

物性研だより

第24卷
第6号
1985年3月

目 次

○ 外から見た物性研	信 貴 豊一郎	1
○ 物性研と分子研を巡って	那 須 奎一郎	6
○ Bell 研究所に滞在して	酒 井 明	8
○ 「物性研究資料室」私記(上)	勝 木 渥	12
研究室だより		
○ 菅研究室	菅 滋 正	17
物性研究所短期研究会報告		
○ 遷移金属一次元混合原子価錯体の物性		21
提案者	辻川 郁二, 青木 亮三, 栗田 進	
	小林 速男, 斎藤 軍治, 那須奎一郎	
物性研究所談話会		45
物性研ニュース		
○ 人事異動		47
○ テクニカルレポート新刊リスト		47
編集後記		

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

外から見た物性研

大阪市立大学理学部 信貴 豊一郎

昨年末、物性研だよりに上のような題目で原稿を書くようにとの話がありましたが、私はこの2年間にわたって客員研究員としてお世話になった関係上お断りするわけにもゆかず、ついにお引受けするはめになりました。

私は数年前まで大阪市大で固体ヘリウム3bcc相の核スピン秩序化の研究を行っていましたが、ついでにその高圧相であるhcp相に手を延ばして見ました。固体ヘリウム3の核秩序化温度は圧力をかける程低くなっていますので、私共の1段核冷凍装置ではhcp相を核秩序相に入れることはできませんが、ワイス温度の概略値ならわかるだろうと思っていました。しかし実際には、この値は非常に小さいらしく、その符号を決めることが不可能なことがわかりました。丁度その頃、物性研で2段の核冷凍装置が働きそうな気配になっていましたので、この実験をやる気があるかどうか打診して見ました。幸いこの提案が取り上げられることになって、当時の大野・石本研（現在の小川・石本研）との共同研究が始まりました。それ以来準備期間を入れて3年、物性研に足しげく出入して来たわけです。現在この研究は一段落し、その結果の概要は今年の物性研だより1月号に石本さんの報告として括められています。

このようなわけで、私が触れた物性研は極低温物性部門に限られていて、他の部門については殆んど知識がありません。そんな私が書くことですから、物性研全体から見ればとんちんかんな処があるかも知れませんが、お許し頂きたいと思います。

§ 大部門制

物性研では昔の機構を改組して、極限物性の5部門とSOR、中性子回折の2部門に大グループ制をしいて大型装置を設置し、新しい実験技術の開発と高度の物性研究を行うことにしており一方、凝縮系物性部門ではその中の各小グループがそれぞれ機能的な研究を行って、新しいオリジナルな研究の芽を育てようとしています。大グループ制の部門と凝縮系部門との交流をスムーズにする必要があるでしょうが、このシステムが理想的に機能すればその成果は刮目すべきものがあると信じます。現在の日本の大学・研究所でこれだけの陣容をととのえた物性物理の研究機関はありませんし、世界的に見ても珍しいのではないでしょうか。しかし、これだけの設備と大部門制の利点を生かすには、各大部門内の融合的・有機的な運営をはかること、またリーダーとして優れた資質を持っている人が居ることなどが極めて重要なと思います。如何に機構を変えて見ても、それを動かしてゆく所員の方々の変革がなければ、物性研の実体は今までと変わりばえ

のないものになって了うでしょう。現在の物性研は新しい機構ができて設備がととのいつつある所ですから、今後の努力と発展を期待しております。

§ 潤沢な予算

物性研に来て先ず感することは予算が豊かなことです。日本全国に予算を平等にばらまくことも大切ですが、余り予算にとらわれずに思うように研究が進められる場所があると云うのは大変すばらしいことです。吾々低温屋は常に液体ヘリウム、液体窒素などの寒剤の費用や液化装置の能力アップの資金に悩まされていますので、それらが何の心配もなく自由に使えると云う状況はうらやましい限りです。この体制をととのえるのに物性研として随分苦労されたと聞いておりますが、それが実ったものと云えましょう。

ただここで一つだけ云わして貰えば、蓄積された経験に裏打ちされて考え方抜かれた研究目標が熟し切った段階で使う予算は非常に有効ですが、それに至る迄に一時に大きな予算がつくのは無駄が多く、必ずしも独創的な成果につながるとは限らないと云うことです。特に極限物性部門では市販の装置を寄せ集めただけでは仲々目的を達成し難く、絶えず新しい装置を開発してゆく必要があると思います。

§ 工作部門

上の事柄に関連して物性研の工作部門に触れて見たいと思います。独自の装置や実験技術を開発してゆくには、工作部門で迅速に研究者の要求に答えてゆくことが是非必要です。物性研の現状は熟達した工作技術者の絶対数が不足しているように見受けられます。しかも、この方々の定年退職が人員削減の対象になっているとの噂も聞きますが、憂慮に堪えません。これを補う意味で外注すればよいようなのですが、不斷に装置の改良を手軽に行うには不便であり、所内の技術を蓄積してゆくと云う点でも難点があると思います。

また、簡単な工作は研究者や大学院生が自分でやれるわけですが、現在の機械はまともな工作に堪える状況ではありません。これは人手の問題もからんでいるのでしょうか、改善して頂きたいものです。

§ 助手の任期制と技術員の制度

物性研のユニークな点の一つは助手の任期制です。これについては物性研だよりで屢々議論になっていますが、矢張り物性研の活力の重要な源泉になっていると思います。この制度に対して苦情が出るのは、日本の他の大学・研究所で同じ制度をとっていないのが大きな原因でしょう。しかし、日本の事情がアメリカ並みになるのは容易なことではなさそうです。現在助手の任期は

画一的に5年となっていますが、部門によってフレキシブルに考えるべきではないでしょうか。例えば、超低温の研究では測定に極めて長い時間を要しますので、5年間で全く新しい研究を完結するのは殆んど不可能です。

助手の任期制に対して技術員が終身制になっているのは、相補う意味で大変うま味のある方法だと思います。ただ、技術員がオーバードクターの救済策として利用されている面がなきにしもあらずなのは感心しません。技術員が物性研における種々な技術の蓄積を担ってゆくわけですから。この意味で、その待遇を現状よりよくし、熟練の技術者が安心して長年に亘る勤務に堪えられるようにすることが大切です。技術員の問題は目立ちませんが、物性研における研究の推移を支え、その死命を制すると云うこともできます。この他、共同利用をスムーズに行ってゆく上の技術員の重要性は云うまでもありません。

§ 大学院生の問題

物性研に来て見て驚くもう一つの事柄はマンパワーの不足です。すなわち、大学院生が少いと云うことです。これは研究所であれば止むを得ない宿命でしょうか？ その対策として、極限科学特別奨励研究員の枠を増すとか、共同研究に際して大学院生の交流を自由にするとか姑息な手段しか思いつきませんが、物性研上層部の努力を期待します。しかし、共同利用の面から云えば学生が多すぎると外部の者が入りこんで施設を使うのが難しくなる可能性もありますので、適当な限度が必要なことは勿論です。

§ 共同利用と共同研究

何れにしても物性研は共同利用研究所としての使命を十分に果して来られました。それだけではなく、吾々が気軽に立ち寄ったり、色々な会合の場所を提供して頂いても、ちっとも気兼ねを感じなくなりました。これは物性研が名実ともに共同利用研究所として機能して来た証拠であろうと思います。夜物性研の宿舎でくつろぎながら全国から来ている共同利用の方々の話をうかがいますと、如何に多くの研究者がそれぞれの問題を解決するのに物性研を利用しているかがよくわかります。共同利用の面では所員の方々に随分苦労をおかけしていることと思いますが、今後とも宜しくお願いしたいと存じます。

私の例のように核冷凍装置を使う研究の場合は、実験が年のオーダーにおよび、その間装置を独占するわけですから、共同利用と云う形態は無理がありどうしても共同研究の形をとらざるを得ません。その際、物性研の方々との間に研究の興味が完全に一致することが必要条件となります。このような例は物性研としても初めての経験であったと思いますが、今後この方向をどのように伸ばしてゆくかが問題でしょう。

§ 物性研と他の大学・研究所との関係

物性研は大部門制への改組とそれに伴う大型予算の投入によって新しい陣容をととのえつつあります。日本の他の大学・研究所の物性部門も日本経済発展と共にそれぞれの特色に応じて設備を充実し能力を高めてきました。では、これらの間の関係はどうあるべきでしょうか。一般的に云って、物性研は現在大部門制による大型の物性研究が特徴となっていますが、他の大学・研究所では小型の物性研究が主体をなしています。勿論、物性研以外でも大型の物性研究が行われていないわけではありませんが、それぞれの機関でその数はそんなに多くはありません。物性研および他の大学・研究所は自らの環境を自覚して、それぞれの特色を發揮することが大切ではないでしょうか。物性研がどの方面においても他所より優れているようにと考えるのはそもそも不可能なことであり、馬鹿氣た考えであると思います。

處で、大型の研究が常に優れた結果を生むかと云うと、必ずしもそうとは限りません。地道な研究の積み重ねが新しい発見につながる例は至る處にころがっています。液体ヘリウム3の超流動発見や固体ヘリウム3核秩序相の解明はオシェロフのボメランチュクセルについての地道な技術的積み上げから生まれたのはついこの間のことでした。勿論、彼の自然を見極める天才的ヒラメキがなければ実現しなかったでしょうが。しかし、同じスタート台に立つ場合には、優れた武器を持つ方が有利なのは当然です。このあたりの事情を勘案して、一つの大部門の中でも大型研究と並行して絶えずユニークな研究の芽を育てる努力を物性研の方々にお願いしたいと思います。

§ 物性研の立地条件

私がこの2年間お邪魔していて最もこたえたのは地震の被害です。超低温の実験では振動が致命的障害を与えますので、大抵除震台の上にクライオスタットを設置します。しかし、大きな地震がありますと矢張り振動を防ぎ切れません。1ヶ月にわたる実験がそれでオジャンになると云う経験を数回味いました。

現在の物性研の敷地は既に満杯で、ボツボツ新天地を求めて移転する時期が近づいていると思います。その際、超低温の立場から云いますと、中国地方のような地震の少い場所が最適です。東大附置研究所の立場をとる限り困難なことかも知れませんが。

§ 大学附置研究所と文部省直轄研究所の問題

ここで問題となるのは、物性研は東大附置研究所であり続けるのがよいか、文部省直轄研究所になるのがよいかと云う問題です。若し後者をとるとすれば、物性研が現在かかえている問題——例えば立地条件、大学院生の問題、予算など——は或程度解消する可能性があります。しかし反面、文部省によるしめつけが厳しくなるとか学問的自由が阻害されるとかの別の問題が発生

しそうです。それに、物性研の予算規模は高エネルギー研究所や宇宙科学研究所に比べて比較にならないから、そこまで考える必要はないと言ふ考えもあると思います。

しかし、分子科学研究所の例もあるわけで、今後文部省直轄研究所を指向するのが物性研としても、日本の物性分野全体にとっても賢明ではないでしょうか。種々な問題は創意工夫によって克服できないわけではありません。

§おわりに

これまで、随分無遠慮なことや無責任なことを書き綴ってきました。理想的すぎてとても実現不可能だと思われることが多いかも知れません。

しかし、私達は日本の物理を本当の意味で世界の一流にしてゆかねばなりません。日本の国力を考えれば、先ず物性分野から始めると云うのが順当であろうと思います。これまでの記述をこの意味で受け取って頂ければ幸いです。

最後につまらないお願いで稿を閉じたいと思います。物性研にお邪魔している間、夜遅く宿舎で一風呂浴びたい場合が屢々あるわけですが、安眠防害になるためそれが禁止されています。何時でも入浴できる設備を備えて下されば、外から物性研をおとずれる者にとって大変有難く存じます。

* 研究棟地下のシャワールームは、24時間常時使用できますので、当分の間はこれを御使用下さい。

物性研と分子研を巡って

分子研 那須 奎一郎

私は昭和52年7月に東北大から、豊沢研の助手として赴任し、5年4ヶ月間物性研に“滞在”した後、57年11月に分子研の助教授として転出致しました。生活環境が六本木という都会の代名詞の様な場所から、岡崎の田舎に移り、研究所も物性が主である所から、分子化学が主である所へ移ったという事もあって、しばらく呆然としているうちに、早くも赴任して3年目になってしましました。その間、物性研は大変様子が変わった様で、助手当時私が御世話になった神前、小林、塩谷の各先生方が相次ぎ退官され、豊沢先生は所長業に専念されておられる様子で、そろそろ物性研との縁も切れたかと思っている矢先、物性研だよりに助手当時の“思い出”を寄せよとの編集委員からの依頼の電話があり、自分自身も又、編集委員をしていた時には半ば強制的に、赴任したての某氏に“思い出”を書いてもらった“思い出”が蘇り、断わり切れず雑文を寄稿する次第です。

豊沢研は絶縁体に関する光物性理論の研究室として有名ですが、私が赴任した当時の主な中心テーマは「ホット・ルミネッセンスと共にラマン散乱は区別がつくか否か」という大問題でした。ただし、正確に言えば、あの時点では、区別が可能であるとする統計力学派も不可とする動力学派も、双方とも一応自分達の意見を言い尽くした感じで、全体としては可、不可を概念的に議論するよりも、光励起後に起る物質の中での格子緩和の動力学を光構造変化等をも含めて、より広い視野から把握しなおそうとしていた時でもあります。

この事情から、私が最初に手をつけた研究テーマは、格子緩和の途中で起る無輻射遷移の問題で、久保・豊沢理論の非平衡状態への拡張といった感じの問題です。結晶中に局在した電子状態が二つあり、一方を光励起すれば二状態間の断熱ポテンシャル面の交差点で乗り移りが起り、他の状態からも光が出るという現象を時間分解発光スペクトルの理論に基づき記述するものですがある条件下では乗り移る確率が衝突論に登場するランダウ・ジーナーの公式にも一致する事が簡単な数学で示す事ができ、その当座はかなり興奮したことを記憶しています。

この仕事が一段落した後、豊沢先生と共同で励起子のトンネル型自己束縛の研究が始まりました。アルカリ・ハライド中の励起子は光励起直後は光が平面波なのでやはり平面波状態にあります、格子緩和後は自己束縛を起こし局在状態に落ちこみます。平面波状態と局在状態とは断熱的ポテンシャルの障壁で隔てられているので、励起子はそれをトンネルしなければならず、この確率をどう記述するかという問題です。当時、ランダウ研究所のラシュバ達は、断熱近似とWKB法を組み合わせて、多次元格子配位座標空間での曲がりくねったトンネル経路を決定する方

法を主張していました。しかし、どう考えても断熱近似が適用できるとは思われず、トンネル経路は直線で遷移は非断熱的極限にあるという仮定で理論を作り一応の成果を得ました。トンネル経路が直線か、曲がりくねっているか、という大事な事に正面から答えなかった事に関しては今でも後ろめたい気持ちがしています。

