

物性研だより

第45巻
第4号

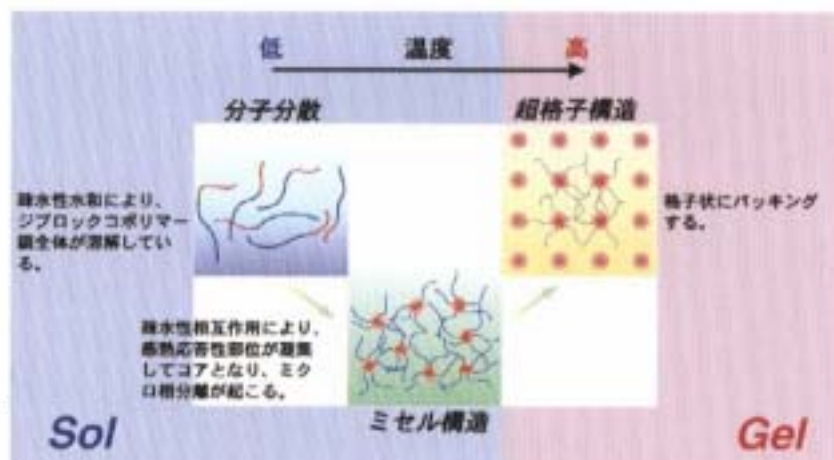
2006年1月

目次

- 1 第一原理分子動力学法による電極表面シミュレーション……………森川良忠
- 4 メソスコピック系の伝導現象の研究……………中西 毅
- 6 重い電子系の研究と冷凍機……………稲田佳彦
- 9 外国人客員所員を経験して
Makariy TANATAR
Rashid GANEEV
Woun KANG
- 研究室だより
- 13 ○柴山研究室……………柴山充弘
- 22 物性研究所短期研究会報告
○固体における水素の科学
- 52 物性研究所談話会
- 物性研ニュース
- 54 ○人事異動
- 55 ○物性研だより第45巻目録(第1号～第4号)

編集後記

温度敏感型ブロック共重合体水溶液の構造転移。わずかな温度の間に、分子分散状態からミセル構造領域を経て超格子構造領域へと温度可逆的に転移する。その間、溶液の粘度は十万倍ほども変化し、さらさらの液体からゲル化、非流動化する。



東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843



第一原理分子動力学法による電極表面シミュレーション

大阪大学産業科学研究所、物性研究所客員助教授 森川 良忠

近年、有機電界発光素子（有機 EL）、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ等、有機分子薄膜を電子デバイスに応用する研究が盛んになされている。さらに、その先の技術として、一つの分子を電子素子として利用することを目指した基礎研究も注目を集めている。これらの電子デバイスの効率、有機分子と金属電極との界面での構造や電子状態に大きく左右される。特に、有機分子の HOMO（最高被占軌道）、LUMO（最低空軌道）といった分子軌道と電極金属のフェルミレベルとのエネルギー準位関係が、金属から有機分子層への電荷注入障壁を支配する。最も単純には、図 1(a)に示すように、金属電極から有機分子層への電子注入障壁は、金属の仕事関数と分子層の電子親和力の差になり、正孔注入障壁は金属の仕事関数と分子層のイオン化エネルギーとの差

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A, \quad (1)$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m, \quad (2)$$

になると考えられる。しかしながら、実際には図 1 (b)に示すように、多くの金属と有機分子との界面では界面電気二重層が生じ、金属電極と分子層とのポテンシャルにはずれ (Δ) が生じることが実験的に指摘されている[1,2]。この界面電気二重層によるポテンシャルのずれは 1eV 程度になり、有機分子層の HOMO-LUMO ギャップが数 eV であることを考えると、 Δ は電荷注入障壁に大きな影響を与えることがわかる。

$$\Phi_B^n = \Phi_m - A + \Delta, \quad (3)$$

$$\Phi_B^p = I - \Phi_m - \Delta, \quad (4)$$

様々な有機分子と金属表面との組み合わせについて研究がなされ、次の二つの傾向があることが示された。1) 多くの有機-金属界面では Δ は負となるように界面電気二重層が生じる。2) 基板金属の仕事関数 (Φ_m) が大きいほど Δ の大きさも大きくなる。界面電気二重層が生成する原因としては、有機分子-金属表面間での電子移動や、化学結合を作ることによって電子配置が変化すること、あるいは、有機分子自身が持つ双極子が並ぶこと、有機分子層のギャップ内に界面状態が生じ、それがキャリアのバッファーとなることによってポテンシャルが変化するなどが提案されている。しかしながら、なぜ、多くの有機-金属界面で Δ が負になるか、また、なぜ Φ_m と Δ の大きさに相関があるか、確かな説明はなされていない。界面電気二重層の生成要因を明らかにし、さらにはそれらを制御していくことは、有機分子デバイスの性能を向上させるためには必要不可欠のことと考えられる。われわれのグループでは第一原理電子状態計算によってこれらの疑問を解き明かす研究を進めている[3-5]。

n-アルカンには電気双極子モーメントは持たず、また、金属表面とも化学的な結合を作らないので、界面電気二重層が形成することは考えにくい。n-アルカンがほぼ一層吸着することによって、銅表面で約 -0.3eV、銀表面では約 -0.5eV、金表面では -0.7eV もの Δ が観測されている。このような物理吸着系で界面電気二重層が生成する原因としては、1) 金属表面付近では鏡像ポテンシャルによって電子が表面側により強く引きつけられるため分子が分極する効果、2) 金属表面では電子が真空側に染み出しているが、それが分子の吸着によって表面側に押し戻されることによって電子分布が変化する効果 (push back 効果) が提案されている。これらの効果ではいずれも負の Δ を与える電気二重層が生成する。

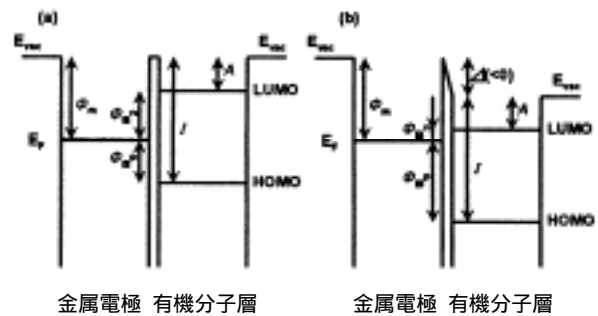


図 1. 有機-金属界面での電子状態。(a)が従来モデル、(b)が界面電気二重層を考慮したモデル。

図2にn-アルカン分子がC-C-C面を基板に平行して吸着した図を示す。そして、図3に様々な基板金属表面上での Δ を Z_c の関数として示す。この図で重要なことは、各表面での曲線は互いに良く似ており、また、必ずしも基板の仕事関数の順に並んでいるものではないということである。つまり、アルカン分子の吸着位置が各基板でほぼ同じと仮定すると、基板金属の仕事関数が大きいほど界面電気二重層も大きくなるという傾向は再現しない。これは、仕事関数の大きい基板金属ほど分子による染み出した電子の押し戻し効果が大きくなっているという直感的な描像は成り立っていないことを示している。そうでは無く、より大きな Δ を持つ基板では分子-表面間の距離はより近づいていることを強く示唆している。すなわち、基板金属の仕事関数と、分子吸着によるポテンシャルの変化(Δ)は直接的な相関はなく、基板金属の仕事関数が大きい程、分子-基板間の距離が小さくなる傾向があるために、 Δ も大きくなると考えられる。

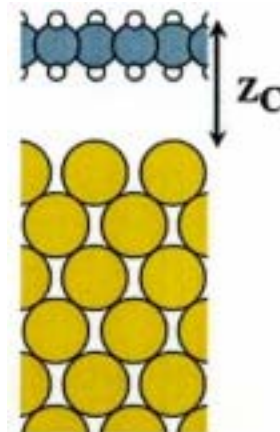


図2. n-アルカンが金属表面上に吸着した構造

第4図には各基板の仕事関数と Z_c^{opt} の関係を図示してある。基板の仕事関数が大きいほど Z_c^{opt} が小さくなるという傾向があることを概ね示している。仕事関数の大きな金属はPtやAuなど5d電子を持つ金属であるが、5d電子は3dや4d軌道に比較して広がっており、そのために分極しやすく、ファンデルワールス相互作用に対する寄与が大きくなり、分子をより表面に近づけるのではないかと考えられる。このように、基板金属の仕事関数と界面電気二重層の大きさが直接関係を持つのではなく、仕事関数の大きい金属表面上では分子-金属間距離が小さくなる傾向があるため、その結果として界面電気二重層も大きくなっているということがわかった。

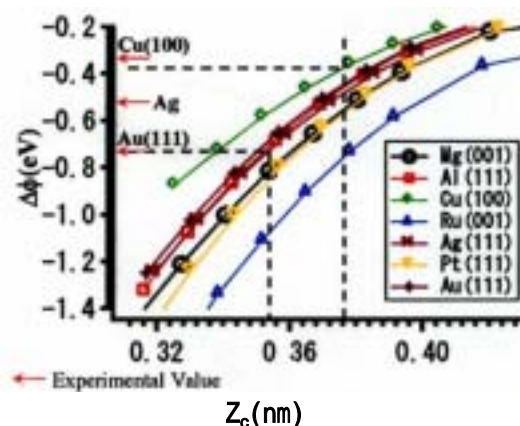


図3. 様々な金属表面でのn-アルカン吸着による仕事関数変化。

tris-(8-hydroxy quinolinato) aluminum (Alq_3) という分子は有機ELデバイスの電子輸送層およびエミッション層の材料として最も良く使われている分子である。金属電極から電子輸送層への電子注入効率が有機ELデバイスの効率を大きく左右することから、 Alq_3 分子と金属との界面に関する研究は多くなされてきた。実験的には界面で分子のギャップ内に新たな状態が観測され、また、 $-1.4eV$ の界面電気二重層が観測され、基板-分子間に強い化学的相互作用があると考えられている。図5に Alq_3 がAl表面に吸着した構造のシミュレーション結果を示す。この図が示しているように、 Alq_3 分子の酸素原子と基板のAlとが結合を作っていることが重要であることがわかる。この点は、様々な分子の配置を計算して調べたところ、基板との結合エネルギーは酸素原子が基板Al原子と作る結合の数に依存することからも確かめられる。また、多くの酸素原子が基板と結合を作って安定になる構造は、ちょうど分子の持つ双極子が真空側を向き、表面の仕事関数を $1.0eV \sim 1.6eV$ 下げる。これは実験値の $-1.4eV$ と良く一致しており、界面の電気双極子は主として分子の持つ永久双極子によるものであることが明らかとなった。さらに、界面での分子のHOMOレベル、LUMOレベルと基板のフェルミレベルとの位置関係は、分子の持つ双極子の方向によって大きく変わることもわかった。このため、実験的に観測された界面ギャップ状態は、いくつかの異なる分子の配向によって双極子の方

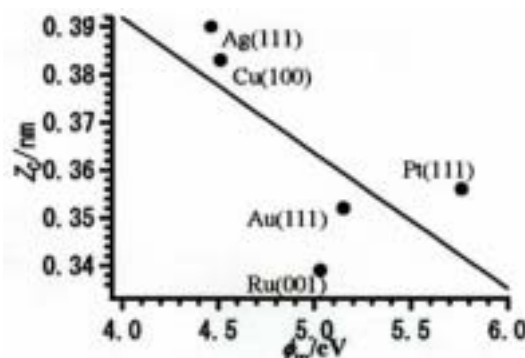


図4. 金属表面の仕事関数と金属-分子間距離の相関

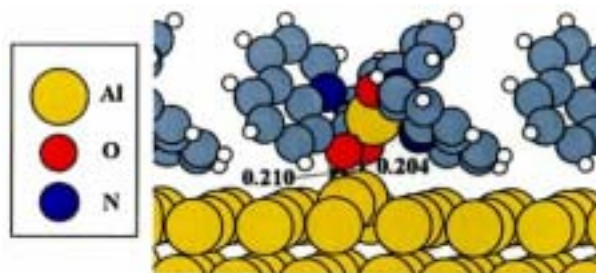


図5. Al表面上での Alq_3 分子の吸着構造

向が異なり、HOMO レベルが異なる準位となって見えることに由来すると考えられる。

有機/金属界面のシミュレーションに加えて、我々のグループが力を入れて研究を進めているのが、水と金属電極との界面での反応シミュレーションである。最近、効率的なエネルギー変換機器として燃料電池が注目されているが、それに伴い、水と金属との界面での反応シミュレーションの重要性も増している。しかしながら、その複雑さのために、金属表面との界面の構造のシミュレーションはあまり行われていない。特に、溶媒である水の影響は大きく、また、電極界面での電場の影響も取り入れる必要があり、両者の効果を適切に取り入れたシミュレーションはまだ行われていない。その予備的な研究として、Pt や Rh 金属表面上の水の吸着状態について研究を進めている（図 6）。第一原理分子動力学シミュレーションにより安定構造や振動モード、振動スペクトルを求め、東大物性研吉信グループの実験と比較することにより水と金属との界面構造を明らかにすることを目指している。さらに、図 7 に示すように、溶媒としての水の影響と、電極表面での電場の影響の両方を取り入れて、現実に出る限り近いモデルを用いて電極反応をシミュレーションすることを目指している。この研究は濱田幾太郎氏（阪大産研）、岡本隠治氏（NEC 基礎研）、杉野修氏、大谷実氏（東大物性研）、池庄司民夫氏（産総研）らとの共同研究で進めている。

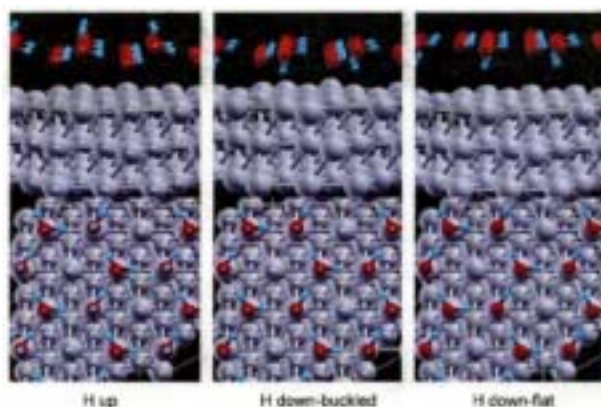


図 6 ロジウム原子層上の水分子吸着の異なる構造。

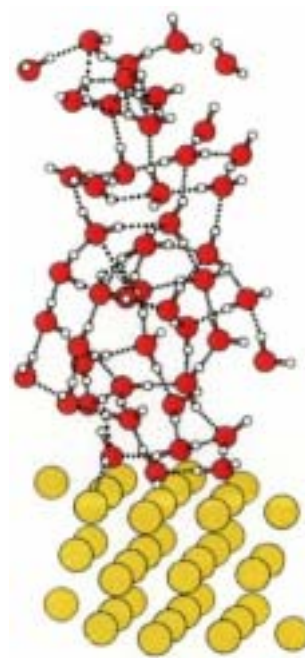


図 7. Pt(111)表面と水との界面。

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.*, 11, 605 (1999).
- [2] H. Ishii and K. Seki, in “*Conjugated Polymer and Molecular Interfaces*”, edited by W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, and J.-J. Pireaux (Marcel Dekker, New York, 2002), p293.
- [3] Y. Morikawa, H. Ishii, and K. Seki, *Phys. Rev. B* **69**, 041403 (R) (2004)
- [4] S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- [5] S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett.*, to be published.
- [6] Y. Okamoto, O. Sugino, Y. Mochizuki, T. Ikeshoji, and Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett* **377** **236** (2003).

メゾスコピック系の伝導現象の研究

独立行政法人産業技術総合研究所、物性研究所客員講師 中西 毅

今年度後期に、加藤岳生助教授に受け入れ研究所員になっていただき、物性研究所の客員講師を勤めることになりました。10年前、六本木にあった物性研で安藤恒也先生のポスドクとして約一年間滞在し半導体メゾスコピック系の電気伝導の研究を始めました。その後も物性研にたびたびお邪魔しながら、共同研究を通じて研鑽を積み重ねてきました。以下ではこれまで行ってきた、カーボンナノチューブとメゾスコピック系での電気伝導現象についての理論的研究を振り返ってみたいと思います。

カーボンナノチューブは1991年にNECの飯島澄男先生が発見された、新しい擬一次元系です。2次元グラファイトを円筒状に丸めた構造をとり、直径は1nm程度、長さは1 μm から、最近では1mm程度の物も報告されています。円周方向の波数が量子化され、量子化された一次元バンドの間隔は円周に反比例し、1eV程度になります。ですから室温でも電子の運動がナノチューブの軸方向だけに制限され、一次元量子細線と見なすことができます。また、電子がフェルミエネルギーで交差する線形の分散を持ち、自由電子とは非常に異なった運動が特徴的です。

カーボンナノチューブの発見後すぐに安藤研の学生だった安食博志さんが、カーボンナノチューブの電子状態を、有効質量理論により研究しておられました。90年代後半から沢山の研究が発表されるようになりましたので、それに先駆けた大変重要な研究でした。有効質量理論でカーボンナノチューブのハミルトニアンは、ニュートリノのワイル方程式と同じ形に表されます。カーボンナノチューブは、その巻き方によって金属的、半導体的な電子状態をとることが有効質量理論により、説明されました。また、光吸収、格子ひずみの効果、磁場効果、AB効果などが明らかにされました。

しばらく遅れて私も、カーボンナノチューブの電気伝導について共同研究を始めました。まず最も基本的な問題として、金属的カーボンナノチューブ上で不純物ポテンシャルによる電子散乱を調べました。不純物ポテンシャルがグラファイトの格子定数に比べてゆっくり変化する長距離型の場合、伝導電子が後方散乱されないいわゆるバリスティック伝導を示しました。[1] つまり金属的カーボンナノチューブは抵抗のない理想的な導線です。この驚くべき結果を理解するためにベリーの位相の一例としての理解など、幾つかの説明を試みました。[2] 詳しくは解説 [3]、レビュー [4] などをご覧ください。

一方室温では、フォノン散乱が重要になります。電子フォノン相互作用が調べられ、伝導電子の散乱は起こりにくく、室温でも平均自由行程は1 μm の程度になることが明らかになりました。[5] この様に、カーボンナノチューブは電気伝導が非常に良い、特異な一次元系であることが分かってきました。これらをふまえ、バリスティックな系であるカーボンナノチューブの熱伝導について、新しい物性の可能性を加藤さんと議論しています。

また、半導体メゾスコピック系の電気伝導に関する研究も続けています。最近、家、勝本研の大変興味深い実験結果に触発され、関連する理論的研究を行いました。[6] 図1に示したような、リングに量子ドットが埋め込まれた系で、ファノ効果が観測されています。ファノ効果は連続状態と束縛状態の干渉効果です。それは、量子ドット準位との共鳴による伝導度ピークの形が非対称になる効果として観測されます。その非対称性から、量子ドット状態の位相に関する情報が得られますが、一次元モデルの簡単な予想に反して、量子ドットにかけたゲート電圧が変化するとき、似たような非対称性をもつ連続したピークが観測されました。

それを説明するために図1に示したような現実的な幅のある2次元モデルを用い、電気伝導度をリカーゾン法による数値計算によってシミュレーションしました。[7] 図2に示すように得られた結果は実験結果を再現しました。リング中の連続状態と強く結合した量子ドット状態と、弱く結合した状態の混在として、これらの結果を説明しました。この様に実験研究者との議論を続け、関連する理論からの協力を続けていきたいと思っています。今回客員で滞在している期間はもちろんのこと、つくばエクスプレスが開通し、物性研と産総研のあるつくばの間は大変便利になりましたので、今後も続け

ていきたいと思ひます。また A. Aharony と O. Entin-Wohlman も、同時期に客員として滞在されました。彼らもちょうど同じ系を研究してましたので、磁場をかけたときの AB 振動について議論できました。

最後にポスドクの間一貫して共同研究させて頂いた安藤恒也先生、今回客員所員という非常に素晴らしい機会を与えて下さった、加藤岳夫助教授をはじめとして、物性研スタッフの方々への感謝を持って本稿を締めくくりたいと思ひます。

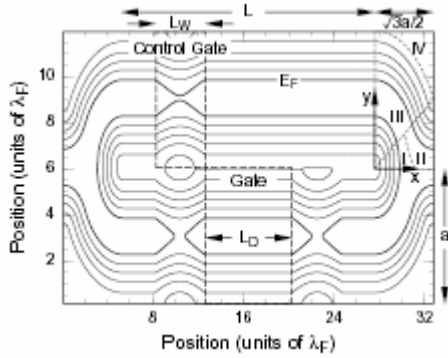


図1 量子ドットを埋め込んだABリングのモデル。等電位線を示す。太線はフェルミエネルギーに相当する。量子ドット内の「Gate」と示した長方形領域にゲート電圧をかける。

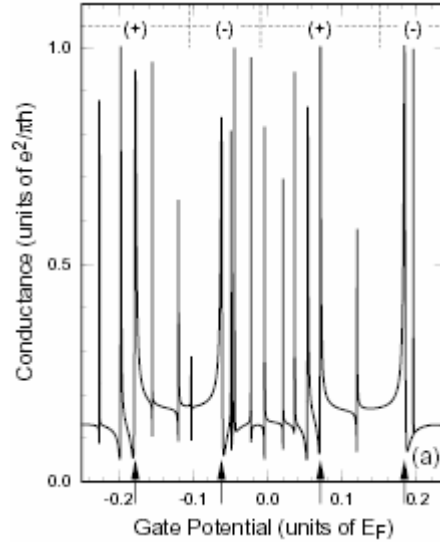


図2 コンダクタンスの計算により示された非対称なファノ共鳴ピーク。(+)、(-)で示された領域内で、似た非対称性が示された。

参考文献

- [1] T. Ando and T. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 1704.
- [2] T. Ando, T. Nakanishi and R. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2857.
- [3] 中西毅、安藤恒也：日本物理学会誌 **54** (1999) 621.
- [4] T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 777.
- [5] H. Suzuura and T. Ando: Phys. Rev. B **65** (2002) 235412.
- [6] 相川恒、小林研介、中西毅：日本物理学会誌 **59** (2004) 682.
- [7] T. Nakanishi, K. Terakura and T. Ando: Phys. Rev. B **69** (2004) 115307.

重い電子系の研究と冷凍機

岡山大学教育学部、物性研究所客員助教授 稲田 佳彦

このたび、2005年度後期に客員研究員として物性研にお世話になることになりました。極限環境物性研究部門の上床先生、辺土博士とともに「コンパクトな冷凍機を用いた高圧下磁気測定装置の開発」をテーマに研究を進めています。10月に着任してあれこれ模索しているうちに、「物性研だより」への執筆依頼がありました。物性研での研究が何かしら形になった時に、その成果を「物性研だより」で紹介できるのがベストなのですが、まだまだ進行途中。しかし原稿執筆は避けられない「運命」とお聞きしましたので、今思うことやこれからの計画等、まとまりがありませんが、いくつか書き綴ってみたいと思います。今の研究が形になった頃に、またあらためて研究を詳しくご紹介できればと思います。

さて、表題の重い電子系ですが、磁性不純物の近藤効果が解明された後、1975年のCeAl₃ [1] の発見を皮切りにf電子系化合物に舞台を移して研究が進展してきました。cf相互作用に起因するRKKY相互作用と近藤効果は、前者は磁気秩序を安定化する方向にはたらし、後者は磁気モーメントを遮蔽する方向にはたらくことで互いが競合する関係にあります。近藤効果が優勢だと低温まで磁気秩序が現れず、重い電子状態へのクロスオーバーを起こします。少なくともセリウム化合物ではそのように解釈されています。重い電子系では準粒子が非常に動きにくく、その方向も制限されている状態で、そのように動きが制限された準粒子が特異な超伝導や特異な磁性等、豊富な物性を示すことで興味深い研究対象になっています。

ところで、セリウム化合物やウラン化合物の重い電子系物質を研究していると、時々、遍歴とは何か、局在とは何かという定義がわからなくなります（私が勉強不足だからかもしれません...）。いわゆる仮想束縛状態では、f電子の波動関数は有限の値が外にしみ出していてcf相互作用が大切な役割を果たしています。あるいは、内側のポテンシャルの中にf電子が有限の時間留まっているといえます。その時間（確率）が“十分”長ければ、Hund則や結晶場で説明できるような磁性を示すと考えるのが妥当だとすれば、“十分”な長さとはどれくらいなのか。仮にcf相互作用が摂動で取り扱える範囲だとすると、一見、局在模型が成り立っているようにも見えるウラン化合物で、フェルミ面を形成するf電子をどう扱うべきか...

仮想束縛状態の束縛時間（ライフタイム）をパラメータにしてその大きさを変化させたときに、磁化率、結晶場やフェルミ面がどのように変化するのか、あるいは局在模型と遍歴模型が共存しているように見える領域が存在するのか等を知ることができたら、心のもやもやが解消される気がするのですが...。これはtight binding近似に取り込むことができるのでしょうか。

実験的には、同じ結晶構造等のできるだけ同じ舞台で4fと5f電子の束縛時間の違いがどうなるのかを調べる必要があります。セリウムとウランではf電子数が異なるので、同じ結晶構造で物性を比較する対象としては良い組み合わせではありません。最近、プルトニウム化合物で重い電子状態が発見されましたが、うまく価数が合うのであればサマリウム化合物が比較対象として使える可能性があります。HoCoGa₅型結晶構造ではサマリウムはしっかり磁気秩序を示しています。どうにかして仮想束縛状態の束縛時間を短くして、プルトニウム化合物と同じようなことが起きるか確かめたいと思っています。今のところ、圧力を加えてもなかなか転移温度が動いてくれないので手強そうです。

ところで、重い電子系は特性温度が低いことが特徴の一つです。量子効果・量子統計性を十分に発現させるには極低温実験が不可欠になります。私が東北大学の修士課程のときも、重い電子系の電子状態を研究するために、澤田安樹先生に指導を受けながら³He-⁴He希釈冷凍機システムの構築から始めました。数十キロの鉄板をかかえる大仕事から、25μmの銅線でコイルを巻く極小仕事、炎の溶接作業や液体窒素を使った冷たいリーク探しなど、大小冷暑(?)織り交ぜた活動を懐かしく思います。最近は市販の希釈冷凍機が増えてきて、自動運転やコンパクト型、トップローディング型等、工夫

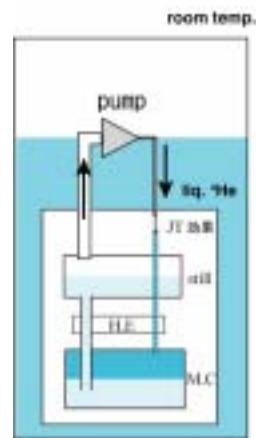
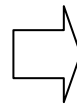
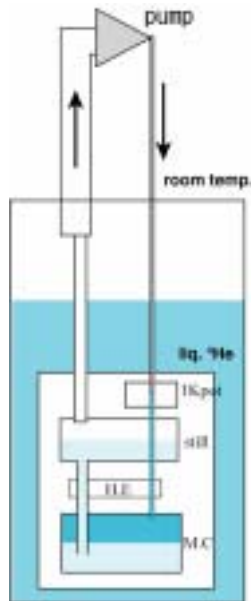


図 1 (a) 一般的な希釈冷凍機とその原理の模式図

(b) コンパクト化

された便利な希釈冷凍機が出回るようになってきました。物性物理の実験では、測定条件や試料を頻繁に変えて実験する機会が多く、試料の着脱や冷却が簡便な希釈冷凍機が役に立ちます。そこを意識した便利な市販の希釈冷凍機も手に入るようになってきました。そんな中、辺土さん、上床先生と一緒に、コンパクトな ^3He - ^4He 希釈冷凍機を作って新しい実験方法を試してみようという話が持ち上がり、今に至っています。小さいだけならば、低温部の長さが 20cm 弱、単純な二重管熱交換器式で到達温度 50mK 位の希釈冷凍機は比較的簡単に自作できますが、外部にはシールドローターリーポンプ等のポンプやガス操作用の配管が必要です。小さいだけでなく十分な冷却能力を持たせるとなると工夫が必要です。既存の手法ですが、いくつかの手法を組み合わせるコンパクトかつ冷却能力もそこそこある冷凍機を開発してみたいと計画を進行中です。(できるだけ安く...)

