

CeH_x の電子構造と電子格子相互作用

無機材料研究所

藤森 淳

目次

| | |
|----------------------------------|----|
| 第1章 緒論 | 1 |
| § 1.1 緒言 | 1 |
| § 1.2 希土類水素化物の概観 | 5 |
| 第2章 希土類水素化物の電子構造 | 8 |
| § 2.1 緒言 | 8 |
| § 2.2 APW法による希土類水素化物のバンド計算 | 12 |
| a. 計算方法 | 12 |
| b. $CeH_2 \cdot CeH_3$ のバンド構造 | 13 |
| c. $GdH_2 \cdot GdH_3$ のバンド構造 | 15 |
| d. ThH_2 のバンド構造 | 15 |
| § 2.3 LCAO法による結合状態の解析 | 17 |
| a. LCAOによる補間法 | 17 |
| b. バンド構造とLCAOパラメータ | 18 |
| c. 状態密度と結合状態 | 20 |
| d. 結論 | 23 |
| § 2.4 ノン・ストイキオメトリックな CeH_x の電子 | |

| | |
|---------------------------------|----|
| 構造 | 26 |
| a. 超格子に対する LCAO 計算 | 26 |
| b. 計算結果 | 28 |
| c. 水素欠陥の電子状態 | 29 |
| § 2.5 電子構造と物性 | 32 |
| § 2.6 $CeH_{2.45}$ の光電子スペクトル | 37 |
| a. 緒言 | 37 |
| b. 実験方法 | 38 |
| c. 価電子帯スペクトル | 39 |
| d. 内殻スペクトル | 41 |
| 第 3 章 CeH_x の格子振動 | 43 |
| § 3.1 緒言 | 43 |
| § 3.2 CeH_x の赤外及びラマン・スペクトル | 45 |
| a. 実験方法 | 45 |
| b. 赤外及びラマン・スペクトルの組成変化 | 45 |
| § 3.3 力の定数モデルによる解析 | 48 |
| a. $CeH_2 \cdot CeH_3$ の格子振動 | |
| b. ノン・ストイキオメトリックな CeH_x の格子振動 | 50 |
| c. 力の定数の組成依存性について | 53 |

| | |
|--|----|
| 第4章 電子格子相互作用と格子振動の異常 | 55 |
| § 4.1 電子格子相互作用と格子振動 | 55 |
| § 4.2 CeH_x における電子格子相互作用と格子振動 の異常 | 58 |
| a. 緒言 | 58 |
| b. 定性的な議論 | 58 |
| c. 計算方法・結果 | 60 |
| d. 結言 | 63 |
| § 4.3 WO_3 の格子変形 | 65 |
| a. 緒言 | 65 |
| b. 格子変形と電子状態の対称性 | 66 |
| c. 半定量的な議論 | 68 |
| § 4.4 $MgO(100)$ 面の熱的非可逆相転移 | 71 |
| a. 緒言 | 71 |
| b. 断熱ポテンシャル | 72 |
| c. 表面における電子格子相互作用 | 72 |
| 第5章 $CeH_{2.7}$ の金属-半導体転移 | 75 |
| § 5.1 緒言 | 75 |
| § 5.2 CeH_x の示差熱分析 | 78 |

| | | |
|------------|-------------------------------------|-----|
| § 5.3 | CeH _{2.72} のラマン・スペクトルの温度変化 | 80 |
| § 5.4 | 水素の規則 - 不規則配列転移と金属 - 半導体 転移 | 82 |
| 第6章 | 終論 | 86 |
| 謝辞 | | 87 |
| Appendix 1 | APW法によるバンド計算 | 88 |
| Appendix 2 | fcc型希土類水素化物のLCAOハミルトニアン | 92 |
| Appendix 3 | CeH _x 単結晶の育成 | 99 |
| 参考文献 | | 101 |