その後、同じ様な理論を超流動ヘリウム中に注入された電子の自己束縛にも応用してみましたが、実験との対応がむずかしく、この研究成果は日の目を見ませんでした。

そんな事をしている折、谷野氏と小林先生とがウォルフラムズ赤色塩という奇妙な一次元半導体では平面波励起子が障壁なしでそのままずるずると自己束縛するという、極めて画期的な実験結果を発表され、私はこれに啓発され低次元物質の研究に着手する事になりましたこの赤色塩は正3価の遷移金属（白金）を負一価のハロゲンが架橋して交互に鎖状に連結したものでそのままであれば金属ですが、実際は金属が2価4価の混合原子価状態となり4価の方にハロゲンが接近して2倍周期の構造変化をするという、典型的なパイエルス型絶縁体です。しかし、ギャップの半分程度のストークス・シフトを持つ発光がある所から、電子相関の効果も不可欠であり、一次元金属に於ける電子格子結合と電子相関の対立と協調という観点から理論的研究を始めました。対立の性質がポリアセチレン等の結合交替系とは全く異なるという事が判明したあたりで、幸運にも、分子研に移る事になりました。分子研で同じ研究を継続していました所、ある日、これも又きわめて幸運にも分子研にいる錯体合成化学の山下正広氏がウォルフラムズ赤色塩型の一次元錯体を百種類以上をも合成している事を知り、以後山下氏と三谷忠興氏との連合でハロゲン架橋型錯体の研究を、合成化学、光物性、理論の三方面から大々的に研究するはめになってしまいました。

この研究を通して、パイエルス転位や超伝導のみならず、種々な新しい物性を持つ物質を目的意識を持って合成しようとしている合成化学の人々が多数存在する事を知り、これ等の人々と討論する機会にもめぐまれるようになりました。色々と討論していくなかで、これからのが固体物性はこの種の人々との協力なしでは発展しないのではないか等と漠然と考えているのが今日このごろです。

1985年2月8日 分子研研究棟3階にて

“ Bell 研究所に滞在して ”

酒 井 明

ベル研究所の事を書くように依頼されたのですが、良く考えてみると、私は書き手としては余り相応しくないようにも思います。私がベル研究所に滞在していたのは僅か11カ月で、研究所の隅々まで知ることは出来ませんでした。それに、この11ヶ月間は私にとってかけがえのない楽しい時期であり、2度と再びあのように素晴らしい時間を持ち得ないことを確信しておりますのでベル研究所での滞在のことを書くのは、あたかも去った恋人のことを書くのと同じく、思うように筆を進めることができ難なのです。そこで、ここでは出来る限り具体的な事実だけを羅列してゆくことから始めたいと思います。

私がベル研究所に resident visitor として赴いたのは 1983 年の11月でしたが、そのすぐ2ヶ月後の 1984 年 1 月から、巨大企業 AT&T の分割によって生まれた新しい組織がスタートし、ベル研究所は A T & T Technologies の傘下で活動することになって、名前の頭にも “AT&T” が付くようになりました。新生ベル研究所では、給与の凍結、20% の予算削減、といった思い切った緊縮方針が採られて、特に予算削減の発表があった時には、これでベル研究所での基礎がダメになってしまうとの危惧の声も聞かれたのですが、関係者の努力もあってか、基礎研究の予算の大額な削減は無かったようです。このように大きな変化も、組織の末端にあった私にとっては全く他所事のようなもので、ベル研究所の伝統的なベルマークが、新しい貧相なデザインの A T & T のマークに変わったことが、目に付く変化と言えるものでした。それでも、配布されてくる所内報に希望退職者に有利な年金制度の紹介記事を見つけたり、共通サービス部門で “肩たたき” が行われているという話を聞いたりすると、研究所の直面している事態の厳しさを認識させられます。ベル研究所の近くにベル通信研究所 (BELL COMMUNICATION RESEARCH, 略して BCR 又は BELL CORE) という施設が出来て、こちらは New Jersey Bell の傘下にあって別系統の組織に属しているのですが、私のいた Murray Hill のベル研究所から多くの人が BCR に移ったようで、これもベル研究所にとって是一種の人員削減と言えなくもありません。このように厳しい状況にある時に、滞在費と往復旅費を支給して私のベル研究所での研究を可能にして下さった研究所内の人々に対しては、深い感謝の気持ちを抱いております。

御存知のように、ベル研究所の研究組織は部門 (department) に分かれていますが、私が属している部門は物理化学 (Physical Chemistry Research Department, 11533) です。他の部門も同様ですが、この部門でも部門名にとらわれずに広い範囲の研究が行われており、レーザー分光やポリマー、それに理論化学まで、全くとりとめのないような雑多な研究が 1 つの部門に納まっ

ています。この部門の責任者 (Department Head) が M. J. Cardillo 博士で、私は彼の研究室に厄介になっておりました。彼の研究は表面に於ける原子散乱の実験で、研究の性質上、ベル研究所の表面物性部門と多くの接触があります。研究所では、カフェテリアで昼食をとる時に、ほぼ部門ごとにグループを作ることが多いのですが、私たちの研究室の場合には物理化学のグループに加わる時もあり、また表面物性の人々と一緒になることもあります、これは研究所内の様々な人々を知る機会としてとても有益でありました。

私が研究室に入った時は、ちょうど Ge (100) から He 原子線の回折実験がスタートした所でした。当初は回折実験と並行して、中性原子による表面での電子・正孔液滴の形成というプロジェクトがあったのですが、Ge (100) からの回折スペクトルとその温度変化が興味深い振舞いを示したため、私が滞在していたほぼ全期間、Ge (100) 原子線回折とレーザーによる清浄化の実験が続けられました。ちょうど私が研究所を離れた日から、電子・正孔対の励起実験が始まり既に有望な結果が得られているようです。

研究室で行われた He 原子線回折は、表面からの回折なのですが、LEED や RHEED よりも、むしろディフラクトメーターを用いた X 線回折と同じようなものです。X 線の代りに He 原子線を、ディフラクトメーターの代りに高性能の 4 重極質量分析計を用いるのが主な相違点で、検出器を試料のまわりに回転させて回折スペクトルを測定すること等、手法的には大差ありません。ただ超高真空の装置内で大きな質量分析計を回転させるために装置が必然的に大型化して、Cardillo 博士の装置は直径 50cm に近いものになっています。彼の装置は製造されてから 10 年近く経っていて、不便な点も数多くあります。例えば、最近のディフラクトメーターは殆んど総て自動化されていると思いますが、この装置は全くの手動で、回転マニピュレーターを手で回して質量分析計を回転させ、マニピュレーターのバーニアから回転角を読み取ります。回転トルクは結構大きく、いつも左手でマニピュレーターを回していた技官 (technician) の Paula Trevor はおかげで左手の力が強くなった、と冗談を言っておりました。測定系も完全にオフラインで、研究室にミニコンピューターがあるものの実験制御には使用しておらず、質量分析計からのアナログ信号は増幅器を通してレコーダーに書かせております。ですから、何回かのスペクトルのスキャンが終わると、皆でスケールを使いながらチャート紙上のトレースを読み取り、表を作成してゆきます。これは結構手間と神経を使う単純作業で、Post-doc の Bill Lambert は、ディケンズの小説に出てくる 19 世紀の少年労働者の作業のようだ、と評しておりました。

別に私は研究室の装置を貶しめるつもりで書いているわけではなく、ベル研究所の研究室であるからと言って、最新鋭・最高級の装置を使っているわけでは無いことを述べたいのです。もちろん数ある研究室の中には、そのような装置を持っている所もありますが、多くの研究室では、所員 (MTS) 1 人又は所員と技官の 2 人だけで研究を進めてゆく都合もあって、むしろコンパク

トにまとまっていて、しかも研究目的に最も適した装置が使われているように思いました。ですから、最前線のデータを出している装置を見ても、それに投下された資本の大きさに圧倒されることは余りなく、おそらく物性研究所の学生の人がベル研究所へ行った場合には、思ったほど大した装置が無い、という印象を持つのではないかと思います。実際、私の限られた見聞の範囲内でも、物性研究所にある装置の方が新鋭化され、整備されていると思うことがあります（もちろん、その逆の場合も多くあります）。

ベル研究所の研究の活発さ、水準の高さは多くの人の知る所で、私も Physical Review Abstracts を見る度にベル研究所からの発表の多さにいつも驚いておりました。以前から、このベル研究所の水準は資本の論理、即ち予算を大量に投入すればそれに見合った最高水準のデータが得られる、といった方針に支えられてきたもの信じていたのですが、今回の滞在で、そのような見方が必ずしも当たっていないことに気づかされました。そのようなわけで、ベル研究所の研究が高水準に維持されている秘密が何処にあるのか、全く不可解のままであります。いくつかの解答は直ぐに可能で、例えば、研究をサポートする共通部門の充実、多数の研究室相互の交流 discussion、等を挙げることが出来ます。研究室相互の discussion は特に重要な因子で研究上何かわからない問題が出て来ても、ベル研究所内に必ず適当な相談相手がおります。これは数学から生物学、はては言語学に至る幅広い研究者を包含しているベル研究所の利点で、世界有数の助言者が同じ建物の中にいると言うことは、おそらく特筆すべき強みであると言えるかも知れない。しかしながら、これらの事々だけでベル研究所の水準が支えられているかと言うと、何かまだ割り切れないような気もいたします。

ベル研究所の建物の中を歩き回っていると、居室のドアなどに様々な紙が貼ってあるのをよく見かけます。立ち寄って見ると、多くは 1 コマ漫画とか駄洒落の類ですが、中には英文の洒落で私には面白さが少しも理解できないものもあります。Cardillo 博士の居室のドアには、スヌーピーの漫画が、しかもカラーで貼ってありました。このような貼り紙を見て歩くことは結構楽しいのですが、日本では、物性研究所ではもちろんのこと、学生の多い大学でもこのような“風習”を見かけることはありません。これには国民性の相違と言ったことがあるのかも知れませんが、私には、むしろ研究者の心の余裕とでも言うべきものと関わっているような気がしてなりません。ベル研究所の人々は、日頃から研究上の高いプレッシャーを感じているはずですが、全人格を研究に没頭させるのではなく、hard work を行う一方で、心に大きな余裕を残しておく、そう言ったことをい得る人々が多いように思います。ドアに貼られた 1 コマ漫画も、そのような心のゆとりの表われであると見るのは考え過ぎでしょうか。何にしても、心の余裕というものは研究を窒息させないための重要な要素で、ベル研究所の高水準の研究の秘密も、案外このような点に根差しているのかも知れません。

途中から話が脱線しておりますが、以上がベル研究所についての私の雑感です。最後に、私がベル研究所に滞在していた全期間を通じてお世話をなったM. J. Cardillo 博士、及び家博士に心から感謝の意を表します。

「物性研究資料室」（上）

信州大理 勝木 湧

一昨年、Q棟3階306室をそれにあてて「物性研究資料室」が発足した。これは物性研の外部にある物性史グループの仕事を、物性研が共同利用の精神でサポートする、つまり、場所を提供し、その他若干の便宜をはかる（施設利用等の形で）ということを建前として実現した。物性研の中にこのような形で、これまでとはやや異質のものが存在するようになった事に、あるいは違和感をもたれる向きもあるかも知れないと思うので、資料室の設置を提唱した形になった者として、提案の意図その他について、いささか私的な気持ちもこめながら説明してみたい。

I. 「物性研究資料室」提案のきっかけ

10年あまり前から私は、日本の物性物理学史は当然もたれてしかるべき関心から幾重にも阻まれている、との思いを強く持つようになった。

物理学の分野としては、一般に素粒子・原子核の分野の方が物性分野よりも歴史家やジャーナリズムの関心をよびやすいという傾向があり（なぜこのような傾向が生まれたのか、歴史家やジャーナリズムの側の偏向だと私は思う）、また戦後初期の日本最初のノーベル賞受賞者が素粒子物理学者であったということもあって、とりわけ敗戦前の日本の現代物性物理学の萌芽は戦後の人々の関心を全くひくことがなかった、といえるような状況であった。当の物性物理学者自身が概して無関心であった。こんなことでよいのだろうか、と私は思った。

学問はよく山登りにたとえられる。「（山に登るのは）そこに山があるからだ」との有名登山家の冗句が至言としてもてはやされ、しばしば学問の世界のことに転用される。しかし、学問は登山とはちがう。山は人が登る前から山としてそこにあるが、学問はそうではない。学問の一分野としての自然科学は、自然に密接につきしたがっているとはいえ、ひとつの観念体系である。その内で仕事をするということは、単に山に登るだけでなく、同時に山を造るということでもある。誰も登っていない所に山はない。はじめ誰かがあるべき山の位置あたりに小さな土を盛る。さらに土を持ち寄り、盛りあげ、踏みかため、登りながら、山として高いものにしてゆく。誰の目にもそれが山だと認められるようになったとき、猫も杓子も競ってその山に登ろうとする。「そこに山があるからだ！」と。

学問としての山が聳え立ったとき、それは同時に墮落と頽廃とを内包する。既にある山に登ることにのみ慣れて、山を造ることを知らない者もそこにたむろするからである。

日本の物性物理学は、今、高い山として聳え立つほど隆盛の位相にある。この山の最初の土を

盛ったのはどのような人々だったのだろうか。この人たちはどのようにして山を築き、その過程でどのようなことがあったのだろうか。この山に登る人たちがこのようなことには少しも思いを馳せないまま、ただの山の高みに立つことをのみ考えるとすれば、それは何かいびつなことではないだろうか、そのような思いに私はとらわれ始めたのである。

たしかに 1928 年頃までは今日の意味での物性物理学は日本にはなかった。その基盤となりうるようなものも極めて頼りない状況であった。それが半世紀あまり後には今日のような隆盛をみているのである。これほどの短期間でこれほどの隆盛に到った歴史、これが歴史学的研究対象として興味をそそらねはずがない。この隆盛は決して自然発生的にもたらされたものではない。それを築くための具体的な人々の営みがあったのである。1942年10月18日の「物性論懇談会」の結成や、1943年4月の第1回物性論懇談会（講演・討論会）の開催、『物性論研究』の刊行、素粒子論グループとはやちがった個性をもった物性論グループの歩み、共同利用研としての物性研の創設、そのさいの物性研究者の昂揚した運動、最近四半世紀あまりの時期にえられた学問的諸成果、等には、それ自体歴史学的な研究対象として興味深いものであるし、アメリカやヨーロッパの物性物理学史との比較や、日本の素粒子・原子核物理学史との比較なども興味深いものでありうるはずである。さらに私自身の個人的な思いに即していえば、日本物性物理学分野の開拓者たちは、研究の面で学問の新しい分野にきりこんだというだけでなく、その学問の発展のために必要な、誰かが引受けなければならなかつた労多い仕事を、率先して引受けることをいとわなかつた。そして、その労多い仕事をこの分野の研究体制の基礎がしっかりと固まるまで続けたのである。そのような仕事の最も顕著なものとしてわれわれが念頭におき感謝すべきものは、月刊の白表紙『物性論研究』（とりわけ No.13 以降）の発行である。それは一研究室の自発的奉仕によっておこなわれた。そして同誌は、物性研設立として結実する戦後物性研究者の運動の結集軸としての役割を、物性論グループ結成以前に果していた。（戦後間もない時期の贋写刷り学術雑誌の月刊の編集・印刷・配布・会計等の仕事がどんなに大変な負担の重いことだったか、想像するだけでも頭の下る思いがする。）日本物性物理学史は、このような人間的なドラマとしてもゆたかな内容を含んでいるのである。

さて、このように興味深い日本物性物理学史研究を学問として（歴史学として）わが国に根づかせようとするとき、すぐにぶつかる、学問成立の基礎を危うくする、障礙は、資料の散逸・消失の傾向である。この傾向は、物性物理学者自身のうちにあり、刊行された研究論文以外の非公刊資料に対する無関心によって、また、資料の保存・管理のための制度や機構の不備によって、きわめて根深いものとなっている。