冷却能力と最低到達温度は冷凍機の重要な性能指標ですが、様々な熱流入がある物性測定では冷却能力が重要になります。冷却能力 \dot{Q} は利用するエントロピー差によるモル当たりの冷却能力 q と冷却反応率 \dot{n} [mol/s] の積で与えられます。 \dot{n} は通常の ^3He - ^4He 希釈冷凍機ならば ^3He の循環量になり、例えば、少し強力な冷却能力 $300\mu\text{W}$ (@100mK) を得るためには $350\mu\text{mol/s}$ 以上で ^3He を循環させる必要があります。一方、最低到達温度は、相分離面のある混合器 (M.C) にいかに低い温度で ^3He を導入するかで決まるので、熱交換器 (H.E) の性能が重要になります。

図 1 (a) に ^3He - ^4He 希釈冷凍機の写真とその原理の模式図を示します。この写真の希釈冷凍機は私が修士の時に製作に携わった装置で、冷却能力 $500\mu\text{W}$ (@100mK)、 ^3He 循環量 $600\mu\text{mol/s}$ を想定して作られています。最低到達温度は 9mK でした。写真を見ると、 $500\mu\text{W}$ の冷却能力を得るために、大きなポンプと配管が必要なのがわかります。模式図のように、室温部には十分にコンダクタンスのある太い配管と強力なポンプが必要で、これがコンパクト化の妨げになります。その解決方法として図 1 (b) の様にポンプを低温部に入れる方法が有効です。低温では気体のコンダクタンスが良くなるので、配管を細くできます。更に、もし液体のまま ^3He を循環できたら、大量の ^3He 原子を細い配管のまま循環させることが可能になり、高い冷却能力の維持が期待できます。通常の ^3He 循環式 ^3He - ^4He 希釈冷凍機の場合、分溜器 (still) で ^3He を気体の形で分溜するので、液体のまま循環させることはできませんが、 ^4He 循環式希釈冷凍機ならば、気体状態を経ることなく ^4He を循環させることができます [2,3]。 ^4He 循環式では濃厚相と希薄相の熱交換に固体の隔壁が必要なく、熱抵抗 (カピッツァ抵抗) を小さくできるので大規模な熱交換器が必要ないという利点もあり、コンパクト化に都合の良い条件が揃っています。その構造は、 ^3He 循環式希釈冷凍機と大きく異なります。超流動 ^4He のスーパーリークを利用して分溜するというユニークな方式など色々面白そうなのですが、今回は ^3He 循環式希釈冷凍機をベースに進めることにしました。 ^4He 循環式コンパクト希釈冷凍機は、これから先の楽しみにしようと思います。

今回は、活性炭等を利用した吸着ポンプを採用します。吸着ポンプを利用したクライオスタットの原理は 1939 年に Zamenhof より提唱され[4]、多くの ^3He クライオスタットの報告や希釈冷凍機の報告も行なわれています[5]。色々な工夫もされており、最近では吸着ポンプを使った希釈冷凍機もいくつか市販されるようになりました。我々の冷凍機ではジュールトムソン効果（JT 効果）を利用した ^3He ガス液化方式も組み合わせて、理想的には、室温部に機械的ポンプが必要ないコンパクトで軽量のスティック型希釈冷凍機にすることを目指しています。吸着ポンプの構造や動作方法などのテストを重ねる必要がありますが、どうにか完成にたどり着きたいと思っています。コンパクト化・軽量化された希釈冷凍機に圧力セルを取り付けて、希釈冷凍機ごと動かして引き抜き磁化測定を行なうのが最終目標です（この半期では無理なので将来の目標になります...）。それ以外にもコンパクト化を生かした測定方法を模索してみたいとも思っています。

私は今、教員養成学部に所属していて小中高等学校の先生の卵達と過ごしています。理科の先生、あるいは小学校で理科を担当する運命にある学生たちですが、どうにか魅力的な先生に育ってほしいと願っています。今、彼らに最も必要なものは科学的センスだろうと思います。知識レベルもまだまだですが、科学的センスがないと有意義な授業を組み立てることが難しいだろうと思います。共同研究や普段のディスカッションの進め方など少しでも肌で感じてほしいと思っています。そして科学好きの子供を一人でも増やしてほしいと思っています。そういう意味でも、このたび、物性研で冷凍機の開発等の機会を得ることができて、とてもうれしく思います。 よろしく願いいたします。

とりとめのない文章で失礼いたしました。

- [1] K. Andres, J. E. Graebner and H.R. Ott : Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1779
- [2] N. H. Pennings et al.,: Physica B 84 (1976) 249.
- [3] 佐藤武郎 他: 固体物理 19 (1984) 594.
- [4] S. Zamenhof : Physica. 6 (1939) 47..
- [5] V. A. Mikheev et al.,: Cryogenics 24 (1984) 190.

外国人客員所員を経験して

大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所客員教授 **Makariy TANATAR**

My stay at ISSP as a Visiting Professor of the Megagauss Magnetic Field Laboratory (host Professor Toshihito Osada) lasted for 7 month, starting from June 1, 2004. I enjoyed a nice opportunity to do experiments using incredible facilities of the pulsed magnetic field laboratory, and in addition to perform collaborative studies with the laboratories of Professor Hatsumi Mori, Professor Sakakibara and Professor Uwatoko. I had a chance to communicate with a number of people working on heavy fermion and organic superconductors. These were very useful collaborations and discussions, and I am grateful to my colleagues for that.

Since professor Ishimoto requested me to express my opinion about the work of ISSP, I would say that it is perfectly organized in the most of respects. This covers all the range from the machine shop in the basement to the library at the top, not to forget to mention International Liaison Office, which for the visitor is right at the centre.

Here I want to focus on a problem, which I see as common for ISSP, and which seems both important and easy to fix. In my opinion, there is an evident shortage of effective scientific communication, both inside ISSP and especially with the visitors. Of course, in part this is a problem of too beautiful and spacious building, when people rarely meet each other by chance. For younger members it may be in part a language barrier. But there is a notable room for improvement, especially when we talk about the visitors.

It is a common practice for a visitor in North America to have organized discussions out of the seminar format. In addition to a seminar talk, every visitor is involved in a sequence of individual discussions, typically 30-40 minutes long, with everyone interested. The schedule of these meetings is prepared by the secretary of the seminar, or, in some cases, by the host Professor. It typically includes 10 to 15 people on the list. Actually, the most important discussions usually proceed in this format.

These short meetings have several advantages. They provide a chance to introduce your own research to the visitor. They give a chance of more informal discussion of the subject of the seminar, when asking stupid questions does not impact your image in the eyes of the colleagues, something many people are hesitant to do. Or this may be a perfect chance to discuss whatever other topics of interest, which are not necessary related to the subject of the seminar.

Of course for the most popular personalities this list is actually limited to senior faculty, but in the most of the cases it is accessible for everyone starting from Post-Doc level. This form is especially useful when theory seminars are made, which are particularly difficult to follow without some one-on-one explanation. Of course, this makes a visitor to put an extra effort in explanation of his work and to make it accessible to the audience. It can easily happen that the visitor schedule is tense, in which cases some groups are making short 5-10 minutes presentations by all group members, to show the work of the laboratory.

The second form is present to some extent in ISSP, but it is evidently underrepresented. This is an exchange of the speakers between different seminars inside ISSP. This is particularly useful for communication between theory and experiment. Although this is internal communication, and there are no barriers separating different laboratories, sometimes it is useful to have it organized in a similar way.

I enjoyed my stay at ISSP, and I am thankful to all members of ISSP for giving me with this nice opportunity.

外国人客員所員を経験して –My vision of Japan–

Rashid GANEEV

Academy of Sciences of Uzbekistan, Principal Research Scientist, Uzbekistan

“Days and months are eternal travelers,
As are the years that come and go.”

This excerpt from the poem “Oku no Hosomichi” of Japanese writer Basho describes my feelings when I reconsidering my stay in this beautiful, friendly country. Your motherland comprises a lot of wonderful natural and historical places, which I visited: a charming Kyoto with well-preserved old pagodas, temples, and shrines (among them the Golden pavilion, Sanjusanjendo and Ryoji temples are among those that inspired my admiration), quiet Nara with deer parks, Nagoya castle, Nikko ensemble, Hakone area, great Buddha in Kamakura, Oze marshlands, and of course, Fuji-san, - which I climbed during my stay here, - a natural monument underlining the beauty of your land. When I remembering my trips around these places I always regretfully acknowledge that the lack of time did not allow me visiting Hokkaido, Okinawa, and many other places. However, at any moment of my stay here I was benefited by most important jewelry of this country, - their people. The friendly Japanese, whose hospitality helped me both in my everyday life and my studies in the Institute for Solid State Physics, always surrounded me.

Unfortunately, I could not succeed in the studies of Japanese language, probably due to some personal problems of linguistic education. However, it did not prevent me in exchange of opinions with different kinds of folk. Anyway, the English helped me communicating with my colleagues in ISSP and people surrounding me.

Back to my stay with ISSP, I would like to underline the well-established systems of Visiting Professorship and Foreign Scientists Fellowship both at the laboratory and institute levels. From the early days of my stay with ISSP I met a warm welcome from Professor Kuroda and staff of his laboratory. I could not say anything but heartfelt gratitude to Mitani-san, Baba-san, and Suzuki-san for their help in everyday life. During all this time I had a constant contacts with Professor Kuroda and was learned from him about many peculiarities of both Japanese life and sophisticated scientific problems.

By the way, the topics of my studies here were related with laser-matter interaction. However, most important impact I have received from the people-to-people interaction. As above-mentioned Japanese wisdom reminded, the years are go, so the most important memory that left after a stay in your country is my communication with local people.

This excellent atmosphere created by Japanese hosts for foreign scientists leads to so-called feedback loop. Such conditions almost automatically lead to the growth of “productivity” from foreign guests. I was told with many foreign colleagues on that matter and everybody could admit that the stay in this excellent institute gave a strong impact both for host laboratory and foreigners. As for me, I have published more than ten papers based on the studies in Professor Kuroda’s laboratory.

This result could not be achieved without the support of institution authorities and their branches. Among them the International Liaison Office plays without any doubts a leading role in every aspects of the life of foreigners in the frames of institute's programs. From the beginning I was surrounded by the care of the ILO staff. See, how many different activities they offered. These are the arrangements of different events starting from welcome party to farewell party, tours to Kashiwanoha Park's Japanese Tea House, sushi and language lessons, Ikebana exhibitions, various arrangements on the trips around Kashiwa, etc. Just recently we made an interesting trip in Tsukuba area and climbed on the Tsukuba mount. And it should not be forgotten to mention about almost everyday submission of valuable information by e-mails concerning the scientific seminars, meetings, and conferences held in the institute and around, that could not be underestimated taking into account the difficulties that met foreigners due to the problems related with Japanese language.

And all this could not be achieved without our dear members of ILO. Any time when I coming in the ILO office I meet the bright smiles of our dear Kameda-san and Oguchi-san. I could not account the number of cups of green tea that they served for me immediately after my meeting with them in their office. Their knowledge and advises many time helped me, especially in veryday life. I could remember their help in finding the convenient swimming pool for my family, orrowing different furniture and appliances, and many, many other. May I wish to these two beautiful women: "Dear Kameda-san and Oguchi-san, please remain the same smiles for a long time to delight everybody surrounding you! You are very special for us, foreigners."

I would like thanking everybody in this institute who helped me to be a rich man from the point of view of the knowledge of Japan, Japanese culture, and Japanese people.

外国人客員所員を経験して

梨花女子大学(韓国) 物理学科教授 **Woun KANG**

For eight months in the ISSP, I enjoyed much its abundant research environment. The Kashiwanoha park, just a few steps way from the Institute, was also an important resource for research in that it can make one refresh from the afternoon fatigue.

It I say something on the ISSP only after a brief stay for which I have stayed enclosed mainly inside one research group, I am afraid if it may mislead. It is not arguable that the ISSP is one of the best research facilities both in human and material resources. The activity was also hot. There has been at least three series of seminars in the group. There have been more seminar announcements on the elevator wall all the time. The only thing that I thought was that the lab could have more students and staffs. Compared with the abundant research infrastructure, I felt that there were not enough people around to use it. But, I believe that the newly inaugurated Tsukuba Express will bring more students and researchers to the ISSP. It was really a good progress to be able to get Tokyo within half an hour. It will also make it easier the collaboration with groups in Tsukuba area.

Just one minor thing that I want to see in the ISSP is to promote the exchange between research students. It is very important because the students now in this field may contribute to the other fields later. Compared with many in-group activities, I do not find as much inter-group activities. Organizing regular (quarterly, for example) seminars in which all the research students report their progress in thesis, discuss it with their compatriots, know each other better, and acquire knowledge for related and/or different topics may make them healthy in science.

It will be very nice to me to get another occasion to return to the ISSP and continue to work together.

研究室だより

—日本化学会学術賞への歩み—

附属中性子科学研究施設 柴山研究室 柴山 充弘

「物性研に着任して」という記事を物性研だより（第40巻 第5号 2001年1月 p.1-6）に書いてから5年が経過した。「東海と柏の勤務地二重性、研究と装置管理と教育という3軸上での最適化問題など」の解を得るにはまだ至っていないが、着任後5年という節目にあたり、研究室のあゆみを人の流れを通じて振り返るとともに自己採点をしてみたいと思う。

1. ゼロからの出発

私の研究室のミッションは東海村日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3Mのガイドホールに設置された2次元小角中性子散乱 SANS-U と中性子スピネコー-ISSP-NSE（現 iNSE）の装置を使った研究を展開するとともに、全国共同利用の支援を行うことである。多くの所員がそうであったように、私の場合も全く一人での研究室の立ち上げとなった。さらに勤務地の二重性が予想以上の障害となったスタートであったと思う。2000年9月1日、京都からの荷物は東海の私の部屋、柏の自室と実験室、それにつくばの官舎の3カ所へと送られてきた。当然、生活のための官舎への引っ越しを最優先とし、次に東海の研究室での書類の整理と続いた。そうしている間にも SANS-U の共同利用の推進が休むことなく続いていたため、東海では長尾道弘助手に SANS-U の使い方や共同利用のスケジュール管理などを教えてもらいながら、共に運営を開始した。一方、柏では新しく買った試薬保存用の冷蔵庫を設置して電源を入れるだけでも3ヶ月もかかってしまった。別に怠慢であったからではなく、東海での共同利用推進のため、柏でじっくりと研究室造りをする時間すらなかったからである。柏出張はもっぱら会議のためであり、会議が終われば、東海の研究室かつくばの官舎に帰るという生活だった。そんな生活にたまりかね、京都に残してきた博士課程の学生であった高田慎一君（当時 D2）と増井直樹君（当時 D1）に応援を頼んだ。彼らは私の申し出を快く受けてはるばる柏に来てくれた。彼らのおかげで物性研へのソフトランディングができ、東海での共同利用と柏での試料調製、動的光散乱実験を行う体制を2001年4月までに作り上げることができた。

2. 高分子ゲルの不均一性の研究の継続と発展

高田君は、「環境敏感型高分子ゲルの構造と、ダイナミクス、及び物性に関する調製条件依存性の研究」と題した学位論文研究の中で、調製温度や架橋密度を変えた一連のゲルを調製し、それらの不均一性を小角中性子散乱(SANS)、および動的光散乱(DLS)でつぶさに研究した。また、乳性タンパク質のゲル化の研究などを行ってくれた。図1は SANS および DLS で評価したゲルの動的ゆらぎと静的不均一性の比を散乱ベクトルの絶対値 q に対してプロットした図である⁽¹⁾。図中の数字は架橋剤として用いた N,N' -メチレンビスアクリルアミド(BIS)の濃度 C_{BIS} (mM 単位)を示している。 $\langle I_F \rangle_T / \langle I \rangle_E$ は光散乱(LS)より求めた散乱強度の動的成分の時間平均成分 $\langle I_F \rangle_T$ とアンサンブル平均強度

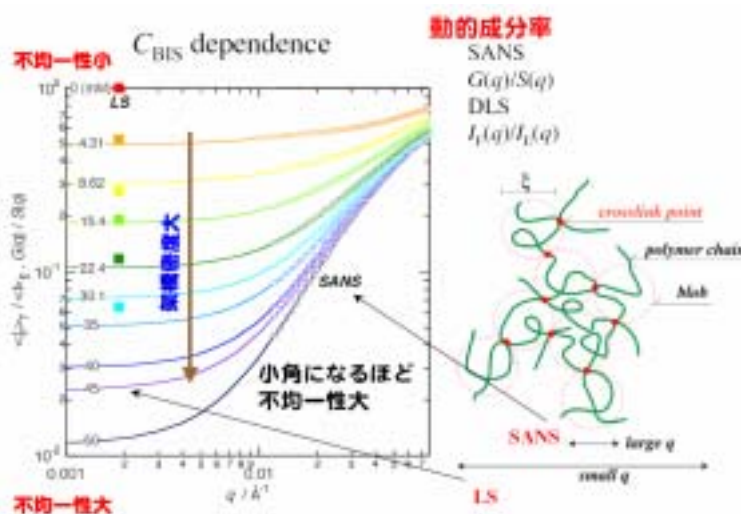


図1. ゲルの不均一性の散乱ベクトル依存性

$\langle I \rangle_E$ の比である。一方、 $G(q)/S(q)$ は中性子散乱から評価した散乱の動的成分 $G(q)$ と全散乱強度 $S(q)$ の比である。 q の大きな中性子散乱領域では散乱強度のうち動的成分が占める割合が大きいが、 q が小さくなるにつれて不均一性が增大することを示している。そしてその傾向は C_{BIS} が大きいほど顕著であることを示している。これはゲルを右図のようなブロップの集合体と考えたとき、ブロップ内では均一だが、ブロップより大きなところで不均一性が現れて、空間スケールが大きくなるにつれ、不均一性が增大することを実験的に示している。このように、不均一性は q の関数であることがわかった。高田君は 2002 年 3 月に博士論文を提出し、NIST へ留学していった。

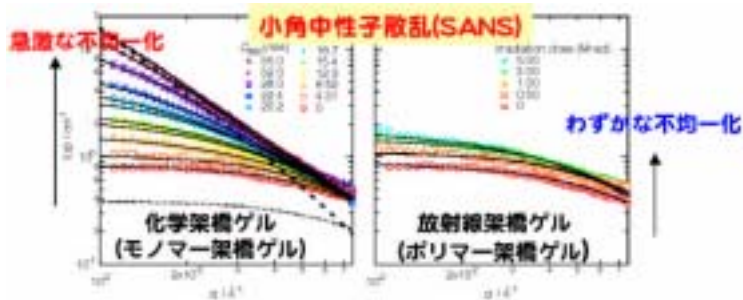


図 2. 化学架橋ゲルと放射線架橋ゲルの比較

増井君は、架橋剤によってゲル化させた化学架橋ゲルと放射線照射によってゲル化させたガンマ線架橋ゲルの構造・ダイナミクスの比較、アルコール水中におけるゲルの凝集性の研究などの成果をまとめて学位論文を仕上げた。彼の論文題目は「中性子散乱および動的散乱による高分子ゲルの構造と不均一性の研究」であり、2003 年に学位を取得した。興味深いことに、4 官能性架橋剤を用いた化学架橋ゲルとガンマ線架橋による放射線架橋ゲルでは、その微細構造は大きく異なり、化学架橋ゲルの方がはるかに不均一性が大きいこと、また、架橋剤の添加により不均一性の増大の程度が著しいことなどが分かった。図 2 はその結果を示している⁽²⁾。図中の SANS 強度関数のシンボルは実験点、曲線は不均一性を取り入れたゲルの散乱関数の理論(Panyukov-Rabin 理論⁽³⁾)に基づく理論曲線を示している。このように、ゲルの不均一性が理論によってうまく説明できることがわかる。

3. 水溶性ブロック共重合体水溶液の物理ゲル化とマイクロ相分離

大阪大学大学院理学研究科の青島貞人教授（平成 14 年度物性研客員教授）らはポリ（2-エトキシエチルビニルエーテル）（EOVE）とポリ（2-ヒドロキシエチルビニルエーテル）（HOVE）から成るブロック共重合体（EOVE-HOVE）を合成した。この EOVE-HOVE の水溶液は約 20°C で流動性が大きく変化し、さらさらの溶液が僅か数 °C の温度上昇により剪断弾性率にして 4 桁以上も変わる。EOVE が 20°C 付近に LCST（下限臨界共溶温度）をもつので、この温度付近で EOVE がミセル化することで物性変化が起こることはわかっていたが、その詳細については全く未知であった。この現象を構造学的見地から研究してみたいという好奇心が共同研究の始まりであった。そこで、2001 年 4 月に配属となった修士課程の岡部哲士君にその研究を託した。彼はこの EOVE-HOVE 水溶性ブロック共重合体を対象にして、温度誘起マイクロ相分離・ゲル化についての系統的な研究を始めた。重水を溶媒として測定した小角中性子散乱からは、図 3 に示すように、わずか数 °C の間に散乱関数は q の小さなところで強度が数桁も強くなり、単調減少関数から複数のピークを持つ特徴的な関数へと変化した⁽⁴⁾。さらに、小角側でのピーク帰属から体心立方格子を組んだマイクロ相分離構造を形成していることが分かった。こうした実験結果より、EOVE-HOVE は図 4 に示すように、分子分散状態からミセルを形成し、20°C ではミセルが規則正しく配列した超格子構造へとマイクロ相分離転移を起こすことがわかった⁽⁵⁾。このような鋭い転移は有機溶媒中でのブロック共重合体のようなファンデルワールス相互作用系では見られないことから、EOVE 鎖の脱水水和による凝集がミセル化およびマイクロ相分離転移に強く関与していることが示唆された。岡部君はこの研究成果を 2003 年 11 月に物性研で開催された国際ゲルシンポ 2003 で発表し、ポスター賞を受賞した。

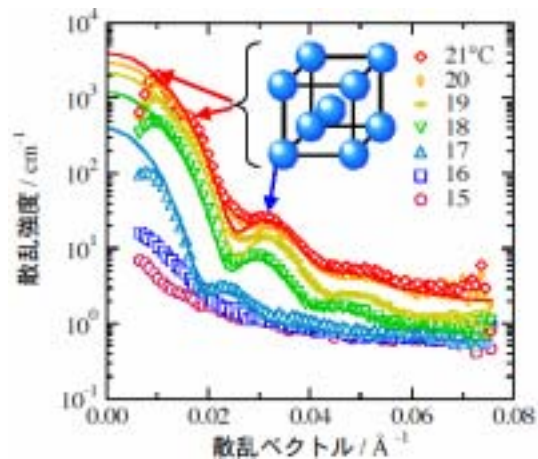


図 3. 相転移の証拠となる中性子小角散乱関数の変化。単調な散乱関数（15, 16°C）から、球状粒子を持つ系（17~19°C）、マイクロ相分離系（20, 21°C）へと移転する。

2002年には布施千絵子さんがメンバーとして加わり、温度誘起相転移のみならず、水誘起相転移の研究を展開した。彼女の試料は上述の試料をより疎水性化したポリ(2-フェノキシエチルビニルエーテル) (PhOVE)とポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル) (MOVE)から成るブロック共重合体(PhOVE-MOVE)である。この系はPhOVEが水に不溶のため、アセトンを通良溶媒とし、水を添加することでPhOVEミセル形成、PhOVEドメインをもつマイクロ相分離構造形成への転移を起こす。そこで、温度誘起型相分離の研究で培った手法をそのまま応用し、

水添加による構造形成の研究を行った。その結果、温度誘起型と水誘起型ではマイクロ相分離形成に大きな違いが現れてくることが発見された。この現象をより詳しく研究するために、親水性ブロック成分をMOVEに統一した2つの系PhOVE-MOVE、EOVE-MOVEについて水誘起相分離、温度誘起相分離の過程での散乱関数の変化を調べた。その結果を図5に示す⁽⁶⁾。水誘起型相分離はゆらぎの増幅により相分離が進行するスピノーダル分解型であるのに対し、温度誘起型はミセル形成が先でその後、粒子の配列が起こる、いわゆる核形成・成長型であることがわかった。この違いも相分離がファンデルワールス型か脱疎水水和型のいずれに属するかによって依存しており、水誘起型は疎水性ブロック鎖があっても溶媒がアセトンであるため、ファンデルワールス相互作用の変化によって相分離が誘発されたと理解できた。布施さんは、2004年3月、新領域創成科学研究科物質専攻の修士論文発表会にて修士論文優秀講演賞を受賞し、東レに就職していった。こうしたブロック共重合体と溶媒との相互作用に基づく構造形成の研究は、2004年にメンバーとなった大坂昇君へと受け継がれていった。

4. 圧力誘起相分離と疎水性水和

1990年代初め、私はマサチューセッツ工科大学留学中にNIST(米国標準技術研究所)へ出張し、N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPA)ハイドロゲルおよびPNIPAとアクリル酸との共重合体(PNIPA-AAc)ゲルの小角中性子散乱を行った。そのとき、PNIPAゲルでは2次転移が起こり3次元Ising的な臨界現象が観測されるのに対し、PNIPA-AAcでは一次転移を伴うマイクロ相分離が起こることを発見した^(7,8)。ポリNIPA(PNIPA)水溶液は下限臨界相溶温度(LCST)を約32°Cに持つため、PNIPAゲルはその温度付近で膨潤状態から収縮状態へと体積を連続もしくは不連続に変化させる「体積相転移」という興味深い現象を示す。以来、10年余り、この熱敏感型高分子の虜となり、力学、赤外分光、熱測定、膨潤・収縮の速度論などといったいろいろな観点から研究を進めてきている。

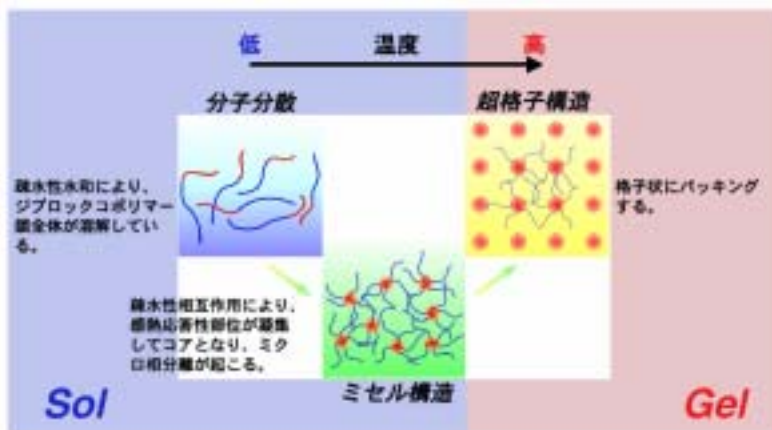


図4. EOVE-MOVEの構造転移モデル図

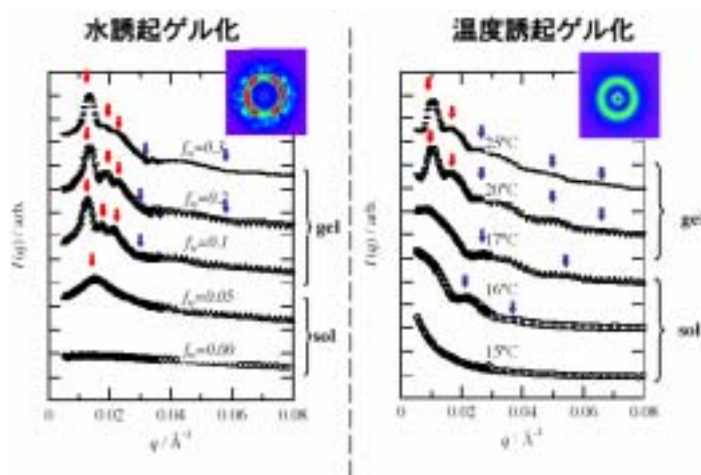


図5. 水誘起型と温度誘起型相分離の違いを示す小角中性子散乱曲線。PhOVE-MOVE/アセトン/水とEOVE-MOVE/水

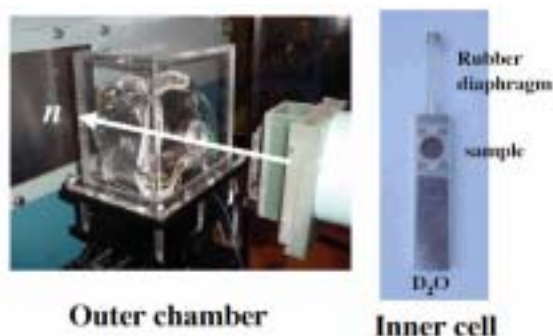


図6. 小角中性子散乱用圧力セル

通常、LCSTをもつ高分子ブレンド系は顕著な圧力依存性を持ち、静水圧印加によって相溶性が変化することが知られている。そこで、2002年にメンバーとなった磯野光司君にPNIPA水溶液およびPNIPAゲルの圧力下での相分離の研究をやってもらった。その研究には所長裁量経費で購入した小角中性子散乱用高圧セル（写真：図6）が威力を発揮した。ゴムのダイアフラムをもつインナーセルに試料を詰め、これを高圧セルにセットしてハンドポンプで加圧すると、容易に300MPaまで昇圧することができる。このセルを使って小角中性子散乱実験を行った。その一方で、柏には科研費で光散乱用高圧セル（写真：図7）を購入し、曇点測定による相図作成、動的散乱による高圧下での高分子溶液およびゲルのダイナミクスの研究を展開した。その結果、図8に示すように、高分子溶液とゲルのいずれもが、圧力 P 、温度 T の平面上で上に凸の曲線を描く相図をもつことがわかった⁹⁾。しかも、溶液とゲルとはその相図が異なり、ゲルの方がより高圧、高温まで一相状態を取ることが確認された。さらに、溶媒を軽水から重水に置き換えると、相図が約1.5°C高温側にシフトする同位体効果も観察された。一方、小角中性子散乱実験からは、(1) PNIPA溶液では明確な圧力誘起臨界現象が観測され、相関長の発散が起こること、(2) 発散の手前でバイノーダルによる相分離が起こることが確認された。これらのことから、PNIPAゲルでは架橋の存在のため圧力印加による不均一性の増大が顕著であり、相分離はより顕著な圧力依存性を示すと結論した。

この研究は、2003年6月から1年数ヶ月、非常勤研究員として滞在したIrina Nasimova博士（現モスクワ州立大学物理学科助手）によって引き継がれた。彼女はアクリル酸との共重合体である、PNIPA-AAcゲルについて温度、圧力の関数として、小角散乱関数を測定したところ、加圧によりマイクロ相分離によるピークが一旦100MPaあたりで消滅し、その後、再び現れるという再帰現象を発見した。これは、ホモポリマー系において磯野君が観察した不均一性の再帰性に相当するもので、圧力が疎水性基をもつ水溶性高分子の構造に与える効果は決して単純なものではないことを強く示唆した結果である。このNasimova博士の研究は、大坂昇君に引き継がれていく。

