

物性研だより

第20卷
第2号
1980年7月

目 次

研究室だより

- 菅野研究室 菅野 眞 1

短期研究会報告

- 液体金属等構造不規則系の物性 9

世話人 下地光雄, 遠藤裕久, 米澤富美子
田巻 繁, 中村義男

- 分子結晶及び Rare gas solid における表面素励起と緩和過程 29

世話人 市村昭二, 国府田隆夫, 神前 燕

- アモルファス・シリコンの電子物性 41

世話人 清水立生, 箕村 茂, 森垣和夫

研究集会報告

- 凝一次元共役結合ポリマーの物性に関する研究 54

世話人 中田 一郎

- 物性研談話会 62

- 物性小委員会議事録 64

物性研ニュース

- 助手公募について 74

- 人事異動 76

- テクニカル・レポート新刊リスト 76

編集後記

東京大学物性研究所

研究室だより

菅野研究室

菅野 晓

当研究室が発足したのが1961年であるから、年令は20才に近い。研究の流れを大ざっぱに見ると、5～10才の頃、それ迄の研究の中心であった「結晶中の遷移金属イオン」の問題、配位子場理論¹⁾の総まとめが行われ、10才を過ぎる頃から新しい研究の模索が始まっている。結局、その頃から、配位子場理論の1つの新しい応用である「光電子分光における多電子効果」研究を足掛りにして、「表面物性」研究の仲間入りをさせてもらい、現在では「表面物性」が研究室の主なテーマになっている。後で述べるように、「表面物性」は物性研将来計画の中の1つの柱になっているので、今後は「表面物性」研究に全力投球し、理論側からこの計画を支援したい。

われわれの研究の流れをもう少し詳しく見ると、5才頃から約10年間、「磁性体の光スペクトル」を盛んに研究した流れがある。この研究は、孤立した遷移金属イオンを取扱う配位子場理論の自然の拡張として、私が物性研に着任する頃から考えてきた問題²⁾であったが、反強磁性化合物におけるマグノン・サイドバンドの発見がきっかけで研究が出発した。丁度その頃、われわれとNHK放送科学基礎研究所の対馬・青柳グループの間で共同研究が始まり、「磁気相転移とその分光学的性質」に関する実験的、理論的研究が主なテーマになった。³⁾ 磁性体の分光学的研究は配位子場理論の枠から一歩踏出したものであるが、磁気相互作用は配位子場理論できめられる電子状態に対する小さな振動と考えられる程小さいので、私としてはこの研究も配位子場理論の応用と考えたい気持がする。

実験研究者と一緒に仕事をしていると、或る実験で得られる情報のもつ力の限界について考えさせられる。磁性体の分光学的研究をしている時期に、分光学で普通用いられる吸収、発光、散乱スペクトル等の実験データだけでは不十分で、放射場のもっと高次の相関関数を用いる固体の分光学はあり得ないだろうかと云う疑問をもった。このような動機で、新しい研究の模索の1つとして、10才少し前から「光と物質のコヒーレントな相互作用」研究を始めた。その際、NHKの青柳氏にその実験研究を併行して進めるようお願いした。当時大学院学生であった中村勝弘は、1次元強磁性結晶の協力放射とその研究途上はじめて見出した1次元強磁性体の孤立励起波の研究^{5, 6)}で学位論文をまとめた。この流れの研究の中で、強いパルス光の結晶中伝播の研究は、ごく最近迄、秋元興一助手等によって続けられた。しかし、この分野の研究は、①固体中での位

相記憶時間 (T_2) がきわめて短いことが実験上の大きな障壁になっていて、近い将来における巾広く奥行きの深い研究の発展が私には予測し難いこと、②研究室の力を「表面物性」とこの研究とて 2 分することは得策でないこと、等を考えて、現在研究室で取上げていない。

以上述べた「磁性体の分光学的研究」と「光と物質のコヒーレントな相互作用の研究」は、双方共 5 年以上も続きかなりのエネルギーを投入した研究室の仕事であるが、今回の研究室だけはこれから研究計画に焦点を置きたいので、これ以上立入らないことにする。これから「表面物性」の話に入る前に、「表面物性」入門の足掛りになった真空紫外、X 線領域の分光学的研究について少し詳しく述べておこう。

われわれが内殻励起をおこすような高いエネルギー領域の分光学的研究を始めた動機はかなり他動的なものだったような気がする。10 才を過ぎる頃新らしい研究の模索をしていたことをはじめに述べたが、丁度その頃、シンクロトロン軌道放射光の開発がきっかけになって、真空紫外領域の分光学的研究が急に盛んになり、世界的なスケールでのその研究の流れにわれわれも巻き込まれたというのが実情ではないかと思う。具体的には、その頃京大の大学院生だった渡辺誠氏がルビジューム・ハライドに関する仕事の論文別刷をもってこられたのがきっかけで、当時大学院生であった里子允敏がアルカリハライド結晶の内殻励起吸収の理論的研究をはじめることになった。^{8,9)} この研究は里子の学位論文になっている。ハロゲンの外殻電子を励起する紫外領域の励起子吸収については、バンド模型から出発した小野寺・豊沢の有名な理論があるが、われわれの話はクラスター模型から出発し空孔-電子間相互作用をしっかり取扱う。そして、このやり方が、真空紫外領域における内殻励起子吸収の特質をうまくとらえているのだと主張した。しかし、果してわれわれの主張が実験家の間でどれ程理解されているのか疑しい。

最近、DORIS からの軌道放射を用いて、高分解反射スペクトルの測定を行い、われわれの予測した新しいピークを見つけたドイツグループの仕事を、¹⁰⁾ 豊沢所員の指摘で知った。バンド模型から出発した理論とクラスター模型（配位子場模型）から出発した理論は物理的に異質のもので、¹¹⁾ あるが、或る所迄進むと或る場合に形式的な一致が得られるという里子の指摘は興味深い。

内殻励起子吸収の研究が軌道に乗った頃、その当時 X 線・粒子線分科の世話をされていた合志陽一氏と井口裕夫氏の来訪を受け、X 線領域の分光等で多電子効果を示す現象がいろいろ見出されるようになったのでこの分野の研究をするようにとの依頼があった。自分で勉強してみると、いわれたように興味ある未解決の問題が山積していて、早速当時大学院生であった麻多進が里子の協力を得て「遷移金属化合物の内殻 p 電子（金属イオン）光電子放出スペクトルおよび K 放射スペクトル」の研究をはじめることになった。問題は、スペクトルに見られる内殻 p 空孔が関与する多重項サテライトに、配位子場及び配位子と金属イオン間の結合性がどのように反映

されるかを見ようということであった。この研究をはじめる迄は、「 $3p$ 空孔と外殻 $3d$ 電子間の相互作用は配位子場の強さにくらべてかなり大きいので、配位子場の効果はスペクトルに見られないのではないか？」の危惧がわれわれグループの中でもあったが、ニッケル化合物に対する結果では強度分布等に対してかなり大きな配位子場効果が見られることがわかった。¹²⁾

p 内殻光電子放出スペクトルの計算は、山口豪助手が静大工学部に転出後同氏の研究グループ^{13,14)}によって種々の遷移金属化合物に対して行われた。このような計算では、立方対称場における pd^N 電子配置をもった状態で、数多くの次元数の高いクーロン・エネルギー行列を求めなくてはならない。たまたま英國リバプール大学の I.G. Main 氏がこのような代数計算を計算機にやらせることに興味をもち、主として山口・Main 両氏の努力のおかげで $N=1, 2, \dots, 9$ に対する¹⁵⁾ エネルギー行列が完成した。このような計算結果を用いて、多重項サテライトの強度分布が、内殻励起前の $3d$ 電子状態に敏感に依存することを示すことが出来る。このことを用いて、 $3d$ 殼に¹⁶⁾ レーザー励起を与え光電子分光スペクトルの変化を誘起する実験を考案することが出来る。この実験は一種の2重共鳴であるが、非常に寿命の短い(10^{-15} 秒位迄)励起状態でも原理的にはサテライトの変化として検出出来ることが特徴である。この実験の可能性については、矢島所員によりレーザ励起の面が、村田所員により光電子スペクトルの変化を検出する面が、検討された。

光電子分光スペクトルに見られるもう一つの多電子効果として、シェーク・アップ サテライトの存在が知られている。これは、内殻励起によって作られた空孔が外殻電子の分布を変えようとするが、あまりにも急に空孔が作られるため、電子分布の変化がそれに追つけないことによる。前述の多重項サテライトもシェーク・アップの一種であると云えないこともないが、遷移金属化合物では、金属イオンの $2p$ 電子放出に伴い内殻空孔が陰イオンから金属イオンへの電子移動を引起こそうとするシェーク・アップが有名である。このシェーク・アップ サテライトの主線に対する相対強度は、基底状態における金属イオンと配位子の間の共有結合性が小さい場合には、共有結合性の増大と共に増加する。われわれは、この事実を分子軌道法を用いた定性的な議論によつて説明することが出来た。一方、共有結合性がかなり大きい場合には、シェーク・アップは観測されず、共有結合性が或る値を越えるとその相対強度が激しく減少することを示している。この問題は、「超高压をかけた時にその相対強度がどのように変化するか?」という問題に直されて、地球物理の大学院で学位を取得したあとわれわれのグループで活躍している大西檜平によって調べられている。麻多は、ここで述べたような光電子分光における多電子効果の研究を学位論文にまとめた。^{17), 18, 19)} シェーク・アップ サテライトは電子構造の性質を反映した観測可能な新らしい物理量を与えるもので、電子構造を論じる時に、これからもっと利用すべきだと思う。

さて、最後に現在研究室の主な研究テーマになっている「表面物性」について述べよう。私は、

表面物性は近い将来巾広く奥行きの深い発展を示すであろう「これから」の分野だと考えている。「表面」の物理的および化学的面白さについてはいろいろなことが云われているが、未だ渾沌とした所があつて問題がそれ程はっきり浮び上っているわけでもなさそうである。渾沌とした分野に発展性があるとは必ずしも云えないが、見晴らしのきく分野に将来性が乏しいことは云えそうである。「表面」がいくつかの応用面でわれわれの生活と重要なかわり合いをもつていてはよく知られている通りで、この意味でも将来性豊かな分野がみたすべき必要条件をみたしている。私は、大学を卒業してすぐ、テレビの実験電波が出ていた時代に、NHK技術研究所でVIDICONと称する撮像管の光電変換面の研究をやらされたことがある。この面は伝導性ガラス面にセレンとか三硫化アンチモン等の光伝導物質を蒸着したもので、今の言葉で云えばアモルファス材料であるが、当時の私には、アモルファス材料の研究がとても物性物理の対象になるとは思えなかつた。このような私に或る分野の将来性を予測する資格はないが、もう一度過ちをおかすことを許して頂けるならば、私は物性論の中で「表面物性」に匹敵するスケールの「これから」の分野は見当らないと申し上げたい。「表面」は「気体」、「液体」等に対応する分野の分類で、スケールが大きいことは当り前である。

20年にも及ぶ研究経歴をもつ分野で仕事を続けるのは効率もよく楽しいことである。しかし、新しい分野に入門と云うことになると、いつ迄たっても人の家に居候をしているようで落着かない。私の場合は幸いなことに、「表面」が物性研将来計画の1つであるという大義名分のおかげで、かなりスムースに「表面」に入門することが出来た。勿論、「表面」分野で長い研究歴をもつて居られる方々の寛容のおかげである。又、「表面」の理論には私とよく似た新米がうろうろしていることも自信をつけるのに役立つた。昨年、米国で表面の研究をしておられる主要な人々とお会いしてから、この分野の全体像がつかめたせいか、やっと「表面」が自分の分野だという気がしてきて、人前で「表面」の話が出来るようになった。

研究室における研究活動としては、初期の頃、外来研究員として時々来られ研究情報に詳しい相模工大の佐々田友平氏が、Blandinの表面再構成の話とかSuhl一派の化学反応の話を紹介して、われわれを啓蒙してくれたのが印象深い。いよいよ学習院から村田好正所員が物性研に移られ表面の実験を始められることになって、村田研と合同で2週間に1度位の割合で表面セミナーを始めることになった。その頃まだ久保研の大学院生であった高橋慶紀氏もセミナーに参加して、氏の水素分子の解離吸着の理論を聞いたり、イオン結晶のbucklingについていろいろ議論したのを生きしく記憶している。有限温度におけるイオン結晶のbucklingの話は、後に京都大学長谷川研から留学研究員として1年半程われわれの所に滞在した澤田信一と研究室の中村勝弘によってまとめあげられた。²⁰⁾ 澤田氏は最近でもちょくちょく物性研にあらわれるが、Paulson

& Schrieffer の化学吸着に対する強結合の理論に大きな改良を加えたり、変分法を用いて弱結合と強結合をつなげる仕事に意欲をもやしている。

表面セミナーには月に一度位分子科学研究所の塚田捷氏と里子允敏氏が出席して、主として清浄表面および化学吸着表面の電子構造についての討論に加った。このように化学吸着の電子構造についての専門家が集まる機会が度々あったので、日本物理学会論文選集、表面物性 I, 化学吸着を、実験の村田所員にも参加してもらって、セミナー全員の力で編集した。IIは清浄表面の予定だったが、近い将来適任者によって編集されることを期待している。

表面セミナーの他に、1年に1度、4月末から5月はじめにかけてのゴールデンウィークに、八王子セミナーハウスで、遠足付表面研究会或は表面研究会付遠足を開いて今年で3回目になる。今年の会は1昨年物性研に来られた寺倉清之所員のお世話を開かれた。この会には毎回無機材研の津田惟雄氏のグループも参加されているが、津田氏は遠足の部分は不要であると強く主張されている。この会には10名近い理論屋とほど同数の実験屋が集まるが、夜のアルコール消費量は実験グループの方が一桁多い。今年は、中国から来られた村田研の蔣長根氏も参加されてにぎやかだった。

現在、研究室で取上げられている研究テーマは次のようなものである。岡山大学の富島研で修士を終えて東京大学博士課程に入学し現在D2の新上和正は、結晶表面第一層と第二層にもぐり込む化学吸着に興味をもっている。具体的にはTi(0001)面における窒素分子の解離吸着等である。興味の焦点は原子が第一層にもぐり込む過程にあるが、そこでは吸着原子と金属表面の間での電子のやりとりと金属表面の格子振動との結合が問題になりそうに思う。現在、新上は分子研の大型計算機を用いて、もぐり込む途中の電子構造の変化を調べている。この仕事には分子研の塚田氏と当研究室の大西が参加している。

D1の大熊謙治は、修士の時、当研究室の中村勝弘と協力して、有限温度におけるSi(001)面の再構成、特に再編成された場合の表面原子の振動振巾の計算を行った。²¹⁾ UPSの実験、LEEDのI-V曲線等は、再構成されたこの面が対模型でだいたい説明出来ることを示していたが、大熊と中村の仕事は表面原子の振動振巾が再構成にもっと敏感であることを示している。例えば、高速イオンの後方散乱にあらわれる表面ピークの測定から振動振巾を決め、計算値と比較することが望まれる。現在、大熊はMgO結晶表面の再構成を調べている。村田グループの実験によると、MgO(001)面では、安定なbucklingした面と準安定なbuckleしない面があることになっている。イオン結晶表面のbucklingの原因として、陰および陽イオンの分極率の違い、陰イオン同志および陽イオン同志の間の斥力の違い、が普通考えられているが、MgOのようにイオン結晶からはずれた結晶では、わずかの共有結合性（特に表面で増大している）がbu-

buckling の原因になるのではないかと考えている。そして、表面共有結合の考え方から準安定な構造迄出せないものかと考えている。

表面の研究を始める時に困るのは、表面の原子配列がわかっていないことである。勿論、現在ではいろいろな実験手段を用いて、表面構造を決めようとする努力がなされているが、それでも構造を実験的に決めた例は少い。実験手段の中で L E E D は最もよく使われるものであるが、 L E E D の結果を多重散乱を取り入れて解析すること (dynamical theory) はかなり大変で、誰でも出来るというわけにはいかない。英国などでは、 L E E D の解析をする専門家が養成されていて、世界のいろいろな実験グループと協力して信頼出来る新しい結果をつぎつぎと発表している。吾々グループでも M 2 の岡本涉が寺倉所員の指導の下にこの分野の勉強をして、 Van Hove と Tong によって作られた大きなプログラムを東大の大型計算機にかけて、いろいろな計算が出来る段階に到達した。これから村田グループに buckle した MgO 表面の L E E D の実験をしてもらい、その結果を使って buckling をもっと定量的に調べる予定である。

今迄調べられてきた再構成表面の中で最もよく調べられているのは Si(111) 面の 7×7 構造である。この構造に対応する原子配列については数多くの模型が提唱されているが、どの模型が正しいかについて未だ合意は得られていない。ごく最近でも、東北大金研の井野正三氏による模型、米国のゼロックス研究所にいる Chadi 氏による模型、等が提唱され、9月に京都で開かれる半導体国際会議でもそれら模型の是非をめぐってかなりの紛糾が予想されている。模型の是非を検討する 1 つの方法は、それぞれの模型の電子構造を計算し UPS 等の実験と較べることである。分子研では現在かなり信頼性の高いクラスター計算が出来るので、分子研の塚田グループと吾々のグループが協力して、 16 ケの Si を含む大きなクラスターについて、 self-consistent な電子構造の計算を行っている。今迄にいくつかの興味ある結果が得られているので、国際会議での討論が楽しみである。

結晶表面の再構成を論ずる場合、 Tossatti - Anderson の話のように電子エネルギーに主役を演じさせることもあるが、表面格子の弾性エネルギーに主役を演じさせることの方が多い。前述の Si(001) 面の再構成等は後者の例である。実際は両者が self-consistent にからみ合っているのであろうが、そこ迄考えに入れた理論を作ることは大変である。われわれグループの大西檜平は弾性論が得意で、異方的な連続体の中に或る大きさの異物を入れた時に働く、異物間相互作用を調べている。この問題は、例えば表面にある vacancy の間の相互作用の問題、等と関連しているが、差当りグラファイト層間化合物における挿入原子間相互作用の問題として取上げている。この問題についての Safran - Hamann の仕事は少し粗ら過ぎるので、大西はもう少し現実的な異方性を考慮して、定性的に Safran - Hamann のものと異なった相互作用を導び

いた。

以上、研究室で行われている具体的な研究活動について述べた。結晶表面の再構成の問題が中心になっているように感じられるかも知れないが、表面物性の中で表面の構造の問題が最も重要なと考えているわけではない。表面物性の分野で、どのような問題の研究が物理或は化学上の新しい概念を産み出すことにつながるのか、研究会でも聞いて話し合ってみたい。今年の正月頃、カリフォルニアのラグナ・ビーチで“Concepts in Surface Science”と題する会が開かれたが、内容は題名から想像されるものではなかったようである。

以 上

- 1) S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura :
Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Academic Press, 1970.
- 2) 菅野暁 : 物性研だより 第2巻第2号, (1962) 3頁.
- 3) Y. Tanabe, T. Moriya, and S. Sugano: Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 1023.
- 4) S. Sugano, K. Aoyagi, and K. Tsushima : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 706.
- 5) K. Nakamura and S. Sugano: J. Phys. C 8 (1975) 4071.
- 6) K. Nakamura and T. Sasada : Phys. Lett. 48 A (1974) 321.
- 7) O. Akimoto and K. Ikeda : J. Phys. A 10 (1977) 425 ; K. Ikeda and O. Akimoto : J. Phys. A 12 (1979) 1105; ibid A 12 (1979) 1907.
- 8) C. Satoko and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 34 (1973) 701.
- 9) C. Satoko : Sol. St. Comm. 13 (1973) 1851.
- 10) G. Sprossed, M. Skibowski and V. Saile : Sol. St. Comm. 32 (1979) 1091.

