

物性研だより

第38卷
第2号

1998年7月

目 次

物性研究所を離れて	澤 博	1
物性研究所短期研究会報告		
○ 「遷移金属化合物の磁性、超伝導、金属－絶縁体転移」	3	
世話人 藤森 淳、鹿又 武、後藤恒昭、鈴木 直、毛利信男、 志賀正幸		
「中性子散乱の応用研究」研究会報告	46	
物性研究所談話会	93	
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助手公募	96	
○ 東京大学物性研究所 助手公募	98	
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	100	
編集後記		

東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

物性研究所を離れて

千葉大学理学部物理 澤 博

助手の任期満了で奇跡的に物性研究所を後にすることが出来て、早くも2年以上が過ぎました。私が物性研究所の新物質開発部門X線測定室の助手になったとき、そこには真新しい四軸型回折装置とこれまた新しい封入管のX線発生源があつただけで、私よりも年老いた装置や機械が並んでいる博物館倉庫と見紛うばかりの暗い部屋でした。しかもその内のいくつかはまだ現役で使用していました。制御用のコンピュータも某公立大学でお払い箱になったワークステーションの横流れといったありさまで、パソコンすらありませんでした。学生時代に共同利用や施設見学で見てきたびかぴかの物性研とはおよそかけ離れた姿に驚いたものです。かくいう私も、助手公募の面接で「有機物の構造解析はX線屋としての醍醐味です」などと大言壯語を吐いたものの、実際には単結晶の構造解析は行ったこともなく、学位論文を含めてそれまで扱ってきたのは合金系と酸化物の多結晶体ばかりで単結晶の構造解析に関しては素人同然という、ソフトもハードも物性研始まって以来の異常事態だったのではないか？（今明かされる衝撃の事実）。この状況下で一年近くも丁稚奉公同然に既知物質や新物質の構造解析を加藤礼三先生に手取り足取り教わりながら、なんとか外に出しても恥ずかしくない結果を出せるところまで漕ぎつけ、更に物性研の底力（？）を彷彿とさせるように次々に新しい装置の納入が行われるのを目の当たりにしました。当時の規格としては最大出力だった18kWの回転対陰極型の発生装置、冷凍機と組み合せた極低温ラウエカメラ（これは自作）、もう一台の四軸型回折系に構造解析用の最新型ワークステーションと、見学者がきても恥ずかしくない装置群が瞬く間に揃っていきました。極めつけが、助手として採用された時に公約した低温下構造解析のための装置で、イメージングプレートと極低温冷凍機の組み合せにより実現しました。これが想像以上に物性研究に有効で大変楽しませてもらいました。この間、共同利用施設と銘打ちながらも依頼された粉末及び多結晶資料の解析は殆ど引き受けられる状況になく、所内の先生方には大変ご迷惑をおかけし、また様々な場面で助けていただきました。特にまともな粉末回折装置が共通X線室になかったために、当時の新物質開発部門の武居先生、上田先生にマシンタイムを提供していただいてその場をしのぐという有り様で、利用に来ていた大学院生に「助け合いの精神」について講釈して、諸先生方にお礼を言ってもらったものです。私が離れる直前には完全自動調整機構付きの最新式粉末回折装置が2台納入され、その後もX線測定室は快進撃を続けています。

私が在籍していた期間には、研究所内外との共同研究として有機伝導体、有機磁性体、酸化物磁性体、酸化物伝導体、重い電子系合金、更には準結晶も持ち込まれ、その度に有意義な議論をして頂けたことは、素晴らしい経験でした。私の主な研究は前出の加藤先生と加藤研のスタッフや学生

の方々との共同で行つてきました。特に分子性伝導体DCNQ12Cu系では低温における構造相転移及び電子状態が極めて重要なキーを担つており、低温構造解析によって思う存分研究させていただけたことは至福の喜びでした。物性研に来る以前の私の研究が主に酸化物高温超伝導体の探索というやはり構造解析が重要な役割を担う分野であったこともあり、X線構造解析が最近の物性物理に改めて大きく貢献する現場に立ち会う事ができ、物性研の某理論の先生は「君はどこに行っても面白い系に恵まれているね」としみじみいわれたことが印象に残っています。

物性研時代に欠落していたことはやはり学生の教育という面でしょう。もちろん普通の大学の助手が通常被るこのノルマから殆ど解放されているがために、自分達の研究だけに没頭できるわけですが、地方大学の助教授になろうものなら突然振って沸いたかのように物理や化学とあまり縁のなさそうな学部学科の物理の授業における教育効果なるものと直面などして面食らってしまうという事態も起きてしまいます。考えてみれば、物性研に出入りしている大学院生は各自の夢を抱えて研究しているのが当たり前であるのに対して、「今日の大学生には夢というものは教育して与えなければならない」とまことしやかに語られているのには、非常にびっくりしました。たった5年間で浦島太郎の気分です。現在、私の研究室の大学院生も共同研究で物性研にお世話になっておりますが、やはり夢を抱えた学生が扉を叩きつづける物性研でありつづけてほしいと切に願う今日このごろです。

最後になりましたが、助手時代には多くの方々にご支援いただきました。列挙いたしますと更にもう一ページほども書き綴らなければなりませんので割愛させていただきますが、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。近々に物性研が柏に移転しますと同郷ということになりますので、これからもよろしくお願ひいたします。

物性研究所短期研究会報告

「遷移金属化合物の磁性、超伝導、金属一絶縁体転移」

日 時 1998年 6月15日（月）10:00 開始

6月16日（火）16:46 終了

場 所 物性研究所Q棟講義室

世話人 藤森淳
鹿又武
後藤恒昭
鈴木直
毛利信男
志賀正幸

遷移金属化合物は、d電子間の相互作用が原因で多様な磁性、伝導性を示すことから非常に多くの研究がされてきた。近年、酸化物における高温超伝導、巨大磁気抵抗などが注目される一方で、カルコゲナイト、シリサイド、金属間化合物等でも、新物質開発や新規物性の発見、新しい視点による物性・電子状態の見直しが次々に行われ大きな発展があった。例えば遍歴電子メタ磁性、フラストレートした系の巨大スピンのゆらぎ、Cr, MnSiなどの遍歴磁性の見直し、FeSiなどの“近藤絶縁体”的振る舞い、金属一絶縁体転移、磁性と超伝導の共存、1次元、2次元物質の研究などが挙げられる。これらの発展には、物質開発とともに、NMR、中性子散乱、光電子分光などのミクロな測定手段の発展、超高压、超強磁場及びそれらの複合条件下の物性測定など実験技術の進展によるところが大きい。また理論的には、電子状態の第一原理計算の発展、スピンゆらぎの理論の発展が重要な役割を果たしている。このような時期にあたり、遷移金属化合物研究の最近の進展を踏まえて議論を行い、今後の展望を見据えるために本研究会が計画された。研究会には多くの参加者が集まり重要な話題が数多く提供され、2日間にわたって熱心で活発な議論が行われた。

以下にプログラムと講演要旨を掲載する。

プロ グ ラ ム

6月15日（月）

10:00 はじめに 藤森 淳（東大理）

<遍歴電子磁性 I> 座長：鹿又 武（東北学院大）

10:05 強磁場高圧下における遍歴電子メタ磁性体の磁気的な振舞い 後藤 恒昭（物性研）

10:45 高圧下でのMnSiの磁性 山田 銹二（信州大理）

11:05 Cu₂Sb型Mn金属間化合物の高圧下の磁性 遠藤 将一（阪大極限セク-）

11:25 RMn₂Ge₂の多重磁気転移 和田 裕文（京大工）

11:45 遍歴電子反強磁性体(Mn, Fe)₃Siの磁気励起 山口 泰男（東北大金研）

12:05-13:25 昼 休 み

<遍歴電子磁性 II> 座長：後藤 恒昭（物性研）

13:25 Ce₂Fe₁₇の巨大磁気抵抗 藤井 博信（広島大総合）

13:45 強磁場下におけるFeRh_{1-x}Pd_x合金の磁場誘起相転 宮島 英紀（慶大理工）

14:05 Pd-, Pt-3d遷移金属合金に於ける長周期構造 角田 順彦（早大理工）

14:25 鉄窒化物のメスバウター分光 那須 三郎（阪大基礎工）

14:45 遍歴電子磁性における量子ゆらぎ 高橋 慶紀（姫路工大）

15:15 (Sr, Ca)RuO₃における¹⁷O NMR
－核磁気緩和による動的スケーリングの観測－ 吉村 一良（京大理）

15:35-15:50 休憩

<ホイスラー、アモルファス、Mn酸化物> 座長：望月 和子（岡山理科大）

15:50 高圧力下における遷移金属化合物の磁性 鹿又 武（東北学院大工）

16:10 ホイスラー相におけるハーフメタリック化合物 石田 尚治（鹿児島大理）

16:30 ホイスラー合金Fe_{2+x}V_{1-x}(Al, Ga)における巨大磁気抵抗と金属-絶縁体転移 遠藤 慶三（東医大）

16:50 アモルファスFe合金の磁性 梯 祥郎（北海道工大）

- 17:10 Mn酸化物ペロブスカイトの磁気光スペクトルと高分解光電子分光
菅 滋正（阪大基礎工）
- 17:30 La_{1-x}Sr_xMnO₃(x~0.12)における磁場誘起軌道秩序
廣田 和馬（東北大理）

18:00- 懇親会

6月16日（火）

- <超伝導、新物質、新物性>
座長：毛利 信男（物性研）
- 9:00 反強磁性及び超伝導性化合物Cu_{1.5}Co_{1.5}S₄の研究
宮谷 和雄（愛媛大工）
- 9:20 満たされたスクッテルド鉱型希土類化合物の物性
関根ちひろ、城谷 一民（室蘭工大）
- 9:40 MRuP系のNMR
西原 弘訓、鈴木 紀善（竜谷大）
鹿又 武（東北学院大工）
- 10:00 圧力によるNbSe₃の異常磁気抵抗の消失
山谷 和彦（北大工）

10:20-10:30 休憩

- <フラストレーション>
座長：鈴木 直
- 10:30 フラストレートした遍歴電子系の磁性とスピニのゆらぎ
志賀 正幸（京大工）
- 11:10 パイロクロア格子上ハイゼンベルグ反強磁性体の低エネルギー状態
磯田 誠（福山大一般教育）
- 11:30 β Mn合金の電気抵抗
中井 裕（静岡理工科大）
- 11:50 高圧下におけるYMn₂の磁性
鄭 国慶、北岡 良雄（阪大基礎工）

12:10-13:30 昼休み

- <電子構造>
座長：志賀 正幸
- 13:30 NiAs型化合物の電子状態に関する最近の進展
望月 和子（岡山理科大）
- 13:50 遷移金属ピニクタイトのdHvA効果
上村 孝（東北大理）
- 14:10 遷移金属化合物の電子帯構造と相関効果
白井 正文（阪大基礎工）
- 14:30 Mn化合物の光電子分光
藤森 淳（東大理）

14:50-15:00 休憩

<金属-絶縁体転移>

座長：藤森 淳（東大理工）

15:00 CuIr₂S₄の金属-絶縁体転移及びBaNbS_{3+δ}の抵抗異常 永田 正一（室蘭工大）

15:20 金属-絶縁体転移の光スペクトル 難波 孝夫（神戸大自然科学）

15:40 強相関電子系NiSの金属-非金属転移と不純物ドーピング効果
的場 正憲（慶應大理工）

16:00 BaCo_{1-x}Ni_xS₂の金属絶縁体転移 安井 幸夫, 佐藤 正俊（名大理工）

16:20 NiS_{2-x}Se_xの金属絶縁体転移 宮坂 茂樹, 高木 英典（物性研）

16:40 おわりに 鹿又 武（東北学院大）

強磁場・高圧下における遍歴電子メタ磁性体の磁気的な振舞い

東大物性研 後藤恒昭

3d遷移金属化合物の中に，“強磁性に近い金属”が存在する(典型物質：Co基ラーベス相化合物)。これらの物質は電子比熱係数γが大きく、帯磁率は異常な温度依存性を示す。多数のCo基ラーベス相化合物の研究から、これらの物質は強磁場を加えるとメタ磁性転移し、転移磁場と帯磁率異常との間には一定の関係が存在することが明らかになった。すなわち、帯磁率異常とメタ磁性は同じ原因(特異な電子構造)によって生ずることが明らかになった。一方、これらのメタ磁性は、一般に、強磁性が不安定化する領域の近傍に低い転移磁場B_cを持って出現し、不安定領域を離れるにしたがって、B_cは上昇する。この事実は、メタ磁性の発現が強磁性の不安定性と密接に関連していることを示唆し、これら二つの現象は、統一的に理解すべき現象と考えられる。そこで、典型的なメタ磁性体としてパイライト化合物Co(S_{1-x}, Se_x)₂とMnSiを取り上げ系統的に研究した。

強磁性体CoS₂のT_c=122Kにおける転移は2次である。10%のSeで置換すると、T_cは27Kに急減し、強磁性相転は1次に変化する(Se置換は高圧を加えたことと同等)。また、T_c直上の常磁性温度領域ではシャープなメタ磁性が出現する。x≥0.12では、Co(S_{1-x}, Se_x)₂は常磁性体となり、メタ磁性が観測された。メタ磁性転移は、温度の上昇とともにブロードになり、転移磁場はT²に比例した上昇を示す。キュリー温度およびメタ磁性の消失する温度を実験的に決定し、(x-T)平面上で磁気相図を決定した。その結果、CoS₂に1%のSeを置換すると強磁性転移は2次から1次に変化し、11%のSe置換で強磁性が消失することが判明した。1次の転移を示す領域では、T_c直上でメ

タ磁性が発現し、ある温度 T_0 で消失する。Seが11%以上の常磁性領域ではメタ磁性が観測され、ある温度 T_0 で消失する。この T_0 は強磁性領域で観測されるメタ磁性の T_0 と連続的につながる。一方、CoS₂に圧力を加えると、4kbar以上で強磁性転移は1次となる。この高圧領域では、 T_c 直上でメタ磁性が観測された。一方、Co(S_{0.9}Se_{0.1})₂では、圧力を加えると T_c は急激に減少し、2.5kbar以上において常磁性状態となり、強磁場中でメタ磁性が観測される。 T_c の圧力効果を求めるとき $dT_c/dP=11\text{K/kbar}$ と異常に大きい。上記の磁気的な振る舞いはMoriyaによって理論的に求められた磁気相図を用いて定性的に説明することができる。

MnSiの $T_c=29\text{K}$ における転移は2次であるが、約12kbarの高圧を加えると転移は2次に変化し、14.9kbarで強磁性が消失する。この物質は、強磁性の消失する領域で非フェルミ液体的な振舞いを示すことで、注目を集めた。強磁性領域で磁場を加えると、ヘリカル構造からコニカル構造を経て、磁化が飽和することが観測された。ヘリカル-コニカル転移磁場は圧力の増加と共に減少する。常磁性領域の15.4kbarで磁化過程を測定したところ、常磁性状態からコニカル状態にメタ磁性転移し、さらに磁場を増加すると飽和することが観測された。このような、複雑なメタ磁性転移はジャロシンスキイ・守谷相互作用の存在によると考えられる。圧力による2次から1次への強磁性転移の変化、メタ磁性の発現はMnSiが典型的なメタ磁性体であることを示している。強磁性が消失する臨界圧力近傍における非フェルミ液体的な振舞いは、スピンの揺らぎが原因で生ずるものと思われる。

高圧下でのMnSiの磁性

信州大学理学部 山田 銳二

B20型結晶構造をもつ金属間化合物 MnSi は $T_N=29\text{K}$ 、周期が180 Åのヘリカルなスピン構造をもつ磁性体であるが、6.2 kOeの外部磁場で Mn あたり約 $0.4\mu_B$ の弱い強磁性体に転移する遍歴電子磁性体である。最近この化合物に対し、高圧、強磁場測定が行われ、約15kbarで常磁性に転移すること、高圧下で常磁性帶磁率の温度変化に極大が現れること、強磁場によりメタ磁性転移を起こすことが見出された。本研究では、格子定数を変化させて電子構造を計算し、高圧下でのメタ磁性転移と帶磁率極大現象の関連について議論する。

LMTO-ASA法を用いた第一原理計算により、total energyを格子定数の関数として計算された。total energyが最も低い状態は常磁性状態となるが、非常に近いenergyをもつ強磁性状態が存在し、その磁気モーメントはMnあたり $0.4\mu_B$ である。fixed - spin - moment法により、強磁性状態と常磁性状態のエネルギー差 $\Delta E(M)$ が求められる。 $\Delta E(M)$ の計算結果は、次の式で非常に良く表される。

$$\Delta E(M) = \frac{1}{2} aM^2 + \frac{1}{4} bM^4 + \frac{1}{6} cM^6 + \frac{1}{8} dM^8 + \frac{1}{10} eM^{10} \quad (1)$$

このように評価された係数 a, b, c, d, e の特徴として、 a のみが格子定数に依存し、他の係数はほとんどそれに依存していないこと、 b と d が負で、 c と e が正であることが挙げられる。この計算結果を用いて、スピニ振らぎを考慮した状態方程式を求め、帶磁率の温度変化、メタ磁性転移、キュリー温度での1次と2次転移について計算した。

次のような結果が得られた。

1. バンド計算による帶磁率や磁化の圧力依存性の計算結果は、ほぼ実験値と一致する。
2. fixed-spin-moment法で得られた(1)式の a, b, c, d, e の値を用い、thermal spin fluctuations の影響を取り入れると、
 - 2-1) 常磁性帶磁率が極大となる温度は、圧力にはほとんど依存しない。
 - 2-2) メタ磁性が、わずかな格子定数の領域で起きる。転移磁場は比較的小さい。
 - 2-3) 磁化の1次転移が、わずかな格子定数の領域でのみ起きる。

これらの結果は、実験と一致している。また、同じ結晶構造をもつFeSi, CoSiの磁性もバンド構造から説明できそうである。

Cu₂Sb型Mn金属間化合物の高圧下の磁性

大阪大学極限科学研究中心 遠藤 将一

正方晶Cu₂Sb型結晶構造をもつMn化合物について磁性の圧力効果を調べた。

(1) Mn_{2-x}Cr_xSb

Mn₂Sbは図1の結晶構造をもちMn原子には2つのサイト(Mn_I, Mn_{II})があり、それぞれ2次元的に配置している。Mn原子の磁気モーメントは Mn_I では $-2.13\mu_B$, Mn_{II} では $3.87\mu_B$ であり、互いに反対方向を向いてフェリ磁性を示している。1 GPaでは磁化は減少し、鈴木らによるバンド計算の結果と定性的には一致した。

Mnを原子半径の小さいCrで置き換えた系Mn_{2-x}Cr_xSbでは低温でフェリ磁性から反強磁性へと一次の相転移を起こすことが知られている。 $x=0.08$ までの試料について外部磁場1.5Tの下で1 GPaまでのM-T曲線を得た。それらの結果は図2のようにまとめられた。

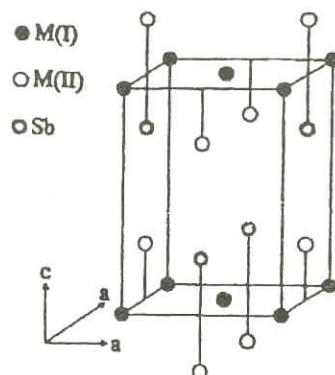
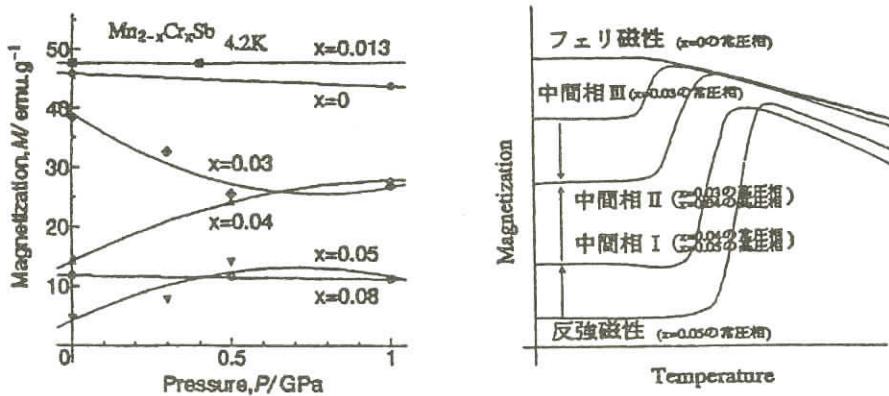


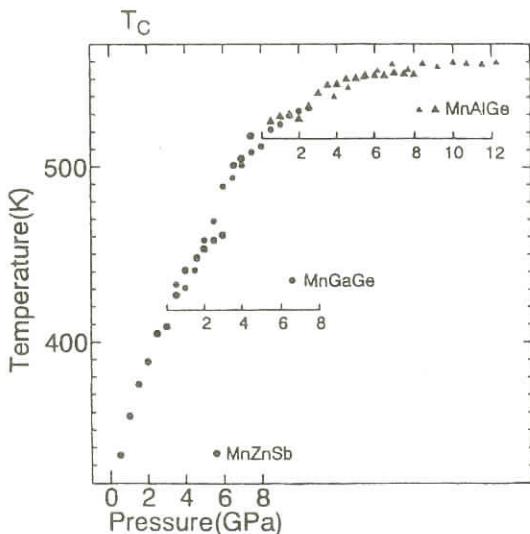
図1 正方晶Cu₂Sb型結晶構造

図2 Mn_{2-x}Cr_xSbの低温での中間相

大きい磁化をもつフェリ磁性相とわずかな磁化の反強磁性相との間を4つに分割するような磁化の値をもつ、少なくとも3つの中間相が、 x の異なる常圧相、高圧相を含めて存在する。

(2) MnZnSb, MnGaGe, MnAlGe

Mn₂SbのMn_{II}サイトの位置をZn, Ga, Alで、またSbはそのままGeで置換した3つの化合物ではMnは(001)面内サイトIだけになり、面内でのMn–Mn原子間距離はMn–Mn層間の半分以下となって、擬2次元層状構造をもつ強磁性体となる。Mn原子1個あたりの磁気モーメントは $1.6\mu_B$ である。これらについて高温高圧下で電気抵抗を測定し、 T_c の圧力依存性を調べた。得られた結果について、3つの化合物の T_c が連続するように配列したものを図3に示す。加圧による T_c の上昇は、2つの非磁性原子相をはさんだMn–Mn間のRKKYタイプの強磁性相互作用がc軸の格子定数の減少により、強められたことによると説明される。一方、低温における磁化は圧力により減少したが、Mnの2次元遍歴電子性により、加圧によりMnの3dバンド幅が広がり、状態密度が減少することによるとして説明される。

図3 3つの化合物の T_c の圧力依存

RMn₂Ge₂ の多重磁気転移

京大院工 和田 裕文

A. Sokolov

志賀 正幸

東大物性研 後藤 恒昭

RMn₂Ge₂化合物の磁性については1980年代に広島大学の藤井教授、山口大学の繁岡博士のグループで詳細な研究が行われており、多彩な磁性を示すことが報告されている。その結果を要約すると、Mn副格子はc面内のMn-Mn原子間距離が臨界値より大きいとき強磁性を、小さい場合は反強磁性を示す。Mn-Mn距離が臨界値の付近では、温度上昇につれて反強磁性から強磁性への転移が観測される。またR-Mnの相互作用が強いR=Gd, Tb, Dyでは、高温ではMnのみの反強磁性を示すが、低温でRのモーメントとMnのモーメントが反強磁的に結合したフェリ磁性が実現する。一方、より重い希土類ではR=Mnの相互作用が小さくMnの反強磁性は低温まで続き、Rのみが低温でオーダーする。ということである。

このようなシナリオが正しいかどうかを調べるために、今回GdMn₂Ge₂を出発点として、Gdを原子半径の大きいLaと小さいYで置換した系の磁性を調べた。その結果以下のような事が明らかになった。

- 1) Gd_{1-x}La_xMn₂Ge₂では0.04≤x≤0.08の組成範囲で、低温からフェリ磁性-反強磁性-フェリ磁性が出現する。このような振る舞いはSmMn₂Ge₂でも観測されている。
- 2) Gd_{1-x}Y_xMn₂Ge₂では、x≤0.2では、低温で反強磁性からフェリ磁性への一次転移が観測されるが、x=0.5ではもはや単純なフェリ磁性は実現せず、Mnは反強磁性を保ったままでGdが独立に強磁的にオーダーする。中間の、0.3≤x≤0.4では温度を下げて行くとMnが反強磁性を保ったままGdが強磁的にオーダーしかけ、その後で突然フェリ磁性への転移することが明らかになった。
- 3) 両者の系とも4.2Kで高磁場でメタ磁性が観測された。このメタ磁性の構造は明らかではないが、その起源は次のように考えられる。Mn副格子はフェリ磁性構造ではGdから分子場を受けているが、外磁場がかかるとトータルの有効磁場は減少する。このため単純なフェリ磁性構造が不安定になり、Mn副格子内に反強磁性相互作用が働いた状態が実現される。

遍歴電子反強磁性体 $(Mn,Fe)_3Si$ の磁気励起

東北大金研 山口泰男

三木寛之

大山研司

Mn_3Si は、その帶磁率の温度変化が Curie - Weiss 則に従わないこと、およびスピン波分散の傾きが高波数領域で非常に急峻になっていることが特徴的な磁性体である。当初はこれと類似の様相を示すものは bcc Cr のみであったが、その後金属伝導をしめす V_2O_3 や高温超伝導体 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 等においても非常に急峻な勾配のスピン波が見いだされ、これは遍歴電子反強磁性体の一つのジャンルをなすものではないかと考えられるようになってきた。これらの中で Mn_3Si は Neel 温度が $T_N = 23K$ と低いことが特長であり、Mn を Fe で置換していくと徐々に局在的な性質が出てくることがわかっている。

急峻な勾配のスピン波の origin は何であるかというのが、最初に出てくる疑問である。我々は $Mn_{2.8}Fe_{0.2}Si$ のスピン波と言われているものが通常の勾配を持ったスピン波と、磁気逆格子点からエネルギー軸方向に立ち上がった磁気励起とに分けられることを見いだした。後者が急峻な勾配のスピン波の本質をなすものではないかと考えられる。ちなみに励起エネルギー 5 meV 程度のところでは両者の強度比はほぼ 1 : 1 である。更に Fe 側に行き帶磁率の温度変化が Curie - Weiss 則に従うようになった Mn_2FeSi ではこの比が 4 : 1 程度になる。このエネルギー軸方向に立ち上がってるのは Stoner 励起ではないかと考えている。

中性子の常磁性散乱の測定においては Mn_3Si は逆格子空間では Gauss 分布、エネルギー方向では Lorentz 分布の形になっており、このような形になるのは他には bcc Cr があるのみである。この二つの磁性体の常磁性散乱はエネルギーおよび温度を T_N で規格化してやると同じ曲線で表すことが出来る。即ち Mn_3Si ではエネルギー方向に 1/10 以下に圧縮した形になっており、この意味で Mn_3Si の T_N が低いことは磁気励起の高エネルギー側を観測する際に有利である。

現在、これら急峻な勾配のスピン波の高エネルギーのところがどうなっているかに多くの人の関心が集まっている、 Mn_3Si の磁気励起の詳細な実験が待たれているところである。

Ce₂Fe₁₇の巨大磁気抵抗

広島大学総合科 藤井博信

福田秀孝

浴野稔一

Univ. of Amsterdam Yuri Janssen

F. R. de Boer

広島大学理学部 井澤公一

鈴木孝至

藤田敏三

原研先端基礎センター 森井幸生

強相関電子系において、スピンとチャージが絡み合って織りなす伝導現象の異常な振る舞いに興味が集中している。最近、我々はTh₂Zn₁₇型-rhombohedral構造をもつCe₂Fe₁₇が低温においてメタ磁性転移に伴って巨大磁気抵抗を示す事を見いだしたので、その結果を報告する。これは、Feを含むバルク状化合物系では初めての例である。本研究において、我々はCe₂Fe₁₇の良質な単相試料を作製し、磁化、電気伝導、比熱の磁場効果および中性子回折実験を行い、Ce₂Fe₁₇の示す巨大磁気抵抗の性質を明らかにすると同時に、その発生起源について考察した。磁化測定の結果より、Ce₂Fe₁₇は温度の降下とともに、T_N=215K以下でAF-II(ヘリカル構造)に転移し、さらにT_c=125K以下でAF-I(unknown相)へ転移する事を明らかにした。これまででは、T_c以下では強磁性成分を持ったファン構造であると報告されていた。本研究では、AF-I相およびAF-II相の磁気構造を決定するために、Ce₂Fe₁₇の粉末中性子回折実験を行った。その結果、AF-II相はこれまでGivord & Lemaireが主張しているように、Fe部分格子のc-面内を向いた磁気モーメントが波数ベクトルQ=0.0372Å⁻¹でc-軸方向に進むヘリカル構造であることが判明した。このとき、平均のFeの磁気モーメントを評価すると、1.5μ_Bの値を得た。しかし、低温のAF-I相は、これまで主張してきた単純なファン構造やヘリカル構造ではなく、c-軸方向に二倍の超格子磁気セルから発達した波数ベクトルQ=0.0435Å⁻¹c-軸方向に進む二倍格子変調ヘリカル構造をしているを見いだした。しかし、粉末試料による中性子回折実験からは、具体的な磁気構造を決定する事はできなかった。伝導現象の測定より、Ce₂Fe₁₇の巨大磁気抵抗はT_c以下においてのみ観測された。T=4.2Kにおいて、磁化は約1T付近で二倍格子変調ヘリカル構造から強磁性へのメタ磁性転移を示し、それに伴って電気抵抗が急速に減少した。このとき、磁気抵抗効果を $\Delta\rho/\rho = (\rho_{AF} - \rho_F)/\rho_{AF}$ と定義すると、 $\Delta\rho/\rho = 0.85$ に達した。これは、ウラン系のモデル物質として知られるUNiGaに匹敵する巨大磁気抵抗である。次に、我々は巨大磁気抵抗効果の起源を探る目的で、Ce₂Fe₁₇の比熱の磁場効果を測定した。無磁場中での電子比熱係数はγ=380 mJ/mole/K²で、

2.5Tの磁場を作用すると約20%減少した。この異常に大きな γ はCeの価数揺動状態を反映しており、二倍格子変調ヘリカル構造から強磁性への転移にともなう γ の減少は、フェルミ面の形状の変化を示唆している。この時なにが起こるのであろうか。巨大磁気抵抗はAF I相においてのみ観測された。つまり、Fe部分格子の磁気モーメントがc-軸に沿って長周期構造を取ることよりもむしろ、二倍の超格子磁気セルを形成することと関連がある。単純に考えると、二倍超格子磁気セルの形成により、フェルミ面にスーパーゾーンギャップが形成され、それがメタ磁性転移によって強磁性配列に変わると潰れ、伝導性が高まるとして理解されよう。しかし、Ceサプラティスが巨大磁気抵抗になんら寄与していないのかどうか現時点では不明である。今後、Lu₂Fe₁₇系についても同様の実験を計画している。