磯野君、Nasimovaさんの研究はホモポリマーもしくはランダムコポリマーを対象としていたので、温度や圧力に対する系からの応答として、相溶性や不均一性の変化という情報でしか得ることが出来なかった。それに対し、ブロック共重合体を使うと、それぞれのブロック成分が環境因子としての温度や圧力に応答するため、疎水性水和をナノメートルオーダーで研究できると考えた。そこで大坂君にブロック共重合体水溶液の圧力誘起相分離の研究をやってもらうことにした。まず、青島先生に研究の目的を話し、議論した結果、EOEOVE-MOVEというブロック共重合体が最も研究に適しているだろうということになった。EOEOVEは約40°CにLCSTを持っているため、室温では溶液状態であり、試料のハンドリングが容易であった。EOEOVE-MOVE水溶液の相図を作成すると、予想通り圧力に対して凸関数の相図が得られた。ただし、この系は40°C付近にマイクロ相分離転移曲線が現れ、さらに

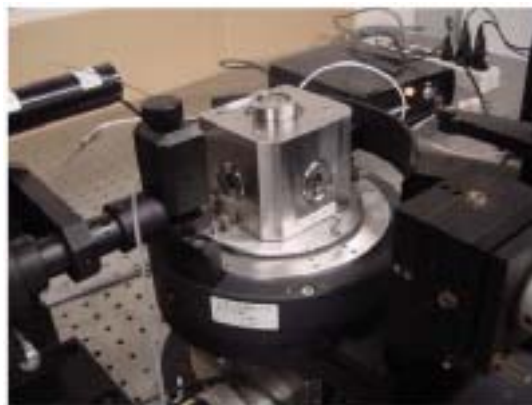


図7. 光散乱用高圧セル

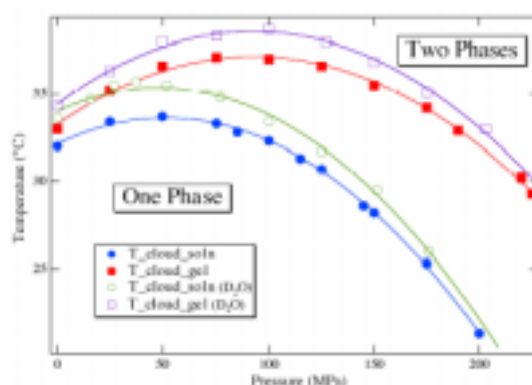


図8. PNIPA水溶液の圧力-温度相図。高分子溶液、ゲルおよびそれぞれの重水中での挙動。

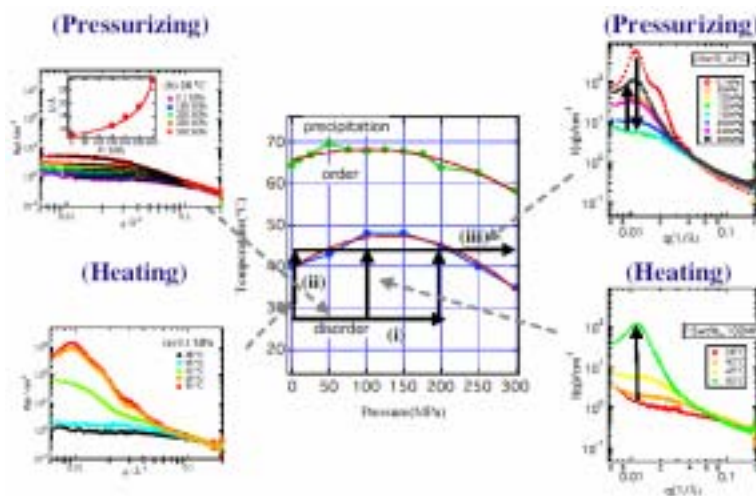


図9. EOEOVE-MOVE水溶液の圧力-温度相図と対応するSANS曲線、加圧、加熱によってそれぞれ異なる構造が出現することがSANS実験により発見された。

高温の 65°C 付近に MOVE 鎖の凝集に伴う相分離曲線を持つことがわかった。そこで小角中性子散乱は当初の目的である圧力誘起マイクロ相分離の研究に集中した。測定結果の一例を図 9 に示す。この系は (i) 低温での加圧により相関長の発散を伴う相分離をする。また、(ii) 大気圧中での昇温によりマイクロ相分離転移が起こる。さらに、(iii) ミクロ相分離転移温度より高温での加圧により、一旦、マイクロ相分離は消滅するが、さらに加圧を続けると再びピークが現れるという、再帰的相分離が起こることが分かった⁽¹⁰⁾。しかし、今のところ、この高圧相の構造は不明であるので、大坂君の博士論文テーマとしてさらに研究を展開していく予定である。

5. オイルゲル化剤

オイルゲル化剤とは特殊な有機化合物で、1%程度の特異な化合物を添加するだけでアセトン、トルエン、メタノールなどの多くの“溶剤”が固化してしまう。オイルゲル化剤としては、溶媒中で結晶化しないような対称性の低い分子構造であること、有機溶媒に溶けるアルキル基などを持っていること、そして自己集合性を駆動する官能基、たとえば水素結合、を形成するアミド基を持つことなどが分子設計の観点から要請される (図 10)。さらに、分子に光学活性部位が必要であることも、ゲル化する化合物の分類や電子顕微鏡観察結果から分かってきた。オイルゲル化剤の合成で著名な信州大学の英教授グループ

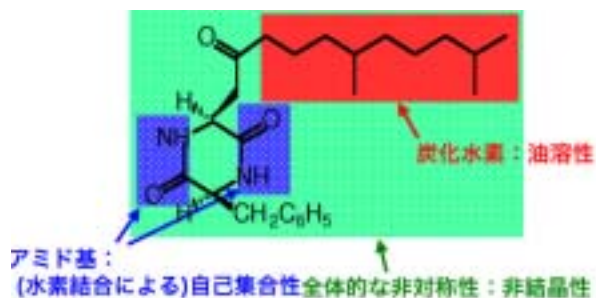


図 10. オイルゲル化剤の化学構造の例

はそうした要件を満たす化合物としてアミノ酸誘導体のゲルを多数提案している。私は「ゲル化する系なら何でも調べてみよう」という研究方針をもっているため、ゲル化剤によるゲル化についての共同研究を申し出た。ちょうど博士課程に進学した岡部哲士君の格好のテーマとして、SANS、DLS による研究を徹底的にやらしてもらった。その結果、オイルゲル化剤による有機溶媒のゲル化は、ある温度で SANS 強度がべき乗関数的に増大し、自己相似的な構造が出現することによって起こることがわかった⁽¹¹⁾。また、DLS からは運動性が低い、いわば固体的 (ガラス的) な構造体が出現することが分かった。透過型電子顕微鏡観察結果と合わせると、オイルゲル化剤によるゲル化は、針状の集合体が系中に析出し、それが樹枝状に成長して空間を充填することで、多量の溶媒を閉じこめるというメカニズムによって起こることが分かった。

その他、昨年にはインドから学術振興会招聘研究員で大阪大学に滞在していた Dastidar 博士との共同研究をおこない、高いゲル化能をもつ胆汁酸誘導体と 2 級アミンからなるゲル化剤についてのゲル化の研究も行った。通常のゲル化剤は、50°C 以上に温めた溶媒にゲル化剤を添加し、それを冷却することによりゲル化を行うが、胆汁酸誘導体の場合では、2 液混合型のゲル化剤であるため、加熱、冷却などの操作を必要としないことが特徴的である⁽¹²⁾。

6. スーパーゲルの構造解析、ダイナミクス、変形挙動

2003 年、CREST 伊藤プロジェクトの狩野武志博士がメンバーに加わり、環動ゲルの構造とダイナミクスの研究を展開した。環動ゲルとは、ポリエチレングリコール (PEG) 分子を環状化合物であるシクロデキストリン (CD) に貫通させてできるポリロタキサンを構成成分とするゲルである。その構造を図 11 に示す。ポリロタキサン中の CD は PEG 鎖から抜け出していないように両末端はかさ高い置換基で塞がれている。また、異なる鎖上の CD が化学結合によって繋がれており、これが分子鎖を結びつける架橋点として働く。通常、この架橋点は鎖上の固定点である。これに対し、環動ゲルでは引っ張りや膨潤などの外部からの負荷に対し、網目の歪み分布を最小にするように“架橋点”は網目に沿って自動的に動くと考えられる。その結果、従来のゲルに対し、より大きな膨潤能や高延伸性などが期待できるわけである。実際、環動ゲルでは乾燥重量の数万倍という膨潤能や数十倍という延伸性などの記録的な値が観察されている。しかしながら、図 11 で示したような構造が本当に出来ているのかを証明する必要が開発当初からあった。そこで、我々の

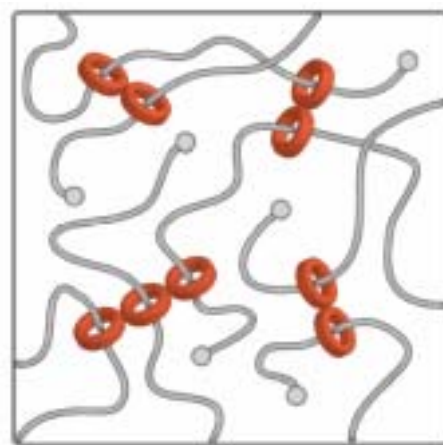


図 11. 環動ゲルの構造模式図

グループは狩野研究員を中心にこの環動ゲルの実証実験および、変形挙動の微視的観察の研究をすることとなった。

研究を始めてまもなく、動的光散乱によりスライディングモードを発見した。通常のゲルだと架橋点間の部分網目鎖の運動を示すゲルモードといわれる協同拡散モードと網目全体の並進拡散モードの2つが観察される。しかし、環動ゲルにはその2つのモードの間にもう一つのモードがあることが観察された。さまざまな検証実験の後、これは可動架橋点が分子鎖上を滑るスライディングモードであることを確認した。最近、狩野研究員は小角中性子散乱によって環動ゲルの変形挙動をつぶさに研究して興味ある成果を次々と挙げている。図12は変形ゲルの2次元理論SANSパターンを示している。延伸に伴って、散乱パターンは縦に伸びていくことがわかる。通常のゲルでは延伸により延伸と同じ方向の散乱強度が強くなる、いわゆるアブノーマルバタフライパターンが現れる(図12右)。

それに対し、流動場下の高分子溶液やバルク高分子を熔融状態で延伸した後に急冷して固化させた試料の中性子散乱実験を行うと、流れの方向に引き伸ばされた高分子鎖が観測されるためノーマルバタフライパターン(図12左)が現れることが知られている。ところが、図12と13を比較してみれば分かるように、環動ゲルはゲルであるにもかかわらず、ノーマルバタフライパターンを示していることがわかる⁽¹³⁾。これは、環動ゲル中の高分子鎖が非常に溶液的、換言すると、「架橋点の束縛のない状態」にあることを示している。したがって、中性子散乱からも環動ゲルの「環動性」あるいは「可動架橋点の存在」が証明された。また、図13はゲルにおいて初めて観測されたノーマルバタフライパターンである。さらに面白いことに、網目状の架橋点の数を増やしていくと、ノーマルからアブノーマルバタフライパターンへの転移が起こることも確認されている。これは、網目密度が上がるともはや架橋点はスライド出来なくなり、従来のゲルと同じような変形挙動を示すからと推測できる。この研究はまだ興味ある展開をしていこう。

環動ゲルと並んでもう一つナノコンポジットゲル(NCゲル)と呼ばれるPNIPIAとクレイ(無機鉱物)から成るスーパーゲルが開発された。厚み1nmのクレイ板を分散した水溶液中でNIPAをラジカル重合させると、クレイが架橋点となり、強靱なゲルが形成される。このゲルの強さは驚異的で、水が90%入っていても10倍以上も延伸可能であるし、紐のように結ぶこともできる。この興味あるゲルの構造解析は、2003年にメンバーとなった須田淳子さんが行った。彼女はクレイ濃度が異なる一連のNCゲルを調製し、中性子散乱と光散乱により、構造の架橋密度依存性を調べた。その結果、ゲル化により、それぞれの散乱では説明できない構造が形成されていることがわかった。

しかし、NCゲルの驚異的な力学物性を知るには、延伸下でのゲルの構造を調べる必要があることを痛感した。そこで、狩野研究員、岡部君らとともにNCゲルを延伸しながら小角散乱実験を行った。しかも、クレイの散乱を消した状態で高分子鎖の配向だけを選択的に調べるために、溶媒の散乱長密度をクレイに合わせたコントラストマッチした条件での実験も行った。その結果、NCゲル中の高分子鎖はまるで流動場の中にある高分子鎖のように引き伸ばされ、しかも分子量が大きいため高延伸可能であると

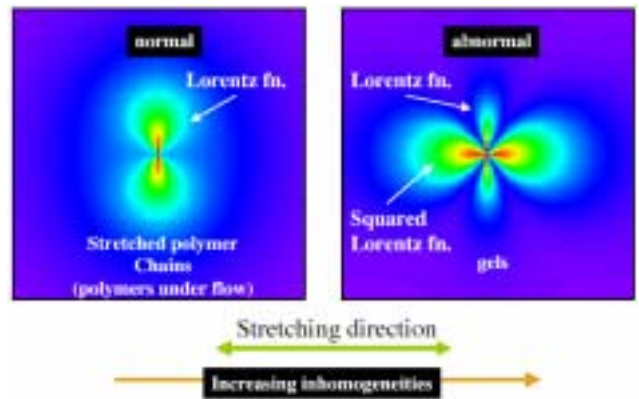


図12. ノーマルバタフライパターンとアブノーマルバタフライパターン。ノーマルパターンは延伸下(流動場)での高分子からの散乱で見られる。一方、アブノーマルパターンはゲルの不均一性に由来する、延伸方向に平行な散乱が強くなる。

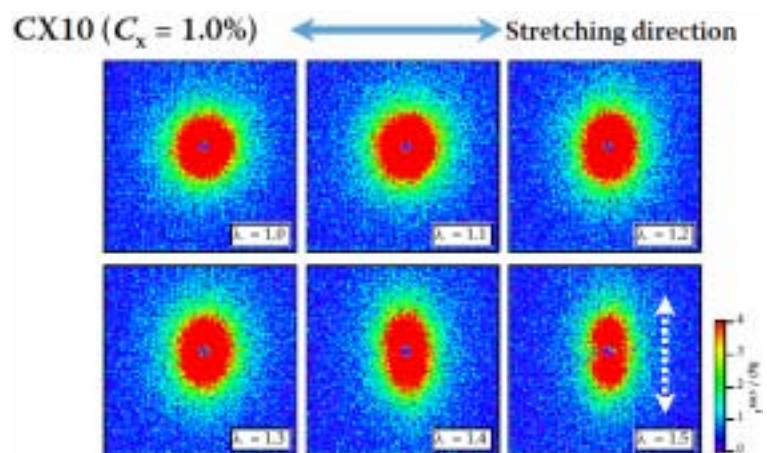


図13. 環動ゲルのノーマルバタフライパターン。ポリロタキサン濃度10wt%、溶媒は重水素化DMSO。架橋剤濃度 $C_x=1.0\%$ 。

いうこと、そしてクレイはそうした高分子鎖がバラバラになることを防ぐ束の役目を果たしていることなどが解明された⁽¹⁴⁾。この考えは新規なスーパーゲルの創成につながるものと期待され、さらなる研究を展開中である。

7. マイクロエマルションの構造解析と圧力誘起構造相転移

私が物性研に着任する前から長尾助手は SANS-U 及び ISSP-NSE を用いてマイクロエマルション系の研究を行っていた。この系は水、油とともに両親媒性分子を混合する事によってナノスケールの自発構造を形成する事が知られているが、その圧力誘起転移のメカニズムは明確にされていなかった。マイクロエマルションの中でも陰イオン性界面活性剤 AOT/水/デカンからなる系は、室温常圧で広い一相の油中水滴構造を形成する。散乱データは粒子形状因子と構造因子の寄与からなっているが、濃度の増加とともに構造因子の影響が強くなり、形状因子そのものを評価する事も難しくなってくる。そこで、彼は中性子コントラスト変調法を利用すれば構造因子の仮定なく粒子形状因子を求められる事に着目し、新たな解析法（相対形状因子法）を提案した。そして、この方法により形状因子と構造因子の分離に成功した⁽¹⁵⁾。この解析法は構造因子の仮定を用いない点で画期的であり、今後様々な系に対して構造因子の見積もり、すなわち粒子間のポテンシャルの見積もり等に利用されるものと期待される。

また、非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ /水/オクタン系では、加圧あるいは降温によってラメラ構造からヘキサゴナル構造への相転移が観測される事が明らかになった。これらの転移に伴う SANS データの解析から、圧力変化の場合、両親媒性分子の疎水基の圧縮に起因して、膜の持つ自発曲率変化が誘起され構造変化に至る事がわかった。一方、温度変化の場合は熱膨張係数から見積もられる体積変化のみで自発曲率変化を説明する事は出来ず、熱揺らぎに起因する他の効果が影響を及ぼしている事が示唆された⁽¹⁶⁾。両親媒性分子膜は熱揺らぎによって波打ち運動をしているのだが、この波打ち運動の緩和時間は膜の弾性率によって決まっている。長尾助手は NSE を用いた膜のダイナミクスの観測から、加圧による膜の弾性率の増加、すなわち、膜の硬化の描像を捉える事に成功した。この事は、圧力印加により膜内の分子密度が上昇する事に伴って発生する硬化現象であると考えられる事が出来る。この描像は先に示した AOT 系の場合の膜のダイナミクスと同様であり、両親媒性分子膜が普遍的に持つ圧力効果として捉える事ができる。長尾助手はこれらの功績により、2005 年 11 月に第 3 回中性子科学会奨励賞を受賞した。さらに最近では、このようなマイクロエマルションとゲルの融合系とも言える、ゲル中に秩序的な構造を閉じ込める研究（ゲマルション）も新たな対象として現在進行中である。

8. 非干渉性散乱の評価法の研究

物性研に着任した当時から、中性子散乱のデータ補正に使う軽水の絶対散乱強度に厚み依存性があることが気になっていた。絶対散乱強度とは微分散断面積とも呼ばれる示強量である。したがって、それが厚み依存性を持つという事はあり得ない。共同利用実験の合間合間に長尾助手とともにその理由を調べるといふ地味な実験をおこなった。その結果、測定される絶対強度はみかけの絶対強度であり、実際には水素原子からの非干渉性散乱による非常に強い多重散乱が起きていることがわかった。水からの散乱が多重散乱であることは周知の事実であったが、それを補正する有効な方法がなかったのである。さまざまな検討の末、我々は理論補正式を導出し、厚みの違うポリエチレン板や軽水と重水の混合溶液などの実験によりその妥当性を確認した⁽¹⁷⁾。今後、この式が中性子散乱のバックグラウンド強度（非干渉性散乱）補正に広く使われることになると期待している。

9. SANS-U 及び iNSE の高度化

SANS-U は 1993 年の共同利用開始以来、10 数年以上もの間、年間 30 から 40 課題の共同利用に付されてきた。老朽化が著しく装置トラブルによる利用停止が頻発してユーザーに多大の迷惑をかけていた。制御コンピューターも VAX と

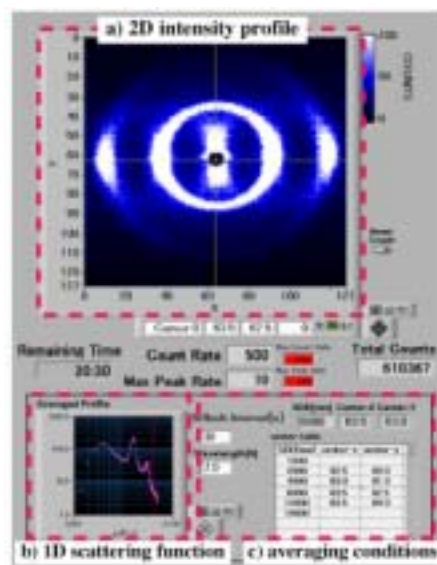


図14. アップグレード後の SANS-U の制御画面の一部。(a)2次元散乱パターンがリアルタイムで表示され、(b)その円環平均強度が画面左下に刻々表示される。

いう一昔前のものであり、保守パーツにも事欠くありさまであった。そこで平成 15 年度概算要求に 2 次元位置敏感型小角中性子散乱装置（高性能化）を申請した。概算要求では装置の高性能化は認められなかったが、同じ年度の臨時経費で装置の高性能化ができることとなった。そこで、長尾助手、中性子科学研究施設の技官の方々、そして博士課程に進んだ岡部君を中心とするプロジェクトチームを立ち上げ、SANS-U の高性能化に着手した。その内容は、(1) 制御系の全面的改良（VAX システムから WINDOWS-LabVIEW システムへ）、(2) 単心線 2 次元検出器から多心線 2 次元検出器への交換、(3) 真空飛行管内を含む配線系の全面交換、(4) ビームストップ、モニタカウント駆動系の改良、(5) 測定中に円環平均強度がリアルタイムで確認できる測定プログラムの完備（図 14）、などであった。これら一連の作業は、2002 年 11 月末の原子炉停止と同時に着手し、2003 年 5 月末には重要な変更を一通り終え、6 月からの共同利用にどうにか間に合わせた。その後も改良は続き、制御系ソフトウェアの不具合を直したり、理研の清水裕彦博士（現 KEK 教授）グループの援助を受けて集光系オプションを加えたりして、より使いやすく高性能な SANS マシンに変身させた。この一連の高性能化については最近の論文にて詳しく紹介した⁽¹⁸⁾。また、岡部君はこの高度化の成果を日本中性子科学会第 3 回年会にて発表し、ポスター賞を受賞したことも付け加えたい。

中性子スピンエコー装置は国内では唯一、かつ、世界的にも 10 台前後しかない戦略的な装置である。この装置（ISSP-NSE）は 1990 年頃から広島大学の好村磁洋教授（現中央大教授）、武田隆義助教授（現広島大教授）グループによって開発が進められていた。2003 年度の後半から 2004 年度にかけてガイドブランチからガイドエンドへの移設が行われ、同時に高度化が進められた。この移設を機に iNSE と名前を改め世界に伍する装置として稼動している。大きな改良点は、(1) 中性子速度選別器の導入及びボラライザ、アナライザ更新による利用可能波長域の増大、(2) 測定可能散乱角領域の増強、(3) 2 次元検出器設置による測定の効率化、(4) 移設によるビーム強度の増加、(5) 制御システムの更新などである。これにより、ダイナミックレンジが波数及び時間領域でいずれも 1 桁以上拡大され、世界の標準的な NSE 装置と同等のダイナミックレンジを持つに至った。中性子のスピン自由度を利用した、中性子非弾性散乱装置としては最高のエネルギー分解能を持ち、カバーする時間空間領域が他のどんな方法と比較してもユニークである、と言う特徴から、iNSE は中性子科学研究施設の主要研究装置として大きな期待が寄せられている。

10. その他の共同研究と産業界へのサービス

日本原子力研究所（現日本原子力開発研究機構）の委嘱でアジア原子力協力フォーラム（FNCA）の研究炉利用プログラムに参加した。参加国は、中国、インドネシア、日本、韓国、マレーシア、フィリピン、タイ、及びベトナムである。インドネシアへ 2 回、中国へ 1 回出張し、当事国の中性子散乱研究の支援を行った。その一つの成果として、フィリピンから Lucille Abad さんが来日し、カラギーナンの放射線分解生成物の構造とゲル化の研究を行った。特に、100kGy のガンマ線を照射したカラギーナンのみ生物成長促進作用があることに興味をもち、その理由づけとなる研究を動的散乱、中性子散乱などで行った。その他、ゲル、界面活性剤、汎用高分子材料などの研究で民間企業数社との共同研究や高校への出張講義などを通じて社会への知的情報還元を行っている。

11. 学会賞受賞とこれから

2005 年 3 月、神奈川大学で開催された日本化学会年会において日本化学会学術賞を受賞する荣誉に浴した。対象となった功績は「ゲルの構造不均一性とゲル化機構に関する研究」で、京都工芸繊維大学時代後半から物性研 5 年間の研究活動の結実である。両大学で研究を共にした 40 余名の学生とともに受賞を喜びたい。

2005 年 4 月、新たに鈴木拓也君、宮崎翔君を迎えた。さらに、3 月から秘書として活躍してもらっている宮崎京子さんを加えると総勢 8 名のにぎやかな研究室になった（図 15）。着任の時を振り返ると隔世の感があり、よくここまで続けて来られたなと感慨ひとしおである。長尾助手の助けを借り、狩野研究員や多くの学生、とりわけ岡部哲士君にはよく頑張ってもらった。また、出張の多い私の留守中、SANS-U の面倒を中心になってみてくれる渡辺聡技官、私流の研究スタイルを認めてくださっている吉澤施設長にも心から感謝の意を表したい。

研究室紹介を書き終わっても冒頭で述べた最適化問題の解は一向に見つからないが、解き方のヒントは得たように思う。自己採点としては及第点としよう。最後に研究室のモットー、**Fusion of the Universality of Physics and the Particularity of Chemistry** を掲げて、メンバーとともに研究、教育、共同利用推進に邁進したい。



図 15. 研究室メンバー (平成 17 年 11 月 14 日撮影)

文献

- (1) S. Takata, T. Norisuye and M. Shibayama: *Macromolecules* **35** (2002) 4779.
- (2) T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov and M. Shibayama: *Polymer* **43** (2002) 5289.
- (3) S. Panyukov and Y. Rabin: *Physics Report* **269** (1996) 1.
- (4) S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama: *Macromolecules* **35** (2002) 8139.
- (5) 青島 貞人、柴山 充弘: *パリテイ* **18** (2003) 24.
- (6) M. Shibayama, C. Fuse, and S. Okabe, S. Sugihara and S. Aoshima: in “Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions”, K. Adachi and T. Sato Eds., pp. 101- 109 Osaka Univ. Press, Osaka (2005). C. Fuse, S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama: *Macromolecules* **37** (2004) 7791.
- (7) M. Shibayama, T. Tanaka and C.C. Han: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6829.
- (8) M. Shibayama, T. Tanaka and C.C. Han: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6842.
- (9) M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino and M. Nagao: *Macromolecules* **37**, (2004) 2909.
- (10) N. Osaka and M. Shibayama: *Phys. Rev. Lett.* in press.
- (11) S. Okabe, K. Andoh, K. Hanabusa and M. Shibayama: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.* **42** (2004) 1841.
- (12) P. Dastidar, S. Okabe, K. Nakano, K. Iida, M. Miyata, N. Thonai and M. Shibayama: *Chem. Mater.* **17** (2005) 741.
- (13) T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito and M. Shibayama: *Macromolecules* **38** (2005) 6161.
- (14) M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa and K. Haraguchi: *Macromolecules* **38**(2005)10772.
- (15) M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama and N. L. Yamada: *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 602.
- (16) M. Nagao, H. Seto, D. Ihara, M. Shibayama and T. Takeda: *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 054705.
- (17) M. Shibayama, M. Nagao, S. Okabe and T. Karino: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) 2728.
- (18) S. Okabe, M. Nagao, T. Karino, S. Watanabe, T. Adachi, H. Shimizu and M. Shibayama: *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 1035.

