

# 物性研だより

第18巻  
第3号

1978年9月

## 目 次

○物性研に着任して .....	石 本 英 彦 .....	1
○内と外から見た物性研 .....	寿栄松 宏 仁 .....	3
研究室だより		
○福山研究室 .....	福 山 秀 敏 .....	6
短期研究会報告		
○インバー問題 .....		14
世話人 志水正男, 中村陽二, 近角聰信		
○混合原子価をもつ物質の諸形態と新しい物性の探索 .....		21
世話人 井口洋夫, 河合七雄, 田沼静一, 小林浩一		
○Incommensurate 構造相転移 .....		33
世話人 山田安定, 石橋善弘, 中村輝太郎, 斯波弘行		
○ランダムスピン系の相転移 .....		51
世話人 渡辺 昂, 長谷田泰一郎, 庄司一郎, 小口武彦, 桂 重俊		
物性研談話会 .....		63
物性研ニュース		
○助手公募 .....		66
○人事異動 .....		67
○テクニカルレポート新刊リスト .....		68
○短期研究会の追加募集について .....		69
編集後期		

東 京 大 学 物 性 研 究 所

## 物性研に着任して

石 本 英 彦

私が物性研に来て早くも4ヶ月余りの日が流れ、ようやくこちらの生活にも慣れてきた昨今である。さて私が初めて物性研の先生に教を乞うたのは、大学院に入ったばかりの頃固体水素の実験を始めるに際し水素ガスの精製、オルソ水素の濃度決定等について菅原先生や永野先生にお話を伺った時であろうか。それが、此度将来計画の一つである超低温計画の一端を担うことができるようになったのは嬉しいと同時に責任の重さに身がひきしまる思いである。幸いにもこの計画は今年度から3年計画として認められ実現への第一歩を踏み出すことができた。今真夏の太陽のもと旧サイクロロン棟の解体作業も始り、今年度末にはモダンな新しい実験棟もお目見えすることであろう。ところで新所員としての一文を編集委員の方から依頼されたので、心に浮ぶままに綴ってみることにする。何分着任後、日も浅く物性研に対する認識など見当違いの点があるかもしれないが、その点はどうかお許し願いたい。

戦後すでに30有余年最近の科学技術の進歩はめざましく、実験物理では何か新しい現象を捜そうとすれば高い精度と高度な新しい技術を必要とするようになってきた。この事は必然的に実験装置の大型化をもたらし、それを使い人々の中の緊密な協同作業が必須となる。これが最も顕著に現れているのがビッグサイエンスの分野であり、高エネルギー物理学などはその最たるものである。スモールサイエンスといわれてきた物性物理の分野においても多かれ少なかれ年々こういう傾向が強まりつつあるといえる。物性研の将来計画などもその一つの現れであろう。勿論そうでなくても良い成果を期待できる分野もある。そうした分野に比して多額の予算と人的資源が投入される計画であってみれば、それ相当の大きな責任が伴う。事前に計画の進め方について十分な検討と吟味が必要なことは言うまでもない。しかしともすれば失敗を恐れるの余り、計画事体が非常に保守的になり小じんまりとまとまってしまうことがある。この点私は過去2年間米国でいわゆるビッグプロジェクトに参画する機会を得たが、計画の進め方は非常に印象的であった。日本とはdecision makingの仕方が異なり、leaderの人柄にも依るであろう。原子炉の成功以来世界の科学技術をリードしてきたnew frontier精神が健在なのかもしれない。原理的に可能ならば少々の冒険は平気でやってみるし、小さな失敗よりは大きな失敗の方がましだという発言も聞いた。確かによく考えてみれば大きな失敗は必ず次代に何かを残し決して単なる失敗には終らないのである。日本では、この様なやり方はなかなかやりにくい。大体非常に野心

的でクスリの大きい計画は予算的に認められにくい。最もこれまで国自体にゆとりがなかったのかもしれない。それにしても時代を先取りする様な先端技術を生み出すには、日本の社会のしくみは少々不向きな面もあるようだ。学問の世界も社会体制の一部である以上その中で最善の道を探すように努力すべきであろう。

さて話が少し脇道に入ってしまったが、私がこれから関係しようとする超低温計画に戻ることにする。1972年の超流動ヘリウム3の発見以来世界各所でmK或はそれ以下の温度領域をめざした研究が行われつつある。残念ながら日本はこの方面で少し遅れをとってしまった様だ。従って後から出発する我々の計画はただ世界の現状に追いつくというのではなく、もう少し遠い将来まで考えた開発研究計画にすべきであろうと思うし現在そういう方向で進みつつある。0.1 mK或はそれ以下の温度でかなりの量のを冷やせる装置の開発が当面の目標であるが、こういう温度領域になると、もっと高い温度域ではあまり問題にならぬことが大きく顔を出してくる。例えばカビツァ抵抗の増大とか thermal link の熱伝導度の低下によって、時定数が非常に長くなる。こうして原理的に可能なことも実用上非常に困難ということも起り得る。従って全ての使用材料について、低温における実測に基づいた十分な吟味が必要となる。幸いこれまで大野研では菅原研と協力して二段核断熱消磁の予備実験を行い、ある程度のデータが集りつつあるが、こういうテスト実験は今後も大いに必要であろう。この予備段階で私が強く感じたのは、現在の液体ヘリウム供給量ではどうしようもなく少いという事である。一日も早い液化設備の大巾な増強の完成が待たれる。さもないと超低温計画自身が大きな足踏みを余儀なくされる。以上の様に紙の上で書けば簡単なことも実際ちゃんと動くものを作るとなると色々チェックしておくべき事も多い。温度生成と同時にその温度をどうやって測るかというのも同じ位に重要な問題である。こう考えてみるとこれまでの研究室単位ではなく関係研究室が大きく密接な協力体制を組むことがどうしても必要となる。これはそれぞれの研究室の歴史があり、言う程やさしくはない。しかし何とか徐々にでもそういう方向に持っていく努力をしなければならぬと思う。

五本柱といわれる物性研の将来計画も技術開発が重視されているが、日本では技術開発というとかく次元が低く思われる傾向がある。科学と技術は表裏一体をなしており、どちらが欠けても質的に新しい展開は得られないのではなからうか。とはいえ超低温という領域はひょっとすると不毛の原野であるかもしれない。にもかかわらず自然の神秘に対する知的的好奇心がある限り、絶対零度へ向っての挑戦は続くであろう。

## 内と外からみた物性研

寿栄松 宏 仁（筑波大学）

今、この部屋からは筑波の山並みが見わたせます。ここでは双峰と言いつらされているのですが、その男体女体の峰は若い乳房を思い起させます。その山麓からこの窓の下まで、ずっと松林が続き、立秋のこの頃も朝夕に鶯の声がし、時に尾長、かけす、郭公の鳥どものかしましいののしりあい聞かれます。

幸いにしてここに転出し数ヶ月を経ますが、なお、ここには創成期カオスともいえる流動性が残っていて、それがこの原野に似合っている様に思えます。このような筑波からは、物性研は、松林のはるか向うにかすむような気がします。そして、少なくとも私にとって、物性研は、外からみるには余りに長く厄介になりすぎた所とっていいかもしれません。この稿が内から見た物性研になってしまうことをお許しいただきたい。

私が物性研在任中に進んだ重要な問題は、研究者の平均年齢の上昇ということではないかと思っています。私の懸念は特に、指導的立場にある実験系の所員の先生方（あえて言いそえるなら年輩の先生方）の研究室についてであります。

研究所の所員に課せられているのは優秀な研究者の育成ではなく、良い研究の遂行である以上、所員は第一線の研究者としていわば「実務」に精力を注がねばならないわけです。しかし、実験というものはそれに強度に継続的に携わっていなければすぐにセンスの鈍るものであり、昨今の極低温技術や種々の計測技術、大型システムではその傾向が強いわけです。所員の先生方がかかえている「雑務」に妨げられることもあります。以上の問題としてここに年令的な問題が起きてきます。この結果、自然の成行として、指導的立場にある先生方の研究室では、所員は、大まかな研究方針の決定、研究費の獲得、および内外研究者間の情報交換といった、いわば「政治向」のことに携わり、一方助手技官の人達は実際の研究計画、実験の実行、結果の解析処理といういわば研究の「実務」に専念するという区分ができあがっているのが実情です。

研究の重要さは、初めのアイデアと結果の解釈に多くを依存している訳ですが、それでも実験的研究の面白さ、重要さは実験そのものと、そこで観測される現象の詳細にあり、本当に第一線で活動するには、実験の現場にかなりの程度拘わりをもたねばならない訳です。ここに所員の先生方のジレンマがあるのではないかと思います。このことに十分な認識がなく、事実上でできあがっている自然の区分の領分を超えた時に、助手技官の人達の側に望まざる事態が生じるのです。本来、助手

層の人達の判断や技術について不安があるという理由からではなく、前に述べた研究にたいする真摯な考えからのものであっても、実験に昼夜専念していない人が実験の詳細に立ちいることは、非常に多くの場合、能率の低下を招くことが多いのです。そして重要なことは、最も懸念することですが、若い、しかももう既にその分野では十分なキャリアをもち若くなくなってしまった研究者の人達の自立性を損なうことになってしまわないかということなのです。助手層の人達が、その年令とそれに相応する研究能力をもち合わせながら極めて限られた範囲内でしか自由な裁量を与えられていないことは不幸であるとしかいいえないように思います。

この研究所では、助手は所員ではなく、また所員への昇任も許されていないため、所員の先生方にとって助手は常に助手であり、対等の所員として見なしたり育成したりすることに極めて消極的な側面があります。これは研究所の職制といったかたくななものと考えたくありません。むしろこれは、助手任期制の裏側ともいべきものであるのかもしれないかもしれません。助手がその分野で十分な能力をもち得た時に所外に転出できれば問題はないのですが、昨今それが困難となり、高令化が進むために特に顕わになってくる性質のものでもあるわけです。

私の見聞きした範囲内では、研究上の、少なくとも実験上の問題については、助手層の人達の裁量に任ずることが一つの方法ではないかと思えます。

この提案は、しかし、研究所は研究者の育成については第二義的な意味しかもたないという点で批判をうけるかもしれません。しかし現実には、前述したように、所員の先生方は実験のできる研究者というより、既にスーパーバイザーともいべき立場におられる以上いたしかたのないことと思えます。

ここに述べたことは、助手の人達が満足的でない一つの側面である訳ですが、その他に見聞きした「個々の場合」ともいべき問題をも含めて、物性研の所員の先生方は、どうしてこう人の扱いが下手なのかという点であり、その本質は、先に述べた、助手は常に助手、技官は常に技官という固定の考えと、人を大切にし、研究者を育成するということに無頓着であることに係わっているように思われるわけです。

物性研にいた間にもう一つ特異に感じたことは、所員の先生方が所外にたいし多くの意味で少し敏感すぎはしないかということです。研究のテーマの選択から共同利用制度といったことを含めてです。

この欄にしてからが「内と外から」と称して、このようなごまめの歯ぎしりのような文が載せられることも象徴的でさえあります。ちょうど日本人が「日本人とユダヤ人」とか「日の昇る国」とかの外から見た日本人論に興味をもつが、その割には効きめが少ないのに似ていないこともありません。

身近かなこととして実験系の施設利用のことがあります。これは、所員の精神的責任と、技官助手の非知的負担にかかる所が大きいものであります。本質的に施設利用として有用な高度な装置にこの傾向が強いのが問題であります。私は、この制度に基本的には賛成であり、できる限りは主旨に沿いたいと思っていましたし、外にあってみれば、そうあってほしいと望むわけです。しかし、時に担当者への負担集中が著しくなる場合が起こります。この時、物性研の設立の理念による説明はあるのですが、もし、所がその理念を揚げることによって多くの利点が生じるのであれば、物性研と、そして担当者自身の得失のバランスについての説得をした方が良く、そんな性質のものでないかと思えます。もしそうでないのなら、制度の見なおしをすべきであるし、所はもう少し得失を大切にされた方がよいのではないかという気がします。

このような雑口を並べてみても、しかし、物性研での議論、たとえば、研究プロジェクトの決定や、人事のことなどは他の機関に比べはるかに開かれており、優れた長所であることには変わりありません。十分に研究に集中できる態勢や、多くの研究者の接触できる場が確保されている点はもちろん、優れたものであります。これらを十分に享受しえたことは、私にとって極めて幸いであり、印象深いことであり、感謝すべきことと思っています。さきの広言は、それゆえのことと察していただければ幸いです。

## 研究室だより

### 「福山研究室」(理論第Ⅱ部門)

福山 秀敏

昨年4月に発足し、12月に吉岡大二郎君が助手として加わり、現在、メンバー数2名の研究室を御紹介します。ついこの前に「着任して」というのを書かされたと思っているうちにもう1年経ってしまっているのに気がつき改めて時の流れの早いことに驚いています。「着任して」では抱負を、ここでは実際やった事を書くことのようにですが、研究室が出来て間もないので「やりたい事」を中心に書かせて頂きます。我々と共通の関心を持っておられる方からの response を期待しております。

研究主題は低次元電子系。この対象にはいろいろの側面がありますが我々が特に興味を持っている対象を次元の低い方から列挙しますと(1)擬1次元系の多体論(2)擬1次元系での電荷密度波(CDW)と混合原子価の状態(3)界面系(MOS反転層, MHV系(液体ヘリウム上の電子系)等の擬2次元系での多体効果, とくに強磁場下でのCDW状態(4)強磁場下での荷電粒子系の多体問題。

(1)~(3)では構造上,(4)では外部条件により系の自由度が制限されている。このような低次元系に興味を持つ理由のひとつは、低次元物質を作ったりその条件を整えるのは最初かなりむづかしいかも知れませんが、ひとたびこれに成功すれば種々の物質の状態を作り出す可能性があることです。このような現実の可能性と共に、理論的にもモデルを決めればその範囲での帰結がかなりはっきり言える場合があることも魅力のひとつです。(4)については余り良く見当つきませんが、磁場方向に1軸性が生じ(1),(2)で問題にする鎖状構造の系と共通点が出てくることもあり,(1)-(4)を平行して考えようとしているわけです。以下に各主題について少し詳細に述べてみます。

#### (1) 擬1次元系の多体論

現実の結晶は必ず3次元構造を持っているが、鎖状構造を含む結晶が作られるようになってから1次元系及び弱い3次元性がある擬1次元系での多体論についての研究が盛んになっている<sup>1)</sup>。Littleによる高温超伝導体の可能性の指摘とそれに刺戟されたBychkovら<sup>2)</sup>の研究の後、しばらく空白があったが、TTF-TCNQの実験の発表と殆んど同時のSolyom<sup>3)</sup>によるくり込み群の方法の成功がきっかけになっている。今となれば、くり込み群も所詮摂動論であり限界があるのも明らかであるが、はじめてT. M. Rice と P. A. Lee にSolyomの仕事を見せられた時にはいささかの興奮を覚えた。この仕事をもとにして、彼の考えなかったS

＝1の超伝導の可能性と他のいくつかの response 関数を調べたのはこの直後である<sup>4)</sup>。当時はダイアグラムによるかなり機械的な方法で考えていたが、余り物理的の抽象を持つことが出来なかった。その後、バイエルス転移のCDWのピン止めを考える際に位相だけをとり出して低い励起状態を記述する方法をとったが、漠然と、1次元の多体論も何らかの“位相”だけで記述出来るのではないかと考えていた。電子をFermionの場としてではなく、位相というBosonで記述出来れば、抽象がかなりはっきりする。もちろんこの考え方は昔の朝永先生の集団座標の考え方<sup>5)</sup>そのものであるが、問題にしているより複雑な相互作用を持つ系に対してはどのような位相が必要かが問題である。これに成功したのがLuther-Emery<sup>6)</sup>である。即ち、2体相互作用に対する多体問題が量子力学的phase soliton (或いは phason)の問題と同値であることが示された。この変換により、強結合か弱結合かの区別は大雑把に言ってphasonに有限の質量があるかどうかの違いであることなどがはっきりしてきたが、結合定数の符号或いは大きさを変えた時にどこで何が起るかについては、未だはっきりしていないことが多く、興味を持っている。これについては、最近東北大学の鈴木さんの興味ある仕事がある<sup>7)</sup>。現実の系との関連では1次元系の中に弱い相互作用が働いたり、電子が鎖間をとり移ったりすることであるとか不純物・格子欠陥等の存在を考える必要がある。鎖間の移動についてはく込み群の結果をもとにしたダイアグラムの方法で調べた<sup>8)</sup>が、これらも“位相”の観点から考えることにより見通しが良くなるのではないかと思ったりしている。

## (2) 擬1次元系のCDWと混合原子価

TTF-TCNQの研究をきっかけとして 擬1次元系のCDWの物性がいろいろ研究されている<sup>1)</sup>。CDWは金属のように各原子の原子価が極端に早い時間で変化している系とイオン結晶のように原子価がはっきり決っている系の中間に位置しており、Valence fluctuationの程度に従い、多岐にわたる性質が予想される。このCDWは不純物・格子欠陥等の結晶不整と非常に強く相互作用するためにimpurity pinningが重要な問題となる。これについてincommensurateなCDWの場合をPatrick Leeと考えた<sup>9)</sup>がcommensurate相についても最近この問題を考えはじめた<sup>10)</sup>。TTF-TCNQの低温相、或いは圧力下での相転移との関連を問題に考えている。これらの議論ではCDWの振巾は小さく、valenceの空間変化は単純に正弦的と仮定したが、現実問題としてこの近似が妥当かどうか明らかでない。電荷がより局在してWigner結晶と見なした方が良い場合が多いかもしれない。TTF-TCNQの $4k_F$ についてKondo-Yamaji<sup>11)</sup>がこの見方を提唱している。この点でKCPについての最近の知見<sup>12)</sup>は面白いと思っている。従来、KCPは1次元導体を出発点としたCDWの展型的な例と見られていたが実際に半定量的にこれを検討した結果はむしろ、



