

物性研だより

第22卷
第2号
1982年7月

目 次

○客員研究員の一年を振り返って	塩崎洋一	1
研究室だより		
○平川研究室	平川金四郎	5
○生嶋研究室	生嶋明	12
物性研短期研究会報告		
○アモルファス金属固体物理の展望		17
世話人 溝口正, 井野博満, 竹内伸		
○物質開発の方法論と方策		19
世話人 田沼静一, 豊沢豊, 小林浩一		
物性研談話会		44
物性研ニュース		
○テクニカルレポート新刊リスト		50
○東京大学物性研究所創立25周年記念行事		
および新実験棟竣工披露の実施について 52		
編集後記		

客員研究員の一年を振り返って

北大 理 塩崎 洋一

昭和 56 年度一年間客員部門で一人前の研究室を開設させていただき、ここ何年間か手をつけたいと考えていた事に手を出すことができた。研究テーマは強誘電体の相転移と関連した結晶構造変化を X 線回折により研究することであった。

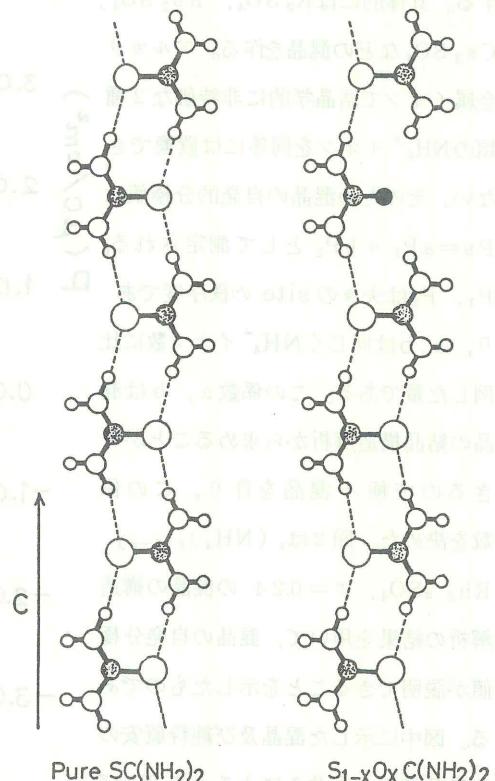
昨年 4 月の事を思い返してみると、物性研の皆さんには大変親切に迎えていただいた事が思い出される。共同利用掛の方々はじめ事務室の方々、計算機室、図書室の方々等々。特に液化室では北大から持参したクライオチップ冷凍機をボンベに接続する時、口金が合わず、その時は大変懇切に御援助いただき大変有難かった。

以下に簡単に、この一年間手掛けた事柄をいくつか述べることにしたい。

(1) チオ尿素-尿素混晶の変調構造
チオ尿素はインコメンショレイト相を持つ強誘電体としては NaNO_2 の次に知られた物質である。

このインコメンショレイト相では結晶内に横波の変調波が発生している。これには結晶体の $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$ 水素結合が重要な役割をしているらしい。チオ尿素分子を同じような形状の尿素分子で置換することができれば変調波は影響を受けるに違いないと思いその実験を行った。チオ尿素結晶は斜方晶系であり、尿素結晶は正方晶系で構造がまったく異なるため、尿素分子は僅かしか入らない。置換率は最大で数パーセントのようである。このような尿素分子は $\text{O}-\text{C}$ 間距離がチオ尿素の $\text{S}-\text{C}$ 間距離にくらべて約 0.5 \AA 短いため図 1 に示すように水素結合は尿素分子のところで完全に切れてしまうと推測される。1 % の置換率の場合、図のようなチオ尿素分子の配列が平均で 50 ケ続くこととなる。

このような混晶は純粋なチオ尿素と同じ逐次相転移をすることが、誘電率の測定からわかる。X

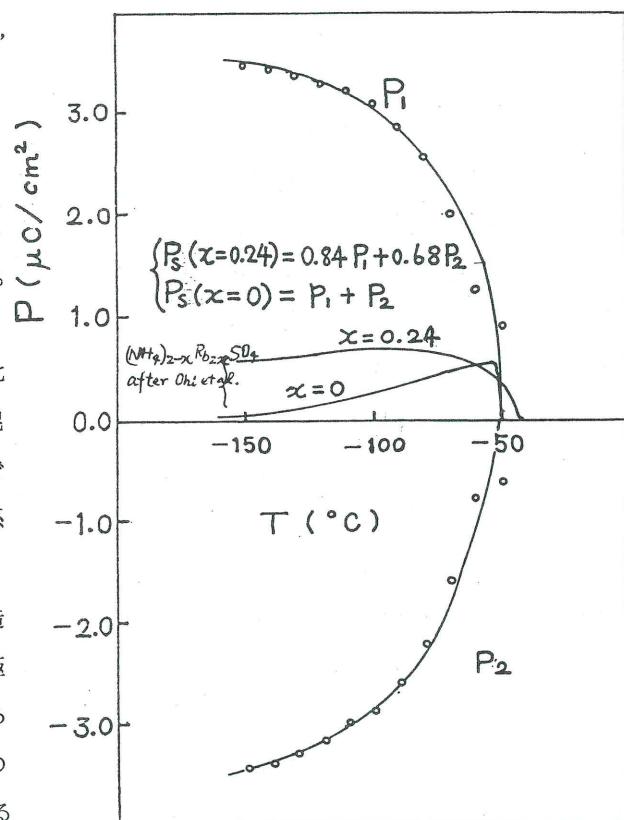


線回折でインコメンシュレイト相を見ると、やはり純粹なチオ尿素の場合と同様の変調波を観察することができる。しかしその構造の詳細は少し異っている。純粹なチオ尿素結晶では2つの副格子の等価性が変調波の発生によっては失われず、強誘電相に於て等価でなくなり、その結果自発分極が発生するというのが分子配列から見たメカニズムである。混晶の場合、インコメンシュレイト相の回折図形は既に2つの副格子の等価性が崩れることを示していた。このことはチオ尿素結晶中の水素結合がところどころ切られ、short range 力が影響を受ける結果、チオ尿素分子の受ける effective field が変更された事によるものと考えられる。

(2) 硫安結晶のフェリ強誘電性

硫安結晶は2種類の歪んだ NH_4^+ イオンを持ち、これが永久双極子となっている。この2種類の NH_4^+ イオンは夫々独立の秩序度を持ち、自発分極にはお互いに逆向きに寄与すると考えられている。このようなフェリ的モデルを示唆する最初の実験事実はUnruh らによる自発分極置のデータである。このデータは通常見られる長距離秩序度と異り、温度の低下と共に値が減少し、遂にはその符号を変えてしまうもので、Unruh 型と呼ばれている。

硫安 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ の NH_4^+ イオンを球状のアルカリ金属イオン K^+ , Rb^+ , Cs^+ などで置換する。具体的には $\text{K}_2 \text{SO}_4$, $\text{Rb}_2 \text{SO}_4$, $\text{Cs}_2 \text{SO}_4$ などの混晶を作る。アルカリ金属イオンで結晶学的に非特徴的な2種類の NH_4^+ イオンを同等には置換できない。そのため混晶の自発的分極値は $P_s = aP_1 + bP_2$ として測定される。 P_1 , P_2 は夫々の site の秩序度であり、 a , b は同じく NH_4^+ イオン数に比例した量である。この係数 a , b は混晶の結晶構造解析から求めることができるので種々混晶を作り、この係数を決めた。図2は、 $(\text{NH}_4)_{2(1-x)} \text{Rb}_{2x} \text{SO}_4$, $x = 0.24$ の混晶の構造解析の結果を用いて、混晶の自発分極値が説明できることを示したものである。図中に示した混晶及び純粹硫安の自発分極値（大井らによる）を用いる



と、各 site の秩序度 P_1, P_2 を求めることが出来る。こうして得られた値は図中の○印である。一方、フェリ的モデルによって、自由エネルギーを次のように仮定する。

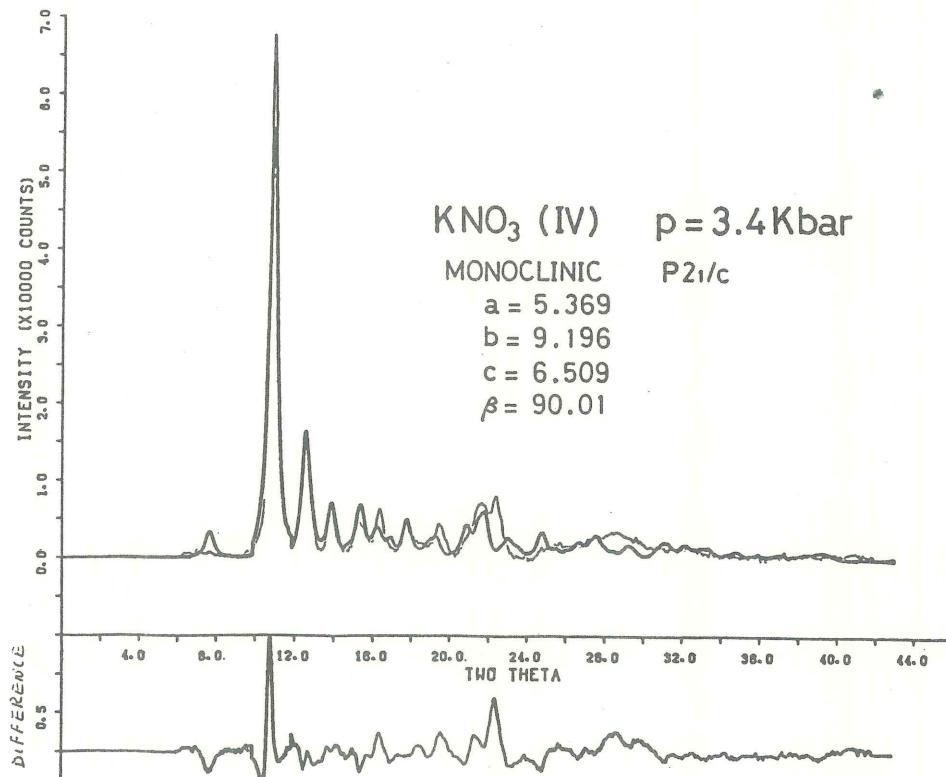
$$F = f_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + g P_1 P_2 + h (P_1^4 + P_2^4)$$

ここで $f_1 = (T - T_1)/C_1, f_2 = (T - T_2)/C_2$ と考える。このような自由エネルギーから P_1, P_2 を計算すると図中の P_1, P_2 の実線が得られ、前述の○印とよく一致する。

(8)高圧力下に於ける強誘電体の結晶構造変化

我々はダイヤモンドアンヴィルを用いる事については初心者であるので箕村研、秋本研の皆様に指導していただき、大変お手数を掛けた。

自信をつけるために、比較的低圧で相転移をし、結晶構造のパラメータもそんなに多くない KNO_3 をまず選んだ。ダイヤモンドの間に粉末結晶を入れ、一次元カウンターでデバイシェラ图形を測定し、その图形をそのまま用いてパラメーターを求めていく Profile Analysis 法を用いた。その構造解析は一応成功したので、これから種々興味ある物質へ手を拡げていくことができる。図 3 は



$P = 3.4 \text{ kbar}$ に於ける KNO_3 N 相のデバイシェラ図形の測定値（細線）と計算値（太線）を示すものである。 $P = 25 \text{ kbar}$ でも測定を行い、その解析も行った。

最後に物性研での一年間種々お世話を掛けた星埜先生、藤下君に紙上を借りてお礼を申し上げたい。細谷先生には図書を長期間貸していただき、中村先生には結晶を切るためワイヤーソウを何回となく貸していただいた。計算機室の皆さんには使用にあたって何回となく発した愚問にいやな顔一つせず親切に応対していただいた。又、最初から最後迄、何かと細かくお手伝いや助言をしていただいた佐藤昭一さん、今野美智子さんにもお礼を申し上げる。

研究室だより

平川研究室

平川 金四郎

前回研究室だよりを書いたのは1974年、当研究室発足後4年目である。今日はその後の経過について紹介することになるが、併せて今後の抱負といったものも語ってみたい。多少前回の報告と重複するところもあるだろうが、研究室がスタートから12年の流れをふりかえりつつ筆を起していくことにしよう。

研究室の主テーマは低次元磁性体の中性子散乱による研究であった。低次元磁性体は九大にいるところ既に手がけていたが、中性子で直接スピン相関が見えるということは、何と言つても大きい魅力であり、大いに意欲を燃やしたことは事実である。着任後直ちに池田宏信氏を助手に迎え、また技官として木下奎造氏に来てもらった。この時の原研に於ける物性研の主力装置は、通研との共同乗り入れの、今から見れば誠にケチくさい装置で、又相当老朽化したものであったが、幸い科研費をいただくころが出来、星埜研と共同で新しい高精度の3軸型分光器 ISSP-ND-1 を設置することが出来た。これと少し遅れて、中性子部門の概算要求が認められ、偏極中性子分光器が新設されたが、同時に ISSP-ND-1 用のモノクロメーター装置も一新して、スタートを切ることになった。私は主としてこの ISSP-ND-1 と運命を共にして歩んで來たが、この装置の設計、製作は成功したものと思っているし、今尚立派に活躍している。装置については、ついでたが、我々の設計したクライオスタットが誠に良く出来たものであったことで、その1号機は今でも働いている。このようにして一応測定系が完備し、間もなく成果が出始めた。それは、前回の報告にのっている。ところが丁度1973年、柱とも柱ともたのむ原研2号炉が故障、運転停止となった。当初は6ヶ月で修復完了の見込みといわれていたのが、1年のび2年のびして終に2年半の永きに亘って運転休止となつた。当初からの2年半なら、それなりの対応策が立てられた筈であるが、逐次のばされていったものだから、我々にとっては息の根をとめられる程の打撃であった。修復に日夜努力された原研には感謝の他はないが、それが完了した時点では、外国の研究に対する遅れがぐっと出て来た。当時すでに、BNL や ILL の一流の炉となると、ビーム出力は一桁近く大きく、いわんや2号炉クラスの炉となると十指に余る程であった。このような中にあって、外国の研究の後塵を拝すことなく、ユニークな仕事をやろうとすれば、一体どういう作戦を立てるべきか？日夜なやみ続けた。

外国の研究体勢を見ると非常に分業的である。中性子散乱屋はその道の大家ではあるが、結晶を作ったり、磁化測定したり、磁気共鳴をしたりしない。その代り、テーマは一応何でもこなす。我々は同じ方針では勝目はないと考えた。むしろテーマについて専門的に取りくもうとした。低次元磁性体に集中したのはそのためでもある。先づやるべきことは、大型良質の単結晶、それも新しい

物を常に探す。2倍の大きさの単結晶が得られれば4倍の出力の原子炉に匹敵するからである。また、徹底的に物理的目標テーマとして良いものを選んでそれに全力を傾倒しようと考えた。

着任後すぐ手がけたのが K_2MF_4 という2次元(2D)磁性体系で、BNLの白根氏らはすでに K_2NiF_4 に於て2D磁性体の発見(測定)をしていた。氏らはMn, Fe塩をも手がけたが、どうしたことか K_2CoF_4 と K_2CuF_4 は手つけずの状態であった。多分単結晶の製作に問題があったのであろう。我々は決して銅鉄主義でこれらの塩を取上げたわけではないが、この2つが極めて重要な物質であることは当時予想されていなかったことと思われる。というのは K_2CoF_4 は2D Ising系として理想的なものであり、 K_2CuF_4 は2D容易面型強磁性として、これら両者は他に類を見ない程の代表的なものであったからである。前者については池田氏が試料を作り、有名なOnsagerの解を出して世界的な評価を得た。一方 K_2CuF_4 は、2D系のKosterlitz-Thouless(KT)転移に近い転移をやるのであろうという予測が次第につよくなり、その後、良質の結晶製作から始めて、10年の歳月を費して、主に平川がこれにあたり、最近BNLの白根、吉沢氏らの協力を得てほぼ終止符を打とうとしている。磁性体でKT転移の実証がないだけに、この研究は重要であると考えた。難点は充分強いXY性がないことであるが、温度、外部磁場、或いはq空間で起る2DXY的なクロスオーバー領域を利用すれば、KT理論が実証出来ると考え、精密な磁化測定、中性子散乱(日本)をやり、ほぼKT転移に近いことをかぎつけた。最近BNLでの共同実験で横波(スピノ波)のstiffness constant(long waveでのJ)に T_c で急激な落ちがある(Universal jump)ことが実証されて、一応Dynamicalにも結着がついたと考えている。この辺は、1981年のアトランタに於ける3M会議で報告された。この研究の途中で、 T_c 以下で磁場をかけると逆にBragg散乱が減るという奇妙な現象が観測され、物議をかもしたが、平川がBNLへ行き白根氏らと3ヶ月に亘ってこの問題をしらべ、結局中性子のスピノ状態のからんだ消衰効果であると解釈してケリがついた。が波長を変えた時の消衰効果の消失が余りにも急であるので、私(多分白根さんも)は100%この解釈に満足しているわけではない。別の新しい問題が背景にあるようにも思われる。