- 11) S. Sugano : Spectroscopy of the Excited States, edit.
by B. DiBartolo, Plenum Press, (1976) p. 279-336.
- 12) S. Asada, C. Satoko, and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 38 (1975) 855. (この研究では佐川・石井実験グループからの支援が本質的であった。)
- 13) T. Yamaguchi and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 1949.
- 14) T. Yamaguchi and Y. Miwa : J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 200.
- 15) I. G. Main, G. A. Robins, S. Sugano, T. Yamaguchi, C. Satoko, S. Asada, Y. Miwa, and S. Shibuya: to be published in Atomic Data and Nuclear Data Tables (1980).
- 16) S. Sugano, Y. Miwa, and T. Yamaguchi : Phys. Rev. Letters 44 (1980) 1527.
- 17) S. Sugano: J. J. Appl. Phys. 17, Suppl. 17-2 (1978) 38.
- 18) S. Asada and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 1291.
- 19) S. Asada and S. Sugano: J. Phys. C 11 (1978) 3911.
- 20) S. Sawada and K. Nakamura : J. Phys. C 12 (1979) 1183.
- 21) K. Ohkuma and K. Nakamura : J. Phys. C 12 (1979) L 835.

短期研究会報告

「液体金属等構造不規則系の物性」

期　　日　　昭和 55 年 2 月 7, 8 日
場　　所　　物性研究所旧棟講義室

世話人　下地光雄, 遠藤裕久
　　　　　米澤富美子, 田巻繁
　　　　　中村義男

本研究会は物性研の研究会“液体の電子物性”（1977年7月）および科研班研究会“液体の構造と電子物性”（1979年2月, 京都）に続くものとして、今度のGrenobleでの第4回液体および非晶質金属国際会議をまえに開催された。この研究会はこのGrenoble会議の準備の会としての性格を持ったものであったが、それと同時に基本的には「液体および非晶質金属およびその周辺の多種の不規則系の物性」に興味を持つ国内の多くの研究者が一堂に集り、新しい展開を模索する機会をつくる目的があった。このような理論、実験の両面にわたる広汎な分野（物理、化学、工学）の研究者の集りの機会は、ふつうの学会ではなかなか実現出来ないことがある。6題のレビュー講演の他、一般的コメントを公募したところ、予想を上まわる申し込みがあり、プログラムは非常に過密なものとなってしまった。このことによるマイナス面はまとめを司会された米澤世話人が最後に触れられている通りであるが、異なった分野の研究者がともかくも相互の意志疎通の困難を克服して、多岐にわたる研究を紹介し合い、その刺激の中から今後の新しい研究の芽を見出していくという目論みは果したと思われ、非常に有意義であったといえる。

以下、研究会のプログラムと各講演者の提出になる講演要旨を掲げる。

（世話人代表：下地光雄）

ブ ロ グ ラ ム

2月7日(木)

Introductory talk

下地光雄(北大・理)

レビュー：不規則系の電子状態

米澤富美子(京大・基研)

液体金属の状態密度についての計算機実験と IY 及び EMA 理論との比較

佐藤和広, 新関駒二郎(東北大・理)

非単純液体金属の輸送係数の Tight-Binding 理論—軌道関数の非直交性の効果

伊藤正樹(広大・総合)

新関駒二郎(東北大・理)

非単純液体金属の輸送係数の EMA 理論

伊藤正樹(広大・総合)

新関駒二郎(東北大・理)

レビュー：液体金属の熱力学的性質と物性

田巻繁(新潟大・理)

液体二元合金系の相分離領域近傍における物性の圧力効果 星野英興(弘大・教育)

田村剛三郎, 細川伸也(京大・理)

液体金属半導体(Tl-Se)混合系と液体金属-塩(Bi-BiX₃)混合系の電子状態

御園生雅郎, 虫上雅人(京大・理)

後藤喬雄(京大・教養)

Inhomogeneous Liquid Semiconductors—Ⅲb-Te 液体合金—の構造と物性

土屋良海, 武田信一, 田巻繁(新潟大・理)

中性子散乱による液体合金の濃度ゆらぎ

甲斐鎌三, 鈴木謙爾(東北大・金研)

レビュー：液体金属の触媒作用

荻野義定(東北大・工)

液体金属表面の電子構造と表面張力

長谷川正之(広大・総合)

2月8日(金)

レビュー：液体合金中の拡散現象

江島辰彦(東北大・工)

レビュー：金属-非金属転移の実験的研究

遠藤裕久(京大・理)

臨界点近傍における水銀の音速と熱力学的諸量

鈴木賢次郎(東大・教養)

犬竹正明, 藤若節也(名大・プラ研)

Supercritical Region での金属・絶縁体転移

小川泰, 奈良重俊, 松原武生(京大・理)

拡張ヒュッケル法による水銀の電子的物性について

○石田義明（東工大・理）

浅野攝郎（東大・教養）

米澤富美子（京大・基研）

液体Te-Se混合系における熱力学的性質および○八尾誠、御園生雅郎（京大・理）

電気的性質○鈴木賢次郎（東大・教養）

液体半導体中の遷移金属不純物の電気伝導度○大野智（新潟大）

蒸気圧曲線に沿っての液体金属構造変化の○田中実（東北大・工）

シミュレーション○阿部芳彦（名大・プラ研）

金属-稀ガス混合固体の物性（ミクロな構造と電気伝導）○中島春雄、棟敷一明（北大・理）

Li-アンモニア溶液のNMRによる研究○中村義男、新部正人、下地光雄（北大・理）

レビュー：液体および非晶質合金の構造○鈴木謙爾、三沢正勝、福永俊晴（東北大・金研）

溶融Bi基合金のX線解析○喜多善史、森田善一郎（阪大・工）

Molecular Dynamics Study of the Amorphous States with the
Soft-Core Model○樋渡保秋（金沢大・理）

液体および非晶質合金のコンプトン散乱○伊藤文武、本多俊久、鈴木謙爾（東北大・金研）

アモルファス金属の構造と格子振動○二宮敏行（東大・理）、

小泉大一（東大・生研）

まとめ○司会：米澤富美子

第2回討論会の開催に際しては、主に東北大学の関係者が中心となり、運営された。

また、討論会の運営に際しては、主に東北大学の関係者が中心となり、運営された。

液体金属研究の展望 — Introductory talk

下地光雄(北大理)

Brookhaven で第 1 回の液体金属国際会議が開催されてから今年で丁度 14 年目になる。この間、液体金属の研究は擬ポテンシャル理論によって代表される電子論と古典液体に対する統計力学的理論の融合によって、急速な発展を遂げた。構造、物性、熱力学的性質等についての実験的研究も大きく進展し、その知識は定量的に深まり、単純液体金属に関する限りほぼその全容が理解し得るようになったともいえる。遷移金属の問題も、muffin-tin ポテンシャル法、tight-binding 法等の進歩によって、その本質がかなり明らかになりつつある。

しかし、液体合金（特に“半導性”，“イオン性”を示す特異な液体合金），高圧下の金属蒸気，金属-非金属混合物（液体金属-イオン融体溶液，金属-アンモニア溶液，金属一半金属合金等）さらには界面の問題におけるわれわれの理解は未だそれほど進んではいない。これらの対象では、典型的な金属状態と著しく異なった状態を示す場合が見られ、金属-非金属転移現象研究の重要な一翼をなっている。また、金属製錬の物理化学の基礎的研究からみても、これらの多成分液体合金系の研究は極めて重要である。一方、過冷却液体合金をガラス化して得られる非晶質合金は、その優秀な材料工学的将来性の故に最近著しく注目を浴びている。本年 7 月、Grenoble で開かれる第 4 回の液体金属国際会議では、この非晶質金属の問題も併せて討論することになっている。液体金属と非晶質金属の類似点と相異点を明らかにすることは構造不規則系の研究にとって非常に有意義である。この研究会を通じて、以上のような未解決の諸問題に対する認識と理解が深まり、それが一層の発展への端緒となることを期待したい。

構造不規則な系の電子状態

米澤富美子（京大基研）

電子状態を含めて、いかなる物性を知るにも、まず、対象となる物質の原子構造は基本的に必要な情報である。不規則系の中でも、液体金属やアモルファス金属のモデルとなる構造不規則系では、混晶や不規則合金のような置き換え型の不規則系とは異なる扱いが当然必要になる。これを念頭において、構造不規則な系の例としての液体金属の電子状態（特に状態密度と輸送係数を中心にして）の理論的研究のレビューを行い、今後に課されている問題と、それに対するいくつか

の可能な方向についての提案を行った。最後に、アモルファス金属の理論的方法として、液体金属に対する理論が援用出来る部分と、そうでない部分とを指摘し、アモルファス構造のより深い理解が、理論的方法を選ぶ際の大きな指針になることを述べた。

紙数が限られているので勿論詳細は述べられないが、話したことを箇条書に並べてみよう。

1. 不規則系の構造と分類

2. 構造型不規則系の原子構造の解析

実験から得る方法

理論的方法による方法

3. 液体単純金属

定義、特徴、理論的方法

4. 液体非単純金属

定義、特徴

理論的方法

○ TBA (Tight-Binding 近似)

○ TBA + NFE (殆んど自由な電子の近似)

○ マフィンディンポテンシャルモデルとグリーン関数法

残された問題と可能な方向

5. アモルファス金属の理論

6. 今後の問題点

複雑な不規則系になる程、これまでの常套的な方法による攻め方はその有効性が少くなり、予想外の困難が生じたりする。多分どこかで、視点を変えたアプローチが必要になるだろう。一方、構造の解析、諸々の物性の導出に、計算機シミュレーションがより広く使われるであろうことは予想に難くないが、シミュレーションによる結果の出し方や、その結果を評価する際に、いつも見られる危険について警告をしたが、出席者（特にシミュレーションを行っている方々）に十分理解してもらえたかったようだ。

液体金属の状態密度についての計算機実験 と I Y 及び E M A 理論との比較

佐藤和広, 新関駒二郎 (東北大理)

液体金属の強結合モデルに基づく近似理論の代表的なものとしては Rothによる E M A と石田・米沢による理論 (I Y) の二つがある。これらの理論は電子の多重散乱を Single Site 近似 (SSA) で扱う点では同じであるが、イオン間の位置相関の扱いに於いて違っている。E M A はこの相関を SSA と consistent に扱っている点では満足出来るが理論式が複雑である。他方 I Y はイオン間の相関の取り方を粗いが数値計算上は簡便である。SSA の性格から言って両理論 (少なく共 E M A) は高濃度で良い近似になると考えられているが現実の液体金属に対してどの程度良い理論であるかについては判っていない。

我々は剛体的斥力を持つ液体の 2 次元的構造モデルと各イオン配置に対して定まる強結合モデルハミルトニアンをもとに電子状態密度及びスペクトル密度についての計算機実験を行なった。また同じモデルに I Y 及び E M A を適用しそれらの結果を比較することにより次のことが明らかになった。

- i) E M A は低濃度では計算機実験の結果を大雑把にしか再現しないが高濃度ではかなり良い結果を与える。
- ii) I Y は低濃度では E M A と同程度であるが濃度と共に次第に悪くなり、ついには解析性が破れてしまう。

非単純液体金属の輸送係数の Tight - Binding 理論 - 軌道関数の非直交性の効果 非単純液体金属の輸送係数の E M A 理論

伊藤正樹 (広大・総合), 新関駒二郎 (東北大理)

液体金属の電子的性質に関する理論的研究のうち、研究の遅れていた非単純液体金属についても最近ようやく Tight-Binding (TB) model や KKR 法の拡張などによって電子状態密度の計算が可能になりつつある。しかし、その輸送係数に関してはまだ基礎理論の確立を模索中の段階と言える。我々は以前、TB model に基く状態密度の理論として良く知られる I Y 理論を輸送係数の計算に拡張し、直流電気伝導度とホール伝導度の定式化を行なった (Itoh-Watabe

1978 J. Phys. F)。今回発表の研究内容はこの続編に当り、次の2点に関したものである。

(1) 原子軌道関数の非直交性の問題

液体金属のような構造型不規則系に於ては、Wannier 関数のような直交関数系を定義出来ないので、TB model を適用する場合に軌道の非直交性を考慮することは原理的にも実際上も重要である。これを考慮した輸送係数の定式化と、非直交性の輸送係数への影響について、数値計算の結果を混えての発表である。

(2) EMAによる輸送係数の計算

現在 EMA は状態密度を与える最も完成度の高い理論として知られ、計算機実験の結果とも非常に良い一致を示すことが調べられている。この研究では状態密度の計算と輸送係数の計算が首尾一貫するように特に注意しており、非単純液体金属の電子的性質を統一的に記述することが出来る。又数値計算の労力も状態密度の計算とはほど同程度であり、今後、この理論によつて非単純液体金属の輸送係数についても電子状態密度の場合と同程度の理解を得ることが可能であろう。

液体金属の熱力学的性質と物性

田 卷 繁(新潟大理)

液体金属の熱力学的性質全般にわたるレビューはむつかしいので、特に液体合金の混合の熱力学的諸量を中心にして話をのべる。単純液体金属の熱力学的性質については Ashcroft and Stroud, Shimoji, Richardson 等の教科書を参照されたい。こゝではこれらの本でカバーされていない Bhatia and Thornton の理論が背景となる。

まず混合の自由エネルギー ΔG , エントロピー ΔS を電池を作つて起電力から導出する方法をのべ、その実例を示した。次にえられる ΔG , ΔS , および混合のエンタルピー ΔH と状態図とがどのように対応するかについて一般的傾向を示した。液体合金においては濃度のゆらぎ $S_{cc}(0)$ が ΔG の二次微分で与えられる。種々の系についての $S_{cc}(0)$ と電子物性との対応をしらべると、例えば $Hg-Na$ 合金の場合には Hg_2Na の組成で $S_{cc}(0)$ が殆んどゼロ即ちゆらぎのないある種の ordered state をもち、この組成での電気抵抗が極少になることを示した。

次にゆらぎは本質的には構造因子であることを用い、構造因子の長波長極限値から $S_{cc}(0)$, ΔG , ΔS , ΔH の導出を試みた。Na-Ga, Fe-Ni の系における結果は、起電力法から求めた値とよく一致する。即ち混合の熱力学諸量は構造因子のある値と等価である。

規則的配列のある場合即ちゆらぎのないときにもう一つのアプローチは電荷保存からえられる stillinger - Lovett の条件についても若干の議論した。

現在混合の熱力学諸量の解析でもっとも興味ある系は compound-forming の液体合金であるので, Bhatia and Thornton の理論を拡張した Gray, Tamaki, Tsuchiya and Cusack の方法を用いて Na-Tl 合金の ΔS , $S_{cc}(0)$ を説明することを試み, 成功した。しかし同じ理論で Na-Ga は説明がうまくいかず, 今後に残された課題である。

液体二元合金系の相分離領域近傍 における物性の圧力効果

星野英興(弘大教育)
田村剛三郎, 細川伸也(京大理)

液体 Bi-BiBr₃ 混合系と, S 字形の液相線を有する液体 Na-Ga 混合系の高圧下の物性を測定した。液体 Bi-BiBr₃ 混合系では, 15 Kbar で約 55 mole % Bi を境に, salt-rich 側と metal-rich 側で, 均一相の電気伝導度の濃度変化の相異が著しくなり, 低温度になる程, その不連続の程度が顕著になった。約 10 Kbar, 500 °C での音速も, 約 50 mole % Bi を境に, 異なる濃度変化を示し, 何らかの構造変化が存在する事を示唆している。液体 Na-Ga 混合系で, Na-Ga 合金 ($x_{Na} \approx 0.7$) / Na- β -アルミナ / Na, セルにより測られた E.M.F. は, 圧力と共に増加した。この事から, (1)高圧になる程, 濃度ゆらぎ, $S_{cc}(0)$ が小さくなる事, (2) Na の部分モル体積が負であり, 従って, 過剰混合体積が正である事, が明らかになった。

液体半導体-金属 (Se-Tl) 混合系の電子状態

御園生雅郎, 虫上雅人(京大理)
後藤喬雄(京大教養)

Se-Tl 系の Se 濃度の高い領域に存在する二相分離領域は 7 Kbar までの低下圧で消失する。この二相分離領域近傍の物性を調べるために核スピン緩和時間 (T_1, T_2), 帯磁率の測定を均一相で行なった。pure Se では $T_1 > T_2$ であるが Tl の添加と共に T_1 は T_2 に急速に近づく。 T_1, T_2 は Se 鎮の不対電子スピンの寿命 τ と濃度 p で整理できる。 p の活性化エネルギーは帯磁率からイオン帯磁率を差引いた常磁性成分や電気伝導度から得られたものと一致する。これらの結果とアモルファス Tl-Se 系の X 線回折実験の結果から相分離領域を隔てて Se 側と Tl 側の原子配列には大きな差違があり, pure Se の二配位構造 (ring, chain) に Tl を添加すると,

より多配位の等方的な構造が生ずると考えられる。加圧による相分離領域の消失はこの構造の差違の減少によると考えられる。

Inhomogeneous Liquid Semiconductors — IIIb-Te 液体合金—の構造と物性

土屋良海, 武田信一, 田巻 繁(新潟大理)

液体 Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , Tl_2Te は典型的な液体半導体として知られ、多数の研究がなされている。これらの液体半導体の諸物性および構造因子 $S(Q)$ の温度変化を解析し、 Ga_2Te_3 , In_2Te_3 が structural inhomogeneous liquidであることを示した。(Tl_2Te は homogeneous) すなわち、これらの液体は近似的に固体と類似の構造を持つ“クラスター”領域とこのクラスターが解離した領域の random mixtureと考えることができる。これらの液体の強い半導的なふるまいは、この 2つの領域の volume fraction が温度によって変化することによって理解できる。磁化率および構造因子 $S(Q)$ の解析結果から、この structural inhomogeneity が Ga, In イオンの valence fluctuation ($M^+ \rightleftharpoons M^{3+}$, $\tau_c < 10^{-7} \text{ sec.}$) によることを示した。

中性子散乱による液体合金の濃度ゆらぎ

甲斐鎌三, 鈴木謙爾(東北大金研)

二元系液体の濃度ゆらぎによる $S_{cc}(Q)$ を測定するために、通常の中性子回折では非弾性散乱も含めて観測するのに対して、Wignall & Egelstaff (1968年) が飛行時間法による散乱エネルギー分析を行なうことにより準弾性散乱だけを分離して $S_{cc}(Q)$ を測定して以来、この方法の優位性ははっきりしているが応用例は 1, 2 の例しかない。

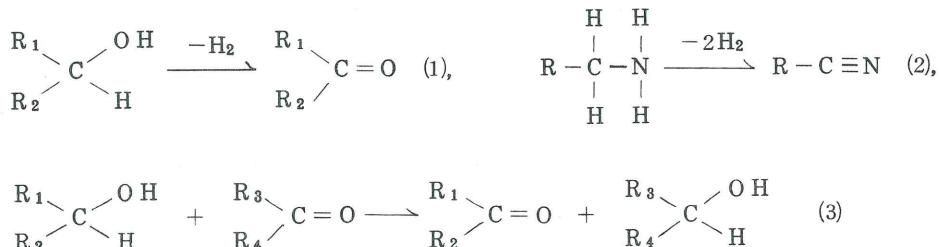
我々は miscibility gap の存在とともに、半導体-金属転移の起る $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{Tl}$ 液体系で、電子ライナック・パルス中性子源を用いた中性子非弾性散乱を行ない、 $S_{cc}(Q)$ を $Q = 0.1 \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$ で測定した。Ornstein-Zernike の濃度ゆらぎの相関距離および $S_{cc}(0)$ は consolute point ($T_c = 583.3^\circ\text{C}$, $T_e = 81 \text{ at. \% Tl}$) で最大でそれぞれ 2.5 \AA および 1.7 程度であった。臨界指数は $\gamma = 1.0$, $\nu = 0.5$ が得られた。この結果は種々の電子輸送係数の変化を percola-

tion model で解決することが妥当でないことを示している。冷中性子源を備えた KENS (高工研) も 7 月よりビームを出し始めるので、このような研究がさらに進むと思われる。