発表された論文だけが物理学者としての業績に数えられるという合理的な慣習が確立していることとうらはらに、公刊された論文こそが歴史的資料として最も価値あるものであり、それ以外

の付隨的資料は歴史的価値においてはるかに劣るものであるとの潜在的先入観が深く浸透している。しかし、ある論文に結実してゆく思考の発展過程を問題にしようとするとき、むしろ論文以前の研究ノート・メモ・手稿などが高い史料価値をもつてゐる。ある時代のある社会の科学的状況の全体像をえがき出そうとすれば、社会と科学の関係や科学者の世界の状況を物語るような資料が不可欠のものとなる。また、実際の研究に携わり、それをリードしてきた人たちの回顧や歴史的証言も参考資料として貴重である。これらの資料が刊行された研究論文をも含めて、計画的・系統的に収集・保存・整理され、歴史研究者の利用に供せられなくてはならない。現在のところ、日本ではこのような体制が次如している。

このようなことを私は痛感した。そして機会あるごとに、物性物理学者に、資料の保存・収集の必要性を一つ憶えのように繰返し説いてきた。

物性研創立25周年記念シンポジウム（1982年12月）は盛会で、聴衆は広い講堂（会議室）をぎっしり埋めていた。最初の講演者伊達さんは「物性研究の動向と物性研に対する期待」を語り、その中で、物性研が“物性情報センター”の機能をもつことを要望した。伊達さんの言いたかったことは、物性物理学の研究者が研究を進める上で役に立つ情報、たとえばどんな試料がどこの研究室でどの程度の信頼度で得られているか、そしてそれは他の測定に供給可能かというような、に関する情報センターとしての機能であった。そのことを百も承知しながら、伊達さんの“物性情報センター”にからめて次のように言うことはかなりの牽強附会だとの自覚をもちながら、私はあえて「物性研の“情報センター”としての機能の中に物性物理学史資料の保存が含まれることを期待する」とコメントした。会場を埋めたこれほど多くの人々に、資料の保存・収集のことを訴える機会はまたとないよう思えたからである。

しかし、正直なところ、これは単なる一般的なアピールのつもりであって、そのときすぐに実現することを期待しての、具体的な資料室の提案ではなかった。ところが瓢箪から駒が出てしまった。

このシンポジウムから半月ほど経った12月17日午前、斯波さんから電話があった。物性研ではC棟の完成にともなう研究室の移転が始まりつつあるが、それとの関係で物性関係の資料の保存のために1部屋くらいのスペースをQ棟の中にさくことができる；ただし、そのためには人員をつけることはできない；このような可能性が出てきて、どういう結果になるかまだ流動的であるがこういう動きがあることを伝えておく；それへの提案や発言を歓迎するというのである。私はわが耳を疑った。こうも早く、このように好意的・積極的な反応が物性研から得られようとは期待していなかったからである。

私が日本物性物理学史に取り組み始めようとしていた頃は、状況は決してこのようなものではなかった。私に好意的なある先輩は、私が「日本の物性物理学史をやるつもりだ」と言ったとき

こう忠告してくれた、「歴史なんて停年後にやればよい事ですよ。40台でそんな事をやるなんて、才能の浪費ですよ、勿体ない！」と。私に遠慮のない口をきくある年下の男は、私がこのテーマで申請した科研費（一般研究D）が一発で採択されたことを知って「お前は科学史の審査委員にコネがあるにちがいない」と言い、「否。おれの仕事の意義が認められたからだろう」と答えた私に、「お前は頭がおかしくなったのではないか」とさえ言ったのである。思うにかれは、私が始めようとしていた仕事には学問的価値はないとの固い信念を当時もっており、学問的研究のためにのみ使われるべき科研費が“非学問的な仕事”に支出されることに憤りを覚えたのであろう。10年足らず前の状況はこのようなものであった。

状況はわずかずつではあるがよい方へ変わりつつある。斯波さんの電話を受けて、私は胸の高鳴るような喜びを覚えた。そのような動きが出てきたことを心から歓迎する；積極的に協力するつもりがある；収集や整理のための“労力奉仕”を夏休み等を利用してやる気はあるし、私の手もとに集っている資料を条件がととのい次第、資料室に提供する意志がある、と私はこたえた。

私はあらためて物性研所長に手紙を出し、資料保存のための適当なスペースが確保されるよう要望した（物理学史の専門家である日大の西尾さんからも同様の手紙が所長あてに出された）。

ここで正式に、物性研に対して資料室の設置が提案されたのである。その後、物性研とわれわれとの間で具体的なやり方を検討した結果、24 No. 4 で報告したようなことがまとまった。

II. 理想的な資料の保存・管理体制と現状

さて、このように一応物性研に「物性研究資料室」はできただけれども、現状は理想とはほど遠い。

現実の可能性を無視して理想を述べるならば、研究の歴史の資料は、それぞれの研究機関が自らの研究に関するものを自らのところで保存・管理するのが基本である。そのことが各機関ごとになされているとの前提のもとに、共同利用研としての物性研の資料室は、各研究機関の枠におさまりきらないようなものを保存・管理すること、および各研究機関で保存・管理されているもののコピーの提供をうけて、物性研究資料のセンターとしての役割を果すこと、各研究機関に保管されている物性研究資料についての統一的情報（どんな資料がどこに保管されているか、どのような手続きによってその資料に接することができるか、等）を把握し、知らせてゆく資料情報センターとしての役割を果すこと等が期待される。このようなことが実際にとどこおりなく進められるためには、物性研資料室はもとより、各研究機関のアーカイブス（資料室）にもアーキビスト（資料管理専門家）が配置され、資料管理に関する専門知識に基づいて、資料の保存・管理がなされることが必要である。ちゃんとした責任者がいて、こまごました日常の作業をとどこおりなく進めてゆくことが、資料の保存・管理をきちんとおこなうためには必要である。

しかし、現実にはそのようなものは何もない。ある。

ある意味では物性史グループは（あるいは私は）きわめて向こう見ずの提案を物性研に対してしてしまったのかも知れない。物性研資料室の支障なき運営を保障する機構的たてだてをこうする見通しも持たぬまま、きわめて乱暴な船出をしてしまったのかも知れない。しかし、安全な航海が保証されるまで船出を待つことは、事実上船出をあきらめることにひとしい。のっぴきならぬ立場に自分を追い込むことは、新しい仕事を進める原動力にもなりうる。物性研は折角スペースを用意したのだから、大きな口を開いた物性史グループがそのスペースを活用して見るに耐える資料室を整備し造り上げることを期待しているに違いないまいと思い、その期待を過大であるとも感じ、重荷であるとも感じながら、しかし、その期待を大幅には裏切らないようなものにしたいと背伸びし、実際の力以上の力を出そうと努めることによって、実際に背伸びし、実力以上の力もついてくるのである、と私は思う。さしあたっては、物性研のスペースを利用しての資料の収集・保存・整備に物性史グループとして取り組むつもりである。このような仕事を続けながら、次の段階の機が熟するのを待ちたいと思う。

こんなことを言うと、それこそほんとに「お前は頭がおかしくなったのではないか」と言われそうであるが、物性研の極限物性計画は、もしそれだけが日本の物性研究の新段階を画するものとして展開されるとしたら、それはやはり偏諛なものといわざるを得ず、多分に偶然の要素があったとはいえ、そして恐竜の尻尾の先っちょのかけのあるかないか分らぬほどの小っぽけなねずみのようなものであるが、ほぼ同時に物性研究資料室がつくられたことによって、何かある種のバランスがとれたことになるのではないか、との気が、夜郎自大・誇大妄想的にしないわけでもないのである。

(つづく)

研究室だより

「菅 研究室」

物性研 菅 滋 正

物性研にこの名の研究室が正式に存在している訳ではないが、田無の原子核研究所内にある物性研附属軌道放射物性研究施設（略称SOR施設）のactivity の $\frac{1}{3}$ を仮にこう呼ばせていただく事にしよう。残り $\frac{2}{3}$ というのは他でも無く SOR-RING の運転保守に関するものでありまた年間100人を越える施設利用者のお世話をする事である。これらについては既に2回にわたり物性研だよりに報告している（18巻1号、19巻3号）ので今回は割愛させていただく事にする。

9年前に、客員部門と協力してリングおよび測定器を整備し物性研究に供する目的でスタートしたSOR施設も、この分野が丁度発展期であった事でもあり既に私を除く専任スタッフはすべて入れ替わってしまった。客員部門の佐藤繁氏と渡辺誠氏はそれぞれ高エ研PFと分子研UVSORで、また施設の北村英男氏、三国晃氏はPF、内田章氏は分子研とそれぞれに御活躍中であり誠に喜ばしい。永年SOR施設の管理、運営に御尽力いただいた神前潤施設長も昨年4月御退官になった。この間、部門に宮原義一助教授、石井武比古教授を迎えて現在は物性研SOR将来計画の実現にむかって走りつつある。物性研だよりの原稿依頼を受けた機会に、物性研究という観点からSOR施設のこれまでを振り返りたい。

考えてみれば9年前に、物性研に着任してというような記事を書いた記憶が無い。抱負が無かった訳ではないがそれを書くほどの余裕が無かった。西ドイツ・シュツットガルトのマックス・プランク固体研究所の研究員としてカルドナ教授のもとで半導体の磁気光分光研究に2年半没頭しその後DESYでシンクロトロン放射光分光や光電子分光を経験した後物性研に着任した。加速器の事は素人だったのでこれを勉強するのに随分と時間がかかった。共同利用研の中の共同利用施設という事で研究所全体の共同利用の $\frac{1}{3}$ 弱を僅か6人のスタッフでこなさねばならず、精神的にはまいった。その半面、実に多数の研究者とつきあう事ができて共同利用研ならではの楽しい経験をさせていただいた。ともかく当初の3年間はあっという間に過ぎ去った。この間、物性研究と名のつくものは一切やらなかった、というより論文を読む時間さえろくに無かったと言って良い。そうこうしているうちに表面物性の村田研グループや神前研の近藤泰洋氏、小林研の関正美氏などが共同利用運営に協力してくれる事になった。またスタッフも外部からの施設利用者もビームラインや分光器の使い方に習熟してきた事もあって徐々に共同利用が軌道に乗ってきた。こうして生まれて来た、しかし非常に限られた時間に何を研究すべきか迷った。まず何よりも人手が無かった。スタッフは皆それぞれに多忙で、自分達の研究をスタート出来る状態では無い。また分光器まではSOR施設の設備を利用するとしても測定するための試料室も排気用の真空ボ

ンプ（イオンポンプ）も無い。そこで研究室校費を3年分つぎ込んで光電子増倍管、回転導入端子、超高真空ベローズの購入から始めてフィルターチェンバーや低温クライオスタッフの製作さらにデータ処理用の割算回路購入まできてやっとなんとか研究スタートのめどが立ってきた。

最初に思いうかんだのは真空紫外域の磁気光分光であった。しかしこのテーマについては CaF_2 の $\frac{1}{4}$ 波長変調位相板は手に入ったが、ロックインアンプも超伝導磁石も利用出来ず今に至っている。いずれ SOR 将来計画の中でスタートさせられればと思っている。一般に真空紫外域から軟 X 線域になるに従って摂動に対するエネルギー分母が大きくなるので外部からの摂動を用いた変調分光よりも内部の構造相転移やスピントン相互作用によるスペクトルの微細構造をさぐる方が有利であると考えたので遷移金属化合物の研究から始める事にした。この頃、神前研究室に来た院生のうち井上恒一氏は固体水素や固体希ガスの研究に、また柳原美広氏はアルカリハライドの高エネルギー光励起緩和の研究をする事になっていたので、辛埴氏と組んで研究をスタートする事にした。まだ差圧排気系も分光器もついていないビームライン BL-3 を整備する事にした。丁度阪大の難波進研究室でそれまで ES-SOR (核研の 1.3 GeV 電子シンクロトロンからのシンクロトロン放射を用いる物性研の施設) で成果を上げていた X 線リソグラフィを、リング軟 X 線でもやりたいとの提案があり、お手伝いさせていただく事にした。阪大の有留宏明氏、同じく院生の松井真二氏、森脇和幸氏等と整備を進めまもなくビームラインが立上った。これと平行して古い平面回折格子分光器 (加藤 - 三宅型) の改造を行いこのビームラインに設置した。阪大で超微細加工法で作ったベーカブル・ラミナ回折格子や透過型回折格子の特性テストとして分光器の迷光や二次光を評価するために遷移金属ハライド蒸着膜の吸収測定を開始した。

良く知られているように軟 X 線領域では多くの物質の吸収係数は非常に大きい。そこで蒸着膜の基板といえども吸収の小さいものが必要であり金属の網で支持された有機薄膜(厚さ 100 nm 程度) を用いる事が多い。蒸着膜による吸収測定はシンクロトロン放射分光の中でも最も簡単な実験に属するが、その反面蒸着により組成や結晶系が変化するような物質の光学定数を求める事は困難である。またシンクロトロン放射が連続光源であることから、回折格子分光器で波長 λ の単色光を取り出すようにセットしても、波長 $\lambda/2$ の光の 2 次光、 $\lambda/3$ の光の 3 次光等々が混入してくるだけでなく、迷光が入りやすい。しかも 105 nm 以下の波長では、不完全なバンドパス特性を持つ金属薄膜フィルターしか利用出来ない事から吸収係数の絶対値を精度良く求める事はなかなかやっかいである。この意味でも高次光や迷光の少ない回折格子や分光器の開発が必要であり、今も私の研究室の中心テーマの一つである。

さて本論に戻って 3d 遷移金属化合物では 3p 内殻励起光吸収スペクトルは 3p 正孔と不完全 3d 電子系とのスピントン交換相互作用やクーロン相互作用によって多重項を示す。しかかも重項のパターンは占拠された d 電子数に強く依存する事が分った。さらに d 電子数は同じでもハライドのよ

うに Hund の規則に従う高スピン物質と、パイライトのようにこの規則に従わない低スピン物質とではスペクトルの様相がガラリと異なる事が分った。局在励起モデルによる理論的取り扱いは既に菅野暁氏らによって始められていたが、静岡大の山口豪氏や院生の渋谷哲氏によってさらに系統的な解析がなされた。その結果、物質によって共有結合性が異なる事を考慮すれば実験スペクトルを半定量的に説明できる事が分り、一応解釈は確立したと思っている。一連の実験は連日深夜にまで及んだが、それを無事乗り切れたのは日頃バーボールできたえた気力と体力、さらに若いパートナーであった辛氏の情熱による所が大であった。

1979年春に加速器スタッフとして磯山悟朗氏が、同年秋には測定器スタッフとして谷口雅樹氏が着任し、一時はスタッフ4名と地獄にあったわがSOR施設も転機を迎えた。谷口氏はそれまで半導体の不純物準位の研究をやってきたので、この機会に半導体の内殻励起光分光を開始することにした。丁度この頃、田無キャンパスにおける放射線管理の見直しが行われ、シールド強化や管理区域の変更、インターロック系改良、管理体制変更などのために約半年間研究は完全にストップしたように記憶している。結局1980年夏の京都における半導体国際会議には何も発表できなかった。しかしこの会議では多くの良い刺激を受けた。この頃、パーソナルコンピューターが校費で購入できる程度の価格で市場に出回ってきたので早速購入した。計測用のソフトウェアは院生の井上恒一氏が驚くほどの短時間で完成しGeの3d内殻反射スペクトルのエネルギー2階微分がS/N良く一度で取れた時は感激した。一つにはSOR-RINGの安定性と光の強度に、そしてもう一つはパーソナルコンピューターの威力に脱帽した。さて始状態3d内殻はスピン軌道相互作用で分裂しているが、2階微分スペクトルにはこれと等しい分裂を持つ構造が何組か観測された。これらは伝導帯の異なる特異点に対応していると考えられ、内殻の光電子スペクトルやバンド計算と比較する事により内殻励起子の束縛エネルギーの評価も可能である。同様な測定と $Ga_{1-x}Al_xAs$ についても行いX点とL点励起子間相互作用を定量的に評価した。高分解能高精度分光の手法はその後も新物質として興味を集めている黒リンやTaSe₂の伝導帯構造の研究に適用され成功をおさめている。