話がそれたが、池田氏は2D Ising系の K_2CoF_4 を基盤として、混晶系の研究を精力的にやった。その中で、当研究室から卒業した吉沢氏(現在BNL)とBNLの白根、Birgeneau氏らと協力してやった最近の実験——ランダムな磁場をかけると、系の次元が2次元程下る——という実験は、最近の物性研究の中でも特筆すべき大きい意味をもつものであると私は思っている。

話を元へ戻そう。先にも述べた通り、2号炉は1973年の半ばごろから75年一杯まで、2年半の永きに亘って停止した。丁度そのころ、池田氏は5年の助手任期を終えてお茶の水女子大学へ転任し、代りに佐藤正俊氏が助手として着任した。最初一緒にやったのがNiの微粒子による表面磁性の研究で、これは、2号炉が動かないで3号炉の偏極中性子を用いてやったものである。着想

としては、表面磁性に異常があれば、微粒子を1つの原子になぞらえた時、その核散乱と磁気散乱の form factor に違いが出来、その Beat をとれば検出出来るだろうというもので、それには偏極中性子を用いればよいというものであった。実験は Ni について行われた。結果の信頼性については問題があると思うが、中性子で表面磁性の研究が出来ることを示したのは、世界で始めてであったと思っている。この問題はその後佐藤氏が大学院生の阿部克彦君と多層膜を作つて実験を発展させた。一方佐藤氏は炉の停止という不幸な時期を乗り切るため、液晶による非線型緩和の実験を行ない面白い結果を得た。この時機は我々にも色々考えさせられる時機で、やや底をついたかにみえる低次元磁性体の研究は少しさしいて、融解のような、昔から解けていない大問題に挑戦しようとした。NaF を例にとり、格子振動の非調和性が融解にどう結びつくかをしらべた。しかし、液体状態では Bragg 点がなくなるので、中性子では横波（大きい波数でも）を見ることが出来ないという困難さから、融点以下の側面のみしか攻められないという不利を身にしみて感じ、亦元の低次元系へ戻ることになった。というのは低次元系というのは、3 D 系では顕在化しない非線型性に基づく素過程が顕在化することもあるし、重要な問題がまだ山積していると考えたからである。

この時期は、丁度技官の木下氏が去り、空白時代であったが、このような将来の問題に備えて、大型良質の種々の特性を持つハロゲン化物単結晶を作つておくことが急務であると考え、1978年から力を入れた。このプロジェクトには新任の技官生越浩二氏が当った。氏の天性の几帳面さは、この仕事に向いており、間もなく技術を修得した。氏の作った 20cc のるつぼ一杯に出来た大型の K_2CuF_4 は BNL へ持参した時、こんな立派な結晶は嘗てここに持ちこまれたことがないと白根氏が言われる程に美事なものであった。作られた単結晶は殆んど 30 種にも及ぶバラエティのあるものである。これを用いた研究の中から、目ぼしい成果を多少ひろってみよう。

a) 1 次元量子的ソリトン
Ising 系に少し非対角項の入った1次元系では、熱的に励起された磁壁はソリトン的に伝播する。低温でのスピンドライナミクスに非角項が大きく寄与することは、京大の富田先生が早くから言っておられたと思うが、具体的に論じ、 $\phi(q, \omega)$ を計算したのは Villain が最初である。我々は世界的に始めて実験的にこの問題を取り上げた。まづ $CsCoCl_3$ が 1 D Ising 性を示すことを散乱で実証し、Villain モードに挑戦したが、それらしい匂いをかぎつけただけで決定的な所までは行けなかった。この問題はすぐ BNL に持ちこむことになり、大学院生であった吉沢君が、その任に当った。彼は白根氏の指導よろしきを得て、渡米後 1 ヶ月足らずで Villain モードの検出に成功した。このテーマには、物性研の斯波氏も深い関心を示され、氏は Villain モードの他に、いわゆるスピンドライナミクスがバンド的になることを示され、一躍世界的に有名になった。これらの研究は、現在ソリトンとして世界的に注目されている Sine-Gordon 型のもの ($CsNiF_3$ や TMMC)

に対して、量子効果のきいたソリトンとして、一方の旗頭となるべきテーマである。

b) 一重項磁性体

RbFeCl_3 や CsFeCl_3 は 1 D 性を帯びた容易面型強磁性体で、六方晶の面内では鎖は反強磁性的に相互作用している。これらは特に大きい異方性 (D 項) を持つので、Sine-Gordon 系として良いモデルになるのではないかと考えたが、我々の研究が進むにつれ、1 次元性は悪くむしろ 1 重項磁性体としての興味の方にすりかえられてきた。というは RbFeCl_3 では $J > D$ であるので、結局低温では LRO を起すが、 CsFeCl_3 では逆に $J < D$ であるため、1 重項の性格が低温まで強調され、LRO しないという恰好な例を作り上げたからである。この研究は、院生の吉沢君が主としてこれに当り、同じく小机わかえ君が協力して仲々面白い成果が得られた。この励起スペクトルはスピン波励起と異なり、言わばエキシトン的励起に近く、 RbFeCl_3 では励起エネルギーのソフト化が T_c に向って起ることが実証された。この 1 重項磁性体としての興味は、阪大長谷田研でさらに発展させられ、3 つの転移点を経て order することが、比熱、磁化率の測定で示された。

c) Incommensurate 相転移

RbFeCl_3 (あるいは、強磁場下の CsFeCl_3) の 3 つの相転移の謎を解くべく、中性子散乱をやってほしいとの依頼が長谷田氏から発せられ、北大の和田信雄氏が協力に加わり、1980 年暮れごろ、原研で測定し、incommensurate 相を伴なう 3 つの相転移が短時日の研究によって殆んど決定的な解決をみた。これには、再び斯波氏の御協力があったからで、氏は、Frustate している三角格子 (このような時には、対称性をおとす微少な相互作用項に対しても体系は大きく左右される) に双極子-双極子相互作用が加わると、実験のような相転移が起りうること、又各相でのスピン分極も、中性子散乱とよく一致することを示された。これは双極子相互作用が不整合格子をきめた最初の例となった。勿論同様な実験を手がけた欧洲グループもあったが、斯波氏との密接な協力で我国でいち早く解決したことは喜ばしいことである。

d) $S = 1/2$, XY 型 1 D 磁性体

この磁性体は Fermi operator で記述されてよく解けている系で、実験とのつき合せに興味深いものがあるが、現実の物質としては、仲々理想的なものが見付からなかった。ところが数年前オランダのグループが比熱測定で Cs_2CoCl_4 がこれに近いと言い出した。彼等は中性子散乱を行なったが、1 D 性を実証することも出来なかつた。我々もこの結晶を作り、0.3 K 迄温度を下げて中性子散乱を行ない 1 次元鎖の存在を証明した。さらに詳しい測定は BNL で続行され色々興味あ

る性質が解明されつつある。

e) Frustrate する系の磁性

Frustrate する系は最近の話題になっている。ハミルトニアンの中には対角項と非対角項があるが、前者は格子系で言うと Potential term、後者は Kinetic term に相当する。Frustrate する系では、前者のために energy minimum の状態におちこむといった一般の場合と違って後者の影響が大きい。三角格子強磁性体が良い例で、相互作用は強くても仲々 order しない。もしスピンが小さければ、量子効果が特に大きくなりることは容易に想像出来る。このような観点からすると、1973 年に出した Anderson の Resonating Valence Bond の考え方は大変興味深い。彼は $S = \frac{1}{2}$ の系の 2D、三角格子反強磁性体があれば所謂 moveable singlet spin pair が Bose 凝縮を起しうる可能性があるという。当時 $S = \frac{1}{2}$ の磁性体が大部探されたらしいが、適当なものが見付からなかった。しかし、 $S = \frac{1}{2}$ を一步譲歩してよければ、そのような物質はありそうで、目下それに取組んでいる。1つは 2D 系というよりはむしろ 1D 反強磁性的鎖の集合とみられる系 CsVCl_3 であり、最近集中的に中性子散乱を日本で行ない、大変 1 次元性がよい ($J'/J \approx 10^{-4}$) ことが分った。この物質は $T_N = 13^\circ\text{K}$ で 3D 的に 120° 構造にオーダーするが、複格子磁化は $S = \frac{3}{2}$ の期待値の 40 % にもみたない。（安岡氏の最近の NMR 測定では 28 % しかないとのこと）。且つ 0.3°K 迄温度を下げるに逆に磁化は減少を続けること、NMR（安岡研）の測定では、磁気的 solid としては解釈不能のような謎めいたことが起っている。中性子非弹性散乱のスペクトルは通常のスピン波励起としては奇異である等、面白い問題が次々に出て来る。さらに VCI_2 、 VI_2 等の測定も進んでいる。これらの物質は、将に 2D 版である。Weiss 温度は 400°K とか、 140°K とか大きいのに、中性子散乱では T_N は 36° とか 16° とか低く、仲々 order しない様をみせている。いづれも低温でスピンは 120° 構造をとるようであるが、最も特徴的なことは、 120° 構造の時は、異常に大きい SRO の 巾広いピーク が粉末パターンに出ることで、将に磁気的流体を思わせる。 VI_2 では低温でさらに転移が起り、Collinear な構造に移るが、その途端、diffuse peak はすっかり消えて、大きい複格子磁化が出る。このようにして、しばらくこの系の研究が展開されようとしている。Ti 化合物 ($S = 1$) の製作が目下の焦点である。

以上は、どちらかというと平衡系の統計力学的問題であるが、非平衡系にも興味がある。我々は山崎比登志氏の parallel pumping の実験に興味をもち、7 年前、当院生であった吉沢君にマイクロ波技術を習得してもらい、マグノンを人為的に注入し、その密度の波数空間での流れを中性子散乱で観測すべく 2 年間に亘り測定にまでこぎつけたが、終に中性子で検出するに到らなかった。今考えてみると、いろいろ非能率的なこともあったので、今度は KEK の石川氏に御協力をいただいて、パルス中性子で測定したいと思っている。

ひるがえってみると、中性子部門が発足して以来、何年間も大学院学生の志望者がなかったことは痛手である。中性子散乱という方法が、物性研究において極めて有力な武器であることは、少し勉強すれば分るのに……といつも感じていたが、我々の宣伝が不足だったのかもしれない。1975年吉沢君が初めて第1号として門をたたいてくれ、以後は毎年割に順調に院生にめぐまれた。吉沢君は在学中活発な活動をしてくれ、5年の修学期間を終えたのち、直ちにBNLに採用され、尙当地で活躍している。阿部君と小机君（嬢）は共に修士を終えて日立製作所へ入社し、板井君は入学後間もなくハンガリーへ国外留学し今日に到っている。今年新しく、気鋭の門脇君が院生として入ってくれたので、これから活躍が楽しみである。

助手の佐藤氏は先に述べたように、最初表面磁性の研究を始め、これには阿部君が協力して成果をあげた。当時、炉の稼動停止等の困難な時期にあって、仲々苦労が多かったと思うが、その一部は、Harwell研究所への留学によって補われたのではないかと思う。氏は海外留学中、ILLにも滞在し、日本から持参した多層膜による表面磁性の研究でPioneer的仕事を残した。Harwellでは私の先生でもあるLowde氏の許で、 $Mn_{83}Ni_{11}C_6$ 等の反強磁性的f.c.c.合金のマルテンサイト変態に伴う、Zone center附近のphononの異常なソフト化の研究を行ない、電子格子相互作用の立場から議論した。帰国後間もなく今度はBNLから招かれ、当地へ約1ヶ年留学した。当初、偏極中性子用の多層膜人工格子による偏極子の開発が目的であったが、方針が変り、 $Fe_{1-x}Pdx$ のSoft Phononの研究、一連の $NaxWO_3$, $RbxWO_3$ 等の相転移の研究を行った。特に前者では3つの逐次相転移の内容が明らかにされ、後者ではRb席の空格子点の秩序化が明らかにされ興味ある結果がえられている。

さて、今ふりかえってみると、物性研究はそれぞれ細かい分野に分れて進んでいるように思われる。例えば低次元磁性系をとってみても、多様化は昏迷の一途を辿ると私は思っていた。私自身は混晶系は、不確定要求を増すから手をつけまいという方針をとって来た。今日のランダム系の目を眺めるような発展ぶりをみると、シマッタと思わぬでもないがませ御飯は余り好きではないので、嵐の静まるのを待っているといったところである。しかし驚いていることには、若い多くの人々が自然と挑戦して築かれた成果をみると、多様化は昏迷どころか、思わぬところから、統一的概念の把握につながる素材を提供しているとも言える。つくづく、実験はやってみないと分らないものだという感じを強く持つこのごろである。物性研究は、私達実験家にとって、物をぬきにしては、発展も存在すらも見えない。その意味で徹底的に物を探しあこし、その特性を納得のいくまでつきとめることが必要だと思う。が同時に物から解脱しなければ物理にはなり得ない、標本集めに終ってしまう。幸い私の研究室の周辺には、有能な理論、実験家がおられ、それらの方々の御協力が得られれば、必ず何かが生れてくると思う。

最後に中性子部門に少しふれておく。部門は星埜、伊藤両研究室と共に3研究室から出来ており、

これに中性子共通室として高橋四郎、川村義久両氏が蔭の支えとして3研究室を支持している。それに事務処理にかけてはペテランの吉田修子さん、新しいパートタイマーの小久保和代さんが来られてにぎやかになった。伊藤氏とは常に、これから物性物理は、中性子物理とはどうあるべきかをさかんにして昼食をとっている。これから日米協力もいよいよ軌道に乗ってくるでしょう。すでに実質的には白根氏始め多くのBNLの方々の御好意で、スタートしているとでも言える状態であるが、協力が進めば加速度的に学問が進展するであろうことを期待している。又国内的にも一緒に研究をして(物性研共同利用)面白い成果をあげることも出来ると思うので、面白い問題があれば、いつでも御相談下さると幸である。

小稿は〆切に迫られ、大急ぎで書きましたので大変まとまりのない偏見にみちた研究室だよになってしまいました。御寛容をお願いして筆をおくことにします。

研究室だより

生 嶋 研 究 室

生 嶋 明

＜1＞

年月の経つのは本当に速いもので、以前にこの「研究室だより」を書いてからもう数年が過ぎました。その間に、よく御存知のように物性研究所では「極限物性研究」のいくつかのプロジェクト研究、あるいは、いわゆる“柱”的研究がスタートして、大講座制への移行も行われました。私のグループも、この極限物性の中の「超低温物性」部門の一つとして、今後も所の内外の研究グループ、あるいは研究者の方々と協力を保ちつつ、様々な研究を進めて行くことになりました。

さて、この超低温と云う言葉なのですが、大方の理解は、希釈冷凍機によって生成出来る温度域を上限として、下の方は、現在将来とも、用いることの出来る方法をすべて駆使して到達し得る最低温度ということでしょうか。つまり、これはいわゆる極低温度域よりさらに下の温度域を意味しているように思われます。（“極”まつた温度の先に“超”えた温度が未だ有るわけで、言葉の使い方としては少し奇妙だと云う意見もあるようですが、まあその事はともかくとして）物性研究所でも大野、石本両所員のグループが2段核断熱消磁法によって極力低い温度を生成して、且つ、そこでの物性研究を行うための努力を数年前から進めて居られますし、一方、永野所員のグループでは大型の希釈冷凍機の開発に努力されて、こちらの方はすでに最低到達温度が2.85mKというところまで成功して居られます。そして、これらとカップルして、私のグループでは、温度測定を含む測定技術の開発に加えて、ようやく昨年より一段核断熱消磁装置を建設するための予算その他の状況が出来て参りました。