液 体 金 属 の 触 媒 作 用

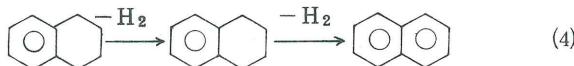
荻 野 義 定 (東北大工)

溶融状の Zn, Ga, In, Tl, Al およびこれらを含む液体合金は、アルコール類の脱水素反応(1), アミン類の脱水素反応(2), およびアルコールとケトン間の水素移動反応(3)の触媒になる。

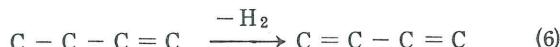
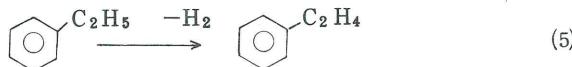


これらの触媒は、安定で選択性が高いのが特徴で、香料原料の製造や光学異性体の反応による分割への応用が考えられる。また、速度論的に解析すると、触媒上に吸着した 2 分子間の衝突で活性化されているという結果になる。

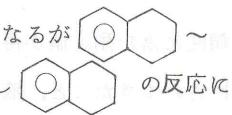
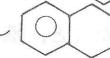
上記諸金属は、炭化水素の反応には活性を示さないが、液体 Te や Te-Se は、多環縮合炭化水素の脱水素反応(4)を促進する。さらに、アルカリ金属を含む液体合金 (Na-Pb, Na-Tl, Na



-In; K-Pb, K-Tl, K-Inなど) は、アルキルベンゼン側鎖の脱水素や C₄-モノオレフィンの脱水素反応、(5), (6) の触媒になる。



(1)～(3); (5)～(6)の反応に対する触媒の活性とその電子供与性の間には、ある種の相関性が期待される。この点に関連して、In-Sn 素液体合金の仕事関数測定結果が、触媒能と類似した挙動を示すことは注目に値する。さらに、この系の表面組成も触媒能と挙動が似ており、液体合金の表面組成～仕事関数～触媒能の相互関係は、今後広範な追究に値することを物語る。

さらに、簡単な分子軌道計算によると、 $\text{CH}_3\text{OH} \sim (\text{In})_2$ は安定系となるが  $\sim (\text{In})_2$ は不安定系にならない。この結果は、In が CH_3OH の反応を促進し  の反応に不活性であること、Te は In とは全く逆の触媒能を示すことと対照的である。この種計算によると、 の反応に対する Te~Se 系の高い活性が一応説明できる。今後の研究方向の一つを示唆している。

液体金属表面の電子構造と表面張力

長谷川 正之(広大総合)

金属表面における電子構造の理論的計算には Hohenberg-Kohn-Sham の汎関数法が有力である。実際、Lang-Kohn はこの方法を用いて jellium 金属表面の電子分布を計算した。最近では現実の固体金属にも適用され、表面エネルギー、仕事関数等の表面に関係した諸量の理論的説明にかなり成功している。しかし、液体金属表面に対してこの方法をそのまま適用することは極めて困難である。そのため Evans らは jellium 金属表面に対する電子分布を非摂動系にとり、イオンの効果を摂動として取り扱うことによって、液体金属の表面エネルギーおよび表面張力を計算した。ここでは、Evans らと同様に、jellium 金属表面に対する結果を参考にして表面近傍における電子分布に適当な形を仮定する。ただし、その分布はイオンの効果を導入したとき変り得るとする。また表面近傍におけるイオン分布に対しても適当な関数形を仮定して同様に扱う。このようにして、電子分布とイオン分布を表面張力が最小になるように self-consistent に決めることができる。この方法では、表面張力の表式が厳密に求まり、Evans らの近似計算では重要な寄与が欠落していることがわかった。種々の簡単化のために、表面張力の実験値との比較にはまだ問題はあるが、液体金属表面の種々の性質をミクロな立場から理解するための第 1 歩としたい。

液体合金中の拡散現象

江島辰彦、山村 力(東北大工)

高温融体とくに液体金属あるいは合金系の拡散に関しては、1960 年以降大よそ 20 年の間に実験的にも理論的にも著しい進歩が見られた。これは、測定方法の改善や開発により高精度の信

頗性に富む測定値が得られるようになったこと、拡散を支配する種々の因子の寄与の度合が明確にされてきたこと、液体に関する多くの情報が得られるようになったことや大型計算機の普及による所が大きい。そこで、最近の研究を概観し将来の発展の方向を検討してみた。

拡散係数の決定法として、毛細管浸漬法に種々の改良が加えられてきたが、凝固に伴う偏析や収縮、攪乱などは不可避の問題として残存する。これを解決するため、液体状態でのその場分析法を取り入れた毛細管抵抗測定法、長毛細管拡散浸透曲線法やShear Cellなどの新しい測定法が考案、利用されるようになった。これらの方法の長所、短所を明確にし、適用範囲などについて考察を加えた。一方、間接法として核磁気共鳴法、中性子非弾性散乱法やMolecular Dynamicsによる方法などを挙げ、それについて概説した。

液体合金の拡散にみられる一般的傾向について述べ、他の物性との相関を明らかにした。合金系の拡散に対して直接適用できる理論が現在の所導出されていないので、無限希釈状態における溶質の拡散係数すなわち不純物拡散係数について理論的考察を行った。溶銅、溶銀あるいは溶融錫の不純物拡散係数は、溶質の寸法、質量および溶質・溶媒間の相互作用に影響されることが実験的に認められている。そこで、アルミニウムを溶媒とし、周期表に従って溶質を選んだ場合の不純物拡散係数、拡散の見掛けの活性化エネルギーに基づいて、モデル理論や剛体球理論に上記の効果を導入して検討を加え新しい提案を行った。

金属－非金属転移の実験的研究

遠 藤 裕 久(京 大 理)

高温高圧下で出現する液体 Hg の金属－非金属転移の様相と機構について検討を加える。密度と電気伝導度を同時に測定可能な、新しく開発した装置を用い、液体 Hg およびアマルガムの密度を、1500°C, 1700 bar の広範囲に亘る、温度、圧力の関数として求めた。次に得られた主な結果を示す。

- (1) 液体 Hg について、10, 9.6, 9.0, 8.2 g/cc の等密度線が、圧力－温度平面上に得られた。微量の他元素 (Cd, Pb, Bi 等) の添加によって等密度線が著しく高温へ移動し、高温まで金属的凝集状態が安定化される。
- (2) 液体 Hg の圧縮率、熱膨脹係数が急激に増大する密度は、金属－非金属転移の出現する密度、略 9 g/cc であり、液体－気体臨界密度 5.5 g/cc に比して著しく高密度で凝集状態に変化が起こる。他元素の添加によって高温まで圧縮率の急激な増加は観測されない。

- (3) Hg に微量の Cd, Bi (0.2 at. %) 等添加する時密度 9 g/cc での電気伝導度は、一定密度下で Hg と大きな差異が見出されないが、その温度変化は、Hg では、正で大きく、アマルガムでは、非常に小さく、金属的な振舞いを示す。

臨界点近傍における水銀の音速と熱力学的諸量

鈴木 賢次郎（東大教養）

犬竹正明, 藤若節也（名大プラ研）

前回（物性研だより 第17巻3号）に引き続き、水銀の音速を 1600°C, 2000 bar までの高温高圧下で測定した結果、および、これと最近他のグループ（F. E. Neale et al., G. Schönherr et al., 八尾、遠藤ら）によって求められた密度測定の結果とを合わせて得られた水銀の熱力学的諸量について報告した。

音速測定の結果、臨界点近傍の金属-非金属転移領域において密度-音速曲線（従って、密度-圧縮率曲線）に傾きの変化が起ること、また、臨界点が近づくにつれて断熱圧縮率が急速に増大すること、同様の傾向は定圧比熱、比熱比については認められたが、Cs の場合と異なり、今回の実験範囲では ($T/T_c \lesssim 0.95$) 定容比熱は増大しないことなどが見出された。

Supercritical 領域での金属絶縁体転移

小川 泰, 奈良重俊^{*}, 松原武生（京大理, ^{*}基研）

われわれは、金属絶縁体転移と気液凝集とを示す、一番簡単な模型として、格子模型を研究して来た。¹⁾ 電子状態が金属的になることが凝集の要因となり、ほど納得のゆく相図状態方程式が導かれた。しかし臨界温度より上での p-v 等温線は金属絶縁体転移の体積で折れ曲り、圧縮率や音速が不連続になる異常が導かれた。この異常は強すぎるようと思われる所以、その原因を探ってみたところ、近似の性質に起因していることが判った。この異常の性質を明らかにするには、規則系での Hubbard 模型における近似に頼らざるを得ないが、CPA を利用した alloy analogy の近似では、等温線は連続だが、圧縮率に不連続が現われることが判った。

1) Nara-Ogawa-Matsubara, Prog. Theor. Phys. 57, 1474 (1977), 61,

736(1979).

2) Ogawa-Nara-Matsubara, Prog. Theor. Phys. Suppl. (to be published).

拡張ヒッケル法による水銀の電子物性

石田 義明(東工大理)

浅野 摂郎(東大教養)

米澤 富美子(京大基研)

液体金属の電子状態を調べる有効な手段として強結合表示による IY, EMA の理論がある。これによって低密度領域の液体水銀の電子状態を調べる。しかしながらよく知られているように強結合表示でバンド計算をする場合、その精度が問題となる。一般に 2 中心積分以外の積分や、非直交性の問題があり、固体のバンド理論では Slater-Koster の内そう法がある。しかし液体の場合はこの方法は無力となる。2 中心の空間依存性を正しく記述できない。そこで拡張ヒッケル法により、KKR の固体の結果と合わせるようにしてパラメータを用いると非常に良い一致がみられる。これにより液体と固体の違いを比較する物理的な立場がしっかりととする。このパラメータを使って、IY, EMA により Hg の電子状態が解明される。

液体 Te - Se 混合系における 熱力学的性質及び電気的性質

八尾 誠, 御園生雅郎(京大理)
鈴木 賢次郎(東大教養)

液体 Te - Se 混合系の電気伝導度 σ 及び熱電能 S を広い温度・圧力範囲で測定した。その結果、 σ , S 共にわずかな加圧により半導体的な値から金属的な値へ大きく変化することを見出し、濃度-温度平面上にこの半導体-金属転移が現われる領域を決定した。さらに超音波パルス法により液体 Te - Se 混合系での音速を測定することにより、半導体-金属転移領域では圧縮率が異常に大きくなることを見出した。これらの結果から、液体 Te - Se 混合系での圧力誘起半導体-金属転移は、イオン構造における 2 配位の Se 的構造から多配位の Te 的構造への転移に伴なって起こることを結論した。

液体半導体中の遷移金属不純物の 電気伝導度

大野 智 (新潟大)

液体Te中の3d-, 4d-遷移金属不純物の電気抵抗は，“less than half”遷移金属不純物の添加によって抵抗は増加するが，“more than half”遷移金属不純物の添加によって逆に減少する特徴がある。これらの結果は液体金属の場合と異なり， Friedelの共鳴散乱の理論では説明できない。液体Teの電気抵抗は Fermi energy E_F での状態密度に関係する。そこでAnderson modelを用いて， s-d mixingによる E_F での状態密度の増減を検討する。これによれば不純物の添加によって液体Teの E_F での状態密度が“less than half”遷移金属不純物では減少し，“more than half”遷移金属不純物では増加する。このことが付加抵抗に影響を与えると思われる。これらの実験結果とこのmodelを用いる限り，液体Teの状態密度と E_F の関係はMott modelに近い。

蒸気圧曲線に沿っての液体金属構造変化 のシミュレーション

田中 実 (東北大工)
阿部 芳彦 (名大プラ研)

簡単な金属に対して定式化されている擬ポテンシャルの方法を用いて，金属イオン間有効対相互作用の密度依存性を合理的に評価し，その結果を用いて蒸気圧曲線に沿っての液体金属のイオン系相関関数の分子動力学シミュレーションを実施した。

1例として，液体Rubidiumに対する模型を設定し，融点直上から臨界密度に渉る6状態をシミュレートした結果を報告する。

イオン間有効相互作用の密度変化は，比較的に著しいものがあり，主として斥力部分のソフト化が，構造変化の主要な原因となっている。種々の相関関数について，液体アルゴンのシミュレーションと比較して，液体金属の特徴を明示す。

金属-稀ガス混合固体-ミクロな構造と電気伝導

中島春雄, 棚敷一明(北大理)

金属-稀ガス固体は金属-非金属転移のみられる構造不規則系として多くの研究がなされ、とくにHg-Xe系が詳しく調べられた。この系にみられる転移に対してもMott-Anderson型の転移とする説とミクロ(あるいはマクロ)な浸透理論での説明との2つの立場が主張されている。

この問題の解決には、この種物質のミクロな構造を知る必要がある。最近Hg-Xe中の孤立Hg原子・ Hg_2 分子の光吸収の結果が報告され、転移が金属クラスター間の接触によるものではないとされた。われわれはHg-Ar系の電気伝導を2-20Kで詳しく調べ、蒸着時には半導体的伝導を示す試料がHg原子の再配列によって試料全体として超伝導転移を含む金属的伝導を示すことを見出した。

金属-稀ガス系の物性はまだ未知の点が多く、ミクロな構造それにともなう金属-非金属転移の機構についてはさらに研究を要する。

金属リチウム-アンモニア溶液のNMR

中村義男, 新部正人, 下地光雄(北大理)

アルカリ金属とアンモニアの溶液は、金属濃度の増加にしたがって電解質溶液の状態から液体金属的状態へとその性質が変化する。

我々は金属リチウム-アンモニア溶液の 7Li 核のナイトシフト(K_{Li})およびスピナー格子緩和時間(T_1)を温度-57°Cで高金属濃度領域まで組成の関数として測定した。測定結果は次の三つの濃度領域が存在することを示している。

- (1) 低濃度領域($\lesssim 3\text{MPM}$: mol % metal), K_{Li} の濃度依存性は小さく、緩和速度は金属濃度と共に減少する。
- (2) 中間濃度領域($5\sim 9\text{MPM}$), K_{Li} は濃度と共に増加するが, $(1/T_1)$ の濃度依存性は小さい。
- (3) 高濃度領域($\gtrsim 9\text{MPM}$), K_{Li} , $1/T_1$ ともに金属濃度の増加にしたがって増加する。

これらの三つの濃度領域は、先に測定した電気的性質の結果から得られている。半導体的領域、強い散乱の領域および弱い散乱の領域にそれぞれ対応している。

液体および非晶質合金の構造

鈴木謙爾, 三沢正勝, 福永俊晴(東北大金研)

液体状態からの超高速急冷により良質な非晶質合金リボンが多量かつ安価に製造できるようになり, 非晶質合金は将来有望な工業材料として多方面にわたり注目を浴びている。しかし, 非晶質合金は非平衡状態であるため常に緩和過程にあると共に作製方法や保持環境条件に敏感に依存して様々な性質を示す。非晶質合金の実用化にとってこの問題の解明は極めて重要であるが, 最終的には非晶質合金の構造にまで立ち入らなければならない。取り扱う現象性質に対応して, 非晶質合金の構造は原子的尺度およびミクロン・オーダーの2種類のスケールの問題に分けられる。著者達は, 原子的尺度の問題としては, (1) 液体金属の非晶質化過程の realistic simulation, (2) D R P 構造モデルの多面体解析結果の実験的検証, (3) Topological disordered 状態における chemical ordering の高分解能観察などが現時点における興味ある key points であると考えている。非晶質合金の実用化に関しては, (4) 数百 \AA ~ ミクロン領域にわたる濃度のゆらぎ, 密度のゆらぎ, ポイド, 歪などの巨視的構造欠陥に関する知識の蓄積が緊急事であると考えている。(1)に関しては, vitrification process を実験的に追跡できる特別の液体金属試料を見つけることができれば, これに優るものはない。EXAFS は(2)および(3)に対する研究手段としては有望であるが, 未だ方法論的開発の余地がかなり残されている。既に確立されている回折実験の技術が最近急速に進歩しているので, もし非晶質合金中の直経数十 \AA 程度の超微小領域からの回折データを得ることができれば, D R P モデルの多面体解析の結果を直接検証できるのではなかろうか? (4)は小角散乱のみならず熱力学的あるいは速度論的アプローチや陽電子消滅など総合的検討が実りある結果をもたらすものと期待される。

溶融 Bi 基合金の X 線回析

喜多善史, 森田善一郎(阪大工)

Ag, Cd および In と, 液体構造に異方性があると言われている Bi との溶融二元合金系について, 全組成範囲にわたり液相線温度上 50 °Cにおいて自由表面反射法により X 線回折測定を行い, 全相關関数の第 1 ピーク位置 K^I および Bi-Bi 間の配置の相関を表わす部分相關関数の第 1 ピーク位置 K_{Bi-Bi}^I を求め, またこれらを剛体球の無秩序混合模型によるものと比較して, つき

のような結果を得た。

- (1) 溶融 Ag-Bi 合金においては 50~70 at % Bi で K^I の低角度側への変化が急激であり, 50 at % Bi 以上では K_{Bi-Bi}^I は純 Bi の K^I とほぼ等しくなった。
- (2) 溶融 Cd-Bi 合金においては 40 at % Bi までの組成範囲で K^I の変化が急激であり, 40 at % Bi 以上では K_{Bi-Bi}^I は純 Bi の K^I とほぼ等しくなった。
- (3) 溶融 In-Bi 合金においては K^I は Bi 濃度の増加とともに単調に低角度側に移行し, K_{Bi-Bi}^I は全組成範囲において純 Bi の K^I とほぼ等しくなった。
- (4) これらの結果は, 本測定温度においては溶融 Ag-Bi 合金では 40~50 at % Bi で, また溶融 Cd-Bi 合金では 20~40 at % Bi で, 等方的構造から Bi の異方性を反映した構造へと液体構造が変化していくことを示唆しているものと思われる。これに対して溶融 In-Bi 合金は全組成範囲において Bi の異方性を反映した構造をある程度保持しているように思われる。

Molecular Dynamics Study of the Amorphous States with the Soft-Core Model

樋 渡 保 秋 (金沢 大理)

分子動力学法による Soft-Core モデルの低温非晶状態について調べた。このモデルは Ar 等不活性気体やアルカリ金属等に対して導入された有効原子間対ポテンシャルである。低温非晶状態は液体を急冷する方法から得た。得られた非晶状態は金属ガラスのそれとよく似た構造的性質を示す。尚計算機実験では粒子数 256, 周期境界条件を用い, 力の到達距離は 3 σ を用いた。又実験は密度一定下で行った。

得られた結果を要約すると, (1)比熱, 体積膨脹率, エントロピー等の熱力学的性質に関しては温度依存性に顕著な変化がみられない。(2)2体分布関数からみられる構造の特長にはかなりはっきりした温度依存性の変化がみられる。(3)又これに相応して, 拡散係数, 粒子の運動の様子も急激に変化する。これらの結果 (2), (3) はガラス転移点に於ける異常性と類似している。(1)はこのモデルには引力が含まれていない事によるものと考えられる。

液体および非晶質合金のコンプトン散乱

伊藤文武, 本多俊久, 鈴木謙爾 (東北大金研)

γ 線と固体半導体を用いて, AlとGeの固体・液体ならびにNiP合金の結晶・非晶質状態におけるコンプトンプロファイルを測定した。

Al; コンプトンプロファイルは融解の前後で不連続的変化を示すこと, 固体Alの電子状態はバンド計算で説明できるが液体Alのそれは自由電子モデルやグリーン関数法では説明できない。電子間の多体相関等を取り入れたモデルが必要と思われる。