第1章 緒論

§ 1.1 緒言

金属中の水素あるいは金属水素化物は、最近、水素吸蔵などエネルギー問題¹⁻³⁾に関連して実用的に注目されているが、基礎的な物性の研究は途上にある。⁴⁻⁶⁾最も基本的な電子構造・結合状態について、限られた系を除いては充分な研究がなされていない。水素は最も単純な元素であることから、金属中の水素は古くから理論的な興味を引いており、水素の電子状態を陽イオン・モデル・陰イオン・モデルのどちらで扱うのが適当かが議論の中心となってきた。⁴⁾しかし、その後バンド計算などにより、金属水素化物の電子構造は上記のような単純なモデルでは扱えないことがわかってきた。電子構造の研究は、金属水素化物の電氣的・磁氣的な性質のみでなく、固体中の水素の運動・結晶化学的性質等も理解する基本として重要である。

本論文では、遷移金属水素化物の一系である軽希土

2

類金属 (La, Ce, Pr, Nd) の水素化物⁷⁻⁸⁾ について, 物性研究に有力な手段でありながら金属水素化物への適用が遅れていた電子構造の理論的研究及び分光学的研究をおこなった。実験は CeH_x ($2 \leq x \leq 3$) についておこない, 理論計算も CeH_x を中心に行なわれた。電子構造は, 第一原理に基いた計算法として信頼性の高い augmented-plane-wave (APW) 法⁹⁻¹¹⁾ を用いて計算し, さらに linear-combination-of-atomic-orbitals (LCAO) ハミルトニアン¹²⁾ でバンド構造を補間することによって, 従来のバンド計算では明らかにされなかった結合状態に関する知見・直観的な理解を得た。すなわち, 希土類水素化物中の水素は結晶中を占める位置によって, 陰イオニックあるいは共有結合的に存在することが示された。分光学的には, 赤外反射法・ラマン分光法を金属水素化物に初めて適用し CeH_x の格子振動を調べた。得られた格子振動スペクトルの水素組成依存性は異常な振舞を示し, これを電子格子相互作用により電子構造の組成変化を反映したフォノンの異常として説明した。また, ラマン散乱の温度変化及びフォノンストイキオメトリックな CeH_x の電子

構造の計算により、 $CeH_{\sim 2.7}$ で観測される金属-半導体転移が、水素の規則-不規則配列転移にともなう電子の局在-非局在転移(アニダーソン転移)の可能性が、あることを指摘した。バンド計算との比較の意味で、予備的な光電子分光の結果も述べる。

電子格子相互作用によるフォノンの異常は結晶格子の不安定性にもつながるもので、高超伝導転移点をもつ遷移金属化合物、ナロー・ギャップ半導体、電荷密度波等固体物理の多くの分野で興味を引いている。本論文では、 CeH_x のフォノン異常の他に、 WO_3 の結晶変態・ $MgO(100)$ 表面の相転移が電子格子相互作用で説明されることも述べる。

本論文の構成は以下の通りである。第2章では希土類水素化物 MH_2 ・ MH_3 及びノン・ストイキオメトリックな CeH_x ($2 \leq x \leq 3$)のバンド計算及び CeH_x の光電子スペクトルの結果を述べる。第3章では CeH_x の赤外反射・ラマン・スペクトルの結果を述べ、第4章でこれを電子格子相互作用に基づいて解釈し、 WO_3 ・ $MgO(100)$ 表面についても議論する。第5章では $CeH_{\sim 2.7}$ の金属-

半導体転移を、ラマン・スペクトル、示差熱分析(DTA)、バンド計算の結果から議論する。

§ 1.2 希土類水素化物の概観

希土類水素化物は次の3つのグループに分類することができる。(7, 8)

- I). 軽希土類 (La, Ce, Pr, Nd) 水素化物
- II). 重希土類 (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) 水素化物
- III). $\text{EuH}_2 \cdot \text{YbH}_2$

I), II) に属する水素化物は二水素化物 MH_2 では CaF_2 型構造 (Fig. 1-1) をとり、水素は金属原子の面心立方 (fcc) 格子の四面体位置を占める。 $x \equiv \text{H}/\text{M} > 2$ では、水素は八面体位置にはいりはじめめる。重希土類では $x = 3$ に近づくと六方稠密 (hcp) 型に結晶構造を変える。軽希土類水素化物では八面体位置がすべて水素で占められるまで結晶構造を変えることなく連続的に組成が変化する (Fig. 1-1)。この MH_2 相の安定領域は、 $1.9 \leq x \leq 3$ であり、 $x \leq 1.9$ では M と MH_2 の二相に分離する。

