
と Z_2 が衝突すれば 1S 電子は短い時間 ($Z_1 + Z_2$) の核のまわりをまわることも不可能ではないから、上の超重原子はそれほど空想的ではない。

negative energy continuum に入った 1S 電子の挙動を調べるために Dirac を Schrödinger
方程式風に変形してみると、この 1S 電子には障壁をもつ束縛形のポテンシャルを考え
ができる。然しこの領域では本質的に電子一陽電子の対発生又は消滅（しかも輻射をともな
ない）を考えねばならぬから、その結果 charged vacuum などという奇妙な概念が生じたりする。

11 分子構造、分子振動、光吸収曲線に対する電子振動相互作用の影響

名大理 垣 谷 俊 昭

標題にあるような事柄を共役系分子のきわめて広い範囲にわたってよく再現するための Semi-
empirical Theory をつくろうとするのが目的である。しかもそれを見掛け上は Hückel 理論
の形に納めてしまおうという意図をもつ。上記のそれぞれの題目に対して、ab initio 理論が
あり、多体論的な sophisticate な取扱いが行われるなかで通常の化学者にとって最も処理
し易い形で一応の成功が認められればそれだけで価値あることである。

理論は 3 つの部分からなる。a。π 電子部分のエネルギー、b。分子骨格のエネルギー、c。
分子骨格の変化による分子積分の表現。電子振動相互作用は c の中に含まれている。上
のような複雑な意図を実現するためには a, b, c それぞれの表現において従来の試みより
より高次な項まで含めねばならない。例えば、共鳴積 β_{ab} (a, b は site) に対応する項は Roothaan
理論で $H_{ab} = I_{ab} + \sum_j [2(ab|jj) - (aj|jb)]$ (j は占定位) であるが、j > を原子軌
道で展開した後 differential overlap を無視するという近似では駄目で、それを nearest
neighbors まではとりいれるとする。このような細かい注意がかなり広く取りいれられる。実
測値の再現はかなりよい。時々みられる不一致は、Hückel 理論の形に整理してゆく時の、分子
積分の角度依存性の定め方に無理があつたことなどが原因かもしれない。

物性研究所談話会

日 時 昭和 50 年 10 月 27 日(月) 午後 4 時

場 所 A 棟 2 階輪講室

講 師 Professor Clyde A. Hutchison Jr.
(The University of Chicago)

題 目 PROTON ENDOR AND MOLECULAR STRUCTURE

(Abstract)

The application of proton electron double resonance spectroscopy to the problem concerning the structure of molecules in crystals will be described. In the case of organic molecules in states of triplet spin multiplicity such studies have shown (a) the nature of the distortions of impurity molecules and of their environments; (b) the different orientations of guest molecules at equivalent sites in the host; and (c) the geometry of initial states and reaction pathways of chemical reactions in crystals. In more recent work the spatial co-ordinates of protons have been determined from ENDOR by use of EPR of transition metal ions, attached to organic molecules. Such studies have the long range aim of determining hydrogen atom positions, not obtainable by X-ray diffraction, in large molecules of biological interest and preliminary results for an enzyme, lysozyme, will be mentioned.

日 時 昭和 50 年 11 月 4 日(火) 午後 4 時~

場 所 物性研究所 A 棟 2 階輪講室

講 師 上 村 洋(東大・理)

題 目 一次元金属性高分子($S N$)_x の物性とバンド構造

要 旨

($S N$)_x ポリマーは、最近 TTF-TCNQ 等の charge transfer 塩、KCP 等の白金平面錯体について新しい一次元性物質として注目を集めております。その特徴は極低温まで金属性を示し、高分子としてはじめて超伝導($T_c=0.26\text{ K}$)になることで、上述の 2 グループの物質と非常に対照的なことからより関心をもたれています。

本講演では、($S N$)_x の諸物性とバンド構造の特徴を紹介し、($S N$)_x が何故低温まで金属的振舞いを示すかについて議論する。

日 時 昭和 50 年 11 月 10 日(月) 午後 4 時～
場 所 物性研究所 A 棟 2 階輪講室
講 師 力 武 常 次
題 目 地震予知の物理
要 旨

1975 年 2 月 4 日、中国遼東半島でおこったマグニチュード 7.3 の破壊的地震が長期的および短期的に予知されたという報道は、地震予知の可能性について大いに希望をいだかすものである。また、米ソ両国においても非公式に予知がつたえられた例がいくつかある。

地震予知に到達するためには、各種の前駆現象を観測し、その物理的意味をたしかめなければならない。

ここでは、地殻変動、地震活動変化、地震波速度変化、地磁気変化……などの前駆現象を説明し、そのような変化の発生するメカニズムにもふれる。

また、上記の諸現象を総括して、具体的に地震予知をおこなうための方策についての私見を述べる。

日 時 昭和 50 年 11 月 12 日(水) 午後 4 時～
場 所 物性研究所 A 棟 2 階輪講室
講 師 益 田 義 賀(名大・理学部)
題 目 弱い強磁性金属の NMR
要 旨

