

# 水素タングステンブロンズに 関する研究

1984

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第41号

# 目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	2
1.3 研究構成員	2
1.4 結合状態研究会	2
1.5 研究分担と謝辞	3
2. タングステンブロンズ型酸化物の表面現象	5
2.1 $\text{WO}_3$ , $\text{ReO}_3$ の表面と触媒	5
2.2 $\text{WO}_3$ のガスセンサー機能	6
2.3 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の触媒能	8
2.4 $\text{ReO}_3$ の光電子分光	9
2.5 $\text{MgO}$ 表面の構造相転移	11
3. タングステンブロンズ型酸化物の電子構造と物性	13
3.1 水素ブロンズの電子構造と N.M.R.	13
3.2 構造相転移の電子論	14
3.3 各種タングステンブロンズの電子構造	17
4. 金属水素化物の電子構造と物性	19
4.1 序 論	19
4.2 バンド計算による電子構造	19
4.3 光電子分光による電子構造	30
4.4 格子振動	36
4.5 $\text{CeH}_{2.7}$ の金属半導体転移	41
5. Ce 化合物の光電子分光の理論	44
5.1 序 論	44
5.2 $\text{Ce}^{3+}$ 化合物	45
5.3 混合原子価 Ce 化合物	49
5.4 Ce の $\alpha$ - $\gamma$ 相転移	55
6. 陽電子消滅法によるブロンズ型化合物及び関連化合物に関する研究	58
6.1 序 論	58

6.2	消滅ガンマ線 2次元角相関装置の建設	58
6.3	CoO の 2次元角相関測定と解析	65
6.4	$\text{Na}_{0.63}\text{WO}_3$ 中の陽電子消滅	77
6.5	$\text{V}_2\text{H}$ 中の陽電子消滅	81
6.6	簡便な陽電子偏極測定法の開発	83
7.	光パルス法による化合物半導体の研究	87
7.1	序 論	87
7.2	ピコ秒光パルス発生源としてのモード同期 CW 色素レーザー	87
7.3	時相関単光子計数法	91
8.	新物質合成と物性	98
8.1	$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ 系の高温に於ける相平衡状態図の決定	98
8.2	層状構造をもつ $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ と同型化合物の合成	106
8.3	層状構造をもつ $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 型化合物の物性	107
9.	残された問題と将来の展望	116
10.	研究成果	118
10.1	発表論文	118
10.2	試料提供	120
10.3	特許出願	120
10.4	受賞・表彰	120

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

水素化合物は、現在、水素貯蔵器、水素ぜい性、プロトン電導体、表示材料、原子炉材料、トリチウム処理材料、電極材料、太陽電池等の領域で大きな社会的要請がある。昭和54年に、津田惟雄元総合研究官等によって水素タングステンブロンズ ( $H_xWO_3$ ) の研究課題が、触媒反応に於ける、無機化合物表面近傍での水素の役割りの重要性と固体内の水素の状態の多様性に注目して提案された。この提案に際し、主として次の立場からの基礎的研究を目標とした。

(1) 水素は、固体内で、 $H^+$  から  $H^-$  まで多様に変化しその化合物には、有機物、イオン結晶、半導体から金属に至るまで種類が多い。定性的には導電体では、 $H^+$ 、絶縁体では、 $H^-$  と考えられているが、それらの結合状態には解明されなければならない点が多い。

(2) 水素化合物のうち、金属の2元、3元合金の研究は、主として水素貯蔵器、水素ぜい性の観点から研究が進められているが、それら以外の物性については、ほとんど進んでおらず、又金属以外の元素を含む固体についての研究はそもそも少く、その物性に至っては知られているとは考えられない。

(3) 固体内の水素の運動は、未だ明らかでない点が多い。ホール、電子、大きなイオンとの差を明らかとし、それらの運動がどのように記述できるかは大いに興味をもたれる点である。

(4) 多くの触媒反応で、特にそれが還元反応でなくても、水素は重要な化学元素であり、界面近傍では活性な水素が存在していることが大きく影響している。この界面あるいはその近傍に於ける水素の触媒反応に対する役割りはまだ十分に研究されているとは言えない。特に最も多く水素を含む水素化合物ではその不安定性の故に触媒として用いられることは少なかったが、上記の観点から機構を調べるために研究を進める価値があろう。

(5) 水素を含む相平衡状態図の研究は、著しく

少ない。水素を含む新物質の探索を含めて上記の研究は材料研究の基礎となる。

これらの目標に対して、基本的には以下の手法にもとずき研究することをめざした。

### (1) 水素を含む触媒反応の機構の研究

$H_xWO_3$ ,  $CeH_2$ ,  $V_2H$  等で例えば、 $CO$  と  $H_2$  との反応、 $N_2$  と  $H_2$  の反応、アルケンの水素添加、アルコールの脱水・脱水素反応等を試み、触媒作用があるものについて、単結晶を合成し界面物性的研究を行う。 $CO$  と  $H_2$  とが反応するならば、その撰択性が問題となろう。又 modulated beam reflection 的な研究手段により反応のダイナミクスを調べる必要がある。

### (2) 陽電子消滅法等による研究

$H_xWO_3$ ,  $CeH_2$ ,  $V_2H$ ,  $LiH$  等の単結晶を合成し、運動量分布の測定を行う。 $LiH$  は最も単純な化合物であり、コンプトン散乱の結果と比較して、電子-陽電子相互作用を検討する。 $H_xWO_3$  では、ランダムに分布する水素の状態を、 $CeH_2$  から  $CeH_3$  に化学組成が変化すると絶縁体になるが、それに対応して  $Ce-H$  系内で水素の状態がどう変化するか、 $V_2H$  では、水素の状態を運動量分布から知ることが目的である。

### (3) N.M.R. 等による研究

$H_xWO_3$ , 金属水素化物、結晶水を含む化合物、固体プロトン酸中のプロトンの N.M.R., 中性子回折・散乱からプロトンの位置、格子歪み、格子振動を調べる。プロトンの運動は電子とイオンの中間の挙動をとると考えられるので、よくキャラクタライズされた試料を合成し、プロトン特有の現象をとらえる。

### (4) 相平衡の研究

2, 3元系合金の水素化合物を含む相平衡状態図は多くの報告がある。金属元素と非金属元素を含む化合物中の水素の研究については極めて数が多い。これらに関連する新しい化合物の合成を試み、熱化学的安定性の検討を行う。



## 1.2 研究概要

上述の目標のもとに5ヶ年間、研究を行ったが、具体的に進められた研究内容の概要は以下のとおりである。

(1)  $H_xWO_3$ ,  $H_xReO_3$ ,  $WO_3$  及び  $ReO_3$  のオレフィンのメタセシス反応・2量体化反応に与える効果を表面現象研究の立場から研究した。 $Na_xWO_3$  は  $x=0.16$  で、金属/絶縁体転移を示すが、触媒作用の  $x$  依存性も研究した。ブロンズ型酸化物と  $ReO_3$  の状態密度と触媒作用との関係から触媒反応の機構を考察し、この機構がブロンズ型酸化物全体に一般化できる可能性を検討した。

(2)  $H_xWO_3$  及び  $M_xWO_3$  ( $M: Ag, Cu, Gd$ ) について、バンド計算を行い ( $H_xReO_3$  については報告済み)、電子構造と物性との関係を議論した。また  $Na_xWO_3$ ,  $ReO_3$  の立方格子安定性、 $WO_3$  の不安定性を d-バンドに入った1個の伝導電子によるものとして電子論的に説明した。

(3) 希土類金属水素化物を中心として、金属水素化物の電子構造と物性の関係を研究した。バンド計算が、 $CeH_x$ ,  $TiH_x$  についてなされ、イオン性、非化学量組成に於ける電子構造が明らかにされた。光電子スペクトルは、 $CeH_x$ ,  $PrH_x$ ,  $YH_x$  について測定され、バンド計算との比較が試みられた。また  $CeH_x$  の赤外・ラマンスペクトルが測定され、 $x=2\sim 3$  でソフト化するフォノンが発見され、バンド構造から説明された。Ce化合物の異常な物性(混合原子価, 近藤効果)に関連して、電子相関を考慮したCe-電子-配位子原子からなるクラスターの電子状態の計算により、光電子スペクトルの解析を新しい方法にもとづき行なった。

(4) 化合物結晶内の結合電子構造、欠陥構造の解明のための新しい手法として、陽電子消滅法の研究を行なった。化合物内での構造の複雑さに対処するために、より精密なデータを得ることを目的として、2次元角相関装置の建設にあたり、まず最も単純な構造をもつ、 $CoO$  をとりあげた。またブロンズ型化合物としては、 $Na_xWO_3$  を水素化合物としては、 $V_2H$  をとりあげた。

(5) 高速過程の実時間測定のために、ピコ秒光パルス発生システムをレーザーを用いて作成し、まず標準試料として、 $CdSe$  をとりあげ、励起子ポ

ラリトンのダイナミックスを測定した。

(6)  $ABO_3$  型化合物の代表例であるペロブスカイト型化合物と  $MO$  ( $M: 2$  価陽イオン元素) との固相反応により、層状構造を有する新しい化合物を合成し、その物性を調べた。

## 1.3 研究構成員

水素タングステンブロンズ ( $H_xWO_3$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名及び任期は次のとおりである。

第14研究グループ(水素タングステンブロンズ, ( $H_xWO_3$ )) 昭和54年4月発足

総合研究官 津田惟雄 (54年4月~56年12月)

田中広吉 (57年1月~58年8月)

主任研究官 君塚 昇 (54年4月~59年3月)

(総合研究官58年8月)

千葉利信 (54年4月~59年3月)

赤羽隆史 (54年4月~59年3月)

(主任研究官55年4月)

南不二雄 (54年4月~59年3月)

(主任研究官57年4月)

研究員 藤森 淳 (54年4月~59年3月)

技術員 長島 隆 (54年4月~59年3月)

客員研究官 白鳥紀一 (54年4月~59年3月)

塚田 捷 (54年4月~58年3月)

津田惟雄 (57年1月~59年3月)

## 1.4 結合状態研究会

所内外の多くの研究者の参加のもとに、討論会及び講演を行なった。議題及び出席者は以下のとおりである。

### 結合状態研究会

回	年月日	議 題	出席者
1	54.5. 11	$Fe^{2+}$ 及び $Fe^{3+}$ を含む酸化物の物性	白鳥紀一(大阪大学講師客員研究官), 中川康昭(東北大学金属材料研究所教授), 田中翠(お茶の水女子大学教授), 秋光 純(青山学院大学助教授), 船橋 達(日本原子力研究所主任研究員)
2	54.5. 28	$ReO_3$ の表面状態	塚田 捷(分子科学研究所助教授, 客員研究官)

水素タングステンプロンズに関する研究

3	54. 9. 5	オレフィンのメタセシス	白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官), 塚田捷(分子科学研究所助教授, 客員研究官), 菅野 晁(東京大学物性研究所教授), 村田好正(東京大学物性研究所助教授)	12			料研究所教授), 秋光純(青山学院大学助教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授), 船橋 達(日本原子力研究所主任研究員)
4	54. 11. 14	オレフィンのメタセシスの理論	塚田捷(分子科学研究所助教授, 客員研究官), 菅野 晁(東京大学物性研究所教授)	13	57. 11. 25	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> およびそれと同型の化合物の物性研究の結果についての検討と評価	中川康昭(東北大学金属材料研究所教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授), 秋光純(青山学院大学助教授), 船橋 達(日本原子力研究所主任研究員), 白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官), 津田惟雄(東京理科大学教授, 客員研究官)
5	55. 1. 10	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Bi <sub>2</sub> ReO <sub>6</sub> の物性	白鳥紀一(客員研究官大阪大学講師), 秋光純(青山学院大学助教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授)	6	55. 5. 19	プロペンのメタセシス	塚田捷(分子科学研究所助教授, 客員研究官), 足立裕彦(大阪大学助手)
6	55. 5. 22	超伝導電顕について	石川 潔(日立製作所中央研究所第9部)	7	55. 7. 14	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の電気伝導性と磁性	白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官), 三輪 浩(信州大学教授), 中川康昭(東北大学金属材料研究所教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授), 秋光純(青山学院大学助教授), 船橋 達(日本原子力研究所主任研究員)
8	56. 9. 25	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 系の物性	中川康昭(東北大学金属材料研究所教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授), 船橋 達(日本原子力研究所主任研究員), 白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官)	9	57. 5. 21	Interactions of Hydrogen with Metallic Glass Alloys (ガラス状合金と水素の相互作用)	G.G. Lobowitz (Allied Chemical Corporation. U.S.A.), 津田惟雄(東京理科大学教授, 客員研究官)
9	57. 6. 9	ホイスラー合金の電子構造	Alfred C. Switendick (Sandia Laboratory U.S.A.), 津田惟雄(東京理科大学教授, 客員研究官)	10	57. 7. 12	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 化合物およびそれと同型の一群の化合物の物性研究	津田惟雄(東京理科大学教授, 客員研究官), 白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官), 中川康昭(東北大学金属材料研究所教授)
10	58. 7. 22	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> およびその関連化合物のゼーベック効果とメスバックウー効果の実験結果についての討論	中川康昭(東北大学金属材料研究所教授), 田中 翠(お茶の水女子大学教授), 秋光純(青山学院大学助教授), 津田惟雄(東京理科大学教授, 客員研究官), 白鳥紀一(大阪大学講師, 客員研究官)	11	58. 11. 14	シリカ・エアロジェル中の陽電子消滅	張 天保(中国科学院北京, 高能物理研究所, 助理研究員)
11	58. 12. 19	反強磁性体の電気磁気効果について	近桂一郎(早稲田大学教授)	12			

1.5 研究分担と謝辞

第1章は, 君塚昇, 第2章は, 津田惟雄及び藤森淳, 第3章, 4章, 5章は, 藤森淳, 第6章は, 千葉利信及び赤羽隆史, 第7章は, 南不二雄, 第8章は, 君塚昇と白鳥紀一, 第9章及び第10章は, 君塚昇によって執筆され, 全体を君塚昇がまとめた.

なお, 2・1のUPSのデータは, 東京大学物性研究所村田好正研究室との協同研究によりとられた. 測定は, 東京理科大学の森武寿氏によってなされた. 2・2のデータは, 東京理科大学応用物理学科津田惟雄研究室でとられた. 2・3のデータは, 上記津田研究室の大学院生, 小坂尚子氏によってとられた. また, 第2章から第5章に至る範囲の領域では, 東京大学物性研究所の菅野晁教授, 寺倉清元教授, 石井武比古教授及び平川金四郎教授, Eidgenössische Technische Hochschule

(Zurich, Switzerland) の Prof. L. Schlaphach  
及び Prof. H.C. Siegmann, 第 6 章では, Prof.  
S. Berko (Department of Physics, Brandeis  
University, U.S.A.) 及び同研究室の研究員, 第  
7 章では, 当研究所第 6 研究グループ主任研究官,

江良皓氏, 第 8 章では, 東北大学金属材料研究所  
中川康昭教授, お茶の水女子大学理学部, 田中翠  
教授, 日本原子力研究所主任研究員船橋達氏, 青  
山学院大学工学部教授秋光純氏に種々ご指導い  
ただいたことを感謝いたします。

## 2. タングステンブロンズ型酸化物の表面現象

### 2.1 $WO_3$ , $ReO_3$ の表面と触媒

$WO_3$  は絶縁体であり  $ReO_3$  は金属的伝導を示すが、その触媒作用にも大きな差異がみられる。 $ReO_3$  では酸素欠陥を活性点とすると思われるメタセシスが優先的に起こるが<sup>1)</sup>、 $WO_3$  ではダイメリゼーションが優先する<sup>2)</sup>。図1にその様子を示す。反応は  $200^\circ\text{C}$  で行った。 $WO_3$  では  $C_4H_8$  も生成されているが、大半イソブテンであり、 $C_2H_4$  と等量ではないからメタセシスは殆んどおこっていないものと思われる。

この反応の選択性が何によるのかが問題である。両者での差異は幾何学的構造と電子構造にみられる。 $WO_3$  と  $ReO_3$  では金属イオン間の距離は殆んど等しく酸素の位置が若干ことなり  $WO_3$  の表面の構造は  $ReO_3$  のそれより対称性が低い。しかし反応中に  $WO_3$  は還元されるため実際に  $ReO_3$  とことなる構造を示すかどうかは疑問である。金属イオンから離れた距離にある酸素イオンは結合エネルギーが小さく、まず最初にとりさられるであろうからである。従って幾何学的構造が主因ならばダイメリゼーションは起り得るとしても、メタセシスも  $WO_3$  でもっと活発に起ってもよさそうに思える。 $WO_3$  には更にマグネリ相が

出現するが、これもダイメリゼーションを起し得ても、メタセシスを抑制することにはなり得なからう。従って幾何学的構造は何等かの影響を与えても、選択性の主因ではないといえよう。

電子構造は明らかにことなる。バンド構造は似ている筈であるが、 $WO_3$  の伝導帯は空であり、 $ReO_3$  のそれは1分子あたり1個の電子がいるからである。図2は東大物性研究所村田研究室と協同で得た  $ReO_3$ ,  $WO_3$  単結晶の(100)面でのUPSスペクトルである。 $45^\circ$  入射 ( $22.22\text{ eV}$ ) で垂直方向からみている。 $ReO_3$  の  $2\text{ eV}$  より一寸下の構造は多分欠陥に基づくものである。図2から判るように価電子帯のピークをエネルギー基準にとると両者のフェルミ準位はほぼ同じ位置にくる。これは  $ReO_3$  のエネルギーギャップが  $WO_3$  のそれより小さく、かつ  $WO_3$  に酸素欠陥が生じその為にフェルミ準位が伝導帯の底すれすれに位置しているせいである。

さて反応の選択性が電子構造のちがいによると考える場合、それは静的な効果と動的な効果にわけられる。メタセシスの反応機構は2分子が衝突しておこるものとする。普通はメタラシクロブタン説が正しいのであるが、酸素欠陥依存性とブテンの立体異性とからそのように考える。図3は立

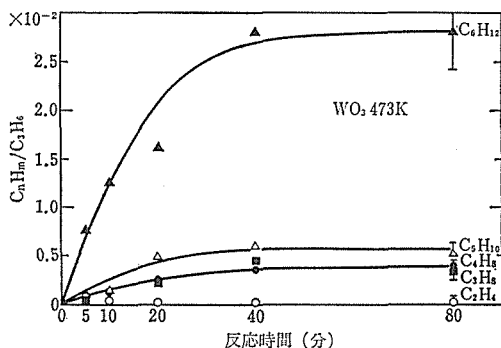
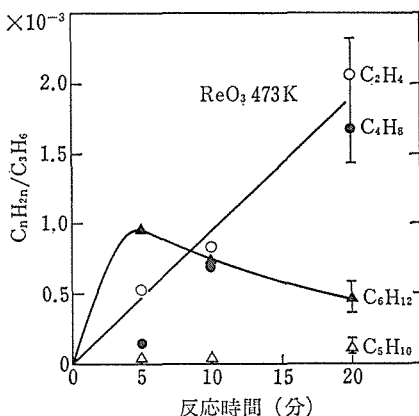


図1  $WO_3$  と  $ReO_3$  での  $C_3H_6$  の反応生成物濃度の時間変化  $WO_3$  での  $C_4H_8$  は殆んどイソブテンである。 $ReO_3$  で反応初期に  $C_6H_{12}$  が生ずるのは  $Re_2O_7$  のせいであると思われる。 $ReO_3$  では  $(C_4H_8) \approx (C_2H_4)$  であつた主生成物であり、 $WO_3$  では  $(C_4H_8) \approx (C_2H_4)$  のうへ、主生成物は  $C_6H_{12}$  であることに注意。

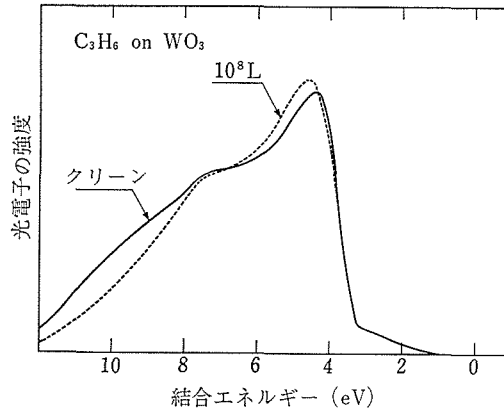
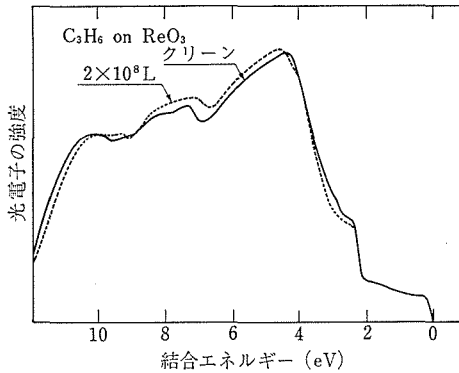


図2 WO<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>単結晶(100)のUPSスペクトル. 45°入射 21.22eV, 垂直方向に出てくる光電子の強度. 実線はクリーンな表面に対するもので, 実線がほぼ10<sup>8</sup>LのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着による結果である. 室温.

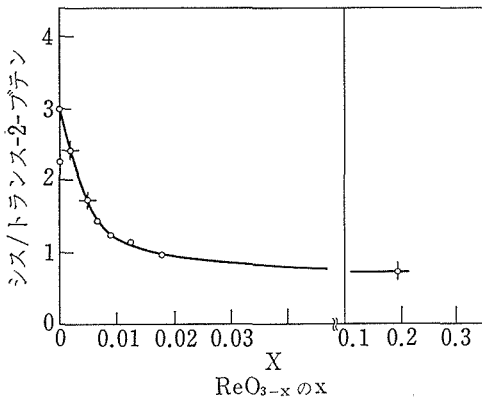


図3 ReO<sub>3-x</sub>におけるC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の立体異性. 反応は200°C 20分のものであるが反応時間を零の極限にしても傾向は同じである.

体異性の酸素空孔依存性を示すが, 図から判るように, シスブテン>トランスブテンで, これはメタラシクロブタン説が正しいと思われるhomogeneous 触媒の場合とことなる. 反応機構を2分衝突説とするとメタセシスとダイメリゼーションの最も大きなちがいは炭素間のシグマ結合が切れるか切れないかである. ダイメリゼーションでは切れないが, メタセシスでは切れる. シグマ結合が切れるためには, 触媒側の $\alpha$ 軌道との混合が起って, シグマ反結合が下がる必要がある. つまり吸着単位が固体のフェルミ単位に対してどのように分布するかが問題である. 埋められるべき吸着単位が固体のフェルミ単位のRTの範囲内であれば, 反応は起るであろう. つまりReO<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>との差はそのフェルミ単位と吸着単位との

相対的分布によってきまる筈である. しかるに図2にみえるように価電子帯を基準にとるならフェルミ準位は同じである. これはWO<sub>3</sub>の酸素欠陥によるからであって, ReO<sub>3</sub>では伝導帯から供給される電子が, WO<sub>3</sub>では酸素欠陥から供給されることになる. 図2には同じく村田研との共同研究により得られたC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着スペクトルも示してあるが, 残念ながら吸着量が少なすぎて断定するまでには至らないが, 上述のことは事実のようにみえる.

もしそうなら図1の明瞭な反応の差違は何から出たのか. 第2に考えられるのは両者の電子の動きやすさの差である. ReO<sub>3</sub>は金属的な伝導度を持つ. WO<sub>3</sub>の空の伝導帯へ励起された電子の移動度もReO<sub>3</sub>のそれと同じ程度の大きさを持つが, 酸素欠陥が生じると極端に小さくなる. つまり欠陥に捕捉されるからである. ReO<sub>3</sub>でも酸素欠陥が有効であるということは, 同じことのようなのであるが, 関与するクーロン相互作用がReO<sub>3</sub>では伝導電子によるスクリーンドクーロンになる点がWO<sub>3</sub>とことなる. このため固体の伝導度に見られるようにある程度スクリーニングが大きくなると電子が容易に動きやすくなることが期待される. このことがReO<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>の反応に選択性を与えているのではないかと期待される. そこでなされたのが, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>を用いた実験である.

## 2.2 WO<sub>3</sub>のガスセンサー機能

WO<sub>3</sub>の蒸着膜をC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>又はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>1気圧のもと

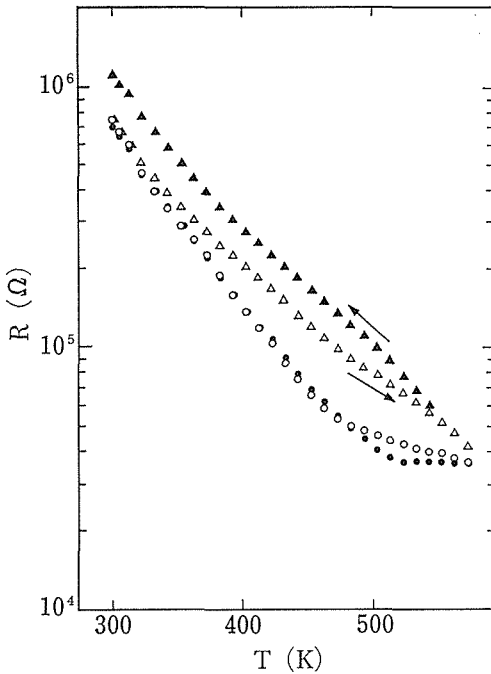


図5 真空中及び  $C_3H_8$  1 気圧中の  $WO_3$  膜の電気抵抗. ○, ●は真空中, △, ▲は  $C_3H_8$  中.

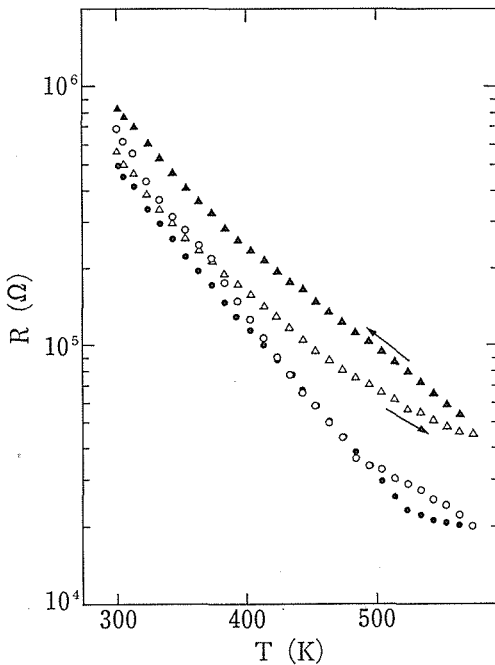
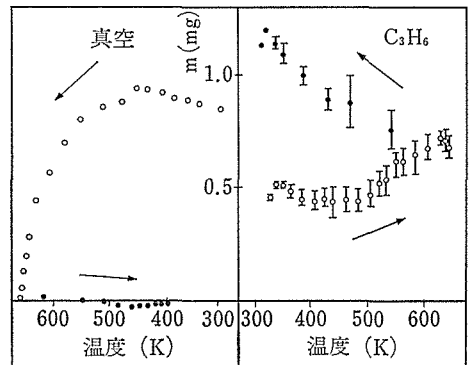
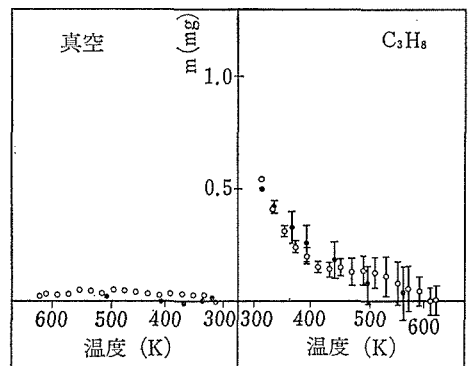


図6 真空中及び  $C_3H_6$  1 気圧中の  $WO_3$  膜の電気抵抗. ○, ●は真空中, △, ▲は  $C_3H_6$  中.

で電気抵抗の温度変化を測定した結果が図5及び6である. 両者共約  $300^\circ C$  より上で急激に抵抗が下がるが,  $WO_3$  がバルク的に還元されるからで, これは同じく  $300^\circ C$  以上で空気中で簡単に酸化し元の状態へ戻ることが出来る. 通常ガスセンサーとして用いるのはこの状態であるが, 他にもう1つ特徴的な変化が  $200\sim 300^\circ C$  の間でみられる. 抵抗の減少がとまることで,  $C_3H_8$  の場合には逆に大きくなることすらある. これはその時生成されるガス分析の結果から,  $C_3H_6$  の方が  $C_3H_8$  より還元能が大きいから, そのことによる抵抗の減少分が  $C_3H_8$  より大きいからであることが判っている. それならば抵抗の全体的な増加はどのように起ったのであろうか. 結論からいえば, これは  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  共に吸着することにより  $WO_3$  側から電子をとってその結果として抵抗を大きくしたものであるといえる. つまり  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  共に  $O_2$  と同じようにアクセプターとして作用する. このことは図5, 6で真空の場合と比較して抵抗値が



(a)



(b)

図7  $WO_3$  粉末への  $C_3H_6$  と  $C_3H_8$  の吸着, 脱離. 1.5mg の吸着が1層吸着に相当する.

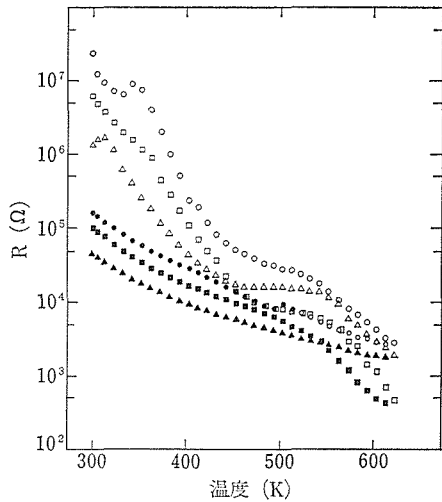


図8 飽和水蒸気(室温)中の $\text{WO}_3$ 膜の抵抗の変化。○は昇温, ●は降温時. △, ▲は $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8$ , □, ■は $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$

大きくなっていることから判る。可能性としては表面散乱が大きくなって伝導度が下がることも考えられるが、より高温でバルクの還元が始まると直に抵抗が小さくなることからみても、キャリア数の変化とみるべきであろう。図7は実際に抵抗の変化とほぼ同様な吸着量の変化がおこることを示している。 $\text{C}_3\text{H}_6$ は $200^\circ\text{C}$ をこえると化学吸着がおこりはじめるが、 $\text{C}_3\text{H}_8$ では殆んど吸着はおこらない。つまり $\text{WO}_3$ は極めて安定な吸着されにくい表面を持っている。膜の面積がマクロな蒸着膜の面積で与えられるとし、電子の移動度が既に報告されているような値で与えられるとすると、 $250^\circ\text{C}$ で実効的には $\text{C}_3\text{H}_6$ 100分子で1個の電子を奪うことになる。つまり殆んど電子はやりとりしない訳で、メタセシスが起らないこととも一致する。図8は $\text{H}_2\text{O}$ 飽和蒸気の抵抗に与える効果を示したものである。

### 2.3 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の触媒能

2.1では $\text{WO}_3$ と $\text{ReO}_3$ の触媒能の比較からその選択性を与えるのは電子の移動度の差ではないかと推定された。そのことをより直接的にみるために $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の金属-絶縁体転移の前後で反応の結果を調べたのが図9の結果である。たて軸にとってあるのは $\text{C}_4\text{H}_8/\text{C}_6\text{H}_{12}$ の濃度比である。 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ には極めて吸着しにくいいため、反応温度をあげざるを得ず、 $\text{WO}_3$ や $\text{ReO}_3$ の時と異なり、

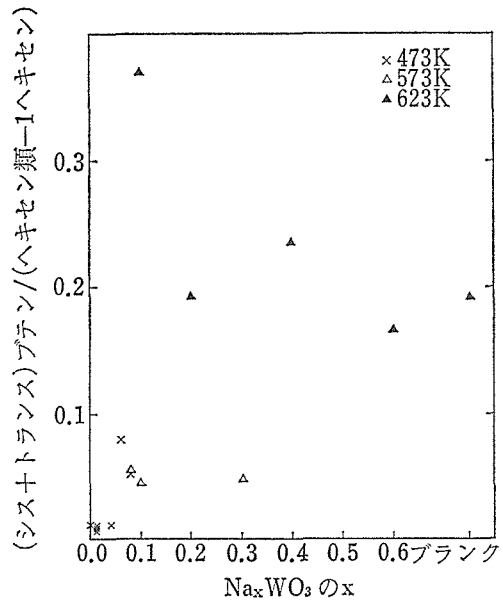


図9  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 上での $\text{C}_4\text{H}_8$ 反応生成物。たて軸は $\text{C}_4\text{H}_8$ のうちメタセシス生成物と思えるシス-2-ブテンとトランス-2-ブテンの濃度の和を、ダイメリゼーションの生成物と思われる $\text{C}_6\text{H}_{12}$ 濃度で割ってある。但し $\text{C}_6\text{H}_{12}$ からはブランクの主生成物である1-ヘキセンを除いてある。温度は反応温度である。

$200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 時間も20分から12時間にわたっており、その比較は明瞭ではない。更に触媒なしでも僅かに反応はおこり、触媒のある時でもこれとあまりかわらないから、単に算術的にバックグラウンドを差し引くと濃度がマイナスになってしまうことすらある。つまり反応結果の評価は極めて困難なことであるが、一応図9のような結果が得られている。ここで $\text{C}_4\text{H}_8$ としてはメタセシスを代表するために、シス+トランスブテンのみでイソと1ブテンは除いてある。 $\text{C}_6\text{H}_{12}$ はダイメリゼーションを代表するものである。図9からは $x \leq 0.07$ 位ではメタセシスがあまりおこらず、 $x$ がそれより大きくなるとメタセシスがおこるようにみえる。 $x=0$ は $\text{WO}_3$ であり、 $x=1$ に相当するのは $\text{ReO}_3$ である。この境界となる $x$ の値は、金属絶縁体転移が起る $x=0.16$ の値より遙かに小さいが、これは温度が高いこと、反応時 $\text{C}_3\text{H}_6$ により還元がおこり電子が供給されること、更に考えている反応機構では完全にバルクの転移点と一致する必要がないことを考

えると、考えられぬことではない。つまり試料全体では金属的でなくても、局所的には金属的な場所はある得て、これは上記金属-絶縁体転移を説明しうるのが今のところパーコレーション説が最もよいことからみてもうなずけることである。つまり図9はあまり直接的ではないにしても、反応の選択性を与えるのが、電子の移動度であると考えられるのを支持しているように見える。電子の準位の分布の差でないと考えるのは、それは転移点の上下で特に大きく変化する筈がないからである。

## 2.4 ReO<sub>3</sub> の光電子分光

### 2.4.1 定比組成の表面<sup>3)</sup>

5年前の酸化レニウム研究グループの解散報告書で、我々を散乱波 X $\alpha$  (SW-X $\alpha$ ) クラスタ法を用いて、ReO<sub>3</sub> の表面の電子構造の計算を報告した。ここでは、X線光電子分光法 (XPS) 及び紫外線光電子分光法 (UPS) を用いて、ReO<sub>3</sub> の表面の電子構造を実験的に研究し、SW-X $\alpha$  のクラスタ法の計算結果及び塚田、津田、南による<sup>4)</sup> DV-X $\alpha$  のクラスタ法による計算結果との比較をおこなった。ReO<sub>3</sub> の XPS はすでに報告されている<sup>5)</sup>が、UPS と比較することによって、異った原子軌道 (Re 5d, O 2p 軌道) がどのように化学結合に寄与しているかを明らかにできた。また、ReO<sub>3</sub> における共有性、イオン性が、計算結果との比較で明らかにされた。

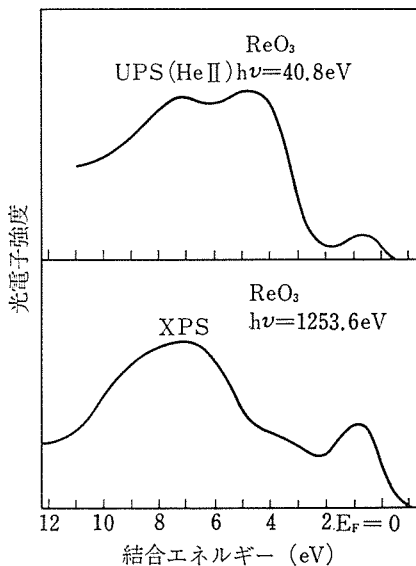


図10 ReO<sub>3</sub> の価電子帯の XPS, UPS スペクトル。

用いた試料はヨウ素による輸送法で成長させた ReO<sub>3</sub> の単結晶で、清浄表面はスペクトロメータ内で鉄ヤスリで表面を削り落とすことによって得た。ADES 400 スペクトロメータを用い、励起光源は MgK $\alpha$  ( $h\nu=1253.6$  eV) と He II ( $h\nu=40.8$  eV) 共鳴線を使用した。結果は図10に示す通り、フェルミ準位直下の伝導帯と 4~10 eV の価電子帯からなっている。XPS の領域では Re5d のイオン化断面積が O 2p に比べて圧倒的に大きく、UPS では O 2p の方が大きいことを考えると、伝導帯は主に Re5d 軌道からなり、4 eV 付近には O 2p の非結合準位、7 eV の大きな山は Re5d と O 2p の結合準位からなることが結論される。以下に、クラスタ計算、バンド計算<sup>6)</sup>と比較し、詳しく議論する。

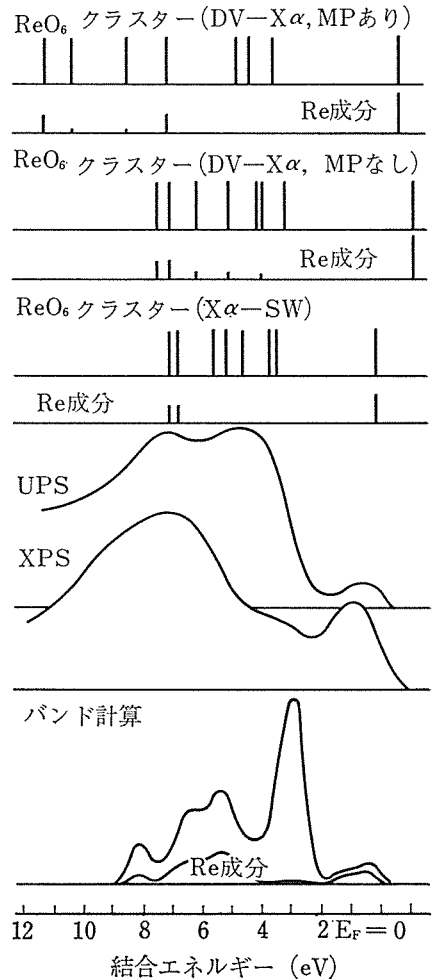


図11 ReO<sub>3</sub> の DV-X $\alpha$ <sup>3)</sup>, SW-X $\alpha$  クラスタ法、及びバンド計算<sup>4)</sup>による電子構造と、XPS, UPS の比較。



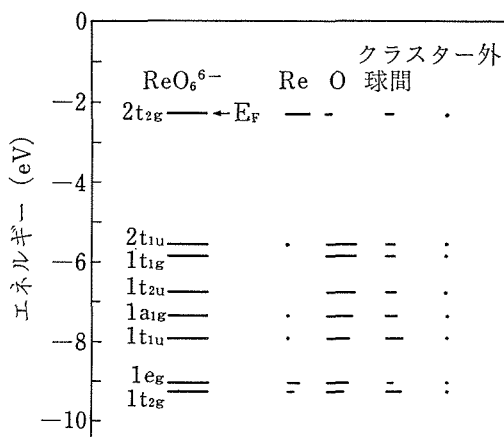


図12 ReO<sub>6</sub><sup>6-</sup>クラスターのSW-Xα法によるエネルギー準位. 右には, 電子の原子球への分布を示す.

図11には, SW-Xα法及びDV-Xα法によるクラスター計算, バンド計算とXPS, UPSの結果を比較してある. 用いたクラスターは, バルク中のReの環境を近似するReO<sub>6</sub><sup>6-</sup>である. ReO<sub>6</sub><sup>6-</sup>は表面を近似するReO<sub>5</sub><sup>4-</sup>とはほぼ同じ結果を与えているのでこれを使用する. 図12にSW-Xα法によるReO<sub>6</sub><sup>6-</sup>のエネルギー準位及びそれらの原子球への分布を示した. いずれの計算も, Re5dからなる伝導帯, O2p非結合準位, Re5d-O2p結合準位を示し, 実験と定性的に一致する. しかし, それらのエネルギー位置は, SW-Xα法が最もよく実験を再現し, バンド計算もかなりよい. 一方, DV-Xα法の計算値は2通りあり, 一方はクラスター外部からのポテンシャルを完全なイオン状態Re<sup>6+</sup>, O<sup>2-</sup>を仮定したMadelungポテンシャル(MP)を取り入れたものと, MPをゼロとしたものである. MPを取り入れたものは, 結合準位が非常に深い位置に来てしまい実験と合わないが, MPをゼロとすると実験とよく合う. このことは, ReO<sub>3</sub>が完全なイオン結晶からは程遠く, 大きな共有性をもつことを示している. 実際, Mattheiss<sup>6)</sup>によるバンド計算はRe<sup>3+</sup>, O<sup>-</sup>程度の電荷分布になっていることを示している. ちなみに, SW-Xα法はMPを取り入れていない.

#### 2.4.2 還元された表面

ReO<sub>3</sub>表面の触媒作用には, 表面の酸素欠陥が重要な役割を果たすことがわかってきたので, 酸素欠陥のあるReO<sub>3</sub>表面の光電子スペクトルを測

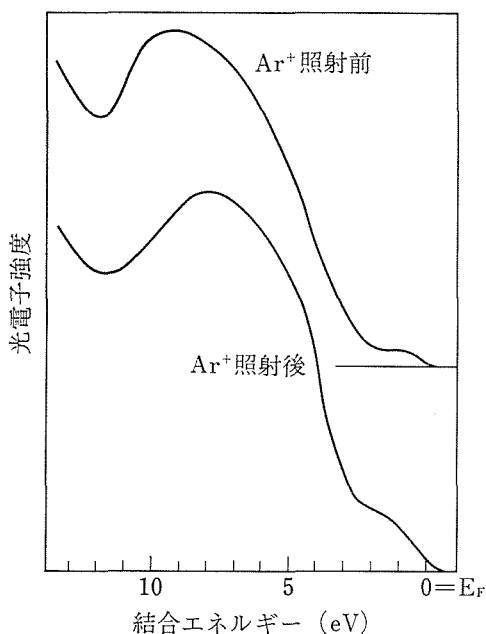


図13 ReO<sub>3</sub>の価電子帯UPS(He II)スペクトルのAr<sup>+</sup>イオン照射による変化. Ar圧力5×10<sup>-5</sup>Torr, 加速電圧500V, 20分間照射.

定した. 表面の還元は, 測定室にArガスを約5×10<sup>-5</sup>Torr満たして, イオン銃で表面をたたくことによって, 選択的に酸素原子をスパッタして起こった. 用いたスペクトロメータは二重収束型円筒型電子エネルギー分析器PHI 15-255を用いたシステムとADES 400である.

図13に, Ar<sup>+</sup>イオン還元による価電子帯の変化を示す. 2~3 eVのRe5d-O2pバンドギャップ付近に新しい状態が現われていることがわかる. ReO<sub>3</sub>(001)表面の酸素欠陥による電子構造の変化が塚田, 津田, 南<sup>4)</sup>により計算されておりRe5d-O2pバンドギャップ中に欠陥準位が形成されることが示されており, 我々の実験結果と一致する. その後, 約10000 L (1 L=10<sup>-6</sup>Torr・秒)のO<sub>2</sub>にさらしたがスペクトルに変化はなく, O欠陥が安定なものであることが示された. また, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を約1500 L吸着させた結果もスペクトルに変化はなく, メタセシス, ダイマリゼーションなどの1気圧付近で起こる現象と高真空中の吸着との関連は明らかでなかった.

Ar<sup>+</sup>還元にもなるRe 4f内殻スペクトルの変化を図14に示す. Ar<sup>+</sup>照射前には, Re 4f<sub>7/2</sub>, 4f<sub>5/2}スピ軌道成分のそれぞれに, 終状態の正孔がスクリーンされた状態, されない状態の2本のピー</sub>

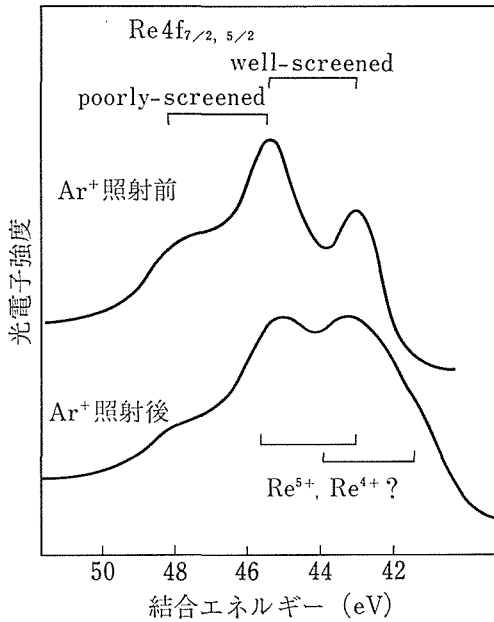


図14  $\text{ReO}_3$  の  $\text{Re } 4f$  内殻準位の XPS スペクトルの  $\text{Ar}^+$  イオン照射による変化.  $\text{Ar}$  圧力  $5 \times 10^{-5}$  Torr, 加速電圧 500V, 15分間.

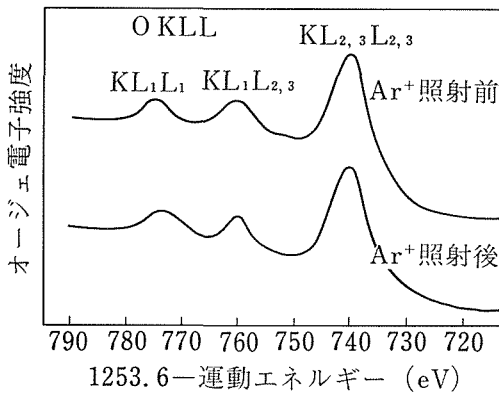


図15  $\text{ReO}_3$  の O KLL オージェ・スペクトルの  $\text{Ar}^+$  イオン照射による変化.  $\text{Ar}$  圧力  $5 \times 10^{-5}$  Torr, 加速電圧 500V, 15分間.

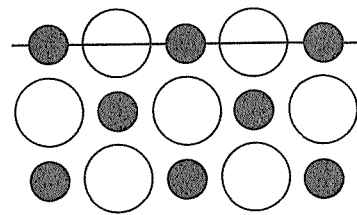
クがあらわれる<sup>5)</sup>. 照射後は, 低結合エネルギー側に還元された  $\text{Re}$  ( $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$  等) に対応するピークが重なっている. 還元された  $\text{Re}$  のピークも,  $\text{ReO}_3$  と同様, 図のように well-screened, poorly-screened の構造を示していると考えるのが妥当と思われる. 還元することによって  $\text{Re } 5d$  伝導電子数が多くなるので, well-screened ピークが増大することが期待されるが, 図からは明らかでない.  $\text{WO}_3$ <sup>7)</sup>,  $\text{MoO}_3$ <sup>8)</sup> の還元の様子を, 内殻 XPS で調べた例が今までに報告されているが, 還

元による伝導電子の増大が well-screened, poorly-screened の構造を与えると思われる. データを見直す必要があるだろう.

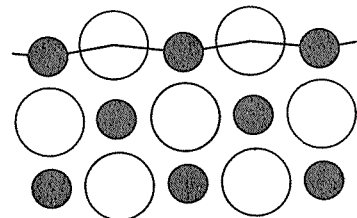
図15には O KLL オージェ電子スペクトルの還元による変化を示す. 3つのピークの相対強度は, 酸化物の共有性を反映するが, 還元前後で変化はない. このことは O 欠陥付近でも  $\text{Re-O}$  共有結合性はあまり変化しないことを示している. しかし, 3つのピークの間隔が還元によって減少している. これは, 還元による伝導電子の増加により,  $\text{KL}_1\text{L}_1$  オージェの終状態 (2個の正孔が  $\text{O } 2s$  軌道にいる) がよくスクリーンされオージェ電子の運動エネルギーが増加することによるものと思われる. O の KLL オージェの形は, O の電子状態に非常に敏感であるが,  $\text{Ar}^+$  照射であまり変化がないことは,  $\text{Re } 4f$  内殻スペクトルの大きな変化と合わせて,  $\text{Ar}^+$  照射により O 点欠陥が先ず出来て, それが集まると Magneli 的な面欠陥になるという描像とコンシステントである.

## 2.5 $\text{MgO}$ 表面の構造相転移<sup>9)</sup>

酸化物表面の構造は, バルクを単に終端したものが, 表面の静電場, 電子構造を反映して変形 (面構成, 緩和) をおこしている. 静電的な力による変形はよく研究されている<sup>10)</sup>が, 電子構造を反映した効果の研究はほとんどない. 最近, 村田



(a)



(b)

図16  $\text{MgO}$  (001) 表面の構造. (a) 平らな構造. (b) 波をうった構造. 白丸: O. 黒丸: Mg.

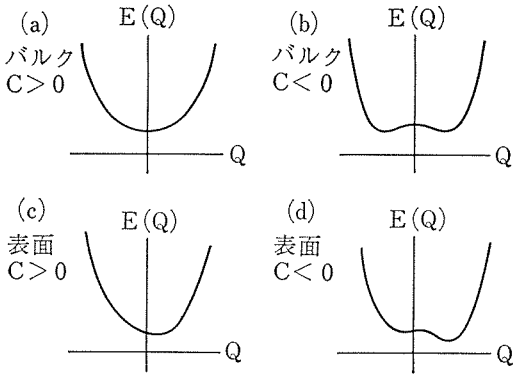


図17 バルク及び表面における断熱ポテンシャル曲線。バルクで $C < 0$ の場合、フォノンのソフト化がおり、表面で $C < 0$ の場合熱的に非可逆な構造相転移がおこる。 $C$ の定義は本文参照。

ら<sup>11)</sup>により、MgO (001) 表面が加熱により非可逆な構造転移を示すことが報告され、高速電子線回折により図16の右のような波をうった状態になっていることがわかった。我々は、これをバルクにおけるフォノンのソフト化との類推で、電子格子相互作用によって説明することを試みた。

図17の(d)のような断熱ポテンシャルであれば、上記のような非可逆転移を引きおこす可能性がある。図中の $C$ は、断熱ポテンシャル曲線

$$E(Q) = AQ^4 + BQ^3 + CQ^2 + DQ \quad \dots(1)$$

中の係数であり、 $Q$ は変形の座標をあらわす、バルクでは $B = 0$ 、 $D = 0$ であるが、表面に垂直な変位に対しては一般に0でない。電子格子相互作用についての基本的な事項は3.2で述べるが、結果のみ書くと、 $C$ に対する電子格子相互作用の寄与は負で、図16(b)の変形に対しては、

$$\sum_p \sum_{n: \text{占有}} \sum_{m: \text{非占有}} |\langle \vec{P}_n | o | \vec{P}_m \rangle|^2 / (\epsilon_{pn} - \epsilon_{pm}) \dots(2)$$

で与えられる。MgOはO2pバンドに電子がつまり、Mg3sバンドが空の絶縁体で、(2)式に大きく寄与するのはO2p-Mg3sバンド間の結合である。

バルクでは、バンドギャップが8eVもあり、(2)式は大きな寄与をしないが、表面では、Madelungポテンシャルの減少により、バンドギャップが減少し、(2)式が重要になる可能性がある。実際、里子ら<sup>12)</sup>によるMgO<sub>6</sub>、MgO<sub>5</sub>クラスター(それぞれバルク、表面を表わす)の計算では、バンドギャップが表面で約3eV減少することが示されている。

現在までにおこなわれたMgOを含むイオン結晶表面の再構成、緩和の理論計算は、バルクのフォノン分散曲線の計算に用いられている殻モデルでイオンの分極率を近似したものである。ここで考えた電子格子相互作用は、イオン間の分極(電荷移動)をともなっており、定量的な議論には表面のバンド構造が必要になる。

引用文献

- 1) N. Tsuda and A. Fujimori, J. Catal. **69**, 410 (1981).
- 2) N. Tsuda, T. Mori, N. Kosaka, and Y. Sakai: Reported at ISOM5, Graz, 1983, to be published in J. Molecular Catal.
- 3) A. Fujimori, F. Minami, T. Akahane and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1820 (1980).
- 4) M. Tsukada, N. Tsuda and F. Minami, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1115 (1980).
- 5) G.K. Wertheim, L.F. Mattheiss, M. Campagna and T.P. Pearsall, Phys. Rev. Lett. **32**, 997 (1974).
- 5) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. **181**, 987 (1969).
- 7) B.A. DeAngelis and M. Schiavello, J. Solid State Chem. **21**, 67 (1977).
- 8) L.E. Firment and A. Ferretti, Surf. Sci. **129**, 155 (1983).
- 9) A. Fujimori and N. Tsuda, Surf. Sci. **100**, L 445 (1980).
- 10) M.R. Welton-Cook and M. Prutton, Surf. Sci. **64**, 633 (1977).
- 11) 村田好正, 科学, **49**, 353 (1979).
- 12) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1333 (1978).

### 3. タングステンブロンズ型酸化物の 電子構造と物性

#### 3.1 水素ブロンズの電子構造と NMR<sup>1)</sup>

##### 3.1.1 一般的考察及び実験結果

5年前の酸化レニウム研究グループの解散報告書で、我々は、 $\text{ReO}_3$  格子間に水素のはいった  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  の合成方法、構造解析、及び核磁気共鳴法 (NMR) による研究を報告した。ここでは、NMR の結果を、エネルギーバンド計算をおこない、それを基礎にして解釈をおこなった。

最近、フォトクロミック材料としてアモルファスの  $\text{WO}_3$  及び  $\text{H}_x\text{WO}_3$  が脚光をあびているが、結晶状態の  $\text{H}_x\text{WO}_3$  についての研究は数少ない。電氣的、磁氣的性質<sup>2)</sup> や光電子分光による研究<sup>3)</sup> からは、 $\text{Li}_x\text{WO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$  等のブロンズと同様に、 $\text{H}_x\text{WO}_3$  では H がイオン化され  $\text{H}^+$  となり、電子が、W 5d 軌道からなる伝導帯にはいると考えられてきた。 $\text{WO}_3$  は半導体で、O 2p バンドと空の W 5d バンドとの間に約 2 eV のギャップがあるが、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$  等では W 5d 伝導帯に伝導電子がはることが図 1 のバンド構造<sup>4)</sup> からわかる。Na 3s バンドは W 5d バンドの充分上方にあり、物性には関与しない。 $\text{ReO}_3$  は  $\text{Na}_{1.0}\text{WO}_3$  とほぼ同じ電子構造を持ち、Re 5d 伝導電子をもつが、 $\text{H}_x\text{ReO}_3$

ではさらに x に応じて伝導電子数が増加する。ところが、 $\text{H}_x\text{ReO}_3$  のプロトン ( $^1\text{H}$ ) ナイト・シフトは低温で有限の値を示し、H が完全に  $\text{H}^+$  にイオン化していると考えては説明ができない。そこで、我々は、水素ブロンズのエネルギーバンド計算をおこない、H が完全にイオン化していないことを示し、NMR の結果を説明した。

$\text{H}_x\text{ReO}_3$  の試料調整方法と NMR 測定方法、測定結果について、くわしくは酸化レニウム研究グループの解散報告書または、文献 5 を見ていただくことにして、ここでは要点のみを述べる。 $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$ 、 $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  の組成の試料を、 $\text{ReO}_3$  粉末を水で煮ることによって得た。 $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$  については、 $^1\text{H}$  ナイトシフトは  $\text{H}_2\text{O}$  に比べ  $K=13 \pm 18$  ppm で、 $\text{H}^+$  となっていることが示された。ところが  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  については、図 2 に示す様に、 $100^\circ\text{K}$  付近の低温でナイト・シフトが  $K=500$  ppm 程度となった。これは、典型的な s バンド金属と同程度のもので、フェルミ準位  $E_F$  付近に H 1s 的な伝導電子が存在することを示唆している。試料の帯磁率は  $20-25 \times 10^{-6}$  emu/mol なので、巨視的な反磁場のナイト・シフトへの寄与は無視できる。 $200^\circ\text{K}$  以上ではナイト・シフトが

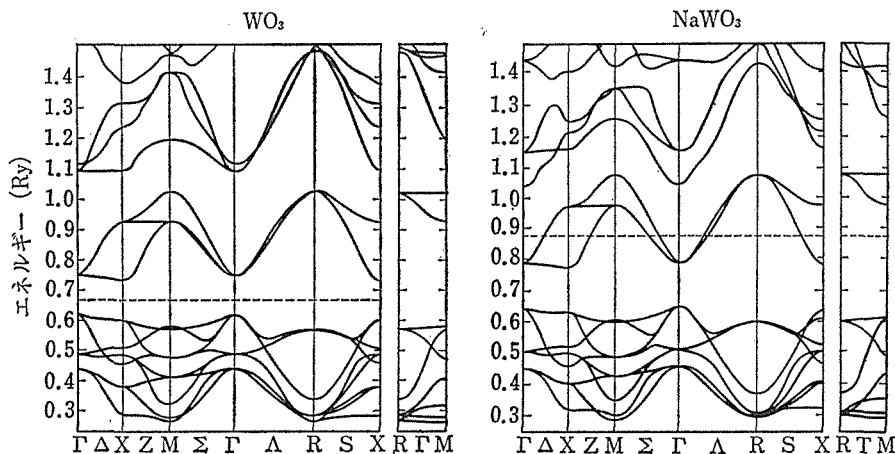


図1  $\text{WO}_3$  及び  $\text{NaWO}_3$  のエネルギーバンド構造<sup>4)</sup>. 点線はフェルミ準位をあらわす。

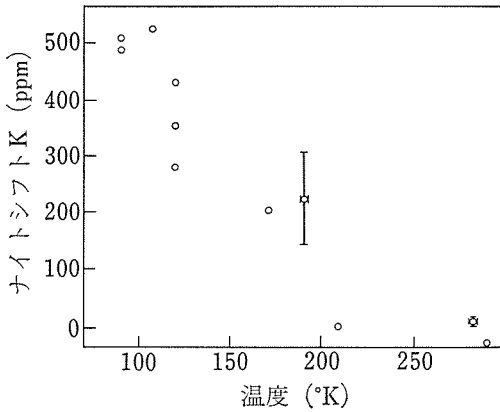


図2  $H_{0.99}ReO_3$  の  $^1H$  原子核 NMR のナイト・シフト.

ほぼゼロとなる. 粉末 X線パターンではこの温度範囲では相転移が見られないので, ナイト・シフトの変化は  $H_xReO_3$  中の H の運動状態の変化に起因しているものと思われる. NMR の線幅から求めた H の運動の活性化エネルギーは,  $T < 200^\circ K$  では  $0.054\text{ eV}$ ,  $T > 200^\circ K$  では  $0.19\text{ eV}$  なので, 高温側, 低温側で H は結晶の異った位置を占めている (異った運動をしている) と思われる.

### 3.1.2 バンド計算による解釈

上記の結果を説明するために,  $ReO_3$ ,  $H_{1.0}ReO_3$ ,  $H_{1.0}WO_3$ ,  $Na_{1.0}WO_3$  等に対して, 電子エネルギー・バンド構造の計算をおこなった. 実際の  $H_xReO_3$ ,  $H_xWO_3$  では, H は O 原子に近い対称性の低い位置にあり, x は 1 より小さいが, ここでは簡単のため立方ペロブスカイト型結晶構造を仮定して, 計算をおこなった.

計算方法は拡張された平面波の方法 (APW 法) を用いて, 結晶ポテンシャルは中性原子の Hartree-Fock-Slater 法によるものを重ね合わせたものを使用した. W 及び Re に関しては  $5d^46s^2$ , H については  $1s^1$  の電子配置を用いた. マッフィン・ティンの半径比は  $H : W : O = 1 : 0.6 : 0.4$  とした. 基底関数には 150 枚の平面波を用いた. ブリルアン域の対称性の高い線上 ( $\Gamma - A - X$ ) のバンド計算結果を図 3 に示す.

図 2 で,  $0.5\text{ Ry}$  以下のバンドは O 2p 軌道からなるもので, いずれも同じ構造を示している.  $0.5 - 0.8\text{ Ry}$  のバンド・ギャップの上は W 5d ( $Re\ 5d$ ) バンド及び H 1s ( $Na\ 3s$ ) バンドからなり,  $\Gamma_{25'}$ ,  $\Gamma_{12'}$  につながるものが d バンド,  $\Gamma_1$  に

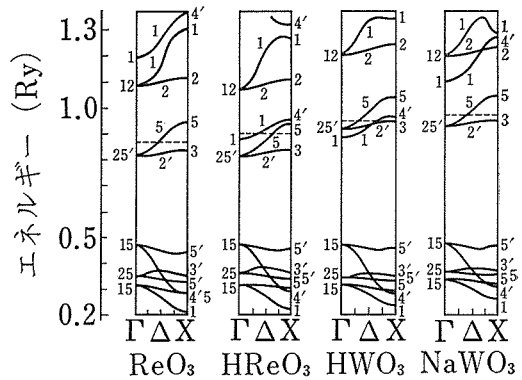


図3  $ReO_3$ ,  $HReO_3$ ,  $HWO_3$ ,  $NaWO_3$  のエネルギーバンド構造. 点線はフェルミ準位. 格子定数は, それぞれ,  $7.070$ ,  $7.145$ ,  $7.139$ ,  $7.307$  原子単位.

つながるものが s バンドである. 最も注目すべき結果は, この s バンドが,  $ReO_3$ ,  $NaWO_3$  (及び図には示していないが,  $WO_3$ ,  $NaReO_3$  でも) については,  $E_F$  よりかなり上方にあるのに対し, 水素ブロンズでは  $E_F$  近くまで下がってきていることである.  $\Gamma_1 - A_1 - X_4'$  なる H 1s バンドが  $A_1$  点で  $E_F$  を横切り,  $^1H$  核位置に有限の電子密度をもたらしているので, ナイト・シフトを引き起こす. 実際,  $Na_xWO_3$  では Na のナイト・シフトはゼロである<sup>6)</sup>.

この計算では, 実際の結晶構造 (高温と低温での H の位置も含めた) に対する電子構造までは議論できないが, いずれにしても, Na に比べて電気陰性度の大きい H は電子を引きつけやすく, H 1s バンドの低下をもたらすことは確かである.

## 3.2 構造相転移の電子論<sup>7)</sup>

### 3.2.1 はじめに

$ReO_3$  は低温まで立方格子が安定であるのに対し, 電子数の 1 つ少ない  $WO_3$  は融点  $1770^\circ K$  までひずんだ  $ReO_3$  格子をしており, 融点直下の正方晶から斜方→単斜→三斜→単斜と多くの結晶変態を示す<sup>8)</sup>. しかし, Na, Li 等のアルカリ金属イオンが格子間にはいり, ブロンズ  $Na_xWO_3$ ,  $Li_xWO_3$  を形成すると, 大きな x (Na に対しては  $x > 0.4$ ) で  $ReO_3$  型立方格子が安定化する.

本研究では, これらの結晶変態が電子格子相互作用により説明できることを示した.  $WO_3$  は, 図 1 にあるように, バンドギャップまで電子のつ

まった半導体であるが、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$  ではさらに 5d 伝導帯に電子がはいってくる。この電子構造の差が、電子格子相互作用を通じて、格子の変形しやすさの差につながってくることを以下に示す。

### 3.2.2 電子格子相互作用

格子振動が電子系に与える影響として興味深い現象に、特定の対称性をもった格子振動が特定の対称性をもった電子軌道のエネルギーを変化させ、結果的に、この格子振動の振動数の低下（ソフト化）あるいは振動の凍結（格子振動のモードに対応する格子変形）を引き起こすことがある。このような現象がよく研究されている物質としては、遷移金属炭化物、窒化物、混合原子価希土類化合物、ナローギャップ半導体などがあるが、ここではペロブスカイト型酸化物（とくに  $\text{WO}_3$ ）の格子変形を、電子格子相互作用によるものとして取り扱う。

一般に、エネルギー・バンドで電子構造をよく記述できる結晶について、電子格子系のハミルトニアンは

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \quad \dots\dots(1)$$

$$H_e = \sum_i h_i \quad \dots\dots(2)$$

$$H_p = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} (P_{k\lambda}^* P_{k\lambda} + \omega_{k\lambda}^2 Q_{k\lambda}^* Q_{k\lambda}) \quad \dots\dots(3)$$

$$H_{ep} = \sum_{k\lambda} Q_{k\lambda} \sum_i o_{k\lambda i} \quad \dots\dots(4)$$

で与えられる。  $H_e$  は電子系、  $H_p$  は格子系、  $H_{ep}$  はそれらの間の結合エネルギーを表わす。  $Q_{k\lambda}$  は波数ベクトル  $\vec{k}$  をもつ  $\lambda$  番目の基準振動の座標、  $P_{k\lambda}$  はその共役運動量、  $o_{k\lambda i}$  はそれに対応する  $i$

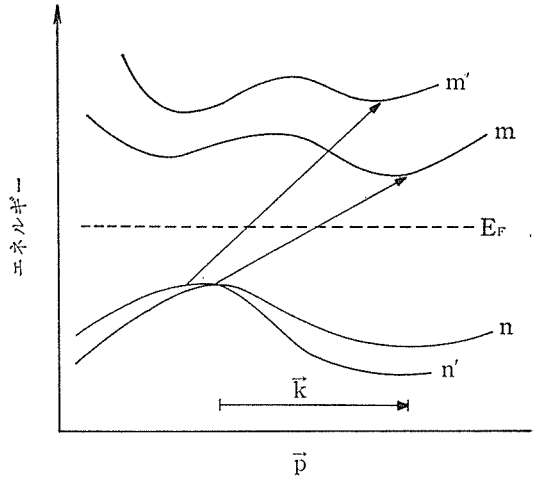


図4 エネルギーバンドにおいて、電子格子相互作用で結合する2準位を矢印で示す。

番目の電子に対する演算子である。電子格子相互作用(4)の2次摂動による  $\vec{k}\lambda$  フォノンの振動数の変化は

$$\Delta(\omega_{k\lambda}^2) = 2 \sum_{p \text{ 占有}} \sum_{n \text{ 非占有}} \sum_{m \text{ 非占有}} | \langle k+p\vec{n} | o_{k\lambda} | p\vec{m} \rangle |^2 / (\epsilon_{k+p\vec{n}} - \epsilon_{p\vec{m}}) \quad \dots\dots(5)$$

で与えられる。ここで  $\epsilon_{kn}$  は波数  $\vec{k}$  をもった  $n$  番目のバンドのエネルギー準位をあらわす。(5)式で、  $\vec{p}\vec{m}$  と  $\vec{k}+\vec{p}\vec{n}$  の電子準位が  $\vec{k}\lambda$  モードで結合するが、これを図4に模式的に示す。  $m, n$  のうち一方が占有され、一方が占有されていないときにのみフォノンの振動数を変化させることを特に記す。

### 3.2.3 タングステンブロンズの格子変形

$\text{WO}_3$  の結晶変態は複雑だが、図5にあげた

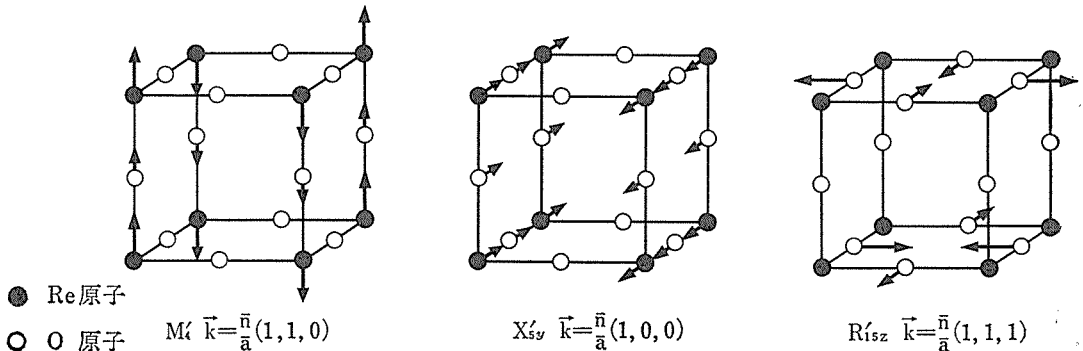


図5  $\text{ReO}_3$  型結晶格子の基準振動モード、  $M_4'$ ,  $X_5'$ ,  $R_{15}'$ 。既約表現の表記法は、  $\text{Re}, \text{W}$  を中心とした場合で、格子振動でよく用いられるペロブスカイトA位置を中心としたものではないことに注意。(表1も)

表1 格子変位により結合する伝導帯のエネルギー準位と価伝帯のエネルギー準位。  
低い伝導帯と高い伝導帯の結合も挙げてある。(単位はRy)

格子変位	(A)低い伝導帯	(B)価電子帯 又は (C)高い伝導帯	エネルギー差 (A)-(B) ((C)-(A))
M <sub>4</sub> '	Γ <sub>25</sub> ' X <sub>3</sub>	M <sub>5</sub> ' X <sub>3</sub> ' X <sub>4</sub> '	0.13(—) 0.12(—) 0.15(—)
	A <sub>2</sub> '	T <sub>2</sub> ' Z <sub>3</sub>	0.38(0.30) 0.06, 0.14(0.25)
R <sub>15</sub> '	Γ <sub>25</sub> '	R <sub>12</sub> R <sub>25</sub> ' R <sub>15</sub> '	0.50(—) 0.38(0.30) 0.05(—)
	X <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> M <sub>5</sub>	0.51(—) 0.26(0.22)
	A <sub>2</sub> '	T <sub>2</sub> T <sub>5</sub>	0.5(—) 0.1, 0.3(0.2)
X <sub>5</sub> '	Γ <sub>25</sub> '	X <sub>3</sub> ' X <sub>4</sub> ' X <sub>5</sub> '	0.12(—) 0.16(—) 0.06, 0.14(—)
	X <sub>3</sub>	Γ <sub>15</sub> Γ <sub>25</sub> M <sub>4</sub> '	0.06, 0.17(—) 0.10(—) 0.06(—)
Γ <sub>15</sub>	Γ <sub>25</sub> '	Γ <sub>15</sub> Γ <sub>25</sub>	0.06(0.16) 0.10(—)
	X <sub>3</sub> A <sub>2</sub> '	X <sub>5</sub> ' A <sub>5</sub>	0.06, 0.14(—) 0.06(—)

M<sub>4</sub>'、X<sub>5</sub>'、R<sub>15</sub>'の基準振動モードの組み合わせと考えることができる。M<sub>4</sub>'は同一平面上のW原子が面に垂直に交互に変位したもの、R<sub>15</sub>'は隣り合うWO<sub>6</sub>八面体が逆方向に回転したものである。WO<sub>3</sub>、ReO<sub>3</sub>の伝導帯の底はΓ<sub>25</sub>'-A<sub>2</sub>'-X<sub>3</sub>バンドなので、式(5)において $\vec{p}m = \Gamma_{25}', A_2', X_3$ と $\vec{k}\lambda = M_4', X_5', R_{15}'$ に対してゼロでない寄与をする $\vec{k} + \vec{p}n$ を群論的に求めて、表1に挙げた。表1には、対応するエネルギー分母 $|\epsilon_{\vec{k}+\vec{p}n} - \epsilon_{\vec{p}n}|$ をMattheissのReO<sub>3</sub>のバンド計算<sup>9)</sup>の数値より挙げた。融点直下まで凍結しているM<sub>4</sub>'モードについては、X<sub>4</sub>' $\leftrightarrow$ X<sub>3</sub>、X<sub>3</sub>' $\leftrightarrow$ X<sub>3</sub>、M<sub>5</sub>' $\leftrightarrow$ Γ<sub>25</sub>'等の相互作用が変形を引き起こしていることがわかる。これらの相互作用は、ReO<sub>3</sub>及びNa<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>に於いては、Γ<sub>25</sub>'-A<sub>2</sub>'-X<sub>3</sub>バンドが占有されるために、存在しなくなり、これらのモードは有限の振動数をもつ。一方、Γ<sub>25</sub>'-A<sub>2</sub>'-X<sub>3</sub>バンドが占

有されることによって、さらに高いエネルギーの非占有準位との相互作用が現れる可能性も考えられるが、表1に示す通り、エネルギー分母が大きく、新たな格子不安定性を引き起こすものではない。

M<sub>4</sub>'モードを例にとり、(5)を評価し、WO<sub>3</sub>においてモードの凍結がおこるかを見てみよう。 $\vec{p}m = X_3^c$ の寄与はスピン自由度を考慮して、

$$[2/(\epsilon(X_3^v) - \epsilon(X_3^c))] \langle X_3^v | 0(M_4') | X_3^c \rangle^2 Q(M_4')^2 \quad \dots\dots(6)$$

となる。行列要素はLCAOモデル<sup>9)</sup>による見積りで、

$$\langle X_3^v | 0(M_4') | X_3^c \rangle Q(M_4') \approx 2\sqrt{2}(pd\pi) \frac{\delta}{a} + \sqrt{2} \frac{\partial(pd\pi)}{\partial r} \delta$$

で与えられる。ここで(pdπ)はW5d-O2p間

の移動積分,  $\delta$  は W 原子の変位, O 原子の変位は不明なのでゼロとした。(上つき文字の c は伝導帯, v は価電子帯を表わす.)  $(pd\pi) \propto S_{\pi}$  と仮定し,  $(1/S_{\pi})(\partial S_{\pi}/\partial r)$  として,  $\text{SrTiO}_3$  の値<sup>10)</sup>,  $(pd\pi)$  として  $\text{ReO}_3$  の値<sup>9)</sup> を用いると (6) の値は約  $-0.6 \delta^2 \text{Ry}$  となる.  $X_4'^v - X_3^c$  についても同程度,  $\vec{p}m = \Gamma_{25}'^c$  については  $-1.4 \delta^2 \text{Ry}$  であった. したがって, (5) 式の  $\vec{p}$  についての和をとると,

$$\frac{1}{2} A(\omega(M_4')^2) Q(M_4')^2 \approx -N\delta^2 \text{Ry}$$

の程度 ( $N$ : ブリルアン域の  $\vec{p}$  点の数 = 結晶中の単位胞の数) となる. この電子格子相互作用による振動数の変化は,  $\text{ReO}_3$  と  $\text{WO}_3$  ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$  と  $\text{WO}_3$ ) の差と考えられる.  $\text{ReO}_3$  の  $M_4'$  格子変形のエネルギーは, 弾性定数<sup>11)</sup>, 赤外吸収<sup>12)</sup> から求めた力の定数より,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \omega(M_4')^2 Q(M_4')^2 &= \frac{1}{2} N(4H\delta^2 + 2K\delta^2) \\ &= 0.6 N\delta^2 \text{Ry} \end{aligned}$$

となり, これに電子格子相互作用による変化を加えると,  $M_4'$  モードは凍結することがわかる. ここで,  $H$  は  $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$  屈折運動,  $K$  は  $\text{Re}-\text{O}$  伸縮運動に対する力の定数である.