これらの水素化物の物性は、広いノン・ストイキオメ

トリックな領域でそれぞれ組成変化を示すが、最も特徴的なのは電気的性質の組成依存性で、¹³⁾ MH_2 は金属的、 MH_3 は半導体的で、軽希土類水素化物の場合 $x \sim 2.7$ 付近に金属と半導体の境界がある。 $x \sim 2.7$ 付近では温度により金属-半導体転移がおこる。これに加えて、いくつかの組成・温度で水素の規則配列或は不規則配列が観測されているが、全組成・温度領域にわたって水素がどう配列しているかはまだ調べられていない。また、 $x = 2 \rightarrow 3$ でわずかに (1% - 2%) だが格子定数が縮むことも記しておく。本論文では、 CeH_x を中心とした fcc 型の軽希土類水素化物に話をしぼり、hcp 型の水素化物については特に触れない。

III) のグループに属する Eu, Yb の水素化物は、常圧以下では $x \leq 2$ の組成しか得られない。結晶構造は斜方晶系をとること、I、II に属する希土類水素化物は金属に比べ体積が増加するのに対し $EuH_2 \cdot YbH_2$ は体積が減少することなど、アルカリ土類金属水素化物と類似している。これは、他の希土類金属が M^{3+} にイオン化されるのに対し、 $Eu^{2+} \cdot Yb^{2+}$ となりやすいことと密接な関連があると

思われる。⁷⁾

常温・常圧での水素の吸収・放出をおこなう水素吸蔵材の実用的な立場から見ると、上に述べた二元系水素化物よりは LaNi_5H_x , FeTiH_x を始めとする三元系水素化物^{1, 14)}が重要であるが、その物性的研究は端緒にすぎたばかりである。また、金属酸化物中の水素の電子状態¹⁵⁾もこれから研究がなされていくことと思う。

第2章 希土類水素化物の電子構造

§ 2.1 緒言

金属水素化物の電子構造は、古くからいろいろ異なるモデルで議論されてきた。^{4,5)} rigid-band モデルに基いた陽イオン・モデルと陰イオン・モデルが主なものである。陽イオン・モデルは水素が電子を放出して H^+ となりバンドを埋めていくと考えるもので、陰イオン・モデルは逆に H^- となり金属の伝導電子を減少させると考える。しかし、これらの単純なモデルの基礎となっている rigid band 的な考えは、理論的根拠はなく、バンド計算によって否定されることになる。

金属水素化物のバンド計算は Switendick¹⁶⁾ によって初めておこなわれ、fcc 金属格子を基本とした水素化物について以下のことを明らかにした。

- I). 一水素化物 MH (PaH, NiH 等) では、金属の底の s バンドが水素化によりエネルギーが下り、 H $1s$ 的な性格を帯びる。¹⁷⁾

II). ニ水素化物 MH_2 (希土類水素化物: TiH_2 ・ ZrH_2 ・ TaH_2 等) では、新しいバンドがフェルミ準位の下の方に形成され、単位胞当り 2 個の水素に対応して結合・反結合軌道に当るバンドがあらわれる。^{16, 18)}

III). 三水素化物 MH_3 では、さらに 1 つのバンドがフェルミ準位の下にでき、半導体となる。¹⁶⁾

このうち一水素化物 PdH_x ($0 \leq x \leq 1$) については、超伝導に関連して電子構造がよく研究されていて、^{17, 19-22} 電子状態の軌道成分も調べられている。Pd に H を加えることによって、底の Pd s バンドが H $1s$ と混成し、水素から供給された電子は Pd d バンドを埋める。これは、フェルミ準位付近のみ注目すると見かけ上陽イオンモデルと考えることができるが、水素の荷電状態については研究者の間で意見がわかれていて、²²⁾

CaF_2 型を基本としたニ水素化物には希土類水素化物 TiH_2 ・ ZrH_2 ・ TaH_2 等があり、バンド構造は金属と大きく異なっている。^{16, 23)} Switendick は金属-水素間の共有結合性の重要なことを指摘しているが、電子状態の軌道成分・結合状態についての詳しい検討はなされていない。