強磁場下におけるFeRh_{1-x}Pd_x合金の磁場誘起相転移

慶大・理工 宮島英紀

湯浅裕美

瀧澤香織

小野輝男

東大・物性研 三田村裕幸

羽根慎吾

後藤恒昭

1. はじめに

bcc FeRh合金は、CsCl型規則構造をとり、温度の上昇に伴い、約400Kで反強磁性から強磁性に一次転移をする特異な遍歴電子型磁性体である。また、Rh原子をPdやPt原子に置換した3元系では、面心立方晶(fcc)、体心正方晶(bct)、体心斜方晶(bco)など遷移金属合金では珍しい低対称な結晶構造をとり、それに伴って反強磁性(AF)、強磁性(FM)、常磁性(PM)の3つの磁気相が競合・共存する。この原因の一つとしてバンドヤーンテラー効果などが考えられている。今回は、強磁場を印加したときに生じる一次相転移を中心に報告する。

2. 磁気相図

今までに得られたFeRh_{1-x}Pd_x系の磁気相図を図1に示す。PM、FM、AFからなる三重点が $x=0.53$ 、 $T=370\text{K}$ に存在している。また、Pdの組成 $0.30 < x < 0.65$ の領域で低温に冷却するとbct構造をもつ反強磁性相AF'やbco構造をもつ強磁性相FM'が、それぞれbct AF、bct FM相の中に現れる。このように結晶構造に応じて磁気的な3相が拮抗しながら実現していることがこの系

の特徴である。これは磁気的には低対称構造を持つ系が安定であっても、歪みに付随して弾性エネルギーが増大するので、両者の兼ね合いで決まるからである。

3. 磁場誘起相転移

等原子組成のFeRh合金は約50kOeから150kOe程度の強磁場を印加すると、AF相からFM'相へ一次相転移を起こす(McKinnon et al, 1970)。この転移は約20kOe程度の磁気ヒステリシスを伴っているが、磁場に対して可逆的な変化を示している。

一方Fe-Rh-Pd系では印加磁場に対して非可逆的な一次転移を示すと同時に磁場を印加する履歴に応じてFM相の体積比と残留磁化が漸次増大していく。図2にFeRh_{0.48}Pd_{0.52}の場合の例を示す。図中の数字は最高400kOeの磁場を印加した回数である。

4. 議論

このような磁気相転移はについてFM相とAF相の磁気モーメントの差から臨界磁場 H_c を求めるとき、bcc FeRh合金の場合には測定値と計算値はほぼ一致するが、Fe-Rh-Pd系の場合には1桁以上計算値が大きくなる。この理由はよくわからないが、bct構造をもつFMが磁気的にはより安定であるため、FMがAFの中で成長するために必要な磁場は小さくて済むものと考えられる。

研究開始当初に考えられていたような単純な遍歴電子系では説明できない現象がいくつか見つかり、磁気弾性効果を取り入れて考察する必要があろう。

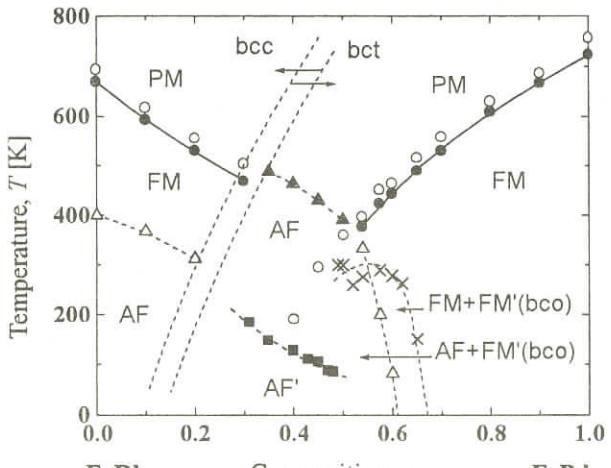


図1

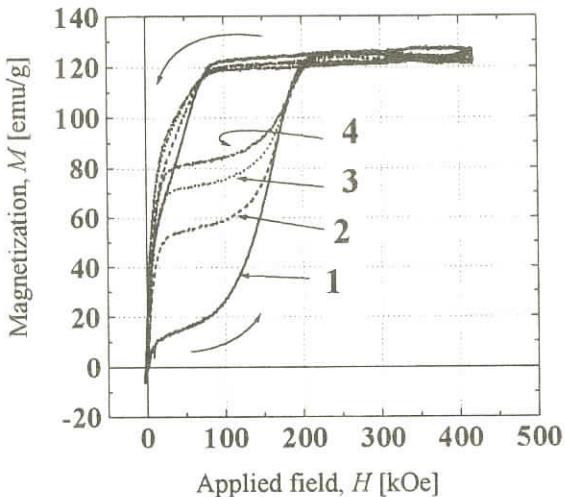


図2

Pd-, Pt-3d 遷移金属合金に於ける長周期構造

早大理工 角田 賴彦

金属に不純物をドープした時、伝導電子は不純物ポテンシャルを遮蔽しようとするが、その遮蔽はフェルミ波数の2倍の周期で振動しながら減衰する事が知られている(Friedel Oscillation)。磁性不純物に対しては伝導電子のスピン偏極の波が生じる(sd-相互作用)。この振動を直接回折法で見ることは、濃度が低すぎると振幅が小さすぎるために通常不可能である。しかし、不純物濃度を数%まで増やし、更にフェルミ面が特殊な形状を保持している場合は不純物同士はこの波を通して相互作用し、フェルミ面の形状を反映した長周期構造が観測される。CuMn合金のスピン密度波の短距離秩序はその代表的な例である。しかし不純物ポテンシャルを変化させた時にどのような遮蔽効果が現れるかを系統的に調べる研究はこれまで為されていない。

Pd及びPtは適当な濃度まですべての3d遷移金属と合金を作り、フェルミ面も結晶軸方向に平行な面が存在する事に注目し、Pd及びPtと3d遷移金属(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)との合金を用いて中性子散乱実験を行った。その結果、ドープされる3d遷移金属によって次のような異なる種類の長周期構造が出現することがわかった。

- 1) 濃度密度波-PdV, PtV, PtCrのような非磁性金属をドープした時,
- 2) スピン密度波-PdCr, PdMn, PtMn等の反強磁性金属をドープした場合,
- 3) 強磁性スピンの横波変調波-PdFe, PtFe, PdCo, PtCoのような巨大磁気モーメント系, の3種類の波が観測される。ちなみにPdNi, PtNiでは長周期構造は現われない。これらの波はすべて[100]軸方向に伝播し、ドープされる不純物の濃度によって波長が一様に変化するという、フェルミ面の反映である特徴を備えている。但し、波長の濃度依存性は個々の不純物によってまちまちで、単純なRigidBand的な描像は正しくないことを示している。これらの系に共通の重要な特徴は、これらの波が長距離に及ばず、せいぜい格子間隔の3~10倍程度に止まっている事である。この原因は原子の無秩序配列と、格子に非整合な波であることが相俟って起こっていると考えられる。特にPdCr, PdMn等で見られるスピン密度波の短距離秩序は、CuMn合金の場合と同様に、これらの系のスピングラス的な振る舞いの本質的な原因である。

鉄窒化物のメスバウアーフィル

阪大基礎工 那須三郎

樋野村 徹

佐藤真之

BやCおよびN, OはFe中で侵入型格子間位置を占めFeの物性を大きく変化させることが知られている。特に、CおよびNに関する研究は古くから鉄鋼材料の研究とともにに行われ多くのデータが集積されている。Nについての研究では準安定相が巨大磁気モーメントを有すると報告され、また反応性スパッタ法を用いて高濃度窒化物が生成されるなど、再び注目されている。本研究はFeの磁気的性質を簡便に調べることができる⁵⁷Feメスバウアーフィルを用いて、Nについて、すなわちFeN_x[x=0-1]の磁気的性質を調べたものである。得られた結果は下記に示すが、本研究で新しく見いだされた結果は巨大磁気モーメントを有するとされる α'' -Fe₁₆N₂中のFe超微細場の平均値は α -Feの値と変わらないこと、従来、常磁性とされていた ζ -Fe₂Nはネール温度9Kの反強磁性体であること、スパッタ法で作製されたFeNについてNaCl型は反強磁性体で49Tの巨大超微細場を示し、ZnS型は非磁性であることなどである。

- α'' -Fe₁₆N₂ : 強磁性 4d位置のFeは5Kで41Tの大きな超微細場を示すが、化合物全体の平均超微細場の値は α -Feのそれと大きくは変わらない。
- γ' -Fe₄N : 強磁性 37Tの超微細場
- ε -Fe_{3.2}N : 強磁性 キューリー温度はN濃度の増大とともに下降
- ζ -Fe₂N : 反強磁性 T_N=9K, 0.8Tの小さな超微細場
- NaCl-type FeN : 反強磁性 49Tの極めて大きな超微細場と30Tの超微細場
- ZnS-type FeN : 非磁性

遍歴電子磁性におけるスピンの量子ゆらぎ

姫路工業大学理学部 高橋慶紀

磁性体に対する磁場効果の一例として、磁化過程に対するスピンのゆらぎの効果の重要性について、とくに遍歴電子メタ磁性の問題とFeSiの磁化過程を例にとって説明する。

遍歴電子磁性体の磁化過程の理論的な取り扱いは、1電子的な描像に大きく依存してきた。特に基底状態に限れば、1電子励起スペクトルである状態密度曲線のエネルギー依存性と関連付けていろいろな実験結果が解釈されてきた。これに対し、たとえ基底状態であっても、量子ゆらぎの振

幅が磁場により抑制されることにより磁化過程が決まるというスピンのゆらぎの寄与を重要視する別な考え方もある。この考えに立てば磁性体の磁化過程を支配するのは、スピンのゆらぎのスペクトルの性質ということになる。

この後者の立場に立って、簡単な熱力学的な議論によりとくに Y(Co-Al)2 系でなされたメタ磁性に関する、Gotoらによる磁化過程の測定を、YoshimuraらによるNMRの測定、Wadaらによる比熱のふるまいなどと関連付けながら説明する。最近 MnSi に圧力をかけると、磁性が消滅をする近傍でメタ磁性的な性質が現れることが報告されている。そこで観測されている実験結果との関連についても説明する。

FeSi は、その示す異常な磁気的性質が、温度によりスピンのゆらぎの振幅が誘起されるという理論によってその定性的な説明が与えられて以来、実験、理論の両面から関心をもたれている。これまでの考えは、バンド計算によって示されているようなフェルミ順位の周りに狭いエネルギーギャップが存在しているような状態密度曲線の形は、1 電子励起に基づくような描像に基づけば、スピンのゆらぎのモード間結合定数として負の値を導くであろうという予想がその根拠であった。つまり、低温でゆらぎの振幅の急速な発生に都合のよい状況が出現していると考えられていた。以前の Miyajima による磁化測定の解析は、このような考えを支持するような結果を与えていたが、最近になって同様な測定がなされたところ、以前とは全く異なる温度依存性が報告されている 1)。スピンのゆらぎを取り入れた磁化過程の考え方には立つと、理論的にどのような結果が得られるかについても報告する。

- 1) K. Koyama: Private communication.

(Sr,Ca)RuO₃における¹⁷O NMR-核磁気緩和による動的スケーリングの観測

京 大 理 吉 村 一 良

強磁性金属酸化物として知られている SrRuO₃ は強磁性転移温度（キュリー温度）以下で磁気体積効果のために体積が全く変化しないインバー効果を示す。擬二元酸化物系である (Sr_{1-x}Ca_x) RuO₃ は x の増大に伴いキュリー温度は単調に減少し、x=0.6 で強磁性は消失する。更に CaRuO₃ に近づくと強磁性試料と同様にキュリーウィス則は示すが、ウィス温度が負の値を取り、磁気的な長距離秩序は失われる。その際、従来より考えられていた反強磁性的になるのではなく強磁性的な相互作用のまま、パウリ常磁性体となっていることが、比熱測定および核磁気緩和測定の結果明らかになった。

この視点に至って系をながめなおしてみると、4d 強相関電子系の強磁性体 SrRuO₃ において相互作用が弱まっていた時に、量子臨界点 (Quantum Critical Point) をよぎってパウリ常磁性

に至るという系の本質的描像が明らかになってきた。また、その際に、酸素17のスピン・格子緩和時間 T_1 の測定において、温度で割った核磁気緩和率 ($1/T_1T$) がユニフォームな磁化率 χ ($q=0$) に比例する、動的スケーリング則が、強磁性領域、QC領域、パウリ常磁性領域と全ての領域でユニバーサルに成立する事が明らかになった。しかしながら、現在のところ、このユニバーサルなダイナミカルスケーリングを説明できる理論はまだ存在しない。遍歴電子系における統一的動的磁性理論の建設・発展が期待される。

最後に、本研究は、京大・理の我々の研究室の院生、木山隆君、小菅皓二教授、ウィーン工科大学のH.Michor助手、G.Hilscher教授（比熱）およびマサチューセッツ工科大学のT.Imai助教授（核磁気緩和）との共同研究である。

高圧力下における遷移金属化合物の磁性

東北学院大工 鹿 又 武

近年の極端条件下（超高压下、超強磁場下）における物性研究は3d遷移金属化合物のノーマル状態では知ることの出来ない電子状態の新しい側面を明らかにしつつある。中でも高圧力下における磁化の絶対値測定技術は近年めざましい発展を遂げ、多くの遷移金属合金、金属間化合物、化合物の高圧力下における磁化過程や自発磁化の圧力変化が調べられた。本研究会では、我々が最近測定したホイスラー型構造を持つコバルト系金属間化合物の高圧力下における磁気測定の結果について報告する。

コバルト系ホイスラー化合物 Co_2YZ (Y:IV_a , V_a 族元素, Z: III_b , IV_b , V_b 族元素) はコバルト原子当たり $1 \mu_B$ 以下の小さな磁気モーメントを持つ遍歴電子型強磁性体である。図1は Co_2TiSn の各圧力下における初透磁率の温度変化である。図2に示したように、加圧によりキュリー温度 T_c は直線的に減少する ($dT_c/dp = -0.79 \text{ K/kbar}$) が、その圧力微分値の絶対値は他のコバルト系強磁性合金、化合物のものに比べて著しく小さい。一方、 Co_2TiSn の 4.2 K における自発磁化は加圧により直線的に増加する (図3)。以上のように Co_2TiSn の高圧力下の磁化-温度曲線は、常圧力下の磁化-温度曲線と交差する。同じ様な振る舞いが類似型の結晶構造を持つ CoTiSn においても観測された。コバルト型ホイスラー合金のこの特異な高圧力下磁気特性

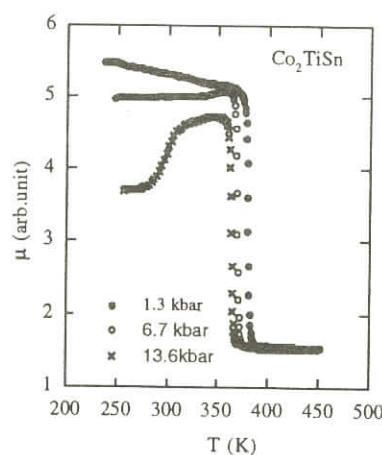


図1

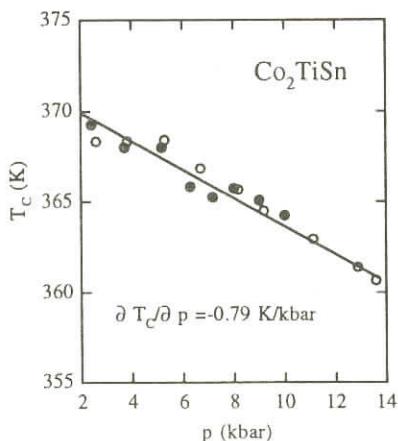


図 2

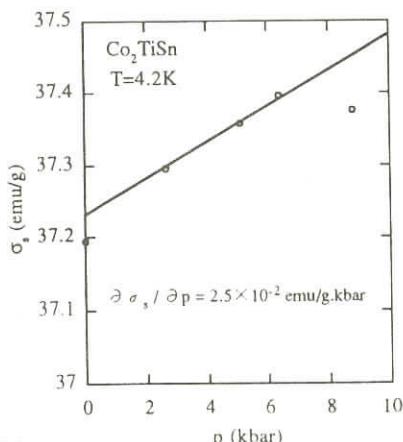


図 3

の起因は現在不明であり、我々は他のコバルト型ホイスラー合金について現在高圧力下磁気測定を行っている。

本研究は東北学院大工相澤忍氏、佐々木達治氏、東北大金研吉田肇博士、金子武次郎博士、東大物性研神島謙二氏、後藤恒昭教授との共同研究です。

ホイスラー相におけるハーフメタリック化合物

鹿児島大学理学部 石 田 尚 治

藤 井 伸 平

東京大学総合文化 浅 野 摂 郎

これまでにホイスラー合金が数多く作製され、主にその磁気的性質が注目されてきた。電気伝導に注目すると、物質は絶縁体、半導体、良導体、超伝導体に分類されてきたが、最近、完全にスピノン分極した電流が得られるハーフメタリック化合物が発見された。これらの化合物はその特徴を生かすいろいろなデバイスが考案される可能性を持っている。

本研究では、C1_b, L2₁型の結晶構造を持つホイスラー化合物に注目し、その電子構造を調べることにより、ハーフメタリック化合物を理論的に予測する。

結果は次の通りである。

1) 化学量論的組成で half-metallic (h.m.) になるもの。

TMnSb (T=Ir, Pt) Co₂MnZ (Z=Si, Ge)

2) 環境などを変えるとh.m.になるもの。

(1) 加圧する(格子定数を小さく)。

TMnSb (T=Rh, Pd)

(2) 原子を置換する(価電子数を変える)。

TMnSb_{1-x}Tex (T=Rh, Pd), Co₂MnAl_{1-x}Si_x,

Co₂MnGa_{1-x}Ge_x, Co₂MnGe_{1-x}As_x, Co₂MnSn_{1-x}Sb_x

(3) 磁気状態を変える。安定な反強磁性状態を強磁性状態にする。

Fe₂MnSi, Ru₂MnZ (Z=Si, P, Sb), RuMnZ (Z=Si, Ge)

(4) 原子配列を変える。C1_b型の化合物は3個の原子配列でh.m.や金属的になる。

Co - Ti - Sn, Co - V - Sb

3) Co₂MnSiとCo₂MnGeの薄膜がh.m.になるかどうかをしらべた。

(1) h.m. 膜を見いだすために役立つ情報。

(a) 膜厚は厚い方が良い。

(b) Co₂MnSiがCo₂MnGeより良い。

(c) (111)膜が(001)膜より良い。

(d) (111)膜の表面はZ原子面が良い。

(2) coated film

Mn面を2層coatした膜はh.m.になる。

その膜は強磁性体ではなく、表面から2層目のMnのモーメントは他のモーメントとは逆向きである。->珍しいh.m. film

ホイスラー合金Fe_{2+x}V_{1-x}(Al, Ga)における巨大磁気抵抗と金属-絶縁体転移

東京医大・物理 遠藤慶三

河宮ら(1)によって、Fe_{2+x}V_{1-x}(Ga, Si)の強磁性領域(x>0)で発見された奇妙な抵抗極大の現象に端を発して、ここでは、Fe_{2+x}V_{1-x}Ga, Fe_{2+y}V_{1-y}Alの系において、x, y~0の磁化消失組成を中心と輸送現象、磁化測定、NMR等の実験を行なった。実験によって発見されたことは、50%に近い負のGMR、L2₁型ホイスラー構造で初めての半導体等である。これを基礎にして、これらの系で金属-絶縁体転移を議論したい。

電気抵抗の例をFe_{2+y}V_{1-y}Alについて次図に示す。温度変化は、明らかに半導体的で、エネルギー・ギャップはy=0で0.07eVと見積もられる。この値は最近の石田らのバンド計算の結果と一致する。y=-0.1では低温で、exp(T^{-1/4})の関数にのり、アンダーソン局在状態が半導体のギャップ中にできていると考えられる。

一方、我々は⁵¹V, ²⁷AlのNMR T₁の温度変化を測定した。その結果は(T₁T)⁻¹=constantになら

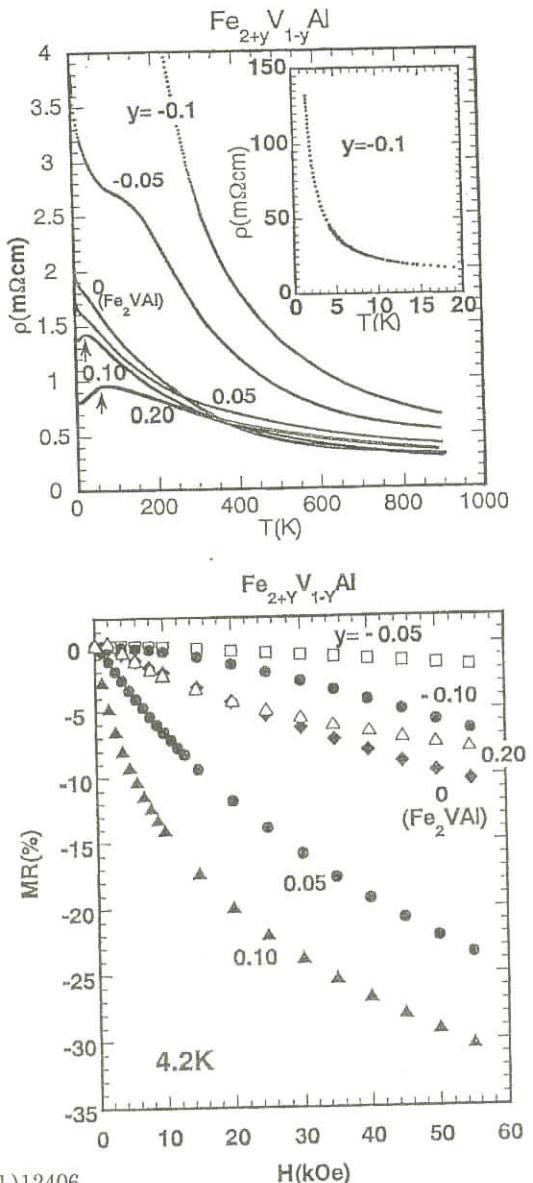
ず、 T_1^{-1} の値はpure Cuより1～2桁小さい。これより、 $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}, \text{Ga})$ は明らかにmetalではなく、heavy doped半導体と結論できる。

Feが増加して、 $x=0, y=0.10$ の磁化が発生しかかる組成で、GMRがそれぞれ -48% , -30% （右図）に達する。磁化測定から、 $x, y>0$ の過剰Feが磁気クラスター（ $3\sim 5\ \mu_B$ ）を作り、適度な数のクラスターによる電子スピンの磁気散乱が今のGMRの一因となっていることは間違いない。何より、今の場合matrixが半導体となっていることが重要であると思われる。

結局、今の状況は半導体中に磁気クラスター（アンダーソン局在？）が存在し、磁場中で磁化の発生と共に金属的となり、ゼロ磁場で常磁性半導体となると考えると、抵抗極大の意味、大きなGMRの意味が明解となる。このM-I転移が①(La, Ca) MnO_3 のタイプか、②Mnを含むII-VI, III-V磁性半導体のタイプか、③別の独自の新しいタイプかを煮詰める必要があると考えている。

(1) N.Kawamiya et.al. Phys. Rev. B44(1991)12406

(2) S.Ishida et.al. private communication



アモルファスFe合金の磁性

北海道工業大学 梶 祥 郎
内 田 尚 志
アル・アッタール

アモルファス磁性合金は構造と磁性の問題を探る上で重要な知見を与えてくれるが、とりわけ、アモルファスFe基合金は90 at. %以上の濃度でアモルファス系に固有の遍歴電子スピングラスが現れることや強磁性(F) - スピングラス(SG)転移近傍で特異な磁気的性質を示すために多くの実験的・理論的な研究がなされてきた。この講演では、アモルファス純Feの磁気相図を中心に、アモルファスFe合金のSG状態についての最近の理論的な進展と現状を次の(1) - (3)に分けて紹介する。

- (1) Collinear SGの理論：シミュレーションで得られたアモルファス構造と非磁性状態の電子構造計算から得られた少数個のパラメーターを用いて有限温度の磁気モーメントの分布を計算する理論的枠組を与えるQこの理論に基づいて計算を行えば、アモルファス Fe付近では、局在モーメント間の非線形磁気相互作用と局所環境効果のために強磁性と反強磁性結合の競合が起こり、構造不規則型遍歴電子SGが生じることを示す[1]。
- (2) Noncollinear SG の理論：最近の中性子散乱実験やMössbauer実験によれば、アモルファスFe基合金はSG - F境界近傍でnoncollinear構造をとることが示唆されている。そこで、アモルファスFeのSG状態をより現実的に記述するために、スピンの横方向の揺らぎを自己無撞着に取り入れた理論を提出し、この理論がアモルファスFeで期待される F から等方SGへの転移を記述できることを示す[2]。
- (3) 結晶からアモルファスへの内挿理論：最近のY/a-Fe/Yやa-Feパウダーの実験ではアモルファスFeはFであることが主張され、Fe - Zr, Fe - La合金等の外挿から得られるSG状態と矛盾することが指摘されている。我々は、結晶からアモルファス構造までの広範囲の乱れを取り扱える内挿理論を提案し、上述の実験データはアモルファス構造のミクロな乱れの違いや体積効果によって矛盾なく説明できることを示す[3]。

最後に、最近の基底状態の計算でSG状態がなかなか得られないという理論的な問題を議論する。その原因として、サイズ効果や境界条件等の技術的问题の他に、多くのエネルギー極小値からグローバルな最小値を取り出す方法論が確立されていないことが挙げられる。従って、今後、第1原理磁気構造理論を確立する必要がある。この問題に対して、我々が最近開発した分子動力学理論[4]が有効であることを指摘する。

[1] Y. Kakehashi and H. Tanaka: *The Magnetism of Amorphous Metals and Alloys*, ed. J.A. Fernandez-Baka and W.Y. Ching (World Scientific, Singapore, 1995) p.1 - 84.

- [2] 内田尚志, 梶 祥郎: 日本物理学会誌 Vol. 53 No. 1 (1998) 45.
- [3] Y. Kakehashi, T. Uchida, and M. Yu: Phys. Rev. B 56 (1997) 8807; Y. Kakehashi and H. Al-Attar: to be submitted to J. Appl. Phys..
- [4] Y. Kakehashi, S. Akbar, and N. Kimura: Phys. Rev. B 57 (1998) 8354.