シンクロトロン放射分光のもう一つの主要な手法は言うまでもなく光電子分光である。1981年には角度分解光電子分光の有用性が広く認識されていた。そこで表面物性グループ村田研究室との共同で工作室の大きな協力を得て前記BL-3に広帯域(8~400 eV)の超高真空中分光器を設置する事にした。設計は村田、大門、谷口氏と私の4名。設置、調整はそれに加えて辛、関(藤沢)氏が協力して設計から1年半してようやく単色光が利用できるようになった。一方、静電半球型の電子エネルギー分析器および試料室の製作、調整は大門、村田氏が行い、上記分光器の後ろに設置して、テスト実験として吸着表面の光電子回折が行われたのは1983年春であった。その後、私の研究室との共同研究としてK/Cu(100)の角度分解光電子分光やK/1T-TaSe₂の

研究が行われている。これは院生の坂本浩一君に参加してもらった。平行して院生の生天目博文君を中心としてデータ処理用コンピューター系や計測用電源系の整備あるいは表面処理系の整備さらに光学系の改造などを行っている。このエネルギー分析室には光反射測定用のセラトロン検出器も入れてありこれまで CaSi_2 , $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$, TaSe_2 , LiF , SmSe などの内殻反射の測定を行ってきた。

BL-2 の光電子分光実験装置は当時客員所員であった石井氏を中心として、菅原英直、永倉一郎、柿崎明人氏等によって整備が進められてきていた。しかし角度分解測定もやりたいという共同利用者の要求が多くなってきていたので、角度積分／分解切換型の二重円筒型光電子エネルギー分析器を設置する事を考えた。幸いにも科研費特定研究への応募が採択されたので P H I 社の DCMA を導入した。また谷口氏を中心とした試料準備室の整備がすすみ、一度に 6 個のサンプルを超高真空に排気出来、その中の任意の試料を選んで順次劈開できるようになった。こうして実験能率が飛躍的に向上してきた。私の研究室では、層状半導体である黒リンや層状金属である $1\text{T}-$ や $2\text{H}-\text{TaSe}_2$ についての角度分解光電子分光を行ってきた。しかし我々 in-house グループを含めて各利用者グループに割り当てる事のできるマシンタイムは 2 週間～ 4 週間程度であり、とてもじっくり時間をかけて角度分解シグナルをためこむ余裕が無いのは今もって残念である。こういう事情もあってこれまで多くの測定は角度積分測定による共鳴光電子放出現象について行った。 FeS_2 , CuFeS_2 , Fe_3O_4 (白鳥紀一氏との共同研究), $a-\text{GeSe}_2$ (同じく邑瀬和生氏との共同), 黒リンなどの測定と並んで最近では希土類金属化合物特に Sm , Yb , U 系についての価数揺動と共に光電子放出測定を糟谷忠雄、鈴木孝氏等との共同研究として行っており多くの興味ある結果が得られている。この研究には石井研究室の曾田一雄、森多美子氏ならびに私の研究室の山本雅樹君にも参加してもらっている。

しかし先に述べたように各グループに割り当てる事の出来る実験時間は週 4 日として 4 週間で 16 日間でありとても精密実験をじっくり腰を落ち着けてやるという訳にはゆかない。この事は特に試料のクリーニングや同定に時間がかかる表面や吸着界面などの場合には深刻な問題である。また、測定機器にしても二次元検出器やスピノン偏極光電子分光実験設備、さらに低温までカバーできる温度可変光電子分光実験装置などを早急に導入して我が国全体としてシンクロトロン放射を用いた物性研究の質的向上をはかる必要があると考えている。

この紙面では表題上私のかかわってきた研究の概略を紹介するにとどめるが、物性研 S O R - R I N G を用いてこれまで行われてきた研究は少くともこの 10 倍はあり、北は北海道から南は沖縄まで全国数十の研究機関から既にのべ 1,500 人以上の施設利用者を迎えた事になる。このように大規模な共同利用が順調に発展してきたのは、物性研所内の理解は勿論の事、原子核研究所や共同利用者の御協力による所が大である。最後に共同利用に日夜献身的努力を惜しまれなかった浅岡聖二氏をはじめとする軌道放射物性研究施設職員一同ならびに大学院修了諸兄に感謝したい。

物性研究所短期研究会報告

遷移金属一次元混合原子価錯体の物性

提案者 辻川郁二, 青木亮三, 栗田 進,
小林速男, 斎藤軍治, 那須奎一郎

本研究会の主題は二つある。一つはハロゲン架橋錯体で、電子格子相互作用を探究する上で重要な対象となる系であり、国外に比べ国内においてその研究が盛んに行われている。他の一つはKCPなど d_{z^2} にF3 金属結合をもつ系と、最近研究が盛んになりつつある配位子であるポルフィリン環やカルコゲンを含む多員環の π 軌道等の重なりによって伝導性を生じる系とである。本研究会には60名の研究者が参加し、いずれの主題についても新錯体の合成、構造解折、光物性とその圧力効果、伝導性、理論にわたって活発な発表討論が行われた。特に第一の主題について、種々物性が解明されつつあるという印象と共に、未だ統一的理解に至っていないという印象を併せもった。いずれにしても当研究分野の発展に極めて有意義であったと思う。（文責 辻川郁二）

プログラム

日 時 昭和59年12月21日(金) 13:00より22日(土) 17:30まで

場 所 東京大学物性研究所 Q棟1階講義室

12月21日(金) (座長 小林浩一)

13:00 アンモニア配位白金混合原子価錯体の構造と物性 (15分)

°田中昌子, 鳥海幸四郎*, 伊藤 翼*, 辻川郁二 (京大理, 分子研*)

ビスオキザラト白金カルシウム塩 (Ca-OP) の電気伝導度 (15分)

水野正城 (化技研)

Organic Donor-Ni(dmit)₂系の構造と物性

— (DBTTF) [Ni(dmit)₂]を中心 — (15分)

°加藤礼三, 小林速男, 笹川信義*, 小林昭子, 佐々木行美* (東邦大理, 東大理*)

[Organic Donor] [Ni(dmit)₂]_x の構造と物性

— narrow gap 半導体 (α -BPDT-TTF) [Ni(dmit)₂] 及び [TMTSF]

[Ni(dmit)₂] — (15分)

°小林昭子, 笹川信義, 佐々木行美, 加藤礼三*, 小林速男* (東大理, 東邦大理*)

休憩 — 14:30 ~ 14:45 —

(座長 国府田隆夫)

14:45 中性一イオン性転移と電子格子相互作用 (20分) °永長直人, 滝本淳一 (東大物性研)

白金ジメチルグリオキシム錯体 Pt(dmg)₂ の圧力誘起吸収帯と抵抗異常 (15分)

城谷一民（室蘭工大）

フタロシアニン錯体 (Fe, Mg, Mn, Zn) の電子イオン化質量分析 (EI-MS)

の 1, 2 値イオンのふるまい (15分)

°伊佐公男, 村野 泉 (福井大教育)

休憩 — 16:00 ~ 16:15 —

(座長 城谷一民)

16:15 金属フタロシアニン結晶の光物性 (20分)

十倉好紀, 小川 格*, 吉田秀史, °国府田隆夫 (東大工, 現在三菱化成総研*)
伝導性フタロシアニン化合物一分子性及びポリマー (30分)

°稻辺 保, T. J. Marks* (分子研, ノースウエスタン大*)

17:30 終了

12月22日(土) (座長 栗田 進)

9:00 ハロゲン架橋一次元鎖状混合原子価錯体の合成とその展望 (15分)

°山下正廣, 村瀬一郎, 伊藤 翼*, 池本 眞** (九大教養, 分子研, 都立大**)

ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造 (30分) °鳥海幸四郎, 伊藤 翼 (分子研)
一次元性白金錯体MAXYの電導機構について (15分) 青木亮三 (九大理)

休憩 — 10:25 ~ 10:40 —

(座長 那須奎一郎)

14:40 ハロゲン架橋白金錯体の光スペクトルとラマン散乱 (20分)

°田中正俊, 栗田 進 (横浜国大工)

ハロゲン架橋白金属錯体の光学的性質 (30分) 和田芳樹 (東大工, 分子研)

昼休 — 11:50 ~ 13:00 —

(座長 伊藤 翼)

13:00 ハロゲン架橋錯体Pt-Iの高圧光吸収 (15分)

°黒田規敬, 酒井政道, 仁科雄一郎 (東北大金研)

ハロゲン架橋混合原子価錯体の高圧下での光学的性質 (20分)

°谷野浩史, 腰塚直己, 小林浩一*, 山下正廣**, 凤絃一郎
(電総研, 富山大教養, 九大教養**))

ハロゲン架橋複核白金錯体の物性 (15分)

三谷洋興 (分子研)

休憩 — 14:15 ~ 14:30 —

(座長 青木亮三)

14:30 ハロゲン架橋混合原子価錯体及び関連錯体のX線吸収スペクトル (30分)

°谷野浩史, 大柳宏之, 山下正廣*, 小林浩一**

(電総研, 九大教養*, 富山大教養**)

一次元多ポーラロン系でのCDW, SDW, 超伝導 (30分) 那須奎一郎 (分子研)

休憩 — 15:50 ~ 16:05 —

(座長 三谷洋興)

16:05 ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体に関する未解決の問題 (10分 × 4)

青木 亮三 (九大理), 栗田 進 (横浜国大工)

那須奎一郎 (分子研), 辻川 郁二 (京大理)

アンモニア配位混合原子価錯体の構造と物性

京大理, 分子研* 田中昌子, 鳥海幸四郎*, 伊藤 翼*, 辻川郁二

(1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtI}_2(\text{NH}_3)_4](\text{HSO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と $[\text{PtI}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の水溶液を硫酸中で混合する典型的合成方法により Clark らの報告と異なる金色の光沢ある針状晶を得, その構造解析を行った。結果を, 表 1, 図 1 に示す。一次元鎖方向は c 軸に対応し, 構造的に Pt の酸化状態は +2, +4 に区別されるが, staggered に配位する N と Pt の結合距離にはそれによる差異は認められない。Pt^{II} に配位する N の位置には配位面内で disorder が存在し, さらに HSO_4^- には O の位置が order した S(2) を含むものと, disorder がある S(1) を含むものの 2種類ある。

表 1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtI}_2(\text{NH}_3)_4](\text{HSO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Crystal Data Monoclinic C2/m Z = 2

$a = 18.609(2) \text{ \AA}$ $\epsilon = 126.22(1)^\circ$

$b = 7.563(1) \text{ \AA}$ $U = 1346.8 \text{ \AA}^3$

$c = 11.862(1) \text{ \AA}$ $D_x = 2.97 \text{ g cm}^{-3}$

$R = 4.13\%$

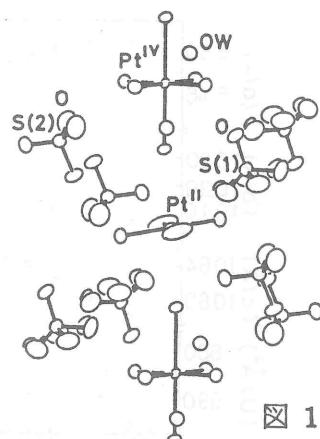


図 1

このような disorder が存在するにもかかわらず, Pt, I からなる一次元鎖には三次元秩序が存在している。Pt, I に関する距離は, その物性の上からも興味ある量である。それらを, 今まで

に合成された I 架橋類似塩の値と共に表 2 にまとめる。

表 2.

A - A	Y	Pt ^{IV} -I (Å)	Pt ^{II} …I (Å)	Pt ^{II} -Pt ^{IV} (Å)	B-A (Å)	A/B
		A	B			
p n	I	2.815	2.995	5.770	0.180	0.94
p n	C ₁ O ₄	2.770	2.956	5.726	0.186	0.94
e n	C ₁ O ₄	2.791	3.036	5.827	0.245	0.92
(NH ₃) ₄	HSO ₄ • 1/2H ₂ O	2.699	3.237	5.931	0.538	0.83

一般的に、(Pt^{IV}-I)/(Pt^{II}…I) が大きいと、(Pt^{IV}-I) は長く (Pt^{II}…I) は短く、従って (Pt^{II}…I)-(Pt^{IV}-I) は短かくなり、(Pt^{II}-Pt^{IV}) も短くなることがわかる。さて、HSO₄⁻ は NH₃ と水素結合しているが、これは [Pt(NH₃)₄]²⁺, [PtI₂(NH₃)₄]²⁺ という錯イオンとして +2 の電荷をもつ unit をつなぎ合わせ、Pt, I の一次元鎖を安定なものとする役目を果たす。結晶水と NH₃ の水素結合もこれを補助していると考えられる。

(2) [Pt(NH₃)₄][PtX₂(NH₃)₄] (HSO₄)₄ (X = Cl, Br) の格子定数の温度変化

測定結果を図 2 に示す。Pt, X の一次元鎖方向の格子定数の線熱膨張係数はいずれの場合も負の値をとる。これは、低温で X の熱振動が小さくなり、それを介して存在していた Pt^{II}, Pt^{IV} の interaction が弱まった結果であると定性的に解釈できるが、詳細なことは今後の課題である。

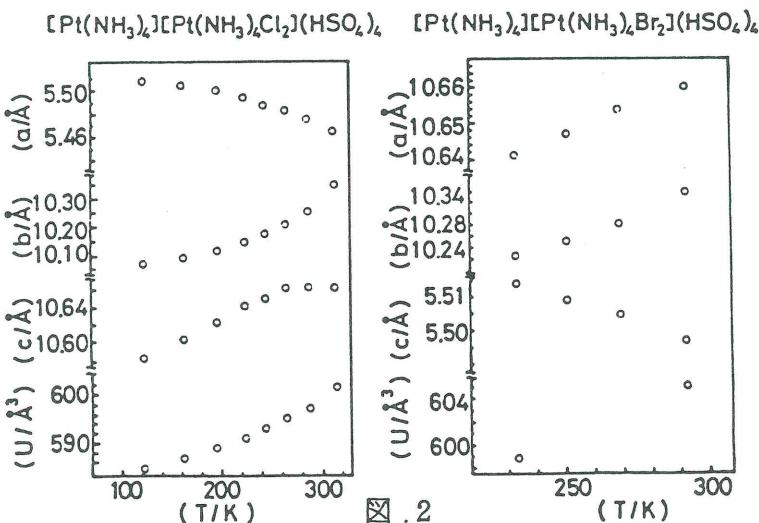


図 2

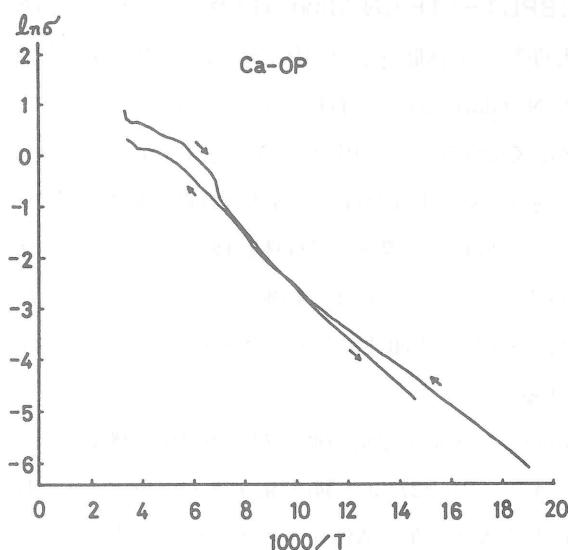
ビスオキザラト白金カルシュウム塩 (Ca-OP) の電気伝導度

化研 水野正城

一次元白金鎖化合物として新たにビスオキザラト白金カルシュウム塩の部分酸化体 $\text{Ca}_{0.756}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ を合成し、電解法によって暗褐色、タンザク型の単結晶 ($3 \times 0.2 \times 0.08 \text{ mm}^3$) を得た。