同様なフォノンの凍結は,  $X_5'$ ,  $R_{15}'$  モードについてもおこりうる.  $R_{15}'$  モードは, 電子格子相互作用が小さいが,  $\text{ReO}_3$  の  $R_{15}'$  フォノン自体が低振動数なので, 容易に凍結する.

表 1 には強誘電転移を引き起こす  $R_{15}'$  モードも挙げてある.  $\text{WO}_3$  が強誘電的になりやすいこと,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  はそうではないことが示されている.

### 3.3 各種タングステンブロンズの電子構造<sup>13)</sup>

$\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  の他に, タングステンブロンズ  $\text{M}_x\text{WO}_3$  は,  $M$  として希土類,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ , アルカリ土類金属等, いろいろな元素をとることができ, 元素に応じて, さまざまの結晶学的, 磁氣的, 電氣的性質を示す. これらの電子構造は,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  との類推から, 通常  $M$  がイオン化して  $M^+$  となり  $W 5d$  バンドを満たすとの考えが多いが, なかには, それで説明できない現象も多い. 例えば,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  は  $\text{Na}^+$  とほぼ同じイオ

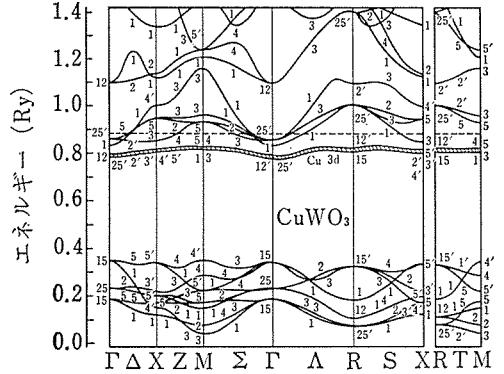


図 6  $\text{CuWO}_3$  のバンド構造. 格子定数 7.230, マッフィン・ティン半径 2.014(W), 1.492(O), 3.490(Cu) を仮定した. (原子単位)  $\text{AgWO}_3$  についても同じパラメータを用いた. 破線はフェルミ準位を表わす.

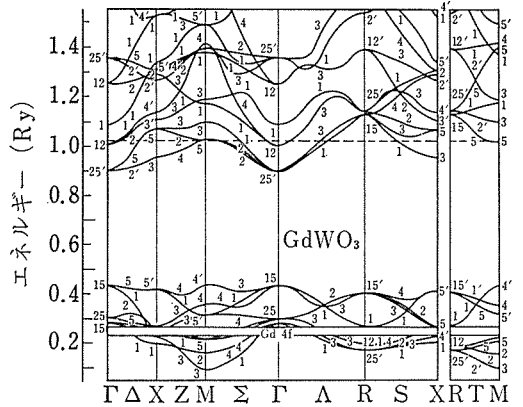


図 7  $\text{GdWO}_3$  のバンド構造. 格子定数は 7.200 原子単位. マッフィン・ティン半径は  $\text{Cu}_x\text{WO}_3$  と同じ.

ン半径をもつが,  $\text{Cu}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Ag}_x\text{WO}_3$  は, 大きな  $x$  に対して三斜, 単斜晶系を示し, 半導体的に振る舞う<sup>14)</sup>. また  $M$  が希土類の場合,  $0.15 > x > 0.08$  では  $\text{M}_x\text{WO}_3$  は立方晶系で金属的であるが  $x > 0.15$  では 2 相に分離する<sup>15)</sup>.  $0.15 > x > 0.08$  での振舞いは, 希土類が 3 価にイオン化すること,  $\text{Na}^+$  と同じ程度のイオン半径をもつことで理解できるが,  $x > 0.15$  はそれでは説明がつかない. そこで我々は,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  で適用された電子構造のモデルが他のブロンズでは修正する必要があると考え, 各種の  $\text{M}_x\text{WO}_3$  の電子構造をバンド計算によって調べた.

バンド計算は 3.2.2 で述べたのと全く同じ方法によっておこなった.  $\text{CuWO}_3$ ,  $\text{AgWO}_3$ ,  $\text{GdWO}_3$  を, ストイキオメトリと立方ペロブスカイト型を



表2 立方ペロブスカイト型  $MWO_3$  の M と W の原子軌道からなるバンド電子状態の対称性

原子軌道	$\Gamma$ 点	X 点	R 点	M 点
Ms	$\Gamma_1$	$X_4'$	$R_2'$	$M_3$
Md	$\Gamma_{12} + \Gamma_{25}'$	$X_2' + X_3' + X_4' + X_5'$	$R_{12}' + R_{15}$	$M_1 + M_3 + M_4 + M_5$
Wd	$\Gamma_{12} + \Gamma_{25}'$	$X_1 + X_2 + X_3 + X_5$	$R_{12} + R_{25}'$	$M_1 + M_2 + M_3 + M_5$

仮定した。図6, 7に  $CuWO_3$ ,  $GdWO_3$  のバンド構造を示した。バンド・ギャップより下のバンドは  $O\ 2p$  によるもので,  $ReO_3$ ,  $WO_3$ ,  $NaWO_3^{4,9)}$  とほぼ同じであるが, バンド・ギャップより上の  $W\ 5d$  バンドには M 原子に由来するバンドが重なってきている。これらのバンドが, どの原子軌道からなるかを明らかにするために, 表2に原子軌道の由来を示した。

図6の  $CuWO_3$  では,  $Cu\ 3d$  バンドは非常にせまく,  $3d$  原子は局在していると思われる。図のフェルミ準位は,  $Cu\ 3d$  バンドを無視し,  $Cu^+$  となっているとしたときの電子数による。 $Cu\ 4s$  バンド ( $\Gamma_1 - X_4' - M_3 - R_2'$ ) が,  $HWO_3$  の  $H\ 1s$  バンドと同様に (3.2.2),  $E_F$  付近まで下がってきて, 一部電子で占められている。このことが, 立方格子の  $Cu_xWO_3$  の不安定性の原因かも知れない。一方,  $Cu^+$  ( $3d^9$ ) だとすると  $Cu_xWO_3$  の非磁性が説明できないので,  $Cu^0$  ( $3d^{10}$ ) となっているのかも知れない。もし, そうなら,  $Cu^0$  のイオン半径は  $Na^+$  に比べて大きく, 立方格子の不安定性も説明できるし, 半導体性も  $W\ 5d$  伝導電子がないことで説明できる。 $AgWO_3$  のバンド計算の結果も,  $CuWO_3$  と同様, 狭い  $Ag\ 4d$  バンドを示し, 両者の電子構造は同じと考えてよい。 $Ag_xWO_3$ ,  $Cu_xWO_3$  が, このように  $Na_xWO_3$  と異なる物性を示すのは,  $Ag, Cu$  の電気陰性度が大きく,  $Ag^+, Cu^+$  にイオン化しないことによると思われる。

$GdWO_3$  のバンド構造 (図7) では,  $Gd\ 5d$  バンドが  $W\ 5d$  と混成を起し, 伝導帯を大きく変えてしまうことが示されている。 $Gd_xWO_3$  の  $x$  は実際は  $x < 0.15$  の範囲までしかないので, 図7はかなり仮想的な場合であるが, この伝導帯の変化が, 高濃度の  $x$  の場合の立方格子の不安定性に関連していると思われる。(伝導帯が変化しなければ,  $x=0.3$  ぐらいまで立方格子が安定なはずである)  $Gd\ 6s$  バンドは, フェルミ準位より上にあり,

希土類が  $Na$  と同様に電気陰性度が小さいことに関連している。 $Gd\ 5d$  と  $W\ 5d$  がよく混成するのは,  $Gd\ 5d$  の波動関数の広がり  $Ag\ 4d$  に比べてかなり大きいからである。

ブロンズ型化合物における  $Cu^0$  の存在は,  $Cu_xV_2O_5$  の ESR, 光電子分光<sup>16)</sup> から示唆されており,  $Cu_xWO_3$  でも同様なことが期待されるだろう。

#### 参考文献

- 1) A. Fujimori, H. Nozaki, N. Kimizuka, N. Tsuda, K. Tahara and H. Nagasawa, Phys. Lett. 80A, 188 (1980).
- 2) P.G. Dickens and R.J. Hurditch, The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, eds. by L. Eyring and M. O'Keefe (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 555.
- 3) G.K. Wertheim, M. Campagna, J.N. Chazalviel and D.N.E. Buchanan, Appl. Phys. 13, 225 (1977).
- 4) L. Kopp, B.N. Harmon and S.H. Liu, Solid State Commun. 22, 677 (1977).
- 5) N. Kimizuka, T. Akahane, S. Matsumoto and K. Yukino, Inorg. Chem. 15, 3178 (1976).
- 6) D.P. Tunstall, Phys. Rev. 181, 987 (1969).
- 7) A. Fujimori and N. Tsuda, Solid State Commun. 34, 433 (1980).
- 8) E. Salije, Acta Cryst. B 33, 574 (1977).
- 9) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 181, 987 (1969).
- 10) J.D. Zook and T.N. Casselman, Phys. Rev. Lett. 31, 960 (1960).
- 11) N. Tsuda, Y. Sumino, I. Ohno and T. Akahane, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 1153 (1976).
- 12) M. Ishii, T. Tanaka, T. Akahane and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 908 (1976).
- 13) A. Fujimori and N. Tsuda, to be submitted.
- 14) L.E. Conroy and M.J. Sienko, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4048 (1957); M.J. Sienko and B.R. Mazumder, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3508 (1960); M.J. Sienko and P.F. Weller, Inorg. Chem. 1, 324 (1962).
- 15) W. Ostertag, Inorg. Chem. 1, 758 (1966).
- 16) 長沢 博: 未発表.

## 4. 金属水素化物の電子構造と物性

### 4.1 序 論

金属中の水素のふるまい、金属水素化物の物性は、最近、水素吸蔵材料の開発に関連して注目されてきたが、基礎的な電子構造、結合状態については、限られた系を除いて十分な研究がなされていなかった。Pd-H 系は、超伝導性に関連して、多くの電子構造、格子振動の理論的・実験的研究がなされたが、吸蔵材として実用的に重要な希土類-Ni-H 系、及びその原型である希土類-H 系については、基礎的な研究は立ち遅れていた。

本研究では、 $CeH_x$  等の希土類水素化物を中心に、電子構造、格子振動を理論的・実験的に明らかにすることを目的とする。金属中の水素の電子状態を扱うのに、古くから、 $H^+$  イオンと考える立場と  $H^-$  イオンと考える立場があり、種々の実験結果は、どちらかのモデルで説明されてきた。1970年にはいって、金属水素化物のエネルギー・バンド計算<sup>1)</sup>が発表されるに至って、現実の電子構造に即した物性の解釈がおこなわれ始めたが、逆に直観的な理解がむずかしくなった面もあった。我々は、電子構造を拡張された平面波法 (APW 法) 及び原子軌道の一次結合法 (LCAO 法) を組み合わせたバンド計算をおこなうことによって、 $H^+$ 、 $H^-$  モデルとの関連で、電荷移動量などの直観的理解を助ける量の計算をおこなった。また、光電子分光法を用いて、バンド構造の実験的検証、電荷移動などの情報を得た。その結果、水素が、結晶中の占める位置 (四面体位置、八面体位置) によって異った電荷をもち、化学結合への関与のしかたも異なることを見出した。

格子振動に関しては、赤外反射法、ラマン分光法を金属水素化物に初めて適用し、 $CeH_x$  の組成  $x$  に依存したフォノンの異常な振舞いを見出した。これを、我々は電子格子相互作用によるものと考え、バンド構造を用いて定量的な説明をおこなった。また、 $CeH_{2.7}$  付近の組成で見い出されている温度に依存した相転移を、ラマン分光法により調べた。以下に、これらの結果を述べる。

### 4.2 バンド計算による電子構造

#### 4.2.1 $CeH_2$ , $CeH_3$ <sup>2)</sup>

$CeH_x$  は、 $2 < x < 3$  の範囲で結晶構造が fcc のまま組成が連続的に変化し、 $2 < x \leq 2.7$  では金属的、 $x \geq 2.7$  では半導体的にふるまう<sup>3)</sup>。図 1 に  $CeH_2$ 、 $CeH_3$  の結晶構造を示す。 $CeH_2$  中の水素は、金属原子 4 個に囲まれた四面体位置 ( $H_t$  と表わす) にあり、 $CeH_3$  ではさらに金属原子 6 個で囲まれた八面体位置に水素 ( $H_o$ ) がはいる。

計算方法は、まず APW 法を用いて、ブリルアン域の対称性の高い点のエネルギー準位を計算し、それを、ブリルアン域全体に LCAO 補間する方法を用いた。この方法によれば、電子の分布を原子軌道に分割でき、結果を直観的に解釈しやすい。APW 法のプログラムは、群論を用いて対称化されたもの<sup>4)</sup>を開発した。結晶ポテンシャルは中性原子の電荷密度を重ね合わせたものを用い、Ce については  $4f 5d 6s^2$  の電子配置に対して Hartree-Fock-Slater 法で  $\alpha=1$  として計算されたもの<sup>5)</sup>、H は  $1s$  基底状態のものを用いた。結晶ポテンシャルを作るに際し、第 15 隣接原子までの影響をとり入れた。マッフィン・ティン球の半径は、Ce と  $H_t$  の球上でのポテンシャルの差が最小になる様にした。  $H_o$  の球は、上記の条件のもとで最大とした。  $H_o$  球は、 $CeH_2$  においても、マッフィン・ティン・ポテンシャルへの補正の意味で使用した。APW 計算に用いたパラメータを表 1 に挙げる。APW 基底関数としては、平面波約 110 個を用いた。

次に、LCAO 補間を Slater-Koster の方法<sup>6)</sup>に

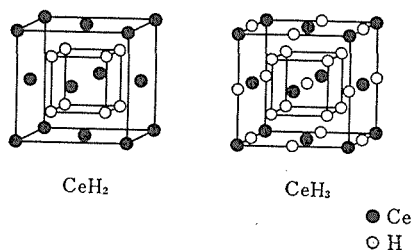


図 1  $CeH_2$ ,  $CeH_3$  の結晶構造。

表1 CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>, GdH<sub>2</sub>, GdH<sub>3</sub> の APW 法による計算に用いたパラメータ。  
単位は原子単位。

物質	格子定数	マッフィントン球半径		
		R(M)	R(H <sub>i</sub> )	R(H <sub>o</sub> )
CeH <sub>2</sub>	10.533	2.718	1.733	2.459
CeH <sub>3</sub>	10.458	2.718	1.733	2.459
GdH <sub>2</sub>	10.020	2.586	1.649	2.340
GdH <sub>3</sub>	9.060	2.586	1.649	2.340

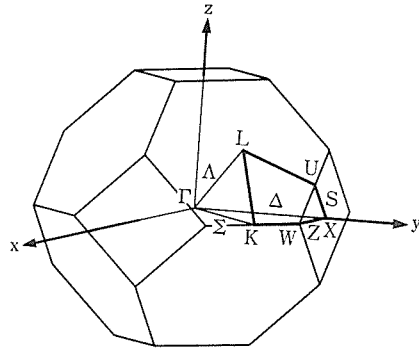


図2 fcc 結晶構造に対するブリルアン域。

表2 原子軌道により形成されるブリルアン域内のエネルギー準位

原子軌道	$\Gamma$	X	L
Ce4f	$\Gamma_{2'} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25}$	$X_{2'} + X_{3'} + X_{4'} + 2X_{5'}$	$L_{1'} + 2L_{2'} + 2L_{3'}$
Ce5d	$\Gamma_{12} + \Gamma_{25'}$	$X_1 + X_2 + X_3 + X_5$	$L_1 + 2L_3$
Ce6p	$\Gamma_{15}$	$X_{4'} + X_{5'}$	$L_{2'} + L_{3'}$
Ce6s	$\Gamma_1$	$X_1$	$L_1$
H <sub>i</sub> 1s	$\Gamma_1 + \Gamma_{2'}$	$X_3 + X_{4'}$	$L_1 + L_{2'}$
H <sub>o</sub> 1s	$\Gamma_1$	$X_1$	$L_{2'}$

原子軌道	$\Sigma$	W	$\Delta$	$A$
Ce4f	$2\Sigma_1 + \Sigma_2 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$	$W_1 + W_2 + W_{2'} + 2W_3$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{2'} + 2\Delta_3$	$2A_1 + A_2 + 2A_3$
Ce5f	$2\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \Sigma_4$	$W_1 + W_{1'} + W_{2'} + W_3$	$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{2'} + \Delta_3$	$A_1 + 2A_3$
Ce6p	$\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$	$W_{2'} + W_3$	$\Delta_1 + \Delta_3$	$A_1 + A_3$
Ce6s	$\Sigma_1$	$W_1$	$\Delta_1$	$A_1$
H <sub>i</sub> 1s	$\Sigma_1 + \Sigma_3$	$W_3$	$\Delta_1 + \Delta_{2'}$	$2A_1$
H <sub>o</sub> 1s	$\Sigma_1$	$W_{2'}$	$\Delta_1$	$A_1$

よっておこなった。用いた原子軌道は、Ce 4f, 5d, 6s, 6p, H<sub>i</sub>1s, H<sub>o</sub>1s の全部で19個である。CeH<sub>2</sub> では H<sub>o</sub>1s は存在しないが、高エネルギー部分をうまく補間するために仮想的に用いた。これらの原子軌道から、ブリルアン域の各点でどのような状態が形成されるかを求めたものが表2である。fcc 構造に対するブリルアン域は、図2に示してある。LCAO ハミルトニアンは全部で36個のパラメータを持つ(表3)。これらのパラメータは最隣接の Ce-Ce, H<sub>i</sub>-H<sub>i</sub>, H<sub>o</sub>-H<sub>o</sub>, H<sub>i</sub>-H<sub>o</sub>, Ce-H<sub>i</sub>, Ce-H<sub>o</sub> 間の軌道の重なりを考えに入れている。この近似の範囲で、Ce4f t<sub>2u</sub> 軌道は孤立し、ハミルトニアンは16行16列を考えればよくなる。 $\Gamma, \Delta, X, \Sigma, W, L, A$  点の合計58個のエネルギー準位を用いて、最小自乗法によりパラメータを決定した。

APW 法においては、交換ポテンシャルに局所

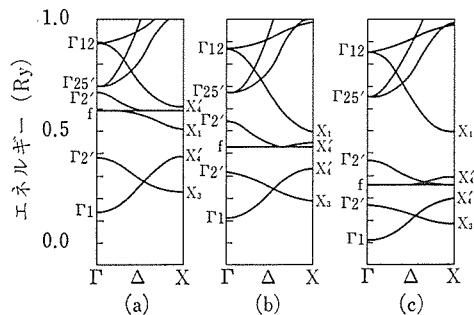


図3 異った交換ポテンシャル・パラメータ  $\alpha$  に対する CeH<sub>3</sub> のエネルギーバンド構造。(a)  $\alpha=0.667$ , (b)  $\alpha=0.783$ , (c)  $\alpha=1.0$ 。

場近似を用いるが、交換ポテンシャル

$$V_x(r) = -6\alpha \left( \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots(1)$$

に現れるパラメータ  $\alpha$  に任意性がある。文献<sup>5)</sup>にある自由原子は  $\alpha=1$  で計算されたものである

表3 LCAO パラメータの値. 単位は Ry.

パラメータ	CeH <sub>2</sub>	CeH <sub>3</sub>	GdH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>
E <sub>xy,xy</sub> (000)	0.8839	0.9192	0.9086	0.9219
E <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>,3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> (000)	0.9292	0.9013	0.9283	0.9322
E <sub>xy,xy</sub> (110)	-0.0185	-0.0217	-0.0134	-0.0132
E <sub>xy,xy</sub> (011)	-0.0178	-0.0183	-0.0208	-0.0089
E <sub>xy,xz</sub> (011)	-0.0241	-0.0262	-0.0255	-0.0119
E <sub>xy,3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> (110)	0.0268	0.0307	0.0269	0.0174
E <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>,3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> (110)	-0.0101	0.0140	-0.0105	-0.0105
E <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>,x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (110)	-0.0013	0.0120	0.0014	0.0051
E <sub>xy,t</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0677	-0.0720	-0.0700	-0.0839
E <sub>s,t</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0711	-0.0973	-0.0810	0.0311
E <sub>x,t</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0133	-0.0349	-0.0198	-0.0748
E <sub>s,s</sub> (000)	1.1987	0.9972	1.2332	1.5317
E <sub>s,s</sub> (110)	0.0743	0.0026	0.0783	0.1065
E <sub>o,o</sub> (000)	1.4084	0.9099	1.5279	1.9633
E <sub>o,o</sub> (110)	-0.0329	0.0121	-0.0263	0.0043
E <sub>t,o</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0571	0.0379	-0.0486	-0.0498
E <sub>xy,s</sub> (110)	-0.0077	-0.0147	-0.0007	0.0470
E <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>,s</sub> (110)	0.0488	0.0539	0.0468	0.0453
E <sub>t,t</sub> (000)	0.2483	0.3025	0.3236	0.5511
E <sub>t,t</sub> (100)	-0.0035	-0.0015	-0.0139	-0.0599
E <sub>s,o</sub> (100)	-0.0276	-0.0948	0.0468	-0.0715
E <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>,o</sub> (001)	-0.0446	-0.0669	-0.0382	0.0167
E <sub>z,o</sub> (001)	-0.1366	-0.1500	-0.1514	-0.2186
E <sub>xy,x</sub> (110)	0.0303	0.0268	0.0213	0.0037
E <sub>xy,x</sub> (011)	0.0313	0.0345	0.0368	0.0231
E <sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>,z</sub> (011)	0.0421	0.0249	0.0425	0.0236
E <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>,z</sub> (011)	-0.0444	-0.0593	-0.0456	-0.0490
E <sub>x,x</sub> (000)	1.2874	1.2471	1.3673	1.7440
E <sub>x,x</sub> (110)	-0.0093	-0.0083	-0.0104	-0.0138
E <sub>x,x</sub> (011)	0.0452	0.0393	0.0550	0.0888
E <sub>x,y</sub> (110)	0.0076	0.0257	0.0088	-0.0046
E <sub>s,x</sub> (110)	0.0157	-0.0126	0.0121	0.0069
E <sub>xyz,t</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0173	-0.0175	-0.0180	—
E <sub>z<sup>3</sup>-(3/5)zr<sup>2</sup>,t</sub> ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	-0.0078	-0.0081	-0.0098	—
E <sub>f,r</sub> (000)	0.2768	0.3030	-0.1779	—
E <sub>z<sup>3</sup>-(3/5)zr<sup>2</sup>,o</sub> (001)	0.0458	0.0229	0.0651	—
E <sub>t,t</sub> (110)	—	—	—	-0.0112

が、 $\alpha=2/3$ にとる方がよいという説もある。この影響をみるために、異った $\alpha$ についてバンド計算をおこなったのが図3,4である。Ce4f準位、価電子帯の幅、CeH<sub>3</sub>のバンド・ギャップが大きく影響されている。Ce4f準位はバンド的でなく局在していること、CeH<sub>3</sub>のバンド・ギャップが実

験的に1eV程度であることから、 $\alpha=1$ が妥当と思われる、以後 $\alpha=1$ を採用する。

CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>のAPW法による計算結果を図4,5に示す。金属Ce( $\gamma$ 相)のバンド構造<sup>7)</sup>(図6)と比較して、Ce6sバンドの替りにH<sub>t</sub>1sの結合バンド(L<sub>1</sub>-F<sub>1</sub>-X<sub>4</sub>'),反結合バンド(L<sub>2</sub>'-F<sub>2</sub>'-X<sub>3</sub>)

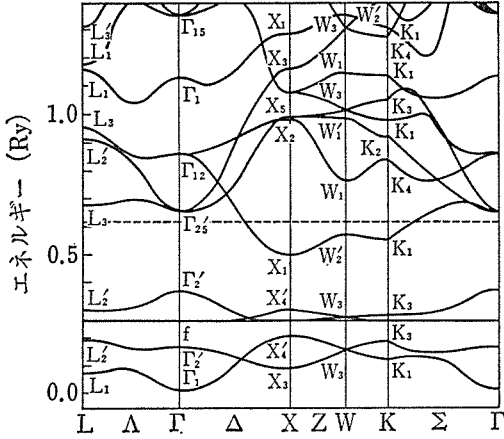


図4 APW法によるCeH<sub>2</sub>のバンド構造。  
破線はフェルミ準位を表わす。

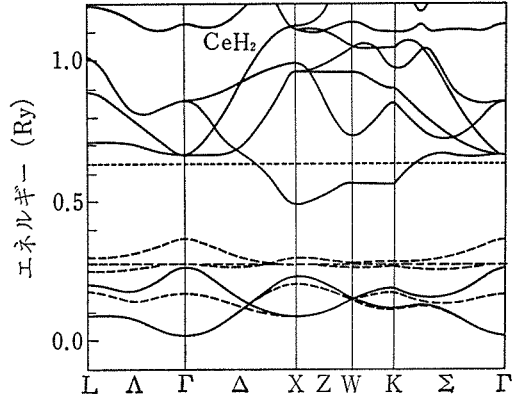


図7 LCAO法によるCeH<sub>2</sub>のバンド構造。  
破線によるバンドは、Ce4fを除いたもの。

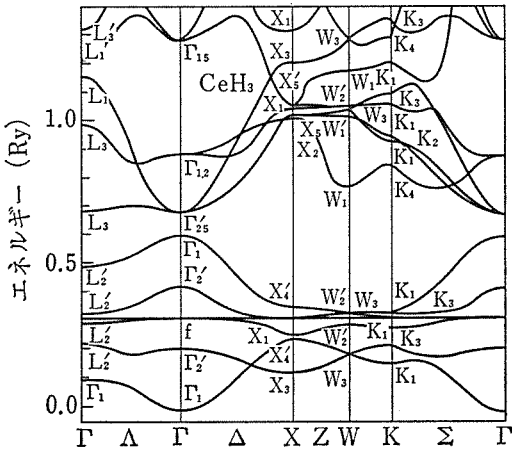


図5 APW法によるCeH<sub>3</sub>のバンド構造。  
0.6Ry付近に約1eVのバンド・ギャップが生じている。

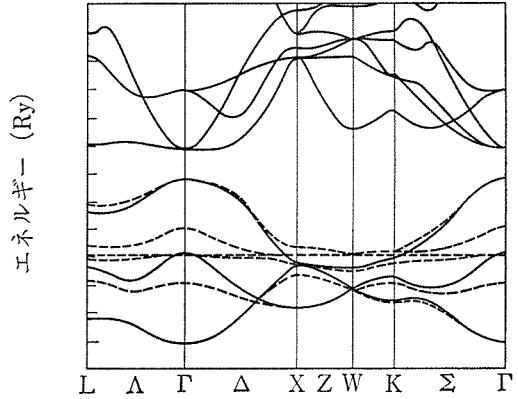


図8 LCAO法によるCeH<sub>3</sub>のバンド構造。  
破線は、Ce4fを除いたもの。

表4 CeとGdの水素化物のバンド構造の比較。単位はRy。

	M=Ce	M=Gd
MH <sub>2</sub> の価電子帯幅 ( $\epsilon(\Gamma_{25}') - \epsilon(\Gamma_1)$ )	0.263	0.387
MH <sub>3</sub> のバンド・ギャップ ( $\epsilon(\Gamma_{25}') - \epsilon(\Gamma_1)$ )	0.088	0.013

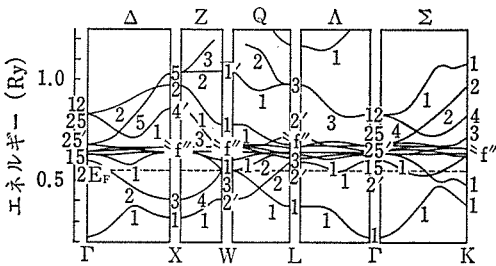


図6 金属Ce (γ相)のバンド構造。

が形成されている。CeH<sub>3</sub>では、さらに、フェルミ準位以下にH<sub>0</sub>1s的なバンド(L<sub>2</sub>'-Γ<sub>1</sub>-X<sub>4</sub>')が形成され、Γ<sub>2</sub>'-Γ<sub>1</sub>バンド・ギャップまで電子がつかまっている。Ce4f準位は局在しているので、次に述べるLCAO法で除かれる。

LCAO補間によって得られたエネルギー・バンドを図7,8に示す。価電子帯については、基底原子軌道からCe4fを除いたものも示した。実験的に求まるバンド構造は、Ce4fを除いたものに対応する。比較のため、希土類の原子番号の大きいGdH<sub>2</sub>, GdH<sub>3</sub>について、同様の計算をおこなった。表4には、水素化Ceとの比較を示す。CeからGdに移行すると、格子定数の縮少のため、H<sub>i</sub>-H<sub>i</sub>の重なりが大きくなり、価電子帯のバンド

幅が増大すること、金属元素の電気陰性度の増大にともなう、バンド・ギャップが減少することがわかる。このことは、表3の LCAO パラメータの数値に反映している。

バンド構造をブリルアン域全体に積分し、エネルギーの関数として見ると、一電子状態密度が得られ、結合状態の議論、光電子分光法による価電

子帯スペクトルと比較ができる。状態密度は、

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{nk} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) \quad \dots\dots(2)$$

で定義され、これを原子軌道成分に分解した部分状態密度は、

$$\rho_i(\varepsilon) = \sum_{n,k} |c_{lnk}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) \quad \dots\dots(3)$$

で与えられる。ここで、 $c_{lnk}$  は波数  $\vec{k}$  をもつ状態

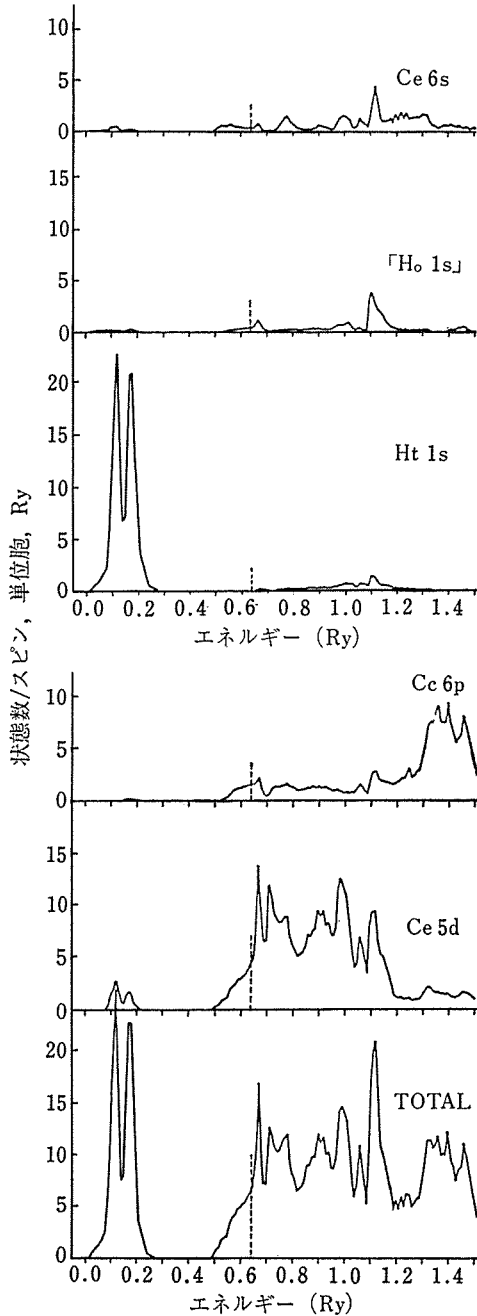


図9 CeH<sub>2</sub> の状態密度。ここで、「Ho 1s」は仮想的なもの。

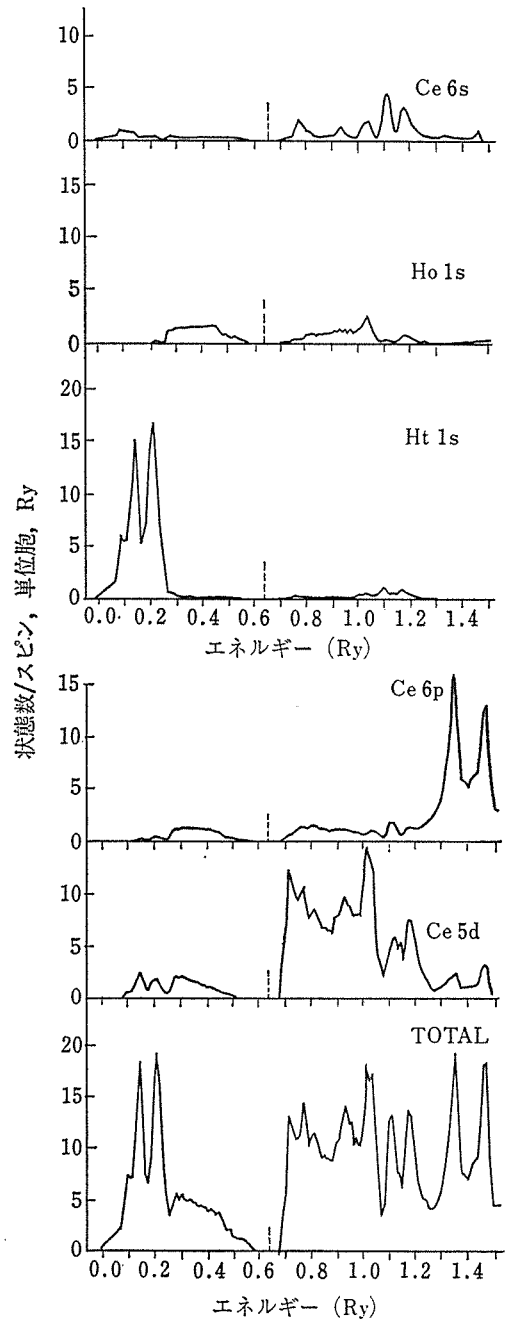


図10 CeH<sub>3</sub> の状態密度。

表5 原子軌道への電子の分布と、原子の電荷。H1s 軌道の電子数は、2個のHを合計したもの。

原子軌道又は原子	CeH <sub>2</sub>	CeH <sub>3</sub>	GdH <sub>2</sub>
M5d	0.89	0.93	0.94
M6p	0.25	0.50	0.25
M6s	0.19	0.36	0.20
H <sub>i</sub> 1s	3.56	3.46	3.51
H <sub>o</sub> 1s	(0.11)	0.75	(0.10)
M	+1.67	+1.21	+1.62
H <sub>i</sub>	-0.78	-0.73	-0.76
H <sub>o</sub>	(-0.11)	+0.25	-0.10

$n\mathbf{k}$  の  $l$  原子軌道成分の係数である。それぞれの原子軌道のもつ電子数は状態密度を積分して、

$$q_l = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_l(\varepsilon) d\varepsilon \quad \dots\dots(4)$$

で与えられる。実際には、ブリルアン域に一樣に分布した 131,070 点の  $\mathbf{k}$  についての和をとり、0.01 Ry 間隔のヒストグラムを作った。

図9, 10に CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub> の状態密度、部分状態密度を示す。最も特徴的な結果は、CeH<sub>2</sub> の価電子帯がほとんど H<sub>i</sub> 1s から成ることである。表5には原子軌道に分布する電子数を示した。この表から、H<sub>i</sub> はほぼ2個の電子をもち H<sup>-</sup> 的になっていることがわかる。すなわち、CeH<sub>2</sub> はイオン結晶的である。従って、CeH<sub>2</sub> では、Ce が Ce<sup>3+</sup> となり、放出された3個の電子のうち、2個はHに与えられ、1個はdバンドの伝導電子となっていると考えられる。CeH<sub>3</sub> では CeH<sub>2</sub> に加えて、H<sub>o</sub> 1s によるバンドが形成されるが、図10より、このバンドは Ce 5d と H<sub>o</sub> 1s からなる浅い結合準位と考えられる。バンド・ギャップより上には、Ce 5d-H<sub>o</sub> 1s 反結合準位と考えられる状態密度が見える。この結合は共有性が強く、その結果、表5に見られるように、H<sub>o</sub> の電荷は中性に近くなっている。CeH<sub>2</sub> と CeH<sub>3</sub> を比較して、H<sub>o</sub> 1s バンド形成の他には、他に電子構造の変化がほとんどないことが注目される。

Ce-H<sub>o</sub> 結合準位が H<sub>i</sub> 1s バンドに比べて浅いことは、H<sub>i</sub> に比べ H<sub>o</sub> が動きやすいことを説明している。すなわち、H<sub>o</sub> は H<sub>i</sub> に比べ結晶格子に弱く束縛されていることが、水素圧力-温度-組成関係<sup>9)</sup> や、4.4 で述べる格子振動の解析からわかっている。CeH<sub>2</sub> から CeH<sub>3</sub> への格子定数の縮少は、

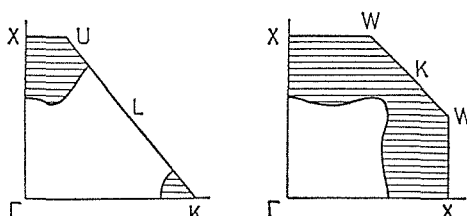


図11 CeH<sub>2</sub> のフェルミ面。影の部分が電子に占有されている部分を示す。

Ce-H<sub>o</sub> 結合の共有性の強さによるものと思われる。

CeH<sub>2</sub> のフェルミ面を求め、図11に示した。電気伝導のタイプは、金属領域で p 型であり<sup>9)</sup>、図のフェルミ面と矛盾しない。

#### 4.2.2 不定比 CeH<sub>x</sub><sup>10)</sup>

La, Ce, Pr, Nd の軽希土類の水素化物は  $x \approx 2.7$  で金属非金属転移をおこすため、電子構造の組成依存性は、よく研究されている PdH<sub>x</sub> と比べてかなり複雑で、現在まで、理論的研究はなされていなかった。そこで、我々は、超格子の方法（大きな単位胞をとり、規則的な H<sub>o</sub> と空格子点との配列によって、実際のランダムな H<sub>o</sub> の分布を近似する）により、CeH<sub>2.25</sub>, CeH<sub>2.5</sub>, CeH<sub>2.75</sub> の電子構造を計算した。

計算に用いた超格子の構造を図12に示す。図12(a)の CeH<sub>2.5</sub> の構造は、実際に中性子回折<sup>11)</sup> で得られた室温での規則配列型である。CeH<sub>2.25</sub>, CeH<sub>2.75</sub> については、図12(b), (c)に示した2通りの構造について状態密度を求めたが、図13に示す通り、両者の差は少なかった。従って、ランダムな H<sub>o</sub> の分布に対しても、超格子モデルがかなりよい近似であることが期待される。これらの超格子に対して、4.2.1 で求めた LCAO パラメータを用いた LCAO 法でバンド構造を計算した。Ce 4f は基底関数から除いて、それぞれの  $\mathbf{k}$  点について、4倍の単位胞に対応して48行48列のハミルトニアンを解いてバンド構造を得た。空格子点の仮想的 H<sub>o</sub> 1s 軌道も含めた。パラメータは、表3にある CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub> のものを

$$E_{ij}(\text{CeH}_x) = (3-x)E_{ij}(\text{CeH}_2) + (x-2)E_{ij}(\text{CeH}_3), (i, j \neq o, v) \quad \dots\dots(5)$$

$$E_{io}(\text{CeH}_x) = E_{io}(\text{CeH}_3) \quad (i \neq v) \quad \dots\dots(6)$$

$$E_{iv}(\text{CeH}_x) = E_{iv}(\text{CeH}_2) \quad (i \neq o) \quad \dots\dots(7)$$

$$E_{oo}(\text{CeH}_x) = [E_{vv}(\text{CeH}_x) + E_{oo}(\text{CeH}_3)]/2 \quad \dots\dots(8)$$

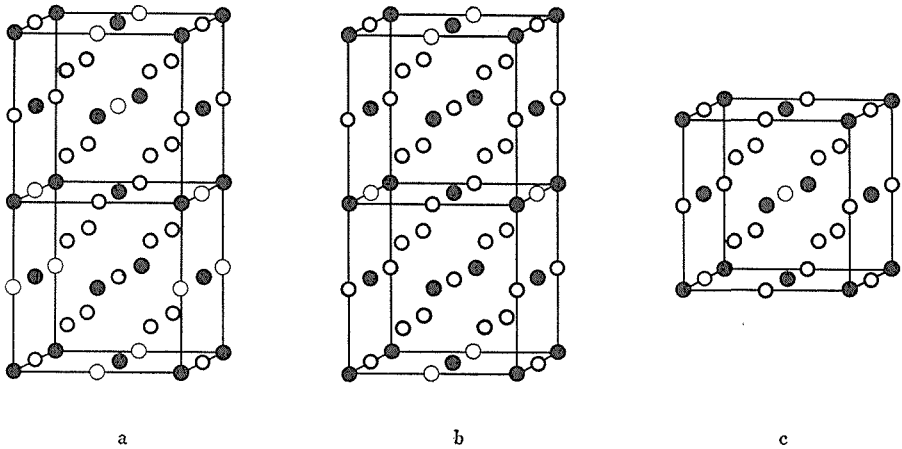


図12  $CeH_x$  の超格子モデル. (a) bct  $CeH_{2.5}$ , (b) bct  $CeH_{2.75}$ , (c) 立方  $CeH_{2.75}$ . 黒丸: Ce 原子, 太い線の白丸: H 原子, 細い線の白丸: 八面体位置の空格子点. (b), (c) の八面体位置の H 原子と空格子点を入れかえれば,  $CeH_{2.25}$  の超格子が得られる.

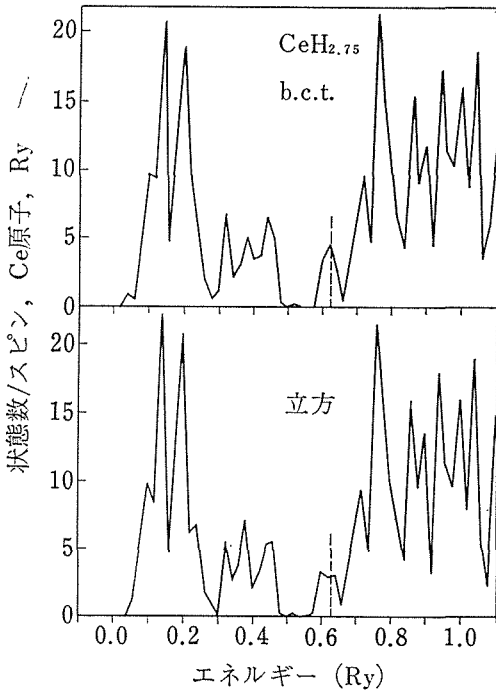


図13 2通りの構造 (図12(b), (c)) について得られた,  $CeH_{2.75}$  の状態密度. 破線はフェルミ準位.

と補間した値を用いた. ここで  $o$  は  $H_o 1s$ ,  $v$  は空格子点の仮想的な  $H_o 1s$  をあらわす. 状態密度, 部分状態密度は, 超格子  $Ce_4H_n$  に対応する Brillouin 域内の 128 個の  $k$  について求めた. これは, もとの Brillouin 域 (図2) 中の 512 点にあたる. ヒストグラムのエネルギー間隔は  $0.02 Ry$  とした.

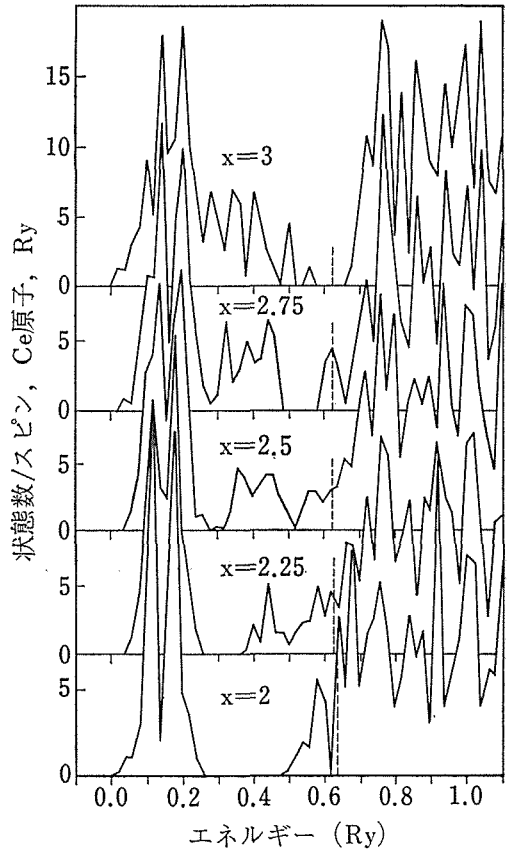


図14  $CeH_x$  の状態密度. 破線はフェルミ準位.

結果を図14~18に示す.  $CeH_2$  は  $d$  伝導電子をもつが, 水素の量が増加するにつれて,  $E_F$  での状態密度が減少していることがわかる. 同時に



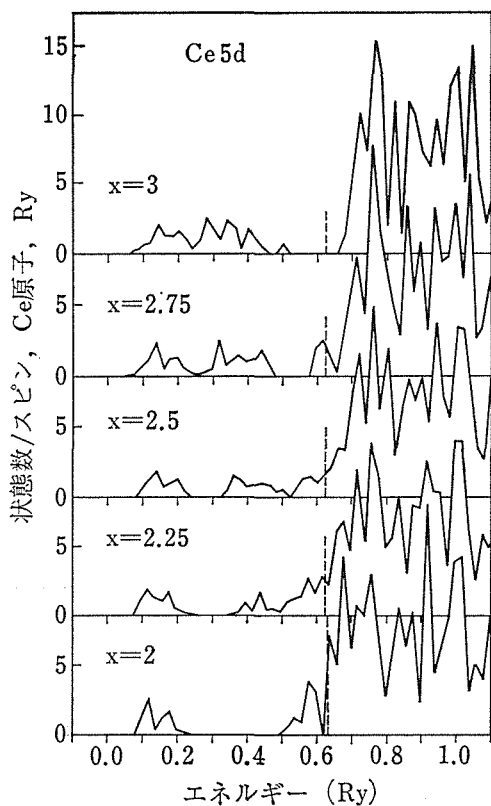


図15  $\text{CeH}_x$  の Ce 5d 部分状態密度.

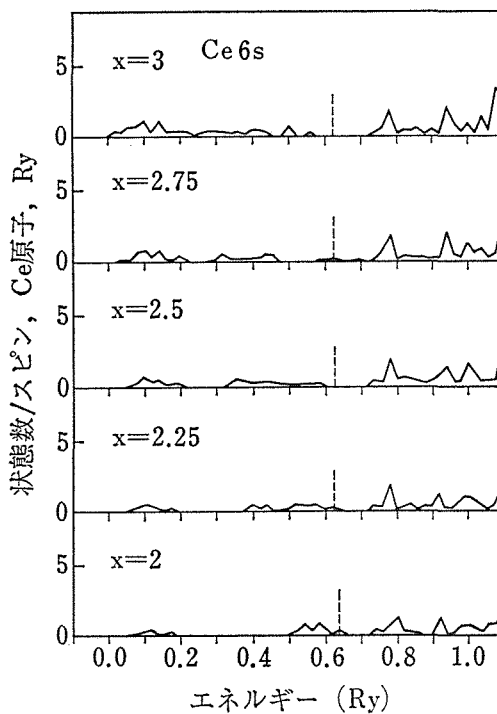


図17  $\text{CeH}_x$  の Ce 6s 部分状態密度.

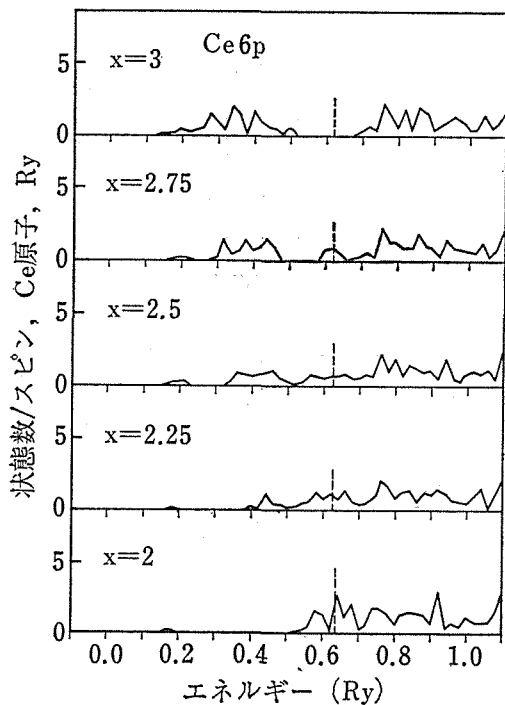


図16  $\text{CeH}_x$  の Ce 6p 部分状態密度.

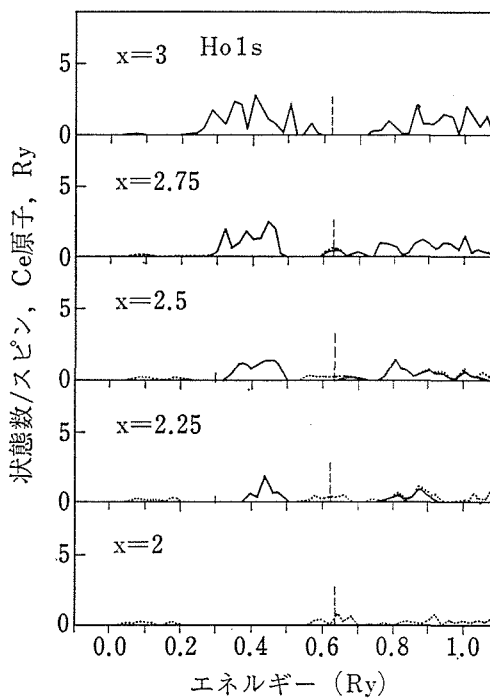


図18  $\text{CeH}$  の  $\text{H}_0 1s$  部分状態密度. 実線:  $\text{H}_0 1s$ , 破線は: 空格子点の仮想  $\text{H}_0 1s$  も含む.

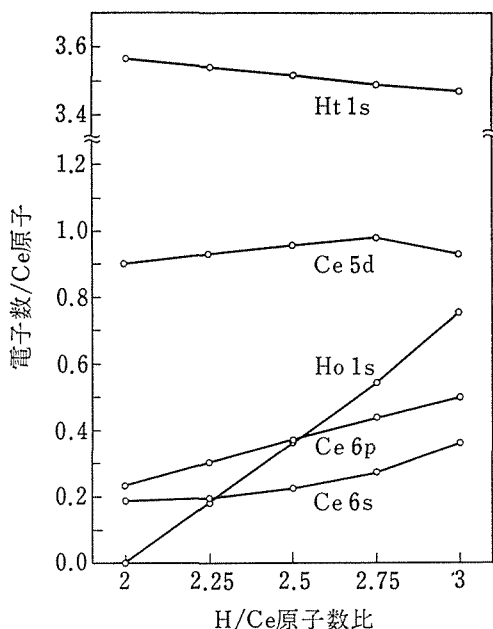


図19  $CeH_x$  における原子軌道への電子の分布の組成依存性.

0.3~0.5 Ry に  $H_o 1s$ - $Ce 5d$  結合準位バンドが成長している.  $H_o 1s$  のバンドは, ほとんど変化がない. 逆に, 半導体  $CeH_3$  から H 量が減少する場合を考えると,  $H_o$  欠陥により欠陥準位が形成され, そこに電子が半分つまっていることが  $CeH_{2.75}$  の状態密度よりわかる. 各原子軌道に属する電子数の組成依存性を図19に示す.  $H_o 1s$  電子数は  $H_o$  量に比例して増加する. H の増加にともなう  $E_F$  での状態密度の減少は, 電気伝導<sup>6)</sup>, 磁気転移点<sup>12)</sup>, NMR<sup>13)</sup> から実験的に確立されていたが, これの解釈は,  $H^+$  または  $H^-$  の形成により rigid band 内をフェルミ準位が動くというモデルに基づいていた. 本研究の結果は, rigid band モデルとは異った, 実際の電子構造を明らかにしている.

半導体領域  $x > 2.7$  の  $CeH_x$  の電気的性質は,  $H_o$  欠陥の電子状態に支配されている. これまでは,  $H_o$  は陰イオン状で,  $H_o$  の欠陥は電子をトラップしてドナーになると考えられてきた. ところが我々の結果は  $H_o$  は中性に近く,  $H_o$  欠陥はより局在した電子状態をもたらしているようである.  $CeH_{2.75}$  の計算結果から,  $E_F$  付近の  $H_o$  欠陥準位と考えられる狭いバンドは, 0~0.4 Ry の価電子帯の収容電子数を考えると,  $CeH_3$  の価電子帯の一部が  $H_o$  空孔の反発ポテンシャルによって局

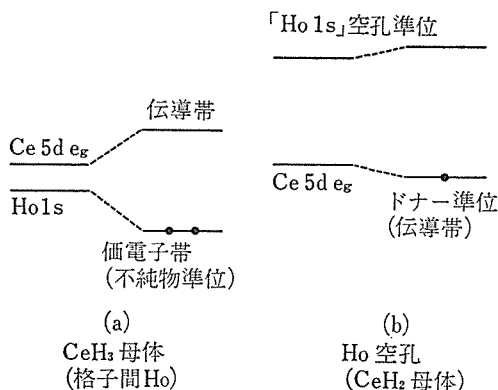


図20  $CeH_3$  ( $CeH_2$ ) における  $H_o$  欠陥 ( $H_o$  不純物) の電子状態を表わす2準位モデル. a (b) は,  $CeH_3$  ( $CeH_2$ ) を表わし, b (a) は, そこに  $H_o$  欠陥 ( $H_o$  不純物) が導入された場合の局在準位の形成を表わす.

在した準位と考えられる. その原子軌道成分は, 大部分  $Ce 5d$  による. これを簡単な二準位モデルで説明すると, 図20のようになる.

$CeH_3$  の  $H_o$  欠陥とは逆に,  $CeH_2$  中の不純物  $H_o$  の電子状態も  $CeH_{2.25}$  の状態密度から議論できる.  $H_o$  の引力ポテンシャルは,  $CeH_2$  の d バンドの底から d 的な局在準位を分離させる. この準位は1個の  $H_o$  につき2個の電子を収容し,  $H_o$  量の増加に伴う電子の増加をしのごく数の電子を局在させ d 伝導電子を減少させる. 二準位モデルでは, 図20を a, b 逆に見ることによって理解できる.

#### 4.2.3 $TiH_2$ 及び不定比 $TiH_x$ <sup>15)</sup>

$TiH_x$  をはじめとする IV 族遷移金属の水素化合物は,  $1.5 < x < 2$  なる組成をとり,  $CeH_2$  と同じ  $CaF_2$  型構造をとる.  $1.8 < x$  で結晶構造が正方晶系にゆがむことが, 興味を引いている. Switendick<sup>16)</sup>, Gupta<sup>17)</sup> による  $TiH_2$  のバンド計算がすでにおこなわれており, 彼等らによれば, フェルミ準位の高い状態密度が格子変形により縮退がとれる, バンド型ヤン・テラー効果が原因だとされている. このバンド型ヤン・テラー機構が, H 量の少いときに有効に働かなくなり, 立方格子が安定することについては, rigid band 的な説明<sup>16)</sup>がなされているが, 我々は, 一般に正しくない rigid band の仮定はとらずに,  $TiH_x$  ( $x < 2$ ) のバンド構造を直接調べた.

先ず,  $TiH_2$  のバンド構造を APW 法によって

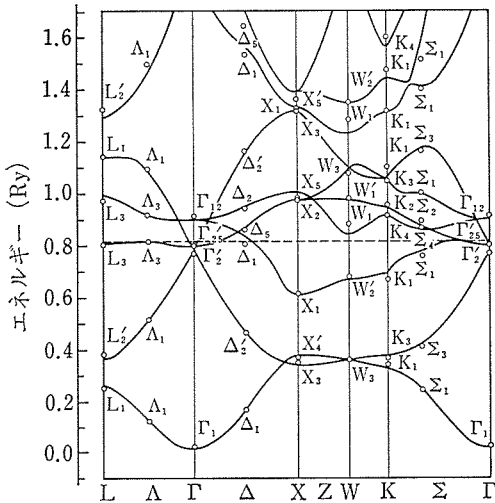


図21 TiH<sub>2</sub> のバンド構造。白丸は APW 法による計算値。実線は LCAO 補間。破線はフェルミ準位を表わす。

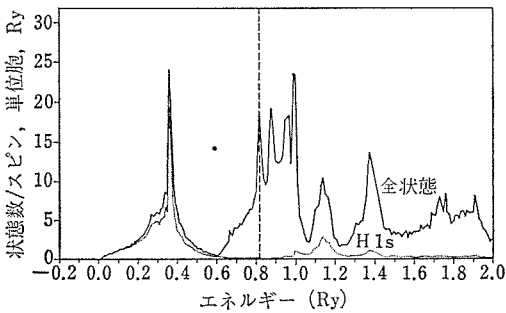


図22 TH<sub>2</sub> の状態密度 (全状態密度及び H1s 部分状態密度)。破線はフェルミ準位。

計算し、それを LCAO 補間することによって、LCAO パラメータを求めることから始める。結晶ポテンシャルを作るための自由原子の電子配置は Ti 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup> を用いた。八面体位置 (H<sub>o</sub> 位置) には、空のマッフィン・ティン球を置いて球間のポテンシャルの補正の役をさせた。基底 APW 関数の数、パラメータの決定等は、すべて CeH<sub>2</sub> の場合と同様におこなった。ただし、E<sub>u</sub>(110) をパラメータに加えた。格子定数は 8.393 原子単位を用いた。求まったパラメータの値を表 3 に示す。図 21 に、TiH<sub>2</sub> のバンド構造を示す。価電子帯から伝導帯の上部まで、LCAO によるフィットがうまくいっていることがわかる。H 1s からなる価電子帯の幅 (Γ<sub>2</sub>'-Γ<sub>1</sub>) が CeH<sub>2</sub> に比べて大きいのは、小さい格子定数のため、H 1s 同士の重なりが大きいことによる (表 3 を参照)。ブリルアン域の Γ-A-L 線上で、Γ<sub>25</sub>'-A<sub>3</sub>-L<sub>3</sub> バンドがフェルミ準位に

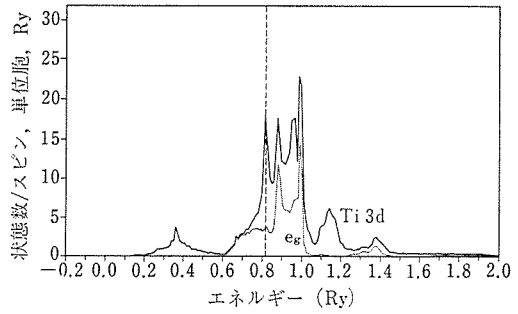


図23 TiH<sub>2</sub> の Ti3d 分状態密度及びその e<sub>g</sub> 成分。

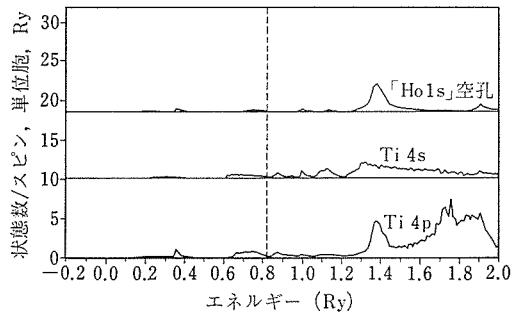


図24 TiH<sub>2</sub> の Ti4s, 4p 部分状態密度。

沿っているが、これが次に見るように、バンド型ヤン・テラー効果を引きおこしている。図 22, 23, 24 に、状態密度、部分状態密度を示す。CeH<sub>2</sub> の場合と同様に、価電子帯 (0~0.6 Ry) は大部分が H 1s、伝導帯の E<sub>F</sub> 付近 (0.6~1.2 Ry) は大部分が Ti 3d によることがわかる。価電子帯への Ti 3d の混成は t<sub>2g</sub> 成分のみである。E<sub>F</sub> での鋭いピークは Γ<sub>25</sub>'-A<sub>3</sub>-L<sub>3</sub> バンドにより、Ti 3d t<sub>2g</sub> 軌道からなる。H 1s と Ti 3d t<sub>2g</sub> は混成を起こしているので、H の欠陥は、この鋭いピークに影響を与えることが期待される。表 6 に TiH<sub>2</sub> の原子軌道への電子数の分布を示す。希土類水素化物と比べてかなり共有性が大きい、それでも H は -0.5 の電荷をもっている。

次に、TiH<sub>x</sub> (x < 2) の電子構造を、CeH<sub>x</sub> でおこなったと同様に超格子モデルによって計算する。ただし、この場合 H は四面体位置にあり (H<sub>t</sub>)、TiH<sub>0.25</sub>, TiH<sub>0.5</sub>, TiH<sub>1.25</sub>, TiH<sub>1.5</sub>, TiH<sub>1.75</sub> について、バンド計算がなされた。LCAO パラメータは、TiH<sub>2</sub> について表 3 にあげたものと、仮想的な fcc 構造の金属 Ti (格子定数は TiH<sub>2</sub> と同じにとった) について求まったものを、式 (5)~(8) に

表6 TiH<sub>2</sub>における、原子軌道への電子の分布と原子の電荷、H1sの電子数は2個のHを合計したもの。

電 子 の 分 布					原 子 の 電 荷	
Ti3d	Ti4s	Ti4p	H1s	[H <sub>0</sub> 1s]	Ti	H
2.43	0.13	0.31	3.06	0.07	+1.13	-0.53

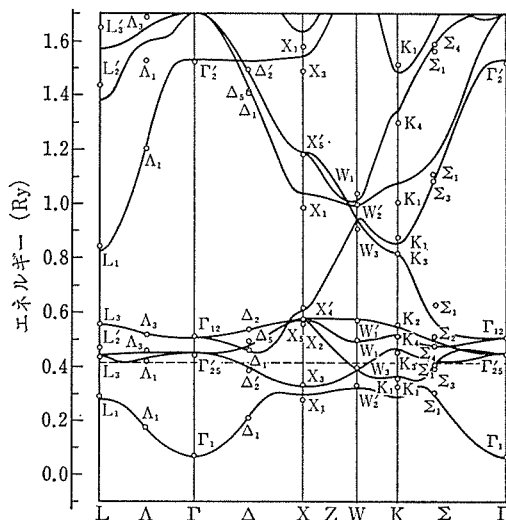


図25 仮想的な fccTi のバンド構造。表記は図21と同じ。

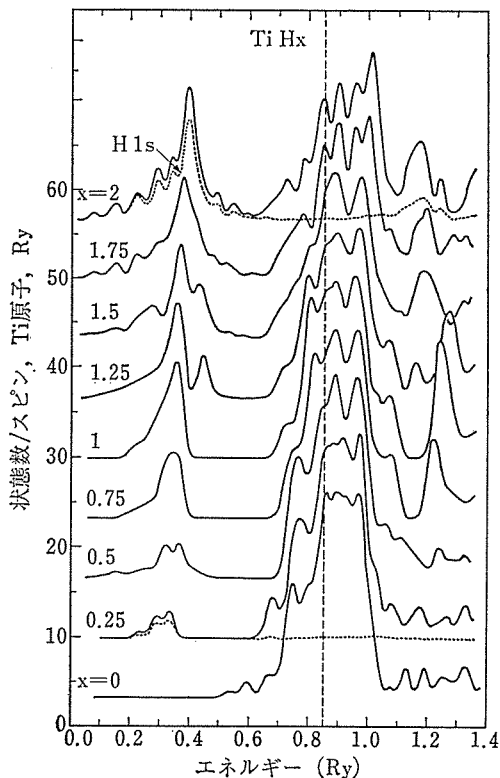


図26 TiH<sub>x</sub> の状態密度(全状態密度及び H1s 部分状態密度)。破線はフェルミ準位。

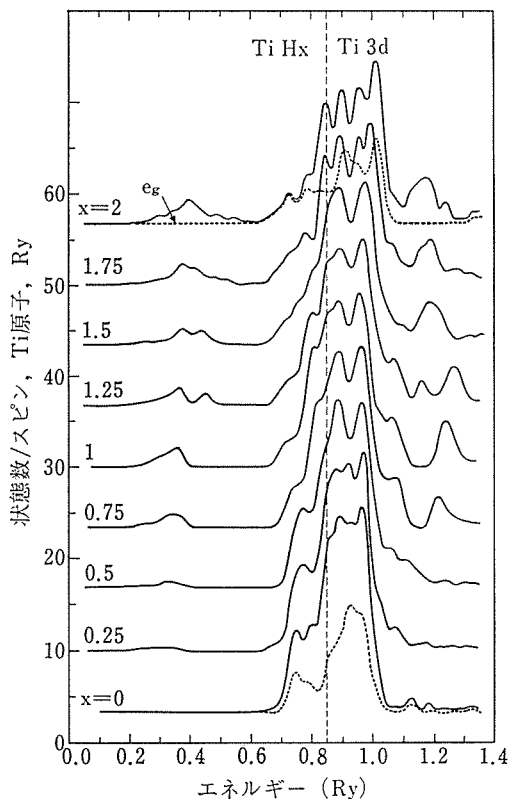


図27 TiH<sub>x</sub> の Ti 3d 部分状態密度及びその e<sub>g</sub> 成分。

類似な式で内挿したものを用いた。図25に fccTi のバンド構造を示す。結果の状態密度を図26~28 に示す。Ti→TiH<sub>0.25</sub> では、Ti の sp バンドの底が H のポテンシャルによって引き下げられ、0.3 Ry 付近に不純物準位を形成する。x の増大につれて、H1s バンドは幅、高さともに成長する。図29に、原子軌道への電子の分布を x の関数としてプロットした。

TiH<sub>x</sub> の電子構造は、核磁気共鳴法 (NMR) によって、調べられており<sup>18)</sup>、結果は H の量による rigid band 内のフェルミ準位の変化によって解釈されているが、Ti<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>H<sub>x</sub> 三元系の帯磁率の研究<sup>19)</sup>によれば、H の量によってフェルミ準位は動かないことが推測されている。バンド計算の

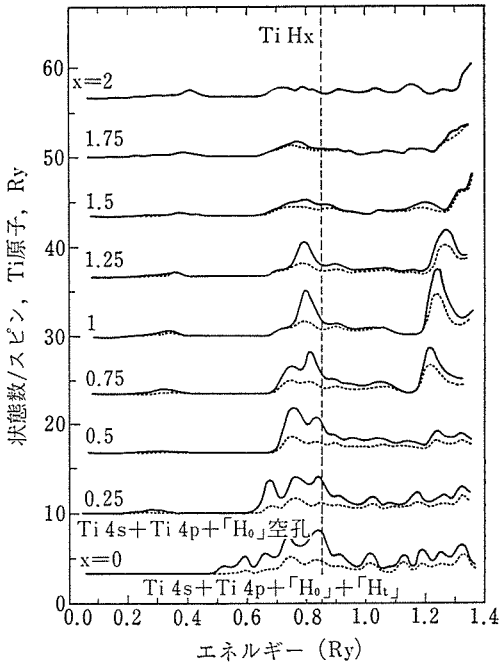


図28 TiH<sub>x</sub>のTi4s, 4p, H1s部分状態密度。「H<sub>t</sub>」、「H<sub>o</sub>」はそれぞれ、四面体位置及び八面体位置の仮想的なs軌道を表わす。

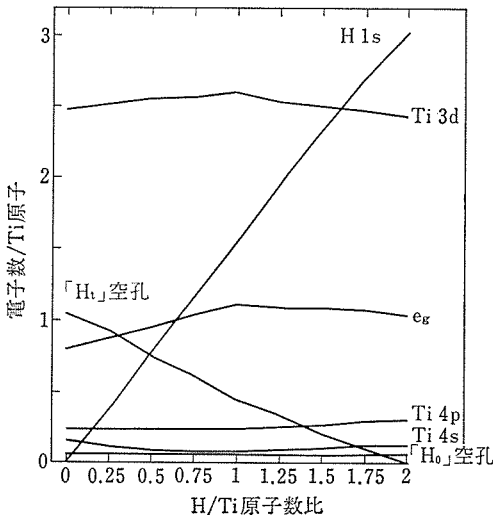


図29 TiH<sub>x</sub>における原子軌道への電子の分布の組成依存性。

結果は、Hによるバンド構造の変化により(図21, 25), 解釈は単純にはいかない。Ti<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>H<sub>x</sub>におけるyの変化では、rigid band内をE<sub>F</sub>が変化するとよいが、xの変化では、図26から、1 ≤ x ≤ 2の範囲でE<sub>F</sub>は常に状態密度のピークまたは、肩の位置にあり、帯磁率の結果を説明する。

とくに、1.75 ≤ x ≤ 2ではE<sub>F</sub>のピークはするどく、正方格子への変形が1.8 < x < 2でおこることとよく対応しているように思われる。従って、正方格子への変形がバンド型ヤン・テラー効果であることを支持している。

### 4.3 光電子分光による電子構造

#### 4.3.1 はじめに

前節4.2.1, 4.2.2では、CeH<sub>x</sub>を中心に希土類水素化物の電子構造をバンド計算によって研究したことを報告した。光電子分光法は、電子構造を実験的に研究する最も直接的で有効な手段のひとつであり、多くの物質に適用されてきた。しかし、この方法は表面に敏感で、金属水素化物のように酸化されやすい物質には良い超高真空を必要とするため、信頼性の高いデータが得られ始めたのは最近<sup>20)</sup>である。光電子分光で得られるのは、バンド計算で得られる状態密度のE<sub>F</sub>より下の部分が各原子軌道のイオン化断面積によって修飾されたものである。また、内殻準位の光電子スペクトルは、電荷の移動量や、電子構造を反映した多体効果を示している。

我々は、Y, Pr, Ceの水素化物の光電子スペクトルを測定した。PrH<sub>x</sub>は4f電子の個数を除いて、CeH<sub>x</sub>とほとんど同じ物性、電子構造を示すが、YH<sub>x</sub>はY<sup>3+</sup>のイオン半径が小さいことからDyH<sub>x</sub>等の重希土類水素化物とほぼ同じ結晶構造、物性を示す。以下に、光電子分光の結果をバンド計算の結果と比較しながら述べる。

#### 4.3.2 YH<sub>2</sub>, YH<sub>3</sub><sup>21)</sup>

YH<sub>x</sub>は、YH<sub>2</sub>ではCeH<sub>2</sub>と同じCaF<sub>2</sub>型構造をとるが、YH<sub>3</sub>ではhcp結晶系をとり、それぞれ、不定比性は1.9 < x < 2.2, 2.8 < x < 3に限られる。YH<sub>2</sub>及び仮想的なfcc型YH<sub>3</sub>についてのバンド計算はSwitendick<sup>22)</sup>によっておこなわれているが、H<sub>t</sub>, H<sub>o</sub>のいずれもH<sup>-</sup>イオンになっているとの結果を与えており、我々のCeH<sub>3</sub>の計算結果と異っている。また、セルフ・コンシステントなバンド計算がYH<sub>2</sub>についてKKR法(グリーン関数法)を用いてなされているが<sup>23)</sup>、YH<sub>3</sub>についての計算はない。極く最近、LaH<sub>2</sub>, LaH<sub>3</sub>についてセルフ・コンシステントKKR法によるバンド計算がなされ<sup>24)</sup>、H<sub>t</sub>はH<sup>-</sup>イオンの、H<sub>o</sub>はほぼ中性であることが示され、我々の計算と定性

的に一致している。これらの、Hの位置によって異なる金属原子からの電荷移動量を、本研究では、内殻単位のX線光電子スペクトル(XPS)の化学シフトより明らかにした。

YH<sub>2</sub> 多結晶は、金属 Y (99.9%, Rare Earth Products, Ltd.) を水素ガス中で高周波加熱することによって得た。YH<sub>3</sub> 試料は、YH<sub>2</sub> を、光電子スペクトロメータ (VG-ESCALAB) の試料処理室に備え付けられた高圧セル中で40気圧・200°Cの水素にさらして得た。光電子分光光源として Mg K $\alpha$ 線を用いた。測定室の真空は 10<sup>-10</sup> Torr 以下で試料表面の酸化を防いだ。内殻スペクトルの分解能は、電子エネルギー分析器の通過エネルギー-E<sub>p</sub>=20 eV を用い Au 4f<sub>7/2</sub> の FWHM=1.2eV, 価電子帯スペクトルは E<sub>p</sub>=35 eV を用い表面の清浄化は測定室でおこなわれ、金属 Y は鋼刃, YH<sub>2</sub> はアルミナやすりを用いて酸化表面を除去した。測定中を通じて、O 1s/Y 3d 内殻単位強度比は 0.07 以下だった。YH<sub>2</sub> については O 1s/Y 3d 強度比は 0.04 以下, 金属 Y については 0.01 以下で、表面の汚染は無視できた。重量分析か

表7 Y, YH<sub>2.1</sub>, YH<sub>3</sub> の内殻単位主ピークの結合エネルギー(eV)

	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	3p <sub>1/2</sub>
Y	155.8	157.8	299.3	311.2
YH <sub>2.1</sub>	156.5	158.5	300.1	311.9
YH <sub>3</sub>	157.7	159.6	301.0	313.0

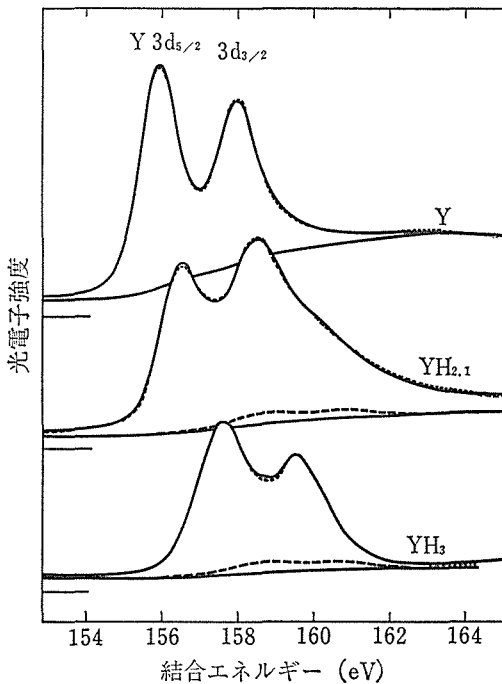


図30 Y, YH<sub>2.1</sub>, YH<sub>3</sub> の 3d 内殻単位の XPS スペクトル。太い実線：実測。点線：最小自乗法による計算値。破線は：表面酸化物の寄与。細い実線：バック・グラウンド。

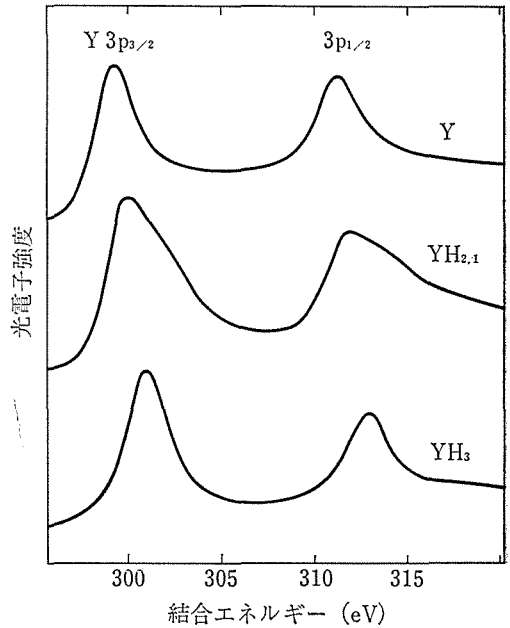


図31 Y, YH<sub>2.1</sub>, YH<sub>3</sub> の 3p 内殻単位の XPS スペクトル。

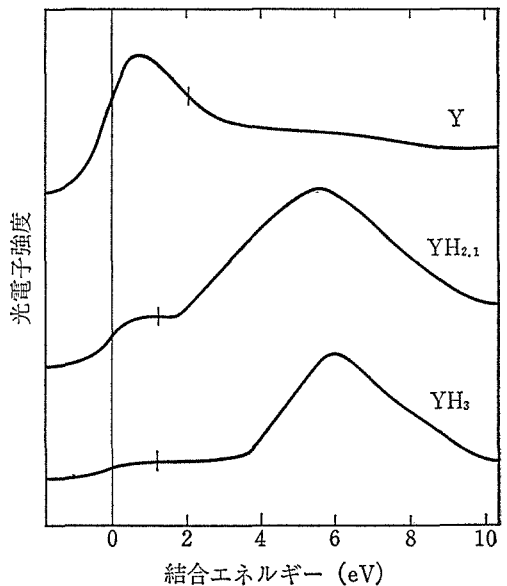


図32 Y, YH<sub>2.1</sub>, YH<sub>3</sub> の価電子帯の XPS スペクトル。短い縦線は雑音レベルを示す。

表8 Y3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> 内殻準位に対するパラメータの最小自乗法による値. エネルギーの単位はeV.

