

物性研だより

第23卷
第2号
1983年7月

目 次

研究室だより

- 三浦研究室 三浦 登 1

物性研短期研究会

- 放射光を用いる新しい科学的研究の展望 7

世話人 神前 熙, 佐々木泰三, 石井武比古, 菅 滋正

- 金属-水素系の物性 17

世話人 深井 有, 平林 真, 寺倉清之, 秋本俊一

- 物性研談話会 33

- 物性研ニュース 37

- 58年度前期短期研究会予定 37

- 東京大学物性研究所の助手公募について 37

- 人事異動 39

- テクニカルレポート新刊リスト 40

編集後記

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

研究室だより

三浦研究室

三浦 登

早いもので筆者が物性研に着任し、当研究室が誕生してから10年半の歳月が流れた。前回の研究室だよりを書いたのは研究室の発足後間もない1974年(物性研だより 14巻4号)のことであるから、編集部からの原稿依頼を機会にその後の9年間の情況をふり返って述べてみたい。

当研究室のあゆみはそのまま物性研究所の超強磁場研究の歴史とともに進んできたということができる。研究室の発足当時は、その前年に研究所に納入された、285kJという当時としては大型のコンデンサーバンクを用いて、ともかくもメガガウス領域の超強磁場を発生することが当面の課題であった。近角教授や強磁場実験室の小黒技官がすでに電磁濃縮法(クネール法)の技術開発を開始していたが、当研究室のスタッフとして就任した木戸義勇助手、河内一芳技官とともにこれに加わった。いろいろな方式のコイルシステムを試作しては試行錯誤をくり返しながら、比較的早い機会にメガガウス領域の超強磁場が発生できるようになったことは非常にさいわいであった。はじめは1メガガウス(1 MG)を越すのがやっとであった磁場の最大値も、その後のコンデンサーバンクやコイルシステムの数回にわたる改良によって次第に伸び、ついに2.8 MGという当初の目標値を上回る所まで到達した。この間木戸君が技術開発に発揮したことに対するすぐれた手腕と絶ゆまざる努力には目覚ましいものがあった。

さて発生したメガガウス磁場の下でどんな物性研究を行うかが次の問題である。いろいろ興味ある実験が考えられるが、実際問題として、数マイクロ秒という短い時間内にどんな物性測定ができるかははじめは全く見当がつかず、ともかくやってみなければわからないことであった。そこで測定が可能と思われることのうちでも、かなりはっきりした結果が得られる見込みの大きいものを始めに行い、実験データの信頼性についての知見を得ることにした。可視光領域のレーザー光を用いたファラデー回転は超強磁場下の測定としてはもっとも容易であり、われわれも磁場の較正のために測定を行ったが、なかなか物性の研究に結びつかない。こうして行われたのが、CO₂ レーザーによるInSb, GaAs, Geのサイクロトロン共鳴の実験であった。これらの物質は今までよく知られた代表的な半導体であるが、鋭い吸収線が得られ、また超強磁場の下では著しいnon-parabolicityの効果が現われるので、上記の目的には好適である。結局、超強磁場という著しい環境の下でのnon-parabolicityや共鳴幅について興味ある結果が得られたが、この実験は超強磁場において最初に成功した実験として記念すべきものであった。その後サイクロトロン共鳴については、遠赤外の337μmからCO₂ レーザーの9.4 μmに至る範囲でいろいろな波長での測定が可能になり、後に述べるような種々の研究が可能になった。また遠赤外分光は、サイクロトロン共鳴のみならず、

半金属の磁気プラズマ波透過の実験などにも使えるようになった。

1.06 μm , 1.15 μm などの近赤外レーザー光を用いたファラデー回転の測定は、ガーネットなどこの領域で透明な磁性体の磁化測定に有効である。Bell研究所のDillon氏が最初の超強磁場の国際的共同利用研究者として来所したのは1975年の秋であったが、このとき行った共同研究を契機に鉄ガーネット結晶のスピンドリップ転移のファラデー回転による研究が始まった。

超強磁場におけるもう一つの有力な測定手段は、イメージコンバータカメラを用いたストリクスベクトル法である。この方法によれば、光学スペクトルの磁場依存性という2次元的情報が1回の磁場パルスにおける測定で得られるので、破壊的な超強磁場における測定法としては大変都合が良い。このスペクトロメータを用いて、非線形ファラデー回転、励起子スペクトルなどの研究が行われた。現在でもこの方法はわれわれの主力測定手段である。

この他、超強磁場における測定手段としては、高周波を用いた磁化や磁気抵抗の測定がある。一般に超強磁場の下では、上記の光学的以外の方法での物性測定は非常に難しい。リード線を用いて測定を行おうとすると、そこには磁場の時間微分に比例した巨大な電圧が誘起されるからである。しかし高周波を用いるとその周波数成分だけを取出すことができるので、上記の困難さをある程度避けることができる。高周波変調を用いた磁化測定は木戸君、秋広君によって行われ、1MG弱の磁場の下ではどうにか測定ができるようになった。また磁気抵抗測定も秋広君によつてフェライトについて試みられたが、現在はグラファイト、Biについて測定を行っている。

試料の温度も、現在では超強磁場下でヘリウム温度まで下げるができるようになったので、研究対象が大いに広がった。

超強磁場研究はその後、1979年度から開始された新超強磁場研究計画によって新たな発展期を迎え現在に至っている。この計画についてはすでに本誌物性研だよりもいくつかの記事があるので、詳しいことは省略するが、総エネルギー5MJおよび1.5MJという世界でも最大級のコンデンサーバンクを設置して5ないし10MGを発生しようとする計画の推進に、現在は研究室をあげて取組んでいる。昨年末にC棟が完成し、A棟からの旧設備の移転も完了して、現在は種々の新設備の建設、整備に忙しい毎日を過している。この計画では上記の大型コンデンサーバンクを用いた電磁濃縮法の他、超高速コンデンサーバンクを用いた一巻きコイル直接放電法による超強磁場発生も試みる予定であり、このシステムの大略の設計もほぼ完了した。このシステムが完成すると、1.5MG程度の非常に使い易い超強磁場が得られる予定である。

サブメガガウス領域の非破壊的磁場については、研究室発足の当初から超強磁場物性研究の補助的手段として超強磁場と並行して開発を進めてきた。最初の大学院生であった鈴木克巳君がヘリカルマグネットを製作し、GaSb, Ge, HgTeの電子サイクロotron共鳴やGaPの特殊な電子帶構造の研究などを行ってきた。その後、巻線型のパルママグネットを開発し数ms—11msとい

う長いパルス幅をもつ磁場の発生が可能になった。これによって遠赤外レーザー分光, OMAによる可視域におけるスペクトロスコピー, 各種輸送現象, 磁化, 磁歪など多種類の測定が可能になった。新超強磁場計画のうちに含まれている 200kJ のコンデンサーバンクを用いた非破壊型パルス強磁場システムは大変使い易く, 今後も用途はさらに広がると思われる。また 112kJ のコンデンサーバンクは長い平坦な頂上をもつ, flat-top-pulse 磁場を発生することができるので, これもまた, 他の物理量をこの間に掃引したりする場合には非常に便利である。

現在までに当研究室には, すでにスタッフ, 大学院生, 外来研究者を含め多くの人々が関係し, 上記の諸装置を用いてさまざまな研究を行ってきた。以下にその主なものについて現在進行中のものを含めて簡単に触れておこう。

(1) サイクロトロン共鳴

すでに述べたように, 超強磁場における最初の物性実験がサイクロトロン共鳴であった。In Sb では著しい non-parabolicity のために, 室温において量子サイクロトロン共鳴が観測され, また 2 バンドモデルの破綻がみられた。Ge では室温において量子極限が実現しているという状況のもとでフォノン散乱が支配的な場合の共鳴幅の研究が行われた。特殊な non-parabolicity の効果の著しい電子帯としては GaP の伝導帯がある。この物質は "Camel's back" 型電子帯構造をもっているといわれているが, 易動度が低いために, サイクロトロン共鳴の実験はパルス磁場領域ではじめて可能である。鈴木は初期の時代に有効質量の異方性に異常を見出した。その後最近の超強磁場における実験とランダウ準位および遷移強度の計算との比較により, 長年論争の多かったこの問題にもようやく結着がつきつつある。

CdS, CdSe においては, 非常に大きなポーラロン効果が見出されたことは特記すべきであろう。これらの結合定数 α が比較的大きい物質で共鳴ポーラロン効果を見出すためには超強磁場が必要であり, これも超強磁場のもとではじめて可能になる実験である。この他 Te の伝導帯のサイクロトロン共鳴, また最近では生研の榎研究室と共同で GaAs-AlGaAs ヘテロ接合のサイクロトロン共鳴などの実験が行われている。今後, アモルファス物質やミクロ結晶, また新物質などの新しい系にも対象を広げていきたいと考えている。

(2) 励起子スペクトル

超強磁場における励起子スペクトルは, 準位接続の問題や励起子一格子相互作用などの問題に関連して興味深い問題である。これまでに, GdSe, PbI₂, CdS などの励起子スペクトルを観察し, それぞれ上記の問題について興味ある結果を得てきた。PbI₂ では 1 MG 付近で反磁性シフトが異常な増大を示すことが明らかになったが, この現象については今後もさらにその機構を追求していきたいと考えている。また最近, 通研の樽茶氏と共同して GaAs-AlAs の超格子における 2 次元励起子の強磁場準位の研究を行っている。世の中にこれほど完全な 2 次元励起子は存在

しないと思われるが、その強磁場における振舞いは大いに興味深い。

(3) ゼーマン分裂

ルビーにおいては超強磁場におけるR線のゼーマン分裂のスペクトルを観測し、著しいパッシュエンバック効果を見出した。また強磁場ではスペクトル線が非線形的に振舞うことが見出されたが、これについては今後の解明にまつところが大きい。

(4) 半金属一半導体転移と電子相転移

Biのような半金属に超強磁場を加えると、バンドの重なりが消失し、半金属一半導体転移が生ずることは以前から予測されていたが、もちろんまだその転移が観測された例はなかった。またその転移の起る近傍では、励起子相などの相転移が起ることも議論されており、興味ある状況が実現する。比留間は磁気抵抗や磁気プラズマ波透過などの手段によってBiおよびBi-Sb混晶においてこの転移を追求し、強磁場におけるバンドパラメータを決定した。そして超強磁場下で実際にBiの半金属一半導体転移を観測することに成功した。ベルギーのルーヴァン大学のHermannsと家らはパルス磁場中でBiおよびグラファイトの磁歪を測定することに成功し、比留間の決定したバンドパラメータを支持する結果を得ている。

またグラファイトでは最近、低温、強磁場下で磁気抵抗の異常な増大が見出されている。この現象は最初田沼研のグループによって発見され、異常が起る臨界磁場が温度に依存することから、吉岡、福山両氏により、CDW相転移のモデルが提唱されている。中村はこの現象をさらに追求し、高周波効果や相転移の前駆現象と思われる抵抗減少などを見出した。これら半金属の超強磁場における振舞いについては、今後も引き続き研究を続ける予定である。

(5) 半金属の磁気プラズマ効果

半金属は強磁場中では種々の興味深い磁場プラズマ効果を示す。比留間はアルフェン波の透過の測定から、誘電率がある方向の電場に対しては帯間遷移の効果のために磁場とともに急激に増大していくという著しい効果を見出した。中村はグラファイトの磁気プラズマ反射スペクトルにランダウ準位間の遷移としては説明できない構造を強磁場中で見出し、これを電子一正孔結合系における新しい磁気プラズマモードとして説明した。その他、HgTeにおける磁気光反射における帯間遷移の影響なども、鈴木によって調べられている。