伸長軸方向の格子定数は $5.77 \pm 0.02 \text{ \AA}$ で、この方向に白金鎖がのびており、平均の白金間距離は $2.89 \pm 0.01 \text{ \AA}$ とビスオキザラト白金では長い方に属している。結晶格子は三斜晶系で、構造的には $\text{Cu}_{0.84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}-\text{OP}$) に類似している。Krogmann (1969) の得た結晶 ($\text{Ca}_{0.84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 斜方晶形, $d_{pt-pt} = 2.83 \text{ \AA}$) とは多形の関係にあると考えられる。

直流四端子法による伸長軸方向の電気伝導度は室温で $2.4 \sim 4.6 \text{ S/cm}$, 室温以下 50 K までの温度領域における挙動は図に示した。室温から 150 K 付近までに熱履歴が見られる。 100 K 以下では結晶は明確に半導体として振舞い、活性化エネルギーは 34 meV と小さい。室温より高い温度領域で金属的な温度依存性を示すものと期待されるが、結晶が熱に弱いため未測定である。



Organic Donor-Ni(dmit)₂系の構造と物性 —(DBTTF)[Ni(dmit)₂]を中心にして—

東邦大理、東大理* 加藤礼三、小林速男、笛川信義* 小林昭子* 佐々木行美*

(DBTTF)[Ni(dmit)₂] は黒色針状結晶で、針状方向 (b 軸) の電気伝導度は室温で約 300 Scm^{-1} である。結晶内では、DBTTF および Ni(dmit)₂ の b 軸に沿った、uniformなカラム

構造がみられる。分子間距離は、DBTTF カラムでは 3.53\AA , Ni(dmit)₂ カラムでは 3.55\AA である。カラム間には、a 軸方向にも c 軸方向にも van der Waals 距離 (3.7\AA) 以下の短い硫黄…硫黄距離がみられる。DBTTF の HOMO と Ni(dmit)₂ の LUMO の分子間重なり積分 (S) の値は、カラム内では TTF・TCNQ と同程度であり、また、異方性 ($S_{\perp b} / S_{\parallel a}$) は約 10 で、(TMTSF)₂X における値に近い。また c 軸に沿った S の値もかなり大きい。このように、この化合物は、3 次元的性格をもち、さらに注目すべきことは、(第 1 近似としての) 1 次元バンド構造が、DBTTF と Ni(dmit)₂ のバンドが共に凸型の "parallel" なことである。

多次元的な 2-chain conductor を設計する際、異種のカラム間における相互作用は、時に(例えはモル比 1 : 1 で "crossed" バンド構造の場合) gap を形成することを忘れてはならない。これを回避するには HOMO, LUMO の対称性、分子の空間的配置(特に overlap の仕方)、モル比等を考慮しないといけない。(DBTTF)(Ni(dmit)₂) は、"parallel" なバンドをもつことによって、gap 形成を防いでいると考えられる点で、非常に興味深い化合物である。

[Organic donor][Ni(dmit)₂]_x の構造と物性—narrow-gap 半導体 α -[BPDT-TTF][Ni(dmit)₂]₂ 及び [TMTSF][Ni(dmit)₂]

東大理・東邦大理* 小林昭子、笹川信義、佐々木行美、加藤礼三、小林速男*

α -[BPDT-TTF][Ni(dmit)₂]₂ 有機ドナーと Ni(dmit)₂ をアクセプターとする二鎖化合物を一連に合成したが、そのうち α -[BPDT-TTF][Ni(dmit)₂]₂ は伝導度が室温で $\sim 10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ で (BEDT-TTF)₂X (X = ClO₄, PF₆ ...) 等と同程度の値を示すが、活性化エネルギーは 0.01 eV と非常に小さい。120 K で半導体-絶縁体転移をし narrow-gap 半導体的挙動を示す。結晶学的データは monoclinic P21/C で $a = 4.897$, $b = 25.512$, $c = 17.231\text{\AA}$, $\beta = 101.20^\circ$ である。BPDT-TTF は、分子の非平面性にもかかわらず一次元的にスタッキングしており、Ni(dmit)₂ も一次元カラムを形成する。

[TMTSF][Ni(dmit)₂] 室温で 9 倍周期 ($\parallel b$) の超格子構造をとっている。結晶学的数据は monoclinic P21/n $a = 15.227$, $b = 34.559$, $c = 25.455\text{\AA}$, $\beta = 105.70^\circ$ である。室温での伝導度は $300\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と大きいが、活性化エネルギーは室温付近で 0.034 eV と小さく、ギャップも温度が低下すると共に増大する narrow-gap 半導体的挙動をする。X線写真より横波正弦変調波型の超格子構造を仮定し、変調波の位相 ($b_0 \times 9$), 振巾は $p_a = 0.9$, $q_c = 0.5\text{\AA}^{-1}$ と求まった。平均構造の解析より TMTSF, Ni(dmit)₂ 共に一次元カラム構造を作る。tight-binding 近似のバンド構造計算より、平均構造は一次元系的なフェルミ面を持つことがわかった。この錯体が半導体的性質を示すのは、系が TMTSF 及び Ni(dmit)₂ 二鎖間の正弦変調波型相互作用により格子変形をうけているためと考えている。

中性一イオン性転移と電子格子相互作用

東大物性研 永長 直人, 滝本 淳一

近年, 交互積層型電荷移動錯体 TTF-Chloranil で発見された中性一イオン性転移 (NI転移) は, 分子結晶とイオン結晶という物質の存在形態間を, 温度や圧力を変化させた時に移りかわる興味深い現象である。我々はこの相転移を, 電子の遍歴性, 電子相關, 電子格子相互作用の三者の競合及び協調という立場から調べた。我々のモデルハミルトニアンは, (1)電子移動エネルギー (T), (2)サイトエネルギー差 (Δ), (3)電子間相互作用, これは, on-site Coulomb U と, nearest neighbor site 間の Coulomb 力 V の二種類を考える, (4)電子格子相互作用 (S), これは, site off-diagonal なものを考える — から成り立っている。このハミルトニアンでサイトエネルギー差を 0 から大きくしていった時, 各サイトに電子が 1 つずつ居てラジカルを作っているイオン相から, ドナーサイトに電子が 2 つつまつて一重項を作っている中性相へ, どのように移り変わってゆくかを電荷移動量 ρ と磁気的性質に着目して調べた。その結果 (1) $V = 0$ の時には, ρ は連続的に変化する。最低三重項励起エネルギー (Magnetic Gap) は, ある Δ ($= \Delta_c$) のところからこれも連続的に立ち上る。この Δ_c を転移点とすると, 転移は transfer T が大きくなるにつれて, $U = \Delta$ よりも Δ の小さな値で起こる。(2) V が T に比べて小さくない時には, ρ はある Δ で不連続に変化する。その時に, Magnetic Gap も急激に立ち上がる。(3) $S = 0$ の時には不連続転移だった場合にでも, ある S 以上で転移は連続的になる。以上の結果は, 量子ゆらぎを表す T と, local nature を表す S が転移を連続にする方に働き, collective nature を表す V が転移を不連続にする方に働くと解釈できる。又, 電子格子相互作用がある場合には一次元系に特徴的なソリトン構造が問題となるが, 特に転移が不連続な場合, 転移点で荷電ソリトンが中性相とイオン性相間のドメインウォールに分解することが解った。これらは非有理数の電荷を持ち, 電流担体の候補として挙げられる。TTF-Chloranil の場合は, 不連続な転移を示すが, 比較的 (特に圧力下では) 連続転移に近く, その結果 inhomogenous な構造が, 熱的に励起されていると考えられる。

白金一ジメチルグリオキシム錯体, $\text{Pt}(\text{dmg})_2$, の圧力誘起吸収帯と抵抗異常

室蘭工大 城 谷 一 民

$\text{Pt}(\text{dmg})_2$ は大気圧下で $10^{15} \Omega \text{cm}$ と高抵抗であるが, 加圧によって急激に抵抗を減少させ, 約 67 kbar で約 $0.1 \Omega \text{cm}$ になる。さらに圧力を上げると抵抗は上昇する。この抵抗極小付近で 540 nm に新しい圧力誘起吸収帯が観測される。 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ は蒸着膜がつくれるくらい安定で分子的性格を有するため, 研究会ではこれらの異常を分子論的立場から考察した。ここでは三谷氏の質問にお答えする形で一次元金属的立場でこれらの異常を考える。

Pt(dmg)₂は白金の+2価が鎖状に等間隔にならんだ構造で、Pt-Pt間距離は3.25 Åである。これは圧力とともに急激して67kbarで約2.84 Å, 140kbarで2.72 Åと白金金属よりも短くなる。白金の原子価は+2と+4価が安定で、前者は平面形、後者は八面体形を形成する。高圧下でPt-Pt間距離が減少して、Pt-Pt間相互作用が増大するともはや平面錯体的性質のみを保つことができず、電荷やPt位置を移動させて八面体的な性質が混じる。67kbar付近の異常はこれと密接に関係する。この八面体的状態の出現は光学的選択則を変え、新しい吸収帯を出現させる。Pt(dmg)₂は約67kbarで半導体-金属転移して金属になるが、一次元性がきわめて強いため金属ではいられず、格子をひずませてパイエルス転移する。抵抗の増大はCDWの出現によると考える。

以上のような解釈はきわめて魅力的なので、67kbar以上で単結晶を用いた構造変化を詳しく調べる必要があると思われる。

フタロシアニン錯体(Fe, Mg, Mn, Zn)の電子イオン化質量分析(EI-MS)の1, 2価イオンのふるまい

福井大教育 伊佐 公男, 村野 泉

質量分析法を用いて錯体の構造解析を行う事は、端緒についたばかりであるが、最近、種々の“ソフト”イオン化法¹⁾の開発によって、従来MS法には不向きであると考えられてきた錯体には、かなり拡張されそうな情勢である。ところで、今回フタロシアニン錯体の75eVのEI-MS測定²⁾で(Met pc)⁺, (Met pc)²⁺, (Met + pc/4)⁺, (Met + pc/2)²⁺, Met⁺の5種のかなり強いイオンが認められた。ここで、Met, pcはそれぞれ、金属およびフタロシアニン環をあらわす。これらの各イオンの強度の温度依存性を、300 °Cから420 °Cにわたって調べた。その結果、分子イオン(Met pc)⁺のみが、非常に強い正の温度依存性を示した。この事は、Mg以外の、Fe, Mn, Znの各フタロシアニンについて認められた。この事は、フタロシアニン錯体の様な、比較的熱的安定の大きな分子において、75eVの電子イオン化で、まず振動励起過程を経て、その後“自動イオン化”過程により1価イオンが、生成すると説明される。

- 1) 伊佐公男, G. J. Q. van der Peyl, P. G. Kistemaker and J. Haverkamp, 質量分析 30, 205 (1982).
- 2) 伊佐公男, 笹木健次, 水田啓子, 質量分析, 32, 305 (1984).
- 3) S. M. Schildcrout, J. Am. Chem. Soc., 105 3852 (1983).

金属フタロシアニン結晶の光物性

東大工 十倉 好紀, 小川 格*

吉田秀史, 国府田隆夫 (*現在, 三菱化成総研)

金属配位フタロシアニン ($M - P_c$ と略記する) の結晶は種々な多形構造をとる。三価金属 ($M = Al, Ga, Cr$) についてはハロゲン架橋の積層構造をとる場合もあるが, 昇華法で得られる単結晶では, $Pb - P_c$ を除いて, 平面的な P_c 環が積層軸 (b 軸) に対して傾いた β 型構造となる。 M が遷移金属のとき, 分子面に垂直な方向に延びた金属の d_{z^2} 軌道は隣接分子の P_c 環の π 軌道との重なりが大きく, ハロゲン架橋型白金族混合原子価錯体でのハロゲンイオンの役割を P_c 環の π 電子系が受け持つ。隣り合う P_c 分子間の最短距離 ($3.2 \sim 3.35 \text{ \AA}$) が黒鉛での層間距離 3.35 \AA と同程度あるいはそれ以下であることも重要である。

上記のような状況を反映して, 可視~近赤外域での $M - P_c$ 結晶の反射, 吸収スペクトルには次の 4種類の遷移による構造が現われる。(1) P_c 分子内での $\pi - \pi^*$ 遷移, (2) 近接する P_c 分子間での $\pi - \pi^*$ 遷移, (3) 同一分子内での金属 d 軌道と $P_c - \pi$ (π^*) 軌道間の遷移, (4) 隣接分子間での $d - \pi$ (π^*) 遷移。このうち(1), (3)は分子(フレンケル)励起子の性格, (2), (4)は電荷移動(CT)励起子の性格をもつ。従来, (1), (3)の遷移に関係したスペクトルが蒸着膜などで盛んに調べられてきたが, 光電導や磁性などとの関連の大きい(2), (4)のタイプの遷移についての光物性的研究はまだほとんどなされていなかった。

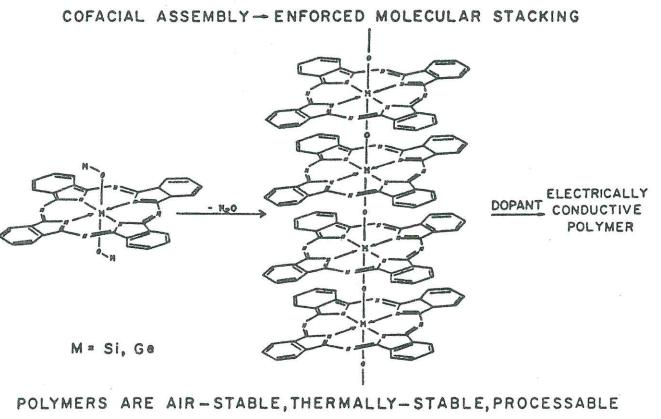
前述のように $M - P_c$ 結晶の特色は, 配位金属 d 電子だけでなく, 配位子である P_c 環の性質がその物性に直接的な影響を与えていた点にある。類似構造のポルフィリン環と同様に P_c 環の π 電子系は, 分子間での電子移動に有利な条件を備えているので, 結晶状態でも分子励起と CT 励起の間にかなり大きな混成効果があることが予想されるが, 実際にこのことを電場変調反射スペクトルの測定によって定量的に確認することができた。他方, 近赤外域には(3), (4)のタイプの遷移による反射構造が観測される。特に興味深いのは $Mn - P_c$ の結晶での 0.4 eV ($3.1 \mu\text{m}$) の反射構造で, その偏光特性とバイブロニック構造の特徴から, Mn^{2+} の d 電子と隣接 P_c 環間の CT 励起によるものと同定された。この結晶は $T_c = 8.6 \text{ K}$ の強磁性を示すが, その磁性と光物性との関連を微視的に調べることも今後の重要な研究課題である。