本研究では $CeH_2 \cdot CeH_3$ を中心とした fcc型希土類水素化物について APW法によるバンド計算をおこなった。

Slater-Koster¹²⁾の LCAOモデル・ハミルトニアンを用いた補間法で化学結合状態等の議論をおこなった。その結果、 CeH_2 , CeH_3 では四面体位置の水素 (H_t) が陰イオンのようになっており、一方、八面体位置水素 (H_o) は Ceと共有結合をつくっていることが示された。²⁴⁾

また、ノニストイキオメトリックな CeH_x の電子構造を調べるために、 CeH_2 , CeH_3 の計算で得られた LCAOパラメータを用い超格子 $Ce_4H_9 \sim 11$ について計算をおこなった。ノニストイキオメトリックな水素化物の電子構造についても、Pd-H系では研究が進んでおり、超格子に対する APW法の計算、¹⁷⁾ LCAO法に基いたコヒーレント・ポテンシャル近似 (CPA) 法の計算、^{25, 26)} 平均セマトリックス近似 (ATA) による計算、^{27, 28)} がある。

PdH_x の電子構造は、PdとPdHのバンド構造の内挿で推測することも困難ではないが、 CeH_x ($2 \leq x \leq 3$) 等の希土類水素化物の場合、金属 (MH_2) から半導体 (MH_3) への移行をとともなうので、バンド構造の変化とフェルミ

準位の変化の関係など推測するのはむずかしい。実験的には、^{29,30)} $MH_{\sim 3}$ では H_0 欠陥がドナー準位として働き、 x の減少とともに電気伝導度が増加し、 $x \sim 2.7$ で金属に転移する。§ 2.4 にノニストイキオメトリックな CeH_x の電子構造の計算結果及び H_0 欠陥準位の電子状態の議論をする。³¹⁾

§ 2.6 では、電子構造を実験的に調べるための $CeH_{2.45}$ の光電子スペクトルの予備的な結果を示す。

§ 2.2 APW法による希土類水素化物のバンド計算

a. 計算方法

非相対論的・対称化されたAPW法(SAPW法)のプログラムを製作して計算をおこなった。プログラムの既要はAppendix Iに示した。 $MH_2 \cdot MH_3$ の結晶構造(Fig. 1-1)に対応するブリルアン域をFig. 2-1に示す。

$CeH_2 \cdot CeH_3$ を中心に、 $GdH_2 \cdot GdH_3$ (実際はhcp型であるがfcc型を仮定)・ ThH_2 、比較のため TiH_2 の計算もおこなった。結晶ポテンシャルを構成するための素材の原子電荷密度は、Ceについては電子配置 $4f^7 5d^1 6s^2$ について交換ポテンシャルのパラメータ α を変えて、Herman-Skillman³²⁾のプログラムを用いHartree-Fock-Slater法で計算された。 Gd は $4f^7 5d^1 6s^2$ 、 Th は $6d^2 7s^2$ 、 Ti は $3d^2 4s^2$ の電子配置をもつHerman-Skillman³²⁾の $\alpha = 1$ の結果をそのまま用いた。Hは1s基底状態の電子密度を用いた。結晶ポテンシャルを作るに際し、第15隣接原子までの影響を取り入れた。マッフィン・ティン球の半径は、金属と H_t の球上でのポテンシャルの差が最小に

なる様えらんだ。H₀のマッフィン・ティン球は上記の条件のもとで最大とした。H₀球は、CeH₂においてもマッフィン・ティン・ポテンシャルへの補正の意味で使用した。^{33,34)} APW計算に必要なパラメータもTable 2-1にあげる。エネルギー固有値は、APW基底関数約110個を用いて計算された。

b. CeH₂・CeH₃ のバンド構造

計算結果に対する交換ポテンシャルの影響をみるために、いくつかのパラメータ α に対するCeH₂・CeH₃のバンド構造をFig. 2-2, Fig. 2-3に示した。 $\alpha=1$ はSlater³⁵⁾, $\alpha=0.667$ はKohn-Sham³⁶⁾による値で、 $\alpha=0.783$ は中間の値である。Ce 4f準位の位置、価電子帯の幅、CeH₃のバンド・ギャップ ($\Gamma_{25'}-\Gamma_1$)が α により大きく影響されている。実験的にCeH₃が半導体で0.3 eV程度の深さの欠陥準位をもつこと²⁹⁾がわかっている。なので、本論文では $\alpha=1$ の交換ポテンシャルのみを用いる。