Ge; 液体と固体のコンプトンプロファイルの間には電子密度を反映した大きな変化が観測された。この変化は固体状態の $s p^3$ 混成軌道からのズレとして説明可能である。

NiP; 結晶と非晶質の差は小さい。非晶質NiPのコンプトンプロファイルはPの外殻電子がNiの3dバンドを埋めるとするモデルが妥当であることがわかった。

アモルファス金属の構造と格子振動

二宮敏行(東大理)

小泉大一(東大生研)

アモルファス金属構造のモデルを、原子を一つ一つ積み上げてゆく方法(DRP)で作ると、いくつかの型の非晶質特有な構造(5員環, Bernal hole等)が現われることが知られている。これらの構造は非晶質固体が高充填率を持つことから得られる多体位置相関であると考えられる。

全体のconnectivityの面から、これらの構造を理解するために、非晶質構造の転位模型を発展させ、転移芯構造との関連、原子間ポテンシャルのかたさの効果を示した。

実際に 10^{14} cm^{-2} 程度の転位を含む構造の動径分布関数は、実験と良い一致を示す。また、格子振動の状態密度は、DRPモデルのものと良く似ており、作り方が対照的である転位モデルとDRPモデルは密接に関連している。

研究会のまとめを司会して

米 澤 富美子(京大基研)

研究会の最後に、"研究会のまとめ"という形で時間をとり、討論を行うことを決めたが、今回は、研究会全体として、いろいろの意味で"まとまる"ような形にはなっていなかつたせいもあって、活発な意見の交換とはおよそ程遠いしめくくりになった。世話人代表の下地先生からは、レジュメとして、「今度の研究会の発表をきいて、実験、理論の両面について液体金属関係の研究者の活気が戻って来ていることを強く感じた。特に、金属一半金属系、金属一非金属の混合系、界面、非晶質との関連にまだまだ残された問題が多く、今後の新たな展開が期待できる。」といふ発言があった。

研究会の運営の方法としては、数題のレビューに、コメントを加える形で、コメントの方は公募でレフェリーなしに採用したために、二日間のプログラムは非常に窮屈なものになった。多岐に亘るトピックスが提供されたという意味では面白かったし、これが今回の研究会の特徴であったといえるが、座長が時計片手に、ベルトコンベアー的処理をしているさまは、まるで学会講演の雰囲気で、十分な議論ができなかった。

過渡期という見地からは、今回の研究会もひとつの必要な試みであり、過程であったのかもしれない。Grenobleのあとで、液体金属研究およびアモルファス金属も含めた構造不規則な系に対する研究の現状を把握し、もう一度、日本の液体金属グループ、あるいは「液体金属プラスアルファ」グループの結集を計りたいものである。この点については、"まとめ"の最後に座長として発言し、参加者諸氏の御賛同をいただいたのは、心強い次第である。

物性研短期研究会報告

「分子結晶及び Rare gas solid における 表面素励起と緩和過程」

期　　日　昭和 55 年 5 月 15 日 (木) ~ 16 日 (金)

場　　所　物性研究所 Q 棟 1 階 講義室 (102 号室)

司　　話　　人　市　村　昭　二

国　府　田　隆　夫

神　前　熙

今回の研究会は、とくに分子結晶と Rare gas solid に限定して、表面電子励起状態とその緩和過程の光物性面に関する研究情報を集積し、Bulk 内の電子状態、電子過程との相違を明確化させようとする主旨をもって企画されました。研究会は、表面励起子とその物性に関して、理論と実験の両面から、出来るだけ自由に討論出来る場を持ち、各研究グループ間の連繋をたかめ、未解決の問題の堀りおこしが出来ることを志向したつもりであります。討論対象は大別して有機分子結晶、Rare gas solid、層状化合物、イオン結晶の四つの分野にまたがり、研究会の前半に表面励起子、バルク励起子と表面との相互作用といった問題を、後半では励起子の光学的特性、螢光、緩和過程について討論いたしました。また無機結晶の場合と同じく、分子結晶においても混晶系励起子の研究が、励起子の性質を理解する上に有効な実験データとなりうるので、混晶系の表面励起子についても話題を提供し、討論されました。

今回の研究会で、表面励起子の trapping や transport の過程が今後の問題として残されていることや、電子と表面モードの相互作用の素過程の解明は、まだ曙の出発点で、将来の進展が期待されることが印象づけられた。

プ　　ロ　　グ　　ラ　　ム

5 月 15 日 (木) PM 1:20 ~ 5:20

- 1) Introductory talk (10分) 市　村　昭　二 (富山大・工)
- 2) アンスラセン結晶の表面励起子 (20分) 国府田隆夫, 十倉好紀 (東　大・工)
- 3) シアニン色素結晶の表面励起子 (20分) 田　仲　二　郎 (名　大・理)

4) 希ガス結晶の表面励起子 (20分) 神 前 煦 (東大・物性研)

(休憩 : 20分)

5) 沃化ビスマス結晶の励起子 (20分) 海部要三, 小松晃雄 (阪市大・理)

6) 分子性混晶の表面励起子 (20分) 市村昭二, 上羽 弘 (富山大・工)

7) 励起子と表面 (20分) 中 山 正 敏 (九大・教養)

8) 励起子反射スペクトルの解析 (20分) 張 紀久夫 (阪大・基礎工)

9) Ag薄膜の表面プラズモンによる光散乱 (20分) 林 真至 (京工織大・電気)

5月16日(金) AM 9:30 ~ PM 4:00

10) disorder系における励起子の挙動 (20分) 井 口 馨 (早大・理工)

11) アンスラセン, ナフタレン同位体混晶系での励起子の挙動 (40分)

十倉好紀, 国府田隆夫 (東大・工)

12) アンスラセン結晶の螢光と光伝導 渋谷元一, 山下茂於 (静大・理)

13) アンスラセン蒸着薄膜の螢光 (20分) 円保豊和, 市村昭二 (富山大・工)

(昼食 : AM 12:00 ~ PM 1:30)

14) 鎮状混合原子価結晶Wolfframs redの共鳴ラマン散乱と格子緩和 (20分)

谷野浩史, 小林浩一 (東大・物性研)

15) Pyrene結晶の自由励起子および自己束縛励起子の発光 (20分)

松井敦男 (甲南大・理), 西村 仁 (阪市大・工)

16) イオン結晶の緩和励起子と格子欠陥生成(I) (15分)

伊藤憲昭, 谷村克己 (名大・工)

17) イオン結晶の緩和励起子と格子欠陥生成(II) (15分)

谷村克己, 伊藤憲昭 (名大・工)

18) 希ガス固体における緩和励起子 (20分)

末 元 徹 (東北大・科計研)

討論

(各講演についての討論時間 : 10分)

アンスラセン結晶の表面励起子

国府田隆夫, 十倉好紀(東大・工)

アンスラセン結晶などの有機半導体結晶の励起子は、分子振動との結合によりきわめて複雑なバイプロニックスペクトルを示すが、その中にはモデル化に適した種々な興味ある現象を含んでいる。アンスラセン結晶でのサイト・シフト表面励起子がその例である。単結晶の a b 面での O -O_b 励起子反射スペクトルに観測される鋭い構造は、異種気体分子の吸着や紫外光照射による結晶表面の光化学変化に敏感で、表面付近の a b 分子面に局在した二次元的な励起子状態によるものであることがほど確実である。この解決を裏付けるため、重水素同位体分子との混晶効果、表面励起子による発光スペクトルなどを測定し、また実測のスペクトル構造から知られる表面励起子のエネルギーを理論的に解析した。

シアニン色素結晶の表面励起子

田 仲 二 朗(名大理)

シアニン色素は、ハロゲン化銀乳剤の可視光に対する増感作用に重要な役割を果していることで、有名な色素である。この色素の結晶が示す表面励起子の性質について、次の特長を説明した。(1)この色素の吸収係数は極めて大きいので、反射法でスペクトルを測定した場合、表面の数層にしか光ははいらず、表面層の反射が主になり、典型的な表面励起子になる。(2)表面励起子の Davydov 分裂は、表面層についての、いわゆる slab sum method で計算したもので、実測結果を説明できる。しかも、weak coupling model があてはまる場合が多い。(3)シアニン色素の会合で生ずる J バンドは、分子励起子の準位が、電荷共鳴型励起子の準位と一致し、しかも十分相互作用を持つように、電子雲が重なり合っている場合にのみ現れる。これは、カップルしている高い分子振動準位のバンドが、新たに生じた緩和機構により速かに減衰し、巾広くなるために、O - O 準位のみが、鋭く強く現れるものとして説明される。

希ガス結晶の表面励起子

神 前 熙 (東大物性研)

固体希ガスの励起子についての知見はシンクロトロン放射を用いた分光研究によって著しい進展がなされた。まず「バルク励起子」についてはスペクトル系列の解析から, Wannier型シリーズの「central cell correction」あるいはquantum defectシリーズ, としてよく理解できるようになった。一方「表面励起子」スペクトルについていえば, 主に $n = 1$ 励起子については「表面の1乃至2原子層につくられる励起子」として定性的には理解できるが, より定量的な解析は今后の研究にまつ点が多い。井上・神前の固体Neのデータもふくめて実験の現状をレビューする。特に, Ne, Krの場合「表面のあらさ」が効いていると思われる現象が顕著にみられているが, その本質はよく分っていない。表面励起子のより高い($n \geq 2$)励起状態, 表面励起子の緩和過程, などが今后実験的に明らかにされることを期待したい。

沃化ビスマス結晶の励起子

小松晃雄, 海部要三(阪市大理)

層状物質では積層方向の結合は弱いVan der Waals型で基本層を large molecule とみなすと分子性結晶の一種ともみられる。この様な観点から BiI_3 の励起子遷移に見られる特徴を考察する。

液体ヘリウム中で積層方向に劈開して得られる清浄表面の直接励起子反射スペクトルに附加的構造が観測される。これは表面での励起子の site shift 効果として説明される。

間接吸収端長波長側に現われる特徴的な線状吸収線は、結晶内部に生じた界面とみれる積層欠陥に近接した基本層での励起子遷移と考えられ、その energy shift は bulk 励起子と transfer energy が異なるとして説明される。これら励起子の界面効果を Raman 散乱の実験結果からも考察した。

分子性結晶の表面励起子

市村昭二, 上羽 弘(富山大工)

混晶の電子状態を議論するために導入されたCPAを拡張して、混晶の表面励起子を調べる簡単なモデルを提案する。¹⁾ 結晶の半無限性の効果を、グリーン関数形式を用いて、localized perturbation methodによって考察。また半無限結晶における励起子のsite diagonal configuration average グリーン関数は site に依存するから site 依存な coherent potential を導入した。そしてこれをさらに表面 c.p σ_s とパルク c.p σ_b の 2 つで近似し、この 2 つの差を表面 site における localized scattering potential とした。

これらの近似のもとで表面励起子のエネルギーは

$$E_s = c\Delta + \frac{\delta}{2} + \sigma_s - \frac{1}{4(\frac{\delta}{2} + \sigma_b - \sigma_s)}$$

となり、表面励起子存在の条件式として

$$\left| \frac{\delta}{2} + \sigma_b - \sigma_s \right| > \frac{1}{2}$$

を得る。

表面CPAによって得られた我々の結果は国府田らのアントラゼン-重水素アントラゼン混晶の実験結果を定性的に説明しうる。

文献 1) H. Ueba and S. Ichimura : J. Chem. Phys. 70 1745 ('79)

2) ibid : J. Phys. Soc. Japan 41 1974 ('76)

励起子と表面

中山 正敏(九大教養)

表面励起子の関係した 3 つの問題を論じた。

- 1) 表面励起子と励起子表面散乱の phase shift の関係を簡単な LCAO 模型で論じた。励起子空間分散がある場合の解析では、両者を同等に扱うことが重要である。表面 site shift と表面一次層共鳴積分の値により、さまざまな場合がある。
- 2) 励起子の表面近傍断熱ポテンシャルに関する Altarelli 等の理論 (J. Vac. Sci. Tech.)

16 (1979) 1370) を紹介。表面状態がなくても表面励起子は存在しうる。

3) 表面励起子がある場合の表面ポラリトンの分散を論じた。表面励起子の効果は表面にある分極 sheet によって表わされる。S-偏光に対しても表面ポラリトンが存在しうる。p-偏光場合、表面 sheet の分極方向(面に平行または垂直)に応じて表面ポラリトンの分散は異なる。

励起子反射スペクトルの解析

張 紀久夫(阪大基礎工)

表面励起によるスペクトルを同定するためには、同じ波長域に現われるバルクのスペクトルを正しく理解する必要のあることと、与えられた理論的モデルから実際的困難なしに反射スペクトルの計算ができるれば、KK 解析の必要なしに、直接実験との比較が可能になることを考え合わせて、①反射スペクトルの計算に、最近どのような範囲のモデルが使用可能になったか、②どのような問題が残されているか、特に表面と関連してどうか、等について話した。

①としては、内部自由度(スピン自由度や分子内振動準位など)を持つ縦横混合モードの励起子が任意の相互作用(電子・正孔交換相互作用、波数 k , k^2 etc に比例する項、外場による項…等)をしているときのポラリトンの分散関係および表面での適当な付加的境界条件(A B C)…等)をしていて、反射スペクトルの計算が可能であること。^{*}②としては励起子の寿命幅の(k , ω)依存性が重要となる場合のこと(例として、振動子強度の比較的大きいZnO 1s(C)励起子の解析を示した)、更にその一般化としてフォノンサイドバンドなどの付随連続帯を含む定式化が望まれること、多成分系の場合に用いられてある程度成功しているA B Cのもう少し詳しい検討が必要なこと。また、稀ガス固体のスペクトルから示唆されるような粗い表面の効果を考えるための私見として、テンソルの縦横成分が混り合うような表面層を導入する可能性、等について述べた。

* K. Cho : Solid State Commun. 33, 911 (1980)

Ag薄膜の表面プラズモンによる光散乱

研究の結果

林 真至(京工織大電気)

金属の表面プラズモン(s.p.)に関しては、OTTOによるA.T.R法のデモンストレーション以来多くの研究がされて来ている。最近は、表面のRoughnessの効果が理論的にも実験的にも盛んに調べられている。私達は、Ag薄膜をプリズムに直接蒸着し(Kretschman Configuration) A.T.R法でS.P.を励起し($\lambda = 6328\text{\AA}$)、Roughnessあるいは薄膜のIrregularityによってS.P.がPhotonに変換されるプロセス、つまり光散乱のプロセスを研究している。Excitation Spectraの膜厚依存性の測定結果は、Kröger and Kretschmanの理論からは予言されないような測定結果を得た。角度分布は薄膜の作成条件に強く依存しており、Roughnessだけではなく薄膜内のGrain Boundaryも光散乱に寄与していると考えられる。

Disorder系における励起子の挙動

井口馨(早大理工)

Disorder系における電子の局在化の問題はAnderson以来多くの研究者により論ぜられた。これらの研究はエネルギー帯の構造を論ずる静的な取扱いがほとんどである。同様の系における励起子の挙動も数学的形式は同じである。我々はサイトエネルギーは一定で移送エネルギーがランダムに変動している系中の励起子移動を考察した。近似理論の結果、平均二乗変位は始め時間に比例するが、時間が経つと時間の平方根に比例し拡散的となる。またそれは移送エネルギーの平均値対巾の値に比例することが分った。近似を確かめるため計算機実験を行った結果、巾対平均値で表わした disorderが小さい時は理論と良く合うが、disorderが大きい時は曲線を飽和し、励起子は局在化することが分った。全く別の立場の他の理論の結果も我々のものとは一致することが見出された。

アンスラセン，ナフタリン同位体混晶系 での励起子の挙動

十倉好紀，国府田隆夫（東大工）

アンスラセン及びナフタリンの同位体混晶系の励起子スペクトルを調べた。アンスラセン系の励起子は、融合型、ナフタリン系の励起子は、自己主張型である。アンスラセン同位体混晶スペクトルの組成変化を調べ、結果を動的CPAモデルにより解析した結果、O-O励起子バンド巾は約 300cm^{-1} 、また、O-Oバンドより 390cm^{-1} 高エネルギー側に、同程度の状態密度をもつ2粒子バンドが存在することがわかった。また混晶中の表面励起子スペクトルの解析から、アンスラセン結晶(ab)面内の表面励起子は、バルク励起子と同様のバンド構造をもつことが認められ、サイト・シフト表面励起子モデルを支持する結果となった。ナフタリン同位体混晶については、励起子と分子内振動の複合1粒子状態であるバイブロンのスペクトルを探針とすることによって、自己主張型バンド中の励起子の局在・非局在の問題が論ぜられた。バイブルン反射スペクトルの形状解析より、水素ナフタリンの濃度(x)の10%以下では、ゲストバンド中の励起子は局在しており、 $x \approx 0.12$ で、ゲスト・バンドがアンダーソン転移することが結論され、Economou-Cohen理論による計算結果とよい一致を示した。

アンスラセン結晶の螢光と光電導

渋谷元一，山下茂於（静大理）

$\lambda_X = 350 \sim 450\text{nm}$ の光をアントラセン結晶に照射すると、单一項励起子Sが発生する。これは主として螢光を発生する。一部は三重項励起子Tとなる。これらの励起子が電子、正孔を表面又は内部で発生させると光電流として、電圧をかけた時に観測される。

螢光の励起スペクトルは、Sの拡散方程式の定常解を表面でSが完全に殺されると仮定する事によって解釈できる。吸収スペクトルと極大極小の位置が逆相になる事また主峰の位置と巾の温度依存性も、吸収端のUrbach則により説明できる。拡散距離 $L_S = \sqrt{D_S \tau_S}$ がひとつの測度となる。光電流励起スペクトルは、 L_S の他に L_T や、整流層の厚さdと α の相違に依存し、また測定方法にも依存する。

色素レーザー励起により T_S の λ_X 、 λ_M 依存性から、母体での τ_S は約 20ns であり、表面

で殺される時には、5 nsになる事が明にされた。

アンスラセン蒸着薄膜の螢光

円保豊和、市村昭二（富山大工）

結晶性の違いと膜厚の違いによるアンスラセン螢光を測定した。用いられた試料は、真空蒸着法で作成された。結晶性より試料は二種類に分けられた。一つは基板温度を室温にした時に蒸着された室温蒸着膜であり、それはX線回折により、a-b面が基板と平行に積層している多結晶質の試料である。又他の一つは、基板が約100Kの時蒸着された低温蒸着膜であり、試料が室温まで昇温した時も充分に非結晶質を示す試料である。

4.2 Kから300 K近くまでの螢光の特徴及4.2 Kにおける螢光スペクトルの特徴は、単結晶のデータと比較すると、i) 結晶性の悪さは、 $24,700 \text{ cm}^{-1}$ 付近と $23,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の大きなback groundに特徴付けられ、低温では特に温度に敏感である。そして膜厚の点より、ii) 分子内振動を充分に繁栄させるには、約1 μ以上の膜厚を必要とすることがわかった。

鎖状混合原子価結晶Wolffram's red の 共鳴ラマン散乱と格子緩和

谷野浩史、小林浩一（東大物性研）

Wolffram's red, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、 Cl^- を間に挟んだ Pt^{4+} と Pt^{2+} の鎖からなる擬一次元混合原子価結晶である。この物質は光学的に著しく異方的で、鎖(z)方向に偏光した光では d_{z^2} の形成した擬一次元バンドによる電荷移動吸収が580 nmから現れるのに對し、zに垂直な偏光では400 nmからの配位子場内のd-d遷移吸収のみであり、バンド性と局在性の両面を現している。

Cl^- のz方向の振動によるラマン線は電荷移動吸収に強く共鳴して、z偏光で14次迄の高次散乱を示すが、x y偏光では共鳴しない。このラマン線の下に、励起光の波長と共に動き、6 L Q附近に頂きを持つプロードなラマン的発光がみられ、これが赤外の強い発光につながっている。このプロードなラマン的発光は、通常のポラリトン分散又は单一の相互作用モードによる緩和の描像では説明しきれない、電子格子相互作用による緩和の動的過程を反映しているものと考えら