伝導性フタロシアニン化合物 — 分子性及びポリマー

分子研, ノースウェスタン大* 稲辺 保, Tobin J. Marks *

有機伝導体の研究が活発に行われるようになり, 様々な共役系分子がその構成単位として加わっていった。共役系大環状配位子をもつ金属錯体のいくつかでも, 積み重なった配位子の π 軌道を通して電気伝導を起こす化合物がみつかり, これらも有機伝導体のカテゴリーに入ることがわ

かった。これらの分子の特徴は中心金属の存在で、これを選ぶことにより、共役系平面分子の上下方向に化学修飾が可能となる。電気伝導のように集合体となって初めて出現する性質は、結晶中の分子配列に大きく依存しているが、その予測は難しく、構成分子のパッキングの制御も新しい伝導体を得る一つの方向と思われる。そこで我々はフタロシアニンを取り上げ、その中心金属として Si を導入し、酸素を橋かけとするポリマー $\{ \text{Si}(\text{Pc})\text{O} \}_n$ を合成した。



このポリマー中では平面フタロシアニン環が約 3.3 \AA の面間距離で積み重なり、この構造は強力な Si-O-Si 結合により固定されている。このポリマーはヨウ素、臭素、 NOBF_4 、 NOPF_6 、 NOSbF_6 と反応し、粉末ではあるが、室温で $10^{-1} \sim 10^0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の高伝導性を有す $\{ (\text{Si}(\text{Pc})\text{O})_{X\frac{1}{3}} \}_n$ ($X = \text{I}_3^-$, Br_3^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-) となる。フタロシアニン環は $\frac{1}{3}$ だけ酸化されているため、底から $\frac{1}{3}$ 電子の詰った金属的バンドを形成していると思われる。バンド構造の情報を得るために、磁化率の温度変化及び反射スペクトルが測定され、両者とも金属的電子構造を示唆する結果を与えた。前者は温度変化のない Pauli-like 常磁性を示し、バンド巾の値として $0.32 \sim 0.37 \text{ eV}$ を与えた。一方後者のプラズマ振動数からは $0.60 \sim 0.64 \text{ eV}$ の値が得られた。特に後者の値は、dimer の光電子スペクトルで得られる HOMO の Splitting の値から見積られるバンド巾 0.64 eV と非常に良い一致を示す。現在までのところ、このポリマーは粉末でしか得られず、電気伝導の詳細に渡っての研究を困難にしている。そこで、ポリマー鎖が一方向に並んだ試料を作る目的で、fiber spinning を試みた。このポリマーは、他の伝導性ポリマーと異り、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ に非常に良く溶け、fiberを得ることは比較的容易であった。しかし、得られた fiber はむしろ等方的で、機械的にも弱かった。これらの点は、非常に強い fiber を作ることで有名な Kevlar とのブレンドにより改善された。

ポリマーと同様に、分子性フタロシアニン、 $\text{H}_2(\text{Pc})$, $\text{Ni}(\text{Pc})$ も I_3^- や BF_4^- により部分酸化され高伝導性を示す。特に、これらの物質については単結晶の作製も可能であり、実際 $\text{H}_2(\text{Pc})\text{I}$

では、20~300 K の広い温度領域で金属的電気伝導が観測された。

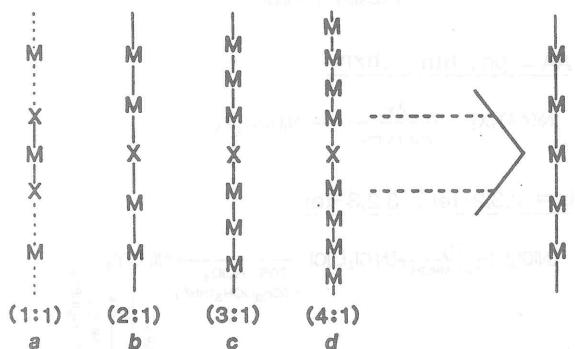
以上のように、フタロシアニンは有機伝導体の有力な構成分子となるが、ポルフィリン類等の他の共役系大環状配位子も同様な性質を有し、特に中心金属の存在は化学修飾の方向を広げ、結晶中の分子配列を制御する意味で新しい有機伝導体の構築に有効であろうと思われる。

ハロゲン架橋一次元鎖状混合原子価錯体の合成とその展望

九大教養、分子研* 都立大理** 山下正廣、村瀬一郎、伊藤 翼* 池本 勲**

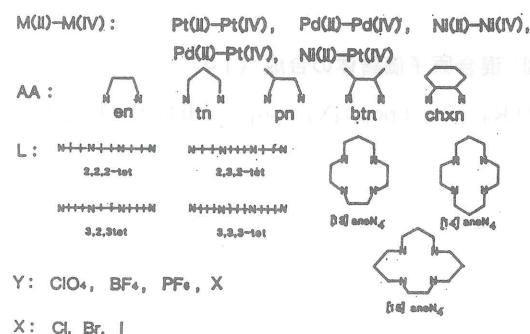
Pt, Pd, Ni の M(II) - M(IV) 混合原子価錯体(1a) は Peierls 歪み, CDW, 電子一格子相互作用など興味ある物性を示す。

Halogen-Bridged One-Dimensional Mixed-Valence Complexes



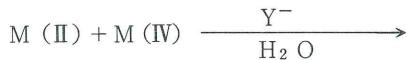
又、図 1b の構造をもつ Pt(II)-Pt(III) 混合原子価錯体は一次元鎖中に金属-金属結合と架橋ハロゲンを同時に有する珍しいタイプであり、Pt 二量体中に 1 個の不対電子をもつことから物性上興味深い。一方、未だ合成されていないが図 1c や 1d 化合物は金属三量体及び四量体中の不対電子の数を変化させることも可能で、それらの電子間相互作用の面から興味がもたれる。

[I] M(II)-M(IV)混合原子価錯体の合成 (1a)



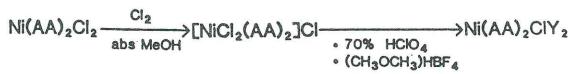
一般式 $[M^{II}(AA)_2][M^{IV}X_2(AA)_2]Y_4$ (or $[ML](MX_2L)Y_4$) をもつ新しい化合物を以下の方
法により約100個合成した。

(一) Pt(II) - Pt(IV), Pd(II) - Pd(IV), Pd(II) - Pt(IV), Ni(II) - Pt(IV) 化合物

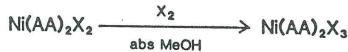


(二) Ni(II) - Ni(IV) 化合物

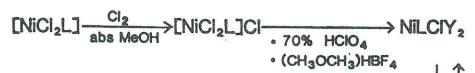
• AA = en, tn



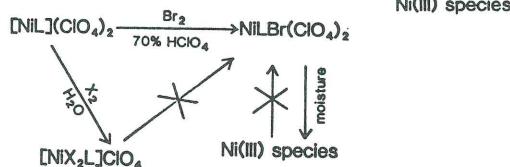
• AA = pn, btn, chxn



• L = 2,3,2-tet, 3,2,3-tet

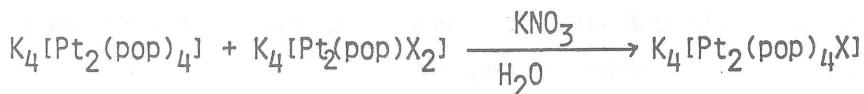
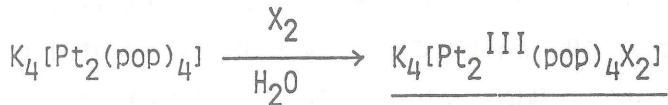
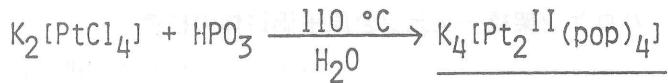


• L = [13]aneN₄, [14]aneN₄, [15]aneN₄



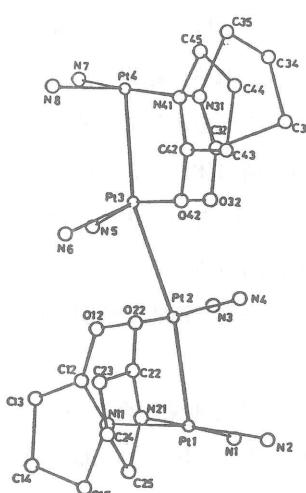
(II) Pt(II) - Pt(III) 混合原子価錯体の合成 (1b)

H. B. Gray らにより $K_4[Pt_2(\text{pop})_4X]$ ($\text{pop} = (\text{HO}_2\text{P})_2\text{O}^{2-}$, X = Cl, Br, I) が以下の方法
により合成された。



[III] 新しい化合物 1d 合成の試み

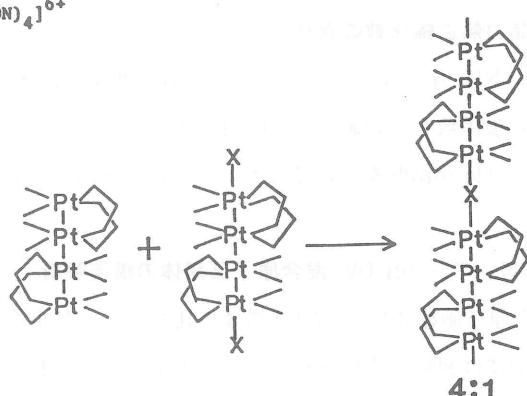
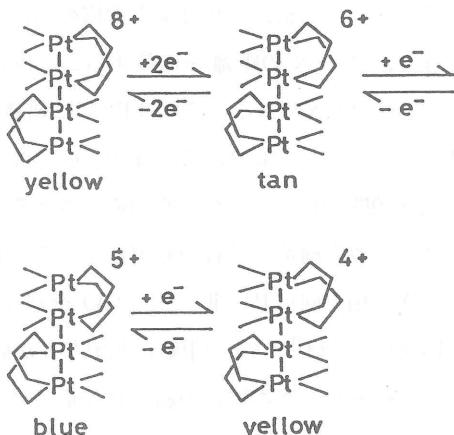
制ガン剤の研究の面から注目を集めている“Pt ブルー” 化合物の一種である以下の化合物は Pt 四量体構造をもち、電子を取り除くことが可能である。これを用いて以下のようにして一次元化合物を合成する。



The Structure of *cis*-Diammineplatinum
α-Pyrrolidone Tan Cation,



INTERCONVERSION OF PLATINUM BLUES



ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造

分子研 鳥海幸四郎, 伊藤 翼

Wolffram's red salt に代表されるハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の結晶構造は、これまで主として Pt 錯体について研究が行われてきた。この型の混合価錯体の物性は、金属原子の種類 (Pt, Pd) や架橋ハロゲンの種類 (Cl, Br, I), 対イオンとの水素結合がその主たる支配因子となっていることが指摘されている。本研究会では、これまでの構造研究を概観し、又、我々の研究室で行った以下の研究について報告した。

(1) $Pd(II)-Pd(IV)$ 混合原子価錯体およびその母体化合物, $Pd(II)-Pd(IV)$ 錯体の X 線構造解析——一次元構造をとることによる構造変化——

面内配位子として 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン (L) を用いることにより、混合原子価錯体 $[PdL][PdCl_2L]Y_4$ ($Y=ClO_4^-$, PF_6^-) とその母体化合物, $[Pd^{II}L](ClO_4)_2$ と $[Pd^{IV}Cl_2L](NO_3)_2 \cdot H_2O \cdot HNO_3$ の単離に成功し、これらの単結晶 X 線解析を行った。この結果、 $Pd^{IV}-Cl$ 結合距離として、 $Pd(IV)$ 錯体では $2.303(1)\text{\AA}$, $Pd(II)-Pd(IV)$ 混合原子価錯体では、 ClO_4 塩で $2.319(3)\text{\AA}$, PF_6 塩で $2.309(3)\text{\AA}$ の値を得た。これらの結果は、一次元鎖状構造をとることによる構造変化は塩素架橋の場合には非常に小さいことを示していると思われる。

また、 $Pd-N$ の距離を比較すると、母体および混合原子価錯体においてほとんど差がなく、 $2.05 \sim 2.06\text{\AA}$ である。これは $Pd(II)$ 錯体と $Pd(IV)$ 錯体の PdL 部分の大きさにはほとんど差がないことを示しており、この種の一次元混合原子価錯体の結晶構造においてたびたび観測される一次元鎖間の構造の乱れの原因の一つと考えられる。また、一次元鎖間に特別な相互作用が見られず、これも構造の乱れの原因となっている。

一次元鎖方向に $Pd(II)$ と $Pd(IV)$ を結びつける対イオンによる水素結合について、 ClO_4 塩と PF_6 塩とで $Pd^{II} \cdots Cl$ の距離に明瞭な差が観測された。水素結合の強い ClO_4 塩では $3.219(3)\text{\AA}$ であるのに対し、水素結合の弱い PF_6 塩では $3.514(3)\text{\AA}$ である。さらに水素結合の強い $[Pd(en)_2]$ $[PdCl_2(en)_2](ClO_4)_4$ では $3.033(3)\text{\AA}$ とさらに短くなっている。

(2) 混合原子価錯体結晶の熱膨張係数の異常

$[Pt(NH_3)_4][PtX_2(NH_3)_4](HSO_4)_4$ ($X=Cl, Br$) 単結晶の格子定数の温度変化の測定から一次元鎖方向の線膨張係数が負の値 ($\approx -4 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$) を示すことを観測した。同時に Bragg 反射の peak profile が温度を下げる broadening することも観測した。詳細は現在検討中である。

(3) EXAFS 法による $Ni(II)-Ni(IV)$ 混合原子価錯体の構造解析

$Ni(II)-Ni(IV)$ 混合原子価錯体は Pt や Pd 錯体に比べて、より平均原子価状態に近い固体物性を示し、その結晶構造には興味が持たれる。しかし単結晶が得られないため、EXAFS 法を用

いて一次元方向の構造パラメータの決定を試みた。測定は、PFにおいて、Ni K-edge と Br K-edge を用いて、主として $[NiL][NiBr_2L]Y_4$ 系について、構造既知の Ni(II) や Ni(III) 錯体を標準試料として行った。得られた Ni-Br 結合距離は、 $2.62 \sim 2.69 \text{ \AA}$ であり、 $[Ni^{II}Br_2L]$ の $2.694(1) \text{ \AA}$ と $[Ni^{III}Br_2L]ClO_4$ の 2.63 \AA の間にある。Ni^{II}...Br の原子間距離は EXAFS 法では観測することができなかった。これは主として温度因子の影響と考えられる。

一次元性白金錯体 MAXY の電導機構について

九大理 青木亮三

電荷移動結合による鎖状構造白金錯体の強い光学活性の問題に比べて、電導機構については非断熱近似における基底状態間の電子移動の観点から興味がもたらながらその解明は未だ緒についていない。半導体的電導特性 $\sigma(T) = e \cdot n \cdot \mu = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$ における carrier 濃度 n および易動度 μ の決定は、M=Pt, A=(en), X=I, Y=ClO₄ の結晶について小谷の光パルス T OF 法から $\mu = (2 \pm 1) \text{ cm}^2/\text{V sec}$ が preliminary ながら与えられ、これと青木らの $\sigma(25^\circ\text{C}) = 1.8 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ から $n(25^\circ\text{C}) \gtrsim 10^{11}/\text{cm}^3$ と推定される。