CeH₂・CeH₃のバンド構造の計算結果をFig. 2-4,

2-5 に示す。金属 Ce (γ 相) のバンド構造 (Fig. 2-6) と^{37,38)} 比較すると, Ce 4f のために込みいっているが, CeH₂ では Ce 6s バンドの代わりに H_{1s} の結合バンド ($L_1-\Gamma_1-X_4'$)・反結合バンド ($L_2'-\Gamma_2'-X_3$) が形成されていることがわかる。CeH₃ ではさらに H₀ 1s 的なバンド ($L_2'-\Gamma_1-X_4'$) がフェルミ準位以下に形成され, $\Gamma_2'-\Gamma_1$ バンド・ギャップまで電子がつまり半導体となる。4f 準位は局在電子的な性格が強く, バンド計算では精度よくエネルギー位置を予言できないので, 後にバンド構造から取り除かれる。同様な条件下で計算した TiH₂ のバンド構造 (Fig. 2-7) は, 従来の TiH₂ のバンド計算と^{23,39)} よく一致する。TiH₂ と比べて CeH₂・CeH₃ に特徴的なのが価電子帯の幅の狭いことで Switendick による PrH₃¹⁶⁾ のバンド構造とよく一致するが, § 2.3 で述べるように LCAO 法により Ce 4f の影響を除くと, さらにバンド幅は狭くなる。CeH₂ の価電子帯幅 $E(\Gamma_2')-E(\Gamma_{1l})$ (l : 最低エネルギーの Γ_1 状態を示す) を Table 2-2 に示す。

c. $GdH_2 \cdot GdH_3$ のバンド構造

Fig. 2-8, 2-9 に $GdH_2 \cdot GdH_3$ のバンド構造を示す。 $GdH_2 \cdot GdH_3$ では, Gd 4f 準位は価電子帯の底より約 3 eV 下方に出てきていて価電子帯との混成は無視できる。 GdH_2 の帯電子帯の幅は Table 2-2 に示すように CeH_2 より広い。これは CeH_2 の格子定数が 5.6 \AA , GdH_2 が 5.3 \AA , TiH_2 が $\sim 4.4 \text{ \AA}$ と縮まるにつれての H_t-H_t 間の相互作用の増大, 及び $Ce \cdot Gd \cdot Ti$ の順で金属原子の電気陰性度が大きくなることによる共有結合性の増大で広がったものであることが § 2.3 で示される。 GdH_3 では CeH_3 に比べて H_b 1s バンドのエネルギーが高く, これは重希土類 MH_3 で fcc 型が安定でないことの一因であると考えられる。

d. TuH_2 のバンド構造

Fig. 2-10 に TuH_2 のバンド構造を示す。本質的には CeH_2 と同じバンド構造だが, f 準位が Ce 4f に比べ局在性の小さい Tu 5f のため価電子帯との混成が大きい。 TuH_2 の場合, Tu は電子を 4 個供給するため, f_5

ルミ準位が $\Gamma_5' - \Lambda_3 - L_3$ バンド (状態密度の鋭いピーク) にかかる。ThH₂ が TiH₂, ZrH₂^{23,39)} と同様に格子が正方対称へ変形を起こしているのはこのためであろう。

CeH₂ と ThH₂ の価電子帯は、f 準位の混成のしかたの差からやや異っているが、§ 2.3 でおこなうように LCAO 法により f 準位を除くと、両者はほとんど同じ形になる。

§ 2.3 LCAO法による結合状態の解析

a. LCAOによる補間法

APW法で求めたバンド構造をもとに状態密度・化学結合状態等を明らかにするために、Slater-Koster¹²⁾の方法によるLCAO補間法を CeH_2 ・ CeH_3 ・ GaH_2 に適用した。

基底関数の原子軌道は直交化した $\text{Ce } 4f, 5d, 6s, 6p$, $\text{H}_t 1s, \text{H}_o 1s$ の19個を用いた。 $\text{Ce } 6p$ は高エネルギーの平面波的な状態を表わしているが、他の局在した原子軌道との混成が大きく、LCAOハミルトニアンの基底から省略することはできない。また、 CeH_3 のみでなく CeH_2 についても仮想的に $\text{H}_o 1s$ 軌道を基底関数に含めることによってエネルギー・バンドをうまく再現できる。各原子軌道のブロッホ和の対称性をTable 2-3に示した。