物性研究所短期研究会

固体における水素の科学

日時：2005年11月24日 - 25日

場所：東京大学物性研究所6階大講義室

提案者

福谷克之	東京大学生産技術研究所
青木勝敏	日本原子力研究開発機構
池田 進	高エネルギー加速器研究機構
久保田実	東京大学物性研究所
杉本秀彦	中央大学理工学部
常行真司	東京大学大学院理学系研究科
吉信 淳	東京大学物性研究所

水素は原子核の質量が小さいため、固体およびその表面で大きな振動エネルギーと波動関数の広がりをもち、トンネル効果をはじめとしてさまざまな量子効果を示す。また原子サイズが小さいために、水素は固体中に容易に侵入し、しばしば固体の構造や物性を大きく変化させる。応用に目を向けても、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源として注目を集めている。

これまで固体における水素に関する研究は、金属、半導体、誘電体、あるいは、表面・界面、固体水素や高圧物性、低温物性など、個別の分野で進められてきた。近年、実験手法と計算方法の開発が進むにつれて、固体における水素の存在状態や輸送現象・反応性、水素と物性との相関についての理解が深まり、それと同時に、個別に進められてきた研究分野間の共通点が認識されるようになってきた。また、ポジトロンやミュオン、反水素など水素の同位体ともいべき粒子を用いた研究も大きな広がりを見せ、境界領域として新しい展開を見せつつある。このような背景に鑑み、本短期研究会は、固体と水素をキーワードに、多岐分野にわたる研究者が一堂に会して討論を行い、固体-水素系の抱える問題点を明確にするとともに、異分野間の情報交換と交流を行うことを目指して開催した。口頭発表 20 件に加え、懇親会を兼ねたポスターセッションを設け、ポスター発表者には、1 分間のショートプレゼンテーションをしてもらうことで研究者間の交流に努めたつもりである。参加者は当初の予定を上回り 2 日間で延べ 180 名を超え、活発な研究会となった。以下に、プログラムと講演要旨を掲載する。

※口頭発表及びポスター発表の要旨は、<http://bilbo.phys.s.u-tokyo.ac.jp/hydrogen/> にも掲載されています。

プログラム

- 13:00-13:05 開会の挨拶 福谷 克之 (東大生産研)
- 13:05-13:30 鹿内 文仁(高エネ研)
「水素結合型誘電体の中性子によるプロトン伝導解析」
- 13:30-13:55 上村 洸(東京理科大)
「水素結合物質におけるプロトン誘起による超イオン伝導機構と強弾性」
- 13:55-14:20 八木 駿郎(北大電子研)
「水素結合型誘電体のラマン散乱」
- 14:20-14:45 清水 克哉(阪大極限科学研究センター)
「固体水素の高圧実験」
- 14:45-15:10 長柄 一誠(阪大基礎工)
「固体水素の理論の現状」

15:10–15:30 **coffee break**

15:30–15:55 新倉 弘倫(カナダ国立研究機構・科学技術振興機構さきがけ)

「アト秒精度での重水素分子振動波束の測定と制御」

15:55–16:20 立川 仁典(横浜市大・JST さきがけ)

「水素系の量子シミュレーション」

16:20–16:45 山崎 敏光(理研)

「反陽子ヘリウム原子分子の低温における水素分子との化学反応」

16:45–17:10 秋葉 悦男(産総研)

「水素貯蔵材料の現状と将来」

17:10–17:35 岩村 康弘(三菱重工)

「重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換」

17:35-20:00

Poster 1min presentation (6 階大講義室)

[懇親会] + Poster Session (6 階ラウンジ)

■11月25日(金)

9:30– 9:55 並木 章(九州工業大学)

「シリコン表面と水素原子の反応キネティクス」

9:55–10:20 加藤 浩之(理研)

「Si(001)表面での水分子反応における水素結合ネットワークの役割」

10:20–10:45 原田 晶子(広島大学生物圏科学研究科)

「ナノ構造化グラファイトにおける水素放出の第一原理シミュレーション」

10:45–10:55 **coffee break**

10:55–11:20 香内 晃(北大・低温研)

「アモルファス氷表面における CO と水素原子の反応」

11:20–11:45 関谷 博(九州大)

「水素結合二量体における複合的トンネル効果」

11:45–12:10 松崎 禎市郎(理研)

「トリチウム固体中の蓄積³He への負ミュオン移行率の温度依存性」

12:10–13:10 **lunch**

13:10–13:35 下村 浩一郎(高エネ研)

「ワイドギャップ半導体の n 型電気伝導性起源についての μ SR 法による研究」

13:35–14:00 久保田 実(物性研)

「有限温度領域での超流動と PdH(D)_x 系の水素状態相図」

14:00–14:25 山川 浩二(愛媛大工)

「Pd-H(D)合金の電気抵抗変化」

14:25–14:50 青木 勝敏(原研)

「希土類金属水素化物の電子転移」

14:50–13:20 深井 有(中央大)

「まとめ」

ポスター発表

P01 館山 佳尚、J. Blumberger、M. Sprik、大野 隆央 (物材機構、ペンシルバニア大学、ケンブリッジ大学)
「新規第一原理計算手法による水溶液中の酸化還元反応解析」

P02 石井 洋典、柴山 義行、白浜 圭也 (慶応大理工)

「ナノ多孔質ガラスに閉じ込められた過冷却水素の固化圧力測定」

- P03** ストラッサー パトリック (KEK 物構研)
「Muon Transfer Reaction Studies in Solid Hydrogen and Deuterium Films with Argon Ions Implanted Non-Uniformly」
- P04** 林 愛子¹、志賀 基之^{2,1}、立川 仁典^{1,3} (1 横浜市大院、²原研、³JST PRESTO)
「Ab initio 経路積分法による二水素結合クラスターおよびその同位体効果の解析」
- P05** 山脇 浩、藤久 裕司、竹谷 敏、坂下 真実、千勝 雅之、本田 一匡 (産総研 計測フロンティア研究部門)
「高圧下における固体酸 CsHSO₄ のプロトン伝導と構造」
- P06** 刈谷 奏¹、牛田 考洋¹、北野 利明¹、熊田 高之²、熊谷 純¹ (1 名大院工、²原子力開発機構基礎セ)
「4.2 K γ 線照射固体パラ水素中 H₂⁺ コアクラスターの減衰挙動及びその機構」
- P07** 熊谷 純¹、刈谷 奏¹、稲垣 宏樹¹、北野 利明¹、熊田 高之² (1 名大院工、²原子力開発機構基礎セ)
「照射固体パラ水素中に生成する H₂⁺(H₂)_n(o-D₂)_{2-n}(n = 0, 1, 2) の ESR 観測とその解析」
- P08** 広田 幸二¹、大石 陽次郎²、金沢 育三³、福谷 克之⁴、野沢 清和⁵、小森 文夫⁶
(^{1,2,3}東学大物理、⁴東大生研、^{5,6}東大物性研)
「低速陽電子ビームによる Ni(111)水素吸着層の研究」
- P09** 北 幸海¹、前園 涼^{2,3}、立川 仁典^{1,3} (1 横浜市大総合理学研究科、²物質・材料研究機構、³JST さきがけ)
「多成分量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析」
- P10** 宇田川 太郎¹、立川 仁典^{1,2} (1 横浜市大院理、²JST-さきがけ)
「核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発」
- P11** 今井 彰夫¹、原田 修治²、Andriy Penzev³、久保田 実³ (1 新潟大自、²新潟大工属、³東大物性研)
「低温度領域下におけるパラジウム中の水素の動的振舞い；捻じれ振り子実験から」
- P12** 西山 樟生¹、下村 浩一郎¹、西山 純江¹、髭本 亘²、久保 謙哉³ (1 高工研、²原研、³ICU)
「2次元水素結合系四角酸中の μ SR」
- P13** 赤木 和人¹、加藤 浩之²、川合 真紀²、常行 真司¹ (1 東大院理、²理研)
「Si(001)表面における水分子の解離反応および H/D 交換反応：水素結合形成による反応性変化の理論計算による検討」
- P14** 中西 寛¹、笠井 秀明¹、福谷 克之²、岡田 美智雄³ (1 阪大院工、²東大生研、³阪大院理)
「Ir(111)上の吸着水素原子間の相互作用」
- P15** 尾澤 伸樹、Tanglaw Roman、中西 寛、笠井 秀明 (阪大院工)
「Cu(100)及び Cu(110)表面における水素原子の量子状態」
- P16** 余語 覚文^A、西内 満美子^A、福見 敦^{A,B}、黎 忠^{A,B}、小倉 浩一^A、織茂 聡^A、加道 雅孝^A、匂坂 明人^A、林由 紀雄^A、森 道昭^A、A. Porozhkov^A、大道 博行^A、中村 衆^{A,C}、岩下 芳久^C、野田 章^C、大石 祐嗣^D、名雪 琢弥^D、藤井 隆^D、根本 孝七^D
(日本原子力研究開発機構、関西光科学研究所、^A放射線医学総合研究所、^B京都大学化学研究所、^C電力中央研究所^D)
「超短パルス高強度レーザーによる固体薄膜からの高速プロトン発生」
- P17** 福田 宗行^{1,2}、久保田 実¹ (1 東大物性研、²現日立中研)
「ガラス基板上 He の「不活性原子膜」の精密捻り振子実験による 2次元相図」
- P18** 佐久間 怜、常行 真司 (東大院理)
「新しい第一原理計算手法による固体水素バンドギャップの圧力変化」
- P19** 鈴木 涼、Markus Wilde、松本 益明、福谷 克之 (東大生研)
「Y 単結晶薄膜の水素化における結晶成長温度依存性」
- P20** 荒木 秀明¹、坂牧 由梨¹、原田 修治²、久保田 実³ (1 長岡高専、²新潟大工、³東大物性研)
「電気抵抗率で見た高濃度パラジウム-水素系の低温異常」
- P21** 藤原 理悟、二木 かおり、河内 泰三、福谷 克之、岡野 達雄 (東大生研)
「Cr₂O₃ のオルソ-パラ転換と磁場効果解明に向けたレーザー共鳴誘起蛍光法の開発」
- P22** 二木 かおり、藤原 理悟、松本 益明、福谷 克之、岡野 達雄 (東大生研)
「磁性不純物を含む Ag 表面でのオルソ・パラ転換機構の解明と純オルソ水素生成装置の作成」
- P23** 松本 益明¹、小倉 正平¹、福谷 克之¹、岡野 達雄¹、岡田 美智雄² (1 東大生研、²阪大院理)
「低速電子回折法の動力的解析による Ir(111) 清浄表面および水素吸着表面構造の研究」
- P24** 紅谷 篤史¹、山本 達^{1,2}、向井 孝三¹、山下 良之¹、吉信 淳¹ (1 東大物性研、²現スタンフォード放射光施設)
「Rh(111)における第一層水分子のエネルギー・キネティクス・微視的状态」
- P25** 田中 誠二、鈴木 涼、Markus Wilde、福谷 克之、岡野 達雄 (東大生研)
「Y 水素化物の金属-半導体転移機構の解明～赤外吸収分光装置の開発～」

水素結合型誘電体の中性子によるプロトン伝導解析

Neutron Powder Diffraction Study on Hydrogen-bonded Protonic Conductor

鹿内 文仁¹、鬼柳 亮嗣²、富安 啓輔¹、米村 雅雄³、岩瀬 謙二¹、Dyah Sulistyantyas¹、
Tuerxun Wuernisha¹、森 一広⁴、石垣 徹⁵、筑紫 格⁶、池田 進¹、神山 崇¹
¹高エネ研、²IPNS、³茨大院理工、⁴KUR、⁵JAEA、⁶千葉工大

化学式が $M_3X(YO_4)_2$ ($M=K, Rb, Cs, X=H, D, Y=S, Se$) で表される物質の多くは室温以上で相転移し、室温と比較して2~3桁高い電気伝導度を示す。電気伝導度の変化はプロトンの移動によると考えられており、近年、燃料電池の固体電解質として工業的に注目されると共に固体内のプロトン移動現象として科学的な観点からも脚光を浴びている。これらの物質の結晶構造は2つの YO_4 四面体と1つの水素（重水素）が水素結合によって YO_4-X-YO_4 ダイマーを形成しており、ダイマー同士の間には水素結合が存在しない。また、ダイマーは単斜晶の *ab* 面に平行に整列しておりレイヤーを形成している。伝導性の変化を説明するモデルとして、高温相においてダイマー内の水素結合が切れ、隣接する3つの等価な YO_4 四面体の1つと水素結合を再形成することを繰り返すことでレイヤー内をプロトンが移動するモデルが考えられている。

我々は $K_3H(SeO_4)_2$ の相転移およびプロトン伝導のメカニズムを明らかにする目的で温度 298 K, 413 K において粉末中性子回折実験を行い結晶構造の変化を調べた。また、マキシマムエントロピー法 (MEM) によりそれぞれの温度でのプロトンの密度分布を求めた。室温において水素結合距離 (O-O 間) 2.522(2) Å でダイマーを形成していた SeO_4 四面体は 413 K において隣接する3つの SeO_4 四面体と等確率で水素結合しており、水素結合距離は 2.595(9) Å であった。また、ダイマー間の O-O 間距離も 295 K での原子間距離と良く一致しており、短時間または局所構造としては室温相の構造をとっていることが明らかとなった。MEM 解析の結果、1つの水素結合あたりのプロトンの密度は 298 K では約 87% が水素結合内に集中しているのに対し、413 K では約 21% に低下した。また、413 K ではレイヤー間においても約 13% のプロトン密度が得られた。298 K に対するプロトン密度の増減はよく一致しており、高温相でのフレンケル欠陥の存在が示唆される。

水素結合型物質におけるプロトン誘起による超イオン伝導機構と強弾性

Mechanism of Proton-induced Superionic Conduction in Hydrogen-Bonded Materials and Ferroelasticity

上村 洸、池畑 誠一郎、松尾 康光、羽取 純子
(東京理科大・理学部・応用物理)

Abstract

Hydrogen-bonded materials, whose nature is closely related to the behavior of protons in hydrogen-bonds, exhibit a number of interesting phenomena. From this standpoint considerable attention has recently been paid to the role of protons in ionic conduction in various hydrogen-bonded systems. In this context we have recently been working on the superionic conduction in $M_3H(XO_4)_2$ [$M=K, Rb, Cs$ and $X=S, Se$] type dielectric crystals. These materials exhibit a ferroelastic phase transition at high temperature such as 400K, and an anomalously large increase of electrical conductivity of a single crystal has been observed near the phase transition temperature T_c . Further, above T_c ionic conductivity is very high along a layer plane so that these materials are called superionic conductors. In this talk the mechanism of superionic conduction just below and above T_c is discussed, based on our recent theoretical and experimental results. In the first part of the talk the key features of the conduction mechanism in the high temperature "superionic" phase are clarified. Those are; (1) two kinds of ionic states, $H_2XO_4^{(te)}$ and $XO_4^{(e)}$ are formed thermally by breaking of the hydrogen-bonds; (2) $H_2XO_4^{(te)}$ and $XO_4^{(e)}$ ionic states move coherently from an XO_4 tetrahedron to a distant XO_4 as the result of successive proton tunneling among the hydrogen bonds. Calculated mobility is 10 to 100 times larger than that of the nearest neighbor hopping, and thus calculated conductivity is very high of the order of $10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$ at T_c , consistent with experimental results. In the second part of the talk the mechanism of conduction below and at the phase transition T_c is discussed. Just below T_c , it is suggested that by the precursor effect of the phase transition, the ferroelastic phase consists of the mixture of superionic regions in which the distances between XO_4 tetrahedrons are the same and of the insulating regions in which XO_4 's form XO_4-H-XO_4 dimers by hydrogen-bonds. As a result the superionic region contributes to the ionic conductivity for $T < T_c$ and the propagation of superionic regions along the electric field leads to the $(T_c-T)^{-1/2}$ power law in the temperature dependence of conductivity just below T_c . From the present result we will suggest that the occurrence of the

ferroelastic phase is due to the competition between the decrease of kinetic energy by the successive proton tunneling and the increase of elastic energy by the deformation of hydrogen bonds.

References related to the present work:

- T. Ito and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1999-2007
 H. Kamimura and S. Watanabe, *Phil. Mag.* **81** (2001) 1011-1019
 H. Kamimura, Y. Matsuo, S. Ikehata, T. Ito, M. Komukae, and T. Osaka, *physica, status solidi* **241**, 61-68 (2004)
 Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Nakashima, S. Ikehaa, *Sol.St. Commun.* **130**, 269 (2004)
 Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Yoshida, K. Saito, S. Ikehata, *Solid St. Ionics* **176**, 2461 (2005)

Oral 11/24 PM03

水素結合型誘電体のラマン散乱

八木 駿郎¹, 笠原 勝¹, ポー・カウ², 島 徹³
¹北大電子研、²ヤンゴン大 (ミャンマー)、³富士通

固体の物性に果たす水素の役割を明らかにするためには、水素結合個々の性質を解明するばかりでなく、水素結合間の相互作用を明らかにすることが重要である。また、多くの誘電体結晶は無色透明で可視光において吸収が無く、レーザー光を用いたラマン散乱等により物質中の格子振動あるいは分子振動のダイナミクスを精度良く観測できる。このことを利用して、本研究では、水素結合ネットワークを持たない孤立型水素結合誘電体 $K_3H(SO_4)_2$ およびその水素 H を一部重水素 D で置換した混晶 $K_3D_xH_{1-x}(SO_4)_2$ ($x=0\sim 1$) のラマン散乱スペクトルを観測し、H結合とD結合の間の水素結合間相互作用を調べた。その結果、水素結合に直接結びつく HSO_4 イオンの運動を示す ν_2 スペクトルが、D の濃度 x に顕著に依存することが明らかになった。すなわち、図 1 に示すように HSO_4 イオンの内部振動は、 DSO_4 イオンや SO_4 イオンのもの比べて、顕著な x 依存性を示す。また、図 2 に示すように、それらの温度依存性にも特異な差が現れた。更に、スペクトル幅から得られる、H あるいはDの運動の特性時間の異常増大の温度依存性にも顕著な差が観測された。これらの結果より、H 結合は D 結合より”soft”であると結論された。

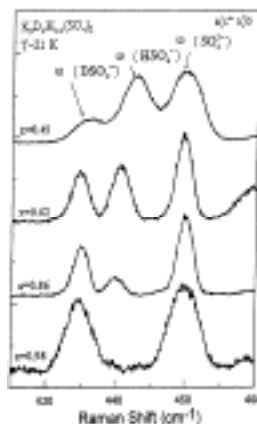


図 1. HSO_4 , DSO_4 , SO_4 イオンの ν_2 スペクトル. x は D の濃度.

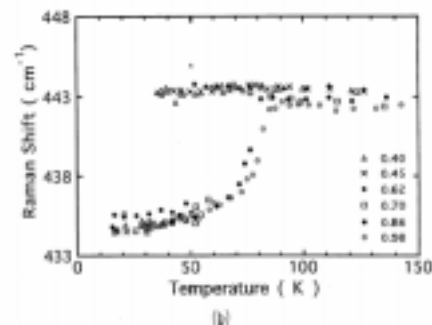
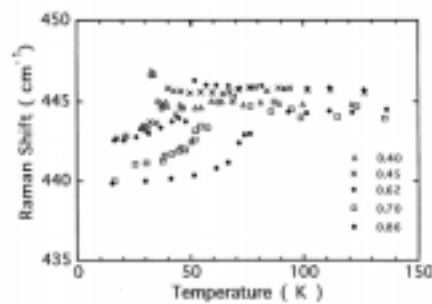


図 2. HSO_4 イオンの振動数(a)と DSO_4 イオンの振動数(b)の温度依存性. 数字は D の濃度 x .

【参考文献】

- 1) P. Kaung, M. Kasahara and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 65(1996)1114.
 2) T. Shima, M. Kasahara, P. Kaung and T.Yagi:*J.phys.Soc.Jpn.*65(1996)1102.

Oral 11/24 PM04

固体水素の高圧実験

Experiments in Solid Hydrogen under High Pressures

清水 克哉
 大阪大学極限科学研究センター

もっとも単純で基本的な元素である水素が示す物性は、多様な物質が示す現象・機能の根本的理解に我々を導いてくれるはずである。しかし未だにその高密度状態—高々地球の中心圧力程度—にあるとされる金属状態の検出はもとより、信

頼できる実験データの蓄積も不十分であり、現在の高圧研究者にとって金属水素の実現は究極のターゲットのひとつであるといえる。

水素の金属化は Wigner らによって当時では未踏の超高压力であった 25GPa (1GPa は約 1 万気圧) で起こると予測された[1]。しかしその後実験技術が進歩し、その予測値が低すぎたことが明らかになってきた。超高压力の発生にはダイヤモンドを使ったダイヤモンドアンビルセル (DAC) が用いられる。近年 DAC によって高圧研究を先導してきた米国カーネギー研究所の Mao らによって、水素の金属化の兆候を伝える論文が発表された。圧力測定用のルビー粉末の隙間に黒色化した水素が見えるというものである[2]。この結果に対しては実験上の問題などを指摘して異論も唱えられたが未だ結論は出ていない。最近の報告でも 320GPa において赤みを帯びた水素の写真とともに金属化の兆候が示され、金属化圧は約 450GPa と予測されている[5]。

一方、ガス銃を用いた動的圧縮によっては高温高压の水素の金属流体が得られている[3]。これによると 150GPa、2000 K には液体ではあるものの金属状態とされ、木星などの巨惑星の内部構造の解明に寄与したとされる。しかし DAC による静的実験とのクロスチェックはまだなされていない。水素が超高压状態では低温度においても液体状態をとる可能性が示唆され、またその金属については超流動または超伝導状態であるとの理論予測が最近発表された[4]。ますます静的実験による金属水素の詳細な物性測定の実現が待たれる状態にあるといえる。しかし 450GPa は現在のところ到達が極めて困難とされる圧力値であり、何らかの実験的なブレイクスルーが必要であろう。講演では上記の固体水素の金属相の探索実験を紹介したうえで、我々が進めている電気抵抗測定による金属水素の直接検証に向けた開発研究の状況も紹介したい。

参考文献

- [1] Wigner, E. & Huntington, H. B., J. Chem. Phys. **3** (1935) 764.
- [2] Mao, H. K. & Hemley, R. J., Science **244** (1989) 1462.
- [3] Weir, S. J. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1860.
- [4] Babaev, E. *et al.*, Nature **431** (2004) 666.
- [5] Loubeyre, P. *et al.*, Nature **416** (2002) 613.

Oral 11/24 PM05

固体水素の理論の現状

長柄 一誠 (阪大基礎工)、長尾 和多加 (東北大通研)、竹沢 智樹 (舞鶴高専)

水素はこの宇宙の最も多い構成物質である。数にして総原子数の 90%、質量にして 4 分の 3 を占ると考えられている。水素 (H) 原子は原子核を構成するプロトン 1 個と電子 1 個で出来ている。同位体には原子核に中性子が 1 個加わった重水素 (D)、2 個加わった 3 重水素 (T) があるが、3 重水素は自然界にはほとんど存在しない。次世代エネルギーとしての核融合は D-T 反応を利用するが、燃料の D は海水中にあり、また T は Li の反応から作られる。(海水中に Li は十分存在している。) 同位体質量が 2 倍、3 倍の元素は他にはない。水素は常温、常圧では原子が 2 個くっついて水素分子を形成し、気体である。水素分子は同種の粒子としてのプロトンの統計性からオルソ水素とパラ水素が存在する。温度を下げると 20.38K で液体になり、13.92K で水素分子の固体が出来る。この固体水素の融点は圧力をかけると急に上昇し、5 万気圧では常温を超える。5 万気圧以上かかったダイヤモンドアンビル・セルの中では常温で固体である。

常圧での固体水素は 4 重極ガラスの問題、オルソ-パラ混晶の問題等を除いて研究は終焉に近づいているといえるかも知れない。圧力下での固体水素は最初宇宙物理の分野で巨大惑星に関する興味から研究が行われていた。80 年代に入り高圧技術の発達と共に地上での実験が可能になり、理論、実験ともに実に多くの研究者が、圧力下での物性を予測あるいは説明すべく挑戦し、その挑戦は現在でも続いている。しかし説明はまだ殆どされていないと言っても良い。

ウイグナーとハンティントンによる金属水素の予言は多くの研究者の興味を引いた。超高压下の水素分子固体では一つの原子から見て、分子内の相手の原子までの距離と隣の分子に属する水素原子までの距離の差は殆ど無くなり、従って分子を形成している理由がなくなり分子解離をして、アルカリ金属と同じように半分満ちたバンドを作り金属化するというものであった。それから 70 年の月日が過ぎたがまだ我々は金属になった水素を見ていない。後に分子結晶のままの金属化の可能性も予言されているが、爆縮によりルビジュウムに近い電気抵抗値を観測したという報告を除いて、静的な圧縮により金属化を観測したという報告は確実なものがまだない。

しかし最近の実験技術の向上、計算機性能の向上に伴う大規模計算は圧縮水素に対して着実にその包圍網を狭めている。最近の圧縮固体水素の実験をふまえながら、何が水素の理論的研究を難しくしているのか、どのような手法で理論的研究が行われているのか、現在理論はどこまで圧縮固体水素の物性にせまっているのか、そして残されている多くの課題について報告する。

Reference:

- 1) I. Goncharenko and P. Loubeyre, Nature **435**, 1206 (2005).
- 2) P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec, Nature **416**, 613 (2002).
- 3) S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, and G. Galli, Nature **431** (2004).
- 4) C. Pierleoni, D. M. Ceperley, and M. Holzmann, Phys. Rev. Lett. **93**, 146402-1(2004).
- 5) H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, and T. Miyake, Nature **404**, 259 (2000).

アト秒精度での水素分子振動波束の測定と制御

Vibrational wave packet dynamics of D_2^+ with attosecond time resolution

新倉 弘倫

カナダ国立研究機構/ 科学技術振興機構 さきがけ

強いレーザー電場を分子に照射すると、内部の電子波動関数の一部がトンネルイオン化し、連続状態に放出される。この電子波束は、レーザーの一周期以内に電場によって揺り戻され元の分子と再衝突する。この再衝突過程を利用して、分子の振動運動や分子軌道、および分子内電子波束の時間発展等をアト秒の精度で測定することが出来る。本研究では、重水素分子イオンの振動運動を 1.7fs-4.5fs の時間領域で 200 アト秒・0.05 オングストロームの時間分解能で測定した。また、8fs のレーザーパルスを用いて重水素分子イオンの振動波動関数の時間発展を、0~70fs の時間領域で 2fs の時間分解能で測定した。さらに、振動波束が進むに従ってポテンシャル曲面をレーザー電場で歪めることで、重水素分子イオンの解離過程を制御し、分子結合の切断に伴う振動波動関数の時間発展を実時間で測定した。

水素系の量子シミュレーション

Quantum simulation for hydrogen systems

立川 仁典^{1,2}、石橋 宏章¹、林 愛子¹、志賀 基之^{3,1}¹横浜市立大学大学院国際総合科学研究科、²JST さきがけ、³日本原子力研究開発機構

水素結合系やプロトン（水素）移動反応など、多くの化学反応過程において原子核の量子力学的性質が重要であることが見出されるようになった。我々は電子核混合系を量子力学的に取り扱うために、分子軌道の概念を多成分系に拡張させた「多成分 (multi-component) 分子軌道法」の開発^[1]、および断熱近似のもとで核の量子効果に経路積分法を、電子状態に非経験的分子軌道法を用いる「第一原理経路積分分子動力学 (*ab initio* PIMD) 法」の開発^[2]を行ってきた。本報告では、水溶液中での H^+ 、 OH^- 移動で重要な役割を果たすと言われている $H_5O_2^+$ 、 $H_3O_2^-$ ^{[3][4]} に対し、*ab initio* PIMD 法による核の量子効果を含めた計算結果を示し、核の量子効果が及ぼす骨格構造変化、電子状態緩和、さらに H/D 同位体効果を中心に考察する。

図 1 に (a) $H_5O_2^+$ 、(b) $D_5O_2^+$ における、酸素間距離 (R_{OO}) および二つの OH 距離の差 (δR_{OH^*}) に関する二次元分布を示す。ポテンシャルの評価には、MP2/6-31++g** を用いた。従来の第一原理計算で $H_5O_2^+$ を計算すると、酸素原子間の中心に水素原子が位置した構造が最も安定となった。原子核を量子力学的に扱った結果を見ると、 $H_5O_2^+$ における水素結合プロトン (図 1(a)) は、 $D_5O_2^+$ (図 1(b)) に比べてより大きく広がっているのがわかる。また $H_5O_2^+$ の R_{OO} 期待値は、 $D_5O_2^+$ の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは単一井戸ポテンシャルにおける、OH 方向の非調和性に由来するものである。図 1(c), (d) に $H_3O_2^-$ と $D_3O_2^-$ の結果を示す。平衡構造では、酸素間の水素原子は片方の酸素原子に偏った構造が最も安定となった。重水素化した $D_3O_2^-$ でも、同様に、水素原子が片方の酸素原子に偏った分布が得られた (図 1(d))。一方 $H_3O_2^-$ では、酸素原子間の中心付近になだらかなピークが現れ (図 1(c))、古典的な安定構造とは異なった分布を示した。また $D_3O_2^-$ の R_{OO} 期待値は、 $H_3O_2^-$ の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは重水素化により水素結合距離が長くなるという Ubbelohde 効果に対応する。

当日は、等電子系である $N_2H_7^+$ 、 $N_2H_5^-$ の結果も報告する。

- [1] M. Tachikawa, **Chem. Phys. Lett.** **360**, 494 (2002). M. F. Shibl, M. Tachikawa, O. Kuhn, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **7**, 1368 (2005).
 [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, **J. Chem. Phys.** **115**, 9149 (2001). M. Tachikawa and M. Shiga, **J. Chem. Phys.** **121**, 5985 (2004).
 [3] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, and M. Parrinello, **Science**, **275**, 817 (1997).
 [4] M. Tachikawa and M. Shiga, **J. Am. Chem. Soc. (Communication)**, **127**, 11908-11909 (2005).

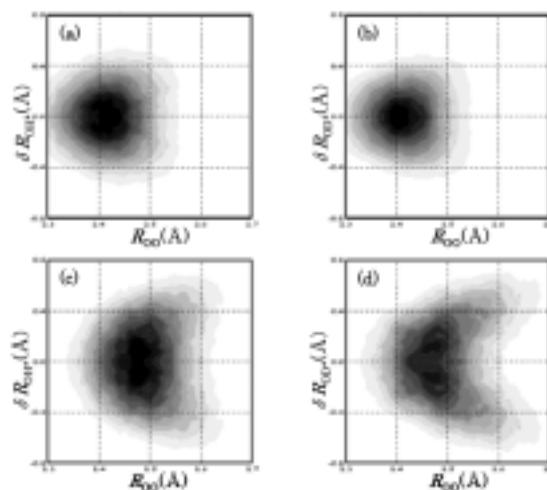


Figure 1. Two dimensional distribution of (R_{OO} , $\delta R_{OH(D)^*}$) for (a) $H_5O_2^+$, (b) $D_5O_2^+$, (c) $H_3O_2^-$, and (d) $D_3O_2^-$. The peak positions (R_{OO} , $\delta R_{OH(D)^*}$) are around (2.42, 0.00) and (2.41, 0.00) for (a) $H_5O_2^+$ and (b) $D_5O_2^+$, while around (2.47, 0.00) and (2.48, ± 0.15) for (c) $H_3O_2^-$, and (d) $D_3O_2^-$, respectively.

