

# 酸化レニウムに関する研究

1979

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第21号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1. 1 研究概要 .....	1
1. 2 研究構成員 .....	1
1. 3 結合状態研究会 .....	1
1. 4 研究分担と謝辞 .....	2
2. $\text{ReO}_3$ の合成 .....	4
2. 1 序論 .....	4
2. 2 $\text{ReO}_3$ の合成 .....	4
3. 単結晶育成 .....	7
3. 1 序論 .....	7
3. 2 $\text{ReO}_3$ の単結晶育成 .....	7
3. 3 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の単結晶育成 .....	8
4. $\text{ReO}_3$ の物性 .....	9
4. 1 序論 .....	9
4. 2 $\text{ReO}_3$ の弾性定数 .....	9
4. 3 $\text{ReO}_3$ の赤外吸収 .....	13
4. 4 $\text{ReO}_3$ の熱膨脹率 .....	15
4. 5 $\text{ReO}_3$ の電気抵抗 .....	17
5. $\text{ReO}_3$ のフェルミ面 .....	19
5. 1 序論 .....	19
5. 2 ドハース・ファンアルフエン効果 .....	19
5. 3 磁気抵抗効果 .....	23
6. $\text{ReO}_3$ の結合状態——陽電子消滅法による測定—— .....	32
6. 1 $\text{ReO}_3$ の運動量分布 .....	32
6. 2 $\text{ReO}_3$ の電子分布 .....	41
6. 3 電子—陽電子相互作用 .....	41
6. 4 各種化合物の運動量分布測定 .....	44
6. 5 イオン結晶中の格子欠陥と陽電子消滅 .....	49
7. $\text{ReO}_3$ の触媒作用 .....	51
7. 1 序論 .....	51
7. 2 メタセシスとダイメリゼーション .....	51

7. 3 1-ブテンの異性化反応	59
8. 表面状態	61
8. 1 表面及び表面への吸着 ——SCF-X $\alpha$ -SW クラスタ法による研究——	61
8. 2 2H-NbSe <sub>2</sub> の角度分解光電子スペクトル	65
9. 遷移金属酸化物系の新物質の創製とその物性	70
9. 1 序論	70
9. 2 熱力学的研究	70
9. 3 結晶化学的研究	76
9. 4 YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の物性	80
10. H <sub>x</sub> ReO <sub>3</sub> の合成と物性	89
10. 1 合成	89
10. 2 物性	89
11. 残された問題と将来の展望	94
12. 研究成果	95
12. 1 発表論文	95
12. 2 試料提供	97
12. 3 特許出願	98

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 研究概要

現在の固体物性の研究において、他に比し化学物理の面が劣っているという認識がまずあった。その方面でも特に結合電子分布の実験的研究が立ち遅れていると思われた。

そこで、新しくイオン結晶の結合状態の研究に陽電子法を取り入れ、本方法の、イオン結晶の研究手段としての確立に努めると共に、典型的な電気伝導性イオン結晶である  $\text{ReO}_3$  をその対象として選び研究を開始した。

本研究グループの最大の努力は、 $\text{ReO}_3$  の結合状態の実験的研究に向けられた。結合状態というのはこの場合、結合電子分布を意味する。実験的にはそれは運動量分布として得られる。第6章がそれについての報告である。現在のところ最も良いと思われる電子分布を示めしてある。

研究の第2の目的は固体活用の面で今後重要となると考えられる表面状態、特に触媒作用に向けられた。結合状態との関連については、前者のそれが3次元のそれであるのに比して、2次元的な状態での結合状態という意味がある。Re 酸化物の最も特徴的な触媒反応であるオレフィンのメタセシスの単結晶での実験を通じ、実用触媒にも適用し得ると考えている反応機構を第7章に示す。

研究の第3の目的は、新物質の発見とその物性の研究にある。希土類一鉄一酸素系の一群の新物質及び  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  についての研究成果を第9章、第10章に示す。前者は磁性半導体で、ある組成で、我々の命名した寄生フェリ磁性と称する独特の磁性を示す。また  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  でのプロトンの易動度

は大きい。前者の物性研究は客員研究官の研究分担として多大な協力を戴いた。構造解析並びに単結晶育成は、当研究所第2, 4, 11, 13, 15, の各グループの協力でなされた。

本報告の他の章も、上記三つの目的に関連した報告である。

## 1.2 研究構成員

3 酸化レニウム ( $\text{ReO}_3$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第14研究グループ	昭和49年5月発足
総合研究官	津田惟雄 (49年5月～54年3月)
主任研究官	石沢芳夫 (49年5月～52年5月)
	君塚 昇 (50年4月～54年3月)
	千葉利信 (49年5月～54年3月)
	(主任研究官50年2月)
研 究 員	赤羽隆史 (49年5月～54年3月)
	南不二雄 (51年4月～54年3月)
	関田正實 (52年6月～53年3月)
	藤森 淳 (53年5月～54年3月)
技 術 員	長島 隆 (53年4月～54年3月)
客員研究官	野口正安 (49年5月～51年3月)
	白鳥紀一 (51年4月～54年3月)
	松野 直 (49年5月～51年3月)
	田部浩三 (53年4月～54年3月)

## 1.3 結合状態研究会

所内外の多くの研究者の参加を願って研究討論会及び講演会を行った。議題及び出席者は次のとおりである。

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	52. 2. 17	$\text{ReO}_3$ の電気抵抗	石井 力 (東京理科大学助教授) 久保 健 (東京教育大学助手)
2	50. 3. 25	M3 会議に出席して	飯田修一 (東京大学教授)

3	50. 10. 28	ReO <sub>3</sub> の弾性定数	石井 力 (東京理科大学助教授) 角野由夫 (名古屋大学大学院) 大野一郎 (名古屋大学大学院)
4	51. 12. 20	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁性	白鳥紀一 (大阪大学講師) 阿部正紀 (東京工業大学助教授)
5	52. 2. 28	H <sub>x</sub> ReO <sub>3</sub> の NMR	長沢 博 (筑波大学助教授)
6	52. 4. 27	YF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁性	桂 敬 (東京工業大学教授) 白鳥紀一 (大阪大学講師) 長沢 博 (筑波大学助教授)
7	52. 6. 17	アルゴンヌ国立研究所固体科学 部門の研究の現状	Gr. D. L. Price (米国アルゴンヌ国立研究所固体科学 部長)
8	52. 7. 7	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁性	白鳥紀一 (大阪大学講師) 田崎 明 (筑波大学教授) 秋光 純 (青山学院大学助教授)
9	52. 7. 27	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の磁性	桂 敬 (東京工業大学教授) 白鳥紀一 (大阪大学講師)
10	53. 3. 16	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の物性	白鳥紀一 (大阪大学講師) 阿部正紀 (東京工業大学助教授)
11	53. 5. 12 ~13	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の中性子回折	白鳥紀一 (大阪大学講師) 中川康昭 (東北大学教授) 田崎 明 (筑波大学教授) 長沢 博 (筑波大学助教授) 秋光 純 (青山学院大学助教授)
12	53. 5. 18 ~19	酸化物の触媒作用	田部浩三 (北海道大学教授)
13	53. 11. 2	YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の物性	白鳥紀一 (大阪大学講師) 中川康昭 (東北大学教授) 田中 翠 (御茶水女子大学教授) 秋光 純 (青山学院大学助教授) 秋光正子 (学習院大学助手)

#### 1.4 研究分担と謝辞

第2章 ReO<sub>3</sub> の合成にかかわる研究は津田、第3章単結晶育成は赤羽、内田(健) 第4章 ReO<sub>3</sub> の物性の内、弾性定数にかかわる研究は名大熊沢研 角野、大野両氏と津田、赤外吸収にかかわる研究は石井(紀)、田中(高)、津田、熱膨張率にかかわる研究は東京理科大大竹研の松野、吉見両氏と津田、電気抵抗は田中(高)、坂内、石沢が担当し、赤羽が全ての単結晶を供給した。第5章フェルミ面の研究は、石沢、田中(高)、出町、赤羽、

第6章陽電子消滅は千葉、赤羽、津田、白崎、第7章メタセンスは藤森、関田、津田が担当した。

異性化の実験は北大田部研 山口氏により行われ、津田が試料を供した。第8章表面状態の研究は南、青野、関田が行った。第9章希土類-鉄-酸素系の合成は、君塚、東工大桂研の杉原氏、単結晶育成は木村、進藤、構造解析は加藤、川田、電顕観察は松井、堀内、物性は白鳥氏を中心として東北大中川研 中川、稲積両氏、青学大秋光研秋光、雨宮、灘山、山本、稲田氏、御茶大田中研 田中氏、筑波大田崎研等の所外研究者により研究さ

#### 酸化レニウムに関する研究

れた。第10章  $H_x ReO_3$  は、雪野、君塚、赤羽、津田、堀内、岡村、磯部、川田、と筑波大長沢研田原氏により研究された。中性子回折は、東北大核理研の御好意による。

以上のようにグループ員以外で直接研究に関与された方々だけでも多数にのぼる。ここに深く感謝致します。また、客員研究官の白鳥、田部、松野、野口各先生を初めとする多くの研究者から数えきれないほどのご教示とご協力を頂いた。いち

いち記すと何十人となるので記しませんが、心から御礼申し上げます。

また、これらの研究には、技術課の援助なしにはできなかったものがあり、そのすべての方々にお礼申します。

最後に陽電子消滅の研究は原子力試験研究費により可能となったものであることを付記いたします。

## 2. $\text{ReO}_3$ の 合 成

### 2.1 序論

$\text{ReO}_3$  合成法として、これまでの無機合成の本に書かれているのは  $\text{Re}_2\text{O}_7$  を  $\text{CO}$  やジオキサンで還元する方法であるが、 $\text{CO}$  による還元には特に欠点がある。あるいは  $\text{Re}$  から直接長時間低温で酸化して作る方法もあるが、これには必ず  $\text{Re}$  や  $\text{ReO}_2$  が混入するので良い方法とは言えない。 $\text{CO}$  による方法の欠点は、低温では反応が進行しないし、 $280^\circ\text{C}$  以上の反応が進行する温度では  $\text{Re}_2\text{O}_7$  の蒸気圧が高くなって系外へ飛んでしまい、結局良い収量を得られないことにある。これから述べる方法は  $\text{Re}_2\text{O}_7$  から最も簡単でほとんど100%の収量で得られる方法である。

### 2.2 $\text{ReO}_3$ の合成

#### 2.2.1 $\text{Re}$ から $\text{Re}_2\text{O}_7$ へ

ハーマン・シュタルクから購入した99.9%の金属  $\text{Re}$  約30g を水平に置いた直径16φのガラス管に入れ、片方から酸素を流し、反応部を  $150^\circ\text{C}$  程度に加熱しまず水分を取り去る。ガラス管の冷たい部分からも水滴が消えてから、反応部を  $350\sim 400^\circ\text{C}$  に加熱すると急激な酸化が起こる。反応は急激に起こり、酸素の供給が不足の時は1気圧より下になって外気が逆入するから注意する必要がある。この時、排気端から酸素が流出する程度に供給量を増やすと、今度は相当程度酸化したときに酸素流量が多くなり過ぎて、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  が吹っ飛んでしまうから気をつけねばならない。さて、 $\text{Re}$  は赤光を放ちながら  $\text{ReO}_3$  になり  $\text{Re}$  粉末の上面は  $\text{ReO}_3$  の赤紫色になるが、これは表面だけであって、これでもって  $\text{ReO}_3$  が出来上るわけではない。また急激に酸化するので発熱して炉温よりも上がる。 $\text{ReO}_3$  は直ちに  $\text{Re}_2\text{O}_7$  になり気化して、炉外のガラス管の冷たい部分へ黄色の  $\text{Re}_2\text{O}_7$  の微結晶が附着し始める。

すなわち、ここで  $\text{Re}_2\text{O}_7$  は1回蒸留されたことになり、純度が上がる。表1は、蛍光分析によ

る分析結果で、確かに不純物は少なくなっている。 $\text{Re}_2\text{O}_7$  は蒸気圧が高くなると液化するから、ガラス管の  $\text{Re}_2\text{O}_7$  側はやや勾配をつけて、液化した  $\text{Re}_2\text{O}_7$  が再度反応部の方へ逆流しないようにする必要がある。30分から60分まで全部  $\text{Re}_2\text{O}_7$  になるが、酸素の流量が多過ぎると、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  が外へ排出されてしまうから注意する必要がある。ガラス管が  $\text{Re}_2\text{O}_7$  で詰まることがあるがその場合はガスバーナーで少し加熱してやればよい。なお  $\text{Re}_2\text{O}_7$  が出始める初期段階で白色の棉状のものが出てくることがあるが、これはたぶん水和物であろう。

このようにして得られた  $\text{Re}_2\text{O}_7$  は極めて吸湿性に富むから直ちにガラス管を  $\text{Re}_2\text{O}_7$  の両側で封じ切って保存しておかなければならない。

表1 蛍光分析結果の1例。酸化及び単結晶にすることにより純化されていく。

	原 料 $\text{Re}$	$\text{ReO}_3$ 粉末	$\text{I}_2$ 法 $\text{ReO}_3$ 単 結 晶
Ni	80~50ppm	10~8 ppm	— ppm
Mg	"	8~5	8~5
Cu	"	1	3—1
Fe	100	80~50	—
Si	3,000	1,000	500~300
Al	100~80	30~10	1
Cr	100	80~50	30~10
Pb	3~1	—	—
Ag	0.8~0.5	—	—
Ca	50~30	5~3	8~5
Na	100~80	100	8~5
K	300~100	80~50	30~10

#### 2.2.2. $\text{Re}_2\text{O}_7$ から $\text{ReO}_3$ へ

最も簡単に、かつ高収量で  $\text{ReO}_3$  を得るには次のようにすればよい。前に得られたガラス管に封入した  $\text{Re}_2\text{O}_7$  に、蒸留水を約10cc加えると  $\text{Re}_2\text{O}_7$  は直に溶解を始める。これへ更にメタノールを加える。この溶液を反応管へ入れる。エタノールは後に述べるようにポリマーを作るから使わない方がよい。メタノールにすべきである。

さて、これを加熱すれば  $\text{ReO}_3$  ができるのであるが、酸化を防ぐため不活性ガスあるいは還元性ガスを流す必要がある。

普通は  $\text{N}_2$  ガスを流せばよい。突沸に気をつけながら炉の温度を徐々に上げていくと、メタノールの濃度にもよるが、90℃位で透明であった溶液が、ブドー色になってくる。更に温度を上げて150～180℃位にする。水分が抜けにくいので、時々メタノールを補給すればよい。1時間もすれば乾燥した赤紫色の塊ができ、これが  $\text{ReO}_3$  である。簡単に取り出せない場合は蒸留水を加えて超音波洗滌器に入れ、どろどろにして取り出せばよい。この  $\text{ReO}_3$  中には  $\text{Re}_2\text{O}_7$  が混入しているかも知れぬから、蒸留水で洗滌する必要がある。2～3回洗滌した後、メタノール、アセトンで更に洗って乾燥させる。

どろどろしたものをヒーターで乾燥させる場合(120℃位)、突沸状にはね飛ぶことがあるから注意しなければならない。よくかきまぜながら乾燥させる。

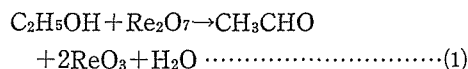
このようにして得られた  $\text{ReO}_3$  はチョコレート色を帯った赤紫色である。還元され過ぎている可能性があるから、空气中で230℃で1昼夜以上熱処理する必要がある。やや酸化されて、容器の冷い部分に  $\text{Re}_2\text{O}_7$  が少しつくから注意して取り除く。

さて、出来上った  $\text{ReO}_3$  粉末は空气中で安定ではない。教科書には安定と書いてあるが、日本のような湿度の高いところでは湿気と反応して第9章でも述べるように、 $\text{HReO}_4$  ができ、薬包紙などに包んでおくと黒化してしまうから注意しなければならない。真空封入して保存するのが最も良いが、最低限デシケータに保存しなければならない。

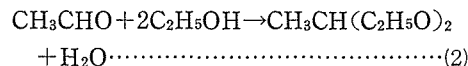
以上のようにして得られた  $\text{ReO}_3$  は電顕格子像観察で欠陥が見つけれないし、ReのNMRでもシャープな吸収線が観察されるから、正規組成に近いものと思われる。Reは4重極モーメントが大きいから、還元されると格子欠陥のため吸収線が見えなくなる。湿式分析ではどれほどの正規組成のものであるかはいえていない。

さて、このようなアルコールによる  $\text{Re}_2\text{O}_7$  の還元を行う場合、メタノールを使用する代りに、エタノールを使用するとうまくいかない。メタノール

より還元能が強いからにエタノールを注ぐと、室温で急激な反応が起こり、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  が黒色化する。これはアモルファス状の  $\text{ReO}_3$  になったからであると思われるが、問題はこの時、ポリマーが生ずることである。反応は



であるがこの時生じた  $\text{CH}_3\text{CHO}$  が  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  と反応して



アセタールを生ずるのみならず、アセトンに可溶性有機ポリマーが生ずる。これは  $\text{ReO}_3$  と混合して、230℃の空气中熱処理でも直ちには除去できない。メタノールの場合にはこのようなことはない。

$\text{CO}$  や  $\text{H}_2$  を用いて、直接  $\text{Re}_2\text{O}_7$  を還元する方法は、280℃程度の反応の進行する温度では  $\text{Re}_2\text{O}_7$  の蒸気圧が高く、系外へ逃げるため、収量が悪くかつ時間がかかる。

### 2.2.3 $\text{ReO}_3$ 微粒子の製造

$\text{ReO}_3$  は  $\text{Re}_2\text{O}_7$  をメタノールにより還元することにより容易に作ることができる。このことを利用して、更に微粒子が作られる。微粒子は  $10\text{m}^2/\text{g}$  以上の表面積をもつから、触媒としても効率が上がるし、導電性であるからその点での使途もあろう。ただし、研究中に明らかになったことであるが、そのままで空气中に長く放置すると湿気と反応する。 $\text{ReO}_3$  は一時太陽光の吸収膜に適しているとされたことがある。つまり、緑より短波長の波をとおして、赤外線を反射する性質が使えるのではないかということである。実際には真空中で約400℃で分解を始めるからこの使用には適さない。しかし、上述したような性質はもっているからフィルターとしては使えるかも知れない。

この場合フィルターフィルムを作る必要があるが、蒸着法は適当でなく、種々試みた限りでは、原始的であるが微粒子を塗布するのが他よりはよさそうである。

さて、微粒子をつくるには、メタノールによる還元温度をできるだけ低温にすることにつきる。そのために、蒸留水は使用せず  $\text{Re}_2\text{O}_7$  は直接メタノールに溶す。反応は80℃～90℃の温度で行わ



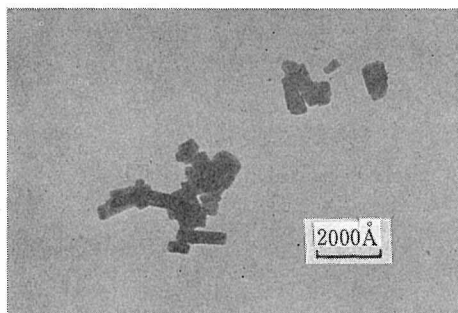


図1  $\text{ReO}_3$  微粒子の1例  
メタノール法 90~100°C で作成した。

せる。その方法は  $\text{ReO}_3$  の製造法で述べたのと同じである。できた反応物は、蒸留水、メタノール、アセトンで十分洗滌して乾燥させる。反応後は温

度を上げてよい。図1はこのようにして得られた微粒子の電顕像である。(100)面で囲まれた直方体であり、特徴的な寸法は200 Å 程度である。100 Å 以下の微粒子も混在してはいるが、非晶質から一挙に100 Å 以上になるようである。BET法で表面積を測定すると10~12m<sup>2</sup>/g になる。立方体とすると11m<sup>2</sup>/g は (740 Å)<sup>3</sup> に対応する。

反応後は温度を上げてよいから空気中で230 °C, 1日間熱処理すればよい。しかし反応中に温度を上げると、粒成長が起こる。前述した  $\text{ReO}_3$  製造法で述べたような100~200°C にまで温度を上げた場合には BET 法で1~2m<sup>2</sup>/g の粒子が得られる。やはり(100)で囲まれた直方体で2000 Å が特徴的な寸法である。

## 3. 単 結 晶 育 成

### 3.1 序論

各種物性測定に用いる試料を得ることを目的として、化学輸送法による  $\text{ReO}_3$  単結晶育成も行った。

また、陽電子消滅実験に使用することを目的として  $\text{ReO}_3$  の類縁化合物、 $\text{Cubic-Na}_x\text{WO}_3$  単結晶の育成をも試みた。

本実験は、結晶成長機構の研究、新しい育成方法の開発等を目的とするものではなく、物性測定用の大きな単結晶を得ることにあった。

### 3.2 $\text{ReO}_3$ の単結晶育成

#### 3.2.1 単結晶の育成法

$\text{ReO}_3$  の単結晶育成法としては、化学輸送法のみが知られている。この方法は、1965年にFerrettiら<sup>1)</sup>によって、最初に  $\text{ReO}_3$  に対して適用され、それ以後、Quinn ら<sup>2)</sup>、Pearsall<sup>3)</sup> 等によって、修正改良されている。これらの実験に基づき、条件を多少変えて、結晶の育成を試みた。代表的育成手順は次のとおりである。

出発物質としては、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  からの還元によって作られた  $\text{ReO}_3$  粉末が用いられた。この  $\text{ReO}_3$  粉末数 g が、輸送剤の沃素約 1 g ( $8 \sim 10 \text{ mg/cm}^3$ ) と共に、内径 2~2.5cm、長さ25cm のパイレックス管に真空封入された。

封入時の真空度は  $10^{-5}$  Torr である。沃素は、この封じ切り操作の間に昇化してしまうのを防ぐために、あらかじめ、より細いパイレックス管に真空封入され、秤量されている。この細いパイレックス管は、 $\text{ReO}_3$  粉末とともに、輸送用の管に封入された後で、こわされ、沃素が  $\text{ReO}_3$  粉末と混合される。輸送は、3ゾーンの横型炉で行われた。最初の1日~2日、出発物質側を  $310^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 、他端を  $410^\circ\text{C}$  にした後、出発物質側が  $380^\circ\text{C}$ 、他端が約  $360^\circ\text{C}$  に保たれた。輸送は約2週間行われた。

結晶は、温度が  $370^\circ\text{C}$  以下の部分に成長する。

上記の条件で得られた最大の単結晶は、 $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}$ 程度であった。図1にその1例を示す。

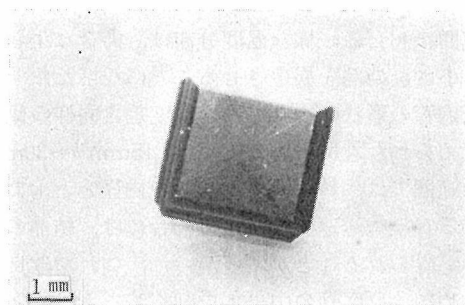


図1 化学輸送法により育成した  $\text{ReO}_3$  単結晶  
輸送剤として  $10 \text{ mg/cm}^3$  の  $\text{I}_2$  を用い、高温側  $380^\circ\text{C}$ 、低温側  $360^\circ\text{C}$  の条件で15日間成長させた。

#### 3.2.2 育成条件に関する考察

化学輸送法は、遷移金属カルコゲナイド等に対して有効な結晶育成法であることは、良く知られている。 $\text{ReO}_3$  の場合には、(i)  $400^\circ\text{C}$  付近で  $\text{ReO}_3$  が不均化反応を起こして、 $\text{ReO}_2$  と  $\text{Re}_2\text{O}_7$  に分解してしまうために、反応系を高温にできない、(ii) 輸送反応の平衡温度差が小さく、出発物質部分と育成部分の温度差が大きくできないこと、等が特徴的である。このため、結晶の成長速度が遅く、各種の育成条件の影響を定量的に評価するのが困難であった。また、結晶の成長速度を大きくしようとすると、多数の核生成を招きかえって、大きな単結晶を得ることができなかった。

輸送剤としては、主に  $\text{I}_2$  を用いた。今回の実験でも、 $10 \text{ mg/cm}^3$  くらいまでは、輸送剤の濃度を高くすれば、輸送速度が大きくなる傾向が認められた。輸送剤として  $\text{HCl}$  を用いた場合の結果については後述する。

出発物質部分の温度は  $380^\circ\text{C}$  前後であった。 $370^\circ\text{C}$  以下では輸送速度が、小さくなり、 $400^\circ\text{C}$  にすると、分解反応が起こるらしく、出発物質部分に、黒い低級酸化物が残るのが、認められた。出

発物質部と育成部の温度差は、反応管の形状と共に、結晶の成長速度に大きな影響を与える。温度差約  $15^{\circ}$  が好適な条件であった。温度差が  $20^{\circ}$  以上になると、輸送速度は大きくなるが、同時に多数の核生成が起こって、結晶の集合体ができてしまう。逆に温度差が  $10^{\circ}$  程度の場合は、結晶が集合体になることは少ないが、成長速度は遅い。炉内の温度分布は滑らかで、温度が一樣な部分が多いことが、必要であるとも言われているが<sup>2)</sup>、広い範囲にわたる一樣な温度分布は、場合によっては、小さな結晶を族生させることになった。

反応管の形状についても、温度差と同様の傾向が認められた。反応管の内径が、 $15\text{mm}\phi\sim 30\text{mm}\phi$  の範囲では、輸送速度は、管の内径とともに増大するが、輸送速度が大きい場合には、結晶の集合体が得られることが、多かった。これを改良するために、反応管の中央部を細くして輸送を行い、良好な結果を得た。

得られた結晶は多くの場合、(100)面からなる直方体又は立方体であった。結晶成長の速度が遅い条件下では、(100)面に加えて、(110)面が現われた。

$\text{ReO}_3$  に対して、 $\text{HCl}$  を輸送剤として使用することによって、 $\text{ReO}_3$  の分解を抑え、より高温で結晶を成長させることができるという報告もあり<sup>3)</sup>、この方法による結晶育成も試みた。室温で  $0.4\sim 0.7$  気圧の  $\text{HCl}$  が用いられた。出発物質部分の温度としては、 $420^{\circ}\text{C}$  から  $600^{\circ}\text{C}$  の範囲で何点かが試みられた。低温側は、 $360^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$  に保たれた。多くの場合、 $\langle 100 \rangle$  方向に長い針状結晶が得られた。結晶の長さは  $10\text{mm}$  を越えるものも珍しくなかった。時には、薄い帯状の結晶や、小さな六面体結晶が得られることもあったが、針状結晶と共存することが多く、結晶形の違いが、何によるのかははっきりしなかった。 $\text{HCl}$  を用いた場合、反応温度も高くすることが可能ではあったが、輸送速度は  $\text{I}_2$  の場合より速いとは言えなかった。またこの場合、しばしば、 $\text{ReO}_3$  の一部が分解したらしく、黄色の  $\text{Re}_2\text{O}_7$  や、黒色の低級酸化物が管内にできるのが見られた。この黒色の酸化物の少なくとも一部は  $\text{ReO}_2$  であることが粉末 X 線回折により確認されている。

$\text{I}_2$  を輸送剤として育成された結晶の一部につい

ての分光分析の結果によれば、これらの結晶中に含まれる不純物は、 $\text{Si}$  が  $500\text{ppm}$  程度で、最も多くついで  $\text{Cr}$ 、 $\text{K}$  が数  $10\text{ppm}$  程度存在し、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$  等も認められた。これらは出発物質の  $\text{ReO}_3$  粉末中にも存在しており、輸送によって相当程度減少している。また  $\text{I}_2$  の量は  $15\text{ppm}$  以下であることが、確認されている。

一部の結晶については、残留抵抗比(室温と液体ヘリウム温度での電気抵抗の比)が測定された。 $\text{I}_2$  を用いた場合には、抵抗比 600 の結晶が、 $\text{HCl}$  を用いた場合には 2300 の結晶が得られた。しかしながら、同時に成長した結晶についても、抵抗比の値には大きな差がある場合も多く、残留抵抗比と、育成条件の間に明確な関係を見出すことはできなかった。

### 3.3 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の単結晶育成

単結晶育成法としては、熔融塩電解法を用いた。育成条件は次のとおりであった。

熔融塩は 40 モル%の  $\text{WO}_3$  と 60 モル%の  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  よりなる。その純度はどちらも 99.9%であった。ルツボとしては、高純度アルミナルツボを用い、熔融塩の温度は  $780^{\circ}\text{C}$  であった。作動電極としては、種子結晶を用い、参照電極としては、この種子結晶を囲むように円環状にした  $\text{Au}$  線を用いた。結晶育成は定電流法によって行われた。電流値は 5 ないし  $10\text{mA}$  であった。得られた結晶は、(100)面に囲まれた六面体であり、そのサイズは  $10\text{mm}$  程度にすることができた。しかしながらその結晶性は良好とはいえず、通常、結晶は  $2\sim 3^{\circ}$  方位のずれたグレインからなっている。

$\text{Na}$  の濃度は、粉末写真法による格子定数の測定結果からこの結晶について知らされている組成と格子定数の線型関係式<sup>4)</sup>を用いて決められた。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Ferretti, D. B. Rogers and J. B. Goodenough: J. Phys. Chem. Solids **26**, 2007 (1965)
- 2) R. K. Quinn and P. G. Neiswander: Mat. Res. Bull. **5** 329 (1970)
- 3) T. Pearsall: J. Crystal Growth. **20** 192 (1973)
- 4) B. W. Brown and E. Banks: J. Am. Chem. Soc. **76** 963 (1954)

## 4. $\text{ReO}_3$ の物性

### 4.1 序論

$\text{ReO}_3$  の物性は、その結晶構造と電子状態に基づいている。結晶構造は、ほとんどの電気伝導性酸化物に共通でその基礎をなすものであり、Re を体心にもつ 8 面体が、頂点を共有して単純立方に並んでいる。図 1 に示すように、トンネルが 3 方向に貫いている。つまり酸素はその両側を 2 個の Re に挟まれている以外は明け放しである。このため、熱膨張率が極めて小さい。また、トンネ

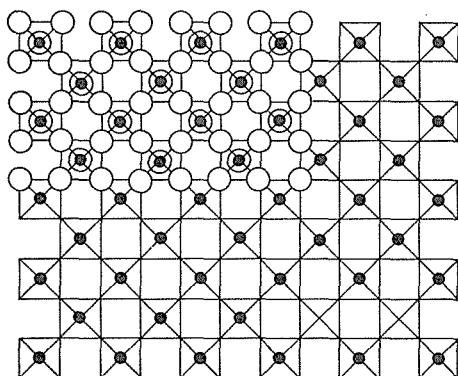


図 1  $\text{ReO}_3$  のトンネル構造、● : Re, ○ : 酸素, 酸素は部分的に示した。

ルの中には、アルカリ金属等を入れることができるからブロンズ型化合物ができる。特に水素を入れた場合、水素は低い活性化エネルギーで格子中を動きまわる。酸素とレニウムのイオン化エネルギー、電子親和度の差がこの化合物にイオン性を与えている。Re イオンは 8 面位置に位置しているから、 $d_e$  状態の方が  $d_f$  状態より下にきており、5d 電子が 1 個余計にいるものだから、 $d_e$  状態を不完全に埋めて電気伝導性を与えている。以下にそれぞれについてより詳しく説明する。

### 4.2 $\text{ReO}_3$ の弾性定数<sup>1)</sup>

#### 4.2.1 試料及び実験方法

赤羽の作った単結晶を #3000 の研摩材で、 $(1.5423 \pm 0.0024) \times (1.5604 \pm 0.0010) \times (1.6961 \pm$

$0.0017) \text{mm}^3$  の  $\{100\}$  面で囲まれた直方体に仕上げた。この大きさから判るとおり通常の音速を測る方法では測定できないので、共振法により測定した。測定は主として名大の角野によりなされた。この測定方法自体も彼等により発展させられた方法であり、どこでも行われている方法ではないのでやや詳しく述べる。

原理は、8 面体の相対する頂点を 2 枚の超音波振動子で軽く挟み、片方から RF 信号を送りこみ、片方で試料の振動状態を検知するもので、固有振動数から、弾性定数が求められる。本方法は小さな単結晶の弾性定数を求めるには極めて有効な方法である。測定は  $-195.8^\circ\text{C}$  から  $+30^\circ\text{C}$  にわたって行われた。

#### 4.2.2 測定結果

図 2 に、測定された共鳴周波数の温度変化を示す。周波数は  $20^\circ\text{C}$  の値  $F_k$  で規格化されている。

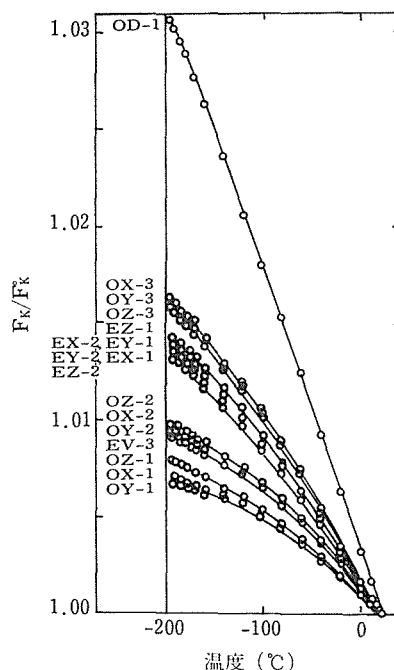


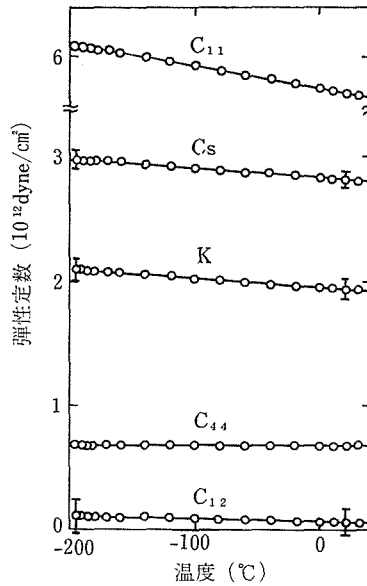
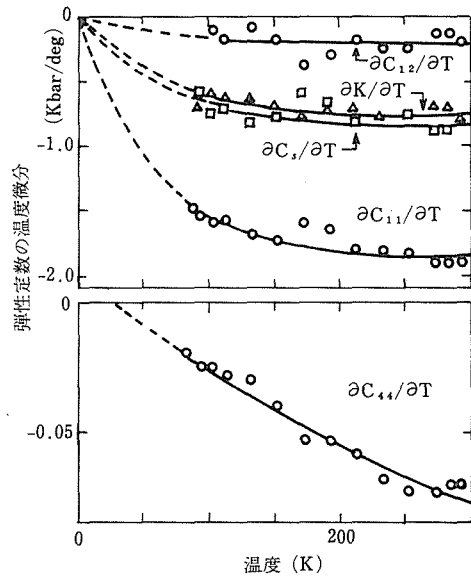
図 2  $\text{ReO}_3$  弾性的共鳴周波数の温度変化。  $F_k$  は表 1 に示してある  $20^\circ\text{C}$  の値である。

表1 図2の $F^\circ$ の値( $F_{\text{obs}}$ )と計算値,  $20^\circ\text{C}$ での値である.

No.	モード	$F_{\text{obs}}$	$F_{\text{cal}}$	$F_o - F_c$
		(MHz)	(MHz)	(%)
1	EV-1	0.8346	0.8293	0.6
2	EV-2	0.9361	0.9319	0.4
3	OZ-1	1.2023	1.1968	0.5
4	OY-1	1.2114	1.2044	0.6
5	OX-1	1.2584	1.2535	0.4
6	EZ-1	1.5616	1.5581	0.2
7	EY-1	1.5666	1.5615	0.3
8	OX-2	1.6958	1.6923	0.2
9	EZ-2	1.7159	1.7162	-0.0
10	EV-3	1.7212	1.7150	0.4
11	EX-1	1.7285	1.7405	-0.7
12	EX-2	1.7390	1.7421	-0.2
13	EX-2	1.7567	1.7602	-0.2
14	OY-2	1.8387	1.8405	-0.1
15	OZ-2	1.8651	1.8671	+0.1
16	OX-3	1.9053	1.9000	0.3
17	OY-3	2.0099	2.0161	-0.3
18	OZ-3	2.0219	2.0373	-0.8
...	.....	.....	.....	.....
25	OD-1	2.6213	2.6169	0.2

表2 弾性定数の値.  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$ .  $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ . 単位は  $\text{Mbar} = 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$ .

T( $^\circ\text{C}$ )	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	K	$C_s$
-195	6.085	0.119	0.6914	2.108	2.983
	$\pm 0.029$	$\pm 0.139$	$\pm 0.0014$	$\pm 0.086$	$\pm 0.080$
-190	6.080	0.116	0.6913	2.104	2.982
-185	6.072	0.111	0.6912	2.098	2.981
-180	6.065	0.110	0.6910	2.095	2.978
-170	6.049	0.110	0.6908	2.090	2.970
	$\pm 0.029$	$\pm 0.136$	$\pm 0.0014$	$\pm 0.085$	$\pm 0.079$
-160	6.033	0.108	0.6905	2.083	2.963
-140	6.002	0.104	0.6899	2.070	2.949
-120	5.965	0.105	0.6893	2.058	2.930
-100	5.933	0.097	0.6883	2.042	2.918
-80	5.901	0.090	0.6872	2.027	2.906
-60	5.867	0.085	0.6862	2.012	2.891
-40	5.829	0.083	0.6849	1.998	2.873
-20	5.794	0.075	0.6835	1.981	2.860
+ 0	5.756	0.073	0.6820	1.967	2.842
10	5.737	0.071	0.6813	1.960	2.833
20	5.718	0.070	0.6806	1.953	2.824
	$\pm 0.025$	$\pm 0.119$	$\pm 0.0012$	$\pm 0.074$	$\pm 0.069$
30	5.699	0.067	0.6799	1.944	2.816

図3  $C_{ij}$ の温度変化.  $C_{12}$ はかすかながらも低温で大きくなる.図4  $C_{ij}$ の温度微分の温度変化.

$F^\circ$ の値は表1に示す. 最初の周波数は834kHzで最高は2621kHzである. これから得られた弾性定数を表2に示す. 図3はそれを見やすくしたものである. 図4は, 弾性定数の温度微分の温度変化を示したものである.

さて, 弾性定数の値そのものはもちろん求めよ

うとした量であるが、もう一つ興味のもたれる問題に、 $\text{ReO}_3$  構造の相転移の問題がある。類似の  $\text{WO}_3$  は  $\text{ReO}_3$  のように単純な構造ではないし、構造的に似通ったペロブスカイトでも 8 面体が頂点を結ぶ軸回りに回転して生ずる相変態が起こるから、 $\text{ReO}_3$  でも 8 面体が軸回りに回転して構造相変態を起こすのではないと思われる。しかしこの測定結果はそのような相変態が少なくともこの測定温度範囲内では起こっていないことを示している。 $C_{12}$  は測定誤差範囲内では負になり得るが、実際に符号が変わるようなことがあると、つまりずれ変位が大きくなって相変態が起こると、スペクトラムに敏感に効くはずであるが、それは起こっていない。4.2K で Re の NMR も測定されており、その結果からも、4.2K までは相変態は起こっていないといえる。このことについては 10 章 2 節で再び触れることにする。

さて、弾性体の異方性を表わす量に異方性因子

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

がある。 $\text{ReO}_3$  ではこの値は 0.24 であり、これは異方性が極めて大きいことを示している。これはその構造からみて当然の結果である。例えば  $[100]$  方向へ伝わる縦波の速度は  $20^\circ\text{C}$  で  $8780\text{m/sec}$  であり、全ての固体中で最も早いものの一つであるが、横波は  $3030\text{m/sec}$  である。

結晶構造を反映して弾性定数は極めて異方的であるが、伝導電子のいるために結晶相転移は起こっていない。

このような弾性定数をミクロにみるために、 $\text{ReO}_3$  分子内の力定数に置き換えることができる。

#### 4.2.3 分子内力の定数

8 面体間の相互作用を無視し、8 面体内の変位のみが弾性エネルギーを貯えたと仮定すると、その内での力の定数  $K$ ,  $H$ ,  $F$  は弾性定数と次のような関係にあることが判る。

$$\begin{aligned} K &= 4 r_0 (C_{11} - 2C_{12}) \\ H &= 2 r_0 (C_{44} - C_{12}) \quad \dots\dots\dots(2) \\ F &= 4 r_0 C_{12} \end{aligned}$$

ここで  $K$  は Re と酸素の結合の伸縮運動に対する力の定数、 $H$  は酸素—Re—酸素の角度が  $90^\circ$  か

らずれる場合の角度変化に対する力の定数、 $F$  は酸素—酸素の反撥を表わす力の定数で弾性エネルギーの密度は

$$U = \frac{1}{V} \left\{ \sum \left( \frac{K}{2} \right) (4r)^2 + \sum \left( \frac{H}{2} \right) (r_0 4\alpha)^2 + \sum \left( \frac{F}{2} \right) (4q)^2 \right\} \quad \dots\dots\dots(3)$$

である。 $V$  は単位胞の体積、 $r_0$  は Re—酸素の平衡距離、 $4r$ ,  $4\alpha$ ,  $4q$  はそれぞれの変位である。

78K では

$$\left. \begin{aligned} K &= 4.38 \\ H &= 0.21 \\ F &= 0.09 \end{aligned} \right\} \times 10^5 \text{ dyne/cm} \quad \dots\dots\dots(4)$$

圧倒的に  $K$  つまり Re—酸素の伸縮運動に対応する力の定数が多い。これが通常の金属と全く異なることは、図 5 をみれば明らかである。図 5 は  $C_{11}$  をフェルミ面での状態密度に対してプロッ

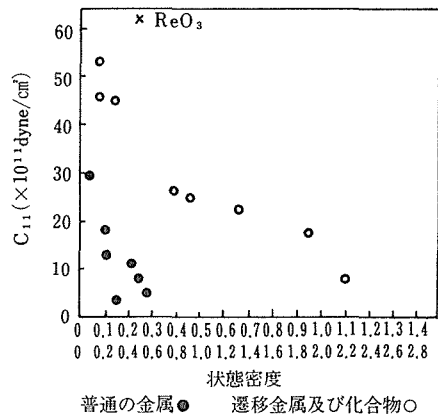


図5 フェルミ単位での状態密度と弾性定数  $C_{11}$  との関係。 $\text{ReO}_3$  は×印で示してある。

トしたものであるが、 $\text{ReO}_3$  は通常の金属にも、遷移元素金属にも対応しない。つまり、結合状態に関する限りこの物質は金属ではなくイオン結晶又は共有結合結晶に属する。このことは力定数を他の絶縁体と比較してみれば一層明らかになる。図 6 は  $K$  を金属—酸素間距離に対してプロットしたもので、 $\text{MoO}_3$  や  $\text{UO}_3$  のデータを使っている。△が、 $\text{ReO}_3$  の  $K$  であるが、 $K$  の値を定めているのは全くイオン間の距離であり、それが金属的伝導性をもっているかどうかは誤差の範囲内の影響に止まっている。

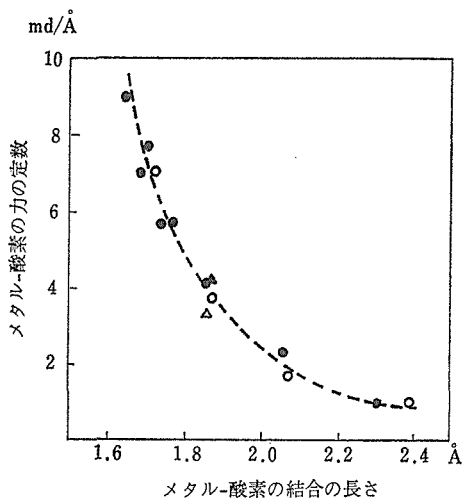


図6 メタル-酸素の伸縮の力の定数Kと結合の長さとの関係。●Mo—O, ○U—O, ▲Re—O(弾性定数から) △Re—O(赤外吸収から)。

さて、単純なイオン結晶の場合にはコーシーの関係式

$$C_{12} = C_{44} \quad \dots\dots\dots(5)$$

が成立しなければならないが、 $\text{ReO}_3$  では成立していない。つまり単純なイオン結晶ではない。このことは、後ほどのべる陽電子消滅の結果からも明らかであり、酸素の電子2pとReの5d電子が混じりあって結合状態を作っているから、単純にイオン結晶とも共有結合結晶ともいえない。しかしこのKの値がどの程度イオン結晶性で説明できるかをみてみることは興味深いことである。

今  $\text{ReO}_3$  の電荷が  $\text{Re}^{+Z_1}\text{O}_3^{-Z_2}$  と表わされるとする。この場合圧縮率  $\kappa$  は  $Z_1, Z_2$  と次のよう

な関係がある。

$$1/\kappa = \frac{(n-1)e^2}{144r_0^3} (Z_1\phi_1 + 3Z_2\phi_2) \quad \dots\dots(6)$$

ここで  $n$  は Re と酸素の反発ポテンシャルを  $A/r_j^n$  の形で表わした場合の指数で、アルカリハライドでは10位の数である。 $\phi_1, \phi_2$  は結晶ポテンシャルであり、 $Z_1, Z_2$  に依存する。 $r_0$  は  $1.872\text{\AA}$  で Re—酸素間の距離である。 $n$  は内殻がぶつかった時の反発を示すから、あまりイオンにはよらないとすると10か9位であろう。 $n=10$  とすると、 $Z_1 \approx 3.1, Z_2 \approx 1.0$ ,  $n=9$  とすると  $Z_1 \approx 3.2, Z_2 \approx 1.1$  になる。Mattheiss のバンド計算の結果は、 $Z_1=3, Z_2=1$  である。これは計算が閉じた形のものではないし、定数も異なるから一致したと言ってもあまり意義のないことではあるが、まあ目安を与えることにはなる。実際には、荷数を正しく与えるような試みは、周期場中の電子に対しては正しい試みではない。我々の言わんとするところは、Kの値はこの程度のイオン性があればクーロンポテンシャルで説明できる範囲に入っているということで実際には共有結合性があるからそれも考慮しなければならないのは当然である。

#### 4.2.4 デバイ温度

$\text{ReO}_3$  のデバイ温度は  $78\text{K}$  で  $544 \pm 2\text{K}$  ある。比熱からは  $460 \pm 10\text{K}$  という値が報告されている。King 達の値を単位胞あたり12個のモードがあるとして計算し直すと  $327\text{K} \rightarrow 519\text{K}$  になる。デバイ温度が著しい温度変化を示すと考えて電気抵抗の温度変化を説明しようとする試みもあるが、これ

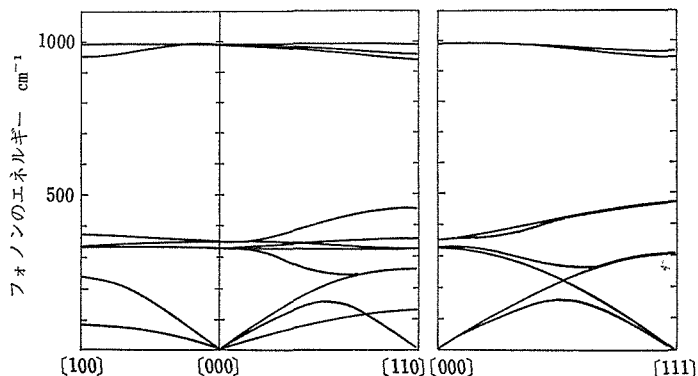


図7 単位胞間の相互作用を無視した単純なモデルでの  $\text{ReO}_3$  のフォノンスペクトル。

は間違っていると思われる。

#### 4.2.5 格子振動

今得られた力の定数  $K$ ,  $H$ ,  $F$  を使って格子振動のスペクトルを計算できる。ただし単位胞間の相互作用は考えないからこれは最も単純な場合で、実際にこのようになるかどうかは疑わしい。長波長限界では正しい。石井によれば分散曲線は図7のようになる。この図で  $[110]$ ,  $[111]$  のゾーンバウンダリーでエネルギーが零になるのは単位胞間の相互作用を無視したからでもあるが、これが前に述べた結晶相変態に対応するもので、 $[110]$  へ  $[1\bar{1}0]$  方向へ偏極して伝わる波のエネルギーが零になるということは8面体が回転したことに対応するから、 $\text{ReO}_3$  で相変態が起こらないということは、伝導電子とフォノンとの相互作用の結果、このような波のエネルギーが高くなり、変位が押えられていることを示している。

格子振動のスペクトルは全運動量空間にわたっては、中性子線回折により求めねばならないが、 $k=0$  の長波長限界では赤外吸収により調べることができる。元来イオン性がなければ赤外吸収を起こさないが、イオン性があるならば赤外活性なモードがあって測定できるはずである。

### 4.3 $\text{ReO}_3$ の赤外吸収<sup>2)</sup>

#### 4.3.1 試料及び測定方法

試料は3種類用意した。1つは99.99%の $\text{ReO}_3$ 単結晶を粉碎してKBrと共にペレットにしたものである。もう1つは、 $\text{ReO}_3$ を真空中で300℃以上に加熱し、その近辺にSi板をおいてその上に蒸着させたものである。蒸着といっても奇麗な膜ができる訳ではなく、煙が固まってついたよう

なものである。90%以上は $\text{Re}_2\text{O}_7$ で、 $\text{Re}_2\text{O}_7$ はより低温側に蒸着するから分離することができ。更に単結晶で2次のラマンスペクトルをとり、前2者の結果を確認することを試みた。

赤外吸収は室温及び78Kで、 $1200\sim 30\text{cm}^{-1}$ にわたってスキャンした。ただし、 $1200\sim 400\text{cm}^{-1}$ と $400\sim 30\text{cm}^{-1}$ では装置が異なる。

#### 4.3.2 測定結果

図8に赤外吸収の透過スペクトルを示す。315 $\text{cm}^{-1}$ と905 $\text{cm}^{-1}$ に吸収ピークがみえる。905 $\text{cm}^{-1}$ の方は場合によりわずかにスプリットすることもあり、形も悪いから905 $\text{cm}^{-1}$ とすべきかどうかは疑問ではある。しかし、いずれにしても、銀以上の電気伝導度を示す化合物で格子振動による赤外吸収が測定されたのはこれが初めてではないかと思われる。これ以後2, 3の化合物伝導体で測定されているから、イオン性をもつ金属伝導体での格子振動の測定は(長波長極限では)それほど困難なことではない。

このように格子振動が赤外吸収で測定されたということは、 $\text{ReO}_3$ が紛ぎれもなくイオン性をもっていることを直接的に示した点で意味がある。さて、電子線回折では $\text{ReO}_3$ 以外のかすかな回折線が見えるため、 $\text{ReO}_3$ 単結晶を粉末にしてKBrと混合しペレットしたものでも測定したが同じ結果を得た。更に念を押すために単結晶でラマン散乱の測定を試みた。1次のラマンは禁制であり、2次のラマン散乱が観測された。図9にその結果を示す。励起光はアルゴンの4880Åである。5145Åの場合でも同様な結果が得られる。これは2フォノンプロセスであるが1820, 1220及び600 $\text{cm}^{-1}$ のピークは $2\nu_1$ ,  $\nu_1+\nu_2$ ,  $2\nu_2$ に対応するものと思われる。 $\nu_1$ は赤外吸収の905 $\text{cm}^{-1}$ の振動 $\nu_2$ は