れる。

パイン結晶の自由励起子および 自己束縛励起子の発光

松井 敦男(甲南大理)
西村 仁(阪市大工)

パイン結晶をその光吸收帯領域の光で励起するといわゆるエクサイマーができ、エクサイマーからの発光が観測されることはよく知られている。我々はエクサイマーからの発光以外に、自由励起子からの発光を観測し、エクサイマー状態と自由励起子状態の間にポテンシャルの山が存在することを見出した。エクサイマーの生成過程を、格子緩和過程として理解すると、エクサイマーは一種の自己束縛励起子と考えられる。エクサイマー生成の過程は、励起子とフォノンの相互作用が強い無機結晶、例えはアルカリハライド、における自己束縛励起子の生成と全く類似の過程である。たゞ、パインの場合自己束縛励起子状態は、自由励起子状態よりたかだか 6.6 m eV 低い状態であり、自己励起子は自己束縛励起子(エクサイマー)と熱平衡にあるため、室温において自由励起子の強い発光が観測される。

イオン結晶の緩和励起子と格子欠陥生成(1)

伊藤憲昭、谷村克己(名大工)

アルカリ・ハライド結晶の緩和励起子の励起状態から断片的に F 中心と H 中心の対が生成することが知られているが、どの励起状態から F-H 中心対が生成するかは明らかでない。これを明らかにするために、アルカリ・イオンとハロゲン・イオンのクラスターについての伊藤、Stoneham および Harker による分子軌道計算と、筆者らの研究室で行った、緩和励起子の高励起状態への遷移の偏光実験の結果について述べた。その概要は次の通りである。

- (1) 正孔の π 励起状態から F-H 中心対に到る断熱ポテンシャルに、障壁がほとんど存在しない。
- (2) 最低電子励起状態は、 π 偏光性をもち、高い確率で、正孔励起状態への Auger 還移がおこる。

以上の結果より、励起子の格子緩和のみでなく、自己捕獲された正孔と電子との再結合の場合にも、正孔励起子状態を通して F-H 中心対が生成することが説明出来る。

イオン結晶の緩和励起子と格子欠陥生成(2)

谷村克己, 伊藤憲昭(名大工)

アルカリハライド結晶中の励起子緩和過程を、二重励起分光法を用いて研究した結果をまとめて報告した。二重励起では、最初のパルス電子線で生成した最低励起状態を、第2の光パルスで特定の励起状態に励起する。従って、その特徴として格子緩和の結果分裂した準位、および、電子励起、正孔励起状態を選択発生させうる為、緩和に伴う無輻射遷移についての、より正確な知見が得られる。

RbIについての研究から得られた次のような知見について説明した：

- (1) 正孔励起状態から電子励起状態へのAuger型の遷移速度は、正孔励起状態内の緩和速度よりも2桁程度大きい事。
- (2) 三重項電子励起状態からの一重項への項間交差の速度は小さく、効率は、0.03程度である。一方、KC ℓ について、緩和励起子を種々の電子励起状態へ選択励起し、F-H中心対への変換効率を求めた結果得られた、次の様な知見について説明した：
 - (1) (F-H)中心対は、Big(b_{1u}; b_{3u})状態から発生し、その効率は0.1である事。
 - (2) イオン化準位に近いところに、もう一種類の(F-H)中心対生成にactiveな準位が存在すること。

希ガス固体における緩和励起子

末元徹(東北大科計研)

希ガス固体は、分子性結晶のプロトタイプの一つと考えられる。その励起電子状態としては、自由な荷電担体、励起子、self-trapした荷電担体、励起子(STE)等の状態が生成する事が知られており、それらの構造や緩和過程は、電子格子相互作用の観点から特に興味が持たれている。自由励起子、分子型及び原子型STE、振動非緩和STEの存在については、発光スペクトルの詳しい研究から知見が得られている。STEの電子状態については、電子線励起下の時間分解過渡光吸収によって、高い励起状態をも含めて詳しく調べる事ができる。また、今のところ固体Neに特有の現象であるが、STEが結晶中の空格子点を捕獲して空洞を形成して行く過程も、この方法によって明らかにされた。以上のように、希ガス固体中の励起子について現在実験的に

知られている事柄を概観し、更に今後の問題として、自由励起子、電子、正孔対等から最終緩和
S T E に至る緩和過程の総合的な解明が望まれる事を指摘した。

物性研短期研究会報告

「アモルファス・シリコンの電子物性」

期　　日　　昭和 55 年 5 月 22 日 (木) ~ 23 日 (金)

場　　所　　物性研究所第 1 会議室

世話人　　清水立生

箕村茂

森垣和夫

アモルファス・シリコンは、現在太陽電池その他の応用面からも注目されている半導体材料であるが、その物性はアモルファス半導体物理の面からも、大変興味あるものである。しかし、準安定状態であるアモルファス物質の性格を反映して、その物性は試料の作製法、作製条件に強く依存している。このような試料のキャラクタリゼーションに関する研究が、こゝ 1~2 年国内外ともに、活発に行われるようになった。また、試料の作製条件とその特性との関係が明らかになるとともに、アモルファス半導体に特徴的な物性に関する情報が得られるようになった。このような時期に、国内のアモルファス・シリコン、特にその物理に関心をもち、研究を行っているグループが一堂に会して、試料のキャラクタリゼーションから、その物性、特に電子過程に関する問題について、突っ込んだ討議を行うことは、アモルファス・シリコンの本質を明らかにする上で、有意義であろうと考えられた。このような意図のもとに開かれたのが、本研究会である。このような研究会の性格上、参加者を限定せざるを得なかったが、出席者は 40 数名に及んだ。

下記のプログラムから分かるように、大きく分ければ、第 1 日目は主としてキャラクタリゼーションに関する問題、第 2 日目は物性に関する話題が議論された。しかし、この両者は厳密に区別出来るものではない。以下簡単に研究会での議論を振り返ってみたい。

第 1 日目においては、 $a\text{-Si:H}$ 膜作製中のプラズマ状態を、主として分光法によって明らかにし、膜の特性との関連を調べる報告をはじめ、膜中の水素の定量法、水素と構造との関係、不純物制御、赤外吸収、再結合などの問題が詳しく議論された。 $a\text{-Si:H}$ 以外に、現在注目されている $a\text{-Si:F:H}$, $a\text{-Si:F}$ に関する作製とその特性に関する報告もなされた。このような議論から、作製法（グロー放電、反応性スパッタリング）、作製条件と特性との関係も、 $a\text{-Si:H}$ に関してはかなり明らかにされ、今後の $a\text{-Si:H}$ 膜を作製する際の指標が与えられたと

いえよう。試料内の水素の入り方、その分布に関しては、未だ解明されていない点があり、ギャップ状態に対する水素の役割とあいまって、今後の課題であろう。

第2日目は、連続的ランダム・ネットワーク（正4面体配位半導体）でのバンド端に関する理論的考察の紹介がなされたのを除き、すべて実験に関する報告であった。光学的性質（反射、吸収、ルミネッセンスなど）、輸送現象、ESRに関する話題が議論された。これらはすべてアモルファス・シリコン、特にa-Si:Hでのバンド状態、締状態、ギャップ状態に関連した問題で、アモルファス・シリコンの物理を追求する際の重要な課題の1つでもある。ギャップ状態1つをとっても、その研究は幼年期にあり、理論、実験ともに今後なされねばならない問題が多い。ルミネッセンスの疲労現象、ESR、電気伝導度に対する吸着効果、高圧下での構造、半導体-金属転移などに関する報告もなされた。

第2日目の最後、約50分自由討論の場がもたれた。こゝでは、第1日目の最後に報告されたa-Si:Fに関して、その日充分議論がなされなかつたこともあって、この問題に相当時間、議論が集中した。これを含め、「自由討論」に関しては、後の報告を参照されたい。

2日間の研究会で、主としてa-Si:H、a-Si:F:H、a-Si:Fのキャラクタリゼーションに関して、かなり突っ込んだ議論がなされ、その物性解明への糸口が開けたといえよう。色々な問題があるものの、その物理も着実に進展しているというのが、会を終った後の印象であった。研究会での個々の講演については、会終了後、各講演者に報告を書いて頂いたので、それをご覧頂きたい。（文責 森垣）

プログラム

第1日目 5月22日(木) 10:00~18:00

○座長 箕村 茂(物性研)

1. アモルファス・シリコンおよび不純物制御

—作製条件と諸物性—

田中一宣(電総研)

2. プラズマ分光実験例とその可能性

松田彰久(電総研)

3. a-Si:H成長中のプラズマ診断法

大坂之雄(広大工)

○座長 田中一宣(電総研)

4. a-Si:HのX線回折

辻和彦(物性研)

5. a-Si:H膜のキャラクタリゼーション

平木昭夫(阪大工)

6. a-Si:Hへの高効率ドーピング

広瀬全孝(広大工)

○座長 仁田昌二(岐大工)

7. a-Siの電場依存型再結合過程の研究 浜川圭弘(阪大・基礎工)
8. 核物性的手段による a-Si:H中の水量の定量 井村 健(阪大・工)
9. a-Si:Hの電顕像 吉田 明(名大・工)
10. a-Si:Fの物性 松村 英樹(東工大・総理工)
11. a-Si:Fの赤外吸収 片山 良史(日立中研)

懇親会

第2日目 5月23日(金) 9:00~16:00

○座長 大坂之雄(広大・工)

1. 理想アモルファス半導体 浜敏夫(京大・理)
2. GD-a-Siの光学的性質 仁田昌二(岐大・工)

○座長 清水立生(金大・工)

3. a-Si:Hの時間分解ルミネッセンスと疲労現象 平林 泉(物性研)
4. a-Si:Hのギャップ状態 森垣和夫(物性研)
5. ギャップ状態密度と輸送現象の問題 大串秀世(電総研)

○座長 広瀬全孝(広大・工)

6. アモルファスSiのESRと不純物添加効果 清水立生(金大・工)
7. rf-スパッター・アモルファスSiのESRとコンダクタンスに対する吸着効果 鈴木正国(金大・工)
8. a-Si:Hの圧力効果 箕村茂(物性研)

○座長 森垣和夫(物性研)

9. 自由討論

アモルファスシリコンおよび不純物制御

—作製条件と諸物性—

田中一宣(電総研)

a-Siは、結晶と異なり熱力学的に非平衡状態の物質であり、かつ光電特性の良いものは水素あるいは弗素を含んでいる。グロー放電法と反応性スパッター法による a-Si:H (a-Si:F : H) を広範な作成パラメータに対して作成し、構造(赤外吸収、EPMA、ESCA)と光電特性(光伝導、光学ギャップ)との関連を追求した。その結果、(1)光伝導は、結合水素量、SiH/

SiH_2 比、熱履歴によって主に決まり ESR の結果との対応も良い、(2)光学ギャップは結合水素量、ダングリングボンド数 (ESR) で主に決まる、ことが明らかになった。不純物制御に関しては、高周波パワーが比較的高い $a\text{-Si} : F : H$ の場合、燐ドープによって結晶化しやすいこと、 $a\text{-Si} : H$ に燐ドープする場合も高周波パワーを高くした時は結晶化すること (粒径 100 \AA)、等を X 線回折、ラマン散乱から明らかにした。

プラズマ分光実験例とその可能性

松田彰久 (電総研)

反応性スパッタリングおよびグロー放電分解法による $a\text{-Si} : H$ 作製時のプラズマを分光解析した。反応性スパッタリング法ではスパッタリングガスとしての Ar-H_2 混合ガスをはじめ He-H_2 、 Ne-H_2 混合ガス系について検討、グロー放電分解法では 100% SiH_4 、 $\text{H}_2\text{-SiH}_4$ 、 He-SiH_4 、 Ne-SiH_4 、 Ar-SiH_4 に対する希釈ガスを変化させた場合さらに SiF_4 - SiH_4 系について検討した。この結果プラズマ中の H/H_2 エミッションライン強度比が作製した $a\text{-Si} : H$ の膜質に大きな影響を与えることが判明した。この為に膜質、特に電気的性質の向上には H/H_2 比を低下させる方向に可能性を見出した。さらにこの H/H_2 ライン強度比を測定し何らかの方法によってプラズマ条件へ帰還させることによってプラズマ状態の監視、制御が出来ることを示唆した。

$a\text{-Si} : H$ 成長中のプラズマ診断法

大坂之雄 (物性研)

H_2 ガスで 10% 希釈した SiH_4 のグロー放電による膜の物性と放電中の emission spectroscopy との関連を論じた。

解析としては、 H_2 放電で確定しているプラズマパラメーターを基にして行う。陽光柱半径 R (5 cm)、長さ (10 cm)、圧力 P (1 torr)、パワー (20 Watts) の典型的な値で、プラズマ中の生成水素原子密度は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と評価される。これより SiH の発光強度 [SiH]、水素原子の H_{α} の発光強度 [H_{α}] は、それぞれ SiH および H のプラズマの密度に比例するコロナ相での発光となっていることが認められた。これより膜中の SiH_2 の量が [SiH] [H_{α}]

の積に比例することは、基板上での $\text{SiH} + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2$ の反応が膜成長に寄与することを示す。

Phosphorous doped 膜の高い伝導度が、 $[\text{H}_\alpha]$ が強い時に見出されることは、水素原子による高励起水素分子 H_2^* による PH 分子の分解効率の増大によるとして説明された。

undoped 膜の成長速度が $[\text{SiH}] / [\text{H}_\alpha]$ には比例することは、基板上での $\text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}$ の平衡分解反応かまたはプラズマ中の Si 原子による膜成長のいずれかを暗示する。

Si の発光強度と成長速度の相関の実験的研究が望まれる。

a-Si : H の X 線回折

辻 和彦(物性研)

四極スパッタ法により作成された一連の a-Si : H 合金の X 線回折強度は、水素分圧、光学ギャップあるいは水素濃度の関数として系統的に変化する。X 線回折強度から求められる干渉関数 $a(K)$ の第 1 ピークの強度変化は特に著しく、第 1 ピークの位置は 4 %、ピーク強度比は 1.5 % も変化する。グロー放電分解法によって作成された a-Si : H 合金の値は四極スパッタ法による合金のプロットの延長上にあり、構造の類似性を示唆する。干渉関数のフーリエ変換によって得られた二体分布関数 $g(R)$ の解析から、Si 原子のまわりの Si 原子までの距離はほとんど変化しないが、配位数の変化が大きく、その変化量はほぼ水素濃度に等しく、又、密度の変化とほぼ同じである。

a-Si : H 膜のキャラクタリゼーション

平木昭夫(阪大工)

アモルファス物質は結晶物質と比べて、不純物を格外に多く取り込む性質をもち、a-Si 膜もその例外でない。従って、問題とする a-Si : H 膜の物性を考えるとき、膜中 H、Ar などの他に不純物の量とその分布を知ることは、膜の評価、すなわちキャラクタリゼーションの重要なポイントの一つである。本報告では、筆者のグループで常用している評価の方法を説明し、更にこれらによる研究の一例として、2 極スパッタ法により作られた a-Si : H (Ar) 膜におけるいくつかの結果を紹介した。なお、膜の評価法は以下の通りであった。1) RBS (1~2 MeV の He^+ イオンを用いる), 2) 密度測定 (RBS と膜厚より), 3) IR, 4) Photoconduc-

tivity, 5) AES (RBS より高感度), 6) XPS, 7) SEM, 8) その他。

a-Si : H への高効率ドーピング

広瀬全孝(広大工)

磁場中のグロー放電によりアモルファス Si を製作する新しい方法について述べた。磁場が SiH₄ ガスの放電プラズマに与える影響を、励起分子種からの発光スペクトルを観測することによって明らかにすると共に、a-Si : H へのドナ不純物のドーピングについて検討した。磁場中で、SiH₄ - PH₃ ガスを放電分解すると基板温度 250 ~ 300 °C で著しく低抵抗の膜が成長できることが分った。従来、 $10^2 \Omega \cdot cm$ 以下に低抵抗化のむつかしかった a-Si : H は、上記の方法で一挙に $3.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ まで改善できた。膜の光学的特性は a-Si : H の特徴を強く保存しているが、X線回折の結果、低抵抗膜は 100 Å 以下の微結晶相を含むことが判明した。即ちグロー放電分解法では、250 °C でも結晶化が始まるという注目すべき結果が得られた。同時に観測したプラズマからの発光スペクトルより、膜の低抵抗化を促進するラジカルとして、H₂ 分子の 2 電子励起状態 ((2pσ)² states) が重要であることが示された。

a-Si の電場依存型再結合過程の研究

浜川圭弘(阪大基礎工)

アモルファス半導体は禁止帯中に存在する多数の局在電子状態と関連して、その再結合過程は単結晶半導体とは相当異なった様相を呈する。本研究は p-i-n 型薄膜の p 側および n 側から光を照射し、かつ i 領域の電場の大きさと入射フォトンエネルギーをパラメーターに電場印加中の電子と正孔の再結合過程を調べた。励起子の電場クエンチによってリリーズされる電場依存型量子効率ならびにリリーズされたキャリアの電場による光伝導電流寄与などのファクターは、電場の大きさとフォトンエネルギーの両方に関連して大きく変化する。つまり、電子と正孔の有効拡散距離がフォトンエネルギーと電場で変化することを明らかにし、ジェミニート再結合のしきい値電界などを実験結果の解析から明らかにした。

核物性的手段による a-Si : H 中の水素の定量

井 村 健 (阪 大 工)

AVF サイクロトロンで発生させた 100 MeV の ^3He ピーム (約 10nA , $\sim \mu\text{c}$) を試料に照射して水素によって弾性散乱 (nuclear elastic scattering) された ^3He のエネルギースペクトルの強度からその絶対量を測定する方法を紹介した。実験は阪大核物理研究センターとの共同研究で行った。この方法の特徴は比較的短時間 (10~30 分程度) で a-Si : H 膜中の H 量の絶対測定がされることである。感度については反跳された H を同時検出する coincidence 法の採用により 1 ppm まで検出可能と推定された。基板の厚さが試料厚の 10 倍程度よりうすいことが必要であるが、 Al, Ni などのフォイルが適当であることがわかった。

a-Si : H の 電顕像

吉 田 明 (名 大 工)

水素化アモルファス Si 膜の製作条件や生成膜の特性に関する研究が活発に行なわれ、従来の方法 (蒸着等) に比べ、 defect が少ないことが指摘されているが、その defect の性格については不明な点が多い。生成膜自体が本質的に less defective なのか、本来多数存在する defect を水素原子が単に terminate しているだけなのか、それ程明白ではない。我々は、支持膜の影響を防ぐため、支持膜のない数百 Å の G D 膜を作成し、高分解能透過電顕像と電子回折パターンを調べた。蒸着 a-Ge では rod-like 構造が観測され、異方性がみられるが、 Ar で希釈した 4 % SiH_4 を用いた場合、生成膜の構造、および窒素ガス中 1 時間アニールした場合の構造変化には類似点が多い。更に 650 °C 以上では、膜の部分結晶化が始まることを観測した。

a - Si : F の 物 性 (水 素 を 全く 含ま ない 膜 の p-n 型, 導 電 率 制 御)

松村英樹, 古川静二郎 (東工大総理工)

SiH_4 と Ar の混合ガス中での高周波スパッタ法により、 H を全く含まない、 F だけが未結合手を消去している a-Si : F を製作し、その各成分の原子密度を後方散乱法により、また Si と F の