一方、栗田らによる光伝導の測定は励起端 $h\nu_{act} \approx 2.5 \text{ eV}$ を示し、これが上記 $\sigma(T)$ の $2 \Delta E = 0.84 \text{ eV}$ に比べてかなり大きいことから、直接的な carrier 生成は主鎖上全域では生じていないと判断される。おそらく鎖の欠陥部局在電子の熱励起によるのであろう。また μ の弱い温度依存性から carrier は容易に動きうる band に励起されるとみられる。

河盛らによる EPR の測定はこの試料について不対電子密度 $n_\uparrow \approx 2.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \rightarrow 1 \text{ per } 10\mu\text{m}$ 鎮長、を与える、これは結晶の顕微観察による欠陥密度とほぼ同程度である。また X=C1 試料で観測される EPR 微細スペクトル構造の解析は、この不対電子状態について 2 個の Pt イオン間にさらに I = ½ 原子の介在を示唆している。これは或いは水溶液からの結晶成長時に …X-Pt…H…Pt…X… のような欠陥部の intrinsic な生成を予想させる。一次元鎖の電導ではこのような欠陥部を避けての電子移動は考えられず、重要な規制過程を与えるため今後の重要な課題とみられる。

ハロゲン架橋白金錯体の光スペクトルとラマン散乱

横浜国大工 田中正俊、栗田進

ハロゲン架橋白金混合原子価化合物 $[Pt^{II}(en)_2] \cdot [Pt^{IV}(en)_2X_2](ClO_4)_4$ ($en =$ エチレンジアミン, $X = Cl, Br$ or I) の吸収端をなす d_{z^2} ($Pt^{II} \rightarrow d_{z^2}$) (Pt^{IV}) 電荷移動 (CT) 遷移の遷移エネルギーと遷移強度はハロゲンに著しく依存している。この性質は白金 5d 軌道のみでなくハロゲンの p 軌道も考慮しないと説明できない。この p バンドの情報を得るために、 $X = Cl, I$ の

単結晶を用いて約30eVまでの極紫外偏光反射スペクトルを測定したところ、4~10 eVの領域でハロゲン依存しかつ偏光にも依存したいくつかの構造が観測された。E//b (b:鎖軸)及びELbのスペクトルの構造は、それぞれハロゲンのp_zバンド及びp_{x,y}バンドから白金5d_{z2}, 5d_{x2-y2} 6s バンドへの遷移として同定された。以上の結果より今まで未知であったp バンドの位置が明確となり、X=I のCT遷移強度がX=C1 のそれより大きいことが、X=I におけるp_zバンドとd_{z2} バンドの距離がX=C1 におけるより小さく混成が大きいことで定性的に説明できる。なお、以上は物性研S O R施設の福沢正美氏との共同研究として行ったものである。

一方、X-Pt^{IV}-X の対称伸縮振動によるラマン散乱はCT吸収帯を励起することによって、他のモードに比して桁違いに強い共鳴効果をうける。このフォノンは一次元原子列モデルでは一種類しか存在しないが、高分解能下では3本に分裂して観測された(X=C1, Br)。さらにこの3本の微細構造の強度比は励起エネルギーに依存していることがわかった(X=C1)。励起エネルギーによって見かけ上このフォノンの振動数が変化するというClarkらの指摘した奇妙な現象は¹⁾、このように微細構造の強度比の変化が原因であると判明した。しかしながら、観測された微細構造の原因の解明は今後に残された課題である。

- 1) R. J. H. Clark and M. Kurmoo, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 79 (1983) 519.

ハロゲン架橋白金属錯体の光学的性質

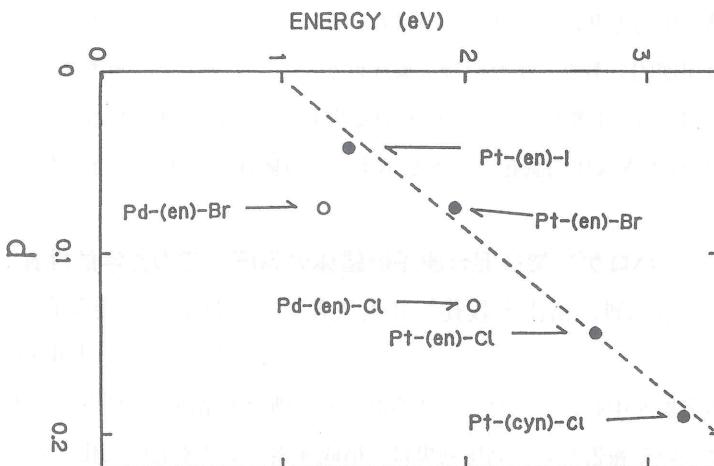
東大・工、分子研 和田芳樹

ハロゲン架橋白金属錯体は、金属原子のd_{z2}軌道からなる一次元的伝導帯がパイエルス転移を起こしている物質である。そのギャップ、格子歪みの大きさは、ほぼ構成要素の金属、ハロゲンイオンの種類によって決まり、Ni < Pd < Pt, I < Br < Cl の順で大きくなる系統的变化を示す。この变化は、この錯体の物性を決めていると考えられる電子共鳴移動積分、電子格子相互作用、電子相関等の物理的パラメーターの系統的变化によると考えられる。またこれらの錯体のパイエルスギャップは近赤外~近紫外域に有り、光学測定に好適である。上記の様なことからこの錯体を一次元電子一格子系のCDW状の光学的性質と、それを支配している物理的パラメーターについて調べる上で一つの典型物質と考え、この錯体のうち[MA₂X₂](M A₂)[Cl O₄]₄ (M=Pt, Pd, X=C1, Br, I, A=en, cyn)について、金属イオン、ハロゲンイオンを変化させて光学的測定を行った。

この錯体では、鎖軸方向に偏光した2価金属イオンから4価金属イオンへの電荷移動遷移、すなわちパイエルスギャップ間の電子遷移による吸収が観測されるが、その形状、強度については十分な知見が得られていなかった。今回反射スペクトルをクラマースークローニッヒ変換することによって求めた誘電率の虚部のスペクトルにより、その吸収が非対称なローレンツ型をしてお

り、非常に大きな振動子強度（2価、4価の金属イオン一対あたり $f = 3 \sim 6$ ）を持つことがわかった。この吸収は、その形状及び電場変調反射スペクトルの測定結果より、パイエルスギャップに付随した励起子遷移によると同定された。またその振動子強度は、基底状態のCDWの振動を直接反映しており、ギャップが小さくなつてCDWの振幅が小さくなると、大きくなることがわかった。

格子歪みの大きさ $d (= \delta / \ell)$: δ – 金属原子間の中心からのハロゲン原子のずれ, ℓ – 隣接金属原子間距離の半分) と励起子のエネルギーの関係は、図の様になっている。格子歪みが小さくなるとPt, Pd錯体とも励起子のエネルギーが小さくなり、これはこの錯体がパイエルス転移を起こしていることと一致する。



一方、Pt錯体の各点は、直線的な変化を示し、この傾向を単純に $d \rightarrow 0$ に外挿すると $d \rightarrow 0$ で励起子エネルギーが有限の値を取る。またPt錯体に対しPd錯体では、同じ格子歪みの大きさに対し励起子エネルギーが小さくなっていることがわかる。これらの傾向は、電子格子相互作用と電子共鳴移動積分を考慮するだけでは説明できず、電子相関（同一サイト上だけでなく、隣接サイト上の電子間のクーロン反撥エネルギーも重要である）を考慮して初めて説明でき、この錯体において電子相関もその物性を決める上で重要な役割りを果していることがわかった。

今回述べた内容は、分子研の三谷洋興助教授と東大工学部国府田隆夫教授の指導のもとに、九大教養の山下正廣博士との共同研究を行つた成果である。

ハロゲン架橋錯体 Pt-I の高圧光吸收

東北大金研 黒田 規敬, 酒井 政道, 仁科雄一郎

ダイアモンドアンビルを用いてハロゲン架橋錯体単結晶における電荷移動励起子吸収帯の静水

圧依存性を測定した。 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$ ではその吸収ピークは室温で1.4 eVにあり、吸収係数の尖頭値は 10^6 cm^{-1} 程度であることが知られている。従って測定に用いた厚さ約40 μmの平板試料の透過スペクトルはE||b軸偏光に対して1.1 eVより高エネルギー側で不透明となる。圧力を印加するとこの不透明領域に漏光が生じはじめる。その度合は20 kbarまでは徐々に増大するのみであるが、20 kbarを越えると急速化し、22 kbarでは透過度は60%にも達する。比較のため、室温で2.7 eVに電荷移動励起子吸収ピークを持つPt-Clについても測定を行ったところ、類似の結果が得られた。ただしPt-Clの方がPt-Iにくらべて、5-15 kbar領域で約3倍の透過度増大率を示し、透明化するしきい値は $19 \pm 1 \text{ kbar}$ とやや低い値を持つ。この現象を解釈するため、加圧によりE||b偏光に対して透明なノーマル状態のドメインが形成され、その総体積が圧力と共に増大するのではないか、という仮説を提案した。

上記の現象は可逆的であり、また明確な偏光性を有していることが確かめられた。E⊥b偏光では白金イオン内のd-d遷移によると思われる吸収帯のみが観測されるが、この吸収帯が-50 meV/kbarという大きな圧力誘起シフトを示すという興味ある事実も見出された。

ハロゲン架橋混合原子価錯体の高圧下での光学的性質

電総研、富山大教養* 九大教養** 谷野浩史、腰塚直己、鳳絃一郎
小林浩一* 山下正廣**

ウォルフラム赤塩を中心に、ハロゲン架橋混合原子価金属錯体の高圧下での吸収、発光、ラマン散乱の結果について報告した。高圧効果は、構成元素の変化や温度変化と異なり、純粹に体積変化のみによる効果を取り出せる点で興味深い。

得られた結果は、「1)電荷移動吸収は-0.2 eV/GPaという通常の半導体より大きな赤シフトを示す。2)バンド・ギャップの大きな物質では、金属を中心とするハロゲンの対称伸縮振動のラマン振動数が、圧力下でいったん低下する。3)ウォルフラム赤塩の発光の赤シフトは吸収の赤シフトに比べて小さく、2 GPa付近でストークス・シフトの小さい状態に移行する。」などである。

これらより以下の結論を得た。1)適度な大きさの電子格子相互作用の系である常圧の状態から、これまで見い出されていなかった、弱い相互作用を持つ系へ連続に変化させることができた。その際、電子格子相互作用の絶対的大きさを変化させたのではなく、主に電子のトランスマッパー・エネルギーの増大によった点が肝要である。2)低い圧力下での現象は、4価の金属とハロゲンの距離がはじめむしろ増大し、これによってパイエ尔斯・ギャップが減少し、かつトランスマッパー・エネルギーが増大したとして統一的に説明された。3)常圧下での電子格子状態についての理解も深まった。

なお、白金パラジウムの混合金属錯体における相転移について言及した。

以上、混合原子価錯体において高圧下での測定の有効性を示した。従来、常圧で調べつくされた物質において、では高圧相はどうだろうと展開してきたのとは異なり、今後、より混沌とした新しい物質の研究においては、(TMTSF)₂Xなどの例を待つまでもなく、研究の初期段階から常圧と平行して高圧下での測定を行ってゆくことが重要であると考えられる。

ハロゲン架橋複核白金族錯体の物性

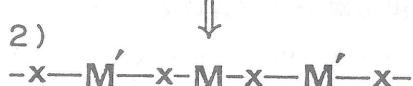
分子研 三 谷 洋 興

擬一次ハロゲン架橋白金族錯体は、電子一格子相互作用と電子間斥力とが競合する典型的なパイエルス-ハバード型の物質群である。その基本構造は図の1)に示したようにハロゲン原子と白金族原子が交互に直線的に配列したものであるが、その変型として、2)に示したような二種の白金族原子を交替に配列させたものもある。これらの物質は、ハロゲン原子の変位（隣り合う白金族原子と等しい距離にある位置からのずれ）によって特徴づけられる。仮に、白金族原子での電子間斥力がハロゲン原子の変位に伴う電子一格子相互作用エネルギーに打ち勝てば、ハロゲン原子の変位は起こらず、SDW（スピンドル密度波）相の出現が期待される。

1)



2)

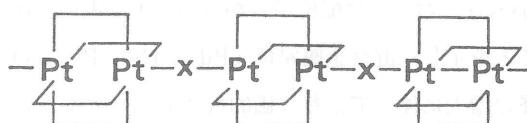


M = Pt

M' = Pt, Pd, Ni

x = Cl, Br, I

3)



しかしながら、実際の1)および2)の錯体では、ハロゲンの変位を伴ったCDW（電荷密度波）状態が誘起されており、ハロゲン原子、あるいは白金族原子の種類に応じた固有の混合原子価状態の存在が確認されている（本研究；和田芳樹氏の講演参照）。

最近、この錯体系の発展として、3)に示したような複核白金錯体が合成された。この錯体につ

いてのX線解析の結果によれば、1)および2)の錯体に見られたようなハロゲン原子のパイエルス変位は生じていない。この事実に基づいて、この複核錯体では白金原子ペア内での電子間斥力の増加がパイエルス歪を抑制しているとするモデルが提案されている。しかしながら、以下に述べる単結晶試料についての実験事実はこのモデルと相容れないものである；i) 極低温まで反磁性である。ii) 1)および2)の錯体と同様な電荷移動型励起子遷移が観測され、大きくストークスシフトした固有発光が見られる。iii)混合原子価状態に起因すると考えられる白金ペア内遷移が観測される。iv) 1)および2)の錯体と同程度に強い共鳴ラマン線が観測されるが、その共鳴モードはPt-X伸縮振動ではなく、基本的にはPt-Pt伸縮振動である。以上の実験事実は、この複核錯体においてもCDW状態が誘起されていることを示唆している。つまり、ハロゲン原子の変位に替わって、白金原子間の変位に起因する電子一格子相互作用がこの錯体の物性を支配していることを意味している。

ハロゲン架橋混合原子価錯体及び関連錯体のX線吸収スペクトル

電総研、九大教養* 富山大教養** 谷野 浩史、大柳 宏之
山下 正廣* 小林 浩一**

ハロゲン架橋混合原子価金属錯体を中心に、高エネ研PF施設EXAFSステーションにおいて行った、白金とハロゲンの内殻吸収端近傍のX線吸収スペクトルについて報告した。

混合原子価錯体を $\text{Pt}^{+(3+\delta)} - \text{X} \cdots \text{Pt}^{+(3-\delta)} \cdots \text{X} -$ のパイエルス絶縁体と考える立場から、ハロゲンのイオン半径の増大に伴って δ が減少していることがXPSの測定などから指摘されているが、これまで $\text{Pt}^{+(3+\delta)}$ の δ と $\text{Pt}^{+(3-\delta)}$ の δ とが一致していること、即ちパイエルス不安定性の理由のみによって絶縁体となっていることの実験的証明は与えられていなかった。ここでは、PtのL₃吸収端にあらわれる鋭い共鳴線（ホワイト・ライン、内殻励起子と考えられる）の強度が、最低非占有d軌道の状態密度の量を反映していることに注目し、混合原子価錯体 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ においては配位子等からの過剰な電荷の流入のない、良いパイエルス絶縁体になっていることを示し、混合金属錯体 $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ においてはハロゲンのイオン半径の増大に伴ってより3価的なギャップの小さい絶縁体になっていることを示した。複核錯体 $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ や白金の直接結合による一次元錯体 $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ （城谷氏の助力による）の白金吸収端スペクトルでは共鳴線強度がふつうの Pt^{II}錯体より強く、白金間結合でのd軌道の重なりの効果と考えられる。