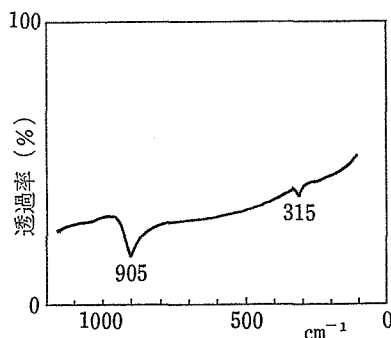


図8  $\text{ReO}_3$  の赤外吸収

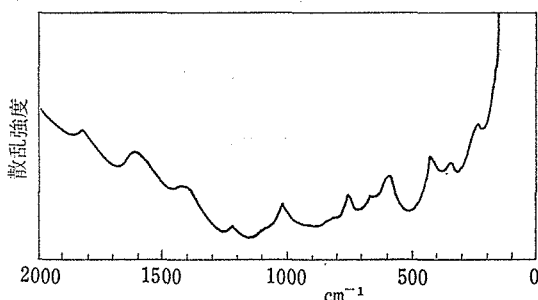


図9  $\text{ReO}_3$  の2次のラマンスペクトル



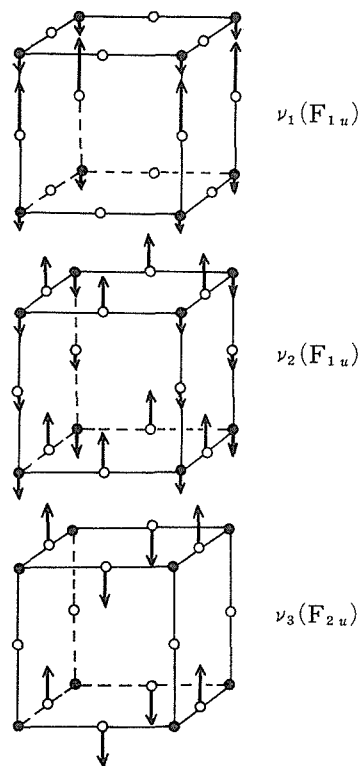


図10  $\text{ReO}_3$  の基準振動。●Re, ○酸素。矢印の長さは $\sqrt{M} \cdot \Delta\rho$ に比例する。 $\Delta\rho$ は振動でMはイオンの質量。

$315\text{cm}^{-1}$  の格子振動を表わす。

以上の結果は図8の赤外吸収が事実  $\text{ReO}_3$  の格子振動によることを示している。さて、 $\text{ReO}_3$  でのイオンの振動は図10に示すような基準振動の重ね合わせで表わすことができる。それぞれに  $x$ ,

$y$ ,  $z$  方向への同じような振動があり、これに音響波が加わって全振動を形成する。さて、図10で  $\nu_1(\text{F}_{1u})$  は  $\text{Re}-\text{O}$  の伸縮運動で、 $K$  が大きいことから判るとおり、振動数が最も高い。矢印の長さは  $\text{振幅} \times \sqrt{M}$  ( $M$  は各イオンの質量) であるが、直さに判るように、このモードは赤外活性である。 $\nu_2(\text{F}_{1u})$  は同様に赤外活性である。 $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$  の曲げ振動である。 $\nu_3(\text{F}_{2u})$  モードは双極子モーメントを持たないから赤外吸収にはかからない。これらのモードの振動数は分子内力の定数  $K$ ,  $H$ ,  $F$  が判っているから計算することができる。表3がその結果である。完全に一致しているとは言い難いが、この種類の仕事としてはあっている方である。つまり、図8に見えるピークは確かに  $\text{ReO}_3$  の格子振動によるピークである。

さて、問題はこのような格子振動に  $\text{ReO}_3$  の特徴つまり金属的電気伝導度をもつことが、どのように影響を与えているかである。図11は、 $\text{ReO}_3$

表3  $\text{ReO}_3$  の分子内力の定数  
振動数( $\text{cm}^{-1}$ )と力の定数( $\text{md}/\text{\AA}$ )

	測定振動数	計算値	モード
$\nu_1(\text{F}_{1u})$	905	991	$\text{Re}-\text{O}$ 伸縮
$\nu_2(\text{F}_{1u})$	315	354	$\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ 曲げ
$\nu_3(\text{F}_{2u})$	—	329	"
力の定数			
$K(\text{Re}-\text{O})$	4.17		
$H(\text{O}-\text{Re}-\text{O})$	0.23		
$F(\text{O}-\text{O})$	0.05		

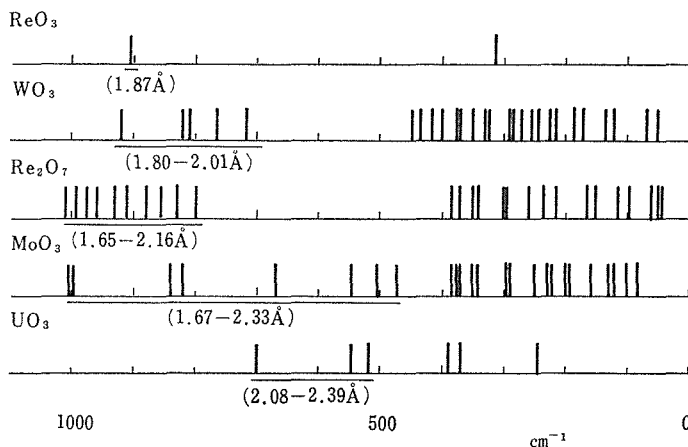


図11 各種  $\text{MO}_3$  型の格子振動数 (赤外又はラマン)。かっこ内の数字はメタル-酸素間の距離。

に類似した構造をもつ絶縁体  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{UO}_3$  の赤外或はラマン周波数の分布を示したものである。  $\text{ReO}_3$  以外は構造が複雑であるから、数多くの振動が現われる。カッコの内に記したのは金属イオンと酸素間の距離である。振動の特徴は  $\text{ReO}_3$  とほぼ同じである。さて、直接に周波数で比較することは各化合物中の金属—酸素間の距離がことなるから意味がない。それぞれの伸縮運動の力の定数をもって比較する必要がある。図6がそれを示したものである。△は  $\text{ReO}_3$  の力の定数で赤外スペクトルから得られたものであり、▲は弾性定数から得たものである。既に弾性定数の項で述べたように、全ての点が1本の線の上に載る。つまり金属的であること、あるいは5d電子のいることが、誤差の範囲内で何の効果ももっていない。もちろん電子がいることは金属イオン—酸素間の距離を定めるのには効果があるが平衡距離が一旦定まれば、それから圧縮して更に縮めようとするとき、これが金属的或は5dのd<sub>s</sub>と酸素の2pとの間に反結合があることが、ない場合に比して大きな役割を演じていないということである。図6の点線は

$$K = \frac{197}{r_0^{6.3}} (K : \text{md}/\text{\AA}, r_0 : \text{\AA}) \quad \dots\dots\dots(7)$$

で表わされるがその内容は複雑で直ちに内殻の反撥力に結びつけられるようなものではない。

#### 4.4 $\text{ReO}_3$ の熱膨張率<sup>3)</sup>

##### 4.4.1 序論

$\text{ReO}_3$  は極めて特徴的な結晶構造をもっている。酸素がその両側をReに挟まれているものの他の方向には全く開放されている。しかも立方晶であるから変にイオン同志がぶつかり合うということもない。このような構造の時には温度係数が負の熱膨張率が表われる。言い換えれば小さな熱膨張率の物質を作りたければ、陽イオンの価数をできるだけ高くし、軽い元素の回りをできるだけ空地にし、両側を陽イオンで挟むような構造をとらせればよい。 $\text{ReO}_3$  はその意味で典型的であり、このものの熱膨張率は小さいことが期待される。

##### 4.4.2 測定方法

測定は理科大大竹研により行われた。He—Ne

レーザの6328Åの光を  $\text{ReO}_3$  の上に載せた反射板で反射させ、入射光との干渉縞をCdSセルでモニターしたものである。熱膨張率は

$$\alpha(T) = \frac{4L}{L} \cdot \frac{1}{4T} \quad \dots\dots\dots(8)$$

で与えられる。ただしLは300Kでの長さで、 $\alpha$ が充分小さいから問題はない。4Lは3164Åである。4Tは縞の動く温度間隔である。 $\alpha$ が小さいので、78Kから500Kの温度範囲で縞は5度しか動かないから測定は少しづつずらせて何回か行う必要があった。試料は  $\text{I}_2$  気送法による単結晶である。

##### 4.4.3 測定結果

図12に線膨張率の温度変化を示す。

このデータで注意すべきことは2つある。第1に、線膨張率の大きさが著しく小さいことである。例えば熔融コルツで  $\alpha = 0.13 \times 10^{-6} (200\text{K})$ ,  $0.57 \times 10^{-6} (350\text{K})$ ,  $0.63 \times 10^{-6} (500\text{K})$ , ダイヤモンドで  $\alpha = 0.4 \times 10^{-6} (200\text{K})$ ,  $1.8 \times 10^{-6} (400\text{K})$  である。

第2に300K以下では膨張率が負になることである。実線は、以下に述べる計算値である。 $\alpha$ は  $T = 0\text{K}$  では零にならねばならない。

さて、線膨張率  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{r \cdot C_v}{V \cdot B_T} \quad \dots\dots\dots(12)$$

で表わされる。 $B_T$  は体積弾性率で、既に弾性定数の項でその実験値は知られている。 $C_v$  は定積比熱でデバイ温度を460Kとして計算できる。デバイ温度については既に弾性定数の項で述べた。

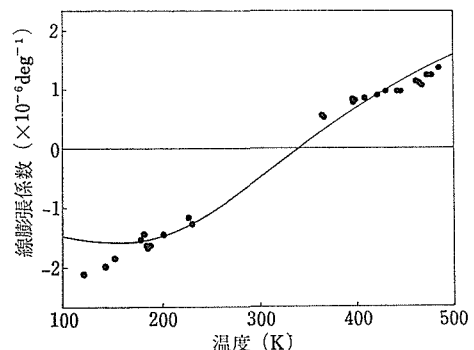


図12  $\text{ReO}_3$  の線膨張率。

$\gamma$  はグリュンアイゼン定数で見掛け上の値は 460 K で 0.18 と極めて小さい。ただしこのままでは極めて小さいという以外に意味はない。分子の  $\gamma \cdot C_V$  とは全てのエネルギー状態からの寄与であるから、格子振動のみならず、磁氣的相互作用、伝導電子の寄与等全てを含むが、 $\text{ReO}_3$  は強磁性・強誘電性を示さず、またフェルミ準位近傍に状態密度が急にかわる部分もないから、格子振動以外の寄与は無視してよい。結果線膨張率は

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{\sum \gamma_i \cdot C_{Vi}}{V \cdot B_T} \quad \dots\dots\dots (10)$$

和は格子振動の各モードについてとる。ただしこれも正確ではなくて、 $\gamma_i$  は各モードについて定数ではなく、波数ベクトル依存性があるのだが、今は、 $\text{ReO}_3$  のフォノン・スペクトルが実験的に求まっている訳ではないから、一応各モードについて定数と仮定してデータに合わせる。

フォノンスペクトルについては長波長極限での様子は赤外吸収の結果から判っていて、単位胞間の相互作用を無視した単純なモデルからは図 7 に示すような結果が得られているから、これを参考にする。 $\text{ReO}_3$  分子には 12 個のモードがあり、そのうち 3 個はアインシュタイン温度が  $H_E = 1303\text{K}$  の光学的伸縮モード、3 個は  $H_E = 454\text{K}$  の光学的曲げモード、3 個が  $H_E = 418\text{K}$  の曲げモードで残り 3 個が音響波（横波 2 つと縦波 1 つ）である。 $H_E = 1303\text{K}$  のモードは、Re と酸素が正面からぶつかり合う振動で図 10 の  $\nu_1$  であるが、これは当然正の線膨張率を与える。 $H_E = 418\text{K}$  と  $454\text{K}$  の曲げモードは、酸素が Re—Re を結ぶ線に直角に横方向へ振動する。横へずれた時 Re を引き寄せようとするから、これらは負の膨張率を与える。特に  $418\text{K}$  のモードは波数の大きいところでエネルギーが急に下がっていくことが予想されるから、低温側での  $\text{ReO}_3$  の負の膨張率はこれによるとみてよい。音響波については、電気抵抗の温度依存性から、デバイ温度が  $327\text{K}$  と出ている。これは中間領域の正の膨張率に寄与するであろう。低温比熱によるデバイ温度は  $460\text{K}$  である。以上のことから

$$\sum \gamma_i C_{Vi} = 3\gamma_1 \cdot C_{V1}^E(1303\text{K}) + 3\gamma_2 \cdot C_{V2}^E$$

$$(454\text{K}) + 3\gamma_2 \cdot C_{V3}^E(\ll 200\text{K}) + \gamma_4 \cdot C_{V4}^D$$

$$(460\text{K}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

と表わされる。添字の E 及び D はそれぞれアインシュタイン比熱とデバイ比熱を表わすもので、カッコ内の温度はそれぞれの特性温度である。3 番目のモードについては、大きな分散があることを考慮し、 $100\text{K}$  より上で  $C_{V3}^E$  は定数とする。 $\gamma_2$  と  $\gamma_3$  は類似したモードであるから同じであると仮定する。結果実験的に得られた膨張率は  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_4$  をパラメータとして表わされることになる。一方、弾性定数から、Re—酸素の伸縮振動の力の定数が  $4.17 \times 10^5 \text{dyne/cm}$  であることが判っているから、このことも矛盾なく  $\gamma_1$  を定めねばならない。良く知られているように温度に比例する熱膨張率は伸縮に対する結晶ポテンシャルと次のような関係がある。

$$\Delta\alpha = \frac{\phi'''(r_0) \cdot k}{2 \{\phi''(r_0)\}^2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで  $\phi(r)$  は結晶ポテンシャル、 $r_0$  は Re—酸素間の距離、 $k$  はボルツマン定数である。 $\phi(r)$  を次のように表わす。

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad \dots\dots\dots (13)$$

第 1 項は内殻の反撥ポテンシャル、第 2 項は引力で、単純なイオン結晶なら  $m=1$ 、スクリーンドクーロンなら  $1/r \cdot e^{-\alpha r}$ 、中性原子間のファン・デア・ワールスなら  $m=6$ 、片方が中性で片方がイオンなら  $m=4$  である。温度に比例する膨張率は高温で与えられる。また、 $\phi''(r_0)$  はまさに力の定数である。正の膨張率を与える  $\gamma_1$  と  $\gamma_4$  の高温極限の場合が、今考えている  $\Delta\alpha$  に対応する。すなわち

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= \frac{3\gamma_1 \cdot C_{V1}(T \rightarrow \infty) + \gamma_4 \cdot C_{V4}(T \rightarrow \infty)}{3V \cdot B_T} \\ &= 1.41 \times 10^{-6} (n+m+3) \\ &\quad \text{deg}^{-1} \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

ここで、最後の項は、 $\phi(r)$  の方から計算したものである。真中の項の  $\gamma_1, \gamma_4$  以外の量は既に与

えられている。結果、線膨張率を表わす  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_4$  は  $\alpha$  の実験値及び、式(14)を満足させるように定められねばならない。ただし、式(14)には  $m+n$  という未知数が入っている。イオン結晶では  $m=1$  で  $n \cong 9$  か10位であるから、 $n+m=11$  である。11の場合  $r_4$  が負になる。12なら  $r_4=0.9$  である。 $n+m=13$  とした場合に定まる  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_4$  を使って計算した線膨張率を図12に実線で示してある。この場合のグリュンアイゼン定数は

$$\begin{cases} r_1=4.6 \text{ (伸縮振動)} \\ r_2=r_3=-1.2 \text{ (曲げ振動)} \\ r_4=2.0 \text{ (音響波)} \end{cases} \dots\dots(15)$$

これらの値が実際に正しい値であるかどうかは問題であるが、種々の物質で、ほぼ類似の値をとっているし、実験データもうまく再現している。低温側のデータが少しずれているが、 $r_2=r_3$  の条件をはずすとよりよい一致は得られる。また  $n+m$  の条件をはずしても、 $r_2=r_3$  としている限りほぼ上と同じ結果が得られる。 $n+m$  が11より大きいということは、 $m$  が1より大きいことを示している。これは、共有結合性或は、スクリーンドクローンに対応しているのであろうが、フォノンスペクトルが実験的に与えられないとこれ以上の議論は無理である。

いずれにしても、 $\text{ReO}_3$  の線膨張率は極めて小さい。全ての物質中で最も小さいもののひとつでありそれは前述のように、 $\text{ReO}_3$  の構造から容易に理解できることである。

#### 4.5 $\text{ReO}_3$ の電気抵抗<sup>4),5)</sup>

##### 4.5.1 序論

$\text{ReO}_3$  は化合物導電体中で最高の電気伝導度をもつ。Li と同じ程度である。それが、主として5d電子によるのであろうことは容易に推察される。参考に表4に各種酸化物の室温での比抵抗値を示す。一方赤外吸収の項で述べるように、イオン性ももっている。このような遷移金属酸化物での電気伝導の問題は2つに大別される。1つはVの酸化物等で有名な金属絶縁体転移や  $\text{NiO}$  の絶縁性に象徴されるような伝導電子間の相互作用が強く本質的に重要なものと、もう1つがこの  $\text{ReO}_3$  にみられるように、伝導電子間の相互作用はそれほど強いとは思えないが、原子に束縛された形の分

表4 金属的伝導を示す各種酸化物の比抵抗値 ( $\Omega\text{-cm}$ , 20°C)

	比抵抗		比抵抗
NaCl 型		$\text{VO}_2$	$5 \times 10^{-4}$
$\text{TiO}$	$3 \times 10^{-4}$	$\text{CrO}_2$	$3 \times 10^{-4}$
$\text{VO}$	$2 \times 10^{-3}$	$\text{MoO}_2$	$2 \times 10^{-4}$
$\text{EuO}_{1-x}$	0.1	$\text{WO}_2$	$3 \times 10^{-3}$
$\text{NbO}$	0.1	$\beta\text{ReO}_2$	$1 \times 10^{-4}$
スピネル型		$\text{RuO}_2$	$4 \times 10^{-5}$
$\text{LiTi}_2\text{O}_4$	0.04	$\text{RhO}_2$	$< 10^{-4}$
$\text{LiV}_2\text{O}_4$	$8 \times 10^{-4}$	$\text{OsO}_2$	$6 \times 10^{-5}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$4 \times 10^{-3}$	$\text{IrO}_2$	$5 \times 10^{-5}$
ペロブスカイト		$\beta\text{PtO}_2$	$6 \times 10^{-4}$
及び $\text{ReO}_3$ 型		$\text{Ti}_4\text{O}_7$	$10^{-3}$
$\text{ReO}_3$	$1 \times 10^{-5}$	$\text{MO}_{17}\text{O}_{47}$	0.05
$\text{LaTiO}_3$	$2 \times 10^{-3}$	$\text{MO}_4\text{O}_{11}$	0.2
$\text{CaVO}_3$	0.4	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型	
$\text{SrVO}_3$	$3 \times 10^{-5}$	$\text{La}_2\text{CuO}_4$	1
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	0.01	$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型	
$\text{SrFeO}_3$	$2 \times 10^{-3}$	$\text{Ti}_2\text{Os}_2\text{O}_7$	$2 \times 10^{-4}$
$\text{LaNiO}_3$	$10^{-3}$	$\text{Ti}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	$2 \times 10^{-3}$
$\text{SrIrO}_3$	$4 \times 10^{-3}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$	$5 \times 10^{-4}$
コランダム型		$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$	$7 \times 10^{-4}$
$\text{V}_2\text{O}_3$	$10^{-3}$	$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$	$2 \times 10^{-3}$
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$9 \times 10^{-3}$	その他	
ルチル型 ( $\text{MoO}_3$ , マグネリ相含む)		$\text{Ti}_2\text{O}_{3-x}$	$9 \times 10^{-5}$
		$\text{TiO}_{1-x}\text{F}$	$4 \times 10^{-4}$

布をすると思えるものの問題である。金属でいえば前者は鉄、ニッケルに、後者はマグネシウムやリチウムに対応する。しかしマグネシウムはリチウムは自由電子モデルが相当成立する物質であるが  $\text{ReO}_3$  ではそうはいかず化合物であることの特徴が出てくる。その最も大いなるものがイオン性に伴うものである。それを以下に示す。

##### 4.5.2 試料及び実験方法

$\text{ReO}_3$  単結晶は  $\text{HCl}$  による気送法で作った針状の結晶で抵抗比  $\rho_{300}/\rho_{4.2}$  は約2300である。単結晶にする前に2回気送して純度を上げたものである。測定は通常の端子法で行った。電流端子はニッケルメッキしたものに0.1mm中の銅線をAgペーストでつけてある。電圧端子はAgペーストで取りつけた。

##### 4.5.3 実験結果

図13に実験結果を示す。黒丸が実験値である。この電気抵抗の温度変化の一番大きな特徴は、高

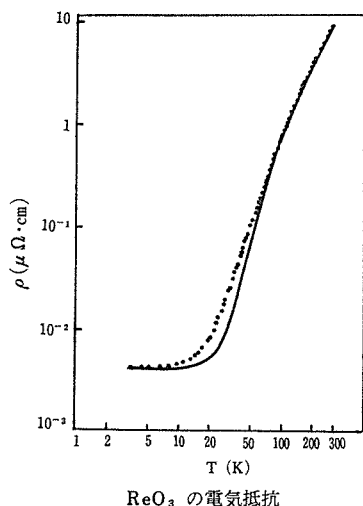


図13  $\text{ReO}_3$  の電気抵抗の温度変化。実線が計算値。  
純度が低いと低温でのずれはみえない。

温で温度に比例しないことである。良く知られているように、普通の金属では音響波フォノンによる電子の散乱からくるプロット、グリュンアイゼン項は

$$\rho_{\text{音}} = B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 J_5 \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \dots\dots\dots (16)$$

で与えられて、 $T \geq \theta_D$  では温度に比例する抵抗を与える。 $\theta_D$  はデバイ温度である。高温でこれが成立しないということに対して最も最初になさねばならぬ修正は、光学的フォノンによる散乱を考えることであろう。低温ならもっと別の答があり得る。さて、光学的モードによる散乱は、次のように与えられる。

$$\rho_{\text{光}} = C \left\{ \frac{T}{\theta_E} \sinh^2 \left( \frac{\theta_E}{2T} \right) \right\}^{-1} \dots\dots\dots (17)$$

$\theta_E$  は光学波のアインシュタイン温度である。更に極低温で抵抗が一定になるものは不純物のせいであるから、この定数項を加えて、比抵抗は

$$\rho = A + \rho_{\text{音}} + \rho_{\text{光}}$$

$A = 0.0043$ ,  $B = 27.18$ ,  $C = 8.895 \mu\Omega\text{-cm}$ ,  $\theta_D = 400\text{K}$ ,  $\theta_E = 910\text{K}$  である。 $\theta_D = 400\text{K}$  というのは、低温で電子の散乱に効果的な波の分布をデバイ温度であらわすと  $400\text{K}$  だということで、弾性定数から出した値と違って不思議はない。 $\theta_E = 910\text{K} = 632\text{cm}^{-1}$  も、各種の光学波の寄与を1つにまとめてしまえばこう表わされるということで、実際は1つには表わせないものではある。しかしこうして計算した結果を実線で表わすが充分良い一致を示している。低温側でずれるのは別の機構を考えなければならぬであろう。例えばバンド間遷移のごとき機構である。

さて、電気抵抗の温度変化が、このように音響波による電子の散乱の他に、光学的フォノンによる散乱により説明されるということは、 $\text{ReO}_3$  が紛れもなくイオン結晶であることを示している。

#### 参 考 文 献

- 1) N. Tsuda, Y. Sumino, I. Ohno, and T. Akahane: J. Phys. Soc. Japan **41** 1153(1976)
- 2) M. Ishii, T. Tanaka, and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Japan **41** 908(1976)
- 3) N. Matsuno, M. Yoshimi, S. Ohtake, T. Akahane and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Japan **45** 1542 (1978)
- 4) T. Tanaka, T. Akahane, H. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda, and Y. Ishizawa: J. Phys. C **9** 1235(1976)
- 5) 津田惟雄: セラミックス **12** 646 (1977)

## 5. $\text{ReO}_3$ の フェ ル ミ 面

### 5.1 序論

W. J. de Haas と P. M. van Alphen<sup>1)</sup>が、1930 年に発見した、低温におけるビスマスの帯磁率の磁場に対する振動現象は、ドハース・ファンアルフェン効果<sup>2)</sup>(de Haas-van Alphen 効果、以下 dHvA 効果と略す)と名づけられ、当時いささか奇妙な現象であったものが、現在では化合物においても観測条件が整えば観測できるような一般的な現象として、理解されるようになった。しかもその実験上の意義は、電子構造決定の際に重要な働きをするものとして、益々大きくなっていると言えよう。

### 5.2 ドハース・ファンアルフェン効果

#### 5.2.1 ドハース・ファンアルフェン効果の実験から得られる情報

dHvA 効果は、磁場(H)による伝導電子の量子化に起因して、伝導電子の反磁性帯磁率が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象で、一般に次のような磁場及び温度(T)依存性を示す：

$$\vec{M}(H, T, \theta) = \sum_i \vec{A}_i(H, T, \theta) \cos(\pi g_i m_i^* / 2m_0) \times \sin(2\pi F_i(\theta) / H + \beta_i(\theta)) \quad \dots\dots(1)$$

$$\vec{A}_i(H, T, \theta) = \vec{C}_i(\theta) H^{-1/2} T \exp(-2\pi^2 m_i k_B T_D / e \hbar H) \times [\sinh[2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_{ci}]]^{-1} \quad \dots\dots(2)$$

ここで  $A_i$  及び  $2\pi F_i / H + \beta_i$  は、与えられた磁場及び温度における振動数  $F_i$  をもつ振動の振幅及びその位相であり、 $\vec{C}_i$  はフェルミ面(伝導電子のフェルミエネルギーにおける等エネルギー面)の形状によって決まる量である。(1)、(2)式の中の記号は、

- $g_i$  電子の g 因子
- $m_i^*$  電子の有効質量、 $m_0$  は静止質量
- $T_D$  デイリング温度
- $\omega_{ci}$  サイクロトロン周波数

である。なお  $\theta$  は磁場方向を表わすパラメータで

ある。dHvA 振動数は磁場方向に垂直なフェルミ面断面積の極値  $S_i(\theta)$  に比例している。すなわち

$$F_i(\theta) = \hbar c / 2\pi e S_i(\theta) \quad \dots\dots(3)$$

の関係(Onsager の関係式<sup>3)</sup>)にある。dHvA 振動数を実験的に決定するとフェルミ面の断面積が Onsager の関係式より求まる。種々の角度方向からみたフェルミ面断面積(極大或は極小値)が得られると三次元的なフェルミ面の形状、大きさを決定することができる。また得られたフェルミ面の対称性より、フェルミ面の位置を決定することが可能である。

dHvA 効果より得られるもう一つの大きなパラメータは一定磁場中の振動振幅の温度依存性から求められる電子の有効質量(サイクロトロン質量)である。すなわち

$$A_i \propto [\sinh(2\pi^2 k_B m_i^* T / e \hbar H)]^{-1} \quad \dots\dots(4)$$

の関係式より有効質量を実験的に決定することができる。

dHvA 効果の実験より得られる情報としては、フェルミ面断面積、有効質量以外に、g 因子、デイリング温度(電子の緩和時間に関するパラメータ)等があり、更には、位相  $\beta_i$  より断面積が極大値かあるいは極小値かを定めることが可能である。最近では振動振幅の絶対値からも情報を得ようという研究が行われている。

$\text{ReO}_3$  のフェルミ面に直接的に係る研究として dHvA 効果<sup>4), 5)</sup>、サイクロトロン質量<sup>6)</sup>、磁気熱量効果<sup>7)</sup>、フェルミ面の圧力依存性<sup>8), 9)</sup> に関する各種実験が報告されているが、本研究では、振動数を詳細に測定することにより、 $\text{ReO}_3$  のフェルミ面を精密に決定するとともに、新しい情報を得ることに主眼をおいた。

#### 5.2.2 実験方法

dHvA 効果の測定には、磁場変調法<sup>10)</sup>を採用した。測定装置のブロックダイアグラムを図 1 に示す。実験条件としては、試料温度 1.45 K、磁場は 60 KOe まで、磁場変調周波数は 400 Hz、検出周

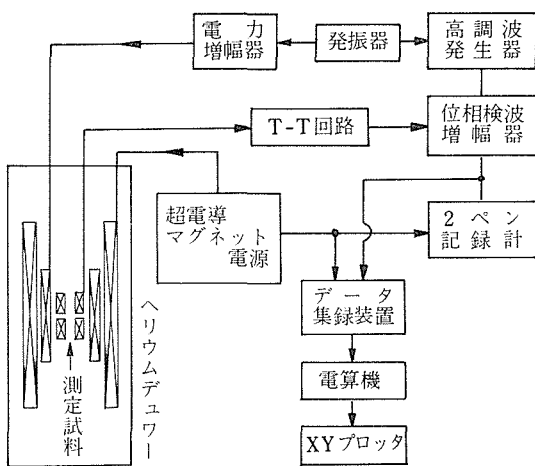
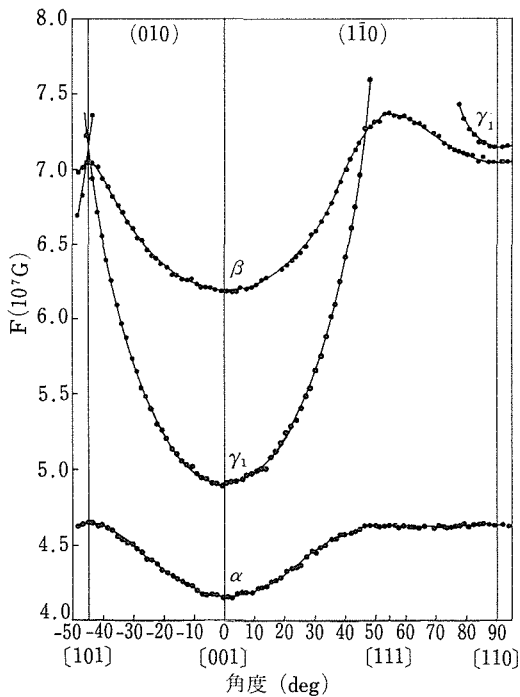


図1 dHvA 効果測定装置のブロックダイアグラム

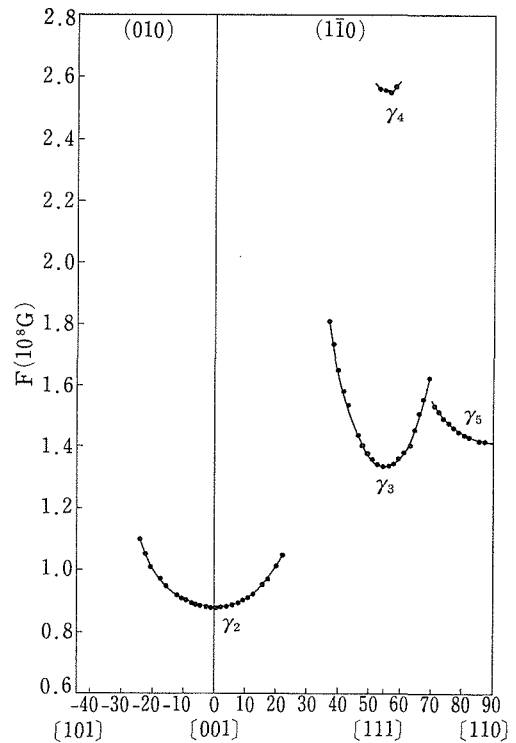
図2  $10^7$  G オーダの dHvA 振動数の角度変化

波数は800Hzである。ピックアップコイルの出力は、T-T回路を用いて基本周波数を除去したのち、ロックインアンプで増巾し、倍周波数成分のみを検波することにより、 $d^2M/dH^2$ に比例した直流電圧を得ることができる。本研究では、dHvA信号と磁場強度を紙テープに集録し、電算機でフーリエ解析（FFT使用）することにより、dHvA

振動数を求めた。なお単結晶は、ヨウ素をキャリアとした化学輸送法により育成したもので、測定には残留抵抗比が610の試料を用いた。

### 5.2.3 実験結果

観測した dHvA 振動数は、(010)及び(110)面内において  $4.1 \times 10^7$  ガウス(G)から  $2.6 \times 10^8$  G にまたがる<sup>11)</sup>。  $10^7$  G オーダの振動数の角度変化を図2に示した。図に示したように  $\alpha$  及び  $\beta$  ブランチは全角度領域で観測することができた。(110)面内における  $\gamma_1$  ブランチは、 $\theta$  ([001]からの角度)が  $48 \sim 77^\circ$  の角度領域では、振動は検出できなかった。なお  $\text{ReO}_3$  の dHvA 振動数として多くの

図3  $10^8$  G オーダの dHvA 振動数の角度変化

和及び差振動数を観測したが、図には載せていない。

$10^8$  G オーダの振動数の角度変化を図3に示した。 $\gamma_2$  ブランチについては、(010)面では  $\theta = 24^\circ$  まで、(110)面では  $\theta = 22^\circ$  まで振動を観測することができた。 $\gamma_3$  及び  $\gamma_4$  ブランチは(111)方向を最小とする角度変化を示した。 $\gamma_3$  及び  $\gamma_4$  ブランチの観測領域は、それぞれ  $36 \sim 69^\circ$ 、及び  $52 \sim 58^\circ$  である。

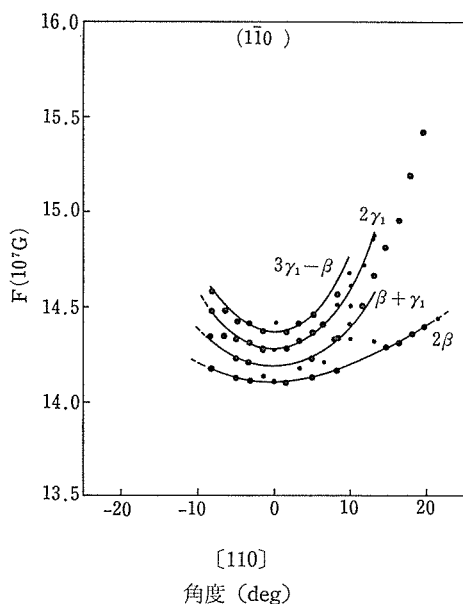


図4 (110)面内の[110]近傍におけるdHvA振動数

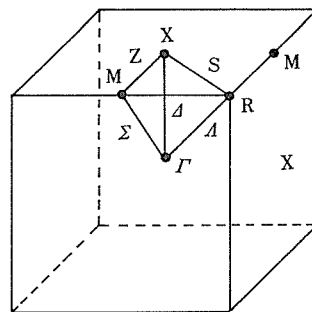
$\gamma_5$  ブランチは新しく見いだされた振動である。図4に、 $\gamma_5$ 振動数とほぼ同じ振動数をもつ和及び差振動数の角度変化を示した。 $\gamma_5$  ブランチは、[110] 近傍では、 $\beta+\gamma_1$  振動の角度変化に似ているが、もし  $\gamma_5$  ブランチが  $\beta+\gamma_1$  ブランチなら、[110]より13°以上離れると振動は消滅するはずである。なぜなら  $\gamma_1$  ブランチがそのようになっているからである。実験事実、[110]より19°まで観測されることを示している。また他の和及び差振動数としても説明できないものである。したがって、 $\gamma_5$  ブランチは、今まで見いだされていなかった振動であると結論することができよう。ただし[110]近傍([110]より約10°以内)では、 $\gamma_5$  ブランチは、 $\beta+\gamma_1$  ブランチと識別できないが、図3には、 $\gamma_5$  ブランチであるとして載せておいた。

#### 5.2.4 実験結果の解析

dHvA 振動数  $F$  より、波数空間  $k$  におけるフェルミ面断面積  $S$  を次式を用いて計算することができる。

$$S(\text{cm}^{-2}) = 0.9551 \times 10^8 \times F(\text{G}). \quad \cdots(5)$$

したがって、観測した振動数から導いたフェルミ面の極値断面積の大きさ及び角度変化を詳細に検討することによってフェルミ面の三次元的な大きさ・形状を決定することが可能である。更にフェ

図5  $\text{ReO}_3$  のブリュアン帯域

ルミ面の対称性が明確にされればフェルミ面の中心が逆格子空間のどの位置にあるかを推定することができる。(  $\text{ReO}_3$  のブリュアン・ゾーンを図5に示してある)。

Mattheiss<sup>12)</sup>によって計算された APW フェルミ面を図6に示した。 $\alpha$ 、 $\beta$ 面は、ほぼ球状の、閉じたフェルミ面であり、その中心は、 $\Gamma$ 点にある。 $\gamma$ 面は、 $\Gamma$ 点で交叉する[100]方向にのびたシリンダーより構成されており、ジャングルジム様多重連結フェルミ面をつくる。これら $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 面はいずれも電子フェルミ面である。

図2にあるように、 $\alpha$ 面は、 $\beta$ 面より小さく、しかも、より球状に近い。振動数の最大、最小値の比  $R = F(001)/F(110)$  で比較すると、 $\alpha$  ブランチに対しては  $R=0.893$ 、 $\beta$  ブランチに対しては  $R=0.840$  となる。これらの特徴は、APW フェルミ面より予期されることである。表1には、dHvA 振動数の実験値と計算値との比較を示した。 $\alpha$  ブランチに関しては、実験値と計算値とのずれは、[001]方向が最も大きく3.8%であり、[111]方向が1.1%と小さい。 $\beta$  ブランチに関しても、そのずれは、[001]方向で大きく、5.0%であるが、[110]方向が2.1%と最も小さい。

図2及び3の  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 、 $\gamma_3$ 、 $\gamma_4$  ブランチは、明らかに、バンド計算で得られたジャングルジム様多重連結フェルミ面に対応している。表1に示したように、 $\gamma$  ブランチの実験値と計算値との一致は非常によい。 $\gamma_1$  ブランチでいえば、[001]方向で、計算値とのずれが最も大きく、たかだか1%計算値の方が大きいだけである。 $\gamma_1$  ブランチは、図6に示すようにジャングルジムフェルミ面のうでのまわりの電子軌道(X点を中心とした軌道)に対応している。 $\gamma_1$  ブランチの角度依存性が、(110)



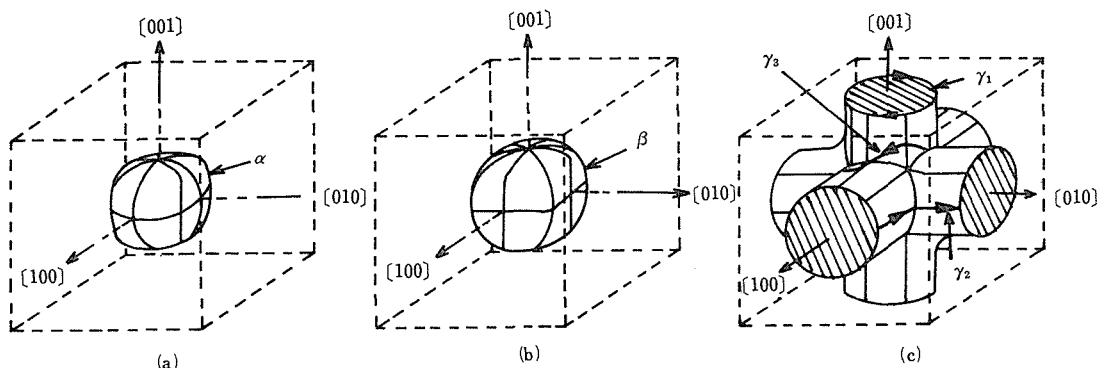


図6 Mattheiss<sup>12)</sup>によって計算された APW フェルミ面  
(a)  $\alpha$  フェルミ面 (b)  $\beta$  フェルミ面 (c)  $\gamma$  フェルミ面

表1 dHvA 振動数の実験値と計算値との比較

		Fe(実験)	Fe(計算)*	Fc/Fe
$\alpha$	[001]	$4.16 \times 10^7 \text{ G}$	$4.32 \times 10^7 \text{ G}$	1.038
	[111]	4.63 "	4.68 "	1.011
	[110]	4.65 "	4.77 "	1.026
$\beta$	[001]	6.18 "	6.49 "	1.050
	[111]	7.36 "	7.58 "	1.030
	[110]	7.05 "	7.20 "	1.021
$\gamma_1$	[001]	4.92 "	4.96 "	1.008
	[110]	7.14 "	7.21 "	0.997
$\gamma_2$	[001]	8.82 "	8.40 "	0.952
$\gamma_3$	[111]	13.36 "	13.33 "	0.998

\* 文献12

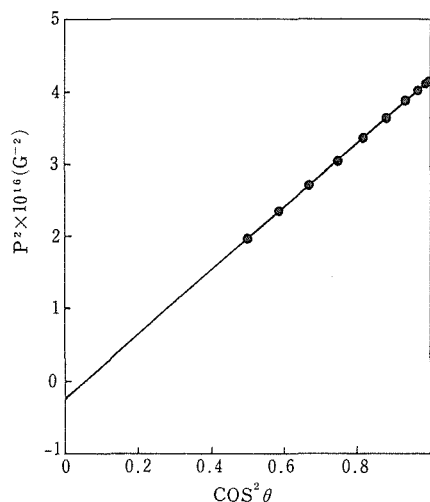


図7 (010) 面内における  $\gamma_1$  ブランチの角度依存性

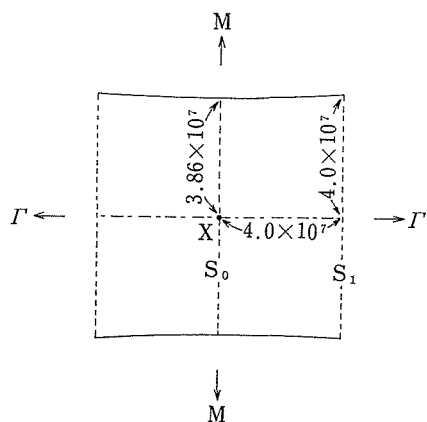


図8  $\gamma_1$  フェルミ面の  $\Gamma$ XM 面における断面  
(数字の単位は  $\text{cm}^{-1}$ )

面と(010) 面においてはほぼ等しいことは、うでの部分の断面は、非常に円に近いことを示している。図7は、(010) 面における  $\gamma_1$  ブランチの角度依存性である。周期(P)の自乗を  $\cos^2\theta$  に対してプロットしたものである。 $\cos^2\theta=0$  で  $P^2<0$  ということは、 $\gamma_1$  面は双曲面である証拠である。実験的に定めた  $\gamma_1$  面の  $\Gamma$ XM 面における断面を図8に示した。X点における断面積  $S_0$  と、X点から  $4.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$  離れた点における断面積  $S_1$  の比  $S_1/S_0$  は1.074 となり断面積は7.4%の違いとなる。これは、 $\gamma_1$  面はシリンダー状とした Mattheiss の計算と異なるものである。

$\gamma_2$  ブランチは図6に示すように、M点を中心とした正孔様軌道に対応している。[001]における振動数、 $8.82 \times 10^7 \text{ G}$  は、計算値より約5%大きい、実験的には  $\gamma_1$  面がシリンダー状からわず

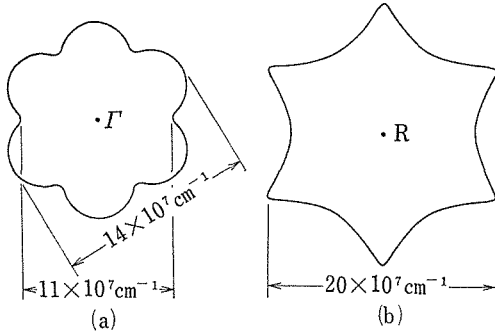


図9  $\gamma_3$  及び  $\gamma_4$  軌道の形状  
(a)  $\gamma_3$  軌道 (b)  $\gamma_4$  軌道

かにずれていることを考慮すれば、説明できることである。 $\gamma_2$  ブランチの角度変化は、上記の assignment からみて reasonable である。

(1 $\bar{1}0$ )面内の[111]近傍で観測される  $\gamma_3$  及び  $\gamma_4$  ブランチは、各々、 $\Gamma$  点を中心とした電子軌道、及びR点を中心とした正孔様軌道に対応している。図9に $\gamma_3$ 及び $\gamma_4$ 軌道の形状をschematicに表わした。 $\gamma_3$  ブランチの[111]における振動数、 $13.36 \times 10^7$  G は、計算値とよく一致している。Razavi<sup>6)</sup>等は、 $\gamma_3$  及び  $\gamma_4$  振動を、より広範囲に観測している。

$\gamma_5$  ブランチの振動振巾は非常に小さい。 $\gamma_5$  ブランチの振動数は、 $\alpha$ ,  $\beta$  振動数より2倍以上大きいので、ジャングルジウムフェルミ面に関係していると考えられるが、具体的な assignment は、まだできていない。 $\beta$ と $\gamma_1$ 面とのmagnetic breakdown 効果も考慮したがデータを十分に説明することには成功していない。

### 5.2.5 今後の問題

表2に今まで報告されている dHvA データを集録してみた。本研究結果は、Phillips 等の報告<sup>5)</sup>によく一致しており、ReO<sub>3</sub> のフェルミ面の形状・大きさに関する限り、定量性は保障されたといえる。電子の有効質量の測定は、電子フォノン間の enhancement factor を決める重要な研究であるが、Razavi 等の報告<sup>6)</sup>があるのみである。本研究ではサイクロトロン共鳴の測定を試みたが信号検出にはいたらなかった。ReO<sub>3</sub> の場合は、dHvA 振動振巾の温度依存性から有効質量を決定するのが有効のようである。なお、電子の緩和時間は異方性が大きいことが期待されるので、

表2 対称軸方向からみた dHvA 振動数(振動数の単位は  $10^7$  G)

磁場方向	ブランチ	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
[001]	$\alpha$	4.20	4.15	4.15	4.15	4.16
	$\beta$	6.0	6.18	6.16		6.18
	$\gamma_1$	4.95	4.88	4.88	4.88	4.92
	$\gamma_2$			8.78		8.82
[111]	$\alpha$		4.61	4.63	4.61	4.63
	$\beta$	7.5	7.05	7.32		7.36
	$\gamma_3$			13.33		13.36
	$\gamma_4$			25.55		25.50
[110]	$\alpha$	4.75	4.62	4.63		4.65
	$\beta$	7.0	7.35	7.03		7.05
	$\gamma_1$		7.11	7.11		7.14

\* (a) Marcus<sup>4)</sup> (d) Schirber et al<sup>8)</sup>  
(b) Graebner et al<sup>7)</sup> (e) Ishizawa et al<sup>11)</sup>  
(c) Phillips et al<sup>5)</sup>

ディンクル温度等の測定も有用であろう。

## 5.3 磁気抵抗効果

### 5.3.1 低温・強磁場下における磁気抵抗効果

ReO<sub>3</sub> のフェルミ面については、実験的には、量子化現象としての dHvA 効果の実験を中心に研究がすすめられ、ほぼ球形の、二つの閉じたフェルミ面、( $\alpha$ ,  $\beta$ 面)と、ジャングルジウム様多重連結フェルミ面、( $\gamma$ 面)よりなるという結果が得られているが、特に $\gamma$ 面の多重連結性についての直接的な証拠は、まだ得られていない。本研究<sup>13)</sup>は、低温・強磁場下における横磁気抵抗効果を観測することにより、 $\gamma$ 面の多重連結性についてばかりでなく、dHvA 効果の実験からは得られない新しい情報を得るという目的で研究を開始した。強磁場条件下における磁気抵抗の磁場依存性の研究から、フェルミ面に関してどのような情報が得られるかを表3に示した<sup>14)</sup>。測定には、表4に示したように、それぞれ電流方向の異なる4個の単結晶試料を用いた。この4種類の試料について、直流四端子法を用いて、横磁気抵抗を測定した。測定温度は、1.46K、磁場は最大 60KOe である。なお測定試料は、以下に示す実験結果からも明らかのように、強磁場条件  $\omega_c \tau \gg 1$  を満しており、表3の判定条件が適用できると考えてよい。

表3 強磁場条件下における横磁気抵抗効果の振舞い

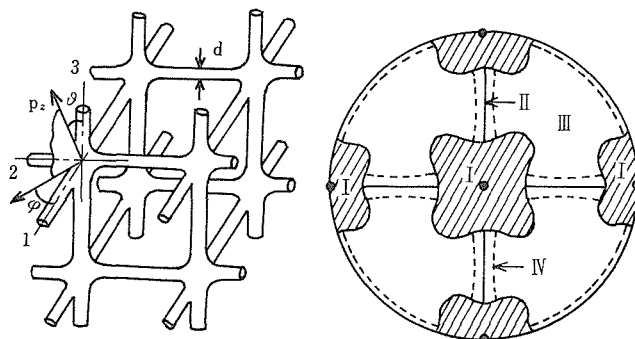
型	compensation の 状 態	軌道の性質	磁気抵抗の 振舞い
I	uncompensated ( $n_e \neq n_h$ )	全部閉軌道の場合	$\sim H^0$
II	compensated ( $n_e = n_h$ )	全部閉軌道の場合	$\sim H^2$
III	compensated あるいは uncompensated	$k$ 空間における開軌 道の方向が電流方向 と $\gamma$ の角度をなす場 合	$\sim H^2 \cos^2 \gamma$
IV	compensated あるいは uncompensated	交叉しない二方向へ 開軌道が発生する場 合	$\sim H^0$
V	compensated あるいは uncompensated	singular-field direction	$\sim H_0$

表4 磁気抵抗効果測定試料のキャラクター  
ゼーション

試料番号	電流 方向	残留抵抗比 $\rho(300\text{K})/\rho(4.2\text{K})$	単結晶育成法 (輸 送 剤)
No.R—1	[001]	840	化学輸送法 (HCl)
No.R—2	[110]	190	" ( $I_2$ )
No.R—3	[210]	280	" ( " )
No.R—4	[221]	127	" ( " )

## 5.3.2 ジャングルジム型フェルミ面における開軌道

図10(a)に示すように、一定の直径  $d$  をもつ円柱が、周期  $b$  で連った立方対称性をもつフェルミ面を考える。このようなフェルミ面に磁場をかけた場合に、開軌道の発生がどのような磁場方向で起



(a)

(b)

図10 ジャングルジム型フェルミ面における開軌道

(a) ジャングルジム型フェルミ面

(b) 開軌道発生領域を示すステレオグラム。

領域 I 及び II の角度方向で開軌道が発生する。

こるかを schematic にステレオグラムに示したのが、図10(b)である<sup>15)</sup>。領域 I は、“two-dimensional aperiodic open orbits”，領域 II は、one-dimensional periodic open orbits の領域である。領域 III 及び点線で囲まれた領域 IV では開軌道は発生しない。図11は、このようなフェルミ面上の開軌道及び閉軌道の二、三の例である<sup>14)</sup>。図10(b)の領域 I 及び II は、次式で表わすことができる。

$$\cos\phi \cdot \tan\theta \leq d/b, \quad \sin\phi \cdot \tan\theta \leq d/b,$$

ここで  $\theta$ ,  $\phi$  は、磁場方向の極座標である。ReO<sub>3</sub> のジャングルジム様フェルミ面の場合、うでの

直径を一定と仮定すると

$$d/b = 0.46 \dots\dots\dots (6)$$

である。図12は、ReO<sub>3</sub> のジャングルジム様フェルミ面から予想される開軌道発生領域である。図中の数字は磁場方向の [001] からの角度であり、矢印間の数字は、2 方位間の角度である。

## 5.3.3 実験結果及び解析

表4に示すように、電流方向の異なる、4ケの試料について、横磁気抵抗の磁場及び角度依存性を調べた。試料番号 R—1 は、非常に純度の高い（報告値の中では最も純度の高い）単結晶である。

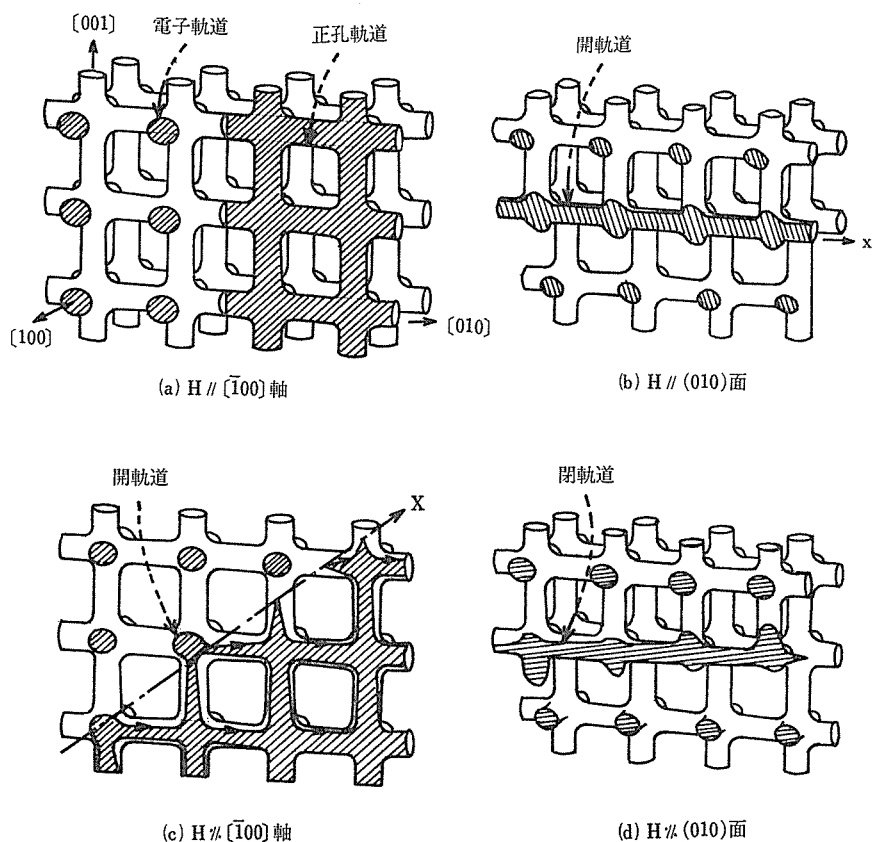
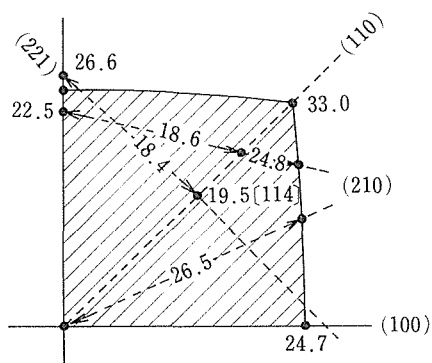


図11 ジャングルジム型フェルミ面上の開軌道及び閉軌道の2, 3の例

図12  $\text{ReO}_3$  のジャングルジム様フェルミ面から予想される開軌道発生領域.電流方向  $\parallel$  [001] (試料番号 R-1)

磁場が 56.71 K Oe における横磁気抵抗の角度依存性を図13に示した. 図14, 15には,  $\theta = 0^\circ$  ([100])  $23.9^\circ$ ,  $35.0^\circ$ ,  $45.0^\circ$  ([110]) の磁場方向の磁気依存性を示した. 図から明らかなように方向に [100]

方向においてのみ, 磁気抵抗は飽和傾向を示す. 以下に示すように,  $\text{ReO}_3$  の磁気抵抗は, 一般の磁場方向では, 飽和するかあるいは飽和傾向を示す. 即ち,  $\text{ReO}_3$  は, dHvA 効果からいえるように, uncompensated material である. (001) 面内の磁場に対しては, [100] 方向を除いて開軌道が発生していることがわかる. [100] 方向が singular field direction になっていることは, 図12 の予想をまたなくとも, 実験的に明らかである.