電荷がかなり局在している可能性がはっきりした。KCPは $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ の結晶でPtの鎖の間にBrの鎖が入った構造をしている。Brが入る以前はPtは+2価になっていて絶縁体であるが、acceptor Brが入ったKCPではPtは平均2.3価で半導体となっている。この0.3個分の正孔がどのような状態にあるかが問題である。単純に平均値のまわりに正弦的に変化しているだけではなさそうである。Ptの鎖上のCDWばかりでなく $Br^-$ もかなり規則的に配置していると考えないといろいろつじつまが合わない。加えて、XPSの結果<sup>13)</sup>は低温で $Pt^{2+}$ と $Pt^{4+}$ がほぼ5:1で存在していることを示唆している。こうして、KCPの低温の状態は正孔が2つ束縛された複合粒子のWigner結晶がPtの鎖上に出来、 $Br^-$ もほぼ格子を作っていると想像している。あくまでも想像であり、いろいろの検討は必要であろう。これに関連して、最近、IBMのTorrance<sup>14)</sup>からTTF- $Br_{0.79}$ で同様のことを考えたという便りがあった。この場合、 $Br^-$ はやはり格子を作り、TTF上には、KCPの上の模型とは異なり、 $Br^-$ の格子と1:1に対応した+の電荷の格子が出来ると考えられている。KCPの励起状態はどうであろうか。最近、筑波大の長沢先生の解析による<sup>15)</sup>と、スピン帯磁率と電気伝導度の温度依存性は両方ともactivation typeであり、しかも同じactivationエネルギーを持っていることがわかった。これは $S=0$ の $Pt^{4+}$ の状態から $S=1/2$ の $Pt^{3+}$ の状態が熱的に励起されているとも考えられる。もしそうであればKCPのvalence fluctuationは熱的励起に伴なうものであると言える。

KCPでは更に、筑波大・電総研のグループにより、低温での音速のソフト化とそれに伴なう大きな音波吸収が見出されており<sup>16)</sup>、上に述べた観点から興味を持っている。もともとKCPではなぜPt 1個に対してBrが0.3個なのか知りたいところである。

### (3) 擬2次元系での多体効果、とくに強磁場下でのCDW

MOS反転層或いは液体ヘリウム上の電子系(MHV)では外部の電場を変化させることにより広い範囲で電子の密度を変えることが出来る<sup>17)</sup>。この点でクーロン相互作用の役割を調べるのに好都合である。とくに、界面に垂直な方向に強い磁場をかけた場合には、クーロン力の役割が重要になることが期待される。この時、クーロン力を無視した範囲ではエネルギースペクトルが完全に離散的となり、各エネルギー単位には巨視的な縮退がある。この縮退はサイクロトロン運動の中心が面内のどこにあっても同じエネルギーを持つことが原因である。実験的にもMOS反転層でWigner結晶が出来ているのではないかという報告が、学習院大の川路先生のグループ<sup>18)</sup>とBell Labs.のTsui<sup>19)</sup>のグループによってなされている。我々は、まず簡単のために最低のランダウ単位だけに電子がつかまっていて、スピンの縮重が解けている場合、電子ガスの状態がハートリーフォック近似のはんいでCDW不安定性を持つことを示した<sup>20,21)</sup>。

CDWの状態では電子はクーロン相互作用による周期ポテンシャルをうけランダウ準位はバンドを形成し、エネルギー準位の縮重が解かれる。つまり、結晶ポテンシャル中のランダウ準位のバンド化、即ち、Harper broadening, に対応することが内力であるクーロン相互作用だけでself-consistentに起り得る。この時、ハートリーフォックの有効相互作用、 $V$ 、のフーリエ成分  $V(q)$  が少くとも或る波数ベクトルの領域で負になることが必要であるが、このためにはフォックの項が本質的である。この不安定性が起った温度での波数ベクトルは、 $-V(q)$  が極大となる  $q=Q$  である。これは、密度の相関関数  $\chi(q)$  は相互作用がないときの  $\chi^0(q)$  を用いて、通常の場合と同様に、 $\chi(q) = \chi^0(q) / [1 - V(q)\chi^0(q)]$  と書けるが、今の場合、エネルギー準位が離散的なため  $\chi^0(q)$  が  $q$  に依存しないからである。以上の問題を直観的に扱おうとして最初局在した非直交波動函数をもとに理論を組み立てた<sup>20)</sup>がこの方法ではsystematicな計算がむづかしいので、次いで、通常のランダウの波動函数による取扱いをした<sup>21)</sup>。こうして電子がランダウ準位にどの位つまっているかの割合、 $\nu = 2\pi n l^2$ 、の函数として、相転移温度を求めた。又、 $|Q_i| = Q (i=1, 2, 3)$ 、 $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$  を満足する3つの波数に対するCDWが同時に起りうることから、 $\nu = 1/2$  を除いては転移が1次になるという結果を得ている。ここで  $V(q)$  から決まる波数  $Q$  は、一般に古典的Wigner結晶の波数とは一致しないので、 $T < T_c$  で波数にどのような温度依存性があるかに興味をもって、現在検討中である。未だ明らかになったことは少ないが、高調波が極めて重要な役割を果すことははっきりしている。

このような理論と実験との対比は未だ困難である。ひとつには、仮りにCDWの状態が出来たとしたとき、電流磁気効果の温度及び電子密度に対する依存性について、理論ではっきり言えないからである。これはTTF-TCNQの電気伝導率の極大の問題とも関連しているが、 $T=0$  でピン止めされたCDWが有限温度でどのように振舞うかについての微視的な理論がないためである。しかし、 $T=0$  でピン止めされたCDWによる電流磁気効果については最近考えた<sup>22)</sup>。これによると、マイクロ波の吸収は、サイクロトロン周波数のみならず、ピン止めされたモードに対応する周波数でも弱いながら期待される。実験的にこの周波数領域を調べるのは困難なようであるが、サイクロトロン質量もピン止めの影響をうけて減少すると結論された。当初、この結論とMHV系でのEdelmanの報告<sup>23)</sup>との良い対応から、Wigner結晶がMHVで実験的に検証されたのではないかと考えたが1カ月ほど前モスクワでEdelmanに合ったところ、彼の実験結果には問題があるようで、残念でした。<sup>40)</sup>

いづれにせよ、現在のところ、強磁場下のCDWについては熱力学性質はもちろん電気抵抗のようなダイナミカルな側面がどうなっているか殆んどわかっていない。

CDWの状態ばかりでなく、より高温領域、即ちガス状態でのクーロン相互作用のサイクロトロン共鳴への影響（もちろん不純物散乱を通じての）も大きく、これについても別に考えている<sup>24)</sup>。

MOS, MHVの他に2次元的な電子と正孔が空間的にわずかに離れた所に位置している、2つの反転層の接合のような系が強磁場下でどうなるかを考えた<sup>25)</sup>。このような系は、とくにソ連ではしばしば問題にされ、excitonic相が可能であるとされている<sup>26)</sup>。強磁場下でもexcitonic相が安定であるという議論があったのに疑問を抱き考えたわけであるが、結果は、電子、正孔各々がCDWを作りそれが位相を合わせて向い合うdipole-density-waveの状態が広い範囲で安定化されることを見た。このような接合の作成に成功したという報告を未だ聞かないが、興味ある可能性である。

#### (4) 強磁場下の荷電粒子系

この問題、とくに半金属中の電子・正孔系に興味を持ってから久しい。7年前にBiの超音波吸収の理解にexcitonic相の可能性を考えた<sup>27)</sup>が、事情はそう単純ではなかった。しばらく間をおいて3年前にやはり超音波吸収で温度を固定して磁場を変化させた時にとびが見出された。これをきっかけに問題の新しい側面が現われた<sup>28)</sup>。即ち、気体-液体転移のように粒子密度が変わる1次転移の可能性である。後に、このとびの実験は否定されたが、理論的研究には良い刺戟となった。吉岡君は学位論文で、このテーマを選び、不純物効果を含めて系統的な研究をした<sup>30,31)</sup>。とくに、excitonic correlationとgas-liquid typeのcorrelationを同時に考慮し、Biの超音波吸収を理解しようとした。彼によれば、従来の実験温度 $T \gtrsim 1$  Kですでにgas-liquid typeのゆらぎが観測されていることになる。これは $T \sim 0.1$  K程度の実験結果が出ればはっきりする事で検証が待たれる。

強磁場下の荷電粒子系とくに電子・正孔系を理解することは非常にむづかしくなかなかすっきりしない。但し、荷電粒子が1種類、例えば、dopeされた半導体のような場合については何が起るかある程度予想がつく。仮りに、散乱の効果を見捨てれば、低温でCDWが生ずる<sup>32)</sup>。このCDWの波数は、磁場方向のみならず垂直方向にも有限な値を持つことが示された。これは、磁場方向にエネルギー・スペクトルが1次元的事による(1)で問題にした $2k_F$ 不安定性と(3)の2次元不安定性がからみ合ったものである。こうして、初めて転移温度及びその近傍の様子がわかったわけで、これから $T < T_c$ で状態がどう変化するか、とくに $T = 0$ でのKleppman-Elliott<sup>33)</sup>, Kuramoto<sup>34)</sup>の3次元Wigner結晶とのつながりを見たい。この研究の現実の対象は主として半導体であるが、ここでは、donor 或いは acceptor による散乱ポテンシャルの影響は無視出来ない。散乱ポテンシャルによる局在と、クーロン力

による局在が原理的に混在している。超強磁場の実験が実際的になりつつある現在、この2つの局在の役割を定量的にもはっきりさせなくてはならない。

最後に、磁場中の局在に関連して、極く最近、芳田先生と考えた<sup>35)</sup>ことをつけ加える。それは、負の磁気抵抗 (nm) についてである。古くから半導体などで nm が見つかった<sup>36)</sup>が、層状  $1T-TaS_2$  で大きな nm が観測された<sup>37,38)</sup>。とくに、東北大金研の武藤先生・小林さん<sup>38)</sup>によれば 0.5 K 以下で電気抵抗が  $\exp(T_0/T)^{1/2}$  に従う温度依存性を持ち層面に電流が流れる限り、磁場の方向に殆んどよらず  $H \sim 10\text{KG}$  で 50% に及ぶ。我々は、これを極めて簡単なモデルで説明することを試みました。即ち、Anderson 局在の状態ではエネルギーが mobility edge,  $E_0$ , に近づくと共に局在した波動函数の envelope が広がるが、磁場をかけると平行スピンの数がふえより高いエネルギー状態に電子がつまり、結果として電気伝導率がふえる、というものです。nm と共に、電気伝導の電場に対する非線型性も大きいことがわかった。この結果と、最近の東大工・田中昭二先生のグループの実験<sup>39)</sup>とのつながりも考えてみたいと思っている。

## 文 献

- 1) たとえば、Organic Conductors and Semiconductors (Lecture Notes in Physics vol. 65 ; Springer Verlag - 1977)
- 2) Y. A. Bychkov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinskii; Soviet Physics - JETP 23 (1966) 89.
- 3) N. Menyhard and J. Solyom, J. Low Temp. Phys. 12 (1973) 529 ; J. Solyom, ibid 12 (1973) 546.
- 4) H. Fukuyama, T. M. Rice, C. M. Varma and B. I. Halperin, Phys. Rev. B 10 (1974) 3775.
- 5) S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. 5 (1950) 544.
- 6) A. Luther and V. J. Emery, Phys. Rev. Letters 33 (1974) 589; Phys. Rev. B 15 (1977) 403.
- 7) Y. Suzumura, to appear in Prog. Theor. Phys.

- 8) Y. Suzumura and H. Fukuyama, J. Low Temp. Phys. 31 (1978) 273.
- 9) H. Fukuyama and P. A. Lee, Phys. Rev. B17 (1978) 535 ; P. A. Lee and H. Fukuyama, Phys. Rev. B 17 (1978) 542.
- 10) H. Fukuyama, ISSP Technical Report no. 906 (July, 1978)
- 11) J. Kondo and K. Yamaji, J. Phys. Soc. Japan 43 (1977) 424.
- 12) H. Fukuyama, ISSP Technical Report no. 886 (April, 1978) and to appear in J. Phys. Soc. Japan.
- 13) G. A. Sawatzsky and E. Antonides, J. de Physique C 4 (1976) 117.
- 14) J. B. Torrance and B. D. Silverman, Phys. Rev. B 15 (1977) 788 and private communications.
- 15) H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 701.
- 16) H. Doi, H. Nagasawa, T. Ishiguro and S. Kagoshima, Solid State Commun. 15 (1974) 625.
- 17) H. Fukuyama ; 固体物理11 (1974) 544; 物性 11 (1976) 179 ; 12 (1977) 727.
- 18) S. Kawaji and J. Wakabayashi, Surface Sci. 58 (1976) 238.
- 19) D. C. Tsui, Solid State Commun. 21 (1977) 675.
- 20) H. Fukuyama, P. M. Platzman and P. W. Anderson, Surface Sci. 73 (1978) 374, and ISSP Technical Report no. 895 (June, 1978)
- 21) H. Fukuyama, P. M. Platzman and P. W. Anderson, submitted to Phys. Rev. B
- 22) H. Fukuyama and P. A. Lee, ISSP Technical Report no. 882 (April, 1978)
- 23) V. S. Edelman, JETP Letters 24 (1977) 468.
- 24) H. Fukuyama, Y. Kuramoto and P. M. Platzman, Surface Sci. 73 (1978)

- 25) D. Yoshioka and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan. 45 (1978) 137.
- 26) 例えば I. O. Kulik and S. I. Shevechenko, Solid State Commun. 21 (1977) 409.
- 27) H. Fukuyama and T. Nagai, J. Phys. Soc. Japan. 31 (1971) 812.
- 28) S. Nakajima and D. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 328.
- 29) H. Fukuyama, M. Morimoto and Y. Kuramoto Solid State Commun. 18 (1976) 1385.
- 30) D. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan 43 (1977) 335 ; 44 (1978) 356, 363 ; 45 (1978)
- 31) Reports at Intern. Conf. on Solids and Plasmas in High Magnetic Fields (Boston, 1978)
- 32) H. Fukuyama, Solid State Commun. 26 (1978).
- 33) W. G. Kleppman and R. J. Elliot, J. Phys. C 8 (1975) 2729.
- 34) Y. Kuramoto, J. Phys. Soc. Japan 44 (1978) 1572.
- 35) H. Fukuyama and K. Yoshida, ISSP Technical Report no. 910 (August, 1978).
- 36) 例えば W. Sasaki, J. Phys. Soc. Japan. 20 (1965) 825.
- 37) S. Tanuma, R. Inada, Y. Onuki and Y. Ishizawa, Phys. Letters 66 A (1978) 416.
- 38) N. Kobayashi and Y. Muto, private communications
- 39) S. Uchida, K. Tanabe and S. Tanaka, Solid State Commun.
- 40) ごく最近, C. C. Grimes が MHV で温度を下げると横波的な集団励起が出来ることを見出した。この相転移温度は  $T_0 = e^2 / r_0 T = 102$  となっている。

## 物性研究所短期研究会

### 「インバー問題」

開催期日 昭和53年6月5日(月), 6日(火)

開催場所 物性研旧棟講義室

世話人 志水正男(名大工)

中村陽二(京大工)

近角聡信(物性研)

#### §1 趣旨

鉄・ニッケル合金の35at%Niの組成付近で、室温における熱膨張係数が著しく小さくなる現象は古くから知られており、種々の目的に利用されているが、この現象はこの合金の強磁性と深く関連しており、3d遷移金属の磁性の研究からも、又、金属相転移の研究からも、格子力学の観点からも大へん興味ある現象である。

この現象に対して、種々の解釈が下されているが、未だ最終的な結論は得られていない。この原因を究明するために、本年9月4日より6日まで3日間、名古屋において「インバー問題国際シンポジウム」を開催する予定である。我が国では特にこの問題に関する研究者数が多く、この会議への貢献も多いと思われるので、このシンポジウムを控えてさまざまな研究結果を討議し、十分に議論を尽すのがこの研究会を開催した趣旨である。

#### §2 プログラム

2日間に亘るこの研究会のプログラム、および発表者は以下の通りである。

6月5日(月)

##### 1. 熱膨張、弾性および磁性

- 1) Introductory Talk 近角聡信(物性研)
- 2) Fe-Ni インバー合金の低温構造 松井正顕, 安達健五(名大工)
- 3)  $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$  インバー合金の格子定数の圧力変化

巨海玄道, 毛利信男(北大理)

4) インバー合金の高磁場帯磁率

山田 宰, 藤原 秀和, 圓山 裕,  
中井生 央, 小野 文久 (岡山大理)

5) 低温における Fe-Ni インバー合金の磁化

中井生 央, 山田 宰, 小野 文久 (岡山大理)

6) Effect of Concentration Fluctuation on the High-field Magnetization of  
Iron-Nickel Invar Alloys

広吉 秀俊, 丹治 雍典, 森田 博昭,  
星 彰, 藤森 啓安, 中川 康昭 (東北大金研)

II. 磁歪と圧力効果

1) Fe-Pt インバー合金の磁性 中村 陽二 (京大工)

2) Fe-Pt インバー合金の磁気体積効果 隅山 兼治 (京大工)

3) Cr 合金の三重点近傍における磁気体積効果と一次相転移  
鈴木 孝夫 (京大理)

III. 遍歴電子模型と局在モーメント模型

1) インバー異常の熱力学とその起源 志水 正男 (名大工)

2) Fe-Ni インバー合金の高磁場帯磁率とスピン波スペクトル  
山田 鏞二 (岐大教養)  
井上 順一郎, 志水 正男 (名大工)

3) インバー効果の電子論 金 森 順次郎 (阪大理), 寺岡 義博 (大府大・教養)