(6) 量子輸送現象

各種輸送現象の測定は主として非破壊的パルス強磁場の下で行われている。Bi、Bi-Sb混晶、Si-MOS-FET、GaAs-AlGaAsヘテロ接合、GaAs、グラファイト、NbSe₃など広範囲の物質のシュブニコフ・ドハース効果、磁気フォノン共鳴などの量子輸送現象の研究が行われている。

(7) 鉄ガーネットのスピンドリップ転移

鉄ガーネット結晶は近赤外域で透明であり、ファラデー回転によって副格子磁化についての情

報が得られる便利な系である。YIGにGaをドープした結晶についてスピンドリップ転移が観測され、内部磁場についての情報が得られた。しかし合金については不定の要素が大きいので、今回の新しい計画でさらに強い磁場が得られれば、純粋なYIGについてスピンドリップ転移を観測することは、まず行うべき実験の一つである。スピンドリップ転移はもちろん磁化についても観測されるが、最近、中尾はErIGにおいて磁化の異常な変化を見出しており、3副格子系の特徴を取り入れるとともにその解析を急いでいる。

(8) 磁化とファラデー回転

末包はEuS, EuSeのファラデー回転を超強磁場中で観測し、回転角がブリュアン関数的に変化することを明らかにした。室温でブリュアン関数の曲がりが明瞭にみられたのはこれが恐らく始めてのことであろう。種々の温度でのファラデー回転はそれが磁化に比例すると仮定すると、大体理論曲線に合わせることができるが、必ずしもよく合わない温度もある。磁性体の常磁性ファラデー回転と磁化との関係を探るためのプローブとして興味ある系である。ガーネットにおいては回転角の強い磁場依存性が見られるが、これも磁化に比例しない成分の寄与によるものであり、その機構はまだ明らかではない。

(9) 磁化過程

当研究室で開発された非破壊的パルス強磁場のパルス幅が長いことは、輸送現象の測定とともに磁化測定にもきわめて有利な特徴である。木戸は名大的松井と共同でAu₄Vの磁化を測定し、飽和磁場と磁化を決定した。このシステムはその後多くの物質の磁化の測定に広く用いられている。

この他、共同利用研究として、埼玉大の山田氏がEuSeの輸送現象について、また生研の荒川氏のグループが半導体レーザーの強磁場下の特性についてそれぞれ精力的な研究を行っている。

これらの物性研究の他、超強磁場発生のための新しい技術開発も引き続き行われている。電磁濃縮法以外の方法としては、群馬大学の平野氏と共同で行ったプラズマフォーカスによる超強磁場発生がある。平野氏は2年間にわたって物性研に客員教授として来所されたが、その間、この研究を精力的に進めて下さった。そして結局、プラズマフォーカスによって磁束が実際に濃縮されることが、磁気プローブ、ファラデー回転、干渉縞などによって確かめられた。約140 kGまでの磁場発生が確認されているが、さらに強い磁場を得るために装置の大型化が必要である。

また電磁濃縮法についてはコンピュータ・シミュレーションが有効であり、超強磁場発生装置の設計にはその指針としていろいろ役立てられてきた。最近、中尾はライナーの変形の効果を取り入れたシミュレーションを行っており、すでに実験をよく説明すると思われる興味深い結果を得つつある。

以上、当研究室の9年間のあゆみをかけ足でふり返ってきたが、C棟が完成し、新超強磁場計画が本格的に動き出そうとしている時に、超強磁場グループを指導してこられた近角先生の退官を迎える、また第一線で中心的存在として活躍してきた木戸君が東北大に転出することになった。その後任として後藤新所員をグループに迎え、また新しい助手の方を迎えようとしている。超強磁場グループも再び新たな発展を期して始動しつつある。

物性研短期研究会報告

「放射光を用いる新しい科学的研究の展望」

世話人 神前 熙 佐々木泰三
石井武比古 菅 滋正

プログラム

日 時 昭和58年5月9日～10日
場 所 東京大学物性研究所 Q棟1階 講義室

5月9日(月)

- 午後13：00～13：05 「はじめに」 神前 熙(物性研)
13：10～13：40 「Atomic Physics with Undulator and Wiggler Light」 B. Sonntag (ハンブルグ大学)
13：50～14：20 「X線分光と化学」 黒田 晴雄(東大理)
14：30～14：45 「共鳴光電子放出と遷移金属の多体問題」 金森 順次郎(阪大理)
14：50～15：10 「放射光を用いるX線分光の有機半導体への応用」 徳本 圓(電総研)
(休憩 15：20～15：40)
15：40～16：00 「放射光を用いるX線分光の可能性と限界」 大柳 宏之(電総研)
16：10～16：40 「シンクロトロン放射によるVUV一放射線生物学の成立をめざして」 伊藤 隆(東大教養)
16：50～17：10 「SORを用いた宇宙観測機器の較正」 山下 広順(阪大理)
17：20～17：40 「軟X線用光学素子の製作」 有留 宏明(阪大基礎工)

5月10日(火)

- 午前 9：00～9：30 「SORによる表面スピニ研究」 菅野 晓(物性研)
9：40～10：00 「固体のスピニ偏極実験」 宮原 恒昱(高エネ研)
10：10～10：25 「価数揺動状態と光電子分光」 糟谷 忠雄(東北大理)
10：30～10：50 「層状化合物の軟X線領域非線型光学効果について」 仁科 雄一郎(東北大金研)
11：00～11：15 「理論家からの期待と要望(黒リンを例として)」 森田 章(東北大理)
11：20～11：40 「黒リン型P～As合金の研究」 成田 信一郎(阪大基礎工)

午前 11:50~12:10	「アルカリ銅ハライドとアルカリ銀ハライドの光物性」	
		池 沢 幹 彦 (東 北 大 理)
(昼 食)		
午後 13:30~13:45	「表面励起子の分光学」	
		榎原研正・張紀久夫・吉森昭夫 (阪 大 理)
13:50~14:20	「放射線物性の分野での SOR 研究の今後」	
		伊 藤 憲 昭 (名 大 工)
14:30~14:50	「アルカリハライドでの放射光の利用」	
		平 井 正 光 (東 北 大 工)
15:00~15:10	「カルバゾール重合体の光物性と SOR 利用の可能性」	
		後藤武生・野末泰夫 (東 北 大 理)
(休憩 15:20~15:40)		
15:40~16:00	「軌道放射光パルス特性の利用」	小 林 孝 嘉 (東 大 理)
16:10~16:30	「SOR 光とレーザー光の組合せによる固体の非線型光物性」	長 沢 信 方 (東 大 理)
16:40~17:00	「非晶質半導体及び微粒子の光物性」	新 井 敏 弘 (筑波大物質工)

研究会は、世話を代表しての、神前熙の Introductory talk より始った。シンクロトロン放射を用いる科学的研究に関する昨今の内外の動向について述べ、物性研と高エ研との共同プロジェクトとして 1 GeV の高輝度リングの建設計画があることを紹介した後、高輝度放射光源によって、どのような新しい研究ができるかを探るという本研究会の趣旨を説明した。また、本研究会では一部を除いて、これまでにシンクロトロン放射実験の経験のない方々にとくに出席をお願いしてあることを紹介した。

B. Sonntag は、原子物理学において、ウィグラーやアンジュレータからの光を用いて、今の中でも起る諸々の励起過程に対する断面積などの物理量の決定と多体系や相対論的効果さらには量子電磁力学や弱い相互作用などに対する知識をより深めていくことなどが研究の目的となろう。応用に関しては、プラズマ診断その他が考えられる。アンジュレータからの光によれば、指向性と偏光性にすぐれた高強度の単色光で、しかも波長可変で場合によってはコヒーレントなパルス光を原子系に照射することができる。原子系で光照射によって生じる効果のうち、光電離に関する測定はよく行われているが、発光に関する実験はほとんど行われていない。ウィグラー光やアンジュレータ光を用いれば、その高強度の故に、収量の小さい発光現象などの実験が可能になり、また、パルス光としての性質を用いて、二つの関連する過程の coincidence をとった実験も可能になるほどの強度が期待される。指向性がよいから複雑な実験系を作っても照射光のひろがりによる損失は小さい。以上の点を具体的にややくわしく述べたあと、現在興味のもたれている現象につ

き実験例を紹介した。まず intershell interaction について Mn と Cr 原子の 3p 内殻の光電子スペクトルとその励起エネルギー依存性において、内殻線スペクトルを構成する、外殻 3d 電子との相互作用による多重項成分線の強度が、成分線ごとに異なる励起エネルギー依存性をもつことを示した。これらの励起スペクトルについては、現存する理論計算が実験結果を再現しないことが強調された。

次に角度分解型の光電子分光実験の現状について、Xe 5s 電子の例では、まず励起スペクトルには Cooper minima があらわれるが、それらを含めて RPA による理論計算は実験結果をよく説明するが、角度分解光電子分光より得られる非対称因子については、実験と理論の間にかなりのくい違いがある。

最近 Heinzman らが BESSY で行つたいわゆる「完全実験」についての紹介があった。角度分解型の光電子分光実験とスピン偏極実験を組合せたものである。従来光電子のスピン偏極実験においては、とくに固体試料の場合に光電子の運動エネルギー分析は行われず、励起スペクトルとスピン偏極度の関係をしらべるのが測定の中心であった。運動エネルギーの分析が行われるようになったのは、ごく最近である。この測定を角度分解して、スピン偏極度の運動量依存性まで知ることができると、得られる情報は、詳細にわたり、すべてのパラメーターを測定するので、完全実験と云われる。特徴はシンクロトロン放射の中心からはずれた光を用いることにより、実験に必要な橙円偏光を得ることである。実験はまだ始ったばかりであるが、アンジュレータ光のような高強度と好指向性は、この種の実験にはどうしても必要になってくると思われる。

イオンの収量スペクトルについては Ba⁺ の例がある。この種の実験では今のところ高い分解能は得られていない。にもかかわらず、いろいろな微細構造が見られており、光によるイオン生成の素過程を知る貴重な情報を提供している。現在分解能を制限しているのは光の強度であり、高強度の光源の出現が望まれている。

最後に Ar の K_β 線を例にとって X 線蛍光スペクトルの問題点にふれた。K_β 線にあらわれるサテライト構造は励起エネルギーを変えるとその消長に奇妙な現象がみられる。内殻正孔によってもたらされる多体効果の研究上重要なのであるが、実際には競合過程としての Auger 効果が効率よく、蛍光の収量が小さく、精度のよい実験を行うためには、アンジュレータ光やウィグラー光のように高強度の光が必要となる。

黒田晴雄 は、X 線分光が化学にどのように応用されているかを、最近 フォトンファクトリーで行った EXAFS の実験例を中心に解説した。物質に高エネルギーの光が照射されたときに起る素過程について概観した後、FeCl₃ を含むポリアセチレンについて 10K で観測した EXAFS の結果を紹介した。この系では FeCl₃ が [CH(FeCl₃)_x]_x という形で存在すると想像されるが、EXAFS の解析の結果 Fe イオンのまわりのボンド長が 2,180 ~ 2,193 Å、配位数が 3.2 ~ 3.8 であり、

構造の知られている $(FeCl_x)^{\pm}$ のスペクトルと比較して、この系では $FeCl_3$ は $(FeCl_4)^-$ の形で入っていることが判明した。

XANESについては、 $Ni(C_2H_5)_4FeCl_4$ を CH_3NO_2 に溶解した溶液のスペクトルを示した。溶質の濃度が変るとスペクトルがそれに応じて変化し、XANESも化学的結合形態を知る上で有用である。

SEXAFSについては $\gamma-Al_2O_3$ 上に吸着した $Mo_2(C_3H_5)_4$ のスペクトルについて述べた。 Al_2O_3 上に Mo がどのような形で結合しているのかが興味のあるところである。試料にいろいろな処理をほどこすと、ボンドの形と構造が変化することが分った。EXAFSの解析から、Mo と O のボンドが表面でどのようにになっているのかが推定された。