図13では, [110] 近傍で一つのピークをつくっているが, これは [110] 方向の磁気依存性が  $H_c \sim 10 \text{ kOe}$  を境に勾配を異にしていることからわかるように, magnetic breakdown (MB) が起こっている証拠である. すなわち, 図16に示すように,  $\alpha - \beta - \gamma$  面上の [001] 方向への新しい開軌道が発生しているのである. MB により [001] (電流) 方向への開軌道によるキャリアが増加するこ

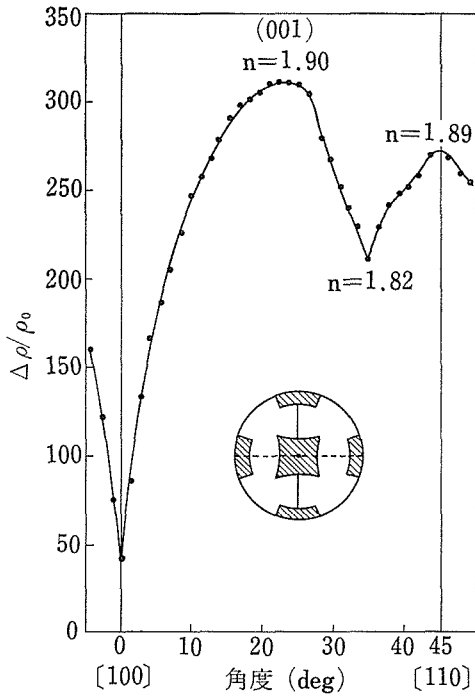


図13 磁気抵抗の角度依存性. 電流//[001],  
H=56.71 kOe, T=1.46K (試料番号  
R-1)

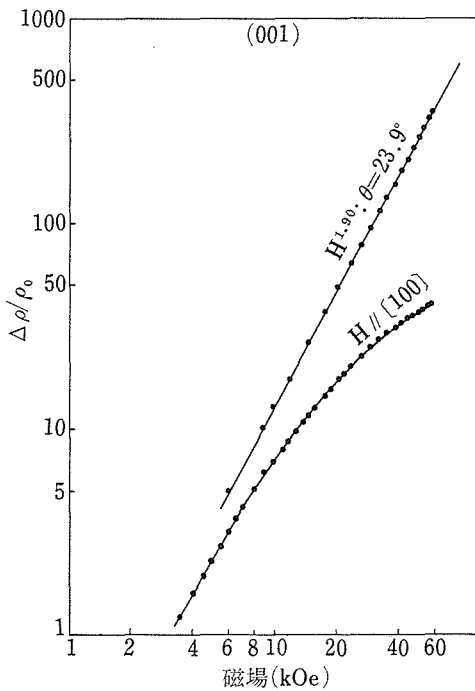


図14 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[001],  
θ=0°([100]), 23.9°, T=1.46K.

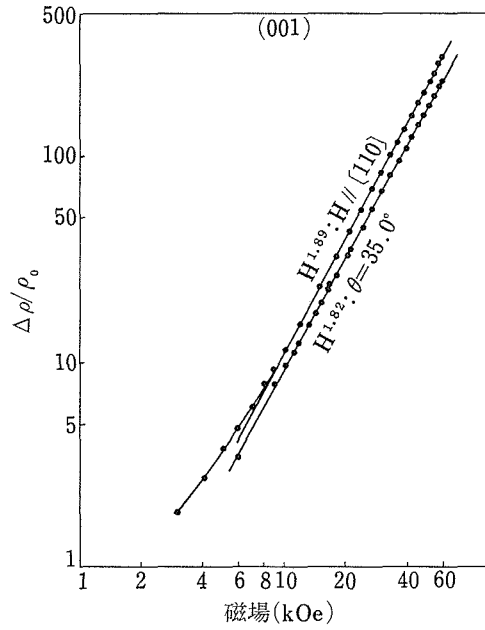


図15 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[001],  
θ=35.0°, 45°([110]), T=1.46K.

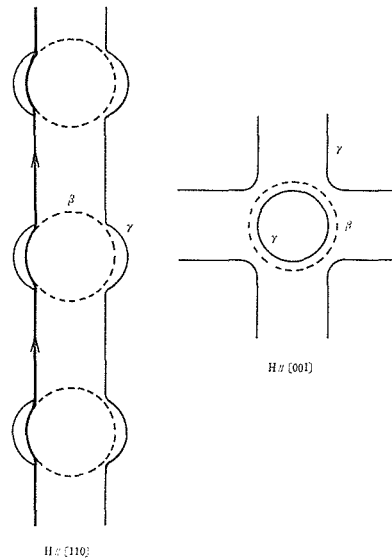


図16 H//[110] における magnetic breakdown  
による [001] 方向への開軌道

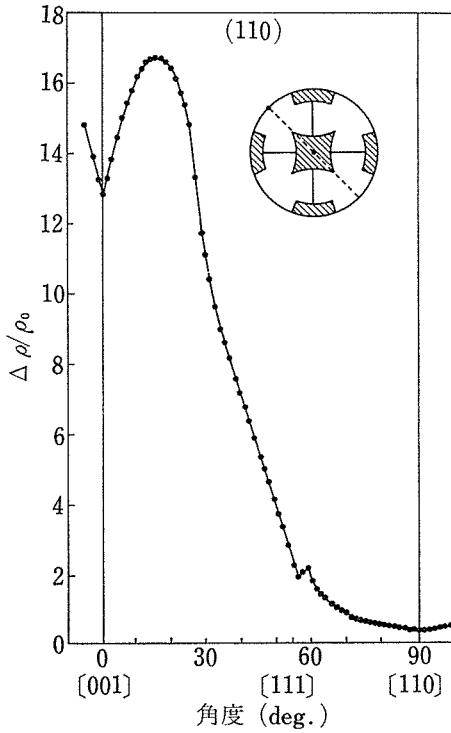


図17 磁気抵抗の角度依存性. 電流//[110],  
H = 56.71kOe, T = 1.46K(試料番号R-2)

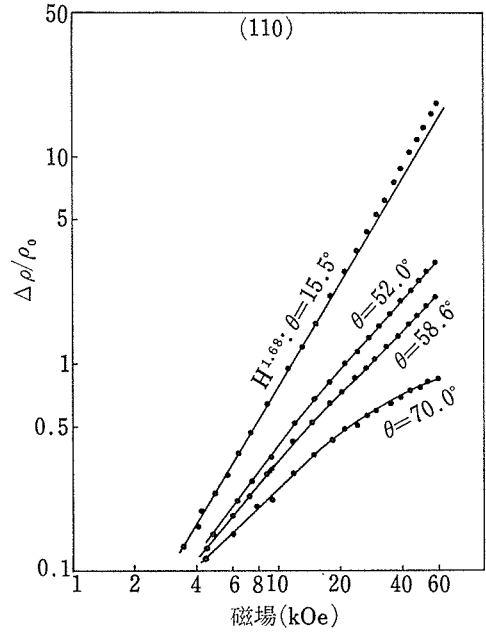


図19 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[110],  
θ = 15.5°, 52.0°, 58.6°, 70.0°, T = 1.46K

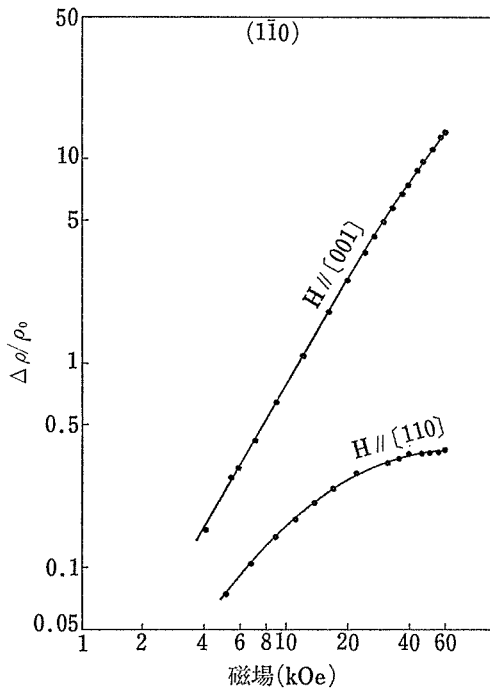


図18 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[110],  
θ = 0°([001]), 90°([110]), T = 1.46K

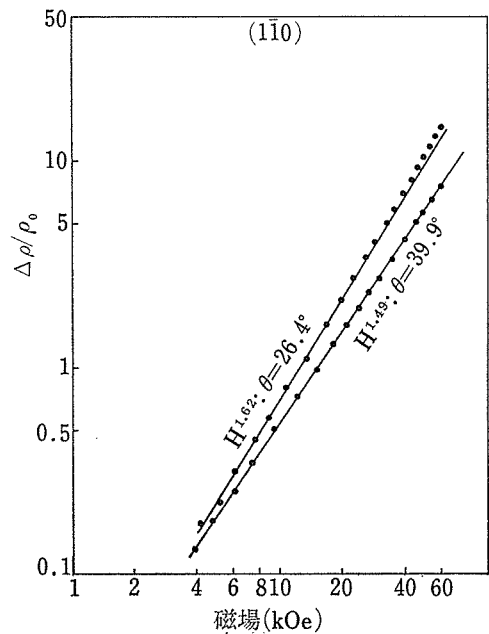


図20 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[110],  
θ = 26.4°, 39.9°, T = 1.46K

とは、実空間では電流方向に垂直な方向へのキャリアの増大、すなわち電場方向へのキャリアの減少をもたらす。この場合に電気抵抗は増大する。このようなMBが起きる場合に  $\gamma_1-\beta$  の間に新しい閉軌道(extremal)が出現するが、Razavi ら<sup>6)</sup>はこの軌道を dHvA 効果の実験で観測している。

#### 電流方向//[110] (試料番号R-2)

図17に、56.71 kOe における角度依存性を示した。図18, 19, 20は、 $\theta=0^\circ$  ([001]),  $15.5^\circ$ ,  $26.4^\circ$ ,  $39.9^\circ$ ,  $52.0^\circ$ ,  $58.6^\circ$ ,  $70.0^\circ$ ,  $90.0^\circ$  ([110])の各方向における磁場依存性である。[001] 方向は singular field direction である。磁場を[110]方向にかけると、[001] 方向に開軌道が発生することは、前に調べた。今の場合、電流に垂直な方向になるので表3からわかるように、磁気抵抗は飽和する。このことは図18から明らかである。計算上は、 $\theta=33^\circ$  以内で開軌道が[110]方向に発生していることになるが、 $\theta=33^\circ$ における角度依存性にみられるクニックがこれに対応しているのであろう。(110) 面内の  $\gamma_1$  ブランチの有効質量は、[001] から離れるにつれて急激に増大する<sup>12)</sup>が、図17の  $\theta \geq 25^\circ$  における磁気抵抗の急激な減少がこのことを裏付けていると考えられる。 $\theta \leq 26.5^\circ$  ([001]近傍を除く)の角度領域では、磁場依存性から推察されることであるが、[110] 方向(電流方向)に、MBにより  $\alpha-\beta-\gamma$  型の開軌道が発生していると考えられる。 $\theta=15.5^\circ$  においては ( $4\rho/\rho_0 \propto H^n$  とおくと)  $H \leq 15\text{kOe}$  では、 $n=1.68$  であるが  $H \geq 15\text{kOe}$  では、 $n=1.81$  と大きくなる。また  $\theta=26.4^\circ$  においては、 $H \leq 20\text{kOe}$  では、 $n=1.62$  であるが、 $H \geq 20\text{kOe}$  では、 $n=1.79$  となる。 $\theta=58.6^\circ$  においても  $H \geq 30\text{kOe}$  の磁場領域で、MBにより開軌道が発生しているようである。そのために角度変化に小さなピークが現われるのである。

#### 電流方向//[210] (試料番号R-3)

図21に、56.71 kOe における角度依存性を示した。図22, 23, 24は、 $\theta=0^\circ$  ([001]),  $15.5^\circ$ ,  $26.0^\circ$ ,  $31.6^\circ$ ,  $51.3^\circ$ ,  $65.4^\circ$ ,  $90^\circ$  ([120])の各方向における磁場依存性である。[001] 方向は、前記の二例から明らかなように、singular field direction である。磁場を[120] 近傍方向にかけ

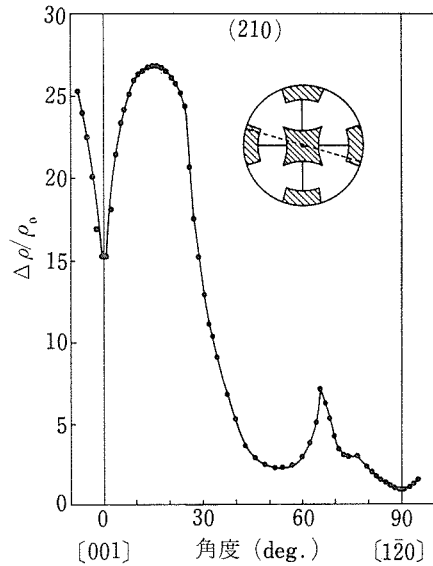


図21 磁気抵抗の角度依存性。電流//[210],  $H=56.71\text{kOe}$ ,  $T=1.46\text{K}$ . (試料番号R-3).

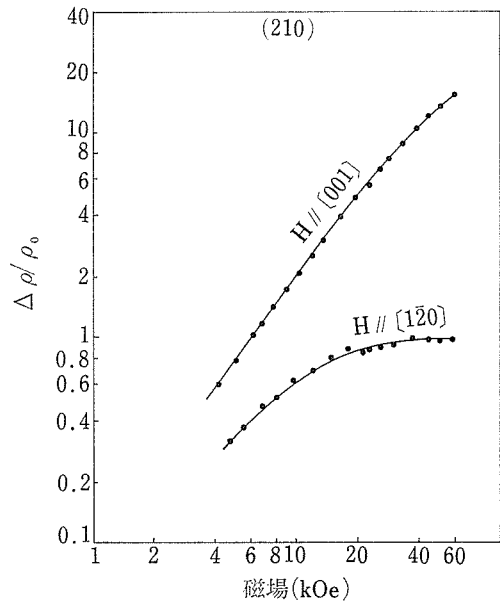


図22 磁気抵抗の磁場依存性。電流//[210],  $\theta=0^\circ$  ([001]),  $90^\circ$  ([120]),  $T=1.46\text{K}$

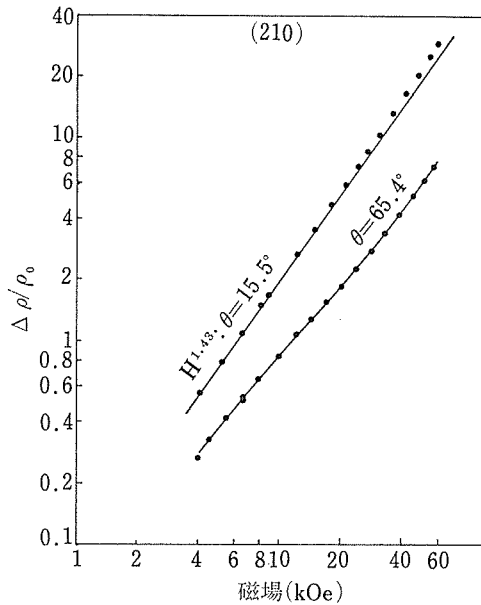


図23 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[210],  
 $\theta = 15.5^\circ, 65.4^\circ$ ,  $T = 1.46\text{ K}$ .

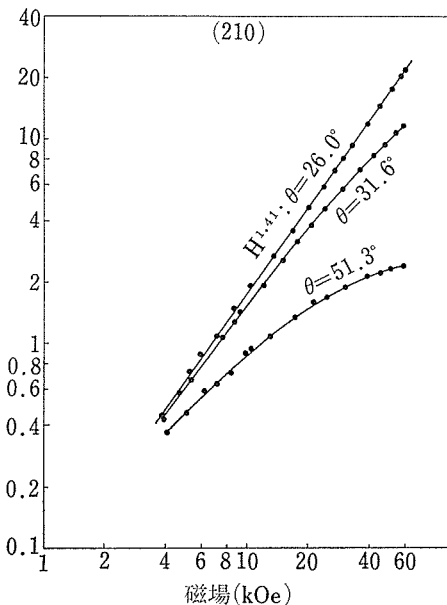


図24 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[210],  
 $\theta = 26.0^\circ, 31.6^\circ, 51.3^\circ$ .  $T = 1.46\text{ K}$ .

ると $[[001]]$ 方向に開軌道が発生することも容易に推察がつく. この場合は, 開軌道の方が電流方向と直交するため, 磁気抵抗は飽和する. これは図22に示されている. (210)面内においては, 図21に示したように, 計算上は,  $26.5^\circ < \theta < 65.2^\circ$ の角度領域では, 開軌道は発生しない. すなわち, 磁気抵抗は飽和する領域である. 磁気抵抗の角度依存性及び  $\theta = 31.6^\circ, 51.3^\circ$ における飽和傾向を示す磁場依存性は, このことを支持している.  $65.2^\circ \leq \theta \leq 71.4^\circ$ の角度領域では, 開軌道の方向, ( $[[110]]$ ,  $[[010]]$ )は電流方向の成分をもつ. したがって, 磁気抵抗は飽和しないはずである.  $\theta = 65.4^\circ$ における磁場依存性は,  $H \gtrsim 30\text{ kOe}$ を境にして勾配を変える. これはMBにより新しい開軌道が発生したと解釈される. 角度依存性にみられる  $\theta = 65.4^\circ$ 近傍における小さなピークはこれに対応している. なお  $\theta \sim 15.5^\circ$ 近傍においても, 磁気抵抗の角度依存性からみて, MBが起きているものと考えられる.

電流方向//[221] (試料番号R-4)

図25に,  $56.71\text{ kOe}$ における角度依存性を示した. 図26, 27は,  $\theta = 0^\circ$  ( $[[\bar{1}\bar{1}4]]$ ),  $18.4^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $90^\circ$  ( $[[\bar{1}10]]$ )の各方向における磁場依存性である. 磁場を $[[\bar{1}\bar{1}4]]$ にかけると $[[\bar{1}10]]$ 方向に開軌道が発生するが, この方向は電流方向に垂直であるので, 磁気抵抗は飽和する. 磁場を $[[\bar{1}10]]$ にかけると,  $[[001]]$ 方向に開軌道が発生する. この場合は電流方向に垂直でないので, 磁気抵抗は飽和しない. これらの例が図26, 27に示されている. 図25では,  $\theta = 18.4^\circ$ で磁気抵抗が大きなピークを形成している. この角度は, 磁場が(001)面をよぎる角度となっている. (計算上は  $\theta = 18.46^\circ$ ). この磁場方向では,  $[[001]]$ 方向への開軌道発生を伴っている. この場合は, 磁気抵抗は  $H^2$ で増加するはずであるが実験は,  $H^{1.46}$ に比例して増加することを示している. 図12に示されているモデル計算によれば,  $0 \leq \theta \leq 18.4^\circ$ 及び  $90^\circ$ の角度領域が開軌道発生領域となるが, 実験結果はモデル計算とよく一致している.

### 5.3.4 まとめ

本実験は,  $\text{ReO}_3$ の開軌道に関する性質をかなりよく明らかにしたといえる.  $\text{ReO}_3$ のジャングル様  $\gamma$ フェルミ面の存在が, 多様な開軌道の



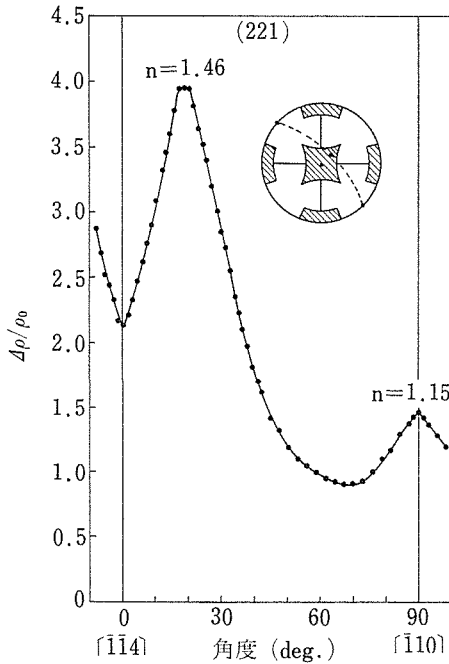


図25 磁気抵抗の角度依存性. 電流//[221],  
H=56.71kOe, T=1.46K. (試料番号  
R-4).

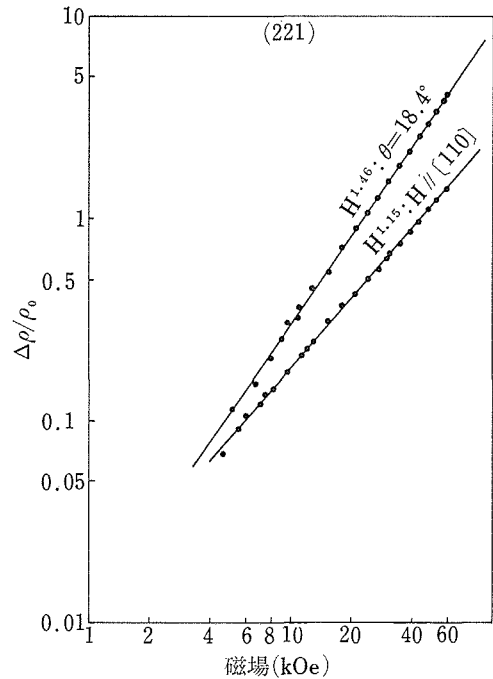


図27 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[221],  
θ=18.4°, 90°([110]), T=1.46K.

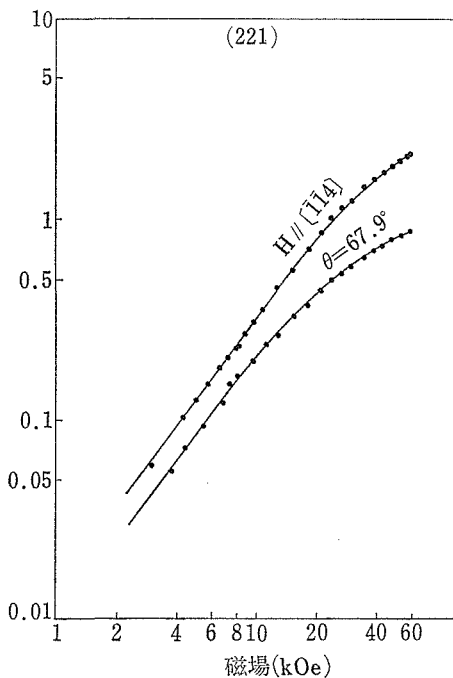


図26 磁気抵抗の磁場依存性. 電流//[221],  
θ=0°([114]), 67.9°, T=1.46K.

発生の直接的原因となっていることが、モデル計算と実験結果とのよい一致により証明された。すなわち、開軌道の観測領域がかなりの定量性をもって、dHvA効果の実験により得られたγ面からの予想値に一致した。しかし次のような問題点も指摘することができる。開軌道の存在により、その方向と電流方向が直交しない限り、磁気抵抗は、理論的には、 $H^2$  に比例して増大するはずであるが、実験結果はそうになっていない。残留抵抗比が最大の試料(R-1)においてさえ  $n=1.9$  ( $\Delta\rho/\rho_0 \propto H^n$ ) である。試料純度が低下すると  $n$  の値も小さくなっているように見える。また同一試料でも、開軌道と電流方向のなす角の大きい方向あるいは、有効質量の大きい方向では  $n$  の値が小さいようである。この問題の解明は、今後の研究課題として残されている。磁気抵抗効果の測定から得られたもう一つの情報は、magnetic breakdown(MB)の影響が、[110] 近傍以外の角度方向でも見られることである。電流方向//[110] の例では、 $\theta$  が15°近傍及び58.6°の方向であり、電流方向//[210] の場合は、 $\theta$  が15°近傍及び65.4°の方向( $\theta$ はいずれも[001]からの角度)

である。このMBにより発生した新たな開軌道が磁気抵抗効果の振舞いを多様にしているのである。

# 参 考 文 献

- 1) W. J. de Haas and P. M. van Alphen : *Commus Phys. Lab. Univ. Leiden* no. 208d (1930), *ibid.* 212a(1930)
- 2) A. V. Gold : *Solid State Phys. Vol. 1*, ed. J. F. Cochran and R. R. Haering (Gordon and Breach, New York, 1968) p. 39.
- 3) L. Onsager : *Phil. Mag.* **43** 1006 (1952)
- 4) S. M. Marcus : *Phys. Letters* **27A** 584 (1968)
- 5) R. A. Phillips and H. R. Shanks : *Phys. Rev. B* **4** 4601 (1971)
- 6) F. S. Razavi and W. R. Datars : *Can. J. Phys.* **54** 845 (1976)
- 7) J. E. Graebner and E. S. Greiner : *Phys. Rev.* **185** 992 (1969)
- 8) J. E. Schirber and B. Morosin : *Phys. Rev. B* **5** 752 (1972)
- 9) F. S. Razavi, Z. Altounian and W. R. Datars : *Solid State Commun.* **28** 217 (1978)
- 10) R. W. Stark and L. R. Windmiller : *Cryogenics* **8** 272 (1968)
- 11) Y. Ishizawa and T. Akahane : to be published
- 12) L. F. Mattheiss : *Phys. Rev.* **181** 987 (1969)
- 13) Y. Ishizawa and T. Akahane : to be published
- 14) E. Fawcett : *Adv. Phys.* **13** 139 (1964)
- 15) I. M. Lifshitz and V. G. Peschanskii : *Soviet Phys. JETP* **8** 875 (1959)

## 6. $\text{ReO}_3$ の 結 合 状 態

—— 陽電子消滅法による測定 ——

### 6.1 $\text{ReO}_3$ の運動量分布

#### 6.1.1 陽電子消滅角度相関<sup>1)2)</sup>

$\text{ReO}_3$  には独特の性質があり、最も著しい性質は室温で  $1 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$  というような小さな電気抵抗をもつ電気伝導体であるということである。これは多くの金属よりも小さな電気抵抗値であり、いわゆる非金属化合物の中では最高の電気伝導度をもっている。酸化物で金属的電気伝導を示す物質を並べあげると4章、表4のようになる。伝導度の目安として室温の比抵抗値を示してあるが、これは試料のよさによるから注意する必要がある。さて、これらの物質の結晶構造をみると、いずれも遷移元素を酸素が囲む8面体が基本となっている。もちろん8面体の連がり具合にはいろいろあるが、 $\text{ReO}_3$  は既に述べたように、8面体が頂点を共有して単純立方に並んだもので最も簡単な構造をしている。また弱い常磁性しか示さず磁氣的に困難な問題は抱えていない。このような意味で  $\text{ReO}_3$  は、普通の金属の世界ではLiやMgに対応する化合物中での一方の典型物質なのである。又酸化物であるから大きなイオン性をもつという。イオン性のあることは既に他の項で説明した。

このような物質について単結晶を作りその伝導電子、結合電子（今後は伝導電子も結合電子の内に入れる）がどのように分布しているかを実験的に調べようというのが本研究の目的である。よく結合状態という言葉が使われる。この言葉を化学者や物理学者が使うときその意味するところは種々様々な内容をもつが、我々は関与する電子のエネルギースペクトルと空間分布と理解する。そしてこれらに対する実験的研究が他の物性研究の進歩に比して遅れをとっていることが、物理化学の進歩に何かブレーキをかけているような状態になっているのだというのが我々の見解である。

近年エネルギースペクトルは光電子分光法により長足の進歩を遂げつつある。また空間分布、運

動量分布についても、X線がひと頃と異なり信頼するにたるデータを出しつつある。我々はこれに更に新しい実験的手法を導入することを試みた。

それは陽電子消滅法である。我々が研究を開始した頃は陽電子消滅法が金属のフェルミ面の研究に役立ちそうだったので注目されていた時であった。しかしイオン結晶については、陽電子は正の電荷をもっているからイオン結晶中の陰イオンに捕捉されているというような考えが主であったし、イオン結晶中の陽電子の消滅過程は極めて複雑で、とても金属の場合のようにはいかないという考えが圧倒的であったと思える。

したがって、我々の陽電子消滅法をイオン結晶研究の一手段として導入し、電子の運動量分布を調べようとした時、そもそも、どのように使えるのかということから始める必要があった。直ちに測定してこれが結果ですというような訳にはいかなかったのである。したがって、本報告書では  $\text{ReO}_3$  の運動量分布を中心としながら、多くの化合物についての適用結果も順次述べてることにする。

つまり本研究は二つの面をもっている。一つは言うまでもなく、典型物質である  $\text{ReO}_3$  の電子分布の研究であり、もう一つは手法そのものの研究である。

#### 6.1.2 試料及び実験方法

単結晶育成の項で述べた  $\text{I}_2$  による気送法により作った  $\text{ReO}_3$  単結晶の大きさは最大で  $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}$  程度であるが、これを (100), (110), (111) 面が上にくるように20~60個平面上に並べたものが試料である。図1に示すように3m離れて30cm長さのNaIシンチレータを1対おき、両側に飛んでくるガンマー線の数を角度を変えながら測定していく。そのガンマー線対のなす角度を  $\theta$  とすると、 $mC\theta$  が電子陽電子対のもつその面に垂直な方向への運動量である。これは当然結晶運動量ではなく本当の運動量である。このことを図2に示す。試料面は3主要方向に選んだからその方向への運動量分布を測定したことになる。陽

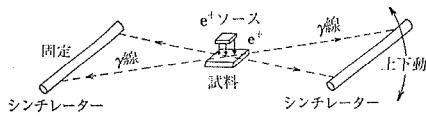


図1 ほぼ180°で出てくる電子陽電子対消滅による2本の $\gamma$ 線を細長いシンチレータで50 n秒の同時測定をする。1 端は固定し、他端を上下に移動させる。

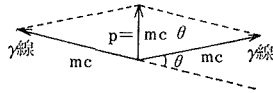


図2  $\theta$  だけ傾いた2本の $\gamma$ 線は  $mc\theta$  の運動量をもつ。これが電子陽電子対のもつ運動量である。

電子源は  $50\text{mCi}^{22}\text{NaCl}$  である。装置の位置分解能は  $0.67 \times 100\text{mrad}$  である。1 電子近似の範囲で得られた実験量を式で表わすと次のようになる。

$$N_X(\theta) = \iint dp_y dp_z \sum_k \rho(\mathbf{p}) \dots\dots\dots(1)$$

$$\rho_k(\mathbf{p}) \propto \sum \delta(\mathbf{p} - \mathbf{k} - \mathbf{G}) |C_G(\mathbf{k})|^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$C_G(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}) \cdot \psi_+(\mathbf{r}) \cdot e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \dots\dots(3)$$

ただし、 $N_X(\theta)$  は  $x$  方向へ  $mc\theta$  の運動量をもって飛び出してくるガンマ線対の数で、とりも直さず  $\mathbf{p}$  空間で占められた部分を  $x$  方向に垂直に輪切りにしていった時の断面積である。したがって  $\psi_+(\mathbf{r}) \equiv 1$  とするとコムpton散乱のそれと同じ

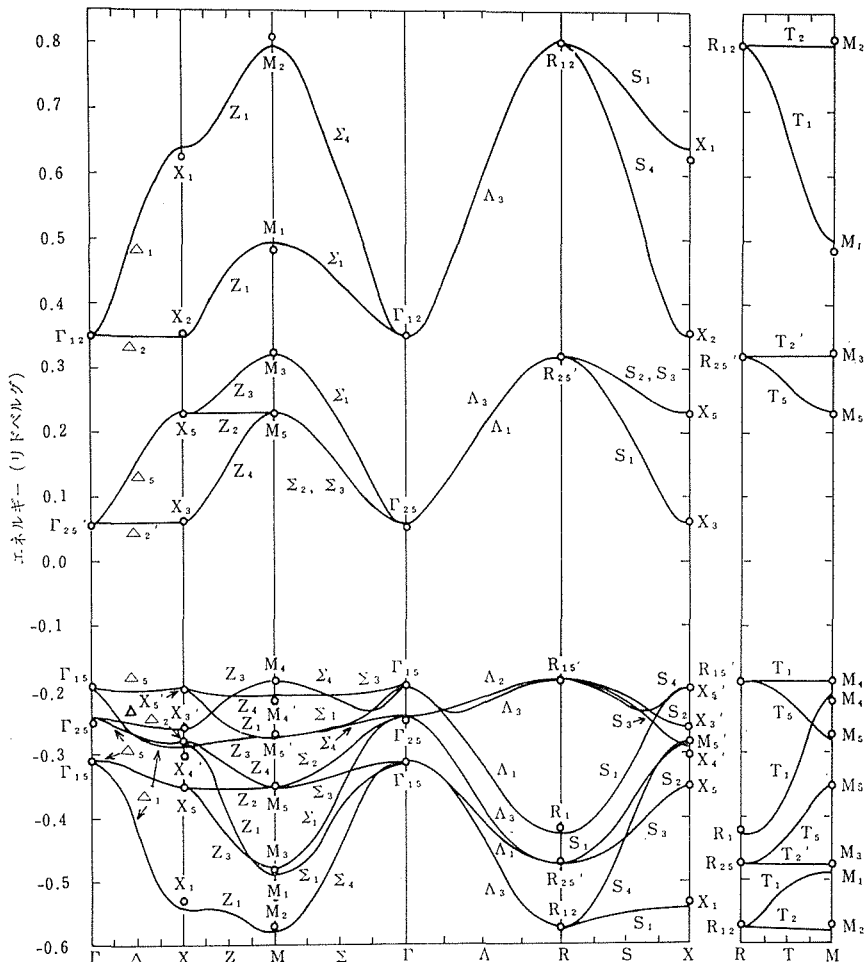


図3  $\text{ReO}_3$  のエネルギーバンド構造<sup>3)</sup>

である。Li や Na のような単純な金属で伝導電子が1番最初のブリルアン・ゾーンしか埋めていず、かつほとんど自由電子で表わされる時には極く単純にフェルミ球の断面積を測っていることになる。ただし問題はあがこれは後で述べる。ところが化合物ではこのような場合はまずない。第一に伝導電子は大抵の場合d電子である。第二にフェルミ面はまず1枚ではない。

図3はMattheissによる $\text{ReO}_3$ のバンド計算の結果を示す。今の場合フェルミ面は3枚あってそれを図にすると5章図6のごとく、ほぼ球面が2つと、ジャングルジム状のもの1枚とからなる。そして $\text{Re}(5d)^1$ が $\text{Re}^{+6}$ の電子配位であるから、伝導電子はd的であろうと思われる。その場合式(3)から判るように、多くの逆格子点にわたって運動量成分をもつものと思われる。すなわち大雑把に言って、フェルミ面を外側の多くのブリルアン・ゾーンへd的に配置していった、それら全体を輪切りにしていったものが期待される実験データである。

### 6.1.3 実験結果 $\text{ReO}_3$ の運動量分布

かくて得られた $\text{ReO}_3$ の運動量分布の実験データを図4に示す。100は $\langle 100 \rangle$ 方向への運動量分

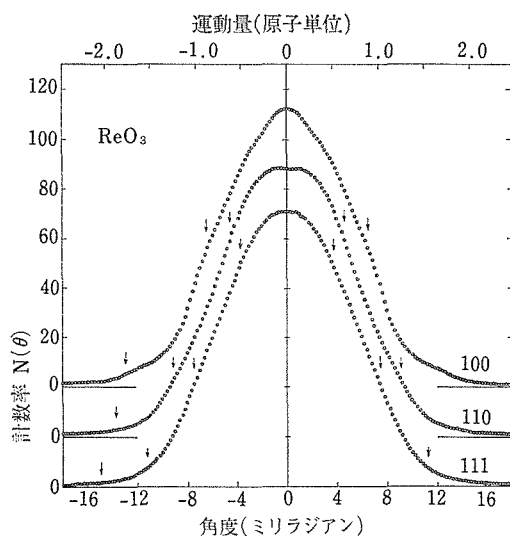


図4  $\text{ReO}_3$  の3主要方向への運動量分布。

図2の $p$ の方向が、記入した方向に平行である。たて軸は、それだけの $p$ をもっている電子・陽電子対の数である。矢印は逆格子点の位置を示す。面積を等しくしてある。

布である。まず図4から直ちに判ることは $14\text{mrad}$ もの大きな運動量をもつ電子がいることで、 $p/mC \sim v/C = 0.014$ ,  $V \approx 0.042 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ であるから、電子の有効質量が自由電子のそれと同じとすると光速の4%程度の大きな速さで走り回っているものがあることになる。第二に判ることは各曲線に構造があることで、これがフェルミ面の形に対応するものである。他の物理量に比して変化分が小さな印象をもつかも知れぬがこれは運動量について既に2方向で積分していった結果であって、角度分布曲線に現われる構造としては、通常の金属より大きい位である。第三に判ることは、測定方向により運動量分布曲線の形が変ることである。すなわち運動量分布に従って当然電子分布に異方性があることを示している。このことは重要である。最初に述べたように、 $\text{ReO}_3$ の電気抵抗は著しく小さく、LiやMgにも劣らない伝導度を示し、磁性もなく、極く素直な伝導電子であるにもかかわらず明白にそれら通常の金属と異なり、自由電子ガスとは程遠い異方的分布を示す電子により電流が運ばれていることが、実験的に明白に示されたことになる。図5にその異方性をより端的に表わすため図4の各方向の分布曲線の差異を示してある。

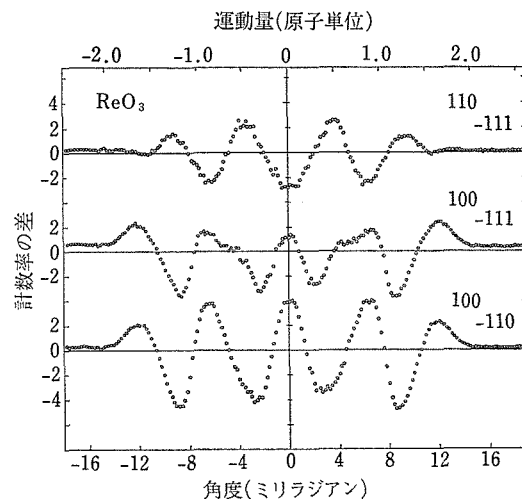


図5 図4の曲線の差。即ち運動量分布の異方性を示す。

### 6.1.4 運動量分布の解析

さてこのようにして得られた運動量分布がどのような電子分布により説明できるかが問題である。

まず直観的に最も単純明快なモデルをとってみる。すなわち、フェルミ面の形は Mattheiss の与える計算結果を使い、 $\alpha$  及び  $\beta$  面は同じ数の電子を収容する球で、 $\gamma$  面は円筒の組合せで近似する。 $\alpha$  には 0.093/分子、 $\beta$  には 0.171、 $\gamma$  には 0.736、(合計で 1/分子) 個の電子が収容されている。そして式(3)の電子の波動関数には Herman-Skillman の原子の波動関数を使用する。元来  $d\epsilon$  状態が最底のエネルギーをもつことが判っているから、角度分布は  $d\epsilon$  にし、動径部分を H-S の中

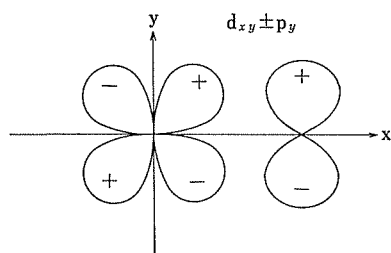


図6 Re の 5d の  $d\epsilon$  と酸素の 2p, 伝導帯は反結合.

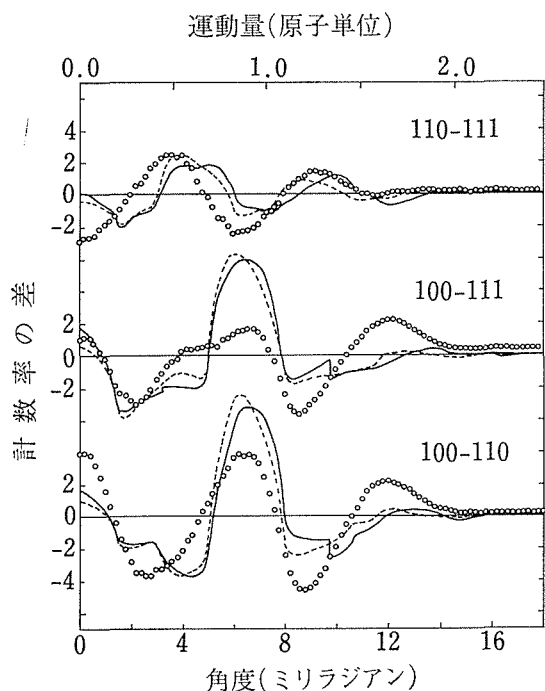


図7 伝導電子のみからくる運動量分布の異方性。実線は  $|C_G|^2$  として表1のBを使った場合。点線は各点で  $|C_G|^2$  を計算した場合。

性原子のそれを使うということである。陽電子の波動関数は、各原子の回りで

$$\Psi_+(r) = A(1 - e^{-\alpha r - \beta r^2 - \gamma r^3}) \dots \dots \dots (4)$$

の形になるとして、エネルギーが最低になるように定める。図6は、 $d\epsilon$  及び酸素の 2p 電子を模式的にかいたものである。このような単純なモデルから計算した伝導電子のみからの異方性は図7の実験で示したようになる。このような単純なモデルであるにもかかわらず一致はかなり良い。

以上のことは、 $\text{ReO}_3$  の伝導電子は、 $\text{Re}(5d)$  からなり、電子分布もそのように考えて、この程度により結果が得られることを示している。これは当然といえば当然である。しかし、再度述べるように、普通の金属より良い伝導度をもつ  $\text{ReO}_3$  でこのことが実験的に確かめられたのは陽電子消滅法を適用したからこそである。

以上の結果をもう少し見やすい形にすると次のようになる。表1のAはできるだけ実験に合うように、式(3)の重み  $|C_G|^2$  をパラメータとして定めたものである。その結果は図8の実線で示してある。表1のBは  $\text{Re } t_{2g}$  電子から計算した値である。110の重みが大きいのは図6の  $d\epsilon$  をみれば

表1  $|C_G|^2$  の値。Aは実験値に合わせるために最も適した値。Bは各ゾーンのフェルミ面の内側で  $\text{Re } t_{2g}$  電子から得られた値の平均値

$G$	000	100	110	111	200	210	211	220	221
A	0.059	0.000	0.037	0.009	0.026	0.002	0.002	0.007	0.004
B	0.005	0.015	0.041	0.030	0.001	0.004	0.003	0.001	0.000

一目瞭然であろう。ただし注意しなくてはならないのは各逆格子点上での重みではなく、それを含むフェルミ面内での平均重みである。000 がAで大きいのは、伝導電子が  $d$  のみでないことを示している。220 で重みを大きくしなければならぬことは、運動量空間でより外側へ、すなわち実空間でよりちぢんでいることを示しているがこれは伝導帯が  $\text{Re } 5d$  と酸素  $2p$  の反結合軌道からなることの効果であろう。

実際にはこれから示すように、運動量分布の異方性は単に伝導電子のみならず、バンドキャップの下にいる価電子帯からもくる。しかし、大体の

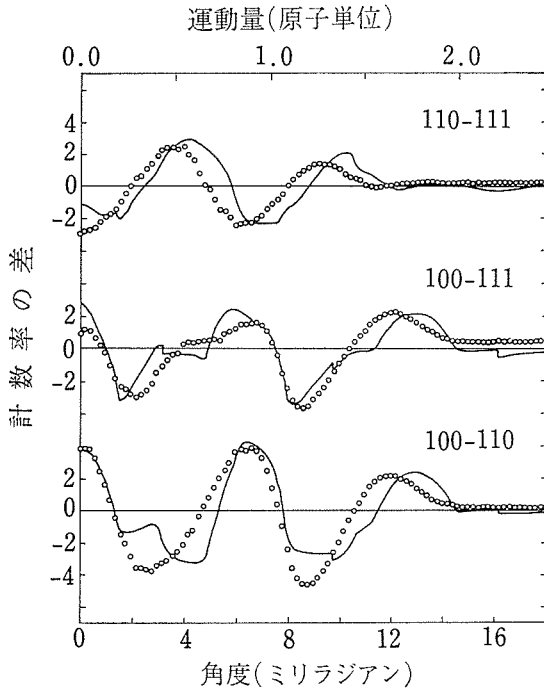


図8 表1のAを使った場合の運動量分布の異方性。Aは最も良く合うようにパラメータとして定めたもの。

特徴はここに述べたことにつきる。

以上の直観的な解析に続いて、LCAO法（電子軌道の1次組合せ法）により解析を試みる。

表2 Mattheiss の与えた各種パラメータの値下線部のみをひろいあげる。

$A_1$	<u>-0.2761</u>	$p_0\sigma$
$A_2$	0.0258	$(pp\sigma)_2$
$A_3$	-0.0034	$(pp\pi)_2$
$B_1$	<u>-0.2294</u>	$p_0\pi$
$B_2$	-0.0191	$(pp\pi)_2$
$B_3$	0.0049	$(pp\sigma)_2$
$B_4$	-0.0001	$(pp\pi)_2$
$C_1$	0.0097	$\frac{1}{2}(pp\sigma)_1 + \frac{1}{2}(pp\pi)_1$
$C_2$	0.0142	$\frac{1}{2}(pp\sigma)_1 - \frac{1}{2}(pp\pi)_1$
$C_3$	0.0034	$\frac{1}{2}(pp\sigma)_1 - \frac{1}{2}(pp\pi)_1$
$C_4$	-0.0037	$(pp\pi)_1$
$D_1$	<u>0.0592</u>	$d_0\sigma$
$D_2$	0.0000	$(dd\pi)_1$
$D_3$	-0.0001	$(dd\delta)_1$
$D_4$	<u>0.4218</u>	$d_0\gamma$
$D_5$	-0.0241	$(dd\sigma)_1$
$D_6$	0.0006	$(dd\delta)_1$
$P_1$	<u>0.1324</u>	$(pd\pi)_1$
$P_2$	<u>-0.2210</u>	$(pd\sigma)_1$

表3  $\text{ReO}_3$  の LCAO ハミルトニアン行列

XY	$Y_1$	$X_2$	YZ	$Z_2$	$Y_3$	ZX	$X_3$	$Z_1$	$3Z^2-R^2$	$X^2-Y^2$	$X_1$	$Y_2$	$Z_3$
$\begin{array}{c} D_1 - 2iP_1S_x \quad -2iP_1S_y \\ B_1 \\ B_1 \end{array}$													
$\begin{array}{c} D_1 \quad -2iP_1S_y \quad -2iP_1S_z \\ B_1 \\ B_1 \end{array}$													
$\begin{array}{c} D_1 - 2iP_1S_z \quad -2iP_1S_x \\ B_1 \\ B_1 \end{array}$													
$\begin{array}{c} D_4 \quad iP_2S_x \quad iP_2S_y \quad -2P_2S_z \\ D_4 - \sqrt{3}iP_2S_y \quad \sqrt{3}iP_2S_x \\ A_1 \\ A_1 \\ A_1 \end{array}$													

$$\begin{cases} D_1 \equiv E_{d\sigma} \\ D_4 \equiv E_{d\delta} \\ A_1 \equiv E_{p\sigma} \\ B_1 \equiv E_{p\pi} \\ P_1 \equiv (pd\pi) \\ P_2 \equiv (pd\sigma) \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_x \equiv \sin\left(\frac{1}{2} k_x a\right) \\ y & y \\ z & z \end{cases}$$

Mattheiss のバンド計算の結果は前に述べたが、各種の軌道間の相互作用は表 2 のように与えられた。この表 2 で下線をした重なり積分以外を無視すると、結果は極めて簡単になり表 3 に示すように数個のグループに軌道を分けることができることに Wolfram が気づいた。このように弱い相互作用を無視してしまうと  $\text{ReO}_3$  格子中の軌道は解析的に表現できる。表 3 はハミルトンアン行列要素を示している。以下に各バンドの分散関係、波動関数、運動量密度を記す。

a)  $\text{ReO}_3$  の伝導帯 ( $d\varepsilon\text{-}p\pi$  反結合状態)

エネルギー分散関係式は

$$E_{xy}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(D_1 + B_1) + \left\{ \frac{1}{4}(D_1 - B_1)^2 + 4P_1(S_x^2 + S_y^2) \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(5)$$

フェルミ面は  $S_x^2 + S_y^2 = 0.45876$  で定まる。

波動関数は

$$\begin{aligned} \psi_{xy}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & \alpha_{xy} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \psi_{xy}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\ & + \alpha_{y1} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_1) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{d}_1)} \\ & + \alpha_{x2} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{d}_2)} \\ & \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

$$\alpha_{xy} \propto E_{xy}(\mathbf{k}) - B_1$$

$$\alpha_{y1} \propto 2iP_1 \cdot S_x$$

$$\alpha_{x2} \propto 2iP_1 \cdot S_y$$

運動量波動関数は

$$\begin{aligned} \phi_{xy}^{\mathbf{k}}(\mathbf{p}) = & \frac{1}{\sqrt{D^+(\mathbf{k})}} \sqrt{\frac{N}{V}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{K}) \{ \alpha_{xy} \phi_{xy}(\mathbf{p}) \\ & + \alpha_{y1} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_1} \phi_y(\mathbf{p}) \\ & + \alpha_{x2} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_2} \phi_x(\mathbf{p}) \} \quad \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

ここで

$$\phi_{xy}(\mathbf{p}) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot p_x \cdot p_y \cdot K_{5d}(\mathbf{p}) / p^2 \dots\dots(8)$$

$$\phi_y(\mathbf{p}) = -i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot p_y \cdot K_{2p}(\mathbf{p}) / p$$

$$\phi_x(\mathbf{p}) = -i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot p_x \cdot K_{2p}(\mathbf{p}) / p \quad \dots\dots(9)$$

$$D^+(\mathbf{k}) \equiv \alpha_{xy}^2 + 4P_1^2(S_x^2 + S_y^2) \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$K_{n1}(\mathbf{p}) \equiv 4\pi \int_0^\infty r^2 R_{n1}(r) \psi_+(r) j_1(pr) dr \quad \dots\dots\dots(11)$$