	E (3d <sub>5/2</sub> )	$A_{so}^{a)}$	$\gamma$	$\alpha$	D	G <sup>b)</sup>	I <sub>ox</sub> <sup>c)</sup>
Y	155.7	2.1	0.21	0.23	2.0	0.35	0.0
YH <sub>2.1</sub> (主ピーク)	156.2	2.1	0.15	0.42	5.0	0.35	0.045
(サテライト)	157.5	2.1	0.78	0.28	5.0	0.35	
YH <sub>3</sub>	157.5	2.1	0.09	0.06	5.0	0.62	0.090

- a) Y に対する値を YH<sub>2.1</sub>, YH<sub>3</sub> にも用いた.  
 b) Y に対する値を YH<sub>2.1</sub> にも用いた.  
 c) 表面酸化物による寄与の金属, 水素化物に対する比.

ら, YH<sub>2</sub> は正確には YH<sub>2.1</sub> であった.

得られたスペクトルを図30(3d 内殻), 図31(3p 内殻), 図32(価電子帯)に示す. 3d 内殻は約 2 eV, 3p 内殻は約 12 eV のスピン軌道分裂を示し, それぞれの主ピークは Y→YH<sub>2.1</sub>→YH<sub>3</sub> に従って高結合エネルギー側にシフトを示している. それぞれの主ピークの位置を表7に示す. Y の内殻は, 金属特有の高結合エネルギー側にすそを引いた非対称形を示す. YH<sub>2.1</sub> の内殻では高エネルギー側のすそはさらに大きく, 3p 内殻を見ると, 約 2 eV 高エネルギー側に肩が見え, 3d 内殻では, 見かけ上の2本のスピン軌道ピークの強度比が逆転しているように見える. YH<sub>3</sub> の内殻ピークは対称的で, YH<sub>3</sub> が半導体であることを反映している. 図32の価電子帯も YH<sub>3</sub> が半導体であることを示している.

内殻準位に関する情報, とくに YH<sub>2</sub> の内殻準位の2つの成分(主ピークと, サテライトと思われる高エネルギー側の肩)を分離するために, 内殻スペクトル線形を理論曲線を用いて最小自乗 fitting をおこなった. Mahan<sup>25)</sup> による非対称線形を, 内殻正孔の有限寿命によるロレンツ型広がり, スペクトロメータの分解能によるガウス型広がりにより広げ, あるエネルギー値でのバックグラウンドは, それより高い運動エネルギーの電子数に比例するとした. スピン軌道分裂  $A_{so}$ , ロレンツ型及びガウス型半値幅  $\gamma$ , G, バックグラウンドの比例係数, 非正則係数  $\alpha$ , 表面酸化物のシグナル強度を最小自乗法的に決定した. (表面酸化物は  $\alpha=0.0$ ,  $\gamma=0.16$  eV,  $G=0.79$  eV) 有限な d バンド幅を考慮して, カットオフ・エネルギー D<sup>25)</sup> を導入したが, 結果は D にはあまり敏感でないで, 物理的な考察と試行錯誤で大まかに決められた. 求めたパラメータの値を表8に挙

げる. YH<sub>3</sub> に対する  $\alpha$  は小さく, 半導体であることと矛盾しない. YH<sub>2.1</sub> については, 1成分で fitting を試みたがうまくいかず, 表に挙げた2成分による fitting をおこなった. この2つの成分のうち, 主ピークを well-screened, 高結合エネルギー側のサテライトを poorly-screened 終状態と同定すると, 内殻準位の化学シフトとして, 主ピークを考えた場合と異なる結論が導かれる. すなわち, 金属 Y では, 内殻から光電子が放出された終状態は Y 4d 電子によりスクリーンされており, well-screened ピークのみ与えるが, 半導体 YH<sub>3</sub> では Y 4d 電子によるスクリーンはなく, poorly-screened ピークのみ与える. YH<sub>2</sub> は, ReO<sub>3</sub>, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> 等の金属性酸化物と同様に, 内殻正孔の位置に局在した d 準位が伝導帯の底にできると考えられ, この局在準位が終状態で占有されたものが well-screened ピーク, 占有されないものが poorly-screened ピークを与える. このことを考えに入れると, Y→YH<sub>2.1</sub> の化学シフトは主ピークの位置で与えられ, YH<sub>2.1</sub>→YH<sub>3</sub> では YH<sub>2.1</sub> のサテライトを用いるべきであろう. すると, 表8より Y→YH<sub>2.1</sub> では Y 内殻は高エネルギー側にシフトし, Y から H<sub>t</sub> への電荷移動があることを示しているが, YH<sub>2.1</sub>→YH<sub>3</sub> では化学シフトはなく, H<sub>o</sub> への電荷移動はないと考えられる. 従って, 4.2.1 で述べた我々のバンド計算の結果, あるいは Misemer らによるバンド計算<sup>24)</sup> の結果が支持され, Switendick<sup>22)</sup> の結論や, 従来広く行われていた解釈 (H<sub>o</sub> も陰イオンのになっている) は否定される.

価電子帯のスペクトルを状態密度の計算値と比較したのが図33, 34である. 比較を容易にするため, 図33の YH<sub>2</sub> については  $G=0.62$  eV,  $\gamma=0.1+0.35(E-E_F)^2$  eV,  $\alpha=0.42$  を用いて, 図34の

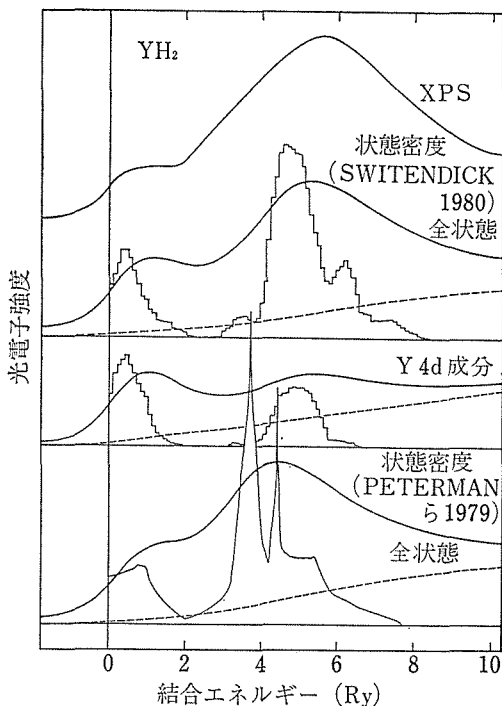


図33  $\text{YH}_{2.1}$  の価電子帯スペクトルとバンド計算による状態密度<sup>22,23)</sup>の比較. スペクトルの広がり, バックグラウンド (点線) の評価については本文参照.

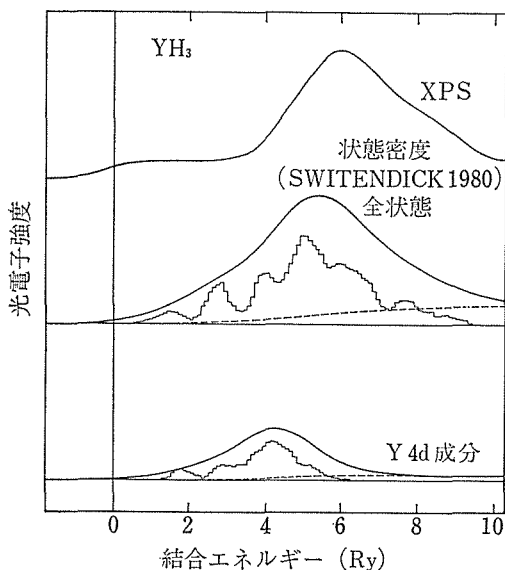


図34  $\text{YH}_3$  の価電子帯スペクトルとバンド計算による状態密度<sup>22)</sup>の比較.

$\text{YH}_3$  については  $G=0.62 \text{ eV}$  を用いて広がりをもたせた.  $\text{YH}_2$  の実験は Switendick<sup>22)</sup> による全状態密度はよい一致を見せ, Peterman ら<sup>23)</sup> の計算は低結合エネルギーすぎる. 原子軌道のイオン化断面積からすると, 実験は, 全状態密度よりも  $\text{Y } 4d$  部分状態密度と一致するべきであるが, 実際はそうではない. このことは,  $\text{H } 1s$  の波動関数が自由原子に比べて, 化学結合や電荷状態によりかなり変化していることによると思われる. 同様なことは図34の  $\text{YH}_3$  についても言える. しかし,  $\text{YH}_3$  については, 実験と計算の一致は  $\text{YH}_2$  ほどよくない. これは, 計算が fcc 構造を仮定していることによると思われる.

#### 4.3.3 $\text{Pr}_x\text{H}_2, \text{Pr}_x\text{H}_3$ <sup>26)</sup>

$\text{PrH}_x$  は  $\text{Pr}^{3+}$  イオンが  $4f^2$  の電子配置をもつ他は,  $\text{CeH}_x$  と同じ構造, 物性を示す. しかし, Wallace ら<sup>27)</sup>の帯磁率の測定から,  $x > 2.5$  では低温 ( $T < 100^\circ\text{K}$ ) で  $\text{Pr}^{3+}$  から  $\text{Pr}^{4+}$  への価数変化が示唆されている. 我々は,  $\text{PrH}_x$  の XPS スペクトルを測定することによって, 電子構造的に価数変化が可能かどうかを見ることに興味があったが, 結果は価数変化を否定するものだった. 内殻準位, 価電子帯のスペクトルは,  $4f$  電子の存在とそれに伴う多体効果のため複雑化しているが, 本質的には 4.3.2 で  $\text{YH}_x$  について得られた結論を

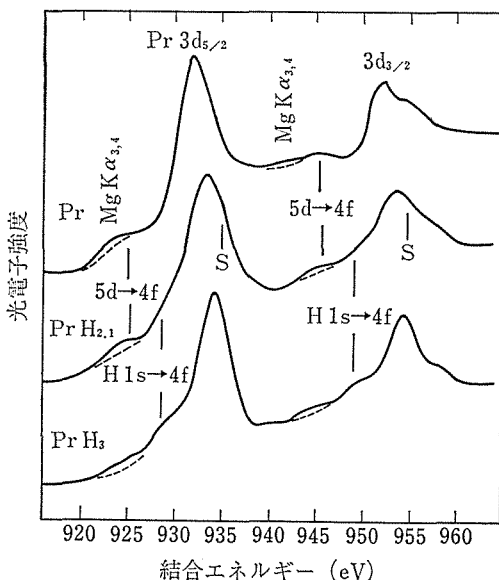


図35  $\text{Pr}, \text{PrH}_{2.1}, \text{PrH}_3$  の  $3d$  内殻準位の XPS スペクトル.  $\text{Mg } K \alpha_{3,4}$  線によるゴーストは除いて考える.



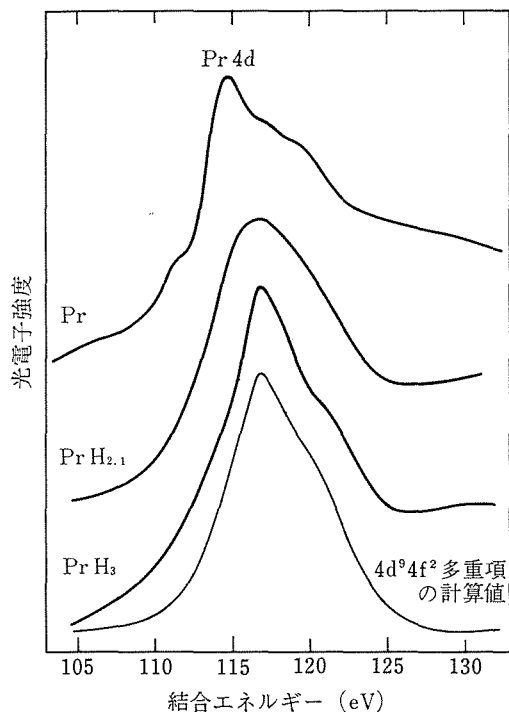


図36 Pr, PrH<sub>2.1</sub>, PrH<sub>3</sub>の4d内殻準位のXPSスペクトル. 下方に, 4d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>多重項の計算値<sup>28)</sup>を示した.

支持するものだった.

PrH<sub>2</sub>多結晶試料はYH<sub>2</sub>と同様の方法で, PrH<sub>3</sub>多結晶はPrH<sub>x</sub>をオートクレーブ中で350°C, 50気圧の水素中で合成した. その他の実験方法はYH<sub>x</sub>の場合と同様である.

Pr 3d内殻, 4d内殻のXPSスペクトルを図35, 36に示した. 3d内殻のスピン軌道成分3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub>のそれぞれに, 終状態での多電子遷移によるサテライト構造が見える. 主ピークの約10eV低結合エネルギー側にPr→PrH<sub>2.1</sub>→PrH<sub>3</sub>で減少するサテライトは5d伝導帯から4f<sup>3</sup>準位への遷移, 約7eV低エネルギー側で逆に増大するサテライトはH 1s→4f<sup>3</sup>の遷移によるものと思われる. 金属Prは非対称, 半導体のPrH<sub>3</sub>は対称的な主ピークの線形を示しているのはYH<sub>x</sub>と同様である. PrH<sub>2.1</sub>の高エネルギー側サテライトSも, YH<sub>2.1</sub>と同様にpoorly-screened終状態によるものと考えられる. Pr 4d内殻はスピン軌道分裂は小さく, 逆に4d-4f静電相互作用による多重項構造を示す. 図36の下に多重項の計算値<sup>28)</sup>を示す. 計算はPrH<sub>3</sub>とよく一致しているが, Pr,

表9 Pr, PrH<sub>2.1</sub>, PrH<sub>3</sub>の内殻準位主ピークの結合エネルギー.(eV)

	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	4d	5P <sub>3/2</sub>	4f
Pr	932.0	952.1	114.8	18.4	3.5
PrH <sub>2.1</sub>	933.2	953.6	116.7	19.0	3.8
PrH <sub>3</sub>	934.2	954.3	116.8	19.8	3.9

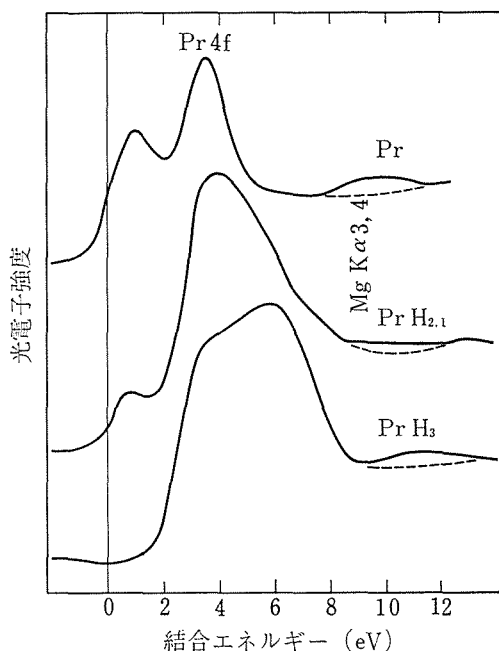


図37 Pr, PrH<sub>2.1</sub>, PrH<sub>3</sub>の価電子帯XPSスペクトル. Pr 5pのMg K α<sub>3,4</sub>ゴーストがあらわれている.

PrH<sub>2.1</sub>ではそれぞれ非対称な広がり, サテライト構造(S)により変形している. 5d→4f<sup>3</sup>, H 1s→4f<sup>3</sup>のサテライトも, 低結合エネルギー側のスペクトル線型に寄与しているようである. 表9に, 価電子帯4fも含めた内殻準位の主ピークの位置を挙げた. 主ピークはPr→PrH<sub>2.1</sub>→PrH<sub>3</sub>に従って高エネルギー側にシフトするが, PrH<sub>2.1</sub>のサテライト構造を考えると, YH<sub>x</sub>と同様, Pr-PrH<sub>2</sub>では化学シフトがあるが, PrH<sub>2</sub>-PrH<sub>3</sub>では化学シフトは小さいと考えられる.

価電子帯スペクトル(図37)は, 局在したPr 4f<sup>2</sup>からの光電子放出が4eV付近に見える他は, 定性的にYH<sub>x</sub>と同じである. ただし, PrH<sub>2.1</sub>のE<sub>F</sub>付近のPr 5d伝導帯はYH<sub>2.1</sub>より強い. しかしなお, H 1s価電子帯(2~8eV)が伝導帯に比べて強く, 図38に示すようにd部分状態密度よりも

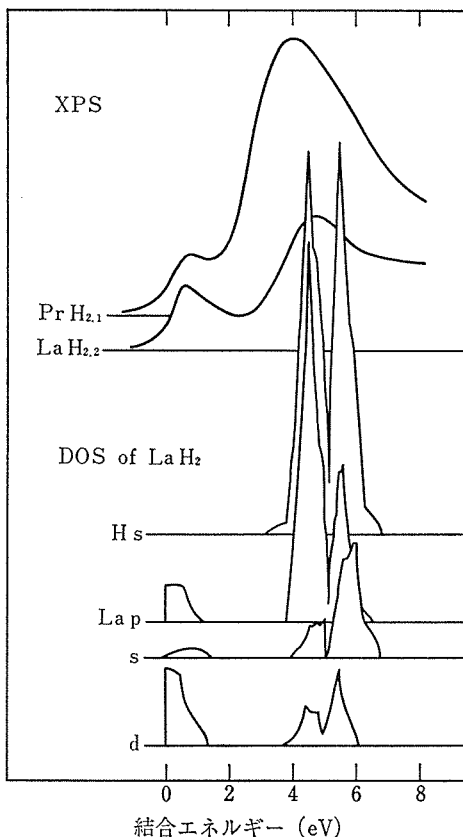


図38 PrH<sub>2</sub>, LaH<sub>2</sub><sup>29)</sup>の価電子帯 XPS スペクトルと, LaH<sub>2</sub>の部分状態密度<sup>30)</sup>との比較.

全状態密度に近いことには変わりなく、価電子帯 (H 1s, Pr 6s, 6p 成分) の波動関数が自由原子の原子軌道一次結合と大きく異っていることを示している. Pr 4f の位置が  $E_F$  より充分深い位置にあることから,  $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$  の価数変化の可能性は少ない.

#### 4.3.4 不定比 CeH<sub>x</sub><sup>31)</sup>

最近, CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub> の XPS スペクトル<sup>29)</sup> が報告され, バンド計算 (4.2.1) とのよい一致が得られたが, ここでは中間の組成をもつ CeH<sub>2.45</sub> の XPS スペクトルを報告する. 結果を不定比 CeH<sub>x</sub> のバンド計算による状態密度と比較すると,  $E_F$  付近の光電子強度が異常に弱く, バンド計算の精度の向上あるいは, 光電子放出にともなう多体効果を考える必要が指摘された.

CeH<sub>x</sub> 単結晶試料は, 赤外, ラマン・スペクトルの測定 (4.4, 4.5) にも用いたが, ここで合成方法を多少詳しく述べる. 育成装置, 方法は Libowitz ら<sup>32)</sup> に従った. 溶融 Ce を温度傾配をつけた電気炉中でゆっくり水素を供給することにより, 低温端より固化させる. 図39に装置の構成を示す. 電気炉は抵抗を三分割し, 温度勾配を調節する. 水素精製器 (日本純水素 LS-09 B 型) を通した水素を, 微流量バルブを通じて供給する. 金属 Ce (99.9%, Rare Earth Prod.) を石英管中の W ボート上で溶融する. できた試料は 3 mm 角程度の単結晶の集合体で, ラウエ写真で単結晶であることが確認された. 試料は酸化しやすいため, できる限り乾燥窒素を満たしたグローブボックス中で扱った.

用いたスペクトロメータは ADES 400 で, XPS には Mg K $\alpha$  線を, 紫外線光電子スペクトル (UPS) には He I, He II 輝線を用いた. 表面層の除去は, 鉄ヤスリを用い, 測定室内でおこなった.

図40に価電子帯の XPS, UPS スペクトルとそれらの O<sub>2</sub> 吸着後の変化を示す. また, 図には CeH<sub>2.5</sub> の状態密度 (4.2.2) も比較のため記した.

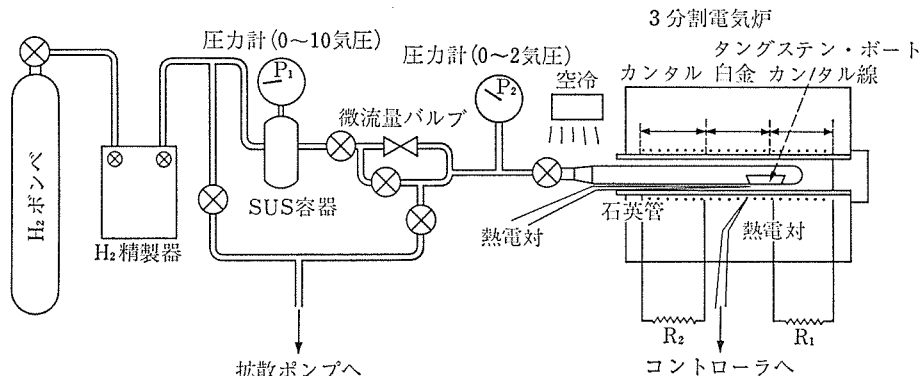


図39 CeH<sub>x</sub> の単結晶育成装置.

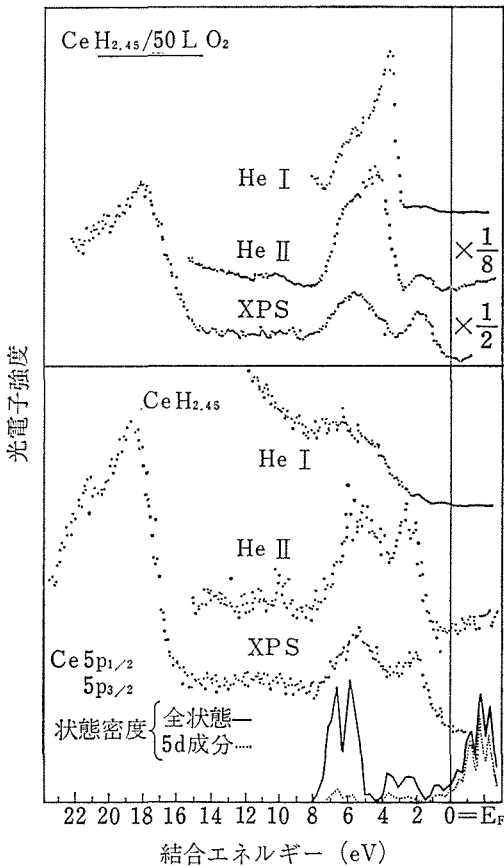


図40  $\text{CeH}_{2.45}$  の価電子帯のUPS (HeI, HeII), XPS スペクトル及びその酸化後. 下には  $\text{CeH}_{2.5}$  の状態密度を示した.

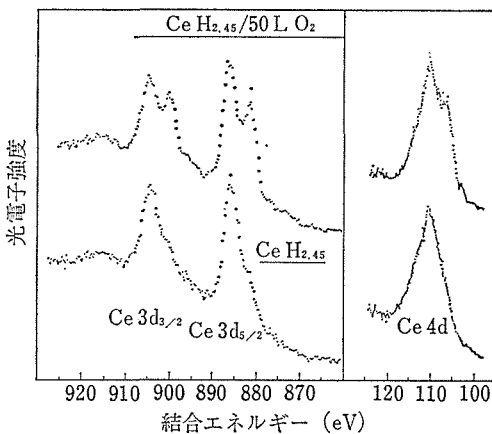


図41  $\text{CeH}_{2.45}$  及び酸化後の 3d, 4d 内殻単位の XPS スペクトル.

He I, He II のスペクトルから,  $\text{CeH}_{2.45}$  表面に酸化物の形跡がないことがわかる. 2 eV 付近のピークは Ce 4f によるもので, バンド計算とは対応し

ない. He I では Ce 4f の断面積は小さく, 観測にかからない. 状態密度と比較して注目されるのが,  $\text{CeH}_{2.45}$  の  $E_F$  付近の光電子強度が弱いことである.

Ce 3d, 4d 内殻の XPS スペクトルを図41に示す. Ce  $3d_{5/2}$ ,  $3d_{3/2}$  スピン軌道成分のそれぞれの約 5 eV 低結合エネルギー側に弱いサテライトが見え,  $H 1s \rightarrow 4f^2$  の遷移によるものと思われる. 酸化後は  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  のスペクトルと似ており, より強い  $O 2p \rightarrow 4f^2$  サテライトを示している. 酸化後の価電子帯に 4f 準位が残っていることから, 表面酸化物は  $\text{CeO}_2$  ではなく  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  と思われる.

#### 4.4 格子振動

##### 4.4.1 はじめに

前節(4.2, 4.3)で理論的, 実験的に,  $\text{CeH}_x$  の電子構造が組成により大きく変化することを報告したが, ここでは, 電子構造の変化が 3.2 で述べた電子格子相互作用を通じて, 格子振動スペクトルに異常をもたらすことを明らかにする.

金属水素化物の格子振動は, 以前より非弾性中性子散乱を用いて研究されており,  $\text{CeH}_x$  については, 多結晶の非コヒーレントな中性子散乱<sup>33)</sup>や  $\text{CeD}_x$  のフォノン分散曲線<sup>34)</sup>が測定されており, Born-von Karman 理論の範囲で力の定数が求められている. 本研究では, 赤外反射, ラマン散乱法により, 特定の対称性をもつフォノンの組成依存性を調べ, 実験結果の解析は, まず, 4.2.2 で不定比  $\text{CeH}_x$  の電子構造の計算に用いたと同様な超格子モデルを用いて力の定数を求めた. しかし, 求めた力の定数は  $x \rightarrow 3$  に近づくにつれて異常なふるまいを示し, 次に電子格子相互作用によるフォノンのソフト化として解釈された.

##### 4.4.2 赤外反射及びラマン・スペクトル<sup>35)</sup>

赤外スペクトルは日立 EPI-G 3 分光器, ラマン・スペクトルは Spex Ramalog 4 分光器を用いて測定された.  $\text{CeH}_x$  の単結晶試料は, W ポートとの接触面を反射に用いた. 単結晶は酸化物保護膜のため安定で, 酸化物によるシグナルは水素化物によるものと容易に区別できる. ラマン励起光 ( $\text{Ar } 5145 \text{ \AA}$ ) による加熱を防ぐため, 測定中に試料を回転させた. 用いた試料の組成は  $\text{CeH}_{2.33}$ ,  $\text{CeH}_{2.45}$ ,  $\text{CeH}_{2.56}$ ,  $\text{CeH}_{2.72}$  である.

結果を図42, 43に示す. フォノンによる構造

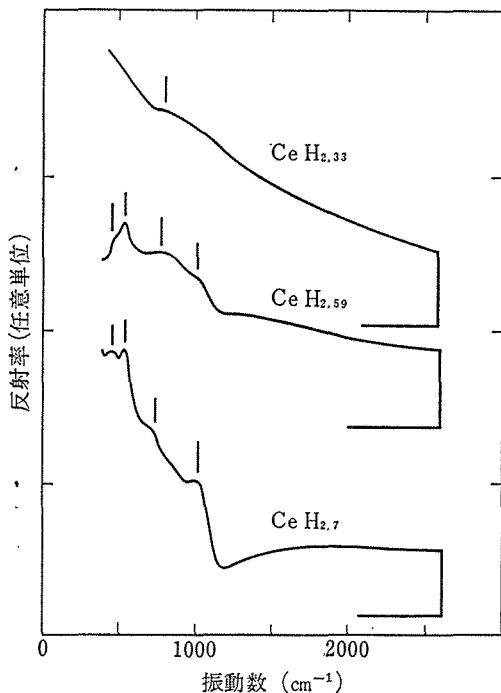


図42 CeH<sub>x</sub>の反射スペクトル.

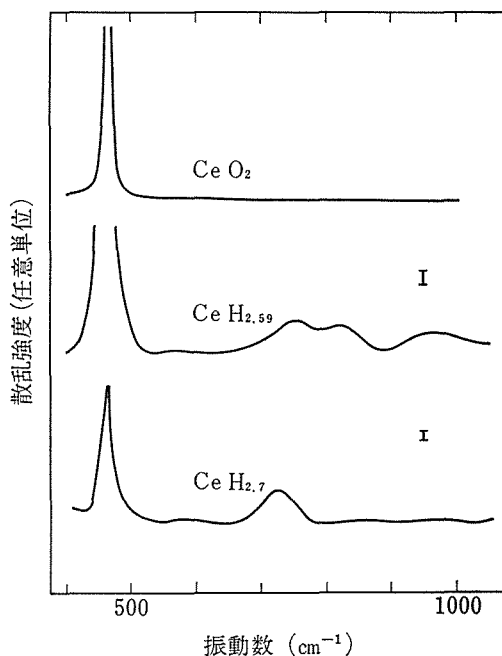


図43 CeH<sub>x</sub>のラマン・スペクトル. 上には CeO<sub>2</sub>のスペクトルを示した.

は、 $x$ の減少とともに伝導電子数が増大するため不明瞭になる。赤外反射のピークのうち、 $540\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1000\text{ cm}^{-1}$ 付近のものは組成により一定だが、 $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ のピークはシフトする。

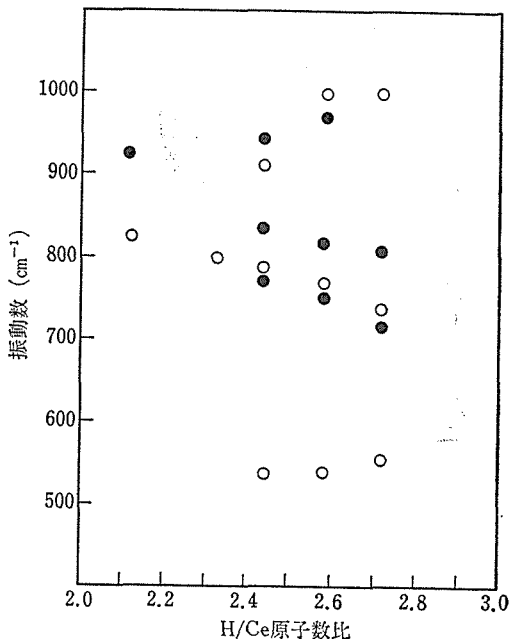


図44 CeH<sub>x</sub>の赤外活性、ラマン活性モードの振動数. CeH<sub>2</sub>については、CeD<sub>2</sub>の中性子散乱<sup>34)</sup>から求めた値の $\sqrt{2}$ 倍をプロットした.

ラマン散乱のピークのシフト量はさらに大きい。Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のラマン・ピークは観測されていないので、表面酸化物は大部分 CeO<sub>2</sub>による。CeO<sub>2</sub>の赤外活性フォノンは図42の範囲より低振動数にある。図44に、赤外活性、ラマン活性モードの振動数を $x$ の関数としてプロットした。

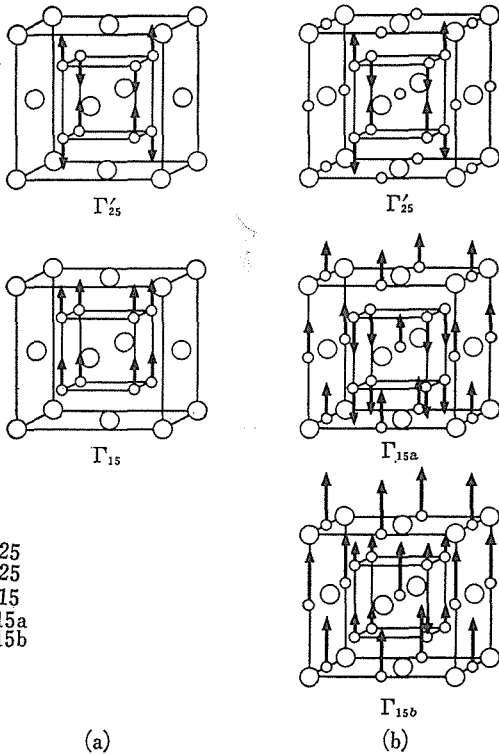
#### 4.4.3 カの定数モデルによる解析<sup>35)</sup>

CeH<sub>2</sub>は1個の赤外活性フォノン ( $\Gamma_{15}$ )、1個のラマン活性フォノン ( $\Gamma_{25}'$ )をもち、CeH<sub>3</sub>は2個の赤外活性 ( $\Gamma_{15a}$ ,  $\Gamma_{15b}$ と呼ぶ)と1個のラマン活性フォノンをもつ。最も簡単な最隣接原子間の中心力

$$V_{ij} = \frac{1}{2} K(i, j) [\hat{r}_{ij} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)]^2 \quad \dots\dots(9)$$

を仮定したモデルを採用する。ここで  $\hat{r}_{ij}$  は原子  $i$  から  $j$  へ向かう単位ベクトル、 $u_i$ ,  $u_j$  は原子の変位ベクトルで、 $K(i, j)$  としては  $K(\text{Ce}, \text{Ce})$ ,  $K(\text{Ce}, \text{H}_i)$ ,  $K(\text{H}_i, \text{H}_i)$ ,  $K(\text{H}_i, \text{H}_o)$  のみ考えた。 $m_H \ll m_{\text{Ce}}$  なので、Ce 原子の運動を無視して、CeH<sub>2</sub>のフォノンの振動数は

$$\omega(\Gamma_{25}')^2 = \left( 4K(\text{H}_i, \text{H}_i) + \frac{4}{3} K(\text{Ce}, \text{H}_i) \right) / m_H \quad \dots\dots(10)$$



25  
25'  
15  
15a  
15b

図45 CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>の赤外活性, ラマン活性モード. 大きい白丸: Ce. 小さい白丸: H.

$$\omega(\Gamma_{15})^2 = \frac{4}{3}K(Ce, H_t)/m_H \quad \dots\dots(11)$$

CeH<sub>3</sub> は

$$\omega(\Gamma_{25'})^2 = (4K(H_t, H_t) + \frac{4}{3}K(Ce, H_t) + \frac{4}{3}K(H_t, H_o))/m_H \quad \dots\dots(12)$$

$$\omega(\Gamma_{15a})^2, \omega(\Gamma_{15b})^2 = \left[ \frac{2}{3}K(Ce, H_t) + K(Ce, H_o) + 2K(H_t, H_o) \pm \left\{ \left( \frac{2}{9}K(Ce, H_t) - \frac{1}{3}K(Ce, H_o) - 2K(H_t, H_o) \right)^2 + \frac{2}{9} \left( \frac{4}{3}K(Ce, H_t) - 2K(Ce, H_o) \right)^2 \right\}^{1/2} \right] / m_H \quad \dots\dots(13)$$

で与えられる. これらのフォノン・モードを図45に示した.

1000 cm<sup>-1</sup> と 540 cm<sup>-1</sup> の反射ピークが CeH<sub>3</sub> の Γ<sub>15a</sub>, Γ<sub>15b</sub> フォノン, 750—850 cm<sup>-1</sup> の反射ピークが CeH<sub>2</sub> の Γ<sub>15</sub> フォノン, 700—800 cm<sup>-1</sup> のラマン・ピークを Γ<sub>25'</sub> フォノンと同定し, 図44で

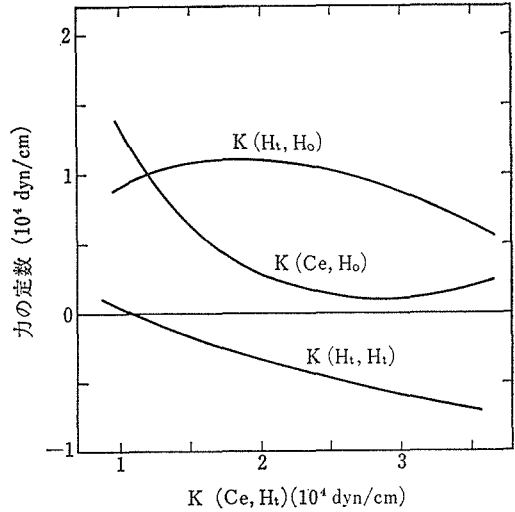


図46 CeH<sub>3</sub>における力の定数 K (i, j). K (Ce, H<sub>t</sub>) を自由パラメータとしたときの, 他の K (i, j) の値を示す.

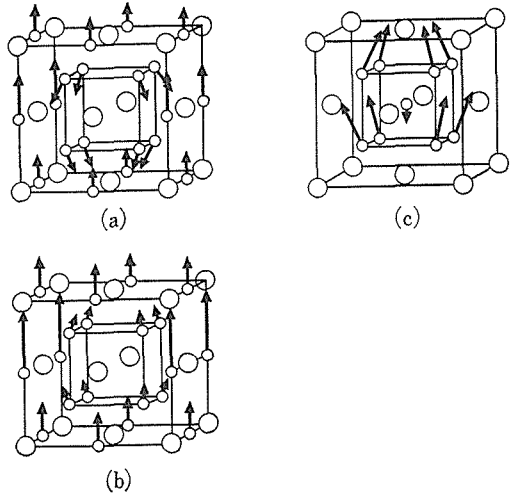


図47 CeH<sub>x</sub>の超格子モデルにおける赤外活性基準振動モード. a) CeH<sub>2.75</sub>, ω ≈ 1000 cm<sup>-1</sup>. b) CeH<sub>2.75</sub>, ω ≈ 540 cm<sup>-1</sup>. c) CeH<sub>2.25</sub>, ω ≈ 800 cm<sup>-1</sup>. 小さな白丸が水素原子.

CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>に外挿した振動数を(10)~(13)式に代入し, K(i, j)を決定する. CeH<sub>2</sub>に関しては, K(Ce, H<sub>t</sub>), K(H<sub>t</sub>, H<sub>t</sub>)を決定できるが, CeH<sub>3</sub>に関しては未知数 K(i, j) 4個に対して実験値 ω 3個で, 任意にパラメータを決定できない. そこで, 図46に K(Ce, H<sub>t</sub>)を自由変数としたときの他の K(i, j)の値を示す.

CeH<sub>3</sub>の力の定数の決定する前に, 不定比 CeH<sub>x</sub>の格子振動を超格子モデルで解析する. 用いた超

表10 格子振動の解析に用いた CeH<sub>x</sub> の超格子モデル. H<sub>i</sub> 原子の位置は省略してある.

組成	単位胞	原子位置	
		Ce	H <sub>0</sub>
CeH <sub>2</sub>	CeH <sub>2</sub>	(0 0 0)	—
CeH <sub>2.5</sub>	Ce <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)	(1/2 1/2 1/2)
CeH <sub>2.5</sub>	Ce <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2)	(1/2 1/2 1/2)
CeH <sub>2.75</sub>	Ce <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	(0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)	(0 1/2 0) (0 0 1/2)
CeH <sub>3</sub>	CeH <sub>3</sub>	(0 0 0)	(1/2 0 0)

表11 CeH<sub>x</sub> の超格子モデルに対する, 格子振動モードの選択則. 括弧内は音響フォノン.

単位胞	赤 外 活 性	ラ マ ン 活 性	空 間 群
CeH <sub>2</sub>	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}'$	O <sub>h</sub> <sup>5</sup>
Ce <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$3\Gamma_{15} (+2\Gamma_{15})$	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{25}'$	O <sub>h</sub> <sup>1</sup>
Ce <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$2\Gamma_1^- + 3\Gamma_5^- (+\Gamma_1^- + \Gamma_5^-)$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + 2\Gamma_5^+$	D <sub>4h</sub> <sup>1</sup>
Ce <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	$4\Gamma_{15} (+2\Gamma_{15})$	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{25}'$	O <sub>h</sub> <sup>1</sup>
CeH <sub>3</sub>	$2\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}'$	O <sub>h</sub> <sup>5</sup>

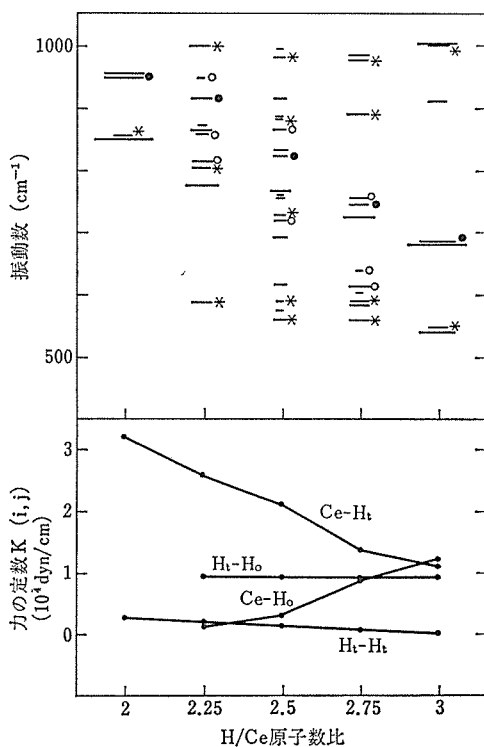


図48 CeH<sub>x</sub> 超格子の  $\vec{k}=0$  格子振動数と計算に用いた力の定数  $K(i, j)$ . 上図で, ×印: 赤外活性モード, 白丸: ラマン活性モード, 黒丸: ラマン活性モードのうち  $\Gamma_{25}'$  成分を多くもつもの. エネルギー単位を表わす横棒の長さは, モードの縮退度に比例.

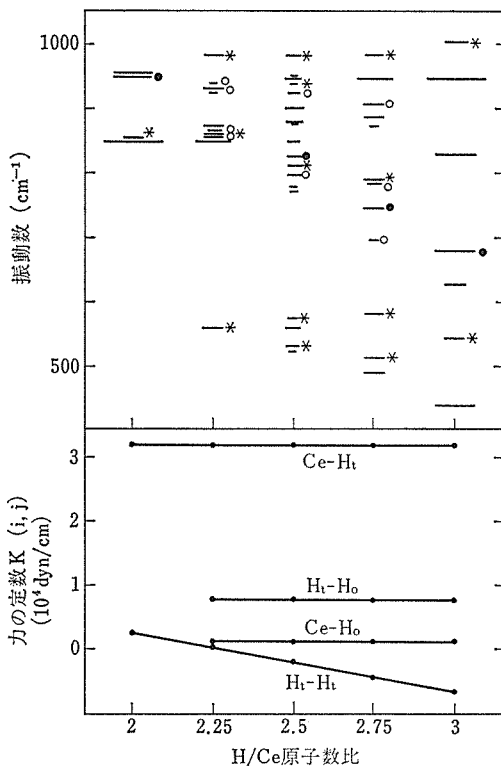


図49 CeH<sub>x</sub> 超格子の  $\vec{k}=0$  格子振動数と計算に用いた力の定数  $K(i, j)$ . 表記は図48と同様.

格子の構造を表10に示す。これらの超格子の振動モードのうち、赤外活性、ラマン活性のものを群論的に求め、表11に示した。実際のランダムな  $H_0$  の配置では、超格子の選択則は破れるが、かなりの部分は保存される様である。図47に超格子における赤外活性モードのいくつかを示した。ここでは  $\vec{k}=0$  のモードのみ興味がある。超格子の振動数、固有振動は

$$\det|\Phi(\alpha, j\beta)/\sqrt{m_j m_j} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}| = 0 \quad \dots\dots(14)$$

を解くことにより与えられる。ここで

$$\Phi(\alpha, j\beta) = -K(i, j) (\hat{r}_{ij})_\alpha (\hat{r}_{ij})_\beta \quad (i \neq j) \quad \dots\dots(15)$$

$$\Phi(\alpha, i\beta) = -\sum_{j \neq i} \Phi(\alpha, j\beta) \quad \dots\dots(16)$$

である。上に述べたように、 $CeH_2$  については力の定数は求まっているが、 $CeH_3$  については図46の範囲で不定である。そこで、まず  $K(i, j)$  がすべて正と仮定すると、 $CeH_3$  の  $K(Ce, H_t)$  は非常に小さい値をとる。図48に、この条件のもとで、実験に最もよく合うようにパラメータを調節した結果を示す。しかし、 $750-850 \text{ cm}^{-1}$  の赤外ピークの再現はうまくいかず、 $K(Ce, H_t) \ll K(Ce, H_0)$  も不自然である。そこで、 $CeH_3$  の  $K(H_t, H_t)$  として負の値も許すと、図49に示す通り、単純な  $K(i, j)$  の  $x$  依存性により、すべての実験結果をよく再現している。

以上の結果から、 $K(H_t, H_0)$ 、 $K(Ce, H_0)$  は  $K(Ce, H_t)$  に比べてはるかに小さく、 $H_0$  が  $H_t$  に比べて弱く格子に束縛されていることがわかる。このことは、電子構造の計算結果からも支持され、4.2.1の末尾で議論されている。 $K(H_t, H_t) < 0$  は、中心力のみを考えた本節のモデルでは、その意味は理解しがたく、次に述べるように  $H_t-H_t$  伸縮振動を含む特定のモードが電子的な起源でソフト化していると考えらるべきであろう。

#### 4.4.4 電子格子相互作用によるフォノンのソフト化<sup>26)</sup>

電子格子相互作用によるフォノンの振動数の変化は、3.2の(1)式で与えられる。これを  $CeH_2$ 、 $CeH_3$  に適用することによって、ラマン活性モード  $\Gamma_{25}'$  の  $x=2 \rightarrow 3$  でのソフト化を説明する。図50に  $CeH_2$ 、 $CeH_3$  のバンド構造と、格子振動により起こる準位間の結合を示す。 $CeH_3$  は、 $CeH_2$  に比べて、 $H_t 1s$  バンドと  $E_F$  の間に  $H_0 1s$  バンド ( $L_2'-\Gamma_1-X_1$ ) が形成される点で異なるが、この  $\Gamma_1$

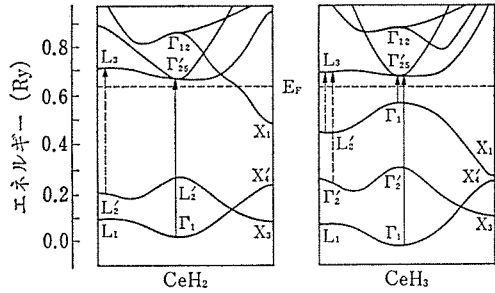


図50  $CeH_2$ 、 $CeH_3$  において、ラマン活性モード  $\Gamma_{25}'$  により電子格子相互作用で結合する電子エネルギー準位 (実線矢印)。同じく赤外活性モードによるもの (破線矢印)。

と伝導帯の底の  $\Gamma_{25}'$  へエネルギー差が小さく、 $\Gamma_{25}'$  フォノンのソフト化が選択的に起こる可能性がある。図50には、 $\Gamma_{15}$  赤外活性モードによる準位間の結合も示したが、これは、 $CeH_3$  でとくに重要にはならないことがわかる。不定比領域でのフォノンと電子構造の関係は複雑を極めるので、ここでは扱わない。

$\Gamma_{25}'$  フォノンは、3.2の(1)式で  $\vec{k}=0$  の場合で、行列要素は LCAO 補間で得られた係数  $c_{in\vec{k}}$  ( $\vec{k}=0$ ) を用いて、

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}n | o_{xy} | \vec{p}m \rangle = & 2\{ (C_{xy}^{n*} C_0^m + C_0^{n*} C_{xy}^m) o_{xy,0}(100) (\cos X + \cos Y) \\ & + o_{xy,0}(001) \cos Z \} + (C_{xy}^{n*} C_s^m + C_s^{n*} C_{xy}^m) o_{xy,s}(000) + 8\{ (C_{xy}^{n*} C_+^m + C_+^{n*} C_{xy}^m) \cos\left(\frac{X}{2}\right) \cos\left(\frac{Y}{2}\right) \cos\left(\frac{Z}{2}\right) \\ & - i(C_{xy}^{n*} C_-^m + C_-^{n*} C_{xy}^m) \sin\left(\frac{X}{2}\right) \sin\left(\frac{Y}{2}\right) \sin\left(\frac{Z}{2}\right) \} \quad \dots\dots(17) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで  $X, Y, Z = \frac{P_x a}{2}, \frac{P_y a}{2}, \frac{P_z a}{2}$ 。  $xy, s, o$  はそれぞれ、 $Ce 5d_{xy}$ 、 $Ce 6s$ 、 $H_0 1s$  を表わし、 $+$ 、 $-$  は  $H_t 1s$  の結合、反結合  $\frac{1}{\sqrt{2}}(t_1 \pm t_2)$  を表わす。また、

$$\begin{aligned} o_{ij}(hkl) = & \phi_i^*(\vec{r}) o_{xy} \phi_j(\vec{r}-\vec{a}) \\ \vec{a} = & \frac{a}{2}(hkl) \quad \dots\dots(18) \end{aligned}$$

である。 $o_{xy,t}\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  は

$$Q_{o_{xy,t}}\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{1}{3}} E_{xy,t} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(-\frac{1}{a} + \frac{\partial S_o}{\partial r} / S_o\right) \delta = 0.0252 \delta Ry$$

と見積った。ここで、重なり積分  $S_o$  は Herman-Skillman<sup>9)</sup> による  $Ce 4f^1 5d^1 6s^2$  の波動関数を用い、 $E_{xy,t} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  は表3の値を用いた。 $o_{xy,o}(100)$ ,  $o_{xy,s}(000)$  は、 $-0.76$ の電荷をもつ  $H_t$  が  $\Gamma_{25'}$  の変位をしたときに生じた四重極電場を(18)式を用いて直接積分して、 $Q_{o_{xy,o}}(100) = -0.0263 \delta Ry$ ,  $Q_{o_{xy,o}}(001) = -0.0031 \delta Ry$ ,  $Q_{o_{xy,s}}(000) = -0.137 \delta Ry$  をを得た。従って、 $Ce 6s-Ce 5d$  間の混成が最もフォノンのソフト化に寄与していると考えられる。

$\vec{p}$  に関する和をとり、スピン自由度で2倍して  $\Delta(\omega^2)(CeH_2) - \Delta(\omega^2)(CeH_3) = 2.2 \times 10^5 cm^{-2}$  を得た。これは、実験値

$$\Delta(\omega^2)(CeH_{2.12}) - \Delta(\omega^2)(CeH_{2.72}) = 2 \sim 4 \times 10^5 cm^{-2}$$

をよく説明する。希土類の原子番号が増すと  $H_0$   $1s$  バンドが上昇し、 $\Gamma_1-\Gamma_{25'}$  ギャップが小さくなり、立方格子の不安定性が増すが、実際、 $Sm$  より重い元素では、 $MH_3$  は hcp 構造をとる。

#### 4.5 $CeH_{2.7}$ の金属半導体転移

##### 4.5.1 はじめに

$La, Ce, Nd, Pr$  の水素化物は  $x < 2.7$  で金属、 $x > 2.7$  で半導体的振舞いを示し、このことは電子構造の計算(4.2.2, 4.3.3)で説明されたが、 $x = 2.7$  付近では温度に依存した金属半導体転移が  $250K$  付近でおこる。この転移では、低温側が電気抵抗が高いが金属的、高温側で半導体的である<sup>37)</sup>。最近  $NdH_x$  に対して、相転移は  $x \approx 2.7$  に限らない広い組成範囲でおこることが示されている<sup>38)</sup>。相転移の機構としては、Libowitz ら<sup>37)</sup>による格子変形をとまなうモット転移説、Bashkin ら<sup>38)</sup>による  $H_0$  の規則不規則配列転移説があるが、前者は温度変化をよく説明できない点で疑わしい。

我々は  $CeH_x$  の相転移を示差熱分析及びラマン散乱により調べ、相転移が広い組成範囲でおこっていること、 $CeH_{2.7}$  では  $H_0$  の規則不規則配列転移を支持することを見いだした。

##### 4.5.2 示差熱分析

$CeH_{2.45}$ ,  $CeH_{2.59}$ ,  $CeH_{2.72}$  の試料について、理学電機熱容量測定装置を用いて示差熱分析

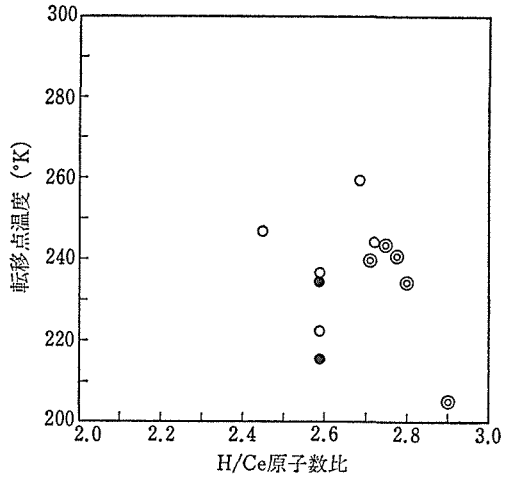


図51 示差熱分析による  $CeH_x$  の相転移点。白丸：昇温。黒丸：降温。二重丸：電気抵抗の異常<sup>37)</sup>

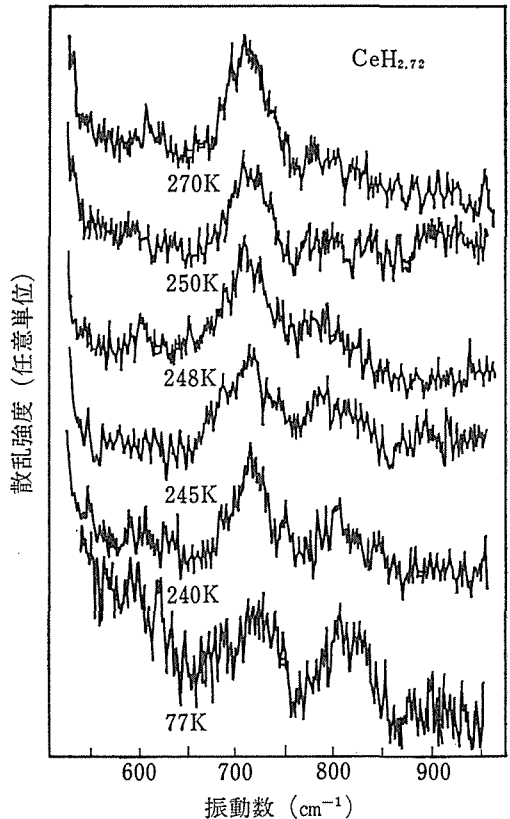


図52  $CeH_{2.72}$  のラマン・スペクトルの温度変化。

(DTA) をおこなった。温度の下降、上昇は試料のはいったデューワーを、液体窒素に出し入れすることにより、典型的な昇温速度、降温速度は  $4K/分$ ,  $2K/分$  であった。



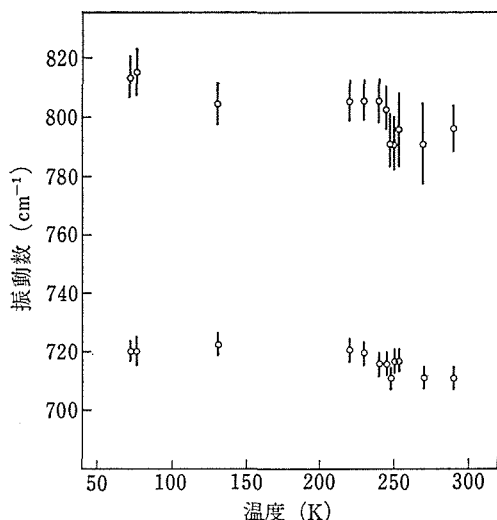


図53 CeH<sub>2.72</sub> のラマン・スペクトルのピーク位置の温度変化。

すべての試料について相転移がみとめられた。転移点を組成に対してプロットしたものを図51に示す。CeH<sub>2.72</sub> のピークは、報告されている金属半導体転移と一致し、また、電気抵抗異常の報告されていない CeH<sub>2.45</sub>, CeH<sub>2.59</sub> についても相転移が確認された。この結果から、CeH<sub>x</sub> についても広い組成範囲で相転移がおこっていて、それが  $x \sim 2.7$  では電気抵抗の変化を伴うものと考えられる。次節で述べる様に、相転移は H<sub>0</sub> の規則配列による可能性が大きい。

#### 4.5.3 ラマン・スペクトルの温度変化<sup>39)</sup>

ラマン散乱スペクトルは局所的な構造変化に敏感で、長距離秩序を必要とする中性子回折では調べられない構造変化を検出できる可能性がある。DTA 測定をおこなったと同じ試料を用いたが、S/N 比のよい CeH<sub>2.72</sub> のスペクトルのみがはっきり温度変化を示した。温度変化は、連続フロー型クライオスタット (Oxford) を用い、液体窒素温度までおこなった。試料の回転はおこなえず、レーザー出力を 50 mW 以下におさえた。

得られたスペクトルの温度変化を図52に示す。247°K 付近の数 °K の範囲でスペクトルが急激に変化している。高温側では約 720 cm<sup>-1</sup> のピークのみが強く、低温側では約 800 cm<sup>-1</sup> に新しいピークが成長する。ピーク位置の変化を図53にプロットしてある。247°K は DTA のピーク位置と一致する。従って、金属半導体転移は何らかの局

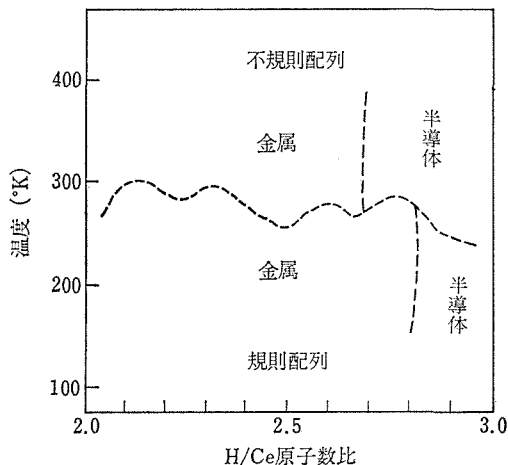


図54 CeH<sub>x</sub> の模式的な相図。

所的な構造変化を伴っているものと思われる。Libowitz らのモデル<sup>37)</sup>では、立方→正方格子変形が H<sub>0</sub> 1s による狭いバンドを分裂させるとしているが、変形は軸比にして 1% 以下であり、ラマン・スペクトルの大きな変化を説明できない。おそらく H<sub>0</sub> の規則配列等の局所的構造変化がおこっているのだろう。

CeH<sub>x</sub> の電子構造 (4.2.2) では、H<sub>0</sub> 1s 欠陥による不純物バンドは、1% 以下の格子変形で分裂するほどには幅が狭くない。また、規則不規則配列転移がバンド構造を半導体から金属へ変化させる効果をもつとは、4.2.2 の結果からは考えにくい。従って、規則不規則配列転移が電子の局在を引きおこす、いわゆるアンダーソン転移が、金属半導体転移の機構として考えられる。すなわち、低温の規則配列相では、電子はバンドを形成し金属的にふるまうが、高温の不規則相では電子が局在し半導体的になる。  $x > 2.7$  では、構造転移は半導体活性化エネルギーを変え、  $x < 2.7$  では伝導には影響しない。これを模式的に描いたのが図54である。さらに定量的な議論をおこなうには、電気伝導のさらに信頼性の高いデータが必要であろう。

#### 参考文献

- 1) A.C. Switendick, Solid State Commun. 8, 1463 (1970).
- 2) A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda, Phys. Rev. B22, 3573 (1980).
- 3) G.G. Libowitz, Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, (Benjamin, New York, 1965).
- 4) L.F. Mattheiss, J.H. Wood and A.C. Switendick,

- Methods in Computational Physics, ed. by B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg (Academic, New York, 1968). Vol. 8, p. 63.
- 5) F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965).
  - 6) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
  - 7) D. Glötzel and L. Fritsche, Phys. Stat. Solidi B **79**, 85 (1977).
  - 8) R.N.R. Mulford and C.E. Holley, J. Phys. Chem. **59**, 1222 (1955).
  - 9) G.G. Libowitz, J.G. Pack and W.P. Binnie, Phys. Rev. B **12**, 4540 (1972).
  - 10) A. Fujimori and N. Tsuda, J. Phys. C **14**, 1427 (1981).
  - 11) C.G. Titcomb, A.K. Cheetham and B.E.F. Fender, J. Phys. C **7**, 2409 (1974).
  - 12) W.E. Wallace, S.K. Malik, T. Takeshita, S.G. Sanker and D.M. Galtieri, J. Appl. Phys. **49**, 1486 (1978).
  - 13) D.S. Schreiber and R.M. Cotts, Phys. Rev. **131**, 1181 (1963).
  - 14) A. Fujimori and N. Tsuda, Solid State Commun. **41**, 491 (1982).
  - 15) A. Fujimori and N. Tsuda, J. Less-Common Met. **88**, 269 (1982).
  - 16) A.C. Switendick, J. Less-Common Met. **49**, 283 (1976).
  - 17) M. Gupta, Solid State Commun. **29**, 47 (1979).
  - 18) C. Korn, Phys. Rev. B **17**, 1707 (1978).
  - 19) H. Nagel and H. Goretzki, J. Phys. Chem. Solids **36**, 431 (1965).
  - 20) J.H. Weaver, J.A. Knapp, D.E. Eastman, D.T. Peterson and C.B. Satterthwaite, Phys. Rev. Lett. **39**, 639 (1977).
  - 21) A. Fujimori and L. Schlapbach, J. Phys. C **17**, 341 (1984).
  - 22) A.C. Switendick, J. Less-Common Met. **74**, 199 (1980).
  - 23) D.J. Peterman, B.N. Harmon, J. Marchiando and J.H. Weaver, Phys. Rev. B **19**, 4867 (1979).
  - 24) D.K. Misemer and B.N. Harmon, Phys. Rev. B **26**, 5634 (1982).
  - 25) G.D. Mahan, Phys. Rev. **163**, 612 (1967).
  - 26) A. Fujimori and J. Osterwalder, J. Phys. C **17**, 2869 (1983).
  - 27) W. E. Wallace and K.H. Mader, J. Chem. Phys. **48**, 84 (1968).
  - 28) A.F. Orchard and G. Thornton, J. Electron Spectrosc. **13**, 27 (1978).
  - 29) L. Schlapbach, J. Osterwalder and H.C. Siegmann, J. Less-Common Met. **88**, 291 (1982).
  - 30) M. Gupta and J.P. Burger, Phys. Rev. B **22**, 6074 (1980).
  - 31) A. Fujimori and N. Tsuda, Phys. Stat. Solidi **114**, K 139 (1982).
  - 32) G.G. Libowitz and J.G. Pack, Inorganic Synthesis, Vol. 14, ed. A. Wold and J.K. Ruff (Mc Graw-Hill, New York, 1973) p. 148.
  - 33) I. Karimov, E.G. Brovman, M.G. Zemlyanov, V.A. Somenkov, and N.A. Chernoplekov, Soviet Phys.-Solid State **9**, 1566 (1968).
  - 34) P. Wordewisch, S. Hautechler and W.D. Teuchert, Solid State Commun. **25**, 213 (1978).
  - 35) A. Fujimori, M. Ishii and N. Tsuda, Phys. Stat. Solidi B **99**, 673 (1980).
  - 36) A. Fujimori and N. Tsuda, J. Phys. C **14**, L 69 (1981).
  - 37) G.G. Libowitz, J.G. Pack and W.P. Binnie, Phys. Rev. B **6**, 4540 (1972).
  - 38) I.O. Bashkin, E.G. Ponyantovskii and M.E. Kost, Phys. Stat. Solidi B **91**, 401 (1979).
  - 39) A. Fujimori, M. Ishii and N. Tsuda, Phys. Stat. Solidi. B **101**, K 17 (1980).