4) Ni-Fe 合金中の Fe の磁気状態について 三輪 浩 (阪大理)

5) Lattice Vibrations in an Itinerant Electron Ferromagnet  
金 徳洲 (青山学院大理工)

6) A Vibronic State Model of Invar Problem  
安達 健五 (名大工)

6月6日 (火)

IV. 中性子散乱

1) インバー合金 (Fe-Pt, Fe-Ni) のスピンドイナミックス  
石川 義和 (東北大理)

2) インバー合金 (Fe-Pt, Fe-Ni) の格子振動  
遠藤 康夫 (東北大理)



- 3) Fe-Ni インバー合金に対する磁気的不均質モデル

好村 滋洋 (広島大総合科)

- 4) Magnetic Form Factor of Fe<sub>0.66</sub>Ni<sub>0.36</sub> Invar Alloy

伊藤 雄而 (物性研), 秋光 純 (青山学院大理工)

松井 正顕 (名大工), 近角 聡信 (物性研)

V. 相転移

- 1) Virtual Miscibility Gap in the FCC Phase of Iron-Nickel Alloys

中川 康昭, 丹治 雍典,

森田 博昭, 広吉 秀俊 (東北大金研)

- 2) Interdiffusion Coefficient of Iron-Nickel Invar Alloy System

森田 博昭, 丹治 雍典,

広吉 秀俊, 中川 康昭 (東北大金研)

VI. 金属間化合物と非晶質合金

- 1) ラーベス相金属間化合物のインバー効果 志賀 正幸 (京大工)

- 2) Zr(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>の磁性とインバー効果 村岡 芳俊 (京大工)

- 3) インバー合金に対する水素の影響

莊村 泰治, 藤田 英一 (阪大基礎工)

- 4) Invar Effects in Some Iron-base Amorphous Alloys

深道 和明, 広吉 秀俊 (東北大金研)

菊地 紀雄 (電磁気材料研), 増本 健 (東北大金研)

- 5) The ΔE Effect in Iron-Boron and Iron-Chromium-Boron Amorphous Invar Alloys

増地 紀雄 (電磁気材料研)

深道 和明, 増本 健 (東北大金研)

- 6) 非晶質 Fe-B 合金のスピン波分散定数

山内 宏, 森田 治幸, 深道 和明

渡辺 浩, 増本 健 (東北大金研)

- 7) Magnetic Properties of Invar Alloy Films in Amorphous State

今野 正樹 (都立航空短大), 今村 修武 (国際電電研)

VII. 自由討論

### § 3 内容の紹介

#### I. 熱膨張、弾性および磁性

このセッションでは、Fe-Ni インバーの熱膨張や結晶構造、および磁性について議論があった。

近角（物性研）は、introductory talkとして、最近松井と共著で発表した熱膨張係数の温度変化の解析を紹介し、普通の格子熱膨張の他に、大きな異常熱収縮があり、これは強磁性キュリー点よりはるか高温にまで持続することを示した。そしてこれをR. J. Weissが最初に提案したFeの低スピン、高スピンの2状態モデルに、更に低スピン状態のエネルギー分布と強磁性発生に伴う交換磁場による高スピンの安定化を考慮してうまく説明できることを示した。更に弾性率から3つの原子間スティフネス定数を計算し、低スピンの存在によって原子対のボンド方向のスティフネスはソフトになり、{110}面内の回転に対するスティフネスはハードになることを示した。又、冷間圧延によって現れる熱膨張係数の異方性は圧延磁気異方性との類似性から、Fe-Fe原子対の異方分布に由来することを示した。

松井、安達（名大工）は低温X線によって、インバーの低温構造をしらべ、特に低温で線巾が広がるようなことはない結論した。

これは従来より一部で推測されていたマルテンサイト相の芽がインバー異常の原因ではないかとする考えを否定する実験として注目される。

又、インバーの格子のソフト化は高圧実験によっても確められる。巨海、毛利（北大理）は高圧実験によって、Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>合金では8 Kbで強磁性は消失し、そのため、10 Kbの上と下とで圧縮率が異なることを観測した。

インバーの異常性の1つはその磁性に現れる。山田ら（岡大理）と広吉ら（東北大金研）は、Fe-Ni インバーの磁性を測定し、キュリー点の上下の精密測定について解析を行っている。

#### II 磁歪と圧力効果

Fe-Pt合金は室温付近の熱膨張が負になるといういちどるしいインバー効果を示す合金として知られている。中村（京大工）は隅山及び志賀と共同で行ったFe-Pt系インバー合金の磁性を多角的な研究手段を用いて行った研究結果を報告し、この合金は規則状態でも大きな自発体積磁歪を示し、磁気温度曲線はほぼBrillouin関数に従い、低温における $\gamma$ 値も規則状態の方がかえって大きいことなどから、Fe-Ni インバー合金とは異り、組成のゆ

らぎはインバー効果の原因とならないことを示した。このことはメスbauer効果の測定からも裏付けられる。更にこの合金系の平均磁気モーメントはほぼ完全にスレーター・ポーリング曲線にのり、Feの磁気モーメントは組成によらず $2.7 \mu_B$ のfullモーメントを示す。このことはメスbauer効果からも保証され、この合金系がFe-Ni インバーと異り、その磁性はstrong ferromagnetismとして記述されるべきであることを示した。このことは低温熱膨張が大きな負の値を示さないこととも符合している。

隅山(京大工)はFe-Pt インバー合金の熱膨張と強制体積磁歪について報告し、自発体積磁歪はFe-Niと同程度の大きさで、その温度変化は磁化の2重に比例すること、また強制体積磁歪はKornetzkiの関係を満たし、高温では大きな値を示すが、低温では非常に小さくこの系のStrong ferromagnetismを反映していることを示した。

鈴木(京大理)はSi, Ge及びSnを添加したCrの希薄合金のSDW状態の相図を熱膨張測定から決定し、2バンドモデルによる磁気体積効果の理論計算と比較して検討を加えた。

### Ⅲ. 遍歴電子模型と局在モーメント模型

主に遍歴電子模型に基づいた理論が報告された。志水(名大工)は磁気体積効果を熱力学で正確に取扱い、インバー合金の負の熱膨張などの異常な熱膨張係数の温度変化および高磁場帯磁率、圧縮率、強制磁歪の濃度依存性のインバー領域での急激な増大などすべてのインバー異常は大きな磁気体積結合が原因であることを示し、さらに高磁場帯磁率、圧縮率、強制磁歪にはこの磁気体積結合によるエンハンスメント効果が存在していることを指摘した。特にFe-Ni インバー合金ではこの磁気体積結合が普通のモデルで期待される値より約3倍大きく、これを説明するためには体積のちがいをともなった磁気的不均質の存在が考えられ、以前に提出された第一種磁気相転移にもなり大きい格子定数をもつ強磁性相と小さい格子定数をもつ常磁性相の混合相のモデルに基づいて大きな磁気体積結合の起源の説明を試みた。低温におけるFe-Pt合金の磁気体積結合はFe-Ni合金と異り普通の大きさであることも示された。山田(岐大教養)らはバンド幅のちがいを取り入れたCPAでFe-Ni合金の状態密度、磁気モーメント、高磁場帯磁率、電子比熱係数、スピン波分散係数の計算結果を報告した。30at% Ni付近で強磁性が一次転移で消失し、高磁場帯磁率は実験値にくらべてかなり小さく、スピン波分散係数への原子間交換積分の寄与がかなりあることを示した。

金森(阪大理)らは前に発表したアレキサンダー・アンダーソン・守谷モデルを一般化した取扱いを最近の遷移金属合金の結合エネルギーの理論に基づいて再検討し、遷移金属合

金の結合エネルギーの計算結果から圧力を計算し、強い強磁性が不安定を示す付近で鉄原子間による圧力の中でdとsバンドの相対的なエネルギーによる部分が異常な濃度変化を持っていることがインバー効果のメカニズムであるとのべた。三輪（阪大理）は不規則合金のまわりの影響による電子構造のちがいを取り入れたCPAの計算を行い、Fe-Ni合金のNi側ではFe原子は全体の磁化に平行なよく局在した磁気モーメントを持つが、Feの濃度が大きくなるとFeの磁気モーメントが反平行のときのエネルギーはまわりのFe原子数の増加と共に下がり、その磁気モーメント自身も不安定になってくることを示した。

金（青山学院大）は伝導電子間の交換相互作用が金属中の遮蔽効果したがって格子振動に重要な影響を持っていることを指摘し、強磁性状態である条件のときには磁化が増加すると格子振動のソフト化がおこることを示した。安達（名大工）は遍歴電子モデルに基づきFe原子の振動状態を仮定してFe-Ni合金のインバー効果の説明を試みた。

#### IV. 中性子散乱

石川（東北大理）はFe-NiとFe-Ptインバー合金の中性子によるスピン波分散曲線の測定結果を報告し、分散係数Dの温度変化が大きく、またDの値は磁化の温度変化の実験結果を説明するのに十分でなく、ほかに磁気的なスピン反転の励起が存在していることを指摘した。またインバー合金中のマグノンの寿命も普通より非常に短いことを示し、この余分の磁気励起との相互作用によるものと考えた。遠藤（東北大理）は中性子散乱によるFe-NiとFe-Ptインバー合金のフォノンの分散曲線における異常を報告した。その異常の温度変化は磁化に比例しており、シヤーマードの結果は超音波の結果と一致しているが、縦波の結果はちがっていることを示した。インバー問題には電子-フォノン相互作用が重要であると結論した。

好村（広島大総合科）は中性子微小角散乱の実験結果をFe原子の分布に関する新しいモデルによって説明しようと試みた。伊藤（物性研）らは偏極中性子線を用いて測定したFe-Niインバー合金の磁気形状因子の結果を報告した。FeとNiに局在した磁気モーメントを定め、インバー領域ではFeの局在モーメントが減少し、拡がった負の磁気モーメントへの寄与が増加することを示した。

#### V. 相転移

中川、丹治、森田、広吉（東北大金研）は、従来一様な相であると信じられていたFe側のFe-Ni合金に2つの $\gamma$ 相の相境界が存在している可能性を示し、自己拡散係数の測定に

よっても裏づけされることを示した。そしてこの2相はFeの低スピン高スピンの2状態説とも矛盾しないと述べている。

#### VI. 金属間化合物と非晶質合金

最近多くの金属間化合物が大きな磁気体積効果を示すことがわかって来て、インバー問題との関連で注目をあびている。志賀(京大工)は、中村及び村岡と共同で行ったラーベス相金属間化合物のインバー効果について報告を行った。まず $AFe_2$ 及び $ACo_2$ の磁気体積効果について要約し、特にいちじるしい磁気体積効果を示す $(Zr-Nb)Fe_2$ 及び $Zr(Fe-Co)_2$ についてその磁氣的性質の相違について述べた。すなわち、両系とも臨界組成付近で大きな磁気体積効果を示すが前者にはFe-Niでみられる他の多くの磁氣的異常は見られないのに反し、後者ではFe-Niでみられるほとんどすべての磁氣的異常が認められることから、インバー効果はその本質である大きな自発体積磁歪とFe-Ni及び $Zr(Fe-Co)_2$ などに限って観測される磁気異常とに分けて考えるべきであることを強調し、Strong ferromagnetism, weak ferromagnetism などとの関連においてこれらインバー効果の出現条件を論じた。

村岡(京大工)は $Zr(Fe-Co)_2$ ラーベス相の磁性及び磁気体積効果を研究した結果について述べ、この系はZr側で大きな磁気体積効果を示すが、Fe-Niで見出されるその他の磁氣的異常は強磁性消失の臨界組成付近でのみいちじるしくなり、この系のミクト磁性の発生によるものであると述べている。

荘村と藤田(阪大基礎工)はFe-Niなどのインバー合金の水素吸収の効果をメスbauer効果を用いて研究した結果について述べ、水素吸収による変化はウォールファールスのweak ferromagnetismの考えでよく説明出来ることを示した。

深道(東北大金研)らは金研及び電磁研と共同で行ったFe-P, Fe-B, Fe-Si-Bなど多くのFeベースの非晶質合金についての熱膨張係数、磁化、高磁場帯磁率、強制体積磁歪などの実験結果の報告を行った。これらの多くはキュリー温度付近で小さな熱膨張係数を示し、その他の磁気体積効果も大きく、またFe-B系では高Fe濃度側で磁化が減少するなどFe-Ni合金に類似したインバー特性を示す新しい物質群として注目され、その実用の可能性ともからんで更に研究が進められることが期待される。

菊地(電磁気材料研)は金研と共同で行ったFe-B及びFe-Cr-B非晶質合金の $\Delta E$ 効果についての実験結果の報告を行い、Fe-Bはエリインバー特性を示すことなどを示した。

山内(東北大金研)らは、非晶質Fe-B系についてのスピン波分散数Dの測定結果を

報告し、B濃度の増加とともにDが増加することを示した。

今野（都立航空短大）と今村（国際電々研）は、Fe-Ni インバー合金薄膜の磁化が膜厚によって変化する現象の原因をしらべるため、Gd-Fe、Gd (Ni-Fe) 及びY (Ni-Fe) 非晶質合金の磁化の温度変化を測定した結果を報告した。

## Ⅶ. 自由討論

インバー異常と大きな磁気体積効果との関連について討論が少し行われたが、時間制限のため十分な討議は9月の国際シンポジウムに持ちこされた。

### 「混合原子価をもつ物質の諸形態と新しい物質の探索」

開催日時 昭和53年6月16日(金), 17日(土)

開催場所 物性研旧棟講義室

世話人 井口洋夫(分子研)  
河合七雄(無機材研)  
田沼静一(物性研)  
小林浩一(物性研)

この研究会は、去年からはじめられた物質探索についての4回目である。去年おこなわれた第1回(物性研)、第2回(分子研)及び第3回(無機材研)の研究会では、興味ある物性を示す物質になにかあるか、又、それらが示す物性がどのようなものであるかを、広く一般的に見渡し、将来の物質探索の方向をさぐるためのものであったが、今回の研究会は、これらの成果をふまえて、興味を中心を混合原子価物質にしぼって行われたものである。

混合原子価物質は古くから知られているが、その主なものは、金属原子の原子価のちがいが各格子点において明らかに区別できる。即ち、原子価が局在している物質であった。混合原子価という言葉のそもそものおこりは、ちがった原子状態に区別できるという前提に立った言葉のように思われるが、その後、混合原子価物質では、電子は必ずしも特定原子のまわりに局在せず、多少なりとも非局在化されている場合があり、その度合いが強い場合には金属状態をとることが判

って来た。更にこれをおし進めて、普通の金属を、自由電子的アプローチではなく、混合原子価の極端な側としてみる立場さえもある。

又、この電子の局在、非局在の問題は、電子格子相互作用を通して、電子の自己束縛の立場からも眺められるし、最近の低次元物質におけるパイエルス転移や電荷密度波とも、密接に関係しているように思われる。事実、KCPなどの電子状態も、最近ではPtの混合原子価状態を考慮する方向に進んでいる様であるし、TTF-TCNQの電導機構の説明においても、混合原子価的模型があらわれている。このように混合原子価は、古くから知られている絶縁体物質だけではなく、金属性を示す物質においても、大きな役割りを占めることが明らかになってきた。又、最近研究されているSmB<sub>6</sub>の原子価揺動の問題などをも含めて、混合原子価物質は、物性研究の対象として、新しく現れた重要な物質群ということができよう。しかし、それにも拘らず、現在我々が物性研究の対象として扱っている混合原子価物質は極めて僅かであり、この分野の物質の探索により、今後新しい物性を示す物質が次々に見つかる可能性が高いと思われる。

この研究会は、以上の事実を背景にして開かれたものであるが、その内容は各講演の要旨にゆずるとして、ここでは、この研究会から得られた感想を二、三のべ、要旨の補促としたい。

この研究会の出席者の半数は化学者、残りの半数は物理学者であったが、混合原子価の問題への接近の仕方には、化学者は分子的立場から、物理学者はバンド電子的立場からという。各々の伝統的な考え方が支配的であると感じられた。この問題は、いづれは、局在から非局在にわたる広い範囲を統一的に扱う考え方の出現に迄発展するものであろう。混合原子価物質では、電子格子相互作用が重要な役割りをしている、電子の運動には強い格子歪の附随が期待され、この点より、混合原子価物質であるバナヂン、チタンなどの酸化物、或はSnAs、更には生体物質に見られる電導は新しい型のものであり、実験的にも理論的にも興味ある物質群である。このような新しい型の電導を示す物質は、これらの他にも数多くあるように思われ、物質探索上の一つの大きな方向であるように思われる。又、自己束縛と原子価局在の問題は、低次元金属の電荷密度波やパイエルス転移にも強く関係しているもの様で、将来これに関連した新しい物質の探索とその物性研究の展開に期待がもたれる。尚、物理学者にとって教訓的であったのは、最近盛んに研究されている二次元的遷転金属カルコゲナイドでは、ストイキオメトリックな試料の作成は容易でなく、例えば、TaS<sub>2</sub>では、最良の試料であっても、ストイキオメトリーからのずれを1%以下におさえることはできないという話であった。

我国は、物質合成では世界的に定評があるが、その物性的な面への研究展開は不活発であり、物性研究に結合する物質探索の組織をつくることが急務である、という意見が、化学者の側からあったことを附記したい。(小林浩一記)

## 混合原子価をもつ無機化合物——遷移金属 カルコゲン化合物を中心に

中 平 光 興 (岡山理大化学)

遷移元素の酸化物、カルコゲン化合物の全体的なパターンを比較しいずれもその不定比性の故に混合原子価状態にあることを要約した。つづいて酸化物ではそれぞれの原子価状態はそれぞれ一つの Chemical species としてあつかい得るが、カルコゲン化合物ではそうしたものと、平均的なもの(稀土類化合物の価数揺動状態に似た感じのもの)とがまじり合い、これは  $MX \rightarrow MX_2$  組成変化に伴って d 電子の局在、非局在の問題と関連してくることをのべた。