Mn酸化物ペロブスカイトの磁気光スペクトルと高分解光電子分光

阪大基礎工 菅 滋 正
今 田 真
関 山 明

ペロブスカイト型Mn酸化物はcolossal magneto resistanceをはじめとする多彩な物性を示す事で注目されている。その電子状態を調べるために本研究では $T_c=250\text{K}$ 以下で強磁性を示す $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.16)$, $T_c=260\text{K}$ の $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.47)$ および T_c は同程度であるがさらに $T_{co}=160\text{K}$ 以下で電荷整列し反強磁性絶縁体になる $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x=0.50)$ についての研究の現状を報告する。以下ではLSMO, NSMOと略記する。

強磁性相については内殻吸収磁気円偏光2色性測定をKEKのAR-NE 1およびPFのBL28Aにて液体窒素温度で行った。Mn3p内殻吸収領域では高次光の影響の無いスペクトルを取るためにA 1の薄膜フィルター(膜厚2000Å)を作成し使用した。

$L_z + 2S_z$ は磁場と反平行になるのでMn 3 dの S_z は↓である。次にLa 4 d内殻吸収MCDを測定したところ顕著なシグナルを得た。吸収の主ピークでは低(高)エネルギーに正(負)のMCDが観測される。 $4f^1$ であるCe³⁺のMCDと比較して考えるとLa 4 fも $S_z \downarrow$ である。La 2 pMCDからはLa 5 dも $S_z \downarrow$ であると考えられる。PellegrinらによってO 1sMCDが報告されており、我々もこの結果を追試で確かめた。彼らによるとO 2 pのモーメントはMn 3 dのモーメントと同方向であるとの事でこれからO 2 pのスピンも↓がmajorityである事になる。いっぽうNSMO($x=0.47$)のNd 4 dMCDではNd 4 fの S_z は↑である事が分かる。この場合はNd 4 fの全モーメント(軌道角運動量の寄与が優勢)はMnのモーメントと平行である。LaとNdの違いは極めて興味深い。さらにこれらの物質についてLaおよびNdの3dMCDの測定を試みたが信号が小さくまだ観測に成功していない。4dと3dの内殻吸収MCDの違いは終状態での4fの空間的広がりの点からも興味深い。非占有電子状態をO 1 s内殻吸収とX-BIS, VUV-IPESを用いて測定した。ついでMn 2 pおよびNd 3 dさらにMn 3 p内殻吸収にtuneした共鳴光電子分光を行った。Mn 2 p共鳴光電子分光からはMnのe_gおよびt_{2g}バンドが、またNd 3 d共鳴光電子分光ではp-f混成状態が明瞭に識別できた。PFのBL3Bを用いてエネルギー分解能約40meVの測定を温度を変えて行った。これまでのfilng

による表面清浄化では表面に歪みが生じて電子状態が変化している可能性があったので今回はヘキカイまたは破断によって得られた表面について測定をし再現性もチェックした。NSMO($x=0.47$)でははっきりしたフェルミエッジが見られるが T_c 以下のスペクトルの温度変化は小さい。NSMO($x=0.50$)では電荷整列に伴いE F直下の e_g バンド強度が消える(結合エネルギーの大きな方に後退する)。また t_{2g} バンドもnarrowingを起こしているようである。今後はよりエネルギー分解能の高い実験を実験室で行うとともにSPring-8において高光エネルギーかつ高エネルギー分解能の実験を行う予定である。

La_{1-x}Sr_xMnO₃($x \sim 0.12$)における磁場誘起軌道秩序

東北大学大学院理学研究科 廣田和馬

巨大磁気抵抗(Colossal Magnetoresistance - CMR)の発見により、Mnペロブスカイト酸化物は近年、実験と理論の両面から精力的に研究されている。Mnペロブスカイト酸化物 $R_{1-x}^{3+} A_x^{2+} MnO_3$ (R :三価の希土類金属, A :二価のアルカリ土類金属)は、系のフィーリング(x)だけでなく R と A の組み合わせによってMn-O-Mn間の電子トランジスター(t)を制御することができ、スピネル格子-伝導の広いパラメーター空間の中での物性の変化を系統的に研究が行えるという利点をもっている。

CMRを示す典型物質であるLa_{1-x}Sr_xMnO₃は、 $x \sim 1/8$ において、温度を低下させていくと、 $T_c = 170K$ で絶縁体的な常磁性状態から金属的な強磁性状態へ転移する。 $T_N = 145K$ でJahn-Teller(JT)的に歪んだOrthorhombic相からPseudo-Cubic相に一次的に転移するとともにA-typeの反強磁性成分をわずかに含むキャントした強磁性状態に秩序化し、再び絶縁体的な振る舞いを示すようになる。すなわち $T > T_N$ ではJT相で金属的、 $T < T_N$ ではJT相が消失するとともに絶縁体的になるということである。これは、フィーリングを増加させるとJT歪みが減少するとともに二重交換相互作用による強磁性が支配的になる、という従来の考えとは相いれない。

我々は放射光X線による共鳴散乱をもちいた実験を行い、JT歪みが消失する $T < T_N$ においてMn³⁺の e_g 軌道が秩序することを直接観測した。また、中性子散乱および磁化測定から T_N において飽和磁化の異なる強磁性-強磁性間の転移を起こしていることを確認した。すなわち、金属相での二重交換的な強磁性相から、絶縁体的な軌道秩序による超交換相互作用的な強磁性相への転移である。さらに、 $T > T_N$ で磁場を印加すると $H > H_c(T)$ でやはり同じ強磁性-強磁性転移を示すことを実験的に確認した。Mn³⁺の軌道秩序はこれまでJT歪みに付随する現象のように考えられていたが、ここでの実験結果は、むしろ軌道の自由度こそが、スピネル格子-伝導の転移を支配する「隠れたパラメーター」になっていることを示唆している。

本研究は戦略的基礎研究「新しい量子自由度・軌道の動的構造の研究」の一環であり、遠藤康夫、村上洋一、野尻浩之、福田竜生、木村宏之、金子賢司、石原純夫、岡本敏史、前川禎通の各氏との共同研究です。

反強磁性及び超伝導性化合物Cu_{1.5}Co_{1.5}S₄の研究

愛媛大学・工 宮 谷 和 雄
田 中 寿 郎
西 川 崇
神 戸 大 ・ 理 和 田 信 二
東大・物性研 石 川 征 靖
毛 利 信 男
東京理大・理 満 田 節 生

1. はじめに

Cu酸化物高温超伝導体の発現機構の研究と平行して、結晶異方性の小さなCu-S軌道(3d⁹-p)を持つスピネル型Cu硫化物超伝導体の研究を行ってきた。その結果、Cu_{1.5}Co_{1.5}S₄は、dc帯磁率上に反強磁性転移(T_n=20K)に特有の構造を示し、反磁性交流帯磁率とゼロ電気伝導度を示す明確な超伝導転移(T_c=5.0K)を示すこと、100%Meissner効果と上部臨界磁場H_{c2}=~10KOeをもつ、典型的な第2種超伝導体であること等が明らかになった。しかし、この系では、強磁性不純物CoS₂相と低温スピinn常磁性が合成条件に依存し、反強磁性構造とPauli常磁性に重畳するので、再現性のある試料を得るのが困難な系であった。今回、原料の種類、反応温度、反応時間、硫黄ガス圧、及び、触媒水蒸気圧の影響を解明し、適切な合成方法がわかったので、物性評価の方法も大きく改善され、T_cは以前の4Kから5.0Kまで上昇し、帯磁率上の反強磁性構造はより明確になった。本論文では、この系の反強磁性的振る舞いと超伝導性との関係について報告します。

2. 実験

超伝導転移の磁場効果、核磁気緩和、低温比熱、中性子回折、高圧効果の実験結果をまとめた。

3. 結論

磁気抵抗の測定から臨界点は磁界により低温側に平行移動し、その温度変化はZeemanエネルギーに等しくE_z(H)=kT_c(H)-kT_c(0)となる事がわかった。これからE_g(0)=2Δ(0)=2.23kT_cとなり(BCS=3.528kT_c)、係数が小さくBCS的でないといえる。

NMRの研究では、⁵⁹CoのNight shiftがCu量や温度に依存しないが、⁶³Cu のNight shift は温度に依存し、K- χ plotから小さいhyperfine field $A=-0.32$ KOe/ μ_B を得た。従って $Cu^{2+}(3d^9)$ が関与する弱い磁性体と考えられる。核磁気緩和の測定から(T_1T)⁻¹はnormal域で Curie - Weiss的に振る舞い、 T_n でピークを持ち staggered 帯磁率の増加が見られ、 $(Cu,Co)Co_2S_4$, $Cu[Cu,Co] S_4$ の全域で金属的な弱反強磁性を示す系と考えられる。

低温比熱では、磁気転移と超伝導転位による比熱の飛びを観測した。 $\Delta C_{mag} \sim 240$ mJ/moleK, $\Delta C_{sc} \sim 170$ mJ/mole K, residual Sommerfeld constant $\gamma = 33$ mJ/mole K², Debye temperature $\theta_D \sim 139$ Kをえた。 $\Delta C_{mag}/\text{entropy}(S=1/2) \sim 0.083$ であり weak spin state または磁気不純物相を反映している。 $\Delta C_{sc}/\gamma T_c \sim 1.23$ (BCS=1.43)であり、超伝導はbulk effectと考えられる。

中性子回折の実験では、spin orderによる回折線(2/3, 1, 1/2)を観測した($T_n = 20$ K)が構造は不明である。spin orderは超伝導状態と共存しており、磁気モーメントは小さく検出限界に近い($< \sim 0.2 \mu_B / f.c.$)。

圧力効果を調べ磁気相図を得た。 $dT_n/dP = 0.075$ K/kbar, 及び, $dT_c/dP = -0.038$ K/kbarを得た。 T_c は、体積効果 $dT_c/da = dT_c/dPXdP/da$ よりも組成効果 $dT_c/da = dT_c/dxXdx/da$ に大きく依存し、phononやstate densityとの間に強い相関を示した。 T_n の体積効果と組成効果は符号が変わり、説明できない。電気抵抗は、高圧下(8.3kbar)でも温度の二乗則に従う。Debye 温度に相当するcross over温度は~70Kであり、二次の係数 $A = 0.08 - 0.09 \mu \Omega \cdot cm/K^2$ となったので、3d族Cu($3d^9$)による m^* の大きい強電子相関系であると判断される(heavy fermion compounds $A = 0.1 - 23 \mu \Omega \cdot cm/K^2$)。

4. 今後の課題

最新の試料、 $CuCo_2S_4$ と $Cu_{1.5}Co_{1.5}S_4$ ($T_c = 5.0$ K), を用い； 1. 低温比熱の再現性をしらべ、定量的な評価を行う。 2. NMRによるA-site Co量と弱反強磁性および超伝導性の再評価。

満たされたスクッテルド鉱型希土類化合物の物性

室蘭工業大学 関根 ちひろ

城谷 一民

一般に MT_4X_{12} と書かれる三元系金属ペニクタイトは M として希土類金属、U, Thなど、 T として Fe, Ru, Os等の遷移金属、 X として P, As, Sb のペニコゲン元素が入り、これら M , T , X の組み合わせによって非常に多くの化合物が合成される。結晶構造は体心立方晶系で「満たされたス

「クッテルド鉱型構造」と呼ばれており、スクッテルド鉱型構造(CoAs_3 型)の大きなvoidに M 原子が入りこんだ構造を持つ。BCCの位置に希土類金属等(M)、(1/4 1/4 1/4)の位置に遷移金属(T)が入り、6つの X が T を取り囲み少し歪んだ正八面体をつくる特徴的な構造を持っている(図1)。

最近、この結晶構造を持つ、いくつかの物質が電子冷却、熱電発電等に用いられる次世代熱電材料として注目され、精力的な研究がなされている。また、この系は組み合わせる元素の違いにより低温で超伝導、磁気秩序、金属-絶縁体転移、近藤半導体、重い電子系等の様々な物性を示す新物質群もある。

この結晶構造を持つ興味深い物質の一つである $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は約60Kで金属-絶縁体転移を示す(図2)。転移点($T_{MI}=60\text{K}$)付近において比熱にとびが見られ、何らかの相転移であると考えられる。しかし、 T_{MI} 付近で帶磁率に異常が観測されないことから、磁気転移ではない。また、低温X線回折の結果10Kまでpatternの変化はなく、結晶の対称性が変わらるような構造相転移はないと考えられる。さらに、最近のXANESの測定結果からPrは室温から低温まで3価の状態にあり、価数転移も起っていない。現在、この物質における金属-絶縁体転移の機構ははっきりしていないが、NMR、ラマン散乱、熱膨張係数の測定結果から局所的な結晶の歪み、格子の不安定さが関係していると思われ、Prの結晶場基底状態が Γ_3 であれば四重極秩序が関与している可能性もあると考えられる。

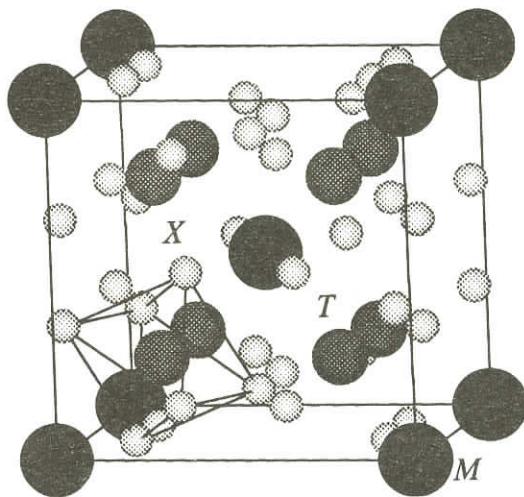


図1 MT_4X_{12} の結晶構造

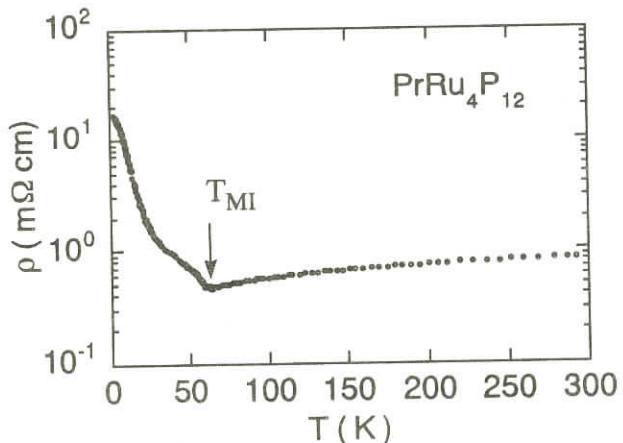


図2 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗

MRuP (M = 3 d遷移金属) のNMR

龍谷大理工 西原弘訓

東北学院大工 鈴木紀善

鹿又武

3d遷移金属MとRu, Pの3元化合物はPの四面体およびピラミッドが連なったような構造をしていて、結晶学的に異なる2つの金属位置を持った六方晶 Fe₂P型構造か斜方晶TiNiSi型構造をとる。Mを換えるとパウリ常磁性体(VRuP), 遍歴電子強磁性体(FeRuP), 絶縁物反強磁性体(MnRuP), 金属絶縁体転移をおこすもの(CoRuP)等と多彩な性質を示すことが明らかとなってきた。¹⁾ この系の電子状態をミクロに明らかにするため³¹Pを中心としたNMRの実験を行っているので現在までに得られた主な実験結果について報告する。

CrRuPの帶磁率は低温で急激に減少するような温度変化を示すため、最初低温でFeSiのようなあるいは近藤絶縁体のような状態にあるのではと期待されたが、³¹PのNMRの実験を高い周波数で磁場掃引して行ったところFig.1のように反強磁性的な粉末スペクトルが非磁性的信号に重なって観測され、またFig.2のようにゼロ磁場での信号も観測された。このため低温では反強磁性的状態にあることが明らかとなった。そのゼロ磁場のスペクトルの幅は広く、特殊なスピン構造によるのか結晶中の乱れによるのか興味があるが、磁場掃引スペクトルをゼロ磁場のスペクトルを用い単純な反強磁性スピン構造を仮定したシミュレーションでは近似的にしか説明できない。全体の約18%の非磁性的信号が検出されている。試料の合成が難しく、今後良質の多結晶さらには単結晶の作成が望まれる。抵抗の温度変化に小さな異常のあるVRuPの³¹PのNMRの実験では緩和率1/T₁や帶磁率の温度変化にも小さな階段状の異常が観測され、小さな電荷密度波が起きていると考えられる。

- 1) Kanomata, T. Kawashima, H. Utsugi, T. Goto, H. Hasegawa and T. Kaneko,
J. Appl. Phys. 69(1991)4639.

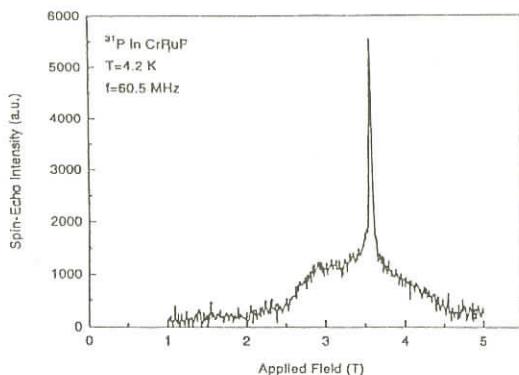


Fig. 1

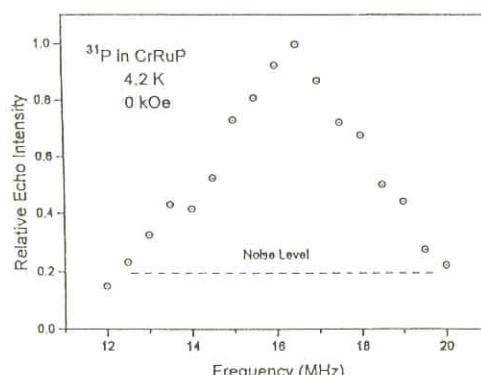


Fig. 2

高圧下におけるNbSe₃の異常磁気抵抗の消失

北大工 安塚周磨
岡島吉俊
丹田聰
山谷和彦
東大物性研 竹下直
毛利信男

固体内部密度波の磁場効果の研究において、低次元有機導体で出現する磁場誘起スピン密度波(SDW)に関しては、その起因、圧力-磁場-温度相図などが理論的、実験的に明らかにされてきている。一方、電荷密度波(CDW)系においては、磁場誘起CDWの存在が2次元的物質において数例報告されているが、圧力、磁場、温度変化に対して系統的に調べられている例はほとんどない。擬1次元伝導体であるNbSe₃においては、低温CDW相転移と共に異常磁気抵抗が出現することが知られている。この現象は磁場誘起CDWと関連して興味が持たれてきたが、その起因は不明である。NbSe₃のCDW相は圧力と共に3次元性が増すと、抑制され、ついには消失する。低温CDW相転移と共に出現する異常磁気抵抗の高圧下における振る舞いを調べ、磁場誘起SDWと比較し、検討する。

測定磁場はOT-12T、圧力はクランプタイプの高圧セルを用い、最大発生圧力は8.3Kbar、測定温度領域は2K-80Kである。得られた結果を要約すると、

1) 低温CDW相が存在する圧力領域 ($P < 7.5\text{Kbar}$) の磁場効果

- ・この圧力領域では異常磁気抵抗が観測された。出現温度は圧力と共に低下する低温CDW相転移温度と一致し、磁場依存性はほとんどない。異常磁気抵抗の大きさはT=10Kで4-6である。これらの結果は常圧における振る舞いと同じである。
- ・常圧では観測されなかった0.01のオーダーの磁気抵抗が低温CDW転移温度より高温領域から出現することが初めて見出された。この圧力誘起磁気抵抗の出現温度は圧力の増加と共に高温側にシフトする傾向を示す。

2) 低温CDW相が消失する高圧領域 ($P > 7.5\text{Kbar}$) での磁場効果

- ・ゼロ磁場での抵抗の温度依存性は金属的で、抵抗は温度の降下と共に単調に減少し、約2.5Kで超伝導転移による急激な抵抗減少を示した。
- ・超伝導がすでに破壊されている事が知られている7T以上の高磁場でも、抵抗の温度依存性は金属的である。抵抗は温度降下と共に単調に減少し、抵抗の温度係数もゼロ磁場の場合と一致し、異常は観測されなかった。即ち、これらは測定された温度、磁場範囲内では磁場誘起CDW相出現に対して否定的な結果である。

・磁気抵抗は正で、80Kでの大きさは0.01のオーダーである。温度依存性、大きさ共に1)で観測された圧力誘起磁気抵抗のそれらと良い一致を示す。この磁気抵抗は温度の降下と共に増加する(T=10Kで約1)が、異常磁気抵抗の大きさに比べ、約30%以下と小さい。即ち、1)で現れた大きな異常磁気抵抗の振る舞いとは明らかに違い、それらの起因が異なることを示唆する。

以上の実験結果から、NbSe₃の低温CDW相を中心とした圧力-磁場-温度相図の概略図を示し、異常磁気抵抗、圧力誘起磁気抵抗との関連性、それらの起因について議論する。

フラストレートした遍歴電子系の磁性とスピンの揺らぎ

京都大学大学院工学研究科 志賀 正幸

フラストレートした系の磁性は2次元3角格子など低次元絶縁体化合物について我が国でも盛んに研究され多くのエキゾチックな物性が見いだされている。しかし、スピンの揺らぎの立場から見れば、フラストレーションの効果は局在モーメント系だけに見られるものでなく、遍歴電子系においても期待出来、特に、完全フラストレート系の基底状態として予想される量子スピン液体状態はむしろ遍歴電子系において容易に実現されるのではないかと考えている。本講演では、まずフラストレーション効果について概述し、フラストレートした遍歴電子系の例として、最も強くフラストレートした角共有正四面体からなるC15ラーベス相化合物YMn₂を取り上げ、我々グループの行ってきた研究を中心に紹介する。

1. YMn₂の超長周期ヘリカル変調の起因

YMn₂の基底状態は常圧では100Kにネール点をもつ反強磁性体であるが約400Åという極めて長周期のヘリカル変調を受けその磁気構造はQ_m=(τ01)(τ=0.018)で表せる。このヘリカル変調の原因にはまだ解明されていない。この周期を決めるファクターを知るために、周期の温度変化や、不純物効果について調べた。このとき、反強磁性になったときに生じるわずかな正方歪みの大きさも測定し、その関係を調べた。図1に、変調ベクトルτと歪み率の関係を示す。例外も見いだされるが、両者に関係があるように見える。

2. Y(Sc)Mn₂の基底状態とスピンの揺らぎ

YMn₂の反強磁性は極めて不安定でわずかの圧力をかけると消失し基底状態は常磁性となる。Yを原子半径の小さいScやLuで置換しても常磁性となるが、電子比熱係数が十数倍エンハンスされるなどheavy fermion的な性質を示す。我々は、中性子散乱により、1.3Kにおいても反強磁性相関を示す巨大なスピンの零点揺らぎを観測し、この物質の基底状態が量子スピン液体状態にあると見なせることを示した。又MnをAlで置換すると容易にスピングラスとなり、フラストレーション効果がこれらの異常の主因であることを確かめた。最近、フランスのグループが単結

晶を用い、スピンの揺らぎの空間分布を測定したが、その結果この物質のスピンの揺らぎが強い異方性を示し、Mn正四面体が4サイト1重項を形成するスピン液体と見なせることを明らかにした。我々は、 $\text{Y}(\text{Lu})\text{Mn}_2$ の核磁気緩和率を精密に測定し、このような強い異方性を持ったスピンの揺らぎのある系に対して予想される。 $1/T_2 T \propto (T + \theta)^{4/3}$ でfit出来ることを示し、次元性の低下が起こっていることを明らかにした。(図2)

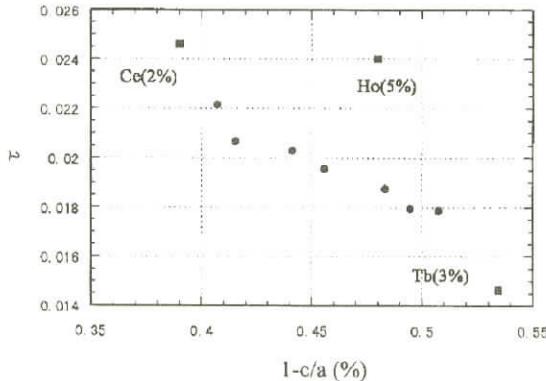


図1 YMn₂のヘリカル変調ベクトル τ と正方ひずみ率の関係。●は異なる温度におけるYMn₂のデータ

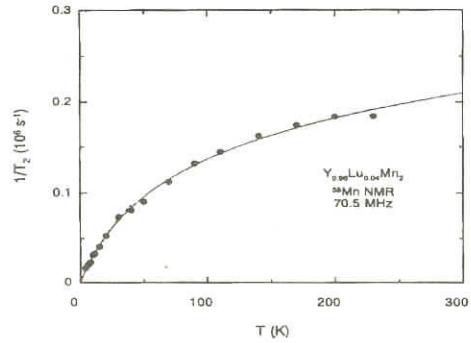


図2 Y_{0.96}Lu_{0.04}Mn₂における。⁹⁵Mn核のスピーンスピーン緩和率の温度依存性。実線は理論値

バイロクロア格子上のハイゼンベルグ反強磁性体の低エネルギー状態

福山大一般教育 磯田 誠
森 重 喜

近年、低次元局在スピン系においてスピンフラストレーションの研究が活発になされているが、最近、三次元金属やその化合物であるb-MnやY(Sc)Mn₂の基底状態が、強いフラストレーションによる量子揺らぎに基づくスピン液体であるという実験からの提案がなされている。これらは共に角共有三角形、角共有四面体という最近接反強磁性相互作用の下で完全フラストレート構造を持ち、後者のC15ラーベス構造のMnスピンはバイロクロアと同一の構造を持つ。これらは共に低温で、量子揺らぎに基づく強い揺らぎを示し、重い電子系を形成していると考えられている。Y(Sc)Mn₂について、最近詳しい中性子散乱実験がなされ、この系の基底状態は四面体の4つのスピンの共鳴一重項状態であるが、スピン励起にギャップは見出されていない、と報告されている。

バイロクロア構造でのS=1/2量子ハイゼンベルグ反強磁性の理論的研究は、本年Canals-Lacroixによって、密度行列の摂動展開および12スピンの厳密対角化の計画がなされ、基底状態は

一重項で、スピン励起にギャップが存在すること、また中性子散乱実験の磁気構造因子を静的構造因子の計算でよく再現しうること等が示された。

我々は、彼らと同一のモデルの下で低エネルギー状態を、局所四面体からの二次摂動展開、変分計算、ボンドオペレーター法を用いて調べている。局所四面体の基底状態は、二重縮退の一重項、最低励起状態は三つの三重項が縮退する。一重項基底状態の直交基底として四面体に二つのダイマーの共鳴状態(TDS)と二つの三重項の共鳴状態としての一重項状態(TSS)をとり、それらの線形結合として一重項状態の波動関数を表し、その敷き詰め状態から四面体間の最近接スピン間相互作用を摂動的に取り込む計算を行った。

基底状態については、二次摂動までの摂動計算では、二重縮退が解けないが、局所四面体三重項励起に対する二次摂動励起エネルギーは、TDSカバーリングにおいてよりTSSカバーリングにおいて、より低い励起エネルギーを持ち、TSSカバーリングの基底状態を示唆している。また、完全格子への外挿の結果では、ギャップが消失する。一方、ボンドオペレーターを用いた計算では、四面体間相互作用を強くすると二重縮退が解け、やはりTSSカバーリングが基底状態となり、この計算では完全格子において有限の三重項励起ギャップが存在する。従ってこれらの結果から、この系の基底状態として自発的対称性の破れによる四面体一重項(TSS)のバレンスボンド結晶状態を考えられる。

低エネルギー励起については、三重項励起に対して、摂動パラメーターの二次までの変分計算、ボンドオペレーター法で励起スペクトルを計算した。両計算結果の定性的振る舞いはよく一致しており、バレンスボンド結晶の形成による励起スペクトルの二次元的異方性が顕著に見られる。この異方性は、三重励起のバックグラウンドを形成する四面体一重項の波動関数の対称性によって決められる。

β - Mn合金の電気抵抗

静岡理科大学 中井 裕

Mnの4種の相のうち、 β - Mnは絶対零度まで磁気的長距離秩序を示さない。しかし、低温では非常に大きな磁気的揺動を示すことが知られている。また添加する不純物原子の種類によっては、低温で磁気的凍結を示すことが知られている。例えば、 β - Mn(Sn)に於いては、Snのメスバウア効果によって磁気凍結が見られたが、中性子回折では磁気ブラッグ反射は観測されていない。この合金系の磁性を知るために、電気抵抗の温度変化を測定し、磁気的原因による電気抵抗を見出したので、その結果を報告する。

β - Mn(Sn)合金は大変脆く、抵抗測定用試料も小さなクラックを多数含んでいるため、電気抵抗率の絶対値を求めることは大変難しい。比較的高温での電気抵抗の温度変化はフォノンによるも

のと考えられ、今回の組成範囲ではフォノンによる温度変化は組成によらないと仮定して、各試料の抵抗率の相対値を揃えた。その結果が図1である。温度変化の様子は、0.83% Snの試料を別として、低温から温度上昇と共に、電気抵抗は減少し極小を経て増加する。極小を示す温度は、メスバウア効果で得られた磁気的凍結を示す温度（図の矢印）よりはるかに高く、磁気的相転移温度とは直接関係しないと思われる。極小を示す温度は Snの濃度にはほぼ比例していること、Snの濃度 x が高いほど低温での抵抗の増加が顕著であること、フォノンによる抵抗は温度 T に比例することから、磁気的原因による抵抗は $-x \cdot \log T$ の項を含んでいると考えられる。電気抵抗の測定値から温度によらない抵抗とフォノンによる抵抗を差し引いた抵抗を規格化し、 $\log T$ でプロットしたのが図2である。

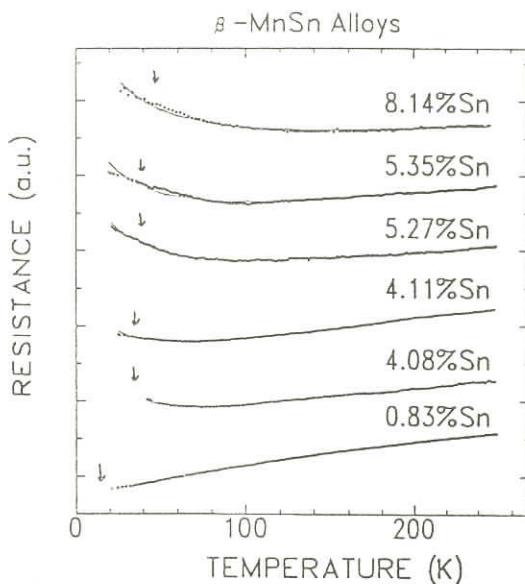


図 1

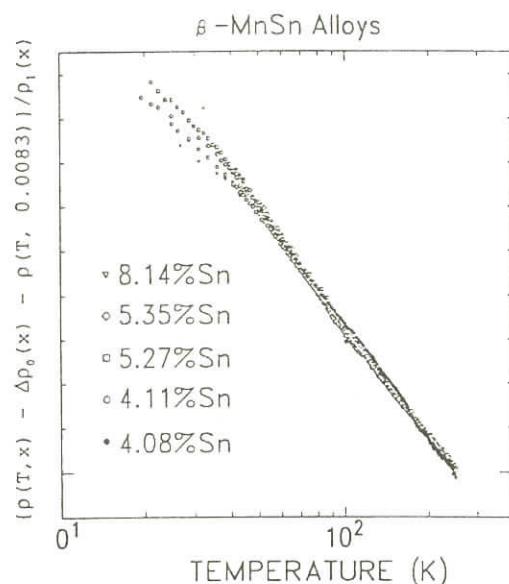


図 2

高压下におけるYMn₂の磁性

阪大基礎工 鄭 国 慶

北 岡 良 雄

3d遷移金属間化合物YMn₂は常圧下で反強磁性的に秩序化するが、元素置換または加圧によってこの磁気秩序を壊すことができる。我々は静水圧印加によって得られた常磁性状態におけるスピノン揺らぎを調べ、重い電子系と銅酸化物高温超伝導体との比較を行った。3.3kbar（臨界圧力は約3kbar）から12kbarまでの圧力範囲でMnのスピノン格子緩和率1/T₁を測定した結果、この系のスピノン揺らぎが強い局在性を有することがわかった。この局在性のために重い電子系的な側面（たとえば電子比熱係数が大きい）を示すと推測する。また、1/T₁の結果から、系のバンド幅が0.1meV以下と見積もり、銅酸化物高温超伝導体に比べて1ケタ小さいことを指摘した。

NiAs型化合物の電子状態に関する最近の進展

岡山理科大学 理学部 望月和子

NiAs型遷移金属化合物は、強磁性、反強磁性、ヘリカル構造など多様な磁気構造を示す。我々はこれらの物質の磁性は遍歴電子モデルに基づいて論じることが必要であると考え、一連のブニクタイドについてバンド計算を行って、その結果に基づいて磁性の解明を行ってきた。以下では我々のグループによる最近の二、三の結果について報告する。

I. Crカルコゲナイトの電子状態と圧力効果

クロムカルコゲナイトについてはHaasのグループによりバンド計算がなされ、その結果に基づいて磁性、輸送現象の詳細な議論がなされている。我々はすでにCrTe, CrSe, CrSのそれについてself-consistent LAPW法を用いて、圧力効果に注目して議論してきた。今回はFull potential LAPW法を用いて、非磁性状態(N), 強磁性状態(F), 反強磁性状態(AF)の電子帯の計算を行った。全エネルギーを格子定数aの関数として(*c/a*は測定値に固定)求めた結果、CrTeでは最小のエネルギーを与える *a* は *a*=3.97Åと得られた。測定値(*a*_{obs.}=3.981Å)と非常に良い一致を示し、以前のLAPWの計算結果から大幅に改良されている。N状態、F状態、AF状態のエネルギーを比較すると、*a*>3.57Åでは強磁性状態が最も安定であるが、*a*<3.57Åでは反強磁性状態が安定となる。このことから圧力誘起ferro→antiferro転移が起こることが期待される。転移圧力は約35Gpaと推定され、この値は前回のLAPWの計算で推定した転移圧力(～20GPa)よりかなり高くなっている。F状態の磁気モーメントは主としてCr-siteから生じるが、Te-siteにも小さな逆向きのモーメントが誘起されていて*a*=3.97Å(常圧)では約3.1μ_Bで、格

子定数 a の減少(圧力増加)と共に急激に減少する。常圧の磁気モーメントの値は LAPW で求めたものに比べて、より実測値に近くなっている。CrSe, CrSについても同様な計算を行った。

II. NiAsのフェルミ面とde Haas - van Alphen効果

NiAsはNiAs型遷移金属化合物の中で低温まで磁性を示さない唯一の物質である。私のグループでは約10年前にNiAsのバンド計算をAPW法を用いて行い、フェルミ面は Γ A軸の周りに六回対称性をもつcylindricalタイプの2つのホール面と、やや複雑な形をもつ1つの電子面からできていることを示した。最近、東北大学上村グループの野末氏により良質の単結晶を用いた低温での精密な測定がなされ、外部磁場の方向の関数として多くのプランチの複雑な角度依存性をもつdHvA振動が観測された。今回、我々は野末らの結果とフェルミ面との対応を明らかにする目的で、Full potential LAPW法を用いて再度バンド計算を行った。全エネルギーを最小とする格子定数 a は実験値ときわめて良い一致を示している。状態密度の形は光電子分光スペクトルとよく対応しており、フェルミ・レベルにおける状態密度の値は比熱から求めたものとかなり良い一致を示している。フェルミ面は2つのホール面と1つの電子面からできてい、その形は以前求めたものと基本的には変わらないが、より精密になっている。それぞれのフェルミ面に対応するdHvA振動数の角度依存性を計算した。計算結果と測定結果の間には非常に良い対応がみられた。ただし、低い振動数領域では対応のつかないものがある。

遷移金属プニコゲン化合物のdHvA効果

東北大学理学研究科 上 村 孝
野 末 竜 弘

遷移金属カルコゲン、プニコゲン化合物は多様な磁気的、電気的性質を示すことから、その実験的、理論的研究の歴史は長い。近年の測定技術と測定精度の向上はめざましく、これまでと比べて一層の良質試料を用いた測定の必要性が増している。我々は以下に示すように、NiAs様結晶構造をとるプニコゲン化合物の純良単結晶を作製し、0.6~1.2K, 8~10Tの温度、磁場範囲でdHvA効果の測定を行っている。そのうち、NiAsおよびCrPの測定が終了しつつあるので、その結果を示す。

NiAs:典型的なNiAs構造(B8₁)をとるパウリ常磁性体と考えて、まず取り上げた。しかし実は、NiAsはわずかな原子変位を伴う $\sqrt{3}a \times 3a \times c$ の超格子構造(niccolite構造)をとり、この構造は電気抵抗、帯磁率およびX線構造解析の結果、~340KでNiAs型に構造相転移することが明らかになった。単結晶はBridgeman法により作製した。帯磁率は~ 0.5×10^{-6} emu/gである。図1にFFTで解析した主要面上のdHvA周波数の角度依存性を示す。この図では、結晶軸を六方晶で記

述している。図に示すように8本のプランチが観測され、解析的関数で近似してそのフェルミ面を求めた。測定で得られた最大のサイクロトロン質量比は1.3である。

CrP:原子の変位に伴いNiAs型構造が歪んだMnP型構造(B31)をとるパウリ常磁性体である。高融点であることと蒸気圧が高いため、I₂を用いた化学気相法で単結晶を作製した。帯磁率は~3×10⁻⁶emu/gであり、異方性は小さい。図2に示すように周波数が10⁴T以下に13本以上のプランチを観測した。全電子相対論的LAPW法(LDA)を用いたエネルギーバンドの計算を行い、図2の結果と比較した。これまで観測した、最も大きなサイクロトロン質量比は4.6で計算結果の約2.3倍である。

現在、さらに他のブニコゲン化合物についての測定が進行中である。

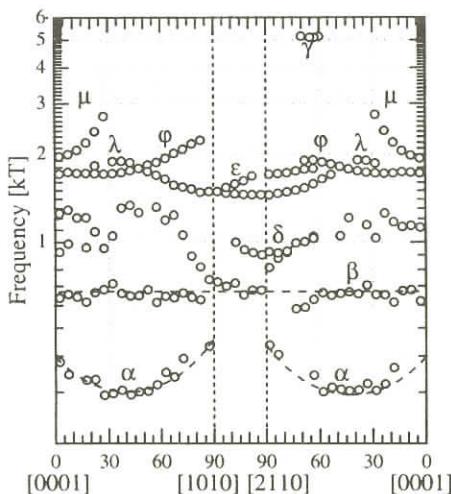


図1. NiAsのdHvA周波数の角度依存性.