## 5. Ce 化合物の光電子分光の理論

### 5.1 序 論

Ce は、周期律表で、ランタニド系列希土類元素の初めに位置し、自由原子は (Xe 閉殻) +  $4f^1 5d^1 6s^2$  の電子配置をもつが、固体中では 3 価のイオン ( $Ce^{3+}: 4f^1$ ) となることが多い。この場合、自由イオン  $Ce^{3+}$  の磁気モーメントによる磁性を示し、 $Ce^{3+}$  イオン半径に対応した結晶構造をとる。Ce はまた、4 価のイオン ( $Ce^{4+}: 4f^0$ ) になることもあり、このときは、磁性をもたず、より小さい、イオン半径をとる。一方、CeN, CePd<sub>3</sub>, CeSi<sub>2</sub> などの物質では、帯磁率、格子定数、及びそれらの温度変化が異常なふるまいを示し、Ce が 3 価と 4 価の中間の原子価状態 ( $4f^0 \sim 4f^1$ , 混合原子価, 原子価揺動, 中間原子価などと呼ばれている) にあると考えられている。混合原子価状態は、他の希土類元素 (Sm, Eu, Tm, Yb) の化合物でも見られ、一般に、希土類イオンが  $4f^n(5d 6s)^m \leftrightarrow 4f^{n+1}(5d 6s)^{m-1}$  のように、伝導電子 (5d, 6s) と 4f 軌道との間に電子をやりとりしているとして説明されている。しかし、Ce の場合は、このようなモデルでは説明できない現象が多く見いだされており、混合原子価のメカニズムについて新しい解釈が必要となってきたことが、本研究を含めた最近の Ce の物性研究の原動力となっている。

Ce 化合物のうち、金属 Ce の  $\alpha$ - $\gamma$  相転移が、最も多く議論の対象となってきた。Ce 金属は、常圧、常温で fcc の結晶構造をもち、 $Ce^{3+}(4f^1)$  イオンによるキューリー・ワイス則に従う磁性を示す ( $\gamma$  相) が、高圧 ( $\sim 10$  kbar) あるいは低温 ( $\sim 100$  K) で、同じ結晶構造を保ちながら体積が約 15% 小さく磁気モーメントをもたない  $\alpha$  相に転移する。まず初めに、この  $\alpha$ - $\gamma$  転移は  $Ce^{3+} - Ce^{4+}$  の価数変化とむすびつけた説明がなされた<sup>1)</sup>。しかし、その後、熱化学的な議論、陽電子消滅、コンプトン散乱などの実験から、4f 電子数は相転移に際してはほとんど変化しないことが示され、 $\alpha$ - $\gamma$  転移を狭い 4f バンド内でのモット転移とする

見方が有力となった<sup>2)</sup>。すなわち、 $\gamma$  相では 4f 電子は各 Ce イオン位置に局在し、 $4f^1$  局在磁気モーメントをもつが、 $\alpha$  相では 4f 電子がバンドを形成し遍歴電子となり弱いパウリ常磁性しか示さない。しかし、4f 電子がバンドを形成するためには条件  $W \gtrsim U$  ( $W$ : 4f バンド幅,  $U$ : 同一原子上の 4f 電子間のクーロンエネルギー) を満たさなければならないが、Ce については  $U \sim 5$  eV,  $W$  はたかだか 1 eV 程度と推測され、モット転移による説明も大きな無理がある。

$Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ , 混合原子価 Ce を実験的に区別するのに、光電子分光法により 4f エネルギー準位を調べることが有効であると考えられる。すなわち、 $Ce^{3+}$  化合物では、4f 準位が一般にフェルミ準位より深い位置に観測されるのに対し、混合原子価 Ce 化合物では基底状態が  $4f^0(5d 6s)^m \leftrightarrow 4f^1(5d 6s)^{m-1}$  の縮退であることから、4f 準位はフェルミ準位の位置に観測されることが期待される。実際、Sm, Tm, Eu, Yb の混合原子価化合物の光電子スペクトルではフェルミ準位に 4f 準位が観測されている。また、 $Ce^{4+}(4f^0)$  では、4f 準位は観測されないであろう。金属 Ce においても、もし  $\alpha$ - $\gamma$  転移が  $Ce^{3+} - Ce^{4+}$  価数変化によるものなら、4f 準位はフェルミ準位付近にあると考えられるが、モット転移ならばその必要はない。

Ce 化合物の光電子分光法による研究は、以前より主に X 線光電子分光法 (XPS) によって多くなされてきたが、4f 電子によるスペクトルの構造は弱く、他の価電子帯の電子と分離することがむずかしかった<sup>3)</sup>。近年、シンクロトロン軌道放射光を用いた光電子分光法で、共鳴光電子放出を利用し 4f 準位の強度を増大させる方法が用いられるようになり、Ce 化合物の光電子分光法による研究が飛躍的に発展した<sup>4), 5)</sup> ところが、 $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ , 混合原子価 Ce 化合物について得られたスペクトルは、上記の予想のどれとも対応しない結果を示してきた。すなわち、4f 準位は、 $Ce^{4+}(4f^0)$  と考えられていた物質にも観測され、多くの場合、フェルミ準位付近 (結合エネルギー = 0) 及び

結合エネルギー 2 eV 付近の 2 つのサテライト構造として観測された。2 つの構造の強度比、幅は物質の「価数」と関連があるように見える。この結果は、従来、帯磁率や格子定数をもとに決められてきた Ce の価数 (4f 電子数) が正当でないこと、Ce 4f 電子が固体中では必ずしも自由イオンのように局在したふるまいをしていないことを示しており、以下に述べる光電子スペクトルの理論・解析で明らかにされていく。

以下では、Ce<sup>3+</sup> 化合物、混合原子価 (「Ce<sup>4+</sup>」も含む) 化合物の価電子帯の 4f 準位スペクトル、内殻スペクトルを、電子相関をとり入れたクラスター・モデルで解析する方法を提唱し、Ce 化合物における Ce の価数 (4f 電子数)、Ce 4f と他の原子軌道との混成等を見積もれることを示す<sup>6)~9)</sup>。また、クラスター・モデルの範囲内で、Ce の  $\alpha$ - $\gamma$  転移と、「Ce<sup>4+</sup>」及び混合原子価 Ce 化合物で局在磁気モーメントが消失し格子定数が小さくなることが説明される。このように、Ce が他の希土類と異っている第一の原因は、4f 軌道が他に比べて最も広がっているために、非局在しやすいことによる。このような物質の物性は、バンド理論と局在モデルの境界領域に位置するため、電子相関の効果が重要な役割を果たしている。電子相関を理論的に取扱うのに確立した方法はないが、Ce 化合物の場合、ここでおこなう取扱いが光電子スペクトル、局在磁気モーメントの消失など局所的な物性に有効であることが示される。

## 5.2 Ce<sup>3+</sup>化合物<sup>6)</sup>

### 5.2.1 Ce プニクタイトの価電子帯光電子スペクトル

Ce プニクタイト (CeP, CeAs, CeBi) の共鳴光電子スペクトル<sup>4)</sup> は図 1 に示すように、4f 電子放出によると思われる構造が結合エネルギー 0.6 eV 付近と 3 eV 付近の 2 ヶ所に現われる。光エネルギー  $h\nu=112$  eV によるスペクトルは 4f 準位の強度が弱い、 $h\nu=122$  eV では共鳴光電子放出  $4d^{10}4f^1+h\nu\rightarrow 4d^94f^2\rightarrow 4d^{10}4f^0+e$  のチャンネルが開き 4f 電子放出の強度が増大する。2 本の 4f ピークの位置は物質によって一定であるが、その強度比が変化している。ここでは、2 本の 4f ピークを、通常の 4f 電子放出  $4f^1+h\nu\rightarrow 4f^0+e$  及び、それに続く配位子原子軌道 (P, As, Bi の p

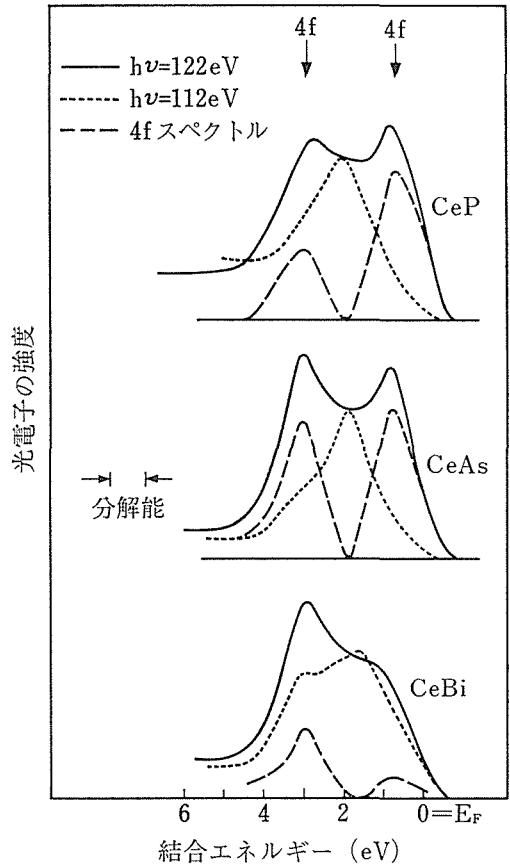


図 1 Ce プニクタイトの価電子帯の共鳴光電子スペクトル。<sup>4)</sup>実線、点線はそれぞれ、4d<sup>10</sup>4f<sup>1</sup>光吸収しきい値の直上 ( $h\nu=122$  eV) と直下 ( $h\nu=112$  eV) によるスペクトルで、その差 (破線) が 4f 電子の光電子放出による。 $h\nu=112$  eV のスペクトルは、非金属原子 p 軌道からの電子放出による部分である。

軌道) から正孔のあいた 4f 軌道への遷移  $4f^0\rightarrow 4f^1L^{-1}$  (ここで  $L^{-1}$  は配位子軌道の正孔を表わす) によるものとして説明する。

Ce プニクタイトは、NaCl 型構造を持つが、ここでは、1 個の Ce 原子とそれを囲む 6 個の非金属原子からなるクラスター (図 2) を考える。基底状態  $\Psi_1$  は、局在した  $4f^1$  イオン (多重項状態  $^2F_{5/2}$  にある) とほぼ満ちた非金属原子の P 軌道からなる。

$$\Psi_1 = |4f^1\rangle \quad \dots\dots(1)$$

ここから 4f 電子が放出された終状態は、 $4f^0$  状態と  $4f^1L^{-1}$  状態の 1 次結合として

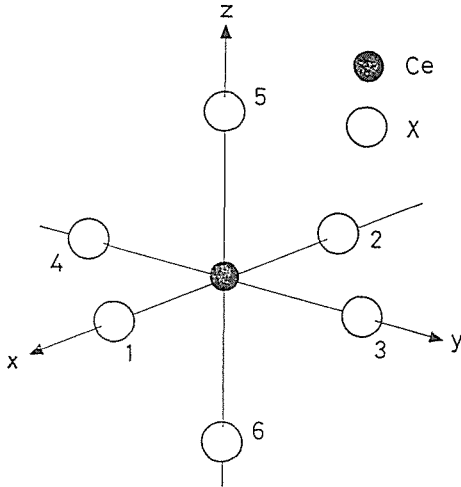


図2 NaCl 構造の Ce プニクタイトに対応する CeX<sub>6</sub> クラスタ (X=非金属原子).

$$\Psi_F = c_{F0} |4f^0\rangle + \sum_l c_{Fl} \phi_l \quad \dots\dots(2)$$

$$\phi_l = (1/\sqrt{2}) \sum_{\sigma} \phi_{l\sigma} = \sum_{i,j,\sigma} \Gamma_{ij}^l L_{i\sigma} f_{j\sigma}^+ |4f^0\rangle \dots\dots(3)$$

と表わされる。ここで、L<sub>iσ</sub>, f<sub>jσ</sub><sup>+</sup> はそれぞれ配位子 p 軌道 L<sub>i</sub>, 4f 軌道 f<sub>j</sub> に対する電子消滅, 生成演算子を表わし, σ はスピンを表わす。Γ<sub>ij</sub><sup>l</sup> は(3)の対称性を |4f<sup>0</sup>> と同じくスピンの軌道に対して全対称にするための係数である。4f 電子が放出され, 終状態 Ψ<sub>F</sub> を与える確率は, 簡単に

$$I_F \propto |c_{F0}|^2 \quad \dots\dots(4)$$

と与えられる。従って, 問題は終状態(2)の係数とそのエネルギーを求めることに帰着する。すなわち,

$$\sum_l H_{ll} c_{Fl} = E_F c_{Fl} \quad \dots\dots(5)$$

の形の永年方程式を解くことになる。ハミルトニアン H の V<sub>l</sub> = <4f<sup>0</sup>|H|φ<sub>l</sub>> の形の非対角項のうち, 最も大きい項 (最も重なり大きい 4f-L 軌道対に対応) のみを考えれば, (5)は

$$\begin{bmatrix} 0 & V \\ V & \epsilon_{4f} - \epsilon_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{F0} \\ c_{F1} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_{F0} \\ c_{F1} \end{bmatrix} \quad \dots\dots(6)$$

の様に 2×2 ハミルトニアンに対する式となる。ここで ε<sub>4f</sub>, ε<sub>L</sub> は関与する 4f, L 軌道のエネルギーを表わす。

複数の V<sub>l</sub> を考える場合は, (5)は(6)の様な簡単な 2×2 には還元されないが, V<sub>l</sub> のうち 1つだけが充分大きいか, あらゆる φ<sub>l</sub> に対応する ε<sub>l</sub> がほぼ等しければ, (5)はよい近似で(6)の形に還元される。例えば, 2つの φ<sub>l</sub>(φ<sub>l</sub>, φ<sub>m</sub> と表わす) がある

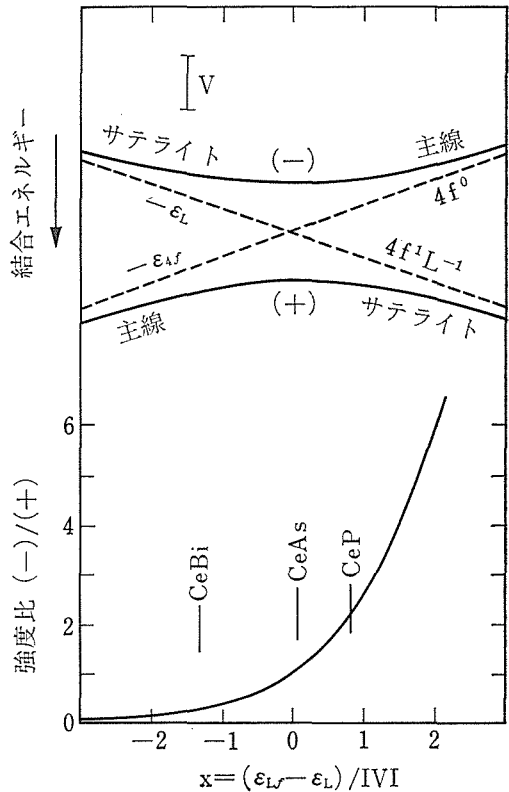


図3 Ce プニクタイト, の価電子帯スペクトルにおける, 2本の 4f ピークのエネルギー位置と強度比。終状態において, 破線で示した 4f 正孔状態 (4f<sup>0</sup>) と配位子正孔状態 (4f<sup>1</sup>L<sup>-1</sup>) が混成し, 実線で示した 2本のピーク (+, -) を与える。

場合, φ<sub>l</sub>, φ<sub>m</sub> の替りに,

$$\phi_1 = (V_l \phi_l + V_m \phi_m) / (V_l^2 + V_m^2)^{1/2}$$

$$\phi_2 = (V_l \phi_m - V_m \phi_l) / (V_l^2 + V_m^2)^{1/2}$$

を用いれば, φ<sub>2</sub> は(5)から分離しても差しつかえなく, (6)の形の 2×2 方程式となる。ただし,

$$V = (V_l^2 + V_m^2)^{1/2}$$

$$\epsilon_L = (\epsilon_L^l V_l^2 + \epsilon_L^m V_m^2) / (V_l^2 + V_m^2)^{1/2}$$

従って, 4f 電子によるスペクトルは 2本のピークとなり, その結合エネルギーは,

$$E_{\pm} = \{-\epsilon_{4f} - \epsilon_L \pm [(\epsilon_{4f} - \epsilon_L)^2 + 4V^2]^{1/2}\} / 2 \quad \dots\dots(7)$$

となり, それぞれの強度 I<sub>+</sub>, I<sub>-</sub> は

$$I_- / I_+ = |c_{-0} / c_{+0}|^2 = [(x^2 + 4)^{1/2} + x] / [(x^2 + 4)^{1/2} - x] \quad \dots\dots(8)$$

$$x = (\epsilon_{4f} - \epsilon_L) / |V| \quad \dots\dots(9)$$

の強度比となる。結合エネルギーと強度比を x の

関数としてプロットしたものが図3である。 $|\epsilon_{4f} - \epsilon_L|$  が  $2|V|$  に比べて小さい領域では、2本の4f ピークの間隔は  $\epsilon_{4f} - \epsilon_L$  によらずほぼ一定 ( $\sim 2|V|$ ) となるが、強度比は  $\epsilon_{4f} - \epsilon_L$  の変化に敏感である。図1のCeプニクタイトは、この様な状況にあると思われる。非共鳴 ( $h\nu = 112$  eV) 成分は、配位子 p 軌道からなる価電子帯によるが、これがCeBi $\rightarrow$ CeAs $\rightarrow$ CeP となるにつれて、約1 eV 高結合エネルギー側にシフトしているの、4f 準位が逆に1 eV 程度低結合エネルギー側にシフトすると考えれば、2本の4f ピークがシフトせずに相対強度が変化することが説明できる。式(7), (8), (9)を用いると、実験データからパラメータ  $\epsilon_{4f}$ ,  $\epsilon_L$ , V を求めることができる。結果は表1に示す通り、 $\epsilon_{4f}$ ,  $\epsilon_L$  がシフトしている。|V| は約1 eV と一定である。このVの値は、バンド計算で与えられる4f バンド幅の程度である。この4f バンド幅は、隣り合う4f 同士の重なりではなく、4f とまわりの原子軌道(配位子, 金属 5d, 6s) との混成によるもので、4f 準位のサテライト構造が  $4f^0$  と  $4f^1L^{-1}$  終状態の混成によるものとした我々の考えと矛盾しない。

式(3)の  $4f^1L^{-1}$  状態をより具体的に書くと、 $t_{1u}$  対称性を持った4f, L 軌道間の電子移動によるもの

$$\begin{aligned} \phi_o(t_{1u}) = & (1/\sqrt{3}) \left\{ (1/\sqrt{2})(x_1 + x_2) \right. \\ & \times [x^3 - \left(\frac{3}{5}\right)xy^2] + (1/\sqrt{2})(y_3 + y_4) \\ & \times [y^3 - \left(\frac{3}{5}\right)yr^2] + (1/\sqrt{2})(z_5 + z_6) \\ & \left. \times [z^3 - \left(\frac{3}{5}\right)zr^2] \right\} \end{aligned}$$

と、 $t_{2u}$  対称性を持った4f, L 軌道によるもの

$$\begin{aligned} \phi_o(t_{2u}) = & (1/\sqrt{3}) \left\{ \left(\frac{1}{2}\right)(z_1 + z_2 - z_3 - z_4) \right. \\ & \times [(x^2 - y^2)z] + \left(\frac{1}{2}\right)(x_3 + x_4 - x_5 - x_6) \\ & \times [(y^2 - z^2)x] + \left(\frac{1}{2}\right)(y_5 + y_6 - y_1 - y_2) \\ & \left. \times [(z^2 - x^2)y] \right\} \end{aligned}$$

がある。ここで、例えば  $x_1$  は図2の非金属原子1にある原子軌道  $p_x$  の正孔を表わし、 $x^3 - (3/5)xy^2$  等は4f 軌道の電子である。ここに出てくるL軌

表1 Ceプニクタイトの4f 準位のエネルギー  $\epsilon_{4f}$ , 配位子のエネルギー  $\epsilon_L$ , 移動積分 V. (単位eV)

	結合エネルギー <sup>(4)</sup>	強度比 <sup>(4)</sup> $I_{-}/I_{+}$	$\epsilon_{4f}$	$\epsilon_L$	V
CeP	0.6, 3.1	2.3	-1.4	-2.3	1.2
CeAs	0.6, 2.95	1.1	-1.8	-1.8	1.2
CeBi	0.6, 2.95	0.3	-2.4	-1.1	1.0

道は、エネルギーバンド構造におけるプロッホ軌道と近似的な関係があり、 $\epsilon_L(t_{1u}) \approx [\epsilon(X_4') + \epsilon(\Gamma_{15})]/2$ ,  $\epsilon_L(t_{2u}) \approx \epsilon(\Sigma_3)$  を用いてバンド計算との対応がつく。これによると、理論的に  $\epsilon_L$  は p バンドの状態密度のピーク付近にあることが結論される。一方実験的にも、表1に求めた  $\epsilon_L$  は、図1の  $h\nu = 112$  eV で観測されている p バンドのピーク位置にあり、我々のモデルの正当さを示している。

### 5.2.2 内殻光電子スペクトル

内殻光電子スペクトル(主にXPSによる)のサテライト構造は、内殻に空いた正孔のポテンシャルによる  $L \rightarrow 4f$  の遷移によることがわかっているが、スペクトルの強度や位置を定量的に議論することはなされていなかった。そこで、我々は4f スペクトルに用いた方法の類推で、内殻スペクトルのサテライト構造を議論することをおこなった。Ce<sup>3+</sup>(4f<sup>1</sup>)化合物に限らず、一般の希土類イオン(4f<sup>n</sup>)を考える。内殻準位からの光電子放出によって、内殻正孔を生じたイオンは、 $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$  の遷移によりもう1本のピークを生じる。例として図4に、La化合物の3d内殻スペクトル<sup>10)</sup>を示す。スピン軌道で分裂したそれぞれのピークがさらに2本に分裂したサテライト構造を示し、その強度比が  $LaBr_3 \rightarrow La_2O_3 \rightarrow LaF_3$  で変化する点はCeプニクタイトの4f スペクトルと似ている。

再び、1個の希土類イオンと配位子からなるクラスターを考えると、基底状態

$$\Psi_I = |4f^n\rangle \quad \dots\dots(10)$$

から生じる内殻正孔状態は、

$$\Psi_{F^*} = c_{F_0} |4f^{n*}\rangle + \sum_l c_{Fl} \phi_l^* \quad \dots\dots(11)$$

$$\phi_l^* = (1/\sqrt{2}) \sum_{\sigma} \phi_{l\sigma}^* = \sum_{ij,\sigma} \Gamma_{ij}^l L_{ij} f_{j\sigma}^+ |4f^{n*}\rangle \quad \dots\dots(12)$$

で表わされる。ここで\*は内殻の正孔の存在を示す。他の記号は式(2), (3)と同じ意味で使ってい

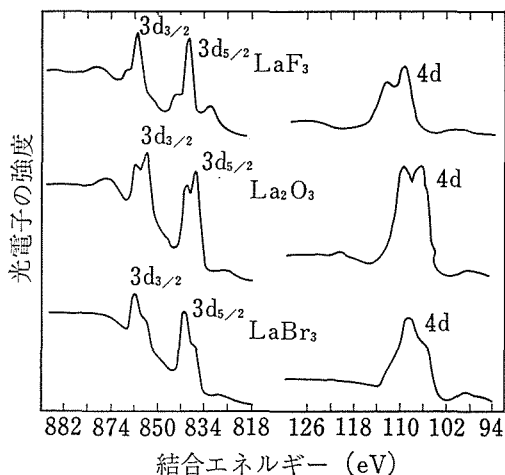


図4 La ハライドの 3d 内殻 XPS スペクトル。<sup>10)</sup> スピン軌道で分裂した 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> 準位のそれぞれが、サテライト構造を示している。

る。(1)式の第2項は L→4f 電荷移動によって生じた 4f<sup>n+1</sup>L<sup>-1</sup> 状態を表わす。内殻 XPS によく用いられる sudden approximation によれば、終状態  $\Psi_F$  に対応する XPS スペクトルのピークの強度は

$$I_F \propto |\langle \Psi_I^* | \Psi_F^* \rangle|^2 \propto |c_{F0}|^2 \quad \dots\dots(13)$$

で与えられる。 $\Psi_I^*$  は、他の軌道を乱さずに内殻電子を取り除いた状態である。従って、前節で行ったと全く同様に、2×2 ハミルトニアン

$$\begin{bmatrix} -\epsilon_{3d} & V^* \\ V^* & -\epsilon_{3d} + \epsilon_{4f}^* - \epsilon_L \end{bmatrix} \quad \dots\dots(14)$$

を解いて、2本のピークの結合エネルギーが

$$E_{\pm} = -\epsilon_{3d} + \{(\epsilon_{4f}^* - \epsilon_L) \pm [(\epsilon_{4f}^* - \epsilon_L)^2 + 4V^{*2}]^{1/2}\} / 2 \quad \dots\dots(15)$$

強度比が

$$I_- / I_+ = |c_{0-} / c_{0+}|^2 = [(x^{*2} + 4)^{1/2} + x^*] / [(x^{*2} + 4)^{1/2} - x^*] \quad \dots\dots(16)$$

$$x^* = (\epsilon_{4f}^* - \epsilon_L) / |V^*|$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_{4f}$  は、内殻正孔の存在する場合の 4f<sup>n+1</sup> 準位で、 $V_i^* = \langle 4f^{n+1} | H | \phi_i^* \rangle$  である。 $\epsilon_L$  は希土類イオン位置の正孔によって大きく影響をうけないとしている。(13)、(16)式をグラフに表わすと、図5のようになる。図の  $x^* < 0$  の領域は、低結合エネルギー側のピークが主に L→4f 遷移からなるサテライト線で、強度が弱く、 $x^* > 0$  の領域では高結合エネルギー側のピークが L→4f サテライトと考えられる。図には、多くの希

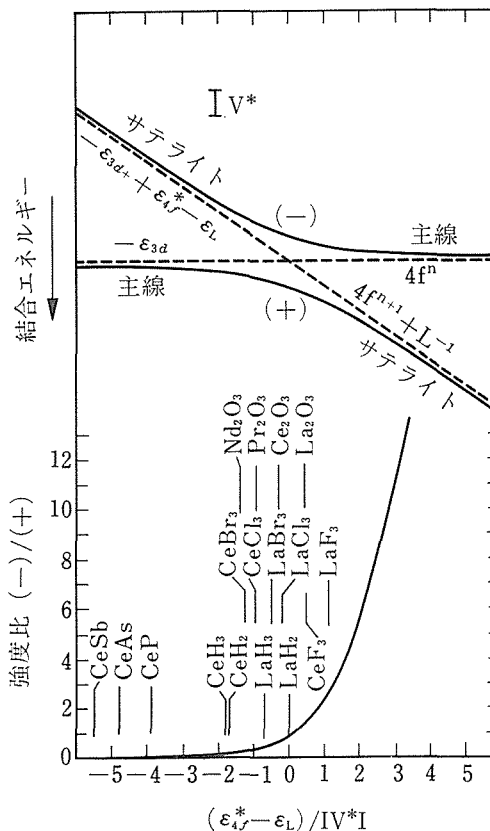


図5 3個の希土類化合物の内殻 XPS スペクトルのサテライト構造 (2本のピークのエネルギーと強度比). 終状態において、破線で示した 4f<sup>n\*</sup> 状態と 4f<sup>n+1</sup>L<sup>-1</sup> 状態が混成し、実線で示した2本のピーク (+, -) を与える。

土類の 3d 内殻準位 XPS スペクトル<sup>10-12)</sup> から推測される  $x^*$  の値が示してある。図の右へ行くに従って、希土類が同じ元素のときは  $\epsilon_L$  が小さくなっており、すなわち配位子の電気陰性度が増しており (Br→Cl→F)、それが高結合エネルギー側のピークの強度の減少として観測されている。また、同じ配位子の場合、希土類の原子番号が増すと、 $\epsilon_{4f}^*$  が上昇し、かつ、 $V^*$  が急激に減少する (4f 軌道の半径が原子番号とともに小さくなる) ために、図の左側に進み、低エネルギー側のピークが弱くなる。

Ce プレクタイトの 3d 内殻 XPS<sup>11)</sup> から、 $\epsilon_{3d}$  及び  $\epsilon_{4f}^*$  を求めたのが表2である。Ce 3d<sub>5/2</sub> スピン軌道準位の 2本のピークから、 $V^* \approx V$  (5.2.1 で求めた値) を仮定して求めたものである。但し、CeSb に用いた  $\epsilon_{4f}$ ,  $V$ ,  $\epsilon_L$  の値は 5.2.1 で求めた

表2 Ceプニクタイトの3d<sub>5/2</sub>内殻準位のエネルギーε<sub>3d</sub>, 内殻存在下での4f<sup>2</sup>準位ε<sub>4f</sub>\*, Vとして, 表1の値を用いた.  
(単位eV)

	結合エネルギー <sup>(11)</sup>	ε <sub>3d</sub>	ε <sub>4f</sub> *-ε <sub>L</sub>	ε <sub>4f</sub> *-ε <sub>4f</sub>
CeP	884.9, 879.9	-884.6	-4.4	-5.4
CeAs	884.3, 878.2	-884.0	-5.6	-5.6
CeSb	884.5, 878.2	-884.3	-5.9	-5.3

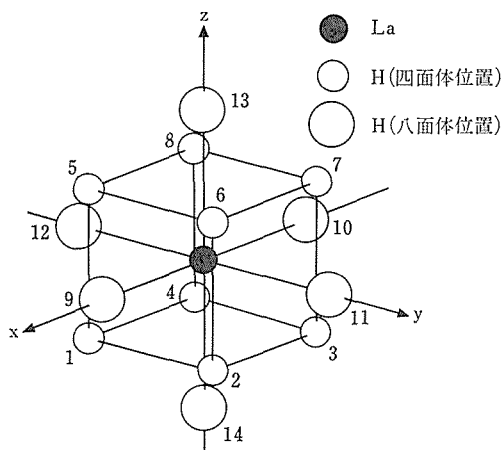


図6 LaH<sub>3</sub>, CeH<sub>3</sub>の結晶構造に対応するLaH<sub>14</sub>クラスター. 四面体位置水素8個と, 八面体水素6個からなる.

CeAsの値とCeBiの値の平均値を用いている. この表より, 4f<sup>1</sup>準位(ε<sub>4f</sub>)の変化は内殻正孔存在下での4f<sup>2</sup>準位(ε<sub>4f</sub>\*)と平行しており, どちらもCeBi→CeSb→CeAs→CePで上昇していることがわかる.

図5で興味深いのが, LaH<sub>2</sub>-LaH<sub>3</sub>とCeH<sub>2</sub>-CeH<sub>3</sub>の差異である. CeH<sub>2</sub>とCeH<sub>3</sub>では3d準位のケミカル・シフトが観測されていないが, LaH<sub>2</sub>とLaH<sub>3</sub>では1eV程度のシフトがある.<sup>12)</sup> このLaH<sub>x</sub>とCeH<sub>x</sub>の差の原因が何であるかは不明であるが, (10)式に従えば, LaH<sub>x</sub>についてのみ, サテライト強度の大きな変化が期待される. 実際, LaH<sub>2</sub>では2本のピークが同程度の強度であるが, LaH<sub>3</sub>では低結合エネルギー側のピークが弱い.<sup>12)</sup> これらのデータからε<sub>3d</sub>, ε<sub>4f</sub>\*-ε<sub>L</sub>, V\*を式(13), (14)を用いて見積ったものが, 表3に示してある. この場合は, Laは8個の四面体位置水素と6個の八面体位置水素に囲まれている(図6).

CeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>のバンド計算<sup>13)</sup>から求めたCe4f-H1sの移動積分を用いて, LaH<sub>2</sub>についてはV\*

表3 LaH<sub>2</sub>, LaH<sub>3</sub>のLa3d<sub>5/2</sub>内殻準位のエネルギーε<sub>d</sub>, 内殻正孔存在下での4f<sup>1</sup>準位ε<sub>4f</sub>\*, 移動積分V\*. (単位はeV)

	結合エネルギー <sup>(12)</sup>	強度比 <sup>(12)</sup> I/I <sub>+</sub>	ε <sub>3d</sub>	ε <sub>4f</sub> *-ε <sub>L</sub>	V*
LaH <sub>2</sub>	837.1, 835.1	1	-836.1	0.0	1.0
LaH <sub>3</sub>	838.7, 835.1	0.5	-837.5	-1.2	1.7

=2.4 eV, LaH<sub>3</sub>についてはV\*=2.6 eVと求められる. ここで, LaH<sub>2</sub>, LaH<sub>3</sub>の代わりにCeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>のバンド計算を用いたことは, 内殻正孔状態を議論する際のZ+1近似による. これらのV\*は表3にあるV\*より大きく, とくにLaH<sub>2</sub>に関してはかなり大きい. この不一致は, 主にLaH<sub>2</sub>に伝導電子が存在し, これによるスクリーニングが大きいことによると思われる.

この節で述べた, サテライト構造をもつ内殻XPSスペクトルから, 内殻準位固有の結合エネルギーを求めることは, 内殻のケミカル・シフトから化学結合, 電荷移動を議論する場合に非常に重要である. 多くの場合, 我々が知りたいのは化学結合状態などの基底状態の情報であり, サテライト構造などの終状態効果を取りのぞく必要がある. その点で, ここに述べた方法は有効である. 一方, サテライト構造の解析から求めたパラメータのうち, V, V\*は磁性4fイオンと配位子との混成の程度を与えており, 強磁性, 反強磁性などイオン間の磁氣的相互作用に関連している点や, さらに金属性化合物では近藤効果, 混合原子価にも関連している点で重要である.

### 5.3 混合原子価Ce化合物

#### 5.3.1 CeO<sub>2</sub>の内殻光電子スペクトル<sup>7)</sup>

CeO<sub>2</sub>, CeF<sub>4</sub>などの4価(Ce<sup>4+</sup>)のCe化合物は, 4f電子は存在しないと考えられてきた. すなわち, 4f<sup>0</sup>なる電子配置のために磁性をもたず, 格子定数もCe<sup>3+</sup>物質より小さいと考えられてきた. ところが, 最近のX線吸収分光, 共鳴光電子分光, 内殻XPSの結果は, 4f電子の存在を強く示唆しているものが多い. これらのスペクトルでは, 4f<sup>0</sup>に対応するピークの外に4f<sup>1</sup>に対応するピークがあらわれていて, 基底状態が4f<sup>0</sup>と4f<sup>1</sup>の電子配置間の混成であることを示唆しており, しかも通常4f<sup>1</sup>の方が4f<sup>0</sup>よりも強い. しかし, 一部の研究者は, これを終状態における4f<sup>0</sup>→4f<sup>1</sup>



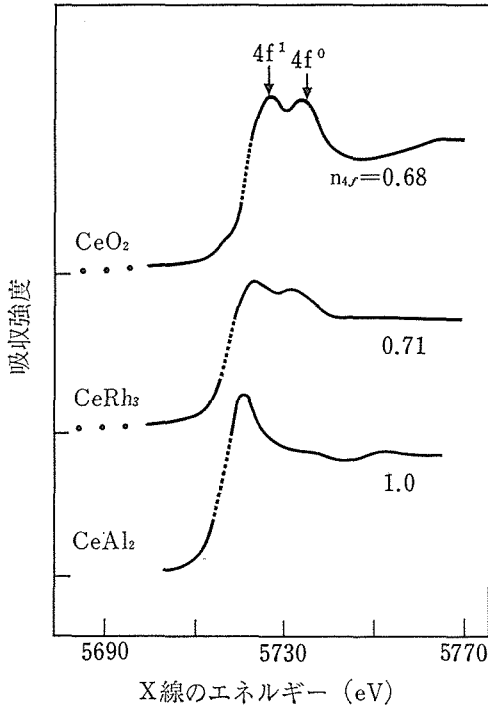


図7 CeAl<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeRh<sub>3</sub> の L<sub>3</sub> X線吸収端スペクトル<sup>14)</sup>. 2つの構造が、それぞれ4f<sup>0</sup>, 4f<sup>1</sup> 終状態に対応する. それぞれについて求めた4f電子数 (n<sub>4f</sub>) が示されている.

遷移によるものと考え、上記の「Ce<sup>4+</sup>」物質には4f電子は存在しないとする立場に立っていた. 金属性化合物ならばいざ知らず、CeO<sub>2</sub>のような絶縁体の基底状態が混合原子価(4f<sup>0</sup>+4f<sup>1</sup>)であるとは考えにくかったからである. 上記の絶縁体のCe<sup>4+</sup>化合物の他に、金属性のCeRu<sub>2</sub>, CeCo<sub>3</sub>, CeRh<sub>3</sub>等の物質も、磁気モーメントが完全に消失しており、超伝導性さえ示すことから、CeはCe<sup>4+</sup>となっていると考えられてきたが、やはりX線吸収、共鳴光電子分光、内殻XPSのいずれも、4f電子の存在を示唆している. 図7に、CeAl<sub>2</sub>(Ce<sup>3+</sup>), CeO<sub>2</sub>, CeRh<sub>3</sub>(「Ce<sup>4+</sup>」)のL<sub>3</sub>吸収端(Ce 2p<sub>3/2</sub>内殻)のX線吸収スペクトルを示す. Ce<sup>3+</sup>であるCeAl<sub>2</sub>では4f<sup>1</sup>終状態のシグナルしか見えないが、「Ce<sup>4+</sup>」化合物では4f<sup>0</sup>, 4f<sup>1</sup>両者のシグナルが共存している.

我々は、内殻XPS光電子スペクトルのサテライト構造の解析からCeO<sub>2</sub>における4f電子数を見積ることをおこなった. モデルには、終状態における4f<sup>0</sup>→4f<sup>1</sup>遷移も取り入れてあり、スペクトルにおける4f<sup>0</sup>, 4f<sup>1</sup>ピークが基底状態における混成

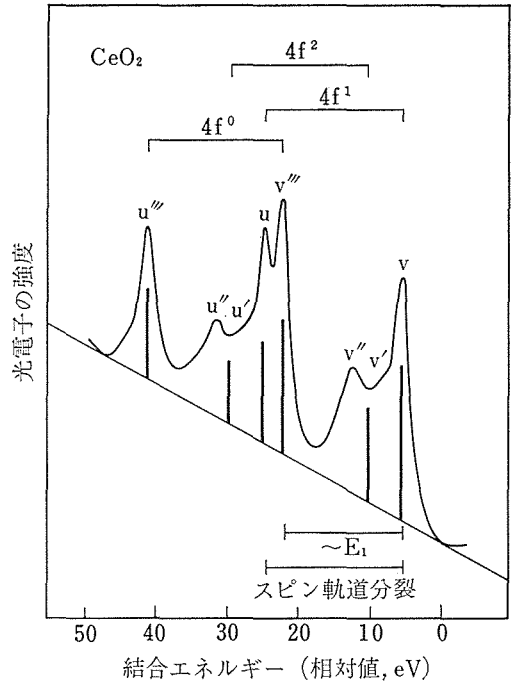


図8 CeO<sub>2</sub>の3d内殻準位XPSスペクトル<sup>15)</sup>と、クラスター・モデルによる計算値(棒線). v~v<sup>'''</sup>, u~u<sup>'''</sup>はそれぞれ、3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub>スピン軌道成分.

か、終状態効果かも考えてある. さらに、5.2.2で述べた終状態に於ける4f<sup>1</sup>→4f<sup>2</sup>遷移も、基底状態に4f<sup>1</sup>成分が存在すれば起こりうるので、この効果も含めた. 結果は、CeO<sub>2</sub>に於ける4f電子数は原子当たり約0.6個と、X線吸収端の結果<sup>14)</sup>と似た結論を与え、スペクトルに於ける4f<sup>1</sup>ピークは、基底状態における4f<sup>1</sup>成分によることがわかった. この結果をふまえて、他の「Ce<sup>4+</sup>」化合物の内殻XPS, X線吸収等の結果を見ると、いわゆる「Ce<sup>4+</sup>」化合物には少なくとも0.5個以上(多くの場合1個に近い)4f電子が存在することが結論される. さらに、混合原子価と言われているCe化合物の4f電子数も、格子定数、帯磁率から推測されていた従来の値より、かなり1に近いものと思われる. このように、4f<sup>1</sup>に近い電子配置にもかかわらず磁気モーメントが消失し、格子定数が小さくなるメカニズムについては、これから述べるモデルで明らかになるように、4f電子の化学結合への参加による.

CeO<sub>2</sub>の3d内殻XPSスペクトル<sup>15)</sup>を図8に示す. 3価の希土類化合物(例えば図4のLa<sup>3+</sup>ハライド)に比べて、非常に複雑化している. 文献

15の著者による解釈によれば、最も高結合エネルギー側のピーク  $u''', v'''$  が主線 ( $4f^0$  終状態)で、最低結合エネルギーのピーク  $u, v$  が  $L \rightarrow 4f$  によるサテライト線 ( $4f^1$  終状態)とされたが、中間のピークについて満足な説明はなされていない。一方、最近の散乱波  $X\alpha$  法 (SW- $X\alpha$ ) によるクラスター計算<sup>16)</sup> は、 $u, v$  を主線、 $u', u'', v', v''$  を  $L \rightarrow 4f$  シェイク・アップによるサテライトとしたが、今度は  $u''', v'''$  の強いピークが説明されなくなる。以上の研究では、 $CeO_2$  の基底状態を  $Ce^{4+}(4f^0)$  と暗に仮定していたが、我々は  $4f^0 + 4f^1$  の混合電子配置を仮定してスペクトルの解析をおこなって、スペクトル全体を無理なく説明した。

一般に、内殻光電子スペクトルの強度は式(13)によって与えられる。したがって、始状態

$$\Psi_I = a_0|4f^0\rangle + a_1|4f^1\rangle \quad \dots\dots(17)$$

に対し、終状態

$$\Psi_F^* = c_{F0}|4f^{0*}\rangle + c_{F1}|4f^{1*}\rangle + c_{F2}|4f^{2*}\rangle \quad \dots\dots(18)$$

の強度は

$$I_F \propto |a_0c_{F0} + a_1c_{F1}|^2 \quad \dots\dots(19)$$

で与えられるので、(17)式で  $4f^0$  の項のみしか存在しなければ、(19)式は  $I_F \propto |a_0c_{F0}|^2$  となり、 $4f^0$  を主とする終状態が最強ピークを、 $4f^1$  を主とする終状態は  $4f^0$  の混成に応じた強度を与える。しかし、 $Z+1$  近似から容易にわかるように、内殻正孔の存在する場合の  $4f^0$  と  $4f^1$  のエネルギー差は  $10 \sim 20$  eV にも達し、混成は無視でき、従って、一本のピークのみしか説明できない。一方、基底状態 (17) のように、基底状態で  $4f^1$  が混成しているとすると、(19)より、 $4f^0$  を主とする終状態、 $4f^1$  を主とする終状態ともかなりの強度をもつ。この状況を図9に示す。図からは、 $Ce^{3+}$  化合物で  $4f^0$  ピークが弱いこともわかる。

$Ce^{3+}$  化合物で考えたと同じように、 $CeO_2$  に対して、図10のようなクラスター ( $CeO_8^{-12}$ ) を考える。8個の酸素に囲まれたCeの基底状態を

$$\Psi_I = a_{i0}|4f^0\rangle + \sum_{ij} a_{ij}\phi_i \quad \dots\dots(20)$$

$$\phi_i = \alpha_i^+ |4f^0\rangle = \sum_{ij\sigma} \Gamma_{ij}^i L_{i\sigma} f_{j\sigma}^+ |4f^0\rangle \quad \dots\dots(21)$$

と考える。ここでの表記法は  $Ce^{3+}$  化合物の終状態に準ずる。 $CeO_2$  を4価と考える立場では、(20)式の右辺第1項目 (満ちた  $O 2p$  バンドと  $4f^0$  電

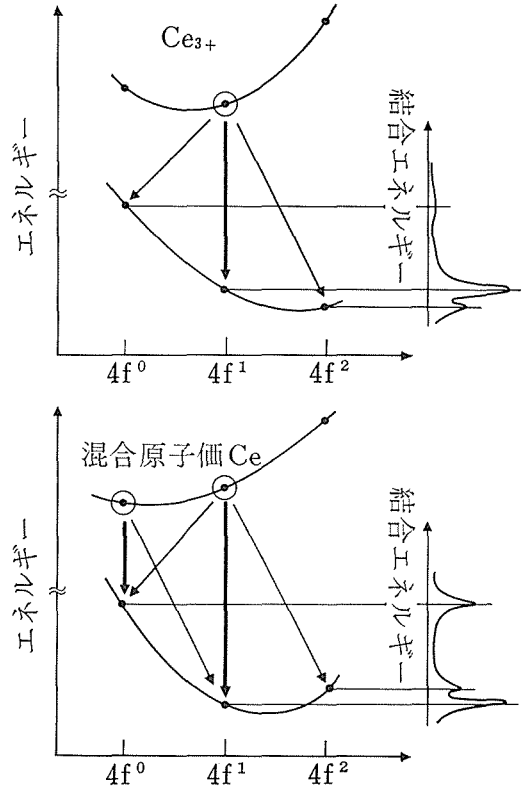


図9  $Ce^{3+}$  化合物及び混合原子価Ce化合物の内殻光電子放出を示すエネルギー準位図。右には観測されるXPSスペクトルを示す。

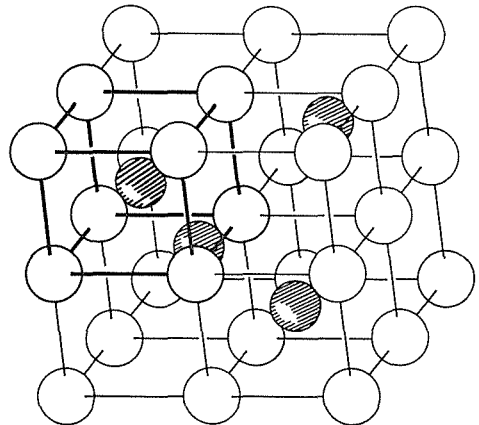


図10  $CeO_2$  の結晶構造 (白丸=酸素, 黒丸=Ce). 太線で示した部分が計算に用いた  $CeO_8^{-12}$  クラスター。

子配置)のみを考えるが、我々は第2項目のような  $4f^1 L^{-1}$  電子配置の重みもとり入れた。(21)式の係数  $\Gamma_{ij}^i$  も、 $Ce^{3+}$  化合物の終状態の場合と同様にスピン、軌道ともに縮退のない全対称性を実現

するように選んでおく. ここに現れる 4f, L 軌道は 2 種の  $t_{1u}$  対称性, 1 種の  $t_{2u}$ ,  $a_{2u}$  対称性をもった軌道が考えられるが, ここでは簡単のため,  $a_{2u}$  及び  $t_{1u}$  対称性をもった軌道 (全部で 2 種類) を考える. すなわち,

$$|t_{1u}\rangle = (1/\sqrt{2})[(1/\sqrt{3})(L_{x^2} f_{x^2}^+ + L_{y^2} f_{y^2}^+ + L_{z^2} f_{z^2}^+ + (\downarrow\text{項})][4f^0\rangle$$

$$|a_{2u}\rangle = (1/\sqrt{2})[L_{xyz} f_{xyz}^+ + (\downarrow\text{項})][4f^0\rangle$$

のみを考える.

すると, 基底状態のハミルトニアンは

$$\begin{bmatrix} 0 & V_1 & V_2 \\ V_1 & E_0 & 0 \\ V_2 & 0 & E^0 \end{bmatrix} \quad \dots\dots(22)$$

となる. ここで,  $V_1 = \langle 0|H|a_{2u}\rangle = \sqrt{2}\langle f_{xyz}|h|L_{xyz}\rangle = 1.48 \text{ eV}$ ,  $V_2 = \langle 0|H|t_{1u}\rangle = \sqrt{6}\langle f_x|h|L_x\rangle = 1.71 \text{ eV}$  なる数値は SW-X $\alpha$  クラスタ計算で得られた一電子準位<sup>16)</sup>から求めた.  $E_0 = E(4f^0 \rightarrow 4f^1L^1)$  は実験に合わせるように決める.

内殻正孔状態は, 内殻正孔と 4f 等の外殻電子との交換分裂を無視して,

$$\Psi_{F^*} = c_{F_0}|4f^{0*}\rangle + \sum_l c_{F_l}\phi_l^* + \sum_{lm} c_{F_{lm}}\phi_{lm}^* \quad \dots\dots(23)$$

$$\phi_l^* = \alpha_l^+ |4f^{0*}\rangle \quad \dots\dots(24)$$

$$\phi_{lm}^* = \alpha_l^+ \alpha_m^+ |4f^{0*}\rangle \quad \dots\dots(25)$$

と表わせる. (23)式の右辺第 1 項, 第 2 項, 第 3 項はそれぞれ  $4f^0$ ,  $4f^1$ ,  $4f^2$  の電子配置をあらわす.  $4f^2$  電子配置に関しては,  $\phi_{lm}^*$  として  $l = a_{2u}$ ,  $m = t_{1u}$  の一種類しか考えず, ハミルトニアンは

$$\begin{bmatrix} 0 & V_1 & V_2 & 0 \\ V_1 & E_1 & 0 & V_2 \\ V_2 & 0 & E_1 & V_1 \\ 0 & V_2 & V_1 & E_1 + E_2 \end{bmatrix} \quad \dots\dots(26)$$

となる. ここで  $E_1 = E(4f^{0*} \rightarrow 4f^1L^{-1*})$ ,  $E_2 = E(4f^1L^{-1*} \rightarrow 4f^2L^{-2*})$ .  $E_0, E_1, E_2$  を変化させて実験に合わせたスペクトルを図 8 に棒線で示す.  $u \sim u'''$ ,  $v \sim v'''$  のすべての構造がよく説明されている. ( $E_0 = 0.1 \text{ eV}$ ,  $E_1 = -14.2 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 1.1 \text{ eV}$  なるパラメータを用いた結果が, 実験を最もよく再現した.) 図には, 終状態の主な電子配置成分を示した.  $u''', v'''$  は  $4f^0$  基底状態成分から生じた  $4f^0$  終状態,  $u, v$  は  $4f^1$  基底状態から生じた  $4f^1$  終状態, その他は  $4f^1$  基底状態成分からシェイク・アップ  $L \rightarrow 4f$  遷移で生じた  $4f^2$  終状態と考えることができる. 基底状態(20)の係数から, 4f 電子

表 4 CeO<sub>8</sub><sup>12-</sup> クラスタの基準状態及び一重項励起状態のエネルギー (eV) と電子配置成分.

エネルギー	4f <sup>0</sup>	4f <sup>1</sup> (a <sub>2u</sub> )L <sup>-1</sup>	4f <sup>1</sup> (t <sub>1u</sub> )L <sup>-1</sup>
-2.21	0.39	0.44	0.17
0.10	0.28	0.56	0.16
2.31	0.32	0.00	0.68

数は約 0.6 個と見積もられ, 終状態効果を無視した X 線吸収の解析 (0.68 個)<sup>14)</sup> とよい一致を示している. 基底状態の電子配置成分を表 4 に示す.

CeO<sub>2</sub> に 4f 電子が存在するならば, 4d $\rightarrow$ 4f 共鳴光電子分光によって, 価電子帯に 4f 電子放出が観測されるはずである. 現在までに, CeRu<sub>2</sub>, CeCo<sub>2</sub> 等の「Ce<sup>4+</sup>」化合物の共鳴光電子分光で, 明らかに 4f 電子と思われるスペクトルが報告されているが, CeO<sub>2</sub> についてはまだ実験の報告はない. そこで, 予想される共鳴電子スペクトルを計算した. 結果は CeRu<sub>2</sub> 等のスペクトルも定性的に説明する. 4f 電子放出の終状態として,

$$\Psi_{F_{i\sigma}} = c_{F_0}L_{i\sigma}|0\rangle + \sum_l c_{F_l}L_{i\sigma}\phi_l \quad \dots\dots(27)$$

を考える. (27)は i 対称性, スピン  $\sigma$  をもった 4f 電子が放出された後の状態で,  $4f^0L^{-1}$  と  $4f^1L^{-2}$  電子配置の混成したものをあらわしている. その強度は,  $\Psi_{F_i}(20)$  と  $\Psi_{F_{i\sigma}}(27)$  を用いて

$$I_{F_{i\sigma}} \propto |\langle \Psi_{F_i} | \text{er} | \Psi_{F_{i\sigma}} \rangle|^2 \quad \dots\dots(28)$$

としてあらわし,  $4f^1 \rightarrow 4f^0$  以外の遷移行列要素をゼロとすればよい. この状況を, 内殻スペクトルと同様に図にあらわすと, 図 11 のようになる. 図からわかるように, 4f スペクトルは, Ce<sup>3+</sup> と混合原子価 Ce とでは定性的には異なる. 終状態のハミルトニアンは

$$\begin{bmatrix} -\epsilon_L & V_1' & V_2' \\ V_1' & -\epsilon_L + E_a & 0 \\ V_2' & 0 & -\epsilon_L + E_a \end{bmatrix} \quad \dots\dots(29)$$

となる. ここで  $\epsilon_L$  は O 2p 準位エネルギー,  $E_a = E(4f^0L^{-1} \rightarrow 4f^1L^{-2})$ ,  $V_1' = (1/\sqrt{2})V_2(a_{2u})$  又は  $V_1(t_{1u})$ ,  $V_2' = V_2(a_{2u})$  又は  $\sqrt{5/6}V_2(t_{1u})$  である.  $V_1, V_2$  の代わりに  $V_1', V_2'$  を用いるのは, すでに存在する  $L_{i\sigma}$  正孔により,  $L_{i\sigma} \rightarrow 4f_{i\sigma}$  遷移が禁止されるからである.

図 12 に, CeO<sub>2</sub> の 4f スペクトルの計算結果を示す. SW-X $\alpha$  法による電子エネルギー準位<sup>16)</sup> にお

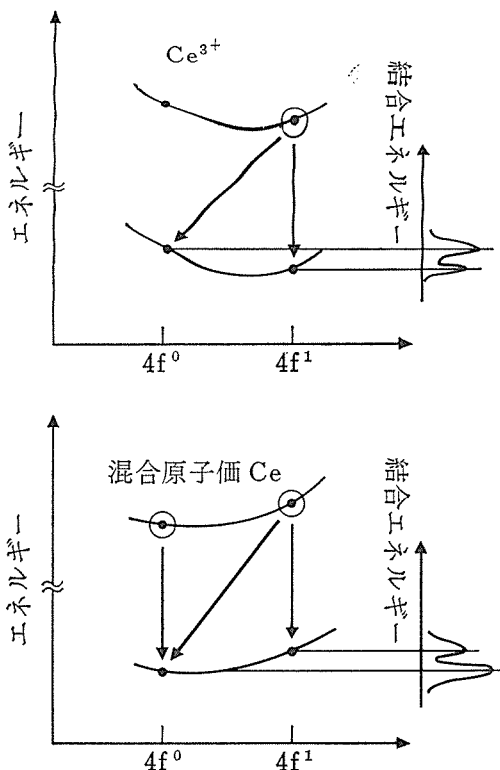


図11  $Ce^{3+}$  化合物及び混合原子価 Ce 化合物の 4f 光電子放出を示すエネルギー単位図。右には観測されるスペクトルを示す。

ける 4f 部分状態密度とは似つかない 4f スペクトルを示し、多体効果、電子相関が重要であることがわかる。  $E_a = E(4f^0 L^{-1} \rightarrow 4f^1 L^{-2})$  をパラメータとして変化させているが、 $E_0$ ,  $E_1$  は内殻 XPS で求めた値を用いている。大まかにいって、図12のめた値を用いている。大まかにいって、図12のスペクトルは、図11に対応した分裂を示しているとみなせる。

### 5.3.2 CeN の価電子帯光電子スペクトル<sup>8)</sup>

Ce プニクタイト系列のうち、CeN のみが典型的な混合原子価（原子価揺動状態）を示す。  $4f^0 5d^n \leftrightarrow 4f^1 5d^{n-1}$  の2つの電子配置が混成していると考えられているが（ $5d^n$  は伝導帯電子）、一方、4f と N 2p の混成が重要だとする指摘<sup>17)</sup>もある。我々は後者の立場に立ち、  $4f^0 \leftrightarrow 4f^1 L^{-1}$  ( $L=N$  2p) なる混成を主に考える。ただし、5d 伝導電子との混成も無視できず、これをモデルにとり入れるべきであるが、それは今後の課題となろう。

図13に CeN の 3d 内殻 XPS スペクトル<sup>11)</sup> と、

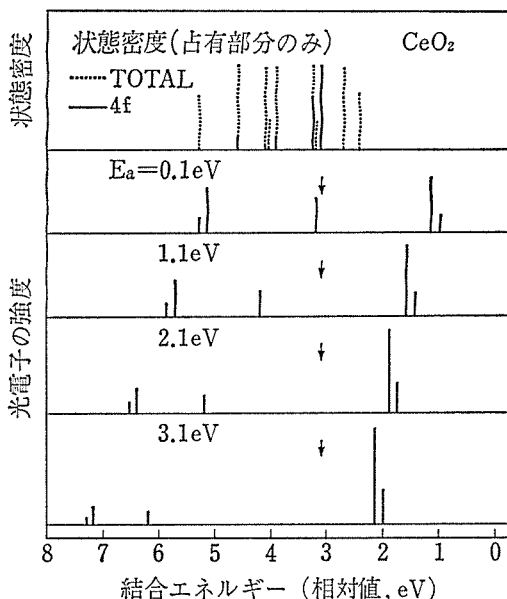


図12  $CeO_2$  の 4f 光電子スペクトルの計算値。  $E_a$  をパラメータとしている。0.2 p 単位を矢印で示す。最上段は SW-X $\alpha$  クラスタ計算<sup>10)</sup>による電子エネルギーを示す。

価電子帯の共鳴電子スペクトル<sup>18)</sup>を示す。内殻は  $4f^1$  及び  $4f^1$  から  $L \leftrightarrow 4f$  シェイク・ダウンで生じる  $4f^2$  ピークを示す点で、 $Ce^{3+}$  化合物と同様であるが、その他に  $4f^0$  ピークを高結合エネルギー側に示し、基底状態に  $4f^0$  の混成があることを示している。ただし、 $CeO_2$  と比べて  $4f^0$  ピークは弱く、基底状態がさらに  $4f^1$  に近いことを示している。下記に示すように、内殻スペクトルから 4f 電子数が約 0.8 個と求まるが、これは格子定数からの推測値 0.6—0.7 個よりもかなり大きい。価電子帯のスペクトルは、 $Ce^{3+}$  プニクタイトとはやや異なり、 $E_F$  付近と 4 eV 付近にそれぞれ2つのピークが見える。文献18では、A, C が  $Ce^{3+}$  プニクタイトに見られたのと同じもの、B, D が表面単位と同定されたが、我々はこれらを混合原子価によるものと考えた。すなわち、基底状態で 4f-5d 混成は  $4f^0 5d^n \leftrightarrow 4f^1 5d^{n-1}$  電子配置間の混成を、4f-L 混成は  $4f^0 5d^n \leftrightarrow 4f^1 L^{-1} 5d^n$  間の混成をひきおこす。4f 電子の放出により、上記のうちの  $4f^1$  成分から、  $4f^0 5d^{n-1}$ ,  $4f^0 L^{-1} 5d^n$  終状態が生じるが、さらに  $L \leftrightarrow 4f$  遷移により  $4f^1 5d^{n-1} L^{-1}$ ,  $4f^1 L^{-2} 5d^n$  終状態、  $5d \leftrightarrow 4f$  遷移により  $4f^1 5d^{n-2}$ ,  $4f^1 L^{-1} 5d^{n-1}$  終状態をサテライトとして生じる。4f-5d

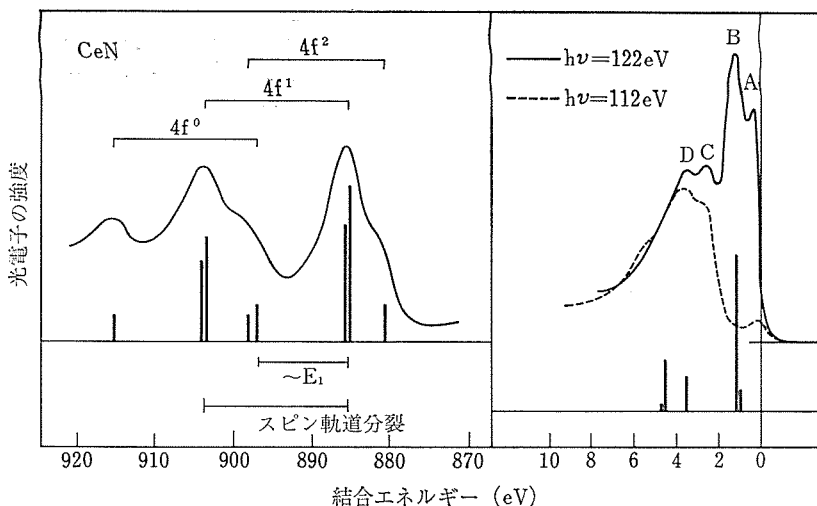


図13 CeN の 3d 内殻 XPS スペクトル<sup>11)</sup> (左) と価電子帯共鳴光電子スペクトル<sup>12)</sup> (右). 棒線は計算値. ピーク A は, モデルにとり入れられていない 5d~4f 混成によるものと思われる. 実線, 破線はそれぞれ, 4d→4f 光吸収しきい値の直上 ( $h\nu=122$  eV), 直下 ( $h\nu=112$  eV) のスペクトルを示す.

混成に比べ, 4f-L 混成の方が重要だと考えると,  $\text{CeO}_2$  の価電子帯 4f スペクトルの取り扱い (27)-(29) をそのまま適用できる. ただし, (27) 式中に現れる 4f, L 軌道として,  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$  対称性をもったものを考え (クラスターとしては, 図 2 の構造を考える),  $V_1$ ,  $V_2$  は  $(fp\sigma) = -2(fp\pi) = 0.4$  eV から見積った. また  $t_{1u}$  対称性の場合,  $V_1' = V_1$ ,  $V_2' = \sqrt{5/6} V_2$ ,  $t_{2u}$  対称性の場合  $V_1' = \sqrt{5/6} V_1$ ,  $V_2' = V_2$  を式(29)中で用いた.

計算結果を,  $E_2$  をパラメータとして 図14 に示す. このうち  $E_2 = 1.4$  eV のものが実験結果<sup>13)</sup> とよく一致する. 図13の右で共鳴光電子スペクトルの結果と比較する. 図の実線部分と破線部分の差が 4f によるスペクトルと考えられる. これらの 4f ピークのうち, B, C, D が 4f-L 混成によるサテライト構造で図のように説明されるが, フェルミ準位直下にあらわれる A は説明できない. A は, 5d バンドと重なっていることから, モデルに取り入れてない 4f-5d 混成によるもの,  $(4f^1 5d^{n-1} \leftrightarrow 4f^0 5d^n) + h\nu \rightarrow 4f^0 5d^{n-1} + e$  なる光電子放出過程によるもの, と考えられる.

内殻 XPS スペクトル (図13の左) も,  $\text{CeO}_2$  の場合と同じ方法により計算できる. 用いたパラメータは  $E_0 = -1.6$  eV,  $E_1 = -11.4$  eV,  $E_2 = -4.0$  eV で, 基底状態の 4f 電子数は約 0.8 個と求めた. 以上のように, CeN の低温 (1000 °K 以下)

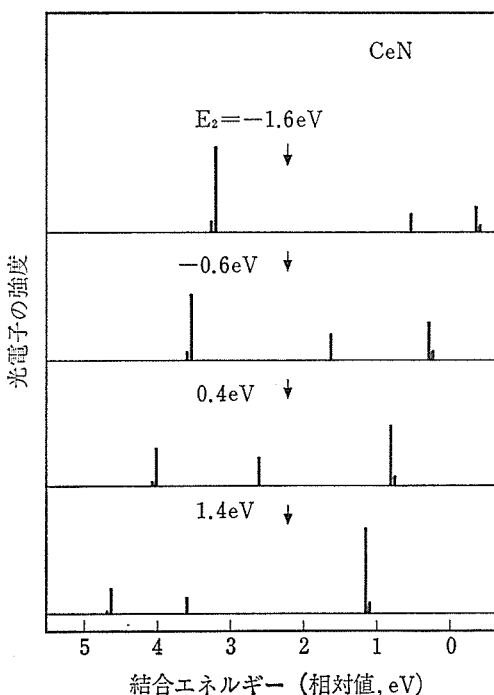


図14 CeN の 4f 光電子スペクトルの計算値.  $E_2$  をパラメータとしている. N 2p 準位を矢印で示す.

での磁気モーメントの消滅, 格子定数の減少は,  $\text{CeO}_2$  と同様に 4f-L 間の混成によることが示された. これは, 従来の 4f-5d 混成を重要とする考えと異なり, したがって, 4f 準位の  $E_F$  でのピン止め

も、必ずしも必要でない。他の希土類に比べて、4f 軌道と他の軌道の混成が大きいことが、Ce の混合原子価を特徴立たせている主な原因である。ただし、4f-5d 混成が無視できるというわけではなく、内殻スペクトルにもそれが反映しているが、くわしくは文献8に記した。

### 5.4 Ce の $\alpha$ - $\gamma$ 相転移

Ce 化合物の種々の物性の中で、最も多くの研究がなされ中心的なテーマとなってきたのが、金属 Ce の  $\alpha$ - $\gamma$  相転移であろう。光電子スペクトルの解析に用いたクラスター・モデルを用いて、この  $\alpha$ - $\gamma$  相転移を説明することを試みた。現在までに提唱されてきたモデル (Ce<sup>3+</sup> ↔ Ce<sup>4+</sup> 価数変化, モット転移) では、光電子スペクトルの結果<sup>10)</sup> (図15) を説明できない。金属 Ce も他の Ce 化合物と同様に、4d ↔ 4f 共鳴光電子スペクトルで、4f 電子によるピークを2本 (E<sub>F</sub> 直下と 2 eV 付近)

に示す。

そこで、我々は、このサテライト構造が Ce プニクタイトの L → 4f 遷移に対応して、5d 6s → 4f 遷移により生じると考えた。また、 $\gamma$ -Ce を Ce<sup>3+</sup> プニクタイトと類似の局在磁気モーメント 4f<sup>1</sup> (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) をもつとし、 $\alpha$ -Ce を CeO<sub>2</sub>, CeN と類似の、4f-5d 6s 混成によって、磁気モーメントが消滅し、格子定数が小さくなった状態と考えた。Ce 5d 6s と 4f との移動積分 V, 4f 準位エネルギー  $\epsilon_{4f}$ , 及び代表的な 5d 6s 準位のエネルギー  $\epsilon_{5d}$  は、光電子スペクトルより推測される。これらのパラメータを基に、 $\gamma$ -Ce,  $\alpha$ -Ce の基底状態のエネルギーを格子定数の関数として計算し、 $\gamma$  相,  $\alpha$  相の相対的安定度を調べることにより、 $\alpha$ - $\gamma$  相転移が説明される。

$\gamma$ -Ce の基底状態を

$$\Psi_{\gamma} = f_{5/2}^1 |4f^0(5d6s)^n\rangle \quad \dots\dots(30)$$

$\alpha$ -Ce の基底状態を

$$\Psi_{\alpha} = a_0 |4f^0(5d6s)^{n+1}\rangle + \sum_l a_l \phi_l \quad \dots\dots(31)$$

$$\phi_l = \sum_{ij} \Gamma_{ij}^l \sum_{\sigma} f_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} |4f^0(5d6s)^{n+1}\rangle \quad \dots\dots(32)$$

と考える。ここで  $f_{5/2}^1$  は <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 局在状態にある 4f 電子を生成させる演算子、 $f_{i\sigma}^+$  はこれまでと同じ意味、 $d_{j\sigma}$  は 5d 6s 電子を生成させる。ここで注意することは、 $d_{j\sigma}$  は Ce 4f 軌道に隣接する原子上の 5d 6s 軌道をあらわしており、同一原子上では 4f と 5d 6s は混成しないことである。(30)は(1)と類似、(31)は(20)と類似した状態である。 $\alpha$ -Ce に関しては、コンプトン散乱や熱化学的考察から、ほぼ 4s<sup>1</sup> 状態にあることがわかっているので、式(31)では  $\sum_l |a_l|^2 \gg |a_0|^2$  である。モデルを簡単化して、 $l$  についての和を1個に限ると、 $\alpha$ -Ce の自由エネルギー

$$E_{\alpha} = \{E_A + E_B - [(E_A - E_B)^2 + 4V^2]^{1/2}\} / 2 \quad \dots\dots(33)$$

で与えられる。ここで、 $E_A = E(4f^1(5d6s)^{n*})$ ,  $E_B = E(4s^0(5d6s)^{n+1})$ ,  $V = 4s^1(5d6s)^n |H|4f^0(5d6s)^{n+1}\rangle$  である。4f<sup>1</sup>(5d6s)<sup>n\*</sup> は 4f<sup>0</sup>(5d6s)<sup>n+1</sup> (31)と同じ対称性をもつ 4f<sup>1</sup>(5d6s)<sup>n</sup> 電子配置を意味し、局在磁気モーメントをもつ 4f<sup>1</sup>(5d6s)<sup>n</sup> (30)と区別するために\*を印してある。

$\gamma$ -Ce の自由エネルギーを、弾性率、格子定数、凝集エネルギーを再現するように

$$E(4f^1(5d6s)^n) = 4.43[(3.64/d)^{5.06} - 2(3.64/d)^{2.53}] \quad \dots\dots(34)$$

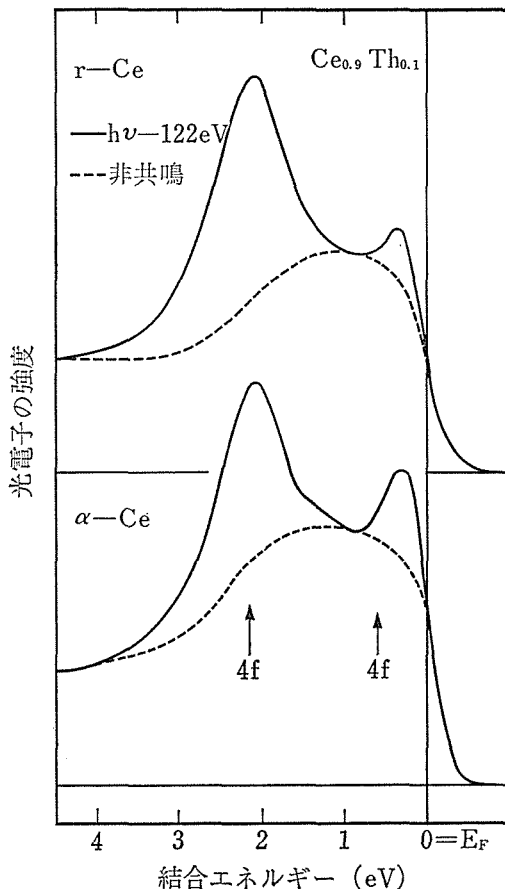


図15  $\gamma$  相,  $\alpha$  相での Ce<sub>0.9</sub>Th<sub>0.1</sub> の価電子帯共鳴光電子スペクトル<sup>10)</sup>.