物質探査と言う面から、こうした種類の化合物の化学的—構造的—物理的つながりのパターンが描がかれれば幸せで、そのためにも上述のようによく組成的に characterize されたものと、その物性という研究のすじ道がのぞましい。

## 稀土類化合物における価数揺動状態

糟 谷 忠 雄 (東北大理物理)

或種の稀土類化合物では、4f レベルが丁度フェルミレベルと一致した状態が安定化され、異った価数を持った 4f 電子状態が、時間的、空間的に揺動し、それに伴った種々の異常な性質が観測される。以下では典型的な例として  $SmB_6$  を取り上げてその特徴を示す。

$SmB_6$  は最も古くから知られた価数揺動物質であり、 $Sm^{+++}$  と  $Sm^{++}$  が略 6 : 4 の割合で存在することが種々の実験で確かめられて居る。特に大きな特色として、 $Sm^{+++}$  に期待される磁性の消失、低温に於ける大きな  $\gamma$ -比熱、低温に於けるホッピング型伝導の出現等があげられるが、最近の吾々のグループの測定(試料は一部無機材研河合グループより提供)によれば、上記と異って、狭い 4f レベルがフェルミ面上に存在するにもかかわらず  $\gamma$ -比熱は普通の金属程度の大きさであり、全体の形は 100 K 位のギャップモデルで良く合うこと、及び抵抗も低温では励起エネルギーが 0 になって温度依存のない金属型になること、及びその値が今迄信じられて来た最低伝導度  $10^{-4} (\Omega cm)^{-1}$  より 4 桁以上も小さい事が分った。これらを説明するモデルとして、従来吾々の提案して居た強い相関を持った 4f 擬バンドがアンダソン局在を起すモデルに代えて、拡張されたウィグナー格子の形式及びそれが欠陥によってアモルファスウィグナー格子となるモ



デルが提案された。詳しい理論計算は今後に残されて居るが、定性的に上記の異常性質を説明することが出来る。

## 酸化バナジウム系における混合原子価状態

安岡弘志(東大物性研)

金属・絶縁体転移で有名な  $V_2O_3$  の中間組成にマグネリ相 ( $V_nO_{2n-1} = V_2O_3 + (n-2)VO_2$ ) と呼ばれる  $V^{3+}$  と  $V^{4+}$  の混合原子価を持つ酸化物がある。  $V_7O_{13}$  以外、これ等も金属・絶縁体転移を示すが、今回は特に金属相に於ける  $^{51}V$  NMR の実験をもとにして、各サイトでの局所的な電子状態を議論した。

金属相では巨視的な帯磁率は、各サイトが  $d^1$  とか  $d^2$  に対応する局在モーメントを持ったようにキューリー・ヴァイス型に温度変化をし、電荷は局在しているように見える。しかし、NMR の実験からは、より  $V^{4+}$  に近い共鳴と、より  $V^{3+}$  に近い共鳴とに、いくつかのサイトが分離して観測された。夫々のサイトのナイト・シフトから、スピン帯磁率の温度変化を求めてみると、各サイトは  $d^1$  とか  $d^2$  の局在状態にあるのではなく、その中間的な局所  $d$ -スピン帯磁率をもち、温度があがればあがる程、各サイトの電荷の差が小さくなる傾向を示した。

従って、この系での原子価状態は inhomogeneous な mixed valence で特徴づけられていると考えられる。

## 化学量論的化合物 $InI_2$ の固相及び液相中における混合原子価

市川和彦(北大理化)

熱平衡下の均一相の化合物中に同核でありながら2種類の原子価状態が存在する事は興味深い。3B族元素(M)のハロゲン化合物  $MX_2$  を代表とする  $InI_2$  に注目する。みかけは2価の原子価状態 ( $In^{II}$ ) であるが反磁性を示し、 $In^I$  と  $In^{III}$  との混合原子価化合物と考えるのが妥当であろう。 $MX_2$  は、結晶解析が皆無な程未開拓な物質群である。遠赤外吸収及びラマン散乱の測定を行い、シフト群を分子内振動と格子振動に類別・帰属することにより  $InI_2$  は不均質な混合原子価化合物である事を明らかにした。点対称表示では  $T_d$  を示す  $(In^{IV}I_4)^-$  が存在し、一価一価イオン性結晶場における one-phonon 吸収の存在から  $In$  が確認された。  $(InI_4)^-$  内及び格子間

の In-I 結合の力の定数は各々  $0.82, 0.09 \text{ md}/\text{\AA}$  であり,  $(\text{InI}_4)$  の回転モード出現による order-disorder 転移が生じることがわかった。NMR測定から原子価ゆらぎに伴う  $\text{In}^{2+}$  の存在を液相中であるが見出した。5s 電子と In 核スピンの強い超微細結合の存在と不均質な混合原子価状態の出現との相関が固相に於ても期待されるかもしれない。尙スペクトルに関する仕事は、木村研究室所属井川・福士両氏との共同実験によるものである。

## Sn As の伝導性

田 沼 静 一 (東大物性研)

SnAs 1対1の化合物は融点  $605^\circ \text{C}$  の NaCl 型結晶である。その valence formula を  $\text{Sn}_{0.5}^{4+} \text{Sn}_{0.5}^{2+} \text{As}^{3-}$  と考えれば、イオン結合的要素の強い結晶である。しかし、 $\text{Sn}^{4+}$  site と  $\text{Sn}^{2+}$  site は order してはず、電子は 2+ から 4+ へ自由に移動していると思われる。その理由は次の三つである。(1)電気抵抗は低温で試料依存性のある一定値をもち、昇温と共に略  $T^1$  で上昇する。(但し一般金属のように途中  $T^5$  の領域は見られない。)(2)上の valence formula からは伝導電子的に振舞う粒子数は  $n = 2.14 \times 10^{22}/\text{cm}^3$  と計算されるが、測定したホール係数は電子的で、 $n = 2.0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$  と良く計算と一致している。(iii)また、超伝導を示めし、 $T_c = 3.70 \text{ K}$ ,  $H_{c0} = 330 \text{ Oe}$  と測定された。一見 Sn が 3+ であるように振舞いが、3+ イオンは考えにくい。また 3+ とすると完全にイオン結合となって伝導性は消失するとも考えられる。valence fluctuation (トンネル効果による) のもっともはげしい極限の例であろう。

他に InTe など同様なものが他に多く存在すると思われる。InTe は  $\text{In}^{1+0.5} \text{In}^{3+0.5} \text{Te}$  と考えられるが、narrow gap 半導体のようである。しかし、doping により  $4 \times 10^{20} \sim 2 \times 10^{22}/\text{cm}^3$  の carrier を与えると  $T_c$  が  $0.03 \sim 3 \text{ K}$  の超伝導を示す。

## 結晶における遷移金属イオンの 価数変化と電子状態

菅 野 暁 (東大物性研)

結晶又は分子中にある遷移金属イオンでは、その価数変化により系全体の不对電子数は変化するが、遷移金属イオン近傍の電子数はそれ程変化しないことを、①イオニックな遷移金属化合物の場合<sup>1)</sup>、②配位子が不飽和  $\pi$  電子をもつ場合<sup>2)</sup>、③半導体に不純物として含まれる場合<sup>3)</sup> につい

て説明した。①では共有結合性（又は donation），②では back-donation，③では両方が金属イオン近傍の電子数を変化させまいとする働きをしている。いずれの場合も1つの金属イオンの位置にある d 電子間相互作用がその引き金になっている。

- 1) S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura: Multiplets of Transition — Metal Ions in Crystals (Academic Press, 1970), p. 249.
- 2) R. G. Shulman and S. Sugano; J. Chem. Phys. 42 (1965) 39.
- 3) F. D. M. Haldane and P. W. Anderson; Phys. Rev. B13 (1976) 2553.

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> における混合原子価

近 角 聰 信 (東大物性研)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は逆スピネル型格子を形成するフェリ磁性体で、四面体位置 (A位置) には Fe<sup>3+</sup>、八面体位置 (B位置) には Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> が混在しており、その間に電子がホップするため、酸化物としては異例に高い電気伝導を示す。

この物質を低温に冷すと 120 K 付近で電子のホップが止り、電気伝導は数百分の一になり、同時に格子は rhombohedral にひずみ、更に  $A_5$  モードの 2c を同期とする振動的な変形が生ずる。このひずみはいずれも格子定数を単位として  $10^{-3}$  程度にひずむが、これは u-パラメータの  $\frac{3}{8}$  からのずれと同じ程度であることから、A位置に入った Fe<sup>3+</sup> イオンによるひずみが1つの誘因になっているようである。

最近 13 K にも異常比熱が観測され、その点以下で大きな ME 効果 (磁気電気効果) が発見された。

## Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> および Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> の混合原子価

安 達 健 五 (名大工鉄鋼)

ピロタイト Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> は空格子の配列をもった非化学量論的化合物で、Fe<sup>2+</sup> が  $\frac{5}{7}$  と Fe<sup>3+</sup> が  $\frac{2}{7}$  が共存する化合物とみなされる。

初めて Fe<sub>1-8</sub>S 系の結晶ならびに磁気状態図を示し、特にフェリ磁性状態の Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (4c) と Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (4c と 3c) のスピンの向きの温度変化ならびに磁化曲線の実験データに着目した。

この現象を説明するため、これらの結晶の中の  $\text{Fe}^{2+}$  の電子状態  $3d^6-5D$  が穴の配位のため、三種の副格子（厳密には四種）に分類される模型を採用した。そしてそれぞれの結晶電場が異なるため、最低状態に残る軌道角運動量の影響によってスピンを  $c$  軸に向ける異方性と、励起状態の磁動によって  $c$  - 面に向ける異方性が共存する。この効果によってスピンの向き of 自発的变化や磁化曲線が合理的に説明された。

最近のメスパワー効果の測定結果からこのような考え方の正しいことを示し、併せて幾つかの問題点を提示した。

## Sm B<sub>6</sub> 中の <sup>11</sup>B NMR

滝川 仁・安岡 弘志（東大物性研）

Sm B<sub>6</sub> は、Sm が 2 価と 3 価の homogeneous な mixed valence を持った物質として知られているが、今回我々が行なった <sup>11</sup>B の NMR の測定結果を報告した。T<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>\* には極だった温度変化は認められないが、T<sub>1</sub> は次の様な特異な温度依存性を示す。4.2 K より 20 K 位までは T<sub>1</sub><sup>-1</sup> はほぼ一定値 (~ 1 sec<sup>-1</sup>) をとり、20 K より 60 ~ 70 K までは、T<sub>1</sub>T = const に近い変化をしながら T<sub>1</sub><sup>-1</sup> が上昇するが、70 K 以上では T<sub>1</sub><sup>-1</sup> は非常にゆるやかな上昇に変わる。

(室温まで測定した。) この T<sub>1</sub> の温度変化をどのように理解したらよいかまだよく分かっていないが、Sm<sup>3+</sup> と Sm<sup>2+</sup> の間の fluctuation frequency が温度にして 60 ~ 70 K に対応し、それより高温では Sm<sup>3+</sup> が Local moment を持っているように振舞う (この場合 T<sub>1</sub><sup>-1</sup> は Sm<sup>3+</sup> の間の exchange frequency によって決まり T に依存しない。) が、それより低温では Sm<sup>2+</sup> と Sm<sup>3+</sup> の valence fluctuation の効果が効いているのではないかと思われる。今後 CW 法によって shift の温度変化を測定し、合わせて、Sm B<sub>6</sub> における mixed valence state の特徴を明らかにしていきたいと考えている。

## Sm B<sub>6</sub> の表面原子価状態

青野 正和（無機材研）

Sm B<sub>6</sub> 中のサマリウム・イオンは次の機構によって Sm<sup>2+</sup> と Sm<sup>3+</sup> の間を揺動している。Sm B<sub>6</sub> 中では Sm<sup>2+</sup> の 4f 準位は 5d バンドの中にあるので、Sm<sup>2+</sup> は 1 個の 4f 電子を 5d バ

ンドへ吐き出して  $\text{Sm}^{3+}$  になろうとするが、5dバンドが  $\text{Sm}^{2+}$  の4f準位まで占有されたところで  $\text{Sm}^{2+}$  と  $\text{Sm}^{3+}$  の濃度に平衡が成り立つ ( $\sim 3:7$ )<sup>\*</sup>。

角度分解型XPSの実験によって  $\text{SmB}_6$  (001) 表面の近傍深さ  $10\sim 20\text{\AA}$  にわたって  $\text{Sm}^{3+}$  の濃度が内部におけるそれよりも著しく高いことが見出された。これは5dバンドの中が表面近傍ではいわゆる表面効果によって狭くなっているためではないかと考えられる。いずれにせよ  $\text{SmB}_6$  の表面近傍の電気的性質は内部のそれと著しく異なるはずである。

\*本研究会 糟谷忠雄 「希土類化合物の価数揺動状態」参照。

## 混合原子価化合物の合成

金丸文一(岡山大工非結晶施設)

混合原子価状態の制御に関して、(i)陰イオン置換および(ii)インターカレーションの具体例を紹介する。

(i) 陰イオン固溶体  $\text{Fe}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) では  $x$  の変化に伴って  $3d^4$  ( $\text{Fe}^{4+}$ ) から  $3d^6$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) へとd電子数を連続的に変化させることができるが、それに対応して下表に示すように物性の系統的な変化が観測された。

x	0.1	0.4	0.6	0.9
cryst. phase	marcasite	arsenopyrite		marcasite
electric prop.	M.C.	S.C.		S.C.
magnetic prop.	para(T indep.)	diamag.		paramag.

M.C.:metallic conductor, S.C.:semiconductor

(ii)  $\text{FeOCl}$  はビリジンおよびその誘導体を層間吸着し電荷移動型層間化合物を形成する。その際電気伝導度に  $10^3 \sim 10^6$  程度の増加およびFeイオンのd電子数の増加に対応するメスバウアー効果の異性体シフトの増加が観測された。それぞれの変化の割合は、吸着有機分子の電子供与性の程度を示すパラメータ  $pK_a$  や吸着量に依存する。

## 有機結晶における混合原子価

田 仲 二 朗 (名大理化学)

有機分子からできている分子結晶の中で、同一種の分子が、異った電荷を有する場合に、これを混合原子価の状態にあるという。そういう結晶が、はっきり考えられるようになったのは、複雑なTCNQ塩が作られてからである(1962年)。それ以来数百種のTCNQ塩が作られたといわれるが、その中のかなりの数のものは、混合原子価の状態にある。しかし最近の研究によって、いわゆる金属的な電導性など、興味ある物性を示す結晶の持つ必要条件として、結晶中のTCNQ分子がそれ自身で短い周期の一次元的なコラムを作り、しかもその中のTCNQが揺動する混合原子価状態になければならないことがわかった。この際電子間反撥エネルギー $U$ と、電子移動積分エネルギー $t$ との大きさについて、 $U > 4t$ が、金属性—非金属性をきめる一つの決め手になる。TCNQとその類縁化合物の構造と物性の関係は、各地で研究が進み、その本質はかなり明らかになってきている。

次に最近注目を浴びているのは、東工大資源研の白川、池田氏により合成されたハロゲンをドーブしたポリアセチレン膜である。この膜は、組成 $(CHX_n)$ の式で $X=I$ の時、 $n=0.02$ から0.25位までなら、ヨウ素は $I_3^-$ の状態になっている。電導性は $(SN)^x$ と同程度であるが、光学的性質は金属的である。この研究は白川氏がPhiladelphia大学のMcDiarmid, Heegerのところまで進められたものであるが、我国でも物理と化学の緊密な協力関係がさらに発展することが望まれる。

## 低次元白金錯体(特にKCP)における混合原子価

長 沢 博 (筑波大物理学系)

興味ある輸送現象やコーン異常を示すこと等により、一次元金属の典型的な例と考えられているKCPはゆるやかな金属—非金属転移を起す。この特徴は、TTF—TCNQ等と非常に異なる。この原因として今までは、Lee—Rice—Andersonによる一次元CDWのゆらぎが重要であるとされてきた。しかし、最近福山は、KCPでの $c$ 軸方向のCDWの相関距離が高温でも十分長いという実験事実は、一次元金属という立場では理解出来なくて、Br<sup>-</sup>イオンの適当な配列

が起っているとしてしか理解出来ないことを示した。この結果、今までKCPのゆるやかな金属-非金属転移の原因と考えられていた 1)  $\text{Br}^-$  イオンの乱雑分布による。2) 一次元CDWのゆらぎによるとする考えが否定されたことにより問題は振出しにもどったということになった。

吾々は、KCPの120 K以上の金属-非金属転移の温度範囲での電気抵抗、磁化率の温度変化が、基底状態が非磁性、非金属的で、約700 Kはなれた励起状態が、磁氣的・金属的であると考えたと理解出来ることを見出した。最近のXPSの結果では、基底状態は、 $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ の原子価であり、磁化率のキュリー一定数より推定すると励起状態は $\text{Pt}^{3+}$ の原子価であると考えられる。このようなモデルに立って考えると、金属という立場ではどうしても理解出来なかった $^{195}\text{Pt}$ 核スピン緩和も、非磁性的な $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ と磁性を示す $\text{Pt}^{3+}$ の間の電子の熱的な揺動という立場で緩和時間等の絶対値までも理解出来ることがわかった。このように混合原子価という立場に立って、KCPの物性はきわめて良く理解出来ることは興味深い。又、理論的にも、電子-格子相互作用が十分強い場合にはこのような混合原子価状態が実現することが期待される。

#### 井 口 洋 夫 (分子科学研)

生体内での諸現象に、酸化・還元が関与する場合が極めて多い。その場合、電荷の移動を、錯体の形で含有する鉄原子の原子価の変化 ( $\text{Fe}^{3+} \xrightleftharpoons[\text{-e}]{\text{+e}} \text{Fe}^{2+}$ ) に帰せられる場合が少なくない。