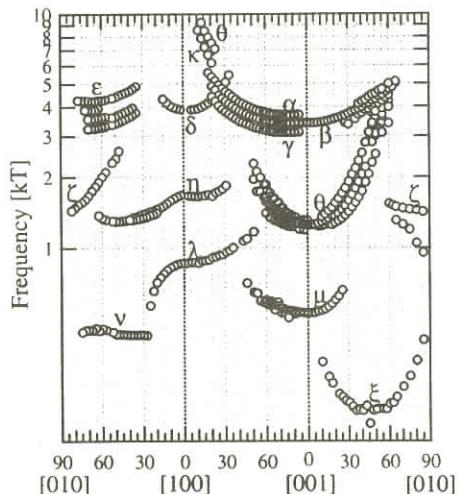


図2. CrPのdHvA周波数の角度依存性.

遷移金属化合物の電子帶構造と相関効果

大阪大学大学院 基礎工学研究科 白井正文

近年、光電子分光実験の目覚しい進歩に伴い、種々の遷移金属化合物における電子状態の微細な構造までもが直接観測されるようになってきた。この講演では、交換・相関ポテンシャルに関する局所スピン密度近似に基づいて第一原理的に計算された電子状態と光電子スペクトルを比較することにより、局所スピン密度近似の範囲では考慮しきれない電子相関の効果が遷移金属化合物の電子状態に如何に反映されるかを検討する。

ここで対象とするのは、遷移金属元素が規則的に欠損したNiAs型構造をもつ金属フェリ磁性体Fe₇Se₈及びパウリ常磁性体Co₇Se₈である。まず、バンド計算で得られた各軌道成分の部分状態密

度を基にして、光イオン化散乱断面積、励起された電子または正孔の寿命、測定精度に起因した線幅、及び二次電子放出によるバックグラウンドの効果を考慮し、光電子スペクトルを計算した。ただし、ここで比較する光電子分光実験で用いられた光子エネルギーでは、光イオン化散乱断面積の各軌道による相違のために、光電子スペクトルは主にFeの3d軌道に起因している。

その結果、計算により得られた光電子スペクトルが、実験データの特徴を概ね再現していることが見てとれる。しかし、実験により得られたスペクトルを計算結果と詳細に比較すると、フェルミ準位以下3eV付近のピーク構造が計算結果よりフェルミ準位に近く、そのピーク構造より更に高結合エネルギー側に広く裾を引いている。この実験と計算の相違点は、局所スピン密度近似に基づくバンド計算では、この物質における電子相関の効果が正しく取り入れられていないことに起因している。実際、現象論的に自己エネルギー補正を考慮することにより、この相違点が解消されることが示されている。

参考文献

- 1) K. Shimada et al.: Phys. Rev. B 57 (1998) 8845.

Mn化合物の光電子分光

東 大 理 藤 森 淳

孫 珍 永

物 性 研 木 村 昭 夫

遍歴電子磁性体の物性に1電子効果（バンド効果）と電子相関効果がそれぞれどれだけ寄与しているかは非常に重要な問題である。それを解明するのは容易ではないが、光電子分光法によって電子相関効果をかなり詳細に調べることが可能である。本講演では、遍歴強磁性体MnSb、巨大スピニラギを示す $Y_{1-x}Sc_xMn$ 、高圧下で非フェルミ液体的ふるまいを示すMnSiの光電子分光の結果をとりあげる。

エピタキシャル薄膜MnSb(0001)面を用いて、MnSbの(0,0,1)方向のバンド構造をスピン分解光電子分光により調べ、バンド計算の結果と比較した[1]。Ni金属に見られた、電子相間によるバンド幅の減少、交換分裂の減少、サテライト構造は観測できず、バンド分散はバンド計算とよく一致した。しかし、このことはFe金属の場合と同様、必ずしも電子相間効果が弱いことを意味しない。各ピークの幅は広く、準粒子が強い電子-電子散乱を受けていることを示している。

反強磁性体 YMn_2 、常磁性体 $Y_{0.97}Sc_{0.03}Mn$ の光電子スペクトルには、反強磁性転移にともなう明確なスペクトル形状の変化は見られず、常磁性体においても反強磁性相関が重要であることが示唆された。バンド計算[2]との不一致を現象論的な自己エネルギー $\Sigma(k, \omega)$ を仮定して、スペクトル

の形状をある程度再現した。この解析より、eVスケールの高エネルギーでの電子相関に加えて、10meVスケールの低エネルギーでの電子相関が重要であることがわかった。同様な解析は、常磁性-メタ磁性-強磁性転移を示す $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ についても行われ、自己エネルギーの低エネルギー・スケールは電気抵抗の極大などの現われる特徴的な温度と同程度であることがわかっている。^[3]。このエネルギー・スケールが遍歴磁性体における量子的なスピニラギを反映しているものと思われる。MnSiの光電子スペクトルも、 $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}$ 系と同様に磁気相転移に伴うスペクトルの変化は見られなかった。現在、 $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}$ と同様の自己エネルギー解析を行っている。

参考文献

- [1] O. Rader, A. Kimura, N. Kamakura, K.-S. An, A. Kakizaki, S. Miyanishi, H. Akinaga, K. Shimada, A. Fujimori: Phys. Rev. B **57** (1998) 689.
- [2] H. Yamada and K. Terao: unpublished.
- [3] J.-Y. Son, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Kou, and T. Goto: submitted to Phys. Rev. B.

CuIr₂S₄の金属-絶縁体転移および BaNbS_{3+x}の抵抗異常

室蘭工業大学 永田正一

[CuIr₂S₄]

正スピネル構造をもつCuIr₂S₄は、226Kで結晶変態を伴う金属-絶縁体転移を示す。転移の機構は未だ解明されていない。Cu原子による協力的Jahn-Teller効果では実験結果を説明できない。物理として面白い機構が内在していれば幸いである。実験データは徐々に蓄積されてきたが、焼結度の高い良質試料合成の困難さ、単結晶の育成に成功していないこと、さらに絶縁体相での結晶構造が明らかにされていないことから、研究の進展は遅い状況にある。今回は、AサイトのCuをNi原子に置換したCu_{1-x}Ni_xIr₂S₄、およびBサイトのIrをRh原子に置換したCu(Ir_{1-x}Rh_x)₂S₄の金属-絶縁体転移の変化の様子を報告する。NiIr₂S₄は低温まで金属的伝導を示す。CuRh₂S₄はBCS理論に基づいて良く理解できるTc=4.70Kの超伝導体である。図1に代表例として、Cu(Ir_{1-x}Rh_x)₂S₄の電気抵抗率の温度依存性を示す。

[BaNbS_{3+x}]

BaNbS_{3+x}はBaVS₃と同様の六方晶BaNiO₃構造をもち、c軸方向にNb原子が一次元的に連なった擬一次元伝導体である。CS₂を用いた硫化法により、xを制御したBaNbS_{3+x}(2.93≤3+x≤3.06)の試料を合成し、電気抵抗率、磁化率、およびX線回折の測定を行った。図2に電気抵抗

率の結果を示す。磁化率には異常が観測されず、全ての組成 x について、温度に依存しない磁化率の結果が得られた。 BaNbS_{3+x} については詳細な研究が開始された段階である。

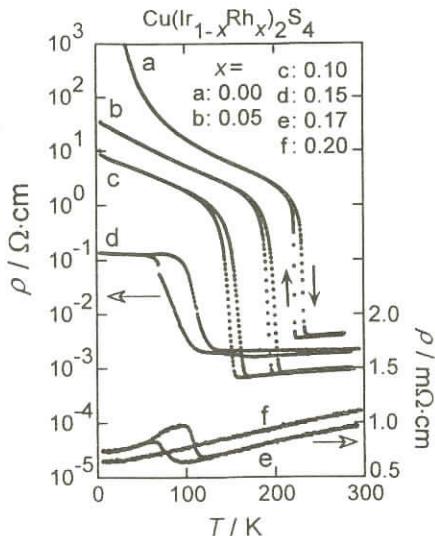


図1. $\text{Cu}(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{S}_4$ の金属 - 絶縁体転移

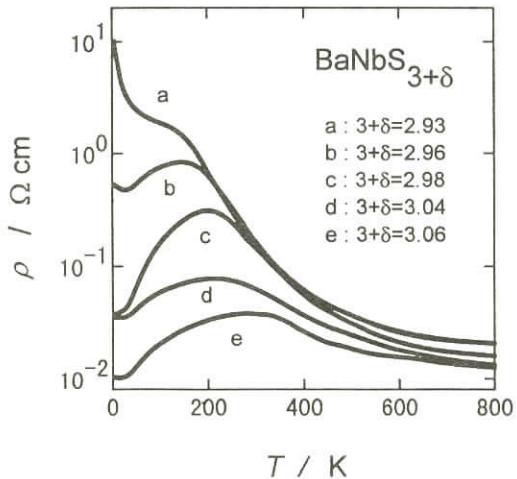


図2. $\text{BaNbS}_{3+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性

金属 - 絶縁体転移の光スペクトル

神戸大学大学院自然科学 難波孝夫

1. はじめに

最近の高圧高温条件下での物質合成技術の進歩により、遷移金属元素を含む良質の三元化合物が入手できるようになった。その一例がここで取りあげる RT_4X_{12} (R:稀土類元素, T:遷移金属元素, X:ブニコーゲン)と CuIr_2X_4 (X:カルコゲン)である。これらの物質については比熱・帶磁率などのマクロ物理量の測定が先行し、金属 - 非金属転移などの興味ある物性が引き出されつつある。この一連の物質の多くは未だ多結晶状態であるが、堅くて表面研磨すれば光反射の測定も可能になってきた。ここではこれらの物質の電子構造についての知見を得るために行った光反射スペクトルを紹介する。

2. RM_4X_{12} ($\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$)

最近の電気伝導の測定に依れば $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ は活性化エネルギー 500cm^{-1} 程度を持つ半導体、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は60K前後で金属 - 絶縁体転移を示す物質であることが知られている[1]。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ について測定した光反射スペクトルとそのクラマース・クロニッヒ変換から求めた光伝導度スペクトルを図1に示す。10Kで約 50cm^{-1} 付近からスペクトルが立ち上がりエネルギー - ギャップが

形成されたことが分かる。

3. CuIr₂S₄

CuIr₂S₄の結晶構造はスピネル型である。最近の光電子スペクトル等の解析やバンド計算の結果からフェルミ準位近傍に状態密度を持つIrの5d（とSの3pとの混成バンド）バンドがこの物質の物性に重要な役割を果たしていることが指摘されている[2, 3]。得られた光スペクトルを図2に示す。CuIr₂Se₄は全体的にはmetallicであるが低温で幾つかの構造が現れており（1000, 4000cm⁻¹近傍），単純な金属的なスペクトルではない。CuIr₂S₄は転移温度(230K)を境に低温では大きく反射率が低下して絶縁体的である。

以上の結果をその電子構造と関連させて議論する。本研究で用いた試料の内，RM₄X₁₂は室蘭工業大学の城谷グループから，CuIr₂S₄関連の試料は金材研の松本武彦グループから提供していただいて研究をすすめている。

参考文献：[1] I.Shirotani et al., J.Phys.Chem.Solids 57(1996)211.

[2] J.Matsuno et al., P.R.B55 (1997)R15979.

[3] T.Oda et al., J.Phys.Cond.Matter7 (1995)4433.

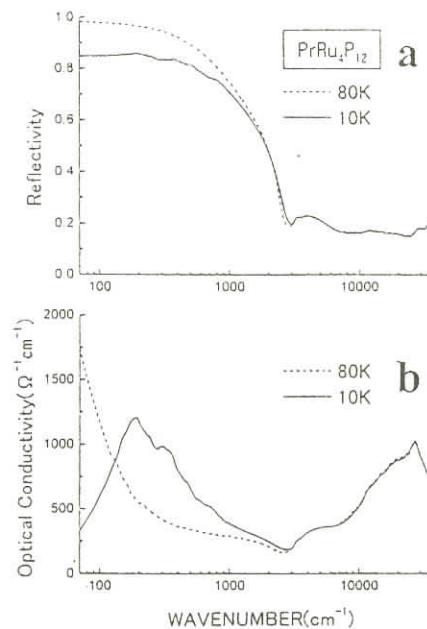


図1 PrRu₄P₁₂の光反射スペクトル(a)と光伝導度スペクトル(b)

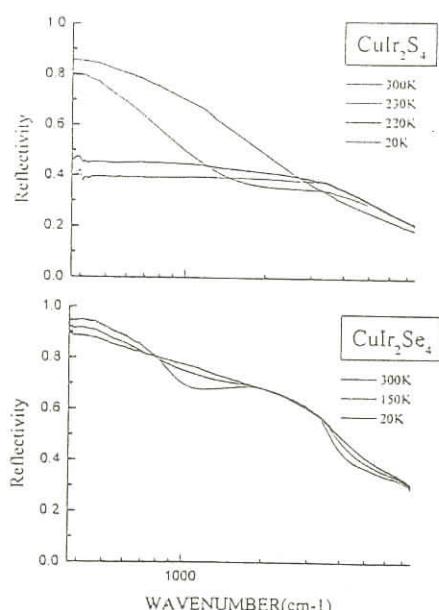


図2 CuIr₂S₄とCuIr₂Se₄の反射スペクトル

強相関電子系NiSの金属-非金属転移と不純物ドーピング効果

慶大理工 的 場 正 憲

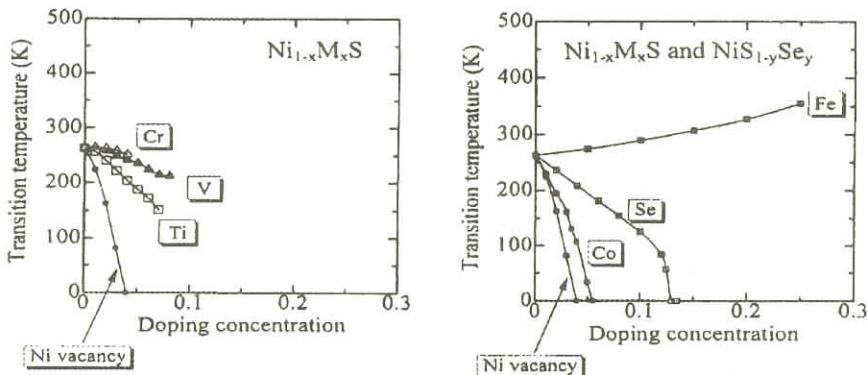
NiAs型NiSの金属-非金属転移[1, 2]が発見されてから、すでに30年が経過した。1970年代には種々のNiSに対する実験的理論的研究が行われたが、転移機構の解明には結びつかなかった。その解決を見ないまま、1986年に銅酸化物系の高温超伝導という驚くべき現象が発見されて以来、強相間電子系という観点から、“どうして金属-非金属転移のような現象が起こるのか”という疑問に対する解答を求めて、強相間電子系NiSの金属-非金属転移の研究が安西グループ(慶大理工)と藤森グループ(東大理工)の共同研究が続けられている[3, 4]。

NiSは $T_t=260\text{K}$ 以下で、電荷移動ギャップが開くことにより、パウリ常磁性的金属から反強磁性非金属へ転移する。金属-非金属転移に際して結晶変態は起こらず、格子定数 a, c がそれぞれ 0.3%, 1.0%増加するだけである。その際、電気抵抗率は40倍程度急激に大きくなり、0.1eV程度のバンドギャップが生じる。NiSは、高温超伝導体同様、カルコゲン p 電子と混成する強相間 3d 電子の存在のため、バンド理論に基づく一電子描像が破綻している。特に、非金属相の状態密度の理論的研究において、バンド理論の予想を遥かに超える強敵(強相間)がバンド計算家にとって大きな壁として立ちはだかり、非金属相の価電子帯スペクトルを理論的に再現することができない[3]。

Ni空孔を導入した Ni_{1-x}S の転移温度 T_t は、 x が増加すると T_t は急激に低下し、わずか $x=0.035$ で T_t が消失する。 Ni_{1-x}S の非金属相のホール係数 R_H やゼーベック係数の符号は正であり、キャリアー数 n は2価のNi空孔導入により系に供給される正孔の数とよく一致する[5]。Ni空孔導入によるp正孔は、価電子帯の頂上からリジッドバンド的に入るのではなく、価電子帯(S3pバンド)から電荷移動ギャップ中に押し上げられたp的状態に入っているようである[4]。Niの一部を $M=\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ で置換した電子ドープ系 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ 系では、 T_t は、正孔ドープ系 Ni_{1-x}S 同様、 x の増加とともに低下してゆく。しかし、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ の非金属相のゼーベック係数の温度依存性は置換量 x とともに特異的に変化し、 x が増えると、ある臨界値以上で非金属相のゼーベック係数の符号が正から負へ反転する。これは明らかに、Ti, V, Cr ドーピングにより電荷移動ギャップ中のフェルミ準位近傍の不純物レベルが形成され、電子状態が急激に変化し、その変化がゼーベック係数の符号の反転に影響を及ぼしていると考えられる[4]。Niの一部を Co^{2+} で置換した $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ 系やSの一部をSeで置換した $\text{NiS}_{1-x}\text{Se}_x$ 系では、 Ni_{1-x}S や $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$)同様、 T_t は x の増加とともに低下してゆくが、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ 系だけは T_t は x の増加とともに上昇してゆく。XASの解析結果によれば、Fe置換により電荷移動エネルギーが増加し、非金属相が安定化しているようである。

NiSの金属-非金属転移は、下図に示すように、不純物置換に対して非常に敏感であり、「わずかな元素置換によって、系の電子状態は劇的に変化する」という強相間電子系の共有の特徴をそな

えている。電荷移動ギャップ中に不純物置換によって形成された新しい状態を、直接的に観測することが、次へのステップにつながると期待している。



参考文献

- [1] J.T.Sparks and T.Komoto : Phys. Lett. **A25**, 398 (1967).
- [2] S.Anzai and K.Ozawa : J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 271 (1968).
- [3] 例えは, M.Nakamura etal. : Phys. Rev. Lett. **73**, 2891 (1994).
- [4] 例えは, M.Matoba, S. Anzai and A.Fujimori : J. Phys. Soc. Jpn **63**, 1429 (1994).
- [5] T.Ohtani: J. Phys. Soc. Jpn **37**, 701 (1974).

BaCo_{1-x}Ni_xS₂の金属-絶縁体転移

名 大 理	安 井 幸 夫
武 田 淳	
原 科 浩	
佐々木 寿	
樹 神 克 明	
佐 藤 正 俊	
東北大工	社 本 真 一
東大物性研	西 正 和
	加倉井 和 久
	大 橋 政 司
	関 根 佳 明
	村 山 千寿子
	毛 利 信 男

BaCo_{1-x}Ni_xS₂はrock-salt型のBaS層とCo_{1-x}Ni_xS伝導面が交互に積層した構造を持つ系で、中性子非弾性散乱実験や輸送特性量のデータから擬2次元的な電子状態を持つことがわかつてき。また、BaCoS₂は反強磁性($T_N \sim 305\text{K}$)にorderしたモット絶縁体で、そのCo²⁺がhigh spin ($S=3/2$)状態にあることもわかつた。CoサイトをNiで置換すると、 $x > 0.22$ で T_N が消失して全温度域で金属的な状態が実現する。これはおそらくCo_{1-x}Ni_x 1個あたりのd電子数が整数からずれることによって生じるモット転移と考えられる。また、この系では比較的低圧力($p < 16\text{kbar}$)の印加によっても絶縁体→金属へと転移し、電気抵抗の巨大圧力効果が広い温度域で見られる。Ni濃度 x と圧力 p の双方をパラメーターにして電気抵抗等を詳細に測定し、温度 T と圧力 p と組成 x による3次元相図を作成した(図1)。このような相図は、3次元的な構造の典型的モット転移物質である(V_{1-x}M_x)₂O₃(M=Ti, Cr)で作成されているが、2次元モット転移系ではこの系が初めてである。また、高圧下のBaCoS₂には、反強磁性絶縁相(AFI)と常磁性金属相(PM)の間に反強磁性金属相(AFM)が存在することが注目される。

中性子回折による磁気形状因子の解析や高圧下での構造解析の結果、その他我々のグループで行われた多くの結果をもとにすると次のようなモット転移のメカニズムが考えられる。BaCoS₂の電子配置は、(yzまたはzx)¹(3z²-r²)¹(x²-y²)¹で表される。Co→Ni置換を行うと、(yzまたはzx)と(3z²-r²)のUpper Hubbard Band (UHB)に電子が注入される。これと同時に(x²-y²)のエネルギーレベルの上昇が起り、 $x \geq 0.07$ では(yzまたはzx)と(3z²-r²)のUHBとの間でバンドの重なりが起きる。これらの結果、モット転移が生じる。圧力を印加した場合のメカニズムはおそらく

これとは異なり、 dx^2-y^2 電子間のトランスマッターエネルギー(t)がcritical valueを越えることによって転移が生じている。特に絶縁体→金属の転移が生ずる圧力($BaCoS_2$ では $p_c \sim 12.8$ kbar)での格子定数や原子間距離の急激な変化(図2)は、この考えが正しいことを示す(詳細は省く)。

この系は $Co \rightarrow Ni$ 置換または圧力の印加を行っても超伝導が出現しない。 $S=3/2$ のモット絶縁体から誘起された金属相では、強いバンド間相互作用が働き超伝導に不利な状況が実現しているのではないかだろうか。 $La_3Ni_2O_{6.92}$ では、550K以下でNiの $(3z^2-r^2)$ 軌道の電子が局在化し (x^2-y^2) 軌道の電子のみが動く状態が実現するが、その両者の相互作用のために後者の電子の動きも大きく妨害される現象が見つかっていることなどもこれに関連して注目している。

図1 $BaCo_{1-x}Ni_xS_2$

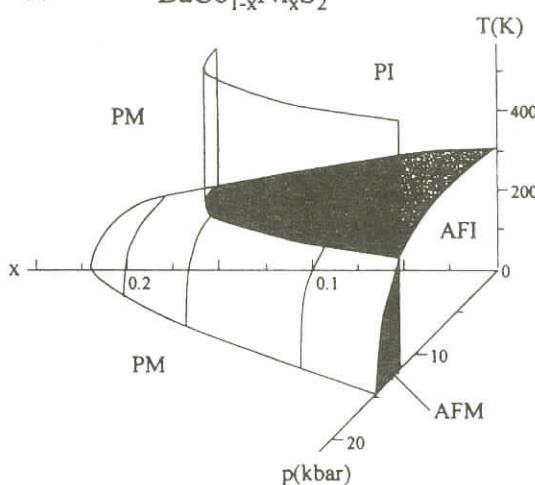
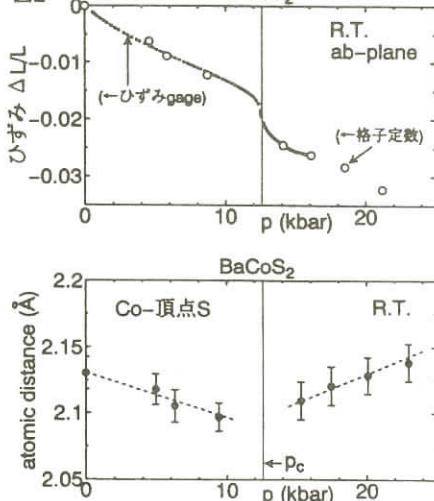


図2 $BaCoS_2$



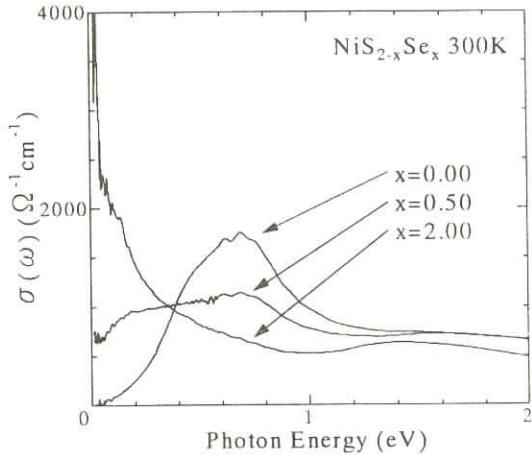
$NiS_{2-x}Se_x$ の金属-絶縁体転移

東大物性研 宮坂茂樹
高木英典

$NiS_{2-x}Se_x$ は電荷移動型(CT)絶縁体 NiS_2 からSeの置換効果により、Niの有効価数を変化させず Δ/W (Δ :電荷移動ギャップ, W :バンド幅)を変化させることで、 $x=0.40$ 付近で金属-絶縁体転移(MIT)を示す。特徴はMITに隣接し低温に反強磁性金属(AFM)相が存在し、更に $x=1.00$ でAFM相から常磁性金属(PM)相へと転移する点である。我々はAFM相を有しCT絶縁体-金属転移を示す本系の電荷のダイナミックスについて注目してきた。

これまでの輸送現象を中心とした研究により以下の三つの物性が明らかとなった。一つは低温でのPM相とAFM相とでその物性が大きく異なっていること。PM相ではAFM相に向けキャリアの有効質量の増大を反映し、電子比熱係数 γ の増大が観測されている。一方、AFM相では絶縁相に向け γ は抑制され、小数キャリア状態への移行を示すHall係数の急激な増大が観測されている。第二の物性は、量子臨界点 $x=1.00$ で電気抵抗

率が特異な温度依存性を示すことである。PM相では電気抵抗率の低温の温度依存性は強相関電子系特有の T^2 に比例した振舞いを示す。ところが、 $x=1.00$ では最低温まで $T^{1.5}$ に比例した温度依存性を示す。 $x=1.00$ では、 $T \rightarrow 0$ に向け反強磁性の低エネルギー励起が非常に強くなっている。それが電気抵抗率の振舞いに影響を与えていていると考えられる。第三は高温領域ではインコヒーレントな伝導へのクロスオーバーという形でMITが生じることである。MIT近傍の $x=0.50, 0.55$ の組成では、電気抵抗率は低温の金属相から高温の絶縁体相へと転移を示している。ところが、Hall係数は300K以上で金属相の組成と同じ振舞いを示す。これは、電気抵抗率の質的变化がキャリア数の減少によるものではなく移動度の減少によって生じていることを示している。また、PM相の $x=2.00$ 、AFM相の $x=0.50$ の10Kでは光学反射スペクトルにDrude的な吸収が存在している。一方、 $x=0.50$ の300Kでは $\omega=0$ まで有限な振動子強度が存在しているが、Drude的な吸収は観測されない。これは、キャリアのコヒーレント性が失われていることを示唆している。



図：NiS_{2-x}Se_xの300Kの光学反射スペクトル

「中性子散乱の応用研究」研究会

東北大学・大学院理学研究科 遠 藤 康 夫

日本の中性子散乱研究活動が今日の隆盛を観たのは、先輩達の努力によって高エネルギー研究所（現在の高エネルギー加速器研究機構 物質構造研究所）のパルス中性子散乱研究施設や、原子力研究所 JRR3M 原子炉から出る定常熱中性子を利用する原研及び東大物性研究所の中性子散乱研究施設が完成したことに依ることは言うまでもない。その後以前から続けてきた国際協力（日米、日英共同研究など）と共に、これらの研究施設の中性子散乱による基礎科学的研究は世界的に見て今やトップレベルに到達しているが、最も遅れを取っていると思われるのが、応用研究である。