超低温での物性研究は、これはけっして消極的（と云うか弱氣）なことを申すわけではないのですが、やはりずい分とむつかしいものだと思います。ここでは、（1）超低温生成の技術、（2）超低温での測定技術、それにももちろん、（3）超低温での物理、の3つが不可欠なポイントであろうと考えています。これほどいわば当たり前のことを敢えて申すのは、時折、これらのうちの或るもののが欠けたように聞える議論にぶつかって、多少びっくりすることも有るからです。例えば（2）の点ですが、いまミリケルヴィン温度域あるいはそれ以下で得られている物性測定のデータでは、何といっても液体および固体ヘリウムに関するものが大分先行しています。これはずっと以前から連綿と続けられて来たこの分野での研究の成果とノーハウが積り積って力となっている為だと思われます。測定に伴なう発熱の問題を例にとっても、それをエルグ／秒より小さな単位、あるいはnW（時としてはpW）で考えることが身について、クライオスタットの細部まで違った目で見て設計するようになるまでには時間がかかるのです。計算上ではこんな事はあたり前のこ

とで、いわばつまらない事なのですが、実験というものはそう云うものの正確な積み重ねなのだと思います。

話は大分以前のところまで戻るのですが、この前にこの「研究室だより」を書いたときには、私のグループは主としてヘリウムに於ける種々の臨界現象の研究をして居りました。その1つはヘリウムの気相液相臨界点附近の問題、もう1つはラムダ点近傍の様々な事柄が私達の興味の対象でした。そしてこれらの研究がその後も続いて行われて参りました。

これらのうち、前者は、純粋な³He および⁴He ならば、その気相液相臨界温度附近で成長する密度の揺ぎに関わるものですし、また³He-⁴He 混合系ならば、密度と濃度の2つの揺ぎが重要になって参るわけです。私達はレーザー光のレーリー散乱の強度とスペクトルを、散乱光のフォトン計数とその時間相関の測定から求めて、この密度あるいは濃度の揺ぎを議論しました。この研究は、現在、広島大学総合科学部におられる大林康二さんがここで助手だった時に始めて、ずっと続いて来たものです。その間、現在、教養学部におられる鹿児島誠一さん、つい最近、大野・石本グループに就職した三浦裕一さん、アメリカ Duke 大学の Horst Meyer 教授、それにいま九大物理学部でやはり低温物理をやっておられる山下茂さんなどが研究に参加されました。その結果、純粋な³He および⁴He では、たとえば圧縮率の発散を与える臨界指数 $\gamma = 1.14(^3\text{He})$, $1.18(^4\text{He})$ というように Ising モデルからの 1.25 よりかなり小さい値になりました。こういう傾向は他の臨界指数 α や β にも見られるのですが、そのため、実はヘリウムの気相液相転移には量子性があることは影響しているのではないか、と云う考え方を今だに捨てないで居ります。一方、³He-⁴He 混合系では、密度に代って濃度の揺ぎが重要なことに加えて、熱拡散率の異常、および重力効果などがはっきりと見てとれて、これまた大変に興味深い結果になりました。

以上のことと併行して、ラムダ点近傍での臨界現象、それも主として動的性質の測定を行いました。具体的には熱伝導度、音波吸収と音速を測定したのですが^{*}），これでいろいろな事がわかりました。その一つは、純粋な⁴He とこれに³He を加えた混合系とで、超流動転移に伴なう臨界現象は全く普遍的であること、つまり³Heを加えても種々の物理量がラムダ点近くで示す異常は全く変わることです。つまりこれは、いわゆる普遍性（universality）の仮説を超流動転移の場合に証明したことになったわけです。それともう一つは、動的スケール則が少くとも私達が測定した量についてはかなり良く成り立っていると思われることで、これもほぼ間違いないのではな

*) 動的性質としては、これらに加えて、第2音波の吸収および質量拡散係数が重要で、いずれも 1, 2 の測定結果が有る。

いかと思います。

このようにして、超流動転移の場合には、臨界現象を律していると考えられていた2つのルール、つまり普遍性とスケール則が結局どちらも成立していることを私達の実験を含む実験が示したことになりました。この結果はまずは大変に結構な事だと思います。しかし、一方では、実験家としての興味は若干後退したことにもなったように思います。なお、この一連の研究には、現在防衛大学校におられる照井義一さん、千葉大学の東崎健一さん、計量研究所におられる田中充さん、それ以前にも出て来ました Duke 大学の H. Meyer 氏が参加してそれぞれの成果を挙げられました。^{*)}

< 3 >

さて、その後、< 1 >で申した超低温計画がばつばつ検討される雰囲気が出て参りました。当時は、今はすでに御退官になった菅原忠先生がいらっしゃって、いろいろと超低温研究の方針などについて議論していただき、また教えていただきました。また、永野先生にもいろいろと御意見をうかがう機会が有って、先にも申したように erg／秒の単位で考えて測定をやるからには、まず、超低温域の比較的高い温度から徐々に（と云っても可及的速やかに）成果を挙げて超低温で物性の実験結果が出るようにすべきだと云う決心をいたしました。

そこで、予算的な boundary conditions のこと也有って、まず手はじめに東レの奨励金をいただいた時に買ったやや旧い型式の希釈冷凍機（最低到達温度 = 20 mK, 0.1 Kでの冷却能力 = 1000 エルグ／秒）に CMN をくっつけて断熱消磁を行うことからスタートしました。これは、現在計量研究所に行かれた奈良広一さん、現在ソニーの代田典久さんらと毎晩遅くまで希釈冷凍機を相手に細かい作業を行ったおかげで、試料無しでなら約 2 mK まで直ぐに温度が下りました。しかし、その後、³He 液体の試料を着けて、この温度あたり迄安定にデータがとれるようになるのには若干の時間が必要だったのです。

この装置を用いて行った実験の1つは、液体³He の常流動状態で超音波吸収を測定して、いわゆるランダウ・パラメタの1つである F_2^S を決めたものです。御承知のようにランダウ・パラメタの F_0^S は低周波の音速（つまり圧縮率）から、 F_1^S は有効質量からすでに決められているのですが、 F_2^S は今まで与えられていなかったのです。これが最近超流動を含めた³He での幾つかの問題で重要なパラメタということになって、圧力の関数としての値を知ることが急がれていました。 F_2^S はいわば高次の項の係数ですから、この問題はある意味では地味な話であるわけで

*) Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2315 – 2334 (Invited Paper).

すが、一方では基礎的なデータとして重要であることは間違いないところですし、また100 ボルト程度の電圧パルスを打込まねばならない超音波の測定で、一体どれほど試料その他の温度上昇が有って、それをどうすれば減らせるのか、と云う技術的なことも進めておきたかったのです。

この実験の結果は、 F_2^S の値を超音波吸収から決めるプロセスに F_1^S の大きさが入るために、今もってやや欲求不満な状態にあります。 F_1^S の大きさが最近になって動いており、これは有効質量の測定が La Jolla, Cornell, Helsinki, Argonne, Grenoble グループの間でどうもかなり大幅に食違っているように見えるためです。従って、それより高次で、より小さな値を持つであろう F_2^S は F_1^S の値いかんで符号さえも変ってしまい兼ねないことになっています。 F_1^S の方の問題がはやく settle するのを切望しているわけなのです。

<4>

さて、<1>で申しましたように、昨年度からようやく1段核断熱消磁装置の建設にとりかかることが出来るようになりました。この建設には、新たに着任した奥田雄一助手が、本当にはじめの設計図引きから頑張ってくれて、これまでいろいろの事がほぼ順調に来ました。そして、ちょうどこの原稿を書いている日曜日から始まる今週から、核断熱の実験がスタートする予定です。これまでに、クライオスタッフおよびデュワー瓶を収納するためのピット（深さ3.5米）、除震台、そして東京タワーその他から放射される電波をシャットアウトするためのシールドルームを作りました。またこれらと併行して、最低到達温度も低く冷却能力も適当に大きい希釈冷凍機を作り上げるべく、希釈冷凍機の熱交換器から下だけを外注して、あとは物性研の工作室などの協力で、まずは期待していたレベルの冷凍機が出来上りました。これでやや遅ればせながら、近々、たとえば液体 ^3He の適当量の試料を200～300 μK あたり迄冷却出来るのではないかと期待しています。

さて、それでは、この辺り迄の温度域で何をするのかと云う、もっとも大事なことになる訳ですが、私としては、低次元ヘリウム系のことを1つの柱あるいは軸にしたいと考えています。その1つの大きなきっかけは、約100 mK以下で液体 ^4He および $^3\text{He}-^4\text{He}$ の表面に浮かぶ ^3He の膜の存在です。この膜は、要するに bulk な液体 He にとけ込んだ ^3He が、化学ポテンシャルの損を承知で、運動エネルギーを低下させるために表面までやって来て出来るもので、下が bulk な $^3\text{He}-^4\text{He}$ 混合液ならば、その濃度と温度によって厚い膜まで作ることになります。この膜は2次元フェルミ系のプロトタイプの一つと云って良いものでしょうから、いろいろな興味の対象になり得るでしょう、そして、この膜が若し超流動になれば、下の $^3\text{He}-^4\text{He}$ 系の $^3\text{He}-^3\text{He}$ に超流動の近接効果を与えることが期待されます*）。これは申すまでも無く、 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 混合

*) S. Nakajima: Prog. Theor. Phys. Suppl. 69 (1980) 342-352.

系での ^3He の超流動出現という excitingな問題、そしていま幾つかの超低温グループがこれを発見しようと正面切ってこの混合液を冷却しているそのことに、いわば側面からアプローチする途だと云うことで非常に重要な意味を持っています。なお、この混合系での ^3He 超流動の問題は、物性研の2段核断熱消磁装置で出来る実験の1つの候補だとも考えています。

勿論この近接効果をはっきりさせるためには、上記の ^3He 膜がどういう条件（例えば厚さ）で超流動になるのかという1つの大きな山を越さなければなりません。また、これ自体が大きなテーマであることは論を待ちません。実験的にもいろいろと厄介な事が有って、この低次元 ^3He 系での超流動出現という事柄を明らかにするのに、始めから上記の ^3He 膜を相手にするか、あるいは多少別の方法で作った膜では実験を進めて行くのかについて現在突っ込んだ議論をして居ります。このことには、液体表面に作られた膜ならば下のbulkな液体との界面で、あるいは吸着膜ならば基板との境界で ^3He 準粒子がどのように散乱されるのかという事も大きな影響を及ぼすと思われますし、その他いくつか気に懸る事もあります。しかし、やはりここは、1つ実験にとりかかるべき時なのだろうと思っております。

なお、先に申したように、 $^3\text{He} - ^4\text{He}$ 混合液を正面切って冷却して ^3He の超流動を見出そうとする実験は、核ステージと試料との Kapitza 熱抵抗の問題などいろいろと困難も有るのですが、その能力を持った冷却装置が有れば行うべきことだと考えています。そして、それと同時に、私は、混合系での $^3\text{He} - ^3\text{He}$ 相互作用を今よりもう少し定量的に知っておくべきだと思います。その意味から、このグループでは、昔とった杵柄かどうか知りませんが、混合系で超音波吸収その他を測定して、 $^3\text{He} - ^3\text{He}$ 相互作用のポテンシャルを決めてしまふべく 計画し、一部はすでに測定が進行しつつあります。

なお、液体表面に出来る ^3He に関連して、機会を得て液体ヘリウムの表面そのものの性質も知っておきたいと思います。たとえば、液体 He の表面張力の大きさとその温度依存性が何で決まっているのかが、今もってよくわかって居りません。とくに ^3He ではデータさえもまことに貧弱なものしか見当らないように見えます。この辺りを何とかもっと明らかにしたいという訳なのです。

< 5 >

先日、「物性研だより」の編集委員長から、「研究室だより」を書くようにとのお話が有って、一、二度お断りしたのですが、何やらとうとう書くことになってしまいました。私のグループの現状は以上申したような次第ですが、かつてヘリウム温度でそうであったように、一日でも早く超低温域で実験結果を産み出すことが出来るようにしたいものだと思います。

最後になりましたが、所内外の多くの方々に、これまで本当にいろいろなことで御蔭を蒙っています。また、私のグループの技官である金子和行さんには、もう10年の余も技術的なサポートをしてもらってきました。彼の協力無くしてはここで申上げたこれまでの結果も超低温関係の建設も全くおぼつかなかつたでしょうし、今後の実験も進められないことと思います。

物性研短期研究会報告

アモルファス金属固体物理の展望

1981年8月24日より28日まで、仙台において第4回急冷金属国際会議（RQ4）が行なわれ、世界各地からこの比較的新しい分野にあいて精力的な研究を行っている研究者が多数来日した。この機会に、特に外国からはるばる日本にこられた第一線の研究者を中心として内外の研究者が一堂に会し、せまい専門領域をこえた自由な討論の場をもちたいとの希望から、本会議終了後次週の月曜、東京でサテライトシンポジウムとして短期研究会が開かれた。場所は多数の参加者を収容でき、地の利がよい、学習院創立百年記念会館を使わせていただいた。最近この分野におけるすさまじい研究の発展を反映して、仙台の本会議は発表論文が400を越え、連日数会場パラレルセッションとならざるを得ず、この新しい分野の総合的な理解を深めることはむずかしい状態であった。これにかんがみ、本シンポジウムでは種々の分野からよりすぐった講演者をお願いし、ながらにして色々な方面からアモルファス物質を眺めて、結晶固体のカウンターパートとして新しい固体物理学の対象となるであろうこの分野をできるだけ総合的に理解していきたいと企画された。幸にもすぐれた講演者にめぐまれ、7つの興味深い講演が行なわれ、活発な討論がもたれた。参加者は外国人35名、日本人80名と大盛況であった。

- プログラムをここに示す。
1. P. Duwez (California Institute of Technology, U.S.A.)
Metallic Glass - Remembrance and Prospects.
 2. H. Hafner (Technische Universität Wien, Austria)
Theory of Amorphous Alloys: Structure, Thermodynamics, Elementary Excitations
 3. F. Spaepen (Harvard University, U.S.A.)
Creep, Diffusion and Structural Relaxation in Metallic Glasses
 4. H.S.Chen (Bell Laboratory, U.S.A.)
A New Model, Glass Transition and Its Implication to Sub-sub-Tg Stability of Glassy Metals
 5. G. S. Cargill III (IBM, T. J. Watson Research Center, U. S. A.)
Chemical Bonding Effects in Amorphous Alloys: Experiments and Models.
 6. F. E. Luborsky (General Electric, U.S.A.)
The Science Necessary for Some Application of Amorphous Metallic Alloys in Magnetic Devices.

7. H. U. Künzi (Universität Basel, Switzerland)

Anelastic Properties of Metallic Glasses.