この役目を荷う電子キャリアーにチトクロム類がある。われわれは、ヒドロゲナーゼと共存して存在する電子伝達体チトクロム  $c_3$  の物性がいくつもの異常を示すことを通じて、その電導現象 (固体状態) に着目した。

チトクロム  $c_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) に比較し、還元状態のチトクロム  $c_3$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) は  $10^1 \sim 10^3 \Omega\text{cm}$  という生体物質としては、想像もしなかった値を示した。これは、チトクロム  $c_3$  の持つ4個のポルフィリン核中の鉄の原子価の混合 (大半は $\text{Fe}^{2+}$ でごく一部が $\text{Fe}^{3+}$ と言った) に帰することは出来ないだろうか？

## 低次元物質の混合原子価と self-trapping

小林 浩一 (東大物性研)

Deformable な格子中におかれた電子は、電子—格子相互作用により周囲の格子を歪ませ、自分自身がそれに落ち込んだ状態、即ち、self-trapping による局在状態をとる場合があることが知られている。特に完全な一次元系では、電子は必ずこれによる局在状態をとることが理論的に予測される。したがって、一次元混合原子価結晶を、低原子価原子の糸上に余分の正孔を注入した状態と考えれば、正孔は格子を歪ませて特定の原子のまわりに局在して異種の原子価をつくり、二つの原子価原子のまわりの格子間隔は互いに異なることになる。このように、混合原子価物質の構造を self-trapping の立場からも考えることができるが、これが又、パイエルズ転移や電荷密度波の一側面にもなっている。これらの問題を、一次元構造の白金アミノハロゲン化合物に例をとり論じた。

## 一次元金属の混合原子価

城谷 一民 (東大物性研)

金属リチウムを Valence bond 法 (Pauling の共鳴論) の立場からみれば、 $\text{Li}$ ,  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Li}^+$  状態が混じった混合原子価状態にあるとみなすことが可能で、このような考えかたは一般の金属にもあてはまると思われる。一次元導体として知られる  $\text{TTF-TCNQ}$ ,  $\text{KCP}$ ,  $(\text{SN})_x$  も混合原子価と考えられている。 $\text{TTF-TCNQ}$  は  $\text{TTF}$  から  $\text{TCNQ}$  への電荷の移動が 1 でなく約 0.59 で、陽イオンカラムでは  $\text{TTF}^\circ$  と  $\text{TTF}^+$  が、陰イオンカラムでは  $\text{TCNQ}^\circ$  と  $\text{TCNQ}^-$  がそれぞれ共鳴している。陽イオンから陰イオンへの電荷の移動が 1 である  $\text{Rb(II)-TCNQ}$  では金属的ふるまいは観測されず、100 K bar 下でも半導体のままである。 $\text{KCP}$  は白金の 2 価と 4 価が共鳴し、4 価が約 15% 混じっている。混合の割合は配位子や結晶構造、白金を部分酸化するときの試薬により異っている。白金の 2 価は 4 配位平面錯体をつくる傾向をもち、4 価は 6 配位八面体錯体をつくりやすいので、 $\text{KCP}$  のような平面型錯イオンが積重なった構造をとらせるためには、2 価と 4 価を任意の割合で混ぜることは難しいと思われる。 $(\text{SN})_x$  の化学結合はあまりよく理解されていないが、窒素がイオウにくらべ大きな電気陰性度をもつので、



Nを-3価とみなすと、Sは+2価と+4価の混合原子価と考えられる。しかしSの+2価の存在はあまり多く知られていないので、このように単純に考えてよいかどうかはまだはっきりしていない。

## 白金混合原子価塩 $\text{Pt}_6(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_{10}(\text{HSO}_4)_4$ の物性

辻 川 郁 二 (京大理化学)

マグナス緑塩  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  の配位子  $\text{NH}_3$  と  $\text{Cl}$  の一部が規則正しく  $\text{HSO}_4^-$  で置換されたこの塩では、KCPにおけるような顕著なランダム性をもたず、電気伝導度はKCP、NMP-TCNQの場合に比べてはるかに鋭いピークを約200 Kに、又極小を約240 Kにもつ。DSCおよび交流比熱の測定によって、約200 K以下は  $\text{HSO}_4^-$  の回転の自由度の凍結したガラス状態、約200—240 Kでは  $\text{HSO}_4^-$  が規則正しく配向した結晶、約240 K以上はそれが回転している結晶と考えられる。しかし、この塩では、1) 単結晶をうることの困難、2) ガラス状態の存在、3)  $\text{HSO}_4^-$  の大きさのためPt-Pt間距離が縮まらず電気伝導度は高々KCPのその  $10^{-3}$ 、4) 若干の吸湿性などの欠点をもつので、他の配位子による置換を試みている。

## 「Incommensurate 構造相転移」

開催日時 昭和53年6月26日(月)・27日(火)

世話人 山田安定 (阪大教養)  
 石橋善弘 (名大工)  
 中村輝太郎 (物性研)  
 斯波弘行 ( " )

序にかえて

種々の分野にあらわれる不整合相 (Incommensurate 相, 以下 IC 相と略記) を, いわば “横から” 眺めて, そこから何か新しい perspective を得ようというのが, 今回の研究会の主なる趣旨であった。このため, 取上げられた対象もバラエティに富んでおり, それぞれの立場から立入った研究報告がなされた。

さて, 研究会を終えて上のような趣旨にてらしてどの程度まで目的を達したかは, むしろ参加された方々の主観にまっところであり, これを概括して述べることは, とうてい筆者の力の及ぶところでない。

そこで, ここでは単に筆者にとって上の趣旨から興味深く感じられた点を 2, 3 指摘してまえおきにかえさせていただく。

1. IC 相の発想を説明する最も有効な概念は, いわゆるフェルミ面の nesting で, これは本来の結晶の並進周期と無関係なマジックナンバーとして,  $2k_F$  なる不整合な周期性をきわめて自然に導入する。一方, このようなマジックナンバーをもたない系での IC 相も多くみられるわけであり, この間のつながりは必ずしも明確には議論されていなかったと思う。しかし, 実空間で考えれば, 局所的に定義された秩序変数間に, 距離に対して振動的に振舞う長距離力を予想しているという意味では, 同じ立場に立っているといえる。

金森は, 特に Cr の SDW について “nesting” 機構に対する一つのアンチテーゼとして, 空間的に local な量を取扱う立場から, nesting を考慮しなくても同じように不整合な SDW の安定性を導けることを指摘した。誘電体などとの関連を考えると, いわば “局所的な” 立場からの取扱いが, Cr においてさえ有効になされるという事は興味があった。

2. 長岡は, 一次元導体の相転移について CDW の「位相」を秩序変数とした時の位相の秩序化が, 形式的には交換相互作用をもつスピン系の秩序化に相当する (従って incommensurate

なCDWはhelical スピン構造に対応してあらわれる)ことを指摘し、この一次元擬スピン系の性質をしらべてTTF-TCNQの逐次相転移を議論した。このような「有効スピン」へのおきかえは、既に誘電体の双極子や、ヤーンテラー系の電子状態についてなされているが、たとえば最近数多くIC相が見出されて関心をよんでいる、分子やイオン基の微小回転モードの秩序化の問題にも適用すれば有効かも知れない。

3. 並進対称性をもたない相での励起の問題は、IC相共通の面白い主題であるが、これに関して理論的(中西, 斯波)および実験的(沢田)側面からのくわしい報告がなされ、この問題についての理解と問題等の認識の上で、資するところが大きかったと思う。

(阪大教養 山田)

プログラムは下記の通りであった。

6月26日(月)

- |  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 序 説   | 松原武生(京大理)           |
| 2. phase mode の不純物によるピン止め                                    | 寺西信一<br>(東大理, 日電中研) |
| 3. SDWにおける高調波  | 小谷章雄(東北大金研)         |
| 4. Cr のSDW状態   | 金森順次郎(阪大理)          |
| 5. Lifshitz条件とIncommensurate相転移                              | 石橋善弘(名大工)           |
| 6. ドメイン的なIncommensurate状態とIncommensurate<br>-Commensurate相転移 | 斯波弘行, 中西一夫(物性研)     |

6月27日(火)

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 7. 擬一次元導体の構造相転移(実験)                      | 鹿児島誠一(電総研)<br>長沢博(筑波大物理) |
| 8. 擬一次元導体の構造相転移(理論)                      | 長岡洋介(京大基研)               |
| 9. フェルミ面のnestingと格子不安定性                  | 上村洸(東大理)                 |
| 10. 局在電子格子相互作用とIncommensurate ヤーン・テラー相転移 | 山田安定(阪大教養)               |
| 11. 誘電体におけるIncommensurate相転移             | 飯泉仁(原研)                  |
| 12. チオ尿素における長周期構造                        | 塩崎洋一(北大理)                |
| 13. RbLiSO <sub>4</sub> のIncommensurate相 | 谷崎茂俊, 増山博行(山口大理)         |



1次元系 (KCP, TTF-TCNQ etc.)

2次元系 (TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, etc.)

研究会で議論されるべき主要な項目として

## II 現象論

1. N $\rightleftharpoons$ IC転移
2. IC相の週期の温度変化, 高調波の発生
3. Phasonとそのダイナミクス
4. Domain wall 型の励起とそのダイナミクス
5. IC $\rightleftharpoons$ C転移

## III 微視的理論 IC相の起源

1. Dipole相互作用と短距離力の競合
2. Fermi面のnesting
3. Peierls不安定性

## 2. phase mode の不純物によるピン止め

寺西 信一 (東大理, 日電中研)

一次元 Charge Density Wave の phase mode の電気伝導に対する不純物の効果について, 系の非線型性を十分に考慮して, 数値的な取り扱いをした。ハミルトニアンには調和項の他に, 非線型で短距離の不純物項と, 一様な電場と phase mode の相互作用の項が含まれる。このモデルでは不純物によって phase mode はピン止めされる。電場が大きい場合にはピン止めははずれる。静的な解の存在条件より  $T=0$  の時の臨界電場を求めた。次に差分法によるシミュレーションを次の二つの場合について行なった。第一は電場を加えず初期に運動エネルギーを与え, それを孤立系として自己緩和させ線型応答により電気伝導  $\text{Re } \sigma(\omega)$  をいくつかの温度について求めた。第二は系が熱浴に接するもとの, 直流電場を加え電流の大きさを調べることによって  $\text{Re } \sigma(0)$  を得た。その結果, 低温では電気伝導は活性化型になり, 活性化エネルギーと電場との間には相補的な線型関係があることがわかり, A. J. Heeger の実験結果と一致している。臨界電場と pinning frequency と活性化エネルギーは strong pinning の領域と weak pinning の領域において振舞が異なり, 二つの領域を区別することが正当化される。weak pinning の領域において, 不純物間隔よりも長い domain が形成されていることが, pinning

frequency と活性化エネルギーの様子から理解される。

### 3. SDWにおける高調波

小 谷 章 雄 (東北大金研)

incommensurate で正弦波状のパターンをもった spin density wave (SDW) は高調波を伴っている。奇数次の高調波は SDW であり、偶数次は charge density wave である。

研究会では、まず Cr の SDW における高調波についての実験データと nesting model の観点から見た理論的解釈について紹介した。即ち、pure な Cr において観測されている第 2・第 3 高調波の温度依存性の特徴が、1 次元的な nesting を持つ two-band model によって説明されること、また、CrMn においてみられる incommensurate 相 (IC 相) と commensurate 相 (C 相) の間の相転移が、この nesting model に reservoir (Fermi 面をもった他のバンド) の効果を加味することによって説明できることを示した。

次に、SDW の基本波の波数  $Q$  が C 相の値に近づくとも高調波の効果が非常に重要になること、特に奇数次の高調波が成長して交換エネルギーの大きな gain をもたらすこと、SDW の正弦波状のパターンは歪んで磁区状の構造を示すことを指摘した。偶数次の高調波もクローン相互作用によるエネルギーの loss をもたらす等重要であるが、C 相に十分近くなるとその振巾は十分小さくなる。これらの効果を取り入れた Hartree-Fock 計算の例として、Cr-like な two-band model を用いて commensurate な antiferromagnetic state に近い SDW の性質をしらべ、IC 相と C 相のつながり方、正弦波状 SDW と螺旋状 SDW (螺旋状 SDW は高調波を伴っていないのが特徴である) の相対的安定性等について論じた。

高調波の重要性は ferromagnetic state に近い (即ち  $Q$  が 0 に近い) SDW においても期待される。このことを具体的に示すため、短距離相互作用をもつ 1 次元自由電子系に対する Hartree-Fock 計算をおこない、上記の antiferro に近い SDW との間の共通点・相違点を比較検討した。

## 4. Cr の S D W 状態

金 森 順次郎 ( 阪大理 )

Cr の S D W については、 $\Gamma$  点と H 点にあるそれぞれ正八面体に近い Fermi 面の nesting によるものとする Lomer の機構が主原因と考えられて来た。しかし Windsor による unenhanced susceptibility  $\chi(q)$  の計算では、この  $\Gamma$ -H 面からの寄与は意外に小さく、確かに S D W の Q に近い所でピークを作るがそのピーク値は、反強磁性状態の Q の附近に山を作る他の寄与の約  $1/8$  であるとされている。一方 Lomer の機構をモデル化した計算は、Q の合金効果による変化等で合理的な説明を与えたとされている。しかし合金効果の議論は主として rigid band の仮定に基づいていて、Fermi 面の合金効果によるほげが考慮されていない。また S D W の amplitude は、この nesting 模型ではあまり議論されていない問題であって、山下・浅野の反強磁性状態の計算では、d バンド全体からの寄与が大きいことが示されている。

寺岡義博と筆者は、interacting Anderson 模型 ( 守谷等によって、遷移金属中の磁気モーメントの相互作用に応用され成功を収めたもの ) を用い、実空間での変分計算によって、S D W 状態を作ること成功し、その生成機構として以下のものを提案した。<sup>1)</sup> S D W の node では nonmagnetic な状態に近いが、これを安定化するためにこの附近では電子数が減少し、一方 loop では反強磁性に近い状態を安定化するように電子数が増加する。この C D W による安定化のために S D W が、helical や commensurate 反強磁性状態よりエネルギーが低くなる。S D W の最大振巾は  $0.5 \mu_B$  / 原子程度で、それが対応する反強磁性状態のモーメントとほぼ等しい。これは実験結果とよく対応している。C D W の助けを必要とするもので S D W の出現は 1 次的である。発表では interacting Anderson 模型の基礎、合金効果等についても言及した。

1) Y. Teraoka and J. Kanamori, Physica 91B (1977) 199~204.

## 5. Lifshitz 条件と Incommensurate 相転移

石橋 善弘 (名大工)

Lifshitz によると、ソフト化する表現 (明確には述べられてはいないが, commensurate (C) 相を誘起する表現) からつくられる反対称二乗が, ベクトル成分の属する表現を含む場合には, その表現によって誘起される相への 2 次転移は禁止される。その場合には, 反対称二乗とベクトル成分から成るいわゆる Lifshitz 不変項が存在するが, これは, 分散関係で, 着目している表現に相当する分枝において, 傾斜があることに対応している。これには, ブリルアン帯内部の commensurate な K の点で傾斜がある場合,  $\Gamma$  点やブリルアン帯境界上の特別の点で level crossing が起る場合, 六方晶系の K 点で分散関係が錐状をなす場合等がある。

Lifshitz 条件に符合して, 原型相から直接 C 相へ転移するのではなく, 一旦 incommensurate (INC) 相へ (2 次) 転移し, 次いで C 相へ転移する場合がある。これに相当する例としては, 強誘電体では  $K_2SeO_4$ ,  $(NH_4)_2BeF_4$  等がある。これに対し, 強誘電体  $NaNO_2$ ,  $SC(NH_2)_2$  の原型相 - INC 相 - C 相の転移系列における INC 相は, 対称性の考察のみでは予想できない。また Lifshitz 不変項が存在する場合でも, 必ずしも INC 相が出現するとは限らず, 1 次転移で C 相へ転移してもよい。これに相当する例はアンモニウム・ロッシェル塩である (最近, 飯泉氏 (原研) の観測によると, C 成分と INC 成分が同時に出現しているらしいが, 対称性の観点からすれば, あり得ることである)。

## 6. ドメイン的な Incommensurate 状態と Incommensurate - Commensurate 相転移

斯波弘行, 中西一夫 (物性研)

層状物質における電荷密度波 (CDW) 状態を例にとり, 表記の問題について理論的考察を行った。一般に commensurate (C) に近い Incommensurate (I) 状態は高調波の効果が必要になる。その結果, CDW の波形は正弦型から歪み, 内部に C - CDW をもつドメイン的構造を作る。本講演では triple CDW (3 つの波が共存する) に対してその具体的な構造や I - C 転移に対する影響を調べた。McMillan の提唱した現象論的な自由エネルギーを用い, 高調波の効果を実験と一致するように計算した結果, 以下のことが明らかにされた。



[1] ドメイン的構造

- a) ドメイン境界の形は通常六角形になる。これは commensurability energy と phasing energy (triple CDWを安定化する energy) を同時に極小化することからの帰結である。
- b) その構造は commensurability 条件によって異なる。講演では2つの polytype (1T, 2H) について具体例をあげた。

[2] I-C相転移

triple CDW を考慮した結果, 1次のI-C転移が得られた。単純な single CDW モデルでは2次I-C転移が得られることから, 実験で観測されているI-C次転移は triple CDW が一要因であると結論づけられる。

[3] 集団励起

ドメイン的構造を反映して, 集団励起はドメイン境界に付随する2つのモードとドメイン内のC状態に付随するものの2つに大別される。前者のうちの1つはドメイン境界の sliding motion に対応し, そのエネルギーは波数によらずほとんどゼロである。