と表わす。ここに、 $d$  は最近接 Ce 原子間距離 (単位 Å) で、エネルギーは eV で与えられる。  $4f^1(5d6s)^{n*}$  はスピン軌道相互作用及びスピン・エントロピー項による安定化エネルギー程度、  $4f^1(5d6s)^n$  に比べてエネルギーが高いと考えられるので

$$E_A = E(4f^1(5d6s)^n) + a \quad \dots\dots(35)$$

$4f^0(5d6s)^{n+1}$  は、  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  に要するエネルギー (約 2 eV) だけさらにエネルギーが高く、かつ、  $Ce^{3+}$  と  $Ce^{4+}$  のイオン半径差に相当する程度に、小さい  $d$  で極小をもつので

$$E_B = 4.43 \{ [3.64/(d+0.2)]^{2.53} - 2[3.64/(d+0.2)]^{2.53} \} + b \quad \dots\dots(36)$$

とする。また、  $V$  は  $d$  に敏感な関数で、マッフィン・ティン軌道の理論から  $d^{-6}$  に比例することがわかっている。

$$V = V_0(3.64/d)^6 \quad \dots\dots(37)$$

図15の様な2本の4fピークを説明するためには  $V_0$  として1eVのオーダーが必要である。実際、  $V_0=0.6$  eV,  $a=0.22$  eV,  $b=2$  eV の値を用いると、図16のように、圧力をかけることによって、

$\gamma$  相から  $\alpha$  相へ一次相転移を起こすことが示される。図は、室温付近での自由エネルギーを示しており、  $\alpha$  相が  $\gamma$  相よりも約 1 kcal 安定であることも考えに入れてある。自由エネルギー  $H=E-TS$  のエントロピーは、  $\gamma$  相で  $J=5/2$  の磁気モーメントにより  $S=k \ln 6$  となり、高温では  $\gamma$  相が安定化する。

$4f$  光電子放出の場合、  $\alpha$ -Ce,  $\gamma$ -Ce いずれの場合も、  $4f^1(5d6s)^n + h\nu \rightarrow 4f^0(5d6s)^n + e$  及びそれに続く  $4f^0(5d6s)^n \rightarrow 4f^1(5d6s)^{n-1}$  によりサテライト構造が出現すると考えられる。そこで、  $Ce^{3+}$  プニクタイトに用いた最も簡単なモデルで、2本の4fピークの間隔は  $(\Delta E_2 + 4V^2)^{1/2}$  ( $\Delta E = E(4f^0(5d6s)^n \rightarrow 4f^1(5d6s)^{n-1})$ ) で与えられる。  $E(4f^0(5d6s)^{n+1} \rightarrow 4f^1(5d6s)^n) \approx -2$  eV であるので、  $\Delta E \approx -2$  eV と考えられ、  $|\Delta E| > |2V|$  となることから、  $E_F$  直下の4fピークが結合エネルギー-2eV付近のピークより大きいことが説明される。 $\gamma$  相から  $\alpha$  相への転移で、  $V$  は式(37)に従って大きくなるので、  $E_F$  直下の4fピーク強度の増大が期待されるが、実際図16のスペクトルはこれを示している。

参考文献

- 1) R. Ramirez and L.M. Falikov, Phys. Rev. B 2, 2425 (1971).
- 2) B. Johansson, Philos. Mag. 30, 469 (1974).
- 3) G. Crecelius, G.K. Wertheim and D.N. Buchanan, Phys. Rev. B 18, 6519 (1978).
- 4) A. Franciosi, J.H. Weaver, N. Martensson and M. Croft, Phys. Rev. B 24, 3651 (1981).
- 5) R.D. Parks, N. Martensson and B. Reihl, Valence Instabilities, ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 239.
- 6) A. Fujimori, Phys. Rev. B 27, 3992 (1983).
- 7) A. Fujimori, Phys. Rev. B 28, 2281 (1983).
- 8) A. Fujimori, Phys. Rev. B 28, 4489 (1983).
- 9) 藤森 淳, 固体物理, 18, 493 (1983).
- 10) A.J. Signorelli and R.G. Hayes, Phys. Rev. B 8, 81 (1973).
- 11) Y. Baer, R. Hauger, Ch. Zurcher, M. Campagna and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B 18, 4433 (1978).
- 12) L. Schlapbach, J. Osterwalder and H.C. Siegmann, J. Less-Common Met. 88, 291 (1982).
- 13) A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda, Phys. Rev. B 22, 3573 (1980).
- 14) K.R. Bauchspiess, W. Bokscho, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott and D. Wohlleben, Valence

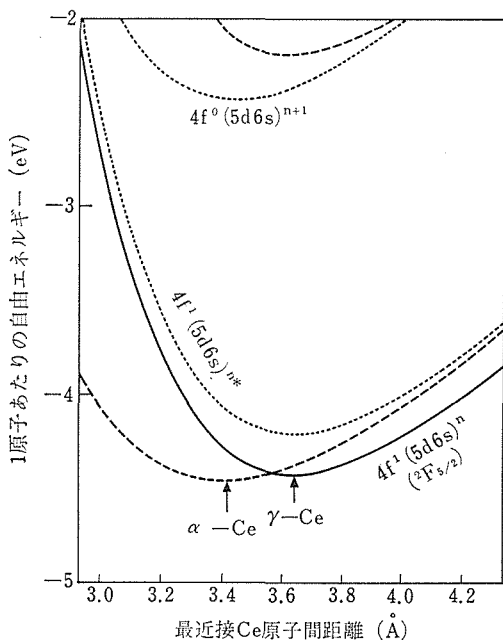


図16  $\alpha$ -Ce,  $\gamma$ -Ce の室温付近での自由エネルギー。横軸は最近接 Ce 原子間距離。実線が  $\gamma$ -Ce, 下方の破線が  $\alpha$ -Ce, 点線は  $V$  で混成する前の単一電子配置のエネルギーをあらわす。矢印は  $\gamma$ -Ce,  $\alpha$ -Ce の平衡原子間隔。

- Fluctuations in Solids, ed. by L.M. Falicov.  
W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 417.
- 15) P. Burroughs, A. Hannett, A.F. Orchard and G. Thornton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 1686 (1976).
  - 16) G. Thornton and M.J. Dempsey, Chem. Phys. Lett. **77**, 409 (1981).
  - 17) T. Kasuya, IBM J. Res. Dev. **14**, 214 (1970).
  - 18) W. Gudat, R. Rosei, J.H. Weaver, E. Kaldis and F. Hulliger, Solid State Commun. **41**, 37 (1982).
  - 19) R.D. Parks, N. Martensson and B. Reihl. Valence Instabilities, ed. by P. Wachter and H. Boppat (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 239.



## 6. 陽電子消滅法によるブロンズ型化合物 及び関連化合物に関する研究

### 6.1 序 論

電子の反粒子である陽電子を、物質中に導入すると、陽電子は、物質を構成している電子と対消滅し、ガンマ線（波長の短い電磁波）となって、物質の外に飛び出してくる。陽電子消滅法は、このガンマ線の諸特性（ガンマ線のエネルギー、角相関、消滅までの寿命など）から物質の結合電子状態、欠陥構造について微視的な情報を得ようとするものである。現在広く行われているX線や紫外線を入射し、出てくる光電子を測定する光電子分光法とは、電子と陽電子の違いはあるが、丁度入力と出力を逆にした関係になっていて、この事からもこの方法の長所・短所が考えられよう。ここではこの点には余り立入らない事にすが、我々は、消滅ガンマ線の角相関測定から結合電子の運動量分布が得られる点と、陽電子が物質中の欠陥に非常に敏感に捕捉され、その周りの情報をもたらしてくれる点とに、特に着目し、陽電子消滅法を無機材質の研究に適用してきた。5年前の酸化レニウム研究グループ解散報告書で述べた如く、結合電子状態の研究手段としての有効性は示し得たが、陽電子消滅が重要な研究方法として確立されている金属の場合に比べ、無機化合物結晶の場合には、結合電子状態も欠陥構造もはるかに複雑であるため、従来から行われていた1次元角相関測定を中心にした実験では、限界がある事が明らかとなった。今期は幸にも原子力予算を得る

事ができ、昭和54年度から3年間で、上記の限界を突破するため、より質の高い情報が得られる2次元角相関の装置を整備する事ができた。次節では、その設計、作成、性能（ハード及びソフトウェアを含む）を述べる。第3節では完成した2次元角相関装置で最初に測定したCoOのデータと、その解析について報告する。CoOでは結合電子状態の情報の他に、僅かに含まれる点欠陥の凝集構造についても、情報が得られ、2次元角相関装置の有効性を実証できると思われる。第4節では執筆者の一人が米国出張中に、2次元角相関装置の世界の第1号機を用いて測定したグループ・テーマに直接関連する $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$ のデータとその解析について報告する。 $\text{H}_x\text{WO}_3$ は陽電子消滅の測定に適する良質の単結晶は得られなかった。2次元角相関のデータから $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$ のフェルミ面の構造と、面内に含まれる伝導電子のキャラクターが一目瞭然となるであろう。

第5節以降は、2次元角相関装置の建設と並行して行った研究を報告する。 $\text{V}_2\text{H}$ は水素化物という点で、 $\text{H}_x\text{WO}_3$ と関連している。陽電子のスピン偏極測定法の研究は、陽電子消滅法の可能性を拓げる意味で行った。

### 6.2 消滅ガンマ線次元角相関装置の建設

#### 6.2.1 2次元角相関

陽電子が試料中の電子と対消滅すると、2本の

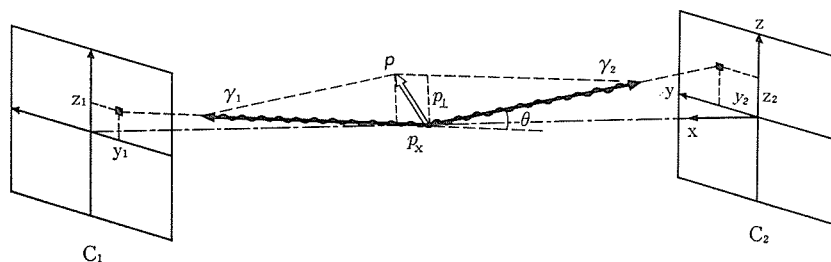


図1 陽電子消滅ガンマ線角相関法の原理図  
 $\theta$ は非常に小さいので、ガンマ線の進行方向をx軸にとる。

ガンマ線がほぼ反対の方向に放出され、試料の外に飛び出してくる。各ガンマ線のエネルギーは約 511 keV ( $=mc^2$ ,  $m$ : 電子の質量,  $c$ : 光速) で、運動量は約  $mc$  である。運動量は消滅の前後で保存されるので、消滅した電子-陽電子対の運動量  $\mathbf{p}$  は、ガンマ線対の合成運動量に等しい。即ち図 1 に示すように、線対の  $\pi$  からのずれ角 ( $\theta_y$  と  $\theta_z$  の 2 つの自由度がある) とエネルギーの  $mc^2$  からのずれ (ドップラー・シフト)  $\Delta E$  により、 $p_x = 2\Delta E/c$ ,  $p_y = mc \theta_y$ ,  $p_z = mc \theta_z$  となる。

実際には、 $\Delta E$  は高々 5 keV、ずれ角は高々 1 度程度 (試料から 10 m 離れた所で高々 15 cm のずれ) である。エネルギー測定の方は現在得られる最良の検出器 (Ge-SSD) でも、511 keV の所で分解能が 1 keV 程度なので、運動量 (の分布) を精密に測定したい場合は、エネルギー測定の方はあきらめて、角度測定のみを行う。即ち、図 1 で  $C_1$  面と  $C_2$  面にガンマ線の検出器を置き、同時計測により一つの消滅過程から放出されたガンマ線対である事を確認しながら、2本のガンマ線間の角度を測定する。 $C_1$  面と  $C_2$  面でのガンマ線検出の位置の中心からのずれをそれぞれ  $y_1, z_1; y_2, z_2$  とすれば

$$\theta_y = (y_1 + y_2)/l, \theta_z = (z_1 + z_2)/l \quad \dots\dots(1)$$

となる。ここで  $l$  は試料と  $C_1$  面または  $C_2$  面までの距離である。このように、同時に運動量の 2 成分を測定する方法を 2 次元角相関という。

一方、これまで行なわれてきた 1 次元角相関は、例えば  $y$  軸方向に長いスリットをもつ検出器を用い、 $y$  方向のずれは無視し、 $z$  方向のずれのみを測定する方法である。これらを式で表すと、電子-陽電子の運動量分布を  $\rho(\mathbf{p})$  とすれば、2 次元角相関  $N_2(p_y, p_z)$  及び 1 次元角相関  $N_1(p_z)$  は次式で与えられる。

$$N_2(P_y, P_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}) dp_x, \quad \dots\dots(2)$$

$$\begin{aligned} N_1(p_z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} N_2(p_y, p_z) dp_y. \quad \dots\dots(3) \end{aligned}$$

以上のように、得られる情報の質に関しては 2 次元角相関の優位性は明白であるが、その欠点は計数率 (測定効率) の著しい低下である。計数率は検出器の線源 (試料) を見込む立体角に比例す

る。角相関測定はガンマ線の同時計測であるので、検出器の面積を  $s$ 、線源と検出器の距離を  $l$ 、一方の検出器でガンマ線を検出した時、他方のガンマ線の検出器位置での拡がり (= 運動量分布) を  $S$  とすると計数率  $R$  は、

$$R \propto s^2 / (4\pi l^2 S). \quad \dots\dots(4)$$

我々が従来用いてきた 1 次元角相関装置は  $l=3$  m,  $s=2 \times 300 \text{ mm}^2$  であり、 $S=(2+60) \times (300+60) \text{ mm}^2$  と見積れるので  $R_1 \propto 1.43 \times 10^{-7}$  となる。これを 2 次元測定とするために  $s=2 \times 5 \text{ mm}^2$  の検出器に代えれば、 $R_2 \propto 2.2 \times 10^{-10}$  となり  $R_2/R_1 = 1/650$  の効率低下になる。1 次元測定では、1 試料の測定に約 2 ヶ月を要していたので、この 2 次元測定では約 100 年間かかる事になり、とても現実的ではない事が理解されよう。この計数率の著しい低下を避けるには、検出器対の数を増やしてやれば良い。単純な見積りをすれば、対の数を  $\sqrt{650} \approx 25$  にすれば良い。(実際は検出器の集積のため  $S$  が増加し、25 対にしても効率は 650 倍迄は増えない)。しかし、その際のコストは、1 次元装置と同じ方式を採用すれば、検出器で 25 倍、同時計数回路で 650 倍の増加になる。このように、2 次元角相関を得るには新しい方式が必要となる。

### 6.2.2 各方式の比較検討

1977年に米国ブランダイス大学で多対シンチレーション検出器を用いた 2 次元角相関測定装置が開発されて以来、昭和 54 年には、スイス CERN とジュネーブ大学のガンマ線-電子変換器を備えた MWPC (多芯比例計数管) 方式、英国イースト・アングリア大学のアンガー・カメラを用いた方式の合計 3 台が実現されていた。他にも幾つかの方式が提案・試作されていたが、表 1 に稼働中の 3 方式を比較した。我々はコストと技術的难度が小さく、初期性能の維持が比較的容易な多対シンチレーション検出器方式を採用する事にした。検出器の個数は、 $32 \times 32 = 1024$  が、計数処理の際の電算機等の記憶容量の標準的単位である事から、32 対とした。

これらに伴い、同時計数回路も数種考えられ、その特徴を表 2 で比較するが、我々は集計同時計数方式を採用した。

### 6.2.3 各部の設計・製作

#### (i) 検出器

計数率を上げるには (4) 式の  $S$  を小さくするた

表1 2次元角相関の各方式の比較表

比較項目	方式	多対シンチ検出器 (米国ブランダイス大)	MWPC (スイスCERN)	アンガー・カメラ (英国イースト・アングリア大)
試料-検出器距離(m)		10	4.5	14
検出器全面積(cm <sup>2</sup> )		22×15	10×10	π×20 <sup>2</sup>
角度分解能(mrad <sup>2</sup> )		0.5×1.5	0.75×0.67	0.6×0.6
時間分解能(nsec)		40	400	200
計数率(cps/mCi <sup>22</sup> Na)		0.6	0.3	6
技術的難易度		易 (従来方式の延長・発展)	難 (技術開発的意義大)	易 (核医学技術の移入)
コスト		2億円?	大(他では未成功)	大
性能の長期安定性		○	×	△
保守のし易さ		○	×	△
将来の発展性		△	○	?

表2 同時計数回路方式の比較

比較項目	方式	独立同時計数	マトリックス同時計数	集計同時計数
高計数率性		優	良	可
ノイズ		少	中	多
市販モジュール利用の可能性		小	大	大
コスト		大	中	小
保守性		悪	良	良
部分的移動の可能性		小	中	大

め検出器の集積度を上げる必要がある。そのため、当時世界最小の13mmφの光電子増倍管、浜松TV R 647-01を採用した。シンチレータとしては、予備実験により、511keVのガンマ線の検出率をあまり落さない最小の大きさ：15mmφ×45mm/のNaIを採用した。受光面9mmの光電子増倍管との光学的結合を良くするため、テーパ付の窓をもつ19.5mmφのアルミケース封入とした。最近注目されているBGO(ビスマス・ジャーマナイト)は、当時コストが高く採用できなかった。光電子増倍管とシンチレータは各々特性を測定し、組合せた時の出力特性ができるだけ均一になるように組合せた。光電子増倍管にアルミ筒をかぶせ直径を同じくした上で、両者をテフロン系熱収縮チューブによって結合した。

各側、この検出器を5×4と4×3の2段の矩形格子状に鉛ブロック中に並べ、集積度を上げると共に、コンプトン散乱等によるクロス・トークと外部放射線によるノイズを減らした。この検出器スタックの前に厚さ8cmの鉛スリット(図2参照)を置いた。

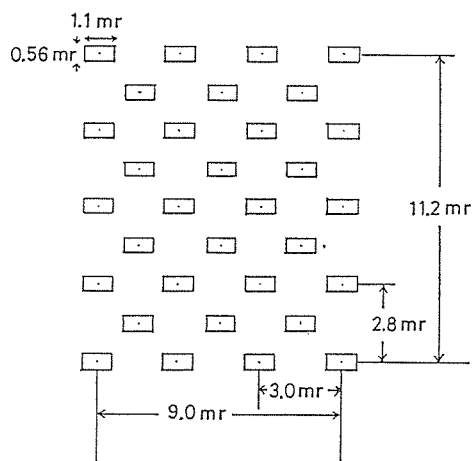


図2 検出器スリットの構成

32本の検出器と出力特性により4つのグループに分け、各々独立の高圧電源に接続し、更に特性の均一化を計った。

(ii) 同時計数回路

集計同時検出による検出器対のアドレス・エンコード方式を採用した。この方式は、NIMやCAMAC等の市販モジュールで、回路の大部分を

構成でき、一部が故障した場合にも、部分的な組替えによる稼働が可能である等、システム全体の効率を考えた場合に重要な利点をもっている。図3に全体のブロック図を示す。ここで200nsフィルターとアドレス・エンコーダーは新たに設計・製作した。フィルターはNaIに特有のひげ

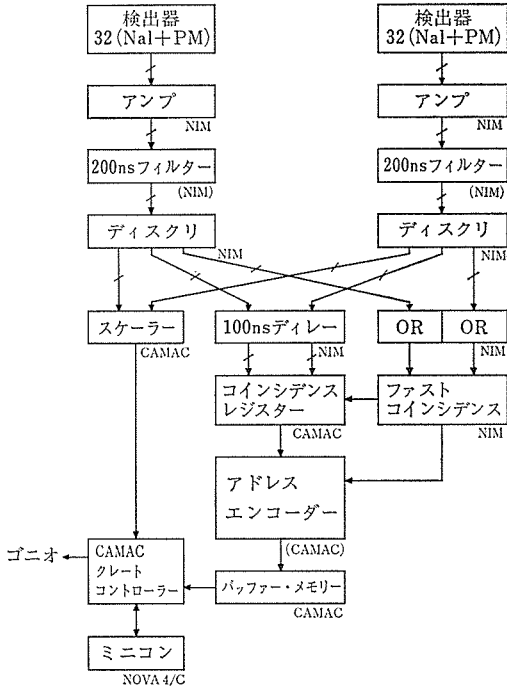


図3 同時計数回路ブロック図

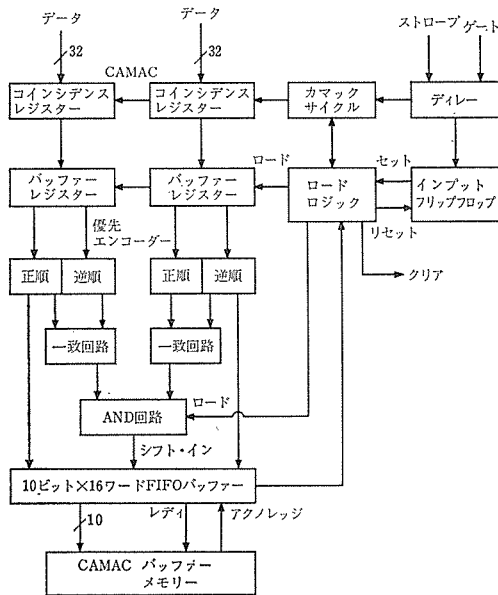


図4 アドレス・エンコーダー部ブロック図

状パルス平滑化し、ディスクリミネーターが偽のタイミング・パルスを出さないようにするためのローパス・フィルターと、ディスクリミネーターまでの約20mのケーブル・ドライバを兼ねている。アドレス・エンコーダーはこの回路の要であり、CAMAC規格のコインシデンス・レジスタと接続して使用できるように設計した。図4にブロック図を、図5に回路図を示す。この後段に挿入して、高計数率時にも対応するためのFIFOバッファの回路図を図6に示す。

各検出器の出力特性のパラつきを規格補正したり、試料でのガンマ線の吸収を補正するため、各検出器の単独計数を、各々スケラーで計数している。

これら各モジュールを接続するケーブルは500本以上になるが、集積度が高いのでLEMOコネクタを採用し、自作によりコストを下げた。

以上全ての制御と、得たデータの収集はCAMACクレート・コントローラーを介して、ミニコンNOVA 4/Cで行う事とした。ゴニオメーター制御・駆動部を含め、種々の膨大な数のモジュールが電気的に結合されている。そのため、電源の位相を合わせたり、ノイズ・フィルターの使用、フォト・カップラーやカレントループの使用、アースラインの工夫などによって耐ノイズ性の強化に努めた。

(iii) ゴニオメーター

垂直移動ゴニオメーターは、従来の1次元角相関装置のものを流用する事とし、新たにミニコン制御のためのインターフェースを製作した。

水平移動ゴニオメーターは新たに設計製作した。実験室の事情から中心の線源・試料部とを結ぶアームを用いず、平行移動及び回転を各々独立にパルス・モーターで駆動する方式を採用した。これらにより、アラインメント調整が容易で、しかも将来の検出器部の変更にも柔軟に対処できるようになった。位置検出のためにマグネスケールを採用した。これらを全て、CAMACによるミニコン制御としたが、直接に接続せず、途中にパルス・モーターとマグネスケールのステップ・カウンタを兼ねたコントローラーを媒介させ、ミニコンを介さない動作をも可能にした。更にはパルス・モーターを電磁クラッチを介して接続し、手動操作も可能にしてある。

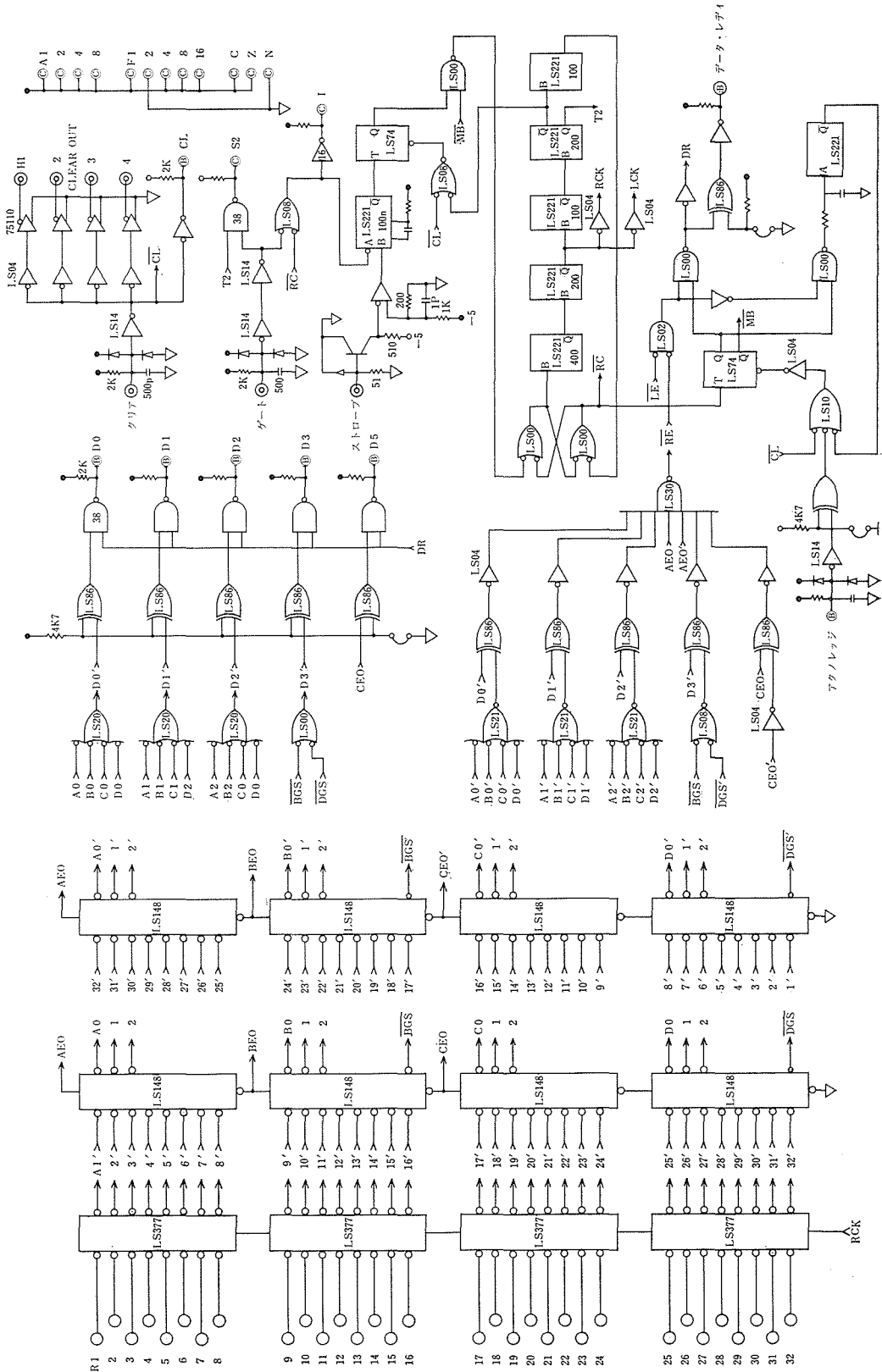


図5 アドレス・デコーダ回路図

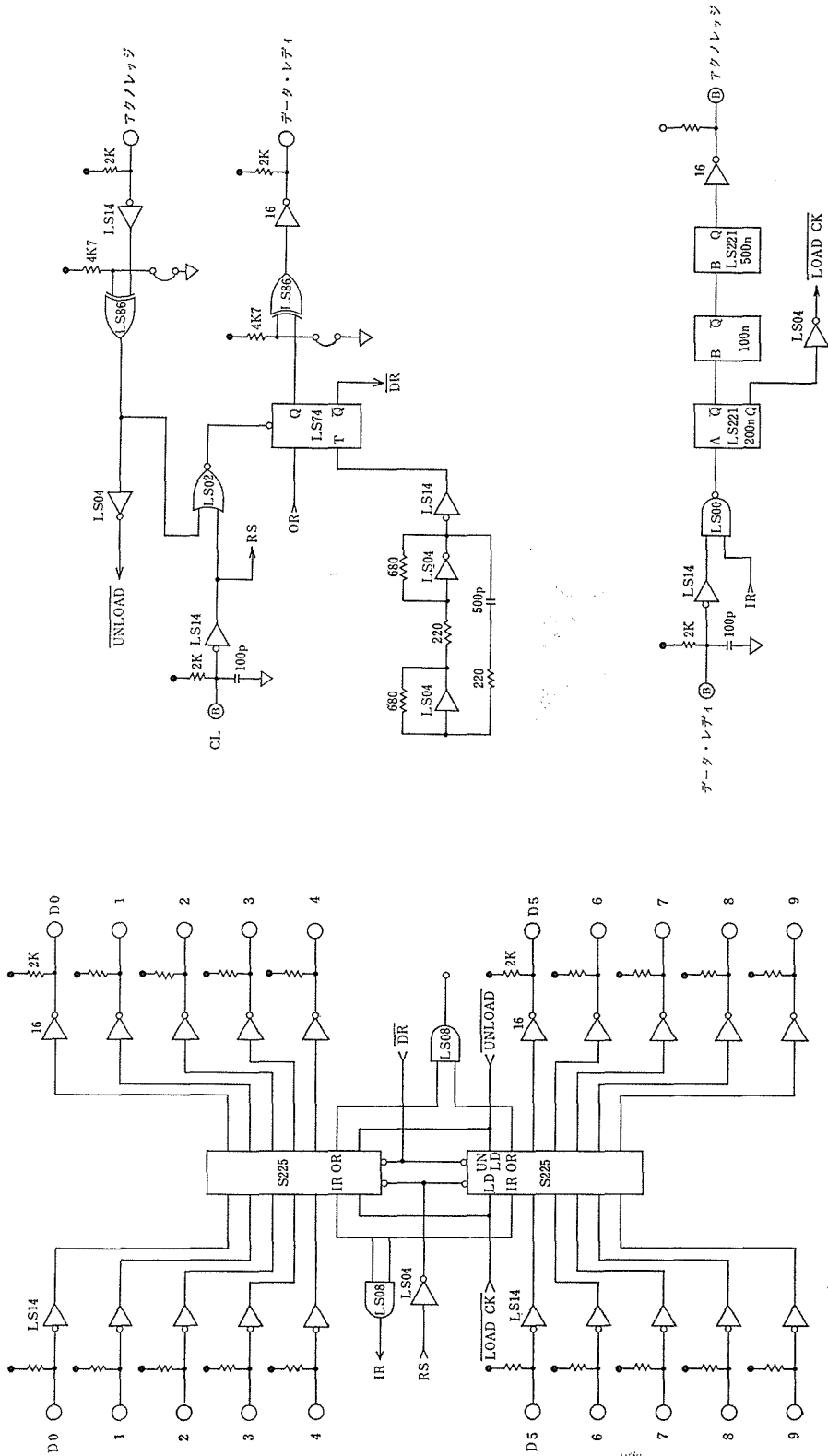


図6 FIFOバッファ回路図

機械部分については、約 200 kg の鉛スリットと検出器遮蔽を載せ、間歇的に精密な動作をするため、摺動ベアリング部は固着のない吟味されたものを用い、また、パルス・モーター駆動部もトルクに十分な余裕をもたせ、速度も台形型駆動とした。

(iv) 線源・試料部

当座、従来の1次元装置のものを流用した。鉛厚 15 cm 以上の遮蔽を備え、 $10^{-6}$  Torr の真空中で、約 600°C 程度迄の高温測定と、液体窒素温度迄の低温測定が可能である。更に循環式ヘリウムガス冷凍器を追加し、15°K 迄の低温測定を可能にした。またこれらの交換のために 1.5 ton の移動式ホイストを新たに自作した。

陽電子を磁気収束させて、線源の利用率を向上させる事を計画中であるが、これには線源・試料部を完全に一新する必要がある、未だ完成していない。

6.2.4 制御・解析ソフトウェアと全系の性能

(i) 装置の制御とデータ収集

アセンブラで書いた CAMAC 制御サブルーチンを用い、他は Fortran 言語によるリアルタイム処理により、水平及び垂直移動ゴニオメーターの制御と64個の単時計数、及び1024個の同時計数のデータ収集を行っている。データはフロッピー・ディスクに記録される。試料によって異なるが、通常、水平及び垂直移動ゴニオメーターを 0.5 mrad × 0.2 mrad のステップで動かす、1点500秒間測定し、全部で 37ステップ × 113ステップのスキャンを行っている。一巡するのに約1カ月を要し、得られる生データの量は  $(4 \text{ bytes} \times 64 + 2 \text{ bytes} \times 1024) \times 37 \times 113 \approx 10 \text{ M bytes}$  という歴大なものである。長時間運転のため、中途での中断や再開、データのモニター等が自由に行えるようになっている。

(ii) データ解析

我々の装置は図1の  $C_1$  面と  $C_2$  面に、図2で示したスリットを、各々垂直移動及び水平移動ゴニオメーターに載せて置いている。従って、各ゴニオメーターが中心位置にある時に、スリットの各々の開孔(の中心)の位置が(1)式により決める同時計数のずれ角  $\theta_y, \theta_z$  は図7の白丸のように分布する。図は  $\theta_y, \theta_z$  が正の第1象限の部分のみを示したが、他の象限も  $\theta_y, \theta_z$  軸について対称的

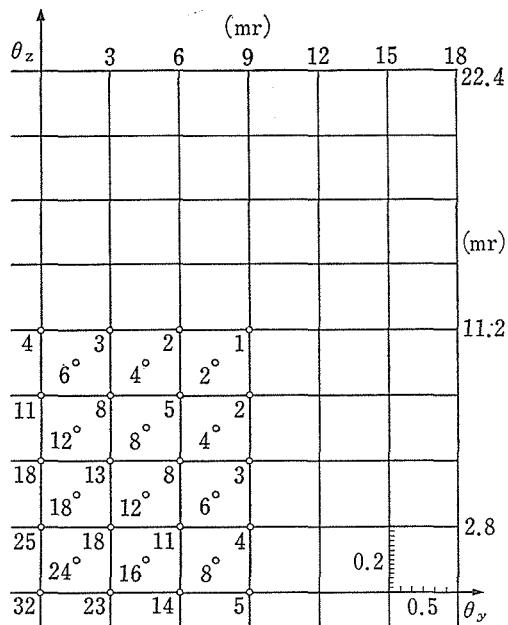


図7 同時計数分布図

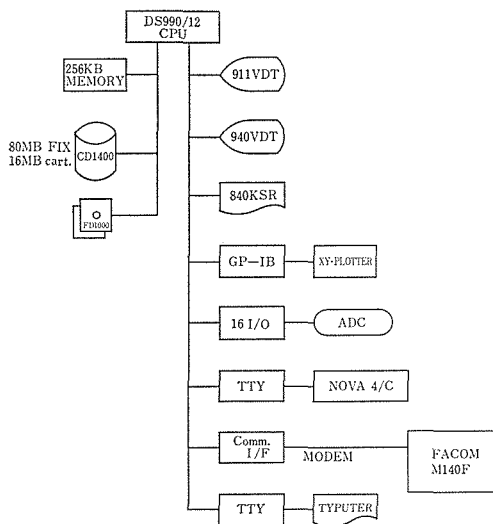


図8 DS 990/29 ミニコン構成図

である。各白丸に付した数字は多重度で、合計は  $32 \times 32 = 1024$  になる。1回に  $7 \times 9 + 6 \times 8 = 111$  点の異なる  $(\theta_y, \theta_z)$  のデータが得られる。ゴニオメーターのスキャンに従って、図7の面上を  $\theta_y$  方向は 0.5 mrad,  $\theta_z$  方向は 0.2 mrad 間隔で、白丸が埋め尽す事になる。これに対して、1回に得られる 64 個の単時計数及び 1024 個の同時計数のデータを  $\theta_y, \theta_z$  面上に分配・集積する。この操作は、ミニコン NOVA 4/C でも行えるが、通例は、生データをもう 1 台のミニコン TI DS 990/29 に

表3 2次元角相関装置性能諸元

試料-検出器距離	9 m
検出器 Na I	15 φ × 45 mm
PM	浜松TV R647-01
配置	(4×3)+(5×4) 組格子
全面積	11.2×9.0 (mrad) <sup>2</sup>
分解能	0.56×1.1 (mrad) <sup>2</sup>
同時計数時間分解能	100 n sec (→30 n sec)
線源	30 m Ci <sup>22</sup> Na
計数率 単独	10カウント/秒・検出器
同時	4カウント/秒・全検出器組

転送し、幾つかのチェックの後に行われる。測定が一巡すると、吸収補正やバックグラウンドの除去、多重度による規格化等が行われ、(2)式に対応する2次元角相関のデータが得られる。図8にDS 990/29の構成を示すが、ここで2次元の分布図を等高線図もしくは魚網図としてプロットする事ができる。そのソフトも新しく開発した。

以上で2次元角相関装置を一通り紹介したので、最後に、装置の性能諸元を表3に示す。検出器の集積度を上げたため、表1の同型装置より、同時計数率はかなり向上している。しかし、磁気収束をしていないため、線源の利用効率が悪いのが気になる点である。近く、3 kGの磁石を組込む予定である。

装置の本当の性能は、得たデータでどんな事がわかるかという事であろう。これについては次節に述べる。

### 6.3 CoOの2次元角相関測定と解析

#### 6.3.1 CoOの1次元及び次元角相関測定

我々の目標は長期的に見て大別すると次の二つである。一方はReO<sub>3</sub>を典型とし、Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>、…と

進む伝導性化合物で、その運動量分布は主にフェルミ面の形で決まる。他方は、NiOを典型とする絶縁性化合物で、運動量分布は結合電子のキャラクターのみで決まる筈である。我々はこれ迄にも、1次元角相関測定により、NiO, CoO, MnOの電子構造の研究を行ってきた。しかし、1次元角相関では(i)運動量の異方性を通して電子構造の解析を進めるために、幾つかの結晶主軸方位の試料を必要とするが、その特性を揃えるのが難しい。(ii)得られた異方性(図9)に比べ、議論すべき電子構造(酸素の2s, 2pと遷移元素3d及びその間の共有性)が複雑である。等の事情により、十分な進展が得られなかった。特にCoOはその中でも、非化学量論性が大きく、別の低温安定相が存在し、更に容易に劈開する事等のため、信頼性のあるデータを得るために、種々の熱処理条件による試料の測定を比較する等、非常に苦勞した試料であった。この3者を比べると、簡単な考えでは、MnO, CoO, NiOの順に異方性が大きくなる筈であるが、図9で見られるように、CoOはNiOよりもむしろ大きい異方性を示した。特に<100>方向の1.3~1.4 a.u.付近の山が大き過ぎ、原因が不明であった。

以上のような訳で、我々は、完成した2次元角相関装置の最初の試料として、CoOを測定した。試料の熱処理などについては6.3.6項で触れる事にするが、(100)面に平行に切り出した試料を、図1でz//[100], y//[010]とセットし、6.2.4で述べたようにして、室温で測定を進めた。1点500秒、37×113ステップのスキャンを4回重ねた。初期故障などもあり、中断を含め、約8カ月を要した。その結果、図7で示した( $\theta_y, \theta_z$ )面

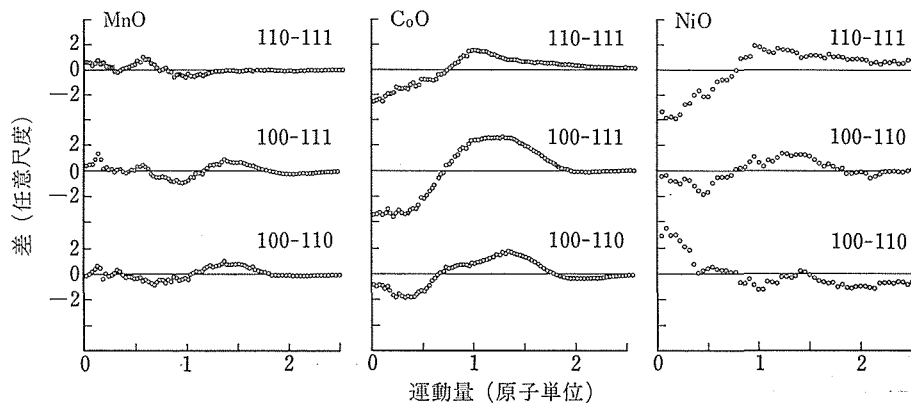


図9 MnO, CoO, NiOの1次元角相関異方性。



(即ち  $(p_y, p_z)$  面) 上に,  $0.2 \text{ mrad} \times 0.5 \text{ mrad}$  の間隔で,  $225 \times 73$  点の同時計数が得られた. ピークで13,000, 全体で  $\sim 2 \times 10^7$  カウントである. この度数分布を等高線図として示したものが図10である. 図11は, 各点に寄与した検出器対の多重度の和を, 各検出器の計数率で補正したものであり, 運動量サンプリング関数と呼ばれる. 図12は, 図10の各点を図11の各点で割ったもの, 即ち, 2次元角相関である. このままでは,  $z$  方向

(FWHM  $\approx 0.6 \text{ mrad}$ ) と  $y$  方向 ( $\sim 1.3 \text{ mrad}$ ) で角度分解能が異なるための歪みがあり, また統計精度も十分ではない. それで,  $z$  方向を FWHM =  $1.2 \text{ mrad}$  のガウス関数でコンヴォリューション (畳み込み積分) を行った. 結果を図13では, 等高線図で, 図14には魚網図で示す.

2次元角相関 (即ち, この場合は (001) 面に (2) 式によって投影した運動量分布) の構造 (異方性) はかなり小さい. 従って, 小さい構造を際立たせ

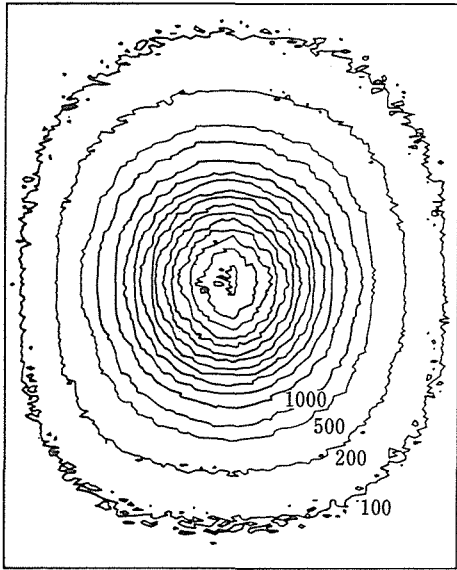


図10 同時計数分布図. 等高線は外側の3本以外は, 1000 間隔.

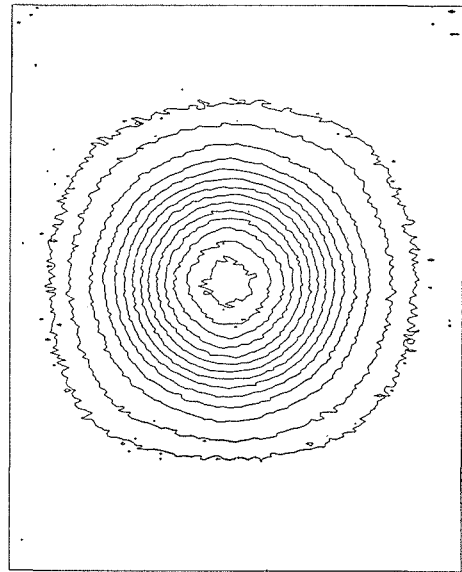


図12 CoO (001) 面の2次元角相関

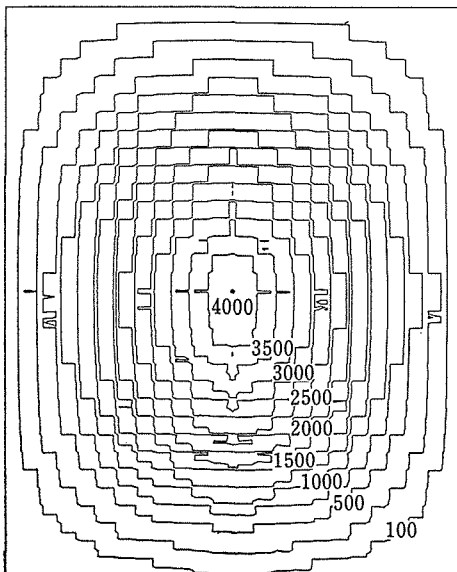


図11 運動量サンプリング関数

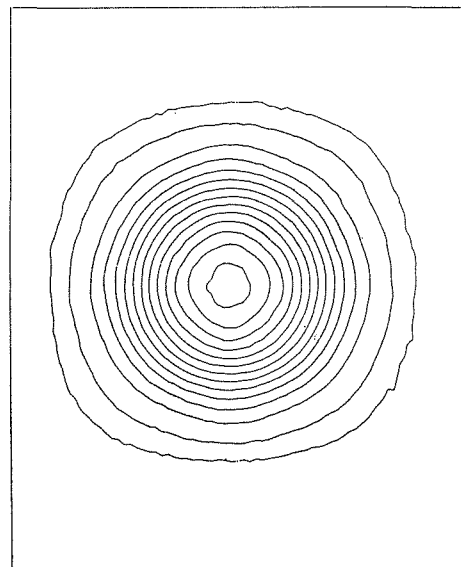


図13 CoO (001) 面の2次元角相関 (補正後).

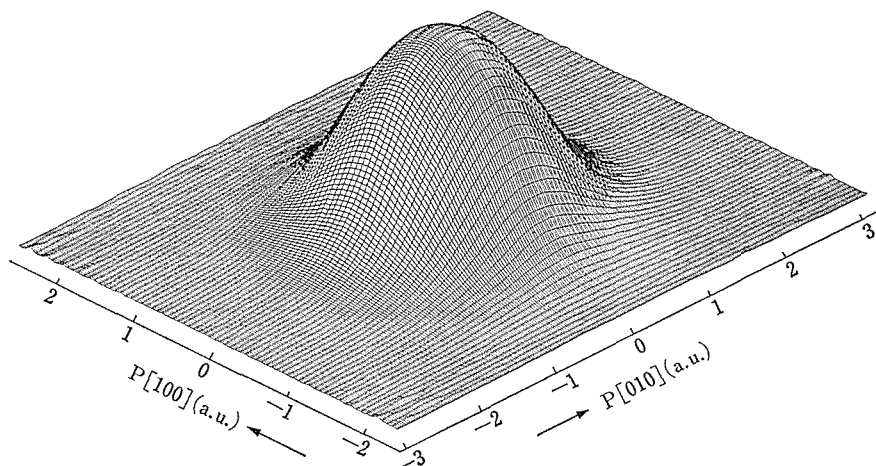


図14 CoO (001) 面の2次元角相関 (補正後).

るために、ピークを中心として等方平均した分布を差引き、異方性のみを図15、図16に示す。この際、[100]軸及び[010]軸に対して対称なので、これらの軸で折畳み、平均を求め、更に統計精度を上げた。図17は、等方平均した分布の動径関数である。今後は、図15 (と図17) について議論を進める。

この項の最後に、絶縁体の運動量分布の異方性の小ささについてコメントする。図16での異方性の大きさはピーク-谷で運動量分布のピークの約1.6%で、金属の場合、例えば6.4節の $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の7.1%に比べて約1/4.4の大きさである。従って、金属の場合に比べ、同じ精度の異方性を得ようとすれば、 $4.4^2 \approx 20$  倍の測定時間を要し、ま

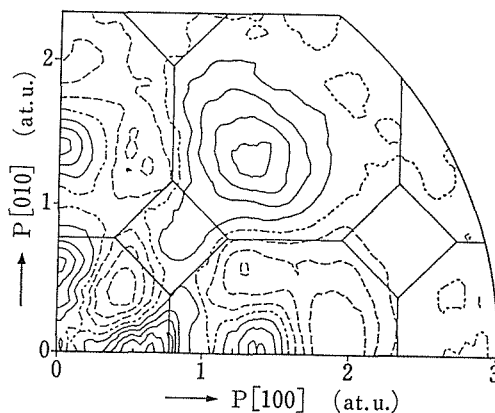


図15 CoO (001) 面の2次元角相関異方性。一点鎖線は零、実線は正、破線は負を示す。等高線の間隔は角相関ピークの0.2%毎。

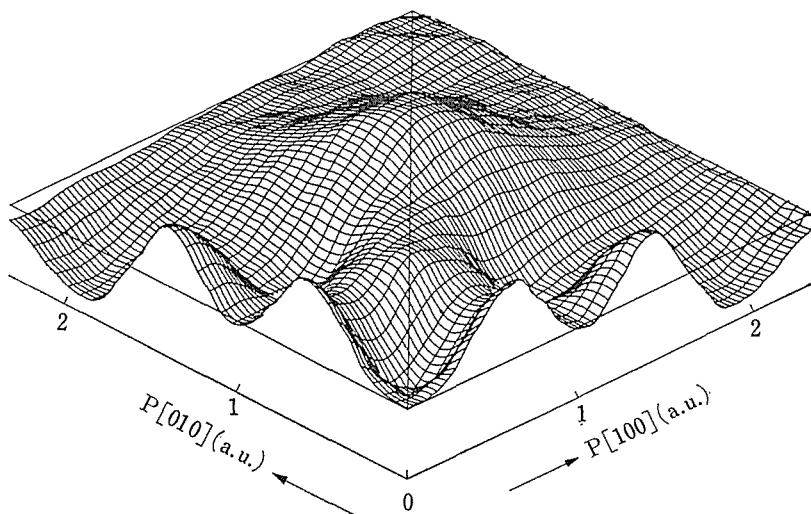


図16 CoO (001) 面の2次元角相関異方性。図15に対応する魚網図

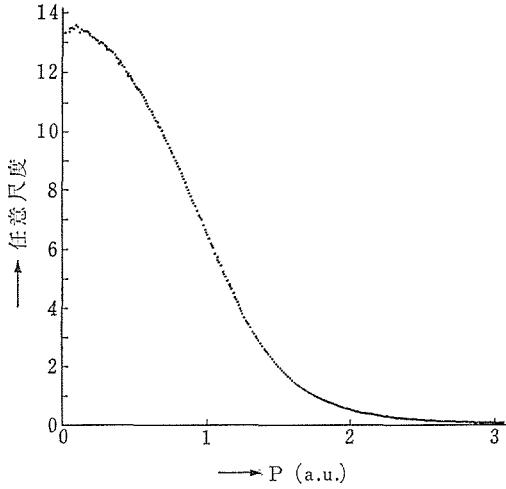


図17 等方平均の動径関数

解析の場合は、金属では無視できるような種々の小さな効果を考慮せざるを得なくなる。

### 6.3.2 CoO の結合電子状態

CoO は 18°C にネール点をもち、それ以下では反強磁性になり、[100] 方向に  $10^{-2}$  程度縮む。しかし、今回の測定は  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で行ない、また、これまでの経験から、磁気転移は陽電子消滅の諸特性に、殆んど影響を与えない事が分っているので、以後の解析は非磁性（常磁性）、立方晶（NaCl 構造）として行う。図18に、CoO の結合電子のエネルギー図を示す。バンド理論によれば、1分子当たり10個の席をもつ 3d バンドは分裂しない事が証明され<sup>1)</sup>、ここに7個の電子が詰まる事になるので、金属的伝導性を示すであろうと期待される。しかし実際には、CoO は絶縁体であり、電子間のクーロン反発の相関が強く、d 電子が局在状態をとるためであろうと考えられている。従って、解析を進めるに際して、5年前の酸化レニウム研究グループ解散報告書で行ったような、簡単なバンド理論によって、d 電子の状態を取扱うことはできない。そこで、局在状態を扱うのに適した LCAO-MO(原子軌道一次結合による分子軌道)法により d 電子状態を扱う事にする。主に酸素イオンに由来する 2s, 2p 状態は、全て詰まっており、ほぼ等方的と考えられ、図15の異方性には、寄与しない。電子状態の議論に入る前に、次項で先ず、陽電子の状態を計算する。

### 6.3.3 CoO 中の陽電子状態

電子状態を各イオンを中心とした原子状軌道

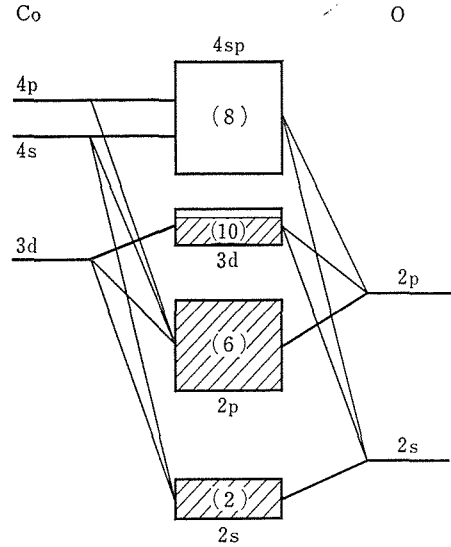


図18 CoO の結合電子状態エネルギー概念図

(AO) で展開する LCAO 法に対応して、物質中の陽電子状態を記述する方法として、我々は、倒置ガウス関数法とも呼ぶべき変分法を考案し、用いている<sup>2)</sup>。ここでは、それを少し拡張する。

先ず、ポテンシャルとしては、現在 Mattheiss コンストラクトと呼ばれる中性原子ポテンシャルの重ね合せ<sup>1)</sup>を用いる。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i V_i(\mathbf{r}_i), \quad (\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad \dots\dots(5)$$

$$V_i(\mathbf{r}_i) = V_i(r_i) = \frac{4\pi}{r_i} \int_0^{r_i} \rho_i(r) r^2 dr + 4\pi \int_{r_i}^{\infty} \rho_i(r) r dr. \quad \dots\dots(6)$$

ここで、 $\mathbf{R}_i$  は  $i$  番目のイオンの中心位置、 $\rho_i(r_i)$  は中性原子の電荷分布である。以下、特に記さない限り、原子単位 ( $m = \hbar = e = 1$ ) を用いる。

すると陽電子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\Delta}{2} + V(\mathbf{r}). \quad \dots\dots(7)$$

と書ける。そこで  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$  ( $i$  はイオンの種類の数だけある) を変分パラメータとして、陽電子の波動関数として、次の変分関数を採用。

$$\Psi^+(\mathbf{r}) = D^{-1/2} \{1 - \sum_i \eta_i(\mathbf{r}; \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i)\}, \quad \dots\dots(8)$$

$$\eta(\mathbf{r}; \alpha, \beta, \gamma, \delta) \equiv (1 - \delta) \exp(-\alpha r - \beta r^2 - \gamma r^3). \quad \dots\dots(9)$$

ここで  $D$  は規格化定数である。エネルギーの期待値

$$E(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i; i=1, \dots) = \langle \Psi^+ | H | \Psi^+ \rangle, \quad \dots\dots(10)$$

を最小にするように、各パラメータの値を決めて、波動関数を求める。

ここで  $\alpha_i, \gamma_i, \delta_i$  は新しく導入したもので、 $\delta_i$  と  $\alpha_i$  は  $r_i$  の小さい所で、 $\gamma_i$  は  $r_i$  の割合大きい所で、 $\Psi^+$  の振舞いを、より良く記述する役割を果たす。

原子番号が  $Z_i$  である  $i$  番目のイオンの近傍に注目すると、 $V_i(r_i) \approx Z_i \exp(-\kappa_i r_i)/r_i$  と書ける。ここで  $\kappa_i$  は、電子分布  $\rho_i(r_i)$  で決まる遮蔽定数である。 $r_i$  が小さい所で、(9)式を  $r_i$  のべきに展開し、各項を比べると (添字  $i$  は省略する)

$$\begin{aligned} \delta &= \alpha / (Z + \alpha), \\ \beta &\cong \delta Z (Z - \kappa) / 3. \end{aligned} \quad \dots\dots(11)$$

等の関係が得られる。勿論、各パラメータは  $\mathbf{r}$  の全域での平均として、求まる訳で、(11)式は近似的にしか成り立たない。

CoO の場合には、Herman-Skillman の波動関数<sup>3)</sup>を用い、(6)式により  $V_i(r_i)$  を求め、Simplex 法によって、変分計算を行った。結果は、1分子を含む単位胞 (体積: 131.34 a.u.) 内で規格化して、 $D=105.48$ , Co イオンの周りで  $\alpha=0.1605$ ,  $\beta=0.01758$ ,  $\gamma=0.2615$ ,  $\delta=5.2 \times 10^{-5}$ ; O イオンの周りで  $\alpha=0.5695$ ,  $\beta=2.55 \times 10^{-4}$ ,  $\gamma=0.5764$ ,  $\delta=0.02123$  である。

### 6.3.4 LCAO-MO 法による解析

$j$  番目の電子状態を  $\Psi^j$ , これを構成する原子軌道を  $\phi_i^j$  ( $i=1, \dots$ ) とすると

$$\Psi^j(\mathbf{r}) = \sum_i f_i^j \phi_i^j(\mathbf{r}_i), \quad \dots\dots(12)$$

$$\phi_i^j(\mathbf{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i). \quad \dots\dots(13)$$

ここで  $Y_{lm}$  は球調和関数、 $\hat{\mathbf{r}}_i$  は  $\mathbf{r}_i$  の方向を示す。これに対応する電子-陽電子の運動量波動関数を  $\phi^j, \phi_i^j$  とすると<sup>2)</sup>,

$$\begin{aligned} \phi^j(\mathbf{p}) &\equiv \int \Psi^j(\mathbf{r}) \Psi^+(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_i f_i^j \phi_i^j(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_i}, \end{aligned} \quad \dots\dots(14)$$

$$\phi_i^j(\mathbf{p}) = (-i)^l K_{nl}(p) Y_{lm}(\hat{\mathbf{p}}), \quad \dots\dots(15)$$

ここで

$$K_{nl}(p) \equiv 4\pi \int_0^\infty R_{nl}(r) \phi^+(r) j_l(pr) r^2 dr. \quad \dots\dots(16)$$

$(-i)^l$  の  $i$  は虚数単位、 $j_l$  は球ベッセル関数である。運動量分布は

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_{\text{filled } j} |\phi^j(\mathbf{p})|^2, \quad \dots\dots(17)$$

となり、2次元角相関は(2)式で与えられる。

CoO の  $3d$  電子状態は、Co  $3d\epsilon$  に O  $2p\pi$  が反結合的に混成した  $t_{2g}$  状態に電子が5個、Co  $3d\gamma$  に O  $2p\sigma$  と O  $2s\sigma$  が反結合的に混成した  $e_g$  状態に電子が2個詰っている。各々の(12)及び(14)式に対応する具体的な表式は文献2) に出ている。

$R_{nl}$  として Herman-Skillman<sup>3)</sup> の波動関数を用い、前項で求めた陽電子波動関数と合せて、 $K_{nl}$  を計算した。次に(14)式の  $f_i^j$  (具体的には、 $j=t_{2g}$  で  $i=d\epsilon, p\pi$ ;  $j=e_g$  で  $i=d\gamma, p\sigma, s\sigma$ ; 各々の  $j$  で  $\sum_i (f_i^j)^2 = 1$  なる規格化条件があるので、独立なパラメータ数は3個) の値をいろいろ変えて、(17), (2)式により2次元角相関を計算し、その異方性を求め、図15との類似を調べた。この際に、(14), (17)式が完全系を成す事は、期待できないので、最小二乗法などの数学的・機械的手法は採らず、人の勘に頼った。例えば図19上で

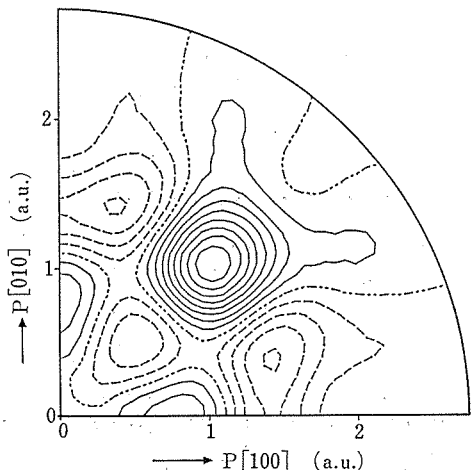
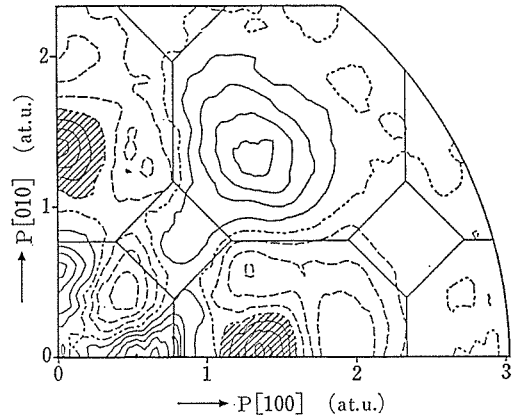


図19 CoO 2次元角相関異方性. 測定値と LCAO-MO 法による解析計算値.

斜線を施した部分の構造は、パラメータのどんな組合せからも出てこない事が言える。この部分を除いて、大局的に上図を再現すると思われるのが下図であり、その際のパラメータ  $(f_i)^2$  の値は、 $j=t_{2g}$  で、 $i=p\pi$  が 4% ;  $j=e_g$  で  $i=p\sigma$  が 10%、 $i=s\sigma$  が 1% である。

これらの値は、そのまま Co 3d と O 2p, 2s 軌道間の共有性の陽電子消滅実験による測定 (推定) 値である。この他に、測定値 (上図) と計算値 (下図) を比べて、低運動量部分では、測定値の方が、共有性による構造が強く出ている事、逆に高運動量部分では、共有性による構造が弱く、むしろ原子的な 3d の異方性に近い事から、中性原子の波動関数による (16) 式の運動量波動関数の動径部分  $K_{nl}(p)$  の計算より、Co 3d では、より拡がっており、O 2p では、より縮んでいると推定される。実空間の動径部分  $R_{nl}(r)$  については、これと逆になる。CoO では  $Co^{2+}$ ,  $O^{2-}$  と考えられるので、実空間で  $Co^{2+}$  の 3d 軌道が中性よりは縮み、 $O^{2-}$  の 2p 軌道が拡がっている事は、Watson の計算<sup>4)</sup> と定性的に一致している。この点に就ては、次項でもう一度触れる。

次項以降では、再現できなかった斜線部分の構造について考える。

### 6.3.5 LCAO-バンド計算

前項では O 2p, 2s 状態は、等方的であるとして考慮しなかった。これは孤立原子では正しいが、結晶中では、近似的な意味しかない。特に CoO では、3d 状態は、局在的であるが、O 2p 状態は、満ちてはいるが、バンド的であると言われている。従って、この項では、O 2s, 2p のバンド的取扱いを報告する。前項で述べたように、3d はバンドでは扱えない。

Mattheiss は一連の遷移金属一酸化物のバンド構造を APW 法で求め、LCAO 解析を行っている<sup>1)</sup>。しかし、残念ながら、彼は主に 3d 状態に関心があったので、LCAO の基底に Co 4s, 4p を含めなかった。2s, 2p 状態を考える際には、4s, 4p は 3d と同程度以上に混成してくると思われるので、上記の扱いは、現在の目的にとっては、不十分である。従って、我々は、Co 4s, 4p を含めた基底で LCAO 解析を行った。

表 4 に基底関数を、表 5 にハミルトニアン行列の要素を表示する。表示法は Slater-Koster<sup>5)</sup> に

表 4 LCAO 基底

基底関数	番号	中心位置
O s (2s)	1	$a\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
x	2	$a\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
y	3	$a\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
z	4	$a\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
Co xy	5	(0, 0, 0)
yz	6	(0, 0, 0)
zx	7	(0, 0, 0)
$3z^2-r^2$	8	(0, 0, 0)
$x^2-y^2$	9	(0, 0, 0)
s (4s)	10	(0, 0, 0)
x	11	(0, 0, 0)
y	12	(0, 0, 0)
z	13	(0, 0, 0)

表 5 LCAO ハミルトニアン行列要素

O-O 相互作用	
$H_{1,1}$	$=E_{2s}+4(ss\sigma)(cx\cdot cy+cy\cdot cz+cz\cdot cx)$
$H_{2,2}$	$=E_{2p}+4P_1 cx(cy+cz)+4P_2 cy\cdot cz$
$H_{3,3}$	$=E_{2p}+4P_1 cy(cz+cx)+4P_2 cz\cdot cx$
$H_{4,4}$	$=E_{2p}+4P_1 cz(cx+cy)+4P_2 cx\cdot cy$
$H_{2,3}$	$=-4P_3 sx\cdot sy$
$H_{3,4}$	$=-4P_3 sy\cdot sz$
$H_{2,4}$	$=-4P_3 sz\cdot sx$
$H_{1,2}$	$=2\sqrt{2} i(sp\sigma) sx(cy+cz)$
$H_{1,3}$	$=2\sqrt{2} i(sp\sigma) sy(cz+cx)$
$H_{1,4}$	$=2\sqrt{2} i(sp\sigma) sz(cx+cy)$
$E_{2s}$	$\equiv E_{s,s}(0\ 0\ 0)$
$(ss\sigma)$	$=E_{s,s}\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$
$E_{2p}$	$\equiv E_{x,x}(0\ 0\ 0)$
$P_1$	$\equiv E_{x,x}\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right) = \frac{1}{2}(pp\sigma) + \frac{1}{2}(pp\pi)$
$P_2$	$\equiv E_{x,x}\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) = (pp\pi)$
$P_3$	$\equiv E_{x,y}\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right) = \frac{1}{2}(pp\sigma) - \frac{1}{2}(pp\pi)$
$(sp\sigma)$	$\equiv E_{s,x}\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$
$sx$	$\equiv \sin(k_x a/2),\ sy \equiv \sin(k_y a/2),\ sz \equiv \sin(k_z a/2),$
$cx$	$\equiv \cos(k_x a/2),\ cy \equiv \cos(k_y a/2),\ cz \equiv \cos(k_z a/2).$
Co-Co 相互作用	
$H_{5,5}$	$=E_{d_1}+4D_1 cx\cdot cy+4D_2 cz(cx+cy)$
$H_{6,6}$	$=E_{d_1}+4D_1 cy\cdot cz+4D_2 cx(cy+cz)$
$H_{7,7}$	$=E_{d_1}+4D_1 cz\cdot cx+4D_2 cy(cz+cx)$
$H_{8,8}$	$=E_{d_1}+E_1\{4cx\cdot cy+cz(cx+cy)\}$ $+3E_2 cz(cx+cy)$

$$\begin{aligned}
 H_{9,9} &= E_{d7} + 3E_1 cz(cx+cy) \\
 &\quad + E_2 \{4cx \cdot cy + cz(cx+cy)\} \\
 H_{10,10} &= E_{4s} + 4(ss\sigma)_4 (cx \cdot cy + cy \cdot cz + cz \cdot cx) \\
 H_{11,11} &= E_{4p} + 4P_4 cx(cy+cz) + 4P_5 cy \cdot cz \\
 H_{12,12} &= E_{4p} + 4P_4 cy(cz+cx) + 4P_5 cz \cdot cx \\
 H_{13,13} &= E_{4p} + 4P_4 cz(cx+cy) + 4P_5 cx \cdot cy \\
 \\
 H_{5,6} &= -4D_3 sz \cdot sx \\
 H_{5,7} &= -4D_3 sy \cdot sz \\
 H_{6,7} &= -4D_3 sx \cdot sy \\
 H_{5,8} &= -4E_3 sx \cdot sy \\
 H_{6,8} &= 2E_3 sy \cdot sz \\
 H_{6,9} &= -2\sqrt{3} E_3 sy \cdot sz \\
 H_{7,8} &= 2 E_3 sz \cdot sx \\
 H_{7,9} &= 2\sqrt{3} E_3 sz \cdot sx \\
 H_{8,9} &= \sqrt{3} (E_1 - E_2) cz(cx-cy) \\
 H_{5,10} &= -4D_4 sx \cdot sy \\
 H_{6,10} &= -4D_4 sy \cdot sz \\
 H_{7,10} &= -4D_4 sz \cdot sx \\
 H_{8,10} &= 2E_4 \{2cx \cdot cy - cz(cx+cy)\} \\
 H_{9,10} &= 2\sqrt{3} E_4 cz(cy-cx) \\
 H_{5,11} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cx \cdot sy - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sy \cdot cz \\
 H_{5,12} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cy \cdot sx - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sx \cdot cz \\
 H_{6,12} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cy \cdot sz - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sz \cdot cx \\
 H_{6,13} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cz \cdot sy - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sy \cdot cx \\
 H_{7,11} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cx \cdot sz - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sz \cdot cy \\
 H_{7,13} &= -\sqrt{6} i (pd\sigma)_4 cz \cdot sx - 2\sqrt{2} i (pd\pi)_4 sx \cdot cy \\
 H_{8,11} &= 2i E_5 sx(cy+cz) - 2\sqrt{3} i E_6 sx(cy-cz) \\
 H_{8,12} &= 2i E_5 sy(cx+cz) - 2\sqrt{3} i E_6 sy(cx-cz) \\
 H_{8,13} &= -4i E_5 sz(cx+cy) \\
 H_{9,11} &= -2\sqrt{3} i E_5 sx(cy+cz) - 2i E_6 sx(cy-cz) \\
 H_{9,12} &= 2\sqrt{3} i E_5 sy(cx+cz) + 2i E_6 sy(cx-cz) \\
 H_{9,13} &= 4i E_6 sz(cx-cy) \\
 H_{10,11} &= 2\sqrt{2} i (sp\sigma)_{44} sx(cy+cz) \\
 H_{10,12} &= 2\sqrt{2} i (sp\sigma)_{44} sy(cz+cx) \\
 H_{10,13} &= 2\sqrt{2} i (sp\sigma)_{44} sz(cx+cy) \\
 H_{11,12} &= -4P_6 sx \cdot sy \\
 H_{11,13} &= -4P_6 sz \cdot sx \\
 H_{12,13} &= -4P_6 sy \cdot sz \\
 \\
 E_{d\epsilon} &\equiv E_{xy,xy} (0 \ 0 \ 0) \\
 D_1 &\equiv E_{xy,xy} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = \frac{1}{4} \{3(dd\sigma) - (dd\delta)\} \\
 D_2 &\equiv E_{xy,xy} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \{(dd\pi) + (dd\delta)\} \\
 D_3 &\equiv E_{xy,xy} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \{(dd\pi) - (dd\delta)\} \\
 D_4 &\equiv E_{4s,xy} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = \frac{\sqrt{3}}{3} (sd\sigma)_4 \\
 E_{d7} &\equiv E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} (0 \ 0 \ 0) \\
 E_1 &\equiv E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = \frac{1}{4} \{(dd\sigma) + 3(dd\delta)\} \\
 E_2 &\equiv E_{x^2-y^2, x^2-y^2} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = (dd\pi)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_3 &\equiv E_{xy, 3z^2-r^2} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = -\frac{\sqrt{3}}{4} \{(dd\sigma) - (dd\delta)\} \\
 E_4 &\equiv E_{4s, 3z^2-r^2} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = -\frac{1}{2} (sd\sigma)_4 \\
 E_5 &\equiv E_{4z, 3z^2-r^2} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = \frac{\sqrt{2}}{8} (pd\sigma)_4 + \frac{\sqrt{6}}{4} (pd\pi)_4 \\
 E_6 &\equiv E_{4z, x^2-y^2} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = -\frac{\sqrt{6}}{8} (pd\sigma)_4 + \frac{\sqrt{2}}{4} (pd\pi)_4 \\
 E_{4s} &\equiv E_{4s, 4s} (0 \ 0 \ 0) \\
 (ss\sigma)_4 &\equiv E_{4s, 4s} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \\
 E_{4p} &\equiv E_{4x, 4x} (0 \ 0 \ 0) \\
 P_4 &\equiv E_{4x, 4x} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) = \frac{1}{2} (pp\sigma)_{44} + \frac{1}{2} (pp\pi)_{44} \\
 P_5 &\equiv E_{4x, 4x} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = (pp\pi)_{44} \\
 P_6 &\equiv E_{4x, 4y} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} (pp\sigma)_{44} - \frac{1}{2} (pp\pi)_{44} \\
 (pd\sigma)_4 &\equiv \frac{4}{\sqrt{6}} E_{4x, xy} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \\
 (pd\pi)_4 &\equiv \sqrt{2} E_{4x, xy} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \\
 (sp\sigma)_{44} &\equiv \sqrt{2} E_{4s, 4x} \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)
 \end{aligned}$$

## Co-O 相互作用

$$\begin{aligned}
 H_{1,8} &= (sd\sigma) (-cx - cy + 2cz) \\
 H_{1,9} &= \sqrt{3} (sd\sigma) (cx - cy) \\
 H_{2,5} &= 2i (pd\pi) sy \\
 H_{2,7} &= 2i (pd\pi) sz \\
 H_{3,5} &= 2i (pd\pi) sx \\
 H_{3,6} &= 2i (pd\pi) sz \\
 H_{4,6} &= 2i (pd\pi) sy \\
 H_{4,7} &= 2i (pd\pi) sx \\
 H_{2,8} &= -i (pd\sigma) sx \\
 H_{2,9} &= \sqrt{3} i (pd\sigma) sx \\
 H_{3,8} &= -i (pd\sigma) sy \\
 H_{3,9} &= -\sqrt{3} i (pd\sigma) sy \\
 H_{4,8} &= 2i (pd\sigma) sz \\
 H_{1,10} &= 2(ss\sigma)_{24} (cx + cy + cz) \\
 H_{2,10} &= -2i (sp\sigma)_{42} sx \\
 H_{3,10} &= -2i (sp\sigma)_{42} sy \\
 H_{4,10} &= -2i (sp\sigma)_{42} sz \\
 H_{1,11} &= 2i (sp\sigma)_{24} sx \\
 H_{1,12} &= 2i (sp\sigma)_{24} sy \\
 H_{1,13} &= 2i (sp\sigma)_{24} sz \\
 H_{2,11} &= 2(pp\sigma)_{24} cx + 2(pp\pi)_{24} (cy + cz) \\
 H_{3,12} &= 2(pp\sigma)_{24} cy + 2(pp\pi)_{24} (cz + cx) \\
 H_{4,13} &= 2(pp\sigma)_{24} cz + 2(pp\pi)_{24} (cx + cy) \\
 \\
 (sd\sigma) &\equiv E_{s, 3z^2-r^2} \left( 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) \\
 (pd\sigma) &\equiv E_{z, 3z^2-r^2} \left( 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) \\
 (pd\pi) &\equiv E_{x, xy} \left( 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (ss\sigma)_{24} &\equiv E_{s,4s} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \\
 (sp\sigma)_{42} &\equiv E_{4s,4p} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \\
 (sp\sigma)_{24} &\equiv E_{s,4p} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \\
 (pp\sigma)_{24} &\equiv E_{x,4p} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \\
 (pp\pi)_{24} &\equiv E_{y,4p} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ & & \\ & & \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

依っている。相互作用（移動積分）については、第2近接原子間までを残し、重なり積分については、O 4s, 4p 間には、第2近接原子間、他は最近接原子間までをとった。（重なり積分に関しては、第5表のハミルトニアン行列とほぼ同様の表式になるので、表示は省略した。）その結果、定めるべきパラメータの数は Mattheiss の 16 個から、40個と増加した。一方、APW の計算により求まっているエネルギーは、ブリルアン・ゾーンの  $\Gamma, \Delta, X, L, W, \Sigma, K$  の7点上で、縮退を入れて、延べ77点であり、13次元の LCAO-バンドから求まる  $13 \times 7 = 91$  点より14点少ない。従って、最小二乗法によるパラメータ決定は、それ程容易ではなく、(i) 対応する APW エネルギーがない14点は、全て、求まっている APW エネルギーの最大値より大きい、(ii) 解析の初期段階では、パラメータ間に、例えば  $(l'm)/O(l'm) = (\text{共通の一定値})$  という関係を仮定する、等の要請を設け、数値微分による Marquardt 法と、局所的極