EXAFS、XANESおよびSEXAFSの有用性を紹介した後、これら三つの実験を一つの物質系に適用すると情報が更に詳細にわたることを Cu とその化合物を例に示した。この方法で反応のダイナミックスが追求できる点が強調され、黒田らのグループが現在フォトンファクトリーで推進している実験の測定系と測定法が紹介された。EXAFSとその関連の実験以外で化学への応用上重要なと思われるものとして PSID (Photon-stimulated ion desorption) および PED (photoelectron diffraction) についてコメントした。

金森順次郎は、氏の研究室においてなされている遷移金属の共鳴光電子放出の理論計算の結果について述べた。共鳴光電子放出は、遷移金属の場合、価電子帯 3d 電子の放出の断面積が、励起光のエネルギーが 3p 内殻励起のしきい値の直上で増大する現象を指すもので、金森は、この 3p - 3d 相互作用について話す前に、direct photoemission と inverse photoemission の解析によって、バンド幅やエネルギーバンドの交換分裂の大きさが分ることを指摘し、これまで行われてきた実験結果が、単純なバンド理論とは合致しないことを述べた。Auger 過程を含めた共鳴効果の理論は、エネルギーバンドを扱うものと共鳴効果に対するモデルのみを扱うものとに判然と分れていたが、議論を定量化して総合的に現象を眺める必要があることが強調された。角度分解光電子分光では、交換分裂がわかるが、共鳴光電子分光では多体的相互作用を直接みている点が興味ある。

次いで、サテライトと Auger バンドの強度の励起エネルギー依存性に関して行った計算結果と、サテライトについて最近行われたスピン偏極実験を説明するための計算を紹介し、d-d 相互作用のほかに s 電子による d-hole の遮蔽効果の重要なことを指摘した。計算は、実験を定性的にはよく説明しているが、定量的には、とくに Auger バンドの強度の励起エネルギー依存性などは、実験との一致がまだ不十分のようであり、今後の進展が期待される。

徳本圓は、有機半導体への X 線分光の応用について述べた。興味のあるいくつかの有機導体をあげ、構成する重要な元素である H, C, N, S などの軽元素に関しては、内殻吸収が軟 X 線

領域に生じ、良質の分光器が得られないという難点があることを指摘し、重い元素である Br を有機導体に添加したときの Br に関する EXAFS のレビューを行った。有機導体の X 線分光の特徴として(1)母体による吸収が少く、dopant 濃度が低くても高感度の実験ができる、(2)後方散乱の差異から母体（軽元素）と dopant（重元素）の EXAFS を識別できる、(3)低次元物質では異方性が著しいことを指摘した。例として Stern らにより行われたグラファイトに吸着した Br₂について LEED と EXAFS からの情報の差異を述べた。具体的実験として、dopant が AsF₅, FeCl₃, ReO₄ のような化合物の場合と、ハロゲンのような単元素分子の場合に、配位数、直線状分子、配列の方向、母体との結合について、スペクトルから、何が明らかになったかを述べた。

大柳宏之は、EXAFS の実験技術上の問題点を中心に話した。まずシンクロトロン放射利用の限界、蛍光 EXAFS、将来の実験という順に述べた。シンクロトロン放射の利用では、フォトンファクトリに建設した EXAFS の実験装置の紹介がなされた。また現在準備中の蛍光 EXAFS については、微弱光の測定のため X 線の集光系を導入し、多チャネル検出法を用いることが述べられた。

伊藤隆は、放射線生物学について、これまで進めてきた研究を例として、解説した。放射線生物学を極紫外放射線生物学と X 線 γ 線放射線生物学に分け、研究対象、物理化学的に観測する現象（物理化学的アプローチ）、得られる生物学的情報（純生物学的アプローチ）をまとめた表を示した。たとえば DNA、ピリミジン・ダイマーを対象とする場合は、物理化学アプローチとしては、作用スペクトルと吸収スペクトルの比較、純生物学的アプローチでは、回復酵素群（突然変異分類学）である。極紫外領域での研究対象として、吸収物質とその構造、中間体、critical damage、DNA、ピリミジン・ダイマー、ピリミジン水加物をあげ、X 線 γ 線領域では吸収物質と構造、中間体と作用分子 (OH⁻, O₂⁻, H₂O, ラジカル) critical dimer (DNA の切断、DNA 架橋、塩素構造) DNA 損傷などをあげた。DNA をはじめ、いくつかの物質についての伊藤らのグループによる実験結果が例示された。

VUV 放射線生物学の今後の課題として、VUV 損傷特有の修復突然変位群の発見、実験エネルギー領域の拡大、生物系分光学の開始、光強度の増加、分解能の向上、およびシンクロトロン放射の特長を生かした実験などが考えられ、その一部は、すでにすすんでいる。

山下広順は、シンクロトロン放射による X 線観測装置の較正について、経験を中心にして述べた。検出器について問題になるのは、検出感度、エネルギー直線性、エネルギー分解能、位置分解度、照射損傷、スペクトルのフィッティングなどである。SOR-RING BL-4 で行った比例計数管の較正実験を例として、これらの問題点について述べた。分光器は検出感度、エネルギー分解能、高次光の除去、ロッキング曲線などが問題になるが、Vodar 分光器の例を述べた。迷光や 2 次光は思ったより強く、フィルターの使用などの対策がなされた。宇宙観測に耐えられ

るまで較正をきちんと行うことは大変なことであるという見解であった。ブレッガ結晶、多層膜、透過型および反射型回折格子などの光学素子についてものべた。

有留宏明は、透過型回折格子とフレネルゾーンプレートをmicrofabrication法によって作る技術について話した。電子ビームリソグラフィ、ホログラフィックリソグラフィ、X線リソグラフィ、イオンビームエッチング、反応性イオンエッチング、エレクトロプローティングなどについて解説した後、有留らが最近製作した透過型回折格子につき、その製作法と、特性測定の結果が紹介された。50 Åより長波長側での特性はSOR-RINGを用いて、菅らによって測られた。50 Å以下では特性X線が用いられた。これらの成功を土台に、フレネルゾーンプレートを作る準備中である。将来はX線顕微鏡にまで至ることを目指している。

第一日目は金森の話を除けば、いわゆる光物性ではなかったが、第二日目は光物性に統一された。菅野暁は、固体表面に関連したスピニ解析の話をした。光電子分光で表面スピニを直接観測にかけるのはむずかしいという前おきから、遷移金属化合物のバルクのスピニ偏極に関する新しい実験の提案があった。NiOやNiCl₂では、Ni²⁺の3d電子のエネルギー準位は配位子場によってきまるが、その成分準位のうち結合エネルギーの小さいものには不対電子が存在して、スピニ偏極が期待できる。しかし交換エネルギーが小さいときには、準位の幅に比べて分裂が小さいので磁場をかけるなどの必要がある。実験の解析にあたっては、差分スペクトルなどの工夫が必要となる。いずれにせよ高い分解能を要する。同様な実験でスピニ偏極が期待されるのは、Mn²⁺の3s内殻線にみられる配置間相互作用によるサテライトと、Cu²⁺のp電子のスペクトルである。Mn²⁺の配置間相互作用によるサテライトでは3p電子が3d準位に励起された形の終状態ができるが、基底状態での3d準位は上向きスピニの電子で満たされているので励起される3p電子は下向きスピニをもつ電子のみとなり、これがスピニ偏極の原因となる。Cu²⁺の場合のスピニ偏極は、core level shiftを利用して観測可能である。

非磁性体について興味があるのはSi(111)面である。表面構造が2×1であると言われてきたが、最近少々あやしくなってきた。もしも表面構造が本当にそうなっているのなら、一方のsub-latticeには上向きスピニが、他方には下向きスピニがあるという反強磁性的配置になる。これらのスピニ状態は縮退している可能性があり、その時はスピニ偏極は観測できない。しかし、計算の示唆では、これらの状態は表面状態として上向きスピニ準位と下向きスピニ準位が分裂する。その時はスピニ偏極が観測される可能性がある。このように分裂した表面準位の存在の有無を探索する実験は、Himpselらによって、間もなく始められることになっている。

最後に、菅野研究室で吸着子の準安定状態について行われた理論計算の結果を紹介した。吸着子はmultivalencyかmulticonfigurationかその両方か、いずれかにある。バルクとの波動関数の混り Γ 、相関エネルギーU、軌道エネルギー ϵ_a などをパラメタにとり、ハートリー・フォック

の方法で求めた基底を用いて、解を求める。吸着子との相互作用を計算してスペクトルをパラメタの値に対応して求めた。計算の結果では、image force の影響によって、磁的な状態の存在が可能であり、いろいろな準安定状態が期待できる。この結果を支持すると思われる実験はFlynn らによる金属表面に希ガスをわずか蒸着した光スペクトルで、励起子線のうちで表面の被覆度が小さいときに消失するものと消失しないものが存在している。

菅野のバルクのスピニ偏極、Si の表面状態、および吸着子の準安定状態に関する話はいずれも新しい実験の提案を含むものであり、実験の難易はともかく、興味深いものであった。

宮原恒昱は、固体のスピニ偏極実験の基礎について解説した。簡単な思考実験を例にとってスピニが偏っているというのはどのような状態になっているかを説明し、次にスピニ偏極の生ずる原因について述べた。偏りの原因は、初期状態が偏極している効果、行列要素による効果（初期状態または終状態にLS結合があるとき）、および表面の効果である。このうち、原子系のスピニ偏極を生むFano効果（第二の原因）について解説した。次に偏極スピニを検出する手段となっているMott 散乱について解説し、最後に、スピニ偏極の実験で何がわかるのかを述べた。宮原らのグループは現在フォトンファクトリーでスピニ偏極実験を計画中である。

糟谷忠雄は、研究者の注目を集めている価数揺動物質についてのレビューと新しい実験の提案を述べた。価数揺動状態ではf電子が原子内多体状態を保ちながら電荷およびスピニの揺動を行うことによって種々の異常現象があらわれる。糟谷らのグループでは、主としてCe系の物質について磁気的、電気的、熱的、光学的等々の手段を用いて、物性を調べ、価数揺動との関連を研究してきた。糟谷が総括したのは実験結果そのものではなく、それから抽出された価数揺動の生ずる criteriaについてである。重要なのは4f電子の占めるエネルギー準位の深さ、つまり結合エネルギーである。それが3eVより大きいと価数揺動は起らない。Pr系では結合エネルギーが3eVをこえて、確かに異常現象はみられない。結合エネルギーが3eVと1eVの間では、dense Kondo 状態が出現さらに結合エネルギーが1eVより小さくなると、大きな揺動が起り、f状態はバンド的になり、価数揺動状態とdense Kondo 状態に混っていて、fcc Ce 金属のr- α 転移が生じたりする。

このようにみると、4f準位の位置の決定が興味あるものとなり、光電子分光実験とくにシンクロトロン放射を用いた共鳴型電子分光実験が重要である。報告された例で価数揺動の起っているCe化合物で予想通り4f準位がフェルミ端の近所にあらわれているものもある。しかし一般には、共鳴時に成長する4f準位は3eV付近にある場合が多く、このことと他の物性で異常がみられていることを矛盾なく説明する必要がある。一方、光電子スペクトルを注意深く眺めると、CeB₆やr-Ceの場合に、フェルミ端のところに弱い極大が存在している。この極大がdense Kondo 状態と関係した状態に対応する可能性がある。実験は室温で行われたので、反論としてdense

Kondo 状態が高温まで生きのびている筈がないというのがある。従って、低温で実験を行うことが重要である。推論が正しければ、低温でフェルミ端の極大が増大していくことが期待される。

以上の議論の後に光電子分光でみているものが何であるのかを検討した。4f 正孔が生じたとき d - f クーロン相互作用や d - f 混合の効果で Noziere-de Dominicis 型のスクリーニングが生じたり、Kondo 状態の寿命が生じたりする。この種の多体的相互作用の効果をしらべるには、磁場をかけるのがよいと思われる。変化は小さいことが考えられるので高分解能(0.1 eV 以下)が必要となろう。