その他, ドメイン的構造の観測の可能性について若干の議論を行った。

## 7. 擬一次元導体の構造相転移 (実験)

鹿兒島 誠 一 (電 総 研)  
長 沢 博 (筑波大物理)

TTF-TCNQ, KCPなどの擬一次元導体の Incommensurate 相転移を支配するものは, 波数  $2k_F$  ( $k_F$ ; フェルミ波数) をもつ電荷密度波である。最も簡単な一次元バンドを仮定すれば,  $2k_F = \pi\rho/d$  ( $d$ ; サイト間距離,  $\rho$ ; サイト当りの平均電荷数) となる。 $\rho$  が半端数であれば  $2k_F$  は Incommensurate になる。電荷密度波は結晶中の各々の一次元鎖 (例えば TCNQ分子の積重なった柱) ごとに別々に定義される。それぞれの鎖の上で電荷密度波が静止すれば一次軸方向の超格子構造が発生し, 隣合う鎖の電荷密度波が相互作用 (例えばクーロンカ) によって互いの位相を揃えれば二次元あるいは三次元構造が生じる。

KCPでは室温付近ですでに一次元方向の静構造が生じており ( $2k_F = 1.703c^*$ ), 120 K以下では三次元構造が発生する。一次元軸に垂直な方向には短距離秩序しか生じない。その原因は  $B\bar{r}$  の無秩序な配列にあるとされている。垂直方向の超格子周期は commensurate である。

TTF-TCNQ ( $2k_F = 0.295b^*$ ) には3つの相転移点がある。 ( $T_1 = 53K$ ,  $T_2 =$

49 K,  $T_3 = 38$  K),  $T_1$  は TCNQ 上の電荷密度波が初めて静的構造をつくる転移点で、一次元軸に垂直な方向の周期は Commensurate である。 $T_2$  と  $T_3$  の間では, TTF の電荷密度波も三次元秩序を生じるため, TCNQ-TCNQ の鎖間相互作用と TCNQ-TTF の相互作用とが競合する。このため, 垂直方向に Incommensurate な周期が発生し温度とともに変化する。 $T_3$  以下では再び Commensurate となる。その起因は Commensurability エネルギーであるとされている。

以上のように, 擬一次元導体の Incommensurate 相転移の理解はかなり進んでいる。しかし, 一次元では  $\rho$  が  $k_F$  に比例するから  $k_F$  に関する波数が観測されたからといっても, その限りでは必ずしもバンドモデルが正しいとは断定できず, 局在電子モデルを考える必要があるかもしれない。

## 8. 擬一次元導体の構造相転移 (理論)

長岡 洋介 (京大基研)

一次元伝導体では, パイエルス転移によって波数  $Q = 2k_F$  の CDW

$$\rho(x) = \rho_0 \cos(Qx + \phi) \quad \dots\dots\dots (1)$$

が生じる。しかし, 純粹の一次元系では, 低温で振幅  $\rho_0$  は有限になるが, 位相  $\phi$  のゆらぎによって LRO は生ぜず,  $\langle \rho(x) \rangle_\phi = 0$  となる。位相のゆらぎのエネルギーは

$$E_\phi = \frac{v_F}{4\pi} \int [\Delta\phi(x)]^2 dx \quad \dots\dots\dots (2)$$

と与えられるので, 位相相関のコヒーレンスの長さは  $\xi(T) = v_F / \pi k_B T$  となる。現実の系では, 一次元鎖の間に相互作用が働き, それが位相をピン止めして LRO が生じる。鎖 1, 2 間の位相を止める相互作用は

$$E_{int} = -J \int \cos[\phi_1(x) - \phi_2(x)] dx \quad \dots\dots\dots (3)$$

この相互作用を分子場近似で取入れると, LRO の転移点  $T_C$  は, 鎖間の有効相互作用が  $J\xi$  の程度になることから,  $J\xi(T_C) \simeq T_C$  より,

$$k_B T_C \simeq \sqrt{J v_F} \quad \dots\dots\dots (4)$$

TTF-TCNQにおいては、三つの転移点 $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ が観測され、 $a$ 軸方向の位相のオーダーが複雑に変ることが知られている。 $T_1 > T > T_2$ では2倍周期、 $T_2 > T > T_3$ では波数 $q$ が $\pi/a > q > \pi/2a$ の incommensurate、 $T_3 > T$ では4倍周期の構造が現れる。 $T_1$ ,  $T_2$ における転移は、上のような考え方によって、TTF鎖とTCNQ鎖間の相互作用 $J_{FF}$ ,  $J_{QQ}$ ,  $J_{QF}$ を考慮して説明できる。 $T < T_3$ の相は(3)の相互作用だけでは説明できない。実験によると、この物質では(1)のほかに $Q = 4k_F$ のCDWが存在することが見出されている。それを考慮すると、鎖間には(3)のほかに

$$-K \int \cos 2 [\phi_1(x) - \phi_2(x)] dx$$

の相互作用が働き、それが4倍周期構造を安定化することがわかる。

## 9. フェルミ面の nesting と格子不安定性

上村 洸 (東大理)

Incommensurate 構造相転移を惹起す原因の一つとして、フェルミ面の nesting による機構が考えられる。まずフェルミ面がどのような形状の時に nesting の可能性が大きくなるかについて述べ、遷移金属カルコゲナイドのフェルミ面、 $(SN)_x$ にみられる擬一次元形状のものを例にとって波数ベクトルに依存した分極関数の振舞いを概観した。次に定量的に nesting による格子不安定性の起る可能性をしらべるために、

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \gamma_x \cos k_x a + \gamma_y \cos k_y b$$

で与えられるバンドモデルに基づいて分極関数 $\chi(\vec{q})$ を計算した中尾・上村の結果を紹介し、 $\gamma_x/E_F$ ,  $\gamma_y/E_F$  ( $E_F$ はフェルミエネルギー)の種々の値に応じて $\chi(\vec{q})$ の関数がどのような特徴をもつかについて述べた。nesting による Incommensurate 構造相転移の起る条件は、dimensionless な有効電子格子相互作用を $\lambda q$ として

$$1 - \lambda q \chi(q) < 1$$

で与えられるが、 $\lambda_{2k_F} = 0.3 \sim 0.5$ の時に、

$$|\gamma_x| + |\gamma_y| < E_F$$

を満足するフェルミ面（一對の湾曲した平面状フェルミ面）に対しては、 $1 - \lambda_{2k_F} \chi(2k_F) < 1$  が成立つか、或は  $1 - \lambda_{2k_F} \chi(2k_F)$  が極めて小さくなって顕著な Kohn 異常が現れる可能性の強いことを指摘した。

## 1 0. 局在電子格子相互作用と Incommensurate ヤーン・テラー相転移

山 田 安 定（阪大教養）

IC相を安定化するのに有効な“フェルミ面の nesting”という機構が適用できない完全孤立電子と、フォノンとの相互作用によっても IC相があらわれる例を説明する。

化学式が  $R_2 PbCu(NO_2)_6$  (R: K, Rb, Cs, Tl) である物質は、結晶中に孤立した  $Cu(NO_2)_6$  の正 8 面体グループがある。  $Cu^{2+}$  イオンはヤーン・テラー活性であるので、協力的ヤーン・テラー効果による相転移がある。その相転移 scheme は第 1 図に示したように、K, Rb, Tl 塩が 1 グループをなし、Cs 塩は少し性質がちがう。

(a) R: K, Rb, Tl

(1) K 塩についての構造解析から

第Ⅱ相: IC相, 局所的にヤーン・テラー活性なモードが,  $K_0 = (0.42, 0.42, 0)$  の波数で変調された構造。

第Ⅲ相: C相, 正方的なヤーン・テラー歪みの方向が, x 方向である副格子と, y 方向である副格子に分れた antiferrodistortive な構造, (又は, commensurate な波数  $K_0 = (2/1, 2/1, 2/1)$  の変調構造といってもよい。) であることがわかった。

(2) 中性子散乱によるフォノン分散関係には,  $K = (0.42, 0.42, 0)$  附近でソフト化はみられず, 強い準弾性散乱がみられた。

(3) 準弾性散乱の分布は強い異方性を示し, 正方的な Huang 散乱として特徴づけられることがわかった。

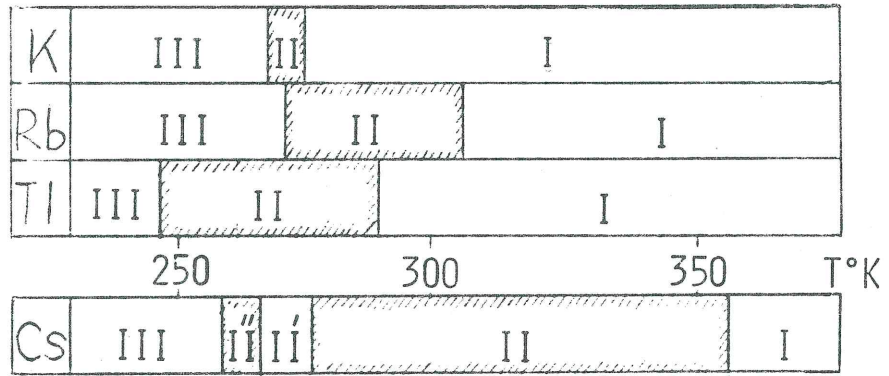
以上のことから, この物質では, 高温ですでに正方的に歪んだ  $Cu(NO_2)_6$  が存在し, その歪みの向きに関する秩序化過程の途中で, IC相があらわれることがわかった。

(b) R: Cs

Ⅱ, Ⅱ', Ⅱ'', Ⅲ相の秩序パターンは  $K_0 = (1/2, 1/2, \zeta)$  であらわされ, 高温測から

$\zeta = 0, 1/4 - \delta, 1/4, 1/2$ と変化する。'II'相はIC相である。この相転移は、c面内ではすでに antiferrodistortive に揃った秩序が存在し、隣り合う面間の「位相」のえらび方の自由度に関する秩序化過程であると考えられることができる。

$R_2PbCu(NO_2)_6$   
SUCCESSIVE TRANSITIONS



第 1 図

### 1 1, 誘電体における Incommensurate 相転移

飯 泉 仁 (原 研)

Incommensurate な変調構造を持つ誘電体としては、 $NaNO_2$   $SC(NH_2)_2$  とが、かなり以前から知られていた。最近、IC (= incommensurate) 構造相転移の研究が盛んになるとともに、数多くの IC 誘電体 (およそ 20 種) が見出され、この種のものが、それ程まででないことがわかってきた。

典型的な例は  $K_2SeO_4$  で、<sup>1)</sup> 二つの相転移温度 ( $T_C < T_I$ ) の間で IC 構造が現れ、 $T_I$  直上では IC 波数のフォノンがソフト化する。IC 構造はもともと不安定なもので、低温 ( $T < T_C$ ) で C (= commensurate) 構造が lock in する。自発分極を生ずる微視的変位は  $T_I$  で、すでに発生しているのだが、変調されているため、巨視的な分極としては観測されない。C-IC 相転移とともに、この変調が除かれて、自発分極が出現する。

これらの振舞いは IC 誘電体の一般的性質であって、多少の差異はあるにしても、同様の相転

移を行うものが多い。ところが、この一般的傾向に従わない変種もいくつか見られる。

例えば、 $K_2SeO_4$  と同型の  $Rb_2ZnBr_4$  では、二つの IC 相が存在し、上の IC 相では IC 波数は広い温度範囲で一定値に釘付けられており、下の IC 相では急激に C 相に向かって変化するという特異な振舞いを示す。<sup>2)</sup> 間接型誘電体のアンモニウム・ロッシェル塩は、中間相としての IC 相が出現することなしに、いきなり C 相が lock in する。ところがこの C 相に別種の IC 変調が共存していることが見出されている。この変調は低温まで生き残り、C 構造に転移しない。

- 1) M. Iizumi, J. D. Axe, G. Shirane & K. Shimaoka: Phys. Rev. B 15 (1977) 4392.
- 2) M. Iizumi & K. Gesi: J. Phys. Soc. Japan 49 (1978) No. 2.

## 1.2. チオ尿素における長周期構造

塩 崎 洋 一 (北大理)

チオ尿素は  $-104^\circ\text{C}$  以下で強誘電的、空間群は  $Pb2_1m$ , 分極方向は  $b$ ,  $-71^\circ\text{C}$  以上では常誘電的、空間群は  $Pbnm$  である。この2つの相の間に長周期構造が発生する。<sup>1)</sup> この長周期構造から見られる X 線回析図形は  $b$ -glide を保存し、 $n$ -glide をつぶす形となっている。即ち Extinction rule は  $(0kl)$  に於ては主反射、衛星反射共に  $k = 2n$ ,  $(h0l)$  に於ては主反射に対しては  $h + l = 2n$ , 1 次の衛星反射に対しては  $h + l = 2n + 1$  である。X 線回析図形が横波による位相変調の特徴を持っていることを考慮して、上記消滅則を満足するように

$$\left. \begin{aligned} \Delta x_j &= \alpha_j \sin 2\pi \left( \frac{n_3}{M} + \varphi_{xj} \right) \\ \Delta y_j &= \beta_j \sin 2\pi \left( \frac{n_3}{M} + \varphi_{yj} \right) \end{aligned} \right\}$$

但し、 $\alpha$ ,  $\beta$  は振幅,  $n_3$  は整数,  $M = 1/\delta$ ,  $j$  は原子種

なる変調波を仮定して構造因子を求めると、回析強度分布の特徴を良く説明できる。

写真法によって  $-86^\circ\text{C}$  で測定した回析強度データから最小自乗法により上記パラメータを求める事ができた。又、カウンター法によって測定した  $(0, 6, 0)$ ,  $(0, 6, \delta)$ ,  $(0, 6, 2\delta)$ ,  $(0, 4, 0)$ ,  $(0, 4, \delta)$ ,  $(0, 4, 2\delta)$ ,  $(0, 2, 0)$ ,  $(0, 2, \delta)$ ,  $(4, 0, 0)$ ,  $(5, 0, \delta)$  などの積分強度の温度変化は

$$\alpha_j = a_j (T_{M-V} - T)$$

$$a_S = 0.0008, \quad a_G = 0.0010, \quad a_N = 0.0013$$

$$\beta_j = b_j (T_{M-V} - T)^{1/2}$$

$$b_S = 0.0067, \quad b_G = 0.0015, \quad b_N = 0.0005$$

とすれば良く説明できる。

1) H. Futama et al., : Phys. Letters 25A(1967) 8.

### 1 3. RbLiSO<sub>4</sub> の Incommensurate 相

谷崎茂俊, 増山博行 (山口大理)

RbLiSO<sub>4</sub> の強誘電性は東工大沢田研グループにより1975年に発見され, 204°C ~ 166°Cの間でI~V相と逐次転移することが報告されている。我々は彼らとの共同研究で, 主としてX線的研究を分担し, 逐次転移に伴って格子がC<sub>0</sub>→約5C<sub>0</sub>→2C<sub>0</sub>→ほぼ5C<sub>0</sub>→C<sub>0</sub>と変わることを見出した。

あい前後して同じ硫安族のK<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>や(ND<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BeF<sub>4</sub>などでInc.相が中性子線回析で発見された。RLSのII相はそれらに対応する相であるが, (1) commensurate  $\frac{1}{2}c^*$ からのずれがK<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>などより数倍以上大きく, (2) 2°Cの範囲で $\frac{3}{5}c^*$ に近い位置から0.57c\*まで大きく動くという特徴があり, 202°Cでnon polarなIII相に1次転移する。そして185~166°Cではほぼ5C<sub>0</sub>のferro相となる。

さらにこの物質で興味深いことは, 自発分極をもつa方向に電場をかけると, II, IV相で3C<sub>0</sub>の長周期構造が出現することである。その際, II相では弱電場で5c<sub>0</sub>の変調があらわれる。また単斜晶系のIV相では大きい電場で斜方晶系に移るが, 電場を増していくと,  $\frac{3}{5}c^*$ と $\frac{2}{3}c^*$ の中間の位置へのX線の散乱があり, 連続的にInc.状態を通して転移しているようである。

Inc.相を含むRLSの複雑な温度・電場による逐次転移は, K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>などの硫安族強誘電体の逐次転移と同様にΓ-A-Z line上のcompatibility relationでつながった1つの既約表現に属する量のInc.な波数での最初の不安定化と, 高次項による安定化, 分極や歪みとのcoupleによる安定化等を考えてほぼ統一的に現象論的理解ができる。Inc.状態を引き起すmicroな機構と, 多様な相を可能としているRLS特有な事情の解明は今後に残されている。

## 1 4. Incommensurate - Commensurate 相転移とラマン散乱

沢田 昭 勝 (名大工)

よく知られているように、ラマン散乱は、 $\Gamma$ 点近傍の optical phonon を観測する手段である。

soft phonon mode によって Normal-Incommensurate (IC)-Commensurate (C) と逐次相転移する場合を考える。Normal 相では、soft phonon の波数ベクトル  $k$  は一般に大きくて、一次のラマン散乱では観測できない。IC相では、振巾モードと位相モードという新しい励起状態が現われることが理論的に指摘されている。IC相では、 $k = k_I$  が新しい  $\Gamma$ 点になり、ラマン散乱によって振巾モードは観測可能となる。C相では、振巾モードの振動数も位相モードの振動数も有限の値となる。 $k = k_C$  が新しい  $\Gamma$ 点になり、ラマン散乱によって両方のモードが観測可能となる。

実験的には、現在までに、 $K_2SeO_4$ <sup>1)</sup>,  $Rb_2ZnCl_4$ <sup>2)</sup>,  $SC(NH_2)_2$ <sup>3)</sup>,  $2H-TaSe_4$ <sup>4)</sup>,  $2H-NbSe_2$ <sup>5)</sup>,  $1T-TaSe_2$ <sup>6)</sup> などが研究されている。最も典型的な例とおもわれる  $K_2SeO_4$  では、IC相において振巾モードが観測されており、さらにC相では振巾モードと位相モードの両方が観測されている。

以上の結果を統一的に説明するために、一般的に  $n$  個の  $k$  からなるスター ( $n=2, 4, 6$  など) が関与する Normal-IC-C 相転移を考察し、振巾モードと位相モードの種類、振動数の温度依存性を導き、実験結果と比較した。

IC相およびC相の励起状態の研究手段として、ラマン散乱は大いに有効であると考えられる。

1) Wada et al. J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 1229, 43 (1977) 544.