その理由は多々あるであろうが、我々研究者の関心がこのような応用研究に向いてこなかったことや、産業界の研究者も中性子散乱のもつポテンシャルに興味はおありだったろうと思うが、今回の研究会の開催が全く初めての試みであることをもってしても我々中性子散乱研究者の情報提供が決定的に不足していたことが、主たる原因であることは誰も認めるところであろう。

今日、世界的に観て産業構造の行き詰まりを開拓するために既存の科学技術を越える新しい進展が切迫しており、経済危機を乗り越える為に日本の将来に希望を持たせる新しい産業創造に科学技術の貢献がこれも切実な事態を迎えており。その為に今や逼迫した社会問題として対峙しているエネルギー、環境、ひいては人口構造などが、多くの研究分野の協力で解決されなければならない。このような種々のまた過去遭遇したことのない事態は日本の科学技術研究構造さえも新しい仕組みの構築を要請している。私の個人的な視点では有るが、このような非常時に当たって、本来、中性子がもつ広く、かつ鋭い眼力を生かす観察能力を未知の応用研究に生かすことを、我々基礎科学者が産業界で活躍されている科学者に呼びかけて日本の中性子利用を広めることは大変重要なと思っている。

本来科学に基礎とか応用とかの区別や領域の境界が無いはずであり、この機会にお互いに両方を循環する新しい研究の方向を探ることも意義有ることでは無いかとも思っている。何れにしてもこのような機会を利用して、既に萌芽している中性子散乱研究にはそれをよく理解しさらに発展させ、また今まで全く中性子の利用など考えられなかった分野に対しては中性子の利用を探ることが出来れば、このような研究会を企画した一人として何よりの幸いである。

東京大学物性研究所・日本原子力研究所 共催
中性子研究連絡会 協賛

「中性子散乱の応用研究」研究会プログラム

日 時：1998年3月23日（月）～25日（水）

会 場：日本原子力研究所東海研究所第5会議室（茨城県東海村）

3月23日（月）

セッション1 「日本の中性子源と設備の現状」	13:00 - 14:45	(司会 加倉井和久)
13:00 - 13:15 挨拶・会議の趣旨説明		遠藤 康夫（東北大）
13:15 - 13:45 原子炉中性子源の現状		藤井 保彦（東大）
13:45 - 14:15 原研原子炉の現状		森井 幸生（原研）
14:15 - 14:45 加速器中性子源の現状		池田 宏信（高エ機構）

休憩 14:45 - 15:00

特別講演1	15:00 - 16:00	(司会 池田 宏信)
-------	---------------	------------

Crystal Phases, Microstructure and Surface Chemistry of Industry - Relevant Nanostructured Metal Oxides	C. K. Loong(米国アルゴン ヌ国立研究所主任研究員)
--	------------------------------------

原子炉 JRR-3M 見学	16:00 - 17:30
---------------	---------------

3月24日（火）

セッション2 「中性子と材料開発・材料評価I」	9:00 - 10:30	(司会 山口 泰男)
9:00 - 9:30 酸化物セラミックス材料 コメント：電池材料の開発		島川 祐一（NEC） 佐野 充（名大情報）
9:30 - 10:00 鉄・鋼材料 コメント：冷却金属流体の可視化		高木 康夫（新日鐵） 竹中 信幸（神戸大工）
10:00 - 10:30 メモリー材料 コメント：磁気多層膜		上条 敦（NEC） 武田 全康（東北大）

休憩 10:30 - 10:45

セッション3 「中性子と材料開発・材料評価II」	10:45 - 12:15	(司会 森井 幸生)
10:45 - 11:15 硝子材料		角野 広平（大工試）
11:15 - 11:45 核融合材料・複合材料の残留応力解析		皆川 宣明（原研） 田中 啓介（名大工）

11:45 - 12:15	中性子で観た超塑性合金の集合組織	風間 典昭 (Y K K) 山口 泰男 (東 北 大)
昼食 12:15 - 13:15		
セッション4 「中性子と材料開発・材料評価Ⅲ」	13:15 - 14:15	(司会 森井 幸生)
13:15 - 13:45	中性子トポグラフィーによる次世代型 タービンブレードの評価	富満 廣 (原 研)
13:45 - 14:15	微量添加原子のダイナミックス	池田 進 (物 構 研)
討 論 「産業界からの期待」	14:15 - 15:00	(司会 遠藤 康夫)
休憩 15:00 - 15:15		
特別講演2	15:15 - 16:15	(司会 遠藤 康夫)

The Industrial Value of Atomic - Level Structural Information

J.M. Newsam (Center for Molecular
Simulation Science, Japan and MSI,
ChiefScientific Officer)

セッション5 「中性子と生命・環境科学」	16:15 - 17:45	(司会 今井 正幸)
16:15 - 16:45	生体高分子の構造と機能	新村 信雄 (原 研)
16:45 - 17:15	中性子線による植物の水のイメージング	中西 友子 (東 大)
17:15 - 17:45	環境物質の即発ガンマー線分析	米沢仲四郎 (原 研)
セッション6 「中性子源・設備の将来」		
17:45 - 18:05	加速器利用中性子源 一高工機構計画一	池田 宏信 (高 工 機 構)
18:05 - 18:25	加速器利用中性子源 一原研計画一	向山 武彦 (原 研)
懇親会 (阿漕ヶ浦クラブ)		
18:30 - 20:00		

3月25日 (水)

セッション7 「中性子と化学工業」	9:00 - 11:30	(司会 松下 裕秀)
9:00 - 9:30	中性子散乱による架橋系高分子の構造解析	柴山 充弘 (京都工織大)
9:30 - 10:00	中性子反射率測定による複合高分子の 界面構造の研究	鳥飼 直也 (物 構 研)
10:00 - 10:30	中性子散乱利用によるポリプロピレン材料設計	関 基弘 (三菱化 学)
10:30 - 11:00	重質油の改質を目的とした中性子小角散乱法 によるアスファルテンミセルの解析	亀井 信一 (三菱総 研)
11:00 - 11:30	ヘアスタイルを髪の毛の微細構造から科学する	内藤 幸雄 (花 王 石 鹿)
総合討論 「産官学連携の在り方」	11:30 - 12:30	(司会 藤井 保彦)

閉会 12:30

Crystal Phases, Microstructure and Surface Chemistry of Industry-Relevant
Nanostructured Metal Oxides

C. - K. Loong*

Institute of Materials Structure Science

High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

and

Intense Pulsed Neutron Source Division

Argonne National Laboratory, Argonne IL 60439 U. S. A.

I. Introduction

Industries response keenly to two factors: the costs of materials and processing, and regulatory forces imposed by governments. The method of neutron scattering may be applied to address these concerns. Slow (cold to epithermal) neutrons probe the organization and dynamic response of atomic nuclei and electrons in a substance thereby providing valuable knowledge toward the development of cost - effective means for materials preparation and possessing. Neutron facilities for basic research are funded by governments, thus these organizations are obliged to provide technical support to industries for the fulfillment of governmental policies. I hope to argue, based on these premises, the mutual beneficialness of a close collaboration between the industrial - research and neutron - scattering communities. In order to limit the scope of discussion, I shall illustrate the potential applications of neutron scattering for industrial problems by some recent studies of nanostructured metal - oxide catalysts.

II. Three - way catalysts for automotive emission control

The automobile industry is faced with a pressing demand for a total removal of hydrocarbons (HC), carbon monoxide and nitrogen oxide pollutants from automotive emission. The performance of the present three - way catalytic converters, which consist of precious metals such as Pt and Rh dispersed on high - surface - area alumina, zirconia and ceria washcoats, have to be dramatically improved. In order to simultaneously reduce NO_x and oxidize CO and HC effectively, the car engine has to maintain dynamically an air - to - fuel mass ratio to within a narrow window. Moreover, concerns of global warming due to the green - house effect have led to the imposition of limited CO₂ emission. This requires a shift of the air - to - fuel ratio to the so - called "lean - burn" condition, under which the current three - way catalysts are unable to remove the pollutants, particularly NO_x, satisfactorily. Our neutron - scattering studies of rare - earth (RE) modified nanostructured zirconias and aluminas in collaboration with M. Ozawa (formerly of Toyota Co.) and S. Suzuki of Nagoya Institute of Technology aim for an understanding of their crystal phases, microstructure and surface chemistry towards an eventual development of better three - way catalysts.¹

*E - mail: ckloong@anl.gov, Web Site: <http://www.anl.gov>

III. Particle Growth in Sol - Gels, Fig. 1 a - b.

Fine powders of metal oxides produced by industrial methods usually contain microstructure. An understanding of the molecular and crystalline assemblage of the basic building blocks is essential to the development of cost-effective processing of materials with tailored properties. In the case of RE-modified zirconia prepared by coprecipitation from an aqueous solution of $ZrOCl_2$ and $RECl_3$, it is thought that the conditions effecting the polymerization and nucleation of the hydrolyzed $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16(H_2O)]^{8+}$ tetramers directly influence the nanostructured nature of the powders. Small-angle neutron scattering (SANS) enables the characterization of particle growth and size distribution within a medium of sizes up to about 500 nm. From the slope of the SANS profiles (log - Intensity versus log - Q where Q is the neutron wavevector), a fractal dimension which is characteristic to the particle-growth mechanism can be identified with the pH value of a zirconia solution.^{2, 3} The microstructure in terms of primary-particle size, surface area, porosity, and nature of aggregation of the zirconia powders, with and without RE doping, can be described by a mass-fractal model.⁴ The pure ZrO_2 powder dried at 290 °C exhibits microporosity and high surface area initially. Subsequent heat treatment rapidly converts microporous structure to mesoporosity with a mass-fractal-like aggregation.⁵ At about 600°C, however, the aggregate transforms from fractal-like to random packing of well-grown, relatively smooth particles which results in large reduction of surface area due to collapse of mesopores to macroporous structure. The Nd- and Ce-modified zirconia, on the other hand, retain the fractal geometry and mesoporosity after annealing at 600°C. Substituting Zr with ~10mol% of Nd to form a solid solution of rare-earth oxide and zirconia retards particle sintering and preserves the large surface area and thermal stability needed for catalytic functions. Therefore, the SANS results provided a basis for the effective utilization of RE-modified zirconias by industry.

IV. Oxygen - Vacancy Induced Defects and Metal - Support Interaction, Fig. 1c.

It is well known that pure zirconia has at least three crystal phases: monoclinic, tetragonal and cubic structures at low ($T < 1400K$), medium ($1400 < T < 2460K$) and high ($T > 2460 K$) temperature, respectively. A partial substitution of the zirconia atoms with RE elements has two major effects: 1) the high-temperature phases can be stabilized down to room temperature thereby removing the disruptive phase transformations and increasing thermal stability; and 2) if the dopant RE ions are trivalent such as Nd^{3+} , oxygen vacancies

are generated in order to maintain electroneutrality of the lattice. Under an oxygen pressure gradient, ionic charges can migrate via the oxygen vacancies thus generating an emf difference. This property of zirconia electrolytes has led to commercial applications such as exhaust - gas oxygen sensors in automobiles. This type of defect structures are well suited for neutron - diffraction studies because, unlike x - rays, the neutron coherent scattering cross section of O is comparable to that of Zr, providing the necessary sensitivity to subtle O displacements. Using neutron powder diffraction, the crystal structure of high - surface - area $\text{Ln}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) were found to be composed of mixed phases of tetragonal and cubic symmetry which can be stabilized over a temperature range (up to $\sim 1000^\circ\text{C}$) pertinent to catalytic applications.^{6,7} A real - space correlation function, obtained from a Fourier transform of the filtered residual diffuse scattering, showed evidence of static, oxygen vacancy - induced atomic displacements along the pseudocubic $\langle 111 \rangle$ and other directions.

Next, the $\text{Ce}^{3+} \cdot \text{Ce}^{4+}$ redox process in the $\text{Ce} - \text{ZrO}_2/\text{Pt}$ catalyst, which gives rise to additional oxygen storage/release capability under a dynamic air - to - fuel ratio cycling, was investigated by an *in - situ* diffraction experiment.⁸ Such a function involves a metal - support interaction which is not completely understood. The interaction of platinum with ceria may be rationalized by a model which involves associative adsorption of CO on Pt/CeO_2 followed by a reaction to produce CO_2 and an oxygen vacancy.⁹ During this process oxygen is released and $\text{Ce}^{4+} \cdot \text{Ce}^{3+}$ transition occurs. Since the difference in the ionic radius of Ce^{4+} (0.80\AA) and Ce^{3+} (1.01\AA) is substantial, a change of the lattice cell volume of the oxide is expected if the transition involves Ce ions *in the bulk*. The samples, 10 mol% Ce - doped zirconia with and without Pt (1wt%) impregnation, were heated first in flowing $2\%\text{O}_2/\text{Ar}$ from room temperature to 400°C and then in $1\%\text{CO}/\text{Ar}$ to about 700°C . A discontinued increase of the tetragonal unit - cell volume, a decrease of tetragonality , and a change of color from light yellow to gray when changing from oxidizing to reducing atmosphere were observed only in the sample containing Pt. This result supports the model which assumes the formation of oxygen vacancies initially near the Pt atoms. As more Ce ions are reduced from 4+ to 3+ oxidation states at high temperatures, oxygen vacancies migrate to the bulk of the oxide particles.

V. Vibrations of Atoms and Adsorbed Molecules, and Structure of Interfaces, Fig. 1 d - f. It is well known that neutrons, unlike laser and infrared radiation, probe the vibrations of

atoms over a wide range of energies and wavevectors not restricted by selection rules. This permits a measurement of the generalized (neutron scattering cross-section weighted) phonon density of states (PDOS) of crystalline and disordered materials and a straightforward comparison with results from lattice-dynamics modeling or molecular-dynamics simulations. We found distinct differences in the PDOS between the nanopowder and the bulk zirconias.¹⁰ Since phonons are responsible for many important thermodynamic and mechanical properties. This information is useful to correlate the macroscopic behavior and microscopic properties in industrial processed materials.

Neutron spectroscopy can also benefit the study of the surface chemistry of high-surface-area powders, for example, monitoring the response of adsorbed molecules containing hydrogen - a direct consequence of the large incoherent scattering cross section of hydrogen. During an isosynthesis reaction over a zirconia catalyst where syn gases are converted into branched hydrocarbons, it is thought that the physisorbed and chemisorbed hydrogen and hydroxyl species play an important role in the intermediate reactions.¹¹ The dynamics of hydrogen atoms associated with the surface hydroxyl groups and adsorbed water molecules on $\text{Ln}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ and pure ZrO_2 over a frequency range of 0 - 4400 cm^{-1} was investigated by neutron inelastic scattering.^{7,12} The stretch vibrations of surface hydroxyl groups on monoclinic ZrO_2 were found to have slightly higher frequencies than those for $\text{Ln}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$. At a submonolayer coverage of water the O-H stretch bands broaden and shift to lower energies. At higher coverage three bands, corresponding to the O-H stretch, H-O-H bend and librational motion of water molecules were observed, indicating the influence of hydrogen bonding. The neutron results can be compared with infrared data and ab initio calculations¹³ for similar zirconia systems found in the literature. Similar investigations have also been conducted for physisorbed hydrogen molecules on Ce- and Nd-doped ZrO_2 .¹⁴

Finally, deposition of semiconducting thin films is an important area in many branches of industry. Neutron reflectivity measurements provide unique information regarding the density variation across an interfacial region. We may regard the technique of neutron reflection similar to microscopy. But, since neutrons can penetrate the substrate or surface layers and be reflected from an interior interfacial region, neutrons can survey a surface inside the bulk of materials, which optical or electron microscopy cannot. Preliminary neutron reflectivity measurements were carried out to study a spin-coated zirconia film on a silicon wafer.³

VI. The Future

I hope the above examples have demonstrated the usefulness of various neutron - scattering techniques to vital industrial interests in materials characterization. However, as researchers from industries, universities and neutron facilities endeavor to develop advanced materials and novel techniques, much works are remained to be done to bring these often independent, unconnected efforts closer to match the needs of each other. It is a pleasure to witness the recent heighten interactions among industries, academia and neutron societies. This Workshop is an excellent example.

Acknowledgment

I am indebted to many collaborators: G. Lager, X. Li, R. Miranda, M. Ozawa, J. W. Richardson, Jr., S. M. Short, S. Suzuki, and P. Thiyagarajan with whom I have enjoyed working in the course of these studies. Work performed at Argonne National Laboratory is supported by the U. S. DOE - BES under Contract No. W31 - 109 - ENG - 38.

References

1. M. Ozawa, S. Suzuki, C. - K. Loong, and P. Thiyagarajan, Ceramic Science and Engineering Proceedings, in press (1997).
2. M. Ozawa, S. Suzuki, C. - K. Loong, and P. Thiyagarajan, J. Mat. Sci. Lett. **16**, 1360 (1997).
3. X. Li, G. Lager, R. Miranda, and C. - K. Loong, (unpublished).
4. C. - K. Loong, P. Thiyagarajan, J. Richardson, J. W., M. Ozawa, and S. Suzuki, J. Catal. **171**, 498 (1997).
5. S. K. Sinha, Physica D **38**, 310 (1989).
6. M. Ozawa, T. Noritake, S. Suzuki, and C. - K. Loong, J. Mat. Sci. Lett. **14**, 796 (1995).
7. C. - K. Loong, J. W. Richardson, Jr., and M. Ozawa, J. Catal. **157**, 636 (1995).
8. C. - K. Loong, S. M. Short, M. Ozawa, and S. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , in press (1997).
9. B. Harrison, A. F. Diwell, and C. Hallett, Platinum Metals Rev. **32**, 73 (1988).
10. M. Ozawa, S. Suzuki, C. - K. Loong, and J. C. Nipko, App. Surf. Sci. **121/122**, 133 (1997).
11. M. - Y. He and J. G. Ekerdt, J. Catal. **87**, 238 (1984).
12. C. - K. Loong, L. E. Iton, and M. Ozawa, Physica B **213&214**, 640(1995).
13. R. Orlando, C. Pisani, E. Ruiz, and P. Sautet, Surf. Sci. **275**, 482 (1992).
14. C. - K. Loong, F. Trouw, M. Ozawa, and G. Zuzuki, in *Materials Research Using Cold Neutrons at Pulsed Sources*, edited by P. Thiyagarajan, F. Trouw, C. - K. Loong and M. A. Marzec (World Scientific, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 1998), in press.

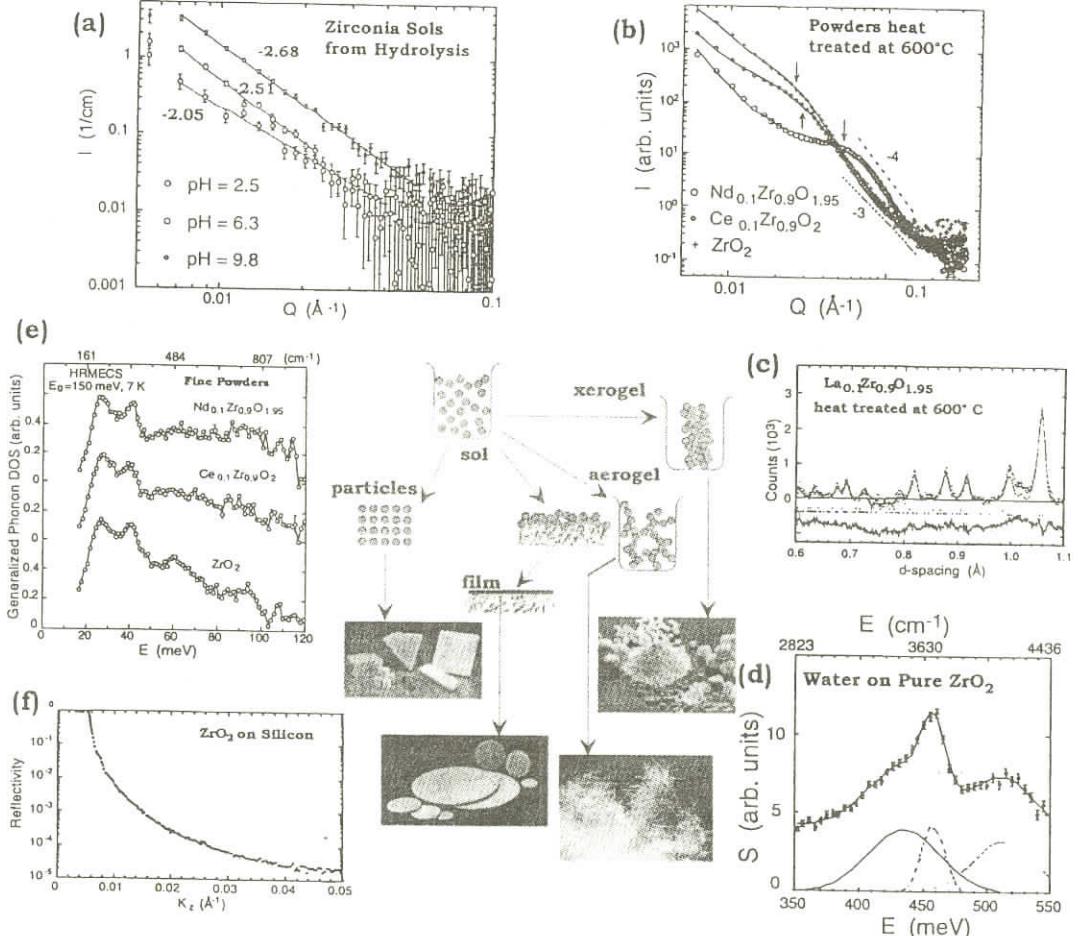


Figure 1. The center cartoon represents an industrial processing of materials, yielding a variety of products containing different microstructures. The method of neutron scattering can be applied to study the organization and dynamics of the microscopic building blocks of these materials. (a) The SANS profile of hydrolyzed zirconia sols at different pH values corresponding to distinct fractal dimensions. (b) The SANS of pure and RE-doped zirconia nanoparticles. The solid lines are the fits of the data to the fractal model. Limiting slopes for power-law behavior are given by the dotted lines. (c) Rietveld profile fit of neutron diffraction data for a La-modified zirconia. The dots are the observed, background-subtracted intensities. The solid line represent the calculated crystalline intensities. Tick marks of the top and bottom rows indicate the positions of the Bragg reflections for the cubic and tetragonal phases, respectively. The residual intensities display oscillatory deviations due to oxygen defects. (d) The O-H stretch vibration band and the combination band fitted to a sum of multiple Gaussian functions and a background for a monolayer of adsorbed water molecules on a pure zirconia powder. (e) The generalized phonon densities of states of pure and RE-doped zirconia powders obtained from inelastic scattering. (f) The observed neutron reflectivity from a zirconia film spin-coated on a silicon wafer.

The industrial value of atomic level structural information:

the key role of neutron scattering

J. M. Newsam

Molecular Simulations Inc.

San Diego, CA 92130, U.S.A.

As we were discussing earlier, it has been at least 10 years since I was last here at JAERI in Tokai-mura. It's a pleasure for several reasons. It's invigorating to see the progress that has been made, to hear of recent applications, and of growing industrial interest and, most particularly, to see old friends and colleagues. I thank the organizers, Prof. Fujii and Prof. Endoh for having afforded me the opportunity of participating in this interesting workshop.

I had thought a lot about what it would be most useful to cover in this presentation. I settled on the title "The Industrial Value of Atomic Level Structural Information; the Key Role of Neutron Scattering" as a vehicle for underscoring the prime importance that knowledge of structure at the atomic level enjoys. As I am focussing principally on structure determination, I will be referring mainly to elastic scattering, and to diffraction in particular, although there are many areas of practical application of inelastic neutron scattering also. The industrial applications, both realized and potential, even in just the diffraction arena are diverse and it will be impossible to give more than a sparse sampling.

I've chosen to present a number of brief cameo examples, some of them recent and some historic. Several of these have been contributed by colleagues working at various of the neutron scattering facilities around the world. They cover some of the areas listed here on the introductory slide; catalysis and separations, ceramics and structural materials, electronic, magnetic and optical materials, energy related materials, drugs and organic solids, and macromolecular materials.

In preparing for this presentation, I recalled a well-known quote by Enrico Fermi. "Never," he said, "underestimate the pleasure that people obtain from hearing things that they already know." Several of the points I wish to underscore here have already been articulated in earlier presentations.

Why is atomic-level structural information so invaluable? And why is an answer to the question, "Where are the atoms?" so important? Many macroscopic properties of prime

importance are governed directly by behavior at the atomic and molecular level. Thus, life itself represents an aggregation of molecular processes. Properties such as taste, color, catalytic activity, morphology and adhesion are all determined by behavior at the exquisitely small time and length scales characteristic of intermolecular interactions. Even other properties, such as mechanical strength, are determined by atomic level behavior, but moderated by behavior at longer length scales, the microstructural level in this particular case. Even in such cases where meso- and macroscopic structure is important, as we will see, neutron scattering can be a key contributor to developing structural knowledge.

Beyond this fundamental perspective, detailed knowledge of structure can be important to protecting a proprietary position, whether it be in the definition of a particular material composition, or analytical fingerprinting via a crystal structure analysis, or identification of the fundamental attributes of a given system that are responsible for its overall function.

A fundamental knowledge of structure can also be a firm basis for optimization. Firstly, it is the fabric of structure function or structure activity relationships. Secondly, it can indicate the physical limits of performance in a particular application; a purely empirical, Edisonian approach to optimization does not, intrinsically, indicate what the ultimate performance might be. Finally, and what is the dominant theme in my presentation today, structure is a basis for performing atomic level simulation; the power of both experiment and simulation are substantially enriched when the two are brought simultaneously to bear on a particular problem.

As noted in earlier presentations today, neutron scattering can also help characterize defects in materials; I am thinking here particularly of the measurement of residual stress and texture.

Having recognized the key value that atomic level structural information conveys, we need to be in a position where we can obtain such structural data in the most efficient and effective fashion. In many cases, in-house X-ray diffraction or microscopy will be the preferred route; in others, synchrotron X-ray diffraction; and, given the special characteristics that neutrons offer, in many instances, neutron diffraction or neutron scattering will be, without question, the technique of choice.

I do not enjoy preaching to the choir, and the key attributes of neutrons and neutron scattering that make them such useful and versatile probes are well known to the current audience. I have listed a few on this viewgraph, given that each of these advantages will be illustrated in the applications that follow. Neutrons are uncharged and have low absorption

cross sections; there are useful scattering length variations across the periodic table (such as between H and D). They show good penetration and are generally non - perturbing to the samples that they are probing; even biological materials can be examined with little damage. It is relatively straight forward to examine materials in special environments such as cryostats, autoclaves or pressure cells. The magnetic moment of the neutron allows measurement of magnetic architectures and dynamics and offers the advantages, in certain cases, of using polarized neutron beams. The energies and wave lengths accessible from reactor or pulsed neutron sources are a the range characteristic of much of the behavior of condensed matter; neutrons can therefore be applied effectively as probes of structure, the theme of the present presentation, but also of dynamics and electronic properties. Additionally, the high incoherent cross section for hydrogen and, the strong coherent cross sections for H and D relative to even very heavy elements, affords particular sensitivity in the case of hydrogen - containing materials.

The pharmaceutical and biotechnology industry takes benefit from neutron scattering, as illustrated by a summary of areas being pursued at the high - flux beam reactor (HFBR) at Brookhaven National Laboratory. Crystal structure determinations of proteins by neutron diffraction have an already extensive history. The protein crystallography station at the ILL, for example, has been in routine operation for decades. Neutron diffraction is particularly important in the insights in provides to proton location, allowing assessment of the role of water molecules, as well as an ambiguous identification of the degree of protonation of key bases in the vicinity of active sites. Encouraging progress recently comes from the application of neutron pseudo - Laue methods and, the increasing availability of perdeuterated proteins.

Small angle neutron scattering has been applied to a wide range of systems, given its ability to sample the length scales of interest and given the possibility of contrast matching through H - D exchange. Thus, exemplary application areas include studies of muscle contraction, studies of conformations of plasminogen in blood, and the organization and assembly of DNA and protein aggregates such as the chromatins illustrated here. Many proteins of key interest, such as those associated with signal transduction across cell membranes are not proving amenable to direct crystallization, necessitating structural studies *in situ*. Studies of membrane proteins is, indeed, one area where we would welcome a very substantially increased neutron flux. Presentations this afternoon detail various applications to life sciences problems.

Neutrons are applied broadly to a diversity of materials classes, many of which, as illustrated here, are of key industrial relevance. These include hydrogen storage materials, such as metal hydrides, hard magnets, catalysts and sorbents, such as zeolites that I will refer to later in more detail, ceramics, such as zirconias that Dr. Chung Loong described yesterday, high temperature superconductors, various battery components, such as the lithium electrode materials presented this morning, ferroelectrics, and materials of interest in biominerization, such as apatites and carbonates, which, in natural structures such as shells there is a fascinating interplay between the inorganic crystalline element and the interleaving protein. In each of this panoply of materials cases, there have been neutron diffraction studies often by several different industrial groups.

The dominant theme throughout this presentation is the close interaction between molecular simulation and neutron scattering. It will therefore be helpful to outline briefly the various methods of molecular simulation. There are a wide variety of different techniques and approaches, but they can be categorized into one of four families of methods. At the most fundamental level, the quantum methods treat matter at the level of nuclei and electrons and compute interatomic interactions by calculating the nuclear-nuclear, electron-nuclear and electron-electron interactions. This family of methods include ab initio techniques, Hartree Fock and post-Hartree Fock, a variety of density functional approaches, semi-empirical methods and hybrid schemes that combine quantum and classical descriptions; we have made a lot of progress over the last few years in this last area and are now able to treat even very large systems. Quantum methods are available to compute geometrical and electronic structures of molecules in vacuo, in solvent, as well as of bulk solids and surfaces. Thus, depending on the specific boundary conditions and the particular characteristics of the material in question, there will likely be a quantum method suitable for application. This is one area where recent progress has been substantial. We can now compute reasonably routinely molecules or unit cells with up to some 100 atoms. Even larger systems are tractable using more compute power or targeted methods.

The second family of methods are the molecular methods, including molecular mechanics and forcefields, as alluded to in the earlier presentation on halide glasses. In this case, the interatomic interactions are treated at the granularity of individual atoms or molecules, so that it is difficult to sample chemical reactions that involve the making and breaking of chemical bonds. The molecular mechanics framework is, however, very rapid

to evaluate and such calculations can be applied to even very large systems; simulations of millions of atoms have been described, although such scale of calculations are rarely directly necessary. This class of methods includes techniques such as molecular dynamics, a variety of Monte Carlo schemes, structure optimizations and docking.

The molecular and quantum methods are most widely known, but the two other families of methods are important, particularly in the present context.

Statistical methods provide a framework for performing ensemble averages, necessary in computing thermodynamic parameters, for using statistics to explore the configurational space of disordered materials, such as amorphous polymers or the glasses described earlier. Statistical methods also include correlative approaches, used to develop predictive relationships between atomic or molecular attributes and macroscopic properties, particularly useful in cases in which macroscopic properties cannot be simulated directly by molecular or quantum methods. These correlative methods are the framework for developing quantitative structure activity relationships.