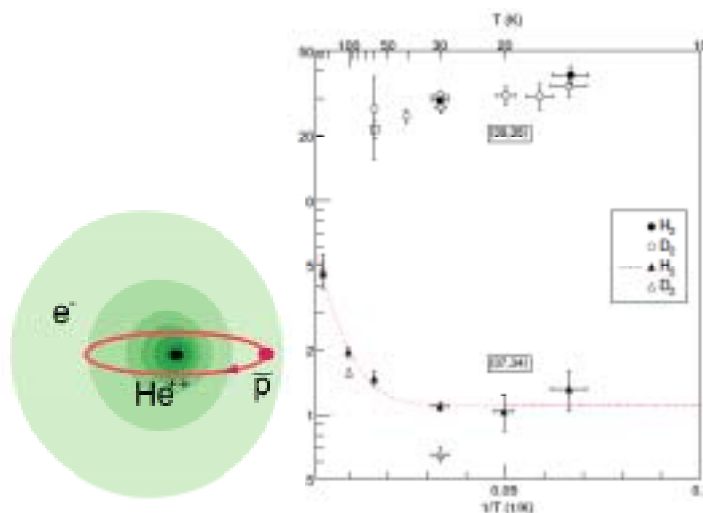
反陽子ヘリウム原子分子の低温における水素分子との化学反応

Chemical Reactions of Antiprotonic Helium Atomolecule with Hydrogenic Molecules at Low Temperatures

山崎 敏光

理化学研究所、東京大学大学院理学系研究科、

反陽子ヘリウム原子分子は、1991年に日本で発見された[1] 異常な長寿命原子で、それ以後、CERNの低エネルギー反陽子蓄積リングからのビームを使い、そのレーザー分光が発展した[2]。これは、ヘリウム原子の電子の一つが反陽子に置き換わったもので、反陽子は極めて大きな主量子数、角運動量(n,l)~(39,38)を持つため、ゆっくりと運動している。図に示すように、そのような状態での反陽子は原子状態にあるばかりでなく、ヘリウム原子核と「二原子分子」的のセンターをつくる。このような「原子分子」は化学的に見ると“さまざまな内部構造の「核」を持つ水素原子”と見なせる。この“奇妙な水素”の水素分子などとの化学反応が、レーザー分光の方法により各状態を見分けて観測されるようになった[3]。特に、興味あるのは、反応にエネルギー障壁のある状態は高温でアーレニウス型の温度依存性を示すが、50度以下では一定値になる、という量子トンネル効果があらわになる。一方、障壁を持たない状態は温度が下がるにつれて反応断面積が増加する傾向が見られる。ウィグナーの閾則との関係が議論されている。



[1] M. Iwasaki et al., Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1246,
 [2] T. Yamazaki et al., Nature **361** (1993) 238; T. Yamazaki et al., Phys. Rep. **366** (2002) 183.
 [3] T. Yamazaki et al., Chem. Phys. Lett. **265** (1997) 137; B. Ketzer et al., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1671; B. Juhasz et al., Chem Phys. Lett. **379** (2003) 91; to be published.

水素貯蔵材料の現状と将来

Hydrogen Storage Materials

秋葉 悦男
 産総研

燃料電池および水素エネルギーが注目を集めるようになって間もなく十年が経過しようとしている。水素エネルギーはクリーンな燃料であると一般には理解されているが、それは皮相的な見方に過ぎない。水素は様々な種類の一次エネルギー（エネルギー資源）から製造することが可能な二次エネルギー（エネルギー媒体）である。二次エネルギーは大別すると電力と燃料になるが、水素は唯一、電力と相互変換可能な燃料である。燃料である水素は貯蔵が可能であることが電力に無い利点である。しかし、ガソリンのような化石資源由来の液体燃料に比べて、水素は常温では気体であるためエネルギーの体積密度がほぼ3桁小さい。そのため、水素を現在の燃料と遜色ない体積密度で貯蔵輸送する技術の開発が、水素エネルギー経済を成立させるためには必要不可欠であると認識されている。

水素貯蔵材料なかでも、合金系材料（水素吸蔵合金）では水素吸蔵前の結晶構造と吸蔵後の水素化物の構造が水素吸蔵

特性の多くを決めていると言っても過言ではない。具体的には水素吸蔵量と水素平衡圧力がその中でも重要な特性である。中性子回折法は、水素を含めた結晶構造解析のほぼ唯一の方法である。本講演では、当グループで行ってきた中性子回折および中性子散乱をもちいた水素吸蔵合金の結晶構造解析の結果を紹介すると共に、最近、水素との相互作用が注目されている欠陥と水素貯蔵材料の関係についても触れることとしたい。

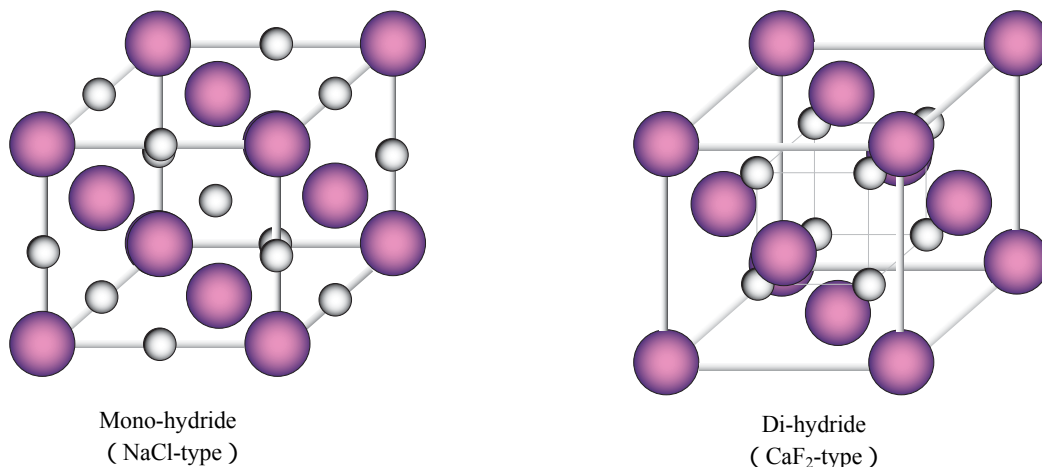


図 BCC 構造を持つ Ti-V-Mn 合金の一水素化物 (H/M=1) と二水素化物 (H/M=2) の結晶構造
(大きな丸が金属原子 (Ti, V, Mn がランダムに固溶)、小さな丸が水素原子)

Oral 11/24 PM10

重水素透過による Pd 多層膜上での元素変換

Elemental Transmutation induced by Deuterium Permeation through Multilayer Pd Complex

岩村 康弘¹、伊藤 岳彦¹、坂野 充¹、山崎 紀子¹、寺田 靖子²、栗林 志頭真¹、石川 哲也³、笠木 治郎太⁴

¹三菱重工業(株) 先進技術研究センター、²高輝度光科学研究センター、

³理化学研究所播磨研究、⁴東北大学原子核理学研究施設

CaO と Pd の混合層を有する Pd 多層膜に重水素を透過させた場合の Pd 多層膜表面での元素変化を観測した。Cs を Pd 多層膜に添加した試料を真空容器内に設置し、Cs を添加した面に重水素ガス、その反対の面を真空状態にすると、重水素ガスが Pd 多層膜表面で解離し、Pd 多層膜中を重水素が透過していく。この際、真空容器内に取り付けた XPS で Pd 多層膜の表面を経時的に観測すると、重水素の透過と共に Cs が減少し、代わりに Pr が出現してくる⁽¹⁾。Pd は 25mm X25mmX0.1mm のサイズで、温度は 70°C 程度、重水素ガスの圧力は 1 気圧である。重水素ガスの代わりに軽水素ガスを用いた場合や、Pd 膜の CaO と Pd の混合層が無い場合には、Cs の減少・Pr の出現が共に観測されない。また、深さ方向分布計測の結果から、変換現象は表面から 10nm 程度の非常に薄い領域でおきている可能性が高い。

この現象をさらに検証・確認するため、SPring-8 の BL37XU ラインに透過実験装置を持ち込み、XRF によって現象を観測している。現在までの所、透過前に存在しなかった Pr が重水素透過後に検出されている。また、SPring-8 での実験によって生成物 Pr は均一に存在しているのではなく、空間分布があることや、従来検出されていなかった Pr 以外に La あるいは Ba と考えられるピークの存在などが明らかになってきている。現在、表面組織と生成物の分布に相関があるかどうかについて検討を行っており、今後生成物の時間変化や空間分布についてさらに検討していく予定である。

また、この変換現象は Cs に限ったものではなく、Sr や Ba を添加した際にも観測されている。これまでに全く同様な方法で Cs の代わりに Sr を添加した場合には、重水素を透過させるにつれて Sr が減少し、Mo が出現してくる。この Mo の同位体比を SIMS で分析したところ、天然の Mo とは異なる同位体比を持っていた。Ba を添加した場合には Sm が観測され、SIMS で分析すると ¹⁵⁰Sm が最も多かった。Ba は質量数 138 が最も多いため、質量数 137 を濃縮した Ba を添加して透過で実験を行った所、SIMS で 149 の質量数が最も大きいことが判明した。

[文献]

(1) Y. Iwamura, M. Sakano and T. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002), pp. 4642-4648.

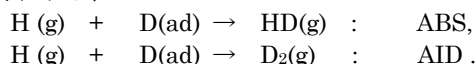
シリコン表面と水素原子の反応キネティクス

Kinetics study of D abstraction by H on Si surfaces

並木 章、稲永 征司、A. F. Khan、竹尾 明
九工大

シリコン表面に吸着した水素原子は気相水素原子により引き抜かれ、 H_2 分子として脱離する。この反応は、アモルファスシリコン薄膜のプラズマ CVD においてその表面反応を制御する上でとりわけ重要である。気相原子と表面原子を識別する為に、吸着水素Hを重水素Dで置き換える。

引き抜き反応のタイプには、直接引き抜き反応 (abstraction : ABS) と間接引き抜き反応 (adsorption-induced-desorption: AID) の 2 種類の反応タイプが存在する、



これまでの研究でそのキネティクスについては基本的な事は分かっている；

- (1) ABS 反応は吸着 D に関して 2 次反応であり、AID 反応は 4 次反応である。
- (2) 両反応とも入射 H フラックスに関しては 1 次の反応である。

討議事項

- (1) 時間応答¹⁾

H(g)ビームをパルス化し、発生する HD(g) 及び D₂(g)の時間応答から ABS と AID 反応のキネテクスを調べた。その結果、HD 分子の生成は入射 H ビームのパルス波形に追従して起こり、反応時間は大変短い。それに対して、D₂分子の時間発展はHビームに追従する速い過程と、Hビームが遮断された後でも起こる遅い過程が存在し、反応過程は複雑である。温度効果の実験などから AID 反応は(2x1)-H monohydride 表面に過度的に生成された (3x1)-H dihydride ドメインで起こる。

- (2) レート方程式²⁾

これまでのキネテクスの知識を総括して、Si(100)表面に水素原子が吸着し、又その吸着原子を引き抜きながら一定状態になる過程に対してレート方程式をたて、表面への水素取り込みと引き抜きを表面温度をパラメータにして計算した。計算結果は実験による引き抜き反応の温度依存性の結果と良く一致し、キネテクスモデルの妥当性を確認した。

- 1) S. naga et al. Surf. Sci. in press
- 2) S. Inanaga et al. J. Vac. Sci. Technol. A. 23, 1471(2005)

Si(001)表面での水分子反応における水素結合ネットワークの役割

Role of the hydrogen-bonding network in promoted water reactions on Si(001)

加藤 浩之¹、赤木 和人²、常行 真司²、川合 真紀^{1,3}
¹理研、²東大院理、³東大院新領域

水は、日常的にもっとも多く接する分子であり、その振る舞いを明らかにすることは、物理化学はもとより、合成化学、生物化学、大気化学、宇宙空間における化学進化など様々な分野に関連する重要なテーマである。水が示す特異的な性質の多くは、水素結合ネットワークの形成に起因している。本研究では「表面（界面）における水分子の解離反応や H/D 交換反応が水分子の凝集によって促進される」という現象を取り上げ、水分子の反応における水素結合ネットワークの役割について検討している。

Si(001)表面での水分子反応実験は、全て超高真空中 (2×10^{-8} Pa 以下)で行った。Si(001)試料は、液体窒素で 90K 以下に冷却することができ、分子状の水を表面に凝集させることができる。実験では、試料温度の制御によって、水素結合がある場合と無い場合を作り分け、水素結合ネットワークの役割を、端的に比較検討することができた。測定手法としては、反応物の生成量に関する測定を X線光電子分光法 (XPS)、生成物の同定を高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)、反応前後の顕微観察を走査トンネル顕微鏡 (STM)を用いて行った。また、当反応系は、原子レベルで制御された理想的な系であるので、第一原理計算を適

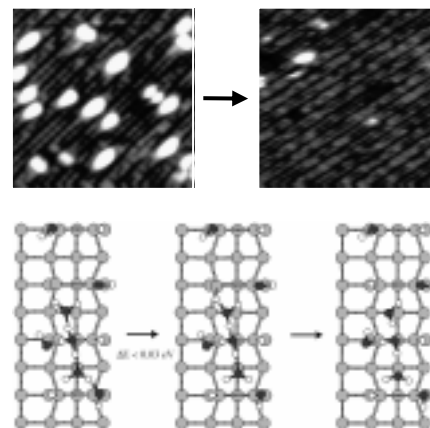


図. 水素結合ネットワークを介して、残存ダングリングボンドが反応する様子。STM像と理論計算結果。

用して、反応過程の詳細を吟味することが可能であった。

清浄な Si 表面には、反応性の高いダングリングボンドがある。室温における水分子の反応では、解離片の H と OH が、隣接するダングリングボンドをランダムに終端するため、最終的に離散的にダングリングボンドが残留する。我々は、水分子をこの表面に一旦凝集させ、室温まで加熱することで、水分子が離散的に残るダングリングボンドを効率よく終端する反応を見出した。これについて、理論計算による解析を行ったところ、孤立した分子が解離反応を起こすには、約 2eV ものエネルギー障壁が存在するのにに対し、凝集した水分子では、その障壁が、0.1eV にも満たないことが確認された。

Oral 11/25 AM03

ナノ構造化グラファイトにおける水素放出の第一原理シミュレーション

ab initio Simulation for Desorption of Hydrogen Atoms in Nanostructured Graphite

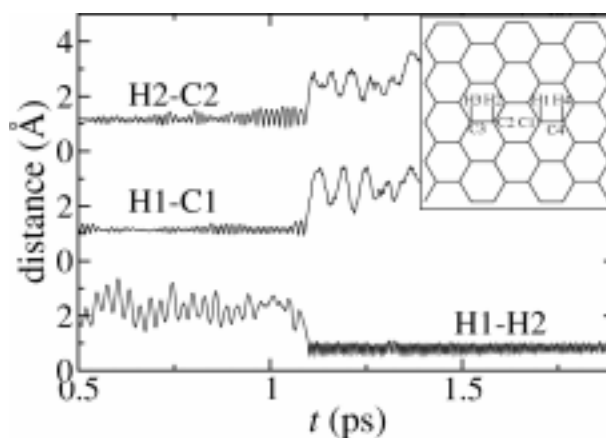
原田 晶子¹、下條 冬樹²、星野 公三³

¹ 広大本物圏、² 熊本大理、³ 広大総合科

水素は環境にやさしいエネルギー源として注目され、水素の貯蔵方法も含めて研究が進められている。水素の貯蔵方法に関して、近年、実験により水素雰囲気中でグラファイトを粉砕して得られるナノ構造化グラファイトに多量の水素が吸蔵されることが示された。水素吸蔵物質は、吸蔵量が多いことや軽量であることが応用上大切でありこの実験結果は重要だが、水素がナノ構造化グラファイトに吸蔵・放出される際のマイクロな機構は明らかになっていない。

最近、我々はグラファイトの層間に吸着した水素原子が放出されるマイクロな機構を調べるため温度 1727 K での第一原理分子動力学シミュレーションを行い、水素原子がグラファイトから脱離する過程を明らかにした[1]。

図に、炭素-水素および水素-水素原子間距離の時間変化を示す。右上の挿入図は、シミュレーションに用いたスーパーセル(炭素原子 128 個、水素原子 4 個)内の 4 層のグラファイト面のうち、水素原子が吸着したグラファイト面を表す。シミュレーション開始時には、水素原子 H1, H2, H3, H4 はそれぞれ炭素原子 C1, C2, C3, C4 と結合しており、原子間距離 1 Å 付近で振動している。約 1.1ps 後に H1-C1, H2-C2 間の距離は増加し、同時に H1-H2 間の距離は約 0.8 Å に減少する。これは水素原子 H1, H2 がグラファイトから脱離し水素分子を形成したことを示す。形成された水素分子は、グラファイト層間をかなり自由に運動するが、これは水素分子がグラファイトの外に放出される可能性があることを示している。さらに、系の電子状態を調べることで、脱離の過程で炭素-水素-水素-炭素の 4 原子間の電子密度が同程度になる”bridge state”を経由することが明らかになった。



この結果は、グラファイトに吸蔵された水素が高温で水素分子として放出される過程をシミュレーションではじめて再現したものであり、炭素系物質における水素の吸着・放出の研究の進展に寄与すると期待される。

[1] A.Harada, F.Shimojo and K.Hoshino: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005)2270.

Oral 11/25 AM04

アモルファス氷表面における CO と水素原子の反応

Hydration and deuteration of CO on amorphous water ice

渡部 直樹¹、日高 宏¹、長岡 明宏¹、○香内 晃¹

¹ 北大・低温研

星間分子雲中の固体微粒子表面に固体として存在する水、ホルムアルデヒド、メタノール等は、低温での表面原子反応によって生成されたと考えられてきたが、実験的な研究は限られていた。私たちは、CO 分子への水素原子逐次付加反応、 $\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \cdots (1)$ 、に着目し実験的な研究を行ってきた。ところで、最近 H_2CO や CH_3OH などの星間分子に、重水素が極度に濃集していることが見つかり注目をあびている (たとえば、 $\text{CH}_2\text{DOH}/\text{CH}_3\text{OH} \sim 0.3$ 。宇宙存在度は $\text{D}/\text{H} = 10^{-5}$)。今回は、a) アモルファス H_2O 氷が下地として存在するかどうかで、反応(1)がどうなるか、b) CO 分子への D 付加反応はどの程度の速度で進行し、星間分子の D 濃集を説明できるかどうかを議論する。

超高真空容器中の Al 基板を He 冷凍機で 8-20K に冷却し、純粋な CO、CO- H_2O 混合物を蒸着した。それに、マイクロ波放電で生成した H, D 原子 ($\sim 30\text{K}$) を照射し、組成の変化を FTIR でモニターした。H, D 原子のフラックスは $\sim 5 \times 10^{14}$ 個

cm⁻²s⁻¹であった。

純粋な CO に H を照射した場合、反応(1)は 8-10K までは、比較的速く進行したが、15K 以上では反応は起らなかった。いっぽう、CO-H₂O 混合物では、反応(1)は 20K まで起った。このことは、アモルファス H₂O 氷が何らかの触媒的な働きをしている可能性を示唆する(単に、H の付着係数を増加させているだけかもしれないが)。(CO→HCO の反応速度定数) / (H₂CO→CH₃O の反応速度定数) = $k_1(H)/k_3(H) = 2$ であった。

純粋な CO および CO-H₂O 混合物に D を照射した場合も、定性的には H 照射の場合と同様な傾向を示した。しかし、反応速度は全般的に小さく、 $k_1(D)/k_1(H) \sim 0.1$ であった。この結果を用い、反応 CO→HCO がトンネル反応であるとみなし、非対称 Eckart ポテンシャルを用いると、反応 CO→HCO の活性化エネルギーを推定することができた。

$k_1(D)/k_1(H) \sim 0.1$ であるという結果は、重水素が極度に濃集している星間分子の生成を、単純な CO への D 付加では説明できないことを意味している。そこで、CO+H と D を同時に照射する実験を 10K で行った。その結果、H₂CO や CH₃OH の D 体が、星間分子で観測されている値を説明できるくらい生成されることが明らかになった。さらに、D 体の生成機構を明らかにするために、H₂CO+D, CH₃OH+D, D₂CO+H, CH₃OH-d₁+H の実験も行った。この結果、H₂CO や CH₃OH の D 体は、H₂CO→HDCO→D₂CO, CH₃OH→CH₂DOH→CHD₂OH→CD₃OH のような H-D 置換反応で形成されることが明らかになった。

Oral 11/25 AM05

二重水素結合系における複合的トンネル効果

○関谷 博、迫田 憲治
九大院理

[序] DNA 塩基対などの二重水素結合をもつモデル分子系の二重プロトン移動(ESDPT)は、長年注目されて来た。最近、我々は、10 年来論争されてきた 7-アザインドール二量体(7AI₂)の ESDPT 反応機構が協奏的機構である明確な実験的証拠を提出した。同時に、二つのプロトンの運動における協同効果などこれまで注目されていない ESDPT の新しい側面を見出した¹⁻³。7AI₂ のような二重水素結合系においては、プロトン移動のトンネル効果だけではなく、励起移動におけるトンネル効果が観測される。ここでは、二つの複合的トンネル効果について紹介したい。

[実験] 超音速ジェット冷却された 7AI₂ 及び重水素置換体の電子スペクトルの測定を行った。また、ピコ秒レーザーで、励起状態単一振電準位の減衰を共鳴多光子イオン化分光によって測定した³。

[結果と考察] 重水素置換されていない 7AI₂-hh 及び NH 基を重水素置換した二量体を用いて ESDPT 速度の H/D 同位体効果を測定した。1 個の NH 基を D 置換した 7AI₂-hd の ESDPT 速度は 1/60、2 個の NH 基が ND 基に置換された 7AI₂-dd の反応速度は、7AI₂-hh の 1/720 である。このような顕著な同位体効果はトンネル効果による。ESDPT における同位体効果が 1 個のプロトン移動よりもかなり大きいことは、ポテンシャル曲面の形状が二重プロトン移動と単一プロトン移動では非常に異なることによる。7AI₂-hh 及び 7AI₂-dd の S₁-S₀ 遷移には一列しか観測されない。エキシトン相互作用によって振電状態が二重に分裂した場合には、gerade 対称をもつ状態への一光子遷移が禁制であるためである。しかしながら、7AI₂-hd の電子スペクトルには、励起が一つのモノマーユニットに局在化するために二つの電子遷移系列が観測される(図 1)。これらの結果から、7AI₂ の励起移動は、Förster 機構の weak coupling case に分類される²。この場合、励起移動座標に沿ったポテンシャルは二極小型となり、多次元的なトンネル効果によって振電状態の分裂が生じる。7AI₂-dd のゼロ点振動準位の二重陽子移動時間と励起移動時間は、それぞれ 1ns、3 ps と決定された。したがって、1 回の二重陽子移動の間に局在的に励起されたモノマーユニットのスイッチングが数 100 回生じることになる。このような複合的なトンネル効果の解明は、新しい研究課題である。

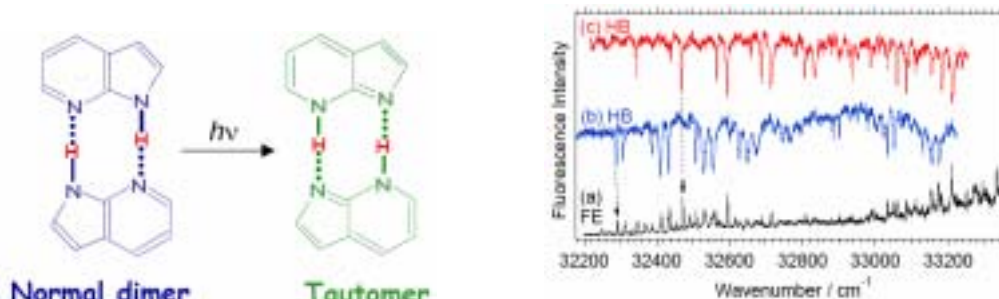


図 1. (a) 7AI₂-hh/-hd/-dd が混ざった試料の励起スペクトル。(b)、(c) は 7AI₂-hd と 7AI₂-dd のホールバーニングスペクトル。

- 1) H. Sekiya, K. Sakota, *Bull. Chem. Soc.* (Accounts) in press.
- 2) K. Sakota, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2718 (2005); *J. Phys. Chem. A* **109**, 2722 (2005).
- 3) K. Sakota, C. Okabe, N. Nishi, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245 (2005).

トリチウム固体中の蓄積 ^3He への負ミュオン移行率の温度依存性

Temperature dependence of muon transfer rate to the accumulated ^3He in T_2 solid observed in the muon catalyzed t-t fusion process.

松崎 禎市郎、石田 勝彦、河村 成肇^A、今尾 浩士^{A,B}、松田 恭幸、岩崎 雅彦、永嶺 謙忠^C、
加藤 岑生^D、須貝 宏行^D、中村 哲^E、瓜谷 章^F、原野 英樹^F、G.H.Eaton^G
理研、高エ研^A、東大理^B、California 大^C、原研^D、東北大理^E、産総研^F、RAL^G

理化学研究所は、英国 Rutherford Appleton 研究所 ISIS 施設内に理研-RAL ミュオン施設を建設し、そこで得られるパルス状大強度負ミュオンビームを用いて d-t 系および t-t 系のミュオン触媒核融合実験を行っている。この度、トリチウム (T_2) 固体標的を用いてミュオン触媒 t-t 核融合実験を行った。

負ミュオンはトリチウム固体標的の中に止まると $\text{t}\mu$ 原子を形成し、さらに $\text{t}\mu$ 原子は固体中で熱化しながら T_2 分子と衝突し $\text{tt}\mu$ 分子を形成する。t-t 核融合反応はその分子内で起こり、負ミュオンは再び自由になってミュオン触媒核融合過程を繰り返す。

一方、 $\text{t}\mu$ 原子は、固体中で熱化しながら固体中に蓄積した ^3He (トリチウム崩壊生成物) と衝突し、3 体の束縛状態である $\text{t}^3\text{He}\mu$ 分子を形成した後に、負ミュオンは t 原子から ^3He 原子へと移行して $\mu^3\text{He}$ 原子を生成する。

この実験では、トリチウム固体標的の温度を 5K-20K の範囲で変化させ、t-t 核融合率とミュオン移行率の温度依存性を測定した。その結果、t-t 核融合率には顕著な温度依存性は見られなかったが、ミュオン移行率には興味ある温度依存性が観測された。観測したミュオン移行率は 20K から 15K への温度下降に伴っては理論予測通りに上昇するが、14K から 11K へと温度を下げるに従い減少した。現在、この現象の解明を進めているところであるが、トリチウム固体中での ^3He 蓄積サイト、 ^3He 蓄積過程、 $\text{t}\mu$ 原子の熱化過程、 $\text{t}\mu$ 原子と ^3He との衝突確率、トリチウム固体結晶構造、等の温度依存性を検討する必要があると考える。

講演では、ミュオン触媒 t-t 核融合実験や実験結果について報告し、一つのモデルを用いて実験で得られたミュオン移行率の温度依存性を解釈することを試みる。

ワイドギャップ半導体の n 型電気伝導性起源についての μSR 法による研究

μSR study on the origin of n type conductivity in wide gap semiconductors

下村 浩一郎¹、門野 良典¹、西山 樟生¹、R.L.Lichiti²
¹高エネ研、²テキサス大

我々が日々実感しているように、現代生活は半導体を使いこなす技術の上にもますます深く依存するようになっている。もちろん、現在主に使われているシリコンを基盤にした技術は既に成熟したもののだが、より高速で、より低電力で、あるいはより過酷な条件で使えるものを、といった半導体材料の開発とその物性制御は依然として最先端の研究課題である。半導体の物性制御で一番重要なのはその伝導性の制御であるが、よく知られているように半導体の伝導性は非常にわずかの不純物で敏感に変わるため、そのような不純物原子の半導体結晶中における電子状態の理解は半導体物理の主要なテーマの一つである。そのなかでも次世代オプトエレクトロニクス、光触媒の母材料として、窒化ガリウム (GaN)、酸化亜鉛 (ZnO)、二酸化チタン (TiO_2) などのワイドギャップ半導体は近年、広く注目を集めている物質群である。

本講演では、これらの半導体において長年謎とされてきた、n 型電気伝導性起源について水素がドナーとなる可能性を示唆する最近の μSR 法による研究結果について紹介する。[1-3]

参考文献

1. K. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 255505 (2002)
2. K. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 135505 (2004).
3. K. Shimomura *et al.*, Physca **B** in press

有限温度領域での超流動と PdH(D)_x 系の水素状態相図Occurrence of Finite Temperature Range Superfluidity and PdH(D)_x Phase Diagram久保田 実¹、荒木 秀明²、原田 修治³¹東大物性研、²長岡高専、³新潟大工

高密度系での超流動現象は、これまでヘリウムの二つの同位体 ⁴He 及び ³He の液体、そして金属等の伝導電子系で研究されて来た。1995 年に実現、発見された稀薄気体系での超低温でのボーズ凝縮は、統計性によって起る量子凝縮相転移と粒子間の相互作用によって引き起こされる気液固体等の相転移との関係に着いて新たな視点を蘇らせた。1960 年代末から盛んに議論され、一時は多数の実験的取り組みがなされた固体水素でのボーズ凝縮と超流動観測の試みが、その当時は「見えざる本番」の序曲となり得たのは、昨年の固体ヘリウムでの超流動発見によってである。本講演では、ヘリウムと電子系以外の系でボーズ凝縮や超流動現象が起きうるのか、我々がこの 7-8 年に亘って研究して来た二つの系について紹介すると共に、両者に共通する有限温度領域で起る「超流動に似た現象」について報告する。これらの現象が本物の超流動であるかどうかの判定は今なお、多くの理論並びに実験研究の展開を必要としている。一つは、ガラス基盤上の He 薄膜の系で、2 次元超流動として良く知られる KT 転移がおこるよりも更に薄い単原子膜程度の「不活性層」と呼ばれて来た層での 2 次元相図と「超流動に似た現象」[1]であり、もう一方は、PdH(D)_x 系の所謂 50K anomaly と呼ばれる現象の周辺での出来事である。