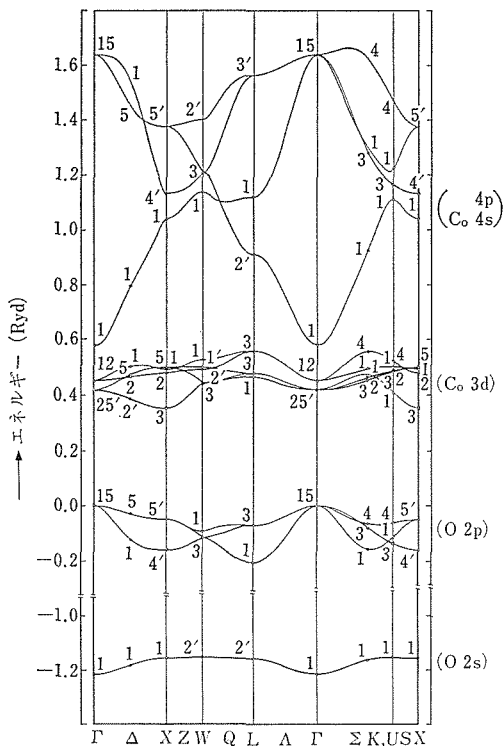


図20 CoO のバンド構造。白丸は Mattheiss の APW エネルギー。

小に陥る事の少ない Simplex 法の併用により、物理的に穏当と思われる収束結果を得た。表6に、求めた LCAO パラメータの値を Mattheiss のそれと比べる。図20に、求めたパラメータによる LCAO バンド構造を示す。APW エネルギーと

表6 CoO LCAO パラメータ, (単位は Ryd, 重なり積分は無次元)  
上列は Mattheiss の16パラメータ, 下列は現在の40パラメータ

$E_{d_x}$	$E_{d_\gamma}$	$E_{2s}$	$E_{2p}$	(dd $\sigma$ )	(dd $\pi$ )	(dd $\delta$ )	(pp $\sigma$ )
.4397	.4280	-1.1589	-.0674	-.0186	.0087	-.0009	.0255
.44054	.42653	-1.15767	-.03584	-.01845	.00910	-.00088	.01111
(pp $\pi$ )	(pd $\sigma$ )	(pd $\pi$ )	(ss $\sigma$ )	(sd $\sigma$ )	(sp $\sigma$ )	O(sd $\sigma$ )	O(pd $\sigma$ )
-.0043	-.0761	.0342	-.0047	-.0911		.0445	.0566
-.00100	-.06780	.03657	-.00358	-.09093	.00298	.05052	.07633
O(pd $\pi$ )	$E_{4s}$	(sd $\sigma$ ) <sub>4</sub>	(ss $\sigma$ ) <sub>44</sub>	(ss $\sigma$ ) <sub>24</sub>	(sp $\sigma$ ) <sub>42</sub>	O(ss $\sigma$ ) <sub>44</sub>	O(ss $\sigma$ ) <sub>24</sub>
-.0317	.71802	-.02754	-.02912	-.11054	.09364	.03500	.06736
-.02245							
O(sp $\sigma$ ) <sub>42</sub>	$E_{4p}$	(pp $\sigma$ ) <sub>44</sub>	(pp $\pi$ ) <sub>44</sub>	(pd $\sigma$ ) <sub>4</sub>	(pd $\pi$ ) <sub>4</sub>	(sp $\sigma$ ) <sub>44</sub>	(sp $\sigma$ ) <sub>24</sub>
-.09515	1.14998	.06187	-.01632	-.03852	.00306	.04335	.12939
(pp $\sigma$ ) <sub>24</sub>	(pp $\pi$ ) <sub>24</sub>	O(pp $\sigma$ ) <sub>44</sub>	O(pp $\pi$ ) <sub>44</sub>	O(sp $\sigma$ ) <sub>44</sub>	O(sp $\sigma$ ) <sub>24</sub>	O(pp $\sigma$ ) <sub>24</sub>	O(pp $\pi$ ) <sub>24</sub>
.08456	-.04800	-.06536	.00560	-.05156	-.12077	-.09176	.05077

の一致の具合は、平均偏差で 0.8 mRyd であり、Mattheiss の 3.4 mRyd より向上している。

以上の準備の下で、2s, 2p バンドからの2次元角相関の寄与を計算する。そのために(12)、(14)式を、並進対称性を満すように、拡張する。(12)式で、AO:  $\phi_i^n$  はそのブロッホ和:  $(1/\sqrt{N}) \sum_j \phi_j^n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i-\mathbf{d}_j) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i)$ , で置き換え、係数  $f_i^n$  は結晶運動量  $\mathbf{k}$  と、バンド・インデックス  $n$  の関数となる (以前の  $j \rightarrow (n, \mathbf{k})$ ).

$$\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_j f_j^n(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \phi_j^n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i-\mathbf{d}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i+\mathbf{d}_j)}, \quad \dots\dots(18)$$

ここで、 $\mathbf{R}_i$  は、 $i$  番目の単位胞の位置、 $\mathbf{d}_j$  は、単位胞内の  $j$  番目のイオンの位置、 $N$  は、単位胞の数である。

対応する運動量波動関数は、

$$\phi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{p}) = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{G}) \sum_j f_j^n(\mathbf{k}) \phi_j^n(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_j}. \quad \dots\dots(19)$$

ここで  $\mathbf{G}$  は逆格子点である。前項では、 $f_i^n$  をパラメータとして、測定に合うように決めたが、ここでは、APW バンドに合うように決めた上記の LCAO パラメータから計算して求める。ブリルアン・ゾーンの一边を40等分し、独立な 1/48 ゾーン内の 916 点の  $\mathbf{k}$  上で、各バンド  $n$  についての、13の AO 基底に対する係数を求め、(13)式を計算した。 $\mathbf{G}$  に関しては、000, 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 511 迄の各組合せを採った。AO としては、前項と同じく Herman-Skillman の波動関数を用いた。但し、Co 4p 軌道は、Ga 4p の動径部分を Co 3p と直交するように縮尺して用いた。結果は、4s, 4p 軌道が、非常に拡がっている事を反映して、2s, 2p バンドには、少し混成するだけであるのに、得られた2次元角相関は、狭いピークを示し、図14、図17とは、全く異なるものとなった。これ迄の経験では、電子-陽電子の多体相関を考慮しない、いわゆる独立粒子近似の計算では、単純な金属の場合を除けば、実験値より少し幅広い分布を与えるはずである<sup>6)</sup>。それで、上記の結果は、不当に拡がった 4s, 4p 軌道を用いたためと考えられる。実際、LCAO 計算の際に、どのような AO を用いるべきか<sup>7)</sup>、という研究も進んでいて、かなり収縮した AO<sup>8)</sup> を採用すべきであると思われる。

我々は既に、表6に示したように、LCAO パラメータとして、12個の重なり積分を求めている。従って、これらをもたらしように AO の組を決める事を考える。その準備として、重なり積分を計算する方法を工夫する。

重なり積分：

$$O_{12}(\mathbf{R}) \equiv \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad \dots\dots(20)$$

は、2中心積分であり、通常は、楕円座標に変換して計算される。我々は、(15)、(16)式のように、フーリエ変換を用いる事が多く、計算プログラムをもっているので、(20)式をフーリエ空間で計算する事を考える。

$$\phi_1(\mathbf{r}) = R_{n'l}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \dots\dots(21)$$

のフーリエ変換  $\phi_1(\mathbf{p})$  は、

$$\phi_1(\mathbf{p}) = (-i)^l K_{n'l}(\mathbf{p}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{p}}), \quad \dots\dots(22)$$

ここで

$$K_{n'l}(\mathbf{p}) \equiv 4\pi \int_0^\infty R_{n'l}(r) j_l(pr) r^2 dr. \quad \dots\dots(23)$$

同様に  $\phi_2, \phi_2$  は ( $n'l'm'$ ) とすると、

$$\begin{aligned} O_{12}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \phi_1^*(\mathbf{p}) \phi_2(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} (i)^l (-i)^{l'} \sum_{L, M} (-i)^L C_{LM} R_L(R) Y_{LM}(\hat{\mathbf{R}}). \quad \dots\dots(24) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} R_L(R) &\equiv \\ &4\pi \int_0^\infty K_{n'l}(\mathbf{p}) K_{n'l'}(\mathbf{p}) j_L(pR) p^2 dp, \quad \dots\dots(25) \end{aligned}$$

$C_{LM}$  は

$$Y_{lm} Y_{l'm'} = \sum_{L, M} C_{LM} Y_{LM}, \quad \dots\dots(26)$$

で、Clebsch-Gordan 係数と呼ばれる。このように、計算は、1中心積分に変換され、(16)式のルートのみで行えるようになる。

AO として、Herman-Skillman の波動関数を用いて、12個の重なり積分を求めると、表7の H-S の欄に示すようになり、APW バンドに合わせて決めた値 (S-K 欄) よりはるかに大きく、拡がり過ぎている事がわかる。そこで、これら AO に、各々  $e^{-(\mu r)^2}$  なる関数を掛け、再規格する事により、AO の縮小を試みた。各々の  $\mu$  をパラメータとして、S-K 値に最小2乗あてはめをして、表7下に示す  $\mu$  の値を得た。その場合の、重なり積分の値を「縮小」欄に示す。この様にして縮めた



表7 CoO の重なり積分

重なり積分	S-K	H-S	縮小
$\langle 2s, 3z^2 - r^2 \left( 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) \rangle = O(sd\sigma)$	.05052	.0560	.0449
$\langle 2z, 3z^2 - r^2 \left( 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \right) \rangle = O(pd\sigma)$	.07633	.0599	.0519
$\langle 2x, xy \left( 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \rangle = O(pd\pi)$	-.02245	-.0370	-.0243
$\langle 4s, 4s \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \rangle = O(ss\sigma)_{44}$	.03500	.2957	.0352
$\langle 2s, 4s \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rangle = O(ss\sigma)_{24}$	.06736	.2034	.0785
$\langle 4s, 2x \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rangle = O(sp\sigma)_{42}$	-.09515	-.1711	-.1125
$\langle 4x, 4x \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \rangle = \frac{1}{2} \{O(pp\sigma)_{44} + O(pp\pi)_{44}\}$	-.02988	.0681	-.0353
$\langle 4x, 4x \left( 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \rangle = O(pp\pi)_{44}$	.00560	.3696	.0112
$\langle 4s, 4x \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} O(sp\sigma)_{44}$	-.03646	-.3333	-.0377
$\langle 2s, 4x \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rangle = O(sp\sigma)_{24}$	-.12077	-.3446	-.1239
$\langle 2x, 4x \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rangle = O(pp\sigma)_{24}$	-.09176	-.1258	-.1620
$\langle 2y, 4y \left( \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \rangle = O(pp\pi)_{24}$	.05077	.1472	.0401

$e^{-\langle ur \rangle^2}$ ;  $\mu$ : .26(2s), .26(2p), .11(3d), .36(4s), .41(4p).

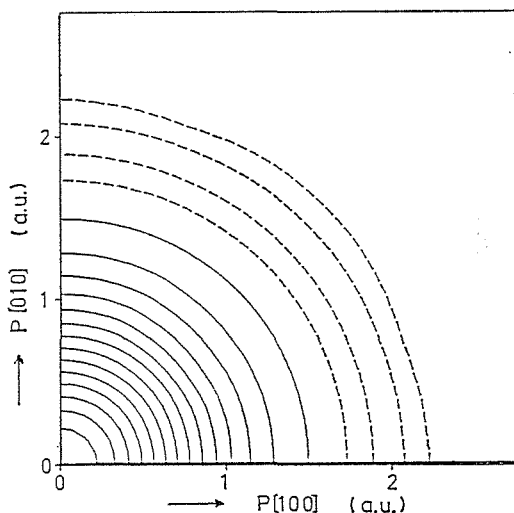


図21 O 2s バンドからの2次元角相関

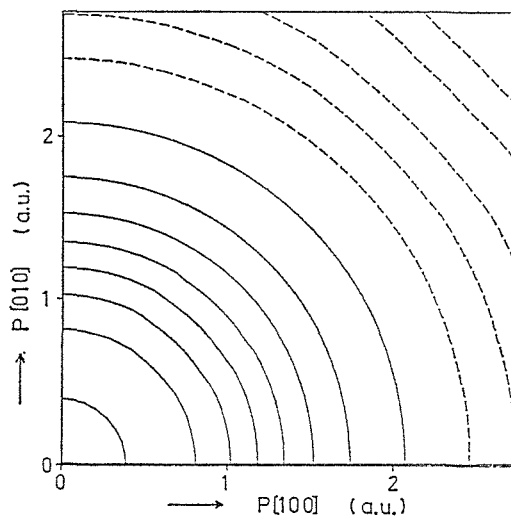


図22 O 2p バンドからの2次元角相関.

AO を用いて、再度計算した 2s, 2p バンドの 2次元角相関を図21, 図22に示す。異方性は殆んどなく、6.3.2 項の終りで述べた予想が裏付けられた。また 6.3.4 項で計算した 3d 状態からの寄与をも加えて図13, 図17と比べると、多少幅広い分布となり、先に述べたように尤もらしく思われ

る。しかし、O 2p 軌道も縮むべし、という結論は、6.3.4 項の結論と矛盾している。MgO 中の O 2p 軌道についても、二つの考えがあるようで<sup>9)</sup>、興味ぶかい。今後の課題である。また、このように手数をかけて計算した 2s, 2p バンドの 2次元角相関が、簡単に、O 2s, 2p の原子波動関

数から計算したものと、余り違ってない事を書き添える。

次に、表6の LCAO パラメータを用いて、3d 状態の LCAO-MO 計算を試みる。t<sub>2g</sub> 及び e<sub>g</sub> 状態の永年方程式は、それぞれ

$$t_{2g}: \begin{pmatrix} E_{d\epsilon} & -2(p d \pi) \\ -2(p d \pi) & E_{2p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{d\epsilon} \\ f_{p\pi} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & -2O(p d \pi) \\ -2O(p d \pi) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{d\epsilon} \\ f_{p\pi} \end{pmatrix}, \dots\dots(27)$$

$$e_g: \begin{pmatrix} E_{d\gamma} & \sqrt{3}(p d \sigma) & \sqrt{3}(s d \sigma) \\ \sqrt{3}(p d \sigma) & E_p & 0 \\ \sqrt{3}(s d \sigma) & 0 & E_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{d\gamma} \\ f_{p\sigma} \\ f_{s\sigma} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3}O(p d \sigma) & \sqrt{3}O(s d \sigma) \\ \sqrt{3}O(p d \sigma) & 1 & 0 \\ \sqrt{3}O(s d \sigma) & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{d\gamma} \\ f_{p\sigma} \\ f_{s\sigma} \end{pmatrix}. \dots\dots(28)$$

(27), (28)を解くと、t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> 状態として、それぞれ、

$$t_{2g}: E = .45831, f_{d\epsilon} = .99066, f_{p\pi} = -.18788,$$

$$e_g: E = .51357, f_{d\gamma} = .99109, f_{p\sigma} = -.33432,$$

$$f_{s\sigma} = -.12005,$$

が求まる。従って、共有性は |f<sub>pπ</sub>|<sup>2</sup>=3.5% ; |f<sub>pσ</sub>|<sup>2</sup>=11.2% , |f<sub>sσ</sub>|<sup>2</sup>=1.4% となり、6.3.4 項で求めた、実験解析値 (4% ; 10% , 1%) と、良く一致する。

2s, 2p バンド状態では、混成パラメータ f<sub>ij</sub><sup>2</sup>(k) は、結晶運動量に依存し、ブリルアン・ゾーンの各点で異なるが、先に計算したように、916×48 点の平均をとれば、表8のように求まる。各々の合計が100%にならないのは、非直交 AO を基底にとっているからである。

6.3.6 [4:1] 点欠陥クラスターによる構造

図19の斜線部をもたらす原因の可能性として、

表8 CoO の LCAO バンドの原子軌道成分表(%)

AO バンド	O2s	O2p	Co3dε	Co3dγ	Co4s	Co4p
2s	97.7			0.2	0.2	
2p	0.1	82.1	2.0	2.7	1.4	1.2
3d (全体)	0.8	5.9	58.8	39.2	0.2	0.2
LCAO-MO						
t <sub>2g</sub>		3.5	98.1			
e <sub>g</sub>	1.4	11.2		98.2		

欠陥を考えない訳にはいかない。陽電子は点欠陥に非常に敏感に捕捉され、その周囲の情報を、消滅過程の諸特性に反映するので、金属の場合には、欠陥の生成を調べる優れた測定手段になっている。一方、CoO は、陽イオン欠陥をもつ非化学量論的化合物として知られている。

今回の試料は、ベルヌーイ法で育成した単結晶から、切り出した後、緩衝剤としての CoO 粉末に埋め込み、CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> の混合気体を用い、酸素分圧 4×10<sup>-9</sup> atm, 1150°C で4日間焼鈍し、その後、真空中で徐冷し、表面層を化学研磨したものである。1次元角相関測定により、種々の熱処理法を試みた結果、最良と思われる熱処理法であった。相関から<sup>10)</sup>、陽イオン欠陥濃度は、10<sup>-4</sup> 以下であると推定される。陽電子の寿命測定結果は、欠陥に捕捉されたものと考えられる長寿命成分は、1%程度であった。もし、Co 欠陥に陽電子が捕捉されたとしても、孤立した点欠陥では、周囲が異方性の小さい酸素イオンに囲まれているので、今、問題にしている異方性は出てこない。2個の点欠陥が集まった2重点欠陥の場合は、1組からは、p 型の異方性が期待されるが、結晶全体では、p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub> 型が等分布するので、異方性は出ない。

所が、最近、遷移金属一酸化物中の欠陥構造の理論計算から、格子間の Co<sup>3+</sup> イオンを中心に、Co 点欠陥が4個四面体的に凝集配位した、いわゆる [4:1] 点欠陥クラスターが、非常に低濃度から成長する事が、理論的に示された<sup>11)</sup>。この場合は、中心に異方的な Co<sup>3+</sup> イオンがあるので、異方性が期待できる。以下でその異方性を見積る。

図23に [4:1] クラスターの構造を示す。Co<sup>3+</sup> の 3d 状態はやはり局在していると思われるので、LCAO-MO を用いる。四面体配位での(14)式の具体的な表式は、文献2)に出ている。(12)式を模式的に書くと、e: dγ-f<sub>ε</sub><sup>2</sup>pπ<sup>2</sup>, t<sub>2</sub>: dε-f<sub>σ</sub>pσ-f<sub>π</sub>pπ となる。陽電子の波動関数は、取敢えず、各イオンの周りで、6.3.3 項で求めたものと同じとする。電子の方は Herman-Skillman を用いる。Co<sup>3+</sup> の電子配置は (e)<sup>3</sup>(t<sub>2</sub>)<sup>3</sup> とし、f<sub>ε</sub><sup>2</sup>, f<sub>σ</sub>, f<sub>π</sub> をパラメータとして、(17), (2)式によって2次元角相関を計算し、その異方性を求め、図19の斜線部の構造と比較した。その結果、|f<sub>ε</sub><sup>2</sup>|<sup>2</sup>=20% , |f<sub>σ</sub>|<sup>2</sup>=10% , |f<sub>π</sub>|<sup>2</sup>=20% で、図24の異方性を得た。この図は、等方分布を差引いたものであるから、注

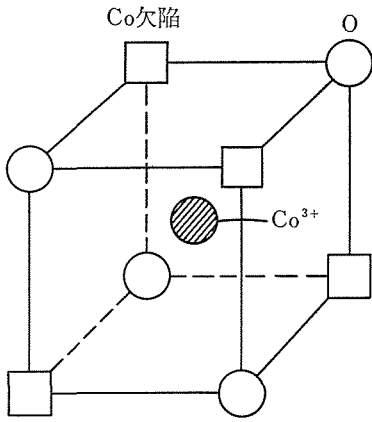


図23 [4:1] 点欠陥クラスターの構造

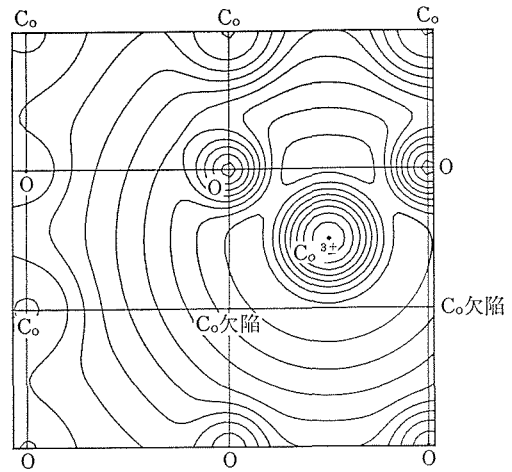


図25 [4:1] 点欠陥に捕捉された陽電子の波動関数(110)面上

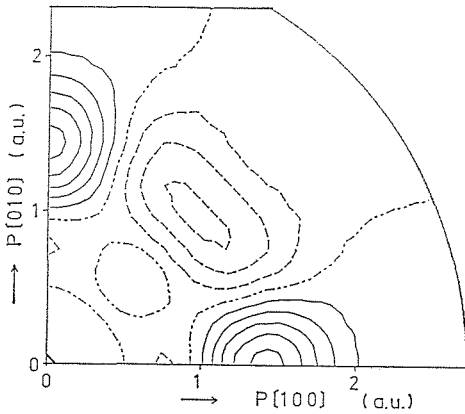


図24 [4:1] 点欠陥クラスターからの2次元角相関異方性

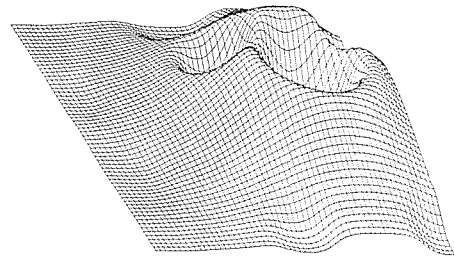


図26 [4:1] 点欠陥に捕捉された陽電子の波動関数. 図25に対応する魚網図.

意が必要であるが、2次元角相関そのものは、 $\langle 100 \rangle$ 方向 1.4 a.u. を中心とする山があるだけである。従って、図19の斜線部の構造は、[4:1] 点欠陥クラスターに捕捉された陽電子によってもたらされたものと同定できる。大まかに見積ると、図19下と図24を 1:1 で重ね合わせると良いので、CoO 試料中の陽電子は、その約半数が  $10^{-4}$  以下の濃度の [4:1] 点欠陥クラスターに捕捉されていると考えられる。

共有性パラメータの値が10, 20%と大きいのは、Co—O間の距離が $\sqrt{3}/2$ と短くなっているためと理解される。また $\pi$ -結合が大きいのは、陽電子が短くなったCo—O結合軸上を避け、点欠陥の位置に大きい振幅をもつため、この方向にのびている $\pi$ -結合との重なりが大きくなり、 $\pi$ -結合が見かけ上、より強調されているせいであろう。同様の事は、 $\text{ReO}_3$ の場合にも見出されている<sup>12)</sup>。

次に、陽電子がどのように、このクラスターに捕捉されているかを考える。(8)式の代りに、局在性を組入れた次式を変分関数とする。

$$\Psi^+(\mathbf{r}) = D^{-1/2} \exp\{-\xi(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2\} \left\{ 1 - \sum_i \eta_i(\mathbf{r}_i; \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i) \right\}. \quad \dots\dots(29)$$

ここで、 $\mathbf{R}$ は局在の中心を、 $\xi$ は局在の程度を表すパラメータである。[4:1]クラスターを中心に、半径が格子定数(8.069 a.u.)の2倍で、全部で208個のイオンを含む領域で変分計算を行った。 $\eta$ 中のパラメータ： $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は、完全結晶中の値(6.3.3項)に固定した。結果は、 $\mathbf{R}=(0, 0, 0)$ 即ち、格子間 $\text{Co}^{3+}$ イオンの位置； $\xi=0.0250$ 、即ち局在半径 3.72 a.u. で最低エネルギー(完全格子に比べ  $-1.93$  eV)が得られた。この時の陽電子波動関数を $\text{Co}^{3+}$ イオンを通る(110)面上で図示する。図25は等高線図、図26は魚網図である。[4:1]クラスターの $\text{Co}^{3+}$ —O間距離が3.49 a.u.であるので、陽電子は、丁度このクラスターの大きさに局在しており、この陽電子からは、図24の

ような、このクラスター特有の異方性のみがもたらされると言える。また、電子との重なりは、完全結晶の場合と大差なく、寿命測定では、この捕捉された成分を分離できなかった事が理解できる。

この節では、CoO の 2 次元角相関の測定と、その解析について報告した。結合電子の構造、特に共有性についての解析は、1 次元角相関に比べ、格段に見通し良く、進められた。更に、当初は、完全結晶での測定を目ざしていたが、副産物として、微量な欠陥の構造についても分離・解析する事ができた。今後は、規模は大きくなるが、これら両者の解析を、別々にではなく、同時に行う必要がある。また、解析の基底に用いる原子状軌道 (AO) の拡がり方を可変パラメータに加えて解析を行えば、あてはめの精度が飛躍的に向上すると思われる。

今回は副産物であったが、[4:1] クラスターは、CoO→Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、即ち NaCl 構造→スピネル構造への変化の基本単位であるので、これに主眼を置いた研究も、今後展開できる。そのためには、測定時間の短縮と、解析法の確立がポイントになる。測定の方は、陽電子の磁気収束により、近い内に、現行の数分の一に短縮できそうである。解析の方も、今後、経験を積む事によって、複雑な“解析”によらずに、2 次元分布図を“読む”事ができるようになるであろう。勿論、理論的取扱いによって、しっかりした裏付けをする事も大切である。

#### 6.4 Na<sub>0.64</sub>WO<sub>3</sub> 中の陽電子消滅

ナトリウムタングステンブロンズ Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> は  $0 < x < 1$  という広い範囲にわたって x の値が変えられ、またそれに応じて物理的な性質も変化する典型的な非化学量論的化合物である。x=0 すなわち WO<sub>3</sub> は絶縁体であり、x の小さなところ (x < 0.25) では、orthorhombic または tetragonal な半導体、x > 0.48 では cubic に近い構造を持つ金属であり、その中間領域では tetragonal な金属となる。ナトリウムタングステンブロンズは、各種のタングステンブロンズの中では結晶も比較的作り易く、ナトリウム濃度に応じて広範な性質を示すために、もっとも良く研究されてきている。x > 0.48 の cubic 相 (この領域における

cubic からのずれは小さいので、以下本稿では cubic として議論する) での伝導電子の出自については、従来 W の 5d, W の 6s, Na の 3p 等の説があったが、NMR の実験や、NaWO<sub>3</sub> (仮想的な cubic 相結晶)、類縁化合物 ReO<sub>3</sub> に対するバンド計算等から W 5d であることが示唆されている。その電子構造については、rigid band model に基づいて理解されているが、光電子スペクトルの解釈などをめぐって、それについての疑念も無いわけではない<sup>13),14)</sup>。Fermi 面については、中性子散乱に現われる Kohn Anomaly の測定が行なわれており<sup>15)</sup>、仮想的な NaWO<sub>3</sub> についてのバンド計算<sup>16)</sup>に従って議論が行なわれている。しかしこの実験では、Fermi 面の一つの寸法についての情報が得られるだけで、全体的な形状が実験的に確認されたわけではない。最近、Benbow 等<sup>17)</sup>は光電子放出スペクトルに現われる振動を、repeated zone における Fermi 面の形状と結びつけて議論しているが、これも、性格的には Kohn Anomaly の実験に近く、Fermi 面の実験的な決定というところまでは至っていない。一方陽電子消滅角度相関の測定、とりわけ二次元角度相関の測定が、Fermi 面構造決定のための有力な手段であることがはっきりしてきている。特にブロンズ系のような不規則系においては、純金属に対する Fermi 面決定の有力な手段である de Haas-van Alphen 効果の測定等が適用できないので、陽電子消滅実験の持つ意味は大きい。この系についても、我々は既に一次元角度相関の測定を行ない、ReO<sub>3</sub> の電子構造との類似性を指摘してきたが<sup>18)</sup>、一次元角度相関の測定ということもあり、得られた情報は十分ではなかったので、今回は二次元角度相関の測定を行なった。本実験は、二次元角度相関測定装置としては世界の第 1 号機である、米国ブランダイス大学の装置を用いて、無機材研からのメンバーも加わって行なわれた。本研究は本来、前述した無機材研における二次元角度相関装置建設のための予備的な実験の一環として企画されたものであったが、諸般の事情のため、無機材研における二次元角度相関装置の建設と同時進行することとなってしまったものである。

試料結晶は熔融塩電解法で育成された。塩の組成は WO<sub>3</sub> 40%, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 60% で、出発物質の純度はともに 99.9% であった。電解温度は 790°C, 電

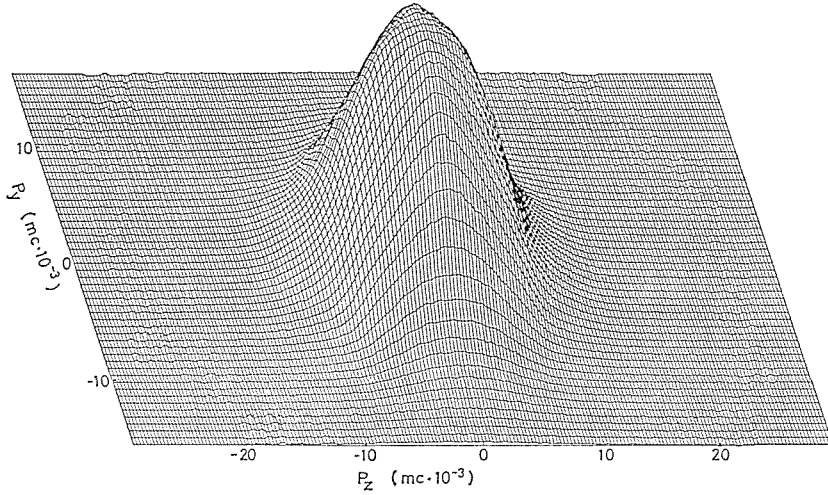


図27 Na<sub>0.64</sub>WO<sub>3</sub>の二次元角度相関.

解電流 5 mA の定電流法を用いた。結晶は育成後、675°C の真空中で24時間以上焼鈍された。結晶の組成は格子定数の測定値  $3.8371 \pm 0.0006 \text{ \AA}$  より決定された。本実験を行なったブランダイス大学の装置は、無機材研のものと同じタイプのものであり、検出器系は片側各々が32個のシンチレーション検出器 (38°×50 mm の NaI(Tl) シンチレーター+RCA 6199 光電子増倍管) より構成され、3.6 mrad×3.6 mrad の格子状に配置されている<sup>19)</sup>。今回採用した分解能は、片側(以後  $p_z$  方向と呼ぶ)が 0.5 mrad, 他方(以後  $p_y$  とする)が 1.5 mrad である。測定は  $p_z$  方向について 0.3 mrad,  $p_y$  方向について 0.6 mrad のステップで行なわれた。試料は一次元角度相関測定に使用したものを更に整形したもので、陽電子の入射面が (100) で、 $p_z, p_y$  が各々  $\langle 001 \rangle, \langle 010 \rangle$  となるようにセットされた。測定は液体窒素温度で行なわれた。線源としては  $^{22}\text{Na}$  および  $^{58}\text{Co}$  が用いられ、陽電子は試料にあたるように磁気収束されている。計数効率は  $^{58}\text{Co}$  163 mCi の場合にカウンター系の中心が  $p_y = p_z = 0$  となっている条件 (32 対が各々試料をはさんで正対している配置) で 10.4 cps,  $^{22}\text{Na}$  の場合は 45 mCi の線源にコリメーターをつけて 10.8 cps であった。 $^{22}\text{Na}$  と  $^{58}\text{Co}$  の崩壊における分岐比を考慮に入れると  $^{22}\text{Na}$  の場合の計数効率がかなり低いようであるが、これは電着によって作成される  $^{58}\text{Co}$  線源と金属箔で密封されている  $^{22}\text{Na}$  線源の内部消滅の多少によるものと推定される。

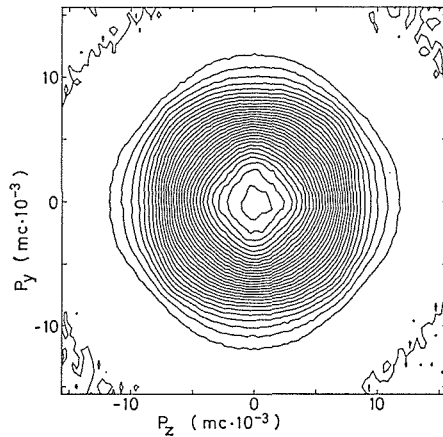


図28 Na<sub>0.64</sub>WO<sub>3</sub>の二次元角度相関.

測定の結果を図27と図28に示す。これは同じ試料に対する  $^{58}\text{Co}$  線源による実験の結果と  $\text{Na}^{22}$  によるものとを加えたものである。当然のことながら両実験の結果は統計的な精度の範囲内で一致している。集積したカウント数は全体で  $2 \times 10^7$ , ピーク付近では一点あたり  $5 \times 10^4$  程度である。Fermi 面の構造についての知見を得るために Lock-Crisp-West (LCW) 法<sup>20)</sup>を用いて解析を行なってみた。LCW 法においては、逆格子点の間隔だけ離れた点に対応する測定値を加算する。

$$I(k_y, k_z) = \sum_{\mathbf{G}} N(\hbar k_y + \hbar G_y, \hbar k_z + \hbar G_z) \quad \dots (9)$$

ここで  $N(p_y, p_z)$  は測定値,  $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。このようにして得られた  $I(k_y, k_z)$  は、独立粒子近似が成立しているとし、更に陽電子は空間的に一様であると仮定すれば、Fermi 面の断

面の形を表わすことになる。また陽電子の分布が一様といった粗い近似が成立していないにしても、満ちたバンドの電子からの寄与を打ち消し合わせ、測定値に現われてくる Fermi 面に由来する構造をきわ立たせるという点でこのようなデータ整理には意味がある。更に cubic 相の物質に対して、今回採用したような試料配置をとると、Fermi 面からの寄与の重なり方がうまくゆくので、比較的強い効果が期待できる。LCW 法を用いた結果を図29に示す。統計的な精度を良くするために、LCW 法の処方に従って重ね合せた後、対称性を利用して  $p_y, p_z$  軸について折り重ねてある。異方性は全強度の 7.1% であり、図 29 の等高線は等間隔に描いてある。射影された Brillouin zone の中心にピークがあり、そこから尾根が (010) と (001) 方向に延びている。 $p_y$  方向と  $p_z$  方向とで同じになっていないのは、 $p_y, p_z$  両方向の分解能に差があるためである。一次元角度相関の測定結果の解析の時にも用いた、3本の円筒が (100), (010), (001) 方向に延びて、 $\Gamma$  点で交差しているという簡単なモデルで図29の結果は定性的には説明ができる。タングステンブロンズの電子構造に関しては、仮想的な cubic 相の  $WO_3$  や  $NaWO_3$ ,  $NaWO_3$  と伝導帯構造の同じ  $ReO_3$  に対してバンド計算が行なわれており、これに基づいて議論が行なわれてきたが non-stoichiometric な  $Na_xWO_3$  については、まだ計算が行なわれていない。ペロブスカイト型化合物  $ABO_3$  の電子構造については、Wolfram のモデル<sup>21)</sup>が簡単な割に、定性的な様子を良く示して

ることが知られている。彼のモデルによれば、伝導帯は  $ABO_3$  の遷移金属 B の  $d$  の  $t_{2g}$  軌道と酸素の  $p$  軌道の anti-bonding 混合により構成され、そのエネルギーは、

$$E_{\alpha\beta}^{(+)} = (E_t + E_{\perp})/2 + \{[(E_t - E_{\perp})/2]^2 + 4(pd\pi)^2(S_{\alpha}^2 + S_{\beta}^2)\}^{1/2} \quad \dots\dots(31)$$

と表わされる。ここで  $\alpha\beta$  は  $xy, yz, zx$  の組で、 $S_{\alpha} = \sin(k_{\alpha} \cdot a)$ ,  $k_{\alpha}$  は波数ベクトルの  $\alpha$  成分、 $a$  は遷移金属 B と酸素との距離、 $E_t$  と  $E_{\perp}$  は  $d t_{2g}$  と  $p$  軌道の対角エネルギー、 $(pd\pi)$  は LCAO の最近接二中心積分である。 $E_{\alpha\beta}^{(+)}$  は各々が波数ベクトルの二つの成分にしか依存しない三つの等価な伝導帯を与える。Fermi 面は(31)式より

$$S_{\alpha}^2 + S_{\beta}^2 = K \quad (\text{定数}) \quad \dots\dots(32)$$

で与えられる。Fermi 面が0.64個の電子を含むように、定数  $K$  を定め、(32)式から求めた Fermi 面の断面の様子を図30に示す。比較のためにスリット系の分解能の影響を含めてある。Wolfram のモデルは定性的には実験値をよく表わしている。図29と図30を比較するとここで用いた  $K$  の値が間違っているとは言えないが、この数値で良いとも断定はできない。実験値と計算値の違いは、計算値の方が構造がシャープに現われていることである。計算値の方には、試料のサイズや、陽電子のもつ熱運動量の影響は考慮されていないが、それだけでは説明つかない程差は大きい。その理由としては、不規則性の影響、Na 濃度の空間

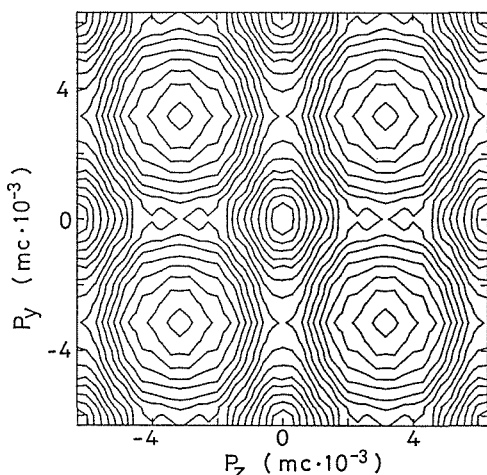


図29  $Na_{0.64}WO_3$  の二次元角度相関についての LCW 処理の結果。

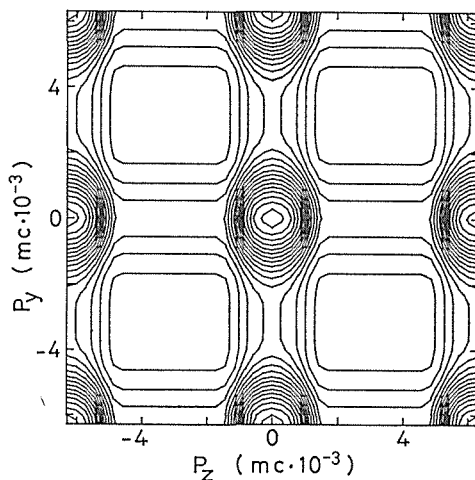


図30 図29に対応するモデル計算値 (本文参照)。

的な不均一性などが考えられる。また  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  は比較的、空間的にはゆるやかな構造になっており、陽電子の分布は一様ではなく、LCW 法の基本仮定を満たしていないので、その影響とも考えられる。これについて結論を出すためには、もっと精度の高い測定と、信頼できる計算が必要であろう。

実験に現われている構造をもっとはっきりさせるために、実験値から等方的な成分を差し引いてみる。差引く分布としては、図28で  $\sqrt{p_y^2 + p_z^2}$  が一定の場所の計数率を平均したものをとる。引き算した結果を図31に示す。実線は正の、破線は負の分布を表わしている。分解能が異方的であるために生ずる見かけ上の効果を相殺するために、 $p_z$  方向には人為的な平滑化を行なっている。この図では  $p_y = p_z = 6.5 \text{ mrad}$  あたりにはっきりしたピークが現われている。このピークは上述の議論から (110) Brillouin zone にある Fermi 面によるものであることは明らかである。但し、同様の構造が (100) に射影された zone では見えていないのが一見したところ奇妙である。これと同様の効果は  $\text{ReO}_3$  についての一次元角度相関の解析の際にも見出されており、伝導電子の性格によるものと推論されていた<sup>22)</sup>。このことを確認するためにもう一つの簡単なモデル計算を行なってみた。簡単のために  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  の伝導電子が W の  $5d$  の電子から成っているとすると、伝導電子からの寄与は、

$$\rho(\mathbf{k}) = |\int \Psi(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2 \dots\dots (33)$$

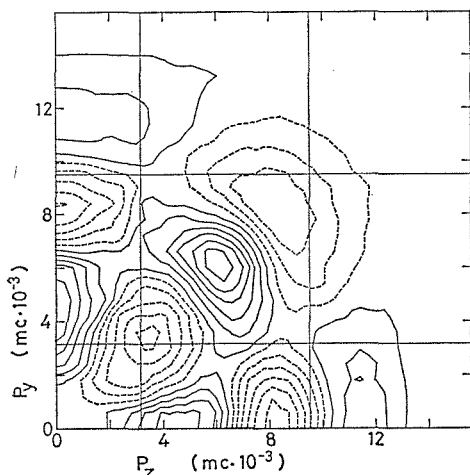


図31  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の二次元角度相関の異方性

と表わされる。ここで  $\Psi(\mathbf{r})$  は W 電子の  $5d-d\epsilon$  の波動関数である。陽電子の波動関数が各電子のまわりで球対称であると仮定すると、運動量空間における異方性は、実空間での異方性と同じ対称性をもつことになり

$$\rho(\mathbf{k}) = |(-i)^l K_{nl}(k) Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k)|^2 \dots\dots (34)$$

となる。ここで  $K_{nl}(k) = \int_0^\pi r^2 R_{n,l}(r) \Psi^*(r) j_l(kr) dr$  である。

更に簡単化して陽電子の分布は均一であるとしてしまい、W の  $5d$  に対する  $R_{nl}(r)$  として Slater 軌道を用いると、モデル Fermi 面からの寄与とその異方性は図32、図33に示すようになる。これはかなり乱暴な近似ではあるが、(110) のまわりには強い構造があるのに、(100) のまわりには現われないことを定性的には説明してくれる。

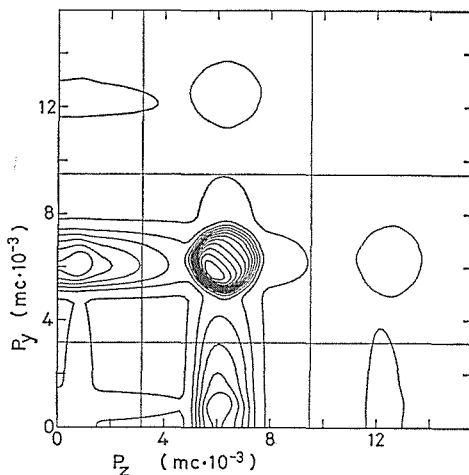


図32 Fermi 面からの寄与(モデル計算).

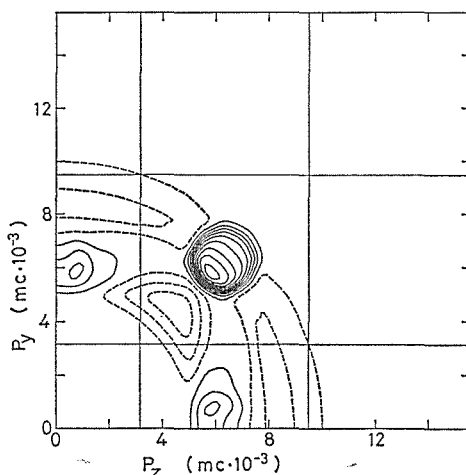


図33 図32の異方性

もっと現実的、定量的な説明するためには陽電子の波動函数および  $W 5 d t_{2g}$  への酸素の  $2p$  状態の mixing を考慮に入れる必要がある。後者については、文献 2) の図 7 から様子を知ることができる。ここでは鉄の  $3 d t_{2g}$  と酸素の  $2p$  の mixing が議論されており、それを無視した場合と比較すると、運動量空間における分布はより広がったものになり、更に干渉項のために振動的な振舞いが現われてくる。これは (010), (001) 軸上の 5 mrad 付近のピークや実験値の方が高運動量領域まで構造が残っていることを説明してくれる。

まとめると、nonstoichiometric な  $Na_{0.64}WO_3$  の単結晶で 2 次元角度相関測定を行なった結果、伝導電子が  $t_{2g}$  的な性格を強く持っており、ジャングリズム型の Fermi 面を作っていることが実験的に示された。

協力を頂いたブランダイス大学陽電子消滅実験グループのメンバーに感謝する。

### 6.5 $V_2H$ 中の陽電子消滅

水素はバナジウムに広い組成域にわたって固溶し、侵入型の合金をつくることが知られている。バナジウムが核融合炉材料の候補者の一つであり、水素の侵入がその場合の大きな問題点となっていることも手伝って、その電子的、機械的性質については広く興味を持たれており、近年研究が急速に進歩している。しかし特に電子的な性質については、純金属の電子構造研究の有力な手段であった de Haas-van Alphen 効果の測定などが、このような系には適用できないこともあって、いまだに不確定の点も多く残っている。陽電子消滅法は、不規則系にも適用できる数少ない電子構造研究手段の一つであり、V-H, V-D 系についても、Hasegawa 等<sup>23)</sup>による  $\alpha$  相の  $VD_{0.68}$  の単結晶に対する、三方位の角度相関測定を含む、研究が行なわれている。今回は  $V_2H$  の単結晶について相変態による電子構造の変化を検出できるかどうかという点に重点をおいて、一次元角度相関測定を行なってみた。

図34に Sahober と Carl<sup>24)</sup> による VH 系の相図を示す。但し相の名称については、Asano 等<sup>25)</sup>に従った。我々の用いた  $V_2H$  の組成では、室温では  $\beta_1$  相、175°C で  $\beta_2$  相、208°C で  $\alpha$  相と変化

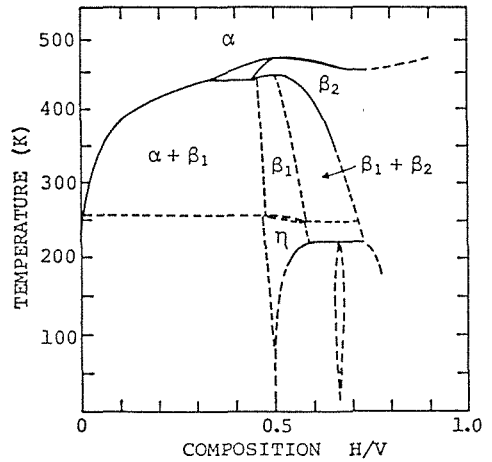


図34 V-H 系の相図

する。水素は bcc のバナジウムの格子に入って侵入型の合金を作るが、低温相  $\beta_1$  相では水素はバナジウムによって八面体的にとり囲まれるサイト (八面体格子間位置) の 1/2 を規則的に占有している。高温相  $\beta_2$  相は水素が八面体格子間位置に確率 1/2 で入る不規則相であり、 $\alpha$  相では水素は四面体格子間位置にランダムに分布している。試料は  $30 \times 4 \times 0.4$  mm 程度の大きさのバナジウム単結晶に引張り応力を加えながら水素をチャージする方法<sup>26)</sup>で得られた単結晶である。角度相関の測定は  $\beta_1$  相の 20°C,  $\beta_2$  相の 180°C,  $\alpha$  相の 220°C, 更に脱水素化の期待できる 280°C, そして室温に戻して再測定という順序で行なわれた。また  $V_2H_{1.1}$  という組成の試料について室温でのみ測定した。測定は、通常の一次元角度相関測定装置を用いて (010) の運動量成分について行なわれ、試料は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  mmHg の真空中に保持された。幾何学な分解能は FWHM, 0.77 mrad であった。分解能がやや悪いのは、試料面が (010) 方位と約 9° の角をなしており、(010) 方位の運動量分布を測定するためには、試料を傾ける必要があったためである。

測定の結果を図35に示す。比較のために Shiotani 等<sup>27)</sup> によるバナジウム単結晶についての角度相関のうち、(100) 方向に対するものを共に示してある。バナジウムについては Shiotani 等により (100), (110), (111) の三方位についての測定が行なわれており、Wakoh 等<sup>28)</sup> によるバンド計算の結果と良い一致を示している。バナジウムでは (100) 方向の運動量分布に顕著な構造が



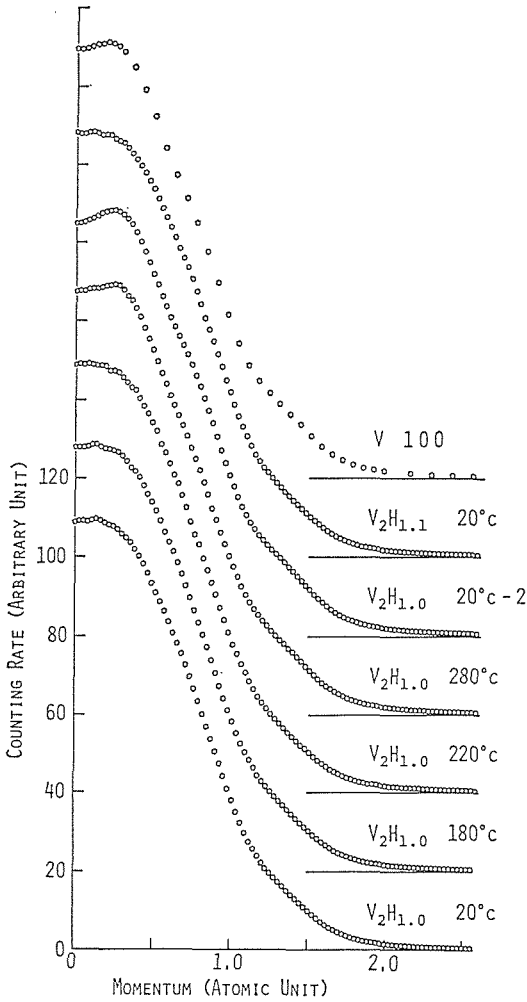


図35  $V_2H$  の一次元角度相関

現われる。角度相関の  $p \approx 0, 0.5, 1.0$  atomic unit (a. u.) あたりに見られる窪みがそれで、これは Brillouin zone の  $\Gamma$  点, N 点, H 点に対応しており、Fermi 面の構造に由来することが明らかになっている。すなわちバナジウムの Fermi 面は、 $\Gamma$  点および N 点のまわりのホールと  $\Gamma$  点を通して (100) 方向に延びるジャングルジム状のホールから成っており、このために、(100) 方向の角度相関には、 $\Gamma$  点, N 点, H 点に対応する位置に窪みが出現することになる。このような観点から  $V_2H$  についての実験値を見なおしてみると、バナジウムでは、はっきりしている窪みが  $20^\circ C$ ,  $180^\circ C$ ,  $220^\circ C$  及び  $V_2H_{1.1}$  の  $20^\circ C$  では見えなくなっている。 $280^\circ C$  及びそれを室温に戻したものでは、かなりはっきりと見えているが、これは脱水素化によるものである。このことは  $280^\circ C$  から室温にも

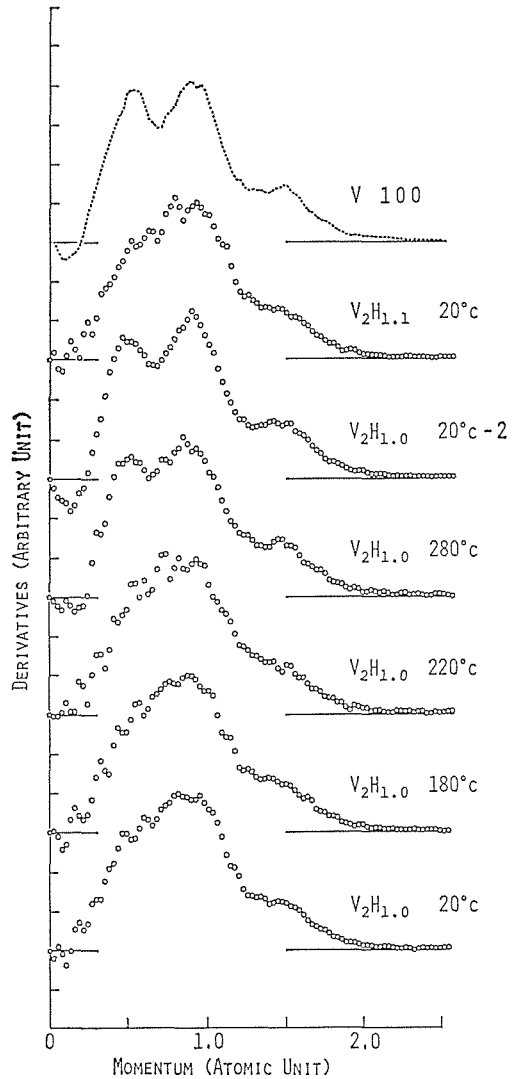


図36  $V_2H$  の角度相関の微係数

どした試料のラウエ写真が (010) 方向で四回対称性を示すことによっても確認されている。構造についてもっとはっきりさせるために、角度相関曲線の微分カーブを図36に示します。ここでは符号を反転してあるので、この図でのピークは、角度相関曲線でもっとも、下向きの傾斜の強いところに対応している。 $V_2H_{1.0}$  の  $280^\circ C$  とそれを室温に戻した時の測定値はバナジウムのものと良く似ており、水素の脱けた効果ははっきりしている。 $V_2H_{1.0}$  の  $10^\circ C$ ,  $180^\circ C$ ,  $220^\circ C$  での測定値は相互に良く似ており、バナジウムで見られる構造が消えてしまっている。 $\Gamma$  点付近 ( $k=0$  近傍) では、その微係数は負にならないまでも、かなり 0 に近く、バナジウムの特徴を残しているのに対し、

0.5~0.6 a.u. の部分では、微分カーブのピークがすっかり無くなっており、N 点に対応する構造が消滅していることを示している。これは、水素化によってバナジウムの Fermi 面のホール、特に N 点のホールが埋められていることを示唆している。この結論は、Hasegawa 等<sup>23)</sup> による  $\alpha$  相  $VD_{0.68}$  の単結晶を用いた実験の結論とも一致している。 $VD_{0.68}$  に対する測定値では、更に  $p=0$  a.u. 付近の構造も不明瞭になってきているが、これは電子数の違いによるものではないかと推定できる。我々の場合においても  $V_2H_{1.1}$  のデータではその傾向が見られる。Mantl と Singru<sup>29)</sup> は  $VH_x$  系で幾つかの組成の試料について 20 K から 500 K までの範囲で消滅  $\gamma$  線の Doppler 幅の測定を行ない、温度による変化は相変態の際に生ずる Dislocation 及び Dislocation loop に陽電子がトラップされるという model で説明できるとしているが、Dislocation が 280°C 位で消滅してしまうとは考え難いこと、相変態なしに実験を行なった Hasegawa 等の実験結果と  $\beta_1, \beta_2$  相から測定していった我々の結果が良く似ていることから、今回測定した変化の全てとは言えないが、主要な部分については電子構造を反映したものと言って良い。また  $V_2H_{0.98}$  の組成の試料について測定した陽電子寿命スペクトルには、10~15%程度の長寿命成分が存在しているが、その温度変化は 350°C 位まで上げて 4%前後と小さく、また温度を上げるとむしろ減少していることから相変態によって誘起される Dislocation に陽電子がトラップされるというモデルには疑問が残る。

まとめると、 $V_2H$  の単結晶について、角度相関測定を行ない、水素からの電子がバナジウムの Fermi 面のホールを埋めているというモデルを支持する結果が得られた。また  $\beta_1, \beta_2, \alpha$  相の相変態にとまらぬ電子構造の変化は、今回の実験で捕捉できるほど大きなものではない。

本研究に用いた試料は高野繁男氏、故赤羽良一氏（当時東大物性研）に作成して頂いたものである。

## 6.6 簡便な陽電子偏極測定法の開発

弱い相互作用におけるパリティ非保存の結果、 $\beta^+$  崩壊によって発生する陽電子が、その運動量ベクトルの方向に部分的に偏極していることは良

く知られている。この事実は、陽電子消滅実験の分野においても、強磁性体中の磁性を担っている電子の運動量分布の測定や、最近では低速陽電子線を利用した表面磁化の研究に応用されている。また放射性同位元素からの陽電子を減速材に入射させて得られる低速陽電子線にその偏極が残っているところから、物質中での陽電子の減速過程研究の手がかりになるものとしても注目されている。この陽電子の偏極は従来幾つかの方法によって測定されてきた<sup>30),31)</sup>。特に比較的エネルギーの低い陽電子に対して用いられてきた方法には、その測定原理に応じて大別すると、次のようなものがあった。

- 1) 散乱における非対称性を利用する方法
  - a) 陽電子と原子核の散乱 (Mott 散乱) を用いる方法
  - b) 陽電子と偏極した電子の散乱 (Bhabha 散乱) を用いる方法
- 2) ポジトロニウム (Ps) の Zeeman Mixing を測定する方法
  - a) 角度相関測定
  - b) 陽電子寿命測定
- 3) スピンに依存する運動量分布を測定する方法

低エネルギー電子の偏極測定にもっとも多用されている Mott 散乱では、陽電子は電子と逆に正の荷電を持っているので、原子核によって反撥され、その結果偏極による散乱の非対称性は小さくなってしまふ。1-b) の方法についても、電子-電子の散乱の場合と違って Pauli 原理が作用しないので陽電子の散乱による差は小さく、いずれも検出効率が悪い。2) の方法は従来から陽電子の偏極測定には多く使用されており、Gerber 等<sup>32)</sup> のような高い精度の測定も行なわれている。しかしながらこの方法には比較的強い磁場を必要とするという制約があり、更に 2-a) の角度相関測定では幾何学的な条件のために偏極の検出効率は低いという問題がある。3) の強磁性体中の電子の運動量分布を測定するという方法は、お互いに平行なスピンを持つ電子・陽電子対は、通常角度相関で測定される  $2\gamma$  消滅ができず、3本以上の  $\gamma$  線を放出して消滅せざるを得ないということに原理をおいている。この方法は古く Hanna と Preston<sup>33)</sup> によって  $\beta^+$  崩壊から生ずる陽電子が偏極してい

ることを実証するのに使われたが、ターゲットとなる物質を磁化するために強い磁場を必要とする上に、角度相関測定 of 幾何学制約から、線源の利用効率が低いという欠点を持っていた。消滅  $\gamma$  線の Doppler 幅測定は一次元スリット角度相関と、同様の運動量に関する情報を、角度相関と比較すると悪い分解能ではあるが、はるかに効率良く与えてくれることが知られている。またこの方法では消滅  $\gamma$  線のスペクトルが測定できれば良いので、角度相関の場合と比較すると、試料や検出器まわりの幾何学的な自由度も大きい。我々は、この Doppler 幅測定を利用して偏極の大きさを推定する簡便な方法を提案し、その有効性を示すための実験を行なった<sup>34)</sup>。

実験装置の模式図を図 37 に示す。Doppler 幅の測定は Hyperco という軟質磁性合金と鉄単結晶について行なわれた。試料は小さな C 字型の電磁石に付けて、その磁気回路を試料が閉じるように配置された。単結晶試料は (100) 面に平行な板状で、図 37 のように置いた時磁化が  $\langle 001 \rangle$  方向になるように整形されている。2 mCi の  $^{68}\text{Ge}$  からの陽電子は頂角が  $18^\circ$  の円錐状に広がって、一定の角度で試料に入射する。 $\gamma$  線検出用には、有効面積  $2\text{ cm}^2$  のイントリンシック Ge 検出器が試料から 4 cm 離れて配置された。バックグラウンドノイズを減らすために Ge 検出器からの信号は、試料をはさんで反対側に置かれた  $3'' \times 3''$  の NaI(Tl) シンチレーション検出器の出力と同時計数され、試料からの消滅  $\gamma$  線であることが確認された上で集積された。試料中での  $\gamma$  線の減衰を小さくするために、試料・電磁石系は Ge 検出器と

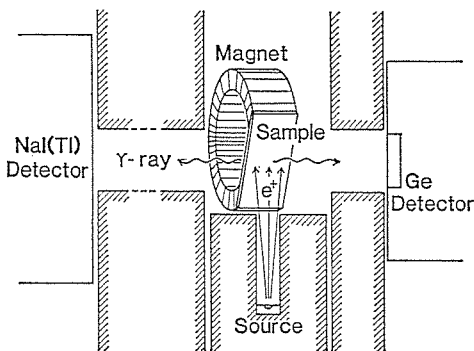


図 37 実験装置の模式図、検出器以外は、真空中に置かれている。斜線をつけた部分は鉛のシールド。

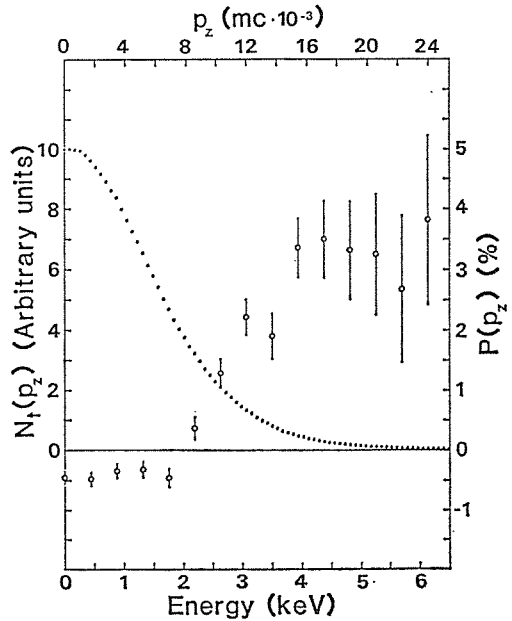


図 38 合金試料中の消滅  $\gamma$  線の Doppler スペクトルと磁場が平行の場合と反平行の場合の差。

シンチレーション検出器を結ぶ方向に対し  $15^\circ$  傾けてセットされている。線源、試料は  $10^{-6}\text{ mmHg}$  の真空中に置かれた。計数回路系のドリフト等の影響を最小限にするため、磁化の方向はシングルボードコンピュータからの指示により 9 分毎に反転された。

合金試料についての実験結果の一例を図 38 に示す。図には磁化の成分が陽電子の運動方向と平行な場合の Doppler スペクトルと、磁化が平行な場合と反平行な場合の差

$$P(p_z) = \frac{N_i(p_z) - N_i(p_z)}{N_i(p_z) + N_i(p_z)} \quad \dots\dots(3)$$

描いてある。ここで  $N_i(p_z)$ ,  $N_i(p_z)$  は各々、磁化の成分が陽電子の運動方向と平行および反平行の場合のスペクトルである。この実験では磁化の方向の陽電子ビームに対する傾き角は  $30^\circ$  である。この実験結果は、Berko と Zuckerman<sup>35)</sup> による鉄についての角度相関の測定結果を、角度相関と Doppler 幅測定 of 分解能の差、および試料を傾けてある点を考慮に入れれば、ほぼ再現している。実験的に観測される差の分布は、陽電子が試料中で減速されて熱平衡状態になった時まで残っている実効的な偏極  $P_{eff}^+$  に比例する<sup>36)</sup>。もしここで  $P_{eff}^+$  が入射陽電子ビームの平均偏極  $P_0^+$

に比例すると仮定すれば、実験の結果は

$$N_i(p_z) - N_1(p_z) = P_0^+ \cdot K \cdot f(p_z) \quad \dots\dots(36)$$

と表記できる。ここで  $K$  は、装置の幾何学的な配置と試料中での depolarization の過程に依存する定数であり、 $f(p_z)$  は、ターゲットとして使った物質の磁性電子の電子構造によって決まる関数である。この方法が陽電子の偏極測定として意味があることを実証するには上式が成立していることを言わなくてはならないが、現実的には、偏極の大きさが既知の陽電子ビームを得るのは非常に難しい。そこで図 37 の装置で、試料面と陽電子ビームのなす角度( $\phi$ )を変化させ、試料中の電子から見た、実効的な偏極を変えて測定を行なった。また、得られた差が上述の効果によるものであることを確認するために、0.35 mm 厚の非磁性の銅箔を鉄合金試料の上に張り付けた測定も行なった。偏極の相対値は実験結果から次の二つの方法で算出された。I) (36) 式の  $f(p_z)$  の函数形を、 $\phi=30^\circ$  の Data を平滑化することにより導き出す。本来  $f(p_z)$  は非常に精度の高い実験か、信頼できる理論値があればそれを用いるべきであるが、本研究では、この方法の有効性を確認するのが目的であり、その意味では  $f(p_z)$  の函数形に誤差があっても許されること、及び利用可能な理論値が無いこと等の理由で簡便法を採用した。相対的な偏極はこのようにして求められた  $f(p_z)$  を用いて (36) 式を実験値に最小二乗フィットすることにより計算された。

その結果を表 9 の I の欄に示す。ここでは  $\phi=30^\circ$  の場合の値を 1.0 に規格化している。表に示した誤差は純粹に統計的なもので、熱平衡に達した後の偏極  $P_{eff}^+$  が入射ビームの偏極  $P_0^+$  に比例するとした事等による誤差は含んでいない。II) 更に簡便な方法として、差の分布の和  $\sum(N_i(N_z) - N_1(p_z))$  を低運動量領域 ( $|p_z| < 1.7 \text{ keV}$  相当) と高運動量領域 ( $2.1 \text{ keV} < |p_z| < 6.5 \text{ keV}$  相当) で求めてみる。(36) 式によればこれも  $P_0^+$

$K$  に比例しているはずである。この方法で決定した偏極値を表 9 の II に示す。陽電子の入射角を  $30^\circ$  から  $60^\circ$  へ変えたことによる、偏極の変化 0.59, 0.60 は、予想された値  $\cos 60^\circ / \cos 30^\circ = 0.58$  と良く一致している。また銅に対する測定値は実験誤差の範囲内で 0 であった。これにより、この方法が偏極の相対値を評価するのに有効な手段であることは確認できた。II) の方法の方が統計的な誤差がやや大きい、この方法は一度スペクトルを測定しておけば、その後はスペクトル全体をとらなくても、シングルチャンネルアナライザーとカウンターだけでも偏極値を評価できるという点ではなはだ、簡便である。

鉄単結晶については、試料が小さかったので、測定は試料の傾斜角  $\phi=45^\circ$ 、陽電子ビームの広がり  $14^\circ$  という条件で行なわれた。この結果は、合金の場合と良く似ているが、高運動量部分  $|p_z| > 4 \text{ keV}$  での  $P(p_z)$  の低下が合金の場合より急になっている。ビームの偏極の絶対値  $P_0^+$  を求めることは、減速過程での depolarization についての正確な知識が要求されるために、非常に難しく、今回は試みられなかった。

この方法の特徴は、他の偏極測定の方法と比較して簡便であること、測定効率が良いことにある。この方法では試料を磁化させるために磁気回路は閉じており、大きな電磁石を用いなくてターゲットを磁化できる。また Doppler 測定ということで、ターゲット、検出器の空間的配置は比較点自由であり、低速陽電子線の実験などと組合わせて測定するのに有利である。但し低速陽電子線を用いる実験では電磁石のデザインをもっと注意深く行なったり、場合によっては、額縁型に整形した単結晶を用いる等の工夫により、漏洩磁場を最小にする必要がある。本研究も、低速陽電子の偏極測定を目標として当初企画されたが、時間の都合で、そこまで到達できなかった。Ps の寿命測定から偏極を求める方法も、低速陽電子線の偏極測定に適用され、良い結果が得られているが<sup>37)</sup>、その装置は通常のビーム装置に簡単に取り付けられるようなものではない。今回の方法によれば、試料の配置を変えることにより、偏極の transverse な成分だけでなく longitudinal な成分も測定できる。測定効率についていうと、今回我々が用いた Ge 検出器は planer-type のもの (ORTEC 社

表 9 実験条件と偏極の相対値

Sample	Fe alloy	Fe alloy	Cu
Tilt angle	30°	60°	30°
Total counts	7.6 × 10 <sup>6</sup>	6.3 × 10 <sup>6</sup>	7.4 × 10 <sup>6</sup>
Relative polarization I	1.0 ± .04	.59 ± .05	.06 ± .05
Relative polarization II	1.0 ± .05	.60 ± .06	.02 ± .05

HPGe Low Energy Photon Spectrometer) であったため、光電ピークの検出効率はかなり低く、今回の配置で、試料に入射する陽電子のうち Doppler 幅の計数に寄与しているものは  $10^{-4}$  程度である。しかしながら現在市販されている同軸型の Ge 検出器を利用すればこの効率は  $\sim 10^{-2}$  に上げることができ、総合的な偏極の測定効率は Gerber 等<sup>32)</sup> による Ps-timing 法による方法と同程度にできる。またこの方法は偏極の測定だけでなく、高運動量領域でのスピンの依存した電子の運動量分布の研究にも有効であることも指摘しておきたい。

本研究は米国ブランダイス大学において行なわれたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) L.F. Mattheiss: Phys. Rev. **5**, 290 (1972).
- 2) T. Chiba: J. Chem. Phys. **64**, 1182 (1976).
- 3) F. Herman, S. Skillman: Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- 4) R.E. Watson: Phys. Rev. **111**, 1108 (1958); *ibid.* **119**, 1934 (1960).
- 5) J.C. Slater, G.F. Koster; Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- 6) T. Chiba, G.B. Dürr, W. Brandt; Phys. Stat. Sol. (b) **81**, 609 (1977).
- 7) P.W. Anderson; Phys. Rev. **181**, 25 (1969).
- 8) J. Hugel, C. Carabatos, F. Bassani, F. Casula; Phys. Rev. B **24**, 5949 (1981).
- 9) O. Aikala, T. Paakkari, S. Manninen: Acta. Cryst. A **38**, 155 (1982).
- 10) B. Fisher, D.S. Tannhauser: J. Electrochem. Soc. **111**, 1194 (1964).
- 11) C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, M.J. Norgett, A.M. Stoneham: Phil. Mag. **40**, 161 (1979).
- 12) T. Chiba, T. Akahane, N. Tsuda; Proc. 5th Intern. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka 1975, ed. by R.R. Hasiguti and K. Fujiwara (The Japan Institute of Metals, Sendai 1979). pp. 653., A. Fujimori, T. Chiba, N. Tsuda: Appl. Phys. **25**, 135 (1981).
- 13) G.K. Wertheim and J.N. Chazalviel, Solid State Commun. **40**, 931 (1981).
- 14) H. Höchst, R.D. Bringans and H.R. Shanks, Phys. Rev. B **26**, 1702 (1982).
- 15) W.A. Kamitakahara, B.N. Harmon, J.G. Taylor, L. Kopp, H.R. Shanks and J. Rath, Phys. Rev. Lett. **36**, 1393 (1976).
- 16) L. Kopp, B.N. Harmon and S.H. Liu, Solid State Commun. **22**, 677 (1977).
- 17) R.L. Benbow, M.R. Thuler and Z. Hurych, Phys. Rev. B **25**, 7097 (1982).
- 18) T. Akahane, K. Uchida, T. Chiba and N. Tsuda Positron Annihilation, Proceedings of 5th Int. Conf. on Positron Annihilation. Eds. R.R. Hasiguti and K. Fujiwara P. 649 Japan Institute of Metals. Sendai (1979).
- 19) S. Berko, *ibid.* p. 65.
- 20) D.G. Lock, V.H.C. Crisp and R.N. West, J. Phys. F, **3**, 561 (1973).
- 21) T. Wolfram, Phys. Rev. Lett. **29**, 1383 (1972).
- 22) T. Akahane, T. Chiba and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 815 (1979).
- 23) M. Hasegawa, S. Koike, M. Hirabayashi, H. Asaro and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, **46**, 481 (1979).
- 24) T. Schober and A. Carl, Phys. Stat. Sol (a) **43**, 443 (1977).
- 25) H. Asano, Y. Abe and M. Hirabayashi, Acta Met. **24**, 95 (1976).
- 26) 高野繁男, 小島日出夫, 金属物理セミナー, 4巻 277 (1980).
- 27) N. Shiotani, T. Okada, T. Mizoguchi and H. Sekizawa, J. Phys. Soc. Japan, **38**, 423 (1975).
- 28) S. Wakoh, Y. Kubo and J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan, **38**, 416 (1975).
- 29) S. Mantl and R.M. Singru, Phys. Rev. B **19**, 1391 (1979).
- 30) L.A. Page, Rev. Mod. Phys. **31**, 759 (1959).
- 31) A. Rich, Rev. Mod. Phys. **53**, 127 (1981).
- 32) G. Gerber, D. Newman, A. Rich and E. Sweetman, Phys. Rev. D, **15**, 1189 (1977).
- 33) S.S. Hanna and R.S. Preston, Phys. Rev. **105**, 1656 (1957).
- 34) T. Akahane and S. Berko, in Positron Annihilation, Proceedings of 6th Int. Conf. on Positron Annihilation eds. P.G. Coleman et al (North-Holland, 1982) p. 874.
- 35) S. Berko and J. Zuckerman, Phys. Rev. Lett. **13** 339 (1964). Phys. Rev. Lett. **14**, 89 (1965).
- 36) S. Berko and A.P. Mills Jr., J. Physique **32**, C1 287 (1971).
- 37) P.W. Zitzewitz, J.C. Van House, A. Rich and D. W. Gidley, Phys. Rev. Lett. **43**, 1281 (1979).