The analytical methods encompass the various techniques associated with structure determination from analytical data, such as by electron microscopy or neutron diffraction or solution NMR, together with the ability to simulate a variety of analytical fingerprints on the basis of atomic level models. Many classes of analytical data can be computed directly from suitable atomic level models, including neutron diffraction, neutron small angle and wide angle scattering, X - ray scattering, electron diffraction, as well as other spectra such as EXAFS,NMR, infrared, Raman, scanning electron micrographs, etc. These methods are important as they help establish a close link between simulation and experiment and they are a prime vehicle for the validating of developing simulation models by direct comparison with experiment.

Each of the following examples has been selected to illustrate a particular point relating to the industrial application of neutron scattering techniques.

This first example dates back over a decade now, to early 1987, when the physics and neutron scattering communities were embroiled in exploring the new families of high temperature cuprate - based superconductors. At Exxon, we mounted a significant effort that brought together substantial strengths in solid state chemistry and a variety of characterization techniques, including measurements of electrical conductivity, magnetism and X - ray and neutron scattering. Very shortly after the initial news of a new

material in the Y - Ba - Cu - O system with a superconducting transition temperature above liquid nitrogen temperature, we were able to produce pure samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) and to swiftly explore many of the details of the system. As described in this paper submitted at the beginning of July 1987, we described both the base structure of YBCO, the variation in structure with oxygen content, and the magnetic and superconducting properties, also as a function of oxygen content, as illustrated in these plots of magnetization and superconducting transition temperatures for samples with differing oxygen content, X.

The output from the detailed analyses of the powder diffraction data, illustrated in these tables, were the atomic and unit cell parameters for the full suite of samples examined at that time. From data of these types, we were able to develop a detailed picture of the interrelationship between structure, composition and superconductivity.

I liken the activity of that time to a marathon race. Not in the context of the duration of the effort, but rather in the number of "runners" all starting at essentially the same time and pursuing a quite similar direction. What was critical to us at Exxon, was the ability to obtain quality neutron diffraction data very shortly after the synthesis of a pure sample. In practice, as soon as we had produced single phase, homogeneous materials and evaluated them using in-house techniques, samples were sent by Federal Express to the Missouri University Research Reactor for immediate measurement on the powder diffractometer. The data were emailed back, so that we were usually able to get complete structural descriptions within two or three days following successful synthesis. Although, being an industrial concern, we were perhaps slower than some other academic groups to publish our results, we were pleased nonetheless to have contributed significantly to the early development of the field.

The companion interest was that of magnetism in the new cuprate materials. Having access to an instrument suitable for powder diffraction measurements at the HFBR, Brookhaven, we were able to scrutinize over a reasonably extended period $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ and, subsequently,

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, seeking evidence for magnetic ordering. As illustrated in these data published in May 1987, we were able to unambiguously identify the occurrence of anti-ferromagnetism in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$, to measure the effective moment on copper to explore the magnetic transition. These early experiments, although demanding in terms of data accumulation time, presaged some very elegant studies of the spin ordering and spin

dynamics in these systems which became tractable once quality of single crystals were available. This subsequent vugraph illustrates the application, now of single crystal neutron diffraction, to a super-stoichiometric composition, La₂CuO_{4.1}. This composition is superconducting below T_c=40K and the single crystal neutron diffraction data indicate an Fmmm symmetry phase, with excess oxygen located between adjacent LaO layers. The satellite peaks indicate a superlattice due to ordering of the interstitial oxygen atoms and of the apical oxygen atom displacements.

A similarly recent application comes from the group at IBM, who have studied the mercury cuprate materials as a function of pressure. This plot illustrates how T_c increases as a function of external pressure from 0 up to 40 GPa, the superconducting transition temperature for Hg-1223 increases from about 138 through to 160K; the variation with pressure for Hg-1212 is comparable, although consistently at 10-12K lower. The Hg-1201 material has the lowest transition temperature, increasing from about 95K to 115K with applied pressure. In addition to these electrical measurements, powder neutron diffraction under applied pressure is being used to map the details of structure with applied pressure 0-80 kbar. This plot illustrates the smooth reduction in the Cu(2)-O(3) apical oxygen to basal plane copper distance as a function of applied pressure. As in the work on YBCO as a function of oxygen content, these data allow the correlation between structural details and the overall electrical and magnetic response to be explored.

As we heard earlier in the presentations by Dr. Minakawa and Dr. Tanaka, measurements of residual stress present a productive use of many of the world's neutron diffraction facilities. Exxon, for example, has made extensive use of the HFBR at Brookhaven for residual stress measurements on various engineering components. Illustrated here are the data presented earlier today by Dr. Minakawa, illustrating the use of the RESA spectrometer at JAERI for measuring residual stress in butt-welded stainless steel pipe, a collaboration with the mechanical engineering research laboratory of Hitachi, Ltd. By appropriately configuring the pipe joint on the RESA instrument, each of the strains, axial, hoop and radial could be measured, as a function of separation from the weld fusion line and as a function of depth in the sample. The other reason I chose this specific example is the presented comparison between the experiments and simulated data, although in this case using not an atomic level model, but rather a finite element modeling framework.

With the appropriate experimental configuration, residual stress measurements can be made with good spatial resolution. The second example illustrates the measurements of residual strain in an Al-alloy piston head coated by a thick layer of Yttria-partially-stabilized zirconia (Y-PSZ) deposited by plasma spray. These measurements were made on ENGINE at ISIS. The data illustrate measurements of residual strain both through the Y-PSZ ceramic coat, in the Ni-CrAl alloy bond coat, and in the Al₁₂Si bulk as a function of depth. The spatial resolution, in depth, in these measurements, is of the order of 0.2 - 0.3 mm.

A related measurement is that of texture or preferred orientation. In a wire or formed ceramic, the microcrystallites, rather than being randomly oriented, might show some preferential alignment and such preferential alignment can influence electrical and dielectric properties, and, particularly, mechanical strength. Texture is conveniently quantified in a pole figure, which represents and stereographic projection of a crystal axis down a defined sample direction; in a wire, this would typically be the wire axis. Random texture, or absence of preferred orientation, would give a uniform pole figure intensity distribution. In a wire, in which cubic crystallites show preferential alignment of, say, 001 along the wire axis, the pole figure will show intensity peaked at the center, and at the rim, given that the 100 planes are 90 degrees apart.

Measurement of the pole figure requires that the appropriate reflection or reflections are measured as a function of the sample orientation. Bob von Dreele at LANSCE recognized that in a time of flight powder neutron diffractometer the detector banks at different Bragg angles view different orientations of the sample and that texture parameters can then be incorporated into a simultaneous Rietveld refinement of data from the various counter banks. This viewgraph illustrates the results of application to a round robin sample of calcite, illustrating pole figures for 012, 104 and 006. There is clearly preferential, off axis texture. The analysis of a small number of pole figures allows computation of any other pole figure based on the plane interrelationships given the crystallographic unit cell dimensions and symmetry data. The results of this "single-shot" determination of pole figures by the combined refinement of different detector banks agrees well with that of the classical and much more time consuming experiments. As with steel samples, the penetrating power of neutrons is a particular advantage in studying also ceramics and other inorganic samples.

Interfacial behavior, such inter-grain adhesion or impurity segregation, depend on

crystallite morphology, size and relative orientation. One interesting application of molecular simulation is the design and optimization of inhibitor molecules that will bind selectively to a given crystallite surface to inhibit its growth. This application illustrates the docking of a diphosphonate molecule on the 100 surface of barium sulfate. Scale, the clogging deposit that forms on pipes and in boilers, is comprised predominantly of either calcite (calcium carbonate) or barium sulfate (barite). Docking calculations of these types have been used by several industrial groups to select molecules that will optimally bind to the fastest growing faces of barite, altering the expression of morphology or substantially reducing the rate of overall crystal growth.

Interfacial phenomena is also of key importance in the microelectronics industry. This next example illustrates the use of neutron reflectivity to probe the composition and density variation with depth in thin layers of SiO₂ on silica. The reflectometry data manifest a characteristic "ringing," of a periodicity and shape of which reflect the details of the interior and external surfaces. Appropriate analyses of these data yield the effective neutron scattering cross section profile as function of depth in the sample, and also convey information about the sharpness or roughness of the interfaces. In this particular case, the data indicate a 10.6 nm thick film of SiO₂ on silicon, and relatively sharp interfaces on the exterior and at the SiO₂-Si boundary. These data were accumulated on the NG1 reflectometer at the NIST Cold Neutron Research facility.

Interfacial adhesion is amenable to direct computation, using first principles methods, once reasonable models for the interfacial structure are developed. These data illustrate calculations, by J. Smith at General Motors, of the interfacial adhesion between MgO and Ag(001). Local density functional theory, using plane wave basis sets, are used to compute the interfacial binding energy between the Ag overlayer and MgO as a function of their separation. The model is constructed so as to be periodic in two dimensions in the plane of the interface and the interfacial binding energy can then be evaluated, not only for clean interface, but also for situations in which interstitial carbon or sulfur is present at the interface. Such calculations could be explored for a family of interfacial geometries and permit estimation of interfacial adhesion for even quite complicated, extended interfaces.

A related recent example from IBM relates to giant magnitoresistance (GMR) in thermalloy -(Fe)m multilayers. GMR is observed in multilayers comprised of nominally ferromagnetic metals, permalloy and Fe. The GMR effect oscillates as the Fe thickness is varied. Polarized neutron reflection measurements from such multilayers, for samples

with varying Fe - layer thicknesses, 8, 9, 10 and 11 Å , show a peak in the specular reflection data at some $Q_z=0.75\text{ \AA}^{-1}$ for Fe thicknesses of 10 and 11 Å ; this peak corresponds to a direct space separation that is twice the chemical superlattice period, indicating antiferromagnetic ordering of the permalloy layers.

First principles, density functional theory calculations can also be applied to computing magnetic ordering behavior. IBM has performed such calculations for a variety of different multilayer systems. Such data are not shown here, but, instead, results from a set of validationary calculations on Heusler alloys are presented. Heusler alloys, $X_2\text{MnY}$, with X = Co, Cu, Ni, Pd and Y= Al, Sn, In, Sb, can show both ferromagnetic and antiferromagnetic ordering behavior. This table illustrates the agreement between the optimized lattice constants and the magnetic moment computed using the ESOCs code with those observed experimentally. The good agreement demonstrates the utility of density functional theory in computing magnetic ordering of these types.

The next set of examples relate to various aspects of zeolite structural chemistry and I provide, first, a brief introduction to the key features of this interesting and technologically important family of materials. Zeolites are complex aluminosilicates, with framework structures comprised of silicate and aluminate tetrahedra, interlinked through shared apical oxygen atoms. The flexibility in the T - O - T linkage (T= tetrahedral species, Si or Al), which can accommodate a range of T - O - T angles from some 125° to 180° , allows an infinite number of possible frameworks to be constructed from these identical building units. The viewgraph illustrates how four related frameworks, all comprised of sodalite or b - cages can be constructed through different modes of interlinkage of the same sodalite cage units. In zeolites, the framework structures are microporous, with windows and pores of molecular dimensions. Various sorbates can be accommodated within the micropores and, indeed, many zeolite applications reflect the accessibility of the micropores to molecules of a defined shape and size, and the special chemistry that can occur within the internal structural voids. For every Al for Si replacement in the framework, an anionic framework charge is introduced which must be compensated by a nonframework cation. This may be monovalent, such as Na^+ or Li^+ , divalent, such as Ca^{2+} or Mg^{2+} or even tri- or tetravalent. The ready ion exchange of zeolites allows, for example, sodium cations to be exchanged for NH_4^{4+} which, upon calcination, then leave protons as the charge compensating centers. These protons, bonded to the apical oxygen atoms, represent strong Brønsted acid

sites within the zeolite, suitable for performing a variety of acid catalyzed chemistries, such as catalytic cracking.

This first zeolite example, from UCSB and AMOCO, illustrates the results obtained from a time of flight powder neutron diffraction analysis of the structure of siliceous zeolite Y. This material has a cubic unit cell, with $a = 24.3\text{ \AA}$ a unit cell size not far removed from those of simpler proteins, but cubic symmetry, Fd - 3m, and a relatively simple asymmetric unit. On the basis of structural measurements of this type, forcefields that described the interatomic interactions in silicates are being developed and, as illustrated by the very close agreement here between experiment and simulation, such optimized forcefields reproduce the observed structural data very well. Diffraction measurements, and structure optimizations and molecular dynamics studies of a wide range of siliceous zeolites have been reported.

The next generic question is that of the aluminum location within the framework. This question is important, because it is aluminum substitution that is responsible for many of the zeolite's interesting properties and the details of the aluminum distribution are known to influence properties such as site accessibility or acidity. The almost identical X-ray scattering cross sections for Si^{2+} and Al^{1+} (reasonable effective charge states for these atoms within the zeolite framework), are such that it is quite difficult to distinguish the two by X-ray diffraction, even in the single crystal case. The scattering lengths of Si (4.1491fm) and Al (3.449fm) differ sufficiently that aluminum placement can be probed by neutron powder diffraction. In zeolite L, neutron powder diffraction results, shown in this vugraph, illustrate preferential aluminum siting within $\text{Si}_1(\text{T}4)$ site, in the plane of the 12-ring window of the 1-dimensional channel, relative to that within the $\text{Si}_2(\text{T}6)$ site that comprises the hexagonal prisms.

As a nice illustration of the power of a combined experiment plus simulation approach, a recent study had also explored aluminum siting in ZSM-5, a complex zeolite with 12 crystallographically distinct T sites. Simulation was used to predict how aluminum placement in each of these 12 T-sites would be manifested in the pattern of changes in the unit cell dimensions as a function of the extent of aluminum substitution. Comparison with experimental data indicate that within the real materials there is some degree of disorder of aluminum over the possible sites.

A third zeolite structural question relates to the location of the nonframework cations. This is also technologically important, as nonframework cation siting can determine the

shape of the ion - exchange isotherms, control adsorptive separabilities, tailor molecular sieving characteristics, and influence the catalytic chemistry of particular active sites. For many types of nonframework cations, neutron powder diffraction is a preferred route to such information. The next vugraph illustrates how the relative occupancies of the five main nonframework cation sites in zeolite L vary as a function of cation composition and total cation content, as driven by changes in the framework Si:(Al or Ga) ratio. These results are obtained from data collected at the H4S powder diffractometer at the HFBR, Brookhaven. The cancrinite cage and 8 - ring window site are seen to be fully occupied in all cases; the changed total nonframework cation population is accommodated by changes in the occupancy of the type D site, on the wall of the channel, protruding into the zeolite L channel lobes.

With experimental data of these types, we have a framework for developing a simulation protocol suitable for predicting the nonframework cation configurations on the basis solely of a suitable framework model. Results for the prototypical zeolite Li - A (BW) are exemplary. The simulation procedure first introduces the required number of non - framework cations at non - clashing positions, and then optimizes their coordinates using a simple, but validated forcefield suitable for such aluminosilicate zeolites. The results for Li - A(BW), in which positions four Li⁺ cations are predicted, agree well with the Rietveld refinement results for powder neutron diffraction data. The simulation results agree well with the results of a neutron powder diffraction study by UCSB and Air Products on a sample of this nominal composition and, even, point to some hydrolysis having occurred in the real material.

This general protocol has proved quite generally useful. This high resolution HRTEM micrograph, measured by Prof. O. Terasaki at Tohoku University, is from a sample of ETS - 10, a titanosilicate that is subject to substantial stacking faults. As a result of this stacking disorder, the electron diffraction patterns comprise both sharp spots and streaks and the powder X - ray and powder neutron diffraction patterns comprise both sharp and very broad features, making it extremely difficult to deduce directly the nonframework cation distribution. Workers at Intevep, however, used the nonframework cation prediction protocol to predict the sites adopted by Na⁺ and K⁺ and, following this prediction, to then compute the powder X - ray diffraction profiles in the faulted case and, indeed, to obtain better agreement with the experimental diffraction data.

This small number of examples of applications of elastic neutron scattering demonstrates the importance of neutron scattering in yielding atomic level structural information and, furthermore, that such atomic level structural information has real, practical industrial value. I believe that the value of such structural information will increase significantly over the next few years. Looking toward the next millennium, we anticipate that the research, development and engineering communities will have much more of a "molecular mind - set." People will be intrinsically more deeply aware of the role that phenomena at the atomic level play in governing macroscopic behavior. We look forward to a research and development environment that incorporates true network computing, a close integration between simulation and experiment, the accumulation of data within a knowledge management system and the application of high - throughput experimental techniques. This last area is, indeed, one of my main personal interests at present.

The examples that I have provided have come from a variety of sources and I would like to thank a number of colleagues and friends who responded swiftly to a request for materials, particularly J. D. Axe, A. K. Cheetham, W. I. F. David, Y. Fujii, M. B. Ketchen, D. J. Lohse and B. H. Toby. Additionally, in the examples from our own work I need to acknowledge my former co - workers at Exxon Research and Engineering Company, the input from a number of advisors, collaborators and consultants, participants in the Polymer and Catalysis and Sorption consortia, and a number of staff within the MSI organization, particularly M. W. Deem, now on the faculty of UCLA, C. M. Freeman, A. M. Gorman and G. Ricciardi.

原子炉中性子源の現状

東大物性研 藤井保彦

我が国における中性子散乱実験は1960年代初めに日本原子力研究所が東海研究所（茨城県東海村）に研究用第2号原子炉（JRR-2, 10MW）を建設し、その共同利用運転をスタートした時に始まる。当時の欧米の原子力研究先進国に遅れること約15年であった。続いて1960年半ばには、原研研究用第3号原子炉（JRR-3, 10MW）と京都大学原子炉実験所（大阪府熊取）の研究用原子炉（KUR, 1MW後に5MWまで上昇）が完成し、以来約20年間これら3基の原子炉が、定常中性子源を利用する日本の中性子散乱研究を支えてきた。図1はこの様子を表す一つの指標として、原子炉熱出力（MW）×中性子散乱実験装置数（台）を年度毎にプロットしたものである。ここでは大まかな趨勢を観るために、実際には年毎に増加した装置台数には最大数時のデータを用い、原子炉の稼動率、および炉内中性子束密度の違いは無視して作図してある。1960年代は習熟期間と言つてもよく、1970年代に入って本格的な我が国の中性子散乱実験が始まったが、その時の3基の原子炉の指標合計は185MW・台であった。しかし一方、1970年前後には欧米先進諸国は約20年の先行した実績と経験をもとに相次いで高中性子束炉を建設し、その指標は1基の原子炉当たり、米国ブルックヘブン国立研究所BNLのHFBR原子炉（60MW×15台）では900、英独仏3国共同で建設したILL（グルノーブル）のHFR原子炉（58MW×26台）では1508に達した。このような状況のもとで我が国における高中性子束炉に対する要望が高まったが、これは原研の研究炉長期整備計画の一貫としてJRR-3をビーム実験専用炉に改造することにより実現された。さらに冷中性子源、およびその冷中性子を利用する実験利用棟を擁するこの改造3号炉（JRR-3M, 20MW×21台）は、1990年から共同利用運転を開始し、中束炉としては仏サクレーのORPHEE原子炉（20MW×22台）、米NISTのNBSR原子炉（20MW×24台）と並ぶもので共に指標400～500を持ち、高束炉のILL-HFR、BNL-HFBR、ORNL-HFIRに次いで、世界の5大研究センターの一つと位置付けることができる。図2は世界の主要な原子炉中性子源の現状をニューヨークタイムズが報道したものである。30年以上運転してきたJRR-2は1996年12月に永久停止し、KURも10年以内には運転を停止するであろうから、我が国の原子炉定常中性子源はいずれJRR-3Mただ一つとなる。拡大する研究分野と急増する利用者をすでにJRR-3Mでは賄い切れなくなっているので、短中期的には限られた台数ではあるがさらに装置の増設と原子炉運転時間の増加により対処することが必要であろう。しかし抜本的には新しい高中性束線源を準備する必要がある。それは加速器を利用する大型パルス中性子源として計画され、次で紹介されるようにその実現に向けて準備が行われている。

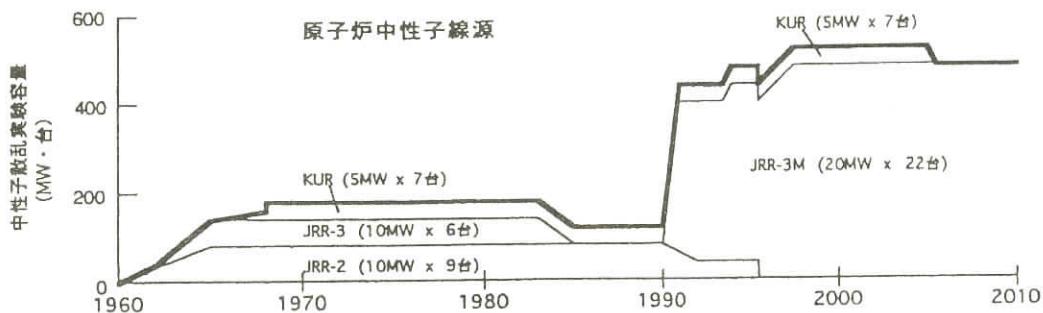


図 1

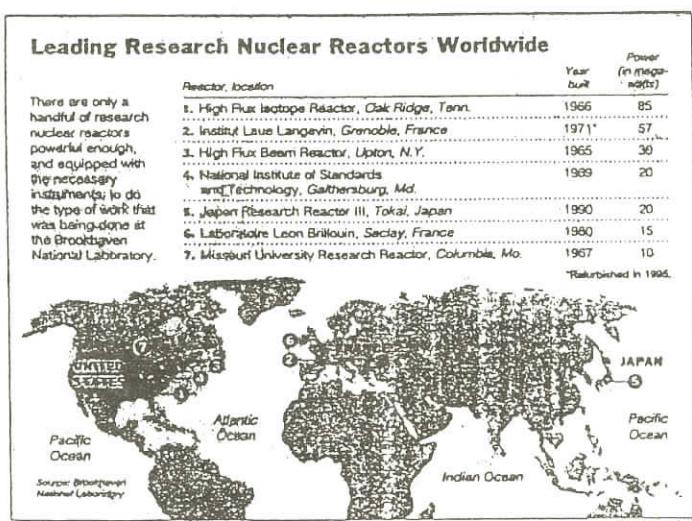


図 2

原研原子炉の現状

日本原子力研究所 先端基礎研究センター 森井幸生

日本原子力研究所（原研）は1960年代初にJRR-2, JRR-3を建設し、それ以来中性子ビームを供給してきた長い歴史があり、現在、中性子散乱などのビーム実験は、1990年に改造されて熱出力20MW、熱中性子束 $3 \times 10^{14} \text{n/cm}^2 \text{ sec}$ を持つJRR-3Mで行なわれている。この原子炉には中性子散乱装置が合計24台数、中性子ラジオグラフィー装置2台、中性子即発ガンマ線分析装置1台が設置され、年間175日の稼働によって極めて活発な研究活動（1996年度、延約15,500人日利用）が展開されている世界第1級の中性子源施設である。

原研はJRR-3Mを独自の研究に使うだけでなく、原研以外の研究者の利用にも提供しており、それは次の2つの利用分野に分類される¹⁾。中性子散乱の応用研究の取り扱いも同様である。この施設利用に関しては原研企画室研究協力推進室（電話029-282-6363、FAX 029-282-6365）が相談窓口である。

- (1) 一般利用；原研以外の研究者がそれぞれの研究課題を有償で行う。例えば東大物性研究所を中心機関とする諸大学は、上記の中性子散乱装置24台の内13台を独自に設置して共同研究施設として利用している。
- (2) 研究協力での施設利用；(2-1)共同研究での利用；原研と産業界・国公立研究機関との共通の研究課題を実施する。無償で行う。結果の公表義務が有る。(2-2)協力研究での利用；原研と大学との共通の研究課題を実施する。無償で行う。結果の公表義務が有る。中性子散乱研究には旅費を支給する。(2-3)原研・大学プロジェクト共同研究での利用；原研と大学との特別の研究課題（バックエンド化学、放射線高度利用）を実施する。無償で行う。結果の公表義務が有る。

中性子散乱装置²⁾としては、中性子回折によって原子等の配列を調べる粉末構造解析装置HRPD（高分解能）HERMES（高速データ収集）、トポグラフィー装置PNO、残留応力解析装置RESA、単結晶構造解析装置TAS-1, GPTAS, PONTA, TOPAN, HQR, KSD, TAS-2, HER, LTAS, BIX-I, BIX-IIや、格子波やスピン波の動くをとらえる非弾性散乱装置TAS-1, GPTAS, PONTA, TOPAN, HQR, KSD, TAS-2, HER, LTAS, AGNES, NSEや、高分子等の配列を調べる小角散乱装置SANS-U, SANS-J, PNO, ULS, 反射率計LTAS, MINEが利用できる。試料環境としては10mK-1800K, 6Tesla, 3GPa等が実現できる²⁾。これらの詳しい性能や研究の相談は東大物性研藤井教授（電話 029-287-8901、FAX 029-283-3922）または原研森井（電話 029-282-6093、FAX 029-282-6716）が窓口になっている。

原研はJRR-3Mの約千倍の中性子強度をもつ次世代パルス中性子源の建設を計画しており、将来の中性子散乱応用研究の需要におおきく応えられるものと期待される。

- 1)パンフレット「研究施設の利用」(1997)；原研企画室研究協力推進室から入手可能。
- 2)Activity Report on Neutron Scattering Research Vol. 4, Neutron Scattering Lab. ISSP U. of Tokyo (1997), 物性研より入手可能；Progress Report on Neutron Scattering Research (April 1, 1996 - March 31, 1997)及びCurrent Status of the Neutron Scattering Facility at NSL-JAERI, JAERI-memo 08-036(1996), 原研より入手可能。

加速器中性子源の現状

高エネルギー加速器研究機構 池田 宏信

パルス中性子の本格的な発展は陽子加速器の建設によってもたらされた。高エネルギー加速器研究機構では、1978年にブースター利用施設が新設され、1980年より12GeV陽子加速器の500MeVブースターシンクロトロンからの陽子ビームを用いて重金属ターゲットから発生するパルス状破碎中性子実験施設（KENS）を世界に先駆けて建設した。その直後の1980年7月より共同利用実験が開始された。この施設では、従来の原子炉利用で得られる定常中性子源とは異なった幾多の中性子分光器が開発され、また、それまで固体物理の一分野の研究に限られていた中性子利用研究が、固体物理はもちろん、物性物理学全般、化学、高分子、生体物質、材料科学、基礎物理学という多彩な学問分野に適用出来ることを実証した。現在、年間1500時間、ユーザーに対してビームを供給し、大学の研究者を中心に約500人、述べ5000人・日の共同利用者を受け入れている。

パルス中性子源という新しい型の線源で新しい研究が可能となった理由は以下の3点にまとめられる。

- (1) 高エネルギー励起、高運動量変化の研究は、パルス中性子源でなければできない。
- (2) パルス線源であるため、白色中性子一飛行時間法によって測定を行なうので、“同時に”測定できるエネルギーまたは運動量空間が原子炉に比べて著しく広い（Dynamic Rangeが大きい）。
- (3) 白色パルス中性子源一飛行時間法による測定によって、新しい原理の測定が可能になり、新しい情報が得られた。

このあと他国でも、パルス中性子源の建設が計画され、高エネルギー加速器研究機構の中性子実験施設における陽子強度（500MeV, 6 μA, 3 kW）を凌ぐ陽子加速器及び中性子実験施設が相次いで建設された。表に現在運転中の世界の加速器利用中性子源を示す。

加速器利用中性子施設	陽子ビーム強度	運転開始年
KENS, 高エネルギー加速器研究機構	3 kW (パルス中性子源)	1980年
IPNS, アルゴンヌ国立研究所(米)	6.8kW (パルス中性子源)	1981年
ISIS, ラザフォード・アップルトン研究所(英)	160kW (パルス中性子源)	1985年
LANSCE, ロスアラモス国立研究所	80kW (パルス中性子源)	1989年
SINQ, ポール・シェラー研究所(スイス)	780kW (定常型中性子源)	1996年

リチウムイオンバッテリーへの応用の可能性

名古屋大学情報文化学部 佐野 充

近年、移動体通信や情報処理携帯機器が急速に発展し、それに呼応する形で、電源としての高性能バッテリーの開発が盛んに行われるようになってきた。今後、社会は、ハイブリッド自動車や電気自動車、太陽光発電にすすみ、高性能バッテリーへの要望は益々強くなる。言い過ぎを承知であえて言えば、高性能バッテリーの開発こそがエネルギー革命を起こし、人類社会の持続的な発展に寄与する。このような社会的な要請と利潤追求の姿勢が、高エネルギー密度、安価、大量に供給可能、安全なバッテリーへの開発と結びつき、世界の主な電気系と化学系の会社すべてが総力を上げて、開発競争に参加している。

高性能バッテリーとして現在市販されており、なお開発されているものは、ニッケル-水素バッテリーとリチウムイオンバッテリーある。問題点を上げれば、ニッケル-水素バッテリーについては、高容量化と資源的供給量であり（水素吸蔵合金の問題は、中性子回折が扱う対象である）、リチウムイオンバッテリーについては、高エネルギー密度化、安価、大量に供給、安全などすべてが問題である。リチウムイオンバッテリーの究極の姿はまだ見えておらず、今後の発展次第では、無限の可能性をもつ。リチウムイオンバッテリーの早急な課題は、大量に供給（安価に）、急速充放電、安全化である。

リチウムイオンバッテリーの大量供給化（より安価に）

すべての構成部分で考えるべきことが多いが、まず第一に挙げるべきことは、正極材料 LiCoO_2 の代替である。 LiNiO_2 は性能的にはより良い材料であるが、安全性に疑問が残るため、実用には不向きであり、むしろ LiMn_2O_4 が期待される材料である。この物質の問題点は、充放電サイクルによる容量劣化や高温での容量劣化にある。かなり改善されてきているもののまだまだである。充放電に伴い、マンガンの酸化還元、リチウムイオンの脱離挿入が起こるため、 LiMn_2O_4 のスピネル構造が破壊されて、リチウムイオンの移動路が閉鎖されることによるが、それを起こさない材料をどのように開発するのか、不明である。中性子回折やX線回折が活躍できる場であろう。また、さらにいくつかの正極材料が提案されており、それらは先に述べたリチウムイオンの脱離挿入を伴う。どのような原理原則で、良い材料を開発するのか、合成、材料評価、構造解析の連携が必要である。また、負極も同様な問題を抱えており、さらなる高エネルギー密度化の可能性をもつ。

急速充放電

充電に10時間も要するバッテリーでは、ダメである。なるべく短時間で充放電できるようにすることにより、電気自動車も可能になる。そのためには、リチウムイオンの移動・拡散の機構を解明

することである。電極内拡散、固-液界面、電解液などの研究が必要となる。中性子回折の動的な側面を利用すれば、興味深い研究が可能である。

安全化

リチウムイオンバッテリーの安全化も重要な課題である。充電状態では、極めて高エネルギー密度であり、電解液もれによる有機液体の揮発と引爆発がすでに工場では起こっている。いろいろな考え方があるが、高分子電解質を使うのもその一つであり、そこでの問題は低いイオン伝導性である。中性子回折から見ると面白いと思う。

鉄・鋼材料

シンクロトロン放射光とイメージングプレートを利用した 析出物の回折線の非破壊的測定

新日本製鐵(株)・先端技術研究所 高木康夫

I. 緒言：X線回折を利用した析出物の構造解析はこれまで抽出残渣法が主に利用されており、材料中の析出物を非破壊的に解析した例は少ない。しかしながら高輝度X線源としてのシンクロトロン放射光(SR)や高感度2次元検出器であるイメージングプレート(IP)を利用すれば、析出物からの回折線を非破壊的な手段で測定することも可能である。

II. 実験：X線源として高エネルギー物理学研究所のSRビームライン：PF-BL3Aを、また検出器としては400mmx200mmのIP Sheetを、そしてIP-Readerとしては富士フィルム社製BAS2000を利用した。入射ビームを集光光学系により、集光した後、試料に固定角入射し、IPを円筒面状のIPホルダーに固定して回折線の測定を行った。使用したテストサンプルは、(1) Cu添加鋼中の ε -Cu析出物、(2) 高純度鉄中のAl₂O₃, AlN等の粗大介在物、(3) Al-Mg-Si合金中のMg₂Si等の析出物である。

III. 結果：測定した何れの試料からも母相以外の析出物からのものと同定できる回折線が観測されたが、回折線の様相は析出物の含有率と粒径によって大きく異なる。例えば、粒径は20 nm程度と微細であるが、1 at.%程度含有されてるCu添加鋼中の ε -Cu析出物からの回折線はdiffuseだが、連続的であるのに対し(図1)，粒径は1~10 μ m程度と粗大だが、含有量が100ppm程度と微量な高純度鉄中のAl₂O₃, AlN等の介在物の回折パターンは完全にスポット状となっている。此の様に、粒径と含有量のかなり広い範囲にわたって材料中の析出物の回折線を非破壊的に測定することが可能であり(図2)，今後、動的な測定への応用も期待できる。

参考文献

- 1) Y. Takagi, Y. Okitsu, and T. Ukena: Photon Factory Activity Report, 11(1993)33.
- 2) Y. Takagi, Y. Okitsu, and Y. Ukena: *Mat. Res. Symp. Proc.*, Vol. 332, (ed. By M. Sarikaya, H.K. Wickramasinghe, and M. Isaacson, Materials Research Society, 1994), pp. 255 - 260.