運動量密度は

$$\rho_{xy}(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{F.S.}} |\phi_{xy}^{\mathbf{k}}(\mathbf{p})|^2 \quad \dots\dots\dots(12)$$

b)  $p\pi^0$  非結合状態

分散はなく

$$E(\mathbf{k}) = B_1 \quad \dots\dots\dots(13)$$

波動関数は

$$\begin{aligned} \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & \frac{1}{\sqrt{S_x^2 + S_y^2}} \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\ & \{ S_y e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_1) \\ & - S_x e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_2) \} \\ & \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

運動量波動関数は

$$\begin{aligned} \rho^{\mathbf{k}}(\mathbf{p}) = & \frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \frac{1}{S_x^2 + S_y^2} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{K}) \\ & \frac{K_{2p}^2(\mathbf{p})}{p^2} (S_x p_x - S_y p_y)^2 \quad \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

c)  $p\sigma^0$  非結合状態

$$E(\mathbf{k}) = A_1 \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sqrt{S_y^2 S_z^2 + S_z^2 S_x^2 + S_x^2 S_y^2} \cdot$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \{ S_y S_z e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_1) \\ & + S_z S_x e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_2) \\ & + S_x S_y e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_3) \} \quad \dots\dots\dots(17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho^{\mathbf{k}}(\mathbf{p}) = & \frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \frac{1}{S_y^2 S_z^2 + S_z^2 S_x^2 + S_x^2 S_y^2} \cdot \\ & \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{K}) \frac{K_{2p}^2(\mathbf{p})}{p^2} \cdot \\ & (S_y S_z p_x + S_z S_x p_y + S_x S_y p_z)^2 \quad \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

d)  $p\pi + d\varepsilon$  結合状態

分散関係は

$$\begin{aligned} E^-(\mathbf{k}) = & \frac{1}{2}(D_1 + B_1) - \left\{ \frac{1}{4}(D_1 - B_1)^2 \right. \\ & \left. + 4P_1(S_x^2 + S_y^2) \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

波動関数は

$$\begin{aligned} \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & \frac{1}{\sqrt{D^-(\mathbf{k})}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \{ \alpha_{xy} \psi_{xy}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ & + 2iP_1 \cdot S_x e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_1) \\ & + 2iP_1 \cdot S_y e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_2) \} \\ & \dots\dots\dots(20) \end{aligned}$$



$$\alpha_{xy} \equiv E^-(\mathbf{k}) - B_1$$

$$D^-(\mathbf{k}) \equiv \alpha_{xy}^2 + 4 \cdot P_1 (S_x^2 + S_y^2)$$

運動量波動関数は

$$\begin{aligned} \rho^k(\mathbf{p}) = & \frac{1}{4\pi} \frac{1}{D^-(\mathbf{k})} \frac{N}{V} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{K}) \cdot \\ & \{ \sqrt{15} \alpha_{xy} K_{5d}(\mathbf{p}) p_x p_y / p^2 \\ & - 2\sqrt{3} P_1 S_x K_{2p}(\mathbf{p}) p_y / p \\ & - 2\sqrt{3} P_1 S_y K_{2p}(\mathbf{p}) p_x / p \}^2 \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

e)  $p\sigma + d\gamma$  結合状態

$$\begin{aligned} E^\pm(\mathbf{k}) = & \frac{1}{2} (D_4 + A_1) - \left\{ \frac{1}{4} (D_4 - A_1)^2 \right. \\ & \left. + 2P_2^2 (S \pm B) \right\}^{1/2} \dots\dots\dots (22) \\ S \equiv & S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \\ B \equiv & (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - S_x^2 S_y^2 \\ & - S_y^2 S_z^2 - S_z^2 S_x^2)^{1/2} \end{aligned}$$

波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi^k(\mathbf{r}) = & \frac{1}{\sqrt{D(\mathbf{k})}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\ & \{ \alpha_{3z^2-r^2} \Psi_{3z^2-r^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ & + \alpha_{x^2-y^2} \Psi_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ & + \alpha_x \Psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_1) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} \\ & + \alpha_y \Psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \\ & + \alpha_z \Psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_3) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} \} \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

$$\alpha_{3z^2-r^2} \equiv \sqrt{3} (A_1 - E^\pm) (S_y^2 - S_x^2)$$

$$\alpha_{x^2-y^2} \equiv (A_1 - E^\pm) (S_x^2 + S_y^2 - 2S_z^2 \pm 2B)$$

$$\alpha_x \equiv -2\sqrt{3} i P_2 S_x (S_x^2 - S_z^2 \pm B)$$

$$\alpha_y \equiv 2\sqrt{3} i P_2 S_y (S_y^2 - S_z^2 \pm B)$$

$$\alpha_z \equiv -2\sqrt{3} i P_2 S_z (S_y^2 - S_x^2)$$

$$D(\mathbf{k}) \equiv \alpha_{3z^2-r^2}^2 + \alpha_{x^2-y^2}^2 - \alpha_{x^2}^2 - \alpha_{y^2}^2 - \alpha_{z^2}^2$$

運動量分布関数は

$$\begin{aligned} \rho^k(\mathbf{p}) = & \frac{1}{4\pi} \frac{1}{D(\mathbf{k})} \cdot \delta(\mathbf{k} - \mathbf{d} - \mathbf{K}) \\ & \left\{ \frac{\sqrt{5}}{2} \alpha_{3z^2-r^2} (3p_z^2 - p^2) K_{5d}(\mathbf{p}) / p^2 \right. \\ & - \frac{\sqrt{15}}{2} \alpha_{x^2-y^2} (p_x^2 - p_y^2) K_{5d}(\mathbf{p}) / p^2 \\ & - i\sqrt{3} \alpha_x p_x K_{2p}(\mathbf{p}) / p \\ & - i\sqrt{3} \alpha_y p_y K_{2p}(\mathbf{p}) / p \\ & \left. - i\sqrt{3} \alpha_z p_z K_{2p}(\mathbf{p}) / p \right\}^2 \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

これらの与えるエネルギーバンドは図9のようになり、Mattheiss の自己無撞着にまでは行っていないが、その計算と合う。Mattheiss は光学実験に合わせるため、パラメータをいじったが、我々の計算は元来のパラメータを使ってある。光

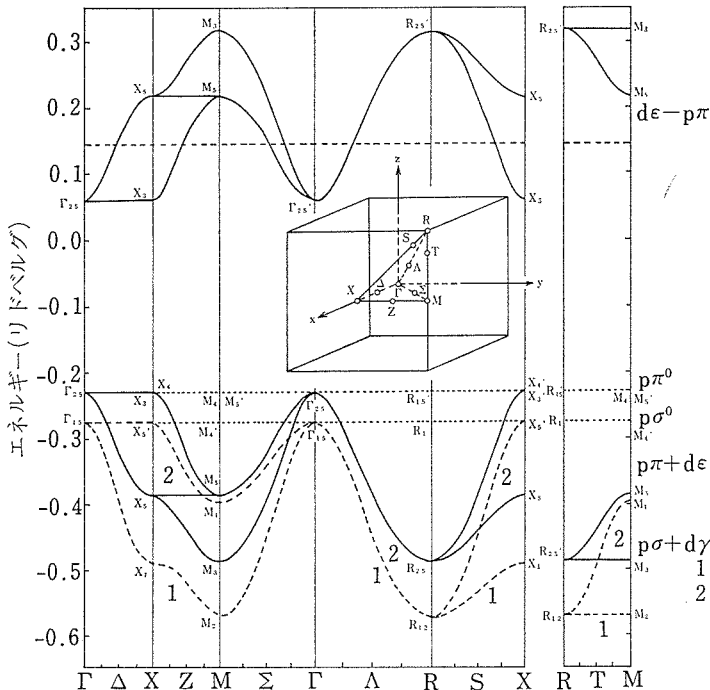


図9 LCAO 法によるバンド計算。パラメータは Mattheiss “Fitted” のに同じ。

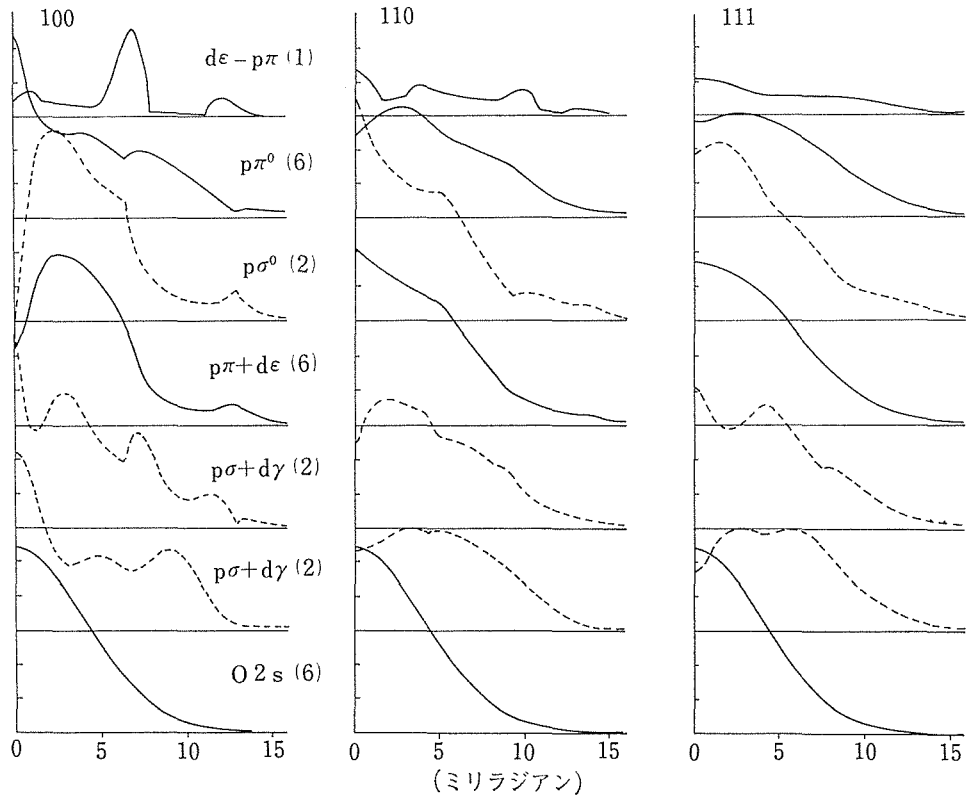


図10 図9の各バンドの電子の持つ運動量分布。電子1個あたりに規格化してある。  
バンドの性格を記号で示してある。

学データは、電子ホール相互作用で、エネルギー値を本来のものからずらせていると考えるからである。動径分布は、Re には Herman-Skillman の中性原子、酸素には Watson の +1 井戸の波動関数を用いる。

その結果として計算された、各エネルギーバンドに対応した軌道の運動量分布が与える観測量は図10に示したようになる。図10は各1電子につき規格化してある。各バンドには図中のカッコ内に示した数の電子が入っている。この運動量分布は先に述べたように電子陽電子対のそれであって、陽電子の波動関数は既に組み込まれている。また、我々の測定端子は 30cm 長さの NaI シンチレータであるから、スリット面内の2方向の運動量については積分してしまっている。ただし、位置分解能によるx方向のコンヴォリューションは行っていない。図10では各軌道の性格を明示するために、混合した軌道を記してある。例えば  $p\sigma + d\gamma$  は酸素の  $2p$  の Re 側へ伸びた軌道と、Re の

酸素側へ伸びた軌道からできる結合軌道であり、式(23)に示すがごときものである。なお  $p\sigma + d\gamma$  はそれぞれが1:1で入っているという意味ではない。その混り具合については式(23)に具体的に示してある。 $p\sigma^0$  は非結合  $p\sigma$  軌道である。一番上の  $d\varepsilon - p\pi$  は式(6)に示すような、酸素-Reを結ぶ線に垂直な方向に伸びた酸素の  $p\pi$  電子と、斜めに伸びた Re の  $d\varepsilon$  電子からなる反結合軌道でこれが伝導帯を作っている。酸素の  $2s$  電子は原子状態のままで、当然構造は現われない。さて、巾約4.5eVにわたる結合電子帯の各レベルがそれぞれ規則的な格子ポテンシャルを感じて構造をもつのは当然であるが、もし100%イオン結晶なるものがあって、今の場合ならdからの寄与が零になることであるが、もしそうなるならば、それは  $(2p)^6$  のごとく閉殻構造をとるから、構造及び異方性は出てこない。

しかし、誰もそのような物質のないことは知っている。イオン結晶といえども、今  $\text{ReO}_3$  の例で

示すように、価電子帯は複雑な構造と異方性をもっている。それを丸いまままで近似するが、100%イオン性ではないことを考慮したのが、言うまでもなく、イオン半径と電気陰性度なる概念である。そして残念なことには、そこから一步踏み出す実験的な手法に乏しかったのである。今ここで我々が示しつつあることは、このような価電子帯の構造や異方性を実験的に検証しつつあることで、ここにこの研究の意義が存する。

話を元に戻して、このようにして求めた運動量分布を足し合わせたものが、観測値になるはずであるが実はもう一つ別の問題がある。話を判りやすくするために、その問題は後程説明する。さて、このため、図10の各バンドからの寄与を単純に加え合せる訳にはいかない。各バンドにエネルギー準位が深くなる程小さな重みをつけ、その重みをパラメータにして、実験的に得られた異方性を一番うまく再現できるようにする。こうして得られた重みを表4に示す。表4で第3列目は各バンドの平均エネルギー準位を示す。第4列目が陽電子と電子との重なりを示す。重みが1とした場合がこの重なりであるが、この時に期待される陽電子の寿命は477psecで測定値の265psecとは全然合わない。このことは、後ほど説明する。さて第5列目が、得られた重みである。この重みをつけると、重なりは第6列目のごとくになり、期待される寿命は248psecであり測定値とはほぼ一致する。最終的にこの重みを用いた場合の異方

表4  $\text{ReO}_3$  の各バンドの寄与。 $\tau^{-1}$ は陽電子消滅確率

バンド	電子数 (/mol)	結合エネルギー (Ryd)	重なり ( $10^{-3}\text{au}$ )	重み [h]	重みつき 重なり ( $10^{-3}\text{au}$ )
$d\varepsilon-p\pi$	1	0.05	0.46	6.5	3.0
$p\pi^0$	6	0.2	9.3	3.5	32.7
$p\sigma^0$	2	0.25	4.0	0.46	1.8
$p\pi+d\varepsilon$	6	0.4	11.4	2.6	29.7
$p\sigma+d\gamma^1$	2	0.5	3.4	0.45	1.5
$p\sigma+d\gamma^2$	2	0.6	3.2	0.41	1.3
O 2s	6	1.4	9.8	1.0	9.8
	25		41.6		79.9

$$\tau = 477 \text{ psec} \quad \tau = 248 \text{ psec}$$

$$\tau_{\text{meas}} = 265 \text{ psec}$$

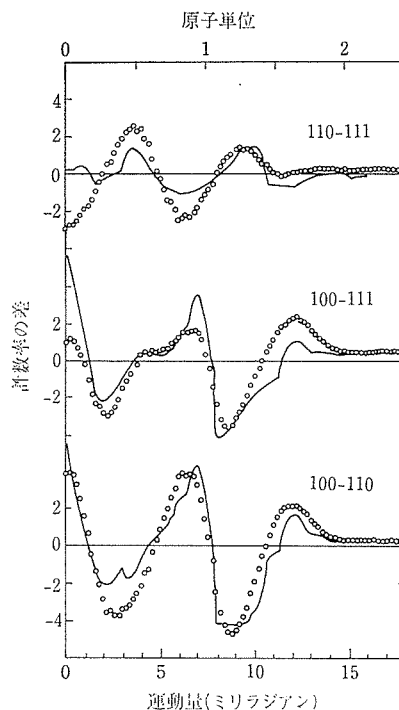


図11 LCAO法による計算結果を実線で示す。今のところ、この合い方から、波動関数のよさを見極める。

性の計算値と測定値を図11に示す。実線がこのようにして得られた計算値で、白丸が測定値である。一致はかなり良い。特に微細な構造はほぼ再現されている。異方性ではなく、全体の運動量角度分布を示すと、図12のようになる。装置の位置分解能によるコンヴォリューションは施していない。微細な構造はまず再現されているが、全体に、3方向共、計算値の方が幅が太すぎる。この不一致は電子の波動関数に全てを任せざる訳にはいかない。一つには陽電子の波動関数をより正確に求める必要がある。二つには後に述べるような陽電子—電子相互作用に運動量依存性がある。通常の1価金属ではこれによる歪みは小さいが、無視する訳にはいかない。更にプロトンが入ると8面体が回転するように、陽電子が入った場合も全体としてそのような変化が起る可能性がある。そして最後に、電子の動径分布が、今ここで使ったような中性原子のそれよりも広がっている可能性がある。最後に述べたようなことが、最終的に到達すべき答である。そのためには特にこの陽電子—電子相互作用の問題が大きく立ちはだかつてい

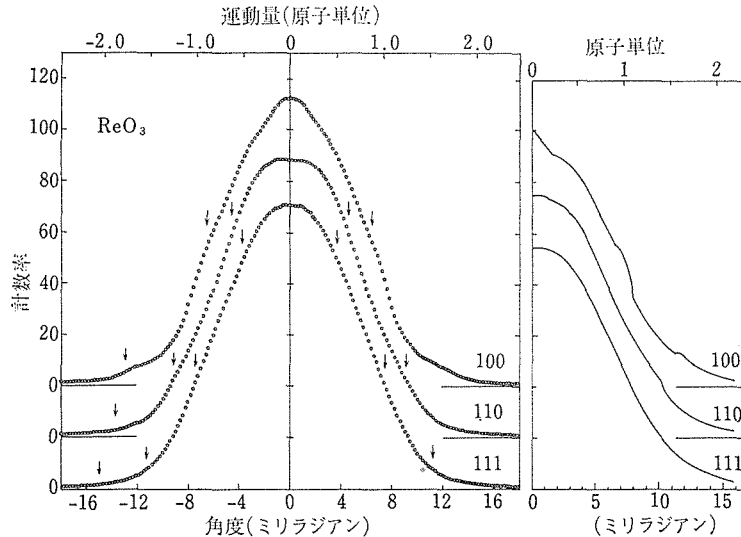


図12 異方性ではなく、もとの運動量分布そのもの。実線が計算値で、装置の分解能によるコンヴォリューションは行っていない。

てこれは只今直ちに解決しがたい問題である。だからと言って、電子分布について何も言えない状態ではない。異方性を議論するときかなりの部分が同じように落ちてしまう。そして異方性は図11に見られるように、相当よい一致を示していた。

## 6.2 $\text{ReO}_3$ の電子分布

$\text{ReO}_3$  については、エスカによるエネルギースペクトル、ドハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面、ポジトロンによる運動量分布、光吸収によるエネルギー準位の実験がある訳で、電子分布についてもほぼ判ってきたといえる。

電気抵抗の温度変化や赤外吸収の観測は、これがイオン結晶であることを明示している。また Mattheiss による APW や LCAO によるバンド計算の結果は、上にあげた各種の実験結果と比較的よい一致を示している。ただ、コネルギーギャップについては、彼の計算は光吸収の結果とやや異なり、計算がセルフコンシステントにやられていなかったため、光吸収にあうようにパラメータが変えられた。そのどちらを採るべきかに問題はあがあるが、ポジトロンの実験データと理論との一致にもやや改善すべき点があるため、理論の結果をそのまま認める方が今のところ真実に近いものと思われる。我々が用いた重なり積分は従って、Mattheiss の APW 法によって得られたそれを

使ってあり、これが表2に与えた値である。この値を使って、各バンドの電子の波動関数が式(5)～(24)式で与えられる。これが今のところ  $\text{ReO}_3$  の電子分布を示めす最良の結果である。Mattheiss は APW 法に合せて LCAO で対称性の悪い点をつないだが、そうして計算した結果、d 軌道から出発した電子は Re に、2s、2p 軌道から出発した電子は酸素に属するとしてイオン性を計算した。その結果は、 $\text{Re}^{+4}(\text{O}^{-4/3})_3$  である。本来電子は1つのイオンに属していないのであるからイオン性をしつこく言うのは意味がない。一方、赤外吸収や電気抵抗から判るとおり、 $\text{Re}-\text{O}$  には電気的雙極子能率はある。つまり、イオン性はある。それは大体、ここにあげた値くらいであろう。この問題に対する最終的結論はまだ得られない。我々がドハースによる実験やポジトロンによる実験から得た結論は、式(5)～式(24)が共通の実験値を説明するのによい電子分布を示すということである。もちろん若干の補正は必要とするがそれはもう一段研究が進展しなければ判らない。

## 6.3 電子—陽電子相互作用<sup>4)</sup>

電子と陽電子は真空中では6.8eV もの大きな相互作用をもってポジトロニウム状態に落ち込む。固体中では多くの電子があり、かつ規則的に変化する周期場中にいるから、ポジトロニウム状態が

そのまま成立しないけれども、両者の間に大きな相互作用があり、そのため被測定系が大きく乱されることは当然である。運動量分布に与える効果は、ゆるやかな変化であるから、運動量分布の急激な変化はほぼそのまま残されて、図4に見られるように簡単に再現されるが、全体的な形は変形されざるを得ない。しかし陽電子と電子の重なりの変化は極めて大きく、このため陽電子を電子のつくるハートリ場中におき、電子の変化までは考えないような近似から出した消滅率は、実際の消滅率の数分の1にしか過ぎないことがある。このことは表4からも判るであろう。この多体効果（陽電子に引かれた電子は電子間で相互作用をもつ）は簡単にとける問題ではなく、同種の問題は近來使用されはじめた光電子分光その他に共通した困難な、かつ、発展性のある問題ではある。我々が、電子分布に関して、最終的な答を出し得ないのはこのような事情による。この問題に関して我々のなし得たことを次に述べる。

電子—陽電子相互作用によるクーロン補正は、Salvadori 達に従って

$$\eta_{ep}(\mathbf{x}_e, \mathbf{x}_p) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}_e) \chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}_p)}{\frac{1}{2} (k^2 + k'^2) + D_c} \cdot \frac{4\pi}{|\mathbf{k}'|^2} \cdot \int \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}_e') e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_e'} \Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}_e') d\mathbf{x}_e' \quad (25)$$

ここで  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  は  $\frac{1}{2}k^2$  のエネルギーの励起された電子のブロッホ状態、 $\chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}_p)$  は  $\frac{1}{2}k'^2$  のエネルギーを持つ陽電子のブロッホ状態、 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}_e)$  はエネルギー  $-D_c$  の電子の基底状態、 $\Omega$  は結晶の体積である。原子単位を用いることにする。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}_e) \approx \chi_0(\mathbf{x}_e) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_e} \quad (26)$$

と仮定して、 $\mathbf{x}_e = \mathbf{x}_p$  での式(25)のフーリエ変換は

$$\varphi_{ep}(\mathbf{p}) = \{1 + h(\mathbf{p}, D_c)\} \varphi_{ep}^{ind}(\mathbf{p}) \quad (27)$$

$$\varphi_{ep}^{ind}(\mathbf{p}) \equiv \int \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \chi_0(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (28)$$

$$h(\mathbf{p}, D_c) \equiv \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\mathbf{p} - \mathbf{k}|^2 \{k^2 + |\mathbf{p} - \mathbf{k}|^2 + 2D_c\}} \quad (29)$$

したがって、 $1 + h(\mathbf{p}, D_c)$  が、運動量表示の補正項となる。これをエンハンスメント因子と呼ぶ。

補正項の2乗をとるのであるが、電子の基底状態がブロッホ関数で表わされるならば

$$\rho(\mathbf{p}) = \{1 + h(\mathbf{p}, D_c)\}^2 |\delta_{ep}^{ind}(\mathbf{p})|^2 \quad (30)$$

電子の基底状態がイオンに局在した状態ならば

$$\rho(\mathbf{p}) = \{1 + h^2(\mathbf{p}, D_c)\} |\delta_{ep}^{ind}(\mathbf{p})|^2 \quad (31)$$

と表わされる。 $\rho(\mathbf{p})$  が測定される運動量密度である。

このことは極めて大事なことと思える。なぜならば、陽電子消滅の実験結果、特に陽電子の消滅確率に、結合電子の局在性が効いていきているからである。（陽電子はブロッホ状態にあるとしてある）これを見やすく書くと次のようになる。

$$I \equiv \int |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \chi_0(\mathbf{x}) + \eta_{ep}(\mathbf{x}, \mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \quad (32)$$

において

$$\chi_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \chi_0^u(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \quad (33)$$

$$\eta_{ep}(\mathbf{x}) = \frac{1}{N} \eta_{ep}^u(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \quad (34)$$

$u$  は単位胞中の値である。 $N$  単位胞あるとする。さて電子は  $i$  番目の単位胞に局在しているとする

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \Psi_{\mathbf{k}}^{ui}(\mathbf{x}) \quad (35)$$

しかれば

$$I = \int_u |\Psi_{\mathbf{k}}^u \cdot \chi_0^u|^2 d\mathbf{x} + \int_u |\eta_{ep}^u|^2 d\mathbf{x} + \frac{1}{\sqrt{N}} \int \{ \Psi_{\mathbf{k}}^{u*} \cdot \chi_0^{u*} \cdot \eta_{ep}^u + \Psi_{\mathbf{k}}^u \cdot \chi_0^u \cdot \eta_{ep}^{u*} \} d\mathbf{x} \quad (36)$$

$N \rightarrow \infty$  にすると第3項目はきえる。

さてこのような  $h(\mathbf{p}, D_c)$  は図13で示すような運動量依存性を示す。

この結果を多くの化合物に使うのであるが、この際トーマス・フェルミ近似を用いることにする。この時

$$D_c = (4\pi d)^{1/2} \quad (37)$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 d \quad (38)$$

ここで  $d$  は局所的な電子密度である。 $h(\mathbf{p}, D_c)$  は図13に示すように  $p, D_c$  のゆるやかな関数であるから

$$\langle h(\mathbf{p}, D_c) \rangle = h(\langle p \rangle, \langle D_c \rangle) \quad (39)$$

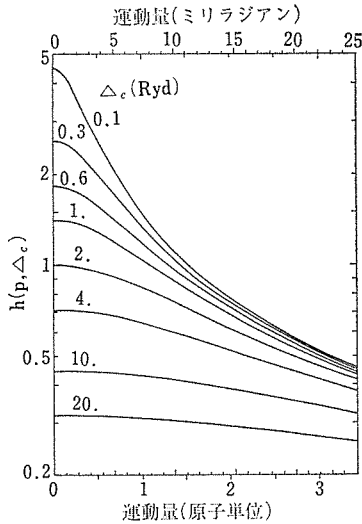


図13 エンハンスメント因子を定める  $h(p, \Delta_c)$ .  $\Delta_c$  はエネルギー単位.

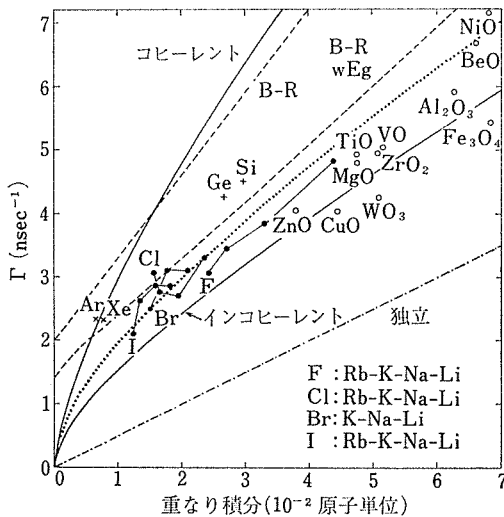


図14 陽電子の消滅確率を電子—陽電子の重なり積分に対してプロットしたもの. 1点鎖線はエンハンスのない場合. インコヒーレントとあるのが本文中の局在電子の場合. コヒーレントとあるのはブロッホ電子の場合である. B-R は Brandt 達の金属に対する計算値で, 金属の場合の実験データをよく説明する. 黒丸はアルカリハライドのデータである.

$$\langle p \rangle = \left( \frac{3}{5} k_F^2 \right)^{1/2} = 2.396d^{1/2} \quad (40)$$

$$\langle \Delta_c \rangle = (4\pi d)^{1/2} \quad (41)$$

として平均に置き換える. 更に  $d$  を陽電子—電子の重なり, すなわち陽電子からみた電子の平均密度と解釈すると, 図14に示すような結果が得られる. 横軸は今述べたように電子—陽電子の重なり積分で, たて軸は消滅確率そのものである. コヒーレントとかいてあるのが, ブロッホ状態に対する式(80), インコヒーレントとあるのが, 局所的な電子に対する式(81), 独立とかいてあるのが, エンハンスメント因子を考えない場合である. ここに多くのイオン結晶のデータと半導体 Ge, Si, のデータを載せてある. 金属のデータはB—Rとかいた破線でよく説明できる.

ここに示されるように, 金属とイオン結晶とで2つの群に分かれる最大の理由はいうまでもなく, イオン結晶では, エネルギーギャップがあるからであるが, ここに述べたような局在性も考慮すべきことであろう. もちろん局在性とエネルギーギャップには関係があるが.

さて  $\text{ReO}_3$  では各エネルギーバンドでエンハンスメントを一定にして考えた. そこではその運動量依存性は考慮しなかった. 今ここで述べたように高運動量側で落ちていくエンハンスメントがあるから,  $\text{ReO}_3$  のデータと計算値の合わないことにもそれがあらわれているに違いない. 事実運動

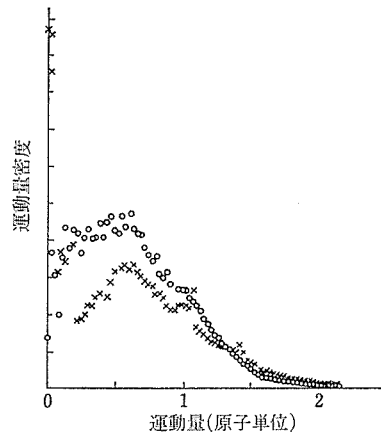


図15  $\text{ReO}_3$  の運動量分布  $N(p)$  を密度  $1/p \cdot \partial N / \partial p$  に書き直し, 計算値と比較する.  $\times$ 印が計算値. ただし  $(N(p))$  は方向について平均化している. 又計算値には表のエンハンスは既に入っている. これはエンハンスの運動量依存性をみるためのものである.

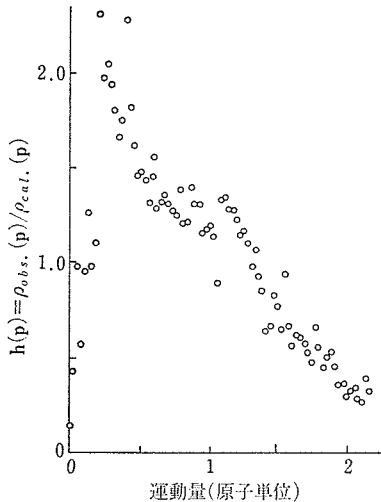


図16 図15の比を示す。図13に似ている。  $p \approx 0$  近傍で小さくなるのはフェルミ面の内側に入るからである。

量密度  $\rho(p) \propto \frac{1}{p} \frac{\partial N}{\partial p}$  の形にデータをあらわすと、図15のようになり、 $h(p) = \rho^{obs}(p)/\rho^{calc}(p)$  を求めると図16のようになる。エンハンスメントのうち結合エネルギーによる部分は既に与えてあるから、この  $h(p)$  は単純な量ではないが、前述のような傾向をもっている。 $p=0$  近傍で落ちるのは、伝導帯に電子が詰まっているフェルミ面内に対応している。この結果は、 $\text{ReO}_3$  の運動量分布を求めるのには最終的には、電子—陽電子相互作用を更に詳しく求めねばならぬことを示していてこれは実に困難な問題ではある。世の理論家諸子が広く、陽電子消滅に注意を向けられてことを期待する。

## 6.4 各種化合物の運動量分布測定

### 6.4.1 $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$ の運動量分布<sup>5)</sup>

$\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  は  $\text{ReO}_3$  と類似したペロブスカイト構造をもつ、Na は  $\text{ReO}_3$  では空地になっている酸素に配位の位置にある。タングステンブロンズも  $\text{ReO}_3$  と同じく電気の良い導体で、 $\text{ReO}_3$  と似た伝導体ができているのではないと思われる。この場合  $\text{ReO}_3$  と違った点の1つに、タングステンブロンズには高い臨界温度をもつ超伝導体があることである。

例えば Na を 0 から増やしていくと序々に抵

抗が小さくなるのではなく、 $x \sim 0.5$  のあたりから急激に伝導度が増えて金属的電子伝導を示す。化学的には  $\text{ReO}_3$  よりも遙かに安定である。これらの点から、酸化物伝導体の中でも重要な物質であるので  $\text{ReO}_3$  との対比から、その電子構造がどのようなになっているのかを見るために、単結晶を作成しその運動量分布を測定した。

単結晶は、熔融塩電解法により作製した。 $\text{ReO}_3$  と同じような赤紫色を帯び、金属的伝導度を示す。(100), (110), (111) 面について測定を行なった。実験方法は  $\text{ReO}_3$  の場合と同様である。

図17は  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の主要方向への運動量分布を示したものである。 $\text{ReO}_3$  に似た構造をもっているが、 $\text{ReO}_3$  程鋭くはない。運動量分布の異方性を図18に示す。 $\text{ReO}_3$  に類似した異方性をもっている。このことは、 $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の伝導電子が  $\text{ReO}_3$  とほぼ同じ d 型の電子であり、かつ  $\text{WO}_3$  の価電子帯に  $\text{ReO}_3$  と同じく d 型の混合が強いこ

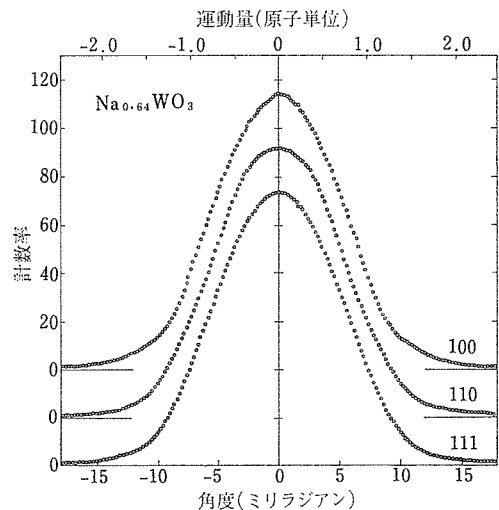


図17  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の電子—陽電子対の運動量分布。

とを意味している。 $\text{WO}_3$  は無色の強誘電体である。Narath 達の NMR の測定は、既に伝導電子にそのような性格があることを示めていたが、ポジトロンの測定はそれを強く支持するものである。 $\text{ReO}_3$  との比較をより見やすい形で行うために次のようなデータ整理を行う。図17は運動量分布をそのまま示したものであり、それが伝導

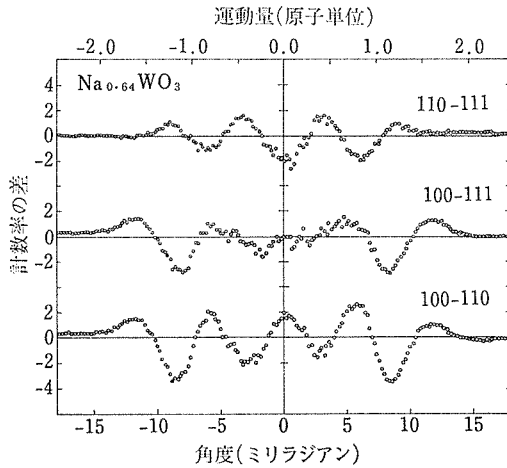
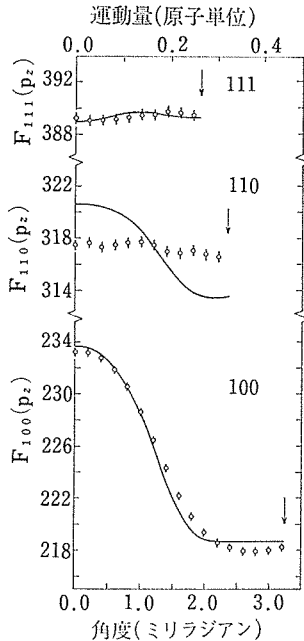


図18 図17の各方向の差.

図19  $\text{ReO}_3$  の運動量分布を最初のゾーンに折り返したもの. フェルミ面が見やすい.

電子の性格を表わしているのであるが、フェルミ面の形をみる時には、結晶運動量に対してプロットした方が見やすい。つまり、逆格子分だけ原点へずらせて、最初のゾーンに縮約してしまうわけである。このようにすると例えば完全に原子的な電子の場合はゾーンを完全に埋め構造がなくなってしまうから、フェルミ面の形が一層見やすくなる。図19はこのようにして得られた  $\text{ReO}_3$  の縮約した運動量分布であり、単純な場合にはフェルミ多面体の断面積を示すことになる。  $\text{ReO}_3$  の場合

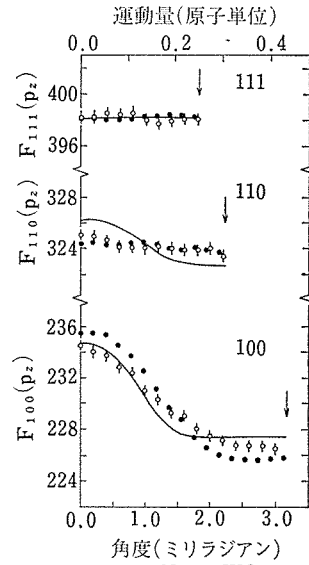


図20  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の運動量分布を最初のゾーンに折り返したもの. ・印は  $\text{ReO}_3$  のそれを1分子あたり0.64個の電子数に縮めて書いたもの. 実線は  $\text{ReO}_3$  のモデルフェルミ面を0.64個分に縮めた計算値. ○印が  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の実験値.

$\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  方向ではよく合っているが  $\langle 110 \rangle$  方向ではあっていない。今のところ、この点は問題にしないことにする。さて図20は  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  について同じように整理した運動量分布である。  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  は伝導電子は1分子あたり0.64個であると思われるから  $\text{ReO}_3$  のそれを0.64個分の電子に換算したものを同じく図20に示してある。  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  でも全体の傾向は  $\text{ReO}_3$  と同じであり、フェルミ面の形は  $\text{ReO}_3$  のそれに類似していることが判る。しかし、バンド構造が同じで単純に電子を0.64個にするのがあまりよい近似ではないことは  $\text{ReO}_3$  のそれを0.64個分にしたのはよく合わないことから明らかである。

それが一番はっきりしているのは  $\langle 100 \rangle$  方向の運動量分布である。電子数が減ると、ジャングル様に組み合わさった円筒の直径が小さくなり、それは  $\langle 100 \rangle$  方向で最も端的に表われるはずであるが、図20に見られるように  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の縮約した運動量分布は、だらだらと高運動量領域まで続いていて、フェルミ面の直径が小さくな



ったとは思えない。これが  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  での運動量分布の大きな特徴である。

これらのことは、フェルミ面の形が、試料中の各点で大いに異なっていることを示唆している。Na が  $\text{Na}^+$  に近い状態にいることは、既にこれまでに示した運動量分布から明らかであるが、その  $\text{Na}^+$  の近傍の d 準位は下って電子が詰まり、 $\text{Na}^+$  のいない格子点の近傍では d 準位は下らず伝導体は埋められていないであろう。Na が規則正しく完全に詰まっている部分では  $\text{ReO}_3$  に近いフェルミ面の形が保たれているものと思われる。Na が広い範囲にわたっていないところでは、零か零に近い半径の円筒になっているであろう。Na<sup>+</sup> のランダムな分布による散乱がもたらすエネルギー準位のぼけは  $4\text{E}\sim 100\text{meV}$  位であろうから今考えているぼけに比較して無視できる。100meV は  $\text{ReO}_3$  中の光学フォノンのエネルギーである。そこで、図20のフェルミ面の形が、 $\text{ReO}_3$  のそれが、何か分布をしてその重ね合わせで表現できるのではないかと考えられる。つまり場所場所での密度に従ってその周辺に引きつけられている電子の密度が変り、それが  $\text{ReO}_3$  型のバンドのフェルミ準位を変えたことに対応してその分布で  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  の運動量分布が説明できないかということである。それを試みた結果得られる答は、Na は全体としては0.64しかないが、フェルミ面の形はNaが1まで埋まったとしたものと、ほとんどいないとしたものとの和で表わすのが一番良いということである。これは図20で、高運動量まで分布していることを説明するために必要なことである。すなわち、Na は全くランダムに分布しているのではなく、相当程度偏析しているのではあるまいか。少なくとも、伝導電子はNaの回りに引き寄せられている。このことは、タングステンブロンズ系でなぜTcが高いものがあるのかを説明するのに都合がよい。電子数は  $\text{ReO}_3$  より少ないのであるから、全く電子—格子相互作用が大きくなったからに違いない。そして、 $\text{Na}^+$  は、我々が  $\text{D}_x\text{ReO}_3$  でみたようにその周辺の酸素を引き寄せて格子を歪めようとするであろう。一方電子もそこへ引き寄せられている。この電子が状態を変えようすると、 $\text{Na}^+$  もついていこうとするが、もちろん、ついていけない。

しかしそれが格子と電子との相互作用を  $\text{Na}^+$  を通うじて強くするように働く、かくて高いTcが期待される。

#### 6.4.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ での運動量分布<sup>6)</sup>

Mijnarends 達は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単結晶で陽電子消滅の実験を行い、運動量空間におけるスピン分布を図21(a)に示すように得た。そこで  $\text{NiO}$  に適用した方法を用いて、この運動量分布を説明し、化学結合に関する情報を引き出そうというのが目的である。

セルフコンシステントなバンド計算を行うのは困難なので、それは今後の理論家の努力に待つとして、電子の波動関数は中性原子及びWatsonの軌道を使うことにする。後で述べるように実験に合うものを選ぶ。

陽電子の波動関数は中性原子に対して求める。これはイオン周辺ではイオン殻からの寄与と結晶ポテンシャルがほぼキャンセルするからである。

$$\Psi^+(\mathbf{r}) = D^{-1/2} [1 - \sum_i \exp(-\alpha_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2)] \quad \dots\dots\dots (42)$$

の形で求め、係数  $\alpha_i$  を変分法で求めることとする。 $\mathbf{R}_i$  はイオンの位置である。隣り合うイオンの電子の重なりを無視することにする。

$\alpha_{\text{Fe}} = 0.4713$ ,  $\alpha_0 = 1, 2470$  である。(原子単位)。

電子の波動関数は

$$\Psi^j(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \Psi_i^j(\mathbf{r}_i) \quad \dots\dots\dots (43)$$

$$\Psi_i^j(\mathbf{r}_i) = R_{n_i}(r_i) Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \quad \dots\dots\dots (44)$$

運動量分布関数は

$$\phi^j(\mathbf{k}) = \int \Psi^j(\mathbf{r}) \Psi^+(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \dots\dots\dots (45)$$

$$= \sum_i f_i \phi_i^j(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \quad \dots\dots\dots (46)$$

$$\phi_i^j(\mathbf{k}) = (-i)^l K_{n_i}(\mathbf{k}) Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k) \quad \dots\dots\dots (47)$$

$$K_{n_i}(k) = 4\pi \cdot$$

$$\int_0^\infty R_{n_i}(r_i) \Psi_i^+(\mathbf{r}_i) j_l(kr_i) r_i^2 \cdot dr_i \quad \dots\dots\dots (48)$$

記号は普通に使われているものである。運動量分布は実際に電子のいる状態について加えればよい。

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_j |\phi^j(\mathbf{k})|^2 \quad \dots\dots\dots (49)$$

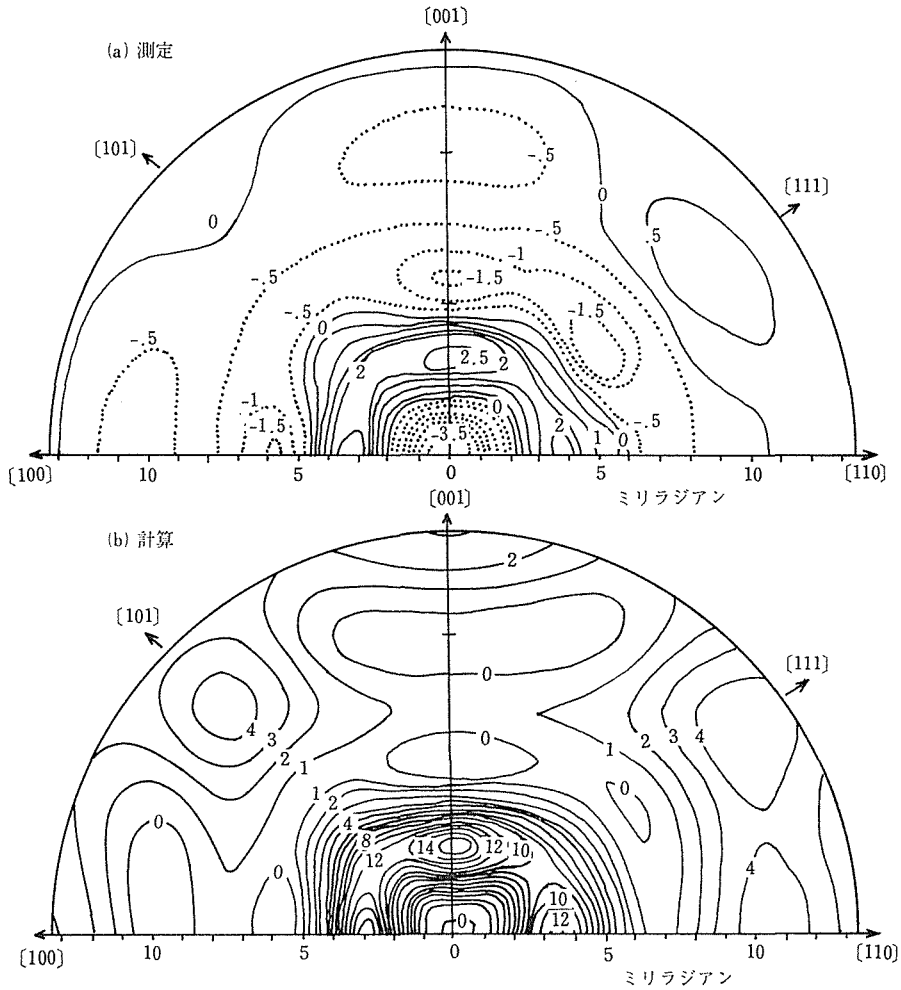


図21 上(a)が Mijnaerends 達によるスピン運動量分布の実験値、下(b)が我々の計算値。

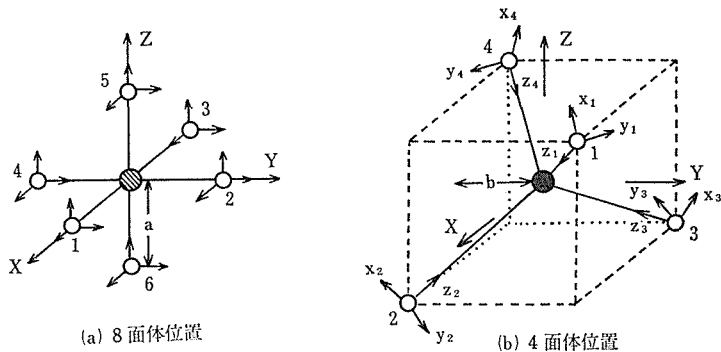


図22  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe の 8 面体及び 4 面体位置。Fe を黒丸で示す。

白丸は酸素である。

さて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe イオンは図に黒丸で示すように 4 面体位置と 8 面体位置に入っている。完全に閉殻構造になれば丸くなくなってしまう。結合状態は主として  $\text{O}2p$  でできているが、これからの構造

は無視することにして、反結合状態を計算する。 $\text{ReO}_3$  では  $d$  電子が少なく、結合状態からも寄与があることは別項で述べたとおりである。

8 面体位置の  $t_{2g}$  状態では

$$\psi_{xy}^{O_{xy}}(r) = d_{xy} - \frac{1}{2} f_s^O (p_1^x + p_2^x - p_3^y - p_4^y) \dots\dots\dots (50)$$

xy 及び符号は順次かえていく. p は酸素の 2p 電子を表わす. 8 面体位置の  $e_g$  状態では

$$\begin{aligned} \psi_{O_{z^2}}(r) = & d_{z^2} - \left(1/2\sqrt{3}\right) f_s^O \cdot \\ & (-2p_5^z + 2p_6^z + p_1^x + p_2^y - p_3^x - p_4^y) \\ & - (1/2\sqrt{3}) f_s^O (2S_5 + 2S_6 - S_1 - S_2 \\ & - S_3 - S_4) \dots\dots\dots (51) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{O_{x^2-y^2}}(r) = & d_{x^2-y^2} \\ & - \frac{1}{2} f_s^O (-p_1^x + p_2^y + p_3^x - p_4^y) \\ & - \frac{1}{2} f_s^O (S_1 - S_2 + S_3 - S_4) \dots\dots\dots (52) \end{aligned}$$

4 面体位置の  $t_{2g}$  状態では

$$\begin{aligned} \psi_{xy}^{T}(r) = & d_{xy} \\ & - \frac{1}{2} f_s^T (p_1^z - p_2^z - p_2^z + p_4^z) \dots\dots\dots (53) \end{aligned}$$

添字は適当に変えていく. 4 面体の  $e_g$  状態は

$$\begin{aligned} \psi_{z^2}^T(r) = & d_{z^2} - \frac{1}{2} f_s^T (p_1^x - p_2^x - p_3^x + p_4^x) \\ & \dots\dots\dots (54) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{x^2-y^2}^T(r) = & d_{x^2-y^2} \\ & - \frac{1}{2} f_s^T (-p_1^y + p_2^y + p_3^y - p_4^y) \dots\dots\dots (55) \end{aligned}$$

$f_\pi$ ,  $f_\sigma$ ,  $f_s$  は共有結合パラメータである. 反結合状態の場合は, 共有一重なりパラメータと呼ばれるが, 以後共有結合パラメータと呼ぶことにす

る. 上式は規格化の定数は省略してある. 勿論必要である. 上式で f をパラメータにして実験に合わせよという訳である. Fe は, 通常に考えられている  $Fe^{+2}$  と  $Fe^{+3}$  をとる. これまでいじるのは今後の問題である. 原理的には勿論これまで含めて合せることができるが, 今は共有結合パラメータにのみ注目することとする. 運動量空間におけるスピン密度は

$$\rho(k) = \rho_{2+}^O(k) + \rho_{3+}^O(k) + \rho_{3+}^T(k) \dots\dots\dots (56)$$

$$\begin{aligned} \rho_{2+}^O(k) = & \frac{2}{3} [|\phi_{xy}^O(k)|^2 + |\phi_{yz}^O(k)|^2 \\ & + |\phi_{zx}^O(k)|^2 + |\phi_{z^2}^O(k)|^2 + |\phi_{x^2-y^2}^O(k)|^2 \\ & (Fe^{+2}\uparrow: 8 \text{ 面体位置}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{3+}^O(k) = & |\phi_{xy}^O(k)|^2 + |\phi_{yz}^O(k)|^2 \\ & + |\phi_{zx}^O(k)|^2 + |\phi_{z^2}^O(k)|^2 + |\phi_{x^2-y^2}^O(k)|^2 \\ & (Fe^{+3}\uparrow: 8 \text{ 面体位置}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{3+}^T(k) = & -|\phi_{xy}^T(k)|^2 - |\phi_{yz}^T(k)|^2 \\ & - |\phi_{zx}^T(k)|^2 - |\phi_{z^2}^T(k)|^2 - |\phi_{x^2-y^2}^T(k)|^2 \\ & (Fe^{+3}\downarrow: 4 \text{ 面体位置}) \end{aligned}$$

$R_{n1}(r)$  としては Herman-Skillman の中性原子及び Watson の  $O^{-2}$ ,  $Fe^{2+}$  のそれを使用し,  $R_{n1}(r)$  及び f の 100 以上の組み合わせから最も実験に合うように定めた. その結果は,  $R_{n1}(r)$  については, 8 面体位置の  $Fe^{+2}$  の  $d\varepsilon$  軌道には H-S の中性原子の軌道, それ以外の Fe の 3d 軌道については Watson の  $Fe^{+2} 3d$  の軌道,  $O 2s$  につ

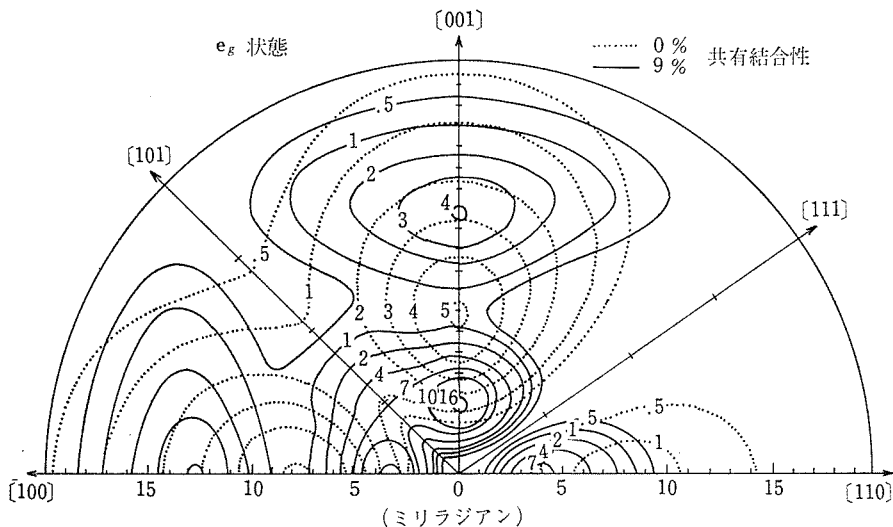


図23 共有結合をゼロとした場合としない場合. ただし全体についてではなく, 8 面体位置の  $e_g$  状態について示してある.