これまでに知られている電荷を持たない系での超流動現象は、全て、ある転移温度 T_c 以下絶対零度まで超流動現象が続く。これは、理想系で起るボーズ凝縮現象と軌を一にするものである。電子系で見ればある有限温度領域でのみ起る超伝導現象は、超伝導と磁性が互いに拮抗する様な系で re-entrant superconductivity として知られている。磁化が顔を出さないヘリウム系であっても粒子間の相互作用によって起る気液固体の三態変化と量子凝縮現象が本質である超流動とは、入れ子になりうる事は想像がつく。が、実際にこれらを議論したものは最近まで皆無であった[2]。ここでは、最近我々が見いだした PdH_x 系での T_p 以上で起る有効質量減少の観測と、[1]で見られた矢張りある有限温度領域でのみ出現する「超流動に似た現象」を対比し、新たな超流動の可能性について議論したい。PdH_x 系では、これまで我々は水素濃度によって直線的に変化する相境界を比熱ピーク温度から見いだしたし、また、そのピークの大きさが、あたかも vacancy の密度に比例して大きさが変化する事を見いだしている。超流動や、ボーズ凝縮と関連している現象が起きているとすれば、必ず臨界温度が我々が見た T_p 以上の温度で見つかるはずである。これを見つめる実験的試みと、高温異常は、この系では大変小さくて見出すのが困難であろうという議論を紹介する。

Pd-H(D)合金の電気抵抗変化

Electrical resistivity change of Pd-H(D) alloys

山川 浩二

愛媛大工

水素を添加した Pd には“50K 異常”と呼ばれる 50K 近傍で種々の物性たとえば電気抵抗、比熱、ホール係数などが異常な振る舞いをする現象がある。これらの異常な振る舞いは中性子回折による研究から格子間位置にランダムに分布していた水素(重水素)がオーダーリングすることに起因することが判明している。電気抵抗は一般的には水素(重水素)のオーダーリングと共に減少するべきと考えられるがオーダーリングの初期に実際には増加している。以前報告したようにこの Pd 中の水素(重水素)のオーダーリングによる電気抵抗増加はオーダーリング初期のみに限られる。比較的低温領域での等温焼鈍では電気抵抗は極大値を取った後、減少する。すなわち、水素(重水素)の場合もオーダーリングすると電気抵抗は減少すると結論できる。

水素(重水素)のオーダーリングの初期の電気抵抗増加の原因を明らかにするために種々の降温速度、昇温速度での電気抵抗変化を測定した。結果の 1 例を図 1(a),(b)に示す。同一試料を、(a)では同じ速度 10K/min で冷却後、また(b)では 0.1K/min で冷却後、種々の速度で昇温して得られた電気抵抗曲線である。昇温速度が遅い場合に曲線は 2 個の極大を持つことが明らかである。(従来は 1 個の極大のみが報告されていた)

また、(a)図と(b)図で同一の試料、同一の昇温速度にもかかわらず異なった曲線になる。これらの結果はオ-ダ-領域の核生成及びそれらの成長で矛盾なく説明できる。

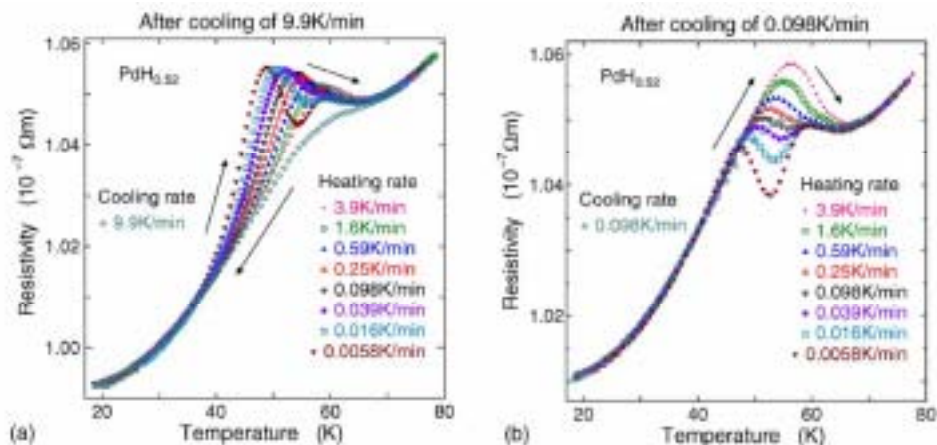


図1 同一試料を異なる冷却速度で冷却した後の、種々の昇温速度での電気抵抗曲線

Oral 11/25 PM04

希土類金属水素化物の電子転移

Electronic Transition in Rare-earth Metal Hydrides

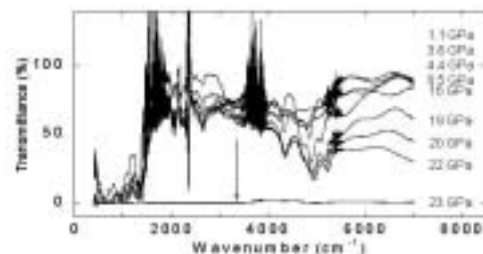
青木 勝敏¹、町田 晃彦¹、大村 彩子¹、綿貫 徹¹、中野 智志²、竹村 謙一²
¹ 原研機構、² 物材機構

希土類金属 (La, Y) は水素化反応によって絶縁体に転移することが知られている。水素原子は hcp もしくは fcc 金属格子の四面体サイトをまず占有し (MH₂)、次に八面体サイトを占有する (MH₃)。金属-絶縁体 (M-I) 転移は 3 水素化物形成過程で起こり、バンドギャップ ~2eV の可視光領域で透明な絶縁体が生成する。3 水素化物の電子バンド構造計算による M-I 転移の機構解明研究は転移が発見された 1996 年以降、精力的に行なわれているが ~2eV のギャップ形成の再現には成功していない。

高圧実験の目的は二つである。絶縁体である 3 水素化物を加圧し、金属格子の収縮あるいは構造転移に伴う光学ギャップを測定し、構造と電子状態の関係を系統的に調べることが一番目の目的である。二番目の目的は、より高い圧力下で 3 水素化物のバンドギャップを閉じ、金属状態を実現することである。s(H)-d(Y) 混成によってギャップが開いて絶縁体になる、というバンド計算の結果から、高圧下でバンドオーバーラップによって出現する金属は水素の 1s 軌道がフェルミ面形成に関与した「1s 金属」として特徴付けられるであろう。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて、流体水素と金属の高圧反応による水素化物の合成と X 線回折による高圧結晶構造測定および光吸収測定による水素-金属結合状態と電子遷移状態の観測を、Sc, Y, La を対象に室温下、~50GPa までの圧力領域で行なった。その中で、YH₃ は 10GPa 付近で hcp-fcc の構造相転移を、さらには高圧 fcc 相は 23GPa で I-M 転移を起すことが観測されている。

YH₃ の I-M 転移は、バンドギャップが圧力上昇に伴って連続的ではなく、23GPa で不連続に閉じるという特徴を持つ。さらに、転移前後で fcc 金属格子の構造変化は無く、格子定数の不連続な変化も観測されていない。従って、I-M 転移の機構としては水素原子位置の不連続変位による s-d 混成状態の変化が考えられる。金属格子を保ったまま水素原子の変位による電子転移は光照射によるスイッチング現象などの可能性を含んでおり、興味が持たれる。ラマン散乱測定による転移前後の水素原子振動状態の測定など、実験による機構解明を今後目指していく。



YH₃ の赤外透過スペクトルの圧力変化。23 GPa で不透明になる。

P01

新規第一原理計算手法による水溶液中の酸化還元反応解析

Redox reactions in aqueous solution by new ab-initio molecular dynamics methods

館山 佳尚¹、J. Blumberger²、M. Sprik³、大野 隆央¹

¹物材機構、²ペンシルバニア大学、³ケンブリッジ大学

溶液中の酸化還元反応は電池、腐食、触媒、光合成など最近注目されている様々な現象の重要な素過程である。我々はこれまで酸化還元反応の中でも特に電子移動反応に着目し、その反応において重要となる酸化還元電位や再配置エネルギーなどの諸物理量及び反応の微視的過程を予言できる新しいタイプの第一原理計算手法の開発及びその精度実証を行い、一定の成果をあげてきた。[1] それらの手法—「グランドカノニカル第一原理 MD 手法」及び「第一原理 MD 手法+エネルギーギャップ則」—は、従来の電子移動理論の研究でよく用いられている線形応答仮定や溶媒の連続体モデル・分子の点電荷モデルといった近似を原理的に超えるものとなっており、そこで得られる結果は電子移動反応に関する基礎的理解の進展に大いに寄与することが期待されている。

このような電子移動に加えてプロトン移動もまた溶液中の酸化還元反応の重要な要素である。我々は最近このプロトン移動の関連する溶液中の電子移動反応の諸物理量の計算にも取り組み始めた。本発表ではその一環として行った、水溶液中での水分子の解離が絡んだ遷移金属錯体の酸化還元反応に対して、上記の新規第一原理計算手法を用いて行った解析について、その手法論も交えながら報告する。

[1] Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik, and I. Tavernelli, *J. Chem. Phys.* vol. 122, article no. 234505 (2005).

P02

ナノ多孔質ガラスに閉じ込められた過冷却水素の固化圧力測定

Measurements of freezing pressure of supercooled liquid H₂ confined in a nano-porous glass

石井 洋典、柴山 義行、白浜 圭也

慶応大理工

水素(H₂)は質量が小さいため低温ではヘリウムよりも強い量子効果が期待されるが、現実には分子間相互作用のため固化が起こり、顕著な量子性は観測されない。しかし液体水素の固化を抑制して過冷却液体状態を保つことができれば、低温でボース・アインシュタイン凝縮(BEC)および超流動を起こす可能性が指摘されている[1]。これまで、水素を孔径6–8nm程度の細孔をもつ多孔質ガラス(Vycor)に閉じこめることで9–11K程度までの過冷却が報告されているが、BECや超流動を示す結果は得られていない[2]。

我々は、より低温まで過冷却させて量子液体状態を実現することを目的として、直径2.5nmのナノ細孔を有する多孔質ガラス(Gelsil)に閉じこめた水素(p-H₂)の圧力測定を行っている。圧力からは多孔質ガラス中水素の圧力温度相図(固液転移線)を決定でき、BECや超流動転移に関する知見が得られると考えている。

圧力測定は、多孔質ガラスを入れたベリリウム銅製密閉型試料セルとヘリウムクライオスタットを用いて行う。セルの一端はダイヤフラム型圧力計になっており、多孔質ガラス中水素の圧力を直接測定できる。実験では、まず15Kに保たれた触媒セルでオルソ-パラ変換を施したp-H₂をセルに導入し、導入管内の水素を冷却することで固化させて管をブロックし、セル内の水素のモル数が一定の状態にする。その後冷却・昇温を行い、圧力を測定する。

測定結果の一例を図1に示す。まずセル内のバルク水素の固化が起こり、固液共存線に沿って圧力が低下する。バルク水素の固化が終了すると圧力は固液共存線を離れ、更に冷却すると11.6 K(A点)および9.4 K(B点)で圧力に異常(ディップ)が見られる。この圧力異常は昇温時には見られなかった。

この異常の原因を調べるため、セルに多孔質ガラスの代わりに同じサイズの銅ブロックを入れ、セル内にバルク水素のみ存在する状況でも測定を行った(図2)。この場合、多孔質ガラスで見られた圧力異常は観測されなかった。従って圧力の異常は多孔質ガラスに閉じこめられた水素によるものであると結論されるが、その詳細については検討中である。

[1] V. L. Ginzburg and A. A. Sobyanin, *Sov. Phys. JETP Lett.*, **15**, 242 (1972).

[2] R. H. Torii *et. al.*, *Phys. Rev. B*, **41**, 7167 (1990); D. J. Brewer *et. al.*, *J. Low. Temp. Phys.*, **101**, 317 (1995);

M. Schindler *et. al.*, *Phys. Rev. B*, **53**, 11451 (1996).

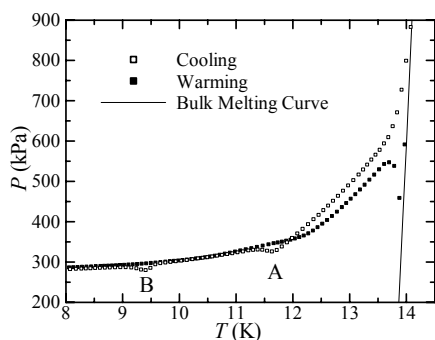


図1 多孔質ガラスを入れた場合の圧力変化

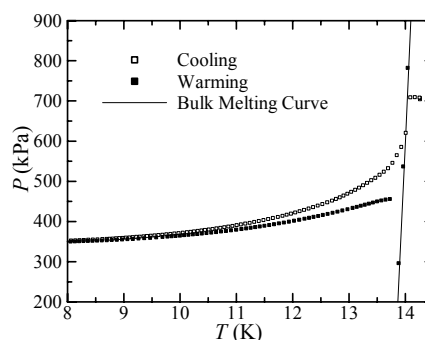


図2 銅ブロックを入れた場合の圧力変化

P03

Muon Transfer Reaction Studies in Solid Hydrogen and Deuterium Films with Argon Ions Implanted Non-Uniformly

ストラッサー パトリック¹、松崎 禎市郎²、石田 勝彦²、松田 恭幸²、岩崎 雅彦²、永嶺 謙忠³
¹高エ研、²理研、³California 大

At the RIKEN-RAL Muon Facility, an experiment was developed to perform X-ray spectroscopy with muonic atoms formed from ions implanted in solid hydrogen films. This project is part of an experimental program to extend muonic atom spectroscopy to the use of nuclear beams, including in the future RI beams, to produce radioactive muonic atoms.

This experimental setup was first used to investigate solid state effects in pure solid deuterium appearing in the scattering of muonic deuterium atoms ($d\mu$) at low energy. A series of measurements were performed with argon ions implanted non-uniformly in pure solid deuterium films to study the diffusion process of $d\mu$ atoms by varying the distance between each implantation region. Even with a non-uniform target, very strong muon transfer $\mu\text{Ar}(2\rightarrow 1)$ X-rays at 644 keV can be detected. Because of the strong reduction of the Bragg cross-section at low $d\mu$ collision energy in solid deuterium, the $d\mu$ atom mean-free-path is strongly increased, resulting in a very long diffusion length. A $d\mu$ atom diffusion length of nearly 20 μm could be extracted, which is consistent with the predicted value based on calculated cross-sections.

Similar measurements are now in progress with a pure solid hydrogen film. The latest experimental developments will be reported.

P04

Ab initio 経路積分法による二水素結合クラスター およびその同位体効果の解析

H/D isotope effect on the dihydrogen bond by *ab initio* path integral molecular dynamics simulation

○林 愛子¹、志賀 基之^{2,1}、立川 仁典^{1,3}
¹横浜市大院、²原研、³JST PRESTO

【序】近年、 $\text{CH}\cdots\pi$ 型や二水素を含めた新たなタイプの水素結合が注目を集めている。中でも我々は $\text{N}^{\delta-}\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{Be}^{\delta+}$ といった二水素結合を持つ $\text{NH}_4^+\cdots\text{BeH}_2$ を解析してきた^[1]。他にも C や Li を含んだ $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HLi}$ といった二水素結合系も報告されている。LiH の関与する分子間力は二水素結合だけでなく、 $\pi\cdots\text{Li}$ 結合も見出されている。そこで本研究では、アルカリ金属に対する $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HM}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の構造、電子状態の変化を解析する。さらに、*ab initio* 経路積分法を用いて、温度効果、量子効果および同位体効果の影響も解析する。

【方法】 $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HM}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) における平衡構造および遷移状態の構造最適化を MP2/6-311++G** レベルで行った。さらに核の量子効果を考慮するために、*ab initio* 経路積分 (PIMD) 法^[2]を用いた。PIMD 法では、核の量子性を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って古典粒子の集まり (ビーズ) として表現する。計算には、 $\Delta t=0.1\text{fs}$ で 10000steps の熱平衡状態に達した後、40000steps 分の核配置をサンプリングした。温度は 300K に設定し、電子状態は MP2/6-311++G** レベルで評価した。

【結果】構造最適化した $C_2H_2 \cdots HM$ ($M=Li, Na, K$) の様々な構造を図 1 に示す。 $M=Li, Na$ の場合では、(I) のような二水素結合型よりも (II) の $\pi \cdots M$ 結合型の方が安定であることがわかった。一方、 $M=K$ の場合、(II) は遷移状態であり、(IV) のような最安定構造が見出された。これは KH 分子が LiH 分子に比べて分極が大きくなり、 $H \cdots H$ の二水素結合と $\pi \cdots K$ の結合といった 2 つの結合によって、安定化したためと考えられる。

また PIMD 法では核の温度効果、量子効果を考慮することによって、 $M=Na$ の場合でも (IV) のように二水素結合も形成するということがわかった。H/D 同位体効果の結果は当日発表する。

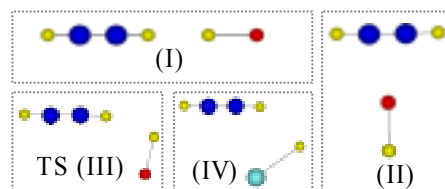


Figure 1. Schematic illustration of different possible geometries of $C_2H_2 \cdots HM$ ($M=Li, Na, K$) system (equilibrium and TS geometries).

- [1] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 54 (2005).
 [2] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **121**, 5985 (2004).

P05

高圧下における固体酸 $CsHSO_4$ のプロトン伝導と構造

Protonic conductivity and structure of solid acid $CsHSO_4$ under high pressure

山脇 浩、藤久 裕司、竹谷 敏、坂下 真実、千勝 雅之、本田 一匡
 産総研 計測フロンティア研究部門

硫酸水素塩などの無機固体酸は電荷キャリアとなる水素イオンを自ら有するプロトン伝導体である。その伝導機構は、硫酸四面体イオンの回転と水素結合を介したプロトン移動の 2 つの過程から成ると考えられており、四面体イオン間距離や水素結合ネットワークなどの結晶構造とプロトン伝導速度は密接に結びついていると考えられる。硫酸水素セシウム ($CsHSO_4$) は典型的な固体酸プロトン伝導体であり、常圧では II 相(単斜晶)から超プロトン伝導相である I 相(正方晶)へ $140^\circ C$ で転移することが知られている [1,2]。高圧下においてもいくつかの相の出現が報告され、超プロトン伝導の可能性が示唆されている高圧相もある [3]。しかし、相境界は明確でなく、提唱されている空間群も信頼できる結果とはいえない。我々は、温度-圧力相図、構造の圧力変化を明らかにし、各相におけるイオン伝導性を測定することで、プロトン伝導と構造の関係を明らかにすることを目的としている。高圧下でのラマン散乱スペクトルや粉末 X 線回折測定により、文献で報告されていた $CsHSO_4$ の各相の相転移圧力を改め、新しい相を発見するなど新しい温度-圧力相図を作成している。圧力による室温 II 相の構造変化からは四面体イオンの向きが変わり近接酸素間距離の順序が入れ替わる事などが明らかとなり、構造変化とプロトン伝導性との関係に興味もたれる。現在、高圧下での $CsHSO_4$ 各相の構造決定とイオン伝導測定を進めている。

参考文献

- [1] A. I. Baranov et al., *JETP Lett.* **36**, 459 (1982).
 [2] T. Norby et al., *Solid State Ionics* **77**, 105 (1995).
 [3] E. G. Ponyatovskii et al., *JETP Lett.* **41**, 139 (1985).

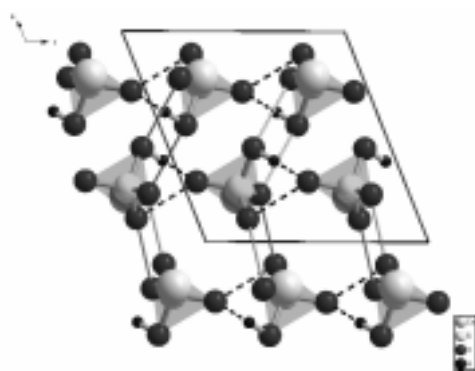


Fig. 1 Structure of $CsHSO_4$ phase II at 1.9 GPa and room temperature.

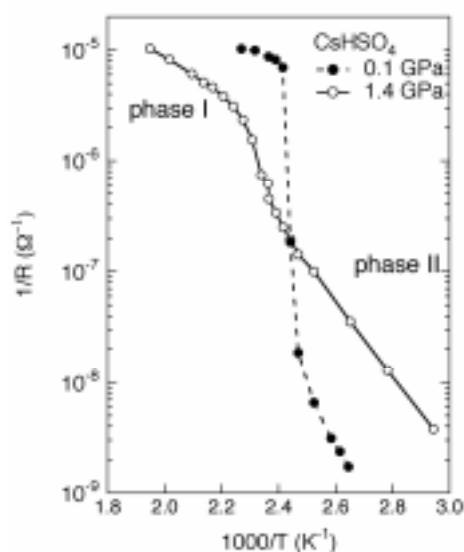


Fig. 2 Relative change in the ionic conductivities of $CsHSO_4$ at 0.1 GPa and 1.4 GPa.

4.2 K γ 線照射固体パラ水素中 H_2^+ コアクラスターの減衰挙動及びその機構

Decay behavior and mechanism of H_2^+ core cluster in γ -ray irradiated solid p- H_2 at 4.2 K

刈谷 奏¹、牛田 考洋¹、北野 利明¹、熊田 高之²、熊谷 純¹
¹名大院工、²原子力開発機構基礎セ

【緒言】1996年に宮崎らは4.2 K γ 線照射固体パラ水素(p- H_2)中に4本の ESR シグナルを観測し、それらを H_2^- によるものと同定した。その後これらのシグナルは H_2^- , $H_2^+(H_2)_2$ のどちらでも説明が付き、同定には至らなかった。2004年に我々は o- D_2 ($I=0, 2$) を高純度 p- H_2 に添加し、o- D_2 によるクラスター起因の超微細構造の観測の有無から同定を試みた。その結果、従来観測されていた4本の ESR シグナル以外に新たに複数の多重線の観測に成功し、宮崎らが報告した4本線を $H_2^+(H_2)_2$ であると同定した。この4本のシグナルは D_2 を添加すると速く減衰する。宮崎らはこの減衰機構を H_2^- から電子バブルへの変換と考えていたが、 H_6^+ となった今、新たな機構の解明が必要となった。本研究では o- D_2 添加により新たに観測された各 ESR シグナルの減衰挙動から生成化学種の同定を試み、また減衰機構についても考察したので報告する。

【実験】測定用石英セルに para- H_2 (合成核スピン $I=1$), He (0.1%), ortho- D_2 (1, 8%, $I=0, 2$) を封緘し、4.2 K で γ 線を 2.88 kGy 照射後、ESR 測定した (JEOL RE1X)。

【結果と考察】図1において観測された各 ESR シグナルの減衰速度を比較すると、B, C, D の3種類に分類でき、その速度は $B > C > D$ となった。この減衰挙動の相違、及びシグナル解析から D_2 未添加の場合でも観測されたシグナル (B1~2) を H_6^+ 、o- D_2 を添加した場合観測されたシグナル C1~7, D1~4 をそれぞれ H_2^+ (p- H_2) (o- D_2)、 H_2^+ (o- D_2)₂ と同定した。o- D_2 を添加したサンプルにおいて、 H_6^+ の減衰速度定数は $32 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2^+ (p- H_2) (o- D_2) では $8.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2^+ (o- D_2)₂ では $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と o- D_2 の置換数が多くなるほど減衰が遅くなる。従って、 H_6^+ の両端の H_2 が順に D_2 へ置換されているものと推察される。一方、 H_2^+ (o- D_2)₂ の減衰については、照射固体水素の主生成物である水素原子と反応して、 H_3^+ と 2 o- D_2 になっていると考えている。

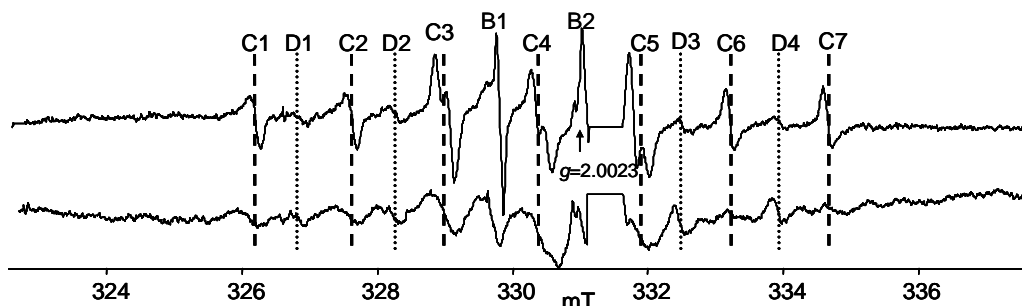


図1. γ 線照射 o- D_2 (1.8%) - He (0.1%) 混合固体パラ水素の ESR スペクトル

照射固体パラ水素中に生成する $H_2^+(H_2)_n(o-D_2)_{2-n}$ ($n=0, 1, 2$) の ESR 観測とその解析

Experimental observation of $H_2^+(H_2)_n(o-D_2)_{2-n}$ ($n=0, 1, 2$) in γ -irradiated solid parahydrogen

熊谷 純¹、刈谷 奏¹、稲垣 宏樹¹、北野 利明¹、熊田 高之²
¹名大院工、²原子力開発機構基礎セ

1995-96年に宮崎等は4.2 Kの γ 線照射固体パラ水素中に4本の ESR シグナルを観測し、これらを para, ortho- H_2^- と同定した。 H_2^- の状態は不安定で気相では存在しない。固体水素中に最も簡単な分子アニオンである H_2^- が存在するという報告は理論家からも注目されたが、報告された g 値が H_2^- であることと矛盾すること、超微細結合定数の値が、計算で求めた $H_2^+(H_2)_2$ の値と非常に良く一致するなどの報告が相次いで出された。しかし、実験による宮崎等の報告の検証は行われていない。もし $H_2^+(H_2)_2$ が生成しても両端の H_2 がパラ水素の場合は合成核スピンが0であるから超微細構造が観測できず、化学種を同定は難しい。本研究では、オルソ重水素 (o- D_2 : $I=0, 2$) を高純度パラ水素に添加した。o- D_2 ($I=2$) の置換した $H_2^+(H_2)$ (o- D_2) 又は H_2^+ (o- D_2)₂ 生成していれば、o- D_2 による超微細構造の現れた ESR シグナルが観測されるはずである。一方アニオン種ならば、クラスター形成に由来する超微細構造は見られないはずである。以上の考えに基づ

き、ESR 測定用セルに p-H₂ と He (0.1 %) と o-D₂ (1.3 %) を封緘後、試料を液体 He (4.2 K) に浸して固体パラ水素を作成し、名大コバルト 60γ 線照射施設にて照射後に ESR 測定を行った。D₂ を添加していない系では*で示した 4 本線しか観測されないが、o-D₂ 添加によって他に新たな多重線を観測し、o-H₂⁺(H₂) (o-D₂) 及び o,p-H₂⁺(o-D₂)₂ と同定できた (図 1)。o-H₂⁺(H₂) (o-D₂) においては、p-H₂ と o-D₂ では質量が異なるために非対称となり、中心の o-H₂⁺ の対電子分布は 2 つの H 上で異なるものになることもわかった。本研究で観測されたシグナルは、D₂⁻ や H₂⁻ のような単分子アニオンでは解積不可能であり、宮崎らの報告した ESR シグナルは、H₂⁻ ではなく H₂⁺(p-H₂)₂ カチオンクラスターであることが明らかになった。

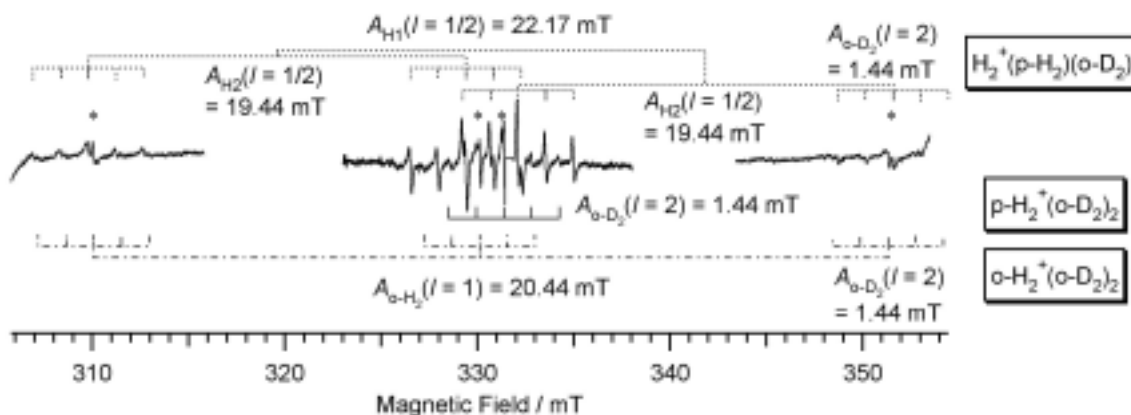


図 1 4.2 Kγ 線照射 p-H₂-o-D₂(1.3%)-He(0.1%) の ESR スペクトル

P08

低速陽電子ビームによる Ni(111)水素吸着層の研究

The study of adsorbed hydrogen on Ni(111) surface by slow positron beam

広田 幸二¹、大石 陽次郎²、金沢 育三³、福谷 克之⁴、野沢 清和⁵、小森 文夫⁶
^{1,2,3} 東大物物理、⁴ 東大生研、^{5,6} 東大物性研

固体表面における表面の吸着原始の動的挙動の現象の解明は、表面科学の重要な課題のひとつである。とりわけ、固体表面と水素の相互作用については、科学的、工業的に興味深い。陽電子消滅オージェ電子分光 (PAES)、反射高速陽電子回折 (PHEPD)、陽電子誘起イオン脱離といった陽電子を用いた研究手法は、陽電子が表面研究における強力なプローブであることを示している。本研究では、再放出陽電子のエネルギー分布測定を行った。低速陽電子ビームラインを用い、輸送過程で単色とした陽電子を試料に入射させる。加速エネルギーは 2KeV とし、試料にはイオンスッパタリング、フラッシングを繰り返し、よく清浄した Ni(111) と、水素吸着 Ni(111) について比較評価した。試料に正電位をかけ、試料前にグラウンドレベルのメッシュを置くことで、試料表面からの正荷電粒子はメッシュ方向に加速される。その延長上にチャンネルトロンを設置することで、正荷電粒子である再放出陽電子についての測定が可能となっている。またチャンネルトロン直前に設置した電位可変メッシュにより、再放出陽電子のエネルギー分析を行う。清浄表面と水素吸着表面を比較したとき、水素吸着表面において水素吸着効果による陽電子仕事関数の変化を確認しその値を見積もることが出来た。