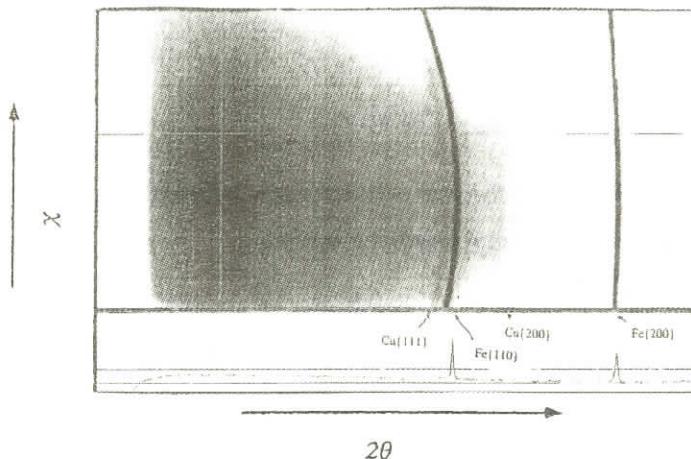


Fig. 1 IP diffraction image from "Cu-added" steels:
(a) nano-scale (~20 nm) precipitates, sample (3);

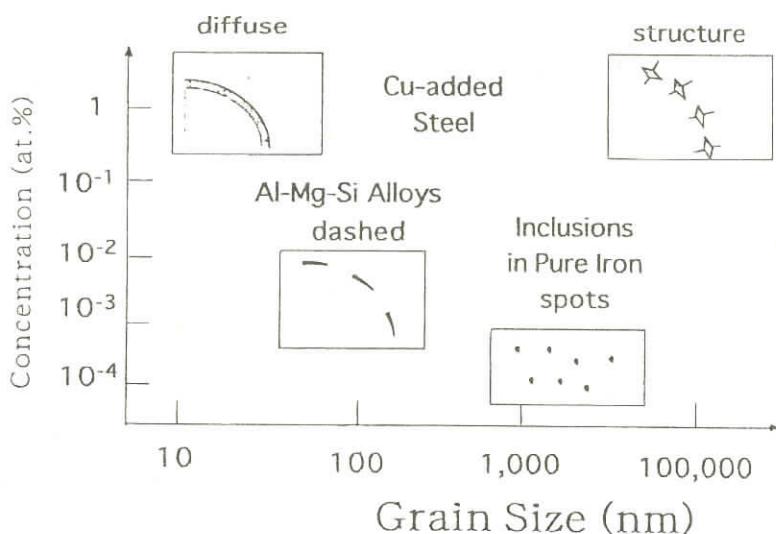


Fig. 2 Categorization of the diffraction images from the precipitates and inclusions in metals and alloys taken in this study.

冷却金属流体の可視化

神戸大学 竹中信幸

流れを可視化することは機械工学、原子力・原子核工学、化学工学の分野で重要な熱流動現象を理解する上で重要なことであり、多くの可視化手法や測定法が考案されてきた。工学において問題とされる流れは金属管や金属容器内にあり、高温高圧条件であることが多くガラスのような可視光に透明な材料を用いることは困難が伴うことが多い。また液体金属の流れは金属の精錬・精製、半導体製造技術、原子力・原子核工学において重要であるが、金属は可視光に不透明であり可視化は困難であった。

機械の設計製造工程においては抜き取り検査や磨耗試験等のために破壊検査がよく行われる。しかし流体機器の設計製造において機械を破壊しての流体挙動の検査は無意味であり、適当な非破壊検査が必要となる。熱中性子線は減衰特性が元素ごとに大きく異なり、多くの金属をよく透過する反面、水素のような軽元素やB, Cd, Gd等の特定の元素に減衰が大きい特徴を有し、X線やガンマ線では困難な可視化が行える可能性がある。実時間法による中性子ラジオグラフィ技術の発展は、従来の方法では困難であった流れの可視化と計測に新たな手法を提供しており、金属容器内の水や有機液体の流れや液体金属流れの可視化を行っている。本報告では熱中性子線による後者の例を紹介する。

液体金属の流れの可視化はトレーサ法と染料注入法で行っている。いずれの方法も水のような可視光に透明な液体の可視化によく用いられ、トレーサ法では水と密度がほぼ等しい粒子を水中に懸濁させ、染料注入法ではインクのような染料を微量注入することによって、それらの動きから流れを可視化する方法である。

熱中性子ラジオグラフィにこれらの方法を適用するためには、

1) 金属流体は熱中性子線に透明であり、

トレーサとしては、

2) 熱中性子線に不透明な元素を含む、3) 密度が溶融金属とほぼ等しい、4) 溶融金属によく濡れるが溶解しない、5) トレーサ径が流れのスケールに比べ十分小さく撮像系の空間分解能に比べ十分大きい、ことが要求される。

染料の条件としては、上記の1) - 3) と溶融金属に溶解することが必要である。

上記1) - 3) の条件をガンマ線で満たすことは困難であり、金属流れの可視化にガンマ線ラジオグラフィは適さない。

本報告では、鉛・ビスマス合金、鉛・ビスマス・すず合金を対象として、金と銀のカドミウム金属間化合物によるトレーサと鉛・ビスマス・カドミウム合金による染料を用いた可視化例について報告する。

使用した実時間熱中性子ラジオグラフィシステムは、JRR-3M, Penn. State's TRIGA MARK IIIの原子炉システムと住友重機械工業のサイクロトロンシステムである。

対象とした金属流れを以下に示す。

1. 核破碎炉液体ターゲットのスラブモデル内流れ
2. 高速増殖炉用の新型蒸気発生器水ノズル近傍の流れ
3. 凝固を伴う自然対流

メモリー材料

N E C 基礎研究所 上條 敦

ネットワーク、マルチメディア時代を向かえ、ハードディスク（HDD）装置の面記録密度は、年率60%というすさまじい勢いで伸び続け、昨年末には既に10Gb/inch²が実現している。このような高密度磁気記録を実現する上で、媒体、ヘッド用の磁性材料の開発が非常に重要になっている。ここでは、再生用ヘッド材料として注目されている巨大磁気抵抗(GMR, Giant Magnetoresistance)材料について、我々の研究の一端を紹介する。

GMR効果は、磁性層が非磁性層を介して積層された超格子（人工格子）やサンドイッチ構造において見られる現象であり、隣り合う磁性層の磁気モーメントが、反強磁性的配列（高抵抗状態）から強磁性配列（低抵抗状態）への変化の過程で生じる。飽和に必要な磁場の大きさを問わなければ、強磁性状態での抵抗を基準にすると、100%を超えるような大きな磁気抵抗変化率が報告されている。さて、GMRの起源である「スピン依存散乱」は、理論的には磁性／非磁性層界面のラフネスが重要な役割をなっていると考えられているが、実験的には、互いに矛盾する報告があつて、いまだに議論が多い。我々は、多結晶構造の試料に由来する不確定要因が界面ラフネスとGMRの関係を明確にできない原因と考え、マクロスコピックな界面の凹凸やうねりのないエピタキシャルFe/Cr(001)超格子膜を用いて、ミクロスコピックな界面の組成的ラフネスとGMRの相関について研究を行なってきた。

ラフネスは、反射率測定によって定量的に評価されるようになってきた。中性子は、原子核のみならずスピン情報も見ることができるために、組成的なラフネスはもちろんのこと、磁気的なラフネスをも同時に評価することができる。サファイヤ(1012)ならびにMgO(001)基板上に、同一積層構成、同一成長条件で2つのFe/Cr(001)超格子を成膜した。両者の結晶性や界面の平坦性に顕著な違いがないことは、反射高速電子線回折やX線回折、断面透過電子顕微鏡観察により確認している。これら2つのFe/Cr(001)超格子について中性子鏡面・非鏡面反射率測定を行なった。ブレッジ点におけるQ_rスキャンでブレッジピーク周りに現われる散漫散乱強度を比較すると、組成的なラフネスの違いは小さいにも関わらず、磁気的なラフネスは、サファイヤ基板上Fe/Crの方がMgO基板上よりもかなり大きいという結果が得られた。同時に測定されたMR特性等にも系統的な基板材料依存性が見られ、磁気的なラフネスとGMRが相関を持っていることが示唆される。同一成長条件にも関わらず、上記のような違いが生ずる原因是、エピタキシャル成長に由来するものであることが想像されるが、その詳細はいまのところ不明である。

GMR材料に関しては、例えば、交換結合の起源等、応用上も興味ある問題が多い。これらの課題解決に向けて、中性子散乱・回折への期待は大きい。

「磁気多層膜」 - 偏極中性子の観点から -

東北大学大学院・理学研究科 武田全康

中性子散乱法において、中性子が持つスピンを積極的に利用するのが、偏極中性子散乱法である。入射中性子のスピンをある量子化軸に対してそろえた偏極中性子を使うと、本来、中性子散乱法が持つ利点に加えて、様々な利点が付加される。特に磁性体の場合は、「微少な磁気モーメントの検出が可能となる」、「磁気秩序状態においても核散乱と磁気散乱を分離することができる」等、非偏極中性子では、決して得られない情報を得ることができる。しかし、このような利点を持つにも関わらず、偏極中性子散乱実験が行われる頻度はそれほど多くない。その大きな理由は、偏極中性子を作り出す方法（偏極方法）が、本質的に、非偏極中性子のうちの必要としないスピン状態をもつ中性子を取り除くことによるため、しばしば、強度不足の問題を引き起こすためである。

この強度不足の問題には、中性子源そのものの強度が十分でない場合と、偏極子の性能に、まだまだ、改良の余地が残されているという二つの側面がある。幸いなことに、前者の問題は、現在、国内において大強度パルス中性子源が実現する方向で動いており、十分な強度の中性子を実際に手にする日もそう遠くない。

一方、後者の問題は、中性子の有効利用の観点から、ますます重要になっていくと考えられる。すなわち、高い偏極率を保ちつつ、無駄にする中性子をできるだけ少なくする偏極子の開発である。現在、中性子の偏極方法には、1. 結晶によるもの、2. 偏極フィルターによるもの、そして3. 磁気ミラー（磁気多層膜、磁気多層膜スーパーミラー）によるものがある。これらの中で、磁気多層膜ミラーは、パルス中性子源と組み合わせたときに、非常に将来性のある偏極子であるが、現状では、国際的に見ても米国の OSMIC社が、FeとSiを交互に積層したもの（Fe/Si 偏極スーパーミラー [1]）を市販しているのみである。しかし、その性能は、1~2Å程度の波長では十分な性能を発揮するが、長波長の中性子に対しては、吸収の効果が大きく、偏極効率は高いものの強度が入射中性子の10%程度になってしまふため、広い波長領域を使うパルス中性子源と組み合せた場合には、決して満足すべきものではない。したがって、国内に大強度パルス中性子源の実現を目前にした現在、偏極ミラーの開発や改良に対する国内企業の参入が望まれるところである。

また、偏極子そのものでなく、中性子の有効利用に対する異なる観点から、異なる偏極状態を持つ（互いに反平行）偏極中性子をそれぞれ異なったビームラインに導いて、独立に実験に利用する偏極中性子ビームスプリッター等の開発もすでに始められている [2]。

参考文献

- [1] C. F. Majkrzak, V. Nunez, J. R. D. Copley, J. F. Anker and G. C. Greene: SPIE Proc. 1738 (1992) 90; J. L. Wood: *ibid.* 22.
- [2] Th. Krist, C. Pappas, Th. Keller and F. Mezei: Physica B 213&214 (1995) 939; S. Itoh and M. Takeda: J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) Suppl. A 199.

ガラス材料

大阪工業技術研究所 光機能材料部 角野広平

ガラスの構成成分が主にハロゲン化物のみからなるガラス系を「ハロゲン化物ガラス」と呼ぶ。ハロゲン化物ガラスの中でも特にフッ化物ガラスはZrF₄系ガラスの発見以来多くの研究がなされてきた。また、フッ化物以外の（塩化物、臭化物、ヨウ化物のみからなる）ハロゲン化物ガラス（以下、本稿ではこれを単にハロゲン化物ガラスという）についてもいくつかの新しいガラス系が報告されてきている。これらのガラスは、赤外透過材料、蛍光体としての希土類イオンのホスト材料などへの用途が考えられている。

我々は、ハロゲン化物系 AX_n - MX - M'X₂(n=1 or 2, M=K and/or Cs, M'=Ba, X=Cl, Br, I)で系統的にガラス形成を調べ A=Li, Cu(I), Ag, Zn, Cdでガラスが形成されることを報告した。これらのガラスの構造、特にガラス形成力チオノの周りの配位構造を、中性子線回折(A=Li), 計算機実験(A=Li, Cu(I), Ag), EXAFS(A=Cu(I), Ag, Zn, Cd)により調べた。

その結果、配位数に関して表のようにまとめることが出来る。ハロゲン化物ガラスは、酸化物ガラスに似て4配位構造を持つものが多い。しかし、CdCl₂系ガラスのように6配位構造を持つものもある。また、結晶とガラスの配位数が必ずしも同じでない点も特徴的である。これらの結果から、ハロゲン化物ガラスの構造をモデル化するとすれば、図のようになると考えられる。

Table Coordination number of halide ions around glass-forming cation in glasses and crystals

System	Glass	Crystal
LiCl		
LiBr	~ 4	6
LiI		
CuCl		
CuBr	~ 4	4
CuI		
AgCl	> 4 (4 - 6)	6
AgBr		
AgI	~ 4	4
ZnCl ₂	4	
ZnBr ₂	4	4
ZnI ₂	4	
CdCl ₂	~ 6	
CdBr ₂	> 4 ?	6
CdI ₂	4	

Continuous random network model

Oxide glasses, BeF₂ glass

|

ZnX₂, CdI₂-based glasses

AgI, LiX-based glasses

AgCl, AgBr-based glasses

(CdBr₂-based glasses)

CdCl₂-based glasses

|

ZrF₄-based glasses

Random close packed structure model

Figure Structural models of halide glasses

[文 献]

1. K.Kinugawa, N.Ohtori, K.Kadono, H.Tanaka,
S.Okazaki, M.Misawa, and T.Fukunaga
J. Chem. Phys., 99, 5345 (1993).
2. K.Kadono, N.Kamijo, H.Tanaka, and
H.Kageyama
Phys. Chem. Glasses, 38, 232 (1997).
3. K.Kadono, M.Shojiya, H.Kageyama,
N.Kamijo, Y.Kawamoto, and H.Tanaka
J. Phys.: Condensed Matter, in press.

構造材料・複合材料の残留応力解析

日本原子力研究所先端基礎研究センター 皆川 宣明
名古屋大学工学研究科 田中 啓介

構造材料の疲労などの強度は、材料中に存在する残留応力の影響を大きく受けるため、その実態の把握が不可欠である。例えば、金属構造材料の表面をショットピーニングや浸炭や窒化等を行って、表面に圧縮の残留応力を導入することによって疲労強度を向上させる技術は現在多く実用されている。このような表面近傍の残留応力の測定には、非破壊計測法であるX線回折法が最も有力であるが、材料内部の状態を測定することができない。一方、中性子がX線の約1000倍にもなる侵入深さを有するため、材料内部に存在する残留応力を測定する手法として、中性子応力測定法に大きな期待が寄せられVAMASのプロジェクトTWA20として取り上げられ世界的研究が進行している。我々は、中性子散乱を実用中あるいは開発中の種々の構造材料に適用することによって、応力測定技術としての確立をはかることを目的として研究している。中性子残留応力測定には原研のRESAを使用している。実験材料としては、核融合用材料、原子力配管等に使用されているステンレス鋼、炭素鋼あるいは新構造材料としての複合材料を対象として残留応力測定とその解析評価を行っている。

まず、JRR-3MのRESAのゴニオ上に荷重負荷装置を装備し、負荷応力下の測定を可能にするとともに、ベントクリスタルを使用し集光を行うことから測定位置での中性子密度の増強をする機構を開発した。このシステムを応用した例を以下に述べる。

解析例1——超電導コイル被覆材Incoloy908は、曲げ加工が施され、表面はショットピーニング

グ処理されており、その残留応力分布の測定を行った。粒界酸素腐食による破壊発生の条件は引張の200MPa以上とされており、このため残留応力の制御と管理が必要である。

解析例2－ステンレス鋼配管溶接部近傍の残留応力分布の測定を行った。溶接部近傍における軸方向、周方向および半径方向の残留応力分布より、溶接部の残留応力の集中の度合いを明らかにした。またこの残留応力は、有限要素法により計算した残留応力の分布とも一致した。

解析例3－炭化ケイ素粒子強化アルミニウム合金に対して、炭化ケイ素の相とアルミマトリックス相の残留応力を中性子散乱法により分離して測定した。引張負荷し、そのときの各相ひずみ測定し、それより各相の応力を求めた。この各相の応力分布状態は、Eshelbyの理論による予測とよく一致した。

中性子トポグラフィによる次世代型タービンブレードの評価

原 研 富 滿 廣

エネルギー利用の効率向上の為には、発電に際しても、より高温のガスを用いて効率を上げることが望ましい。その際、“1500°C級”と称される次世代の発電機に於て最も過酷な条件に曝されるタービン翼は、900°C以上の十分な強度が必要とされる。その材料としては、ニッケル基超合金の単結晶が再有力視されている。実機規模のタービン翼の大略の寸法は、長さ25cm、幅10cm、厚さ5cmであり、表面には、高温ガス用の整流フィンが多段に設けてある。また、内部には冷媒用の複雑な流路が設けてある。本品の形状・構造が複雑であるのに加えて材質が硬いので、機械加工で仕上げることが不可能なため、特殊なルツボと中子を使用して、初めから単結晶の製品として作り上げる。先の整流フィンは、本体からバイパスした経路を設けて成長させ（バイパス法）、余分な部分を切除して完成品とする。かくして、大型で複雑な形状の次世代型タービン翼を、複雑な組成の超合金で、しかも単結晶として作り上げることが当面の開発目標であり、先進国の発電機メーカーが競争している。

さて、製作したタービン翼を信頼して使用するためには、結局その結晶完全性を検査・確認することが必要である。1970年代前半に原研で開発した中性子回折トポグラフィ（NDT）は、試料の完全結晶からの外れに関する精密な情報を、目に見える形でもたらしてくれる点に大きな特徴がある。特に、中性子の物質透過能が大きいので、類似の技法である電子顕微鏡（暗視野法）やX線回折トポグラフィ法では手に負えない大型の金属性試料の内部観察も全く苦にしないので、“非破壊的直接観察”が可能である。従ってNDT法は、次世代型タービン翼の検査・確認の手段として最適な技法である。

最初に小型で内部構造の簡単なプロトタイプのタービン翼を試作して、結晶としての完全性を検

査した結果、全体として単結晶に出来上がっているが、バイパス法で成長させた整流フィン部が本体主部に再接合する部分で、方位がずれており、またその場所が本体寄りであること等が明らかになった。この経験をもとに、複数個の実機規模のを製作したところ、外見上全く問題の無い製品が得られた。NDTの観察結果でも、大型で複雑な構造・形状であるにもかかわらず先と同様、全体として単結晶であることが確認できた。更に、先のプロトタイプ試料で問題になった枝部の再接合方位や位置等の不完全さは改善されていた。しかし、一部の製品の表面に独特の模様が見られ、亜晶粒の存在を窺わせていた。そこで、最も品質の悪そうな試料を選び詳細に観察した。試料の角度を少しずつ変えて測定した回折強度曲線にも大小幾つかのピークが見られ、それぞれの角度位置でトポグラフを撮影したところ、各亜晶粒群は、互いに数度づつ方位がずれており、製品強度に影響する恐れがあることが判った。

NDT観察を主とする本研究を通じて、バイパス法が適当な製造方法であることが明らかになり、世界に誇り得る次世代型ガスタービン翼を、十分な見通しを持って製造することが可能になったと言える。

我々は現在、本試料の結晶成長途上に見られたような諸欠陥の究明を行うと共に、一定機関を使用したタービン翼の残余寿命を推定する方法の開発を試みている。

中性子共鳴吸収法による微量添加原子運動の研究

高エネルギー加速器研究機構 池田 進

中性子共鳴吸収法を世界最初に実現した分光器DOGを建設した。通常の中性子散乱装置が中性子の散乱を利用して原子の位置や運動を決めようとするのに対して、DOGは中性子の共鳴吸収を利用する点で他の装置とかなり異なる。まず、中性子散乱断面積が数barnsであるのにに対して、中性子共鳴吸収断面積は大きいもので数万 barnsあり（例えば Ta, Ho, U 等）小さな試料で実験ができる。中性子共鳴吸収が起こるエネルギーは原子核の種類で異なっており（例えば、銅では230 eV, Baでは24eV），核種の違いを同定できる。大事なことは、共鳴吸収エネルギーの線巾は原子の動きの大きさに比例することである（勿論、共鳴吸収自体が持つ intrinsicな線巾もあり、intrinsicな線巾が大きいと原子の振動状態の分解能が悪くなる）。上記の特徴を利用して、DOGは、半導体やレーザー発振体中、酸化物超伝導体中等の不純物原子の運動を個別的に捕らえ、不純物原子の運動の温度変化、不純物原子の partialな density of states 研究等を主な研究目的としている。

中性子共鳴吸収法で得られる情報はX線や中性子線の回折実験から得られる熱因子に相当する。構造解析では、全体の構造を決定する際に必要ないろいろな Factor の影響が熱因子のなかにとりこまれ、純粋な熱 factor を求めることは困難である。しかし、この実験では、構造には関係無く、

不純物原子の純粋な熱 factor が得られる。中性子共鳴吸収のスペクトル $P_A(E)$ は次のように書ける。

$$P_A(E) = 1 - \exp(-n_d \sigma) \quad \sigma = \sigma_0 \xi (2\sqrt{\pi})^{-1} \int_0^{\infty} dy \exp[-(\xi/2)^2(x-y)^2]/(1+y^2)$$

$$x = 2(E-E_0-R)/\Gamma_i \quad \xi = \Gamma_i/\Delta \quad R = (m/M)E_0 \quad \Delta = 2\sqrt{Rk_B T_{eff}}$$

n_d , σ_0 , E_0 はそれぞれ標的原子の数面密度, 吸収断面積, 共鳴吸収エネルギーである。また, M , Γ_i , $k_B T_{eff}$ はそれぞれ標的原子の質量, 共鳴吸収の intrinsic な線巾, 運動エネルギーを示している。 m は中性子の質量である。また, T_{eff} は次のように得られる量である。

$$T_{eff} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} Ef(E) \coth(E/2k_B T) dE$$

$f(E)$ は, 物質中の不純物原子の density of states である。この測定法は, 実用化した DOG の性能を考えると, 1-500eV の範囲内に鋭い共鳴吸収をもつ不純物を研究対象とする必要があるが, 次のような新しい研究分野を開拓する可能性があり, それらを実証する研究が進められている。

- | | |
|-----------------------------------|-------------------|
| (1) 不純物原子位置の異常 | (2) 不純物運動の異方性 |
| (3) partial density of states の測定 | (4) 励起状態にある不純物の運動 |
| (5) 相転移における不純物運動の研究 | (6) 鉱物の成分分析 |
| (7) 内部温度の無接点測定 | |

生体高分子の構造と機能

- 中性子構造生物学への応用 -

日本原子力研究所先端基礎研究センター 新 村 信 雄

中性子は水素と強い相互作用をする粒子であるため物質の水素位置を正確に決定できる。水素は自然界の中で重要な元素のひとつで無機化合物・有機化合物・生体物質とすべての物質で構造形成と機能発現に重要な役割を担っている。特に生命科学において生体物質での水素の振舞が解明されれば未解決の多いこの分野に大きな寄与をすることがわかっている。しかし, 中性子の強度不足から中性子が生体物質の水素位置決定を簡単に行うまでに至っていなかった。最近我々は種々の技術開発を行い, ようやくリゾームの全水素位置と水和水を決定することに成功し, 生体物質の水素の振舞解明に一步近づくことができた。これは生命科学の基本命題である「生命とは何か」ということの解明につながるが, 中性子構造生物学で得られた知識はその応用として産業界にも大きく寄

与する。ここでは、中性子構造生物学の産業への応用について述べる。平成9年6月 科学技術庁科学技術政策研究所 技術予測調査研究チームが NISTEP REPORT No.52 平成7年度－平成8年度科学秘術振興調整費調査研究報告書 第6回技術予測調査－我が国における技術発展の方向性に関する調査－を発行した。これは 中性子構造生物と産業への応用を考える上で大変示唆的である。講演では中性子構造生物学で得られる情報について復習し、それが、如何なる産業分野に応用され得るかを以下の項目を例にまとめる。

- 1) 医薬品の開発
- 2) 遺伝病の解明
- 3) ガンの解明
- 4) 機能性生体材料の開発
- 5) 農林水産関連物質の改良
- 6) 食料品の改良
- 7) 環境問題－光合成高効率化
- 8) 老化現象－アルツハイマーの解明

中性子線による植物の水のイメージング

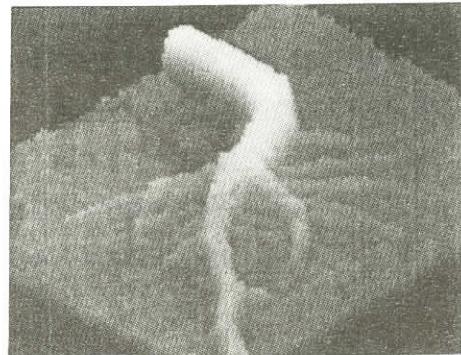
東京大学大学院農学生命科学研究科 中 西 友 子

生きている植物体が示す情報を、試料が生きている状態でいかに取り出すことが可能だろうか。いわゆる、「死んだものの科学」ではなく、「生きたのの科学」を調べるためにには、どのような手法があるのだろうか。生きている植物がどのように情報伝達を行っているかを調べるためにには、植物を生きたまま解析できる非破壊手法を開発する必要がある。そこで我々は植物試料における水分の動態解析に初めて中性子イメージング法を応用したので報告したい。

まず、応用例として、種子の水分吸収動態、スギの小口材における水分乾燥動態について簡単に紹介する。次に、アジア・アフリカの乾燥地での重要な穀物であるササゲについて、その貯水組織を紹介する。ササゲは初葉節と第一本葉節間の茎が肥大しており、柔組織も発達している。乾燥状態下でも光合成能や葉の水分ポテンシャルが高く維持されており、乾燥下ではこの茎から水分が供給されていると考えられているがまだ研究報告は行われていない。そこで、まず中性子ラジオグラフィにより本茎の水分が乾燥処理でどのように変化するか、また本茎のリアルタイムの水分吸収については PET(Positron Emission Tomography)も用いて調べた結果、本茎が貯水組織として機能していることが判った。

次に、根近傍の水分動態について報告する。土壌中、根から 1 mm以内は根圏と呼ばれ、根から

の分泌物の存在から微生物数が極めて多く、特別な環境が形成されている。しかし、今まで非破壊法で根近傍の水の動態を調べる手段が発達してこなかったため、実測値は報告されていない。根近傍の水分動態は根の活動度そのものであり、生育変化では捉えられない初期段階における根の環境応答を示すことができた。また、測定結果から植物の活動および生育のシミュレーションも行った。



最後に植物中の水分のCT像をとる試みについても紹介する。試料を1度ずつ180度回転させ、180枚の水分像を用いてCT像ならびに約50ミクロンごとのCT像を数百枚重ね合わせることにより、水分の立体像を得ることができた。まず、カーネーションの花で行ったが、現在土壤で育成中の根についても検討中である。

環境物質の即発ガンマ線分析

日本原子力研究所 米沢 仲四郎

中性子即発 γ 線分析（PGA）は、中性子捕獲 γ 線等の即発 γ 線測定により元素及び同位体を分析する方法である。PGAは他の方法では分析が困難なH, B, N, S, Si, P等の軽元素及び有害元素のCdとHgを含む多元素を非破壊分析することができるという特長をもつ。さらにまた、PGAは試料の誘導放射能が無視できるほど少なく、PGAで分析した試料を他の方法で分析することもでき、少量の試料で多数の元素の分析データを得ることができる。以上のような特長により、PGAは環境試料分析に適している。