LCAOモデル・ハミルトニアンはTable 2-4にあげた36個のパラメータを含む。ハミルトニアンの具体的な行列要素はAppendix 2に与えた。原子軌道間の相互

作用は、最隣接 $Ce-Ce$, $Ce-H_t$, $Ce-H_o$, H_t-H_t , H_t-H_o , H_o-H_o 間のものを取り入れた。この近似の範囲で $Ce 4f$ の t_{2u} 軌道は他の原子軌道と相互作用せず、ハミルトニアンは 19×19 行列から 16×16 行列に縮小される。LCAO ハミルトニアンのパラメータは、APW で計算された 58 個のエネルギー準位 ($k = \Gamma, \Delta(\frac{\pi}{a}, 0, 0), X, W, L, \Sigma(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0), \Lambda(\frac{\pi}{2a}, 0, 0)$) について LCAO のエネルギー準位をフィットさせることを最小二乗法⁽⁴⁰⁾ でおこなうことにより求めた。

b. バンド構造と LCAO パラメータ

CeH_2 , CeH_3 の LCAO バンド構造を Fig. 2-11, 2-12 に示す。 $Ce 4f$ 軌道はバンドの描像を適用できず、また、以後議論する物性にも関与しないので、基底関数から $Ce 4f$ を除いた LCAO バンドで話を進める。 Fig. 2-11, 2-12 では $4f$ も含めたバンドが破線で、 $4f$ を除いたバンドが実線で与えられている。両者の最も顕著な差は $4f a_{2u}$ 軌道 (Γ'_2 対称性) と $H_t 1s$ 反結合軌道 Γ'_2 の大きな混成のためである。したがって、 $4f$ を

除くと見かけの価電子帯幅 $E(\Gamma_2') - E(\Gamma_{1c})$ は約 1 eV も小さくなる。

最小二乗法で求めた LCAO パラメータの値を Table 2-4 に示す。これより次の傾向が見られる。

I) M-H_t間の共鳴積分は、格子定数の減少 ($CeH_2 \rightarrow CeH_3$, $CeH_2 \rightarrow GaH_2$) により増大する。

II) MとHの電気陰性度の差が $E_{aa}(000)$ の型のパラメータの差に反映する。

I), II)より、 CeH_2 をはじめとする軽希土類水素化物は、 CaF_2 型金属水素化物中で最も共有結合性の小さいことがわかる。また、 $CeH_2 \cdot CeH_3$ でH_t-H_t間の共鳴積分が非常に小さいことが注目される。すなわち、H_t 1sの結合バンドと反結合バンドのエネルギー差 (CeH_2 価電子帯のバンド幅) はH_t-H_t間の相互作用でなく、Ce軌道との混成によって生じている。しかし、 GaH_2 では小さい格子定数のためH_t-H_t間の相互作用も価電子帯の幅に $\sim 0.15 R_y$ の寄与をしている。

H₀-H₀間の共鳴積分 $E_{00}(110)$ が正であることは一見奇妙であるが、同様なことは仮想的なCsCl構造のWHの

LCAO計算でも見られている。⁴¹⁾

C. 状態密度と結合状態

従来のバンド計算では金属-水素間の共有結合性が強調されていたが、荷電状態については詳しく調べられていなかった。そこで、 $CeH_2 \cdot CeH_3$ のLCAOエネルギー・バンドを用いて状態密度、その原子軌道成分(部分状態密度)及び原子軌道を占める電荷を求めた。状態密度 $\rho(\epsilon)$ 、原子軌道 l に対する部分状態密度 $\rho_l(\epsilon)$ 、原子軌道 l を占める電子数 g_l は、

$$\rho(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{R}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{R}}), \quad (2-1)$$

$$\rho_l(\epsilon) = \sum_{n\mathbf{R}} |C_{ln\mathbf{R}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{R}}), \quad (2-2)$$

$$g_l = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_l(\epsilon) d\epsilon, \quad (2-3)$$

で求められる。ここで $C_{ln\mathbf{R}}$ は状態 $|n\mathbf{R}\rangle$ の l 軌道に対する係数、 ϵ_F はフェルミ・エネルギーである。 \mathbf{R} についての和はブリルアン域に一様に分布した131,070点についておこなう。0.01 Ry 間隔のヒストグラムを作った。