金属強磁性は40年来の重要な課題であるが、最近一つの典型的な極限としての弱い強磁性金属に興味が集っている。キュリー温度が低く磁化が小さいこのような金属ではスピンのゆらぎの長波長成分が重要な役割を果していると考えられ、その性質が NMR に極めて敏感に反映すると期待される。ここでは代表的な物質 $ZrZn_2$ を中心に弱い強磁性、反強磁性金属の NMR の研究における最近の成果について述べる。

日 時 昭和 50 年 11 月 17 日(月) 午後 4 時～
場 所 東京大学物性研究所 A 棟 2 階輪講室
講 師 小 林 浩 一
題 目 ハロゲン化タリウムの電子状態

要　旨

ハロゲン化タリウムは、Ⅲ-VI化合物としても、又、イオン結晶としても特別な位置にある。Ⅲ-VI化合物としては M^+X^- 結合をとる唯一のもので、最外殻電子は s^2, p^6 で PbS と類似している。又、イオン結晶としては電子一格子結合係数が大きいにも拘らず、誘電率が異常に大きなため電子の束縛状態のエネルギーが小さく、半導体的であって、磁場などで、このエネルギーに達することが可能である。

この様な性質に基づく、この物質の特異なバンド構造励起子状態、それらと格子振動との相互作用が、近年急速に明らかになって来たが、その研究の進展を追いかながら現在迄得られた知識を通して、これが固体物理学上、極めて興味ある物質であることを述べる。

日　時　昭和 50 年 11 月 25 日(火) 午後 4 時 30 分～

場　所　物性研究所 Q 棟講議室

講　師　Dr. J. F. DILLON

Bell Laboratories

題　目　　“Optical Observation of the Metamagnetic Transition in $FeCl_2$ and $Dy_3Al_5O_{12}$ ”

(映　画　付)

要　旨

$FeCl_2$ is a layer structure Ising-like antiferromagnet ($T_N = 24 K$) which undergoes a field induced first order transition to an aligned “paramagnetic” state. $Dy_3Al_5O_{12}$ in fields along [111] is also an Ising-like antiferromagnet ($T_N = 2.54 K$), but its structure is three dimensional. It shows an interesting coupling between applied fields and the staggered magnetization.

In both cases Faraday rotation of light transmitted by thin crystals is proportional to $M(H, T)$, and is used to study the magnetic phase diagrams. The contrasting rotations of antiferromagnetic and paramagnetic phases at the first order coexistence make possible polarizing microscope studies of the transitions. Many of the phenomena encountered will be shown in a short moving picture.

日　時　昭和 50 年 12 月 1 日(月) 午後 4 時～

場　所　物性研究所 A 棟 2 階輪講室

講　師　寿　栄　松宏仁

題 目 100 および 150 KOe 超伝導磁石とそれを用いた研究

要 旨

現在、強磁場実験室には、80, 100 および 150 KOe 超伝導磁石 S C M が備えられている。100 KOe S C M は、磁石の運転や、種々の測定の際の取扱いのうえで非常に convenient な設計になっている。現在、極めて有効に運転されている。世界最大級の 150 KOe S C M については、試験運転の期間を終え、目的の特性が、十分保証され、通常の測定はできる程度に整備された。これら超伝導磁石の特性を紹介し、それらの運転の事情を述べる。

さらに、これらの超伝導磁石を用いて、田沼研究室で行われた最近の二、三の研究を紹介する。一つは、Bi の超音波吸収において発見された電子系の一次相転移と思われる現象について、また 150 KOe S C M を用いた研究として、Sb におけるアルフェン波伝播などを述べる。

日 時 昭和 50 年 12 月 8 日(月) 午後 4 時～

場 所 物性研究所 A 棟 2 階輪講室

講 師 富 田 和 久(京都大学理学部)

題 目 非平衡開放系

要 旨

近年、種々の立場から、熱平衡を遠く離れた体系の性状が注目されている。ここでは幾つかの具例によって問題の所在を紹介し、特に熱平衡近傍にみられない新らしい秩序状態について論じたい。

注 富田教授は、12 月 8 日から 12 日迄物性研に滞在されます。

日 時 昭和 50 年 12 月 15 日(月) 午後 4 時～

場 所 物性研究所 A 棟 2 階輪講室

講 師 檜 田 孝 司

題 目 高励起下における半導体の誘導発光

要 旨

近年、高密度励起下における半導体の光物理の研究が盛んに行なわれるようになった。特に直接型半導体の場合、高励起の下では誘導放出の効果が重要な役割をする。Ga As を例にとりあげ、自然発光と誘導発光を実験的にどのように区別するか、誘導発光に関与するのはどのような遷移かなどの問題について述べる。次に Ga As 半導体レーザーで見出され、その後多く