以上のような提案は容易ではないが、将来ぜひ実現したい実験である。

仁科雄一郎は、層状化合物での軟X線の誘導放射の可能性について論じた。まず、層状物質を適当な原子で intercalate した試料など、試料に要求される条件について解説した後、誘導放射の生ずる条件として、Inrercalant atom 間の距離を特性X線の波長に整合(Fe 原子の場合は L_α 線で、その非線形性をみて誘導放射のしきい値を見積った)、異常透過現象のチェック(整合性の検知)、励起状態の寿命(L殻で 10^{-13} sec, K殻で 10^{-16} sec と仮定)を検討した後、必要な励起光子数を $10^{27}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ と見積った。これだけの光子をシンクロトロン放射で供給すればX線の誘導放射は可能になる。

森田章は、黒リンの電子状態の研究について述べた後、シンクロトロン放射を用いてどのような研究を期待しているかを述べた。まず、シンクロトロン放射の特長としてのスペクトルの連続性、高強度、偏光性、パルス特性について言及した後、最近の黒リンの反射・光電子スペクトルにおいて、これらの特長がいかに利用されたか、またどのように利用できるかを論じた。次に、森田らが行った黒リンのエネルギーバンドの計算を紹介した。この計算と、反射スペクトル、共鳴型光電子スペクトルおよび角度分解型光電子スペクトルの比較を行い、実験と計算が合致することを示した。今後期待している実験として、固体の状態密度の測定を行いバンド計算結果を検討すること、偏光性を利用して異方性の強い結晶の電子構造をしらべること、層状物質のバンド構造を調べることなどを挙げた。

成田信一郎は、黒リン型 PAs 合金の研究を行う計画を話した。まず、大きな黒リン結晶の育成の成功について同型の PAs 合金の製作にも成功したことを述べ、黒リンの結晶構造を示し、表面に dangling bond の存在しないこと、および ac 面で壁開できることなどの特徴を話した。次に、黒リン結晶について SOR-RING を用いて測定した内殻線、反射スペクトル、内殻励起子スペクトルを紹介した。PAs 合金については格子定数の As 濃度への依存性の測定の結果を示した。今後この結晶を用いて、As 添加による吸収端のシフトや、2p 内殻線の測定をする予定である。

池沢幹彦は、アルカリ銅ハライドとアルカリ銀ハライドの光物性を紹介し、この物質の極紫外

スペクトルの研究を考えていることを述べた。池沢らは、最近水溶液から出発して、従来大結晶が得られなかったこの物質の単結晶の育成に成功した。結晶構造を示した後、原子エネルギー準位とマーデルングポテンシャルを用いたエネルギー準位の指定をした。これまでのデータのうちXPSスペクトルでは、K3p電子との励起断面積の比を利用して価電子帯を構成する電子の起源（対称性）を指定した。また、反射と吸収スペクトル、発光実験、着色中心生成など、これまで蓄積された豊富なデータを示した。発光実験では、Cuの三重状態があって、強度が温度に依存しないことおよび偏光特性が特徴である。

今後シンクロトロン放射による反射吸収スペクトルの測定を行う計画であるが、これらの物質は対称性が低いので、偏光特性の研究が有効であろう。

榎原研生らは、希ガス固体や半導体で観測された表面励起子の光スペクトルのうち、とくに、GaAs(110)についてのLapeyre-Anderson(1975)の実験に注目し、CIS法で得られた表面core励起子スペクトルの顕著な偏光依存性を理解する目的で理論を展開した。「表面によるperturbation」を幾つかの侧面から表示するパラメータの選び方により、cubicな結晶表面での偏向依存性の出現、「巨大振動強度」の出現などが結論され、GaAsの実験結果も充分に理解できる。これまで表面の存在による光励起スペクトル異方性を説明する一般理論がなかったのでこのような解析は今後の実験のすすめ方（特に偏光異方性の研究が重要であるとの認識）に大きいインパクトをえたえた。

伊藤憲昭は、固体の放射線効果の解説を行った。放射線効果は、格子欠陥の生成、放射線化学の諸現象、吸着原子分子の脱離とスパッタリング、界面反応、放射線により増大された拡散などが考えられるが消費されるエネルギー・電子励起の効果なども含めて、放射線照射後に生ずる素過程を述べた。放射線によって電子励起が生ずると、自由電子・正孔が作られ、それが局在して諸々の欠陥を作る。内殻励起が生ずると多重正孔ができる。その際オージェ過程が重要な役割を演ずる。この種の過程を具体例をもとに解説して、電子励起によって誘起される原子過程の研究にシンクロトロン放射を利用する可能性に言及した。たとえば、中性原子の放出、内殻励起による格子欠陥生成、偏光相関などである。

平井正光は、シンクロトロン放射のパルス特性を利用したアルカリハライドの研究について三つの実験を提案した。1) 自由励起子がself-trapped stateへ緩和する過程の研究。2) 自由励起子緩和に伴う格子欠陥生成の研究。ここでは6eVから30eVの領域の光の利用に興味がある。3) self-trapped excitonと局所振動の研究。ここではパルスレーザーとシンクロトロン放射との併用が考えられる。最後に以前ACOリングを用いて9KでKIで行った実験と、励起子帯の光照射による着色中心生成の実験を紹介した。KIの実験では、パルス光による発光の観測からシンクロトロン放射パルス波形に対するconvolutionによって、発光の寿命が求められた。

後藤武生らは、現在研究室で進行中のカルバゾール重合体の研究にシンクロトロン放射を利用することを述べた。紫外光を照射すると分子励起子が生成され、それが excimer に変っていく。この過程をみるのに具体的には発光測定を行う。光吸收やUPSの測定によって π 電子エネルギー準位と結合様式についての知見が得られる筈である。古く極紫外吸収スペクトルが報告されているほかには、光電子スペクトルの実験例なども皆無であり、シンクロトロン放射を用いた実験は有望である。

小林孝嘉は、シンクロトロン放射を用いた transient spectroscopy を提案した。まず、励起分子で何が起るかを述べ、laser パルス励起の過程を説明した。次にシンクロトロン放射とほかの光源の比較、レーザーとシンクロトロン放射による非線形分光を述べた。2 光子共鳴非縮退 FWM については、Fano 効果を含めて、理論から何が期待できるかを解説した。

長沢信方は、「光物理学」を提唱した。これは、光物性と固体分光学、励起子物理学および非線形光学現象をふくむ。これらの現状を概観した後、今後の期待として、シンクロトロン放射による非線形光学現象および粒子線とコヒーレント光の相互作用をあげた。つぎに極紫外分光実験を行っていた頃いだいた疑問を提示した。L₁ 線が観測しにくい理由、内殻線の幅が広いこと、共鳴 X 線散乱および 2 光子吸収の準位の起源である。最後に今後やってみたい実験として次のものをあげた。即ち、レーザーでポンプして価電子帯に正孔を作る。そこにシンクロトロン放射によって内殻電子を励起する。そのとき内殻励起子と価電子励起子との分子は生成されるか、である。

新井敏弘は、微粒子についての XPS の実験について述べた。微粒子の半径が 100 Å 以上では表面プラズモン線がでてくるのみで興味がない。半径が 100 Å より小さいときには valency の乱れによって内殻線にひろがりがでてくる可能性がある。また Auger 線にも粒子サイズの効果がでてくるかも知れない。反射、吸収スペクトルの測定および橜円偏光解析にはシンクロトロン放射が有効であろう。

以上今回の研究会では、シンクロトロン放射物理学の専門家による討論会にはみられない鋭い問題の堀下げや新しい提案がなされ、極めて興味深く刺戟的で有意義であった。ここでなされた新提案を実現するには、高輝度で好指向性の光源が要請され、物性研と高工研とで新しい高輝度光源の開発推進が検討されている現在、研究会をもったことは誠に時宜を得たものであった。

物性研究所短期研究会

「金属一水素系の物性」

司話人 深井 有 平林 真
寺倉 清之 秋本 俊一

金属一水素系のもつ種々の特異な性質は、エネルギー問題、水素脆性、核融合炉第1壁におけるプラズマ一壁相互作用などに関連して応用面すでに多くの関心を集めているが、その物性物理学的側面にも多くの新しい問題が含まれている。

本研究会は金属一水素系の基礎的な物性研究に携わる研究者の要望によって企画されたものである。わが国では最初の試みということもあって比較的小規模なものを計画したのであるが、結果は参加者が延170名にも達し、討論時間がいつも足りないほどの盛会であって、「これを契機として今後もこの分野の研究会を開きたい」という希望が述べられたことは本研究会開催には十分な意義が認められたものと考えられる。各講演（コメントも含む）の概要は以下のとくである。（深井 有）

プログラム

期 日 昭和58年5月20日（金）～5月21日（土）

場 所 東京大学物性研究所 Q棟1階 講義室

5月20日（金）

(I) 13:00～14:55

はじめに

金属一水素系序論…その構造と物性

中性子回折による研究

中性子非弾性散乱による研究

コメント

14:55～15:10 —休憩—

(II) 15:10～17:00

チャンネリングによる研究

コメント

Huang 散乱による水素の存在状態の研究

高圧下における金属水素化物の物性

17:00～17:15 —休憩—

(III) 17:15～18:15

東大物性研 寺倉 清之
東北大金研 平林 真
筑波大 浅野 肇
高エネ研 池田 進
東北大金研 梶谷 剛

東北大工 山口 貞衛
理研 八木 栄一
東京理科大 小池 茂年
中大理工 深井 有

格子間水素の存在状態の量子論
討 論

中大理工 杉本秀彦

5月21日(土)

(IV) 9:00 ~ 10:50

遷移金属中非遷移金属原子の電子状態の理論

阪大理 金森順次郎

コメント

東大物性研 寺倉清之

討 論

金属水素化物の超伝導の理論 京大理工 松原武生・松下栄子

10:50 ~ 11:00 —休憩—

(V) 11:00 ~ 12:10

軟X線分光による電子状態の研究

名工大 田中一英

光電子分光とバンド計算による電子状態の研究

無機材研 藤森淳

グラファイト・アルカリ金属層間化合物—水素系の物性

分子研 榎敏明

12:10 ~ 13:10 —昼食—

(VI) 13:10 ~ 15:20

金属中水素の拡散に関する実験結果の概括

中大理工 深井有

低温領域における水素の拡散

東北大金研 花田黎門

金属中正ミューオンの拡散

理研 八木栄一

バナジウム中の4T水素の拡散

東京理科大 鈴木平

討 論

金属中の軽い粒子の量子拡散の理論

東京理科大 植村泰忠

コメント

中大理工 杉本秀彦

討 論

15:20 ~ 15:30 —休憩—

(VII) 15:30 ~ 17:05

水素脆性破壊過程から見た遷移金属中水素の特性

東京理科大 鈴木平

水素化物脆化クラック進展のVとNbの比較

東北大金研 松井秀樹・吉川昇・小岩昌宏

金属水素化物と地球科学

東大物性研 秋本俊一

おわりに

東北大金研 平林真

金属—水素系序論；その構造と物性

東北大学 金属材料研究所 平林真

金属—水素系の研究の歴史を展望し、最近の進展を概括した。1866年のT. GrahamのPd-H系に関する最も古い研究を紹介した後、1970年代からの金属水素化物の構造と物性についてのトピックスを述べた。とくにV族遷移金属(V, Nb, Ta)—水素系中の水素の存在状態、水素原子間のshort-rangeおよびlong-rangeな相関についての二、三の研究結果を示し、「格子—

「気体」モデル、ブランチングスキーム、あるいは弾性双極子モデルにもとづく説明を紹介した。また非晶質合金の水素化物に関する中性子散乱から知られた、水素原子の存在状態、隣接金属原子の配位について述べ、結晶中の比較を行った。