一方、BrのK吸収端の共鳴線の強度と位置から Pt^{IV}-Br … Pt^{II} などの共有結合性とイオン結合性の程度について調べた。複核錯体 $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{Br}]$ の Br-K と $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]$ の I-L₁との比較からは、イオン半径の大きなIの方がPtとの共有結合性が強いことがわかる。

以上、X線吸収端近傍スペクトル（XANES）により、混合原子価系の価数状態と局所構造についての情報を得ることができた。

又、ダイヤモンド・アンビルを用いた高圧下での予備的な観測を行い、アンビル回転法により測定が十分可能であることを述べた。

EXAFSとXANESは従来、局所構造解析の観点から研究されることが多かったが、今後むしろS R分光の従事者のみならず、一般の光物理研究者の参入による、いわば「内殻基礎吸収端」としての研究がより多く望まれる。

一次元多ポーラロン系でのCDW, SDW, 超伝導

分子研 那須奎一郎

電子相関と電子一格子相互作用が共存する一次元多電子系の問題は、新しい一次元物質の合成とその物性の制御の問題とも関連して多くの興味をあつめているが、この問題に関する理論の大部分は格子振動の断熱性を仮定しており、一方超伝導を扱う際には電子一格子相互作用そのものから出発せずに、現象論的な電子間引力から出発している。我々はこの点を克服する為に、電子相関と電子一格子相互作用のみを含むHamiltonianから出発し、電子の空間的動きが、格子振動が一回ゆれる時間よりも速い断熱極限と、振動が電子よりも速い逆断熱極限との双方をポーラロン理論の形式で統一的に表わす理論を導いたので報告する。断熱極限に近い状況は、白金錯体等々の無機の物質で実現されている状況であり、一方、分子性結晶では分子間電子移動の速さはC-H振動等の分子内振動よりもおそい場合があり、逆断熱的状況にある。更に最近注目されている、フレンケル励起子やプラズモンと結合した電子の超伝導は“振動”をこれ等の“準ボース粒子”でおきかえれば同じ状況になる。我々が現在当然の事として受け入れている電子間斥力といえども、実は電子と光子（電磁場の“振動”）との相互作用の逆断熱性に由来しているのである。

このような断熱↔逆断熱クロスオーバーを解明する為に次のような一次元N-サイト、N-電子系($N \gg 1$)を考える。

$$H = -T \sum_{l,\sigma} (\alpha_{l+1\sigma}^\dagger \alpha_{l\sigma} + h.c.) + U \sum_l n_{l\alpha} n_{l\beta} - \sqrt{s\omega} \sum_{l,\sigma} Q_l n_{l\sigma} + \omega \sum_l (P_l^2 + Q_l^2) / 2, \quad n_{l\sigma} = \alpha_{l\sigma}^\dagger \alpha_{l\sigma}$$

($T \rightarrow$ 電子の分子(原子)間共鳴積分、 $\alpha_{l\sigma}^\dagger \rightarrow$ サイト l 、スピン σ を持つ電子の生成演算子、 U はサイト内斥力、 S は電子一格子結合、 ω は振動数、 P_l , Q_l は振動の運動量と座標演算子)。これをポーラロン変換 ($\equiv M$)

$$M = \exp [i\sqrt{s/\omega} \sum_l P_l \{ \bar{q}_l + \sum_{l',\sigma} \Delta q (l-l') n_{l'\sigma} \}]$$

で変換すると振動部分が消去され、多ポーラロン系のHamiltonianが得られる。ここで、 \bar{q}_l は電子に追従しない凍結した振動（歪み）で断熱極限で支配的になる。 $\Delta q(l-l')$ はサイト l' にいる電子がサイト l に作る歪みで、電子に追従する遍歴的歪みであり、逆断熱極限で支配的となる。中間的状況では、ポーラロンは \bar{q}_l による静的ポテンシャル、 Δq による引力、 U による斥力を受けながら T で運動する事になるので、平均場の枠内で、CDW、SDW、超伝導等の各相の秩序パラメーターと連立させて \bar{q}_l 、 Δq を定め、 T 、 U 、 S 、 ω の関数として相図を求める。

これによると、電子と振動との速さの差（遅延効果）を反映して Δq と q_l の相対比も変化し、ポーラロンの半径（ $= \sum_l \Delta q(l) |l|$ ）もラージ・ポーラロン（断熱）からスモール・ポーラロン（逆断熱）に変化する。

ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体に関する未解決の問題

I. MAXYについての今後の問題と夢

九大理 青木亮三

(I) 電導機構解明の点から先ずなすべきこと

より直接的に carrier 濃度 n 、および易動度 μ を決定するために Hall 効果の測定実験を、微細試料への端子装着および高抵抗の問題を克服して行う。

さらに熱起電力測定なども加えて、伝導バンドについての描像を明確にしてゆく。

(II) 将来の機能材料の観点からの夢

このような一次元性化合物には金属に匹敵するような高電導度を期待することが能ではない。むしろ電荷移動の容易な混合原子価状態を、Peierls 転移臨界点直下のゆらぎ状態としてその特徴を捉えるならば、外場によって敏感に反応する非線型機能素子の材料として見直すことができる。例えば 5kbar の加圧で電導度が 3 衍上昇する。即ち僅か 50 g/mm² の荷重で抵抗が半分に変化する圧力敏感性などがそれを如実に物語っている。

また、KCP などに比べて結晶水をもたず、きちんとした原子配列構造が保たれており、さらに M、A、X、Y の選択によって官能多様性を期待することができる。例えば M あるいは X の置換で電導度は 4 衍程度規則的に変化する。

とくに多価の $B^{n+}Y^{n-}$ による Y の導入が可能となれば鎖間結合を強めて次元性の変化を設計することができる。さらに一次元鎖欠陥部の不対電子に対する B^{n+} の doping が可能になるかもしれない。その場合は現在試料の鎖内の数 μm 每の欠陥部による電子移動障害が除かれて、正常鎖内の高易動度により通常半導体程度の電導度 ($\sigma \gtrsim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) も予想される。

II.

横浜国大工 栗 田 進

中性配位子で囲まれた上記物質について次の 3 点を指摘したい。(1)電荷移動吸収に対するスペクトルの形状が実験、理論共に得られていない。電子状態が明らかにされつつある現在、特に価電子帯伝導帯が一次元的であると予想されることから、CT 励起子及びそれに続く自由電子正孔対生成に伴う光吸収スペクトルの形状は特に興味深い。しかしながら、実験的には大きな二色性のため未だに正確なスペクトルが得られていない。(2)格子振動のなかでも特に強い電子格子相互作用を起すハロゲンの伸縮振動モードが 3 本のラマン線として観測されている。この接近した 3 つの振動は結晶構造（ダビドフ分裂）やハロゲンの同位体効果によっては説明できない。各振動の相対ラマン強度が励起エネルギー依存性を示すこと、又結合モードが観測されないこと等から、鎖の長さに分布があるのではないかと考えられるが推察の域を出でていない。(3)電気伝導は青木等の研究により半導体的電気伝導を示すことが知られている。試料依存性が少ないとから intrinsic な何か（試料作製時に必然的に紛れ込むかもしれない不純物や欠陥も含め）が関係していると思われる。しかしながら活性化エネルギー ΔE の $2 \Delta E$ に光伝導が見られること、圧力を印加すると約 6 kb で伝導が 3 衍、全く同じ物質でないが 60 kb で約 8 衍の変化があり、そこでも未だ半導体的であることが知られている。この伝導機構を解明するにはキャリア数、易動度の温度や圧力依存性を調べることがまず必要であろう。

III.

分子研 那 須 奎一郎

上記物質の研究は錯体合成化学から物理化学・物性物理までの各分野に跨がる学際的研究であり、ここ数年のわずかな間に、種々な分野の多くの研究者の御努力により、色々なめざましい成果が蓄積してきたといえよう。これによって、この物質の示す混合原子価の様子と構造変化、電気伝導性、分光学的性質等々の基礎的物性はほぼ解明されたと思われる。しかし、この物質が電荷移動と構造変化によって金属から絶縁体に転化したものであり、その意味からすれば本来この物質が持つ最大の特徴は、電子の運動と格子（原子）の運動とが連動して起こる動力学的現象である。小林浩一先生は先見的にこの点を看破し、その重要性を強調されてきたのであるが、この観点からすると大部分の問題は全く未解決である。2 価 - 4 価の混合原子価状態を光で励起した際できる 3 価 - 3 価の励起状態は如何にして、金属原子間を遍歴するのであろうか。又、如何なる確率で局在的励起状態となり、逆構造変化を伴った自己束縛状態を形成するのであろうか。以上のような、光励起に伴う逆構造変化の動力学こそ、きわめて重要な未解決の問題と言えよう。

IV.

京大理　辻 川 郁 二

(I) Pt 錯体における鎖内鎖間相関

これまで行われたX線構造解析より、これら錯体での相関のあり方は次の三種に分類できる。

クラスA：1D長周期構造があり、鎖間にも相関があって、3D秩序があるもの。

クラスB：1D長周期構造は長距離または短距離秩序として存在するが、鎖間に相関がないもの。

クラスC：1D長周期構造すらないもの。

これら錯体の構造を比較検討してみると、

(1) 鎖内相関には結合交替を伴う混合原子価状態と2価4価Ptイオンの配位子カウンターオンの間の水素結合を介しての結合とが関与する、

(2) 鎖間相関にはクーロン相互作用と、上記同様の水素結合を介しての結合とが関与する、と考えられる。また配位子におけるdisorderの存在は鎖間相関をなくす方向に働く。クラスCに属する錯体では配位子にdisorderがあり、かつ隣接鎖はfrustrationの関係にあり、一応このクラスへの所属が理解できる。しかし、AとBクラスへの所属については、以上観点からだけでは全く理解できない。その解明は今後の重要な課題と考える。

(II) 現在、これら錯体の混合原子価状態は1D系特有のパーエルス状態という解釈が定着している。一方、3D的混合原子状態にあるBaBiO₃では、負U状態の解釈がなされている。パーエルス状態はTとSとの、また負U状態はUとSとの大小関係に由来するもので、T, U, S三者が共存するこれら錯体で、いずれの解釈がより真実に近いかを明らかにすることは大事なことであろう。

物性研究所談話会

日 時 1985年2月18日（月）2時～3時
場 所 物性研究所旧棟1階 講義室
講 師 Dr. W. Gudat
(所属) (KFA, Jülich)
題 目 Bulk and Surface Electronic Structures of Ferromagnets at Finite Temperatures by Means of Spin-Polarized Electron Spectroscopy

要 旨：

スピン偏極光電子や逆光電子放出の手法による強磁性体の電子状態に関する研究から、最近の話題についてお話ししていただく予定です。

日 時 1985年2月18日（月）4時～5時
場 所 物性研究所旧棟1階 講義室
講 師 松岡正浩氏
(所属) (物性研究所)
題 目 固体の超短時間コヒーレント分光学

要 旨：

フォトンエコー法によって代表される種々の方法を用いたコヒーレント分光学の今後の最も重要な領域は、ピコ秒以下の超短時間における固体等の凝縮系の相互作用の研究であろう。

我々は目下その準備を進めているが、その準備状況の報告として、transform limited pulse や nontransform limited pulse を用いる分光法 (T_2 および T_1 の測定) の原理とその解析、レーザーシステムと各種試料（結晶中不純物イオン、分子性結晶、アモルファス半導体など）、またこれらの研究の狙いなどについて述べる。

日 時 1985年2月25日（月）4時～5時
場 所 物性研究所旧棟1階 講義室
講 師 外村彰氏
(所属) (日立中央研究所)
題 目 電子線ホログラフィーとその応用
——電子波の位相を見る——

要　　旨：

光の位相情報は、いろいろな目的に有効に利用されているが、電子の波動関数の位相は、これまでほとんど利用されることとなかった。ところが、最近開発された干渉性のよい電子線と“電子線ホログラフィー”と呼ばれる新しいテクニックによって、光と同じ様に自在に電子の位相情報が読み出せる様になった。これより、可能性の開けた応用——ミクロな磁力線観察、わずかな厚さ変化の測定、ポテンシャルの観測可能性等——について紹介する。

物性研ニュース

人 事 異 動

発令年月日	氏 名	異 動 事 項	現(旧)官職
昭 60. 1. 1	毛 利 信 男	極限物性部門超高压 教授に昇任	(北大理学部) 助教授

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 1488 Surface Tension of Liquid ${}^4\text{He}$ — Surface Energy of the Bose-Einstein Condensate —. by Masaaki Iino, Masaru Suzuki and Akira J. Ikushima.
- No. 1489 Core-Exciton Induced Resonant Photoemission in Amorphous GeSe₂. by Koichi Inoue, Mitsuaki Kobayashi, Kazuo Murase, Masaki Taniguchi and Shigemasa Suga.
- No. 1490 Gap States in Hydrogenated Amorphous Silicon: The Origins of the Light-Induced ESR and the Low Energy Luminescence. by Kazuo Morigaki and Mihoko Yoshida.
- No. 1491 A Laboratory Instrument for Generating Magnetic Fields over 200 Tesla with Single Turn Coils. by Koichi Nakao, Fritz Herlach, Tsuneaki Goto, Shojiro Takeyama, Toshiro Sakakibara and Noboru Miura.
- No. 1492 Magnetism of TiBe₂. by Shigeru Takagi and Hiroshi Yasuoka.
- No. 1493 Crossover from Harmless to Devil's Staircase in the One-Dimensional Lattice Gas Model, by Kazumasa Shinjo and Tomohei Sasada.
- No. 1494 Synchrotron Radiation Spectroscopy of Solids. by Shigemasa Suga.
- No. 1495 Frustration, Entropy and Order without Periodicity in the One-

Dimensional Lattice Gas Model. by Kazumasa Shinjo and Tomohei Sasada.

- No. 1496 Superconducting Transition Temperature of Dirty Thin Film in Weakly Localized Regime. by Hiromichi Ebisawa, Hidetoshi Fukuyama and Sadamichi Maekawa.
- No. 1497 Light Scattering by Electronic Excitation in n type $\text{GaAs} - \text{Al}_x \text{Ga}_{1-x}$ Superlattices. by Shinichi Katayama and Tsuneya Ando.
- No. 1498 Landau-Level Broadening in $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ Heterojunctions. by Tsuneya Ando and Yoshimasa Murayama.
- No. 1499 Hole Subband at $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ Heterojunctions and Quantum Wells. by Tsuneya Ando.

編 集 後 記

厳しい寒さの冬も、峠を越した感があり、春遠からずと云うところで
しょうか。

“物性研だより”の記事ができるだけ幅広い読者にアピールする様に
と、いろいろなトピックスをのせる努力をしておりますが、今回は、研
究室だよりの他に、酒井明氏の Bell 研究所滞在の感想、勝木渥先生の
物性研究資料室についての寄稿などをおさめる事ができました。

興味ある話題の提供をはじめ、物性研だより、又、物性研究所への要望、
御意見をお待ちしています。

次号の〆切は4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

桜井利夫

菅野利暁