## 7. 光パルス法による化合物半導体の研究

### 7.1 序論

材料の開発や合成,あるいは材料の評価のために光学的方法を活用する場合が増えているが,今までは主として材料のエネルギー的構造即ちエネルギー準位に関心が置かれていたために,それに関する研究が多かった.しかし光励起状態を活用する材料(光機能材)の開発,設計にはあきらかにこれらの研究だけでは不十分である.具体的にレーザー材を設計する場合を考えてみよう.波長数100 nmのレーザー光が欲しいという要求がある場合を考えよう.従来の方法を使用して適当なエネルギー準位を有している材料が見つかったとしても,これがレーザー材として適当であるかどうかは分からない.なぜなら光励起により材料内に注入された励起が目的とする準位にレーザー発振が可能な程度到達できるかどうか分からないからである.したがって静的なエネルギー準位の決定の外に励起が準位間をどの様に緩和していくのかという動的側面を知る必要がある.同様のことはすべての光機能材の設計に対して言える.以上の簡単な例で光励起緩和過程の研究の重要性は容易に理解することができると思うが,問題はいかにして調べるかである.おそらく一番強力な方法は超短時間光パルスに対する材料のパルス応答関数を調べることであろう.幸いにして最近の著しいレーザー技術の進歩により1 ps(ピコ  $10^{-12}$ )を割る光パルスが現実のものとなってきた.そこで我々はこのレーザー技術を当所に導入し,これを用いた研究により,発光材,レーザー材,光双安定超高速スイッチング素子,高速応答シンチレーター等の開発,設計に役立つ情報を提供しようとしている.

以下に当所に導入したピコ秒レーザーシステムの説明及び材料のパルス応答関数を測定する装置の説明,またこれらのシステムを用いて研究した2~3の結果の簡単な報告を順を追って行なう.

### 7.2 ピコ秒光パルス発生源としてのモード同期色素レーザー

一般にピコ秒の光パルスを発生させるためには“モード同期”という現象を起させる技術が使われている.我々が分光用の光源として使用する色素レーザーにモード同期を実現する方法はいくつかあるが,我々は現在シンクロナスポンピングという方法を採用している.我々の場合まず励起源である連続発振アルゴンレーザー(514.5 nm)に光音響素子を用いてモード同期をかける.出力光は時間幅~200 psの高速繰り返しパルスになる.これで色素レーザー(通常ローダミン系の色素を使用)を励起する.この時色素レーザーの共振器の長さを調節してレーザー光が共振器内を往復する時間とアルゴンレーザーの光パルスの繰り返し周期とが一致するようにする.(即ちシンクロナスに励起する.)すると色素レーザーにモード同期がかり,アルゴンレーザーとタイミングのあった時間幅の狭い光パルスだけが色素レーザー内で成長する.この様にして繰り返し周波数がアルゴンレーザー光のそれと同じである超短時間幅の光のパルス列が生成する.このモード同期法の特徴は非常に安定した超短光パルスが高い変換効率(出力パワーと入力パワー比)で得られることである.更にこの方法によると多種の色素に容易にモード同期をかけられるため全体として発振波長の変換範囲が非常に広くとれるという特徴も兼ね備えているために,広範な物質の励起緩和過程の精密測定には理想的な光源である.反面,励起を行なっているモード同期アルゴンレーザーの出力光パルスの時間幅が~200 psとかなり広いことにより,得られる色素レーザーの出力パルス光の時間幅は通常2~3 psが限度となっている.ローダミン系の色素を交換して使用することにより,現在550 nm~680 nm及びその2倍波である275 nm~340 nmの範囲の波長の短時間光パルスを容易に発生できる.

シンクロナスポンピング法の特徴の一つである

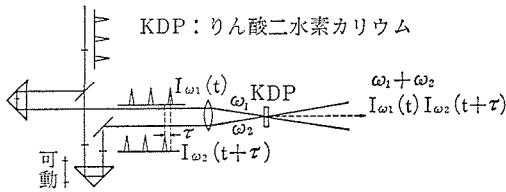


図1 相関計の原理

変換効率の高さは物性研究を行う際に単に高出力のレーザー光が得られること以上の意味をもっている。すなわち一台のアルゴンレーザーで二台以上の色素レーザーを同時に励起できることにより幅広い研究が可能となるからである。ここでは二台の色素レーザーを同時に励起する場合の話をしよう。二台の色素レーザーを励起する際に2通りの方法が考えられる。一つは色素レーザーを並列に配置して、波長の異なった2つの同期のとれたピコ秒パルス列を得る方法であり、他方は2台を直列に配置し、より短時間幅の、より長波長の光パルスを発生させる方法である。それぞれの配置で行なった実験結果を以下に示めすが、その前にパルスの観測法を説明しよう。

一般的に 100 ps 以下の光の パルス を通常の電気回路系で測定することは困難である。良く用いられるのが“相関計”である。その原理を図1を用いて説明しよう。2つの測定光の一方の光路長を変化させることにより遅延時間 $\tau$ を与える。(0.3 mmの光路長変化が 1 psの遅延に対応する。)そして両者を重ね合わせて、非線形光学結晶(我々の場合は KDP)の中を通過させる。発生する和周波数の光の強度は2つの光の強度の積に比例するので、和周波数の光の強度を $\tau$ の関数として記録すれば、元の2つの光パルスの時間幅に関する知識が得られる。これは光パルス間の相関を調べる方法であり、実際の波形を直接測定する方法ではないが、極限的現象の観測装置としては安価に作製出来るのでよく使用されている。特に2つの光として同じ光を2つに分けたものを使う場合を“自己相関計”と呼び、現在 1 ps 以下までの時間を測定できる殆んど唯一の計測器である。我々も特製の相関計を作り、使用している。

7.2.1 並列配置型色素レーザー<sup>1)</sup>

色素レーザーとして DCM レーザー(発振波長 610~710 nm)を使った実験を行なった。実験配置のブロック図を図2に示す。モード同期アルゴ

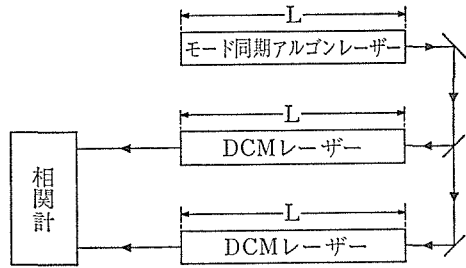


図2 並列配置型色素レーザーシステムの実験配置図

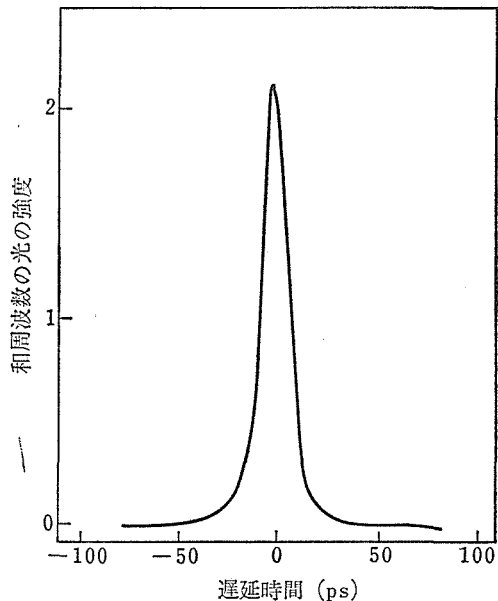


図3 2つの DCM 色素レーザーの出力パルスの相関曲線

ンレーザーの出力光を2つに分けて、2つのDCMレーザーを同時に励起する。色素レーザーからは異なった波長で同期のとれた、ピコ秒光パルス列が発生している。相関計で測定した相関曲線を図3に示すこの時のアルゴンレーザーの出力パワーは 700 mW である。波長選択素子としては、1枚構成の複屈折フィルターを使用している。各色素レーザーの出力パルス幅は~3 ps であるが、2台の色素レーザーの相関曲線は~15 ps の幅をもっている。これは各々のパルスの時間幅は狭いがお互同志が多少のジッターをもっているために生じている。この方法の特徴は2つの光パルスの波長を自由に変えられることにある。したがって一方の光パルスで物質を励起して、系の乱れの時間変化を遅延装置を通した他方の光で検出する方法である“励起検出法”の光源に最適である。現在は

励起検出法を用いて CdSe 中の電子正孔プラズマの動的挙動を調べている。

7.2.2 直列配置型色素レーザー<sup>2,3)</sup>

近赤外の色素レーザーはその励起帯の関係から直接アルゴンレーザーで励起するよりはローダミン6G色素レーザー光で励起する方が効率的である。更にこの場合には励起パルス幅がすでにピコ秒台であるから2段目の色素レーザーの出力パルスはより狭いパルス幅を期待でき一石二鳥である。2段目の色素としてオキサジン1を使用し、ローダミン6Gレーザー光でシンクロナスに励起し、モード同期を起こさせた場合について述べよう。(図4参照)

自己相関計で測定したオキサジン1色素レーザーの出力パルス光(波長742nm, 平均出力パワー24mW)の自己相関曲線を図5に示す。アルゴンレーザーの励起パワーは800mW, ローダミン6G色素レーザー(610nm, パルス幅~5ps)の平

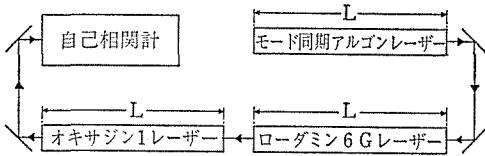


図4 直列配置型色素レーザーシステムの実験配置図

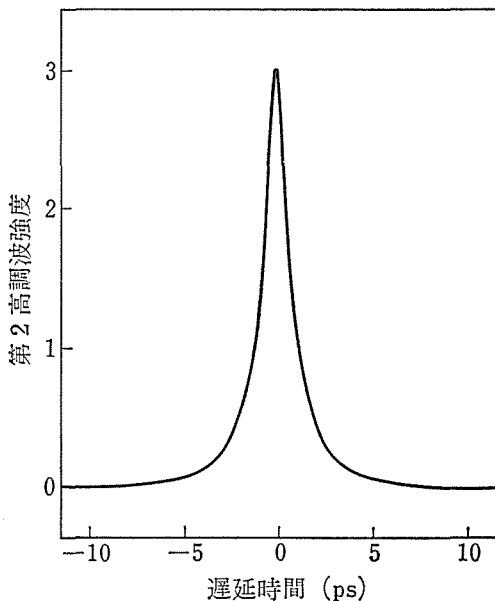


図5 オキサジン1色素レーザーの出力パルスの自己相関曲線

均出力パワーは160mWの条件で測定した。波長選択素子としては1枚構成の複屈折フィルターを使用している。鋭い、滑らかな自己相関曲線は、オキサジン1色素レーザーが完全なモード同期動作を行っており、出力光は単一パルスであり、雑音といえる不規則なパルス光を伴っていないことを示している。この自己相関曲線はある時間に急速に立ち上がり、以後0.7psで指数関数的に減衰していくパルス波形を仮定して計算した自己相関曲線とよい一致を示している。したがってこの光パルスの半値幅は0.7psと結論できる。この時のレーザー光のスペクトル幅は0.6nmであったので、パルス幅とスペクトル幅の積は~0.23となり、不確定性原理により決まる限界値0.11にかなり近い。このような光パルスは波長範囲710~770nmで発振可能であった。以上に示した様に直列励起法は可変波長領域の拡大、超短時間光パルスの発生に非常に有効な方法である。

7.2.3 シンクロナス励起モード同期色素レーザーの動作に関する理論的解析<sup>4,5,6,7)</sup>

シンクロナス励起モード同期色素レーザーの出力パルス波形と出力は共振器の長さの調節に対して非常に敏感である。この依存性を理論的に検討するためにモデル解析を行なった。計算は利得G(t)に対するレート方程式

$$\frac{dG}{dt} = \frac{dG_p}{dt} - I(t)G \quad \dots\dots(1)$$

と色素パルスエンベロップv(t)の定常条件

$$\frac{1}{\omega_c^2} \frac{dv^2}{dt^2} + \delta \frac{dv}{dt} + (G-L)v = 0 \quad \dots\dots(2)$$

を数値的に解くことによって行なった。ここでdG<sub>p</sub>/dtは励起パルスによるGの増加率を表わし

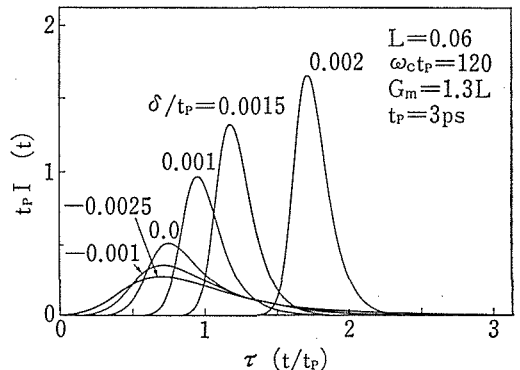


図6 出力パルス波形のδ依存性



ており、 $I(t) \propto v^2(t)$  である。また  $L$  は共振器損失、 $\omega_c$  は共振器内バンド幅を表わしており、 $\delta$  は励起パルスの周期と色素パルスの共振器内の往復時間の差を表わしている。励起パルスの形状が半値幅 5 ps のガウシアンでピーク強度  $G_m$  が 1.3L の場合の色素パルスの  $\delta$  依存性を図 6 に示す。  $L = 0.06$ 、 $\omega_c = 40 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$  にとってある。これら

のパラメータの値は上記の直列励起型の色素レーザーのものを使用している。(時間の原点は励起パルスのピーク位置にとっている。)計算されたパルスの形状は立ち上がりが鋭く、立ち下がりが比較的ゆっくりした波形になっている。 $\delta$  が負の場合はピーク値が小さく、幅の広いパルスであるが  $\delta$  が正になるとパルス幅は狭くなり、ピーク値は大

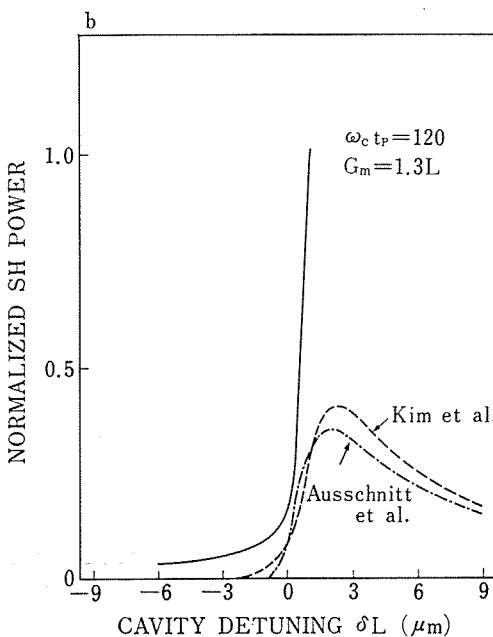
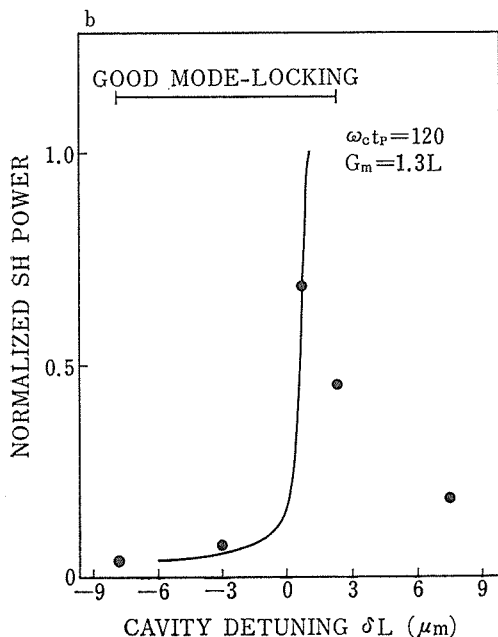
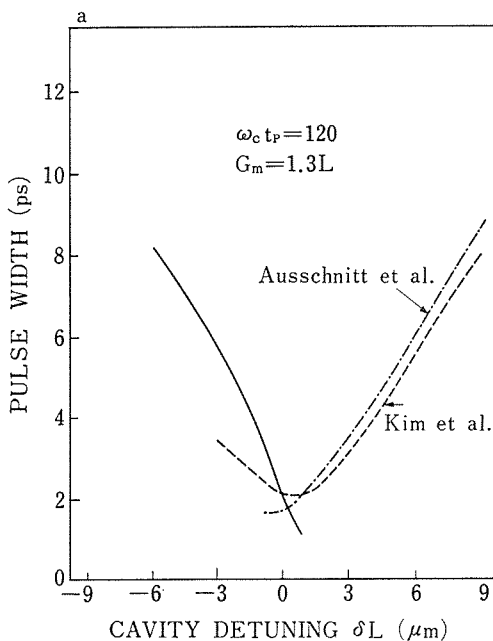
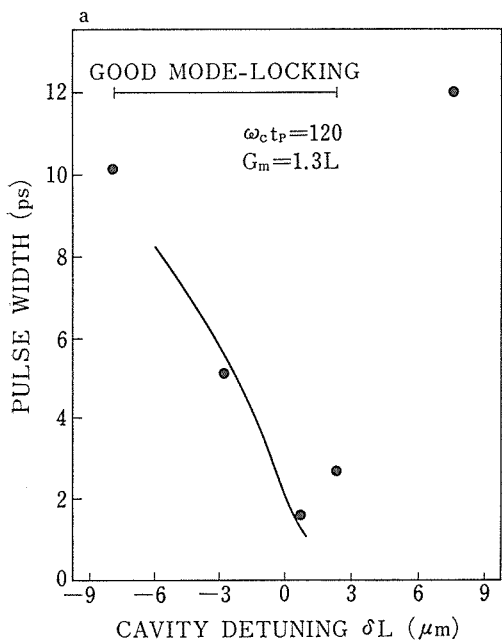


図 7 出力パルス波形の  $\delta L$  依存性の理論と実験の比較

図 8 出力パルス波形の  $\delta L$  依存性の厳密解と近似解の比較

きくなる。しかし  $\delta$  が  $2/\omega_c\sqrt{G_m-L}=6.72 \times 10^{-15}\text{sec}$  より大きくなると解は得られなくなる。この値を直列励起型の配置で行なった実験と比較してみよう。 $\delta$  と共振器長の変化  $\delta L$  とは  $\delta=2\delta L/c$  の関係があるので  $\delta L$  に対する変化について調べる。図7にパルス幅と第2次高調波の強度の  $\delta L$  依存性を示す。実線が理論値、黒丸が実験値を示している。実験でモード同期が完全にかかっている領域を横線で示してある。モード同期がかかっている領域では絶対値及び  $\delta$  依存性とも実験と理論はよい一致を示している。このことはレート方程式を用いた解析法が幅が 1 ps 程度の色素パルスに対しても使用できるということを示している。

ここでは連立微分方程式(1), (2) の厳密解を得るためにこの方程式を数値的に解いたが簡単に  $\delta$  依存性などの傾向を調べるために色素パルスの形状をガウシアンにとり、利得 G を時間 t の2次までのべきに展開して解く方法がある。この方法を使用すると式(1), (2) はそれぞれ代数方程式に変換されるので、計算時間は著しく短縮される。利得の展開の仕方によって2通りのモデルが提案されているが計算結果はお互いに違い違っている。そこで我々が求めた厳密解とこれらの近似解

を比較して、どちらの近似解がより正しいか調べてみた。2通りの近似法は Kim 等<sup>4)</sup>及び Ausschmitt 等<sup>5)</sup>によって提案されているが、これらの近似法で解いた解と数値的に解いた厳密解の比較を図8に示す。両方の近似解とも  $\delta$  が  $6.72 \times 10^{-15}\text{sec}$  より大きくなると解が得られなくなるということを再現できていない。その点では両方ともあまりよい解法とは言えないが、パルス幅が最小になる  $\delta L$  の値や第2次高調波の強度及びパルス幅の  $\delta L$  依存性などを見ると Kim 等によって与えられたモデルの方がやや近似がよいと言える。

### 7.3 時相関単光子計数法<sup>3)</sup>

ここでは発光現象に関与する固体の励起緩和現象を、発光現象を観測して研究する。励起をパルス的に行ない、発光強度の時間的変化あるいは発光スペクトルの時間的変化(時間分解発光スペクトル)を観測する。そのデータを解析し励起緩和過程を解明する。この際に問題となるのは固体からの発光は、その時々刻々の変化を測定しようとするレーザの様な高輝度な光源で励起しても強いものではないということである。発光を強くしようとして励起強度を上げると、今度は強励起

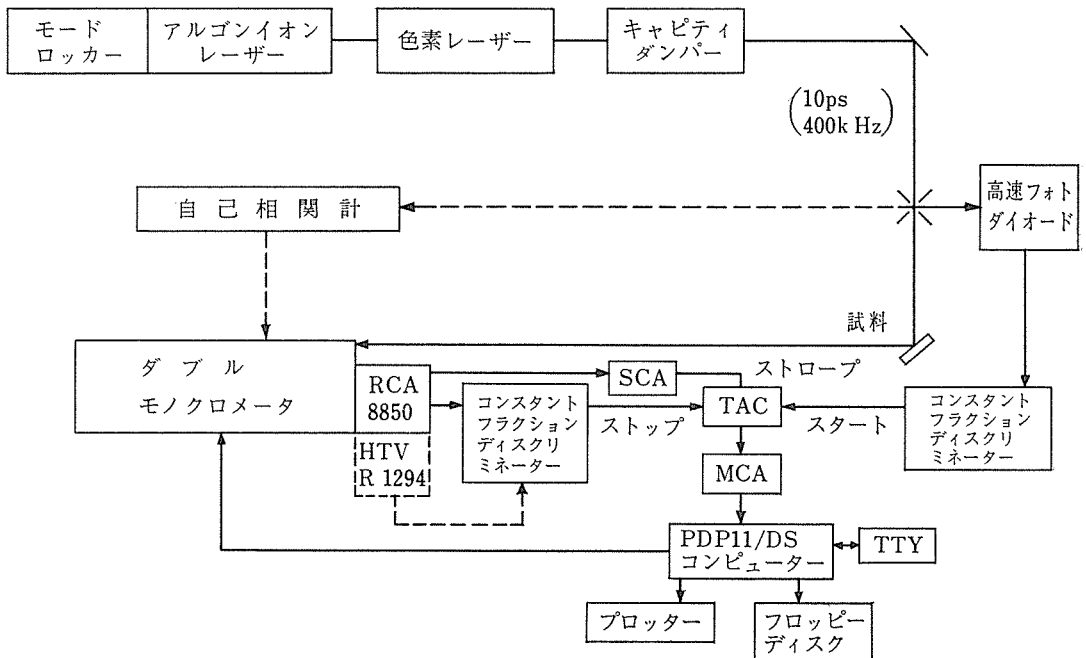


図9 ピコ秒時間分解装置(ピコ秒パルスレーザー光源と時相関単光子計数装置)の構成

したことにより各種の非線型現象が固体中に生じて、この現象による発光によって実際に測定したい発光現象が隠されてしまう。したがって励起強度はあまり高くせずに、観測系に様々な工夫をして測定を行う必要がある。ここでは少々時間分解能は悪い(～100 ps)が非常に高感度で、ダイナミックレンジが広い方法である時相関単光子計数法を使用して研究を行なった例を報告する。この計数法と前記のモード同期色素レーザーを組み合わせたシステムのブロック図を図9に示す。このシステムの特徴は (i)時間分解能は～400 ps (ただしチャンネルプレート型の光電管を使用した場合には～100 ps) であるが極めて弱い光を測れる。

(ii) 測定精度が高く、ダイナミックレンジが広い。(iii) 時間的な変化のみでなく定常的な微弱光の処理システムとして使用できる等である。このシステムを用いて、CdSe, GaSe の励起緩和過程を調べた結果を以下に示そう。(BN に関する結果は既に無機材質研究所研究報告書第27号に述べられている<sup>9)</sup>。)

### 7.3.1 CdSe の励起子の動的挙動

CdSe は 1.8415 eV のバンド・ギャップをもつ直接遷移型半導体である。(図10 参照) 低温においては光励起で生じた電子と正孔は互いにクーロン力で結合して安定化しバンド・ギャップのエネルギーより小さいエネルギーの状態 (1.8258 eV) になる。この状態は(自由)励起子と呼ばれている。更に、励起子は結晶中の欠陥と化学結合をし

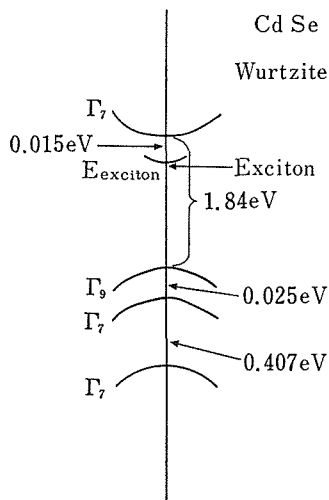


図10 Γ点近傍の CdSe のエネルギーバンド構造

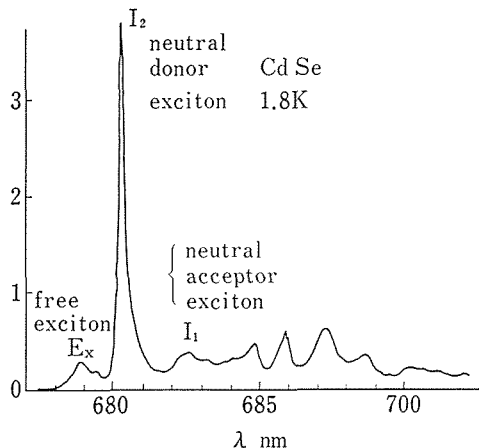


図11 高純度 CdSe 結晶の 1.8K における発光スペクトル

て束縛され安定化する。その状態は束縛励起子と呼ばれている。高純度 CdSe 結晶の低温における発光スペクトルの一例中に自由励起子及び束縛励起子のエネルギー位置を示す(図11)。光励起された電子正孔が結晶内で各種の相互作用を経験して、自由励起子、束縛励起子と変化していく過程を動的に調べることがここでの目的である。

#### 7.3.1.1 CdSe の束縛励起子の寿命

励起子が結晶中の不純物に束縛された状態は束縛励起子と呼ばれている。束縛励起子の輻射寿命(光となって消滅する時間)は励起子のそれに比較して2～3桁短くなるのが理論的に予測されており<sup>10)</sup>、低温における光励起緩和過程の中心的役割を果たすと考えられている。すなわち光励起により作られた励起子は不純物に捕獲され、そこで発光、消滅する過程が主な緩和チャンネルである。更に最近この寿命の短かさに着目して光双安定性高速スイッチング素子を束縛励起子状態を使って作ろうという試みがなされた。しかし束縛励起子の寿命を実際に測定した例はまだほとんどない。主な理由は寿命が短かく且つ発光強度が弱すぎ、発光強度の時間変化の測定が困難であるということにある。時相関単光子計数法を使用して、CdSe の中性ドナー及びアクセプターに捕獲されている束縛励起子(それぞれは I<sub>2</sub> 及 I<sub>1</sub> が束縛励起子と名付けられている。)の寿命測定を行なった。モード同期色素レーザーとしては R 101 レーザー(発振波長 620～690 nm)を使った。

1.8 K における高純度 CdSe の I<sub>2</sub> 束縛励起子の

発光の時間変化の測定結果を図12に示す。時間応答曲線の形状は励起する光のエネルギーに依存している。自由励起子のエネルギー (1.8258 eV) より大きいエネルギーで励起した場合 (図12 a) は応答曲線の立ち下りは自由励起子のそれ (図12 b) と完全に一致している。これは束縛励起子状態は自由励起子状態を経由して生成され、かつこの生成時間 (自由励起子の寿命) が束縛励起子の寿命より長いことを示している。したがって束縛励起子の寿命は立ち上りに現われる。束縛励起子の寿命を通常のように立ち下りに見るためには自由励起子のエネルギーより下で束縛励起子の励起帯を直接励起する必要がある。1.8246 eV の光で励起した結果を図12 c に示す。この結果より、CdSe の  $I_2$  束縛励起子の寿命は 0.5 ns と決定できる。発光の時間応答曲線の立ち下りより束縛励起子の寿命を測定するには上記の方法以外では不純物濃度が高く、自由励起子の寿命が束縛励起子の寿命より充分短い結晶を使用する方法がある。我々はこの方法も試みた。使用した試料の発光スペクトルを図13に示す。この結晶では  $I_1$ ,  $I_2$  線が強く、自由励起子線はほとんど観測されない。また励起子が束縛される中性のドナーが結晶中に2種類存在することにより、 $I_2$  線は2本観測される。 $I_2$  線

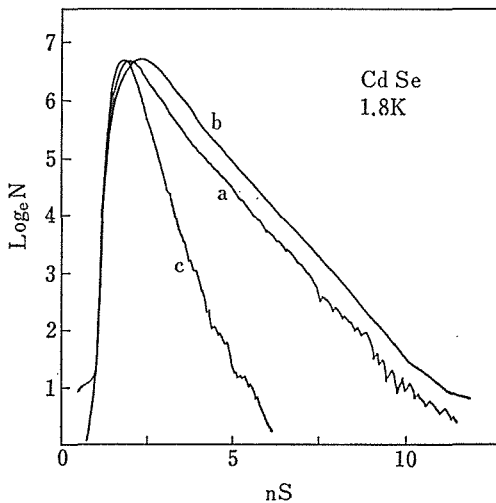


図12 高純度 CdSe 結晶の自由励起子と  $I_2$  束縛励起子の発光の時間変化。  
a, b は励起エネルギーが 1.8379eV の自由及び束縛励起子に対する曲線を示している。C は励起エネルギーが 1.8246eV の場合の束縛励起子に対する曲線である。

と  $I_1$  線の時間応答曲線を図 14 に示す。  $I_1$  状態の寿命は 0.8 ns,  $I_2$  状態の寿命は 0.5 ns と決定できる。

半導体中で不純物に浅く捕えられた束縛励起子の寿命を求める一般式が Rashba 等<sup>10)</sup>によって与えられている。Rashba 等の理論は励起子と不純物の相互作用ポテンシャルを  $\delta$  関数にとった簡単なものであるが、式の単純さと実験値との一致が比較的よいなどの理由でよく使われる。我々もこの式を使って CdSe の束縛励起子の寿命を計算した。Rashba 等の理論によると束縛励起子の寿命  $\tau$  は

$$\tau = \frac{36\pi\lambda^2 V}{n} \left( \frac{\hbar^2}{2ME_B} \right)^{-2/3} \frac{1}{f_{ex}} \quad \dots\dots(3)$$

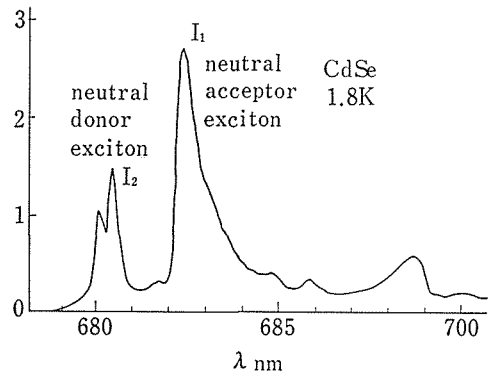


図13 不純物濃度が高い、CdSe 結晶の 1.8K における発光スペクトル。

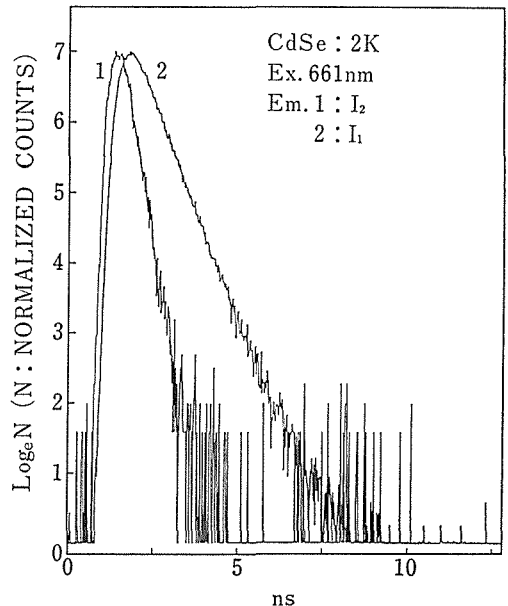


図14 不純物濃度が高い、CdSe の  $I_2$  及び束縛励起子の発光の時間変化。

と表わされる。ここで $\lambda$ は束縛励起子線の波長(cm),  $n$ は屈折率,  $V$ は結晶の単位胞の大きさ,  $E_B$ は束縛励起子の結合エネルギー,  $M$ 及び $f_{ex}$ はそれぞれ励起子の重心の質量と振動子強度である。CdSeに対するパラメーターを使用して, 計算すると $I_1$ 状態の寿命は1.4 ns,  $I_2$ 状態の寿命は0.4 nsとなる。アジャスティング操作をまったくしていないことを考えると, 理論と実験の一致はかなりよいと言える。

### 7.3.1.2 CdSeの励起子ポラリトンの動的挙動

自由励起子を扱う際には, 束縛励起子の場合と違って自由励起子は結晶中を自由に運動できることを考慮しなければならない。自由励起子の運動エネルギー $E$ と波数ベクトル $k$ の関係(分散関係)は重心質量 $M$ を用いて $E = \hbar^2 k^2 / 2M$ と書くことができるが, 光子と励起子との相互作用を考慮するとこの分散関係は $k=0$ の周辺で修正を必要とする。かかる考慮を加えたCdSeの場合の分散関係を図15に示す。 $k=0$ の近傍では光子と励起子が強く結合して, 励起子ポラリトンと呼ばれる素励起状態が生成される。励起子ポラリトンの分散は図に示されている様に上枝と下枝に分かれている。通常上枝ポラリトンの状態密度は下枝ポラリトンのそれに比べ小さいので, 上枝ポラリトンは吸収, 発光には大きな寄与をしない。ここでは下枝ポラリトンからの発光の時間変化を基にして, CdSeの結晶中で励起子がフォノン, 不純物,

光子等と相互作用をくり返しなが運動エネルギーを消失していく様子を調べる。

ポラリトン効果を考慮すると, 自由励起子線のスペクトル幅はかなり広がる(図11参照)。励起子ポラリトンバンド内でポラリトンの分布が時間的にどの様に変化しているかを調べるために, 励起子ポラリトンバンド内の数点のエネルギーを選んで, そこでの発光の時間変化を測定した。図16に測定結果を示す。CdSe単結晶は束縛励起子の寿命測定に使用した高純度のものを使った。試料温度は1.8 Kである。励起子ポラリトンからの発光の減衰時間はバンド内で大きく変化しており, 高エネルギー側で短かく, 低エネルギー側になるにつれ長くなっている。この結果を, (1)励起子ポラリトンと音響フォノンとの相互作用, (2)励起子ポラリトンと欠陥との相互作用, (3)励起子ポラリトンが結晶表面から光となって外部へ出ていく過程(輻射過程)の3つの過程を考えて解析する。

エネルギー $E$ の励起子ポラリトンが単位時間に欠陥に捕獲される確率及び輻射消滅する確率をそれぞれ $W_{imp}(E)$ 及び $W_{rad}(E)$ とする。また $W_{ph}(E, E')$ をエネルギー $E$ の励起子ポラリトンが音響フォノンと相互作用してエネルギー $E'$ の励起子ポラリトンへ散乱される確率とする。エネルギー $E$ の励起子ポラリトンが音響フォノンとの相互作用で他のエネルギーの励起子ポラリトンへ遷移する確率 $W_{ph}(E)$ は励起子ポラリトンの状態密度 $g(E)$ を用いて,

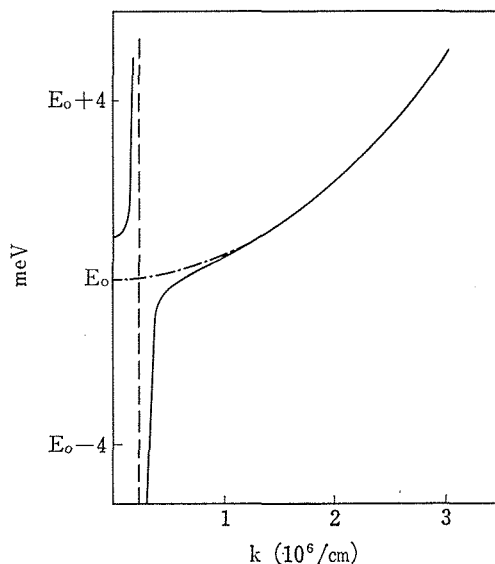


図15 CdSeの励起子ポラリトンの分散曲線。

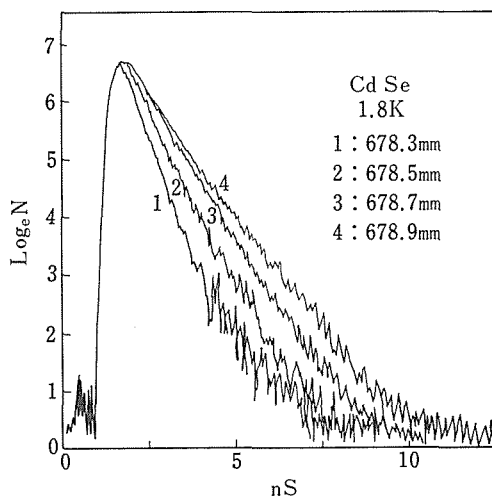


図16 CdSeの励起子ポラリトンの発光の時間変化。

$$W_{ph}(E) = \int_0^{\infty} W_{ph}(E, E') g(E') dE' \quad \dots\dots(4)$$

と表わせる。我々が実験に使用した CdSe 結晶に対して計算した  $W_{imp}(E)$ ,  $W_{rad}(E)$ ,  $W_{ph}(E)$  の値を図17に示す。ここで  $E_0$  はポラリトン効果を考えなかった場合の自由励起子の  $k=0$  のエネルギーである。また簡単のため試料の温度は絶対零度にしてある。 $W_{ph}+W_{imp}+W_{rad}$  のエネルギー依存性より、励起子ポラリトンは  $E_0$  の近傍で寿命が著しく長くなることがわかる。これにより励起子ポラリトンの緩和過程は高エネルギーの励起子ポラリトンが音響フォノンを放出しながら、 $E_0$  の近傍まで緩和して、この領域で欠陥に捕まったり、光となって結晶の外へ出ていくという描像で理解できることがわかる。実際にエネルギー  $E$  の励起子ポラリトンの時間  $t$  における分布関数  $\rho(E, t)$  を求めるには次の Boltzmann 方程式を解かなければならない。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(E, t)}{\partial t} = & G(E, t) \\ & + \int_0^{\infty} W_{ph}(E', E) g(E') \rho(E', t) dE' \\ & - (W_{ph}(E) + W_{imp}(E) \\ & + W_{rad}(E)) \rho(E, t) \quad \dots\dots(5) \end{aligned}$$

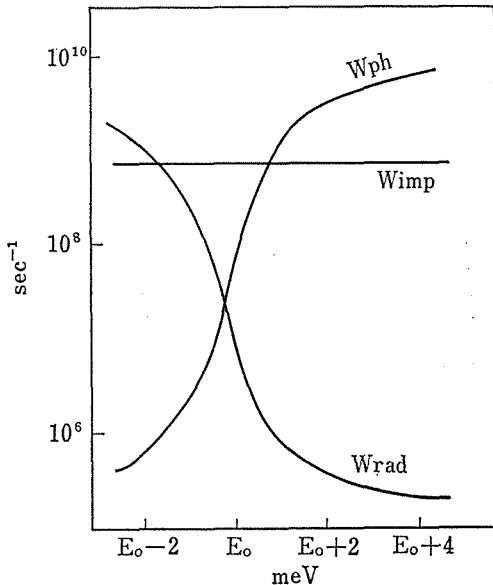


図17 CdSe の励起子ポラリトンが輻射消滅する確率  $W_{rad}$ 、欠陥に捕捉される確率  $W_{imp}$  及び音響フォノンとの相互作用で散乱される確率  $W_{ph}$  のエネルギー依存性。

ここで  $G(E, t)$  は時間  $t$  における励起子ポラリトンの光による生成率であり、今の場合  $G(E, t) \propto \delta(t)\delta(E-E_0)$  と近似できる。ただし  $E_0$  は励起光のエネルギーである。この方程式を解くために Monte-Carlo 法を使用した。計算された  $\rho(E, t)$  より求めた発光の減衰時間を図18に実線で示す。図16より求めた実験値も黒丸で図中に書いてある。減衰時間の絶対値及びエネルギー依存性とも非常によく一致している。低エネルギー側で少々理論と実験が合わないのは、実験では励起子ポラリトンバンドのすぐ低エネルギー側にはイオン化したドナーに捕獲された束縛励起子線があり、その発光を拾っていること及び励起子ポラリトンの分散曲線に沿ってエネルギー緩和するのではなく、例えば電子正孔対が直接このエネルギー領域に緩和する様な過程などを考慮すると説明できる。また  $E_0$  近傍で減衰時間が  $W_{imp}$  で決められる時間にはほぼ一致していることから、このエネルギー領域では励起子ポラリトンの緩和は欠陥に捕獲されることによってしている。

以上の考察によって明らかになった CdSe の光励起緩和過程の概略図を図19に示す。光励起された自由励起子は音響フォノンを放出しながら急速に分散曲線に沿って緩和する。エネルギー  $E_0$  の近傍まで緩和すると音響フォノンによる緩和過程は弱まり、励起子はこのエネルギー領域にたまり出す。この領域での緩和過程としては欠陥への捕獲過程が最も重要なものとなる。かくしてこのエ

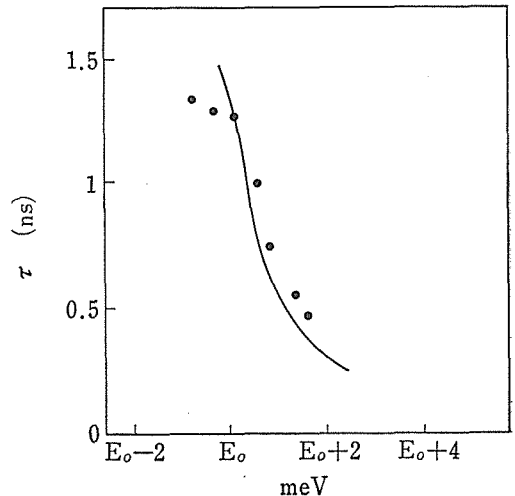


図18 励起子ポラリトンの減衰時間の理論と実験の比較。

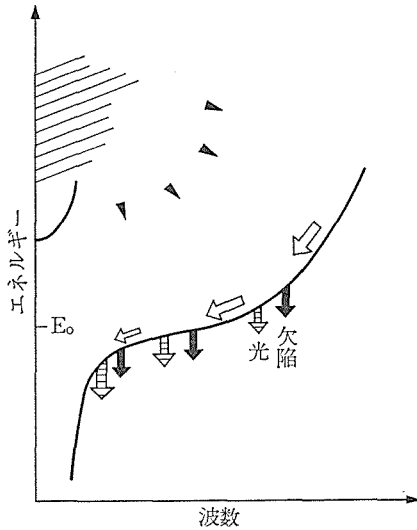


図19 CdSeの光励起緩和過程の概略図。

エネルギーの励起子ポラリトンは欠陥に捕えられ束縛励起子となり、そこで  $10^{-10}$  秒程度の寿命で輻射消滅する。以上が CdSe の光励起緩和過程である。

### 7.3.2 GaSe の励起子の寿命とスピン緩和時間の測定

励起状態に磁気量子数に関する縮重がある場合偏光した光を用いると、その内の特定の副準位だけを励起することができる。偏光（特に円偏光）した光パルスを用いて特定の副準位を励起し、時間の経過と共に励起がどの様に他の副準位に緩和（スピン緩和）するか、及び他の状態へ緩和（寿命）するかを調べるのがここでの目的である。励起状態としては GaSe の自由励起子状態 (2.111 eV) を選んだ。

励起子状態の磁気量子数  $j_m = \pm 1$  の副準位の占有数  $n_{\pm}$  に対するレート方程式は

$$\frac{d(n_+ + n_-)}{dt} = (G^+ + G^-) - \frac{(n_+ + n_-)}{\tau} \quad \dots\dots(6)$$

$$\frac{d(n_+ - n_-)}{dt} = (G^+ - G^-) - \frac{(n_+ - n_-)}{T_{1M}} \quad \dots\dots(7)$$

となる。ただし  $G^+$ ,  $G^-$  はそれぞれ  $j_m = \pm 1$  状態の生成率、 $\tau$  は寿命、 $T_{1M} = (\tau^{-1} + T_1^{-1})^{-1}$ 、 $T_1$  はスピン緩和時間を示している。今の場合  $(G^+ \pm G^-) = G_0 \delta(t)$  と近似できるので(6)式の解は

$$\begin{aligned} n_+ + n_- &= G_0^+ \exp(-t/\tau) \\ n_+ - n_- &= G_0^- \exp(-t/T_{1M}) \quad (t \geq 0) \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

となる。 $n_{\pm}$  は右まわり ( $\sigma^+$ ) の円偏光の光で励起

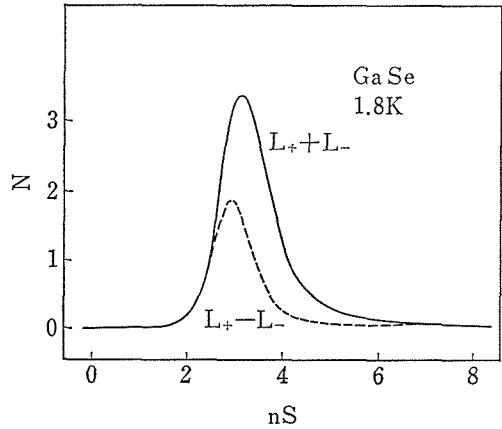


図20  $\sigma^+$  の光パルスで励起した GaSe の自由励起子からの発行  $L_{\pm} \pm L_{\mp}$  の時間変化。

して、励起子からの発光の右まわり ( $\sigma^+$ ) 及び左まわり ( $\sigma^-$ ) の強度  $L_{\pm}$  を測定すればわかるので、 $L_{\pm}$  の時間変化より(7)式を用いて  $\tau$  と  $T_1$  は直接測定できる。また同時に励起子が生成された瞬間のスピン偏極度  $G_0^-/G_0^+$  も測定できる。

図20に  $\sigma^+$  の光パルス (2.145 eV) で励起した GaSe の自由励起子からの発光  $L_{\pm} \pm L_{\mp}$  の測定結果を示す。試料温度は 1.8 K である。この発光強度が極めて弱いことを考えると時相関単光子計数法以外の方法でこの測定を行なうのは非常に困難であると思う。

(7)式を用いて、実験結果を解析すると、 $\tau \sim 700$  ps,  $T_1 \sim 500$  ps,  $G_0^-/G_0^+ \sim 1$  となる。 $G_0^-/G_0^+ \sim 1$  であることより、 $t=0$  で生成された電子正孔対から励起子の基底状態へ緩和する間にスピンは緩和されることがわかる。このことは光励起された直後の励起状態から励起子状態への緩和時間はスピン緩和時間  $\sim 500$  ps より充分短いことを示している。(発光の時間応答曲線の立ち上がり時間が装置の時間分解能以下であることからこれもわかる。)

一般に励起状態のスピン緩和時間の測定は困難な場合が多く、測定できる場合でも磁場を加えた実験が必要である。しかし上で述べた方法は磁場なしで、かつ複数のスピン緩和過程が同時に効いている場合でも測定できるので非常に一般的である。特に g 因子が 0 で外部磁場が使用できない状態 (CdS, CdSe の A 励起子状態等) のスピン緩和時間の決定に有効である。

水素タングステンブロンズに関する研究

参考文献

- 1) R.K. Jain and J.P. Heritage, Appl. Phys. Lett. **32**, 41 (1978).
- 2) J.P. Heritage and R.K. Jain, Appl. Phys. Lett. **32**, 101 (1978).
- 3) F. Minami and K. Era, Optics Commun. **35**, 393 (1980).
- 4) C.P. Ausschnitt, R.K. Jain and J.P. Heritage. *EEE J. Quantum Electronics* QE-15 912 (1979).
- 5) D.M. Kim, J. Kuhl, R. Lambrich and D. Von der Linde, Optics Commun. **27**, 123 (1978).
- 6) 南不二雄, 江良 皓, レーザー研究, **9**, 95 (1981).
- 7) F. Minami and K. Era, submitted to Optics Commun.
- 8) 江良 皓, 南不二雄, レーザー研究, **9**, 97 (1981).
- 9) K. Era, F. Minami and T. Kuzuba, J. Luminescence **24/25** 71 (1981).
- 10) E.I. Rashba and G.E. Gurgenishvili, Soviet Physics-Solid State, **4**, 759 (1962).



## 8. 新物質合成と物性

### 8.1 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ 系の高温に於ける相平衡状態図の決定

$\text{WO}_3$  の結晶構造は、 $\text{ReO}_3$  構造を歪ませた構造と考えることが出来る。  $\text{ReO}_3$  型構造は、ペロブスカイト型構造の A-サイトが空孔となった構造である。我々は、この A-サイトに種々の陽イオンを充たした場合に、B-サイトを占める陽イオンの酸化還元プロセスに関する研究を続けてきた。今回は、A、B-サイトを占める陽イオンの同型置換効果を調べることに B-サイトの陽イオンの酸化還元電位を結晶のもつ、Madelung Energy の計算結果により解釈し、半定量的に、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  系 (Ln: 希土類元素及び Y) の相平衡状態図を考察した。

#### 8.1.1 実験方法, 装置, 出発物質

試料は、所定の温度で、タテ型管状電気炉内で加熱された後に大気中あるいは水中で急冷された。得られた試料は、粉末 X線回折図形により同定された。また加熱試料の雰囲気を制御する必要のある場合には、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$  系、あるいは、 $\text{CO}_2\text{-CO}$  系の混合気体を用いた。試料の化学組成は、重量分析法によって決定された。試料の加熱時間を変化させ、得られた試料の d-値 (面間隔)、粉末 X線回折強度の測定値の経時変化が認められなかったことを確認することによって、平衡の決定がなされた。

試料の出発物質としては、純度、99.9%以上の  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、及び  $\text{CoO}$ 、試薬特級の  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、を各々用いた。所定の割合に混合された試料は、白金管あるいは、石英管内に封入あるいは、白金ルツボ内で大気中にて加熱された。

#### 8.1.2 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ 系の大気中に於ける相平衡状態図 M: Co, Ni, Cu, 及び Zn)<sup>1)</sup>

(a-1) 1350°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系では、 $\text{YbFeO}_3$  と  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  とが安定相として得られた。  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系には、

スピネル型の  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  が存在した。  $\text{CoO-Yb}_2\text{O}_3$  系には、2元系化合物は、存在しなかった。  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系には、 $\text{YbFeCoO}_4$  が存在し、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と同型であった。格子定数は:  $a=3.4295(5)\text{\AA}$ ,  $c=25.198(3)\text{\AA}$  であった。  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系の 1350°C に於ける相平衡状態図を、図 1 に示した。

(a-2) 1300°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系、及び  $\text{CoO-Yb}_2\text{O}_3$  系は、1350°C に於ける場合と同様であった。  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系では、 $\text{YbFeCoO}_4$  相は存在しなかった。 1350°C で、合成された  $\text{YbFeCoO}_4$  相を、1300°C にて、1週間加熱した結果、 $\text{YbFeO}_3$  と  $\text{CoO}$  相とに分解した。 1300°C にて、 $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CoO}=1 : 1 : 2$  (モル比) の混合比をもつ出発物を加熱すると、一日の加熱時間では、 $\text{YbFeCoO}_4$  が生成するが、数日間の加熱により、徐々に、この相は消滅して行く。

1300°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系の相平衡状態図を図 2 に示した。

(b) 1200°C 及び 1300°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  系

1200°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系は、1350°C 及び 1300°C に於けるそれと同様であった。  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}$

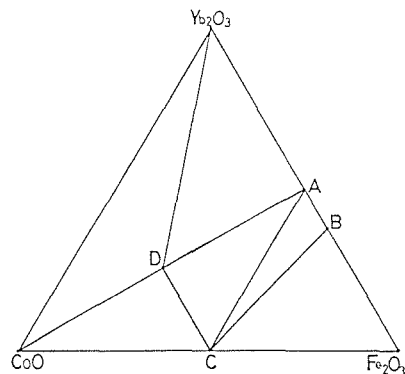


図 1  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  系, 1350°C の相平衡状態図  
A:  $\text{YbFeO}_3$ , B:  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , C:  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$ ,  
D:  $\text{YbFeCoO}_4$ .

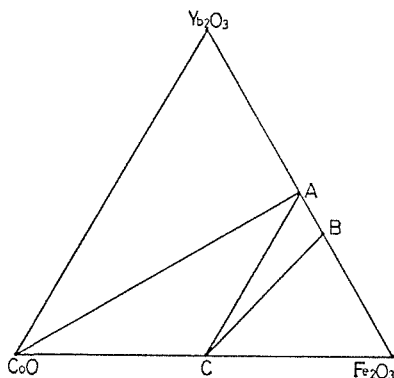


図2 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO系, 1300°Cの相平衡状態図  
A: YbFeO<sub>3</sub>, B: Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, C: Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>.

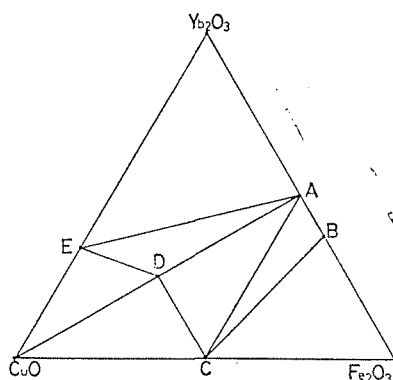


図4 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系, 1000°Cの相平衡状態図  
A: YbFeO<sub>3</sub>, B: Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, C: Fe<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>,  
D: YbFeCuO<sub>4</sub>, E: Yb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

NiO系では, Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (スピネル型構造) が安定相として存在した. NiO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系には, 相は存在しなかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO系には, 3元系化合物は, 存在しなかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: NiO=1:1:2 (モル比) の化学組成をもつ混合物を, メルト相が出現する温度まで加熱したが, YbFeNiO<sub>4</sub>相は, 得られなかった. 1200°C及び1300°Cに於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO系の相平衡状態図を, 図3に示した.

(c) 1000°Cに於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に於いては, YbFeO<sub>3</sub>と Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>とが安定相として存在すると結論した. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3:5 (モル比) の化学組成をもつ混合物を, 1ヶ月間加熱したが, Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相は極めて僅か生成したにすぎなかったが, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CuO=15:70:15, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CuO=15:55:30及び Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CuO=30:55

:15 (モル比) の組成比をもつ混合物を, 15日間加熱することによって, Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を含む多相平衡を確認した. YbFeO<sub>3</sub>は, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とから速やかに生成された. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系では, Fe<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>相 (スピネル型) が, CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では, Yb<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相が, 安定相として, 確認された.

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系では, YbFeCuO<sub>4</sub>相が, 安定相として, 存在した. これは, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と 同型であり, その格子定数は, a=3.4808(2)Å, c=24.100(2)Åであった. 1000°Cに於ける, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系の相平衡状態図を, 図4に示した.

(d) 1300°Cに於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系に於いては, Fe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub> (スピネル

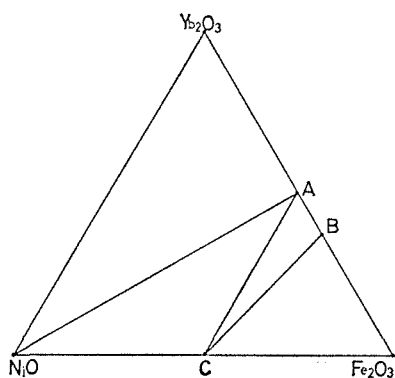


図3 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO系, 1300°C及び1200°Cの相平衡状態図,  
A: YbFeO<sub>3</sub>, B: Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, C: Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>.

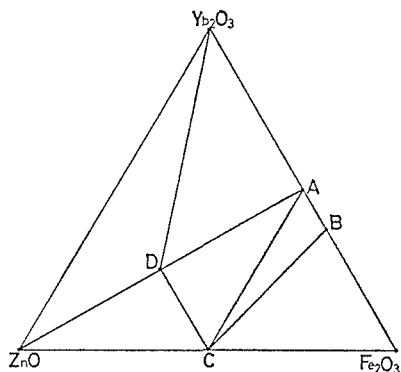


図5 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系の1300°Cに於ける相平衡状態図  
A: YbFeO<sub>3</sub>, B: Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, C: Fe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub>,  
D: YbFeZnO<sub>4</sub>.

型)が安定相として存在した. ZnO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に於いては, 2元系安定相の生成は確認されなかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系では, YbFeZnO<sub>4</sub> が安定相として存在し, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同型であった. その格子定数は, a=3.4251(2)Å, c=25.282(2)Å であった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系の 1300°C に於ける相平衡状態図を, 図5に示した.

8.1.3 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO 系の大気中に於ける相平衡状態図 (M: Co, Ni, Cu 及び Zn)<sup>2)</sup>

(a-1) 1300°C に於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系  
Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では, Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (ガーネット型)のみが安定相であった. YbGaO<sub>3</sub> 相は, 生成されなかった. Marezio らは, 1000°C, 70 Kbar で, YbGaO<sub>3</sub> (歪んだペロブスカイト相)を合成したと報告し, さらに, それは, 1気圧では分解すると記している. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系では, Ga<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> (スピネル型)相が安定相として確認された. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系においては, YbGaCoO<sub>4</sub> 相が存在し, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同型であった. その格子定数は, a=3.4165(1)Å, c=25.081(2)Å であった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系の 1300°C に於ける相平衡状態図を, 図6に示した.

(a-2) 1200°C に於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系  
Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系及び CoO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に於いては, 1300°C の場合の各々に対応した系の結果と同一の結果を得た. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系では, 3元系の相の確認は出来なかった. 1300°C で, YbGaCoO<sub>4</sub> 相は, 分解し, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO 及び Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> が生成した. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

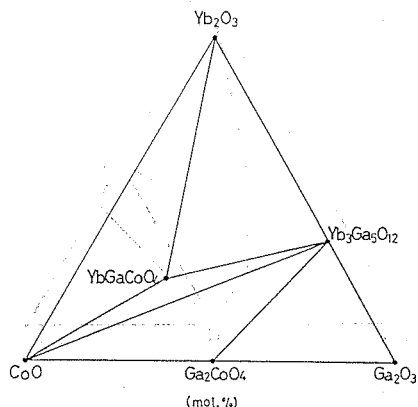


図6 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系, 1300°C の相平衡状態図.

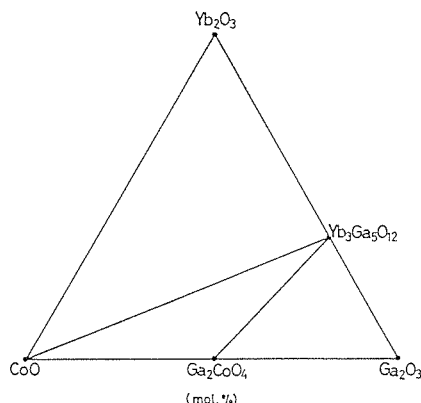


図7 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系, 1200°C の相平衡状態図.

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系の 1200°C に於ける相平衡状態図を, 図7に示した.

(b) 1200°C 及び 1300°C に於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は, 1200°C に於いて, 1300°C の場合と同様, Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 相のみが安定相として存在した. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系では, Ga<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (スピネル型)相が安定相として存在した. NiO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では, 2元系安定相は確認することが出来なかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系に於いては, 3元系安定相は, 存在しなかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:NiO=1:1:2 (モル比)の組成をもつ混合物を, 1500°C まで加熱したが, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相と同型の化合物, YbGaNiO<sub>4</sub> は得られなかった. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系の, 1200°C 及び 1300°C に於ける相平衡状態図を, 図8に示した.

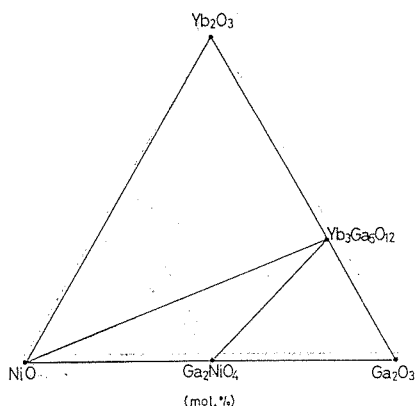


図8 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 系, 1300°C 及び 1200°C の相平衡状態図.

(c) 1000°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系

1000°C に於いて,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  系内の  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  は安定相であるとみなした.  $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 3 : 5$  (モル比) の組成比をもつ混合物を, 一ヶ月半加熱したが,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の単一相は得られず,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  及び  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  相の共存相が得られた. 一方, 1350°C で, 合成された  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  相は一ヶ月間, 加熱されたが, 分解反応は, 確認されなかった.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系及び  $\text{CuO}$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  系に於いては, 各々,  $\text{Ga}_2\text{CuO}_4$  (スピネル型) 及び  $\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  ( $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  型) が安定相として存在した.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系では,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と同型である,  $\text{YbGaCuO}_4$  相が安定相として, 存在した. その格子定数は,  $a = 3.4601(4)\text{\AA}$ ,  $c = 24.172(6)\text{\AA}$  であった.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系の 1000°C に於ける相平衡状態図を, 図 9 に示した.

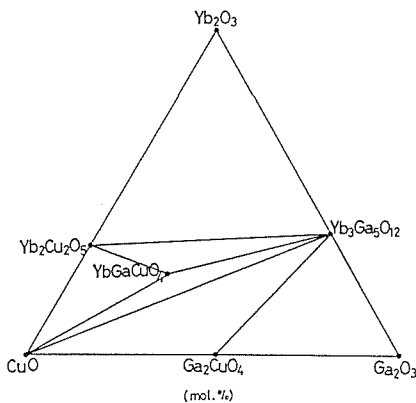


図 9  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系, 1000°C の相平衡状態図.

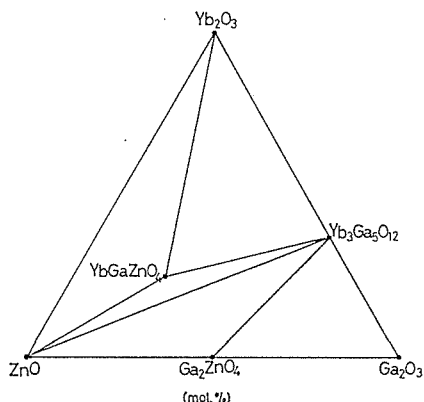


図 10  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系, 1350°C の相平衡状態図.

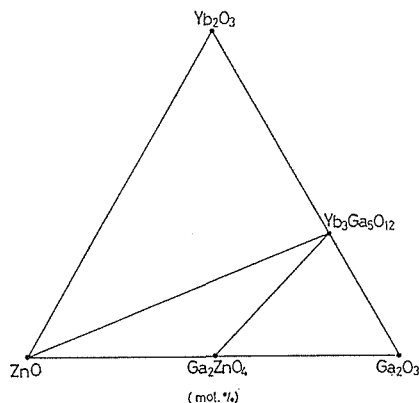


図 11  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系, 1200°C の相平衡状態図.

(d-1) 1350°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  系, 及び  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系に於いては, 各々,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  及び  $\text{Ga}_2\text{ZnO}_4$  相が安定相として確認された.  $\text{ZnO}$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  系に於いては, 2 元系安定相の存在は, 確認されなかった.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系に於いては,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と同型である.  $\text{YbGaZnO}_4$  相が安定相として, 存在した. その格子定数は,  $a = 3.4153(5)\text{\AA}$ ,  $c = 25.093(7)\text{\AA}$  であった.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系の 1350°C に於ける相平衡状態図を, 図 10 に示した.

(d-2) 1200°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  系,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系及び  $\text{ZnO}$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  系の各々の結果は, 1350°C のそれと同一であった.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系に於いては, 3 元系安定相の存在は確認されなかった. 1350°C で, 生成された  $\text{YbGaZnO}_4$  相は, 1200°C, 一週間の加熱により,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  及び  $\text{ZnO}$  に分解された.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系の 1200°C に於ける相平衡状態図を, 図 11 に示した.

8.1.4  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MO}$  系の大气中に於ける相平衡状態図 (M: Co, Ni, Cu 及び Zn)<sup>2)</sup>

(a) 1300°C 及び 1200°C に於ける  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{M}'\text{O}$  系 (M': Co, Ni 及び Zn)

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系では,  $\text{YbCrO}_3$  (歪んだペロブスカイト型) が安定相として存在した.  $\text{Yb}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  の存在は確認されなかった.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{M}'\text{O}$  系では,  $\text{Cr}_2\text{M}'\text{O}_4$  (スピネル型) が安定相として存在した.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{M}'\text{O}$  系では, 三元系安定相の存在は, 確認されなかった.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -

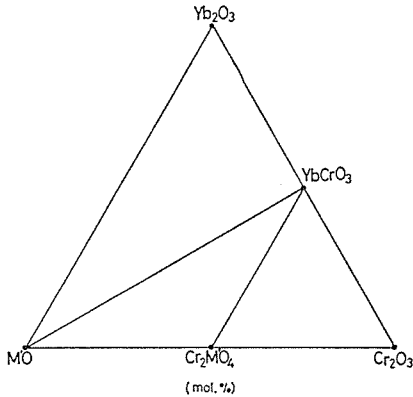


図12 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M'O 系, 1300°C 及び 1200°C の相平衡状態図.

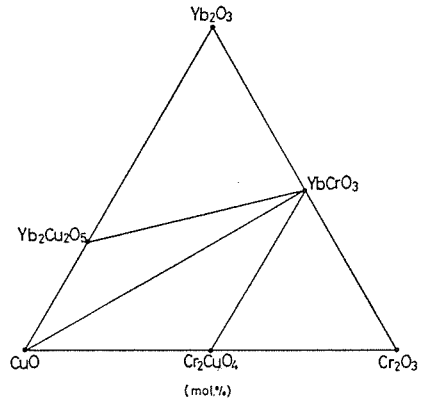


図13 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系, 1000°C の相平衡状態図.

M'O 系の 1300°C 及び 1200°C に於ける, 相平衡状態図を, 図12に示した.

(b) 1000°C に於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では, YbCrO<sub>3</sub> が安定相として存在した. Yb<sub>3</sub>Cr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の存在は確認できなかった. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系では, Cr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (スピネル型) が安定相として存在した. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系では, 3 元系の安定相の存在は確認されなかった. 1000°C に於ける Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系の相平衡状態図を, 図13に示した.

8.1.5 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の化合物の熱化学的安定性 (Ln : 希土類元素及び Y) (1000~1400°C)<sup>3)</sup>

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に於いては, LnFeO<sub>3</sub> (ペ

ロブスカイト型), Ln<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (ガーネット型) 及び (LnFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>FeO (n=1, 2, …) が, 安定相として存在することが知られている. これらの化合物の熱力学的変数を再評価し, それと構成元素との関係を, 点電荷モデルにもとづいて考察した.

(a) LnFeO<sub>3</sub> (Ln : La~Lu, 及び Y) の安定性  
表-1 に LnFeO<sub>3</sub> が生成する際に伴う, Gibbs 自由エネルギー変化を示した. また, その温度依存性より, エンタルピー変化とエントロピー変化を算出し, それらの結果を, 表-2 に示した. Gibbs 自由エネルギー変化及びエンタルピー変化は, 希土類元素の原子番号が増加するにつれて, 単調に変化している. 一方, エントロピー変化は, 実験誤差範囲内で, ほぼ一定値を示してお

表 1 Gibbs Free Energy Change of the Chemical Reaction  $Fe + \frac{1}{2}Ln_2O_3 + \frac{3}{4}O_2 = LnFeO_3$  ( $\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.30$ )

LnFeO <sub>3</sub>	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1224°C	1250°C	1275°C	1297°C	1347°C	1400°C
LaFeO <sub>3</sub>	-74.36	-71.29		-68.91		-67.48		-66.11		-63.39
PrFeO <sub>3</sub>	-72.35	-68.89		-66.07						
NdFeO <sub>3</sub>	-71.36	-68.51		-65.68		-64.14		-62.81	-61.57	
SmFeO <sub>3</sub>	-70.38	-67.05		-64.10		-62.64		-61.29		
EuFeO <sub>3</sub>	-69.86	-66.34		-63.29	-62.72	-61.99		-60.56		
GdFeO <sub>3</sub>	-69.51	-66.16		-63.14	-62.43	-61.69		-60.15		
TbFeO <sub>3</sub>	-68.59	-65.12	-63.05	-61.78	-61.47	-60.69	-59.56			
DyFeO <sub>3</sub>	-67.98	-64.32	-62.36	-61.20	-60.80	-59.89	-58.67			
HoFeO <sub>3</sub>	-67.54	-63.70	-61.63	-60.46		-59.23				
ErFeO <sub>3</sub>	-67.10	-62.99		-59.70						
TmFeO <sub>3</sub>	-66.23	-62.06	-59.74	-58.72		-57.41				
YbFeO <sub>3</sub>		-61.40		-58.17						
LuFeO <sub>3</sub>		-60.65	-58.36	-57.52		-56.09				
YFeO <sub>3</sub>				-59.80						

表2 Enthalpy Change and Entropy Change:  
 $Fe + \frac{1}{2}Ln_2O_3 + \frac{3}{4}O_2 = LnFeO_3$

$LnFeO_3$	$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (e.u.)
LaFeO <sub>3</sub>	-109±3.0	-27±1.0
PrFeO <sub>3</sub>	-110±3.0	-30±1.0
NdFeO <sub>3</sub>	-109±3.0	-29±1.0
SmFeO <sub>3</sub>	-109±3.0	-30±1.0
EuFeO <sub>3</sub>	-109±3.0	-31±1.0
GdFeO <sub>3</sub>	-109±3.0	-31±1.0
TbFeO <sub>3</sub>	-108±3.0	-31±1.0
DyFeO <sub>3</sub>	-107±3.0	-31±1.0
HoFeO <sub>3</sub>	-107±3.0	-32±1.0
ErFeO <sub>3</sub>	-107±3.0	-32±1.0
TmFeO <sub>3</sub>	-105±3.0	-31±1.0
YbFeO <sub>3</sub>	-104±3.0	-31±1.0
LuFeO <sub>3</sub>	-103±3.0	-31±1.0
YFeO <sub>3</sub>		

り, これは, Schmaltzried と Navrotsky の推定値とよい一致を示していると結論する.

(b)  $Ln_3Fe_5O_{12}$  (Ln : Sm~Lu 及び Y) の安定性

表-3 及び 表-4 に,  $Ln_3Fe_5O_{12}$  が生成する際に伴う, Gibbs 自由エネルギー変化を示した. またその温度依存性より, エンタルピー変化とエントロピー変化を算出し, それらの結果を, 表-5 に示した. Ln=Tb あるいは, Dy に於いて, 最も大きい変化があることを, 表-3 は示している. 一方, エントロピー変化は, Schmaltzried 及び Navrotsky の推定値 (=44×15/4=165 (e.u.)) と大略の一致を示していると結論する.  $LnFeO_3$  に比較して,  $Ln_3Fe_5O_{12}$  の分解・生成の速度は遅く実験誤差は大きく評価しなければならない.