最初の Pole Duwez 博士はこの分野の創始者ともいえる方であるが、高令にもかかわらず快く講演をひきうけて下さり、20年前、初めてアモルファス合金の実験的研究を始めた頃の状況を人々と語られ、その歴史と今後の展望に関する深い洞察を述べられた。

Hafner 博士は最近この分野ですぐれた理論的業績をあげた方であるが、アモルファス合金の安定性を微視的な理論により考察し興味ある重要な成果を話された。

Spaepen 博士はハーバード大学の Turnbull 教授のグループに属するが、アモルファス合金のガラスとしての機械的性質、原子拡散、特徴的な構造緩和について話しがあった。

ベル研の Chen 博士はこの分野の草分けの一人であるが、実験的研究を基に新しいモデルを提唱した。

IBM の Cargill 博士はアモルファス合金の構造に関するオーソリティである。現実のアモルファス合金では異種の原子がランダムにまざるのではなくて、その親和性によって chemical short range order をもち、それがアモルファス合金の安定性にも関係している。この短距離秩序を記述する概念の提案があった。

Luborsky 博士は米国の大手電気メーカーの重要なポストをしめておられる方であるが、現在世界が直面している深刻なエネルギー問題に対してアモルファス合金がトランスフォーマ鉄心とし有望な材料となり得るという重要性を指摘した。

Künzi 博士はスイスのバーゼル大学で行ってきたアモルファス合金の内耗の実験の興味ある成果を発表した。

講演、討論とも英語で行なわれたが、参会者からも活発な質問、討論がなされた。シンポジウム全体を1日におさめたために内容的にかなりハードなスケジュールとなってしまい参加者の方には申しわけなかった。

シンポジウム終了後、遠来の外人勢をまじえて懇親のビアパーティーがもたれ、大学のオーケストラ部員による生演奏を聞きながら歓談に花がさき、ハードなスケジュールのつかれをいやしていただけたのではないかと思う。

最後に、このシンポジウムを成功に導いて下さった講演者の方々をはじめ、短期研究会として色々面倒をおかけした物性研究所、会場を快く使わせて下さった学習院大学、大勢の参加者に感謝の意を表します。

(世話人代表 学習院大学理学部 溝口 正記)

物性研短期研究会

「物質開発の方法論と方策」研究会報告

（現）大蔵省・農林省・通商省・文部省・内閣省

昭和57年5月10日、11日の両日にわたり、標記の研究会が物性研で開催された。この研究会の性格は、会の開始にあたり世話人の一人田沼により述べられたように、次の様に要約されよう。

「物性科学（とくに物性物理学）の質的な発展の大きな要因の一つは新しい物性を担う新しい物質の開発であり、古くは第2次大戦中のゲルマニウム結晶、新しくは1973年のTTF-TCNQの出現などがその例となる。前者は半導体物理学の建設に、後者は低次元物性の登場に必須の役割を果したことは言うまでもない。

我が国での物質開発の貧しい歴史（いくつかの重要な例外はあるとしても）を豊かなものにするのが、われわれの物性科学の格段の進展のため必要にして欠くことのできないものと思う。このような動機で1978年以来物性研・分子研・無機材研で物質探索に関する研究会が5回に亘り開かれてきた。今回の研究会は探索でなく開発とした。探索は多少「温故知新」の思考が入っているが、開発には「物質設計」的方向を深く意識するものも含まれてほしいという意味がある。われわれの開発は、社会的必要性に向けて新材料をつくり出すことを排除するものではないが、もっとアカデミックな新しい物性を担うものを志向している。

本来このような作業は収率のわるいものであり、この研究会も誤りを気にしないでできるだけ具体的な物質をイマジンすることを含めたい。また具体的物質の提案や、それに到る勘とか物質設計的考察の披露は第一に望ましいことであるが、組織やポリシーに関する方策の議論も、今後の活性度と収量を上げるために大事であろう。」

研究会には、物理・化学の両分野から多数の参加が得られ、極めて盛会であった。以下にそのプログラムと講演概要を記す。

（現）農林省・通商省・文部省・内閣省

（現）大蔵省・農林省・通商省

プログラム

5月10日（月） 摘天然物質と人工物質—半金属と半導体の間を例として—

10:00～10:20 中 摘天然物質と人工物質—半金属と半導体の間を例として—
田沼 静一（東大物性研）

10:30～10:50 One-dimensional metals along dislocations
福山 秀敏（東大物性研）

11:00～11:20 新しい層状物質の探索と合成
山中 昭司（広島大工）

（現）大蔵省・農林省

11:30 ~ 11:50	一般原子価則にもとづく新しい化合物の開発	黒田規敬, 仁科雄一郎(東北大金研)
13:30 ~ 13:50	バンド型ヤーンテラー相転移の生じ易い物質	望月和子(阪大基礎工)
14:00 ~ 14:20	無機結晶特に遷移金属カルコゲナイトの将来性	三本木 孝(北大 理)
14:30 ~ 14:50	金属性化合物における分子間相互作用の指向性とその制御の可能性	小林速男(東邦大 理)
15:00 ~ 15:20	分子設計の勘どころ — 導電性有機錯体を念頭に —	木下 実(東大物性研)
15:45 ~ 16:05	新しい有機導体及び有機超伝導体の設計, 合成	斎藤軍治(分子研)
16:15 ~ 16:35	高導電性が予測されるハシゴ型共役ポリマー	白川英樹(筑波大物質工)
16:45 ~ 17:05	何のために物質開発を志すのか — 光物性の立場から	国府田隆夫(東大 工)
<hr/> 5月11日(火)		
9:30 ~ 9:50	混合原子価と光励起金属	小林浩一(東大物性研)
10:00 ~ 10:20	物質の polymorphism と電子状態の manifold	
	豊沢 豊, 那須塗一郎, 滝本淳一, M.Schreiber (東大物性研)	
10:30 ~ 10:50	価数搖動物質の展望	糟谷忠雄(東北大 理)
11:00 ~ 11:20	フラストレーション・量子効果・非線形緩和の著しい低次元磁性体	平川金四郎(東大物性研)
11:30 ~ 11:50	見果てぬ夢・物語り — 中程度の圧力下における物性と構造 —	長谷田泰一郎(阪大基礎工)
13:30 ~ 13:50	結晶対称性の考察にもとづく物質開発	
	石橋善弘(名大 工), 中村輝太郎(東大物性研)	
14:00 ~ 14:20	酸化物の材料開発の一つの立場から	山田智秋(武藏野通研)
14:30 ~ 14:50	非平衡低温プラズマによる物質開発	箕村 茂(東大物性研)
15:15 ~ 15:35	表面に準拠した新物質の開発	村田好正(東大物性研)
15:45 ~ 16:05	無機材料の研究開発	石沢芳夫(無機材研)
16:15 ~ 16:35	物質開発推進の具体策	伊達宗行(阪大 理)

擬天然物質と人工物質—半金属と半導体の 間を例として—

東大物性研 田沼 静一

半導体方面の物質開発を昔に振り返って見ると、戦後(1952) Siemens の H. Welker の開発した III-V 化合物が先ず目につく。(これもじっさいは探索的開発であり、III-V のうちのあるものは 1928 年に作られた記載がある)。III-V 族化合物は IV 族の Ge, Si と比べて(i) 物質のバリエティがきわめて豊富、(ii) InSb など band 端が spherical で Ge, Si よりシンプル、(iii) high mobility, などの特徴があり、今でも研究されているものがあるほど半導体物理に豊饒さを与えた。III-V 族化合物は天然に存在するかどうか知らないが存在しても不思議ではない素直な安定な物質である。このような物質を今、擬天然物質と呼ぶ。一方 IC とか MOS とかあるいは江崎氏の創始した半導体超格子(InAs-GaSb 等々)とかの、それをつくる物理的・化学的環境は天然には存在しないような人工物質がある。人工物質は元来物質設計的思考の産物である。TTF-TCNQ などはドナー・アクセプタの組合せでつくられたかなり人工物質的性格の強いものであろう。

擬天然物質の方は、トランプのカードを開けてみるようなもので、合成して見るまで、どんな面白い性質がかくされているか(あるいはつまらないか)、はかり知れないところもある。最近の例で希土類シェブレルの磁性超伝導などその例であろう。人工物質では物質設計の創意工夫とそれが設計通りに出来上るときの喜びが醍醐味であろう。(生れたものが人智の予想を超えて素晴らしいということもあるかもしれないが)。この辺り、物質開発といって漫然と一緒に考えず、予め期待を見定めておくべきではなかろうか。

自分のことに戻ると、物質開発の経験は貧しいが、Welker の III-V 化合物とはちがって、V 族同志の Bi-Sb 合金というのをつくった。この合金が全溶であることは実に 1892 年から知られているし、両端の Bi, Sb が(半)金属であることはやはり古くから分っている。しかし Sb のある組成範囲で合金は半導体になるのではないかという予想を得て、目的意識的に合成して、ギャップが負から正に、つまり金属から半導体に、組成をパラメーターにして連続推移する系を開発した。また白色の錫は金属であるが低温ではダイヤモンド型の灰色錫が安定である。 -35°C 位で放置すると比体積が増し灰色の粉体に変ることが知られている。室温で安定で且つ粉体にならないダイヤモンド型の錫を作ろうと試みた。約 1 at% のゲルマニウムを固溶することで室温でも安定化され、約 2 at% の水銀を固溶させることでバルク性が保たれる。そして三元の Sn-Ge-Hg 合金をつくったところすべての条件を具えており、たしかにナロウギャップの半導体で、且つ

著しい不純物導伝を示し、しかも 5.1 K 付近で超伝導になった。この超伝導はどこから来ているか調べていない。

最近われわれはグラファイト・インターラーションを研究しているが、ある低温（たとえば 30K）でグラファイトに H₂ がインターラート しはしないか想像し、テストの準備中である。H₂ はヘリウム原子のように安定で、グラファイトと反応はすまいと思われる一方、Cl₂ は -40°C 以下でのみインターラートしているという報告があるところから、H₂ でもどうであろうか。

以上前座的報告をした。

1D metals along dislocation

東大物性研 福山秀敏

1970 年代になってから 1 次元的な導体が物性物理の対象として登場した。そこでは種々の相転移現象が観測された。電荷移動錯体に限ってその代表的な例を見ると

1970 NMP-TCNQ

1973 TTF-TCNQ (ペイエルス転移)

1980 (TMTSF)₂ PF₆ (スピンドラフト波、圧力下で超電導)

1981 (TMTSF)₂ ClO₄ (常圧で超電導)

とくに超電導となる (TMTSF)₂ PF₆ 乃至は ClO₄ は興味をひいている。

このような鎖状の有機導体を人工的に作る努力の源には、1964 年の Little の提案がある。彼は側鎖を持った 1 次元系では超電導転移温度、T_c が高くなることを指摘した。(TMTSF)₂ X 系で現在見出されている T_c は 1 K 程度であり、余り高くななく通常の BCS 機構で理解されるものである。これは、Little の提唱している機構が働くような構造を実際に結晶として作ることが困難であり、現存する有機導体ではそれが未だ実現していないことを意味する。

Little の機構が必要とする構造の特徴は、分極しやすい分子に囲まれた 1 次元的な電子の道があることである。有機導体のデザイン上の問題点は、電子の動く道筋とは空間的に隔れた（且つ適当に接近した）所に大きな分極しやすい分子を規則的に積み重ねるところにあろう。この問題点を避けるために発想を転換して、まず安定な 3 次元的な絶縁体或いは半導体を用意し、その後に 1 次元的な電子の通り道を作ることを考える。そのためには、dislocation を使うことが可能であろう。実際、最近、CdS, p-Ge 等で dislocation に沿っての電気伝導が観測されるようになっている。今までのところ、dislocation の数を意識的に変化させた実験では温度が下がると共に、抵抗が大きくなり、金属的にとどまる例はないが、① host 物質 ② dislocation の型、方向、数により種々の場合が考えられる。更に、decoration により、dislocation に沿って金属を入れることは可能性をひろげる。

最近の CdS 等に於ける高温での大きな反磁性の観測は、試料が pressure quench された時のみに見出されることから、上の可能性との関連があるかも知れないと考える。

dislocation について竹内伸先生からいろいろ御教示頂きました。感謝致します。

明一耕作・湯川田場・西条大介東

新しい層状物質の探索と合成

新規な層状物質の合成技術として、イオン性あるいは共有結合性の無機結晶では、安定な生成域が組成と温度、圧力によって相平衡図上に規定されるため、単結晶の育成や晶癖、粒径のコントロールはできるが、有機化合物の合成過程に見受けられるような特定の官能基だけを修飾し、段階を経て目的物質を得ようとする“反応の設計”は困難とされてきた。しかし、無機結晶においても、層状構造を有するものでは、層状構造を破壊することなくこの層間に異質のゲストを挿入し、結晶構造を部分的に化学修飾できることがある（インターラーション）。

インターラーションを利用する層間修飾の方法は次の 7 種類の反応に大別できる。1) 層間吸着、2) イオン交換、3) グラフト反応、4) 層間架橋、5) 層間利用触媒反応、6) 電荷移動、7) 酸化還元。化学の分野では、母結晶とゲストの相互作用の解明、二次元空間にとじ込められたゲストの挙動や特異な反応、新しいタイプのミクロな複合材料への応用などに興味がもたれているが、グラファイトや遷移金属カルコゲン化物で知られるように、電荷移動を伴う反応では母結晶の電気的性質が著しく変化することがあり、物性面でも今後の展開が期待できる。

インターラーションの逆反応には、単に層間よりゲストを取り除くというだけでなく、直接的には合成できない新しい層状物質を得る反応としての興味がある。一例として、 VS_2 や CrSe_2 のように封管中の直接反応で合成し難い層状物質は、一旦、層間にアルカリ原子を含む LiVS_2 や KCrSe_2 のように三元化合物をまず合成し、その後非水溶媒中で酸化反応を行い、Li や K を層間より抜き取る方法がとられる。ここでは層間の原子は層状構造を作り出す鋳型のような役割を果している。 CaSi_2 でもカルシウムが鋳型となって、シリコンの六角網目層構造を含んだ結晶を形成する。現在、 CaSi_2 と同形の CaGe_2 も含めて、ヨウ素あるいは電極酸化により層間よりカルシウムを取り除き、層状シリコンおよびゲルマニウムを合成する反応を試みている。

一般原子価則にもとづく新しい化合物 の開発

東北大金研 黒田規敬, 仁科雄一郎

MX₂ 遷移金属化合物 (M=IVb, Vb, VIb ; X=VIA), IIIa-VIa 族化合物および IVa-VIa 族化合物には層状の結晶構造を有するものが多いため、最近多くの興味が持たれている。ここではこれらの化合物の電子配置をPearsonの一般原子価則にもとづいて統一的に考察した。それにより、これらの化合物での最近接原子配置が、価電子数と陰イオン数との関係において互いに類似性の強いことが明らかにされた。この規則に従う最近接原子配置の連結により作られる結晶の構造は、CdI₂ 的層状構造とルチル的3次元構造とに大別することができ、両者は化学結合の組換えにより、金属原子とカルコゲン原子の相対位置を変えることなく、互いに変換できることが示された。ここで、1化学式当りの体積は一般にルチル的構造の方が CdI₂ の層状構造より約 10 % 小さい。これらの事実は、上記物質の層状相に静水圧を加えればルチル的3次元構造に変換できる、という可能性を強く示唆している。もしこのようにして高圧相化合物が得られたならば、それらは物性的に次のような特質を有していると期待される。

- (1) 自然界に存在しない新しい物質である。
- (2) 単結晶層状化合物を試料に用いれば、単結晶のルチル型構造が得られる。
- (3) 熱的に準安定であるため、種々の物性測定を常圧下で行なうことができる。
- (4) バンドギャップ、フェルミ面等における、化学結合の変化に由来する効果を同一物質において探究することができる。例えば、層状相が半導体である TiS₂ のルチル相は金属となる可能性が高い。

なお、圧力下での層状物質の物性には今なお不明な点が多く、高圧相への転移に至る過程自体、大変興味のある問題である。

バンド型ヤーン・テラー転移のおこりやすい物質

阪大基礎工 望月和子

物質の構造相転移の機構の解明は固体物理の基本的な重要問題のひとつである。種々の物質に対して、おこりうる構造変化を理論的に予言することは可能であろうか。我々は構造転移の機構として、強い電子格子相互作用を通して生じるバンドの変形が重要な役割を果すものを広い意味での「バンド型ヤーン・テラー機構」とよび、この機構に基づいて IT 型結晶構造をもつ TiSe₂, TiS₂ の構造転移の解明と、VSe₂, CrSe₂ の構造変化に対して予言を行った。TiSe₂ は bonding バンド