いては Watson の  $O^{-2}$ ,  $O\ 2p$  については Watson の  $+1$  井戸の軌道 ( $O^{-1}$ ) を使うのが最も良いことが判った。これらは直観的にも妥当な選択である。共有結合パラメータ  $f$  は表5の如くに与えられる。別の言葉でいえば、8面体の  $\sigma$  軌道は10%  $s$  軌道は0.3%は、 $\pi$  軌道は4%、4面体の  $\sigma$  軌道は1%、 $\pi$  軌道は3%の共有結合性（重なり積分補正なし）が与えられる。これらのパラメータの結果与えられる計算結果を図20-bに示すが一致

表5  $Fe_3O_4$  の共有結合・重なりパラメータ

	$f_\pi$	$f_\sigma$	$f_s$
8面体位置	0.20	0.32	0.06
4面体位置	0.17	0.10	

は良い。比較のために  $f=0$ 、共有結合ゼロとした時の計算値を点線で図23に示す。実線は9%共有結合のある場合で、8面体位置の  $d\epsilon$  状態について示してある。

運動量分布の測定結果と計算結果の比較については多くのことを指摘しうるが、それらは原論文をみて頂くとして、このような議論が陽電子消滅法によりなされつつあることに注目されるよう期待する。

## 6.5 イオン結晶中の格子欠陥と

### 陽電子消滅<sup>7)</sup>

#### 6.5.1 $Ba_{1-1.5x}\square_{0.5x}TiO_3 : Gd_x$

表6に  $BaTiO_3$  焼結体に  $Gd$  を添加し、 $Ba$  格子点に空格子点を作った時の陽電子の寿命スペクトルを示す。図24に空格子点の濃度をかえた時のスペクトルの変化の様子を示す。 $I_2$  が濃度に比例する。図25は消滅率の平均値  $I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2$  を示す。陽電子が空格子点に捕捉されるだけの単純な

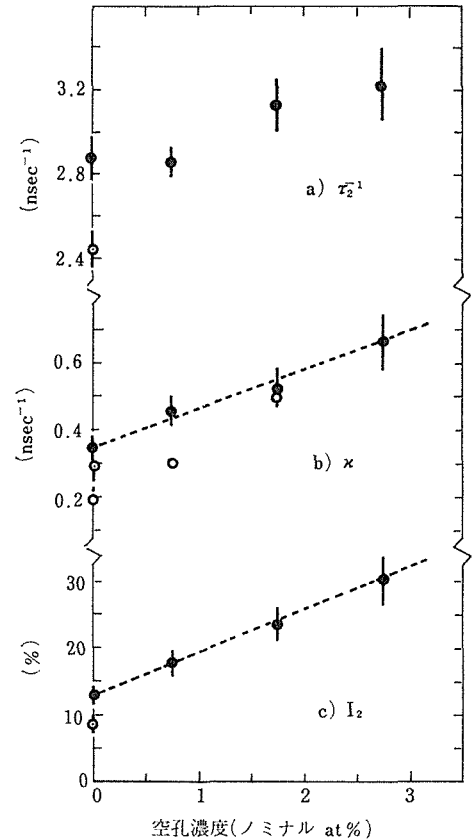


図24  $I_2$  は  $\tau_2$  成分の強度、 $\kappa$  は捕捉率、 $\kappa$  の○印はポジトロンの脱離を考慮した場合の捕捉率、●印は完全にトラップされる場合、◐印はフラックス法で作った単結晶である。

モデルではこのスペクトルは説明できない。

一つのモデルは、空格子点が陽電子をとらえるが、大部分の空格子点は、荷電を中和するために添加した  $Gd^{+3}$  と対をつくり、そのため、捕捉ポテンシャルが浅くなって、局在した単位を作れず、 $\tau_1$  を長くするののみ効くというモデルであ

表6  $Ba$  格子点に欠陥を含む  $BaTiO_3$  中での陽電子の寿命スペクトル。

$\kappa$  は捕捉率、 $\Gamma_{av} = I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2$  である。

試料	単位胞体積 $a^2c(\text{\AA})^3$	$\tau_1$ (psec)	$\tau_2$ (psec)	$I_2$ (%)	$\Gamma_{av}$ (nsec <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (nsec <sup>-1</sup> )
#0 $BaTiO_3$ (single)		$170 \pm 5$	$410 \pm 15$	$8.5 \pm 1.0$	$5.59 \pm 0.05$	$0.29 \pm 0.05$
#1 $BaTiO_3$ (sintered)	64.51	$179 \pm 2$	$347 \pm 13$	$12.9 \pm 0.9$	$5.24 \pm 0.04$	$0.35 \pm 0.03$
#2 $Ba_{0.98}Gd_{0.013}\square_{0.007}TiO_3$	64.35	$184 \pm 2$	$350 \pm 9$	$17.8 \pm 1.7$	$4.98 \pm 0.04$	$0.46 \pm 0.04$
#3 $Ba_{0.95}Gd_{0.033}\square_{0.017}TiO_3$	64.29	$186 \pm 3$	$320 \pm 14$	$23.7 \pm 2.8$	$4.84 \pm 0.05$	$0.53 \pm 0.05$
#4 $Ba_{0.92}Gd_{0.053}\square_{0.027}TiO_3$	64.43	$184 \pm 5$	$310 \pm 18$	$30.3 \pm 4.0$	$4.77 \pm 0.05$	$0.67 \pm 0.09$

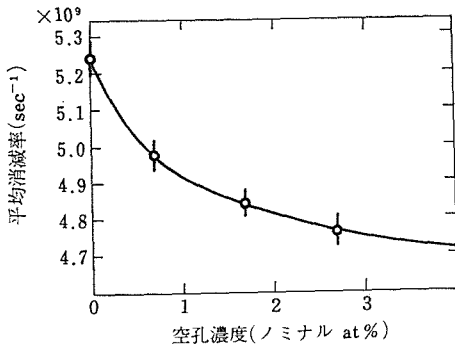


図25 平均消滅率,  $I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2$  実線は空孔での滞在確率が他の場所での102倍であるとし, 完全格子での消滅率 $5.23\text{nsec}^{-1}$ , 空孔での消滅率 $4.60\text{nsec}^{-1}$ として計算した値.

る.

第二のモデルは  $\tau_2$  成分はポジトロニウムで, 空孔は  $\tau_1$  を長くするというモデルである. この場合空孔での消滅率は $4.60\text{nsec}^{-1}$ であり, 陽電子の空孔での滞在確率は完全な格子点でのその100倍位になる. このモデルは,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  での消滅確率を考えると, 受け入れ難い.

最初の  $\text{Gd}^{+3}$  と空格子点との結合を考える際, 陽電子の捕捉率は

$$\kappa \approx n \cdot \pi (r_d + 1/k)^2 (2\Gamma/E_B) \cdot k r_d v_+ \quad (60)$$

で表わされる. ただし  $r_d$  は空孔の半径,  $k$  は陽電子の波数,  $\Gamma$  は捕捉状態への緩和の巾,  $E_B$  は捕捉状態のポテンシャルエネルギー,  $v_+$  は陽電子の有効速度である. これらのパラメータの含む不確かさから, 捕捉中心の密度  $n$  について, 確かなことは, まだいえる段階ではない.

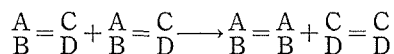
#### 参考文献

- 1) T. Akahane, T. Chiba, and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Japan **46** 815 (1979).
- 2) T. Chiba, T. Akahane, and N. Tsuda: Proceedings of the Fifth International Conference on Positron Annihilation, (The Japan Institute of Metals) p. 653, 1979.
- 3) L. F. Mattheiss: Phys. Rev. B. **2** 3918 (1970).
- 4) T. Chiba, G. B. Dürer, and W. Brondt: phys. stat. sol. **B81** 609 (1977).
- 5) T. Akahane, K. Uchida, T. Chiba, and N. Tsuda: Proceedings of the Fifth International Conference on Positron Annihilation (The Japan Institute of Metals) p. 649 1979.
- 6) T. Chiba: J. Chem. Phys. **64** 1182 (1976).
- 7) N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev, and T. Chiba: J. Phys. Soc. Japan **44** 914 (1978).

## 7. $\text{ReO}_3$ の 触 媒 作 用

### 7.1 序論

Re 及びその酸化物はいろいろな触媒作用をもっている。例えば各種炭化水素の水素化反応は数多く調べられていて、ラネNi程度の触媒能をもつ場合もある。水素化能に基づく石油の改質反応に有効であるとして一時注目されたこともある。しかし、最も特徴的なものはオレフィンの不均化反応であろう。オレフィンのメタセシスあるいはディスプロポーションーションと呼ばれるもので、



のように、2重結合を一度切って、つなぎ合わせる反応で、今のところ、Re, Mo, Wの酸化物に特徴的にみられる反応である。エチレンの場合を考えてみると判るように、これは混ぜ合わせてしまう反応つまり、エントロピー効果によるもので、室温近傍の低温でも働き、かつ速度も早い。

このように2重結合を切ってつなぎ合わせるといふ極めて一般的な重要な反応であるが、その機構はまだ明らかではない。液体状態使でう場合にはカルベン説があるがそもそも最初のステップが問題である。固体で使われる場合についてはまだこれという説はない。そこでこの反応の機構を調べることを目的とした。

触媒作用をしらべる場合、触媒は普通シリカゲルやアルミナ担体の上に載せられ、単に表面積を広げるだけでなくそこで複合物を形成して触媒能を上げていると思われる場合が多く、そのような極めて複雑な状態で調べられることが多い。一方、近來盛んになってきた表面解析技術はクリーンな表面でなければ適用できない場合が多い。したがって、このような技術を適用していこうとするならば触媒反応自体もクリーンな表面でやらせる必要がある。その場合問題なのは、そもそも重結合が切れたりする類の反応がクリーンな表面で起こるのかということである。起こらないのなら表面を調べても何の意味もないからである。そ

こで我々はまずクリーンな表面で反応が起こるのかどうか調べていくことにした。ただし表面の専門家がクリーンな表面という場合は、表面の構造や組織が明らかになった、いわば最終的な表面であり、そのような表面を作ること自体が研究の対象になる。

我々は今の段階では、それは今後にやるべき問題であると考え、さしあたっては普通の意味の単結晶で反応を起こさせることにした。つまり、シリカゲルやアルミナ等の担体を使用せず、マクロな意味でははっきりした表面をもったX線的にみた単結晶である。反応を測定しうる程度に起こさせるには表面積を大きくしなければならない。つまり粉末状にする必要がある。かくて我々の試料は、(100)面で囲まれた直方体の微粒子である。

反応物はエテンでは起こっても判らないし、重水素を使用すると高価なので、エテンに次いで簡単なプロペンを使用することにした。

### 7.2 メタセシスとダイメリゼーション

#### 7.2.1 $\text{ReO}_3$ 触媒の準備

$\text{ReO}_3$  微粒子の製造法で述べた方法で、メタノール法で90℃で $\text{ReO}_3$ 微粒子を作成した。製造後230℃、空気中で1日熱処理後水洗して $\text{Re}_2\text{O}_7$ を洗い流し、130℃で空気中で乾燥させた。表1のus—1, us—2がそれでありBET表面積は約10m<sup>2</sup>/grである。更に大きな粒子を作るために $\text{ReO}_3$ を蒸留水に溶かし、230~300℃でCOにより還元した $\text{ReO}_3$ も作った。BET表面積は2m<sup>2</sup>/gである。製造後の熱処理は微粒子の場合と同様である。表1のus—3, us—4がそれである。us—1~4はシリカゲル等の担体を使わない試料であるが比較のためにシリカゲル上に載せた普通の触媒も作った。

$\text{Re}_2\text{O}_7$ のメタノール溶液に表面積320m<sup>2</sup>/gのワコーゲルC—200を浸し、CO雰囲気中で1時間280℃に加熱した。出来たものは焦茶色のもので、蒸留水で洗ったのち、230℃で1日空気中で

表1 (1)  $\text{ReO}_3$ /シリカゲルによる200℃での  
反応生成物の規格化されたマスピーク  
 $\text{Ii/I}_{42}$ ,  
 $S=136\text{m}^2/\text{g}$ ,  $w=0.59\text{g}$

試料	55	56	58	69	84	反応時間 (h)
s-1	.010	.127	.000 a	.000	.000	1
s-2	.065	.127	.003	.000	.000	3
s-3	.095	.177	.003	.009	.000	4
s-4	.169	.282	.004	.018	.000	17
s-4/wS	.0021	.0035	.00005	.00023	.00000	
s-5 b	.007	.013	.000	.000	.000	5

a '0.000' 強度は弱いことを示す.

b 水中で煮沸して作った触媒.

熱処理した. BET 表面積は  $136\text{m}^2/\text{g}$  である.  
 $\text{Re/Si}$  の原子数比は  $1/3$  で全ての表面は  $\text{Re}$  に覆  
れていると良いくらいである. これが表1  
の S-1 である.

$\text{H}_x\text{ReO}_3$  も用意した.  $\text{ReO}_3$  を水中で煮沸する  
ことにより,  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  が得られる. このことは新  
物質の項で述べている. さてこの触媒反応が水素  
が重要な役割を果すことを指摘した研究があり,  
この系でも触媒を作った.  $1000\text{cc}$  の蒸留水に約  
 $6\text{g}$  の  $\text{ReO}_3$  を投入し,  $4\sim 12$  時間煮沸すると  
約  $3\text{g}$  の  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  ができる. 蒸留水の pH は,  
 $2.10$  になるから, H が全部固体中に入ったとす  
ると  $x \approx 0.29$  である. NMR でプロトンの吸収をみ

(2)  $\text{ReO}_3$  微粒子による 200℃ での反応. マスピーク  $\text{Ii/I}_{42}$  を示す.

試料	55	56	58	69	84	反応時間(h)	wS( $\text{m}^2$ )	触媒の処理 <sup>a</sup>	プロピレン の供給 <sup>b</sup>
微粒子 $S=9\text{m}^2/\text{g}$									
us-1-1	.0027	.0025	.0014	.0000	.0000	46	19		
us-1-2	.0092	.0172	.0012	<.0013	.0000	40	22	$\text{H}_2\text{O}$	
us-1-3/wS	.00042	.00078	.00005	<.00009	.0000				
us-1-3	.0050	.0086	.0018	.0021	.0010	98	16	$\text{H}_2$ 120-180℃, 7 h	
us-1-4	.0146	.0182	.0005	.0099	.0048	45	16	$\text{CO}$ 230℃, 4 h	
微粒子 $S=11\text{m}^2/\text{g}$									
us-2-1	.0012	.0022	.0039	.0004	.0000	16	26	$\text{H}_2\text{O}$	A
us-2-2	.0067	.0125	.0003	.0010	.0009	16	26	脱気. 325℃, 7 h	A
us-2-2/wS	.0003	.0005	.00001	.00004	.00003				
us-2-3	.0074	.0147	.0002	.0015	.0010	16	26	脱気. 344℃, 2 h および 325℃, 5.5 h	A
us-2-4	.0045	.0038	.0000	.0012	.007	20	9	$\text{CO}$ 230℃, 1 h	B
us-2-5	.0059	.0064	.0022	.0082	.0042	20	9	$\text{CO}$ 280℃, 1 h	B
us-2-6 <sup>c</sup>	.0326	.0211	.0037	.0379	.0195	16	9	$\text{CO}$ 280℃, 3 h	B
粗粒子 $S=1.8\text{m}^2/\text{g}$									
us-3-1	.0014	.0018	.0009	.0028	.0013	26	9.5		
us-3-2	.0021	.0038	.0075	.0024	.0011	47	6.3	$\text{H}_2\text{O}$	
us-3-2/wS	.0003	.0006	.0012	.0004	.0002				
us-3-3	.0071	.0074	.0213	.0049	.0003	25	9.5	$\text{H}_2$ 120-180℃, 2.5 h	C
us-3-4	.0016	.0013	.0042	.0028	.0009	18	9.5		C
us-3-5	.0024	.0025	.0073	.0062	.0028	20	9.5	$\text{H}_2$ 120-180℃, 2 h	C
us-3-6	.0139	.0145	.0234	.0204	.0097	20	9.5	$\text{H}_2$ 120-180℃, 4 h	C
us-3-7	.0093	.0124	.0007	.0083	.0044	21	9.5	$\text{CO}$ 230℃, 4 h	
粗粒子 $S=1.7\text{m}^2/\text{g}$									
us-4-1	.0369	.0741	.0006	.0000	.0000	19	5.2	$\text{CO}$ 250℃, 5min	D
us-4-1/wS	.0074	.0143	.00012	.0000	.0000				
us-4-2	.0057	.0107	.0001	.0006	.0003	19	5.2	$\text{CO}$ 250℃, 15min	D
us-4-3	.0048	.0098	.0001	.0006	.0003	19	5.2	$\text{CO}$ 250℃, 50min	D

us-4-4	.0037	.0074	.0000	.0000	.0000	20	5.2	CO 250°C, 60min	D
us-4-5	.0033	.0047	.0000	.0006	.0004	20	5.2	CO 250°C, 3 h	D
us-4-6	.0038	.0044	.0001	.0022	.0009	20	5.2	CO 280°C, 15min	D
us-4-7	.0509	.1002	.0008	.0012	.0006	18	5.2	脱気 350°C, 10min <sup>d</sup>	
ブランク <sup>e</sup>	.0025	.0012	.0004	.0010	.0002				

- a Hを使用した場合は 200°C × 1 時間, Hを使用しない場合は 280°C × 1 時間脱気してから, 各項の処理を施した。  
 b 同じマーク A~D は, 各処理を施してはプロピレンを供給した, 各シリーズに先だて, 230°C 1 日空気中熱処理を行ってある。  
 c 還元により試料は黒くなった。  
 d  $1 \times 10^{-5}$  Torr まで脱気。  
 e 使用したプロピレンの代表例。

て, 強度を  $\text{H}_2\text{O}$  と比較すると  $x \sim 0.1$  である。担体つきの  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  も作った。このためにはシリカゲルに浸して作った  $s-1$  を蒸留水中で 6 時間煮沸し, 真空中で 230°C 1 時間乾燥させた。空气中で乾燥させないのは, 空气中では水素が  $\text{H}_2\text{O}$  となって飛んでしまうからである。真空中でも 230°C 以上にすると水素が格子の酸素を奪って, 即ち試料を還元して  $\text{H}_2\text{O}$  となって外へ出ていく。

### 7.2.2 触媒の前処理及び還元

最も標準となるべき, 普通の  $\text{ReO}_3$  は, 空气中で 1 日熱処理したものである。これを表 1 の注の欄に記したように,  $\text{H}_2$  で 120~180°C で 7 時間反応管中で還元したり, CO で 230~280°C, 5 分から 6 時間還元して, 還元状態の  $\text{ReO}_3$  を作った。プロペンを入れる前に,  $\text{H}_2$  を使用した場合や  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  の場合には 200°C で  $1 \times 10^{-5}$  torr まで, CO で還元した場合は 280°C で  $1 \times 10^{-5}$  torr まで脱ガスを行って, その後直ちにプロペンを入れた。

プロペンは, 研究用級のプロペンでその不純物のスペクトルの 1 例を表 1 に示す。99.5mol% 以上の純度をもつ。  $\text{H}_2\text{O}$  をとるために,  $\text{P}_2\text{O}_5$  を満たした管の中を通して反応器へ入れた。

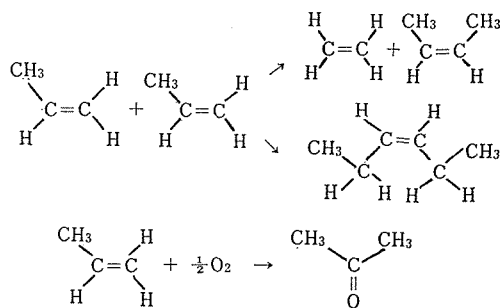
### 7.2.3 反応器及び実験方法

パイレックスガラス系の反応器は約 100cc の内容積をもち, 垂直の反応部分は電気炉で加熱できる。温度は設定値  $\pm 2^\circ\text{C}$  に制御した。対流は当然起こっている。0.5~2g の触媒を支持体なしにそのまま反応器に入れた。気体の強制循環は行っていない。プロペンの初期圧力は 340 torr である。

反応により圧力はほとんど変わらない。反応系は閉じてあり, 表に示すように 10~100 時間の反応後, 反応物を 4 重極質量分析器に導いて, 質量分析を行った。数例につき, ガスクロ分析を行い,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$  化合物及びアセトンの生成を確認した。

### 7.2.4 反応

この実験で観察された反応は



ただし, 2 重結合の位置やシス・トランスについてまで, 同定したのではなく, プロペンから, エテン, ブテンのできるメタセシスと, プロペンからプロペンダイマーができることも, プロペンが酸化されてアセトンができることの 3 種類の反応がかかわっている。

### 7.2.5 反応結果

生成物の測定は 4 重極質量分析器で行ったので, 質量ピークで反応の結果を表わす。プロペンのピークはが最強線であるが, 生成物のピークが重なるのでそのようなことの少ない  $m/e=42$  のピークを基準にとる。表 1 に示すように生成物のピークは弱いので, この規格化は充分意味がある。



プロペン以外のピークは、 $I_{55}$ ,  $I_{56}$ ,  $I_{58}$ ,  $I_{69}$ ,  $I_{84}$  であるが、 $I_{55}$ ,  $I_{56}$  がメタセシスの生成物であるブテンを表わす。 $I_{56} \sim 2I_{55}$  である。 $I_{55}$ ,  $I_{56}$ ,  $I_{69}$ ,  $I_{84}$  はプロペンダイマーのピークであるが最も強いのは  $I_{69}$  である。

したがって、表1をみるに際し、 $I_{56}$  がメタセシスを代表し  $I_{69}$  が2量化を代表するものと考えられる。例外として  $I_{69}$  が極めて大きい時にはダイマーの  $I_{56}$  も如きになるがこれとメタセシスとの差は  $I_{55}$  と  $I_{56}$  の相対強度から判る。

メタセシスの場合は前述のように  $I_{56} \sim 2I_{55}$  であるがダイマーの場合は  $I_{56} \sim 0.6I_{55}$  であるから容易に判定がつく。 $I_{58}$  はアセトンのピークである。表1は反応終了時の  $I_i/I_{52}$  から、反応前のガスの  $I_i/I_{52}$  を差し引いた結果を示したもので、プロペンそのものの値も示してある。プロペンの場合はもちろん不純物として含まれているものの値である。

## 7.2.6 メタセシス

メタセシスが起こるとエテンとブテンが生ずるがエテンはプロペンにかぶって判定できない。

まず表1の us-1-1, us-3-1 から判るように還元しないそのままではほとんど反応は起こらない。これに対し、 $H_2$  や  $CO$  で還元したものである、メタセシスは起こっている。us-4-1がその典型である。他にも還元したものであるメタセシスが

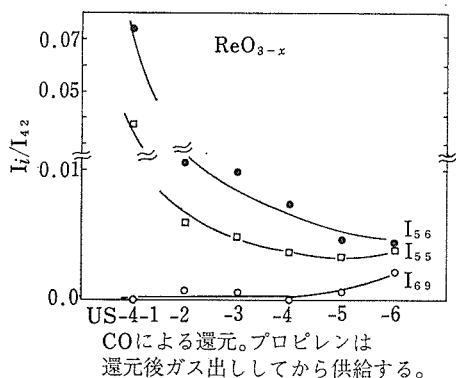


図1  $ReO_3$  単結晶粒子による触媒反応。 $I_{56}$  はメタセシス、 $I_{69}$  は2量化を表わす。横軸は試料の名前で表1-2から判るように、 $CO$  により還元を進行させたものである。反応と反応の間には酸化処理は行わない。急激に反応が落ちることと、還元が進行すると  $I_{69}$  が大きくなることが特徴である。

起こっていることは表1から明らかである。ここで注意しなくてはならないのは、図1から判るようにこの反応には被毒作用があることである。図1は表1の us-4-1~6をグラフにしたものであるが、一つの反応が終わるごとに還元し、プロペンを導入したもので、もし被毒作用がなければ反応率はむしろ上ってよいはずのものであるが図1から判るようにどんどん下っていく。もっと端的には us-3-4 に表われている。us-3-4 は us-3-3 の反応後単にプロペンを取り換えただけである。ほとんど反応は起こっていない。かようにこの反応には被毒作用がある。普通はプロペン中の  $H_2O$  やその他の不純物の被毒効果ということになるが、今の場合はそうではあるまい。なぜなら生成物中の  $H_2O$  のマスピークとブテンの生成との間には相関がないから  $H_2O$  ではない。また、表面の汚れについては、水中で煮沸し、 $200^\circ C$  でしかガス出ししていないや us-1-2 の方が、 $CO$  や  $H_2$  で還元  $280^\circ C$  しでガス出しした他のものより汚れているはずである。 $O_2$  ならばその後の還元でとれるはずである。したがってこの被毒作用はプロペンそのものによると考えるのが自然であろう。

注目しなければならぬもう一つの事柄は水素の効果である。水素が活性点の周囲の状況を変えることにより、(ただし、還元ではない)、触媒作用を促しているのではないかという考えがある。事実 us-1-2 のように  $H_2O$  で煮沸して、 $ReO_3$  を  $H_xReO_3$  にした場合には触媒作用が強くなる。

問題はこれと還元がどのような関係があるかである。既に述べたように、 $H_xReO_3$  を  $230^\circ C$  以上で真空中で加熱すると、格子中の  $H$  が、格子中の  $O$  を奪って  $H_2O$  となって出てくる。つまり、 $H_xReO_3$  を真空中で加熱することにより、 $H$  を減らすと共に、酸素の欠陥を作ることができる。これを利用すれば、この反応に  $H$  が不可欠なのか、そうではなくて酸素の空格子点が不可欠のかが判るはずである。図2がそのような目的で行った実験結果を示している。us-2-1~3 をグラフにしたものであるが、真空中での熱処理時間が増す程反応が起こっている。これは明らかに、 $H$  が不可欠なのではなくて、格子欠陥が不可欠であることを示している。

かくて、プロペンのメタセシスには、還元する

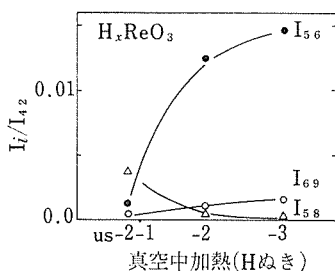


図2  $H_xReO_3$  を真空中で加熱しては反応を繰り返したものの、試料番号は表1-2を参照、 $I_{56}$ はメタセシス、 $I_{69}$ は2量化、 $I_{58}$ はアセトンである。

ことが重要でありそれに伴って生ずるものが、触媒作用をもっていることが判った。問題は還元プロセスが何を生ぜしめたからである。 $ReO_3$  は安定な物質ではない。空气中に放置しておくと、湿気に反応して  $HReO_4$  になる。事実電顕で格子像をとると、 $ReO_3$  に限り10Å位の非晶質のものが表面にくっついていることが判る。還元作用の主たる役割はこれを取り除くのには有効なのであろうか。答は否である。もしそうならば既に述べたように、水中で煮沸して200℃でしかガス出ししていない us-1-2 に触媒作用が現われることはあるまい。しからは還元作用は、表面に吸着した酸素層を取り除いたのであろうか。これをみるために  $ReO_3$  からの酸素の脱離をみると、280℃まではだんだんと酸素が出てくる。280℃より高温では酸素は急激に減少する。つまり  $ReO_3$  を酸化している。これからみると280℃×1時間のガス出しは弱く吸着した酸素を取り除くには充分であると思われる。したがって、還元プロセスとは関係がない。結局還元プロセスは事実  $ReO_3$  から酸素を奪い、それが触媒作用に効果があるのだといえる。

以上のことから、プロペンのメタセシスには  $ReO_3$  の酸素欠陥が最も重要で、この反応には活性点があって、その活性点は酸素欠陥に伴うものであるといえる。

#### 7.2.7 2量化・ダイメリゼーション

触媒反応はメタセシスのみならず他の反応も起こる。マスピーク  $I_{69}$ 、 $I_{84}$  はメタセシスではできないものであり、これはヘキセン等のプロペン2

分子が1つになったものに対応する。すなわち、 $ReO_3$  の表面ではプロペンの2量化が起こっている。図2が示すように、2量化は還元がより進んだ段階で起こり始める。このことから判るように  $I_{56}/I_{69}$  は各試料で同じではない。us-2-5、us-3-6ではダイメリゼーションの方がメタセシスより激しく起こるし、us-1-2ではメタセシスの方が強く起こる。このことは、実験条件が同じなのだから、両者の活性点が異なることを示している。そして、ダイメリゼーションの方がより還元された状態で発生する活性点によるのだといえる。

ダイメリゼーションに対する被毒作用はメタセシス程顕著ではない。us-3-3からみるとおり、ダイメリゼーションはメタセシス程は下らないし、us-4-6ではむしろ大きくなる。この点がメタセシスと大いに異なる点である。ダイメリゼーションの結果生じたのかは同定できていないが、 $C_6$  化合物ができていることはガスクロ分析により確認してある。

#### 7.2.8 アセトンの生成

本反応実験中予期していなかったのがこの反応である。 $ReO_3$  を  $H_2$  で還元すると、Hの一部は格子中に入って  $H_xReO_3$  になる。また、 $H_2O$  中で  $ReO_3$  を煮沸すると  $H_xReO_3$  ができる。これらに限って、 $I_{58}$  が大きくなるのが、表1のus-2-1、us-3-3、us-3-6から判る。更により直接的に図2は格子中の水素がへる  $I_{58}$  が減少していくことを示している。すなわち、 $ReO_3$  中に水素がいることが、 $I_{58}$  のできる反応にとって重要なのである。ガスマスの分析結果は、これがアセトンであることを示めている。アセトンというのはプロペンの酸化物の1つであるが、酸素は  $ReO_3$  から供給されたに違いない。なお、プロペンに酸素ガスを混ぜたものを  $ReO_3$  で反応させた。条件は同じである。 $ReO_3$  は酸化したがプロペンはほとんど酸化しなかった。

#### 7.2.9 $ReO_3$ 単体触媒と Re 酸化物/シリカゲル触媒との比較

これまでに述べた3種の反応で、 $ReO_3$  単結晶と、シリカゲルに Re 酸化物を吸着させた担体付触媒とでは、様相が相当にことなる。

まずメタセシスでは、担体付触媒は大きな反応

率を示すが、表面積が大きいから当然といえば当然である。既に示したように、メタセシスには酸素欠陥が効いているのであるから、単純に表面積で規格化するのは問題であるが、us-4-1/wS, 即ち、us-4-1の結果を全表面積でわったものでは、s-4/wS, すなわち S-4 を全表面積でわったものより大きな  $I_{56}$  を示す。このことは、単位表面積あたりの活性点の数が単体の場合の方が多いこともあることを示しているから、担体付の場合と単結晶の場合とで、活性点の性格が異なると考えねばならぬ理由がなく、単に活性点の濃度だけの問題であると考えたもわるくはない。このことは極めて重要である。なぜなら、単結晶で明らかになった機構が、実用触媒にまで適用できる可能性を示しているからである。

次にダイメリゼーションでは、担体付触媒では、メタセシスに比して著しく小さい。すなわち、担体付触媒でのダイメリゼーションの活性点の密度は、メタセシスの活性点の密度に比して遙かに小さいものと思われる。このことは活性点が何であるかを考える時に重要な事実となる。

アセトン生成についても担体付触媒ではアセトン生成されない。アセトン生成には水素が重要であることが判っているから、水素を入れるために、担体付触媒を、水中で前にのべた方法で煮沸して作った。このものの反応結果を表1のs-5で示す。全体に反応率は落ちているが、特にアセトンは生成されていない。このこともモデルを考える際考慮しなければならぬことである。

### 7.2.10 プロペンのメタセシスの反応機構

$\text{ReO}_3$  単結晶そのままでは触媒反応はほとんど起こらず、還元すると起こる。またこの反応にはプロペンによると思われる被毒作用がある。この2つが考えねばならぬ特徴である。

単結晶ではあるが、表面は原子的にみても完全でエッジやコーナーがない完全な面であるとは思えない。したがってエッジやコーナーが最も重要な活性点であるとは考え難い。還元によってエッジやコーナー近傍の酸素から取れていくということは考え得るが、その場合の欠陥の構造は完全面から酸素が取れてできる構造とほとんど同じである。したがって、まず完全面から酸素がとれた場合の構造欠陥がメタセシスの活性点であろうと考

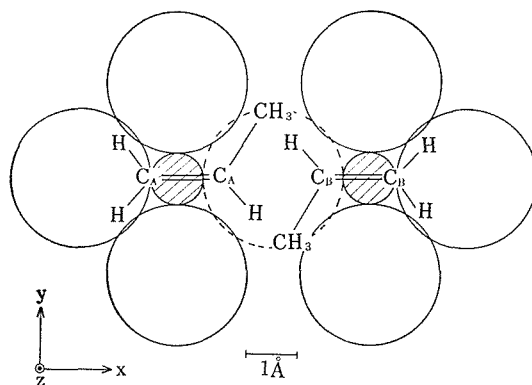


図3 酸素欠陥上のプロピレン。イオンはイオン半径に、ボンド長さもそれぞれ報告されたものに比例して書いてある。

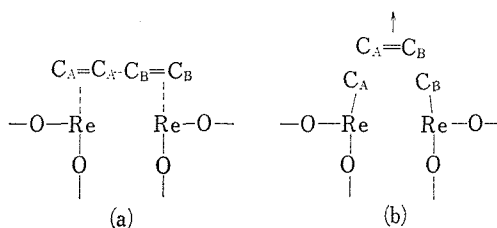


図4 プロピレンA及びBからABができる反応の模式図。

える。これがまだ完全に証明されている訳ではない。

図3に酸素欠陥の構造を示す。イオンは  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Re}^{6+}$  のイオン半径の円で書いてある。斜線線が白丸は酸素である。点線線が  $\text{Re}^{6+}$  酸素の抜穴である。プロペンのボンドの長さは報告された値を使ってある。さて図4に示すようにプロペン2分子が、 $\text{Re}$  の上に吸着されるとする。プロペンが活性点に強く吸着されることは既に報告されている。 $\text{Re}$  の  $d_{xy}$  のせいでやや空孔よりに吸着されるであろう。幾何学的な構造はこのようにして吸着されたA A及びB Bの両端の炭素が互に結合して新しい分子ABができることを示唆している。後述のように電子論的にもこれは自然な結果である。できた新しい分子AB (ブテン又はエテン) が飛び去ると、 $\text{C}_A$ ,  $\text{C}_B$  は、 $d_{xy}$  のみならず電子とも結合軌道を作ってやや空孔中心の方へ傾く。これで反応は完了して、最初の状態に戻ら

い。つまりこの点での反応はストップするから被毒作用が説明されたことになる。

このような欠陥構造は担体付触媒では構造不齊により存在しているものと思われる。元来  $\text{Re}_2\text{O}_7$  のごとく価数の高いものは分子状の性質が強くなるが、1分子は真空中では  $\text{O}_3\text{R}-\text{O}-\text{ReO}_3$  状になっているものと思われており、今回のようにメタノール溶液から還元してつくる際も分子状の性質を残して、 $\text{Re}$  が2個含まれるような構造は非晶質中にも多く存在しているものと推定される。非晶質でも結晶と同じ  $\text{Re}$ -酸素間の伸縮振動の振動数が測定されており、最近接に関する限り、非晶質でもほとんど格子と変わらない分布になっているものと思われる。このような状況で、酸素欠陥と同じような構造ができていると考たるのは無理ではあるまい。つまり下地はほとんど関係なかろうという訳であるが、これは全く仮想である。

なお Lin 達はメタセシスは表面上のプロペンの濃度の自乗に比例する反応率を示すことを見つけているが、このモデルとは確かに2体衝突である。

### 7.2.11 プロペンのダイメリゼーションの反応機構

ダイメリゼーションの特徴は、単結晶でしか起こらないことと、図1にみられるように還元度が大きくなると強く起こらないことである。しかし、us-3-2のごとく、わずかしき還元されていないと思える試料でもかすかではあるが起っており、 $\text{ReO}_3$  によるものとは思えない。すなわち、これも  $\text{ReO}_3$  格子に還元の結果生じた格子欠陥によるものであると思われる。さて、 $\text{ReO}_3$  型格子を還元する時生ずるとされる欠陥構造に有名な Magréli 相の欠陥がある。これは酸素欠陥が増えてくると、酸素層が抜けてしまって図に見られるような構造になる。 $\text{ReO}_3$  でも還元雰囲気で作られたものにはこのような欠陥が観察されている。

しかし、230~280℃のような低温で還元された場合でもできるかどうかは証拠がない。しかし、280℃で長時間、CO 雰囲気中におくと、 $\text{ReO}_2$  以下にまで還元されることは事実であるから、少なくとも表面層ではイオンの移動が起こってこのよ

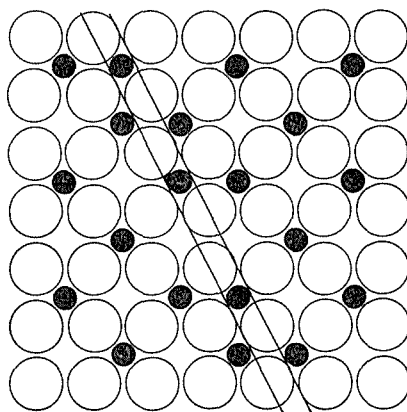


図5 酸素面が抜け、シフトさせるとできる欠陥。

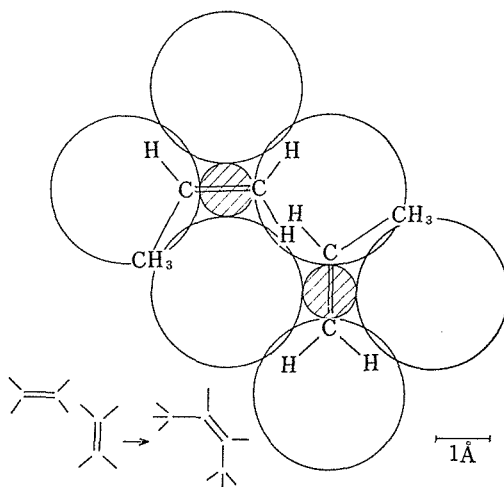


図6 図5の欠陥上にプロピレン分子をのせる。イオン半径やボンド長さに比例して書いてある。

うな構造ができているであろう。図6は、この欠陥構造上に2分子のプロペンが吸着されている状況を示す。 $\text{Re}-\text{Re}$ 間にd軌道があるから、それを仲介として  $\text{C}-\text{C}$  間に新しい結合ができる可能性はある。全体のイオンや炭化水素の配置も無理な形とはいえない。最近接で考える限り、酸素欠陥のときのごとき欠陥はないのであるから、ダイマーと  $\text{Re}$  の間の結合は強くなく、はなれていくであろう。

さてこのような8面体の稜を共有した構造は格子エネルギーを下げるためには、酸素欠陥をばら

まいた構造よりは有利であって、そのため欠陥が増えてくると生ずるものであるが、小さなクラスターでは格子が発達していないから価数の高い Re 同士がこのように近づいてくるかどうか疑問である。担体付触媒ではダイメリゼーションがほとんど起こらないのはこのような構造ができないからであると思われる。実際、担体付き触媒を蒸留水中で煮沸したもので、アセトンの生成が見られなかったのは、 $\text{ReO}_3$  の格子ができていなかったことを示している。

この機構でダイメリゼーションが起こるならば、メタセシスと違って被毒作用はないはずである。表1の us-4-6 や us-3-4 はメタセシス程被毒作用は大きくないことを示している。

### 7.2.12 メタセシスモデルの電子論

以上、述べたようなモデルを給合電子の立場から述べると次のようになる。

$\text{ReO}_3$  は金属的な電気伝導を示し、その伝導帯は  $\text{Re } 5d$  と  $\text{O } 2p$  電子からなっている。その電子分布については陽電子消滅で詳しく述べるが **Wolfram** の指摘するように、2次元的な性格があり、更に表面では1次元的な特徴をもって、状態密度に極めて鋭いピークが現われ、そこではほとんど原子の  $d$  電子的な性格をもつ。 $\text{ReO}_3$  は  $\text{Re}$  が高電子価で、隙間の多い構造である上に、表面では上半分がなくなり、より原子に近い環境に置かれるということであるが、更に酸素欠陥が横に生ずると、更に原子電子的な性格が強まってくる。したがってこのような欠陥の隣の  $\text{Re}$  の電子は第一近似としては原子の電子として扱って良いであろう。触媒反応は動的なレスポンスが重要であるから、伝導電子かどうかということは重要であり、また、動的なレスポンスでなくても、表面の伝導電子が、どの程度反応に関与する原子の附近に局在するかということは問題なのであるが、そういうことは今は考えないことにする。すなわち今考えるのは原子の電子である。さて、この電子が詰まっているとする。これは酸素欠陥をスクリーンするために集ってきた電子がそこにトラップされたとする訳である。**Wolfram** によれば  $\text{TiO}_5$  の  $d_{3z^2-r^2}$  のレベルは  $\text{TiO}_6$  のそれより 3 eV 位低く、一方  $\text{ReO}_3$  の  $d_{3z^2-r^2}$  は  $\Gamma$  点でフェルミ準位の 2.4 eV 上にいるから、ほぼ同程度

で、酸素が取れば、それくらいは沈むだろうという考えである。実際は、 $\text{C}$  と  $\text{Re}$  の間に結合が生ずる場合  $d_{3z^2-r^2}$  が真先に使われる訳であるが、相互作用により準位は低くなるから、反応前に電子がいるかどうかは、数 eV の範囲内に準位がありさえすれば問題ではなからう。ただ、 $\text{C}$  がどのような有効電荷をとるかは効いてくる。よく言われるカルベン  $\text{C}^+$  説がこの場合でも成立するかどうかは、今は分らない。成立しなくてもかまわない。

2 個の  $eR$  の  $d$  準位と 2 個のプロペンの準位を模式的にかくと図7に示されるようになる。 $d$  は  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{3x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  の混ざったものである。 $\text{Re-Re}$  の直接の相互作用は小さいから  $d \pm d$  はまず縮退している。 $\pi^*$  や  $\sigma^*$  はプロペン内の反結合である。

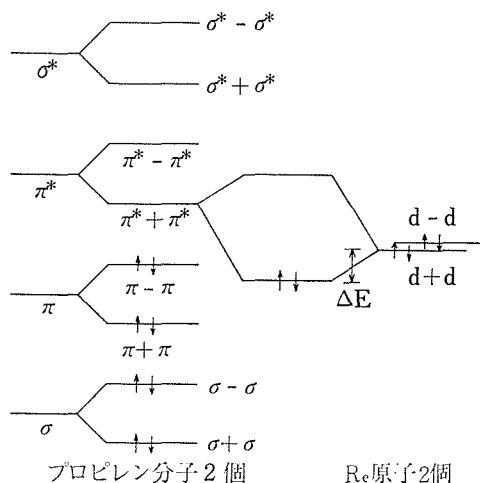


図7 図4の反応を示すエネルギーダイアグラム。Re-Re間の結合は極めて小さい。

さて、今  $d$  が詰まっているとしたら、空準位の一番下にいる  $\pi^* - \pi^*$  との間に結合が生じてより準位が下ればよい。(詰まっている方との間に結合が生じても反結合も生じるから何にもならない。) それはプロペンが  $\text{Re}$  にくっついたことになる。 $\text{CA}-\text{CA}$ ,  $\text{CB}-\text{CB}$  の結合が切れて、 $\text{CA}-\text{CB}$  ができるためには  $\pi + \pi$ ,  $\pi^* + \pi^*$ ,  $\sigma + \sigma$ ,  $\sigma^* + \sigma^*$  が埋められねばならない。すなわち  $\pi^* + \pi^*$  が  $\pi + \pi$  より下ってくる訳であるが、これは、プロペンと  $\text{Re}$  が近づくと  $\xi(d+d) + \eta(\pi^* + \pi^*)$  はエネルギーが下ってくるから可能である。

う。実際、Re と C の間には強い相互作用があって、不可逆的なプロペンの吸着があることが知られている。 $\sigma^* + \sigma^*$ についても同様である。

以上のことは定量的に計算しなければならぬことであるが、大型計算機を使っても大変な計算になる。しかしそのような計算を待たずとも、図5の  $C_A-C_B$  の距離をみれば、その間に結合の生じ得る条件が整っていることは明らかである。

### 7.2.13 $ReO_3$ によるプロペンの触媒作用のまとめ

$ReO_3$  単結晶の表面でプロペンは200℃では次のような反応を起こす。

- (1) エテン及びブテンの生じるメタセシス。
- (2) ダイマーの生じる2量化。
- (3) アセトンの生ずる酸化。

(1)は酸素欠陥によるものと思われる。反応には被毒作用がある。

(2) は酸素面欠陥によるものと思われる。

(3) は  $ReO_3$  格子の酸素による酸化であって、格子中に水素を含むことによって起こる。水素がなければ起こらない。

(1)や(2)は、イオンの幾何学的配列や電子状態からみて無理なく説明できる。その場合 d 準位がプロペン軌道の一番上のものの近くにいることが重要であるが、現実には d 電子がそれを埋めているかどうかはあまり重要ではない。

## 7.3 1-ブテンの異性化反応<sup>2)</sup>

### 7.3.1 試料

反応実験は北大田部研によりなされた。プロペンのメタセシスに用いたのと同じようにして  $ReO_3$  微粒子をつくった。表2の#1, #2の試料は低温(90℃)で、メタノールにより  $Re_2O_7$  を還元して作ったものである。#3は、 $Re_2O_7$  を300~320℃で  $H_2$  により還元したもので、還元後、230℃ 6月間空气中で熱処理してある。#4は  $CO$  の  $H_2$  還元雰囲気中でメタノール溶液をまで加熱して作ったもので230℃ 1日空气中で熱処理してある。いずれも  $ReO_3$  の立方体の集合したもので、#1, 2が表面積の大きな微粒子、#3, 4が表面積の小さな粗粒子である。#5はシリカゲルに  $Re_2O_7$  溶液を吸わせ、メタノールで還元したものである。反応は300℃ 3時間ガス出し後200℃で閉鎖系で行っ

た。

### 7.3.2 反応結果

表2に示すような結果が得られた。ブテンの初圧は100torr である。図7に時間的な変化を示す。2-ブテンのシス/トランスの比が、約1.1であることは、活性点が酸であることを示唆している。プロペンの反応の場合と異なり、還元をしていない  $ReO_3$  の反応である。活性点がどのような構造に対応しているのかはまだ判らない。

表2 1-ブテンの反応

触 媒	反 応 率 ( $\times 10^5$ mole/ min $\cdot$ g)	シ ス / ト ラ ンス	$H_2$ 効果	表面積 ( $m^2/g$ )
#1	1.6	1.1	大	12
#2	3.9	1.2	大	—
#3	0.3	—	—	1.7
#4	0.3	—	無	—
#5	23	1.1	—	136

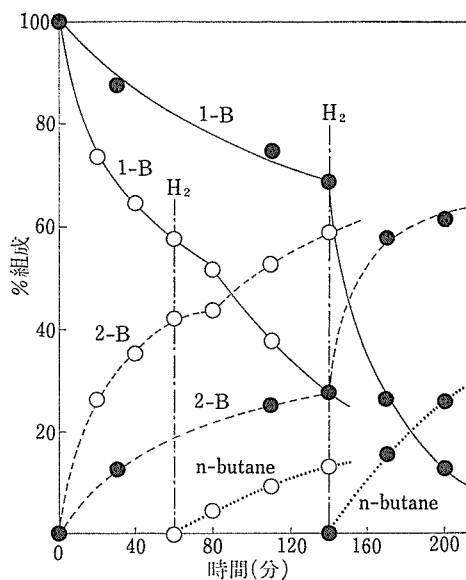


図8  $\#2ReO_3$  による1-ブテンの異性化とn-ブタンの生成。1点鎖線のところで  $H_2$  を入れる。●は300℃ 3時間、○は300℃ 2.5時間+500℃ 0.5時間ガス出ししてある。

この異性化反応に水素を添加すると効果が著しい。図8に見られるように300℃ 3時間のガス出しをしたもので効果が大きく、異性化と共にブタンが生ずる。なお200℃の反応温度下で水素を加

えているから水素は触媒を還元すると共に,  $\text{ReO}_3$  格子中にプロトン状に入り込んでいることも考えられる.