中性子回折による研究

筑波大 浅野 肇

Va族の遷移金属 (V, Nb, Ta) はその体心立方金属格子に 6ヶの八面体格子間位置と 12ヶの四面体格子間位置を持ち、水素がその一部を選択的に占有する種々の規則構造が出現する。中性子回折はこのような水素原子の配列を決定する最も有力な手段であり、重水素化物の粉末中性子回折により V_2D , V_4D_3 , VD , Nb_4D_3 , NbD , Ta_2D_3 , TaD の結晶構造が決定されている。軽水素 (H) は中性子に対する不可干渉性散乱断面積が大きいため中性子回折実験には通常用いられないが、同位元素効果の著しい $V-H(D)$ 系で軽水素を用いた粉末中性子回折の結果が報告された。また、最近の単結晶試料を用いた V_2D のフーリエマップおよび Ta_2H における金属原子の変位に関する X線と中性子線を併用した実験結果が報告された。さらに、パルス状白色中性子を用いた中性子回折法および高エネルギー研中性子源 (KENS) に現在建設中の粉末回折計 MRP, HRP の紹介があった。

中性子非弾性散乱による研究

高工研 池田 進

金属中水素の研究に対して中性子非弾性散乱の研究は次のような情報を与える。

(1) 一次遷移 (二次以上の遷移でも同じであるが) を表わす散乱ピークの分割状態とその遷移エネルギー位置から、金属中における水素位置の対称性及び金属原子と水素の間の距離を知ることができる。

(2) 高次遷移を含む散乱ピークのシリーズから、金属中で水素が受けるポテンシャルの深さ及び形 (井戸型、調和振動子型等) を知ることができる。例えば、調和振動子型であれば、散乱ピークは等間隔に出現するが、井戸型の場合、ピーク間隔は高次遷移になる程大きくなる。

上記の情報を精度良く得るために、分解能が $100\text{meV} < \epsilon < 1\text{eV}$ の領域で数%になり、S/N が非常に良い中性子分光器が必要である。我々はこの仕様を満足する中性子分光器を高エネルギー物理学研究所のパルス中性子源 (KENS) を利用して建設した。(分光器名称 CAT) この中性子分光器を用いて、 TiH_x , ZrH_x ($x = 1.41, 1.93$), TaH_x ($x = 0.1, 0.45, 0.5$), NbH_x

($x = 0.33, 0.76, 0.84$), VH_x ($x = 0.33, 0.45$) の測定を行い, 下記のような結果を得た。

(1) $TiH_2 - ZrH_x$ ($x = 1.41, 1.93$) で第5次遷移までの散乱ピークが観測でき, そのピーク間隔はほとんど等間隔であった。

(2) TaH_x ($x = 0.1, 0.45$) で, 二重縮退していると考えられてきた一次遷移の高エネルギー側ピークを二つに分離して観測できた。 $(\epsilon_3/\epsilon_2 = 1.041)$ また散乱強度が $\epsilon \gtrsim 700 \text{ meV}$ でゼロになることから, 水素に働くポテンシャルの深さは 700 meV であると推定した。

(3) VH_x ($x = 0.33$) においても, 一次遷移の低エネルギー側ピークを二つに分離して測定できた。 $(\epsilon_1 \approx 50 \text{ meV}, \epsilon_2 \approx 60 \text{ meV})$

さらに二次遷移も観測されて, そのピーク間隔から VH_x ($x = 0.33, T = 30 \text{ K}$) に働くポテンシャルの形は井戸型であると思われる。

コメント: $\beta_1 - V_2 H$ と $\beta - V_2 D$ の構造(X線回折実験結果の中間報告)

東北大金研 梶 谷 剛

$\beta_1 - V_2 H$ と $\beta - V_2 D$ とは同一の結晶構造をもつ单斜晶であると信じられてきたが单結晶を用いた中性子回折実験によって前者は正方晶であり後者が单斜晶であることが強く示唆された。

中性子回折実験に用いた $\beta_1 - V_2 H$ 試料から X 線回折実験に適した直径 0.2 mm 程の球形試料を切り出し X 線回折実験を東大物性研にて実施した結果の中間的な解析結果は次の通りである。なお X 線回折実験及びデータの解析に当たったのは東北大工学部の野田泰稔と物性研の佐藤昭一である。

$\beta_1 - V_2 H$ の結晶構造; 正方晶 I 41 / amd

格子定数 ($2\theta \sim 70^\circ$ の 26 ケの反射より):

$$a = 6.0344(4) \text{ \AA}, c = 6.8471(8) \text{ \AA}$$

原子パラメーター: $V \cdots 16 h (0, x, z)$

$$x = 0.2490; z = 0.3717$$

$$H \cdots 8d (0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$$

R-因子 = 0.037 : 反射数 916

チャネリングによる研究

東北大工学部 山 口 貞 衛

イオンチャネリング実験の手法を概説し, 金属内水素原子の位置決定に關係したいくつかの話

題を述べた。大要を以下に記す。

1. チャネリング実験により、水素の格子内位置を 0.1 \AA の精度で決定するためには実験で得た収率—角度曲線と計算により求めた曲線を比較する必要がある。解析的な方法により、収率—角度曲線を得る方法を説明した。
2. 実験例として、Fe 中の重水素の位置決定、Pd 合金中の重水素の熱振動、Pd 中の重水素の照射欠陥による捕捉、 V_2D 相の相転移に伴う重水素位置の変化に関する研究を紹介した。
3. 従来の研究は殆んどが重水素に関する研究であり、水素や三重水素に関する研究は極めて乏しいこと、水素や三重水素の研究も必要なことを指摘した。

コメント： チャネリングによる研究

理研 八木栄一

従来、チャネリング法による結晶中の重水素の格子位置決定は、種々の金属についてなされているが、水素についての実験はない。今回初めて 1H (^{11}B , α) $\alpha\alpha$ の核反応を用いて、Ta中の水素の格子位置の決定がなされた。試料は $TaH_{0.08}$ で、約 2 MeV の ^{11}B ビームを用いて $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, {111} および {100} チャネルにつき angular profile が測定された。 α の収量は前三者で peak を {100} チャネルでは浅い dip を示す。これから Ta 中の水素の格子位置は、格子間四面体位置であると結論された。

Huang 散乱による水素の存在状態の研究

東京理科大学 小池茂年

バナジウム中の固溶水素重水素は応力に敏感に挙動し、応力増加と共に非弾性効果が増大し、 7 kg/mm^2 でほぼ一定となる。この効果は水素が 1 T 状態のみに存在するのでは説明することが困難であり、他の新しい状態に遷移したことを見ている。ここではこの新しい状態に存在する割合を明確にするために水素重水素による弾性双極子テンソル P_{ij} を X 線散漫散乱法によって決めた。実験は水素重水素がランダムに分布している状態と試料に弾性応力を加え優先分布している状態で測定した。この結果固溶水素重水素は明らかに 1 T 状態と異なった対称性を持った P_{ij} が存在し、新しい状態が存在することが明確になった。この新しい状態は 1 T 状態以外の 4 T トンネル状態、 $4 \text{ T} (O)^*$ 及び八面体位置のいずれであるかは明確でない。また応力零で全水素の 97 % が 1 T 状態を占め、残り 3 % が新しい状態であるが、応力 7 kg/mm^2 の下では 10 % が 1 T 状態で残り 90 % が新しい状態を占めている。更に同位元素効果は小さいこともあわせて明らかになった。

* …当研究会、杉本秀彦、深井有等による。

高圧下における金属水素化物の物性

中大理工 深 井 有

金属中の水素原子核はその波動関数がときには隣り合う格子間位置の間にいくらかの重なりを持つ程度にひろがっているので、その存在状態は原子間距離の変化によって敏感に影響されるものと予想される。

本講演では金属水素化物の結晶構造や水素の占有位置の相対的安定性が格子間隔によってどのように変るかを調べる目的で $VH_{0.5}$, $NbH_{0.75}$ について行った高压実験の結果を述べ、高压下では水素原子が 8 面体位置を占めることによって bct 構造が安定化されることを示した。

また、一般に遷移金属中の水素原子による体積増加についての経験則のもつ物理的意味を考察し、この経験則にもとづいて高水素圧下における水素溶解度が著しく増加する（吸熱反応であったものも発熱反応に転ずる）ことも指摘した。

格子間水素の存在状態の量子論

中大理工 杉 本 秀 彦

金属中水素の特徴は金属原子に比べ水素原子の質量が非常に小さいという点にある。これはこの系の原子的性質に量子論的性格が現われることを意味する。実際、水素原子の局在振動準位の間隔は 100 meV 程度の大きな値を示すし、水素原子の拡散は異常に速く、そのアイソトープ効果が古典的熱活性化過程としては理解できないことが知られている。従って、水素原子の状態を量子論的に記述することがこの系の性質を理解する上で重要であると思われる。

このような立場から、bcc 金属 (V, Nb, Ta) の場合について、水素原子のセルフ・トラップ状態を計算した。ここで、水素原子と金属原子の間の相互作用は中心力ポテンシャルの和で近似できると仮定し、そのポテンシャルは T サイトを占有する水素原子の存在状態に関する実験（局在振動エネルギーと P テンソル）を同時に再現するように選んだ。

このポテンシャルを使ったセルフ・トラップ状態の計算から、次のような問題を議論することができる。

- 1) T サイト占有状態と 4 T (O) 状態の相対的安定性とその質量依存性。
- 2) T サイト占有状態とその励起状態の特徴。
- 3) 水素原子間に働く弾性相互作用による bct 構造の出現と O_z サイト占有の安定化。

4) Oz サイト占有状態とその励起状態の特徴。

計算結果は実験をよく再現しており、このような扱いにより、格子間水素の存在状態が統一的に理解できることが分かる。

遷移金属中の非遷移元素不純物の電子状態

阪大理 金森順次郎

寺倉清之、片山（吉田）博、赤井久純、赤井昌子諸氏と以前から行った来た研究の概略を報告する。

非遷移元素不純物の価電子は s, p 状態にある。遷移金属中では、母体の d バンド状態とこれら s, p 状態の結合が重要である。実験的に知られていたことは、これ等の不純物の母体の物性に及ぼす影響は、不純物原子の s, p 価電子が d バンドの空いた状態を埋めるという描像に適合するものが多いということであった。水素ではこれはプロトン模型と呼ばれたこともある。しかし実際には不純物原子が裸のイオンとして存在することは有り得ないので、より進んだ理論的取扱いが要求された。我々は不純物の s, p 状態と母体の電子状態の混合では、Fano 効果（と同じ機構）が重要な働きをすることを指摘した。Fano 効果は、あるエネルギー準位（不純物の s, p ）が連続スペクトルの状態と結合（原論文では光学的遷移）する過程と、この連続スペクトルの状態が仲介して別の離散的準位（ないしは狭いエネルギー幅の状態）と結合する過程の間の干渉効果であるが、今の場合、連続スペクトルの状態に相当するのはマフィン・ティン球の外側の電子状態（OPW 状態といつてもよい）が遷移金属原子の d 軌道と結合してその延長となる部分を含む）で、 d 準位が離散的準位に相当する。この結果生じる電子構造の特徴と、それに基づく最初に述べた見掛け上の d バンドを埋める効果、また定量的例証として最も豊富なデータを提供する原子核の超微細磁場と $T_1 T$ の実験値との比較を示した。

電子構造の計算の延長として、不純物原子の断熱ポテンシャルの計算の最近の結果も報告した。水素、ボロン、カーボン等が空孔に捕えられたとき、その中心（置換位置）がポテンシャルの極大点に相当し、したがって不純物原子は中心からずれた位置をとることが結論される。

コメント：遷移金属中水素に対する有効媒質近似

物性研 寺倉清之

バンド理論の発展により、化合物の生成熱や不純物の溶解熱、更には軽元素に対する断熱ポテンシャルの計算が信頼度よく行われるようになってきた。しかしながら、結晶中の乱れの近傍で