P09

多成分量子モンテカルロ法による陽電子化合物の理論的解析

○北 幸海*、前園 涼**、立川 仁典*、†

*横浜市大総合理学研究所、**物質・材料研究機構、†JST さきがけ

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突するとそのスピン状態に応じて、2~3 個の光子を放出し消滅する(対消滅)。この光子を検出することで物質の性質を探る陽電子消滅法は、構造欠陥や固体表面等の結晶に対する解析や、原子・分子の電子状態を探るプローブ等の物性研究への応用から、陽電子断層撮影法 [PET: Positron Emission Tomography] 等の医学・生理学への応用まで、非常に幅広い応用が行われている [1]。固体や液体に入射された陽電子は、対消滅を起こす前に電子散乱やフォノン励起によりエネルギーを失って周囲と熱平衡に達する。この陽電子の衝突によりエネルギーが蓄積された領域(陽電子スパー)内では、イオン化や励起原子・分子の生成、電子と陽電子が結合したポジトロニウム [Ps] 形成、および Ps と電子受容体の Ps 化合物形成など、様々な反応が進行する事が知られているが、陽電子が結合した事による電子状態の変化や構造変化等に対する知見は、十分明らかにはなっていない。

陽電子を理論的に取り扱う手法としては、多成分分子軌道 [MCMO] 法が良く用いられる[2]。MCMO 法は、プロトン・陽電子といった軽い粒子の量子効果を直接取り込むために、電子に対する分子軌道の概念をそれらの粒子にも拡張させたものである。陽電子を“正電荷を持った粒子”に置き換える事により、MCMO 法による陽電子化合物の理論計算を行う事が可能となる。しかし従来の手法では、電子-プロトン相関に比べて電子-陽電子相関を十分取り込む事が難しく、電子-陽電子相関を正しく記述し得る、十分正確な波動関数が必要である事が報告されている[3]。第一原理量子モンテカルロ [QMC] 法、特に拡散モンテカルロ [DMC] 法は、系の正確な波動関数を記述する手法として、現在最も有望な候補である[4][5]。本研究の研究目的は、この DMC 法を電子だけでなく多成分系に拡張した、多成分量子モンテカルロ法 [MCQMC] の開発を行う事である。発表では [LiH;e⁺] 系や [CH₃⁻;e⁺] 系に適用する試みについて報告を行う。

Reference:

- [1] 日本アイソトープ協会、陽電子計測の科学(1993)、立川仁典・季村峯生・L. Pichl「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学 (東京化学同人), vol.414, 44-50 (2005).(in Japanese)
 [2] P. E. Cade and Abbas Faradel, J. Chem. Phys. **66** 6(1977)
 [3] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057(1996)
 [4] K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M.D. Towler and R.J. Needs J. Chem. Phys., **121**, 7144 (2004)
 [5] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr. and P. J. Reynolds, “ Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry ” (World Scientific, 1994)

P10

核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発

Development of Multi-component Density Functional Theory

○宇田川 太郎¹、立川 仁典^{1,2}

¹横浜市大院理、²JST-さきがけ

[Introduction] 水素結合系や水素移動反応に代表されるように、水素は幅広い領域で重要な役割を担っており、特に水素原子核自身の量子性が重要であることが見出されるようになった。我々は現在までに、分子軌道の概念をプロトンなどの軽い粒子に拡張した多成分分子軌道 (Multi-component molecular orbital: MC_MO) 法を開発し[1]、C-H...O 型水素結合における幾何学的同位体効果の理論的予測[2]など、様々な応用計算を実行してきた。MC_MO 法では核を量子力学的に取り扱うため、平均場近似を超えるためには電子相関のみならず電子-核相関、核-核相関といった興味深い多体効果を新たに考慮する必要がある。このような多体効果を取り込むため、我々は既に MP 法や CI 法[3]を適用したが、精密解への収束性や莫大な計算量といった課題が浮上してきた。そこで本研究では、このような多体効果を効率的に取り込むために、密度汎関数理論を多成分系に拡張する、多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発を試みる。

[Theory] プロトンを量子力学的に取り扱う場合のハミルトニアンは、以下のようになる。

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{p=1}^{N_p} \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^{N_p} \sum_{q>p}^{N_p} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{r_{ip}} \quad (1)$$

ここで添え字 e, p は、それぞれ電子とプロトンに関する項を示す。多成分 Hartree-Fock (HF) 法では、全波動関数を電子波動関数とプロトン波動関数の積で表す。通常の分子軌道法と同様に、HF 方程式に基底関数展開を導入することにより、多成分 Roothaan 方程式が導出される。電子、プロトンに対する Roothaan 方程式を同時に解くことで、電子だけでなくプロトンをも量子力学的に取り扱った場合のエネルギー、波動関数が求められる。

MC_DFT 法では、電子相関については既存の汎関数で評価する。また、核-核相関は寄与が小さいため、無視することが可能となる。しかしながら電子-核相関は無視できず、電子-核相関用の新たな汎関数を作成する必要がある。そこで本研究では Colle-Salvetti 型関数を用いた LYP 相関関数[4]に着目する。LYP 相関関数では、電子相関に関して HF の 1 体および 2 体の縮約電子密度を用いる。これを電子-核相関へと拡張し、相関エネルギーの各パラメータを fitting しなおすことによって、電子-核相関をも評価することが可能になると期待される。さらに MC_MO 法と MC_DFT 法を組み合わせることにより、MC_BH&HLYP 法を定義する。この場合の Fock 演算子は

$$f_{MC_BH\&HLYP} = (f_{MC_HF} + f_{MC_BLYP}) * 0.5 \quad (2)$$

となる。現在は、プログラムの開発を行っている最中であり、結果については当日発表する。

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, and K. Iguchi, **Int. J. Quantum Chem.** **70**, 491-501 (1998), M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, **Chem. Phys. Lett.** **290**, 437-442 (1998).
 [2] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, U. Nagashima, **Chem. Phys. Lett.** **389**, 236-240 (2004).
 [3] M. Tachikawa, **Chem. Phys. Lett.** **360**, 494-500 (2002), M. Tachikawa, H. Sainowo, K. Iguchi, and K. Suzuki **J. Chem. Phys.** **101**, 5925-5928 (1994).
 [4] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, **Phys. Rev. B** **37**, 785-789 (1988).

低温度領域下におけるパラジウム中の水素の動的振舞い；
捻じれ振り子実験から

**Dynamical behavior of hydrogen in palladium in low temperature region
by means of torsional oscillator method**

今井 彰夫¹、原田 修治²、Andriy Penzev³、久保田 実³

¹新潟大自、²新潟大工属、³東大物性研

パラジウムは水素を多量に吸蔵する金属であり、水素はPdのOサイト格子間を占める。この水素の特徴として、質量が軽いため量子効果が顕著に現れる。例えば、低い温度でも大きな拡散係数を持つことから、水素の量子効果は比較的高い温度まで現れると考えられる。また、水素の高濃度領域においては、波動関数の系全体に亘る重なりにより、量子凝縮が起こることが期待される。これまで我々はPd中の水素の状態を調べるため、水素化によるエントロピーの変化に関する情報を比熱の精密測定により得てきた。低温度領域において55K異常と呼ばれる現象が知られ、この現象はこれまでPd中水素の規則-不規則転移によるものだと考えられてきた。しかしながら、我々の比熱測定で得られた比熱のピークの温度依存性とエントロピーの変化の解析から、従来の考え方では説明できないことが分かった¹⁾。だが、比熱から水素原子の量子的な運動状態に関する情報を分離することは困難であり、この実験結果からだけでは、水素の状態についての明確な結論が得られない。そこで、水素の運動状態を直接観測するために、超流動の研究に使用されてきた高感度捻じれ振り子(Torsional-Oscillator、以下TO)を用い研究を行っている。これまでに行ったTOの予備実験から、55K異常が現れる温度以上において水素の有効質量が軽くなる方向への共振周波数のシフトと、このシフトに対応する温度でのQ値の鋭い低下から大きなエネルギー散逸が認められている。しかしながら、この予備実験はGEワニスを用いて試料を固定して行ったものであり、十二分な注意を払ってはいるが、試料の取り付けが一定せず、再現性に問題があった。そこで、この問題を改善し、再現性の良い測定を行うことを目的とした。

他方、近年、固体状態の⁴Heにおいて超流動現象が認められるとの実験的な報告がM. Chan等によりなされた²⁾。さらに、D. E. Galli等により、固体He中の空格子と格子間He原子の対がこの有限温度での超流動に対して、重要な役割を担うことが理論的な立場から報告されている³⁾。金属中の水素の状態は固体⁴Heとは異なるが、高濃度状態での水素原子に対し、量子統計に由来する巨視的な量子現象が期待される。発表ではこれらの測定結果から、Pd中の水素の運動状態について議論を行いたい。

この実験は、東京大学物性研究所・久保田研究室との共同利用プログラムで行われた。

(1) H. Araki, S. Harada, M. Kubota, J. Phys. Chem. Sol. 61(2005)1490-1492

(2) E. Kim and M. H. W. Chan, Nature 427 (2004) 225.

(3) D. E. Galli, L. Reatto, J. Low Temp. Phys. 124 (2001) 197

2次元水素結合系四角酸中の μ SR

μ SR in 2-Dimensional Hydrogen Bonding System: Squaric Acid

西山 樟生¹、下村 浩一郎¹、西山 純江¹、髭本 亘²、久保 謙哉³

¹高工研、²原研、³ICU

四角酸は非常に2次元性の強い水素結合系としてよく知られている。軽い水素の同位体であるミュオンの四角酸中における占有位置、拡散などの挙動を明らかにするために単結晶の四角酸を標的とし、ゼロ磁場 μ SR法を用いて、ミュオンスピンの緩和の温度変化の測定を行った。

その結果低温において、ミュオンは水素と結合していない酸素と結合し μ -O ボンドを形成するが、300Kでは本来水素の入っているサイトに入れ替わって入っていることが、核磁気双極子による幅の結晶軸依存性の計算と実験(図1)から明らかになった。また低温の占有位置からのミュオンの移動は100Kから始まっており、220K近傍で双極子幅またはミュオン緩和が最小になっている。水素の秩序化の温度380K前後で緩和に変化が見られているが、核磁気双極子幅の計算からは、説明できていない。

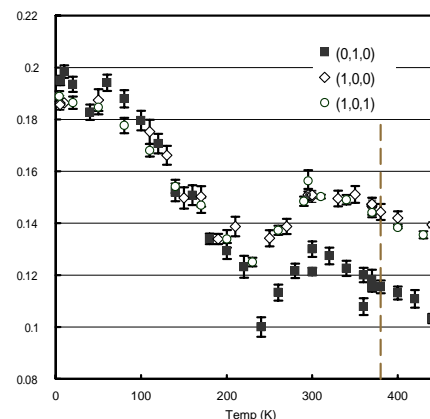


図1、四角酸中のミュオンの緩和幅

**Si(001)表面における水分子の解離反応および H/D 交換反応：
水素結合形成による反応性変化の理論計算による検討**

**Dissociation of Water Molecules and H/D Exchange Reaction on Si(001) Surface :
Hydrogen Bond Formation and Change in Reactivity**

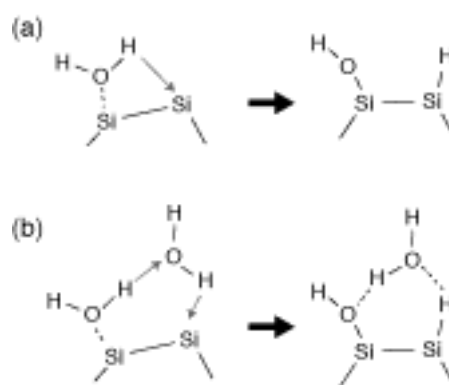
赤木 和人¹、加藤 浩之²、川合 真紀²、常行 真司¹

¹東大院理、²理研

水素結合は水分子同士を結び付けるだけでなく、それ自身がプロトンの伝達経路として働かう点で興味深い。このプロトン伝達は、水分子の HOMO-LUMO と強く相互作用できる分子軌道を持つ溶質分子や固体表面と接触したとき、あるいは水素結合ネットワークにおいて H と OH の数のバランスが崩れたときに著しく活発になり、「水分子集団」として化学反応性が大幅に増す。

Si(001) 清浄表面は表面科学の分野ではよく用いられる試料である。また、水分子は真空容器の汚染物質であり、Si(001) 清浄表面でも容易に解離吸着して欠陥を生成するため嫌われがちな物質である。しかし、水分子の Si(001) 清浄表面での解離吸着の進行を詳細に調べてみると、水分子が集団を作ったときに反応性を増すメカニズムが明らかになってきた。このとき、反応前の水素結合では酸素-酸素間距離の 10%以上の短縮と、この酸素-酸素間でプロトンが感じるポテンシャルの平坦化を伴う強い変性が生じていることは特徴的である。

今回われわれは、(1)低温で表面に水分子を凝集させると、室温の真空条件下での場合と比べて残存した孤立 dangling bond の数が減少するという実験結果や、(2)水の解離吸着で生じた Si(001) 表面の Si-OH は、Si-H と異なり、凝集した水分子との間で H/D 交換反応を容易に起こすという実験結果に対し、密度汎関数計算による理論的アプローチを行ない、凝集した水分子間に形成される水素結合の役割に注目した議論を行なう。



図：水分子の(a)単分子過程による解離吸着と(b)2分子過程による解離吸着。後者のエネルギー障壁は前者のそれに比べて著しく低下する。

「Ir(111)上の吸着水素原子間の相互作用」

Interactions between hydrogen atoms adsorbed on Ir(111) surfaces

中西 寛¹、笠井 秀明¹、福谷 克之²、岡田 美智雄³

¹阪大院工、²東大生研、³阪大院理

これまで、金属表面に吸着した水素の量子状態を実験[1]、理論計算[2-5]の両面から調べてきた。計算では、水素原子の位置座標の関数とした電子・イオンコア系のトータルエネルギーを密度汎関数理論をもとにした第一原理計算で求め、水素の運動におけるポテンシャルエネルギー超曲面とし、そのポテンシャル超曲面上の水素原子の量子状態を求めた。Pt(111)表面上の水素原子について零点振動（基底状態）の運動量分布の計算結果[3]は、共鳴核反応（NRA）による測定結果とよく一致した。しかし、Ir(111)表面上の水素原子については、HREELSで観測されている振動モードに対応する励起状態は計算結果[5]に存在したが、零点振動の表面垂直方向の運動量分布は、計算結果の方が NRA の実験結果よりブロードな分布を示していた。

図中の点線は先の計算に用いた水素のポテンシャル

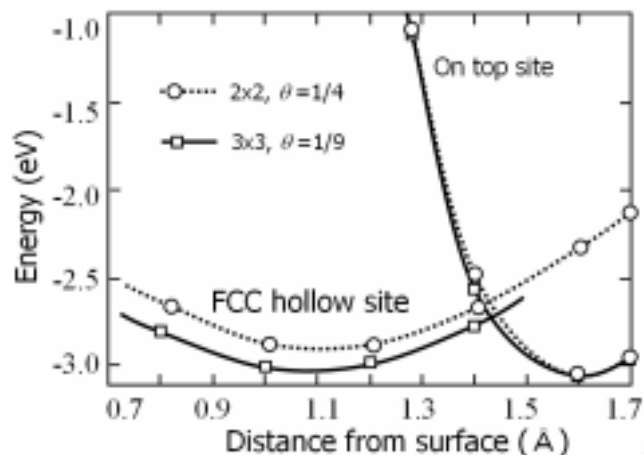


図. Ir(111)表面で水素原子が受けるポテンシャルエネルギー

エネルギー（被覆率 $\theta = 1/4$ に相当）である。ポテンシャルエネルギーが最も低くなる、オントップサイトに水素原子が局在し、表面垂直方向に強く束縛されるため運動量分布がブロードになっていたものと思われる。実際は、 $\theta = 1/9$ まで下げた場合のポテンシャルエネルギーの計算結果である。オントップサイトでは、あまり変化がないが、FCC フォローサイトでのエネルギーが、下がっているのが分かる。FCC ホローサイト周りに水素原子が存在すれば、閉じ込め効果が緩和することにより表面垂直方向の運動量分布は、NRA による測定結果が示すとおりナロー化するものと考えられる。講演では、ここで示唆される FCC フォローサイトでの吸着水素間相互作用について考察する。

- [1] K. Fukutani, et al., Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 116101.
- [2] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. **91** (2002) 1855.
- [3] K. Nobuhara, et al., Surf. Sci. **507-510**(2002) 82.
- [4] K. Nobuhara, et al., Surf. Sci. **493**(2001)271.
- [5] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. **96** (2004)5020.

P15

Cu(100)及びCu(110)表面における水素原子の量子状態

Quantum states of hydrogen atom on Cu (100) and (110) surfaces

尾澤 伸樹、Tanglaw Roman、中西 寛、笠井 秀明
 阪大院工

近年、水素の動的振る舞いは実験・理論共に積極的に研究されている。また、水素は他の元素と異なり、その質量の小ささから顕著に量子効果を示すため、それに伴う非局在化、またそれに及ぼす同位体効果なども研究されている[1-3]。本研究では、まず Born-Oppenheimer 近似の枠内で水素原子が Cu(100)及び Cu(110)表面から受けるポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)を密度汎関数理論による第一原理計算を用いて構築し、その PES 上での水素原子の運動の波動関数及び固有エネルギーを計算し、水素原子の量子状態を解析した。その結果、水素原子は Cu(100)上では基底状態で Hollow(HL)サイトに強く局在し(図 1)、励起状態ではエネルギーが増加するに従って HL サイトを中心に波動関数が広がっていく。一方、Cu(110)上では Short-Bridge(SB)サイトを中心に Pseudo-Three-fold(PT)サイトにかけて局在し(図 2)、励起状態では SB サイトを中心とした振動モードと Long-Bridge(LB)サイトを中心とした振動モードの二種類が存在している。また、同位体原子の Cu(100)と Cu(110)における量子状態を計算すると、その波動関数及び固有エネルギーは異なる特徴を持った振動状態を示す結果となった。本講演ではこれらの結果及びメカニズムについて報告する。

- [1] Y. Miura, et al., Surf. Sci. 507-510 (2002) 838.
- [2] K. Nobuhara, et al., J. Appl. Phys. 96 (2004) 5020.
- [3] N. Ozawa, et al., Surf. Sci. submitted

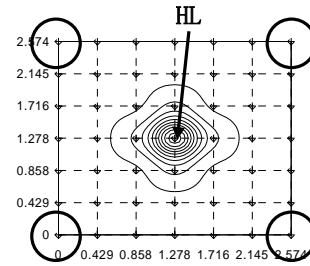


図 1 Cu(100)表面上における水素原子の波動関数
 縦軸及び横軸はユニットセルに対応した座標○
 は第一層 Cu 原子をあらわしている

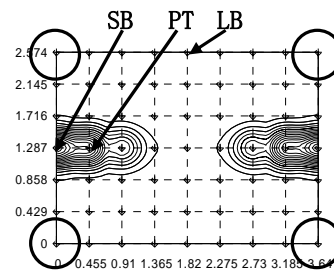


図 2 Cu(110)表面上における水素原子の波動関数
 縦軸及び横軸はユニットセルに対応した座標○
 は第一層 Cu 原子をあらわしている

P16

超短パルス高強度レーザーによる固体薄膜からの高速プロトン発生

Fast Proton generation from a thin foil irradiated by ultra-short high intensity laser pulses

余語 覚文^A、西内 満美子^A、福見 敦^{A,B}、黎 忠^{A,B}、小倉 浩一^A、織茂 聡^A、加道 雅孝^A、
 匂坂 明人^A、林由 紀雄^A、森 道昭^A、A. Porozhkov^A、大道 博行^A、中村 衆^{A,C}、岩下 芳久^C、
 野田 章^C、大石 祐嗣^D、名雪 琢弥^D、藤井 隆^D、根本 孝七^D
^A原子力機構、^B放医研、^C京大化研、^D電中研

集光強度が 10^{18}W/cm^2 を超える短パルス高強度レーザーを薄膜ターゲットに照射すると、レーザー光電場の 1 周期で電子が相対論的エネルギーまで加速される。このとき生成されるプラズマは相対論的プラズマと呼ばれており、硬 X 線、高

速電子、高速イオンの発生といった数々のユニークな現象が起こる。我々はイオン加速器の小型化を目指して、レーザープラズマ駆動イオン加速器の開発研究を進めている。

近年の研究[1,2]では、パルス幅 100fs 以下の高強度レーザーパルスを厚さ数ミクロンの金属薄膜に照射することで、薄膜の裏面方向に MeV 級エネルギーのプロトンビームが発生することが実験的に明らかになった。このとき加速されたプロトンは、薄膜表面に存在する不純物分子に起因するものと考えられる。しかしながら、現在までの研究では、薄膜の物性や表面の状態に注意を払った研究はほとんど無い。シミュレーション計算[3]では、清浄な金属薄膜の表面にナノメートル以下のごく薄い水素層を付加すると、60MeV 程度のプロトンが発生することが示された。今後、実験的により高エネルギーのプロトン加速を実現するためには、固体での水素の性質・物性を考慮した薄膜の製作が不可欠であると考えられる。

本発表では、日本原子力研究開発機構関西光科学研究所、および電力中央研究所横須賀研究所で行ったイオン加速実験の結果を報告する。ここでは集光強度 $9 \times 10^{18} \text{ W/cm}^2$ のレーザーパルスを厚さ $5 \mu\text{m}$ の銅薄膜に照射することで、最大エネルギー 1.5MeV のプロトンを得た。このほか、金属薄膜の表面をポリスチレンで被覆した二層ターゲットを用いた実験結果など、薄膜製作の現状について紹介する。

[1] K. Matsukado *et al.*, Phys Rev. Lett. **91**, 21501 (2003)

[2] A.J. Mackinnon *et al.*, Phys Rev. Lett. **88**, 45003 (2002)

[3] T. Esirkepov *et al.*, Phys Rev. Lett. **89**, 175003 (2002)

P17

ガラス基板上 He の「不活性原子膜」の精密捻り振子実験による 2 次元相図

He 2D phase diagram studied by high precision torsional oscillator experiment

福田 宗行^{1,2}、久保田 実¹

¹ 東大物性研、² 現日立中研

固体表面上に形成された He 原子薄膜は理想的 2 次元系として様々な基礎物理学の研究の場を提供している[1]。相転移の最も理想的なものと考えられ臨界現象の研究に盛んに使われる 3 次元系での超流動転移は、基本的にはボーズ・アインシュタイン凝縮という量子統計性から理想気体系で起る有限の温度で起る相転移と関連づけられる。一方、粒子間の相互作用で起る気液固体間の相転移は、ヘリウム以外の物質では飽和蒸気圧下でも観測される。ヘリウムは例外で加圧しないと固体が出来ない。しかしこれは、基盤上に形成される 2 次元系では異なり、ヘリウム 4 であっても気体液体固体の 3 態が存在する事が最近の実験で確かめられた[2]。2 次元の超流動転移はボーズ凝縮ではなしにコスタリッツ・タウレス (KT) 転移[3]で通常説明される。KT 超流動転移と 2 次元気液固体の 3 態の関係は、Dash により指摘され[4]、いくつかの実験的取り組みもなされたが、これまで明らかになって来なかった[5]。一方、経験的に様々な固体の表面に形成される He 薄膜は固体の van der Waals 引力によって決まる膜厚 n_c まで「不活性な固体」が形成され、その上に 2 次元液体超流動膜が出来ると考えられて来た[6]。

我々は、高安定、高感度の捻り振子法を用い、ガラス基盤上の He 「不活性層」を注意深く研究した。「空」のセルで観測した後、He 膜厚を $\sim 1/5 \sim 1/10$ 原子層に対応するくらいづつ、吸着させ、anneal した後約 50mK の最低温まで冷やしゆっくり昇温しながら観測を行った。この不活性層が実は、2 次元固体気体共存領域と、気液固体の 3 態が共存する密度・温度線が存在し、その温度以上に気液共存状態と考えられる状態を見いだした。実はこの相で有効質量の減少を観測した。この原因としては次の事柄が考えられる。1). 超流動現象、2). 薄膜の基盤からの脱離 (3D 気化)、3). Slippiga 等の新しい 2 次元現象。3). には 2 次元系内での「蒸発」現象も考えられるが、2 次元気体の粘性についての議論は著者は知らない。3D 蒸発現象の違いから相図を提案する。また、超流動の可能性について議論する。

1]. See for ex. Fukuda, et. Al. Phys. Rev. B71, (2005) 212502 and references therein.

2]. R. Ramos and O. Vilches, J. Low Temp. Phys. 134, 55-60. (2004) and ref. therein.

3]. Kosterlitz and Thouless, J. Phys. C5, L124 (1972), C6, 118 (1973).

4]. J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 41, (1978) 1178.

5]. Crowell and Reppy, Phys. Rev. B53, (1996) 2701.

6]. Csathy, Reppy, Chan, Phys. Rev. Lett. 91, (2003) 235301.

新しい第一原理計算手法による固体水素のバンドギャップの圧力変化

Pressure dependence of the band gap in solid hydrogen calculated with a new ab-initio approach

佐久間 怜、常行 真司
東大院理

固体水素は低圧では分子状の絶縁体であるが、圧力を加えていくことで金属への転移が起こると期待されている。しかし高温を除き、実験的にはいまだ金属化は成功しておらず、その転移圧力や転移機構は実験家や理論家の興味の的となっている。実験で到達することの難しい超高压下の状態については第一原理計算からの理論予測が期待されるが、現在広く用いられている計算手法である LDA (局所密度近似) はバンドギャップを過小評価するという欠点のためにギャップの閉じる圧力について信頼のできる値を求めることができない。そこで我々は今回、我々のグループで現在開発中の新しい第一原理手法であるトランスコリレイティッド法(Transcorrelated 法) [1] を分子状固体水素に適用し、バンドギャップの圧力依存性を計算した。トランスコリレイティッド法はもともと量子化学の分野で提唱された波動関数ベースの手法であり [2]、その要点は Jastrow-Slater 型波動関数を用いて多体ハミルトニアンを相変換を行うことで電子相関を含んだ有効ハミルトニアンに基づいた計算を行うというものである。相変換されたハミルトニアンは電子間のクーロンポテンシャルの遮蔽効果や近距離の相関をすでに含んでいるため、単一の Slater 行列式のみを用いた計算でも結果は Hartree-Fock 法に比較して劇的に改善される。今回はさまざまな計算手法をつかってバンドギャップの圧力依存性が議論されている mhcp 構造の分子状固体水素の計算を行ったところ、エネルギーギャップは電子密度の減少とともに線形に減少し、金属への転移密度は 0.4 mol/cm^3 と予想された。これは半導体のバンドギャップを計算する標準的な手法である GW 近似 [3] や Exact Exchange (EXX)法 [4]の計算結果と良い一致を示している。

[1]. N. Umezawa and S. Tsuneyuki, Int. J. Quantum Chem. **91**, 184 (2003), J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).[2]. S.F. Boys and N.C. Handy, Proc. R. Soc. A**309**(1969).[3]. H. Chacham and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **66**, 64 (1991).[4]. M. Städele and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **84**, 6070 (2000).