の物質で観測されている、励起強度や励起部分の長さの増加と共に発光スペクトルが低エネルギー側にシフトする現象を增幅利得の飽和効果で説明する。さらに GaSe, CuClなどのピコ秒時間分解スペクトルに見られるいくつかの振舞いも誘導発光を考慮することにより、うまく説明できることを示す。

物性研ニュース

東京大学物性研究所の助教授公募の通知

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

(1) 研究分野および公募人員数

固体表面物性分野 助教授 1名

固体表面主として金属表面を対象としてきれいな表面を作り、それと簡単な吸着物質を含む系の構造上および物性上の特性を微視的な立場から研究し、固体表面における吸着の機構と反応の本質を解明することに意欲をもつ化学または物理の研究者。

(2) 公募〆切

昭和51年2月5日(木)

(3) 提出書類

(イ) 推薦の場合

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

(ロ) 応募の場合

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

(4) 宛先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

TEL (402) 6231, 6254

(5) 注意事項

固体表面物性分野助教授公募書類在中または意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(6) 選定方法

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

東京大学物性研究所長

山下次郎

昭和50年度後期追加研究会一覧

研 究 会 名		開 催 期 日	提 案 者
1	金属電子研究の将来	50年12月18日 (1 日)	○ 田沼 静一(物性研) 中嶋 貞雄(") 間瀬 正一(九大・理)
2	強誘電体の光学的性質及び強誘電体による光散乱 (非公開)	51年2月 9日～10日 (1.5 日間)	小林 謙三(早大・理工) 作道 恒太郎(電総研) 星埜 祐男(物性研) ○ 中村 輝太郎(")
3	超高密度物質における相転移	51年2月 2日～3日 (1.5 日間)	中嶋 貞雄(物性研) ○ 長岡 洋介(名大・理) 伊藤 直紀(上智大・理工)
4	超流動 ³ Heの素励起の運動論(2日目は非公開)	51年3月中旬 (2 日間)	宗田 敏雄(東教大・理) 海老沢 丕道(東北大・工) ○ 川村 清(広島大・理)
5	二次元磁性体蟻酸銅塩 (原則として非公開)	51年3月中旬 (1.5 日間)	○ 長谷田 泰一郎(阪大・基工) 伊達 宗行(" ・理) 阿部 英太郎(物性研)

注) ○印は提案代表者

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Technical Report of ISSP

- Ser. A
- No. 728 A New Type of Anomaly in the Giant Quantum Attenuation of Sound Waves in Bismuth at High Magnetic Fields, by Y. Yoshida, T. Sakai, S. Mase, H. Suematsu and S. Tanuma.
- No. 729 Surface Bound States in Superconducting Lead, by Yoshichika Ônuki, Hiroyoshi Suematsu and Sei-ichi Tanuma.
- No. 730 Cyclotron Resonance in Lead Including the Tipping Effect of Magnetic Field, by Yoshichika Ônuki, Hiroyoshi Suematsu and Sei-ichi Tanuma.
- No. 731 Technique for Measuring Infrared Cyclotron Resonance in Ultra-High Magnetic Field, by Giyuu Kido, Noboru Miura, Kazuyoshi Kawauchi, Isamu Oguro and Sôshin Chikazumi.
- No. 732 Pressure-Induced Semiconductor-Metal Transitions in Amorphous InSb, by O. Shimomura, N. Sakai, K. Asaumi and S. Minomura.
- Pressure-Induced Phase Transitions in Amorphous InSb, by K. Asaumi, O. Shimomura and S. Minomura.
- No. 733 Temperature Dependence of Electrooptic Coefficient and Spontaneous Birefringence in Single-Domain Ferroelectric Gadolinium Molybdate, by Seiji Kojima, Kikuo Ohi and Terutaro Nakamura.
- No. 734 Population Dynamics of Excitons and Excitonic Molecules, by Masahiro Inoue and Eiichi Hanamura.
- No. 735 Resistivity Decrease Due to Electron Spin Resonance Through the Variable Range Hopping in Phosphorus Doped Silicon, by Kazuo Morigaki, Ko Sugihara, and Michie Kishimoto.
- No. 736 Crystal Chemistry of $MSeO_3$ and $MTeO_3$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ and Zn), by Kay Kohn, Katsuhiko Inoue, Osamu Horie and Syun-iti Akimoto.
- No. 737 Current Understanding of Low Temperature Phase Transition of Magnetite, Particularly in Relation to the Behavior of Magnetocrystalline Anisotropy, by Sôshin Chikazumi.

編 集 後 記

石橋をたたいても渡らない、などといわれてきた物性研究所にも、将来計画が少しづつ根づき始めています。今回はその中の一つ“固体表面物性”を長倉氏に解説して頂きました。
このような将来計画についても、物性研だよりが対話の場になることを願っています。

東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

豊 沢 豊
長谷川 秀夫

次号の〆切は 2月10日です。