の水素のトラッピングや表面での吸着についての計算は膨大なものとなり、実行がむずかしい場合が多い。

より単純な近似でこれらの問題を扱うために、jellium中のatomの問題から出発する理論がいくつかのグループで提案されているが、そのうちでもNørskovの理論(Phys. Rev. B 26 2875 (1982))が最も信頼性が高いように思える。複雑な系での水素の問題を電子論的に扱う一つの有効な方法と思われるので、その内容の紹介を行った。

金属水素化物の超伝導

京大理 松原 武生・松下 栄子

1. 金属水素化物と超伝導

今まで調べられた金属水素化物で超伝導が発現したり、もともと超伝導であったものが水素化により強化されて超伝導転移温度 T_c が上昇する例は非常に少い。殆どのものは T_c が低下するか、超伝導は消滅する、今までに見出されている例は

Th-H系: Th ($T_c = 1.37$) \rightarrow Th₄H₁₅ ($T_c = 9$ K)

Pd-H系: PdH ($T_c = 8.8$ K) PdD ($T_c = 10.7$ K)

Al-H系: Al ($T_c = 1.19$ K) \rightarrow AlH ($T_c = 4.5$ K)

だけである。

層状物質のTaS₂に水素を挿入すると $T_c = 0.8$ K \rightarrow 4 Kまで転移温度が上昇するという報告もある。

従って何故、例外的な金属水素化物が超伝導になり、それ以外では超伝導が抑えられるのか説明できなければならない。

2. 金属水素化物の超伝導の理論

上記の例の中、Pd-H系は特に著しい性質を示している、Pdは超伝導にならないのに、Hを加えることにより超伝導になるばかりでなく、Pd, Ag_{1-y}H_xの3元系では $T_c = 18$ Kにも達する。この T_c は現在最高を示すA-15型合金以外では最も高温の部類に入る。

T_c を第一原理から計算することは、APW法でエネルギー・バンドを計算する過程で、 T_c を求めるに必要な量をも同時に計算する方法が確立されていて、単純金属の超伝導には大きな成功をおさめてきた。この方法を金属間化合物へ拡張して水素化物に応用すると、いくつかの金属水素化物のバンド計算の結果次のことがわかった。

- (1) 水素の添加により電子構造が著しく変化するが、一般に金属原子サイトにおける電子一格子相互作用は減少するが、新たに水素サイトにおける相互作用が現われる。

- (2) 水素の存在により水素サイトに主として局在するフォノンの optic mode が現われ、この振動数が低いときは超伝導が著しく強化される。

Pd, Ag_{1-x}H_x 系や ThH_x 系で超伝導が現われたり強化されるのは optic mode からの寄与が大きいからである。AlH に対しても同様な結論が与えられる。

3. 同位元素効果

PdH_x (D_x) 系では重水素の方が Tc が高きいわゆる逆同位元素効果を示す、この原因は中性子散乱の実験から得られる optic mode に対する

$$m_H \omega_H^2 = 1.2 m_D \omega_D^2$$

の関係式にある。調和振動に対しては明らかに $m_H \omega_H^2 = m_D \omega_D^2$ であるから、これは非調和性によるものである。簡単な Pd-H 原子間ポテンシャルを仮定して、self-consistent Einstein 模型によって変分法的に H および D の結晶中の振動問題を解くと Pd の場合上記の関係が理論的にも導けることが示されている。Pd, Ag_{1-x}H_x 系では、Ag の量が増すと再び通常の同位元素効果にもどるが、これについては定量的な完全な理論はまだない。

4. 超伝導と磁性

金属の水素化物で著しい変化を示すものに磁性がある。その中で磁性と超伝導が競合する例が知られている、PdH_x 系もあるいみでその一例であるが、他の著しい例は Th₇Fe₃H_x 系で、H の量を増すと、はじめ超伝導を示した Th₇Fe₃ はその超伝導を失い、やがて強磁性が発現する。ただし、同系列の Th₇Co₃H_x, Th₇Ni₃H_x では超伝導は消失するが、強磁性は現われるまでには至らない。

軟X線分光による電子状態の研究

名工大 田 中 一 英

遷移金属水素化物の電子状態を軟 X 線分光で調べるための原理と方法を簡単に紹介したのち、V, Nb, Ti, Zr 単体の水素化物の L₃ 放出スペクトルを示し、純金属のそれと比較した。水素化物では d バンド構造が著しく変形し、バンドの底部に、金属-水素結合に由来する結合状態が形成されていることが明らかにされた。次に VH(D)_x の K 吸収スペクトルの測定から、フェルミ準位以上の sp バンド構造も顕著な変化が起っていることを述べ、格子間 H (D) 原子により sp 状態が部分的にフェルミ準位以下に引張られたことによると解釈した。以上の測定結果は、これら遷移金属水素化物に関する最近のバンド計算と定性的に一致している。次いで非晶質合金水素化物 Zr-Pd-H 及び Zr-Ni-D 系の研究結果を示した。Zr の L₃ 帯は Zr-H (D) 結合による状態変化を示唆しているが、Ni 及び Pd の L₃ 帯にはそのような変化が全く見られなかった。即ち、

Ni, Pd と H には結合状態が形成されていないかも知れない。同様の現象が V-Ti-H 系にも現われることが明らかにされた。これは金属一水素間の chemical affinity の違いに由来するであろうが、合金中においてもなおそのような差異を有していることは興味ある問題である。今後これらの問題がさらに実験的、理論的に研究されることが望まれる。

光電子分光とバンド計算による電子状態の研究

無機材研 藤森淳

遷移金属水素化物では、金属 d バンドの下に金属一水素結合準位が形成され水素化物の安定性に寄与していることが、バンド計算及び価電子帯の光電子分光で明らかにされている。一方、内殻準位の光電子分光も、化学シフト、スペクトル形状、サテライトを通して電子状態について重要な情報を与えることを、Y-H 系を例に示す。金属 Y の内殻準位は、内殻正孔の伝導電子によるしゃへいから非対称な形状を示すが、 YH_2 ではその幅が広く、2 つの成分からなる。このことは、フェルミ準位付近の Y 5s 状態密度が YH_2 で低いことに関連していると思われる。すなわち、内殻正孔のポテンシャルが s 電子でしゃへいされず、Y 4d からなる局在準位が形成され、これの占有・非占有による 2 成分が現われる。 YH_3 は半導体で、内殻準位は狭く、対称的になる。内殻準位のシフトは、 YH_2 では Y から H への電荷移動を示しているが、 YH_3 でのそれ以上の Y から H への電荷移動は示唆していない。バンド計算の結果も、上記の電荷移動を支持している。

グラファイトーアルカリ金属層間化合物一水素系の物性

分子科学研究所 榎敏明

グラファイト・アルカリ金属層間化合物 C_8M は水素を吸蔵する。我々は電子スピン共鳴、電気伝導度の測定を用いて C_8K , C_8Rb , C_8Cs の水素吸蔵過程を調べた。これらの化合物は伝導電子スピン共鳴、電気伝導等、金属的性質を示す。 C_8Rb においては、水素の吸蔵に伴ない、伝導電子スピン共鳴の他、新たな ESR シグナルの発生が観測された。このシグナルは $g \sim 2$ であり、線形、温度依存性等から金属内部に発生した局在スピンによるものであり、グラファイト層間のアルカリ金属の隙間に解離吸着により安定化された原子状水素によるものと思われる。 C_8K においては二段階の水素吸蔵過程を示した。まず初期過程においては原子状水素がグラファイト層間に安定化され、次に C_8K より水素への電荷移動を通して、水素アニオン H^- が生成する。 H^- は大きなイオン半径を持ち、グラファイト層間の隙間に収容しきれない為、K 原子の変位を経てイオン性の強い新たな構造 $C_8KH_{2/3}$ に変態する。 C_8Cs においては、水素は固体内部へ吸蔵し得

ず、水素に対しては表面活性を持つのみである。

金属中水素の拡散に関する実験結果の概括

中大理工 深 井 有

中間温度領域 ($T > 100\text{ K}$)において種々の実験方法を用いて得られた水素同位元素 (H, D, T) の拡散係数のデータを、数種の fcc, bcc 金属について整理して示し、討論の参考に供した。

また拡散の素過程について中性子擬弾性散乱実験から得られた情報を紹介し、比較的低温では水素原子の移動は隣り合うサイト間のジャンプで起るが、温度上昇につれてより遠方へのジャンプが起るようになり、さらに高温では gas-like の性質を示すようになることを述べた。

なお、同位元素混合系 ($\text{NbH}_x \text{D}_y$) における拡散係数の測定結果にもとづいて、一般に有限の水素濃度においては水素原子間の相互作用の影響が重要であることも指摘した。

低温領域における水素の拡散

東北大金研 花 田 黎 門

Va 族金属 (V, Nb, Ta) 中の水素は低温ではハイドライド相を形成する。このため固溶状態での水素原子の拡散を調べることは難しくなる。これを克服するには 2 つの方法がある。第 1 には、(1)不純物によるトラップ効果を利用し、低温で不純物一水素複合体を形成させ、その中の水素の拡散や状態を調べる方法。第 2 には、(2)水素が固溶している温度から 4.2 K に急冷する方法である。

ここでは前者を中心にして、Nb 中の N-H, O-H 複合体 (ペア) の構造、拡散 (O, N のまわりの H の jump) 同位体効果、トンネル状態などの実験結果を紹介する。

金属中の正ミュオンの拡散

理 研 八 木 栄 一

金属中の正ミュオンの拡散に関して、筆者らの実験結果も含めて、従来の実験結果の概略が述べられた。Al については、Al-Mn 稀薄合金や、電子線照射、あるいは、焼入した試料に関する実験から 1 K 以下では coherent diffusion が、1 K 以上では incoherent diffusion が起ると解釈されている。Fe については、緩慢な測定および電子線照射した試料での結果は共に incoherent tunneling の活性化エネルギーとして 80 K 以上の範囲で 39 meV を与える。Cu について

は、80 K以下の温度領域での拡散機構に対し種々の異った解釈がなされている。Nbについては metastable excited state を考えるべきであるとの提案がなされている。また電子線照射した Nb に関する実験は、150—250 Kでの拡散の活性化エネルギーとして 105 meV を与えている。

バナジウム中の 4 T 水素の拡散

東京理科大 鈴木 平

Huang 散乱実験は水素の 1 T 局在状態と隣接する 4 個の 1 T 位置を同時に占有する 4 T 非局在状態とを厳密に区別することが出来る（小池茂年）。しかし、その 4 T 状態が金属原子の配置に関して同じ対称性をもつ O, 4 T (O) あるいは 4 T コヒーレントタンネリング状態の何れであるかを決定することは出来ない。そこで、われわれは拡散実験によりこれが 4 T コヒーレントタンネリング状態であることを決定したので報告する。弾性限内の張力の作用のもとで、Huang 散乱実験によりすべての 1 T 水素が 4 T 状態へ転移することがわかっているバナジウム単結晶の試料軸、即ち張力の作用する $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 111 \rangle$ 方向の拡散係数 D を測定したところ、 $\langle 111 \rangle$ 方向の D は応力の増加に伴って初め徐々に、やがて急速度に増加して、約 $8 \text{ kg}/\text{mm}^2$ の応力の下で飽和する。これに反して $\langle 100 \rangle$ 方向の D は応力に対して全く変化しない。340 ~ 200 K 範囲の測定結果は何れもアーレニウス型の温度依存性を示し、前者の飽和値 $D_0 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー = 6 meV を与え、後者は Gorsky 効果を利用して測定したミュンヒェングループの結果と完全に一致した。即ち、 $D_0 = 3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー = 45 meV である。前者の D $\langle 111 \rangle$ は 220 K で後者の 60 倍に達する。云うまでもなく後者の拡散は 1 T 水素の拡散であり、われわれの場合の D $\langle 111 \rangle$ は 4 T トンネリング状態にある水素の拡散と結論される。その理由は、この場合はすべての 4 T 配位が空間的に連続した 3 次元的拡散路を形成できる唯一のケースであり、従ってこのように異常に大きな D を与えるのに対し、上記の $\langle 100 \rangle$ 張力の場合を含めて他の O 乃至 4 T (O) 状態の拡散は何れも 1 T 相当あるいはそれ以上の活性化エネルギーを必要とすると考えられるからである。