Y 単結晶薄膜の水素化における結晶成長温度依存性

Growth temperature dependence of hydrogenation of single-crystal yttrium thin films

鈴木 涼¹、ビルデ マーカス¹、松本 益明¹、福谷 克之¹¹東大生研

イットリウム水素化物(YH_x)は、水素吸収量に応じて格子を hcp ($x < 0.4$, α 相)から fcc ($x = 2$, β 相)へと変形させ、電気光学特性を可逆的に変化させることが知られている。これまでに我々は W(110) 基板上に作製した Y(0001 面: 水分子の(a)単分子過程による解離吸着と(b)2分子過程による解離吸着。後者のエネルギー障壁は前者のそれに比べて著しく低下する。

単結晶薄膜を水素曝露し、 $0 < x < 2$ の水素吸収量範囲での Y 薄膜の水素化過程を共鳴核反応法で研究してきた。膜厚 20nm の Y 単結晶薄膜を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の水素雰囲気中に曝露して水素化させた場合、水素曝露量あたりの水素吸収量変化で定義される水素吸収速度が、水素曝露時の薄膜温度に依存することが確認された。

今発表では、Y 単結晶薄膜の水素吸収速度の結晶成長温度依存性について研究した結果を報告する。異なる基板温度で成長させた Y 単結晶薄膜を 300 K に加熱して $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の水素雰囲気中に曝露した際の水素吸収量変化を Fig.1 に示す。結晶成長時の基板温度が増加するに従って水素吸収速度が低下する様子が見られる。

固体内部に吸収された水素は、結晶粒内か結晶粒界を経路として拡散する。Y 内部での水素の拡散は、水素吸収量が低い領域においては水素単体の拡散現象として扱うことができるが、水素吸収量の大きい領域においては格子の変形を伴う。そのため、結晶粒内の水素拡散のエネルギー障壁は結晶粒界を拡散する場合に比べて大きくなることが見込まれる。これまでの原子間力顕微鏡を用いた研究で、Y 単結晶薄膜成長時の基板温度が上昇することで結晶粒径が増加する結果が報告されている。本研究の結果から、水素吸収速度の成長温度依存性が、結晶粒径の変化に起因することが示された。吸収水素深さ分布の測定結果と併せて、Y 単結晶薄膜の水素化モデルについて議論する。

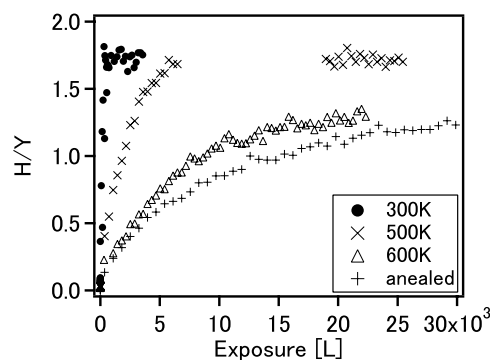


Fig.1: 成長温度が異なる厚さ 20 nm の Y(0001) 薄膜を 300 K に保って水素曝露した際の深さ 7 nm の地点での水素吸収量変化

電気抵抗率で見た高濃度パラジウム-水素系の低温異常

Low Temperature Anomaly of Palladium-Hydrogen System

荒木 秀明¹、坂牧 由梨¹、原田 修治²、久保田 実³¹長岡高専、²新潟大工、³東大物性研

パラジウム-水素系(PdH_x)の比熱や電気抵抗率は、過去にその超伝導転移に関連して水素濃度 $0.7 < x \leq 1$ の試料に対して 1.5K から 10K の測定が報告されているほか、50K anomaly と呼ばれる 55K 付近の比熱・抵抗率異常ピークに関連して水素濃度 $0 \leq x \leq 0.75$ の試料に対して 40K から 200K の限られた水素濃度、温度範囲で報告されてきた[1]。

パラジウム-水素系は低温下においても金属中での水素の拡散が存在し、その機構は量子トンネル効果によることが知られている[2]。我々はこのような状態にあるパラジウム中の水素に着目し、低温下の高密度に吸蔵された水素の波動関数のオーバーラップによる新たな量子現象の探索や内部エネルギーの変化を得るために低温度領域からの広範囲な温度領域にわたる比熱の測定を行ってきた。その結果、二相領域である $x \leq 0.6572$ の試料では 55K 付近にピークを持ち、 $x > 0.6572$ の試料では、そのピークは水素濃度の増加に伴いピーク温度が 55K から 85K へと高温側へシフトすることを報告した[3,4]。より高い水素濃度に対して、この異常ピーク温度がどのように変化するのか興味深い。しかし、比熱測定では 0.5K から 120K までが測定範囲となっており、120K 以上での水素に関する情報が得られていないことや試料の取り付け時の水素濃度保持が課題となっていた。そこで本研究では、高水素濃度試料での低温異常を高温度領域まで調べることを目的として抵抗率測定を行った。抵抗率測定においても高水素濃度試料では異常ピーク温度が水素濃度に依存して高温度側へシフトすることが予想される。また、抵抗率測定では、測定セルへの試料の取り付けが容易なため、より高水素濃度試料に対する測定が可能である。

PdH_x 試料は、φ0.50mm の Pd 線(99.95%)を 0.1N-H₂SO₄ 中で電気化学的方法により水素吸蔵を行い、水素吸蔵前後の質量の差から水素濃度を見積もった。比熱から得られている異常ピーク温度の水素濃度依存性と比較することで、パラジウム-水素系の低温異常の起源について議論したい。

[1] Eds. G. Alefeld and J. Völkl, *Hydrogen in Metals II*, Springer-Verlag, (1978)

[2] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer, (2005)

[3] H. Araki, S. Harada and M. Kubota, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005) 1490.

[4] H. Araki et al., *J. Low Temp. Phys.*, **134** (2004) 1145.

Cr₂O₃ のオルソ・パラ転換と
磁場効果解明に向けたレーザー共鳴誘起蛍光法の開発Ortho-Para Conversion on Cr₂O₃ Surfaces and Development of Laser-Induced
Fluorescence of H₂ for the Analysis of Magnetic-Field Effects on Ortho-Para Conversion藤原 理悟、二木 かおり、河内 泰三、福谷 克之、岡野 達雄
東京大学生産技術研究所

水素分子は、合成核スピンの 1 のオルソ水素と 0 のパラ水素に分類され、波動関数の対称性からオルソ水素は回転量子数 J が奇数、パラ水素は偶数をもつ。水素分子が気体として存在する場合、オルソ-パラ間の転換確率はきわめて低い。しかし水素分子が表面に物理吸着した場合には、表面との相互作用により、オルソ-パラ転換が生じることがわかっている。さらに、磁性体表面では磁場を印加することで、水素分子のオルソ-パラ転換率を操作できることが予測されている[1]。これまで我々は、共鳴イオン化法を用いて、表面でのオルソ-パラ転換の研究を行ってきた。そこで磁場効果が期待される Cr₂O₃ 表面での自然転換時間を測定し、 273 ± 40 s と見積もった。しかし磁場効果の実験を行うためには、荷電粒子を測定する共鳴イオン化法は適さない。そこで磁場効果観測に向けて、レーザー共鳴誘起による水素分子の蛍光測定法の開発を行った。

水素分子は、基底状態 ($X^1\Sigma^+_g$) から ~12eV 上に励起状態 ($E,F^1\Sigma^+_g$) をもつ。励起エネルギーが回転量子数ごとに異なるため、共鳴励起を利用してオルソ水素とパラ水素を弁別することができる。共鳴イオン化法では、 E,F 状態へ励起された分子を一光子吸収によりイオン化することで検出する。一方、水素分子は E,F 状態より ~1eV 下に $B^1\Sigma^+_u$ 状態をもつ。このため E,F 状態の分子は、一光子発光により B 状態へ緩和することが期待される。今回開発した方法ではこの発光を検出する。 E,F 状態への励起は、~201nm の波長を用いて二光子吸収共鳴過程により実現し、このとき検出される蛍光は ~1116nm と考えられる。

実験の詳細は次の通りである。合成石英セル(サイズ: 27×27×70mm)に高純度水素ガスを注入し、セル中央に励起レーザーを集光した際に発光する蛍光を測定する。生じる蛍光は、波長 720nm 以下吸収のシャープカットフィルタを介して Si-APD で検出した。セル内の水素圧力は $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ とし、励起レーザーパルス 10Hz, ~201nm を用いた。Si-APD の逆バイアスは 359.5V とした。蛍光強度を励起光の波長に対してプロットした結果を図 1 に示す。二光子励起過程を考慮し、蛍光強度はシグナルを励起光強度の 2 乗で割った値で示した。J=0~3 の共鳴波長に相当する値で、発光強度の極大が見られ、期待された $B^1\Sigma_u^+ \leftarrow E, F^1\Sigma_g^+$ の発光が観測されたと考えられる。それぞれのピークをガウス関数にあてはめ、得られたピーク値よりボルツマンプロットを行うと、回転温度は 383K と見積もられる。

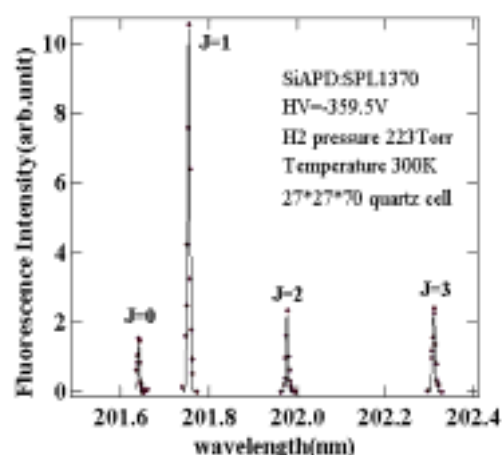


図 1.水素分子のレーザー誘起蛍光スペクトル

[1]S. Paris and E. Ilisca, J. Phys. Chem. A 103(1999)4964.

P22

磁性不純物を含む Ag 表面でのオルソ・パラ転換機構の解明と純オルソ水素生成装置の作成

Mechanism of ortho-para conversion on Fe-deposited Ag surfaces and clarification of o-p conversion mechanism

二木 かおり、藤原 理悟、松本 益明、福谷 克之、岡野 達雄
東大生研

固体表面上に物理吸着した水素のオルソ・パラ転換は、核スピンと基盤電子系や局在スピンの相互作用を解明するモデルとして注目されている。これまでわれわれの研究室では、光励起脱離と多光子共鳴イオン化法を組み合わせることで貴金属表面、磁性不純物の存在する表面上での精度ある実験を可能にし、転換機構を明らかにした[1]。

今回磁性不純物の o-p 転換への影響を調べた。Cu 基板上に 30nm の Ag を蒸着後 8K で試料表面に 30L 水素を曝露し、光誘起脱離水素分子を多光子共鳴イオン化法により回転量子数別に弁別測定し、オルソ・パラ率の時間変化を調べた。表面は、いずれも超高真空下 8K で Ag と Fe を蒸着し作成した。①Fe を蒸着 (0.3nm)、②①の上に Ag (30nm) を蒸着し、それぞれの表面でのオルソ・パラ転換時間 τ の測定を行った。その結果 Fe (0.3nm)/Ag では $\tau = 150\text{s}$ 、Ag/Fe (0.3nm)/Ag では $\tau = 12\text{s}$ となった。Fe (0.3nm)/Ag 表面で Ag 表面より転換が加速されること、Ag/Fe (0.3nm)/Ag 表面で転換が最も早くなることがわかった。

一方、オルソ・パラ分離は表面への水素分子の吸着エネルギー差を利用する吸着分離法によっておこなうことができる[2]。吸着媒である活性アルミナを分離最適温度 20K に冷却し、平衡状態で水素分子を吸着させる。その際に吸着エネルギーの大きなオルソ水素が選択的に吸着するため分離が可能となる。装置は冷却タンク、活性アルミナを満たした分離セル、多光子共鳴イオン化法を用いる測定部からなる。今回作成した装置では室温の水素を活性アルミナに吸着する際の急激な温度上昇を防ぐために冷却用水素タンクを作成し、温度上昇を 1K 以下に抑えた。実験は以下の手順で行った。10torr の水素を 118K に冷却した冷却タンクを通過させ一時冷却し、20K の分離セルに導入する。活性アルミナを 70K に昇温度し脱離した水素をチャンパーに集積し回転量子数別に水素分子の強度を測定する。

脱離分子のオルソ・パラ濃度は測定開始直後 20K で 1:1、12 分後 60K で 2:1 になった。温度の上昇とともにオルソ・パラ比が大きくなったことから吸着エネルギーの違いによる分離が可能であることがわかった。

[1] K. Fukutani et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 096103

[2] C. M. Cunniff et al, J. Am. Chem. Soc. 80 (1957) 2382

P23

低速電子回折法の動力的解析による Ir(111) 清浄表面および水素吸着表面構造の研究

Dynamical low-energy electron diffraction analyses of Clean and H-adsorbed Ir(111) surfaces

松本 益明¹、小倉 正平¹、福谷 克之¹、岡野 達雄¹、岡田 美智雄²
¹東大生研、²阪大院理

水素は金属表面で配位数の多いサイトに解離吸着すると考えられており、Ir(111) 表面では 3 配位のホローサイトとなる

はずだが、高分解能電子損失分光法(HREELS)の実験結果から、水素は低被覆率で非局在化し、高被覆率では1配位オントップサイトに吸着するという報告がなされている[1]。本研究では低速電子回折法(LEED)の動力学的解析法を用いてIr(111)の清浄表面と1000L(1L=1.33x10⁻⁴Pa・s)水素吸着表面についての構造解析を試みた。

Ir(111)清浄表面及び水素吸着表面のLEEDパターンはどちらも1x1であった。従って基本的には緩和のみが起きると仮定して、第1-2層間距離(d₁₂)、第2-3層間距離(d₂₃)、第3-4層間距離(d₃₄)および水素吸着表面では水素-Ir原子間距離の垂直成分(d_{H-Ir})のパラメータを使用し、動力学的な計算結果と実験結果の比較因子(ペンドリーのR-factor: R_p)が最小となるように最適化を行った。清浄表面について最適化した結果をFig.1に示す。5本のI-V曲線のR_pの平均は0.13と、かなり良い一致が得られた。その時のパラメータはd₁₂=0.2207nmであり、表面の層間距離がバルクの値(0.2217nm)からほとんど変化していない結果が得られた。水素吸着表面の解析では、電子の散乱断面積が小さいため水素の吸着位置の決定はできなかったが、基板についてはd₁₂=0.2230nmとわずかに外側へ緩和することが分かった。ただし緩和は非常に小さく、これはNi(111)面やIr(100)面が水素の吸着により、再構成して大きくバックリングしていることとは非常に対照的で、Ir(111)表面が水素吸着によりほとんど影響を受けないことを示唆している。

[1] C.J. Hagedorn, M.J. Weiss, W.H. Weinberg, Phys. Rev. B **60** (1999) R14016.

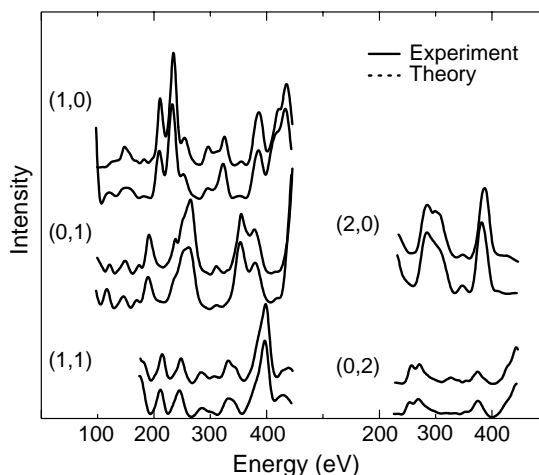


Fig.1 最適条件での実験及び計算I-V曲線の比較

P24

Rh(111)における第一層水分子のエネルギー・キネティクス・微視的状态

The First Layer of Water on Rh(111) : Energy, Kinetics and Microscopic states

紅谷 篤史¹、山本 達^{1,2}、向井 孝三¹、山下 良之¹、吉信 淳¹

¹東大物性研、²現スタンフォード放射光施設

金属表面と水分子の相互作用は、電気化学・腐食・不均一触媒の観点から重要であり、現在までに多くの研究がなされてきた。しかし、金属表面に吸着した第一層目の水分子については、原子レベルでの構造や挙動など数多くの問題が残されている。本研究ではRh(111)表面に作製した水(D₂O)単分子層について、昇温脱離法(TPD)、赤外反射吸収分光法(IRAS)、スポットプロファイル分析型低速電子回折(SPA-LEED)を用い調べた。

実験は超高真空下(～5×10⁻¹¹Torr)で行った。水単分子層は水分子をRh(111)清浄面に20Kで蒸着後、～145Kでアニールすることで作製した。測定は全て20Kで行った。

右下図はRh(111)表面に作製した水単分子層のIRASスペクトルの被覆率依存性である。被覆率が0.17では、2694cm⁻¹に鋭いピークが観測された。このピークは、ヘキサマーを構成単位とした二次元島内に存在する水分子の孤立水酸基の伸縮振動と帰属される[1]。また、2195cm⁻¹の幅広いピークは基板側に水素原子を向けた水分子のOD伸縮振動であると帰属した。低被覆率においては(√3×√3)R30°のLEED像が得られたことから基板に整合した水分子層が形成されていると考えられる。ここで、Rh(111)面の格子定数は六方晶氷の格子定数より若干大きいため、基盤に整合した構造をとるためには分子間距離が氷内部に比べ大きくなる必要があり、よりフラットな水分子層であると考えられる。被覆率が増加するにつれ、2694cm⁻¹のピーク強度は減少し2723cm⁻¹に新たなピークが現れた。このピークは氷表面の孤立水酸基と同じ振動数であることから、被覆率が増加するにつれ氷表面と同じバイレイヤー水分子層になったと考えられる。この他、飽和被覆率での孤立水酸基を持つ水分子と基板側を向いた水分子の比率、TPDの被覆率依存性について議論する。

[1] S. Yamamoto et al., J.Phys.Chem.B, 109(2005)5816

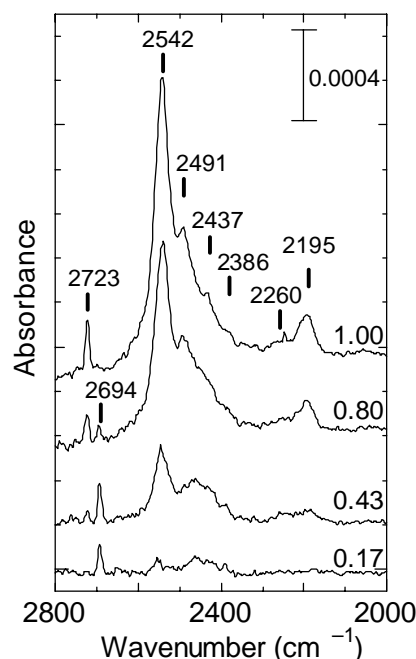


Fig. IRAS spectra of D₂O layer on Rh(111) as a function of coverage

Y 水素化物の金属 半導体転移機構の解明
～ 赤外吸収分光装置の開発～

**Metal-semiconductor transition of yttrium hydride:
Development of infrared absorption spectroscopy**

田中 誠二、鈴木 涼、M.Wilde、福谷 克之、岡野 達雄
東大生研

イットリウム水素化物 YH_x は水素吸収量に応じて格子を $\text{hcp} (x < 0.2) \rightarrow \text{fcc} (x = 2) \rightarrow \text{hcp} (x = 3)$ と変形させ、さらに $x = 3$ で光学ギャップ 2.8eV の透過型半導体へと変化することが知られている。また近年、 YH_3 に光を照射すると光誘起半導体-金属転移することが報告されており、注目を集めている。しかしながら、これまでの多くの研究は酸化防止のために表面に Pd を被覆した多結晶試料で行われているため、 Y の格子変形を伴う水素化過程や YH_3 における半導体の起源、光誘起半導体-金属転移の機構は未だ解明されていない。

我々は、超高真空下で Pd 被覆のない Y 単結晶超薄膜を作製し、水素化の原子過程と、金属-半導体転移におけるサイズ効果に関する研究を行っている。今回新たに、超高真空下で Y 超薄膜を作製し、その場で一気圧の水素曝露、電気抵抗測定、赤外吸収分光測定が可能な装置の開発を行った。装置は2つのステージからなり、上段でレーザーアブレーション ($\lambda = 532\text{nm}$) による Y の蒸着と RHEED 観察、下段で水素曝露および電気抵抗測定、赤外吸収分光測定ができるように設計した。基板は透過光測定と電気測定が可能な $\text{CaF}_2(111)$ を使用した。ここで $\text{CaF}_2(111)$ 面と Y の面内方向の格子定数はそれぞれ 3.86\AA 、 3.64\AA であり、比較的格子整合がよく、エピタキシャル成長することが期待できる。レーザーアブレーションをもちいて Y の蒸着を行ったところ、レーザー強度が 100mJ/pulse のときに 0.15\AA/s の速度で蒸着できることがわかった。 $\text{CaF}_2(111)$ 基板上に 1nm の Y を成長させる前後の RHEED 図形を観測したところ、 Y 蒸着によりバックグランド強度が増大しているが回折点の位置が変わっていないことから、 $\text{CaF}_2(111)$ 基板上に $\text{Y}(0001)$ がエピタキシャル成長していると考えられる。

物性研究所談話会

日時：2005年10月26日(水) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 講義室

講師：加藤 礼三

(理化学研究所・分子物性化学研究室)

題目：準三角格子を持つ2次元強相関電子系、Pd(dmit)₂塩の電子物性

要旨：

金属錯体 Pd(dmit)₂ は、+1 価の閉殻カチオンを対イオンとして一連のアニオンラジカル塩を形成する。結晶中では、2 次元伝導層とカチオン層が交互に繰り返されている。伝導層内では、2 量体 [Pd(dmit)₂]₂⁻ が準三角格子を形成している。また、通常の分子性導体と異なり、HOMO と LUMO の 2 つの分子軌道が、フェルミ準位近傍に存在していることも大きな特徴である。これらの塩は、常圧ではモット絶縁体であり、フラストレートした常磁性を示す。低温では、対カチオンに依存して、反強磁性秩序、電荷秩序相転移、非磁性状態への相転移等の多様な電子相を見せるが、極低温まで三角格子の磁性を維持するものもある。圧力（静水圧、1 軸性ひずみ）を印可することによって、超伝導を含む多様な物性を示す。この圧力効果も、カチオンの種類に大きく依存する。このカチオン依存性は、この系の電子状態を強相関パラメータ U/W (U :二量体上での実効的オンサイトクーロン相互作用、 W :バンド幅) だけで説明することは不可能で、スピンプラストレーションも重要な役割を果たしていることを示唆している。このように、対カチオンや圧力に依存して多様な電子物性を示す Pd(dmit)₂ 塩について概説する。

日時：2005年11月2日(水) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 講義室

講師：Professor Amnon Aharony

(Tel Aviv University, Ben Gurion University and ISSP, University of Tokyo)

題目：What is really measured in the mesoscopic Aharonov-Bohm interferometer?

要旨：

Mesoscopic solid state quantum dots have raised both basic and applied interest. Some of their physical properties are characterised by the quantum amplitude of resonant transmission of electrons through them. The talk presents an elementary review of experiments and theories describing the use of Aharonov-Bohm interferometers for measuring the phase of this (complex number) amplitude. These include "closed" interferometers, with only two terminals connected to the Aharonov-Bohm loop, and "open" interferometers, with more terminals. After explaining the differences between the mesoscopic and the textbook "two-slit" interferometers, the talk will explain how one could extract the desired phase from both "closed" and "open" experiments, both in the Coulomb blockade and in the Kondo regimes.

日時：2005年11月21日(月) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 講義室

講師：Dr. K. L. Ngai

(Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375-5320, USA)

題目：Many-body relaxation and diffusion in complex systems: An important unsolved problem in condensed matter physics

要旨：

Complex systems or materials often are made of atomic, ionic, or molecular units that have nontrivial interactions between them. Relaxation and diffusion of these units are of central importance in many research areas including glass transition, polymer viscoelasticity, ionic conductivity relaxation, colloids, metallic glasses, pharmaceuticals, and etc. Interestingly, in many different kinds of these complex materials, the properties of relaxation and diffusion are general or 'universal'. These universal properties likely originate from the many-body interactions between the relaxing units. Unfortunately, at this time there exists no solution of this well defined and important problem in condensed matter physics. Nevertheless I shall show an approach that can solve many problems as well as bring out the universal properties, but it is still short of being a solution of the problem. By drawing the attention of the audience to this unsolved problem, it is hoped that a complete solution will come in the future.

日時：2005年12月1日(木) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 講義室

講師：寺崎 一郎

(早稲田大学理工学部応用物理学科)

題目：有機サイリスタ：単結晶で起きる非線形・非平衡現象

要旨：

従来の固体物理学では、物質の結晶構造から出発し、微視的ハミルトニアンを構築し、何がしかの意味で平均場近似を行い、巨視的な物性を説明してきた。そこでは、典型的な還元論が有効であり、統計力学の手法が有効に機能してきた。しかし、この成功は、系が均一で熱平衡状態にある(または熱平衡状態からほとんど離れていない)ことが前提であった。逆に言えば、系が不均一であったり、平衡状態から大きく隔たっていれば、ミクロとマクロは直ちには結びつかない。最近、我々が調べている有機伝導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsM'(SCN)₄(M'=Zn, Co) は、奇妙な電気特性を示す。それは非オーミックであり(非線形)、同一試料であっても電流端子の位置を変えると特性が異なり(非局所)、電圧端子の位置によって特性が異なる(不均一)。このような現象が、欠陥の極めて少ない単結晶試料で、熱力学的相転移を経由しないで観測される点が興味深い。特に、この系の非線形伝導は、半導体素子のサイリスタと同じ電流-電圧特性を示し、それゆえにインバータ(直流-交流変換機)として機能する。

この談話会では、マクロな実験結果(電流-電圧特性)とその意義を平易に解説した後、物質の結晶構造や電子状態を述べ、我々の見出した非線形現象が、電流による電荷秩序の融解という本質的非平衡現象に帰着することを示す。

人 事 異 動

【研究部門等】

平成17年10月31日付け

(辞 職)

氏 名	所 属	職 名	異 動 内 容
大 山 越 志	低温液化室	技術職員	辞職

平成17年11月 1日付け

(採 用)

氏 名	所 属	職 名	異 動 内 容
鈴 木 孝 史	附属物質設計評価施設	助 手	採用

平成17年12月 1日付け

(採 用)

氏 名	所 属	職 名	異 動 内 容
吉 田 誠	新物質科学研究部門	助 手	採用(神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 研究機関研究員から)

物性研だより第 45 巻目録 (第 1 号 ~ 第 4 号)

第 45 巻第 1 号 2005 年 4 月

物性研に着任して	金道 浩一	1
研究室だより		
○榊原研究室	榊原 俊郎	3
物性研究所短期研究会報告		
○SANS, QENS, NSE で拓くサイエンス		13
物性研究所 ISSP ワークショップ報告		
○「 $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$ 」構造と相転移		40
物性研究所談話会		53
物性研ニュース		
○人事異動		55
○東京大学物性研究所の教員公募の通知		59
○平成 17 年度前期短期研究会一覧		62
○平成 17 年度前期外来研究員一覧		63
○平成 17 年度中性子回折装置共同利用採択課題一覧		71
○平成 17 年度前期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		83
○平成 17 年度後期共同利用の公募について (通知)		87
○平成 16 年度外部資金の受入について		88
○第 50 回物性若手夏の学校		89
編集後記		

第 45 巻第 2 号 2005 年 7 月

隕石の話	松田 准一	1
中性子散乱より評価したガラス形成物質のフラジリティ	筑紫 格	5
新規 A サイト秩序型ペロブスカイト Mn 酸化物の開発とランダムネス効果	中島 智彦	8
研究室だより		
○上田研究室	上田 和夫	14
物性研究所短期研究会報告		
○ミクロプローブを用いた強磁場物性研究の展開—現状と将来—		21
物性研究所 ISSP ワークショップ報告		
○ラットリングと超伝導		44
物性研究所談話会		54
物性研ニュース		
○人事異動		57
○東京大学物性研究所の教員公募の通知		58
編集後記		

第 45 卷第 3 号 2005 年 10 月

超強磁場下での磁化測定	香取 浩子	1
高強度超短レーザーパルスと物質の超高速相互作用に関する研究	中嶋 隆	4
レーザー光電子分光事始め	辛 埴	6
物性研究所 ISSP ワークショップ報告		
○高圧化の中性子散乱		11
物性研究所談話会		25
物性研ニュース		
○人事異動		27
○東京大学物性研究所の客員教授（助教授）公募のご案内		28
○2006 年度日米協力「中性子散乱」研究計画の公募		30
○平成 17 年度後期短期研究会一覧		31
○平成 17 年度後期外来研究員一覧		32
○平成 17 年度後期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		43
○平成 18 年度前期共同利用の公募について		45
○平成 17 年度外部資金の受入について		46
編集後記		

第 45 卷第 4 号 2006 年 1 月

第一原理分子動力学法による電極表面シミュレーション	森川 良忠	1
メソスコピック系の伝導現象の研究	中西 毅	4
重い電子系の研究と冷凍機	稲田 佳彦	6
外国人客員所員を経験して		9
	Makariy TANATAR	
	Rashid CANEEV	
	Woun KANG	
研究室だより		
○柴山研究室	柴山 充弘	13
物性研究所短期研究会		
○個体における水素の科学		22
物性研究所談話会		52
物性研ニュース		
○人事異動		54
○物性研だより第 45 巻目録（第 1 号～第 4 号）		55
編集後記		

編集後記

今年の冬は近年には珍しく寒い日が続いています。我が家には今年で13歳になる老猫（ケンタ）がいるのですが、普段は外の風に当たるのが大好きなのに、今年はこたつの中で冬眠するのを決めたようです。さすがに人は冬眠するわけにはいかないもので、毎日車に付いた霜を融かしてせつせと大学に通っています。春になるのが待ち遠しい今日この頃です。

さて、今月号の内容ですが、最初に2005年度後期に客員所員になられた3人の先生方の研究紹介が掲載されています。森川先生の電極表面の第一原理分子動力学法による研究と中西先生のメゾスコピック系の電気伝導の理論研究は計算機を駆使した研究であるのに対し、稲田先生の研究は非常に実際的な冷凍機の開発研究であり、物性研究のスタイルの多様さが実感できます。今回初めての試みとして、3名の外国人客員所員の先生方に物性研滞在記をお書き頂きました。物性研の設備や日本の文化に対するお褒めの言葉以外に、セミナーや研究者間の交流に対する改善点なども指摘して頂き、たいへん意義深い内容です。柴山先生には、日本化学会学術賞を受賞されたのを機会に、これまでのゲルを中心としたソフトマターの研究を振り返って頂きました。固体物理が中心の物性研において、一人ソフトマターの研究を精力的に進められ、このように栄えある賞を受賞された柴山先生に心から敬意を表したいと思います。短期研究会報告では、「固体における水素の科学」研究会の報告がされています。水素をキーワードに多岐分野の研究者が集まり、2日間で延べ参加者180名という、非常に活発な研究会になりました。アブストラクトをお読み頂くと、内容が本当に多岐に渡っていることがおわかり頂けると思います。

最後になりましたが、今年一年の皆様のご健康とご発展をお祈りいたします。また、今後とも物性研だよりをよろしくお祈りいたします。

山 室 修