結合構造を赤外吸収により観察した。さらにこの膜の導電率の温度特性を測定した後、スペッタ・ガス中に BF_3 , PF_5 ガスを混入することにより B, P のドーピングを行なってこの a-Si : F の $p-n$ 型、導電率の制御を試みた。これらより、1) a-Si : F 中の F 含有量は SiF_4 分圧により制御できるが、F 量の増大とともに密度が低下すること、2) a-Si : F 中の未結合手は B, P の導入によりその $p-n$ 型、導電率が制御できるほど F だけにより消去できること、3)しかし、Si と F は Si-F 単結合を形成するのではなく、Si-F₃ 構造が主であることなどが見い出された。

a-Si : F の 赤 外 吸 収

片 山 良 史(日立中研)

a-Si : F の赤外吸収スペクトルを測定し、 $800\sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ に 7 個の吸収バンド、 $350\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ に 3 個の吸収バンドを得た。前者は、 $-\text{SiF}_n$ ($n = 1, 2, 3$) の対称および非対称伸縮振動モード、後者は $-\text{SiF}_n$ ($n = 2, 3$) の対称および非対称変角モードによる吸収と同定できる。この他、結晶 Si の Γ 点の TO および LO フォノンの波数に対応する 515 cm^{-1} 、および 415 cm^{-1} に 2 個の吸収ピーク、2 個の LA フォノンが関与する 2LA モードに対応する 650 cm^{-1} に吸収ピークが見られる。結晶 Si では LO および TO モードは赤外不活性であるが、a-Si : F で F の添加量を増やすと吸収強度は増大する。このことは、a-Si : F 中に取りこまれた電気陰性度の大きな F 原子が $-\text{SiF}_n$ ($n = 1, 2, 3$) 結合を通じて Si-Si 結合に擾動を与えることによって誘起された結果であり、a-Si : F 中の Si-Si ネットワークをしらべる手懸りを与えると考えられる。

理 想 ア モ ル フ ァ ス 半 導 体

浜 敏 夫(京大理)

下記の文献に示した論文の概要を紹介する。

共有結合の連続的ランダム・ネットワーク (CRN) のトポロジカルな不規則性のバンド端への効果を強結合形式を用いて考察する。簡単のため、s バンドをとり、 $H = \sum_{i,j=n,n} |i>v <j|$ とする ($v < 0$, j はサイト i の最隣接点を示す), サイト i の振幅 a_i の固有状態のエネ

ルギーは、 $E = zVY$, $zY = \sum_{i,j=n,n} a_i^* a_j$; $-1 \leq Y \leq 1$ となる (z : 配位数)。エネルギー・スペクトルの下限 ($E = zV$) は結合状態に対応し $a_i = N^{-1/2}$ であり、その付近の状態密度は通常のバンド端的振舞を示す。これに対しスペクトルの上限 ($E = -zV$) は反結合状態に対応し $a_i = \pm N^{-1/2}$ である。もし CRN が偶数輪環だから成るとすれば、符号の変化は構造と矛盾せず、反結合状態は拡がった状態となり、上限は通常のバンド端である。これに反し CRN に奇数輪環が含まれていると、そこでは符号の変化に対し frustrated bond が生じる。系のエネルギーの期待値 E_{op} は $-zV$ よりも低くなる。反結合状態は偶数輪環から成る領域に局在する。即ち上限は Lifshitz 型のバンド端となる。状態密度は E_{op} 付近にピークをもち、それから急激に低下して $-zV$ まで tail をひく。この結果を半導体の場合に変換すると、伝導帯底部や価電子帯頂上での狭い band tail やギャップ内の状態数の極小である事が定性的に理解される。更にこれを格子振動に適用すれば、フォノン状態密度の上限が奇数輪環の存在のため、Lifshitz 型のバンド端となり、フォノンのソフト化がおこる事が示される。

〔文 献〕

- 1) M. H. Cohen, J. Singh, and F. Yonezawa : "Ideal Amorphous Semiconductors", Proc. 8th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Cambridge, 1979. P. 55.
- 2) M. H. Cohen, J. Singh and F. Yonezawa : "Elementary Excitations of Topologically Disordered Systems", submitted to Phys. Rev. Lett. (1980).

G Da-Si の光学的性質

仁 田 昌 二 (岐 大 工)

L結合クローガ放電法で SiH₄ガスを使って作成した膜について 5.5 eV 以下の反射率 R(ω) とクラマース・クローニッヒ変換した誘電率の虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ の作成条件およびアニール条件、再水素化およびドーピング依存性について報告した。

R は基板温度が 100 °C から 300 °C に上昇すると全体的に大きくなる。アニールにより R は 250 °C 附近で小さくなりその後全体的に大きくなる。B を多くドープしたものの R は比較的小さいが水素というよりも Si-B 合金として小さくなっている。550 °C でアニールして水素を無

くした試料を原子水素中に置くと再水素化され、反射率は減少する。

$\epsilon_2(\omega)$ は $T_s = 200$ °C 附近で作成したものは 3.5 eV ぐらいにピークをもつ。これは結晶でのピーク E_1 ([111] 方向の遷移) に近い。結晶の E_2 ピーク ([100] 方向) はアモルファスでは欠けている。これは短距離秩序が [111] に相当するものであるからであろう。アニールによって ϵ_2 ピークは小さくなつて 3.0 eV に近づく。これは水素が無くなり再構成されたランダム・ネットワークがひずみをもつ(小さい結合エネルギー)ためであろう。P をドープした場合も様子はよく似ている。

a-Si : H の時間分解ルミネッセンスと疲労現象

平林 泉(物性研)

G D - a Si は低温光照射によって発光の疲労がみられる。この疲労は 90 °C ~ 140 °C の熱的アニールにより 100% 回復する。この現象を発光の時間分解スペクトルにより観測した。疲労後は疲労前に比べ、全時間領域で、発光強度の減少がみられ、減衰時間も速くなる。またスペクトルのピークは低エネルギー側にシフトする。これらの変化は熱的に可逆である。以上の現象は光照射によって生じたダンギング・ボンド (ESR の測定によって確かめられている) が発光の非輻射再結合中心として働くものであると考えて説明できる。具体的なモデル計算もあわせて行った。発光のメカニズムの基本は、電子正孔対再結合とし、電子状態のエネルギー分布、波動関数の拡がりを考慮に入れた。計算結果は光照射による上記の発光スペクトルの変化を再現した。

a-Si : H のギャップ状態

森垣和夫(物性研)

この報告では、前の講演で述べられたルミネッセンスの疲労現象との関連で、光照射によって形成される非輻射再結合中心について述べた。このような再結合中心の存在が、ESR の実験で確かめられた。実験は 77 K でなされ、水銀燈による光照射の結果、 $g = 2.005$ 近傍に ESR 信号が観測され、励起後も、この信号は安定に残る。このような欠陥中心モデルとして、「Si - H 結合の隣りの Si - Si 結合が光励起で切れ、残った 3 配位中心に不対電子が局在し、ESR 信号を生ずる」と考えた。このような 3 配位中心が安定化するのは、この中心での非輻射再結

合によって放出されるフォノンによって、まわりの原子が変位する、いわゆる再結合増進反応のためではないかとされた。また、この3配位中心の非輻射再結合速度についての考察を行った。⁽⁸⁾

ギャップ状態密度と輸送現象の問題

大 串 秀 世(電 総 研)

アモルファス・シリコンのキャリア輸送現象の研究の立場から、現段階での問題点について、次の様な内容のコメントを行った。

- 1) キャリア輸送現象の研究は、現段階では試料の光電特性の評価の面が強いが、デバイス作成等の問題では、ギャップ状態の電子物性を踏まえた Schottky barrier, pn 接合等の研究の進展が望まれる。また a-Si:H は非晶質と結晶とのキャリア輸送の相違、類似点を考察する上で興味ある材料である。
- 2) Schottky barrier モデルにおいて Spear 達あるいは Singh 達は、彼らのモデルが a-Si:H の特徴を踏まえた結晶とは全く異なるモデルであると主張しているが、彼らの結論は、結晶を包括する一般的な pn 接合理論（我々のモデル）から導かれる。
- 3) キャリア輸送の面からギャップ状態の密度を評価する場合、 transient transport の実験、解析が重要になる。

アモルファス Si の ESR と不純物添加効果

清 水 立 生(金 大 工)

- (1) 電総研（田中グループ）で作成された水素化 a-Si の ESR のスピントン密度と水素量や水素の入り方との関係並びに光学的ギャップとの関係をしらべ、 SiH_2 という形で入った水素もスピントン密度を減少させること、欠陥のない a-Si の光学的ギャップは、水素が存在しない時には、約 1.6 eV になることを明らかにした。
- (2) 広島大（広瀬グループ）で作成された CVD a-Si の ESR を P 並びに B 添加試料についてしらべ、 $g = 2.0055$ のダングリング・ボンドによると思われるシグナルは、不純物添加によって消失し、あらたに P 添加では $g = 2.0043$ 、B 添加では $g = 2.011$ のシグナルがあらわれることを見出した。これらのシグナルは、それぞれ負と正に荷電した弱い Si-Si 結合によ

るものとして説明出来る。

(3) その他、スパッタリングで作成される a-Si (水素なし) では、Ar圧を高くするとスピニ密度が減少することや種々の a-Si に対するスピニ密度とシグナルの幅、不純物添加によるそれらの変化をまとめて報告した。

rfスパッタアモルファスSiのESRと コンダクタンスに対する吸着効果

鈴木正国(金大工)

高アルゴン圧 ($\sim 1.5 \times 10^{-1}$ Torr) での rf スパッタで、co-sputtering の方法で、Al, B, P, 等を導入した a-Si は、ガス吸着によりコンダクタンスや ESR シグナルが変化する事が見出された。

高アルゴン圧 rf スパッタによる a-Si は、ESR 測定が困難になる程はダングリングボンドが少くはないが、局在状態密度は比較的小く不純物添加で伝導度制御が可能である。このような試料に電荷供給型の H₂O ガスが吸着すると表面層のフェルミレベルが上昇し、また電荷受容型の O₂ ガスが吸着するとフェルミレベルは下降するため表面層のバンド端は湾曲し局在状態の電子占有状態が変化する。このためコンダクタンスの変化と共に ESR (g-値やスピニ数) の変化が観測される。このようなガス吸着によるフェルミレベルシフトに基づく伝導度や ESR シグナルの変化は、ギャップ中のテイルステートやダングリングの性質や分布状態を調べる有効な手段となると考えられる。

a-Si:H の圧力効果

箕村茂(物性研)

四極スパッターにより作成された一連の水素濃度の a-Si : H 系合金には 180 kb に至る圧縮により比抵抗の 10^{12} 因子の連続的減少を伴った半導体-金属転移が誘起される。高压相は 150 kb の圧縮では可逆的転移を示すが、180 kb の圧縮では正方晶格子への非可逆的転移を示す。

X線回折による動径分布関数の解析から、a-Si : H 系合金に対して 4 配位 Si 原子と 1 配位 H 原子の交叉結合より成り、局所的に分子性結合のクラスターが存在すると考えられる。このよ

うな構造特性は、圧力誘起の連続的構造相転移に反映していると云える。

〔自由討論〕

ここで議論するテーマとして、(1) 2日間の研究会で充分に議論のなされていない話題、(2)今までの研究で、アモルファス・シリコンの電子物性がどこまで明らかにされて来たか、(3) 今後の課題、などが、司会者から提案されたが、時間が充分でなく、主として(1)が議論されたにとどまった。しかし、これらの議論の中に、当然(2)、(3)の問題も含まれていた。以下、自由討論の要約を記す。

時間の大部分は、 $a\text{-Si:F}$, $a\text{-Si:F:H}$ の話題に集中した。スパッター法による $a\text{-Si:F}$ の光電特性が、 $a\text{-Si:H}$ より悪い点が議論されたが、膜の作製が未だ充分でなく、今後の改良によって特性の改善が期待されることであった。 $a\text{-Si:H}$ でみられる円柱状の成長とも関連し、膜の一様性が光電特性に影響をもたらすことは、当然考えられよう。 $a\text{-Si:F}$ では、 SiF_3 の結合が主要部分をしめているという報告があり、HとFでの $a\text{-Si}$ 中への入り方の違いが注目される。 $a\text{-Si:F}$ でギャップ状態が本当に少ないので、今後調べなければならない点が多い。 $a\text{-Si:F:H}$ で燐を高ドープした時にみられる結晶化現象が、研究会で報告され、これでも議論された。この結果は、初期のECDグループによる高ドープ効率に疑問を投げかけている。グロー放電法では、Hを少し加えなければ、Fだけでよい膜が出来ない($\text{Si}-\text{F}$ の結合の強さに関連している)など、グロー放電 $a\text{-Si:F:H}$ に関して、種々の問題点があるが、今後の研究に待つ所が多い。膜の特性の良し悪しについて、光電特性だけでよいのかという疑問も出され、また光学ギャップを決定する時の問題点の指摘など、キャラクタリゼーションの方法に関する議論もあった。このように素性の知れた良い膜、即ちギャップ状態が少なく、キャリヤ移動度の大きい一様な膜の作製への努力がなされると共に、出来るだけベストな条件で作られた $a\text{-Si}$ で、物性測定によるアモルファス特有の現象解明への必要性も強調されていた。上記の問題に関連して、究極的には、(少なくとも物理の追求には)何も入れない $a\text{-Si}$ が望ましいが、ダングリング・ボンドを減らすための混入元素として、H, F以外の元素も今後検討されよう。(酸素やハロゲン元素など、すでにそのような試みはなされている)。

自由討論の大部分は、このように膜の作製、キャラクタリゼーションに議論が集中したが、材料が基礎になる物性測定において、このことは当然のことともいえよう。(文責 森垣)

研究集会報告

「擬一次元系共役結合ポリマーの 物性に関する研究会」

期　　日　　昭和 55 年 3 月 12 日

司話人 中田一郎(物性研)

$(SN)_x$ は 1975 年に超電導が発見されてから暫くの間、低次元物質が超電導を示すということで関心を集めた。しかし、その後、物質を構成する鎖構造は一次元的であるにもかかわらず、鎖状ポリマー間の相互作用はファン・デル・ワールス的なものよりも少し強いために三次元的な相互作用による超電導現象とみなされるようになった。そのために最近盛んな低次元系の研究会においても取り上げられる機会が少ない。しかし、 $(SN)_x$ における電子過程は解明が尽されたわけではない。多くの問題は依然として残されたままになっている。昨年の暮れに当研究所において小規模の研究集会の募集が行われた際に $(SN)_x$ の問題点を整理してみようとの提案があり本研究会の企画を行った。ところで $(SN)_x$ の研究者は同時に電導性ポリマーであるポリアセチレン $(CH)_x$ の研究者であるケースが多いので、両者の比較検討を合わせて一日でしめくくる研究会とし次に示すプログラムを作成した。幸いにして多数の方々の出席をいただき、活発な討論が夕方遅くまで続き研究会は盛会であった。

プ　ロ　グ　ラ　ム

- | | |
|----------------------------|---|
| 1. Introductory Talk | 中田一郎(物性研) |
| 2. $(SN)_x$ の光学的性質 | 三谷忠興, [*] 夏目雄平, 国府田隆夫(東大・工), [*] 千葉大・理) |
| 3. $(SN)_x$ のバンド構造 | 押山惇, 上村洸(東大・理) |
| 4. $(SN)_x$ の電気伝導 | 金藤敬一(阪大・工) |
| 5. $(SN)_x$ のMeissner効果 | 小田祺景(物性研) |
| 6. $(SN)_x$ のNMR | 西原弘訓(物性研) |
| 7. 新しい一次元超電導物質 | 福山秀敏(物性研) |
| 8. $(CH)_x$ の分子構造と固体構造 | 白川英樹(筑波大・物質工学) |
| 9. $(CH)_x$ の光学的性質と電気伝導の関連 | 田中政志(名大・理) |

10. $(CH)_x$ の電子状態 三谷忠興, ^{*}徳本 圓, 国府田隆夫 (東大・工, ^{*}電総研)
11. $(CH)_x$ のバンド構造 里子允敏 (分子研)
12. ポリジアセチレン単結晶の励起子 十倉好紀, 国府田隆夫 (東大・工)
13. 摂一次元系共役結合ポリマーの非線型光学的特性 櫛田孝司 (阪大・理)

以上が当日のプログラムであるが研究会の内容を順を追ってまとめてみることにする。

中田(物性研)は本研究会開催の趣旨を説明したあと $(SN)_x$ について単結晶試料作成の概略を述べた。モノマ単結晶である $(SN)_2$ 単結晶からスタートして、ポリマー $(SN)_x$ 単結晶への固相結晶成長過程における分子結合の組み替えによる結晶格子の変形度、核形成の制御が行われない場合に多数の独立な結晶核からスタートした結晶が成長に伴い会合する際の結晶格子の mismatching の問題、それが暗視野透過電顕像における亜境界像として観察されることなど、結晶試料の現状について説明を行った。現在のところ、なお十分に満足すべき単結晶の育成方法は確立されていない。問題点は $(SN)_2$ より $(SN)_x$ への固相成長に際して核形成を 1 個に限る方法が見つかっていないところにある。しかし、現在作成されている結晶の中から適当なものを選び出すことによって光学測定、Meissner効果の測定を有効に行うことは可能である。

$(SN)_x$ が低温まで金属電導を示すこと、及び赤外光より SOR 光領域にわたる光学反射スペクトルを説明するために夏目(千葉大理)らは永らくバンド計算を進めていたのであるが、今回その概略、並びに実験との比較を紹介した。単結晶及び配向性蒸着膜試料による紫外反射スペクトルは結晶の異方性を反映して強い偏光依存性 (a 偏光, b 偏光依存性) を示すが、スペクトルの位置と偏光特性は理論的に計算したバンド構造、遷移確率と比較することができる。

OPW法による計算は鎖に平行方向の偏光成分をかなり良く説明しているが、垂直方向に対しては一致度はそれほど良くない。このことは鎖間相互作用の評価に問題があることを示しているものである。また、LCAO法による計算結果は全体としては満足すべき一致を与えており、特に価電子バンドの構造については、かなり信頼性は高い。しかし、細部にわたっては問題点も残されており、結晶の三次元性相互作用を考慮した精度の高い計算が必要であるということが述べられた。

これまでのバンド計算では構成原子の S および N は中性として取扱われているのであるが、XPS の測定によれば S から N へ 0.5 電子の電荷移動の起っていることが知られている。したがってバンド計算においても、それを考慮に入れなくては正確な結果が得られないことは明白である。押山ら(東大理)は分子研の大型計算機を用いて $(SN)_x$ の S から N への電荷移動効果をとり入れた自己無撞着なバンド計算を丁寧に行った。その際、相互作用は第 4隣接原子まで、Made-

lung ポテンシャルは 30 原子単位までとり入れているが、計算がほぼ完了したので結果が報告された。

計算方法は密度汎関数にもとづいた自己無撞着 LCAO 法である。必要となる多中心積分は DV 法によって計算し、更に結晶内の電荷密度分布は各サイトの電荷分布の和に書く Mulliken 近似法を用いた。

結果の要点は次のとおりである。①全体的なバンド構造は結晶構造を反映して擬一次元的である。②フェルミ面は鎖間相互作用により、異方性の強い半金属的形状をとる。キャリヤは一次元的電子、二次元的電子、二次元的正孔、三次元的正孔の 4 種類に分類することができる。また、フェルミ面は全て、お互に連結しているが、その形は結晶構造の対称性を反映している。③状態密度構造、フェルミ・レベルの計算値は XPS、電子比熱の実験値と非常に良い一致を示している。

押山らによる $(SN)_x$ のバンド構造の計算は現在のところ最も徹底したものであり、今後、いろいろの実験結果との比較検討が行われるよう期待が寄せられている。

$(SN)_x$ の電気伝導に関しては阪大犬石研究室で研究が詳しく進められており、金藤（阪大工）により最近の成果及び問題点が紹介された。 $(SN)_x$ にはモル比で約 40 % の Br を吸収させることができるので、Br を含むものと含まないものの電気伝導の特徴を比較することは興味深いことである。Br のほかにも数種の物質のドーピングが試みられたが、これまでのところでは Br が最も面白そうである。