参 考 文 献

- 1) A. Fujimori, M. Sekita, and N. Tsuda: To be submitted
- 2) T. Yamaguchi, N. Tsuda, and K. Tanabe: To be submitted

## 8. 表 面 状 態

### 8.1 表面及び表面への吸着

——SCF- $X\alpha$ -SW クラスタ法による研究——

#### 8.1.1 序論

最近の起高真空技術の発達及びこれに伴う各種の測定技術の発達により、固体表面の研究は新しい段階を迎えている。そしてこれらの信頼し得る実験結果を解析するために理論の方面でもいろいろな新しい方法が登場してきた。特に数ケ～数十ケの原子で構成される「クラスタ」によって固体表面における諸現象をモデル化するクラスタ法はセルフ・コンシステントな計算が可能 ( $X\alpha$  法を用いることにより) であり、得られる結果も実験とかなり定量的な一致を示すためによく用いられている。特に SCF- $X\alpha$ -SW クラスタ法<sup>1)</sup> はその驚異的な実行速度のために最も有望な方法として注目を集めた。我々はこの方法のプログラムを作成し、数ケの小さなクラスタに対して計算を行い始めた。以下は計算が完了した 2, 3 の結果の簡単な報告である。

#### 8.1.2 計算方法

SCF- $X\alpha$ -SW クラスタ法ではクラスタの空間を次のように 3 つの領域に分割する<sup>2)</sup>。

- (1) 原子領域——構成原子を中心とする球にとり囲まれる領域
- (2) 中間領域——原子領域の外であり、次に定義される外部領域の内側の領域
- (3) 外部領域——クラスタ全体を包む球の外部の領域

原子領域と外部領域ではポテンシャルは球対称にとり、中間領域では一定にとる。(マーフイン・ティン近似) それぞれの領域でシュレーディンガー方程式を解き、多重散乱の理論により、各領域の境界で波動関数が滑らかになるようにクラスタのエネルギー固有値を求める。この際、1 電子シュレーディンガー方程式としては、交換相互作用のポテンシャルを次のようにとる

$$V_{X\alpha}(\mathbf{r}) = -6\alpha[(3/8\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad \dots\dots(1)$$

Hatree-Fock-Slater<sup>2)</sup> 方程式をとる。マーフイン・ティン近似と、交換相互作用を(1)式のようにとる  $X\alpha$  近似のためにこの方法による計算は、通常の Hatree-Fock 方程式を LCAO 近似で解く場合に比べ 100 倍以上も速くエネルギー固有値を与えてくれるのである。

#### 8.1.3 $\text{ReO}_3$ に対する計算結果

まず、 $\text{ReO}_3$  のバルク及び表面の電子状態をクラスタモデルで調べるために、 $\text{ReO}_6$  及び  $\text{ReO}_5$  クラスタの電子状態の計算を行った。計算に用いたクラスタの空間配置を図 1 に示す。Re 球の半径は 1.90 a. u., O 球の半径は 1.63 a. u. にとっており、外部球の半径は 5.17 a. u. にとってある<sup>3)</sup>。

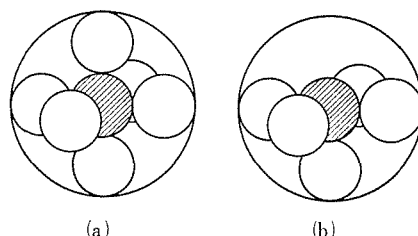


図 1 計算に用いた  $\text{ReO}_6^{3-}$  クラスタ(図 a) と  $\text{ReO}_5^{3-}$  クラスタ(図 b) の空間配置。

● : Re 原子, ○ : O 原子

また O の大きな電気陰性度を考慮して、酸素を  $\text{O}^{-x}$  とした。この場合電荷のニュートラリティーを保つために、外部領域には  $+3x$  電荷を置いてある。実際には  $x=3/2 \sim 5/3$  の場合<sup>3)</sup> を計算したが、いずれの場合も、得られたエネルギー単位の相対値はほとんど変わらず、その絶対値が異なるだけであつたので、ここでは  $(\text{ReO}_6)^{3-}$  と  $(\text{ReO}_5)^{2-}$  のクラスタの場合、つまり  $\text{Re}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$  の場合の結果を報告する。

図 2(a) に計算された  $\text{ReO}_6^{3-}$  クラスタのエネルギー単位を示す。図には  $-1 \text{ Ry}$  以上のエネルギー単位のみを示してある。このクラスタがもつ対称性 (点群  $\text{O}_h$ ) の既約表現に応じてエネルギー単位には  $a_{1g}$ ,  $t_{2g}$  などのラベルがつけあ



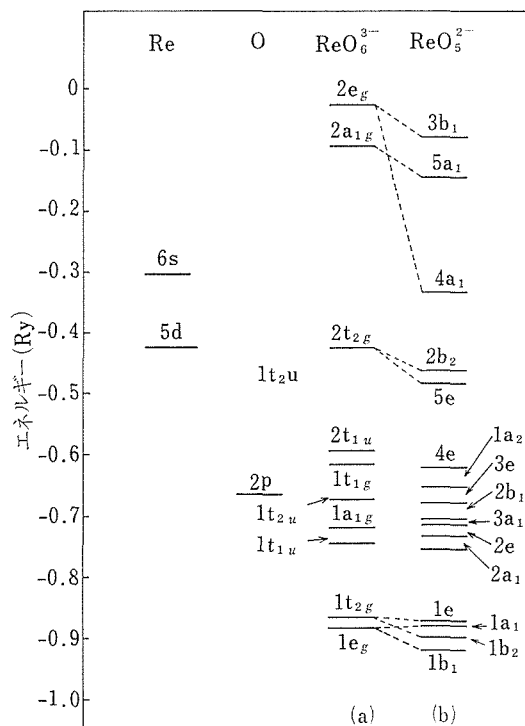


図2  $\text{ReO}_6^{3-}$ ,  $\text{ReO}_5^{2-}$  クラスターの基底状態のエネルギー準位. 原子の 5d, 6s 状態と O 原子の 2p 状態も示してある.

る. また同じ既約表現に属す単位にはエネルギーの低い方から順に番号がつけてある. 図には比較のために Re 原子の 5d, 6s 準位と O 原子の 2p 準位も示してある. Re の 5d 軌道は  $e_g$  ( $3z^2 - r^2$ ,  $x^2 - y^2$ ) と  $t_{2g}$  ( $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ) に属しており, 低エネルギー側にある  $1e_g$ ,  $1t_{2g}$  軌道は Re 5d と O 2p のボンディング軌道, 高エネルギーの  $2e_g$ ,  $2t_{2g}$  はアンチ・ボンディング軌道となっている. いくつかの軌道の空間的広がりを表 1 に示す. 各領域表 1 に含まれる割合により, その軌道の結合状態がわかる.

クラスター法によるエネルギー準位とバンド計

表 1 各軌道の電荷分布 (%)

	Re球	O 球	中間領域	外部球
$2t_{1u}$	1	78	17	4
$1t_{1g}$	0	80	17	3
$1a_{1g}$	3	69	26	2
$1t_{2g}$	21	45	32	2
$1e_g$	30	52	15	3

表 2  $\text{ReO}_3$  の強結合 (tight binding) パラメーター (Ry)

	クラスター	Mattheiss
$E_{e_g}$	-0.295	0.222
$E_{t_{2g}}$	-0.576	-0.141
$E_{2p}$	-0.672	-0.229
(pd $\sigma$ )	-0.229	-0.245
(pd $\pi$ )	0.103	0.120
(pp $\sigma$ )	0.056	0.026
(pp $\pi$ )	0.000	-0.003

算との対応関係を調べるために, 図 2(a)に与えられた結果より, 強結合近似のパラメーターを導いてみた. この結果を表 2 に示す. また比較のために, APW 法に基づいて Mattheiss によって与えられたパラメーター<sup>3)</sup> も一緒に示す. エネルギーの原点の取り方が異なっているため, これを補正してやると, 両者は非常に良く一致している. したがって, クラスター法により定めた強結合パラメーターは十分バンド計算につかえると結論できる.

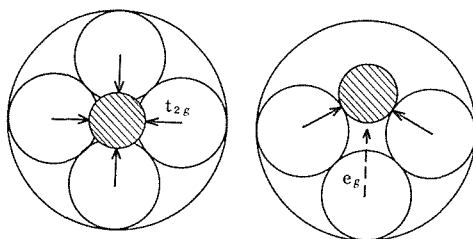
次に O を一つ取り除いて,  $\text{ReO}_3$  の表面のモデルとした  $\text{ReO}_5^{2-}$  クラスターの計算を示す. エネルギー準位はやはり  $\text{ReO}_5^{2-}$  クラスターのもつ対称性 (点群  $C_{4v}$ ) の既約表現に応じてラベルをつけて図 2(b)に示してある. 群論的考察により  $O_h$  の既約表現は  $C_{4v}$  の既約表現に次のように分裂する.

$$a_{1g} \rightarrow a_1, e_g \rightarrow a_1 + b_1, t_{1g} \rightarrow a_2 + e \cdots \cdots (2-1)$$

$$t_{1u} \rightarrow a_1 + e, t_{2g} \rightarrow b_2 + e, t_{2u} \rightarrow b_1 + e \cdots \cdots (2-2)$$

(2)式を用いると,  $\text{ReO}_5^{2-}$  クラスターのエネルギー準位は  $\text{ReO}_6^{3-}$  クラスターの準位とほぼ 1 対 1 の対応がつくことがわかる. ただし, 軸上の O が 1 つなくなったために  $O_{2p}$  状態より作られる  $a_1$  軌道と  $e$  軌道がそれぞれ一個づつなくなっている. 一番大きな変化は  $2e_g$  軌道が  $3b_1$  軌道と  $4a_1$  軌道に分かれる場合である. これは  $\text{Re}5d$  状態と  $O_{2p}$  状態のアンチ・ボンディング状態である  $2e_g$  軌道が  $z$  軸上の O がなくなったことにより低エネルギー側, 特に  $3z^2 - r^2$  のように振る舞う軌道が大きく移動するためである. このような表面に他の原子が吸着した場合に結合状態はどのようになっているか非常に興味深いのが目下研究中である.

#### 8.1.4 金属表面への原子の吸着の計算結果



(a) 上から見た図

(b) 横から見た図

図3  $\text{Ni}_5\text{O}$  及び  $\text{Cu}_5\text{N}$  クラスタースペース配置.

●: O原子 (あるいはN原子) ○: Ni原子 (あるいはCu原子)

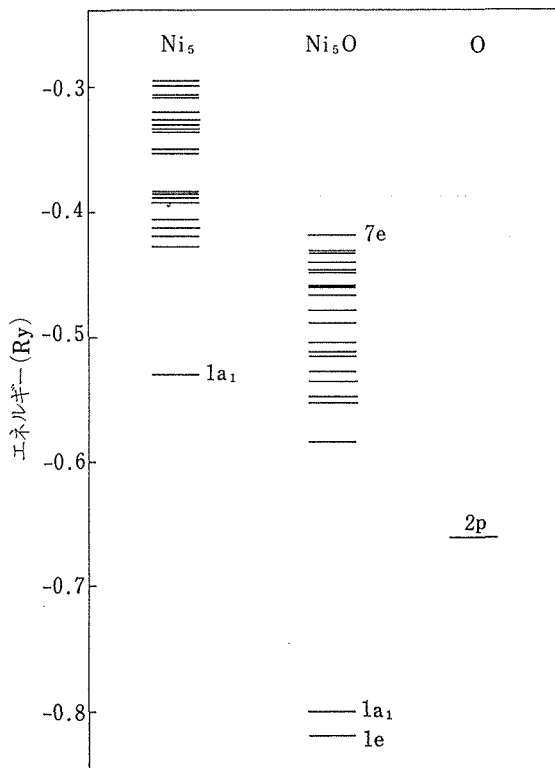


図4 計算された  $\text{Ni}_5\text{O}$  クラスタースペース配置の基底状態のエネルギー準位. 比較のために  $\text{Ni}_5$  クラスタースペース及びO原子の2p状態のエネルギー準位もプロットしてある.

次に金属表面への原子の吸着の計算結果を2つほど報告する. 金属表面としてはNi及びCuの(001)面を選び, Ni(001)面へのOの吸着及びCu(001)面へのN吸着のモデルとして  $\text{Ni}_5\text{O}$ ,  $\text{Cu}_5\text{N}$  クラスタースペースの計算を行った. これらのクラスタースペースの空間配置を図3に示す. 斜線の丸はOあるいはNを表わし, 白丸はNiあるいはCuを表

わしている. 点群は  $C_{4v}$  であり, 各領域の大きさはLEEDの強度解析により定められている吸着位置に一致するように次のようにとった<sup>45)</sup>.  $\text{Ni}_5\text{-O}$ 系の場合は球の半径は2.35a.u., O球の半径は1.37a.u., 外部球の半径は5.67a.u. にとってある. また  $\text{Cu}_5\text{-N}$ 系ではCu球の半径は2.41a.u., N球の半径は1.97a.u., 外部球の半径は5.82a.u. にとってある.

図4に  $\text{Ni}_5\text{O}$  クラスタースペースに対する計算結果を示す. また比較のために  $\text{Ni}_5$  クラスタースペース及びO原子の2p状態のエネルギー準位も示してある.  $X\alpha$ 法による1電子エネルギーは広義の電気陰性度になっているため<sup>67)</sup>,  $\text{Ni}_5$  クラスタースペースの準位とO2p準位の相対位置を調べることで吸着状態がどうなっているのかの予測がつく. すなわち, 今の場合図4より, O2p準位の電気陰性度は  $\text{Ni}_5$  クラスタースペースのそれよりもかなり大きいために電子はOに引きつけられ, Oの状態は  $\text{O}^{2-}$  にかなり近いものと予想される. 実際, Oが吸着したことにより生じた-0.8Ry付近の1a1軌道と1e軌道は表3の電荷分布が示すようにOの2p状態にわずかに  $\text{Ni}3d$  が混ざった軌道である. 中間領域の電子もcontour mapを書いてみるとほぼOに属している.

次に  $\text{Cu}_5\text{N}$  クラスタースペースの場合を図5に示す. や

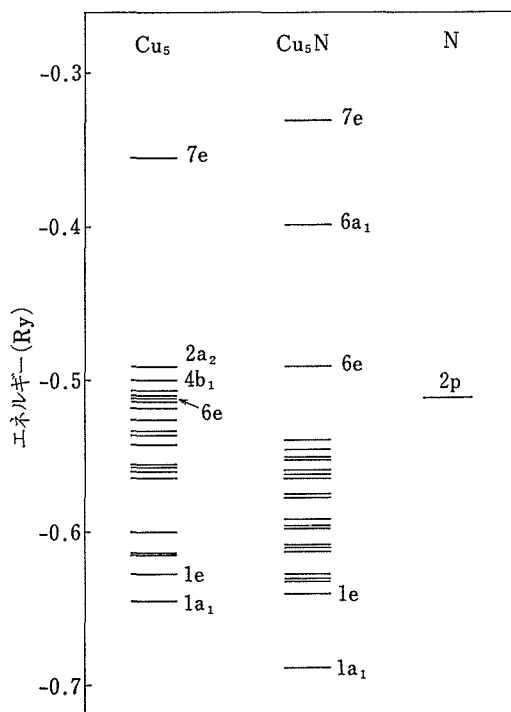
表3 1a1軌道と1e軌道の電荷分布(%)

	O球	Ni1球	Ni4球	中間領域
1a1	50	4	5	26
1e	52	0	6	24

はり  $\text{Cu}_5$  クラスタースペース及びN原子の2p状態も示してある. この場合は  $\text{Cu}_5$  クラスタースペースの準位, 特に高エネルギー側の準位とN2p状態はエネルギー的に近接しているので, N2p状態は  $\text{Cu}3d, 4s$  の状態が作る  $\text{Cu}_5$  クラスタースペースの準位と強く結合(共有結合)すると予測することができる. 実際N2p状態を含む軌道は  $\text{Cu}3d$  状態がつくる  $\text{Cu}_5$  クラスタースペースの軌道(dバンド)をまたいで存在する. 低エネルギー側の1a1, 1e軌道がN2p状態と  $\text{Cu}3d, 4s$  状態とのボンディング状態, 高エ

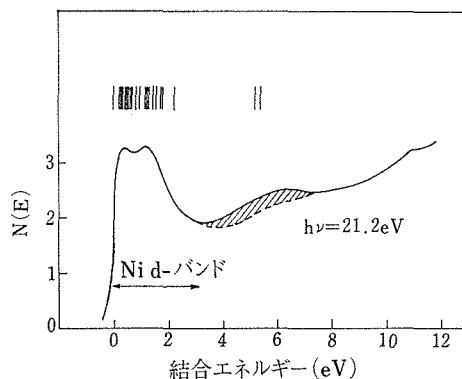
表4 1a<sub>1</sub>, 6a<sub>1</sub>, 1e, 7e 軌道の部分波分解された電荷分布 (%)

		合計	s	p	d
Cu 1 は N の真下 Cu の原子球, Cu 4 は表面の Cu 4 個の Cu 原子球の 1 つを表わしている.					
1 a <sub>1</sub>	N	11.5	1.4	10.0	0.1
	Cu 1	17.2	9.0	1.7	9.5
	Cu 4	12.5	4.3	1.2	7.0
6 a <sub>1</sub>	N	38.0	0.2	37.8	0.0
	Cu 1	10.2	9.1	0.1	1.0
	Cu 4	6.1	0.1	1.1	4.9
1 e	N	14.0		13.9	0.1
	Cu 1	18.4		0.3	18.1
	Cu 4	13.1	2.6	0.5	10.0
7 e	N	20.8		20.8	0.0
	Cu 1	4.6		0.4	4.2
	Cu 4	13.5	2.2	0.7	10.6

図5 Cu<sub>5</sub>N クラスターの基底状態のエネルギー準位. Cu<sub>5</sub> クラスター及びN原子の 2p 状態のエネルギー準位と一緒に示してある.

エネルギー側の 6a<sub>1</sub>, 7e 軌道がアンチ・ボンディング状態になっている. これらの軌道の電荷分布を部分波に分解した形 (s, p, d) で表4に示す. 中間領域の電子をNに帰属させても Cuの 3d 4s 状態の占める割合はかなり大きいことがわかる.

次にこれらの計算結果を UPS の実験結果と比較してみよう. 図6に Ni (001) 面にOを吸着させた場合の実験結果<sup>8)</sup>を示す. 斜線部がOが吸着したことによる変化である. 図4に示した計算結果をフェルミ端が合うように移動して棒線で描いてある. d バンドの分裂の程度及びOが吸着したことにより生じた準位の位置などは実験と計算はよく一致している. 実験では吸着状態はブロードで2本に分裂して見えないが, 最近の角度分解型 UPS の実験では2本に分かれることが確認されている<sup>9)</sup>.

図6 Ni<sub>5</sub>O クラスターの計算結果と UPS の実験の比較.

Cu(001) 面にNが吸着する場合は, Nが吸着されていないとき及び吸着されたときの UPS の実験結果<sup>5)</sup>を図7(a), (b)にそれぞれ示す. やはり図5の計算結果をフェルミ端が一致するように図中に描いてある. この場合も理論と実験の一致は非常によく, この方法による解析がいかに有効であるかがよくわかる.

以上簡単に SCF-X $\alpha$ -SW クラスター法による計算結果を述べたが, 表面及び表面に吸着された原子の電子状態 (結合状態) を解明するために, この方法が非常に有効であることがわかって頂けたと思う. 今後より複雑な系で同様な計算を行って表面及び吸着状態の研究を行っていく予定である.

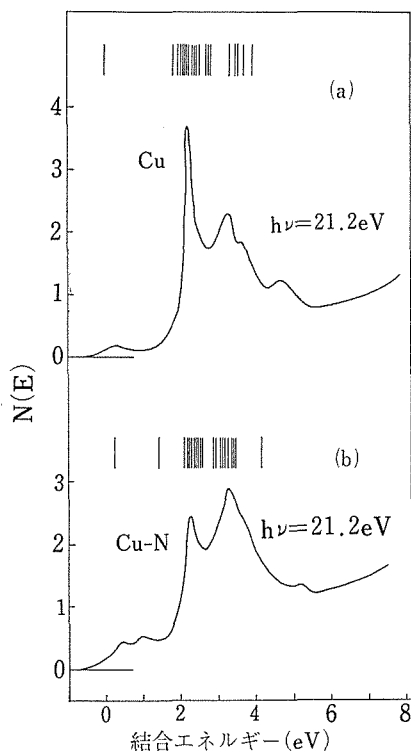


図7  $\text{Cu}_5\text{N}$  クラスターの計算結果と UPS の実験との比較図(a)はNが吸着していない場合、図(b)はNが吸着された場合の結果を示している。

## 8.2 2H-NbSe<sub>2</sub> の角度分解光電子スペクトル

### 8.2.1 序論

固体のバルク及び表面の電子状態を調べる手段として角度分解光電子分光法は最も有望な手段であると期待されている。しかしこの方法によって得られたスペクトルと固体の電子状態（始状態）との対応関係は当初考えられていたほど簡単ではなく、いくつかの解決されなければならない問題例えば、終状態の影響、固体表面の取り扱いなどがあることが明らかになってきた。特に結晶内外の表面に垂直な運動量  $k_{\perp}$  の非保存性をどのように取り扱うかはバルクの電子状態を調べる際に非常に重要である<sup>10,11)</sup>。そこで我々は以下に述べるいくつかの理由により層状化合物 2H-NbSe<sub>2</sub> を用いてこれらの問題を調べることにした。

(1) 層状物質であるために容易に軸に垂直な面

でへき開である。これは清浄な表面<sup>12)</sup>を与えてくれるだけでなく、角度分解型光電子スペクトルの解析に必要な鏡面に近い平らな表面を与えてくれるために都合がよい。

(2) 表面が安定であり、真空容器中の気体をほとんど吸着しないので1～2週間程度の実験ではほとんどスペクトルに吸着による影響はない。

(3) 詳しい第一原理に基づくバンド計算<sup>13,14)</sup>がいくつかなされており、実験との比較が容易である。

(4) 比較的簡単な結晶構造（空間群  $D_{6h}^{4,13}$ ）をしている。（そのブリルアン・ゾーンを図8に示す。）

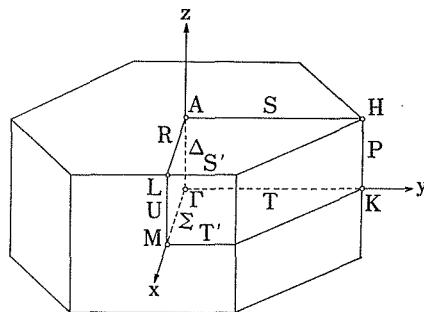


図8 六方晶系のブリルアン・ゾーン

### 8.2.2 実験方法

実験は VG Scientific 社の ADES 400 を用いて行った。この装置は $10^{-11}$  Torr 台の超高真空中に排気可能な真空槽内で、電子分光器の回転と試料の2軸回転の組み合わせで光電子スペクトルの角度依存性を測定するものである。励起光としては HeI の共鳴線 ( $\hbar\omega=21.2\text{eV}$ ) を用い、試料の表面に  $45^\circ$  の角度で入射させて実験を行った。2H-NbSe<sub>2</sub> の単結晶は iodine vapor transport 法により作成されたものを使い、 $5 \times 10^{-11}$  Torr の高真空中でへき開することにより清浄かつ平らな表面を得ている。

### 8.2.3 実験結果

測定した 2H-NbSe<sub>2</sub> の角度分解型光電子スペクトルのいくつかを図9に示す。これらのスペクトルはブリルアン・ゾーン内の  $\Gamma$ ALM 面あるいは  $\Gamma$ AHK 面内で電子分光器を回転して測定したものである。 $\theta$  は試料表面の法線からの角度を表わし、 $2^\circ$  間隔で測定してある。横軸は始状態エネ

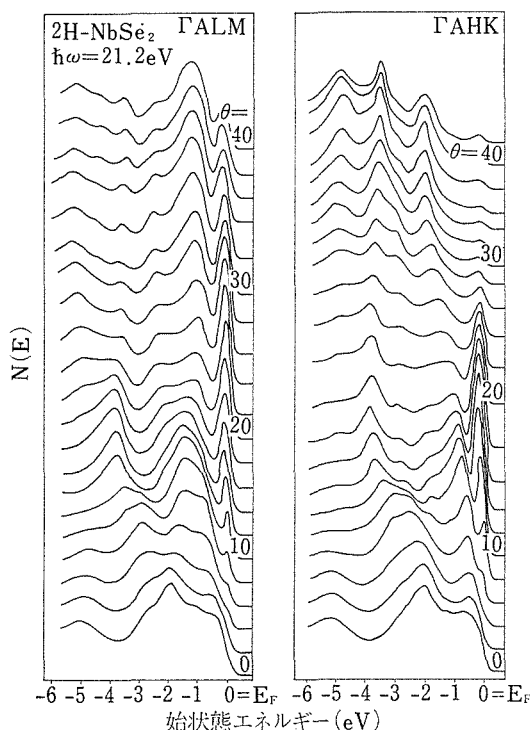


図9  $\Gamma$ ALM 面,  $\Gamma$ AHK 面内で電子分光器を $2^\circ$ 間隔で回転させたときに得られた光電子スペクトル.

ルギーを表わしており, エネルギーの原点はフェルミ・エネルギーの位置にとってある. フェルミ端のすぐ下の鋭いピークは Nb の 4d 状態に対応し, その他のピークは Se の 4p 状態に対応している<sup>15)</sup>. これらのピークはその位置及び高さとも  $\theta = 0^\circ \sim 40^\circ$  の範囲で大きな変化を示している. これらの変化がバルクのバンド構造とどの様に対応しているかを調べるのが本研究の主目的である.

#### 8.2.4 一次状態密度モデルによる解析

詳しい解析法は文献を参照<sup>16, 17)</sup>していただくとして, ここにその概要を示しておく. 励起された固体内の光電子の平均自由行程は今の場合結晶の格子定数程度であるので, 固体表面に垂直な運動量  $\hbar k_\perp$  はよい量子数ではなくなっており, 光電子の結晶内外の  $k_\perp$  は保存していない<sup>2, 9)</sup>.

このような場合に適当なモデルとして, 我々は始状態の方向の全ての帰与を等しい重みで考慮する一次元状態密度モデル<sup>10, 19)</sup>をとった. このモデルでは, 始状態と終状態間の双極子遷移行列要素

は無視され, 終状態は単一の平面波で近似されている. このモデルによると, 角度分解型光電子スペクトルは次の式によって与えられる<sup>10, 11)</sup>.

$$I(E_k, \mathbf{k}_{//}) \sim \sum_{n, g} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k}_i \delta(E_k - E_n(\mathbf{k}_i + \mathbf{g}) - \hbar\omega) \times \delta(\mathbf{k}_{//} - \mathbf{k}_{i//} - \mathbf{g}_{//}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし  $E_k$  は真空中の光電子の運動エネルギーであり,  $\hbar k_{//}$  はその運動量の表面に平行な成分である. また  $E_n$  及び  $\hbar \mathbf{k}$  はそれぞれ始状態のエネルギー及び運動量であり,  $\mathbf{g}$  は逆格子ベクトルを表わしている. 真空中の運動量は拡張ゾーン・スキームで表わされている. 3式の第一の  $\delta$  関数はエネルギー保存則を表わし, 第二の  $\delta$  関数は表面に平行方向の運動量保存則を表わしている. さらに積分を実行することにより, 3式は次のように変形される.

$$I(E_k, \mathbf{k}_{//}) \sim \sum_n |dE_n(\mathbf{k}_{i//}, k_{i\perp}) / dk_{i\perp}|^{-1}_{E_n=E_k-\hbar\omega} \quad \dots\dots\dots (4)$$

この式より, 角度分解型光電子スペクトルは  $dE_n/dk_{i\perp} = 0$  となるブリルアン・ゾーン内の点に対応するエネルギーでピークをとることがわかる. したがって, 角度分解型光電子スペクトルのピーク位置を調べるためには, ブリルアン・ゾーンのどの点で  $dE_n/dk_{i\perp}$  が零になるのかを知る必要がある. そして, この問題は実際に計算を行わなくても, 群論的な考察によってほとんど解くことができる. すなわち,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  摂動法<sup>20)</sup>により  $dE_n/dk_{i\perp}$  は次のように表わされるので,

$$dE_n/dk_{i\perp} \sim \langle \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i) | p_\perp | \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i) \rangle \quad \dots (5)$$

行列要素  $\langle \phi_n | p_\perp | \phi_n \rangle$  を群論的に調べればよいからである. 空間群が  $D_{6h}^4$  である場合には(3)式は  $\Gamma$ KM 面上の全ての点と H 点の  $H_2$  及び  $H_3$  状態で零になる<sup>21)</sup>. したがって  $D_{6h}^4$  の物質では,  $k_\perp$  方向の分散は, KH 方向を除いて, 角度分解型光電子スペクトルを調べる際にあまり重要でないと結論できる. このことが  $k_\perp$  方向の分散があるにもかかわらず, 層状化合物の角度分解型光電子スペクトルの 2 次元的解釈<sup>12, 22)</sup>を可能にしている理由である.

以上の考察が妥当であるかどうかを調べるために, 図10に, 測定されたピーク位置を, 対応する  $k_{//}$  に対してプロットし, 更に第一原理に基づい

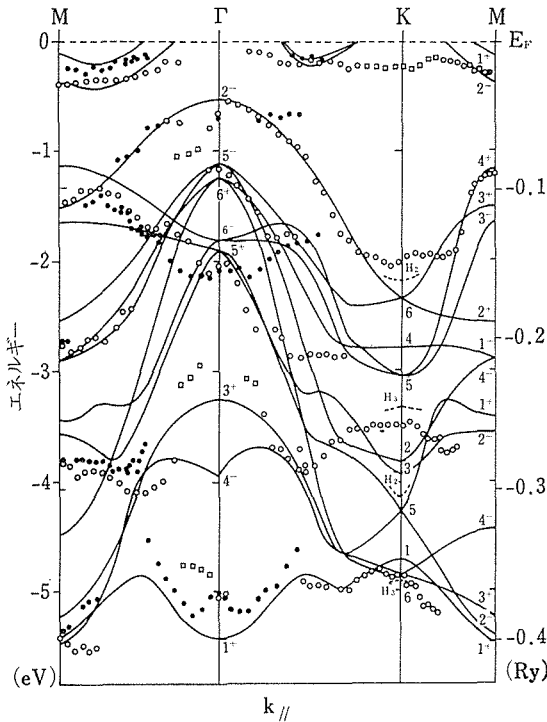


図10 実験で得られたエネルギー分散曲線とバンド計算の結果との比較。○：光電子スペクトルの高いピークより得られた点、小さいピークあるいはショルダーに対応する点、●：第2ブリルアン・ゾーンの点を第1ゾーンに還元した点、～： $\Gamma$ KM面内のバンド、……：SHS'線上のバンドを示す。

て計算されたバンド構造を一緒に示す。波動ベクトルは光電子の運動エネルギーから次の式により計算した。

$$k_{\parallel} = (2mE_k/\hbar^2)^{1/2} \sin\theta \quad \dots\dots\dots (6)$$

図中、丸は大きいピークを示し、四角は小さいピークあるいはショルダーを示している。また図中の実線は  $\Gamma$ KM 面内のバンドを表わしており、破線は点近傍の SHS' 線上のバンドを表わしている。これらは共に Wexler ら<sup>14)</sup>により計算されたものを使っている。  $k_{\perp}$  方向の分散の大きいバンド（例えば一番高エネルギーの Se 4p バンド）<sup>13,14)</sup>があるにもかかわらず、実験結果は  $\Gamma$ KM 面内のバンドとよく一致している。一方点近傍では実験結果はむしろ SHS' 線上のバンドの方とよい対応関係を示している。このことより  $k_n = K$

ではH点の帰与の方が大きいことがわかる。これらの結果より上の考察の正しさが示されるが、更に次に述べる角度分解型光電子スペクトルのピークの高さの解析によりより確かなものとなる。

ピークの高さの解析には(3)式で示されるように、 $dE_n/dk_{i\perp} = 0$ の点での発散の度合を調べる必要がある。そのためには曲率  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  の大きさを吟味すればよいが、このためにはエネルギーの  $k_{i\perp}$  に対する関数形を知る必要がある。そこで我々は以後 Wexler らの計算したバンド構造に最もよく一致するように定められたパラメータ<sup>23)</sup>を使った強結合近似法によってこの関数形を決めることにする。2次の摂動法によると、曲率  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  は次のように表わされる<sup>20,24)</sup>。

$$\frac{d^2E_n}{dk_{i\perp}^2} \sim \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_n | p_{\perp} | \phi_m \rangle|^2}{E_n - E_m} \quad \dots (7-1)$$

あるいは

$$\frac{d^2E_n}{dk_{i\perp}^2} \sim \sum_{m \neq n} \frac{|E_n S'_{nm} - H'_{nm}|^2}{(E_n - E_m) S_{nn} S_{mm}} \quad \dots (7-2)$$

ただし  $S_{nm}$  は重なり積分の行列要素を表わし、 $H_{nm}$  は強結合ハミルトニアン<sup>23)</sup>の行列要素を表わしている。また  $S'_{nm}$  及び  $H'_{nm}$  はそれぞれ  $S_{nm}$  及び  $H_{nm}$  の  $k_{i\perp}$  に関する一階の微分を示している。(7-1)式は群論的考察、すなわちどの状態と強く結合するかということに適しており、(7-2)式は実際の計算に適している。この式を用いて計算したブリルアン・ゾーン内のいくつかの点における曲率  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  の大きさを表5に示す。最も目立つのは-3.78eV(-3.95eV)の  $\Gamma_3^+$  ( $\Gamma_4^-$ ) 状態の曲率  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  の大きさである。これらの状態間の運動量の期待値  $\langle \phi_n | p_{\perp} | \phi_m \rangle$  は零でなく、(4)式の分母  $(E_n - E_m)$  が非常に小さいために、 $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  は大きな値を示しているのである。その結果この点に対応するピークの高さは逆に非常に小さいものと期待される。

実際にいくつかの  $\theta$  に対して(3)式を tight binding 近似を用いて計算した結果を図11に破線で示す。これらの結果は寿命効果及び機器の分解能を考慮して、ガウシアンで0.4eVの幅をつけてある。また実線で実験によって得られたスペクトルを示してある。更に比較のため、 $k_{\perp}$  方向の分散を無視して、 $\Gamma$ KM 面内のバンドだけで解釈す

表5  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  の値  $m$  状態は  $n$  状態の  $d^2E_n/dk_{i\perp}^2$  を決める最も重要な状態を示している。  
(式4 参照)

n	m	$d^2E_n/dk_{i\perp}^2$ [Ry(a. u.) <sup>2</sup> ]
$\Gamma_3^+$ (−3.87eV)	$\Gamma_4^-$ (−3.95eV)	290
$\Gamma_5^-$ (−1.04eV)	$\Gamma_5^+$ (−2.34eV)	0.249
$\Gamma_2^-$ (−0.62eV)	$\Gamma_1^+$ ( 0.10eV)	−7.87
$M_4^-$ (−2.97eV)	$M_1^+$ (−3.87eV)	3.11
$M_1^+$ (−1.57eV)	$M_1^-$ ( 3.30eV)	−1.11
$K_6$ (−2.57eV)	$K_5$ (−2.97eV)	2.85
$H_2$ (−2.37eV)	$H_3$ ( 2.49eV)	−0.830

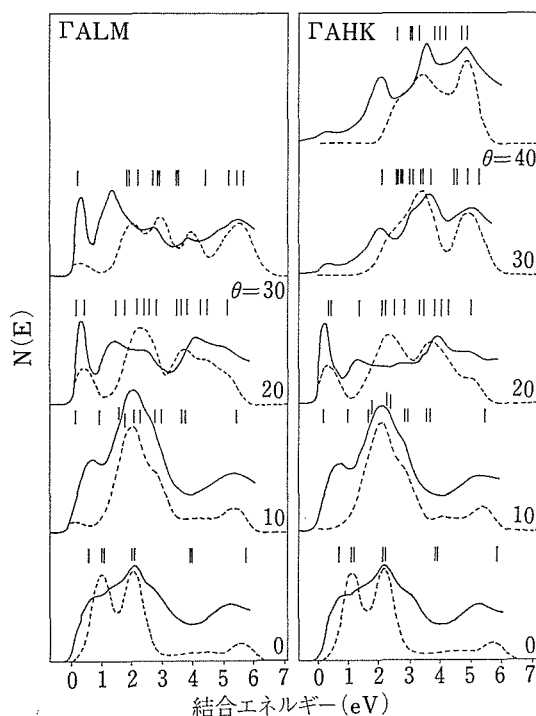


図11 観測されたスペクトル(実線)と計算されたスペクトル(破線)の比較. 棒線は2次元の解析法により予想される位置を示している.

る方法である2次元モデルにより予想されるピーク位置を棒線で示してある. tight binding 近似によるバンド構造の精度を考えると, 計算と実験の一致はかなり良いといえる. 特に前節で述べたように  $dE_n/dk_{i\perp} = 0$  となる点に対応するいくつかのピーク, 例えば  $\theta=0^\circ$  の場合の −3.87eV 及

び −3.95eV の棒線が実験では観測されない理由について, 解析では無視されている双極子遷移行列要素にならずしも帰する必要があるということとは注目すべきである. ただし一番高エネルギーのSe 4p バンドに対応するピークの高さに対しては理論と実験の一致はあまりよくない. このピークの高さを再現するためには双極子遷移行列要素を考慮した計算を行う必要があると思われる.

結局, 2H-NbSe<sub>2</sub> の角度分解型光電子スペクトルはほとんど始状態の  $k_{\perp}$  方向の一次元状態密度によって解析できることがわかった. 終状態を無視した, このような取り扱いが他の物質に対しても成り立つかどうかは今後の研究を待つしかないが, 最近報告されている結果を見る限り始状態だけでスペクトルが解釈できる場合が多く, 前述の行なった解析法はかなり一般的であると思われる.

#### 参考文献

- 1) K. H. Johnson, in: Advances in quantum chemistry, 7, ed P. O. Löwdin (Academic Press, New York, 1973) p. 143
- 2) J. C. Slater, in: Quantum theory of molecules and solids, 4 (McGraw-Hill, New York, 1974)
- 3) L. F. Mattheiss: Phys. Rev. **181**, 987 (1969)
- 4) J. E. Demuth, D. W. Jepsen & P. M. Marcus: Phys. Rev. Lett., **31**, 540 (1973)
- 5) G. G. Tibbetts, J. M. Burkstrand & J. C. Tracy: Phys. Rev. **B8** 3652 (1977)
- 6) J. Hinze, M. A. Whitehead & H. H. Jaffe: J. Am. Chem. Soc. **85**, 148 (1963)
- 7) R. P. Messmer, D. R. Salahub, K. H. Johnson & C. Y. Yang: Chem. Phys. Lett. **51** 84 (1977)
- 8) D. E. Eastman & J. K. Cashion: Phys. Rev. Lett. **27**, 1520 (1971)
- 9) K. Jacobi, M. Scheffler, K. Kambe & F. Forstmann: Solid State Commun. **22** 17 (1977)
- 10) T. Grandke, L. Ley & M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **38**, 1033 (1977)
- 11) M. Sagurton & N. J. Shevchik, Phys. Rev. **B** **17**, 3856 (1978)
- 12) H. P. Hughes & W. Y. Liang, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1684 (1973)
- 13) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **B8**, 3719 (1973)
- 14) G. Wexler & A. M. Woolley, J. Phys. C: Solid

- Stata Phys. **9**, 1185 (1976)
- 15) G. K. Wertheim, F. J. Diasclvo & D.N.E. Buchanan, Solid State Commun. **13**, 1225(1973).
- 16) F.Minami, M. Sekita, M. Aono & N. Tsnda, Solid State Commun. **29**, 459 (1979).
- 17) F.Minami, M. Sekita, M. Aono & N. Tsuda, Solid State Commun. **30**, 731 (1979)
- 18) P.J.Feibelman & D.E. Eastman, Phys. Rev. **B10**, 4932 (1974).
- 19) L.F. Wagner, Z. Hussan & C.S. Fadleg, Solid State Commun. **21**, 257 (1977).
- 20) E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids. **1**, 24 (1957).
- 21) J.F. Cornwell, Phys. Kond. Mat. **4**, 327 (1966).
- 22) N.V.Smith & M.M.Traum, Phys. Rev. **B11** 2087 (1975).
- 23) N.J.Doran, B.Ricco, D.J.Titterington & G. Wexler, J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 685 (1978).
- 24) P.O.Löwdin, J.Chem. Phys. **19**, 1396(1951)



## 9. 遷移金属酸化物系の新物質の創製とその物性

### 9.1 序論

新物質を発見し、その性質を捜ることは現代のようにほとんどの物質が徹底的に調べられているような時には、極めて重要で、新しい突破口はそこから開けるといっても言いすぎではない。一口に新物質といっても、例えば原子10個位の集団の物質のように、まだ我々が使いこなせていない(化学反応は別として)状態の物質も含まれるかと思うが、ここに述べるのは、新しい構造と組成をもつ物質のことである。君塚は桂達と共に希土類—Fe—酸素系で構造、組成共に新しい一群の物質系を発見した。加藤、川田がこの構造を解析し、木村、進藤は単結晶化に成功した。そこで我々は白鳥を中心として、その物性を主として所外の研究者の協力により調べた。その結果を述べる。

君塚はまた Bi—Re—O 系でも新物質を発見しているが、その構造解析はまだ終わっておらず、物性の解明は今後の問題である。

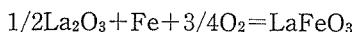
### 9.2 熱力学的研究<sup>1)</sup>

#### 9.2.1 序論

遷移金属の代表例として、周期律表第1周期の鉄を取り上げた。高温におけるその還元電位を精密に測定し、存在する安定相の生成の自由エネルギー値を算出した。

#### 9.2.2 1204°C における Fe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の熱力学的研究

1204°C 温度をに固定し、気相中の酸素分圧を、 $-\log P_{O_2} = 0 \sim 16$  の範囲で変化させた。全圧は、1 気圧である。安定相は、LaFeO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、“FeO”及び金属鉄であった。Fe—O 2 元系にも出現する安定相の還元電位及び、その化学組成は、既に報告されている結果と一致した。LaFeO<sub>3</sub> は、 $-\log P_{O_2} = 13.57$  で、Fe と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に可逆的に分解する。



……(1)

したがって、

$$\Delta G^\circ(1) = 3/4 \times RT \ln P_{O_2} = -68, \\ 700 \pm 200 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

が得られた。

T=1204°C における、平衡状態図を図1に示す。

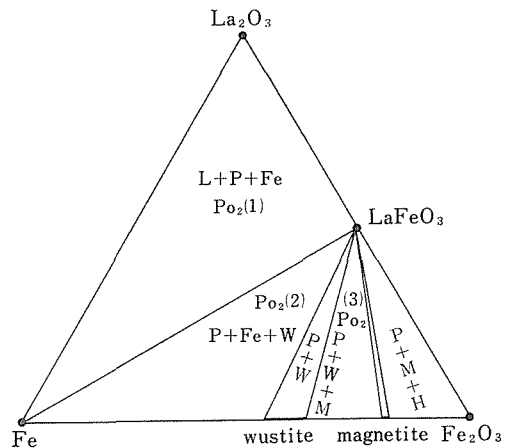


図1 1204°CにおけるFe—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系相平衡状態図

L : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P : LaFeO<sub>3</sub>, Fe : 鉄 (γ-iron), W : ヴェスタイト (wüstite), M : マグネタイト (magnetite), H : ヘマタイト (hematite)

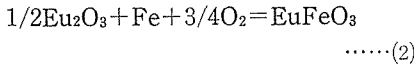
$-\log P_{O_2}(1) = 13.57$ ,  $-\log P_{O_2}(2) = 11.92$ ,  $-\log P_{O_2}(3) = 9.12$ . Po<sub>2</sub>(1), Po<sub>2</sub>(2) 及び Po<sub>2</sub>(3) は、L+P+Fe, P+Fe+W, 及び P+M+W の3相共存の平衡酸素分圧値を示す。

なお、実験方法としては、熱天秤法が採用され、酸素分圧の制御は、CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>系によってなされた。気相中の酸素分圧は、安定化ジルコニア電池によって測定された。

測温は、金点による補正の行われた13% Rh・Pt—Pt熱電対によってなされた。出発物質は、99.9%以上の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln : 希土類元素) が用いられた。

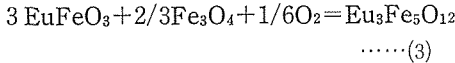
### 9.2.3 1200°C における Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の熱力学的研究<sup>1)</sup>

温度を1200°Cに固定し、気相中の酸素分圧を、 $-\log P_{O_2} = 0 \sim 16$ の範囲で変化させた。全圧は、1気圧である。安定相は、EuFeO<sub>3</sub>、Eu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、“FeO”及び金属鉄である。Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、 $-\log P_{O_2} = 0 \sim 15.8$ では、定比性を示し、15.8以下では不定比性を示し、Eu<sub>2</sub>O<sub>0.98±0.02</sub>が得られた。EuFeO<sub>3</sub>相は、極めてわずかの不定比性を示すが、誤差範囲内で、定比性をもつと判定した。EuFeO<sub>3</sub>相は、 $-\log P_{O_2} = 12.52$ で、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Feに可逆的に分解する。

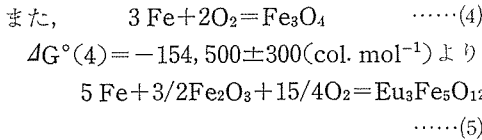


したがって、 $4G^\circ(2) = 3/4RT \ln P_{O_2} = -63,300 \pm 200(\text{cal. mol}^{-1})$ が、得られた。

Eu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>相は、 $-\log P_{O_2} = 4.33$ nz. EuFeO<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とに可逆的に分解される。



したがって、 $4G^\circ(3) = 1/6RT \ln P_{O_2} = -4,900 \pm 600(\text{cal. mol}^{-1})$ を得た。



に伴う自由エネルギー変化  $4G(5)$ は、

$$4G^\circ(5) = -297,800 \pm 600(\text{cal. mol}^{-1})$$

と決定した。

T=1200°Cにおける、平衡状態図を図2に示す。

### 9.2.4 1200°C における Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の熱力学的研究<sup>3)</sup>

温度を1200°Cに固定し、気相中の酸素分圧を、 $-\log P_{O_2} = 0 \sim 16$ の範囲で変化させた。全圧は、1気圧である。安定相は、YFeO<sub>3</sub>、Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、“FeO”及び金属鉄である。

決定された相平衡状態図を図3に示す。

(1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相は、実験条件下では、不定比性は認められなかった。

(2) YFeO<sub>3</sub>  $-\log P_{O_2} = 11.35$ において、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びYFeO<sub>4</sub>相に可逆的に分解する。

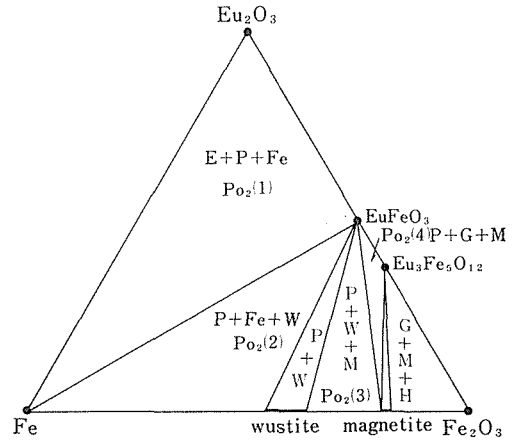
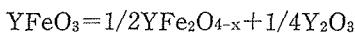


図2 1200°Cにおける Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系相平衡状態図

E: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P: EuFeO<sub>3</sub>, G: Eu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,

Fe: 鉄 (γ-iron), W: ユースタイト

(Wüstite), M: マグネタイト (magnetite),

H: ヘマタイト (hematite)

$-\log P_{O_2}(1) = 12.52$ ,  $-\log P_{O_2}(2) = 11.92$

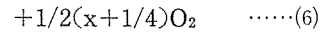
$-\log P_{O_2}(3) = 9.14$ ,  $-\log P_{O_2}(4) = 4.33$ ,

Po<sub>2</sub>(1), Po<sub>2</sub>(2), [Po<sub>2</sub>(3) 及び Po<sub>2</sub>(4) は、

各々、E+P+Fe, P+Fe+W, P+W+M

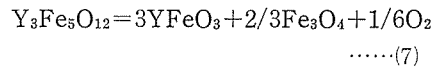
及び P+M+Gの3相共存の平衡酸素分圧

値を示す。

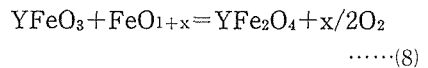


$$x = 0.051$$

(3) Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>  $-\log P_{O_2} = 5.82$ において、YFeO<sub>3</sub>及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に可逆的に分解する。

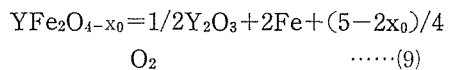


(4) YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $-\log P_{O_2} = 10.13$ に於いて、YFeO<sub>3</sub>とFeO<sub>1+x</sub>とに可逆的に分解する。



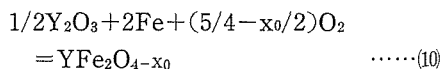
$$x = 0.1186$$

更に、 $-\log P_{O_2} = 11.94$ において、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び金属鉄に可逆的に分解する。

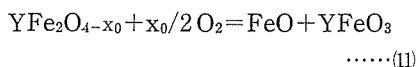


$$x_0 = 0.095$$

以上より、YFeO<sub>3</sub>、Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、及びYFe<sub>2</sub>O<sub>4-x<sub>0</sub></sub> (x<sub>0</sub>=0.095)の、金属鉄、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および酸素分子を基準にした、生成の自由エネルギーを算出した。



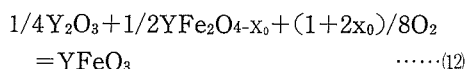
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(10) &= RT \ln P_{O_2} \\ &= -96,800 \pm 200 (\text{cal. mol}^{-1}) \end{aligned}$$



$$\Delta G^\circ(11) = -RT \ln \frac{a_{FeO} \cdot a_{YFeO_3}}{a_{YFe_2O_{4-x_0}}} \cdot a_{O_2}^{x_0/2}$$

$$\begin{aligned} \log a_{YFe_2O_{4-x_0}} &= -0.043, \quad \log a_{FeO} = -0.070 \\ \log a_{YFeO_3} &= 0, \quad -\log a_{O_2} = -\log P_{O_2} = 10.13, \\ x_0 &= 0.095 \end{aligned}$$

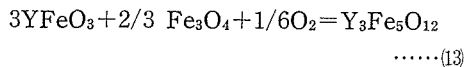
$$\Delta G^\circ(11) = -3,100 \pm 20 (\text{cal. mol}^{-1})$$



$$\Delta G^\circ(12) = -RT \ln \frac{a_{YFeO_3}}{a_{Y_2O_3}^{1/4} \cdot a_{YFe_2O_{4-x_0}}^{1/2} \cdot a_{O_2}^{(1+2x_0)/8}}$$

$$\begin{aligned} \log a_{YFeO_3} &= 0, \quad \log a_{Y_2O_3} = 0, \quad \log a_{YFe_2O_{4-x_0}} \\ &= -0.007, \quad -\log a_{O_2} = -\log f_{O_2} = -\log P_{O_2} \\ &= 11.35 \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ(12) = -11,400 \pm 200 (\text{cal. mol}^{-1})$$



$$\Delta G^\circ(13) = -RT \ln \frac{a_{Y_3Fe_5O_{12}}}{a_{YFeO_3}^3 \cdot a_{Fe_3O_4}^{2/3} \cdot a_{O_2}^{1/6}}$$

$$\begin{aligned} -\log a_{Y_3Fe_5O_{12}} &=, \quad \log a_{YFeO_3} = 0, \quad -\log a_{O_2} \\ &= -\log f_{O_2} = -\log P_{O_2} = 5.82, \quad \log a_{Fe_3O_4} \end{aligned}$$

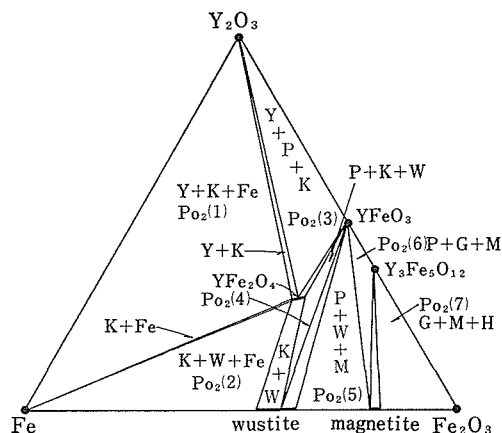
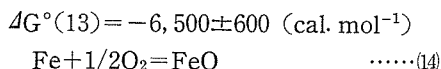


図3 1200℃における Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系相平衡状態図

Y:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P:YFeO<sub>3</sub>, G:Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, K:YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H:ヘマタイト(hematite), M:マグネタイト(magnetite), W:ヴュスタイト(Wüstite), Fe:鉄(γ-iron)

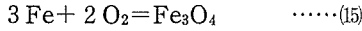
$-\log P_{O_2}(1) = 11.64$ ,  $-\log P_{O_2}(2) = 11.92$   
 $-\log P_{O_2}(3) = 11.35$ ,  $-\log P_{O_2}(4) = 10.13$ ,  
 $-\log P_{O_2}(5) = 9.12$ ,  $-\log P_{O_2}(6) = 5.82$   
 $-\log P_{O_2}(7) = 2.94$ , ここで,  $P_{O_2}(1) \sim P_{O_2}(7)$  は, 次の3相共存の平衡酸素分圧値を示す.