(主として Se の 4p 軌道) と antibonding バンド(主として Ti の 3d 軌道) が僅かな重りをもつ半金属, TiS_2 は狭いギャップをもつ半導体である。 $TiSe_2$ は 202K で 2 次の構造転移をおこし, 転移点以下で観測された $2a_1 \times 2a_1 \times 2c$ の超格子は 3 つの L 点に対応する波フォノンモードに重ね合わせて作られる。 TiS_2 では X 線回折で $2a \times 2a \times 2c$ の超格子に対応する diffuse line が観測されてはいるが, 低温まで転移はおこっていない。金属的性質を示す VSe_2 , $CrSe_2$ では d 電子数が Ti に比べて V で 1 個, Cr で 2 個余分なため, これらの物質では d バンドが Fermi 面を形成している。 VSe_2 は 110K で 波数 $[\frac{1}{4}a^*, 0, 0.3c^*]$ の構造に転移するが変形のパターンは分っていない。 $CrSe_2$ は 180K と 160K の間で転移をおこしているらしいと報告されているが, 超格子の直接の観測はまだない。我々の理論では電子格子相互作用による bonding バンドと antibonding バンドの反発の効果と, Fermi 面近傍のバンドの変形(ネスティング効果)の両者を考えていて, 更に電子格子相互作用の波数モード依存性が取り入れられている。Ti 化合物では, p バンドと d バンドの結合が, V や Cr の化合物では d バンド内の結合が重要である。小さな歪みに対しては, 格子変形による電子系のエネルギーの下りは電子感受率 $\chi(q, \lambda)$ (q は波数, λ はモード) に比例する。Tight-binding 近似で求めたバンドに基づいた $\chi(q, \lambda)$ の計算によれば, $TiSe_2$ は $q = \Gamma L$ の transverse モード ($L_1(1)$ モード) の変形に対して電子系のエネルギーの下りは最大である。さらに, 電子格子相互作用を媒介とするイオン間相互作用を取り入れて格子振動を扱い, $L_1(1)$ フォノン・モードのソフト化を示し, $TiSe_2$ の転移が $L_1(1)$ モードの凍結によるものであることを解明した。 TiS_2 ではバンド・ギャップのために $\chi(q, \lambda)$ の温度変化がほとんど得られず, 構造変化は期待できない。また, VSe_2 に対しては $q = \frac{1}{2}\Gamma M$ の longitudinal モードに対応する変形を, $CrSe_2$ では $q = \Gamma K$ の K_3 モードの凍結に対応する変形を理論的に予言した。

無機結晶特に遷移金属カルコゲナイトの将来性

北大 理 三本木 孝

遷移金属カルコゲナイト(MX_n)の低次元性に注目した研究は極めて多い。しかし未だに未解決の問題、未開拓の物質も多い。

次のような物質群が研究対象とされてきた。

M_3X_4 [低次元ないし異方的三次元伝導体。合成、物性：石原・中田、バンド計算：押山；82年春分科会]

MX_2 [電荷密度波(特に構造)と二次元ないし異方性の強い超伝導体の典型。派生物質としては多くのインターラーション化合物]

MX₃ [電荷密度波 (特にダイナミックス, パイエルス・フレーリッヒ伝導) の典型的物質。派生物質としては I₂, N₂H₂などのインターラーション化合物。Fe₃NbSe₁₀, I₄Nb₁₂Se₄₈などがある。]

MX₅ [金属的, 著しい電気抵抗極大を示す。これが相転移によるものであるかについて異った意見もある。結晶構造についても異った結果が発表されている。]

その他存在が確定していない物質も多い。合成の際にハロゲンや石英と反応するおそれもある。

残された問題の例

MX₂ [1T-VSe₂, 1T-TaS₂ の電荷密度波構造]

MX₃ [結晶のストイキオメトリー : 阪大産研, 吉川他, パイエルス・フレーリッヒ伝導に対する輸送現象以外のアプローチ, NbSe₃ の超伝導]

研究手法の例

結晶構造の確認, 得られた物性データの再現性のなさは, 時として新しい物質, 新しい現象の発見を導く。であるから平凡な回折実験と平凡な手段による物性の測定が重要である。技術的には微細な結晶を扱うテクニック, 分析手段の総合化が望まれる。後者には個々の研究機関に閉じない広い協力体制を必要とするのではないか,

金属性化合物における分子間相互作用の 指向性とその制御の可能性

東邦大 理 小林速男

導電性化合物の研究は有機半導体以来の歴史をもっており, 最近急速に発展しつつある。元来, 導電性には独立単位としての分子の概念と結びつき難い概念であり, この様な系で金属性を追求する事は分子の独立性を破壊していくことを意味する。

周知の様にこれまでの金属性化合物では一方向に“分子性”が破れているがその理由は平面分子が積み重なってカラム構造をとり, 分子面に垂直方向に分布するπ電子やdz²電子が一次元バンドを形成する事にある。TTF-TCNQ や KCP を含む多くの一次元金属系でパイエルス不安定が低温で金属状態を破壊しているのが観測され, また一方では CDWを無散乱に格子中を走らせる具体的方策が現われていない現状では高電導性を追求するためにはこれまでと異なる考え方を導入する必要が感ぜられる。Bechgaard らによる SDWや超電導性を示す(TMTSF)₂PF₆等の合成は合成金属系に新たな可能性を与えたものと言える。また有機化合物が超電導性を示しうる事が現実化し合成化学者の興味を呼び起しつつあると期待している。この方向を進展させる事は着実な前進を

見通す事が出来、また現実的であると思われる所以(TMTSF)₂X 系に代表される低温まで金属性を保ついくつかの系の構造を分析し二次元性の導入という観点から構造的特徴を考えようとした。

硫黄やセレンを含む化合物においてはカルコゲン原子を分子中に導入することにより原子波動関数の空間的ひろがりを増大させ Se……Se 等の局所的相互作用を分子間で起こしていると考えられる。このため(有機分子系では)分子全体にひろがったπ電子系のみが主役であったこれまでの化合物(特に TCNQ などの軽原子のみからなる化合物)と異なりカルコゲン原子のσ電子間の相互作用が重要となり、また、σ-系、π-系が分離されなくなっていると思われる。このような事情が二(三)方向に金属性を示す系にとっては本質的であると推論している。この考え方は合成金属は一次元的であるとの通念を越えて新しい化合物を創り出す指針となり得ると思い、この立場から今後出現するであろう有機性金属(あるいは金属性錯塩)についていくつかの例を述べた。

分子設計の勘どころ —導電性有機錯体を念頭に—

東大物性研 木下 實

有機結晶の電気伝導性の研究が組織的に行なわれるようにになってからすでに 30 余年を経た。その間着実に進歩してきたが、現象面・物質面で特筆すべき進歩は、ほゞ 10 年毎に起っている。特に現象面では、TTF・TCNQ 以来 8 年の短時日で超伝導を示す(TMTSF)₂X (X = PF₆, ClO₄ etc.) が見出された。この TTF から TMTSF に至る過程には、多少の糺余曲折があったかも知れないが、種々の物理実験と理論に支えられた分子設計ないしは物質設計の思考があり、物理と化学の見事な協力があったと思う。

一方、TMTSF を TTF family の一員と見なす立場に立つと、TTF が脚光を浴びるようになって約 10 年を経た今日、そろそろ新しい化合物 — TCNQ family や TTF family とは異なるタイプの分子 — が案出されてもよい時機にきている、今回はこの見方に立って、新化合物を模索することを試みた。目標は高い導電性の有機錯体 — あわよくば超伝導体 — の構成分子となる電子供与体または受容体の設計・製作である。

そのためには、TTF を採用した際の考え方や TTF から TMTSF に至る間に提案された種々の示唆が参考になるし、また従来使われてきた代表的な電子供与体や受容体の化学的な特徴を、どう直感的に把握するかが問題になる。直感的というと科学的でないようだが、ここで云うのは種々の理論や実験から抽出されたいいくつかの見方にその人の経験を加味したものである。

時間の都合で 4n + 2 規則という一つの見方を紹介し、従来の化合物の特徴をサーヴェイした。この見方をすると、TTF 分子の骨格は電子供与体として理想に近いものであることが結論され、

これを凌駕する化合物を設計するにはかなりの発想の転換が必要となる。他方 TCNQ は確かに代表的な電子受容体ではあるが、まだ改良の余地はありそうで、2種の可能性を示唆した。この中には on-site Coulomb repulsion U が小さくなる可能性をもつものがあり、Perlstein の提案している錯体との関係でも試してみたいものがある。

新しい有機導体及び有機超伝導体の設計、合成

分子研 齊藤 軍治

高電導性有機物の合成・物性研究の流れの中で、最近における有機超伝導体($TMTSF)_2X$ の発見は一つの記念碑である。これら有機超伝導体の特徴的物性は他の organic metal と比較すると次のように示される。① Peierls 転移を示さない。相転移として SDW, X の order-disorder による転移が観測される。② chain 間相互作用が強く、単純な準一次元系とみなせない。

有機超伝導体をいかに合成するか、その設計条件を探索することは化学者にとり極めて重要な課題と云えよう。我々は次の事項をこの研究の出発点と考えている『 organic metals の宿命的特性：Peierls 転移をいかに押さえ込むかが有機超伝導体を設計するに必要な最低条件である』。そのためにはどうしたら良いのか。(1) 次元性の増加を通してフェルミ面を modify し Peierls 転移を smear した例がある。(HMTSF・TCNQ etc.), (2) 弱い非周期性(disorder)の結晶中への導入(DMDETSF・TCNQ 成分の非対称性から), DEPE (TCNQ)_{4.5} (H_2O)_x (H_2O の配向、位置から) もフェルミ面をぼかし $2 k_f$ 変位に対し結晶を強くする効果がある、(3) 物理的に加圧し転移を押さえ込む(HMTSF・TCNQ)方法もある。(2)の方法は魅力的であるが、変位の smearing に必要な非周期性の程度、導入法がまだ確立しておらず今後の課題である。

化学的手段により Peierls 転移を押さえ込む方法が見出されたなら、それは有機超伝導体開発へ繋がる道を開く重要な鍵となる。我々は以下の criteria を、低温まで金属的挙動を示す有機導体の設計指針とし、種々のドナーを合成、それらの錯体単結晶を育成し、その物性を研究している。(1) on site Coulomb 斥力の減少、(2) transfer 積分(t)の増加、(3) chain 間相互作用の増加。但し(2)に於ける t_{\perp} の増加と(3)の指針は同一の結果……低次元性の放棄……を導く。一次元性を保持しつつ Peierls 転移を消失させるには別の合成の観点が必要である。

今回発見した錯体は(BEDT-TTF)₂ClO₄(1,1,2-trichloroethane)_{0.5}で示される陽イオンラジカル塩である。① この錯体は硫黄を hetero atom として含むドナーより成り、高(超)伝導を示すことが知られているセレン化合物ではない。それにも拘らず② 1.4 Kまで金属的挙動を保持し高伝導である(σ_{max} (16K)= $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$)。③ Peierls 転移が消失している。

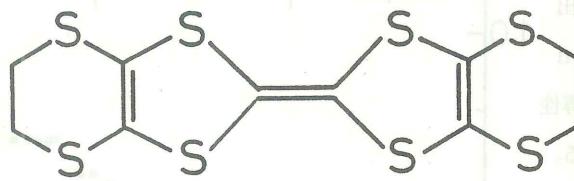


図1 BEDT・TTF

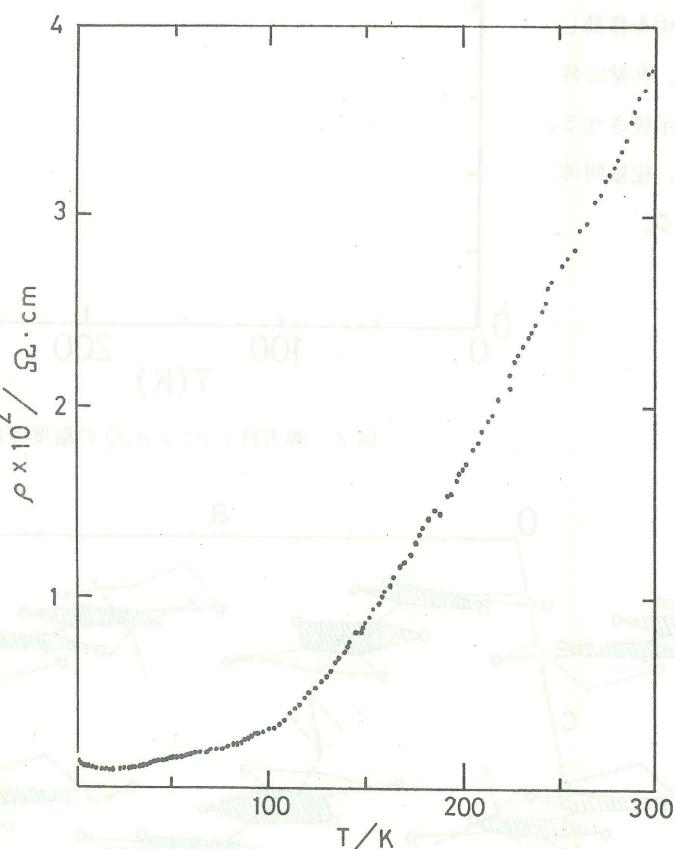


図2 $\rho_{\perp}(a\text{-軸方向})$ の温度変化

④ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 型超電導出現に必要と考えられる chain 間相互作用が強く、その電導性はほとんどが二次元的である。

⑤ chain 間相互作用の大巾な増強のため、他の organic metals とは異なり、chain に垂直方向の電導性が秀でている。

⑥ 伝導電子は硫黄原子の構成する二次元的網の中を移動していると考えられ、非常に特異的な伝導機構を示唆させる。この研究は分子研、榎敏明博士との協同研究である。

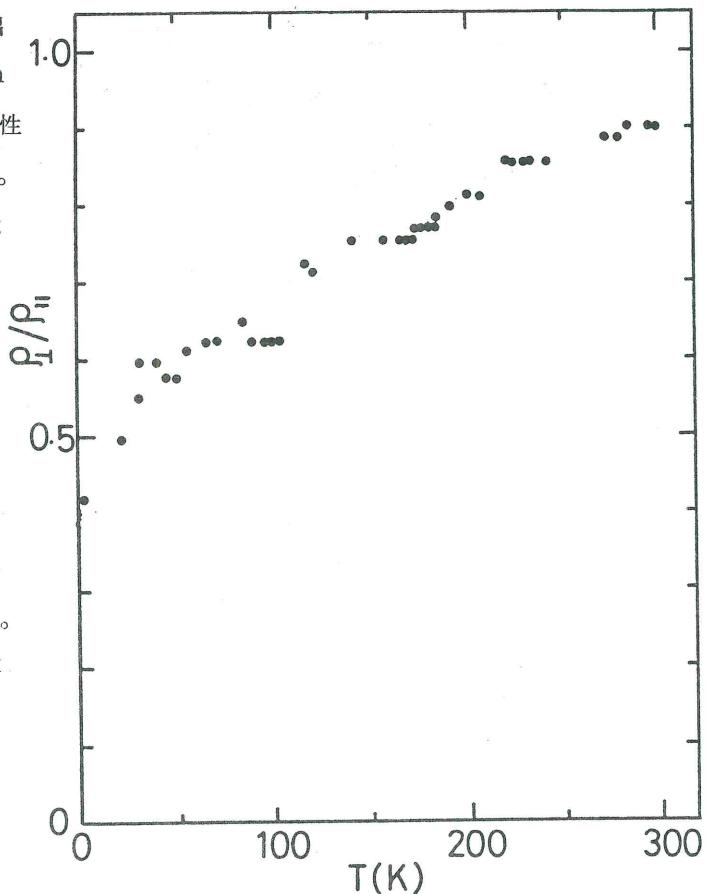


図 3 異方性 ($\rho_{\perp} / \rho_{\parallel}$) の温度変化

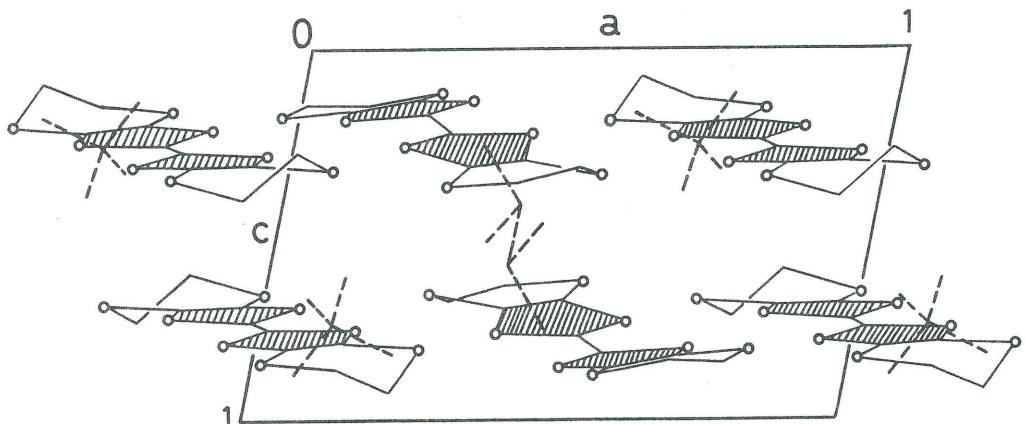


図 4 結晶構造(東邦大、小林速男教授による)の模式図、BEDT・TTF の TTF moiety を斜線、硫黄を○で示す。点線は ClO_4^- , 1.1.2-trichloroethane (disordered) を表わす。