なお、この場合の D $\langle 111 \rangle$ に見られるような異常に大きなトレーサー拡散係数が、他の如何なる物質中の水素についても測定された例を聞かない。

軽い粒子 (μ^+ 中間子) の固体中の拡散の理論

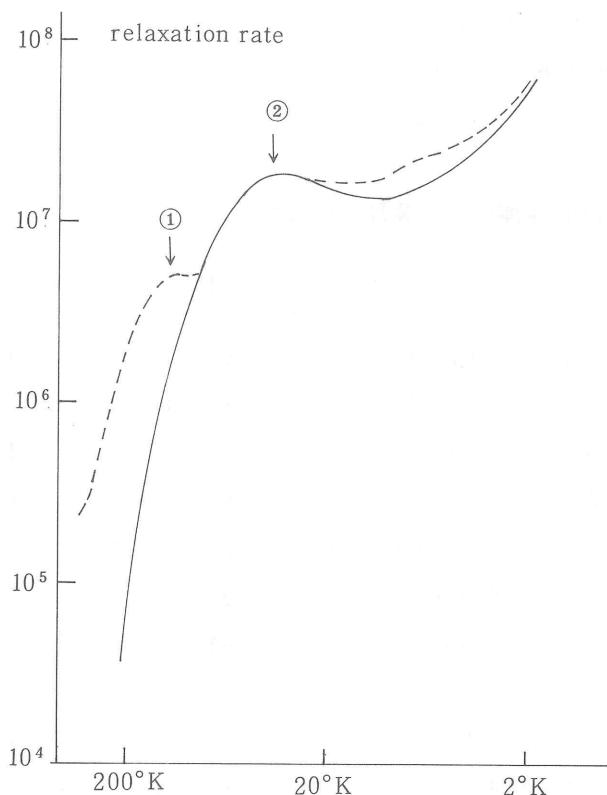
東理大 植村泰忠

数年前、私の研究室で藤井秀壮氏が博士論文にまとめた、鉄中の μ^+ の拡散とスピン緩和の理論的研究の結果を紹介し、最近の実験事実と比べたコメントを述べた。理論は拡散を論ずる部分と、その緩和への影響を扱う部分に岐れるが、こゝでは前者にのみ注目した。

拡散係数Dは次のように与えられる。

$$D \approx a^2 \Gamma + (a \Delta)^2 / \varrho$$

こゝに第一項は phonon assisted tunneling process に由来する拡散を示し, hopping motion の歩巾は格子定数aの程度, $\Gamma(T)$ はその rate である。第二項は phonon の出入をともなわない process で coherent な拡散を示し, $\hbar \Delta(T)$ が phonon の衣を着た μ^+ のバンド巾, $a \Delta$ はその群速度, $\varrho(T)$ は散乱の rate である。“ $\Gamma(T)$ が温度Tとともに急激に小さくなり、第二項の過程がDを支配するような温度が現実に存在し、そのとき平均自由行程 $a\Delta/\varrho$ が a より大となる事実を軽い粒子の特色 (Δ の大きいものが得やすい) を活かして実証できれば面白い” というのが研究の動機である。



鉄は銅等他の金属に比し a が小さいので tunnel 確率が高く大きい Δ が期待されるので上述の目的に有利である。

図は最近の実験結果を集約して模式的に示した図で、縦軸はスピニ緩和の rate であり、実線は横緩和、点線は縦緩和の測定を示してある。数年前藤井が研究していた頃は、点線の結果のみが約50 K の低温まで示されていたので②の構造は認められていなかった。彼は 200 K 以上の温度領域の測定結果と理論がよく合致するよう $\Gamma(T)$, $\Delta(T)$ に含まれる係数を定め、適当な $\varrho(T)$ の大きさを仮定すれば①の構造が D の第一項から

第二項にその主な寄与過程が転ずることに由来するとみなしえることを示し、その際平均自由行程は 3 a の程度となり得ることを示した。この tentative な結論は図に示された今日の結果からみて次のように改める必要がある。

(A) 200 K 近傍の点線と実線の不一致は点線が trapping center の影響を受けていることを示唆している。従って①の構造は前述のような intrinsic な性質に由来するものではない。

(B) 構造①ではなく②をもって前述二機構の転換点とみることは現在でも否定されない。
しかし他の原因によるとする説も出されていて未だ解決されていない。

(C) 極低温での温度依存性は $\varrho(T)$ の機構に何を想定するかで決定する。藤井は Kagan-Klinger に従って、 μ^+ が phonon の振巾の 2 次に比例した相互作用によるとして計算し $\varrho(T) \propto T^7$ を得たがこれは $\propto T$ に近い実測と一致しない。この機構が、伝導電子と μ^+ との衝突によるなど intrinsic なものか或は残留歪力場のような外来的なものかは未だ確定していない。前者は $\varrho(T) \propto T$ が期待されるので注目に値する。

以上が数年前私共が考えていたことへの現時点での私のコメントである。

- S. Fujii and Y. Uemura: Solid State Communication 26 761 (1978)
- S. Fujii : J. Phys. Soc. Japan 46 1833 (1979), 1843 (1979)
" " 48 1226 (1980)
- K. G. Petzinger : Phys. Rev. B 26 6530 (1982)
- 図はハ木氏の講演で示されたもののスケッチである。

コメント： bcc 金属中の水素原子の拡散

中大理工 杉 本 秀 彦

bcc 金属中水素の場合、格子間水素原子の振動準位間隔 ΔE は格子の振動エネルギー $h\nu_D$ より大きく、通常拡散が測定されている温度領域では、 $KT > h\nu_D$, $KT < \Delta E$ の関係になっている。この場合、系の状態は水素原子の基底状態に対する断熱ポテンシャル面上の代表点によって記述され、水素原子のジャンプ頻度はこの代表点の運動によって決まる。この際、鞍点配位での水素原子の励起エネルギー $2J$ の大きさが重要になる。 $2J$ が大きければ、水素原子は断熱的に隣のサイトにジャンプする。一方、 $2J$ が小さいと、非断熱的なトンネリング過程によって隣のサイトに移ることになる。従って、鞍点配位での $2J$ の値を知ることが拡散の性質を理解する上で重要なである。

そこで、存在状態の議論から決めた金属原子と水素原子の間の相互作用ポテンシャルを使って、 $T - T$ 間ジャンプの鞍点配位に対応する $2T$ 状態の計算を行い、 $2J$ と $2T$ と $1T$ のエネルギー

差を求めた。この結果と拡散係数の測定結果との比較から、V中の水素は2T状態を経由する断熱的ジャンプ、Ta中水素の低温領域では2T経由の非断熱的トンネリング過程が生じていると結論できる。

水素せい性破壊過程から見た遷移金属中の水素の特性

東京理科大 鈴木 平

バナジウム、ニオブ、タンタルは同じVa族に属し、何れも水素化物を形成するbcc金属で、典型的な水素によるせい化現象を示す。電顕観察によると、バナジウムではクラックの周囲に巨大な水素原子霧囲気（径約 $10\mu\text{m}$ ）が形成され、クラックと水素原子との間に極めて強い相互作用の存在することを示す。Huang 散乱実験（小池茂年）が示すように、クラックの応力場で水素原子が1Tから4T状態へ転移し、強くクラックと結合するためである。クラックのこのような自縛自縛状態を理論的に論じ、水素霧囲気と共に運動するクラックの安定成長の臨界速度を求めた。その速度は水素雲の速度に比例する結果、コメントで紹介した水素の超拡散現象の強い影響を受ける。この影響は水素せい性破壊現象の結晶粒サイズ依存として顕著に現われる。ニオブ、タンタルでは4T状態の出現が抑えられるため、バナジウムに見られるような水素霧囲気の形成はなく、クラック先端部に形成される転位がこれにとって代わる（松井秀樹他）。クラックの安定成長はこれらの転位の集団移動速度に支配される。外見的に似ていても、本質的に異なった水素破壊過程が進行する。応力下の水素の存在状態（量子状態）の如何がマクロな破壊過程に顕著に現われるのを見ることが出来る。

水素化物脆化クラック進展のVとNbの比較

東北大金研 松井秀樹・吉川 昇・小岩昌宏

VとNbは同族でありながらその水素化物は非常に異なった性質をもっている。この相違がクラック進展という点欠陥の尺度から考えるとマクロな過程にどのような影響を及ぼすかを考察する。

Vの水素化物の析出には殆んど転位を伴わないが、Nbの場合には非常に多量の転位の放出を伴う、この結果Nbでは水素化物析出、再溶解に温度ヒステリシスが生ずる、このことはさらにNbにおいては一度析出した水素化物が、大きな温度上昇のない限り再溶解しないという結果を生ずる。従ってVにおいてはクラック通過後、又はもともと試料中にある水素化物は潜在的な水素の供給源であり、脆化に有害なのに対し、Nbでは無害であるということになる。

Vで析出の際に殆んど転位を出さない原因是、Vの水素化物が大きな正方対称歪をもつという事と関連しており、これはもとをたどると、Vの水素化物中でHがOサイドにいるという事実の結果である。

金属水素化物と地球科学

東大物性研 秋本俊一

地球深部の密度に関する地震学的情報とFeの衝撃圧縮実験との対比から、地球核では、少くとも外核（深さ2900km～約5000km）の密度は溶融状態のFeの密度より約9%小さいことが知られている。従来、この密度差を説明するためにとられた説は、地球核ではFeに軽元素のSi, O, S等が溶けているとするものであった。われわれは最近、超高圧下ではFeに大量のHが固溶することを見出した。また、V-H系の圧縮実験やバンド計算の結果（寺倉、1983私信）はこのHの固溶による体積の増加が地球核の圧力に匹敵する100GPa領域までほぼ不变に保たれることを示唆している。これらの情報を総合して、われわれは、地球核は主としてFeの水素化物（その組成はほぼ $\text{FeH}_{0.54}$ ）から構成されているという結論に達した。地球核に水素を固溶させる過程としては、



の反応が重要であり、エンスタタイト・コンドライト（隕石の一種）的な始原物質から地球が形成される過程で上記反応が起り、溶融したFeの水素化物が重力分離作用で地球の中心部に核として集積したと考えられる。なお、われわれは上記の反応が高温高圧下（6.4GPa, 900°C）で実際に起ることを実験的に検証している。

この一連の地球核形成のシナリオは深井有氏との共同執筆であることを付記する。

物性研究所談話会

日 時 1983年4月25日（月） 午後4時～

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 石 黒 武 彦

(所属) (電子技術総合研究所)

題 目 有機低次元金属と超伝導

要 旨：

有機合成金属の一種である電荷移動錯体TMTSF 塩は超伝導性を示す。この超伝導は有機高分子で実現が期待されている励起子機構によるものとは考えられないが、顕著な異方性を示しスピノ密度波相あるいは電荷密度波相と競合するなど低次元性に絡む興味深い物性を示す。(TMTSF)₂ClO₄を中心く有機低次元金属としての物性について明らかにされた事柄、今後の検討課題について紹介する。

日 時 1983年4月28日（木） 午後4時～

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 Dr. A. M. Stoneham

(所属) (AERE Harwell, U. K.)