$(SN)_x$ 、 $(SNBr_y)_x$ の b 軸方向の電気抵抗の温度依存性は $\rho = \rho_0 + AT + BT^2$ と表わされる。Br を含まない試料では $A = 0$ 、 $B = 5.6 \times 10^{-10} \Omega cm/K^2$ である。Br を 40 % 含む $y = 0.4$ では $A = 4.2 \times 10^{-8} \Omega cm/K$ 、 $B = 2.2 \times 10^{-10} \Omega cm/K^2$ となる。すなわち、Br の吸収によって T^2 項（電子-正孔散乱）は $1/25$ に減少し、T 項（キャリヤー格子散乱）が現われる。これは Br の吸収によって電子密度が減少し、正孔密度が増加したため $(SN)_x$ が半金属であるとするモデルとは矛盾しない。（最近の私信によれば押山氏のバンド計算もこれを支持している。）

$(SNBr_y)_x$ 単結晶の横磁気抵抗効果を 4.2 K と 77 K で測定したところ Br を含まない試料では 4.2 K で低磁場 (< 30 kOe) で僅かに現われていた負性磁気抵抗が Br をドープすると顕著になり、77 K においても負性磁気抵抗が認められるようになる。この傾向は Br を多量にドープした直後に著しいが、真空中で排気すると緩和される。 $(SN)_x$ が Br を含まないときに認められる僅かの負性磁気抵抗は格子欠陥などにある不対電子と伝導電子のスピン相互作用として説明されているのであるが、 $(SNBr_y)_x$ で負性抵抗が著しくなるのは、 $(SN)_x$ 鎖が Br によって

切断されるためではなく、ファイバーあるいは結晶表面に局所的に吸着した Br_3^- , Br^- の磁気スピンに密接に関連しているものと考えられる (Br_3^- は光学的に検出されている)。

永野研究室(物性研)では昨年来 $(\text{SN})_x$ の Meissner 効果の測定が行われているが、鎖構造と結びつく結果が得られている。これを弱結合の filamentary 超電導体モデルで説明しようとする試みが小田(物性研)によって紹介された。

$(\text{SN})_x$ の交流帯磁率 ($\chi' - i\chi''$) には著しい異方性が認められる。磁場を鎖方向に直角に印加して得られる帯磁率実数部 χ'_\perp は 0.03 Oe 以下の磁場と 100 mK 以下の温度領域において完全反磁性を示す。しかし、磁場を鎖方向に平行に印加して得られる χ'_\parallel は完全反磁性の約 60 % にとどまり、磁束が結晶に侵入することを示している。

H_{ac} は 0.5 Oe の近傍で、ごく僅かに変化させても χ' , χ'' はともに著しく変化する。すなわち、 H_{ac} が大きくなると χ' は急激に減少し、 χ'' は急激に増大する。また、 H_{ac} を一定に保つておいて 20 ~ 300 mK の温度領域で χ'' を測定すると χ'' にピークが見られる。山の高さは H_{ac} が大きくなるにつれて大きくなる。一方、 H_{ac} を一定に保って、これに H_{ac} を重畠すると χ' , χ'' はいずれも 10 Oe 近くまでは著しい影響を受けない。

$(\text{SN})_x$ の結晶成長過程において発生する亜境界は b 軸に平行であって、平均間隔は数 100 Å である。亜境界における結晶格子の乱れは境界に垂直方向の電子の移動に対してジョセフソン結合的な効果を与えることは十分に考えうることである。Ambedekar-Baratoff の理論と超電導エネルギーギャップの BCS 温度依存性を仮定して、等価回路解析により帯磁率の磁場依存性は、ほぼ説明することができる。これが弱結合 filamentary 超電導体モデルとよばれるものである。

西原(物性研)は $(\text{SN})_x$ 内部の自由電子の一次元性と金属的性質を NMR を用いて調べて、予備的実験の段階にあるが、見通しについて紹介した。それによれば 60 kOe の超電導磁石を用いて 16.5 MHz, He 温度で ^{14}N (自然含有率 99.63 %, I = 1, $\gamma^{14}/2\pi = 3.08 \text{ MHz}/10 \text{ kOe}$) のスピン・エコー信号の観測に成功した。しかし、四重極相互作用のために信号の幅が広く ($\nu_Q \sim 2 \text{ MHz}$), S/N が悪い。しかも $T_1 \gtrsim 4 \text{ min}$ と長いので測定は容易ではない。定量的な議論を行うためには四重極相互作用のない ^{15}N (自然含有率 0.36 %, I = 1/2, $\gamma^{15}/2\pi = 4.32 \text{ MHz}$) を濃縮した試料を作つて測定能率を上げることが必要であると強調された。これに対して旗野(東北大非水研)はそのような試料の調製は実現可能であることを述べられた。

$(\text{SN})_x$ には水素が含まれているという報文があるが ^1H の NMR を調べたところ、不活性ガスとともに封入した試料管から取り出した直後の $(\text{SN})_x$ では信号は観測にからないが、約一

昼夜の間大気中に放置した試料では比較的に強い信号の現われることがわかった。2.2 MHzの測定では4~20 Kでコリンハ機構の場合($T_1^{-1} \propto T$)よりも、やや強い T_1 の温度変化を観測した。目下、その周波数依存性を測定中であるが(SN)_xに水素の入りこむことが知れたからには、それに関連する種々の物性測定の行われることが望ましい。

福山(物性研)は最近フランスのOrsayグループによって発見された一次元超電導物質($TMSF_2PF_6$)(J. Physique - Letters 41 (1980) 95)について紹介した。この物質は常圧下ではパイエルス転移など一次元系電導の特徴を示すが、圧力を加えるとパイエルス転移がおさえられて12 kbar, 0.9 Kにおいて超電導状態になる。その際、転移温度近傍における電導度の温度変化などに特徴がある。 $(SN)_x$ の転移温度付近の挙動との詳細な比較をしてみると面白いのではないかという示唆があった。

研究会の後半はポリアセチレン($CH)_x$ に集中された。まず白川(筑波大物質工学)によりポリマーの構造上の問題について整理が行なわれた。ポリアセチレンは最も単純な鎖状共役系ポリマーであり、無限長のポリエンに対する現実の物質として研究がなされている。無限長とはいっても実際にはどの程度の長さの重合鎖が形成されているかについてはこれまでのところ、それを直接に測定する手段をもち合わせていなかった。その理由は共役数が30~50を超えると分子振動($\nu_{C=C}$)や $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応する吸収スペクトルが飽和してしまうためであった。最近アルカリ金属Li, K, Naをドープすると、たとえばKに対してK($CH)_x$ を生成することができる。K($CH)_x$ は水素と反応してK($CH_2)_x$ となる。Kを除いて生成するポリエチレン($CH_2)_x$ は熱溶媒に溶けるので分子量、分子量分布を測定することができる。水素化反応中には架橋反応、分解反応は起らないといふことが確認されているので、ポリアセチレンの重合度を知ることができる。それによれば平均分子量は6000~7000でありCH基にして400~500である。しかし、重合反応は使用したZiegler触媒($Ti(O-Bu)_4-AlEt_3$)から発生するエチレンが共重合する可能性のあることが指摘されているので、今後、触媒系を変えてみて、各種の($CH)_x$ について同様の測定を行ない比較検討してみなくてはならない。いずれにしても重合度をパラメータとして物性を比較検討できるようになったことは有意義なことである。

トランス構造、シス構造とその混在物質をESRで調べる方法、重合温度80 °Cを境にして、上下で鎖構造が変るらしいことなど、問題点の整理、指摘が行われた。

不純物をドープした無機半導体において、よく知られている光学的性質と電導性の関連に似た動きはポリアセチレンにおいても認められているのであるが田中(政)(名大理)はこれに関連した研究の紹介を行った。 $(CH)_x$ はシス型では 17000 cm^{-1} 付近に、トランス型では 15000 cm^{-1} 付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドをもち、純粋なものは絶縁体である。これにAsF₅等を少量ドー

ブすると p 型半導体となる。これは、たとえば Ge に In をドープした場合に似ている。光学スペクトルについて、この類似性を調べてみた。その結果 870 cm^{-1} に吸収バンドがみられるが、これは価電子バンドより不純物準位への遷移と考えることができる。多量にドープすると可視部にあった $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはなくなつて、新しく 5000 cm^{-1} にピーカーをもつ吸収バンドが現われる。これは 300 cm^{-1} よりも低周波数側からスタートしているので遷移エネルギー 0 の伝導正孔によるバンド内遷移と考えることができる。このようなモデルで吸収スペクトルを解析すると電導度 $\sigma_0 = 1070 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、緩和時間 $\tau_0 = 0.43 \times 10^{-15} \text{ sec}$ が得られる。これは直流電導度の実測値とよく一致している。 $\sigma_0 = n e^2 \tau_0 / m$ より、 $n = 9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ が得られるが、この値は全 π 電子数に相当している。

三谷、* 德本、国府田（東工大、* 電総研）は $(\text{CH})_x$ に対する XPS 及び SOR 光による反射測定を行ない、バンド構造の理論計算と比較検討した。バンド計算の方法として①自由電子法、②Extended Hückel 法、③Hartley-Fock 法、④Slater-Exchange 近似法、Pseudo-potential 法、⑤Mott-Hubbard 系に対する Heitler-London 近似法について、それぞれの方法の得失について説明がなされた。

XPS スペクトルでは終状態は自由電子状態で近似できるので tight binding 近似では C の 2s 軌道の状態密度分布を反映していると考えることができる。実際にトランス型 $(\text{CH})_x$ の価電子バンド構造は XPS のスペクトル構造とよく一致している。一方、UV 反射スペクトルはバンド間遷移の結合状態密度、及び各遷移の振動子強度と偏光選択率を反映している。実測のスペクトル構造は Extended tight binding 近似の計算結果に合う。このことは反射スペクトル構造を定量的に解釈するためには励起子効果を含めた電子相関効果を取り入れて検討することが必要であることを示している。

$(\text{CH})_x$ のバンド構造の計算は計算機の大型化に伴い、とり入れることのできる相互作用の範囲の拡大とともに進行しているといえよう。里子（分子研）はこの問題について、これまでの経過並びに分子研において進行中の精度の高い計算の成果について紹介した。 $(\text{CH})_x$ の電子状態に関しては 10 年以上も前から EH、CNDO、MINDO 法など半経験的な手法で研究が進められてきているが、一電子エネルギーバンドの信頼性は、それほど高いものではなかったといえる。また非経験的な HF 法によるバンド計算も、いくつかは行われてはいるが $(\text{CH})_x$ のようにバンドギャップの小さい物質では電子相関を考慮しない限り励起エネルギーなどを定量的に実験と比べることはできない状態にあった。

電子相関をとり入れる方法としては Xα 法があるが、低次元物質に對しては従来のマフィン・ディン近似を使うことができないので適用されていない。いろいろと検討された結果、クラスタ

一物質に対して有効な LCAO-DV-X α 法によるバンド計算を進めた。計算の結果、シス型 (CH)_x、トランス型 (CH)_x のバンドギャップ、価電子バンド、伝導電子バンドのエネルギー位置、バンド幅、状態密度などについて、これまでの方法に比べて、すぐれた一致が見られるようになった。

ポリジアセチレンはアセチレンが鎖垂直方向に対して非晶体であるのに対して、すぐれたポリマー単結晶を生成しうることで知られている。十倉ら(東大工)は PTS の略称で知られる代表的なポリジアセチレン単結晶を、いったん溶液法により育成した bis (p-toluene sulfonate) のモノマー単結晶を熱高分子化法により重合させる方法で作成し、光学測定を行っている。

SOR 光領域 (1 ~ 20 eV) での反射スペクトルを測定して、モノマー単結晶とポリマー単結晶の反射を比較すると、両者に共通して現われる側鎖置換基による吸収構造のほかに 2.6 eV, 6.3 eV にポリマー特有の吸収構造が見出される。これらは鎖構造の π 電子バンドに付随した一次元的な励起子遷移によるものと考えられる。また、適当な近似にもとづいて計算した π 電子バンドについて、価電子バンド、伝導電子バンドに伴うワニヤ型励起子のエネルギーを Pariser-Parr-Pople 法により計算し、実験結果と比較しながら一次元性との関連について述べた。

一次元系ポリマーにおいては非線型分極率が非常に興味ある特性を示すことについて櫛田(阪大理)が説明した。

物質の分極率は電子の波動関数の空間的な広がりに依存していて、非線型分極率では特にその依存性が大きい。水素原子について計算してみると線型分極率はボーア半径の 3 乗に比例するのに対して、3 次の非線型分極率はその 7 乗に比例することを見ても明らかである。従って、非局在化した π 電子をもつ擬一次元共役結合物質では、鎖方向に電場を掛けた場合の非線型分極率は非常に大きな値をとることが期待される。実際に共役結合ポリエンについて第 3 高調波発生の実験から求めた 3 次の非線型分極率は、鎖の長さが増すとともに急激に増大することが確かめられている。

ポリジアセチレンでは良質のポリマー単結晶を育成することができるから、光学的にも優れているという点で 10^{-14} sec に対して応答する超高速光シャッターやパラメトリック光增幅器などの応用が期待されている。

プログラムに名前を掲載された方々のはかに、つぎの方々が出席された。

永野 弘(物性研), 鹿児島誠一(東大教養), 金石, 団野哲也, 福田敦夫(東工大・有機材料), 川原正人(東大教養), 小山邦明, 和田芳樹(東大工), 石原信一(日大文理), 山藤 韶(九大工), 町田一成, 寺尾武彦(京大理), 山辺時雄(京大工), 箕野昌弘(東北大非水溶),

木下信盛（電総研）の各氏（敬称略）。

討論は予想以上に熱のこもったものであったために、最後は時間切れになってしまった。これは世話人としての研究会進行の不手際によるものであって、参加された方々には御詫び申し上げる次第である。しかし、研究会は実り多きものであったことに対しては皆さんのがんばったようである。

今回とり上げた物質は $(SN)_x$, $(CH)_x$, ポリジアセチレン, $(TMTSF)_2PF_6$ に限られたが、良質の試料が調製された場合に、これについて多くの研究者が手を組んで研究をまとめるという体制は実によく整ってきているということが強く印象的であった。これは単に研究能率を上げるというだけのものではなく、研究者間の連絡を密接なものとし、更に新しい問題の探求、解決に対する、ばかり知れぬ寄与をなすものである。

（以下略）

（以下略）

（以下略）

物 性 研 究 所 談 話 会

日 時 1980年5月19日(月) 午後4時～
場 所 物性研究所A棟2階輪講室
講 師 Prof. S. R. Hartmann
(Columbia University, U. S. A.)
題 目 Photon Echoes for Every One

要 旨 :

We review recent experimental results obtained using optical two-pulse photon echoes, three-pulse stimulated echoes, tri-level echoes and grating echoes. A general diagrammatic method is presented for analyzing these and other echo phenomena. This method is applied to understand known echo phenomena and to predict other echo phenomena not yet discussed or discovered.

日 時 1980年5月26日(月) 午後4時～
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Professor F. X. Eder
(バイエルン科学アカデミー)
題 目 アルカリ金属をインターラートした層状物質の性質
要 旨 :

Various methods for preparing crystalline specimen of ternary compounds of TaS_2 and NbS_2 with alkali metals and their structures have been thoroughly studied. The superconducting properties T_c , critical magnetic fields and specific

electronic heat of these highly anisotropic substances have been measured at low temperatures.

日 時 6月2日(月) 午後4時～
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Prof. J. Bardeen イリノイ大学名誉教授
題 目 The Future of Superconducting Devices
要 旨:

I will say something about the recent work of P. L. Richards and of J. R. Tucker on S-I-S devices as detectors and mixers for millimeter wave radiation and also make some remarks about Josephson Computer Technology.
I could also make some remarks about problems of non-equilibrium superconductivity.

第 11 期 第 3 回物性小委員会議事録

日 時 1980 年 3 月 19 日 10:55 ~ 17:10

場 所 東京大学物性研究所旧棟ロビー

出席者 伊達宗行, 佐々木亘, 金森順次郎, 白鳥紀一, 畑徹, 近桂一郎, 勝木渥,
長岡洋介, 横田伊佐秋, 長谷田泰一郎, 禅素英, 達崎達, 中山正敏

報告事項

1. 物研連報告（伊達）

学術会議よりの国際会議への派遣については、「液体金属」に強い要望もあったが、A 項優先の建前から、物性関係では、1 位はカテゴリー A の統計力学（エドモントン），以下カテゴリー B, C の液体金属（グルノーブル），真空紫外分光（シャーロッテビル）を推した。小野周委員不在のため情報不足で、結論は久保委員長一任となった。

I U P A P の vice president 今井功氏の話によると、中国－台湾問題の解決が図られている。化学は、台湾を便法を以て参加させようとするいわゆるオリンピック方式を取った。

原子核・素粒子関係からは、高エネルギー研のトリスタン計画、フォトン・ファクトリーとか日米共同研究とか、活潑な動きがある。

久保委員長より、科研費のあり方を再検討して欲しい、との要望があった。

横田：OD 問題に関連して、20 年後の大学教官の年令分布予想が紹介され、印象的であった。

60 才附近と 35 才附近に 2 つの山があり、中堅が欠けるというものである。

長谷田：研究者の社会的需要を調査してはどうか。物理学会でも話が出た。

横田：企業だけでなく、国公立研究機関も含めて、研究者と意見交換の機会を持つのはどうか。新潟大で総合大学院構想とからんで博士課程に何を望むか、というアンケートを取った。博士は柔軟性・適応性に欠けるという意見がある。

禅：文部省は学術博士を作るよう示唆している。

長谷田：「液体金属の要望が強かった」という根拠は何か。

伊達：物小委委員に出したアンケートの結果である。ただ、学術会議は I U P A P の Comission 関係（カテゴリー A）を優先する。

2 各種選挙について（伊達）

物小委による物性研人事選考協議会委員の選挙が先日郵送投票で行なわれ、開票の結果、眞隅泰三、伊達宗行、長岡洋介、金森順次郎、中野藤生の 5 名を推薦した。全員再任である。規

則は変えない迄も、固定化を防ぐ方法を考えたい。

長谷田：物理学会の各賞推薦委員の場合、過去のデータを付けるが、これが再任を助長する面もあり現在検討中である。あまり固定化しない方が良いのは確かである。

禅：つい同じ人を選ぶということもある。データはあった方が良い。

佐々木：現状で弊害が無ければ再任でも良いではないか。

長岡：以前のように、できるだけ委員会の席上で投票してはどうか。

伊達：各種選挙は年末にある。11月頃定例委員会を開き、用意しておくのも一案である。今回このような議論があった事を記録に留め、次の選挙に際してもその事に注意を促して、投票してもらうことにする。

3. 会計略式報告（近）

正式報告は、6月末で決算の上したい。大略は、前年よりの繰越金18万円、収入42万円、今回物小委開催費用20万円、次年度繰越金40万円である。

伊達：物性研に対し援助を求める働きかけはしなかった。物性グループからの援助については、グループ員からの反応は無かったと斎藤事務局長から聞いている。今年度は必要が無かったので要請しなかった。

4. 理論国際交流センター（金森）

基研研究部員会議長団の三輪浩氏の依頼もある。「（原子核・素粒子）理論国際交流センター（案）」（別紙資料）という提案が、核研連でまとまりつつある。研究者の招聘・派遣、そのための客員部門と事務部よりなる組織の設置が主内容である。物性でも討議してもらいたい。