従来、PGAは原子炉の水平又は垂直実験孔からの中性子ビームを使用して実施してきたが、ビーム中に含まれる高速中性子及び γ 線により、 γ 線バックグラウンドが高く、分析感度が低いという欠点をもった。しかし、冷中性子などの低エネルギー中性子ガイドビームを中性子源として使用することにより、高感度分析が可能になることが明らかになった。演者らは原研JRR-3Mの冷及び熱中性子ガイドビームに世界最高水準のPGA装置を設置し、PGAによる元素分析法を開発し、環境試料分析等に応用してきた。

開発したPGAによる環境研究として、1)ペルシャ湾岸の原油流出及び原油火災による環境汚染、2)マイマイ殻によるCd汚染測定、3)多摩川河口底質の分析等が実施された。1)のペルシャ湾岸の環境汚染研究は、1990年の湾岸戦争の際の原油流出及び原油火災による環境汚染問題を解決する

ための研究で、PGAはフィンガープリント法による汚染源の推定するための元素及び同位体分析に使用された。また、サンゴの年輪を利用した汚染履歴の推定に関する研究も行なわれた。2) マイマイ殻によるCd汚染測定は、各種Cd濃度の土壤中に成育したマイマイ殻中のCd濃度を定量した結果、土壤中のCdとマイマイ殻中のCd濃度は高い相関関係が得られ、マイマイ殻は環境指標として有用であることが分った。また、3) 多摩川河口底質の分析では、重金属元素の汚染が激しい多摩川河口底質について深さ方向の元素濃度分布を測定した結果、有害元素のCdは硫化物として深層部に固定されていることが分った。また、硫化物のSの供給源としては硫酸還元菌による海水中の硫酸イオンと推定された。

以上のようにPGAは、その特色を利用して他の分析法と組合せて使用することにより、高度な元素組成情報が得られ、環境研究に有用な分析法であることがこれらの研究によって明らかにされた。

加速器利用中性子源

-高工機構計画-

高エネルギー加速器研究機構 池田 宏信

大型ハドロン計画における新パルス中性子源計画 (N-アレナ ; 3GeV, 200m μ A, 0.6MW (将来, 1.2MWに増強)) の実現は、物性コミュニティの10数年来の夢であり、その早期実現が強く望まれてきた。この計画は、学術会議物研連、物性委員専門委員会、物性大型計画ワーキンググループなどにおいて度々議論に付され、幅広い研究者集団から強く支持してきた。

この計画では、現在世界最強度のパルス中性子施設であるISIS (ラザフォード・アップルトン研究所、英) の約6-36倍の中性子強度 (中性子のエネルギーによって利得が異なる) をもつ施設が建設される。これは、高エネルギー加速器研究機構の現在のパルス中性子施設 (KENS) のビーム強度に比べ約200倍以上となる。この計画の実現によって、これまでわが国が維持してきた質の高い物質科学の研究活動が飛躍的に高まることが期待できる。ビーム強度の増大によって、(1) 生物体質等の微小試料を用いた研究が可能となる、(2) 原子の運動状態、また、空間配置情報の解像度が上がる、(3) 強磁場、強電場、超高压、超高温等の極端条件下におかれた物質からの情報が得られる、(4) 実時間で変化する物質形態の動的過程の追跡が可能となる、等、これまでの中性子散乱研究では困難であった研究が可能となるもので、物質科学の研究上重要な発展が望まれる。

大型ハドロン計画におけるパルス中性子源の実現に対して世界各国から大きな期待が寄せられている。これには、(1) 現在世界最強度の中性子源に比べて約10倍の強度をもつ施設が建設されることによって、物質科学、構造生物学の分野で新しい研究領域が開拓される、(2) 中性子散乱の

物質科学研究における重要性が世界的に増大している、(3) 中性子源の世界的な供給不足、

(4) さらなる大強度パルス中性子源の開発のための技術情報の供与、等の理由があげられる。

大型ハドロン計画における新パルス中性子源計画は、現在の世界最先端の陽子加速器技術、パルス中性子発生技術をもって到達できる最大の計画である。1980年に世界に先駆けて高エネルギー加速器研究機構が開発したパルス中性子源開発技術、また、中性子分光器開発技術は、その後歴史的に受け継がれており、現在も高い水準を維持している。この施設の建設後は、2000人以上のわが国の物質科学研究者が利用し、その研究活動の飛躍的な高度化が期待される。

世界最強度の中性子施設の実現によって、この施設が世界の中性子研究のセンターとして機能するのみならず、アジア・太平洋地域の利用研究センターとしての期待がかかっている。

中性子散乱による架橋系高分子の構造解析

京都工芸繊維大学繊維学部 柴山 充弘

イオン交換樹脂は半世紀以上の歴史をもつ機能性高分子材料である。当初の発電所や工場のボイラーグ水処理から、現在では食品、医薬、触媒、さらにはLSI製造に不可欠な超純水の製造などに広く用いられている。工業的に生産されるイオン交換樹脂の多くはスチレン(St)とジビニルベンゼン(DVB)の共重合体で1mm程度の直径を持つ球状粒子からなっている。St部分にスルホン酸基(カチオン交換樹脂)や4級アンモニウム基(アニオン交換樹脂)を導入することで、イオン交換樹脂としている。その構造模式図を図1に示す¹⁾。白い太線がStが重合したポリスチレン(PSt)鎖で、網で示した橋かけ部分がDVBによる架橋点である。これらが水中で膨潤して、多量の水和水を含んでいる。しかし、こうした歴史を持つにもかかわらず、イオン交換樹脂の微細構造は上述の模式図の域をでておらず、まだ十分解明されていないのが現状である²⁾。そこで、この産業界において広く用いられているイオン交換樹脂についての小角中性子散乱(SANS)研究例を紹介し、小角中性子散乱の利用拡大の端緒としたい。

実験：種々の架橋密度(CD; DVBの重量%)をもつカチオン交換樹脂およびその前駆体をそれぞれ重水およびd-トルエンにより膨潤させ、平衡膨潤状態で小角中性子散乱(SANS)実験を行った。装置は米国標準技術研究所(NIST)のSANS-Uである。

結果および考察：図2はPSt-DVB系イオン交換樹脂のSANS強度曲線を示す。小角側では単調減少関数、広角側ではイオンクラスター間距離Dによる散乱極大を持つという、特徴的な散乱強度分布 $I(q)$ (q は散乱ベクトルの絶対値)が観測された。また、CDの上昇に伴い、散乱極大は q の大きい方へシフトし、Dが減少する傾向が見られた。さらに、詳しく解析するとDは架橋点間分子量 N_c の $1/2$ に比例することが分かり、Dが高分子鎖の非摂動状態の広がりと密接な関係があることを

示唆する結果となった。

また、反応性の異なる架橋剤を用いて作成したイオン交換樹脂との比較を、構造面、膨潤特性、および、力学的強度などの面から検討した^{3,4)}。

参考文献 :

- 1) Applebaum, S. B., "Deminerarization by ion exchange", Academic Press, N. Y. (1968).
- 2) J. R. van der Maarel et al., *Macromolecules*, **29**, 2039 (1996).
- 3) F. Ikkai and M. Shibayama, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **34**, 1637 (1996). 4)
F. Ikkai, R. Hayashi, and M. Shibayama, ibid, submitted.

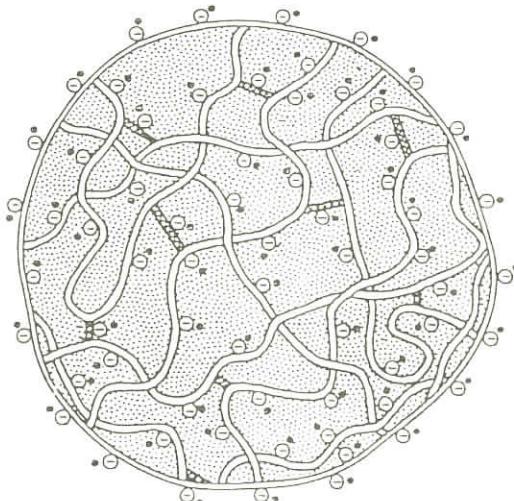


Fig.1 Schematic model of the ion-exchange resin particle.

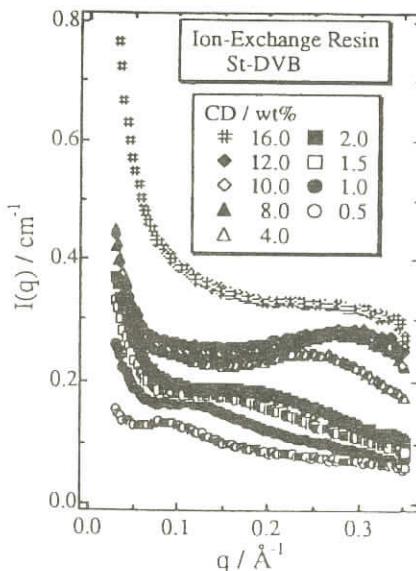


Fig.2 CD dependence of $I(q)$ for the ion-exchange resins of St-DVB.

中性子反射率測定による複合高分子の界面構造の研究

高エネ研 物質構造科学研究所 鳥 飼 直 也

近年、高分子材料の使用目的の多様化、複雑化に伴い、1つの材料に要求される性能や機能が増え、それらを合成によって得られる单一の高分子で満足させることが困難になった。こういった要請から、異なる性質を持った2種以上の高分子を組み合わせることで高性能化をはかる複合高分子（ポリマーアロイ）が注目されている。この複合高分子は、ポリマーブレンドと分子内で異種高分子鎖を共有結合でつなぐブロック共重合体に大別される。一般に異種高分子は、混合エントロピーが小さいために、バルク中で同種の分子同士が凝集し、分子サイズよりはるかに大きなマクロ相（～数十μm）を形成する。（マクロ相分離）このポリマーブレンドに関しては、形成される相構造が相分離過程や混合様式に依存することから非相溶ポリマーを如何に混合させるかに重点を置いた実用向きの研究が数多くなされてきたが、最近は相分離の動力学的研究も盛んに行なわれている。一方のブロック共重合体は、異種高分子が共有結合でつながっているためにマクロに相分離できず、数十～数百nmの分子オーダーの大きさを持ったミクロ相分離構造を形成する。このミクロ相分離構造は、分子の一次構造（分子量、組成）を変えることによりその凝集構造の大きさや形態を変えられることから、高分子多相系のモルフォロジー制御の立場から実用的にも学問的にも非常に興味深い研究対象である。本研究では、他の測定手段では観察の困難なポリマーブレンド、ブロック共重合体の相分離界面を中性子反射率（Neutron Reflectivity, NR）法を用いて詳細に調べ、これら複合高分子の相分離構造を分子レベルで理解するための一助とする。

NR測定用の試料としては、互いに非相溶な成分であるポリ（スチレン-d8）（PSD）とポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP）の二層薄膜と交互ラメラ構造を呈するスチレン-d8-イソプレン二元ブロック共重合体（PSD-PI）の薄膜を調製した。いずれもシリコン基板の研磨面上にスピノコートした後、熱力学的に平衡な相分離構造を作らせるために150°Cで1週間の熱処理を行なった。NR測定は日本原子力研究所のJRR-3M研究用原子炉に設置されたLTAS反射率計とパルス中性子を線源とする英国ラザフォード・アップルトン研究所のCRISP反射率計で行ない、試料表面に対する中性子の入射角と反射角の等しい鏡面反射を観測した。

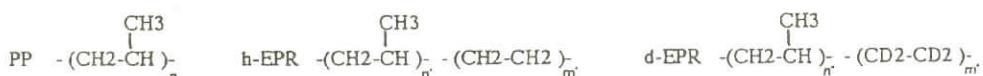
PSD/P2VP二層薄膜の鏡面反射率の解析により、PSD/P2VP層間の界面プロファイル $\phi(z)$ が誤差関数で表わされ、 $1/(d\phi(z)/dz)\phi=0.5$ の形で定義される界面の厚みが約4.3nmあることが判った。一方のPSD-PI二元ブロック共重合体の鏡面反射率プロファイルに高次のBraggピークが存在することから、PSD-PIの形成する交互ラメラ構造が薄膜表面に対して平行な方向に優先的に配向していることが示唆された。またモデル計算による鏡面反射率の解析の結果、このPSD-PI二元ブロック共重合体のラメラ構造の繰り返し周期が約22nmで、異種ラメラ間の界面プロファイルは界面厚み（前述の定義に従う）約3.3nmの誤差関数で良く表わされることが判った。

中性子散乱利用によるポリプロピレン材料設計

三菱化学(株) 基盤研究所 関 基 弘

1. 目的 : Propyleneを立体規則性触媒の存在下で重合して得られるIsotactic Polypropylene(PP)は、高剛性、高耐熱性、易リサイクル性、易付形性等の優れた特性から最も多用されている汎用Plasticの一つであり、特に強靱性を付与するためにPPにプロピレンとエチレンとの共重合体(ERR)をブレンドした材料は自動車、建築用の構造部材として広範囲に使用されている。1980年にカミンスキによって開発されたメタロセン触媒は従来触媒とは異なり均一活性点での立体規則性重合を可能にしPPおよびEPRの分子構造設計に大きな可能性を与えた。PPでは均一な立体規則性、狭い分子量分布が、又特にEPRでは従来触媒とは異なる分子構造（分子量分布、ランダム性等）が得られることが明らかになってきている。PPにEPRが可溶化するかどうかはPPの結晶性に多大な影響を与え、材料設計上重要な因子である。従来触媒で得られたPPとEPRは溶融状態において非相溶であるとされている。しかし、メタロセン触媒で得られたEPRの分子構造変化がPPとの相溶性に変化を生むものと考え、中性子散乱解析によりPPとEPR間の相溶性の尺度（相互作用パラメタ : χ ）を見積もる事を目的として本研究を行った。

2. 実験 : 中性子小角散乱実験は東京大学物性研SANS-Uを用い散乱ベクトル(q) $0.01 < |q| < 0.1 [\text{Å}^{-1}]$ で測定を行った。試料として重合度が異なる2つのPP(Isotacticity 98mol%)と、メタロセン触媒で重合したEthylene含有量が25及び50mol%の2種類のEPRとの χ を220°C～100°Cの異なる温度で評価した。Ethylene部分をランダムにDラベルしたEPR(d-EPR)を合成した後、PPとEPRを共通溶媒を用いて溶解均一混合し、乾燥後ブレンド試料とした。得られた干渉性散乱強度を乱雑位相近似に基づき解析した。又、SANS解析に用いたと同じ試料を融解恒温後急冷した試料に関する透過電子顕微鏡(TEM)観察も併せ行った。



3. 結果、結論 : PPの結晶化温度(T_c)以上では散乱Profileは熱力学的な限界範囲($0 < \chi < \chi_s$)で表わされる強度幅に収まり均一相であることを示唆する結果が得られたEthylene含有量25mol%のEPRとPPの χ は 1.0×10^{-3} のオーダーであり、Ethylene含有量50mol%では 1.0×10^{-2} であった。何れの系でも本実験温度範囲に於いて散乱強度の変化が観察されず一定であった事から χ の温度依存性が小さいことが明らかとなった。一方 T_c 以下では両者の相分離を示唆する散乱profile（低 q での強い散乱）が認められた。この事はEPRがPPと共に結晶化できないためPP相から排斥され相分離したと結論できる。前述した一連の結果はTEM観察からも支持された。本系で

の相溶性発見は低重合度の試料を用いた事の他に立体規制性重合の結果¹⁾ EPR中のPropylene連鎖（特にEthylene含有量が少ない系）がIsotacticとなりPPとPackingする際生じる局所的相互作用が減少した。²⁾ EPR中の組成不均一性の減少が主たる要因であると考えられる。

最後に本研究の細部に渡りご指導下さった東京大学 物性研究所 松下助教授はじめStuffの方々に心から感謝致します。

重質油の改質を目的とした小角中性子散乱法によるアスファルテンミセルの解析

株式会社三菱総合研究所 環境触媒研究室長 亀井信一

1. 緒言

近年の石油消費需要の変化により、製品の軽量化が強く求められているものの、我が国の石油輸入は、産油国の軽質油の温存策などにより重質油化は避けられない状況にある。したがって、重質油の水素化処理技術の開発は、この分野における急務の課題となっている。特に、重質残油の水素化処理過程において、その残油中に含まれる僅か数パーセントのアスファルテン成分は、触媒、水素処理反応およびプロセスに大きな影響を与える程の重要な要因物質であると考えられている。したがって、重質油分解のための反応場を設計するためには、重質油中のアスファルテンの構造解析が不可欠である。液体中のミセルコロイドの構造解析手法としては中性子散乱による計測実験が注目されるようになってきた。中性子散乱法で求まる形状データは信頼性が高く、触媒設計を行う上で基本的なデータと位置付けられる。本研究では、アスファルテンの小角中性子散乱法を行い、ミセルの構造の解析を試みた。.

2. 実験方法

単色中性子を試料にあて、 $I(Q)$ を散乱角の関数 $I(\theta)$ として測定した。波長0.7nm、ビーム径7mmの中性子を用いて散乱計測を行った。散乱検出は試料の後方12mの位置で行った。なお、試料は、重水素置換したトルエン(d -トルエン)を溶媒として、0.5%，0.75%，1.0%，2%溶液について行った。

3. 結果と考察

散乱データをギニエプロット($Q^2 - \ln(I)$)すると、 Q^2 が0.0002までのところは入射光が直接検出され $\ln(I)$ は大きく立ち上がる。したがって、信頼性のある部分を抽出して直線フィットさせることによりその傾きを算出した。これから回転半径を算出した。ギニエプロットから求めたアラビアンヘビー(AH),スマトラライト(SL),クエート(KW),カフジ(KF),およびイラニア

ンヘビー（I H）の回転半径を表1に示した。全て3~5nmの大きさである。これは、別途実施した誘電率測定の高周波数成分に対応している。また、一般的には、0.5%~2.0%の範囲で高濃度になる程、サイズが小さくなるが、濃度依存性から3つの油種に分類できることがわかった。

中性子散乱計測では、基本的にアスファルテンのコアの部分をみているものと考えられる。この大きさは半径が3~5nmであることになる。別途計測した分子量計測では、AH, SLともに60°Cで6,100, 100°Cで4,400を示しており、これはM=1,600程度の分子をユニットとして、4個および3個結合したと考えられる。

また、0.5~2.0%までは単位ユニットのアスファルテンは負の濃度依存である。これは、アスファルテンの外側を構成する有機分子側鎖に溶媒が入り込み膨潤したためと考えられる。

表1. AH, SLの回転半径(nm)

	0 % 外挿	0.5%	0.75%	1.0%	2.0%	グループ
A H	4.35	3.99	3.93	3.88	3.16	A
S L	3.89	3.85	3.72	3.65	3.54	A
K W	—	3.75	3.96	3.46	3.46	B
K F	—	3.72	3.80	4.05	3.90	C
I H	—	3.91	3.73	4.42	3.63	B

4. 結 言

本研究では、2つの油種のアスファルテンについて、トルエン溶液中の中性子散乱計測を行い、アスファルテンコアのサイズは3~5nmであり濃度と負の相関があることを示した。さらに、誘電率計測の結果も用いて、アスファルテンのミセル構造モデルについて考察した。

[謝辞] 本研究は、東京大学物性研究所中性子散乱研究施設との共同研究として行ったものである。

試料は、(財)石油産業活性化センターから提供を受けた。ここに感謝致します。

1) E. Y. Sheu, et al., Fuel Science and Technology International, 10, 607 (1992).

ヘアスタイルを髪の毛の微細構造から科学する

花王(株)生物科学研究所 内 藤 幸 雄

「美しい髪」は女性のシンボルであり、ヘアスタイルはファッションの一部となっている。ヘアスタイルは毛の束から構成されているが、ヘアスタイルの作り易さや保持性は髪の毛一本々々の構造と物性の影響を受けている。髪の毛は主として α -helixを含む二種類のケラチン蛋白質（分子量4~6万）と球状蛋白質（分子量1~2万）によって構成されており、これらの蛋白質は分子間（内）のシスチン結合（SS結合）によって高度に架橋されている。髪の毛の物性はSS結合によって架橋された非晶性の蛋白質と水との相互作用によって変化すると言っても過言ではない。例えばブロー、カーラーセットなど洗髪後に柔軟化した毛を形づけて乾燥させ、硬くすることによって得られるヘアスタイル（ウォーターセット）であるが、高湿度下に曝されると容易に濡れた時の本来その人が持っている毛の形状に戻ってしまうことになる。一方、SS結合の還元/酸化など化学的な処理によって蛋白質の高次構造を変えて形状を非可逆的に変えることが可能である（パーマメントウェーブ）。ヘアスタイルのベースとなる「直毛」と「くせ毛」や、「パーマメントウェーブ」処理した髪の毛について、重水素化した剤や重水と非晶性蛋白質との相互作用を「小角中性子散乱」法で解析した。その結果、まず、日本人の「くせ毛」は頭髪の一部さらには一本の毛でも不規則的に発生する形状異常であるが、驚くべきことに、プロピレンジリコール（PG）/120°C処理により外力なしに自然に且つ非可逆的に直毛に変化することを見出した。重水素で置換したPGを用いると、小角域($q < 0.03$)で散乱強度は角度の-4乗に比例しており、この領域でPorod則が成り立っていると考えられ、疎水領域の水素結合の切断・再配列に伴う非晶部の理想的な相分離が進行する過程で歪みが解消されると考えられた。すなわち「くせ毛」とは、SS架橋導入による蛋白質の高次構造形成（角化）異常であることが示唆された。パーマメントウェーブとはこれまで蛋白質間の架橋位置を変えて変形を維持するとされてきたが、髪の毛内部のSS結合はバルクな纖維物性や構造異方性などに多様な機能を有しており、形状を直接維持するものではなかった。小角中性子散乱によって重水の髪の毛への浸透を観察すると、通常水が浸透しない疎水性領域の分子間SS結合を還元して水の浸透領域を拡大すると、たとえ酸化によってSS結合を再生しても散乱強度の角度依存性は小さくなることから、本来毛に存在する非晶質内部の不均質性を失なうと共に、水は構造から排除されないことがわかった。この現象は、パーマメントウェーブを繰り返して処理すると、見掛け上のSS結合量は変わらないが、髪の毛は次第に劣化し傷んでくる原因になっている。巨視的に髪の毛で生じる非可逆的な形状変化はPG加熱処理とパーマメントウェーブと変わらないが、非晶質の凝集構造は全く異なることが明らかとなった。

物性研究所談話会

日 時 1998年5月29日(金) 午後4時～午後5時
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Prof. Rudolf Hübener
(所属) Department of Physics University of Tübingen
題 目 Damping of the Vortex motion in the Cuprate Superconductors
要 旨

Because of the extremely short coherence length, the cuprate superconductors belong to the clean limit or even to the superclean limit. This has important consequences for the electronic structure of the magnetic flux quanta and the damping of the vortex motion. In this case the Bardeen - Stephen - model, valid in the dirty limit, is not applicable any more. In the cuprates the physics of the normal vortex core is dominated by the Andreev bound states which also has important consequences for the damping of the vortex motion. Recent experiments performed with epitaxial NCCO-films at $T \ll T_c$ and showing unexpected novel features will be discussed and will be related to the electronic structure of the vortex core in the clean limit. In the high-temperature limit ($T \sim T_c$) flux flow becomes unstable because of the strong deviation of the quasiparticle distribution from equilibrium. We have observed these instabilities in a series of cuprate and low T_c superconductors, and the results are discussed in terms of the quasiparticle energy relaxation rate.

日 時 1998年6月1日(月) 午後1時30分～午後2時30分
場 所 物性研究所Q棟1階講義室
講 師 Prof. J. van Elp
(所属) (広島大・放射光センター)
題 目 Threshold Electronic Structure at the Oxygen K Edge of 3d Transition Metal Oxides: A Configuration Interaction Approach
要 旨

The threshold structure at the oxygen K edge of 3d transition metal oxides reflects 3d electrons hybridized with the oxygen 2p electrons. To include explicitly electron correlation a configuration interaction ($d_n, d_{n+1}L, pds$, etc.) approach is used to

calculate the oxygen K edges. Results comparing inverse photoemission (IPES) and oxygen K edges of d1 to d7 systems will be presented as well as a comparison to experiments. As compared to IPES the amount of ligand hole mixed into the ground state is very important. The main differences arise from the amount of ligand hole mixed in into the ground state.

日 時 1998年 6月19日 (金) 午後 1時30分～午後 2時30分
場 所 物性研究所Q棟 1階講義室
講 師 Prof. Edouard B. Sonin
(所属) Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology and
The Racah Institute of Physics, Hebrew University of Jerusalem
題 目 Magnus force and Aharonov - Bohm effect in superfluids and superconductors
要 旨

The forces on the vortex, transverse to its velocity, are considered. In addition to the superfluid Magnus force from the condensate(superfluid component), there are transverse forces from thermal quasiparticles and external fields violating the translational invariance. The forces between quasiparticles and the vortex originate from interference of quasiparticles with trajectories on the left and on the right from the vortex like similar forces for electrons interacting with the thin magnetic-flux tube (the Aharonov - Bohm effect). The total Magnus force governs the Hall effect and the quantum creep of vortices in superconductors.

This work discusses a controversy concerning the equation of vortex motion. The controversy was launched by a series of papers by Ao, Niu and Thouless who are trying to revise the former theory of vortex dynamics.

日 時 1998年 6月29日 (月) 午後 3時30分～4時30分
場 所 物性研究所Q棟 1階講義室
講 師 Dr. Vadim B.Geshkenbein
(所属) Theoretische Physik, EHT Högerberg and Landau Institute for Theoretical
Physics
題 目 Theory of the anomalous temperature dependence of the “ H_{c2} ” line in TlBaCuO
superconductors

要旨

We show that recent measurements of the magnetic field dependence of the magnetization, specific heat and resistivity of $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ in the vicinity of the superconducting H_{c2} imply that the vortex viscosity is anomalously small and that the material studied is inhomogeneous with small ($\sim 500\text{\AA}$) regions in which the local T_c is much higher than the bulk T_c . We show that anomalously low vortex viscosity can be derived from a microscopic model in which the quasiparticle lifetime varies dramatically around the Fermi surface, being small everywhere *except* along the zone diagonal (we call this a *cold spot*).

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ので、適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等及び公募人員数

新物質科学研究部門 八木研究室 助手1名

2. 研究内容

当研究室では超高压高温環境を用い、新物質の開発や地球惑星深部物質の研究を行っている。

特に、シンクロトロン放射光を利用した超高压高温下のX線実験を積極的に推進している。本公募では、これらの研究を意欲的に行う若手研究者を希望する。

3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4. 任期

内規により5年を原則とする。

5. 公募締切

平成10年9月14日(月)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（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）
- 健康診断書

8. 本件に関する問い合わせ先

〒106-8666 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 八木 健彦

9. 書類提出先

〒106-8666 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(3478)6811 内線 5022, 5004

10. 注意事項

新物質科学研究部門八木研究室 助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、書留で郵送のこと。

11. 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。

平成10年 6月22日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

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. 研究施設名及び公募人員数

附属中性子散乱研究施設 助手 1 名

当施設は日本原子力研究所研究用原子炉（JRR-3M）を用いた中性子散乱実験の全国大学共同利用機関であり、茨城県那珂郡東海村に設置されている。従って主たる勤務地は同設置場所である。

2. 研究分野及び任務

中性子散乱を用いた固体物性（強相関電子系、低次元磁性体など）の研究に強い意欲のある研究者を希望する。中性子散乱の経験の有無は問わない。全国共同利用に関連する業務（実験設備の維持・管理・改良、共同利用者の実験支援など）を分担していただく。また、当研究所は日米科学技術協力事業「中性子散乱」の実施機関であるため、これに関連する業務（米国への派遣）もある。

3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4. 任期

内規により 5 年を原則とする。

5. 公募締切

平成10年 9月30日(水) 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（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷

○所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）

○健康診断書

8. 本件に関する問い合わせ先

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方106-1

東京大学物性研究所附属中性子散乱研究施設

藤井保彦

電話 029(287)8901 ファックス 029(283)3922

9. 書類提出先

〒106-8666 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(3478)6811 内線 5022, 5004

10. 注意事項

中性子散乱研究施設 助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、書留で郵送のこと。

11. 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。

平成10年6月22日

東京大学物性研究所長

安岡弘志

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A

- No. 3375** Contrasting Kondo-Lattice Behavior in $CeTSi_3$ and $CeTGe_3$ (T=Rh and Ir), by Yuji Muro, Duhwa Eom, Naoya Takeda and Masayasu Ishikawa.
- No. 3376** Magnetic Circular X-Ray Dichroism Spectra at $L_{2,3}$ Edges of Rare-Earth Compounds, by H. Matsuyama, K. Fukui, K. Okada, I. Harada and A. Kotani.
- No. 3377** Resonant Inelastic X-Ray Scattering in Nd_2CuO_4 , by J.P. Hill, C.-C. Kao, W.A.C. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J.L. Peng and R. L. Greene.
- No. 3378** Study of High-Field Multipole Wiggler, by Norio Nakamura, Tadashi Koseki, Masami Fujisawa, Yukihide Kamiya, Hideki Kobayashi, Ken Ohashi, Noriyuki Tsukino, Tsutomu Kawai and Masayuki Kawai.
- No. 3379** Anomalous Magnetic Phase Diagram of $Ce(Rh_{1-x}Co_x)_2Ge_2$, by Takashi Ooshima and Masayasu Ishikawa.
- No. 3380** Effects of Hydrogen Absorption on the Magnetic Properties of $Y(Co_{0.925}Al_{0.075})_2H_x$, by N.V. Mushunikov, Tsuneaki Goto, V.S. Gaviko, N.K. Zajkov and A.V. Ilyushenko.
- No. 3381** The Magnets of the VSX Light Source, by Tadashi Koseki, Yukinori Kobayashi, Hiroyuki Takaki, Norio Nakamura, Yukihide Kamiya and Kazuo Kuno.
- No. 3382** Dynamic Exponent of t - J and t - J - W Model, by Hirokazu Tsunetsugu and Masatoshi Imada.
- No. 3383** SU(4) Spin-Orbit Critical State in One-Dimension, by Yasufumi Yamashita, Naokazu Shibata and Kazuo Ueda.
- No. 3384** Simulation and Optimization of the Picosecond-Laser-Driven Ne-like Ge X-ray Laser, by Ruxin Li, Tsuneyuki Ozaki and Hiroto Kuroda.

No. 3385 Josephson Coupling in the Vortex Liquid State of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ with Columnar Defects, by Makoto Kosugi, Yuji Matsuda, Marat B. Gaifullin, Lev N. Bulaevskii, Noriko Chikumoto, Marcin Konczykowski, Jun-ichi Shimoyama, Kohji Kishio and Kazuto Hirata.

No. 3386 Two-Component Cyclotron Resonance in Quantum Hall Systems, by Kenichi Asano and Tsuneya Ando.

No. 3387 Berry's Phase and Absence of Back Scattering in Carbon Nanotubes, by Tsuneya Ando, Takeshi Nakanishi and R. Saito.

Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory, 1996