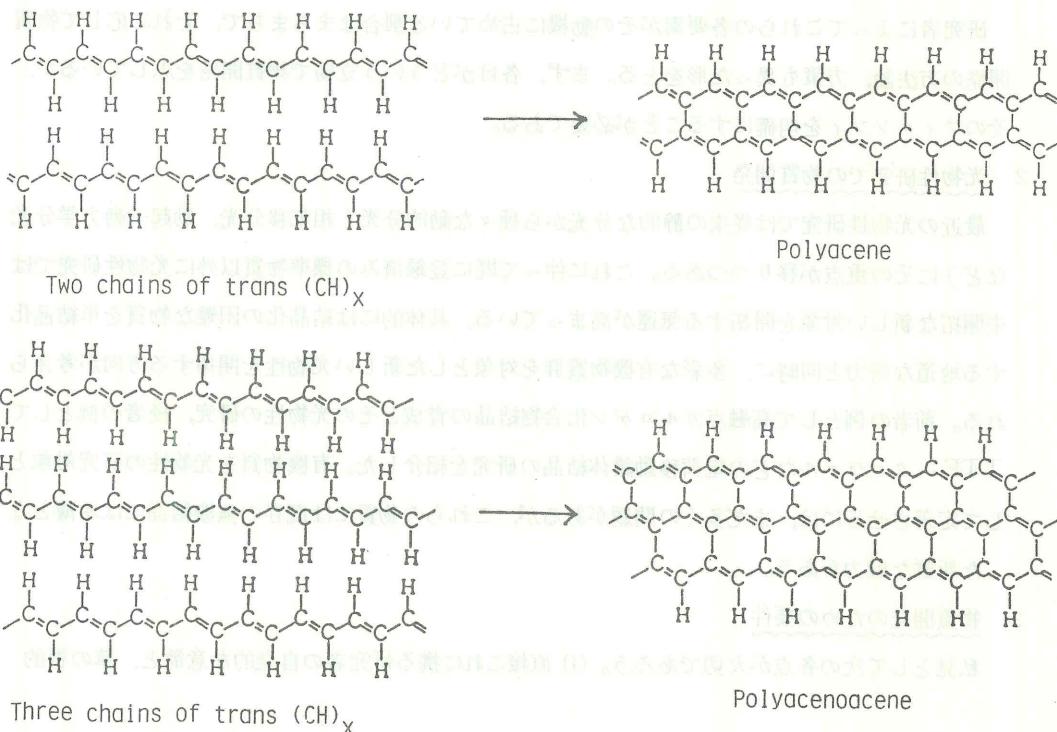
高導電性が予測されるハシゴ型共役ポリマー

筑波大 物質工 白川英樹

いわゆる低次元合成金属の多くはそれ自体で伝導性ではなく、部分的な酸化や電荷移動反応が必要である。典型的な一次元 π 共役ポリマーであるポリアセチレンもこの例外でなく、シス型、トランス型共に半導体ないし絶縁体であり、部分的な電荷移動をともなったいわゆるケミカルドーピングによりはじめて導電性が発現する。一方、二次元 π 共役ポリマーともいべきグラファイトはポリアセチレンのように結合交替がないため伝導帯と価電子帯は接している。層間にインターフラントを入れて電荷移動を起こさせるとさらに導電性は増加するが、そのままで十分大きい導電性を持っている。

ここで述べるハシゴ型共役ポリマーは複数の共役連鎖間が共役を失なわないように規則的に共有結合または配位結合で架橋した型の有機高分子化合物を指す。ハシゴ型ポリマーはポリアセチレンよりも一次元性が劣るためパイエ尔斯不安定性がおさえられるため、グラファイトのように金属的性質を示すに至らないまでも、バンドギャップのせまい半導体で高導電性が期待できる。

下に示した図は複数のトランス型ポリアセチレンからハシゴ型ポリマーのできる様子を示したものでグラファイトの六方格子を一次元リボン状に切り取ったパターンと同じである。もちろん、シス型ポリアセチレンを複数並べても別のハシゴ型ポリマーができる。このようなハシゴ型ポリマー



はグラファイトのように二次元に拡がった物質ではなく、むしろ一次元ポリマーに類似した機械的性質を示すと考えられ応用にも興味が持てそうである。現実にこのようなポリマーとしてポリアクリロニトリルの熱処理したものはポリアセンの一部の炭素を窒素で置きかえたものが古くから知られている。最近、寺尾らはポリフェノールの熱処理により金属光沢を有するポリアセノアセン類似化合物を合成しその性質を調べているが、ポリアセチレンと同様にいかに構造欠陥のない規則正しいポリマーを作ることが重要である。

何のために物質開発を志すのか—光物性の立場から

東大工 国府田 隆夫

1 物質開発の動機

物質開発に携わる研究者の動機は個人によって、またその所属機関によって多様だろうが、現在我々の意識にある主な動機としては次のようなものがあろう。(i) 物性物理自身の自律的な発展により従来の標準物質以外の新しい(エクゾチックな)物質に関心が高まったこと、(ii) 現象の細部にこだわりがちだった今迄の傾向への反省から、より広い物質を対象に取り込んでその体质を改善しようとする欲求が生じたこと、(iii) 純粹性志向的な物性物理の限界から、他の分野、特に化学への接近によって新しい活力を獲得する必要に迫られたこと、(iv) 新材料に対する応用上の要請が直接、間接の影響を及ぼしていること。

研究者によってこれらの各要素がその動機に占めている割合はまちまちで、それに応じて物質開発の方法論、方策も異った形をとる。まず、各自がどういう立場で物質開発を志しているか、そのフィロソフィを明確にすることが必要である。

2 光物性研究での物質開発

最近の光物性研究では従来の静的な分光から種々な動的分光(相転移分光、励起子動力学分光など)にその重点が移りつつある。これに伴って既に登録済みの標準物質以外に光物性研究では未開拓な新しい対象を開拓する気運が高まっている。具体的には結晶化の困難な物質を単結晶化する地道な努力と同時に、多彩な有機物質群を対象とした新しい光物性を開拓する方向を考えられる。前者の例として高融点カルコゲン化合物結晶の育成とその光物性の研究、後者の例としてTTF-クロラニルなどの電荷移動錯体結晶の研究を紹介した。有機物質を光物性の研究対象として定着させるには、まだ多くの問題があるが、これらの物質には既存の無機結晶には希薄となった新鮮な魅力がある。

3 物質開発のための要件

私見として次の各点が大切であろう。(i) 直接これに携る研究者の自発的な意欲と、草の根的

な研究者に不遇を感じさせない研究体制が何より大切と考える。上意下達的な制度や、職制、研究費などによる圧力は永い目で見れば有害無益だろう。(ii) 合成化学、結晶成長などの専門家を重んじること。しかしそれと同時に必要な試料は自分自身で作るという心構えをもつこと。(iii) 多量の文献に溺れず、物自体への感興を大切にすること。(iv) 泉の涸れかけた対象だけに縋るのは多様な自然界を不完全系で無理矢理に閑散展開するようなものだろう。特定の対象だけではなく広い視野で物質世界を眺める余裕をもつこと。そのためには他の分野の研究者との交流に努める寛容で誠実な熱意が必要。(v) 「どこに物理があるのか」という(外からだけではなく内心の)声に怯えないこと。(vi) 物性物理固有の技術的、理論的パターンと不即不離の関係を保つこと。これに固執しても、また無視逸脱しても健全な発展は望めない。(vii) 最後に、オリンピック化した国際会議の風潮によって、研究の自発性、自律性が損われることのないような自覚を(特に研究指導者が)もつこと。以上、いずれも当り前すぎることながら、物質開発の建設的な体制を作るためには、これらを建前だけに終らせない基盤が前提条件となるだろう。前途はまだ遠く険しい。

混合原子価と光励起金属

東大物性研 小林 浩一

電子格子相互作用の模様は、1次元と3次元では可成り違っている。3次元電子格子系では相互作用の強さがある限界を越すと、自由ポーラロン状態よりも、局在した自己束縛状態が安定になる。この二つの状態間にはポテンシャル障壁があり、自由ポーラロン状態は準安定状態である。1次元系では、相互作用の大きさ如何に拘らず、自己束縛状態は常に安定状態で、自由状態との間には障壁はないから、自由状態は準安定状態としても存在せぬことが理論的に予測されている。

この1次元系に特有な電子格子相互作用を実験的に確めるのに適当な物質として、 $\text{Pt}^{4+}-\text{Cl}^-$ $\text{Pt}^{2+}-\text{Cl}^-$ Pt^{4+} -鎖からなるハロゲン架橋白金混合原子価化合物(この場合ハロゲンは Cl^-)を考えられる。この鎖の特徴は、白金の2価、4価が交互に鎖上にならんでいる他、 Cl^- の位置が鎖上で Pt^{4+} 側に近よっていることである。この鎖の構造は次の様に理解される。今、 $\text{Cl}^--\text{Pt}^{3+}-\text{Cl}^-$ $\text{Pt}^{4+}-\text{Cl}^-$ の鎖を考える。対称性からいって Cl^- は Pt 間の中点にあるので、これはバンドが半分うまたった1次元金属である。この金属の一つおきの Pt^{3+} の電子を隣の Pt^{3+} に励起し、鎖上に電荷移動励起子の列をつければ、一次元系の電子格子相互作用による不安定性のため、励起子は格子変位を伴う自己束縛状態にたちちに落ちこむ。この場合、格子変位は Cl^- の軸上で中点からの移動により実現され、これにより励起子は鎖上に凍結される。この状態がハロゲン架橋混合原子価鎖である。これは又、1次元金属が $2k_F$ パイエルス転移をおこし、 Cl^- の中点からの変位とともに一つおきの Pt^{3+} に電荷が強く局在した状態ともいえる。ハロゲン架橋混合原子価鎖上で Pt^{2+} から

Pt⁴⁺へ光によって電荷移動励起を行うことは、上のプロセスの逆プロセスを光で行うことで、この際 Cl⁻は中点にうごき、したがってバンドギャップは消滅し金属的になると予想される。即ち、絶縁性混合原子価鎖を、光により金属に変えうる可能性があるわけである。

我々は、ハロゲン架橋混合原子価鎖として Wolfram's red 塩を採用し、光吸収、散乱、発光の測定を行ったところ、たしかに電荷移動励起子（今の場合金属的である）の自己束縛状態への緩和の様子が1次元系の特徴を示し、電荷移動励起子の生成に伴い Cl⁻が Pt 間の中点に移動してゆくことがわかった。これは励起子が金属的であることから、光により局在化した金属様状態がつくれることを示すものであるが、Wolfram's red 塩では、励起強度をあげると鎖の切断がおこり、巨視的な金属状態の実現は不可能であることがわかった。しかし、ハロゲン架橋混合原子価物質は多数あり、高励起によっても破壊しない化合物を現在探索中である。

物質の polymorphism と電子状態の manifold

東大物性研 豊沢 豊、那須奎一郎
滝本淳一、M. Schreiber

我々の幼い頃には、玩具をばらばらにしてはまた組立て替えるという楽しみがあった。これは物質開発の喜びにも通じる。しかしここれまでの物性科学は、ばらすことばかり熱中して組立てる喜びを忘れていたのではないか。そのことへの我々なりの反省も含めて、理論家としての物質設計論を試みる。

我々は物質を直接その構成要素にばらすかわりに、物質の電子的・構造的存在様式を支配する幾つかの要素的機能に着目する。当然ながら、電子のサイト間移動エネルギー T、電子間クーロン U、電子-格子緩和エネルギー S、ドナー・アクセプター間電位差 Δ、フォノン・エネルギー ω、サイト当り電子数 ν などに加えて、次元性、bond topology など1次構造での幾何学的要素を考えられる。これらの要素的機能のあらゆる可能な組み合わせによって、既知の物質を再現するだけでなく、新物質、新存在様式の可能性をさぐってみたい。

勿論道は遠い。手始めに我々がさぐりを入れたのは、環状 N サイト - N 電子系の、T、U、S 三角面上での相図 ($\omega \rightarrow 0$ の断熱極限に限る)，換言すれば電子相關 U/T と電子-格子結合 S/T の競合の問題である。Tだけの一電子準位は右まわり左まわり ($\pm k$) の軌道縮重により、電子数 N = 4n - 2 (n = 1, 2, ...) のときに閉殻を作り、U, S を考慮すると S 頂点周辺部のみに 2 倍周期の CDW、その他の部分では格子ひずみのない SDW があらわれる。N = 4n + 1 は本質的に一電子または一正孔系であり、軌道縮重による Jahn-Teller ひずみがスピン frustration

の周辺に常に生じ、 $\omega \neq 0$ ではこれが polaron 的に動きまわって soliton のように振舞うが、S 頂点近傍では全体の二量化 (CDW) と共にこれも自己束縛する。N=4n は本質的に二電子系であり、軌道縮重した正および余弦波(軌道)に一電子づつ入った方が U に關し有利となって縮重が解け、S ≥ U で擬 Jahn-Teller 効果による CDW が起る。以上は芳香族分子で昔から知られている $4n+2$ 法則と密接な関係があるが、完全な対応はまだつけられない。 n を無限大にするといづれの場合も一次元 Hubbard-Peierls 系の相図に収斂する。このような極めて簡単な系で既に、次元性や bond topology の役割を垣間みることができるばかりでなく、大きな系での電子状態と 2 次構造には想像を絶する多様性がありそうである。

さて、T, U, S のそれぞれを大幅にかえることのできる物質群としては、有機化合物に止めを刺す。構成要素である各分子の大きさと構造に限りない自由度があり、これに応じて T, U, S 三原色の配色は自在にかえられよう。化学者の知恵と物理学者の論理のドッキングが物質開発の新局面を開くことを期待したい。

価数揺動物質の展望

東北大理糟谷忠雄

価数揺動状態はここ数年急速に研究の進んできた領域であり典型的には稀土類 4f 化合物にみられるが 5f 系さらには 3d 系にも拡大されると思われる。主な特徴は、最も局在モデルが良く当てはまると思っていた 4f 電子系が時空間に揺動を生ずることにより起る異常現象であって、① 強い intra 4f 間相互作用により常に（とは限らないが）原子内 4f 多体状態を保ち乍ら揺動する。（これが価数揺動の言葉の起源である。）② 揺動を起す起源は f-d, f-p inter-atomic mixing である。これは元来複雑な相互作用であるが、理論的には一体モデルを使いその場合はバンド計算が最も信頼できる値を与える。（但し、現実の系に於てはこの生の値に種々のポーラロン効果が加わり大巾に小さくなる（但し（q ω）依存性に注意）。

4f レベルの位置がフェルミ レベルよりずっと低い金属の場合の最も興味ある現象は dense Kondo state であろう。これは特に Ce-化合物に顕著に現われる。T > Ts ~ Tk (Ts は spin-fluctuation 温度と呼ばれる) では各磁性イオンはそれぞれ独立の Kondo state として振舞うが、T < Ts に於いて急速にお互いの coherence が発達して Kondo lattice (但し、その正体は今の所不明である。多くの理論計算があるが、いずれも本質を突いていない) を形成し、他の相互作用と干渉して複雑多様な新しい相転移現象を引起す。特に最近見出されたフェルミ準位上の非常に大きな状態密度（通常金属の千倍）が超伝導に転化し得る事実は興味深い。