題 目 Non-radiative transitions in insulators and semiconductors

要 旨：

Non-radiative transitions affect many aspects of semiconductor performance and of insulator behaviour. Usually such transitions cause undesirable effects, like defect production, the suppression of luminescence, or enhanced diffusion processes. My talk will survey the important physical mechanisms involved and the systems for which these processes are important. Examples will include "killer centres", enhanced diffusion in device electrical isolation and recent quantitative calculations for the self-interstitial in silicon, where athermal motion is observed at very low temperatures.

日 時 1983年5月16日（月） 午後4時～

場 所 物性研Q棟1階講義室

講 師 後 藤 恒 昭

(所属) (物性研)

題 目 衝撃超高压の発生と圧力誘起相転移の観測

要 旨：

近年ダイヤモンド、アンビル装置を用いた超高压の発生技術が飛躍的に進歩し、数百 kbar～Mbar 領域の静的圧力下における物性測定が可能となってきた。しかし Mbar 以上の超高压の発生は依然として衝撃波を利用した動的方法にかぎられている。ここでは東北大金研で自身が開発してきた衝撃銃による衝撃超高压の発生法と流し撮りカメラを用いた衝撃圧縮状態の測定法について述べると共に、衝撃超高压下で観測した相転移の実例を報告する。 α -Fe₂O₃のHigh-Spin Low-Spin 転移、LiNbO₃、TiO₂の相転移、GaPの半導体一金属転移等が報告される予定である。

日 時 1983 年 5 月 19 日 (木) 午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 Dr. L. Passell

(所属) (Brookhaven 国立研究所)

題 目 Molecules in two dimensions: Ethylene over-layers on graphite.

要 旨：

Dr. Passell 氏は長年、米国ブルックヘブン国立研究所の中性子散乱グループにあって数多くの仕事をして来たが、最近中性子散乱によるグラファイト吸着エチレンのmeltingについて面白い研究を行っているので、それについて話してもらえるのではないかと思っている。

なお氏は「中性子散乱日米協力事業」の為に来日する。

日 時 1983 年 5 月 26 日 (木) 午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 中 村 勝 弘 氏

(所属) (物性研客員)

題 目 磁性体の非線型・非平衡状態における理論的諸問題

— ソリトンの汎関数積分量子化とカオス —

要 旨：

磁性体の非線型・非平衡状態における諸問題の中から二つの話題について報告する。

一つは coherent spin wave の Suhl instability と結びついたカオスの出現の問題で、最近 Anderson により散逸構造における broken symmetry の典型例と言われているものである。

Onset of chaos におけるスケーリング則や実験との比較についても述べる。

今一つは、 spin field model の運動方程式で得られる pulse soliton や kink の汎関数積分量子化の問題である。眼に見える particle picture を出発点として、量子逆散乱法 (Bethe Ansatz 法) による magnon bound state の quantum lattice spectrum をほぼ再現できることを示す。我々の方法は spin $s = \frac{1}{2}$ だけでなく、 $s = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ でも有効である。

日 時 1983 年 5 月 30 日 (月) 午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 安 岡 弘 志 氏

(所属) (物性研)

題 目 核磁気共鳴を用いた断層映像 — NMR-CT —

要 旨：

人類永年の夢である非破壊でしかも被測定物に何ら損傷を与えることなく物体の内部を観察できる新しい技術が、核磁気共鳴 (NMR) 現象を用いて確立されようとしている。NMR-CT と呼ばれるこの技術は特に医学診断の分野で注目をあび、がんの早期発見などに威力を発揮すると期待されている。ここでは、数年前より東芝グループと共同で開発した人体用 NMR-CT システムの概要とそれを用い、東芝中央病院で行われた臨床例につきお話しする。

日 時 1983 年 6 月 6 日 (月) 午後 2 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師 Dr. H. Johansen

(所属) (Technical Univ. of Denmark)

題 目 遷移金属錯体の電子構造

要 旨：

遷移金属イオンを含む錯体の電子構造の研究は長い歴史を持っているが、近年における計算機の進歩に伴い、その第一原理に基く数値計算から、錯体の性質についてかなり信頼のおける理論的説明や予測が出来るようになってきた。

Dr. Johansen は Professor Ballhausen のグループでこの分野の研究を行ってこられたが、今回北大、大野グループに滞在される機会をつかまえて表題の講演をお願いした。

日 時 1983 年 6 月 13 日 (月) 午後 4 時～

場 所 物性研 Q 棟 1 階講義室

講 師

Dr. G. Burns

(所属)

(IBM Research Center)

題 目

Raman measurements in ferroelectric PbTiO_3
under high pressure

要 旨：

We report room temperature Raman measurements as a function of hydrostatic pressure in tetragonal single crystal PbTiO_3 . The soft E(TO) mode was studied in detail. By observing the modes at higher energies, we determine that the critical pressure, P_c , for the ferroelectric to cubic phase transition is $P_c = 113$ kbar and that the transition appears to be of second order.

The soft E(TO) mode remains underdamped to very high pressures and very large shifts. For example, between 0 and 90 kbar the mode shifts from 88 cm^{-1} to approximately 32 cm^{-1} and still has a damping coefficient, τ , of only approximately 8 cm^{-1} . We take the point of view that we can sweep the frequency of the soft mode with pressure and thus measure the frequency dependence of τ . Near P_c the damping appears to have singular behavior, as also observed by varying the temperature at atmospheric pressure.¹

+ On leave from: Unicamp-Sao Paulo, Brasil, FAPESP Fellow

++ On leave from: Univ. Auton. Puebla, Mexico ; CONACYT Fellow

1. G. Burns and B. A. Scott, Phys. Rev. Letters 25, 167 (1970) and Phys. Rev. B7, 3088 (1973).

物性研ニュース

昭和58年度 前期短期研究会予定

研究会名 四面体配位半導体の原子構造と電子状態

開催日 9月5日(月)～6日(火) 2日間

参加予定人員 60名

提案者 渋谷元一(静岡大・理)代表者

松原武生(京大・理)

森田 章(東北大・理)

邑瀬和生(阪大・理)

清水立生(金沢大・工)

箕村 茂(東大・物性研)

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

凝縮系物性部門 石川研究室 助手1名

(2) 内容

本研究室では、主として冶金的手法による希土類一遷移金属間の多元化合物超電導体の開発を目指している。

この分野での経験は問わないが、少なくとも試料作成の経験を有し、幅広く新化合物の合成ならびに、その物性解明にダイナミックかつ真摯に取り組める人が望ましい。

(3) 資格

応募資格としては修士課程修了、又はこれと同等以上の能力を持つ人。

(4) 任 期

5年以内を原則とする。

(5) 公募締切

昭和58年9月17日（土）（必着）

(6) 就任時期

決定後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
- 主要業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履 歴 書
- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷
- 着任希望時期明記のこと
- 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

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課 人事掛

電話 03(478)6811 内線 5004・5022

(9) 注意事項

凝縮系物性部門 石川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

中 嶋 貞 雄

人 事 異 動

発令年月日	氏 名	異 動 事 項	現(旧)官職
58. 5. 17	近 角 聰 信	(称 号 授 与) 東京大学名誉教授	元 教 授
"	大 野 和 郎	"	"
"	田 沼 静 一	"	"
"	芳 田 奎	"	"
		(配 置 換)	
58. 6. 1	石 井 武比古	軌道放射物性部門教授	筑波大教授

お し ら せ

物性研創立25周年記念シンポジウム講演集「物性研究の将来」の残部が若干あります。御希望の方は 03-478-6811(物性研) 内線 5823 (豊沢研究室) に御連絡下さい。

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 1314 Anomaly in the Magnetoresistance in Graphite under Pulsed High Magnetic Fields. by Kazuo Nakamura, Toshito Osada, Giyuu Kido, Noboru Miura and Sei-ichi Tanuma.
- No. 1315 Radiative and Non-Radiative Recombination Processes of Photo-Generated Carriers in a-SixCl_{1-x}:H (x~0.2). by Yasuaki Masumoto, Shigeo Shionoya, Hiro Munekata and Hiroshi Kukimoto.
- No. 1316 Streak Mode Interferometric Study of Shock and Current Sheet Dynamics in a Plasma Focus. by Katsumi Hirano, Katsuji Shimoda, Morihiko Sato, Hiroyuki Misaizu, Giyuu Kido, Noboru Miura and Soshin Chikazumi.
- No. 1317 Spin-Wave Mode of Classical Heisenberg Model at High Temperature. by Minoru Takahashi.
- No. 1318 Observation of Magneto-Crystalline Transition in CsFeS₂. by Masakazu Nishi, Yuji Ito and Atsuko Ito.
- No. 1319 Spectroscopic Identification of Localized Electrons and Holes in Silver Halides. by Hiroshi Kanzaki.
- No. 1320 Core-Level Reflectance Spectroscopy of Black Phosphorus Single Crystals. by Masaki Taniguchi, Masami Seki, Shigemasa Suga, Akira Mikuni, Hiroshi Kanzaki, Yuichi Akahama, Shoichi Endo and Shin-ichiro Narita.
- No. 1321 Generation of Megagauss Fields by Electromagnetic Flux-Compression and Their Use for Solid State Physics. by Noboru Miura, Giyuu Kido, Tsuneaki Goto, Hideki Miyajima, Koichi Nakao and Sōshin Chikazumi.
- No. 1322 Spin-Dependent Photoinduced Absorption in Hydrogenated Amorphous Silicon: Photoinduced Absorption-Detected ESR. by Izumi Hirabayashi and Kazuo Morigaki.
- No. 1323 Electron-Hole Coupled Plasma Mode in the Magnetoreflection of Graphite under High Magnetic Fields. by Kazuo Nakamura, Giyuu Kido and Noboru Miura.
- No. 1324 Proposal of a New Magnet Lattice of an Electron Storage Ring for the High Brightness Synchrotron Radiation Source. by Goro Isoyama, Yoshikazu Miyahara, Seiji Asaoka, Akira Mikuni, Hiroshi Nishimura

and Kazuo Soda.

- No. 1325 Dynamical Properties of Quasi-One-Dimensional Conductors - Phase Hamiltonian Approach -. by Hidetoshi Fukuyama and Hajime Takayama.
- No. 1326 Theory of Multi-Valency of Adatoms on Metal Surfaces I : Noninteracting Adatoms. by Kazumasa Shinjo, Satoru Sugano and Tomohei Sasada.
- No. 1327 Spin-Peierls State vs. Néel State. II : Interchain Exchange Interaction. by Satoru Inagaki and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1328 A Single-Site Picture of Valence Fluctuation in Periodic Anderson Hamiltonian with Large Coulomb Correlation. by Fusayoshi J. Ohkawa.
- No. 1329 Order States in Periodic Anderson Hamiltonian with Orbital Degeneracy and with Large Coulomb Correlation. Fusayoshi J. Ohkawa.
- No. 1330 In-Situ Formation of a Grain Boundary in Field Ion Microscopy Using a Laser. by Toshio Sakurai, Akiko Jimbo and Howard W. Pickering.
- No. 1331 ESR Study of the Triangular Lattice Heisenberg Antiferromagnets VX_2 ($X=Cl$, Br and I). by Isao Yamada, Koji Ubukoshi and Kinshiro Hirakawa.
- No. 1332 Calculation of Elastic Constants of BCC Transition Metals : Tight-Binding Recursion Method. by Kinichi Masuda, Noriaki Hamada and Kiyoyuki Terakura.
- No. 1333 Theory of Weakly Localized Regime. by Hidetoshi Fukuyama.

編 集 後 記

物性研前庭のさつきもいつか散って梅雨のさなかです。この号がお手許にとどく頃には暑い夏空になっているのではないか。研究所も年度末、年度初めの何となくざわついた雰囲気から脱けだして、常態にもどっています。“物性研だより”の方も特別の企画のない普通号になってしまいました。編集者としては、体裁が固定化しつつあるのが気になります。最近、所外からの御寄稿が少ないような印象をうけています。随想、御意見等をお寄せくださるようお願いいたします。

次号の原稿の締切りは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

秋 本 俊 一

福 山 秀 敏