$P_{O_2}(1): Y+Fe+K$ ,  $P_{O_2}(2): Fe+K+W$ ,  
 $P_{O_2}(3): K+Y+P$ ,  $P_{O_2}(4): P+K+W$ ,  
 $P_{O_2}(5): P+W+M$ ,  $P_{O_2}(6): P+G+M$ ,  
 $P_{O_2}(7): G+H+H$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(14) &= -RT \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot a_{O_2}^{1/2}} \\ \log a_{FeO} &= 0, \quad \log a_{Fe} = 0, \quad -\log a_{O_2} = 11.94 \\ \Delta G^\circ(14) &= -40,200 \pm 200 (\text{cal. mol}^{-1}) \end{aligned}$$

表1 YFe<sub>2</sub>O<sub>4-x0</sub>, YFeO<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の1200℃における生成の自由エネルギー

反 応	$-\log P_{O_2}$	$\Delta G^\circ (\text{kcal/mol})$	$-\log a_i$ (other than unity)
$2Fe + 1/2Y_2O_3 + [(5-2x_0)/4]O_2 = YFe_2O_{4-x_0}$ ( $x_0 = 0.095$ )	11.49	-96.80	
$Fe + 1/2Y_2O_3 + 3/4O_2 = YFeO_3$		-59.80	Fe: 0.358
$3YFeO_3 + 2/3Fe_3O_4 + 1/6O_2 = Y_3Fe_5O_{12}$	5.82	-6.50	
$5Fe + 2/3Y_2O_3 + 15/4O_2 = Y_3Fe_5O_{12}$		-288.90	
$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	9.14	-154.50	Fe: 1.545
$YFe_2O_{4-x_0} + x_0/2O_2 = FeO + YFeO_3$ ( $x_0 = 0.095$ )	10.13	-3.10	FeO: 0.070 YFe <sub>2</sub> O <sub>4-x0</sub> : 0.0430
$Fe + 1/2O_2 = FeO$	11.92	-40.20	



$$4G^\circ(15) = -RT \ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{O}_2}^2$$

$$\log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0, \quad \log a_{\text{Fe}} = -1.545, \quad -\log a_{\text{O}_2} = 9.14$$

$$4G^\circ(15) = -6,500 \pm 600 \text{ (cal. mol)}^{-1}$$

なお固相の activity の算出に際しては, Gibbs-Duhem 式を用いた。

以上より, 表 1 を得る。

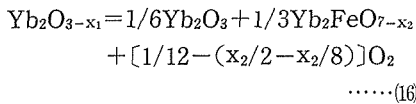
なお  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  相は新たに見い出された相である。

### 9.2.5 1200°C における Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の熱力学的研究<sup>4)</sup>

温度を 1200°C に固定し, 気相中の酸素分圧を  $-\log P_{\text{O}_2} = 0 \sim 16$  の範囲で変化させた。全圧は, 1 気圧である。安定相は,  $\text{YbFeO}_3$ ,  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , “FeO” 及び金属鉄である。決定された相平衡状態図を, 図 4 に示す。

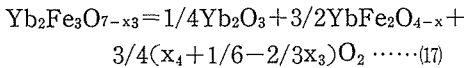
(1)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$   $-\log P_{\text{O}_2} = 0 \sim 16$  の範囲で, 極めてわずかの定比からのずれを示したが,  $\text{Yb}_2\text{O}_{3.000}$  と記述して得る範囲の変化と推定した。

(2)  $\text{YbFeO}_3$   $-\log P_{\text{O}_2} = 2 \sim 9.60$  の範囲内で, 定比からのずれが測定され,  $-\log P_{\text{O}_2} = 9.60$  において,  $\text{Yb}_2\text{FeO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に可逆的に分解する。



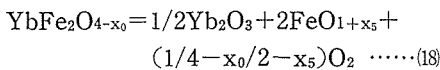
$$\text{ここで, } x_1 = 0.027, \quad x_2 = 0.115$$

(3)  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$   $-\log P_{\text{O}_2} = 9.70$  において,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  相と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  とに, 可逆的に分解する。



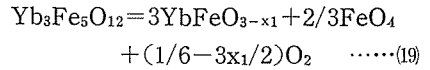
$$\text{ここで, } x_3 = 0.116, \quad x_4 = -0.002$$

(4)  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$   $-\log P_{\text{O}_2} = 11.78$  において, Wustite 相と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  とに可逆的に分解する。



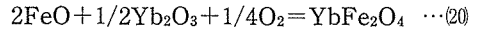
$$\text{ここで, } x_0 = 0.071, \quad x_5 = 0.056$$

(5)  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$   $-\log P_{\text{O}_2} = 5.47$  に至るまで, 定比からのずれを示すことなく安定に存在する。 $-\log P_{\text{O}_2} = 5.47$  において,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{YbFeO}_3$  とに可逆的に分解する。



$$\text{ここで, } x_1 = 0.011$$

以上より, 金属鉄,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  及び酸素分子を基準にしたときの,  $\text{YbFeO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  および  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の各相の生成の自由エネルギーを算出した。



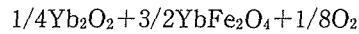
$$4G^\circ(20) = -RT \ln a_{\text{YbFe}_2\text{O}_4}/a_{\text{FeO}}^2 \cdot a_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/4}$$

$$a_{\text{FeO}} = -0.0042, \quad -\log a_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 0,$$

$$-\log a_{\text{O}_2} = -\log f_{\text{O}_2} = -\log P_{\text{O}_2}$$

$$= -\log P_{\text{O}_2} = 11.78, \quad \log a_{\text{YbFe}_2\text{O}_4} = 0$$

$$4G^\circ(20) = -19,900 \pm 200 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$



$$= \text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7 \quad \cdots(21)$$

$$4G^\circ(21) = -RT \ln a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7}/$$

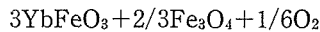
$$a_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{1/4} \cdot a_{\text{YbFe}_2\text{O}_4}^{3/2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/8}$$

$$\log a_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 0, \quad \log a_{\text{YbFe}_2\text{O}_4} = 0.0358,$$

$$-\log a_{\text{O}_2} = -\log f_{\text{O}_2} = -\log P_{\text{O}_2} = 9.70,$$

$$\log a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = 3,$$

$$4G^\circ(21) = -7,810 \pm 200 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$



$$= \text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} \quad \cdots(22)$$

$$4G^\circ(22) = -RT \ln a_{\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}/a_{\text{YbFeO}_3}^3 \cdot$$

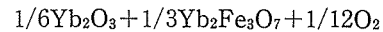
$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/6}$$

$$\log a_{\text{YbFeO}_3} = 0.0124, \quad \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,$$

$$-\log a_{\text{O}_2} = -\log f_{\text{O}_2} = -\log P_{\text{O}_2} = 5.47,$$

$$\log a_{\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}} = 0$$

$$4G^\circ(22) = -5,900 \pm 600 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$



$$= \text{YbFeO}_3 \quad \cdots(23)$$

$$4G^\circ(23) = -RT \ln a_{\text{YbFeO}_3}/$$

$$a_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{1/6} \cdot a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7}^{1/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/12}$$

$$\log a_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 0, \quad \log a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = 0.0039,$$

$$-\log a_{\text{O}_2} = -\log f_{\text{O}_2} = -\log P_{\text{O}_2} = 9.60,$$

$$-\log a_{\text{YbFeO}_3} = 0$$

$$4G^\circ(23) = -5,380 \pm 200 \text{ (cal. mol}^{-1}\text{)}$$

なお, 固相の activity の算出には, Gibbs-

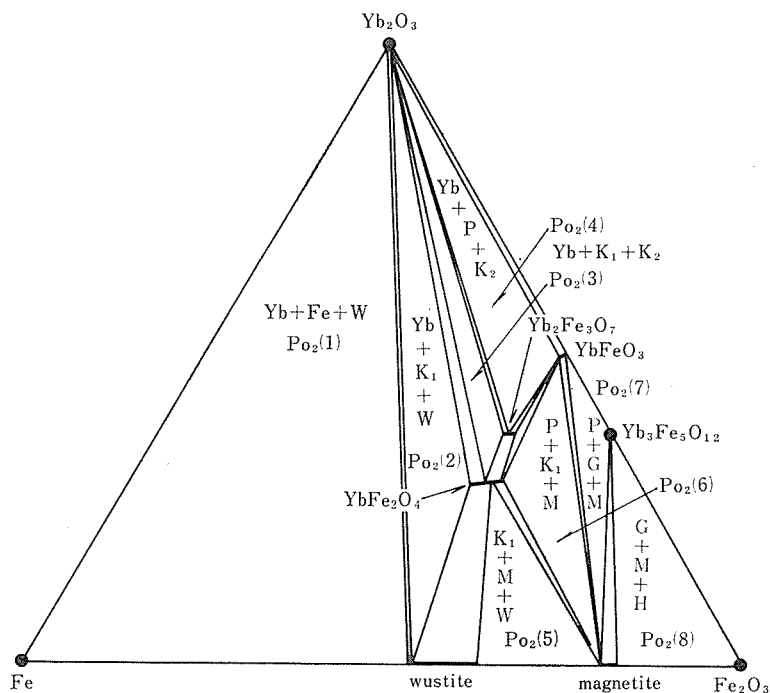


図4 1200°CにおけるFe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相平衡状態図

Yb:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P:YbFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, G:Yb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,  
K<sub>1</sub>:YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>:Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, H:ヘマタイト(hematite), M:マグネタイト(magnetite), W:ウェスタイト(wüstite), Fe:鉄( $\gamma$ -iron)

Duhem 式を用いた。

以上より表 2(1)及び表 2(2)を得る。

なお, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相及び Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 相は新たに  
見い出された相である。

$-\log P_{O_2}(1)=11.94$ ,  $-\log R_{O_2}(2)=11.78$ ,  $-\log P_{O_2}(3)=9.70$ ,  $-\log P_{O_2}(4)=9.60$ ,  $-\log P_{O_2}(5)=9.14$ ,  $-\log P_{O_2}(6)=8.30$ ,  $-\log P_{O_2}(7)=5.47$ ,  $-\log P_{O_2}(8)=2.94$

ここで,  $P_{O_2}(1) \sim P_{O_2}(8)$  は, 次の3相共存の平衡酸素分圧値を示す。

$P_{O_2}(1):Yb+Fe+W$ ,  $P_{O_2}(2):Yb+K_1+W$ ,  
 $P_{O_2}(3):Yb+K_1+K_2$ ,  $P_{O_2}(4):Yb+P+K_2$ ,  
 $P_{O_2}(5):K_1+W+M$ ,  $P_{O_2}(6):P+K_1+M$ ,  
 $P_{O_2}(7):G+P+M$ ,  $P_{O_2}(8):G+M+H$ ,

表 2 (1) 1200°Cでの生成の自由エネルギーのまとめ

反 応	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$
$2\text{Fe} + 1/2\text{Yb}_2\text{O}_3 + 5/4\text{O}_2 = \text{YbFe}_2\text{O}_4$	-100.38
$3\text{Fe} + \text{Yb}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2 = \text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-158.38
$\text{Fe} + 1/2\text{Yb}_2\text{O}_3 + 3/4\text{O}_2 = \text{YbFeO}_3$	-58.17
$5\text{Fe} + 3/2\text{Yb}_2\text{O}_3 + 15/4\text{O}_2 = \text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-283.40
$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}$	-40.24
$1/2\text{Yb}_2\text{O}_3 + 2\text{FeO} + 1/4\text{O}_2 = \text{YbFe}_2\text{O}_4$	-19.90
$3/2\text{YbFe}_2\text{O}_4 + 1/4\text{Yb}_2\text{O}_3 + 1/8\text{O}_2 = \text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-7.81
$1/6\text{Yb}_2\text{O}_3 + 1/3\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7 + 1/12\text{O}_2 = \text{YbFeO}_3$	-5.38
$\text{YbFe}_2\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2 = \text{YbFeO}_3 + 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4$	-9.28
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-154.50
$3\text{YbFeO}_3 + 2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2 = \text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-5.90

表 2 (2)  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Fe--Fe}_2\text{O}_3$  系の1200°Cでの固相の activity

	log $\text{Po}_2$ の限界値		A	B	組 成
FeO	-11.94	-9.14	0.5388 <sup>\$</sup>	0.0410 <sup>\$</sup>	$\text{FeO}_{1.0495-1.166}$
$\text{YbFe}_2\text{O}_4$	-11.78	-8.30	0.3437 <sup>\$</sup>	0.0352 <sup>\$</sup>	$\text{YbFe}_2\text{O}_{3.929-4.052}$
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	-9.70	-8.2 <sup>#</sup>	0.0190	0.0100	$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{6.884-7.000}$
$\text{YbFeO}_3$	-9.60	-7.40 <sup>¢</sup>	0.0911	0.0123	$\text{YbFeO}_{2.973-3.000}$

<sup>\$</sup> 最小自乗法で計算した.

<sup>#</sup> log  $\text{Po}_2$  の正確な極限値は決定されなかった.

<sup>¢</sup> log  $\text{Po}_2$  が-7.40から0.00の範囲ではほとんど正規組成を保つ.

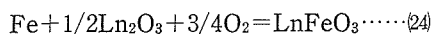
- 9.2.6  $\text{LnFeO}_3$  (Ln: 希土類元素) の熱力学的研究 (温度範囲: 1200°C~1400°C)<sup>5,6)</sup>  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$ , および  $\text{DyFeO}_3$  の生成自由エネルギーを金属鉄,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  及び酸素分子を基準にして決定した. また, 決定された生成自由エネルギー値の温度依存性より,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  を
- 9.2.2 ~9.2.5. において採用された原理並びに方法を用いて,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{Eu}$

表 3 ギブスの自由エネルギー, 反応熱, エントロピー

組 成	温 度	$-\log \text{Po}_2$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$ <sup>¢</sup>	$-\Delta S^\circ$ <sup>#</sup>
$\text{LaFeO}_3$	1473	13.63	68.9		26.14	
	1523	12.91	67.5		26.24	
	1570	12.27	66.1		26.30	$26.2 \pm 0.1$
	1673	11.04	63.4		26.31	
	1473	12.99	65.7		28.33	
$\text{NdFeO}_3$	1523	12.27	64.1		28.41	
	1570	11.67	62.9		28.36	
	1620	11.08	61.6		28.27	$28.3 \pm 0.1$
	1473	12.68	64.1		29.40	
$\text{SmFeO}_3$	1523	11.99	62.7	$107 \pm 2$	29.37	$29.4 \pm 0.05$
	1570	11.38	61.3		29.35	
	1473	12.52	63.3		29.95	
$\text{EuFeO}_3$	1497	12.21	62.7		29.84	$29.9 \pm 0.08$
	1523	11.86	62.0		29.82	
	1570	11.24	60.6		29.83	
	1473	12.49	63.1		30.05	
$\text{GdFeO}_3$	1497	12.15	62.4		30.05	$30.0 \pm 0.05$
	1523	11.80	61.7		30.02	
	1570	11.18	60.2		30.04	
	1473	12.22	61.8	76	10	8
$\text{TbFeO}_3$	1497	11.96	61.5	94	22	18
	1523	11.62	60.7	117	37	38
	1548	11.21	59.6	138	51	(63±5)
	1473	12.11	61.2	78	11	10
$\text{DyFeO}_3$	1497	11.83	60.8	86	24	24
	1523	11.46	59.9	123	41	48
	1548	11.04	58.7	147	57	(65±5)

$$\begin{aligned} \text{Temp.:(K)} \quad & -\log \text{Po}_2\text{:(atm)} \quad -\Delta G^\circ\text{:(kcal/mol)} \quad -\Delta H^\circ: \frac{d(\Delta G^\circ T)}{d(1/T)}\text{ (kcal/mol)} \\ & -\Delta S^\circ: -(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T \quad -\Delta S^\circ: (d\Delta G^\circ/dT) \end{aligned}$$

算出した。



$$\Delta G^\circ(24) = -RT \ln a_{\text{LnFeO}_3} / a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot a_{\text{O}_2}^{3/4}$$

$\text{Ln}_2\text{O}_3$  は実験条件の範囲内で、不定比性は認められず、それらの activity は、全て単位量とした。表3に、3凝縮相（金属鉄、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  および  $\text{LnFeO}_3$ ）共存の平衡酸素分圧値と生成自由エネルギー値を示す。また、 $-\Delta G^\circ/T \sim 1/T$ との関係をプロットした図より、（図5） $-\Delta H^\circ$ および $-\Delta S^\circ$ を表3に併せ示した。

ペロブスカイト型化合物中のBサイト（6配位）を占める鉄イオンの還元電位が、Aサイト（12配位）を占める希土類元素イオンの大きさによって、大きな影響を受けることが現象論的に理解された。（図6）

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe--Fe}_2\text{O}_3$ （Ln：希土類元素）系の1200℃における相平衡状態図を分類すると表4のとおり、4種類に分けることが可能である。（図7）（表4）

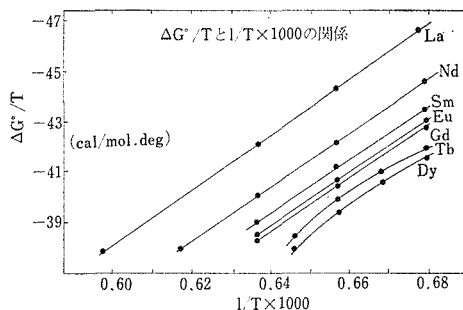


図5  $\text{LnFeO}_3$  の熱力学的関数

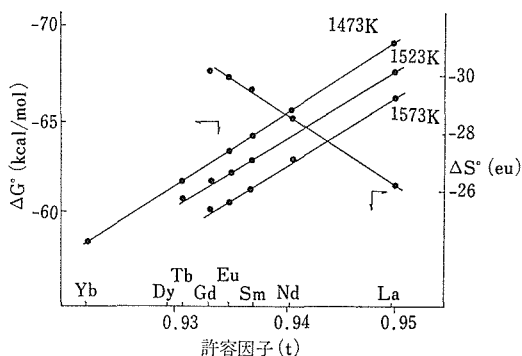


図6  $\text{LnFeO}_3$  の熱力学的関数とイオンの大きさ

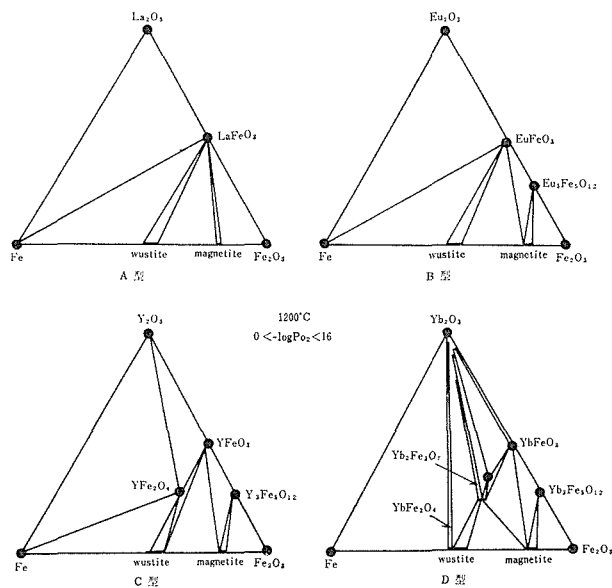


図7  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe--Fe}_2\text{O}_3$  系の1200℃における状態図

### 9.3 結晶化学的研究<sup>7,8,9)</sup>

#### 9.3.1 序論

希土類元素—鉄—酸素の3元素に関する熱力学

的研究の過程で、新たに見い出された相の結晶構造解析が試みれた。X線の回折強度は、4軸自動回折計によって測定された。（室温下）

表4 1200℃における  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe--Fe}_2\text{O}_3$  系の分類

型	安定な 3 元化合物	希土類化合物
A	$\text{LnFeO}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3$
B	$\text{LnFeO}_3$ and $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3$
C	$\text{LnFeO}_3, \text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{LnFe}_3\text{O}_4$	$\text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3^\#, \text{Tm}_2\text{O}_3^\#, (\text{Y}_2\text{O}_3)$
D	$\text{LnFeO}_3, \text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{LnFe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	$\text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3$

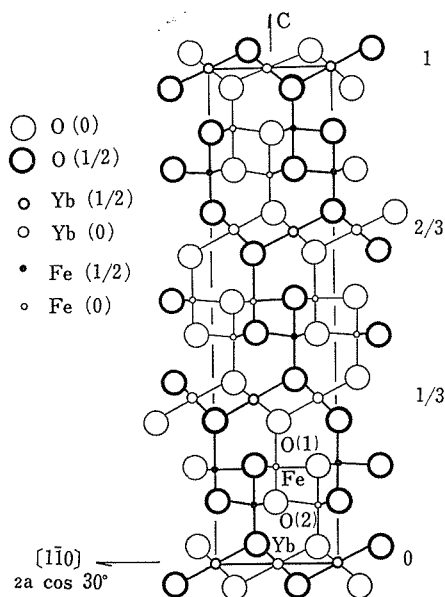
#: 1380℃ で型

9.3.2  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の結晶構造解析

単結晶は、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  粉末を1450℃で融解させ、氷点に急冷した後に室温に戻した。1200℃  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1.0$  の雰囲気のもとで、単結晶を3日間更に加熱し、氷点に急冷した。強度測定に用いた試料の形状は、 $0.40 \times 0.12 \times 0.02$  (mm<sup>2</sup>) であった。比重は、20℃±1 で、6.41であった。

決定された構造は、 $\text{YbO}_{3/2}$  層と  $\text{Fe}_2\text{O}_{5/2}$  層とが交互に配列しており、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは、結晶学的に、同一の低置を占める。鉄の位置の種類は、一つであり、5つの酸素によって囲まれている。構造モデルを、図8に示す、空間群は  $R\bar{3}m$  に属した。R-因子は、0.056であった。

原子座標、原子間隔及び角度を表5及び表6に

図8  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の結晶構造

示した。

なお、 $\text{HoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ErFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TmFe}_2\text{O}_4$  および、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  も、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と同型であった。それらの格子定数を、表7に示した。

表5  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  原子位置

原子	x, y, z	$\beta_{11}$	$\beta_{33}$
Yb	3a 0 0 0	0.0055(3)	0.00117(2)
Fe	6c 0 0 0.2150 (1)	0.0204(8)	0.00023(2)
0(1)	6c 0 0 0.2925 (3)	0.031 (5)	0.00019 (11)
0(2)	6c 0 0 0.1292 (5)	0.062 (8)	0.0009 (2)

異方的温度因子は  $\exp[-(h^2+hk+k^2)\beta_{11}-l^2\beta_{22}]$

表6  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  原子間距離と結合角

	距離 [Å]
Yb—O (1 <sup>I</sup> )	2.241(4)
Fe—O (1)	1.944(8)
Fe—O (2)	2.149(12)
Fe—O (2 <sup>I</sup> )	2.013(2)
O (1 <sup>I</sup> )—O (1 <sup>III</sup> )	3.455(1)
O (1 <sup>I</sup> )—O (1 <sup>II</sup> )	2.856(12)
O (1)—O (2 <sup>I</sup> )	2.980(11)
O (2)—O (2 <sup>III</sup> )	3.455(1)
O (2)—O (2 <sup>I</sup> )	2.74 (2)
角 度 (°)	
O (1 <sup>I</sup> )—Yb—O (1 <sup>III</sup> )	100.8(2)
O (1 <sup>I</sup> )—Yb—O (1 <sup>II</sup> )	79.2(2)
O (1)—Fe—O (2 <sup>I</sup> )	97.7(3)
O (2)—Fe—O (2 <sup>I</sup> )	82.3(3)
O (2 <sup>I</sup> )—Fe—O (2 <sup>II</sup> )	118.2(2)

対称操作は (I)  $2/3, 1/3, 1/3-z$ , (II)  $1/3, 2/3, -1/3+z$ , (III)  $-1/3, 1/3, 1/3-z$



表7 LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の結晶形

	HoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ErFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TmFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Yb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Lu <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
a (Å)	3.5181	3.4963	3.4730	3.4552	3.4369	3.4723	3.4523
c (Å)	24.813	24.938	25.014	25.109	25.253	28.330	28.416
空間群	R $\bar{3}m$					P6 <sub>3</sub> /mmc	

a, c. は六方晶系の格子定数

### 9.3.3 Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造解析<sup>10,11,12)</sup>

単結晶は、Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 粉末を1500℃に加熱、融解させた後に、急冷、固相を析出させた。得られた固相を、0.5mm 程度の粒径に粉碎し、再び、1200℃、 $-\log P_{O_2}=9.50$  の雰囲気のもとで、3日間加熱し、氷点に急冷した。

結晶構造解析に用いられた結晶の大きさは、 $0.13 \times 0.08 \times 0.004(\text{mm}^3)$ であった。28℃±1で測定された比重は、6.93であった。

決定された構造は、空間群、P6<sub>3</sub>/mmc に属する。 $-\text{Fe}_2\text{O}_{2.5}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{FeO}_{1.5}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_{2.5}$ を単位として、層状に配列された、繰り返し構造である。

図9に構造モデルを示す。R-因子は、0.072で

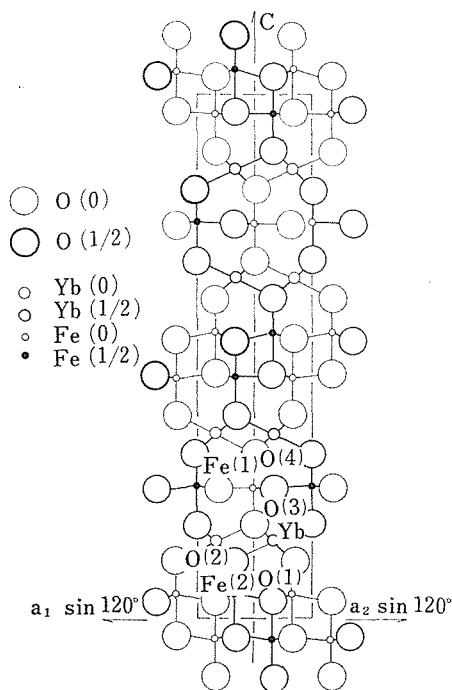


図9 Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造

ある。原子座標、原子間距離及び角度を、表8、表9に示す。

なお、Tm<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、及び Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> も同型であった。それらの格子定数を表7に示した。

### 9.3.4 (YbFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>・FeO(n=3, 4, 5, 6……) の結晶構造<sup>13,14)</sup>

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末をモル比3対4の割合で秤量し、メノウ乳鉢中で十分に機械的に混合し出発物質とした。約1グラムの計料を、鉄で飽和された40% Rh 60% Pt の合金製ルツボにみたした。約1650℃、炭酸ガス(99.99%)雰囲気発

表8 (Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)原子間距離と結合角

Yb—O(1)	3.27(3)
Yb—O(2)	2.26(1)
Yb—O(3)	2.23(1)
Yb—O(4)	2.90(1)
Fe(1)—O(3)	1.92(3)
Fe(1)—O(4)	2.01(1)
Fe(2)—O(1)	2.03(1)
Fe(2)—O(1 <sup>IV</sup> )	2.17(3)
Fe(2)—O(1)	1.93(3)
O(1)—O(1 <sup>IV</sup> )	2.75(4)
O(1)—O(2)	2.99(3)
O(2)—O(3)	2.85(3)
O(3)—O(4)	2.78(2)
O(2)—Yb—O(2 <sup>I</sup> )	100.3(7)
O(2)—Yb—O(3)	78.8(5)
O(3)—Yb—O(3 <sup>III</sup> )	102.1(8)
O(1)—Fe(1)—O(1 <sup>III</sup> )	118.0(5)
O(1)—Fe(1)—O(1 <sup>IV</sup> )	81.8(9)
O(1)—Fe(1)—O(2)	98.2(9)

対称操作は

(I) x, 1+y, z, (II) x, -1+y, z,

(III) 1+x, 1+y, z, (IV) 1-x, 1-y, z

表9 (Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 原子位置

原 子		x	y	z	$\beta_{11}$ 又は B	$\beta_{33}$
Yb	4 f	1/3	2/3	0.4180(1)	0.0059(5)	0.00152(3)
Fe(1)	2 b	0	0	1/4	0.017 (3)	0.00016(9)
Fe(2)	4 f	2/3	1/3	0.0432(2)	0.034 (3)	-0.00020(4)
O(1)	4 f	1/3	2/3	0.033 (1)	2.8 (6)	
O(2)	4 f	2/3	1/3	0.111 (1)	1.0 (3)	
O(3)	4 e	0	0	0.183 (1)	1.5 (4)	
O(4)	2 c	1/3	2/3	1/4	4.0 (10)	

陽イオンの異方的温度因子は  $\exp[-(h^2+hk+k^2)\beta_{11}-l^2\beta_{33}]$ .

中で、約30分間加熱し、氷点に急冷した。得られた試料は、金属光沢を有する板状結晶であった。計料を乳鉢中で粒状に粉碎し、そのなかから、任意に単結晶状の試料15ヶを顕微鏡下で採取した。得られた試料全てのワイセンベルグ写真が撮影さ

れたが、同一の回折図を示した。消滅則： $hkl$ 、 $-h+k+l \neq 3n$  をもち格子定数は、 $a=3.5(\text{\AA})$ 、 $c=60.8(\text{\AA})$ 、である。一方試料の一部を乳鉢中で十分に粉碎し、粉末X線回折図形を得た。それは、YbFe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の反射、上述の単結晶回折図に対応する反射及びそれ以外の反射を示した。

$a=3.490(\text{\AA})$ 、 $c=60.79(\text{\AA})$  を仮定して指数づけされた反射、及び  $a=3.503(\text{\AA})$ 、 $c=53.03(\text{\AA})$  を仮定して指数づけされた反射によって、ほぼ全ての粉末回折図形を満足させることができた。 $c$  一値及び消滅則より、前者は、(YbFeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•FeO、後者は、(YbFeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>•FeO 相と同定した。軸に直交した Fe<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub> 層、YbO<sub>1.5</sub> 層、及び FeO<sub>1.5</sub> 層の配列によって、(YbFeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeO 及び(YbFeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>FeO の構造を記述すると以下のとおりである。U、V 及び W によって上記の層を示す。(表10)

表10 (YbFeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeO と (YbFeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>FeO 化合物の構造

(YbFeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> FeO	
.....UVUVUWUVUVUWUVUVUWUVUVU.....	
c≐61 (Å)	
(YbFeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> FeO	
.....UVUWUVUVUVUWUVUVUVUVUWUVUV.....	
c≐53 (Å)	

表11 (YbFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>FeO 化合物の結晶形 (n=1, 2, 3, 4)

化合物	n	a (Å)	c (Å)	z	空間群	c/p	p*	u <sup>¢</sup>	v <sup>#</sup>	w <sup>\$</sup>
YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	3.455	25.05	3	R $\bar{3}$ m	2.09	12	3	0	3
Yb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2	3.476	28.43	2	P6 <sub>3</sub> /mmc	2.03	14	4	2	2
Yb <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	3	3.490	60.79	3	R $\bar{3}$ m	2.02 <sub>+</sub>	30	9	6	3
Yb <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	4	3.503	53.03	4	P6 <sub>3</sub> /mmc	2.04	26	8	6	2
.....										
YbFeO <sub>3</sub>		a = 5.231		4	Pbnm					
		b = 5.562								
		c = 7.569								

\* oxygen layer の数

¢ YbO<sub>1.5</sub> layer の数# FeO<sub>1.5</sub> layer の数\$ Fe<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub> layer の数

$\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Yb}_2\text{FeO}_7$ ,  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ , 及び  $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  の結晶学的データを表11に示した。

なお、高子解能電子顕微鏡の結果 ( $\text{YbFeO}_3$ )<sub>n</sub>  $\text{FeO}$  における n 値が 5, 6, 7, 8 及び 9 に対応する相の存在が確認された。

## 9.4 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の物性<sup>15)</sup>

### 9.4.1 序論

$\text{YFe}_2\text{O}_4$  は室温では  $R\bar{3}m$  の対称性をもつ層状化合物で、図8に示すような構造をとっている。Fe は酸素に 5 配位に囲まれた位置にあり、 $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$  は 1:1 と同数で、還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  では全く同じ種類の格子点に入る。磁性は極めて大雑把に言えば 250~200K あたりに臨界点をもつ反強磁性であるが以下に述べるような複雑な振舞いを示す。電気伝導は磁気的転移に伴って伝導度にとびが生ずる磁性半導体である。

この物質では磁性、電子伝導、結晶構造が特に密接に関連しており、電子分布が全てを定める特異な例となっている。

物性は正規組成のものと、やや還元されたものでは若干、異なった性質をもち、還元側のものは正規組成のもののもつ微細な構造をならしおわって一見単純な性質を示す。しかしその際でも単純な反強磁性体ではなく、磁場中冷却効果がきく寄生フェリ磁性をもつ二次元的磁性を示す。ここで寄生フェリ磁性というのは、このもののもつ特殊な弱い強磁性を示すために我々の造った言葉である。

この物性は全て解明し終った訳ではない。新物質は何時発見されるか判らず、発見されれば放置する訳にはいかない。このような新物質の物性研究は客員研究官白鳥を中心として外部の多くの研究者の協力の下に進められている。全貌が解明された訳ではないので、でき上がったものとして解説する訳にはいかない。以下に時間的发展の順序のまま、正規組成からずれたものの物性から報告していくことにする。

### 9.4.2 還元された $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の電気伝導

C 面でへき開された  $2 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  の直方体単結晶を用いて電気抵抗と磁性が測定された。単結晶はフローティングゾーン法で作成された。

4 端子法により C 面内の電気伝導度が測定され

た。電極には Au を蒸着し、導線を Ag ペーストでつけた。図10に電気抵抗の温度変化を示す。見かけ上の活性エネルギーは 0.25eV である。室温での比抵抗値は  $1 \Omega\cdot\text{cm}$  でマグネタイトのそれより 2 桁程度大きい。注意深く実験を繰り返しても磁気転移点 205K 及び 140K のところには何ら意味のある構造は見られなかった。C 軸方向へは大きな試料が得られなかったので詳しい測定は行っていないが、室温で C 面内より 1 桁大きい抵抗を示す。

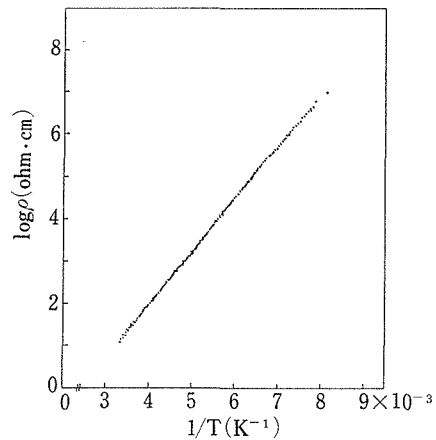


図10 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶の C 面での電気抵抗の温度変化

### 9.4.3 還元された $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の磁性：寄生フェリ磁性

磁化率の測定を 4.2K から 600K まで、磁気天秤及び振動マグネトメータにより行った。

図11に 9.5kOe の磁場中での磁化の大きさを示す。図11から判るように 10emu/g 以下の弱い強磁性的な大きさの磁化を示す。図11から直に判るとおりその振舞いは単純ではない。

磁場が C 面内に向けられた時には単純で、C 面内では異方性は見られず、磁場中冷却効果もなく 1 点鎖線で示すような磁化が得られる。後に説明するように、スピン軸は C 軸に平行である。

磁場が C 軸方向に向けられた時は複雑である。磁場をかけずに 4.2K まで冷やし、そこで 9.5kOe の磁場をかけ、温度を上げながら測定すると実線で示されるような磁化が得られる。140K あたりから急に大きくなり、次いで温度が上がるにつれ弱くなっていく。このあたりで磁気粘性が生じてい

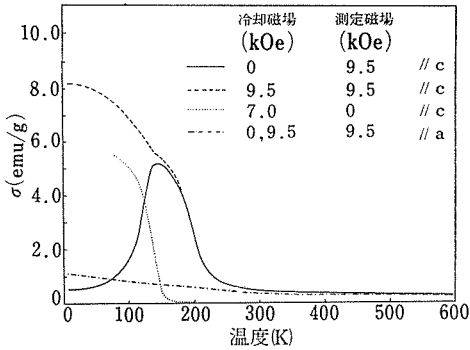


図11 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶の 9.5kOe での磁化の温度変化。実線は磁場零で冷却してから 9.5kOe かけ温度を上げていったもの。破線は 9.5kOe 中で冷却したもの。著しい磁場中冷却効果を示めている。点線はで冷却し、磁場零中 7 kOe で振動法で測定したもの。

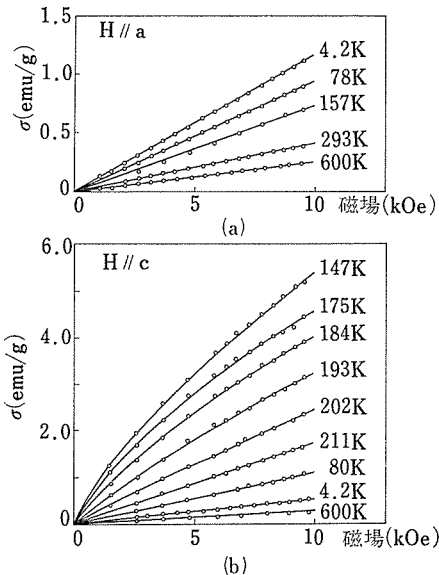


図12 磁化と磁場との関係。H//C軸の時中間温度でσはHに比例しない。還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶。

ることを後ほどもっと明瞭に示す。磁場 9.5kOe をC軸に平行にかけながら 4.2K まで冷やし、9.5 kOe 中での磁化を温度を上げながら測定すると破線で示したようになる。低温で大きな磁化が見られる。つまり磁場中冷却効果がある訳である。 $\text{CO}^{2+}$  のごとき異方性の大きなイオンを含む化合物でも、磁場中でのイオンの再配列に基づく磁場中冷却効果がみられ応用上重要な現象であるが、

この場合は当然  $\text{Fe}^{+2}$  が動くのではなく、電子が  $\text{Fe}^{+3}$  格子の上を拡散して再配列するものであろう。中で冷却し、振動法により外部磁場 0 中での磁化を測定すると点線で示されるように確かに c 軸方向に磁化が誘起されている。

この複雑な磁化過程は 3 つの温度領域に分けて考察される。210K より上の部分、210~140K の部分そして 140K 以下の部分である。

このことは磁化—磁場関係をみれば更に明らかである。図12(a)は磁場を軸に垂直にかけた場合であるが、磁化は磁場に比例し何の問題もない。ところが図12(b)に示すように c 軸方向にかけると、140~200K の領域では磁化は磁場に比例せず、時間変化すらみせる。その上下の温度領域では比例する。

### 常磁性領域 $T \leq 205\text{K}$

組成に依存するが、この場合は 205K 以上で常磁性である。帯磁率のみでははっきりしないが、メスbauer効果をみせると内部磁場が消えるからそうであることが判る。この領域での帯磁率の温度変化を図13に示す。添字の a は c 面内、添字の c は c 軸方向に磁場をかけた場合でフェリ磁性の特徴を示し、キュリーワイス側にある。 $\chi \propto C/$

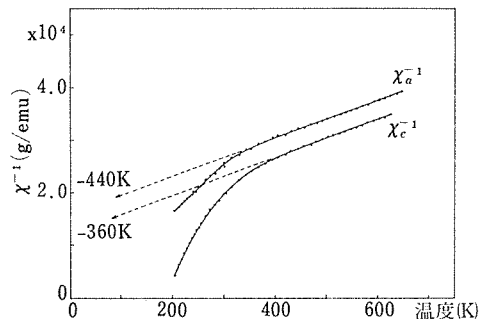


図13 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶の常磁性領域での帯磁率の温度変化。

$(T + \theta)$  の  $\theta$  は、c 軸方向で、 $-360 \pm 20\text{K}$ 、a 軸方向での磁気異方性は 80K と極めて大きく、イジングスピンのよい例である。このことは図14のトルク測定で一層明瞭であり、スピン容易軸は c 軸である。すなわち、スピンは c 軸方向に向いている。これは温度を変えても変わらないから、140 K 下でスピン軸が倒れるようなことは考えなくてもよい。常磁性領域から得られる情報としては、更に、両方向で有効磁気モーメントは  $5.4\mu_B$  であ

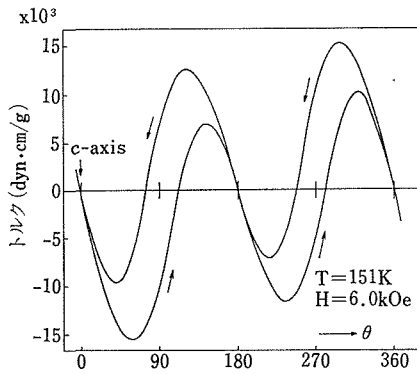


図14 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶のトルクの測定. c 軸がスピン軸である.

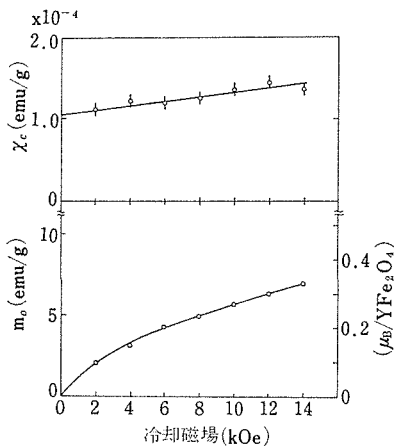


図15 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  単結晶の77Kでの冷却磁場と  $m_o$ ,  $\chi_c$  との関係.

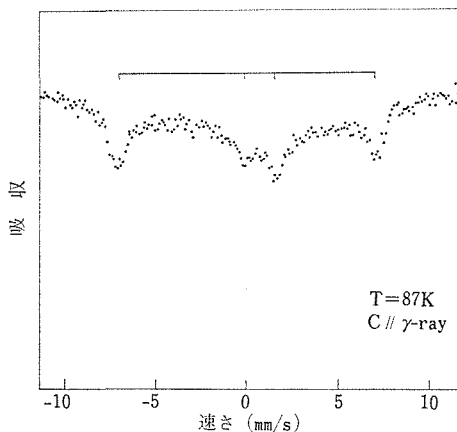


図16 還元された単結晶のメスバウアスペクトル.  $\gamma$  線はc軸に平行. 2番目と2番目が消失している.

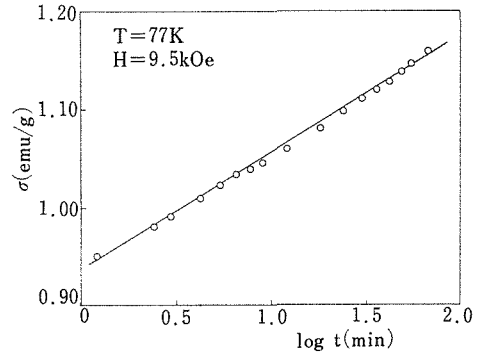


図17 還元された単結晶の磁気余効. たて軸原点は零ではない.

ることが判る.

これは  $\text{Fe}^{+2}$  ( $4.90\mu_B$ ) と  $\text{Fe}^{+3}$  ( $5.92\mu_B$ ) の平均値である. 還元された計料であることを考えると, 必ずしも簡単な結果ではない.

#### 磁場中冷却効果 $T \leq 140\text{K}$

$T \leq 140\text{K}$  の低温領域では, 磁化は

$$m_c = m_o + \chi_c H \quad \dots (25)$$

とかかれる.  $m_o$  はc軸方向の冷却中にかけられていた外部磁場の強さに依存する. 図15が $\chi_c$ と $m_o$ の冷却磁場依存性を示すが, この大きさは, 冷却速度にも依存する.

図15の場合77Kにまで冷却した77Kでの関係である. 図15の最強磁場14kOeでもまだ飽和していないが,  $m_o$  の大きさは4.2Kでほぼ $0.4\mu_B/\text{YFe}_2\text{O}_4$ である. この温度で磁化がc軸方向を向いていることは, 87Kでとったメスバウアー効果から明らかである. 図16は $\gamma$ 線を軸に平行に入射させた場合のスペクトルであるが, 2番目と5番目のピークが消失しているのがその証である.

見掛け上  $T \leq 140\text{K}$  では, 通常の測定時間では時間変化はないかにみえたが, 実は $T=78\text{K}$ でもまだ時間変化はみられる. 図17は78Kに達してから9.5kOeの磁場をC軸方向に掛けたものであるが, 磁化はヨルダン型の余効を示す.

#### 誘導磁化・時間変化の激しい領域

##### $140\text{K} \leq T \leq 205\text{K}$

この温度領域では磁化—磁場の関係は図12に示すように直線的ではなく, 通常の常磁性でもなければ強磁性でもない. 図14にみられるように180Kより下ではトルクに強いヒステリシスがみられる. この領域では, 温度に強く依存した緩和現象

がみられる。低温領域 ( $T \leq 140\text{K}$ ) では通常の測定時間ではみられないが、それでもなおかつ磁気余効のあることは既に述べた。しかし、この中間の温度領域と低温側とが単に便宜的に分けられたものでないことは、正規組成の  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の磁化の測定から判ってくる。

#### 9.4.4 還元された $\text{YFe}_2\text{O}_4$ のメスバウアー効果

図16に示したように還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の単結晶の  $c$  軸に平行に  $\gamma$  線を入射させた場合、87Kでは2番目と5番目が欠け、スピンの軸が  $C$  軸に平行であることを示している。図18(a)はほぼ正規組成に近い  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  粉末と還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  粉末の4 Kにおけるスペクトルを示す。両者では全く異なり、還元されたの吸収線は正規組成のそれに比して著しく広い。この差異について後ほど述べる。

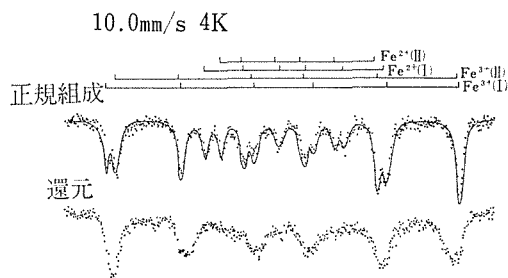


図18(a) 正規組成  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  と還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  粉末のメスバウアスペクトル。  $T = 4\text{K}$

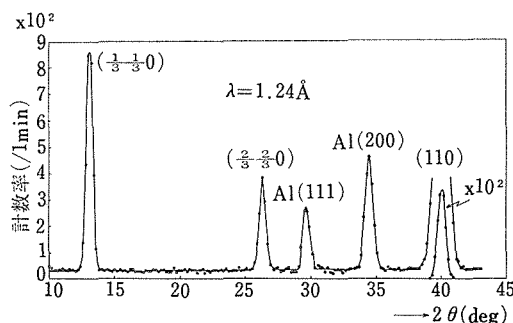


図18(b) 室温での両者のメスバウアスペクトル。

図18(b)にネール点より上の室温での両者のスペクトルを示す。

図19にメスバウアスペクトルから出した内部磁場の温度変化を示す。正規組成のものの低温相と高温相の内部磁場の温度変化の様子は大いに異なる。×印は還元されたものの値である。還元さ

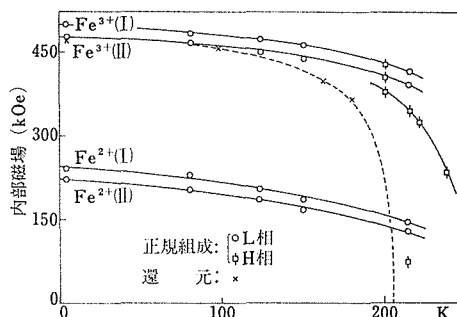


図19 メスバウアスペクトルから出した内部磁場の温度変化。×印は還元されたもの ○印は正規組成低温相。◇は高温相。

れた試料ではネール点直下のスペクトルの温度変化をみると、内部磁場零の吸収線と思われるものが存在する。

#### 9.4.5 還元された $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の中性子線回折

還元された単結晶での中性子線回折パターンを図20に示す。 $\frac{1}{3}(110)$ ,  $\frac{2}{3}(110)$ が磁気回折線とその強度の温度変化を図21に示す。図20は78Kにおけるパターンであるが4.2Kでも同じで、これ以外の新しい回折線は生じない。この磁気回折線の著しい特徴は  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  スキャンを行うと、図22から判るように  $c$  軸方向に構造のない様な強さの回折ラインが出てくることで、回折スポットにならない。つまり  $c$  軸方向には磁気的には全く無秩序である。これは還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の最も大きな特徴で、スピンは  $c$  面内のみで規則正しく配列しているように見える。ただしこのことと、軸方向に磁気的相互作用がないということとは直には結びつかない。なお  $(100)$  ゾーンには回折

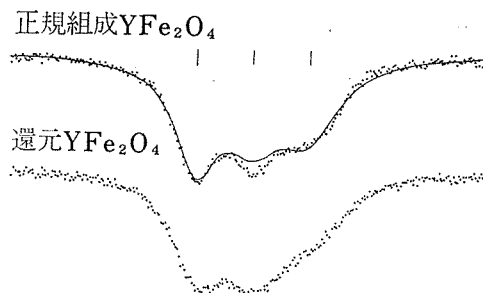
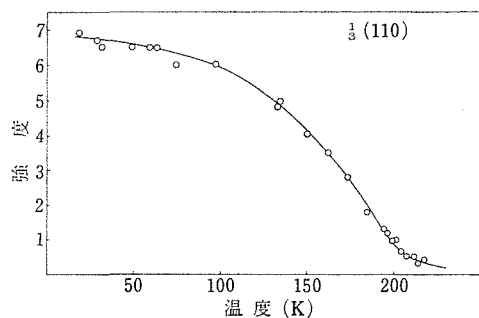
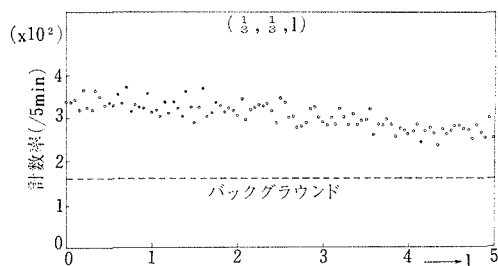
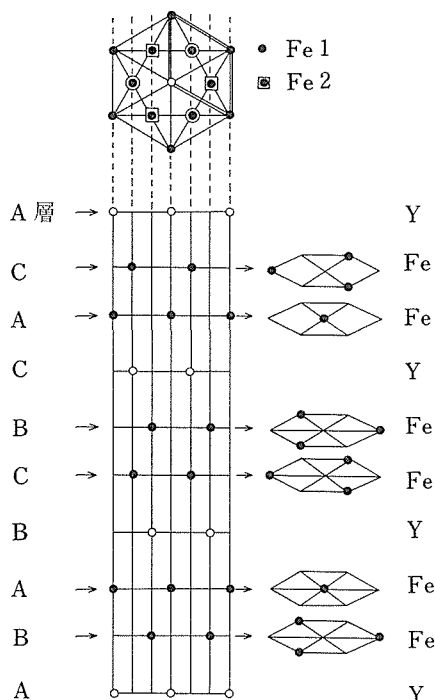


図20 還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の中性子回折、 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  が磁気的回折線。  
 $T = 77\text{K}$

図21 図20の  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  の強度の温度変化.図22 図20の  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, l)$  の  $l$  を零から変化させていったもの.  $l$  をかえても強度にほとんど変化がなく, 特別な構造もみつからない. 即ちブラッグラインである.図23 本文の計算は2重線で示された単位胞をとっている. 酸素ぬきの  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の構造.

線は見つかっていない.

白鳥によれば, このような磁気構造は以下の如くに説明される. 図23のごとくに単位胞をとる. 原子1は  $(0, 0)$  原子2は  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$  に位置している. 磁気エネルギーが負で絶対値極大となる解を求めることになる.

$$-E = \sum_{i,j,l,m} J_{ijlm} \vec{S}(\vec{R}_{il}) \cdot \vec{S}(\vec{R}_{jm}) \quad \dots\dots(26)$$

$$= \sum_{\vec{R}} \sum_{l,m} J_{lm}(\vec{R}) \vec{S}_l(\vec{R}) \vec{S}_m(-\vec{R}) \quad \dots\dots(27)$$

$$\text{ここで } \vec{R} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* \quad \dots\dots(28)$$

$$J_{lm}(\vec{R}) = \sum_{ij} J_{ijlm} \exp(i\vec{k}(\vec{R}_{il} - \vec{R}_{jm})) \quad \dots\dots(29)$$

$$\vec{S}_l(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \vec{S}(\vec{R}_{il}) \exp(-i\vec{k}\vec{R}_{il}) \quad \dots\dots(30)$$

したがって

$$\begin{pmatrix} J_{11} & J_{22} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} \quad \dots\dots(31)$$

の最大固有値を求めればよい.  $J_{11} = J_{22}$   $J_{21}^* = J_{12}$  で

$$\lambda(k) = J_n(k) + |J_{21}(k)| \quad \dots\dots(32)$$

を考えればよい.

$$J_{11} = J_{22} = 2J_2 [\cos(2\pi H) + \cos(2\pi K) + \cos\{2\pi(H+K)\}] \quad \dots\dots(33)$$

$$\equiv J_2 y$$

$$J_{12} = J_1 [\exp\{2\pi i(2H/3 + K/3)\} + \exp\{2\pi i(-H/3 - 2K/3)\} + \exp\{2\pi i(-H/3 + K/3)\}] \quad \dots\dots(34)$$

で

$$\lambda(k) = J_2 y \pm J_1 \sqrt{3 + y} \quad \dots\dots(35)$$

$y$  の変域は  $-3$  から  $+6$  まで.