表3 Gibbs Free Energy Change of the Chemical Reaction  $3LnFeO_3 + \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2 = Ln_3Fe_5O_{12}$   
 $(\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.60)$

$Ln_3Fe_5O_{12}$	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-8.19	-6.02		-3.20	
Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-8.87	-6.27		-4.86	
Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-9.20	-6.75		-5.75	
Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-9.58	-7.87		-6.55	
Dy <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-9.55	-7.79		-6.01	
Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-9.31	-7.44	-6.33	-6.19	-5.08
Er <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-9.12	-6.94			
Tm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-8.40	-6.38	-5.52	-5.52	-4.41
Yb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		-5.75			
Lu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		-5.53		-3.36	
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>				-6.50	

表4 Gibbs Free Energy Change of the Chemical Reaction  $5Fe + \frac{3}{2}Ln_2O_3 + \frac{15}{4}O_2 = Ln_3Fe_5O_{12}$   
 $(\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.60)$

$Ln_3Fe_5O_{12}$	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-332.5	-315.6		-298.5	
Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-331.7	-314.0		-297.8	
Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-330.9	-313.6		-298.8	
Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-328.6	-311.6		-295.5	
Dy <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-326.7	-309.1		-293.2	
Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-325.9	-306.9	-295.7	-288.5	-284.4
Er <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-323.6	-304.3		-286.2	
Tm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-322.9	-301.0	-289.2	-284.5	-277.5
Yb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		-298.4		-283.4	
Lu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		-295.9		-279.1	
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>				-288.9	

表5 Enthalpy Change and Entropy Change:  
 $5\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3 + \frac{15}{4}\text{O}_2 = \text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 

$\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (e.u.)
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-549 \pm 10$	$-170 \pm 10$
$\text{Fu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-549 \pm 10$	$-171 \pm 10$
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-548 \pm 10$	$-171 \pm 10$
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-542 \pm 10$	$-168 \pm 10$
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-536 \pm 10$	$-165 \pm 10$
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-524 \pm 10$	$-158 \pm 10$
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-512 \pm 10$	$-151 \pm 10$
$\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-506 \pm 10$	$-150 \pm 10$
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-510 \pm 10$	$-153 \pm 10$
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$-494 \pm 10$	$-145 \pm 10$
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$		

(c)  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  (Ln: Ho~Lu 及び Y) と  $\text{Ln}_2\text{-Fe}_3\text{O}_7$  (Ln: Yb 及び Lu) の安定性

表-6 及び表-7 に,  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  が生成する際に伴う Gibbs 自由エネルギー変化を示した. また, 表-8 及び表-9 に  $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  が生成する際に伴う Gibbs 自由エネルギー変化を示した. それらの温度変化依存性を求めるには, 温度範囲がせますぎため, エンタルピー変化及びエントロピー変化は算出しなかった.

(d)  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  及び  $(\text{LnFeO}_3)_n\text{FeO}$  ( $n=1, 2$ ) の熱力学関数の希土類元素依存性について $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  及び  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  の表 6  
Gibbs Free Energy Change of the Chemical Reaction  $2\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3 + \frac{5}{4}\text{O}_2 = \text{LnFe}_2\text{O}_4$   
( $\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.50$ )

$\text{LnFe}_2\text{O}_4$	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
$\text{HoFe}_2\text{O}_4$				-100.9	-99.3
$\text{ErFe}_2\text{O}_4$		-105.2		-100.8	
$\text{TmFe}_2\text{O}_4$	-111.3	-104.9	-101.8	-100.6	-99.04
$\text{YbFe}_2\text{O}_4$		-105.1		-100.4	
$\text{LuFe}_2\text{O}_4$		-104.5	-101.4	-100.3	-98.55
$\text{YFe}_2\text{O}_3, 905$				-96.8	

表 7

 $\text{LnFeO}_3 + \text{FeO} = \text{LnFe}_2\text{O}_4$  ( $\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.50$ )

$\text{LnFe}_2\text{O}_4$	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
$\text{HoFe}_2\text{O}_4$				-0.2	-0.4
$\text{ErFe}_2\text{O}_4$		-0.2		-0.7	
$\text{TmFe}_2\text{O}_4$	-0.3	-1.3	-1.4	-1.7	-2.1
$\text{YbFe}_2\text{O}_4$		-2.0		-2.0	
$\text{LuFe}_2\text{O}_4$		-2.3	-2.6	-2.7	-3.0

表 8 Gibbs Free Energy Change of the  
Reaction  $3\text{Fe} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2 = \text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$   
( $\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.5$ )

$\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-166.6		-158.4	
$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-166.6	-160.2	-158.2	-155.0

表 9  $2\text{LnFeO}_3 + \text{FeO} = \text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$   
( $\Delta G^\circ$  (kcal/mole)  $\pm 0.5$ )

$\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-2.1		-2.2	
$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-2.8	-3.0	-3.1	-3.4

Madelung エネルギーを以下の近似に基き算出した.

- (1) 電荷に広がりはなく, 点電荷とする.
- (2) 反撥項は, 全て一定とみなす.
- (3) 結晶構造解析の結果は, 室温に於ける測定結果を採用した. 高温と室温との間に, 構造相転移が存在する場合があるが, これは無視した.
- (4)  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  のイオン状態は,  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 及び  $\text{O}^{2-}$  を仮定した.  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  では,  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2.5+}$  及び  $\text{O}^{2-}$  を仮定した.

これらの仮定は, 以下の根拠から, もっともらしいと考えられる.

(1) 希土類元素の電気陰性度は, はぼ一定値を示している.  $\text{La}_2\text{O}_3$  から  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  に至るまで, その結合性に大きな変化は存在しないと考えられる.  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  の融点, 測定されているが, その Ln 依存性と  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  の Madelung エネルギー値の Ln 依存性とは, 相互により対応を示している.

(2)  $\text{LnFeO}_3$  は, 歪んだペロブスカイト型構造をとる. 構造解析結果によれば, Fe-O の結合距

表10 Madelung Energies of  $Ln_2O_3$ ,  $LnFeO_3$ , and  $Ln_3Fe_5O_{12}$  (eV)

$Ln_2O_3$ Form	$U(Ln_2O_3)/mole$	$LnFeO_3$	$U(LnFeO_3)/mole$	$Ln_3Fe_5O_{12}$	$U(Ln_3Fe_5O_{12})/mole$
$La_2O_3$ A	-147.01	$LaFeO_3$	-163.76		
$Pr_2O_3$ A		$PrFeO_3$	-165.06		
$Nd_2O_3$ A	-150.84	$NdFeO_3$	-165.48		
$Sm_2O_3$ B	-153.03	$SmFeO_3$	-166.35	$Sm_3Fe_5O_{12}$	-677.16
$Eu_2O_3$ B	-153.94	$EuFeO_3$	-166.73	$Eu_3Fe_5O_{12}$	-677.91
$Gd_2O_3$ B		$GdFeO_3$	-166.99	$Gd_3Fe_5O_{12}$	-678.86
$Gd_2O_3$ C					
$Tb_2O_3$ B	-155.96	$TbFeO_3$	-167.61	$Tb_3Fe_5O_{12}$	-680.94
$Tb_2O_3$ C					
$Dy_2O_3$ C	-157.59	$DyFeO_3$	-167.97	$Dy_3Fe_5O_{12}$	-682.89
$Ho_2O_3$ C	-158.46	$HoFeO_3$	-168.44	$Ho_3Fe_5O_{12}$	
$Er_2O_3$ C	-159.15	$ErFeO_3$	-168.74	$Er_3Fe_5O_{12}$	
$Tm_2O_3$ C	-159.89	$TmFeO_3$	-169.01	$Tm_3Fe_5O_{12}$	
$Yb_2O_3$ C	-160.89	$YbFeO_3$	-169.48	$Yb_3Fe_5O_{12}$	-687.74
$Lu_2O_3$ C		$LuFeO_3$	-169.84	$Lu_3Fe_5O_{12}$	$\begin{cases} -686.14 \\ -686.94 \end{cases}$
$Y_2O_3$ C	-158.37	$YFeO_3$	-168.34	$Y_3Fe_5O_{12}$	-684.08

表11 Madelung Energies of  $LnFe_2O_4$ ,  $Ln_2Fe_3O_7$ , FeO,  $Fe_3O_4$  and  $Fe_2O_3$ , (eV)

Compound	U/mole
$YbFe_2O_4$	-214.15
$YFe_2O_4$	-212.24
FeO	-46.72
$Fe_3O_4$	-223.89
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	-178.80
$Yb_2Fe_3O_7$	-381.57

表12 Structural Refinement of  $YFe_2O_4$

Experimental conditions	
Crystal size	0.27 × 0.20 × 0.05mm
Wave length	MoK $\alpha$
Monochrometer	Graphite ( $2\theta_M = 12.17^\circ$ )
Intensity measurement	Four-circle goniometer system
Counting system	Scintillation counter
Measurement range	$h \geq 0, k \geq 0, 110^\circ \geq 2\theta \geq 0$
Number of observed reflection	990
Number of nonzero reflections	758
Number of independent nonzero reflections	428
Correction	Lorentz polarization, absorption (for $\mu = 228 \text{ cm}^{-1}$ ), extinction, and dispersion effects

表13 Experimental result

Possible space group		$R\bar{3}m$				
Lattice constants		$a = 3.516(1) \text{ \AA},$ $c = 24.79(2) \text{ \AA}$				
Atom position						
Atom	Position	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{33}$
Y	3a	0	0	0	0.0093(7)	0.00218(4)
Fe	6c	0	0	0.21440(6)	0.043(1)	0.00030(1)
O(1)	6c	0	0	0.2924(2)	0.040(9)	0.0031(8)
O(2)	6c	0	0	0.1282(4)	0.089(7)	0.00097(14)

$R = 0.116$ , weighted  $R = 0.055$

離は、ほぼ一定値を示し、Ln に依存していない。Ln の大きさが、小さくなるにつれて、Fe を中心にもつ酸素の八面体に、相互に、ティルト (tilting) の程度を大きくし、鉄を中心にもつ八面体 (-3 価の電荷をもつ仮想的八面体) と  $Ln^{3+}$  とのクーロン相互作用が大きいと考えられる。

$Ln_2O_3$ ,  $LnFeO_3$  及び  $Ln_3Fe_5O_{12}$  の Madelung エネルギーの計算結果を表-10 に示した。また、FeO,  $Fe_3O_4$ ,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $LnFe_2O_4$  (Ln : Y, Yb) 及び  $Yb_2Fe_3O_7$  の Madelung エネルギーを表-11 に示した。なお、 $YFe_2O_4$  の原子座標は、表-12 の実験条件によりもとめられ、実験結果は、表-13 に示された。

$LnFeO_3$  の Gibbs 自由エネルギー変化、Made-



lung エネルギー差の Ln 依存性は、共により対応を示している。Ln<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の場合は、共に Ln=Dy 又は Tb 付近で、極大を示している。Ln=La, Pr 及び Nd では、ガーネット相、Ln<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> は、常圧では安定相として存在しない。また Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、常圧下では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応してガーネット相を生成することは、現在まで、報告されていない。La, Pr 及び Nd は、その幾何学的形状が大きすぎる、Sc 及び In は、小さすぎる、原因であると推定される。Ln=Dy あるいは、Tb が、ガーネット形成に最適な希土類元素であると結論する。

LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のみが構造解析されている。Gibbs 自由エネルギー変化の Ln 依存性と Madelung エネルギー変化の Ln 依存性とは、よい一致を示していると結論する。Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 化合物のうちでは、Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> のみが、構造解析されている。従って、Madelung エネルギー変化の Ln 依存性を求めることは不可能である。LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> とともに、Ln の幾何学的形状がちいさくなるにつれて、安定性を増しているが、6 配位を占めている Ln の幾何学的形状には、上限があることは、容易に推定される。

以上を要約すると、Ln が、La から Lu へ変化するにつれて、(1) LnFeO<sub>3</sub> に於いては、その安定性は減少し、(2) Ln<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> に於いては、Ln=Dy あるいは、Tb に於いて最も大きな安定性を示し、(3) 層状構造をもつ、LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> に於いては、その安定性が增大することが、実験的に、及び Madelung エネルギーの算出により、各々明らかになったと結論する。高温に於ける、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系から Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に至る 15 の相平衡状態図及び Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の相平衡状態図の半定量的解釈が可能であろうと結論する。

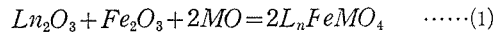
## 8.2 層状構造をもつ YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同型化合物の合成<sup>4),5),6)</sup>

層状構造をもつ YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では、Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> とが同一の結晶学的位置を占めている。YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、約 250 K で、10<sup>5</sup> の桁の電気伝導度の変化がおこる。これは、Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> との間の電子のヤリトリの生起に基いていると考えられる。この電子の移動を停止するために、Fe<sup>3+</sup> の代わりに、

Ga<sup>3+</sup> あるいは、Al<sup>3+</sup> で、Fe<sup>2+</sup> の代わりに M<sup>2+</sup> (Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> あるいは Zn<sup>2+</sup>) で置換した。得られた LnFeMO<sub>4</sub>, LnGaMO<sub>4</sub> 及び、LnAlMO<sub>4</sub> の合成条件及び格子定数を報告する。

### 8.2.1 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び MO 粉末の固相反応により LnFeMO<sub>4</sub> の合成を試みた。



#### (a) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び MnO を、モル比、1 対 1 対 2 にて混合し (以下、他の系の場合も、同一混合比である。), 得られた混合物を、白金管内に封入した。試料は、1050°C 以上で、1 日間加熱され、大気中で急冷された。Ln=Y, Er, Tm, Yb, 及び Ln で、LnFeMnO<sub>4</sub> が生成された。化合物は全て黒色であった。

#### (b) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び MgO の混合物が、酸素ガス中で、1440°C 以上で、2 日間加熱され、空気中で急冷された。Ln=Er, Tm, Yb 及び Lu で、LnFeMgO<sub>4</sub> が生成された。化合物は、全て黒色であった。

#### (c) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CoO の混合物が、大気中で、1380°C で 1.5 日間加熱された。Ln=Tm, Yb 及び Lu で、LnFeCoO<sub>4</sub> が生成された。化合物は、全て黒色であった。

#### (d) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CuO の混合物が、大気中、1010°C で 5 日間加熱された。Ln=Tm, Yb 及び Lu で、LnFeCuO<sub>4</sub> が生成された。化合物は全て黒色であった。

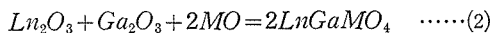
#### (e) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び ZnO の混合物が、大気中、1350°C で、2 日間加熱された。Ln=Tm, Yb 及び Lu で、LnFeZnO<sub>4</sub> が生成された。化合物は、全て褐色であった。

得られた全ての LnFeMO<sub>4</sub> 化合物は、室温で、磁性をもたず、電気的には良導体ではなかった。LnFeNiO<sub>4</sub> 化合物は、合成することは出来なかった。

### 8.2.2 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO 系

Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び MO 粉末の固相反応により、LnGaMO<sub>4</sub> の合成を試みた。



(a)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Tm, Yb 及び Lu),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び MnO の混合物は透明石英管内に、真空封入された。試料は、 $1000^\circ\text{C}$  で1日間加熱され、大気中で急冷された。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Y, Ho 及び Er),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び MnO の混合物は、白金管内に封入された。試料は、 $1300^\circ\text{C}$  で3日間加熱された。得られた LnGaMnO<sub>4</sub> 化合物は、全て黒色であった。

(b)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Er, Tm, Yb 及び Lu),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び MgO の混合物が、白金管内に封入された。試料は、 $1500^\circ\text{C}$  で3日間加熱された。試料は無色であった。但し、ErGaMgO は、淡いピンクであった。

(c)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CoO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Tm, Yb 及び Lu),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び CoO の混合物は、大気中で、 $1350^\circ\text{C}$  で3日間加熱された。得られた試料は、全て黒色であった。

(d)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Tm- Yb 及び Lu),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び CuO の混合物は、 $1010^\circ\text{C}$  で、1週間、大気中で加熱された。 $\text{LnGaCuO}_4$ ,  $\text{YbGaCuO}_4$  は単一相として各々得られたが、 $\text{TmGaCuO}_4$  は、2週間加熱しても、その単一相は得られなかった。得られた試料は、全て黒色であった。

(e)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び ZnO の混合物は、 $1350^\circ\text{C}$  で3日間加熱され、単一相、 $\text{LnGaZnO}_4$  が生成した。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln : Yb 及び Tm),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び ZnO の混合物は、5分間、 $1600^\circ\text{C}$  で加熱され、(メルト相が出現) 急冷された。 $\text{YbGaZnO}_4$  及び  $\text{TmGaZnO}_4$  化合物が各々生成した。 $\text{LnGaZnO}_4$  (Ln: Tm, Yb 及び Lu) 相は、全て無色であった。

得られた全ての LnGaMO<sub>4</sub> 化合物は、室温で、磁性をもたず、電気的には良導体ではなかった。 $\text{LnGaNiO}_4$  化合物は、合成することは出来なかった。

(3)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  系

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln : Tm, Yb 及び Lu),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び MnO の混合物は、白金管内に封入され、 $1500^\circ\text{C}$  で、3日間加熱された後に、大気中で急冷された。得られた試料は、全て黒色であり、室温で、磁性をもたず、電気的には良導体ではなかった。

### 8.3 層状構造をもつ $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 型化合物の物性

#### 1. 電子状態

この型の化合物の Fe の位置は1種類である。酸素が  $\text{O}^{2-}$  状態、希土類イオンが  $\text{R}^{3+}$  状態にあるならば、鉄イオンは平均して  $\text{Fe}^{2.5+}$  の状態になければならない。従って、マグネタイト： $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同様、通常のイオン状態を考えるならば  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が同数あることになる。 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  とは電子を交換するだけで位置を換えることができる。この電荷移動は原子核の移動を伴わないので、室温付近でも十分な頻度で起こり、かなり高い電気伝導度を与えるものと予想される。実際  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の比抵抗は室温で  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダーである。しかし勿論この比抵抗の値は、“ $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の共存とその間の電子の交換” というモデルを直ちに支持するものではない。 $^{57}\text{Fe}$  核のメスバウアー吸収スペクトルによれば、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  中の Fe には電荷の異なる状態があって室温付近で  $10^{-6}$  秒程度の寿命でゆらいでいるが、Fe イオンの電荷の差は1よりもかなり小さい。また電荷のゆらぎの速さと電気伝導度との比較からも、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  中の Fe の 3d 電子は強い相関効果を伴うせまいバンドを形成している遍歴状態にあることが結論できる<sup>7)</sup>。

常磁性状態の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー吸収線の位置はアインマースフト、I.S. と電気四重極効果、 $\Delta E_Q$  とで定まる。I.S. は Fe の価数と結合状態に依存し、 $\text{Fe}^{2+}$  の方が  $\text{Fe}^{3+}$  より大きな I. S. を与え、また共有結合性が強くなると I.S. は小さくなることが知られている。また  $\Delta E_Q$  は  $^6\text{S}$  状態である  $\text{Fe}^{3+}$  では専ら結晶電場によるので小さくあまり温度によらず、d 電子雲の形がきく  $\text{Fe}^{2+}$  の  $\Delta E_Q$  は  $\text{Fe}^{3+}$  とは逆符号で大きい。このようにメスバウアースペクトルは Fe の電荷状態によって変化するが、その状態がゆらいでいる時の吸収線の形は、ゆらぎのない時の吸収がそれぞれ知られていれば次の式によって計算することができる。

$$W(\omega) = R_e \left[ \frac{p + 2w + iax}{p^2 + a^2 + 2pw - 2iawx} \right] \quad \dots(1)$$

$$p = -i(\omega - \omega_0) + \Gamma_0/2$$

$$\alpha = \beta - i\gamma/2$$

$$\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2 \quad \beta = (\omega_2 - \omega_1)/2$$

$$\Gamma_0 = (\Gamma_1 + \Gamma_2)/2 \quad \gamma = (\Gamma_2 - \Gamma_1)/2$$

$\omega$  :  $\Gamma$  : は鉄がある電荷状態にある時の共鳴位置と吸収巾,  $\omega$  はゆらぎの速さ,  $x$  は試料の組成の化学量論比からのずれを表わしている. Feの電荷状態の違いに対応して I.S.,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma$  が異なるとし, これにゆらぎの速さ  $\omega$  を加えた7つのパターンを適当にとることによって実測された吸収線を定量的に説明することができる. その例を図14に, こうして定めたパラメータの温度変化の例を図15, 16に示す. このような解析は, 化学量論組成の  $YFe_2O_4$  と  $ErFe_2O_4$  を除いた全試料について成功している.

図15のパラメータの内  $\Delta E_Q$  で注目すべきことは, 2つの電荷状態で符号が等しいことである. これはどちらの状態も  $^6S$  ではなく, 価数が 2+ と 3+ の中間であることを示している. 温度変化が両方で観測されているのもこの結論を支持している. I.S. については, 図17のように希土類元素

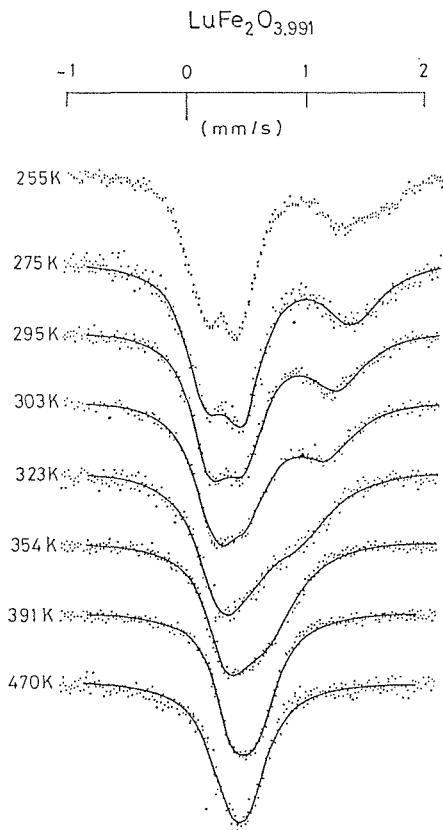


図14  $LuYFe_2O_{3.99}$  のメスbauer吸収スペクトル 実線は(1)式による計算値.

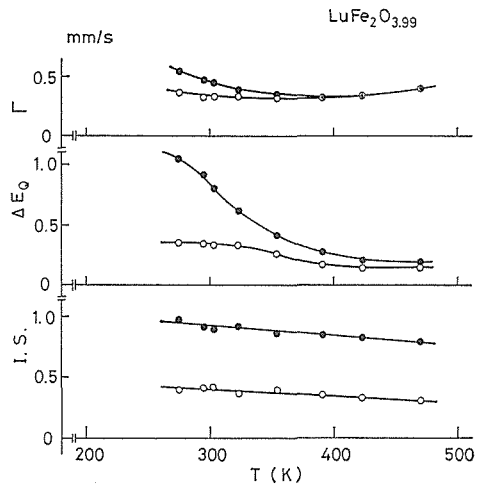


図15 図14の曲線を計算するのに用いたパラメータ.

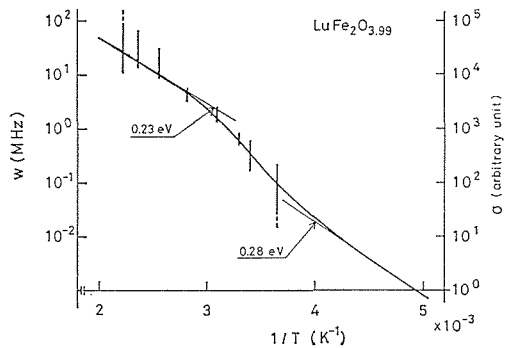


図16 図14の計算に用いた電荷のゆらぎの速さ(縦線)と電気伝導度(実線).

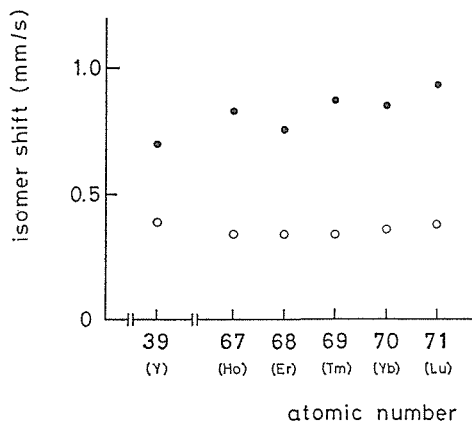


図17 アイソマーシフトの希土類元素依存性 (300K).

依存性を見るのがわかり易い。2つの状態の I.S. の差は 0.3~0.5 mm/s であって、イオン結晶での値、0.9 mm/s に比べて遙かに小さいばかりでなく、小さい方の値 (○) が余り希土類元素によらないのに対して大きい方の値 (●) の R 依存性の大きいことが目につく。これは、酸素との共有結合性の増加と共に 3d レベル間のとび移り積分が大きくなって dバンドの中が広くなり、電荷のゆらぎが小さくなったと考えれば無理なく説明がつく。酸素との共有結合性の増加は電荷状態によらず I.S. の値を小さくするのに対し、ゆらぐ電荷量が小さくなれば両方の I.S. の値の差が小さくなるので、元々小さいものは大きく、大きいものは小さくなるから、2つの効果が打消しあう時 (図17の○) には変化が小さくなり、強めあう時 (図17の●) には変化が大きくなる。実際、Fe間の電子の移動のない LuFeMgO<sub>4</sub> の I.S. は LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の小さい方の値より更に 0.1 mm/s 小さい。これを Fe<sup>3+</sup> の I.S. と考え、Fe<sup>2+</sup> についても同じだけずれているとすれば、その差は 0.8 mm/s 程度であって普通報告されている差の大きさとほぼ等しい。

Fe の電子状態が単純な 2+, 3+ でないことは輸送現象のデータからも示される。図16の実線は電気伝導率の温度変化であって、縦の線で示した  $\omega$  の値の温度変化と一致する。しかし、ゆらぎの速さと伝導率とを結びつけるアインシュタインの関係式

$$\sigma = Ne\mu = \frac{e^2 N \cdot a^2 \omega}{2kT} \quad \dots\dots(2)$$

を用い、電流担体の数 N として Fe<sup>2+</sup> の数をとると、一度に移動する距離 a として 40 Å 程度の値をとらなければ  $\sigma$  と  $\omega$  の両方をあわせることはできない。この値はあきらかに遍歴型の電子を考えなければ説明できない。また、図16に示したような  $\sigma$  と  $\omega$  の温度変化の一致は LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> でしか認められないことがわかっている。(図18参照)

Fe の 3d 電子が遍歴状態にあることはゼーベック効果の測定からも示唆される。図19は YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のゼーベック効果の温度変化である<sup>9)</sup>。このような温度変化は所謂 variable range hopping モデルで解釈できるが、その場合図19は2種類の電流担体を考えないと説明できない。

このように、RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型化合物中の Fe の 3d の

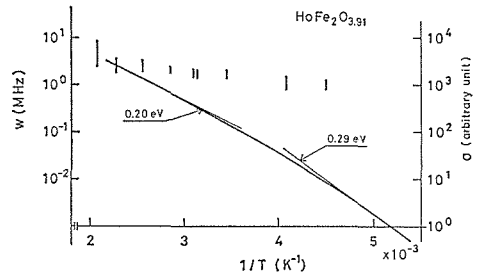


図18 HoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電荷のゆらぎの速さ (縦線) と電気伝導度の温度変化 (実線)。

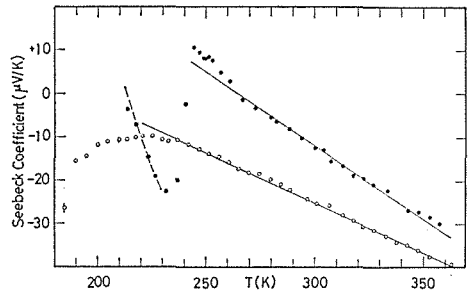


図19 YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub> (●) と YFe<sub>2</sub>O<sub>3.92</sub> (○) のゼーベック係数の温度変化

電子は1つのイオンに局在せず、バンドを作って結晶中を遍歴していることが明きらかになった。

しかし、図14に明きらかに示された2種類の電荷状態、即ち電荷密度波の存在は、単純な遍歴電子モデルが成立せず、相関効果が重要なことを示している。図16に示すように電気抵抗が Arrhenius 型で高温ほど低いことも相関効果で説明されねばならない。相関効果の重要性はここでは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> より著しい<sup>9)</sup>。

## 2. 電荷密度の秩序化

化学量論的組成の YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub> で 200 K 附近に相変態があることは、最初磁化率の測定<sup>10)</sup>で発見された。低温相のメスバウアー吸収は電荷状態の異なる4種類の Fe の存在を示しているが、吸収線巾がせまいことから、異なる Fe イオンは秩序状態を作って整列していると考えられる。これは図20に示した電気抵抗の温度変化からも結論される<sup>11)</sup>。このような電荷密度の秩序化は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> でも観測されている。以下この変態を、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の変態のモデルを提出した Verwey にちなんで、フェルベイ転移と呼ぶ。

YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の変態は2段の一次転移である。高温相は常磁性、中間相以下は反強磁性であって、

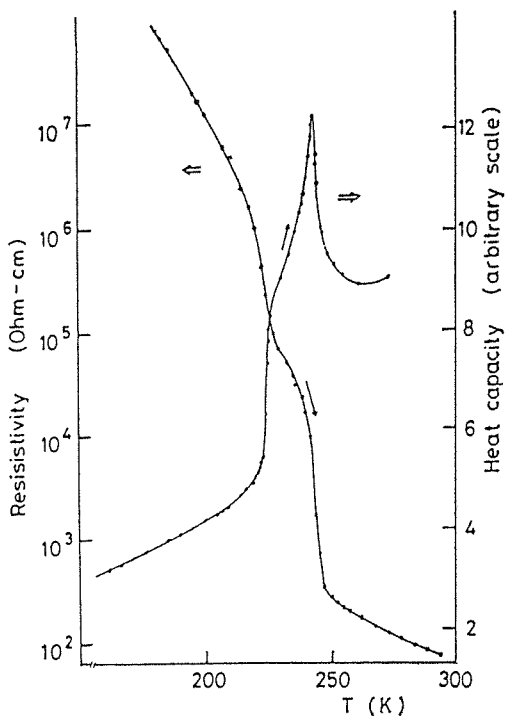


図20 化学量論組成の  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  多結晶試料の電気抵抗と比熱の温度変化

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁気的変態点:  $T_c$  はフェルベイ転移点:  $T_v$  より遙かに高く, スピン自由度はフェルベイ転移に関係しない) や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  (高温相は常磁性だが中間相以下は反磁性で, スピン自由度はフェルベイ転移で完全に死ぬ.) とは違う特徴を示している. 変態にもなると格子が歪む<sup>4)</sup>. 高温相でも電荷密度波は格子歪の衣を着てポーロンを作っているものと思われる.  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  のフェルベイ転移が主として電荷密度波間のクーロン相互作用によるのか, 電子格子相互作用によるのかはまだ結論を得ていない.

フェルベイ転移による電気抵抗のつばは C 面内だけで観測され, C 軸方向の抵抗には異常がない. (図21). しかし, 中間相, 低温相では三次元的なスピン秩序が発生しており, 電荷の秩序も三次元的であろうと考えられる. 実際, Fe 層の間にある希土類元素の層 (V 層) が, フェルベイ転移に強く影響していて, Lu, Yb, Tm の化合物では転移が観測されていない<sup>7)</sup>. もっとも, 次に述べる理由から, これは電荷密度波の C 軸方向の相関に希土類元素が関係しているのではなく, C 面内の電荷密度波自体に関係しているものと思われる.

前節で, 異なるイオン状態にある 2 種類の Fe イオンが電荷の移動によって統計的に入れ換って

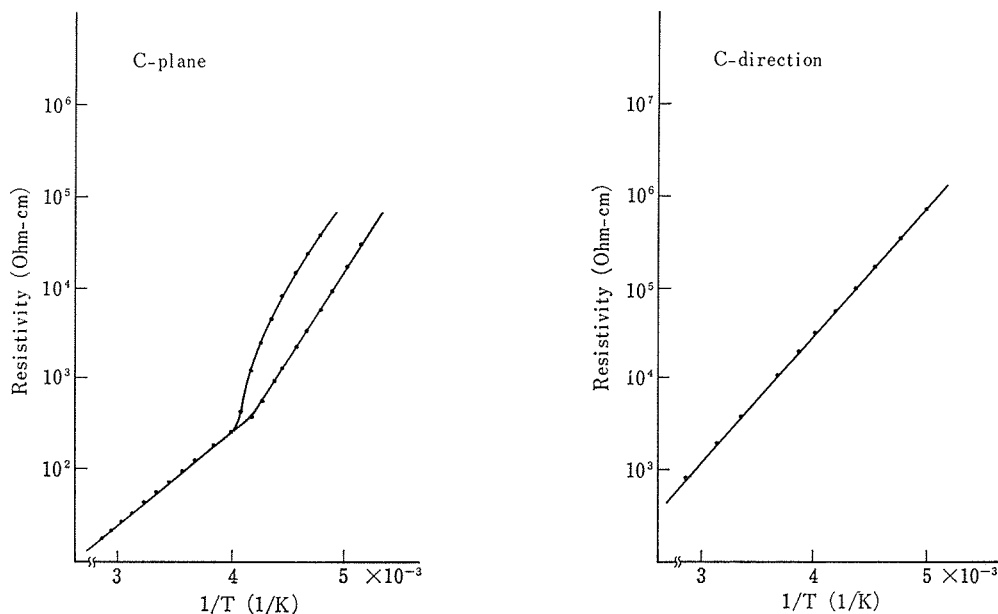


図21  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶の電気抵抗の異方性  
試料はほぼ  $\text{YFe}_2\text{O}_{3.96}$  だが, 組成は一樣にはなっていないと思われる.

いる、というモデルで  $^{57}\text{Fe}$  のメスbauer吸収スペクトルが解析できることを述べた。しかしこの解析は、フェルベイ転移のある試料については  $\text{Tv}$  以上でも通用しない。それは、別の種類の  $\text{Fe}$  が存在するからである<sup>7)</sup>。その例を図22に示す。Sは転移の存在する化学量論比の  $\text{YFe}_2\text{O}_{4.00}$  の吸収、Nは酸素欠損のために転移のない  $\text{YFe}_2\text{O}_{3.92}$  の吸収で、DはSとNの差である。SとNとは吸収の裾が一致するように強度をあわせてある。SにはNにない吸収があるのがわかる。Dを四重極分裂した2重項と考えれば、そのI.S.はほぼ  $\text{Fe}^{2.5+}$  に対応し、強度はSの全吸収の15%程度である。実は、Dにあたる吸収はフェルベイ転移をおこさない試料でも微かに認められる。この吸収を与える  $\text{Fe}$  はいつも存在するが、その量は試料によって違い、それがあがる程度以上であると電荷

の秩序化がおきるものと思われる。

メスbauer吸収Dを与える  $\text{Fe}$  の状態がどんなものであるかは、現在のところ全くあきらかでない。しかし、吸収DのI.S.が2.5+の  $\text{Fe}$  イオンに対応していることは、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  で反磁性的な、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で強磁性的なバイポーロンが想定されていることと考えあわせて、極めて興味深い<sup>12)</sup>。

$\text{YFe}_2\text{O}_4$  のフェルベイ転移は、酸素欠損、加圧、あるいは希土類元素の置換などによって影響される<sup>13)</sup>。多くの場合変態点、特に低温側の変態点は速やかに低温側に移り、それと共に変態点のはっきりしなくなる。図23にその例を示す。唯一の例外は  $\text{Y}$  の  $\text{Dy}$  による置換であって、この場合は変態点が上昇する。もっとも、 $\text{DyFe}_2\text{O}_4$  という同相の化合物は存在せず、置換可能な量は高々数%である。このことと、 $\text{ErFe}_2\text{O}_4$  で高温側の変態だけがあることは、希土類イオンの原子量でなくイオン半径が変態にきいていることを示している。表14にShannonとPrewittによる希土類イオンのイオン半径と  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の軸比を示す。 $\text{Y}^{3+}$  の半径は  $\text{Ho}^{3+}$  とほぼ等しく、化合物の軸比も等しい。化学量論組成の  $\text{HoFe}_2\text{O}_4$  が存在すればフェルベイ転移を示すと期待できるが、実際は  $\text{HoFe}_2\text{O}_{3.91}$  までしか存在しないので  $\text{Ho}$  化合物は変態を示さ

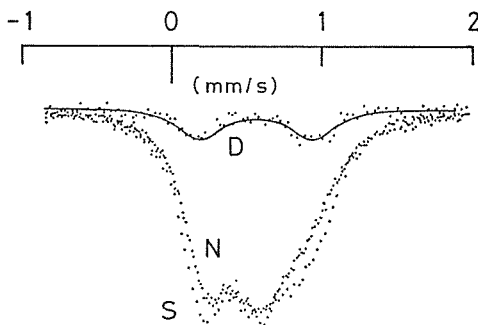


図22  $\text{YFe}_2\text{O}_{4.00}$  (S),  $\text{YFe}_2\text{O}_{3.92}$  (N) のメスbauer吸収スペクトルとその差(D). 300K.

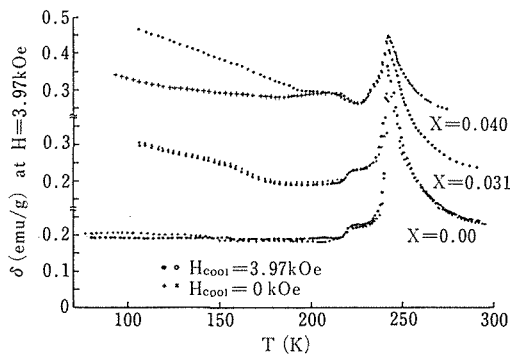


図23(a)  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の磁化の温度変化

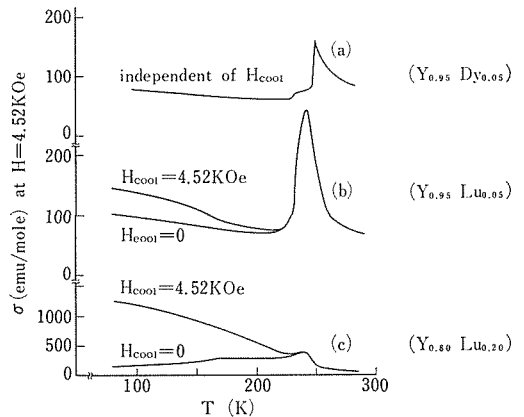


図23(b)  $(\text{Y,R})\text{Fe}_2\text{O}_4$  の磁化の温度変化.

表14 希土類イオンの Shannon-Prewitt 半径と  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の軸比

	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$c/a$ of $\text{RFe}_2\text{O}_4$	7.05	—	7.05	7.13	7.20	7.27	7.35
Ionic radius	0.900	0.912	0.901	0.890	0.880	0.86	0.861

ない。

YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の変態は、フェルベイ転移の機構、ひいてはせまいバンドを作っている電子系の相関効果、電子格子相互作用を調べるのにより手掛りを提供するものと思われる。

### 3. 2次元スピン秩序と磁性

フェルベイ転移をおこさない RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の中性子回折は、低温で C 軸に沿った直線 (1/3, 1/3, 1) などの上で強い磁気反射を示す<sup>14)</sup>。これは、(i) C 面内でスピン秩序ができて C 軸方向には相関が全くないことと、(ii) 主要な磁氣的相互作用が C 面内で三角格子を作っている陽イオン間の反強磁性的な交換相互作用であること、を示している。(ii) は、W 層の 2 層の Fe の間の相互作用も相対的に重要でないことを意味する。そうでなければ磁気反射は (1/3, 1/3) でなく (1, 0) に現れる筈である。W 層の間の V 層の希土類イオンは低温まで常磁性的に振舞うことが磁気測定からも確められている<sup>9)</sup>。以下、W 層や V 層の遷移金属元素の磁性について述べる。

前節でもふれた様に、化学量論組成の YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub> (YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S) ではフェルベイ転移と共にスピンの整列する。そこでは磁氣的秩序は 3 次元的で、結晶は高温相の六方晶から単斜晶 (中間相) あるいは三斜晶 (低温相) に歪んでいる。このことから、酸素欠損のある YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N) では C 面に何らかの積層欠陥があって C 軸方向のスピン相関を断ち切っているのではないか、という疑いが生ずる。しかし LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などは化学量論比に極めて近い試料でもフェルベイ転移を示さず、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N と似た磁性を示すから、この疑いは成立しそうにない。実際、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S 粉末の中性子回折は低角に顕著な 2 つの磁気反射を示すが、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N にはそれに対応する反射が全く存在しない<sup>16)</sup>。(図 24 参照) もしも、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S の磁気構造で C 軸方向の相関を切ったのが YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N の構造であるなら、ここにも Bragg line に特徴的な非対称な回折線が現れる筈である。従って、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S の 3 次元的なスピン秩序は結晶の対称性の低下に伴うもので、六方晶の RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> では本来、C 方向のスピン相関は極めて弱いと考えるべきである。

C 面内のスピン相関は YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S でも Tv 以上では YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N と同様に発達していることが、

粉末試料の中性子回折から明きらかになった。図 25はその例であるが、低温の YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-N と同様の非対称な磁気散乱はスピン相関が C 面内で発達しながら C 軸方向には存在しないことを示している。この散乱を定量的に解析することにより、面内のスピン相関の距離、 $\kappa^{-1}$  と 3 枚周期の staggered susceptibility,  $\chi$  が各温度で求められた。 $\kappa^{-1}$  も  $\chi$  も温度が下るに従って指数関数的に散乱し、臨界指数は  $\kappa$  で 1.5,  $\chi$  で 3.1 である。(図 26 参照)。このデータを外挿すれば、結晶が六方晶のままであれば 233 K で 2 次元のな長距離スピン秩序が発生する筈だが、それより僅かに早く、235 K 付近でフェルベイ転移が起きてしまう。

それにしても、結晶格子は 3 次元のなものであるから、エネルギー最低のスピン状態は 3 次元的に整列している筈である。面間のスピン秩序に伴うエネルギーの利得は面内で整列しているスピン数に比例して大きくなるからである。従って、RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で C 軸方向のスピン相関のない状態が 4.2 K まで保たれることは、低温でスピン系が熱平衡状態になく、高温の無秩序状態が凍結されていることを示している。その意味でこの状態は、“異方的なスピングラス”と呼ぶことができよう。この凍結の状況は次に示す様な磁化測定からもあきらかである。

図 27は YFeMnO<sub>4</sub> を 150 K からいろいろな強さの磁場 Hcool の中で 4.2 K まで冷却し、それでできた熱残留磁化 m<sub>tr</sub> の温度変化を 200e 程度の磁場中で測定したものである<sup>17)</sup>。温度の上昇と共に m<sub>tr</sub> は急激に減少するが、途中の温度からもう一度冷却すると殆ど一定のまま 4.2 K まで戻る。それからもう一度温度を上げると、前回の最高温度までは同じ道を辿り、それ以上ではまた急激に減少する。図では Hcool=33 KOe の時だけにそのグラフが書きこんであるが、この性質は Hcool によらない。この様な変化は、スピン系の凍結によって凍結されていた熱残留磁化が部分的に“融解”することによって消失してゆく、と考えれば自然に説明できる。融解温度は試料中で場所によって違ふと考えなければならない。つまり試料は一樣ではない。50 K 以上で m<sub>tr</sub> がゼロになることは、この温度領域では、少くとも 10<sup>3</sup> 秒程度の時間ではスピンの運動していることを示している。一方両冷却時に m<sub>tr</sub> が温度変化しないこ

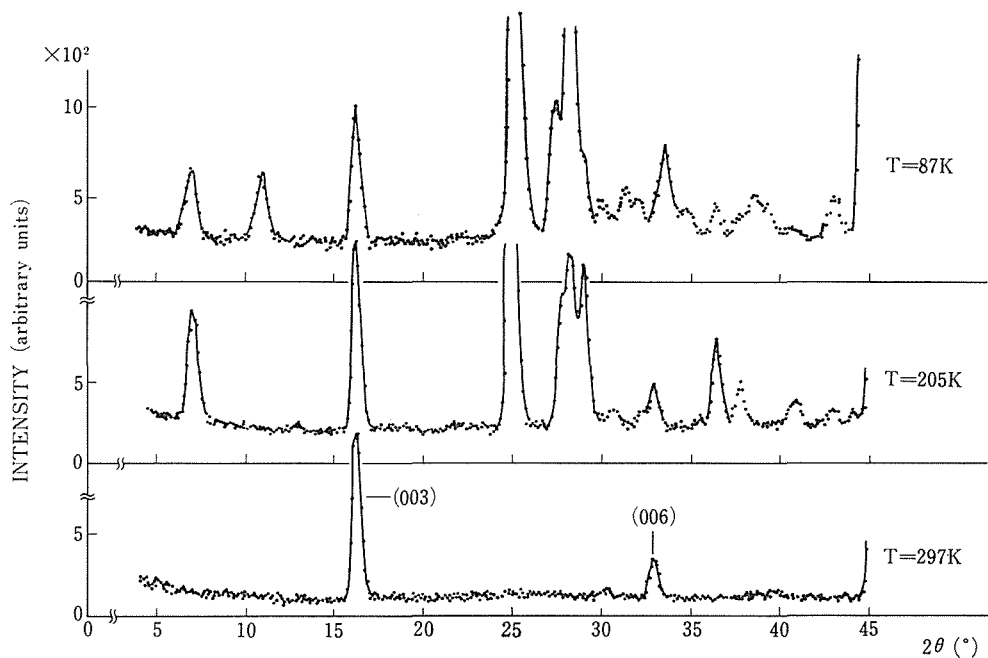


図24(a)  $\text{YFe}_2\text{O}_{4.00}$  多結晶の中性子回折.

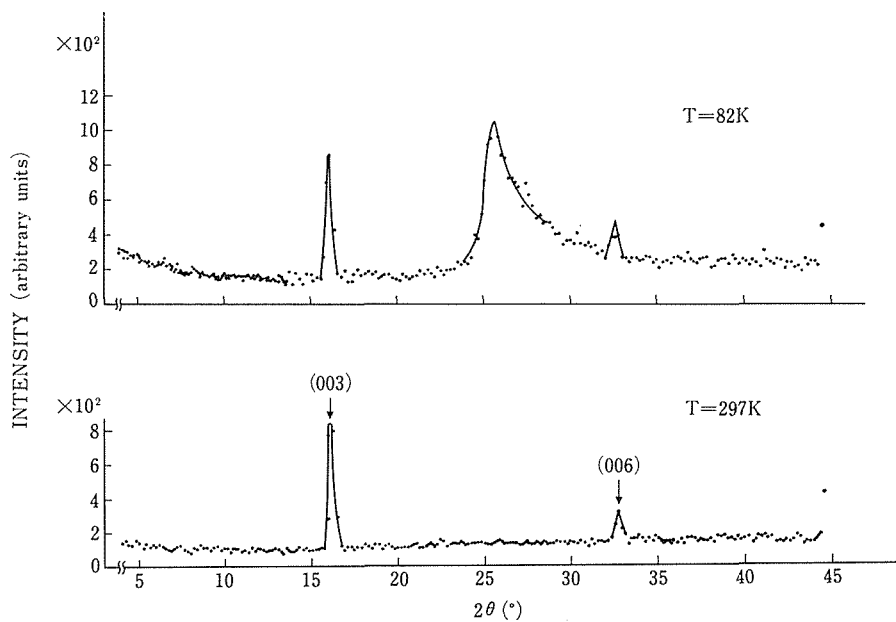


図24(b)  $\text{YFe}_2\text{O}_{3.92}$  多結晶の中性子回折. 82K で  $26^\circ$  附近に現われる非対称な回折が Bragg line である.



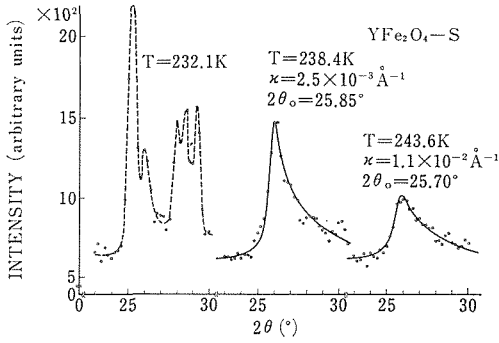


図25 YFe<sub>2</sub>O<sub>4,00</sub> で Tv 以上に現われる 2 次元  
的なスピン相関による中性子の散乱。  
232K では 3 次元的な回折になっている。  
る。

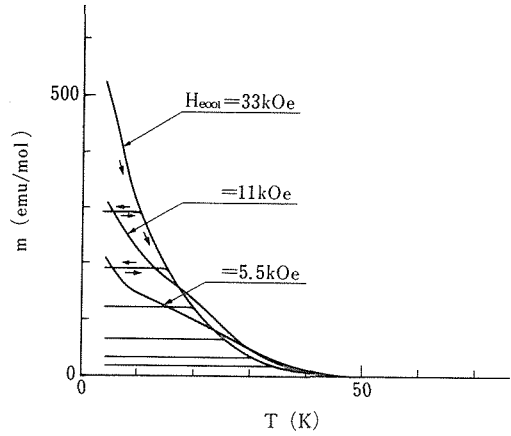


図27 YFeMnO<sub>4</sub> の熱残留磁気の温度変化。

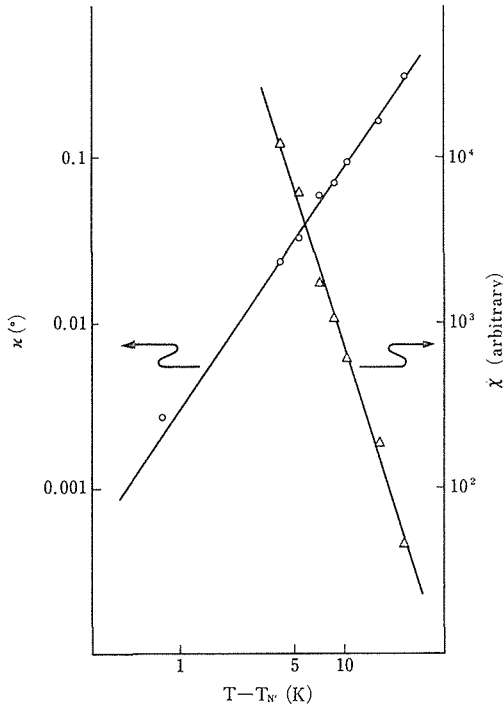


図26 YFe<sub>2</sub>O<sub>4,00</sub> の Tv 以上での  $\kappa$  と  $\chi$  の温度  
変化. Log-Log プロット.

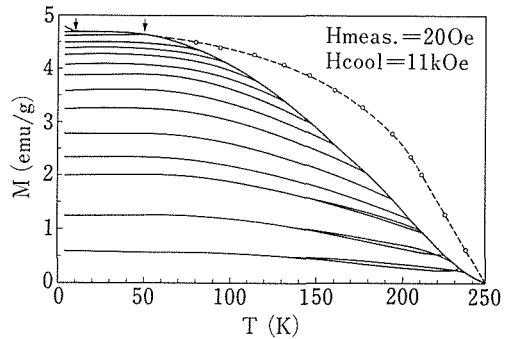


図28 Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の熱残留磁化の温度変化。

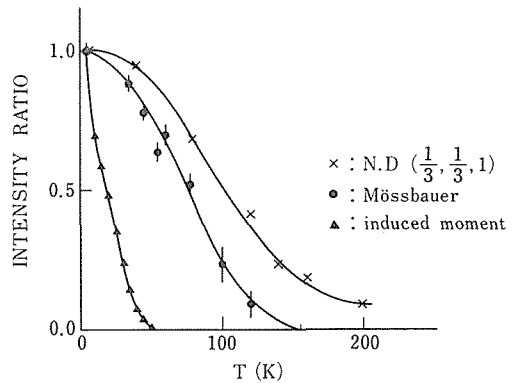


図29 YFeMnO<sub>4</sub> の中性子磁気散乱強度, メス  
bauer-効果による磁化, 熱残留磁化  
の温度変化。

とは、凍結された時には1つ1つのスピンのミクロな熱振動が既に殆ど死んでいることを示している。exchange stiffness, 従って交換相互作用はかなり大きいと考えなければならない。再冷却時に  $m_{tr}$  が温度変化する例を図28に示しておく<sup>18)</sup>。

交換相互作用がかなり大きいことは、2次元的なスピン相関が高温から発達していることから直接に知ることができる。図29は YFeMnO<sub>4</sub> の (1/3, 1/3, 1) 点の中性子回折強度と、メスバウ

アー効果から求めた磁化の強さと、 $m_{tr}$  との温度変化を示したもので<sup>19)</sup>、異なるスピン間の相関がかなり発達してからスピンは方向をきめずに運動していて、1つのスピンの長時間平均がゼロになっていることを示している。因みに、磁化の測定が  $10^8$  秒程度の平均を見ているのに対して、メ

スパウアー効果は  $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$ 秒程度の平均を見ていることに当る。

2体のスピン相関,あるいは短距離秩序の発達は,一般に低次元物質の特徴であるが,  $RFe_2O_4$ 系の場合は遷移金属元素が三角格子を作っていることが重要であると考えられている。三角格子か,最近接スピン間に反強磁性的な交換相互作用が働いている時には,交換相互作用は3枚周期のスピン構造で一番大きくなって,全てのスピンの安定な状態をとることができない。エネルギー最低の状態は無数に縮退している。この様な系は“フラストレートした系”と呼ばれ,近頃興味を集めている。この様な場合,2体のスピン相関は十分に発達していて,しかも各スピンは大きく振動して1体の時間平均がゼロである様な状態が1つの“相”として存在する,という主張が,最近理論的になされている<sup>20)</sup>。  $YFeMnO_4$ の50~200Kの状態がこの“相”に当るかどうか,実験的研究が現在進められている。いずれにしても,  $RFe_2O_4$ とその誘導体はフラストレートした系の1つの典型例であると思われる。

#### 参考文献

- 1) N. Kimizuka and E. Takayama, J. Solid State Chem. **42**, 22 (1982).
- 2) N. Kimizuka and E. Takayama, J. Solid State Chem., **43**, 278 (1982).
- 3) N. Kimizuka, A. Yamamoto, H. Ohashi, T. Sugi-hara and T. Sekine, J. Solid State Chem., **49**, 65 (1983).
- 4) N. Kimizuka and E. Takayama, J. Solid State Chem., **40**, 109 (1981).
- 5) N. Kimizuka and E. Takayama, J. Solid State Chem., **41**, 166 (1982).
- 6) N. Kimizuka, E. Takayama, S. Horiuchi, A. Yamamoto and T. Fujita, J. Solid State Chem., **42**, 322 (1982).
- 7) M. Tanaka, J. Akimitsu, I. Shindo, N. Kimizuka & K. Siratori: Proc. 3rd Int. Conf. Ferrites, Kyoto, 1980, p. 119, M. Tanaka, K. Siratori & N. Kimizuka: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 760.
- 8) A. Enomura, S. Asai, Y. Ishiwata, T. Inaba, Y. Sakai, N. Tanaka & K. Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 4286.
- 9) A. Yanase & K. Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 312.
- 10) Y. Nakagawa, M. Inazumi, N. Kimizuka & K. Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 1369.
- 11) M. Tanaka, J. Akimitsu, Y. Inada, N. Kimizuka, I. Shindo & K. Siratori: Solid State Commun. **44** (1982) 687.
- 12) C. Schlenker & M. Marezio: Phil. Mag. B **42** (1980) 453;  $Ti_4O_7$ , K. Siratori & Y. Kino: J. Magn. Mats. **20** (1980) 87;  $Fe_3O_4$ .
- 13) M. Kishi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka & I. Shindo: J. Magn. Mats. **31-34** (1983) 807. M. Inazumi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka & K. Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 438.
- 14) J. Akimitsu, Y. Inada, K. Siratori, I. Shindo & N. Kimizuka: Solid State Commun. **32** (1979) 1065.
- 15) M. Kishi, S. Miura, Y. Nakagawa, N. Kimizuka, I. Shindo & K. Siratori: J. Phys. Soc. Jpn. **51**, (1982) 2801.
- 16) S. Funahashi, J. Akimitsu, K. Siratori, N. Kimizuka, M. Tanaka & H. Fujishita: J. Phys. Soc. Jpn. in press.
- 17) 白鳥, 田中, 君塚: 物理学会年会講演, 4a KC-10, 1984年4月, 九州大学.
- 18) 飯田, 広吉, 中川, 君塚, 白鳥: 物理学会年会講演, 2aPS-10, 1984年4月., 九州大学.
- 19) 田中, 白鳥, 君塚: 物理学会分科会講演, 14aV-13年10月, 岡山大学.
- 20) H. Kawamura & S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 9.

## 9. 残された問題と将来の展望

ReO<sub>3</sub> (昭和49年~54年)に引き続いて、HxWO<sub>3</sub>をとりあげ、主として物理学的立場から研究したが、残された問題と将来の展望として以下のことが考えられる。

(1) 触媒反応(メタセシス/2量体化)における伝導電子の役割りをタングステンブロンズ型酸化物を用いて研究したが、酸化物表面のキャラクターゼーションが、必ずしも充分になされていないために、反応のメカニズムを議論するには実験的な“つめ”が必要である。また反応率が低いことから、実用触媒からの興味がすくなく、他の反応にも研究を拡張すべきであろう。これまでの結果は、伝導電子のスクリーニングが撰択性を決定していることを示唆していると考えられ、イオン中性化の実験やポジトロニウム生成の実験を行うことが望ましいと考えられる。

(2) WO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub>の格子変形を伝導電子とフォノンとの相互作用の解析結果より定性的に理解できたが、ReO<sub>3</sub>の高圧相の格子変形、ソフト・フォノンを同じアプローチで定量的に説明できるかが問題として残されている。また、Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>以外のブロンズ、例えば、Cu<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, Ag<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, (RE)<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>等の電子状態と物性の関係も今後明らかにせねばならない。

(3) 2元系遷移金属水素化物については、物性、電子構造に関して大いに解析が進行したと考えられる。今後は、単純金属水素化物を含む3元系(実用水素貯蔵材料)の電子状態を研究する必要があるであろう。

(4) セリウム水素化物(CeH<sub>2</sub>~CeH<sub>3</sub>)を中心とする、Ce化合物の電子状態の解析が、新しいモデルにもとづいてなされた。但し、Ce化合物の他の物性(比熱、電気伝導、磁性)も同じモデルで説明するには、無理な点も多い。これを解決するには、比熱等の物性と光電子スペクトルに対する4f準位の関与のしかたのちがいを、4f軌道と混成する軌道のちがい(比熱等は、フェルミ準位付近の広がった軌道、光電子スペクトルは深いエネルギー準位をもつ局在した軌道)として説明

することが自然なようである。これらを含めた統一的モデルを作る必要がある。(最近の新しい光電子スペクトルのデータもこの方向を支持している。)

(5) 陽電子消滅法による無機化合物の電子状態及び欠陥構造の解析のための実験技術の確立を目的として、2次元角度相関装置を完成させ、CoOでは他の手法では検出できなかった欠陥構造を検出できた。現在の段階では測定に時間がかかりすぎるので、線源利用効率の向上、観測系の高計数率が急務である。欠陥構造の研究に関しては、より複雑な構造への応用の拡大、及び欠陥量の定量化が重要な課題である。このためには、2次元角度相関を他の物質に適用してゆくと共に、試料温度を可変にする必要がある。更に2次元角度相関のみでなく、寿命測定、ドップラー幅測定を併用してゆくことが望ましい。特に寿命とドップラー幅等の陽電子消滅特性を同時相関測定することは、消滅の素過程に関する知見を得るために有効である。Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>に関しては、Fermi面の構造に関する知見が得られたので、xを変化させることと、Fermi面の構造の定量化が、次の段階となっている。更には、Na以外のM<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>に測定を拡大してゆく必要がある。

(6) 光物性研究のための装置開発を進め、数百psの時間分解能で微弱な信号の時間分解スペクトルがとれるようになった。標準試料であるCdSeとGaSeを研究対象としたが、今後は他の無機物質への応用を考え、光励起緩和過程の解明を目指す。また励起検出法を導入し、レーザー・パルス光の時間幅程度の分解能(数ps)に、分解能をあげることを試みる。さらにレーザー・パルス光の短時間化も計画中であり、0.1ps以下のパルス光を目標とする。

(7) 新物質合成及びその物性解析についての研究としては、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>関連化合物に若干の新しい知見が得られたが、AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型化合物群に於ける結晶化学的位置づけ、寄性フェリ磁性、転移(Verwey型)の機構について解明しなければな

らない新しい現象が存在する。

固体内の結合電子状態と結晶構造並びに熱力学的安定性との関係についての定量的関係を解明することの重要性を指摘し、残された課題の総括とする。

## 10. 研 究 成 果

## 10.1 発 表 論 文

- N. Tsuda and A. Fujimori, "Metathesis of Propylene over unsupported Rhenium trioxide" *J. Catalysis* **69**, 410 (1981)
- 津田惟雄, "物理屋の反応いじり" *固体物理* **18**, 713 (1982)
- T. Akahane and S. Berko, "A simple positron spin analyzer using a Ge detector" proceeding of the 6th International Conference on Positron annihilation, North Holland p. 874 (1982) edited by P.G. Coleman et al.
- M. Sato, B.H. Grier, G. Shirane and T. Akahane, "Successive structural phase transitions in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ " *Phys. Rev.*, **25**, 6876 (1982)
- G. Hollinger, F.J. Himpsel, N. Martensson, B. Reihl, J.P. Doumec and T. Akahane, "Integer versus noninteger valence properties revealed by a comparative photoemission study of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  and  $\text{ReO}_3$ " *Phys. Rev.* **27**, 6370 (1983)
- A. Fujimori, M. Ishii and N. Tsuda, "Infrared and Raman Spectra of Non-Stoichiometric Cerium Hydride," *Phys. Stat. Solidi. B* **99**, 673 (1980)
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Electronically Induced Lattice Distortion in  $\text{WO}_3$  and Stability of  $\text{ReO}_3$  Lattice" *Solid State Commun.* **34**, 433 (1980)
- A. Fujimori, M. Ishii and N. Tsuda, "Raman Study of the 250 K Phase Transition in Cerium Hydride," *Phys. Stat. Solidi. B* **101** K 17 (1980)
- A. Fujimori, N. Kimizuka, N. Tsuda, K. Tahara and H. Nagasawa, "Electronic States of Hydrogen in  $\text{H}_x\text{ReO}_3$ : Energy Bands and Proton Knightshift," *Phys. Lett.* **80 A**, 188 (1980)
- A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda, "Electronic Structure of Cerium Hydride: Augmented-Plane-Wave Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals Energy Bands," *Phys. Rev. B* **22**, 3573 (1980).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Surface-Enhanced Electron-Phonon Coupling and Irreversible Reconstruction of  $\text{MgO}(100)$ ," *Surface Sci.* **100**, L 445 (1980).
- A. Fujimori, F. Minami, T. Akahane and N. Tsuda, "Valence Band Spectra of  $\text{ReO}_3$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1820 (1980).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Electron-Phonon Interaction and Composition-Dependent Phonon Anomaly in  $\text{CeH}_x$ ," *J. Phys. C* **14**, L 19 (1981).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Electronic States in Non-Stoichiometric Rare-Earth Hydrides," *J. Phys. C* **14**, 1427 (1981).
- A. Fujimori, T. Chiba and N. Tsuda, "Positron Wavefunction in  $\text{ReO}_3$  by the APW Method," *Appl. Phys.* **25**, 135 (1981).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Electronic Structure of  $\text{TiH}_2$ ," *Solid State Commun.* **41**, 491 (1982).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "Electronic Structure of Non-Stoichiometric Titanium Hydride," *J. Less-Common Met.* **88**, 269 (1982): *Metal Hydrides 1982, Vol. 1*, Edited by W.E. Wallace, T. Schober and S. Suda (Elsevier, Lausanne, 1983), p. 269.
- 藤森 淳, 「遷移金属水素化物の電子構造 (連載講座・あすをひらく金属水素13)」, 日本工業新聞 1982年9月8日.
- A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda, "Electronic Properties of  $\text{TiC}(100)$  and Polar  $\text{TiC}(111)$  Surface" *Surf. Sci.* **121**, 199 (1982).
- A. Fujimori and N. Tsuda, "XPS and UPS Spectra of Non-Stoichiometric  $\text{CeH}_x$ ," *Phys. Stat. Solidi B* **114**, K 139 (1982).

- A. Fujimori, "4f- and Core-Level Photoemission Satellites in Cerium Compounds," *Phys. Rev. B* **27**, 3992 (1983).
- A. Fujimori, "Mixed-Valent Ground State of  $\text{CeO}_2$ ," *Phys. Rev. B* **28**, 2881 (1983).
- A. Fujimori, "Correlation Effects in the Electronic Structure and Photoemission Spectra of Mixed-Valence Cerium Compounds," *Phys. Rev. B* **28**, 4489 (1983).
- 藤森 淳, 「Ca 化合物の光電子放出と多体効果」, *固体物理* **18**, 493 (1983).
- A. Fujimori and L. Schlapbach, "Electronic Structure of Yttrium Hydride Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy," *J. Phys. C* **17**, 341 (1984).
- A. Fujimori and J. Osterwalder, "X-ray Photoemission Study of the Electronic Structure of Praseodymium Hydride," *J. Phys. C* **17**, in press (1984).
- A. Fujimori, F. Minami and S. Sugano, "Multielectron Satellites and Spin Polarization in Photoemission from Compounds," *Technical Report of ISSP, A* **1395** (1984).
- T.P. Perng, N. Kimizuka and H. Steinfink, "The phase relations of ternary compounds in the Ba-Fe-System" *J. Solid State Chem.*, **40**, 92 (1981).
- S. Cohen, N. Kimizuka and H. Steinfink, "Crystal structure and stability of  $\text{Ba}_5\text{Fe}_4\text{S}_{11}$ ," *J. Solid State Chem.*, **35**, 181 (1980).
- J.S. Swinnea, G.A. Eisman, T.P. Perng, N. Kimizuka and H. Steinfink "The crystal structure of  $\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{S}_5$ : a two dimensional array of  $\text{FeS}_4$  tetrahedra" *J. Solid State Chem.*, **41**, 104 (1982)
- N. Kimizuka and E. Takayama, " $\text{Ln}(\text{FeM})\text{O}_4$  compounds with layer structure [Ln ; Y, Er, Tm, Yb and Lu, M ; Mg, Mn, Co, Cu and Zn]" *J. Solid State Chem.*, **40**, 109 (1981)
- N. Kimizuka and E. Takayama, " $\text{Ln}(\text{GaM})\text{O}_4$  and  $\text{Ln}(\text{AlM})\text{O}_4$  compounds with a layer structure [Ln : Lu, Yb, Tm, Er, Ho and Y, M : Mg, Mn, Co, Cu and Zn]" *J. Solid State Chem.*, **41**, 106 (1982)
- N. Kimizuka and E. Takayama, "The phase relations in the  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$  system in air at high temperatures" *J. Solid State Chem.*, **42**, 22 (1982)
- N. Kimizuka, E. Takayama, S. Horiuchi, A. Yamamoto and T. Fujita, " $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  compounds [Ln : Lu, Yb, Tm, Ho, Er, Tb and Y]" *J. Solid State Chem.*, **42**, 322 (1982)
- N. Kimizuka and E. Takayama, "Survey of the phase formation in the  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MO}$  systems and the  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MO}$  systems in air at high temperatures [M : Co, Ni, Cu and Zn]" **43**, 278 (1982)
- N. Kimizuka, A. Yamamoto, H. Ohashi, T. Sugihara and T. Sekine, "The stability of the phases in the  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  systems which are stable at elevated temperatures (Ln : lanthanide elements and Y)" *J. Solid State Chem.*, **49**, 65 (1983)
- 鈴木朝夫, 矢部 明, 永井治男, 冷水佐寿, 永田明彦, 中村森彦, 佐藤満雄, 君塚 昇 "材料開発の表裏=材料開発について何をなすべきか=" *未踏加工技術* 167号, 9月号, 2 (1983)
- Y. Nakagawa, M. Inazumi, N. Kimizuka and K. Siratori, "Low temperature phase transitions and magnetic properties of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ ," *J. Phys. Soc. Japan*, **47**, 1369 (1979)
- M. Tanaka, M. Kato, N. Kimizuka and K. Siratori, "Mössbauer study of stoichiometric  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ ," *J. Phys. Soc. Japan*, **47**, 1737 (1979)
- Y. Nakagawa, M. Kishi, H. Hiroyoshi, N. Kimizuka and K. Siratori, "High coercivity hysteresis loop below 200 K of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ," *Ferrites 115* (1980)=*Proceedings of the international conference*=
- M. Tanaka, J. Akimitsu, I. Shindo, N. Kimizuka and K. Siratori, "Electron exchange between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ," *Ferrites*, =*Proceedings of the international conference*=119 (1980)
- M. Inazumi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka and K. Siratori, "Magnetizations and Mössbauer spectra of  $\text{YFe}_2\text{O}_{4-x}$ ," *J. Phys. Soc. Japan*, **50**, 438 (1981)

M. Tanaka, J. Akimitsu, Y. Inada, N. Kimizuka, I. Shindo and K. Siratori, "Conductivity and specific heat anomalies at the low temperature transition in the stoichiometric  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ " Solid State Commun., **41**, 687 (1982)

K. Siratori, S. Miura, S. Funahashi, J. Akimitsu, N. Kimizuka and S. Takekawa, "Magnetic properties of  $\text{R}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+}\text{O}_4$ " J. Mag. and Mag. Maters., **31/34**, 799 (1983)

M. Kishi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka, I. Shindo and K. Siratori, "Low temperature transition of  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ " J. Mag. and Mag. Maters., **31/34**, 807 (1983)

M. Tanaka, N. Kimizuka, J. Akimitsu, S. Funahashi and K. Siratori, "Magnetic ordering of  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ " J. Mag. and Mag. Maters., **31/34**, 769 (1983)

M. Tanaka, N. Kimizuka and K. Siratori, "Mössbauer study of  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ " J. Phys. Soc. Japan **53**, 760 (1984)

A. Enomura, S. Asai, Y. Ishiwata, T. Inaba, Y. Sakai, N. Tsuda, M. Tanaka and K. Siratori, "Seebeck coefficient of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ " J. Phys. Soc. Japan, **52**, 4286 (1984)

F. Minami and K. Era, "Near-infrared subpicosecond pulse generation in a synchronously modelocked cw dye laser" Optics Commun., **35**, 101 (1980)

K. Era, F. Minami and T. Kuzuba, "Fast luminescence from carbon-related defects of hexagonal boron nitride" J. Luminescence **24/25**, 71 (1981)

F. Minami and K. Era, "Cavity detuning effects in the synchronously mode-locked cw dye laser" Optics Commun., to be submitted (1984)

南不二雄, 江良 皓, "タンデムシンクロナスポンプによるサブピコ秒パルス発光" レーザ研究 **9**, 95 (1981)

江良 皓, 南不二雄, "マイクロチャンネルプレートフォトマルを用いる時相関単光子計数法の時間分解能" レーザ研究 **9**, 97 (1981)

### 10.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名	
			物質名	形状
54. 5. 10	君塚 昇	米国ヒューストン大学化学科	$\text{LaFeO}_3, \text{EuFeO}_3, \text{YFeO}_3, \text{YbFeO}_3$	焼結体
54. 6. 18	赤羽 隆史	筑波大学物理工学科	$\text{ReO}_3$	単結晶
56. 4. 16	君塚 昇	AL-Azhar 大学	$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7, \text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	粉末
56. 5. 13	君塚 昇	お茶の水女子大学理学部	$\text{TmFe}_2\text{O}_4$ ほか 6 件	焼結体
56. 5. 13	君塚 昇	東北大学金属材料研究所	$\text{YbFeMgO}_4$ ほか 5 件	焼結体
56. 7. 3	赤羽 隆史	東京大学物性研究所	ナトリウムタンダステンブロンズ	単結晶
57. 3. 5	赤羽 隆史	米国ウイソコンシン大学	$\text{ReO}_3$	単結晶
57. 6. 4	君塚 昇	スウェーデン, ウプサラ大学	$\text{LnFeMO}_4$	粉末

### 10.3 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
昭和56年 4 月 3 日	56-050136	$\text{YbFeMnO}_4$ で示される六方晶系の層状構造を有する化合物及びその製造法, 関連する特許, 41件	君塚 昇 高山 英治

### 10.4 表彰

千葉利信, 赤羽隆史は, 陽電子消滅の研究によ

り, 科学技術庁長官業績表彰を受けた。  
(昭和57年 5 月)

---

発行日 昭和59年11月22日

無機材質研究所研究報告書第41号

水素タングステンブロンズに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---