4f レベルが正にフェルミ 準位上にある時は、非常に狭い、強いポーラロン効果（複数機構の混

じった)を持った擬(多体的)4fバンドが生ずるが、これは今の所主に Sm, Tm 化合物に見出され、今の所常にギャップをフェルミ準位上に作るように思われる。(新しい半導体?)ギャップ機構については s-d mixing model, Wigner crystal 等あるが確定はしていない。Ce-化合物の場合にはまた違った振舞いがみられ、むしろ 3d的バンドモデルの延長上にあるのではないかと思われる。なお、Ce の場合には原子(Cs, Ba の励起 4f状態)に見られる 4f 状態の expansion(5s, 5p closed shell 内の深いクーロンポテンシャルに捕った状態から遠心力によりはじかれて 5s, 5p の外側にゆるく捕えられた 5d と同じ程度に拡がった状態への遷移)が Ce(あるいは一部 Pr)の多彩な異常の一部(あるいは大部分かも)を引起しているのではないかと考えられている。いずれにせよ今後に多くの問題を残している興味ある物質群である。試料作成は多くの物質が高融点(2000°C 以上)という他にも価値不定性によってストイキオメトリの制御が難しく、世界的にもごく限られた研究所が良い試料を提供して世界的な共同研究が行われている。我が国に於ても試料作りの重要さの認識が更に向上することが望まれる。(試料作りだけで年間数百万円の経常費が必要である。主要センターではタンクステンルツボだけでもその程度消費している。)

フラストレーション、量子効果の著しい低次元磁性体

東大物性研 平川 金四郎

三角格子反強磁性体ではフラストレーションが大きい。Ising 磁性体では特に著しいが、低温で 120° 毎のスピン三角格子を作る Heisenberg ないし XY 磁性体でもフラストレーションの影響が強いと考えられる。このようなフラストレーションがおこると Hamiltonian の対角項の寄与を減殺するから、非対角項の影響が特に大きくクローズアップされる。又対称性を破るような小さい附加項の影響がクローズアップされ、このために縮退がとれて、LRO を作る場合もみうけられる。今回は非対角項のクローズアップに伴う、大きい量子効果について議論する。このことを強く強調したのは 1973 年の Anderson の論文で、彼は Resonance Valence Bond (RVB) で結ばれた、反平行スピントリ (その中でスピントリを交換した状態の線形結合をとる) で三角格子が覆われている状態が、単なる Néel 状態よりも遙かにエネルギーが低いことを変分法で示した。そして、低温ではこのようなスピントリが Bose 凝縮を起す可能性も示唆した。但し $S = 1/2$ についてである。

これに対し、本講演では、このモデルにかなう $S = 1/2$ の磁性体は今の所ないが、 $S = 3/2$ なら、この大きい量子効果を思わせるものがあることを示した。CsVCl₃ がそれで、これは $S = 1/2$ の反強磁性的鎖が、弱く反強磁的に結合して 120°構造をとっているが、低温の ordered phase で $\langle S \rangle$ は $S = 3/2$ の 40~30% しかないこと、0.3 K というような低温で自発磁化が逆に減少

し続けること、さらに最近の安岡らの NMR 測定では、系が特定の複格子磁化の方向をもたぬようふるまう（液体とていてる）ことを示した。但し、 CsVCl_3 内で 1 次的鎖があるということは解釈を複雑にするので、二次元的な物質についての研究が望ましい。その中で VCl_2 , VBr_2 , VI_2 は極めて有力な候補となりうることを指摘した。

主 要

見果てぬ夢・物語り——中程度の圧力下における 物性と構造

基 本 研 究 司 会 委 員 会

研 究 会 委 員 会 中 心 会 委 員 会

阪大基礎工 長谷田 泰一郎

「新物質の探索」を主題としたこの一連の研究会では、特に今話題になっている物質についてよりも、まだ話題になっていない新物質の夢の提案をしようという趣旨があったと思う。これ迄、毎度感じたことは、夢とか物理的着想とかと、技術的課題との距離というか、嗜み合わなさがもどかしかった事は確かで、今回は具体策を求められたと思う。しかし、その為もあったのか素直に言って、今話題になっているものを出なかつたのではなかったか。物理的着想にこだわることが新物質の開発の自由さを失わせるという意見には大いに賛成であるが、新しい物理を開発する新物質を探索することは、やはり重要な意識であると思う。

我々も、第 1 回（物性研だより、17 卷第 2 号、1977 年 7 月）で提案した夢が、いまだに見果てぬ夢になっているのは置いて、今回は、やや現実的な方策の可能性について二、三の実験結果を報告した。

かつて、基底一重項スピン磁性体を磁場中に置いた時、上から下りてきた準位と基底準位の交差する磁場値に達した所で、XY 面内にオーダーが起るのを見出しがたが、この時面内に異方性が無ければ、XY 系オーダーを実現できるかも知れないという事で、その手段として外から圧力をかけて結晶を適当に歪ませて異方性を制御出来ないかと考えたことがある。どう圧せばよいか分からぬままになっていたが、最近、低次元格子を加圧して次元性を制御することは可能であろうと思いついて——夢というよりはずっと現実の話であるが——始めた実験の二、三の結果を報告する。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ という 2d 格子スピン系に、静水圧 1 ~ 7 kbar 加圧して、X線解析と磁気的熱的測定を行っている。面内に比べて面間が確かに特に縮まったが、3d 的相転移への移行よりは 2d 的のまゝ T_N の上昇と、異方性の変化が認められた。うまい物質を開発して、次元性の制御の可能性と共に、むしろ見果てぬ夢の一つ XY 系を人工的に作製する事を再び検討しようと思っている。副産物として、超交換相互作用の研究に新しい方法論になるのではないか。

最後に「物質開発推進の具体策」（伊達案）の中に本邦における試薬業界の質的量的育成の方策を是非とり上げて欲しいと思う。新物質の開拓は拠点的も大事であるが又、日常的に思いついたらす

ぐやれる事が大事で、我々もせっかく思いついた事がちょっとした試薬が間に合わなくて、立ち消えになってしまう事が多いのである。

[研究会での報告よりは感想が主になってしまったけれども、この「新物質開拓」の研究会に持っている私の夢を、敢えて補足させて戴いた。]

以上

結晶対称性の考察にもとづく物質開発

名大工 石橋 善弘
東大物性研 中村 輝太郎

誘電体において、結晶の対称性を考察することにより、かくされた物性が明らかにされた例として、いくつかの結晶の強弾性をあげることができる。

強弾性とは、結晶に自発歪みが存在し、外力を印加することによって、いくつかの異なる自発歪みの状態間をうつりかわり得る性質である。¹⁾現在では、多くの強弾性結晶が知られている。強弾性は、(反)強誘電性あるいは、(反)強磁性などと共存することもある。通常強弾性は、高対称相(非強弾性相、常弾性相)から低対称相(強弾性相)への相転移によって生じる物性である。それに対し、相転移は知られてはいないが、結晶構造の吟味を通じて予言され、実際に強弾性が確認された例がある。“予言”に至るまでの共通の手法は、結晶のある相が、別のもっともらしい相から仮想的な転移によってもたらされたと考え、結晶対称性の詳細な考察を行うことである。

第1例は、 NH_4HSO_4 の室温の单斜相である。Aizuにより、この相は斜方相からの転移によって生じた相であるとみなせ、かつ強弾性を示すべきことが指摘され、²⁾ Kondo らによって実験的に確認された。³⁾ 第2例は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の室温斜方相における双晶構造である。Sawada らにより、六方相からの転移を想定して現象が説明され、実験的にも確認された。⁴⁾ 第3例は、 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の室温正方相である。これは、Sawada らにより、面心立方相からの転移を想定して強弾性が予想され、かつ実験的に確認された。⁵⁾ またこの例では、対称性の考察から予想される通り、応力によって旋光能符号の反転することが観測された。

以上のような結果は、同型(isomorphous)結晶における見逃されていた物性の解明に役立っているほか、圧力・温度。(混晶)の混合比相図⁶⁾の統一的理解に役立っている。

- 1) K. Aizu : J. Phys. Soc. Jpn 27 (1969) 387.
- 2) K. Aizu : J. Phys. Soc. Jpn 36 (1974) 937.
- 3) T. Kondo 他 : J. Phys. Soc. Jpn 37 (1974) 1708.
- 4) A. Sawada 他 : J. Phys. Soc. Jpn 41 (1976) 174.
- 5) A. Sawada 他 : J. Phys. Soc. Jpn 43 (1977) 195.
- 6) Y. Ishibashi 他 : J. Phys. Soc. Jpn 47 (1979) 339.

酸化物の材料開発の一つの立場から 電々公社武蔵野通研 山田智秋

1. 物質と材料

物質と材料とは概念を多少異にする。物質という場合には、物性そのものに興味がもたれ、「何故なのか」という物性の由来の解明に研究の力点が置かれる。一方、材料という場合には、物性の大きさに着眼点が移され、「如何にしたら使えるか」という物性の利用法に研究の主力が注がれる。解析と合成のどちらに重点を置くかに違いがある。

2. 企業における材料研究

企業は、最終的な製品でその存在価値を世に向う。材料の研究範囲にはその製品目標に沿った一定の枠が存在する。しかも、投資しても成果の見通しあつましく、研究期間も長くなりがちである。特定の材料に関する研究を行う場合、それに応じた大義名分を設定し、目的地に到達するまでの間に入る種々な難音に備えることが得策である。

また、現実の担当者は、研究を職業として選び、かつ、それぞれ個性を持った人間であり、各自の能力とともに価値感をも含めて研究運営を行う必要がある。

3. 材料研究の性格

材料研究の魅力は何かを自問してみると、結局は存在感の追求に他ならないような気がする。対象は“もの”であり、人間とは離れた位置で確かに実在する。描いたイメージと事実との相違を観察する楽しみや、未知な物質・効果を見つけたいという願望もある。局面に応じて態度が豹変し易い人間とは異なり、一定の法則を見出せばいつも同一の振舞をみせるという確実さがそこにはある。

新材料の開発は大きな賭けである。極端に言えば、成功した場合のみに意義があり、その他は失敗例として位置づけられる。心情的には山師の立場に似ている。最悪の結果を予測してそのみじめな状況をあらかじめ覚悟しなければならない。挑戦しても成果が得られるものとは限らないが、だからといってやらなければ何も生まれない。意欲が勝負の世界である。

材料探索を実行する際には、鍵を握るとみられる元素や構造を推量し、それを固定して攻める方法が有効である。特性の規則性や限界が経験的につかめ、次の段階へ発展する土台となり得る場合が多いからである。

4. 興味ある研究対象

層状物質や線状物質といった構造や結合様式に顕著な異方性を持つ低次元物質に興味がもたれる。

生い立ちも天然に存在するものから、人造、人工、人為結晶といろいろである。物性的には、低次元化したために特徴が強調される。物質内部における相互作用の素過程が閉じ込められた結果と思われる。特性面でも従来のものより優れたものが得られそうである。最近になって著しく進歩した薄膜作製技術や表面分析技術を駆使して、特に構造が人為的に制御された新しい薄膜材料が出現する可能性が高い。

非平衡低温プラズマによる物質開発

東大物性研 箕 村 茂

非平衡低温プラズマは種々の電子工学デバイス（超 LSI, 発光ダイオード, 太陽電池）の物質開発の有望な手段として注目され、その開発研究が急速に進展している。非平衡低温プラズマは低圧ガス ($10^{-4} \sim 10^{-1}$ Torr) のグロー放電により生成され、電子あるいはイオン密度 ($n_e \simeq 10^9 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)、電子温度 ($T_e \simeq 10^4 \sim 10^5 \text{ K}$)、電子エネルギー分布 ($f(\varepsilon) \simeq 1 \sim 10^3 \text{ eV}$)、イオン温度 ($T_i \simeq 10^3 \text{ K}$)、ガス温度 ($T_g \simeq 10^2 \text{ K}$) により特徴づけられ、圧力の低い領域では $T_e \gg T_i > T_g$ となる。

プラズマ析出法としてイオンプレーティング、イオンビームエピタキシー、スペッタリング、反応性スペッタリング、グロー放電分解あるいは重合が広く使用されている。物質はプラズマ状態により化学的に活性となり、通常の方法では起こらないような化学反応が進行する。従ってグロー放電プラズマのパラメーター（ガス圧, n_e , T_e , 放電電圧, 放電インピーダンス, rf 周波数等）を制御することにより新物質の作成が可能となる。本研究会ではプラズマ析出による新物質の開発研究について最近の成果を紹介する。

1975年 W. E. Spear らはグロー放電分解法により水素化されたアモルファスシリコン (a-Si : H) のドーピング技術を開発し, pn 接合素子の作成に成功した。この研究を契機として、水素化合物のガス (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , PH_3 , B_2H_6 等) のグロー放電分解により a-Si : H 系材料の光電変換デバイス、特に大面積、低コスト太陽電池の研究開発が国際協力により進展している。 SiH_4 ガスのグロー放電プラズマの発光分光分析から、励起化学種 (SiH , Si , H_2 , H) の生成が検出され、また質量分析から電子衝突による一次イオン Si_1H_y^+ ($y = 0 \sim 4$) およびイオン一分子反応によるクラスターイオン Si_xH_y^+ ($x = 0 \sim 9$, $y = 0 \sim 2x + 3$) の生成が検出されている。これらの励起化学種は高温基板上において不均一反応により a-Si : H 系膜を形成する。

析出膜の成長組織、成分組成、化学結合等は、作成条件（プラズマパラメーター、基板の種類と温度、析出速度等）により制御が可能となる。例えばイオンビームエピタキシーにより単結晶半導

体の発光ダイオード ($\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{Sb}$, $\text{In} - \text{As}_x \text{Sb}_{1-x}$) 光センサー (GaAs : Zn , ZnS : Mn , ZnS : Cu) が作成される。 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr Ar^+ あるいは Kr^+ のイオンビームスパッタリングによりグラファイトターゲットから微結晶ダイヤモンド膜が作成される。ガス圧が 10^{-4} Torr の場合、スパッタリングされた励起化学種は、平均自由行程が大きくなり ($\bar{l} \simeq 50 \text{ cm}$)、ターゲットから基板まで一回も衝突することなく飛行できる。析出膜は、たえず 10 eV 以上の運動エネルギーのイオン衝撃をうけ、弱く結合した原子は逆スパッタリングにより取り除かれ、強く結合した原子のみが成長し、ダイヤモンド膜が形成されると推測される。我々も 10^{-4} Torr Ar^+ のスパッタリングにより ZnS 構造の InSb ターゲットから NaCl 構造の金属膜の作成に成功している。

反応ガス (H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , C_2H_2 , CF_4) - Ar 系混合ガス下における反応性スパッタリングにより、酸化物 (In_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2)、窒化物 (TiN , ALN , Si_3N_4)、炭化物 (TiC , TaC , WC) 化合物半導体 ($\text{In} - \text{As}_x \text{Sb}_{1-x}$) の薄膜が作成されている。これらの反応性プラズマは半導体デバイスの製造プロセスに応用され、今日の超 LSI 科学における超精密加工の新手法として発展している。

プラズマ重合により有機ポリマー（ポリスチレン）が作成され、これらは従来のラジカル重合ポリマーと違った構造と物性を示す。

非平衡低温プラズマによる物質開発の研究は、現実に工業的に利用されているが、プラズマ反応と析出の機構は極めて複雑で、まだ推測の域を脱していない。プラズマの基礎研究の進歩とともに将来新物質の開発が期待される未開拓分野の一つである。

表面に準拠した新物質の開発

東大物性研 村田好正

気相での結晶成長は表面上に原子をつもらせるので、表面に準拠しているといえよう。これには chemical vapor deposition (CVD) と加圧焼鈍による pyrolytic graphite の作成、 metal-organic CVD (MOCVD)，分子線エピタクシー (MBE) でのデバイスの作成などがある。

超高真空中での表面では、しばしば準安定状態のものが作り出される。例えば (2×1) 構造の Si 勃開面で、安定相の (7×7) 表面とは構造、物性、反応性が異なる。このように作成法を変えることにより表面物性として興味ある物質を作り出すことが出来る。現在我々のところで試みている例を述べる。 Mg(OH)_2 単結晶の *in situ* での topotaxy により MgO (111) 表面の作成、 Mg (0001) 表面の酸化による (111) 面を表面とする酸化物単結晶膜の作成などが上げられる。勃開面の (001) 表面とは異なり、charge neutrality が成立しないので、 Mg が top layer

の(111)表面は第一層がmetallicであると期待される。また、反応性、触媒活性とも非常に異っている。触媒研究の立場からは新物質の開発が望まれるが、シリカ、アルミナ表面上にMo、Cr等の酸化物を生やす固定化触媒で、岩沢ら(1980)はMo₂(π-C₃H₅)₄を用いて、2核固定化触媒を作成した。単核に比べて触媒能が非常にすぐれている。Si上に金属を吸着させたとき、anti-phase domainの境界に見られる2つの金属原子の近接した対と関係づけられるのではないだろうか。