佐々木：物性実験があまり視野に入っていない。物性も独自に考えてはどうか。

金森：若い研究者が行ける channel を作りたい。日本の仕事のPRにもなる。

伊達：共産圏の国では、研究機関は科学アカデミー（中国では科学院）と教育省の2系列がある。

日本側は、前者とは学術振興会、後者とは文部省という窓口の整理がなされたようだ。

審議事項

1. 科研費のあり方について

（提案趣旨：横田） 物研連久保委員長より10年経過した現行制度の再検討が提起された。

a. 現在のカテゴリー（特別、特定、総合A B、一般A B C D、奨励、試験）の妥当性。

b. 特定研究と総合研究との中間の規模〔1～2億円。20～30人〕の計画を組織したい。広く物性を覆わなくても良いのではないか。

c. 物小委の提案に対する関わり方。物性研究者に対する調査をしてはどうか。

伊達：学術会議の研究費委員会の調査がすでに始まっている。内容は

a. カテゴリーが細かすぎないか。

b. 補助金以外にNSF的な科学研究基金についてどう考えるか。

c. その他。

金森：予算の使い方にも問題がある。次年度繰越ができると良い。

伊達：現在は3年計画でも1年毎に使い切らないといけない。使える時期も早めて欲しい。

近：私立大学では大学が立替払いする場合もある。

伊達：総合研究はB（旅費のみ）に統一せよという声もある。

横田：総合A（旅費+校費）を小型特定研究のように活用できないか。

白鳥：活用できないとすれば、額の問題か、審査の問題か。後者ならば議論して行くことで多少解決の可能性もある。

長谷田：大分前に、O¹⁷について試みたようなことは、これからも考えるに値すると思う。

金森：理論では、現在の総合Aも計算費として有効である。

近：現状では、小大学連合で総合Aを出すよりも、各自が一般を出す方が有効だ。

伊達：科学研究基金については、人件費や海外出張費に使う等の外に、科研費と異なる自由度としてどんなことが考えられるか？

佐々木：現在は科研費の審査費用も出ない、という問題もある。NSFは独自の機構・スタッフを持っており、常時申請を受付けている。基金になれば単年度予算方式の制約から自由になれるかも知れない。文部省助成課でも、今の審査方式に行き詰まりを感じているようである。特定研究の学術会議内の審査担当者は、各部から1名しかいない。今回も「乱れた系の物性」（4部）と「アモルファス物質」（5部）とが競合したが、後者は5部から1位で推されて来たのに対し4部は順位をつけないというようなことも影響があったと聞いている。ただ、特定研究については、2、3年前迄の計画研究重視の方針は一変し、公募研究を重視するようになった。これには学術審議会の強い要望もあったという。総合Aの活用も、何回かやってみなくてはいけない。

伊達：総合Aは300～600万円ということになっているのではないか。特定研究を数多く申請しているのは化学で、常に3つぐらい用意し、戦術を操っている。

佐々木：物性関係でも小規模特定をいろいろ出してはどうか。小さいから悪いこともなかろう。

白鳥：「半金属」は駄目だった。

伊達：テーマが狭過ぎる、という理由だった。

横田：「半金属」級のものが多数ある。それらが小型特定研究として採用されれば、いろいろ
くるおって行くであろう。

2. 基研将来計画

(提案趣旨：長岡) 基研では将来計画を作り、昨年5月「基研の将来」というパンフレットを作った。昭和55年度は「統計物理」部門が新設され、久保亮五氏の教授就任が決った。ただし、実増員は教授1のみで、助教授は物性論助手の振替である。また、7年間という期限つきである。計画としては、固有部門として「宇宙物理基礎論」と「非線形物理学」、客員部門が国内2、外国人2。国際交流の充実がある。

「統計物理」の発足により、素粒子と物性の部門が2:2になったのを契機として、「基研は素粒子の研究所ではなかったのか」という声も出た。大学設置法には「素粒子その他の…」とある。統計物理は物性に限らず物理の基礎だと思う。最近提案される研究計画には、統計物理的なものが多いが、そうでないものも出して全体に関心を高めて欲しい。

国際交流については、お客さんでなく、スタッフ的な人が欲しい。基研は研究所であるから、窓口的な「交流センター」とは異なる面が出せる。

伊達：「素粒子・核交流センター」と基研の交流計画とはどういう関係にあるのか？

中山：「交流センター」構想のうち、基研で実現できるのはどの辺迄か？

長岡：つめて考えてはいない。

金森：物性からも声が上れば、交流センターは勧告になろう。一般性ができれば、場は基研ということになろう。

金森：基研は素粒子に関しても中心ではなくなっているのではないか。物性はスタッフの数も少ない。研究部員の出席率も悪く、不熱心になって来ている。

佐々木：研究部員名簿を若い理論家に見せたところ、もっと説得力のある人にならないか、という感想があった。選挙母体を考え直してはどうか。

長岡：素粒子は素粒子論グループが母体となっている。物性は漠然としている。

金森：物性理論グループが必要だろうか？

勝木：以前、官原将平、飯田修一氏などが研究部員になっていた時代もあった。好ましいと思う。理論に限定する必要はない。

中山：基研は、物性理論全般というよりは、物性と基礎物理学の交叉するところや新領域の開発

の中心になって行くべきである。

勝木：佐々木氏が聞かれた感想に関して、最近、地方大学から基研研究部員を出す選挙運動をや
って来ている。その候補者が最高点になっている。これは基研を地方大学の人々に familiar に
するためにやっている。

伊達：地方大学の人達に feed back する努力をしているか？

勝木：「地方大学懇談会ニュース」などで情報を流している。物性研共同利用施設専門委員につ
いても同様のことをしており、地方大学の物性研利用者は増えている。

金森：むしろ有名な人が研究部員会に出て来ないことが多い。

中山：研究部員の選挙方法を変える必要があるか。統計物理は物性よりはもっと広い分野と関っ
ているが。

伊達：見直しをしたい。

金森：物性基礎論・統計力学の世話を人に相談してはどうか。

中山：Informal Meeting を開いてもらうとよい。現在は科研費の連絡の会合だけである。

勝木：基研の中間子論史史料室の現状を聞きたい。

長岡：湯川資料の整理・保存が当面の目標で、その先はこれからの問題である。

勝木：自分で研究してみて、物性研究者は自分達の歴史を知らなき過ぎると思う。歴史的な整理
が必要ではないか、と思っている。基研に資料室ができ、そこで研究もできるようになればと
思っている。

金森：科学史研究を始めるか、という所迄議論は行っていない。物性を含めるかどうかも分らな
い。

長岡：湯川記念館史料室構想も所内で進めて来たが研究部員会議で議論した事がないのが実情で
ある。

長谷田：基研の目的は「素粒子その他の…」で良いのか？

長岡：素粒子は基礎から外れないであろう。統計物理といえども究極は素粒子に関わるべきでは
ないか？しかし、はっきりとした区分をしない方が良い。物性研でやっているようなものも基
研でやってよい。私自身も、最近、MOS の実験がランダムな 2 次元系の理論、さらには場の
理論と関連しあっているという体験をした。

中山：物性研の研究会と基研の研究会では、同じようなテーマでも明らかに気分の違いがある。
この違いを大切にしたい。

横田：基礎物理学と結びつける、という感覚がないといけない。

長岡：今秋、基研で「統計物理学の課題」という大きなシンポジウムを開く。

伊達：分子研と物性研との将来における関係も、別の機会に考えた方が良い。

3. 物小委開催経費について

(提案趣旨：中山) 物小委の開催経費について考え方すべき時期に来ている。物小委は、学術会議の下部機構であると共に、物性グループの代議機関でもある。学術会議から経費がない以上、研究者で負担すべきではないか。学会の折毎に開く他に、年1回は開けるようにしたい。この経費(約40万円)を、物性グループと小委員で折半して負担してはどうか。委員1人当、年間1万円となる。物性グループの財政事情はどうか？

近：大雑把には、54年度は繰越金51万円、収入36万円 — これは5人当たり千円で集金に努力した。事務局報を3回発行して23万円の支出、といったところである。なお、これは名簿を発行しない收支ともに平年度である。

伊達：出張依頼により、科研費で出張することは可能である。

長岡：核研連は核研等の共同利用予算を使っている。物性研はどうだろうか。

伊達：特定の研究所に依存することはどうだろうか。

長谷田：共同利用研究所の機能の一つと考えられないか。物性一般の将来計画のために物性研が金を出してもいいではないか？

近：共同利用研究所だから即物小委を支援する、ということにはならない。また、共同利用のための予算が窮屈な現状もある。

伊達：「物性研のあり方」について議論する会を開くことを提案してはどうか。物性研将来計画の5本柱の議論をする。これを正規の研究会として提案したい。

横田：フォトン・ファクトリーなどと一緒に議論したい。

禅：共同利用について外側の意見も聞いてもらいたい。

白鳥：Oakridgeに一つ共同孔を作るという計画の話を聞いた。日米両国の首脳レベルから出發した、ということだ。

伊達：少なくとも物小委全員が参加する研究会を、9月の共同利用施設専門委に委員長と幹事で提案したい。物性研の現状と将来計画を中心とする。昨年4月の物小委で話題となったtechnicalな面の検討もある程度含めたい。

佐々木：阪大強磁場の共同利用はどうなったか？

伊達：4月から学部付属実験施設となつたが、共同利用費がつけられなかつた。53、54年度は科研費があつた。その利用者で綜合Aを組織して申請している。

伊達：中山提案の精神は大切だが、今すぐ実行しなくても良いと思う。

勝木：物性グループの初期の頃はカンパでまかなくて来た。委員が自腹を切るところから出発して、物性グループのメンバーが積極的にカンパしようというような状態になれば、物性グループの見直しの機会になるかも知れない。

中山：やるなら次の選挙前に決めねばならない。

伊達：委員会の他に、事務経費が年間7～8万円かかる。特に百人委員による投票の経費が大きい。

近：百人委員を母体とした選挙は、物性グループ事務局でやってもらっていた。

白鳥：少なくとも、選挙費用は物性グループに出してもらうべきである。

伊達：事務局長と相談する。

4. 物小委の役目

(提案趣旨：佐々木) 物小委の仕事を考えてみると、諸種選挙、学術会議費用による国際会議派遣者の人選の2つははっきりしている。その他は、サロン的に議論しているが、物性研設立に匹敵するような働きはその後ない。高エネルギー、原子核、生物では、研究環境向上のためにそれぞれ活潑に提言・立案がなされている。物性グループの中にも、もっと積極的にそのような機能をする場があっても良いのではないか。物小委の使命についてもアイデアを出して物性グループに feed back して意見を求めることが必要な時期ではないか。

横田：他分野では、学協会が政策立案機能を持っている。物理学学会は、一切そういうことをしない。物小委がその役割を果さざるを得ない。物小委は民主的だけど弱点もある。

佐々木：原子核はお金がかかるから必然的に組織ができる。

伊達：物性グループは損をしている。外部から見て、陰気であると言われている。物性研の5本柱の議論もまともにしなかった。もっとフランクに内部論争をすべきである。

横田：積極性に欠ける。科研費にしても、物小委で支持するか否かもまだはっきりしていない。研究者の自主性を尊重するのは良いが、他分野との競争には弱い。

畠：研究が個人プレイから、プロジェクト型か共同利用型になって来ている。2つのバランスが良くない。どちらで行くべきか、若い人の間に不安感がある。物性にこだわる、という志向がなくなっている。

白鳥：物理にしがみつきすぎる、という批判も外からある。

5. 物性将来計画

(提案趣旨：伊達) 物性研究施設構想を討論する会を開いたが、文部省の状勢から佐々木

提案を原型で通すのは困難である、ということになった。本日は「物性材料開発計画」を私案として提案したい。資料を配布するが、これは物性研究の方向として、(1)極限的手法の開発と応用とともに、(2)新物質群の開発および既知物質の精密化を考え、前者が物性研等で緒についたのと相補的に後者に重点を置くものである。当面の方針としては、物性材料開発に意欲的な研究グループをまとめて研究班を作る。要点は次の5つ。(a)特定研究も含めた現実的な案、(b)試料製作一本に絞る、(c)研究グループ指定には研究アセスメントを取る、(d)完成試料における製作者優先権と同時に、多角的測定を共同研究として推進、(e)研究成果の高い所の施設化・センター化の推進。以上の案を示して、アンケートを取りたい。

金森：佐々木提案はどうなったのか。

伊達：しばらく棚上げだ。できるものは各大学概算要求等で進めてもらう。今度の構想とは、(e)で関連する。

佐々木：久保氏の話では、(i)新規人員増が困難、(ii)物性だけのものとは考えられない、の2つの難関がある。

長谷田：佐々木提案を主張しつづけるのかどうか検討しなくてはならない。一つの理想案として引引入るべきでは無いと思う。

中山：昨年4月の物小委では、佐々木提案の具体化を図る作業グループを作る事が決ったが、その作業はどこ迄進んだのか？

伊達：報告が遅れていたが、佐々木氏によるメモをお回しする。後日写しを配布する。

佐々木：具体的提案が続出する事を期待していたが、実現の見通しがない故か、あまり出て来なかつた。これも前途困難と判断した一つの材料である。

長谷田：「かたち」が分らないので、戸迷っていたのではないか。

金森：理論でも、大規模計算、例えばアメリカでは16のCPUを並べたシステムが考えられているが、そのような計算のセンターなどありうる。が、まだ考慮中で具体化には時間がかかる。そのような構想を奨励するためにも、佐々木提案は引引入るべきではない。

長谷田：ユニークな新物質群の開発というのは大いに賛成であるが、経費をかけなければできないがまた経費をかけねばできるというものでもない事を認識する必要がある。

伊達：そういうものを拾い上げたい。アモルファス、インタカレーション、MXn、超イオン伝導体など、日本全体で50ぐらいの拠点があるのでないか。

長谷田：評価が難しい。物性研の物質探索作業が3年前行なわれた。「ない」ものをと考えて始めたが、「ある」方に支持が行きやすい。

横田：混合原子価、超イオン伝導など、皆化学屋はとっくの昔から知っていた。新物質でなくと

も面白いものはある。

長谷田：面白いものを物理学者のために合成して貰えるかどうかが問題だ。

伊達：会社から貰って来たSiやGeで半導体物理が発展して来たが、そのような方向だけではいけない。材料の問題を探上げる姿勢を示せば、いろいろ提案があるだろう。逆説的な言い方だが、ボスがかなりやっているもの、例えばchevrel型超伝導化合物などは、もう推進しなくても独りで動いて行くだろう。

禅：横浜国大でも佐々木提案について討議した。現状では共同利用をやり易くする方が先決という意見もあって、提案は見送ったが関心はある。

勝木：物性グループの歴史も含めて物性の歴史をきちんと研究して行く、そのための資料室のようなものを考えていた。他の提案がもう少し増えたら出そうと考えていた。

佐々木：大きさでなければ、特別推進研究費を利用することも考えられる。

横田：これは人件費に使えるのか？

佐々木：使えると聞いている。

中山：特別推進研究費は、どういう風に運営されているのか？

佐々木：科研費ではない。文部省の各大学への補助金である。レーザーグループの人の話だと、特定研究代表者への諮問の結果、今年はレーザーということになったそうだ。

長谷田：できる、できないという議論と、理想はこうだという議論とは次元が異なる。

禅：少資源国日本の行く途を考えて、up to dateな事をやらなくてはいけない。

横田：日本経済は重化学工業中心からの転換期にある。頭脳集約的な物質の高度利用という大義名分がつけられる。

伊達：佐々木提案は大義名分としては意義があることを再確認したい。「物性材料開発計画」は、佐々木提案作業グループの検討を経た上でアンケートを取りたい。

雑 件

1. 中食時に、勝木委員の提起により、教養部教官の大学院担当に関する手続上の問題について情報を交換した。阪大では、全員授業担当、教授は研究科委員。新潟大では全員授業担当、しかし研究科委員ではない。手続としては、担当理由書をつけて上申し、授業計画を作る。横浜国大の事務の話でも、担当させるか否かは研究科委員会の意向が先行し、事務側の問題ではない。
2. 1980年中に、次期物性グループ事務局を決定しなければならない。
3. 新事務局により、1981年春から次期百人委員の選挙を行なわねばならない。

4. 10月の分科会（福井大）の際に事務的な問題を中心に物小委を開く。11月頃、物性研研究会に引き続き物小委を開く。

~~~~~  
物性研ニュース  
~~~~~

東京大学物性研究所の助手公募の通知

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

(1) 研究室名及び公募人員数

超低温グループ 生嶋研究室 助手 1 名

(同グループには、ほかに大野、永野、石本研究室があって、協力して研究を推進しつつある。)

(2) 内容

超低温度域における量子液体、量子固体の物性に関する実験研究及び関連する技術開発。バルクな量子液体及び固体及びそれらの表面・膜における諸問題の研究とその発展に意欲のある人を望む。超低温における実験の経験は尊重するが必要条件とは考えない。

(3) 資格

応募資格としては修士課程終了、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 55 年 7 月 15 日(火)

(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 総務課人事掛

郵便番号 106 電話(402)6231・6254

(9) 注意事項

生嶋研究室助手公募書類在中、又は意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(10) 選考方法

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

発令年月日	氏 名	異 動 事 項	現(旧)	官 職
		(昇 任)		
55. 6. 1	阿 部 英太郎	教 授	助 教 授	
55. 6. 1	中 村 輝太郎	"	"	
55. 6. 1	箕 村 茂	"	"	
		(転 任)		
55. 5. 1	北 村 英 夫	高エネルギー物理学研究所に転任	助 手	

- Technical Report ISSP 新刊リスト
- Ser. A.
- No. 1049 Meissner Effect in Cu of Thick Cu Clad Nb.
by Yasukage Oda and Hiroshi Nagano.
- No. 1050 Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems with Narrow Bands.II.Iron and Nickel. by Hideo Hasegawa.
- No. 1051 Thermal-Vibration Effect on X-Ray Integrated Intensities near the Copper K Absorption Edge in CuI: Determination of the Temperature Factors.
by Bernard Morlon, Tomoe Fukamachi and Sukeaki Hosoya.
- No. 1052 Soft Optic Phonon Responsible for the Structural Phase Transition in $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ at 170°C. by Seiji Kojima, Kikuo Ohi and Terutaro Nakamura.
- No. 1053 New Evidence for Defect Creation by High Optical Excitation in Glow Discharge Amorphous Silicon.
by Izumi Hirabayashi, Kazuo Morigaki and Shoji Nitta
- No. 1054 Electronic Origin of the Surface Reconstruction of the (001) Surface of Cr, Mo and W. by Ikuko Terakura, Kiyouki Terakura and Noriaki Hamada.
- No. 1055 Ferroelastic Phase Transition. by Terutaro Nakamura.
- No. 1056 Optical Investigation of YbCrO_3 .III. Cr^{3+} Exciton- Yb^{3+} Spin Flip Simultaneous Absorption.
by Norimichi Kojima, Kiyoshi Aoyagi, Kuniro Tsushima, Ikuji Tsujikawa and Satoru Sugano.
- No. 1057 Solutions in Spin-Peierls Systems and Applications to Polyacetylene. by Takashi Nakano and Hidetoshi Fukuyama.

- No. 1058 Solitary Waves in Saturated Films of Superfluid
 ^4He . by Sadao Nakajima, Kiyoshi Tohdo, and
Susumu Kurihara.

編 集 後 記

不信任案可決、解散、首相の入院、選挙、OPEC 総会、ペネチア・サミットへの出欠問題等々騒々しい中で、省エネのための暑さにめげず編集作業を進め、首相の訃報とともに編集を終えた。激動する内外の情勢とは一見全く関係のない小冊子の編集をしていることに、何か奇異な感を抱く。

研究所も本年度から大部門制に移行し、種々の整備をして行かねばならない。所内外からの建設的な意見を期待すること切である。

今回は、研究会報告が主になったが、巻頭の研究室よりもなかなか読み応えがある。（文責 木 下）

次号原稿の締切りは8月10日です。

〒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

木 下 實

濱 田 典 昭