2) Wada et al. to be submitted to J. Phys. Soc. Japan.

3) Wada et al. to be submitted to J. Phys. Soc. Japan.

4) Steigmeier et al. Solid State Commun. 20 (1976) 667.

Holy et al. Phys. Rev. Letters 37 (1976) 1145.

5) Tsang et al. Phys. Rev. Letters 37 (1976) 1407.

6) Smith et al. Solid State Commun. 19 (1976) 283.

Tsang et al. Phys. Rev. B 16 (1977) 4239.



## 1 5. コメント：Domain-like Structure の 観測の可能性

飯 泉 仁 (原 研)

IC構造の一般的問題点の一つとして、実験室に残された課題の一つに、例のDomain-like structure (McMillan の discommensuration) の検証がある。これはそう容易な仕事ではない。

Domain-like 構造は高周波成分を含む変調構造であるから、回析実験において、高次のサテライト散乱を生ずる。ところが他方変位型の変調構造では、たとえそれが完全な正弦波変調であっても、高次サテライト散乱が現れる。これは回析波の位相が変調されることに起因している。そこで、ある高次サテライトの強度のどれだけが、変位の高調波成分により、どれだけが回析高調波によるかを定量的に議論することは、複雑な構造の結晶の場合は特に、難しい。

正攻法は精度の高い結晶構造解析を遂行して得た変位を、高調波成分に分析してみることだろうが、それは容易な仕事ではなからう。

上の二つの散乱成分は相互交渉を起す。それを実験的に確認することは面白い課題だが、チオ尿素での試みは成功しなかった。

## 1 6. コメント：Incommensurate ヤーンテラー 相転移の微視的機構

山 田 安 定 (阪大教養)

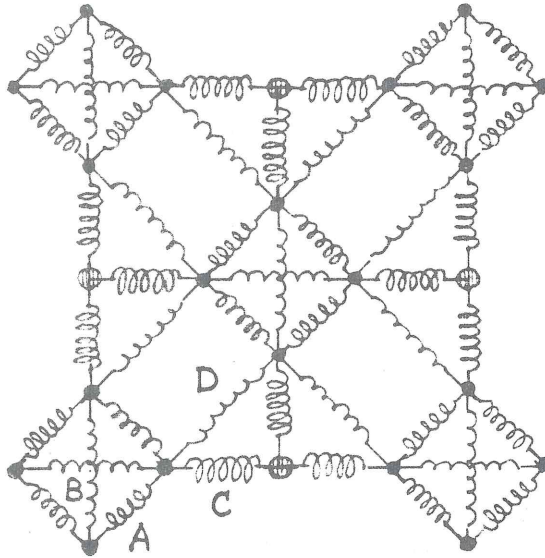
フェルミ面の“nesting” mechanism のない局在電子-格子相互作用によるIC相転移を説明する微視的機構を考えるため、次のようなモデル物質を考え、その局所ヤーンテラー歪み間の有効相互作用ポテンシャルを計算した。

相互作用ハミルトニアンを

$$H_{JT} = \Sigma g \cdot (\sigma_i^x Q_{2i} + \sigma_i^z Q_{3i})$$

ととる。 $\sigma_i^x$ ,  $\sigma_i^z$ , は  $\text{Cu}^{+2}$  の3d電子状態に関する pseudospin 演算子である。格子の弾性的性質は、( $H_{JT}$  が無いとした時)第1図のような最近接原子間に働く中心力できまる

とする。これから波数に依存する有効相互作用  $J(K)$  を求めた、その結果は、 $[110]$  方向に全く flat となり、しかもその値がパラメーター  $A, C, D$  に無関係で  $1/B$  に比例する。これは何らかの意味で変調構造の波数が  $[\xi\xi 0]$  ( $\xi = 0.42$ ) であることを関係していると思われる。



第 1 図

### 1.7. コメント：Dipole-Dipole 相互作用の Fourier 変換の計算から

徳永正晴 (北大・応電研)

phonon の不安定化や双極子の配向が主体となる  $I C \leftrightarrow C$  転移の議論で興味があるのは、何故  $\Gamma$  点や zone 境界以外の波数  $\vec{q}_{\min}$  で格子の不安定化が起るか、という点にある。この議論に対して、Dipole-Dipole 相互作用の Fourier 変換の計算値\* だけでどれだけのことと言えるか、をコメントした。

(1)  $\vec{q}$  方向に 2 つの異なる副格子一例、Body Center 格子なら、 $\vec{q} = (100)$  に対して、Corner 格子と Body 格子一があれば、同じ副格子同志の全相互作用と異なる副格子間の全相互作用が、短距離力で  $\vec{q}_{\min}$  を出す場合の 2-nd neighbour 相互作用  $J_2$  と最隣接相互作用  $-J_1$  とそれぞれ同じ役割をする。途中の  $\vec{q}_{\min}$  をとるかどうかは、便宜上 Dipole の向く方向

又は格子変位の方向に決めたC方向の格子定数に対する a, b 方向のその比による。

(2) この相互作用と格子定数の比の温度変化のみで  $\vec{q}_{\min.}$  の値がどれ位変りうるかを,  $\text{NaNO}_2$  の実験値を実際に代入して示した。途中の  $\vec{q}_{\min.}$  をとるエネルギー分散関係は浅い谷なので, 格子定数比の変化で容易に  $\vec{q}_{\min.}$  が変化する。\*M. Tokunaga and T. Yagi ; J. Phys. Soc. Japan 44 1894, 45 343 (1978)。

## 「ランダムスピン系の相転移」

開催期日 昭和53年6月30日(金)・7月1日(土)

6月30日(金) 参加者65名

世話人 渡辺 昂 (北大・理)  
長谷田 泰一郎 (阪大・基礎工)  
庄司 一郎 (阪大・工)  
小口 武彦 (東工大・理)  
桂 重俊 (東北大・工)

I 午前11:00～午後1:00 (座長 庄司一郎)

review report

### 1. スピングラス統計理論における現状とこれから —Sherrington Kirkpatrickの理論をめぐって(30分)

桂 重俊(東北大工)

Edwards and Anderson が dilute magnetic alloy におけるスピングラス状態の存在を示した直後に発表された Sherrington and Kirkpatrick の論文 Soluble Model of a Spin Glass を中心に彼等の理論の問題点を指摘した。最大の問題点は SK 理論では、entropy が負になることである。これが彼等の理論におけるモデルによるものか又は方法論によるものかが、その後の理論の発展を切り処にして論議された。

## 2. 計算機実験の現状とこれから (30分)

小野 昱 郎 (東工大理)

計算機による数値実験には主として次の三つの形があると考えられる。

- (1) Monte Carlo simulation : スピンの確率論的運動から擬似正準集合をつくり、物理量の統計平均値を計算する。
- (2) 素励起 (スピン波) のスペクトルを調べ、低温での物理量を求める。
- (3) 小さい有限系のスピンの力学的運動を数值的に調べ、無限系へ外挿する。

将来の問題点

- (1) 精度のよい Monte Carlo 法
- (2) 低温相で効率のよいシミュレーション
- (3) 磁化過程
- (4) 動物な性質
- (5) くりこみ群の方法との組合せ

## 3. 実験の現状とこれから (30分)

池田 宏 信 (お茶大理)

### (1)-i 臨界現象

磁性イオンを非磁性イオンで希釈した系についてその相転移点近傍における臨界指数に非磁性イオン濃度に依存するかどうか?

$Rb_2CoO_3Mg_{(1-C)}F_4$  の場合、中性子散乱の実験結果では系の臨界指数は Mg イオン濃度の影響を受けない。

### (1)-ii Magnetic Excitations

$Rb_2CoO_3Mg_{(1-C)}F_4$  の中性子非弾性散乱の実験から、この希釈系の magnetic excitation はほぼ純粋な local excitation であることが明らかにされた。

### (1)-iii 他の現象

### (2)-i 反強磁性イオンと反強磁性イオンの混合系

Oguchi等によって予測されたオブリク構造の検証は本研究会においてもいくつか報告され

ている。又  $\text{Rb}_2 \text{MnO Ni}_{(1-0)} \text{F}_4$  ではスピンのランダムな分布は臨界指数に何らの effect ももたらさないことが明かにされた。

(2) - ii 反強磁性イオンと強磁性イオンの混合系

(3) Percolation-effect

#### 4. 「実験の現状とこれから」—コメント— (10分)

長谷田 泰一郎 (阪大基礎工)

ランダム系において(i)ミクロな不均一性を超えて協力的なシャープな相転移が存在するか?  
(ii)あるいは転移点の分布が不可避であって測定量においては broad な転移に見えるのが本質なのか? (iii)そもそも long range order はランダム系ではどのように定義できるか?

これらの疑問に答える為に

○ 議料中のランダムさについて必要な記述は何であるか

○ データの再現性がよくないことについて

II 午後2時30分~午後4時15分 (座長 小口武彦)

#### 5. ランダム・スピン系の相転移 (15分)

庄 司 一郎 (阪大工)

2次元イジングモデルの bond-annealed 系については exact solution を求めることができる。ここでは、イジングスピンの向きが上下のみならず左右の方向を向く4つの可能性を考える。この方向のスピンはイジングスピンの二つの集合と同等に取扱える。

## 6. 多重縮退のあるボンド問題 (15分)

笠井 康弘 (阪大工)

多重ボンドをもつ四角格子で定義された quenched system では臨界濃度に多重度依存性のないことを明かにした。この点は先に発表した対応する annealed system の臨界濃度はその多重度に依存する結果と比較すると興味深い。

## 7. 強磁性合金析出過程におけるクラスターの性質 — クラスターの有効次元について — (15分)

川崎 辰夫 (京大教養)

計算機シミュレーションによる磁性合金の析出過程の解析的研究。一般に臨界濃度近傍におけるクラスター形状の表現は、 $s/v$  (クラスターの面積/その体積) が用いられる。これは臨界濃度に関して殊に Bethe 格子では適切とは言い難い。計算機シミュレーションによるクラスターの次元の表現のなるべく容易な  $\xi$  (クラスターのサイズ) の評価法をとりたい。その為の提案表式

$$nA = \xi^{df}$$

これが計算機シミュレーションで可成妥当であることを論じた。

## 8. 凝 2-dH系 蟻酸塩混晶の異常な相転移 (15分)

松浦基浩, 大竹真一, 山本雄二  
長谷田泰一郎 (阪大基礎工)

以前から同グループによって発見されてきた蟻酸マンガンの相転移点における比熱、帯磁率の鋭いピークについて、 $Zn^{++}$  との混晶、 $leg^{++}$  との混晶、又  $Mn^{++} - Zn^{++} - Mn^{++}$  三元混晶についての実験結果が明かにされた。そこでは  $Zn^{++}$  でうすめた場合  $Zn^{++}$  の 3d による超交換相互作用が効いている。一方  $Mg^{++}$  ではそのような結果は観測されない。

9. ランダム反強磁性体  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
の磁性 (15分)

小林 誠, 勝又 紘一 (北大応電研)

上記混晶系における帯磁率, 比熱の測定結果より, これらの測定量を濃度の関数として整理するとオブリク反強磁性相と考えられる興味ある中間状態の相の存在することを見出した。

Ⅲ 午後 4:30~5:00 (座長 松浦基浩)

10. o-H<sub>2</sub> と p-H<sub>2</sub> の混晶における相転移 (15分)

山下 護, 中野 藤生, 本間生雄 (名大工)

低温の固体水素において角運動量  $J$  について  $J=0$  の p-H<sub>2</sub> と  $J=1$  の o-H<sub>2</sub> がある。  
 $c \geq 0.55$  ( $c$ : o-H<sub>2</sub>O 濃度) では一般に相転移が観測され, 議論されている。けれども  
 $c \leq 0.55$ , 殊に  $c \sim 0.01$  の o-H<sub>2</sub> の低濃度における相分離と相転移の可能性について論議された。

11. 二次元希釈系  $\text{Rb}_2\text{CoMg}_{(1-c)}\text{F}_4$  の  
臨界現象 (15分)

池田 宏信, 鈴木 正雄 (お茶の水大理)

上記混晶系における中性子の弾性・非弾性散乱の結果から,  $T_N$  の濃度依存性, 臨界指数の測定について論議された。臨界指数  $\beta, \gamma, \nu, \eta$  が磁性イオン濃度にはよらないことを実験的に明らかにした。



## 1 2. 繰り込み群による2次元磁性体の研究(15分)

柴田文明, 麻生素子(お茶の水大理)

非磁性物質で希釈された磁性体混晶系の臨界温度, 臨界指数を繰り込み群で取扱う。モデルは, イジング-*quenched* 系のサイト・ランダムな正方格子と三角格子。2次のキュムラント展開を用いた結果がよい近似を与え,  $T_C$  に関して実験とよく一致する。又臨界指数  $\nu$ ,  $\gamma$  についても実験結果と凡そ一致する結果を与える。

## 1 3. Random Site Model のROP理論(15分)

小口武彦, 上野陽太郎(東工大理)

これまで明かにしてきたボンドモデルの小口, 上野のROP理論をサイトモデルに拡張する。はじめに  $T=0K$  における磁化を求める。次に有限温度において70種類のクラスターを用いて  $h_A, h_B \rightarrow 0$  の極限におけるROPの  $T_C$  を求め, 計算機実験の結果と比較した。

## 1 4. 凝一次元磁性体の不純物及び磁場効果(15分)

竹田和義, 小池智之, 長谷田泰一郎  
(阪大基礎工)

$(CH_3)_3NHCOC1_3 \cdot 2H_2O-Mn$ 系 ( $J^1/J \approx 10^{-2}$ ),  $DMMC$ 系 ( $J^1/J \approx 10^{-3}$ ),  $TMMC-Cu$ 系 ( $J^1/J \approx 10^{-4}$ ) をとり上げ上記効果について議論された。

不純物効果は  $T_C$  に関して一次元系は二次元系よりも急激に変化する。磁場効果については  $1d-H$  系の物質では磁場中比熱の測定より,  $T_N(H)$  の上昇が観測されている。又磁場中で実効的にスピン空間の次元数が変化する可能性を指摘した。

IV ビアパーティー +  $\alpha$

7月1日(土)

V 午前9:00~10:30 (座長 桂 重俊)

1 5. "スピングラス" の実験と理論の問題点 (15分)

金 敬 人 (名大理)

相転移の立場から上記課題について論じた。これまでのこの分野における実験的・理論的解明を基礎としてスピングラスを次のように定義する Sherrington の立場が最も適切と考えられる。

- (a)  $q = \langle\langle S_i \rangle\rangle^2 > r \neq 0$ ,  $m = \langle\langle S_i \rangle\rangle r \geq 0$
- (b)  $\langle\langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \rangle r \rightarrow 0$ ,  $j \text{ or } 1 R_i - R_j 1 \rightarrow \infty$
- (c) 基底状態が  $0 (k_B T)$  で縮退している。
- (d) 実験的には比熱が低温で  $T$  に比例している。

この立場より議論が展開された。

1 6. ランダム磁性体の比熱と非線型磁化率及び  
その高温展開 (15分)

上野陽太郎, 小口武彦 (東工大理)

スピングラスあるいは ROP における臨界的振舞の研究は現在でも困難であり, 最近接相互作用 ( $J_A$  と  $J_B$ ) をもつイジング系に限って議論する。筆者等の結果は,  $J_A \equiv |J_B|$  で  $c_A = 0.5$  の場合のこれまでの解析結果を基礎として計算の次数を  $d = 3$  以上にふやした結果, 次の臨界指数を得た。

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= 0.54 \quad ; \quad \alpha = -2(-1) \text{ として} \\ \nu &= 2(1.5), \quad \eta = 0.87(0.82), \quad \gamma = 2.27(1.77), \\ \beta &= 0.87(0.62), \quad \delta = 3.62(3.88) \end{aligned}$$

### 1 7. スピングラスの相転移と低温比熱 (15分)

佐藤敏和, 都福 仁 (北大理)

転移点近傍の比熱の異常の有無に注目して  $(\text{Ti}_{(1-x)}\text{V}_x)_2\text{O}_3$  と  $\text{PtMn}$  の結果が報告された。 $(\text{Ti}_{(1-x)}\text{V}_x)_2\text{O}_3$  では  $x = 0.015$  についての結果は,  $T_g$  において2次転移と考えられる比熱の異常は観測されなかった。けれども  $T_g$  では比熱の温度依存性は変化する。

### 1 8. 固溶体における原子ならびに磁気短範囲規則度 (15分)

安 達 健 五 (名大工)

磁氣的固溶体において, 原子ならびに磁気短範囲規則度が互いに相関をもって形成される可能性が指摘された。この具体例として,  $\text{Au}_4\text{Mn}$  合金のX線・粒子線の散漫散乱の強度分布とそれの規則度, 配列相互作用からの再現性が論じられた。又  $\text{CoMn}$  における中性子線の結果が論じられ, 最後に平均場より高い統計近似の必要性, 磁性合金における両効果の相関についての表現式の必要性が指摘された。

VI 午前 10:45~12:15 (座長 渡辺 昂)

### 1 9. 競合する異方性をもつ磁性混晶 (15分)

猪苗代 盛 (東北大工)