最後に、柄原、村田のSi(100)2×1上のCs吸着層に見られるinsulator-metal転移について述べる。Csの1次元金属が室温での飽和吸着時(被覆率0.5)に出来ていると、電子のエネルギー損失スペクトル、紫外光電子スペクトル、仕事関数の変化の測定結果から推測できる。Peierls転移などが観測できるのではないかと測定の準備をしている。

無機材料の研究開発

無機材質研 石沢芳夫

無機材料を研究開発していくためには、種々の考え方、アプローチの方法があると思われるが、第一に重要なことは、研究目的を明確にすることである。これはよく言われることであるが、研究場所、研究環境等によって、その意味するところのニュアンスは異なるものである。ここでは、ニーズ、アイディア、物質サーベイ、研究手法の開発・適用に分類して、研究開発の面白さに言及した。

次に強調されたのは、材料合成研究の重要性である。歴史的にみて、科学技術のプレイスルーには、新物質、新材料の研究開発が重要な役割をはたしている。オリジナルな物質、材料をつくりだすことが材料開発の出発点であり、また、かなめであることが繰り返し強調された。具体例として、数年前に研究開発の終了した"LaB₆"について簡単にふれたあと、現在研究のすすめられている「遷移金属炭化物」について、研究目的を説明し、これまでにどのような研究成果が得られたかをやや詳しく説明し、今後解明すべき諸問題についても検討を加えた。

最後に、研究開発をすすめるに当っての体制として、当所のとっているinterdisciplinary workの具体例について言及した。

物質開発推進の具体策

阪大理 伊達宗行

ビッグサイエンスとまではいかないが、高度の物性科学の進展のキメ手となるような物質の作成にはかなりの予算規模をともなうものが多くなってきた。そこでここではかなりのスケールをともなう物質開発を推進するためのシステムとしての具体的な私案をのべて今後の議論の資料としたい。

(1) 基本的な考え方

一口で言えば「基礎的材料開発に行政力を、そして独創的開発は個人の器量で」という原則が大切であろう。ユニークなものを行政的にまとめてめんどうを見る、という事は所轄無意味であり反発もある。しかし地味で長い経験力が物を言う基礎技術の開発は全体でバランスを見ながら効率良く推進する事は今日的、そして日本の意味がある。

(2) 物性試料センターと分室構想

物性研究試料の核心は周期表の右上端にある（但し希ガスを除く）。しかも元素毎にかなりちがったニュアンスがある。そこで

- (a) B, C, N, O, F 化合物 それぞれに 1~2,
- (b) { P, As, Sb }, { S, Se, Te }, { Cl, Br, I } の各グループの化合物にそれぞれ 3~4 箇所,

というように日本各地にこれら元素化合物の専門店を作つはどうか（但しCの項は有機高分子を別途配慮する），というものである。そしてまとめの窓口として

- (c) たとえば物性研に物性試料センター（仮称）を置き、サンプル情報センターをも兼ねさせる。

(3) センターの意義と運営

これらの総合計画は、現在文部省が推進している超電導（金研）など 6 項目の大型計画（300 億円）の次世代に位置づける。各分室平均 2 億として 20 箇所 40 億程度でスタートし、各 10 年時限として試料供給実績にしたがい更改して行く。分室は中核となる研究者の居る所を重点にし、技官等の振替流用の可能な所を原則とする。一方、センターはこれら分室の試料供給情報、およびそれ以外の試料情報も集約し、全国の個性的研究がサンプルでおくれをとらぬ様にサポートする。センターおよび分室の評価責任は学術審議会専門部会等にもたせるのが適当であろう。

言葉不足で誤解をまねくおそれもあるが、あえて将来計画の討議資料として提案する次第である。

物性研究所談話会

日 時 1982年4月19日(月)午後4時~

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 Dr. M. Klein

(National Research Council, Canada)

題 目 Computer Simulation of Disorder in Ionic Salts

要 旨：

The talk will outline briefly the technique of molecular dynamics as applied to the simulation of problems in condensed matter physics. Two examples will be introduced to illustrate the method. (1) The mechanism of anion reorientation and its effect on the collective excitations in Phase I of NaNO_3 . (2) The cation mobility in solid Li_2SO_4 at high temperatures.

日 時 1982年4月21日(水)午後4時~

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 中村勝吾氏

(阪大産研)

題 目 FIMおよび原子プローブ法の最近の話題

要 旨：

原子が直視出来るFIMおよび一原子層毎の組成分析が可能である原子プローブFIMのユニークな特徴を利用した二・三の代表的な成果をまず紹介したい。次にこれらの手法の物理的な基礎、例えばFIM像の結像機構や原子プローブ法における電界蒸発の機構については未解決な問題が多く残されている。これらの問題点を明らかにしたい。

金属だけでなく導電性の良くない半導体の表面や金属との界面の深さ方向分析に原子プローブ法が利用されようとしている。

現在の原子プローブFIMは、適当な条件の下では質量分解能や深さ方向分解能についてほぼ満足出来る状況にあるが、分析の定量性については問題が残っている。

最後に定量性に影響を与える主要なる因子について考察する。

日 時 1982年4月23日(金)午後4時～
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Professor J. Heremans (Université Catholique de Louvain, Belgium)
題 目 Thermal conductivity and thermopower of some graphite intercalation compounds.
要 旨 Measurements of the thermal conductivity and the thermoelectric power of graphite intercalation compounds are surprisingly easy and reproducible. Results are presented for some FeCl_3 and K compounds between 2 and 300K, both along the c-axis and in the c-plane. The in-phase thermal conductivity is due to an electronic and a lattice contribution, which can be quantitatively separated by a magnetic field. The lattice conductivity yields information on the nature and the density of the defects introduced by intercalation.

日 時 1982年4月26日(月)午後4時
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Prof. Humphrey J. Maris (Brown University)
題 目 The Surface of Solid Helium
要 旨 The classical theory of the equilibrium shape and the growth of crystals will be reviewed. Experimental studies of the growth of solid helium crystals will then be discussed, and some unique properties of the liquid-solid interface will be described.

日 時 1982年5月15日(土)午後1時～
場 所 物性研Q棟1階講義室
講 師 Prof. N. D. Mermin (Cornell Univ., Laboratory of Atomic and Solid State Physics)
題 目 The Cholesteric Blue Phase : An Adventure in Mean Field Theory

要 旨 :

The transition from an isotropic liquid to the kind of anisotropy characteristic of cholesteric liquid crystals has long been known to be an exceedingly peculiar one. Such liquids typically have several intermediate phases (blue phases) just below the transition temperature, before they take on the conventional cholesteric form. Several quite different proposals have recently been made to account for this. These proposals will be reviewed from a single unified point of view, which emphasizes that all the proposed structures are different solutions to a single mean field minimization problem, which is (a) quite rich enough to hold the possibility of a full explanation of the phenomena, but (b) too intricate to permit anything like an exhaustive analysis. No background in liquid crystal physics will be assumed.

References : S. Meiboom et al., Phys. Rev. Lett. 46, 1216 (1981); R. M. Hornreich and S. Shtrikman, Physics Lett. 84A, 20 (1981); S. A. Brazovskii and S. G. Dmitriev, Sov. Phys. JETP 42, 497 (1976).

日 時 1982年5月17日(日)午後4時~

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 西嶋光昭氏

(京都大学理学部化学)

題 目 Vibrational Electron Energy-Loss Spectroscopy and Surface Chemistry

要 旨 :

In this talk is discussed the application of high-resolution electron energy-loss spectroscopy (HREELS) to a better understanding of surface chemistry. HREELS of clean surfaces gives information on surface phonons, surface relaxation, etc.; HREELS of gas-covered surfaces on adsorbed species, adsorbed states, adsorbed sites, electronic rearrangements, nature of chemisorption bond, reaction intermediates, reaction paths, etc. Emphasis is given on the interactions of hydrogen molecules and Ni (110) and Si (111) surfaces which are under current investigation at Kyoto University. The content of the talk is as follows:

1. Introduction
 2. Why is HREELS indispensable for the study of surface chemistry?
 3. What are the excitation mechanism of vibrational modes of an adsorbed atom (or molecule) by low-energy electrons?
 4. Apparatus for HREELS measurements
 5. Experimental examples:
 - a. Ni (110) (1 x 2)-H surface
 - b. Si (111) (7 x 7) clean, H- and H₂O-covered surfaces;
Si (111) (1 x 1) clean and H-covered surfaces
 6. What are theoretical and experimental problems that must be addressed in the future?

日 時 1982年5月21日(金)午後3時~

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 橋 木 功 次 氏

(東北大金研) 漢文書・古文書・書簡・金言等の収集・整理・研究

題 目 非貴金属の化学的性質

四

非晶質金属の化学的性質に関してこれまで耐食性、電解用電極特性、および合成用触媒特性の研究がおこなわれている。非晶質金属の中には異常に高い耐食性を備えたものがあり、これらについて高耐食性に必要な組成、高耐食性を保証する非晶質金属の特性などについて詳述する。また、食塩電解用電極として優れた特性を示す非晶質金属、メタノール系燃料電池燃料極用非晶質金属などを紹介する。

日 時 1982年5月24日(月)午後4時~

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 斯 波 弘 行 毛

(東大物性研)

題 目 Conical-point Instability in RbFeCl₃: 制磁性体の不整合磁気構造

不整合 (incommensurate) 構造相転移あるいは磁気相転移の中には、それを Landau の相転移の網点からみたとき、ブリルクーランツの対称点で起つている縮退が、そこからの波数のば

れに比例してとけることに関係して生ずる不整合相転移がある。conical-point instability は、その特別な場合で、波数が、対称点から互いに垂直な 2 つの方向のいずれへずれても縮退がとけるようなケースをさし、以前、構造相転移に関する石橋（名大）、Dvorak 両氏によりその可能性が指摘された。

最近、和田（北大）、生越・平川（物性研）三氏が中性子散乱で見出した、六方晶系磁性体 Rb-FeCl₃ の不整合磁気相転移は磁気双極子相互作用によってひきおこされた conical-point instability ではないかと考えている。その様な視点から RbFeCl₃ 及び、これと同型のいくつかの磁性体の相転移を議論する。

日 時 1982 年 5 月 31 日（月）午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 塚 田 捷 氏

（東大物理）

題 目 固体表面の電子状態と吸着・脱離過程の理論

要 旨：

表面電子状態の理論研究の最近の話題を二、三紹介した後、吸着・脱離の動的機構の諸問題を議論する。特に電子状態を著しく変える吸着・脱離過程とそれに伴う非断熱過程について、我々の行っている試みを述べる。

準断熱ポテンシャル面の交差領域で表面系熱浴との相互作用によって遷移確率が決定される。特に励起状態から交差領域をよぎる時には、熱浴との相互作用によって断熱パラメーターが大きい時にも基底系に遷移する確率が増す事がわかった。これと関連した電子線（光）励起脱離現象について考察する。

日 時 1982 年 6 月 14 日（月）午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 新 庄 輝 也 氏

（京大化学）

題 目 人工格子

要 旨：

2 種の物質を交互にオングストローム単位の精度で規則正しく蒸着することにより人工的な周期性を与えた物質を作ることができる。その周期を数原子間隔以下にしたもののが人工格子である。我々は界面磁性を研究対象として多層膜の蒸着を行ってきたが、かなりの程度蒸着膜を制御できるこ

とを確認した(例えば Fe 単原子層の生成)従ってこの方法が新物質合成法として有望であると考えている。今迄に行った人工格子の生成とその磁気的性質の研究結果を紹介する。

日 時 1982年6月21日(月)午後4時~

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 森 垣 和 夫 氏

(物性研)

題 目 アモルファスシリコンにおける再結合過程と光誘起欠陥生成

要 旨 :

アモルファスシリコン、特に水素化アモルファスシリコン($a\text{-Si : H}$)は、近年電子材料として注目されているアモルファス半導体であるが、その基礎物性においても興味ある結果が得られている。こゝでは主として光検波 ESR の実験から得られた結果をもとに、 $a\text{-Si : H}$ における電子正孔再結合過程について述べ、更に低温における光照射で生成される欠陥中心について、最近の実験結果を紹介したい。

日 時 1982年6月28日(月)午後4時~

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 松 浦 トヨ 満 氏

(物性研客員)

題 目 半導体、絶縁体での電子格子相互作用と光学的性質

要 旨 :

半導体や絶縁体の固体内や表面で電子-格子相互作用は電子や励起子の電子構造に大きな影響を与え、局在化を引き起したり、エネルギー、光振動子強度、フォノンサイドバンドに変化を生じさせる。音響型振動、光学型振動がどのような役割を果しているかを光学的性質を中心にして話す。主な話題としては

- (1) 電子及び正孔と格子振動との相互作用という見地からの励起子-格子振動相互作用の効果
- (2) 現象が励起子の内部運動にどのように依存しているか
- (3) 束縛された電子に対する格子振動の効果

物性研ニュース

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 1213 Magnetoresistance of n-InSb in weakly Localized Regime. by Yoshimasa Isawa, Kazuo Hoshino and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1214 Effect of Pressure on the Superconductivity of C_8KHg and C_8RbHg . by Yasuhiro Iye and Sei-ichi Tanuma.
- No. 1215 Optical Dephasing Due to Virtual Transfer of Excitation Energy as Observed in Photon Echo Experiments of Pentacene Molecules in Crystals. by Yuzo Yoshikuni Arao Nakamura, Shigeo Shionoya and Masaki Aihara.
- No. 1216 Gel'fand Levitan Method for Quantum Spin Systems. by Masatoshi Imada.
- No. 1217 Luminescence Fatigue and Optically Detected Magnetic Resonance in Amorphous Silicon-Hydrogen Alloys. by Yoshio Sano, Kazuo Morigaki, and Izumi Hirabayashi.
- No. 1218 Charge Transfer Instability with Structural Change. III — Effect of Fluctuation in One-Dimensional N-Sites N-Electrons System — . by Keiichiro Nasu and Yutaka Toyozawa.
- No. 1219 Spin Correlation in Itinerant Electron Magnets. by Tōru Moriya.
- No. 1220 Core-Level Reflectance Spectroscopy of Ge by Means of Synchrotron Radiation. by Masaki Taniguchi, Shigemasa Suga, Shik Shin, Koichi Inoue, Masami Seki and Hiroshi Kanzaki.
- No. 1221 Effect of Very High Pressure on the Optical Absorption Edge in Solid Xe. by Katsuyuki Asaumi, Tamiko Mori and Yoshihiro Kondo.
- No. 1222 Superconductivity and Metal-Insulator Transition in Amorphous $Si_{1-x}Au_x$ System. by Nobuhiko Nishida, Masaaki Yamaguchi, Takao Fukubayashi, Kazuo Morigaki, Hidehiko Ishimoto and Kazuo Ōno.

- No. 1223 Interband Correlation of Potential Fluctuations and the Photo-structural Change in Glassy Semiconductors. by Shuji Abe.

No. 1224 Molecular Dynamic Study of the ϕ^4 chain. by Masatoshi Imada

東京大学物性研究所創立25周年記念行事 および新実験棟竣工披露の実施について

本研究所は、今年で創立25周年を迎え、また超強磁場物性部門および極限レーザー部門のための新実験棟もきたる10月には竣工する運びとなりました。

については、創立25周年記念と新実験棟竣工披露を兼ねて下記の行事を実施することになりましたので、お知らせいたします。

記

- 記念シンポジウム「物性研究の将来」 12月1日(水)13:00から
- 記念式典(招待者のみ) 12月2日(木)10:30から
- 所内一般公開 12月3日(金)
12月4日(土) } 10:30~16:00

編 集 後 記

東京の今年の梅雨は極めて男性的で1日中じめじめするようなことも殆んどなく快適ですが、編集係の気分は一向にさえない時期でした。予定している原稿の集りが極端に悪いため、締切をぎりぎりまでのばしてからうじて後記が書けるようになり、ほっとしているところです。

結果的には内容豊かになったと思いますが如何でしょうか。

次号は物性研究所25周年特集号となります。原稿〆切は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

福山秀敏

秋本俊一