$J_2 > 0$  (強磁性) ならば  $H = K = 0$  で  $\lambda$  最大.

$J_2 < 0$  (反強磁性) ならば

$$d\lambda/dy = 0 \quad \dots\dots(36)$$

から

$$y = \frac{J_1^2}{4J_2^2} - 3 \quad \dots\dots(37)$$

$y$  の変域内で  $d^2\lambda/dy^2 < 0$  であるから求める最大値は上式で与えられる. したがって,  $|J_1|$  が

$|J_2|$  より充分小さければ  $H=K=\frac{1}{2}$  の時  $y=-3$  であるから、 $H=K=\frac{1}{2}$  の状態が基底状態になりうる。結局 3 枚周期の正弦関数的なスピンの配列が期待される。

#### 9.4.6 還元された $YFe_2O_4$ の物性

この系は  $Fe/O$  が  $1/2$  ではなく、 $1/1.97$  程度にまで還元されている可能性がある。どの位置の酸素が抜けているのかは判らないが、この為  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  は  $1/1$  ではなく  $1.27/1$  程度になっている可能性がある。つまり  $Fe^{+2}$  と  $Fe^{+3}$  が  $1:1$  に分布してつくるハチノス状の格子には  $Fe$  イオンの 10% 程度の電子がばらまかれている。10% 程度の局在した電子がランダムにばらまかれても金属的な伝導は期待されないから、このものの半導体性は不思議ではない。むしろ電荷スクリーンの為、電子は酸素欠陥の最近接  $Fe$  イオンの上に局在していると考えられるのが自然であろう。このような大量の余分な電子がランダムに分布して（酸素欠陥が規則的に整列しているとは思えない。X線では 78K でも室温と同じ構造をとっている）本来の微細構造をこわしている可能性がある。

この系について磁場冷却効果があり、スピン軸は  $c$  軸に平行で、寄生フェリ磁性を示し、 $C$  面内の 2 次元的な磁気構造をとっていることをこれまで述べた。

この系の上述した特徴は、おおまかに、次のように説明される。分子場近似を用い、微細構造は考えない。又  $Fe^{+2}:Fe^{+3}$  は  $1:1$  であると仮定する。実際にはそうでないからこそ上述の特徴が出る訳であるが、この  $1:1$  からのずれにより破壊され平均化された系がこれからのべるような系であろうと考える訳である。

以下のモデルは白鳥による。 $YFe_2O_4$  は反強磁性体で、 $Fe^{+2}$ 、 $Fe^{+3}$  は結晶学的には等価な格子点にばらまかれ、外部磁場にたすけられて、それぞれことなる部分格子に入ろうとする。これにより、弱い磁化が生ずる。高温ではエントロピー項がきいてランダムな分布になろうとする。さて、相互作用としては磁氣的相互作用のみ考え、イオン間のクローン相互作用は考えない。また部分内での交換相互作用は、部分格子間の交換相互作用より充分小さいとする。又、スピンはイジングスピンとして取り扱う。このような仮定のもとで分

子場は

$$H_3^\pm = \lambda_{3-3} \frac{1 \mp x}{2} \cdot g_3 \mu_B < S_3^\pm > + \lambda_{3-2} \cdot \frac{1 \pm x}{2} \cdot$$

$$g_2 \mu_B < S_3^\pm > \pm H_{ext} \quad \dots\dots(38)$$

$$H_2^\pm = \lambda_{2-3} \frac{1 \mp x}{2} g_3 \mu_B < S_3^\pm > + \lambda_{2-2} \cdot \frac{1 \pm x}{2} \cdot$$

$$g_2 \mu_B < S_2^\pm > \pm H_{ext} \quad \dots\dots(39)$$

とあらわされる。 $x$  は土部分格子への  $Fe^{+2}$ 、 $Fe^{+3}$  の分布の長距離秩序度で、 $x=0$  なら同じように分布し、 $x=1$  なら片方に  $Fe^{+2}$  が片寄ることになる。 $\lambda_{2-3}$  は分子場係数である。 $< S_i^\pm >$  は

$$< S_i^\pm > = \frac{1}{2} \tanh(g_i \mu_B H_i^\pm / 2kT) \quad \dots\dots(40)$$

である。全自由エネルギーは

$$F = F_{MAG} + F_{MIX} \quad \dots\dots(41)$$

ここで  $F_{MAG}$  は  $H^\pm$  が求まれば

$$\begin{aligned} F_{MAG} = & -N \cdot kT \left\{ \frac{1+x}{2} [2 \cosh(g_3 \mu_B H_3^+ / 2kT)] \right. \\ & + \frac{1-x}{2} \log[2 \cosh(g_2 \mu_B H_2^+ / 2kT)] \\ & + \frac{1-x}{2} \log[2 \cosh(g_3 \mu_B H_3^- / 2kT)] \\ & \left. + \frac{1+x}{2} \log[2 \cosh(g_2 \mu_B H_2^- / 2kT)] \right\} \quad \dots\dots(42) \end{aligned}$$

$F_{MIX}$  はエントロピー項で

$$\begin{aligned} F_{MIX} = & N \cdot kT \{ (1+x) \log[(1+x)/2] \\ & + (1-x) \log[(1-x)/2] \} \quad \dots\dots(43) \end{aligned}$$

ここで  $N$  は  $Fe^{+2}(Fe^{+3})$  の数である。 $F$  を最小にする  $x$  をみつければよい。

図24は、このようにして得られた解の 1 例で磁化曲線を計算したものである。

条件は  $g_2=8.0$ 、 $g_3=10.0$ 、 $\lambda_{2-2}/\lambda_{3-3}=0.625$ 、 $\lambda_{2-3}/\lambda_{3-3}=1.53$  である。ネール温度は

$$\begin{aligned} kT_N = & \frac{\mu_B^2}{16} \{ \lambda_{3-3} \cdot g_3^2 + \lambda_{2-2} \cdot g_2^2 \\ & + \sqrt{4(\lambda_{2-3} g_2 g_3)^2 + (\lambda_{3-3} g_3^2 - \lambda_{2-2} g_2^2)^2} \} \quad \dots\dots(44) \end{aligned}$$

であらわされる。この図24を実験値図12と比較すれば、電子の移動する領域での様子がよく再現されていることが判る。このモデルは分子場近似によるものであるからこれ以上に立ち入った話をす



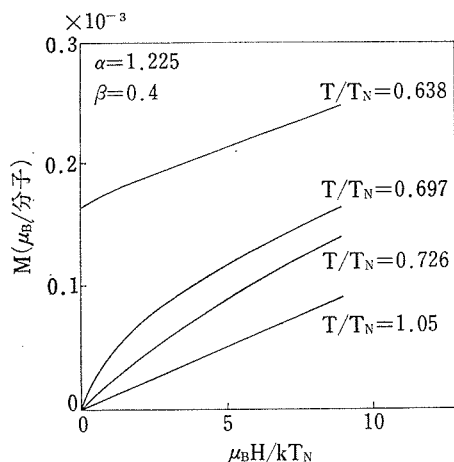


図24 分子場近似による解の1例。中間温度領域での磁化曲線の曲がりをよく再現している。

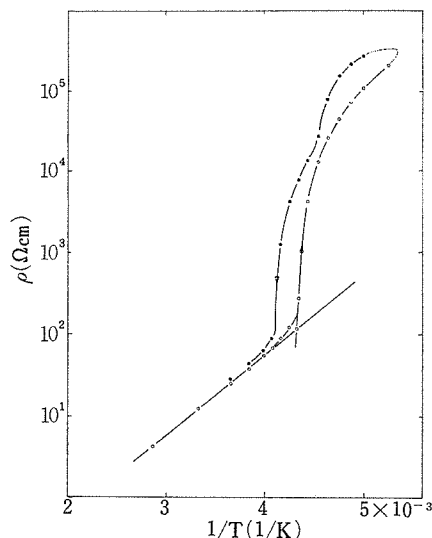


図25 正規組成の  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  焼結体の電気抵抗の温度変化。図10と比較すると差異が著しい。  $T_N$  は試料により変化する。

る訳にはいかないが、還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の磁性の大事な点を説明し得るようである。

#### 9.4.7 正規組成 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の電気伝導

図25に焼結体の電気抵抗の温度変化を示す。測定は青学大秋光研で行なわれた。これからみると明らかなように、当初予想していたように、磁気転移と伝導には著しい相関があり、ネール温度と覚しき温度より下で電気抵抗は急激に大きくなる。但し  $T_N$  は還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の205Kに比して著しくなり、約240Kである。温度リレキが著しく、又、 $T_N$  より下にもう1段相変態があることを示唆している。試料が完全に正規組成であるとは言い難いから、 $T_N$  で不連続的に抵抗が2桁以上大きくなるというよいであろう。又、磁化の温度変化、結晶構造の変化から190~220Kでもう1段相変態があることが判るから、抵抗はここでも1桁以上大きくなるものと思われる。図25から判るように室温での比抵抗値は、不正規組成の単結晶のc面内のそれとほとんど同じ大きさで  $10\Omega\text{-cm}$  程度である。-20℃のあたりで2桁以上抵抗に変化があるから何等かの応用も期待される。高温側での活性化エネルギーは0.2eVで、還元されたものとあまりかわらない。

正規組成の  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  では、還元されたものに比し、電子の移動が著しく妨げられているものが特徴である。

#### 9.4.8 正規組成 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の結晶変態

粉末  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の室温、222K、77Kでの晶系は表12に示めされるように解折される。体積が低温になる程大きくなり、オーソロムビックからモノクリニック、トリクニックへと移っていく。より方向性をもつ結合が生ずれば、体積も一般に増加するから、この結果に不思議はないが、この結晶変態が、電子の運動とどのように結びつくのかは明らかではない。電気抵抗の値のみからみると、 $T_N$  で2桁小さくなるが、中間領域では電子拡散はまだ還元されたものの中間領域のそれとあまりかわらないから、電子拡散は無視し得ないかも知れない。但し磁氣的にみると、これは否定さるべきであろう。

表12 正規組成  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の構造

	300K	222K	77K
a	3.513	3.534	3.574
b	6.085 = $\sqrt{3}$ a	6.072	6.094
		= 0.992 $\sqrt{3}$ a	= 0.984 $\sqrt{3}$ a
c	24.779	24.771	24.505
$\alpha$	90°	90°	89.83°
$\beta$	90°	89.54°	88°82
$\gamma$	90°	90°	90.30°
V	529.66Å <sup>3</sup>	531.47	533.56

### 9.4.9 正規組成 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の磁性

還元されたものと異なる点がある。しかもそれが還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の最大の特徴であったから話は簡単ではない。測定は東北大中川研で行なわれた。

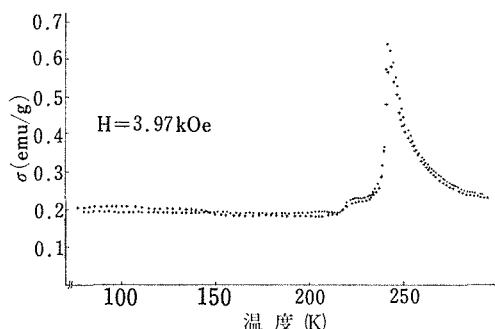


図26 正規組成  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  焼結体の磁化の温度変化。測定磁場=3.97kOe.●7.49kOe 中で冷却 ×零磁場で冷却

まず磁場中冷却効果が認められない。図26は3.97kOe中での磁化の大きさを測定したものであ

るが、7.49kOeの磁場中冷却はほとんど何の変化も与えない。又このデータは多結晶体のそれであるが、そのことを考えても、還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  のそれに比して磁化は小さい。還元された  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  のa軸方向に磁場をかけた場合に匹敵する程度の大きさである。つまり電子の移動によって生ずると思われた大きな磁化が消失してしまった。

それと関連して、寄生フェリ磁性が消失した。その点では話は簡単になったようにみえるが、これは、単純なる反強磁性体のものとは明らかに異っている。～242Kが  $T_N$  と思えるが、 $\chi$  はここで発散するかにみえる。そして  $T_N$  より低温で急激に小さくなって一定になるようにみえる。更に220Kあたりでもう一段小さくなり、ほぼ一定の温度変化のない値を示す。メスbauer効果でも低温領域では内部磁場がほぼ一定であるが中間領域で大きな温度変化を示し、交換相互作用が低温側で大きくなることを示している。このことと帯磁率が小さくなることは矛盾しない。

表13  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の物性のまとめ

	正 規 組 成			還 元	
	$T > T_N$	$T_N > T > T_S$	$T_S > T$	$T > T_N$	$T_N > T$
構 造	六方晶	単斜晶 C軸が[1,1]方向に傾く	三斜晶 C軸が[1,0]方向にも傾く	六方晶 ( $R\bar{3}m$ )	Feの位置は1種. 対称性変化なし
磁 性	常磁性 $T \rightarrow T_N$ で $\chi \uparrow$	$\chi$ 寄生フェリ磁性なし $\chi$ の温度変化なし( $T_S$ 以下で小さくなる)		常磁性 異方性大 $T_N$ で $\chi$ 発散	寄生フェリ磁性 140K を中心に磁気粘性大
中性子		ブラッグ・ラインに構造がでる。(1/2, 1/2, 3/4) 付近など	$T_S$ 以下で新しい回折線が現われる。(多結晶)		(1/2, 1/2, 0) などにブラッグ・ライン 4.2K でフェリの証拠なし
メスbauer	$T \geq 350\text{K}$ で $\text{Fe}^{+2}$ - $\text{Fe}^{+3}$ の区別が消える	シャープな2種類 ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) とブロードな $\text{Fe}^{3+}$ . ブロードな $\text{Fe}^{2+}$ は見えない 内部磁場の温度変化大	シャープな4種類 $\text{Fe}^{3+} \times 2 + \text{Fe}^{2+} \times 2$ とと思われる 内部磁場余り変らず		吸収線の幅が広い・ $T_N$ 直下でパラ的な吸収がある様に見える
電気抵抗		$T_N$ で約2桁とぶ(多結晶)	$T_S$ でも約2桁とぶ(多結晶. 抵抗値が大きいために測定困難)	300～120Kで全く異常なく、～0.25eVの活性化エネルギーで表わせる。 c面内の方が1桁以上抵抗が低い	

#### 9.4.10 正規組成 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ のメスバウアー効果

測定はお茶の水女子大田中研で行われた。図8(a)は78Kでの粉末のスペクトルを示すが、還元されたものに比して、吸収線は鋭く試料がより正規組成に近づいたことが明らかである。低温領域では  $\text{Fe}^{+2} \times 2$  組,  $\text{Fe}^{+3} \times 2$  組の吸収線がみえる。図19に示すように、低温変態温度以下では内部磁場の温度変化は小さい。

中間温度領域では鋭い  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  の2種類とでブロードな  $\text{Fe}^{3+}$  に分解できる。この温度領域では内部磁場の温度変化は大きい。

常磁性領域では、350Kより上で  $\text{Fe}^{+2}$  と  $\text{Fe}^{+3}$  のスペクトルが電子交換により融合する。これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に比して高い温度で起こるから、電子の易動度は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりかなり小さいものと思われる。

#### 9.4.11 正規組成 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ の中性子回折

測定は青山学院大秋光研で行われた。粉末試料で中性子回折を行った。還元された試料では( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0)などにブラッグラインがあることが最大の特徴であった。ブラッグラインというのは回折波がスポットにならず線状になることがあるが、これはc方向へ磁気的な構造がなく、完全にランダムであることを意味する。

つまりc面内で3枚周期の2次元構造を持つものと思われた。これに対し正規組成の  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  では、このブラッグラインに( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$ )附近などに構造が出た。つまり、2次元性は崩れたことになる。温度は中間領域である。又低温領域では更に新しい回折線が出た。

#### 9.4.12 $\text{YFe}_2\text{O}_4$ のまとめ

以上に詳しくのべて来ように  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  について、まだ全てを説明しうるだけ研究が進んでいないが、磁性と伝導性と結晶構造変化の全てが同じような重みで効いてくる複雑な系であることが判る。そして、独特の寄生フェリ磁性を示したり、250Kあたりに電気抵抗のとびがあったり、電子拡散に基づく磁場中冷却効果を示したり、更には2次元磁性を示したり、極めて魅力的な性質を持っている。この研究を進めるにあたって最大の

困難さは極めて純度、完全度のよい単結晶を如何にしてつくるかという点にある。それが得られれば全ての問題は解決に向かう。そして、この系は、イオン結晶の結合状態にあらわれる各種の困難な問題を全部背負っているよい舞台である。最後にこれまでに判った性質を表13にまとめて示す。

#### 参考文献

- 1) N. Kimizuka and T. Katsura: Bull. Chem. Soc. Japan **47** 1801(1974).
- 2) T. Sugihara, N. Kimizuka and T. Katsura: ibid **48** 1806(1975).
- 3) N. Kimizuka and T. Katsura: J. Solid. State. Chem. **13** 176(1975).
- 4) N. Kimizuka and T. Katsura: ibid **15** 246 (1976).
- 5) T. Katsura, K. Kitayawa, T. Sugihara and N. Kimizuka: Bull. Chem. Soc. Japan. **48** 1809 (1975).
- 6) T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama, T. Sugihara and N. Kimizuka: J. Solid State Chem. **23** 43 (1978).
- 7) N. Kimizuka, Y. Sasada and T. Katsura: Solid State Commun. **15** 1321(1974).
- 8) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura: Z. Krist. **141** 314(1975).
- 9) I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura: Mat. Res. Bull. **11** 637(1976).
- 10) N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada and T. Katsura: Solid State Commun. **15** 1199(1974).
- 11) K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura: Z. Krist. **143** 278(1976).
- 12) T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama, T. Sugihara, and N. Kimizuka: J. Solid State Chem. **23** 43(1978).
- 13) N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada and T. Katsura: Acta. Cryst. **B32** 1620(1976).
- 14) Y. Matsui, K. Kato, N. Kimizuka and S. Horiuchi: (印刷中)
- 15) T. Sugihara, K. Shiratori, I. Shindo and T. Katsura: J. Phys. Soc. Japan. **45** 1191(1978).

## 10. $H_xReO_3$ の合成と物性

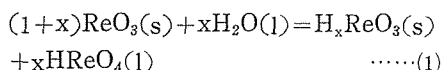
### 10.1 合成

#### 10.1.1 序論

雪野, 君塚は  $H_xReO_3$  を発見した.  $H_xWO_3$  が既に知られていることを考えると構造上は別に目新しいことではないが, このような組成のものがこれまで報告されていなかったという点で新物質といえる.

#### 10.1.2 $H_xReO_3$ の合成<sup>1,2,3)</sup>

$ReO_3$  は, 室温下, 大気中で安定な化合物であると考えられていたが, その微粉末は, 容易に大気中の水分と反応して,  $H_xReO_3$  と  $HReO_4$  とを生ずることがわかった.

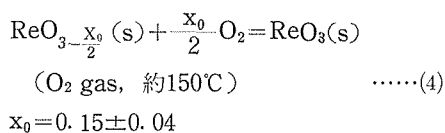
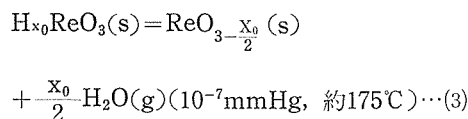
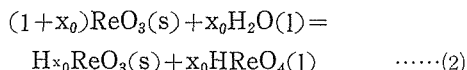


$Re_2O_7$  を還元して得られた  $ReO_3$  粉末をメノウ乳鉢中, 四塩化炭素の下で, 約2時間充分に粉砕した. 得られた試料を大気中, 230℃で3日間加熱した. 500mlの蒸留水中に精秤された数グラムの  $ReO_3$  を投入し, 沸とう状態に維持した. 室温に冷却後, 液相のpHを測定した. 著るしい酸性を示した. 約1週間, 沸とうを継続したが, pHの変化は認められなかった. 液相を取り出し, アンモニア水と反応させると, 白色の沈殿を生じた. この白色沈殿物は, その粉末X線図形によって,  $NH_4ReO_4$  と同定された.

一方, 沈殿している固相は, 黄金色を呈し, 大気圧下で, 数十度に加熱されるともとの  $ReO_3$  に復帰する.

約 $10^{-7}$ mmHgの減圧下で, 室温から約330°に至るまで, 10℃/minの速度で, 固相を加熱し, 重量変化, 気圧の変化を測定し, 更に, 固相から脱離して生じた気相中の分子種を四重極マス・フィルターによって, 同定した. 175℃で, 急激にガス相が生じ, その分子種は,  $H_2O$ であった. 残った固相の粉末X線回折図形は, 出発物質の  $ReO_3$  の示す格子定数の2倍の長周期をもつことを示した. 更にこの固相は, 酸素ガス中で, 約

200℃に至るまで加熱すると, 重量増を示した. 結局, 以上の反応は, 次の化学反応式によって定量的に説明することが可能となった.



なお,  $H_xReO_3$  の粉末X線図形は, orthorhombic system として指数づけされた. その格子定数は,  $a=3.7700 \pm 0.0002$  (Å),  $b=3.7434 \pm 0.0002$  (Å),  $c=3.7056 \pm 0.0002$  (Å) である. 出発物質の  $ReO_3$  の格子定数は,  $a=3.7477 \pm 0.001$  (Å) の cubic system である.  $H_xReO_3$  を,  $N_2$  気流中, 150℃に加熱しても, 何らの化学反応は見られなかった. 塩酸, 硫酸には不溶であり, 硝酸には, 極めて容易に溶解する.

### 10.2 物性

#### 10.2.1 $D_xReO_3$ の中性子回折<sup>4)</sup>

$H_xReO_3$  中のHの位置を知るために, 中性子線回折を行った. 中性子線回折にはHは適していないから重水素Dを使った. 試料は  $D_2O$  中で  $ReO_3$  を煮沸して作った. その方法は  $H_xReO_3$  を作るのと同じである. ただ  $D_2O$  は高価であるから,  $DReO_4$  がとけこんだ水溶液は蒸留することにより  $D_2O$  を回収した.  $D_2O$  の純度は99.5%である.  $x$  は0.1~0.3であろうと思われるが分析はしていない. 得られた  $D_xReO_3$  約20grを東北大核理工研パルス中性子源により粉末回折を行った. 測定温度は78Kである.

目的はDの位置を知ることであったが, 実際には得られたのは  $D_xReO_3$  の  $ReO_3$  格子の構造であ

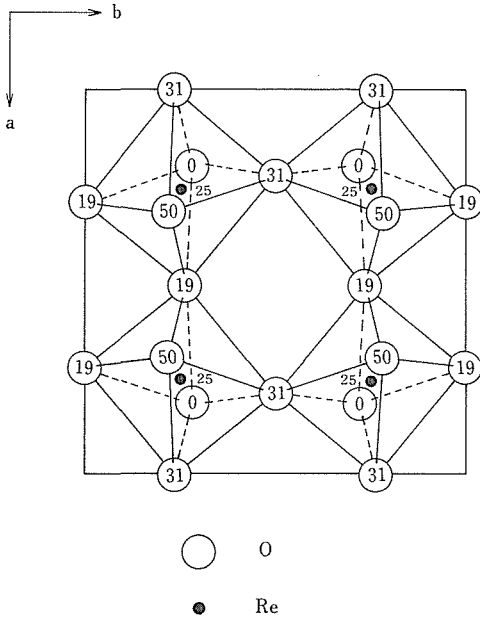


図1  $D_x\text{ReO}_3$  の構造: Re (0.25, 0.25, 0.25),  $\text{O}_1$ (0, 0.232, 0.311),  $\text{O}_2$ (0.284, 0, 0.193),  $\text{O}_3$ (0.193, 0.277, 0) 単位胞の一部を示す。

る。その結果を図1に示す。

$\text{ReO}_3$  8面体が回転して,  $\text{H}_x\text{WO}_3$  の時と同様な構造をつくっている。電子線やX線の回折図形上に現われる  $\langle 100 \rangle$  方向へのストリークはこのような回転に伴う格子間隔の変調によるものである。

このような8面体の回転は水素が周囲の酸素を引き寄せたために起こったものであろう。つまり、水素は1個の酸素とOHボンドを作っているのではなく、酸素のつくる面上に拡がって存在していて、その正電荷により負の酸素をひきよせているのであろう。したがって、このようなプロトンと格子振動の結合は強いものと思われる。しかも、この格子振動は、ソフト化する傾向のある特定のモードである。

### 10.2.2 $\text{H}_x\text{ReO}_3$ のX線回折<sup>1)</sup>

$\text{H}_x\text{ReO}_3$  のX線による構造解析が行われた。試料は,  $\text{H}_{0.15}\text{ReO}_3$ ,  $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$ ,  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  粉末である。水素が入ると  $\text{ReO}_3$  の立方格子は菱面体格子になる。その格子定数を表1に示す。水素の含有量に対して単位胞体積をプロットすると図2のようになって、 $x \approx 0.3$  のあたりで最小になる。

表1  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  の格子定数(室温)

x	0	0.15	0.29	0.39
a	3,7477Å	3.7700	3.7695	3.7711
b	"	3.7434	3.7365	3.7444
c	"	3.7056	3.7023	3.7028

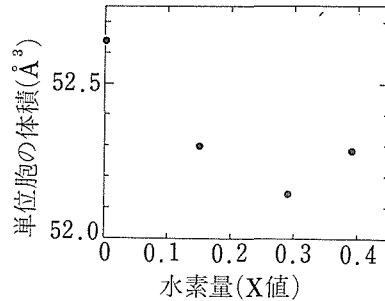


図2  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  の単位胞体積のx依存性

体積が減るのは水素が負で、体積が増えるのはHが正になる場合という水素化合物の通則は成立しているとは思えない。

水素が入ると、立方格子が歪むだけでなく、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  の新しい回折線が出て、倍周期の超格子ができていていることを示している。

### 10.2.3 $\text{H}_x\text{ReO}_3$ の電子線回折<sup>2)</sup>

電子線はX線よりもプロトンに敏感であるから  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  の超格子点が出やすい。X線的には綺麗な  $\text{ReO}_3$  でも電子線的には超格子点が出る場合がある。しかし数日以上空気中で  $230^\circ\text{C}$  で加熱した  $\text{ReO}_3$  では電子線でも出なくなるから、この超格子は  $\text{ReO}_3$  固有のものではなく、Hによるものである。回折像に  $\langle 100 \rangle$  方向に伸びるストリークが出る。この  $\langle 100 \rangle$  方向の格子間隔の変調は酸素の変位に伴うものであろう。

### 10.2.4 $\text{H}_x\text{ReO}_3$ 中のプロトンの運動<sup>3)</sup>

$\text{ReO}_3$  構造はトンネル構造があるのが特徴で、これが全部詰まるとペロブスカイト型になる。一部アルカリ金属元素で埋められたものが、ブロンズ型化合物である。 $\text{ReO}_3$  は容易に酸化したり、真空中では  $400^\circ\text{C}$  以下で分離したりするために、融点の高い金属とブロンズをつくるのは困難で、普通高圧下で分解を防ぎながら行う。

しかし、水素の場合は別である。これから述べるように、水素の  $\text{ReO}_3$  中での運動の活性化エネ

ルギーは小さく、室温ではプロトンは水中のプロトン程度に動いていると思われるので、表面における反応を利用して、容易に  $H_xReO_3$  を作ることができる。そのつくり方は他の項で説明した。

化合物中の水素の挙動は、種々の点から明らかにされることが望ましい。それはまず水素の関与する表面での分子反応に直接関係する。また電子は伝えないがプロトンは容易に伝えるような固体があれば大変なものであろう。

更に多くの水素化合物は水素貯蔵器として重要で、軽くするため多くの金属が試みられているが、そのデータは金属に限られている。化合物は金属に比して余計な元素まで抱えこんでいるから密度の点からいって問題外と思われるが、基礎的なデータがそろい始めると別の発展もあり得る。

プロトンの運動は、マクロに調べることに、NMR や中性子を使ってミクロな方法で調べるやり方とあり、その両方がうまく接合しなければならぬ。我々は実験手段の点から、以下に述べるようなNMR法による研究を行った。実験は筑波大長沢研において田原氏により行われた。

#### 試料及び実験方法

試料は3種類作った。 $ReO_3$  を水中で煮沸して作ったもので、 $\#1$  は  $ReO_3$  を  $240^\circ C$  40時間空气中熱処理後、600cc の蒸留水に、16.2g 投入して煮沸したもので上澄液のpHは4.90から1.55に変化した。これから推定した  $x$  の値は0.32で、真空中の加熱による重量変化から求めた  $x$  は0.29である。すなわち  $\#1$  は  $H_{0.29}ReO_3$  である。真空中で  $230^\circ C$  から  $350^\circ C$  にかけて加熱することにより、格子中のHは、格子から酸素を奪い  $H_2O$  となって出てくる。 $\#2$  は煮沸途中で何回か  $H_2O$  を取り換えたもので、重量変化から  $x=0.39$  である。つまり  $\#2$  は  $H_{0.39}ReO_3$  である。 $\#3$  は  $\#1$  をデンケータ中に約3ヶ月放置して得られたもので、 $x=0.03$  である。

実験結果—プロトンの運動の活性化エネルギー

図3は  $\#1$   $H_{0.29}ReO_3$  の FWHM  $\delta H_{1/2}$  の温度変化を示したもので1つの活性化エネルギーでかける。図4は  $\#2$   $H_{0.39}ReO_3$  の FWHM  $\delta H_{1/2}$  を示したもので2段階の温度変化を示す。温度が上がるとプロトンが運動して幅の尖鋭化が起こる。ジャンプの時間(相関時間  $\tau_c$ )  $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT)$  を

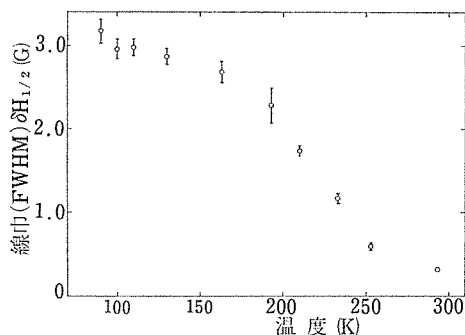


図3  $H_{0.29}ReO_3$  のHのNMR吸収線幅(FWHM)  $\delta H_{1/2}$ の温度変化

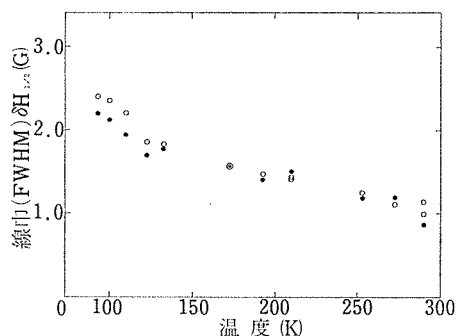


図4  $H_{0.39}ReO_3$  のHのNMR吸収線幅(FWHM)  $\delta H_{1/2}$ の温度変化

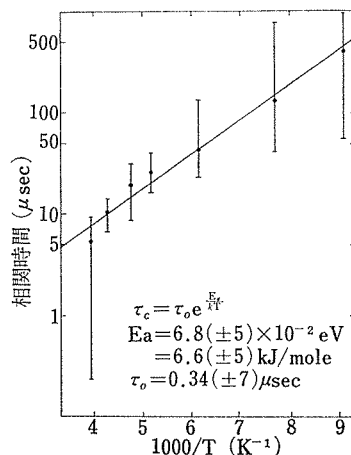


図5  $H_{0.29}ReO_3$  の線幅の温度変化が、1つの活性化エネルギーでかけることを示す

アーレニウスプロットしたものが図5で、これから  $\#1$   $H_{0.29}ReO_3$  のジャンプの活性化エネルギーは  $0.068 eV = 6.6 kJ/mole$  と極めて小さいことが判る。 $\tau_0$  は  $3.4 \times 10^{-7}$  秒である。 $\#2$   $H_{0.39}ReO_3$  の

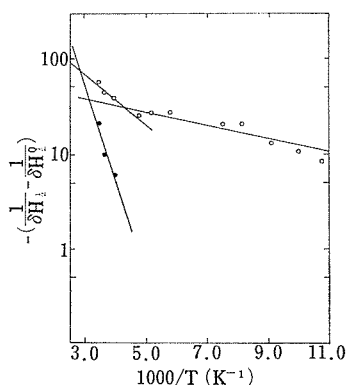


図6  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  の線幅の温度変化は、2つの活性化過程を示す

場合は幅のアーレニウスプロットは図6に示すように  $T \leq 230\text{K}$  の低温領域と  $T \geq 230\text{K}$  の高温領域にわかれ、低温領域では  $E_a = 0.014\text{ eV} = 1.3\text{ KJ/mole}$ 、高温領域では  $E_a = 0.19\text{ eV} = 18\text{ KJ/mole}$  となる。高温側は測定点が少ないからあやしい。#3  $\text{H}_{0.034}\text{ReO}_3$  は信号が弱く活性エネルギーは出せないが、100K でも幅は1 Oe より狭く、活発な運動を行っている。

ジャンピング時間から拡散定数を求めると

$$D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{6\tau_c} \quad \dots\dots(5)$$

において、 $\lambda = 2\text{ \AA}$  とすると  $T = 293\text{K}$  で、#1  $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$  においては、 $D \approx 1.3 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{sec}$  となる。 $\lambda = 2\text{ \AA}$  としたのは  $\text{H}_x\text{ReO}_3$  中のHが、 $\text{H}_x\text{WO}_3$  の場合と同じ位置を占めるとすると、距離として、 $1.1\text{ \AA}$ 、 $1.2\text{ \AA}$ 、 $2.3\text{ \AA}$ 、等があるからで大雑把な平均である。

#2  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  では活性化エネルギーは2つ現われる。低温側では $0.014\text{ eV}$  と非常に小さい。高温側では $0.19\text{ eV}$  と#1の場合の $0.07\text{ eV}$  より大きい。このような試料による活性化エネルギーの違いは  $\text{H}_x\text{WO}_3$  でも見られる。 $\text{H}_{0.46}\text{WO}_3$  でのプロトンの活性化エネルギーは $0.15\text{ eV}$ 、 $\text{H}_{0.39}\text{WO}_3$  では $0.20\text{ eV}$  で#2の値に似ているが、 $x$  不明の別の  $\text{H}_x\text{WO}_3$  では $0.056\text{ eV}$  で#1の値に近い。このような差は H—H 間の相互作用に基づくものであろう。 $\text{H}_x\text{WO}_3$  の結晶構造は、Hが入った面では酸素が引き寄せられるような形になっている。 $\text{H}^+$  は回わりの格子を歪めてポーラ

ロン状態に入っていて、 $\text{H}^+ - \text{H}^+$  の相互作用はその歪みをとおして起こるものと思われる。#1では、その歪み間の相互作用が小さくて、 $0.07\text{ eV}$  は、その歪みもるとも伝わる時の活性エネルギーなのであろう。これに対し、#2の高温側の $0.19\text{ eV}$  は、歪み間に相互作用がある時の活性化エネルギーなのであろう。#2の低温側の $0.014\text{ eV}$  はその歪みは移動せず、 $\text{H}^+$ が1つの単位胞内で、ぐるぐる回っているような状態に対応するものであろう。

これはどのような酸化物でもこうなるであろうということではない。 $\text{ReO}_3$  では構造上8面体の回転を起こしやすく、容易にソフトモード化しやすいことが原因である。

#### $\text{ReO}_3$ 中の水素の状態 — シフト —

#1  $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$  の $282\text{K}$  でのプロトン吸収線のシフトは  $\text{H}_2\text{O}$  に対して  $K = 13 \pm 18\text{ ppm}$  であり、 $78\text{K}$  まで誤差の範囲内で変化はしない。 $\text{ReO}_3$  の帯磁率は  $20 \times 10^{-6}\text{ emu/mole}$  と弱い常磁性を示し、伝導電子のそれは  $33 \times 10^{-6}\text{ emu/mole}$  である。したがって帯磁率からの補正はほとんど無視できる。この小さなシフトと、水素の運動の活性化エネルギーが $0.07\text{ eV}$  と低いことから、水素は  $\text{ReO}_3$  中ではプロトン状になっていると思われる。

#2  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  は全く異なった振舞いを示す。図7は、プロトンのシフトの温度変化を示すものであるが、 $93\text{K}$  で  $K \approx 500\text{ ppm}$  もの大きな値をとり、温度が上ると急速に小さくなって、室温では  $K = 5 \pm 6\text{ ppm}$  となる。(ここでいうシフトは通常の  $\text{H}_2\text{O}$  のHに基準をとったものである)。 $500\text{ ppm}$  もの大きなシフトは通常の金属でみられ

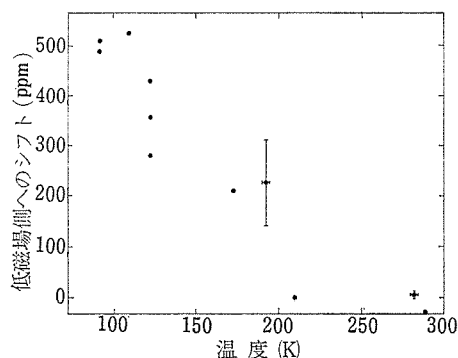


図7  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  のプロトン NMR 吸収線のシフト ( $\text{H}_2\text{O}$  に対して)

る程度のものであるから  $\text{H}_{0.29}\text{ReO}_3$  でも H は、自由電子の海に埋まったかにみえる。このようなフェルミ面の形の変化が温度により簡単に引き起こされるとは考え難い。事実 #2  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  の 78 K での X 線回折は、回折線が鋭くなった以外目立った変化はない。つまり格子全体の結晶変態は起こっていない。したがって益々試料全体にわたる電子状態の変化が起こったとは考えられない。先に述べたように、#2  $\text{H}_{0.39}\text{ReO}_3$  での水素の運動の活性化エネルギーは 2 つあって、それは格子歪を通じての H—H 間相互作用によるらしいことが判っている。その結果、H は低温側では、酸素をひきよせた 1 つの面内でぐるぐる回っているものと思われる。シフトの温度変化は、この状態と結晶全体を走り回っている状態との差を示していると考えの方が、格子全体の電子状態の変化に対応すると考えるより自然である。プロトンが酸素を引き寄せた状態では当然伝導電子との重なりは大きくなる。ナイトシフトは伝導電子の成分に対しては

$$K = \frac{8\pi}{3} \langle |\phi_R(0)|^2 \rangle E_f \chi_e^s \cdots \cdots (6)$$

で与えられるから、水素原子 1 s によるそれと比較すると 500 ppm のシフトは、水素原子の核にあ

る 1 s 電子の密度の 33% に相当する密度の電子があることを示している。

### $\text{ReO}_3$ 中の Re の NMR

$\text{Re}^{187}$  及び  $\text{Re}^{185}$  の NMR が  $\text{H}_{0.034}\text{ReO}_3$  及び  $\text{ReO}_3$  で測定された。窒素温度から室温までのナイトシフトは

$$K_{187} = -0.269 \pm 0.01\%$$

$$K_{185} = -0.256 \pm 0.01\%$$

である。一方 Narath 達は 1 ~ 4 K で同様な測定を行っており、その結果は

$$K_{187} = -0.26\%$$

$$K_{185} = -0.24\%$$

でよい一致を示めている。これは 1 K より室温に至るまでの間に  $\text{ReO}_3$  で結晶変態はないことを示めている。

### 参 考 文 献

- 1) N. Kimizuka, T. Akahane, S. Matsumoto and K. Yukino: Inorganic Chem. **15** 3178(1976).
- 2) S. Horiuchi, N. Kimizuka and Y. Yamamoto: Nature (印刷中)
- 3) 田原謙介: 筑波大学物理学研究科修士論文 (1978).
- 4) F. P. Okamura, M. Isobe, I. Kawada, and N. Tsuda: 東北大核理研報告 (1979).



## 11. 残された問題と将来の展望

結合電子状態の研究手段として陽電子消滅法の有効さは示し得たので、本手段を更に実験的に、例えば2次元測定法のごとく、発展させると共に、より多くの基本的物質に適用していく必要がある。それらはイオン結晶の研究に新生面を開くであろう。

$\text{ReO}_3$  の電子状態については更により大型の計算機を用いて、電子、陽電子の分布の計算を行い実験と比較しなければならない。また電子・陽電子相互作用について一層の研究が必要で、それらのためには、国外の研究者と密接に協力できる状況が必要である。更に理論家の協力を得て得られた電子分布から諸物性を直接理論的に導出しなければならない。その結果第1原理から物性を予測することの端緒となり得るであろう。

$\text{ReO}_3$  の触媒反応については、反応の特徴を説明し得る機構を提出し得たが、それについては、動的な研究を追加しなければならない。また、この機構が真であることを更に証明するため表面状態の研究がなお必要である。触媒の研究については、新しい実験手段を導入することと、大型計算機を駆使した信頼し得る計算を行うことが必要

である。前者については陽電子法の表面への適用も考えられる。後者については外部との協力を強めねばならない。単結晶での触媒研究は、直接実用触媒につながる面をもっているので今後ますます重要となるであろう。

新物質の発見についてはその重要性は説明するまでもない。自由に発見し得る研究雰囲気と、出来たものについては直ちにその物性を追求し得る状況が必要で、それは幸い可能であり、更に新物質の出現することは期待し得る。本研究グループにおいて追求した  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  の物性は、それがあきたりのものでなく極めて特徴的な物質であることを示している。いまだ完全に解明し得たわけではなく、一層の努力を集中する必要がある。

陽電子消滅法は格子欠陥、試料のよさに極めて敏感である。イオン結晶の格子欠陥の研究手段として確立するために、何等かの方法で特性づけられた物質での測定を続ける必要がある。他の方法で得られぬ特徴を示しつつある。

以上、全てをつうじて、特に海外の秀れた研究者との密接な研究協力が、残された根本的に困難な問いを解くのに必要である。

## 12. 研 究 成 果

### 12.1 発表論文

- N. Tsuda and T. Chiba  
 "Positron Annihilation in Polycrystalline  $\text{ReO}_3$  and  $\text{WO}_3$ " J. Phys. Soc. Japan. **38** 137(1975).
- M. Noguchi, T. Ohtani, N. Matsuno, T. Chiba and N. Tsuda  
 "Lifetime Spectra of Positrons in NiS and NiO" J. Phys. Soc. Japan. **39** 934(1975).
- T. Chiba  
 "Covalency Effects on Momentum Distribution in Compounds: Positron Annihilation in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ " J. Chem. Phys. **64** 1182 (1976).
- T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai N. Tsuda and Y. Ishizawa  
 "Role of Polar Optical Phonons Scattering in Electrical Resistivities of  $\text{LaB}_6$  and  $\text{ReO}_3$ " J. Phys. C **9** 1235(1976).
- M. Ishii, T. Tanaka, T. Akahane and N. Tsuda  
 "Infrared Transmission Spectra of Metallic  $\text{ReO}_3$ " J. Phys. Soc. **41** 908(1976).
- N. Tsuda, Y. Sumino, I. Ohno and T. Akahane  
 "Elastic Constants of  $\text{ReO}_3$ " J. Phys. Soc. Japan. **41** 1153(1976).
- N. Tsuda, S. Shirasaki, T. Akahane, T. Troev and T. Chiba  
 "Lifetime Spectra of Positrons in  $(\text{Ba}_{1-1.5x}\text{Gd}_x)_{0.5x}\text{TiO}_3$ " J. Phys. Soc. Japan. **44** 914(1978).
- T. Chiba, G. B. Durr and W. Brandt  
 "Enhancement Effect on Positron Annihilation with Tightly Bound Electrons" Phys. Stat. Sol. **B81** 609(1977).
- N. Matsuno, M. Yoshimi, S. Ohtake, T. Akahane and N. Tsuda  
 "Thermal Expansion of  $\text{ReO}_3$ " J. Phys. Soc. Japan. **45** 1542(1978).
- T. Akahane, T. Chiba and N. Tsuda  
 "Positron Annihilation in  $\text{ReO}_3$ " J. Phys. Soc. Japan. **46** 815(1979).
- F. Minami, M. Sekita, M. Aono and N. Tsuda  
 "Angle-Resolved Photoemission Spectra of  $2\text{H-NbSe}_2$ " Solid State Commun. **29** 459(1979).
- F. Minami, M. Sekita, M. Aono and N. Tsuda  
 "Intensity Variations of Angle-Resolved Photoemission Spectra of  $2\text{H-NbSe}_2$ " Solid State Commun. **30** 731(1979).
- T. Chiba, T. Akahane and N. Tsuda  
 "LCAO Analysis of Momentum Distribution of Positrons and Electrons in  $\text{ReO}_3$ " Proceedings of the Fifth International Conference on Positron Annihilation (The Japan Institute of Metals) p. 659 1979.
- T. Akahane, K. Uchida, T. Chiba and N. Tsuda  
 "Positron Annihilation in  $\text{Na}_{0.64}\text{WO}_3$  and  $\text{ReO}_3$ " ibid p. 649
- N. Tsuer, S. Shiraski, T. Akahane, T. Troev T. Chiba "Lifetime Spectra of Positrons in Nonstoichiometric  $\text{BaTiO}_3$ " ibid p. 479

- T. Yamaguchi, N. Tsuda and K. Tanabe  
 "Isomerization of 1-Butene over  $\text{ReO}_3$  Catalyst"  
 To be published in Bull. Chem. Soc. Jpn
- T. Sugihara, K. Shiratori, I. Shindo and T. Katsura  
 "Parasitic Ferrimagnetism of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ "  
 J. Phys. Soc. Japan. **54** 1191(1978).
- J. Akimitsu, Y. Inada, K. Shiratori, I. Shindo and N. Kimizuka  
 "Two Dimensional Spin Ordering in  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ " To be published in Solid State Commun.
- A. Narayanasamy, T. Nagarajan, P. Muthubumarasamy and N. Kimizuka  
 "Mössbauer Studies of a Series of New Compounds  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )"  
 To be submitted
- F. P. Okamura, M. Isobe, I. Kawada and N. Tsuda  
 "Structural Study of  $\text{D}_x\text{ReO}_3$  ( $0.1 < x < 0.3$ ) by TOF Neutron Diffraction Method"  
 東北大核理工研究報告 **12** 51(1979)
- 津田 惟雄  
 "金属的電気伝導を示す酸化物"  
 セラミックス **12** 646(1977).
- 津田 惟雄  
 "伝導性イオン結晶"  
 固体物理 **11** 353(1976).
- N. Kimizuka and T. Katsura,  
 "The Standard Free Energy of Formation of  $\text{LaFeO}_3$  at  $1204^\circ\text{C}$ " Bull. Chem. Soc. Japan. **47** 1801(1974).
- N. Kimizuka and T. Katsura  
 "The Standard Free Energy of Formation of  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  and a new Compound  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  in the  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  System at  $1200^\circ\text{C}$ "  
 J. Solid. State. Chem., **13** 176(1975)
- N. Kimizuka and T. Katsura  
 "The Standard Free Energy of Formation of  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YbFeO}_3$  and  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  in the  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$  System at  $1200^\circ\text{C}$ " *ibid.*, **15** 246(1975)
- T. Sugihara, N. Kimizuka and T. Katsura  
 "Phase Equilibria in the  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$  System at  $1200^\circ\text{C}$ " Bull. Chem. Soc. Japan, **48** 1806(1978)
- T. Katsura, K. Kitayama, T. Sugihara and N. Kimizuka  
 "Thermochemical Properties of Lanthanoid-Iron-Perovskite at high temperatures" *ibid.*, **48** 1809(1975)
- T. Katsura, T. Sekine, K. Kitayama, T. Sugihara and N. Kimizuka  
 "Thermodynamic Properties of Fe-Lanthanoid-O compounds at high Temperatures"  
 J. Solid State Chem., **23** 43(1978)
- 君塚 昇 "固体電池による熱力学関数の決定"  
 化学と工業, **32** 124(1979).
- N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada and T. Katsura  
 "A Series of New Compounds  $\text{A}^{3+}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  and  $\text{La}$ ) Solid State Communications **15** 1321(1974)
- N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada, and T. Katsura  
 "New Compounds  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  and  $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ " *ibid.*, **15** 1199(1974)

- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, and T. Katsura  
 “Die Kristallstruktur von  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ” Z. Krist., **141** 314(1975)
- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura  
 “Die Kristallstruktur von  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ” ibid **143** 278(1977).
- N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada, and T. Katsura  
 “New Compounds of  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ ” Acta Cryst, **B32** 1620(1976)
- B. Iwasaki and N. Kimizuka  
 “Synthesis, X-ray Crystallography and Infrared Absorption Spectroscopy of  $\text{EuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ” Geochemical Journal, **12** 1 (1978).
- N. Kimizuka, T. Akahane, S. Matsumoto and K. Yukino  
 “Synthesis and Some Crystal Data of  $\text{H}_x\text{ReO}_3(x=0.15)$ ” Inorganic Chem., **15** 3178(1976).
- I. Kawada, M. Ishii, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Onoda and K. Kato  
 “Structural Re-investigation of the Low-temperature Phase of  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ” Acta. cryst. **B34** 1037(1978).
- Y. Matsui, K. Kato, N. Kimizuka, and S. Horiuchi  
 “Structure Image of  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$  by a 1MeV High Resolution Electron Microscope” ibid., in press (1979)
- S. Horiuchi, N. Kimizuka, and A. Yamamoto,  
 “Absorption of hydrogens in “ $\text{ReO}_3$ ” ” Nature, in press, (1979).
- I. Shindo, N. Kimizuka and S. Kimura,  
 “Growth of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  Single Crystal by Floating Zone Method” Mat. Res. Bull., **11** 637(1976).

## 12.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
51. 11	君塚 昇	インド マドラス大学	$\text{AFe}_2\text{O}_4$ 粉末 (A=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)
52. 2	赤羽 隆史	関西学院大学理学部	酸化レニウム単結晶
52. 6	君塚 昇	東京大学 理学部	$\text{YFe}_2\text{O}_4$ 粉末
52. 7	君塚 昇	フランス 国立中央科学研究所	$\text{YFe}_2\text{O}_4$ 粉末
52. 9	赤羽 隆史	東京大学 理学部	酸化レニウム単結晶
52. 12	津田 惟雄	インド オスマニア大学	酸化レニウム粉末
53. 2	赤羽 隆史	フランス クロード・ベルナルド・リオン・I 大学	酸化レニウム単結晶
53. 7	君塚 昇	東北大学 金属材料研究所	$\text{YFe}_2\text{O}_4$ 焼結体
53. 9	君塚 昇	東北大学 金属材料研究所	$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 焼結体
54. 1	君塚 昇	アメリカ テキサスヒューストン大学	$\text{YFe}_2\text{O}_4$ 焼結体 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 焼結体 $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 焼結体
54. 4	君塚 昇	アメリカ テキサス ヒューストン大学	$\text{AFeO}_3$ 焼結体 (A=La, En, Y, Yb)
54. 5	赤羽 隆史	筑波大学 物理工学系	酸化レニウム単結晶

## 12.3 特許出願（国有特許）

（国 内）

出願年月日	出 願 番 号	発 明 の 名 称	発 明 者
50. 12. 2	50-144691	3 イッテルビウム 4 鉄10酸素化合物 ( $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ ) の合成法	君塚 昇, 加藤克夫 川田 功, 進藤 勇 杉原 忠
51. 2. 21	51-018345	イットリウム 2 鉄 4 酸素化合物 ( $\text{YFe}_2\text{O}_4$ ) 単結晶磁性半導体及びその製造法	木村茂行, 進藤 勇 君塚 昇, 桂 敬
51. 8. 12	51-096207	レニウム水素ブロンズ化合物	君塚 昇, 赤羽隆史 松本精一郎, 雪野 健
53. 9. 28	53-119608	安定した酸素分圧をもつ雰囲気の供給制御方法	君塚 昇, 高山英治
54. 2. 15	54-016390	安定した酸素分圧をもつ雰囲気の供給制御方法	高山英治, 君塚 昇
54. 6. 6	54-071057	三酸化レニウム微粒子の製造法	津田惟雄

---

無機材質研究所研究報告書第21号

酸化レニウムに関する研究

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

---