容易軸の異なる反強磁性体  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の混晶系を例に, 競合する異 性をもつ混晶系の磁気構造が議論された。特にオブリク反強磁性のもつ中間層の問題と関連し, 混晶系における tetra-critical point の近傍における線り込み群による解析を計算機実験によって確めた。この結果から impurity spin の磁化方向の磁場依存性について実験側の注意を喚起した。

## 20. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{Cl}_x\text{Br}_{(1-x)})_4$ 混晶 系のNMR (15分)

君島義英, 西原弘訓\*, 渡辺 昂  
(北大理, \*東大物性研)

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$  (以下 $\text{C}_1\text{Cl}$ ,  $\text{C}_1\text{Br}$ と略記する) は何れも  $a-b$  面内に強い強磁性的な交換相互作用をもち, 面内は強磁性的スピン配列をとる。一方  $c$  軸方向に沿った面間の交換相互作用は極めて弱く  $\text{C}_1\text{Cl}$  では強磁性的,  $\text{C}_1\text{Br}$  では反強磁性的であることがわかっている。いわゆる擬  $2d-XY$  的磁性体である。この混晶について, これまでの  $\chi$ ,  $C_m$ , の結果を基礎に  $x \cong 0.1$  のROP的と考えられている濃度範囲における  $\text{Cu}^{63,65}$  のNMRの結果が報告された。

## 21. $\text{Rb}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{F}_4$ 混晶のサブミリ波ESR (15分)

本 河 光 博 (阪大理)

池田等によって中性子回析がおこなわれた本物質について, 波長  $119 \mu\text{m}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  レーザーとパルス強磁場を用いてESRの測定をおこなった。  $x = 0.11$  の試料について非常に巾の広い吸収が  $3.10 \text{ KOe}$  の位置に観測された。  $g$  値はこれまで高温において測定された値  $6.4$  よりも可成小さく  $4.9$  であることが指摘された。又  $\text{Mg}^{++}$  による  $\text{Co}^{++}$  の bound state は  $\text{Mg}^{++}$   $1$  配位の場合だけが観測された。

## 22. $\text{KNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{F}_4$ 系相転移と磁気 エネルギー (15分)

飯尾勝雄, 兵藤博信, 永田一清  
(東工大理)

上記混晶系, 即ちハイゼンベルクローイジング混晶系の臨界現象を明かにする目的で, ネール温度, 磁気エネルギーの濃度依存性を光複屈折効果より測定した。光複屈折の温度微分が磁気比熱に対応することを示し,  $0.6328 \mu\text{m}$  の  $\text{He-Ne}$  レーザーを用いた実験でこの方法が臨界現象の研究におけるユニークな手段となり得ることを示した。

### 2 3. EPRによる $K_2Cu_\alpha M_{(1-\alpha)}F_4$ ( $M=Zn, Mn$ ) のスピソ緩和現象 (15分)

山田 勲, 豊田雅章 (千葉大理)

上記混晶系のもつ低次元性としてのスピソ緩和の特徴を明かにする為、EPRにおける $2\omega_0$   
 $3\omega_0$ に相当するサテライトと $\omega_0$ の濃度を関数とした相対的強度、緩和関数が調べられた。

### VII 午後1:45~4:00 (座長 長谷田恭一郎)

トピックス ランダムスピソ系のダイナミックス

#### 2 4. (i) 相転移点近傍 (20分)

鈴木 増 雄 (東大理)

スピソガラス転移の概念は、局所的なスピソの時間変化が極度におそくなった状態として扱えられたものである。即ち時間軸に関する長距離秩序の現れる転移であるから、動的に扱わねばならないことは必然である。この立場から鈴木 久保; Kinzel-Fisherの理論を中心にレビューをおこなった。又鈴木現在の試みによれば、スピソガラスでは $T_{SG}$ 以外でも広く臨界緩和現象が観測される可能性が指摘された。

#### 2 5. (ii) 低温極限 (スピソ波) (20分)

高山 一 (北大理)

RKKY型スピソガラスにおけるスピソ時励起を中心に、Edwards-Anderson model, Mattis modelにおける平衡配位と、それらの素励起に関する計算機実験のレビューをおこなった。

次いでRKKY型におけるスピソ波の流体力学的取扱いと量子力学的アプローチについて報告された。

## 2.6. ランダムスフェリカルモデルのダイナミクス — コメント — (10分)

上野 陽太郎 (東工大)

Sherrington - Kirkpatrick の model を Kinzel-Fisher がダイナミクスの立場から論じている。この取扱いは球形モデルについては近似の範囲で正しくなる。筆者はグラウバーモデルを考へて  $T > T_C$  の範囲におけるダイナミクスを論じた。結果は  $T_C = \tilde{J}$ ,  $\gamma = 2$  となり Kosterlitz の静的モデルの厳密解と一致する。

## 2.7. ランダム一次元系のスピンドイナミクス

小松原勉, 永田一清 (東工大理)

一次元系のスピンドイナミクスの特徴はそのスピン相関関数の長時間的な振舞いにある。ここでは磁気共鳴をプローブに用いて, 次の二つの典型的なケースについて論じた。

○  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Co}$

○ TMMC : Cu

の不純物効果は前者は  $\text{Co}^{2+}$  によって一次元鎖はダイナミカルに切断される。後者の  $\text{Cu}^{2+}$  は Cu と Mn との交換結合の弱い為に反射端のように振舞う。

## 2.8. Dynamic Properties of the Impure Classical Heisenberg Chain

利根川 孝 (神大理)

二種類の磁性イオンからなる一次元古典ハイゼンベルグ磁性体混晶における中性子非弾性散乱の微分面積を求めた。混晶一次元反強磁性体ではこの微分面積は  $k$  の値にかかわらず,  $\omega = 0$  において鋭いピークをもつことを示した。

## 2.9. 希薄強磁性体 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Cl}_4$ の $T_C$ 近傍のスピンダイナミックス

奥田雄一, 松浦基浩, 長谷田泰一郎  
(阪大基礎工)

強磁性体  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  では Cole-Cole プロットが高温では Debye 型の半円であったのが  $T_C$  近傍の  $\epsilon \leq 0.008$  から Cole-Cole 円弧に移行する。この事実に着目して上記混晶系 ( $x = 0.08, 0.11$ ) の高周波帯磁率を測定した。この結果から磁化の緩和関数の  $t \rightarrow \infty$  における振舞が  $t^{-1/2}$  であることを示した。このプロットから得られた多分散緩和の結果は最近の Kinzel-Fisher の計算結果と非常によく似ている。

## 3.0. $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{F}_4$ 系の高周波帯磁率

小島義巳, 池上富雄, \*山田 勲,  
橋本巍洲 (東工大理, \*千葉大理)

pure 系としての  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  では  $T_C$  以上で Debye 形単分散を与える ( $\epsilon \geq 1 \times 10^{-3}$ )。又混晶系についての結果もまた略単分散と考えてよい。又混晶系について  $x = 1.0 \sim 0.8$  の範囲で  $\gamma \cong 1.30 \pm 0.3$ ,  $T_C \propto (2x-1)T_C(\text{K}_2\text{CuF}_4)$  で与えられる。

以 上

### 後 記

本研究会は世話人として小口武彦, 桂重俊, 長谷田泰一郎, 渡辺昂の4人の呼びかけによって東大物性研短期研究会としておこなわれた。報告希望が, 6月10日の〆切り後にもあいつぎ, ここに記したように報告の数は当初の予想20を遙かに上廻り, 30にも達してしまった。参加者は両日とも60名をこえ, 「報告が多かった割には, 討論も活発でこれまで基研においておこなってきた研究会も通じて内容的に最も深まった研究会ではなかったか」ということが終了した直後の世話人一同の一致した意見であった。又旅費支給予定者が実質的に22名もあったことは今後物性研における短期研究会旅費の大巾な増額を是非おねがいしたいところである。来年度にもこの研究会の開催を期待している。なお, 本研究会における成果は京大基研物性研編集責任者長岡洋介氏の御厚意と京大教養川崎辰夫氏の努力によって「物性研究」9月号にのる予定である。より深い関心をおもちの方は是非「物性研究」9月号をお読み頂きたい。

(文責 渡辺 昂)

## 物性研究所談話会

日 時 昭和53年7月3日(月) 午後4時  
 場 所 物性研旧棟講義室  
 講 師 山田耕作  
 題 目 Anderson 直交定理の一般化  
 要 旨

今から10年程前, Anderson はN個の自由電子からなる金属に局所的な Potential が導入されたとき, もとの系の基底状態と後の基底状態との重なり積分が  $N^{-\frac{1}{2}}(\frac{\delta}{\pi})^2$  になる事を示した。ここで  $\delta$  は導入された Potential による phase shift の Fermi 面での値であり,  $N=\infty$  なので, 局在電子数の変化  $\delta/\pi$  が有限であれば直交する。この定理は Mahan や Nozières-de Dominicis らにより発展, 応用され, 金属の軟X線の放射, 吸収端の異常や光電子放出に現われることが明らかにされた。

談話会では直交定理の内容とそれが現われる物理現象を紹介した。さらに最近, 電子間相互作用を有する系や, 電子間相互作用や一般の形の Potential が導入された場合にも拡張できる極めて一般的な定理であることがわかったのでその方法を紹介した。

日 時 昭和53年7月20日(木) 午後4時  
 場 所 物性研旧棟講義室  
 講 師 Professor Joseph L. Birman  
 (New York City University)  
 要 旨

Title : Some Aspects of Non-Local Optics (Spatial Dispersion)  
 on Crystals : Resonant Brillouin Scattering ;  
 Transients ; ABC's

This talk will discuss various aspects of the optics of spatially dispersive media after reviewing some of the basic physics which produce spatial dispersion in crystals. In this talk the emphasis will



be on the exciton regime in insulators, although various aspects carry over to the spatially dispersive media. Predictions of resonant Brillouin scattering using the various models for spatial dispersion will be presented and contrasted with recent experimental findings. The consequences of the existence of spatial dispersion in regard to transient optical response of media will be discussed, including precursors, signals and other fast phenomena which are predicted. Some remarks on the ABC (additional boundary condition) problem will be given.

日 時 昭和53年7月24日(月) 午後4時

場 所 物性研旧棟講義室

講 師 Dr. LIBCHABER Joseph Albert  
Ecole Normale Superieure Paris

題 目 Rayleigh-Benard Experiment in Liquid Helium at 4°K

要 旨

We have measured the various transitions occurring for the effective thermal conductivity of  $^4\text{He}$ , as one heats from below a sample of liquid placed between two plates, the liquid being at 4°K.

A detailed analysis of the time dependent effects occurring above the onset of convection, using a local probe is presented. Results are very dependent on the aspect ratio  $\Gamma$ , ratio of the cylinder cell radius to its height. For  $\Gamma = 2$ , well-defined sharp oscillations are present for a Rayleigh number  $\frac{R}{R_c}$  between 2.5 and 20 ( $R_c$  is the critical Rayleigh number for convection). For  $\Gamma = 6$ , a low frequency noise appears for  $\frac{R}{R_c} = 2$ . No well-defined oscillations are present but the noise peaks at a frequency around  $\omega = 14$ , when  $\frac{R}{R_c} > 3.5$ . This effect exists also

for  $\Gamma = 12$ . Use of liquid helium at low temperature leads to measurements of very high resolution and great accuracy.

日 時 昭和53年8月29日(火) 午後3時～  
場 所 物性研究所 旧棟講義室  
講 師 Professor E. P. Wohlfarth  
題 目 Behaviour of Magnetic Metals and Alloys in High Magnetic Fields

要 旨

The talk concentrates on strongly paramagnetic and on ferromagnetic metals and alloys. The itinerant electron model is used to discuss magnetic isotherms of magnetically homogeneous and heterogeneous materials, with special reference to amorphous ferromagnets. In high fields non-linear effects may occur which can lead to first order transitions (itinerant electron metamagnetism). These have now been observed and further experiments with very high fields may be suggested.

日 時 昭和53年8月30日(水) 午後4時～  
場 所 物性研究所 旧棟講義室  
講 師 Prof. S. Doniach (Stanford University)  
題 目 "Statistical Mechanics of Phase Transitions in Phospholipid Bilayers - Artificial Membranes"

要 旨

Doniach 教授はパラマグノン概念の導入, その他固体物理や低温物理における業績で知られた理論家であり, また1973年May～1978年Janの間 Stanford Synchrotron Radiation Lab の Director でもありました。最近の研究対象を生物にも広げ, Stanford の実験グループと協力しています。今回の来所に際し(8/23～10/3 426室), 生物界で重要な磷脂質膜の話を談話会でして頂きました。

## 東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦，希望者の応募をお願いいたします。

(1) 研究室名及び公募人員数

半導体部門 森垣研究室

助 手 1 名

(2) 内 容

アモルファス半導体物性の実験的研究。

(3) 資 格

応募資格としては修士課程修了又はこれと同等以上の能力を持つ人。

(4) 任 期

5年以内を原則とする。

(5) 公募締切

昭和53年11月15日(水)

(6) 就任時期

なるべく早い時期を希望する。

(7) 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推薦書(健康に関する所見を含む)
- 履歴書(略歴で結構ですが、学位名・単位取得のみ・論文提出中等を明示のこと)
- 主要業績リスト(必ずタイプすること)、ほかに出来れば主な論文の別刷

(ロ) 応募の場合

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

(8) 宛 先

東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課 人事係

〒106 電話(402)6231・6254

(9) 注意事項

森垣研助手公募書類在中，又は意見書在中の旨を表記し，書留で郵送のこと。

(10) 選定方法

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

東京大学物性研究所長

芳 田 奎

人 事 異 動

経理課司計掛		柿 沼 肇	53. 7. 1	天文台司計掛主任に昇任
〃 〃	主任	榎 引 伸 彦	〃	昇 任
ガラス工作室	技 官	今 井 忠 雄	53. 7. 16	採 用
理論第1部門	助教授	高 橋 實	53. 8. 1	阪大・教養部助手より

Technical Report ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 897 Electronic Properties of Ferromagnetic Pyrite Compounds  $Fe_x Co_{1-x} S_2$  by Satoru Inagaki.
- No. 898 High-Pressure Phase Equilibria in a Garnet Lherzolite with Special Reference to Mg - Fe Partitioning among Constituent Minerals. by Masaki Akaogi and Syun-iti Akimoto
- No. 899 Magnetic Susceptibility of an Antiferromagnetic  $KCoF_3$  Single Crystal --  $^{19}F$  NMR and Static Measurements. by Toshinobu Tsuda, Hiroshi Yasuoka and Teiichi Miyauchi
- No. 900 Anomalous Strain-Rate Sensitivity of Flow Stress in Superconducting Al and Al-Mg Alloys. by Fumio Iida, Taira Suzuki, Eiichi Kuramoto and Shin Takeuchi.
- No. 901 Computer Simulation of Temperature and Field Dependences of Sublattice Magnetizations and Spin-Flip Transition in Gallium Substituted Yttrium Iron Garnet. by Noboru Miura, Isamu Oguro and Soshin Chikazumi.
- No. 902 Application of Pulsed High Magnetic Fields up to the Megagauss Range in Semiconductor Physics. by Noboru Miura, Giyuu Kido and Soshin Chikazumi.
- No. 903 Frequency-Dependent Electrical Conductivity of Nearly and Weakly Ferromagnetic Metals - Deviations from Drude's Formula - . by Hideo Hasegawa.
- No. 904 Neutron Scattering Study of the One-dimensional Ising Antiferromagnet  $CsCoCl_3$  1. Instantaneous Correlation. by Hideki Yoshizawa and Kinshiro Hirakawa.
- No. 905 Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds and Tantalum Disulphide at High Magnetic Fields. by Sei-ichi Tanuma, Hiroyoshi Suematsu, Kohei Higuchi, Rumiko Inada and Yoshichika Ōnuki

- No. 906 Commensurability Pinning versus Impurity Pinning of One-dimensional Charge Density Wave. by Hidetoshi Fukuyama.
- No. 907 Neutron Scattering Study of a One-dimensional Ising-like Antiferromagnet  $\text{CsCoCl}_3$  II Spin Dynamics. by Kinshiro Hirakawa and Hideki Yoshizawa.
- No. 908 Longitudinal Ultrasonic Attenuation on Anisotropic Itinerant Electron Ferromagnets. by Makoto Isoda.
- No. 909 Self-Trapping in Mixed Crystal - Clustering, Dimensionality, Percolation - . By Yuzo Shinozuka and Yutaka Toyozawa.
- No. 910 Negative Magnetoresistance in the Anderson Localized States. by Hidetoshi Fukuyama and Kei Yosida.

### 東京大学物性研究所短期研究会の追加募集について

標記研究会の提案を下記のとおり受付けますので、お申し込みください。

#### 記

1. 研究会の開催期限 昭和54年3月下旬までに開催すること
2. 申 込 期 限 昭和53年11月末日
3. 申 込 様 式 別紙様式
4. 申 込 場 所 東京大学物性研究所共同利用掛  
〒106 港区六本木7-22-1  
電話 03-402-6231 内線 503
5. 採 扱 の 可 否 東京大学物性研究所教授会で決定する。



3. 開催希望期間 月 日 ~ 月 日

4. 旅費の支給を必要とする者

	氏 名	所 属	職 名
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			

5. 参加予定者数 約 名

6. 旅費所要額概算 約 円

7. 希望事項（予稿集，報告書の発行の必要の有無，公開，非公開の別等）

8. その他



## 編 集 後 記

本号は4つの短期研究会報告が掲載される事になり、かなり分厚いものになりました。

御多忙にもかかわらず、執筆を快諾して下さり、又早目に原稿をお送り下さった皆様に心からお礼を申し上げます。

肩の凝らない随想等も載せる事ができればと願っております。皆様から、そのような原稿、あるいは“物性研だより”編集に関する御意見などを、お寄せいただければ幸いです。

〒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

栗 原 進

守 谷 亨

◎ 次号の〆切は10月11日です。