Fig. 2-13, 2-14 に $CeH_2 \cdot CeH_3$ の状態密度を、

Table 2-5 に電荷を示す。最も際だつた結果は、 CeH_2 の価電子帯 ($0.0 - 0.3 \text{ Ry}$) がほとんど H_t 1s 状態から成ることである。Table 2-5 の数値より、 H_t はほぼ 2 個 (~ 1.8 個) の電子をもち H^- 的になっていることがわかる。すなわち、 CeH_2 は共有結合というよりイオン結合が支配的であると言える。したがって、 CeH_2 の結合状態の最も直観的な理解のしかたは、 Ce が Ce^{3+} となって放出した 3 個の電子のうち 2 個は H_t に与えられ、1 個は d バンドにはいり伝導電子となっていると考える。 GdH_2 の場合は Table 2-5 からわかるように、ややイオン性が減少しているが、なお H_t は ~ 1.7 個の電子を持っている。

CeH_2 から CeH_3 へ移行すると新たに H_0 1s 的なバンドが形成されるが (Fig. 2-5), $\text{Ce} 5d \cdot \text{H}_0 1s$ 部分状態密度によればこのバンドは Ce と H_0 の浅い結合準位からなると考えられる (Fig. 2-14)。部分状態密度には、バンドギャップより上に、対応する反結合準位らしいものも見える。共有的な結合の結果、 H_0 の荷電状態はほぼ中性 (Table 2-5) で、 H_t とは全く異っている。また、

H_0 1s バンドには Ce s-p 軌道の成分も多いことも注目される。これは、自由電子的な電子が八面体位置の陽子の電荷をしゃへいしている効果とも考えられる。 H_0 1s バンドの形成の他には、 H_0 がはいったことによる電子構造への影響はほとんどなく、とくに H_t-H_0 間の軌道の混成がほとんどないことが注目される。

H_t と H_0 が全く異なる電子状態にあることは、H の結晶中に占める位置から、相互作用できる金属 d 軌道が異なっていることに関連していると思われる。 H_t 1s バンドには t_{2g} 成分のみが混成するが、 CeH_2 の伝導帯・ CeH_3 の H_0 1s バンドには主に e_g 軌道が関与していることが、Ce の d 状態密度を e_g 、 t_{2g} 成分に分けることによってわかる。

CeH_2 の $0.67 R_y$ にある状態密度の鋭いピークは、他の MH_2 の計算にも共通に見られるもので、 CeH_2 に電子を 1 個与え単位胞当り 6 個の電子を持たせるとフェルミ準位と一致する。単位胞当り 6 個の電子を持つ TiH_2 、 ZrH_2 ^(23,39) の格子変形は、立方 \rightarrow 正方の格子変形により鋭いピークが分裂し電子-格子系のエネルギーを下げる

ものと考えられている。Fig. 2-13 よりこのピークが d 状態からなっていることがわかる。

ここで求めた荷電状態は、APWの計算がセルフ・コンシステントなポテンシャルで行なわれていれば変化する。セルフ・コンシステントなポテンシャルでは、電子がCeから H_t へ移動することによって H_t 原子位置でのポテンシャルが高くなり H_t 1s 的な価電子帯が上昇し、その結果Ce- H_t の共有結合性が増し H_t の電荷は減少する。この効果を見るために、LCAOパラメータ $E_{t,t}(000)$ を $0.2 R_y$ 上昇させたバンド (Fig. 2-15) について荷電状態を調べた。 $0.2 R_y$ という値は、 $YH_2 \cdot ScH_2$ のKorringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法のバンド計算⁴²⁾において、セルフ・コンシステントな繰り返しの結果価電子帯が $0.1 - 0.2 R_y$ 上昇していることによる。結果はTable 2-5の"CeH₂ (modified)"欄にあるように、 H_t のもつ電子数は0.1個しか減少しなかった。

d. 結論

以上のようなLCAO法で得られたCeH₂・CeH₃の

バンド構造を Fig. 2-16 に模式的に示す。図では、 $H_c 1s$ と $H_o 1s$ の Ce 軌道との混成のしかたのちがいがわかる。希土類水素化物とくに軽希土類水素化物 MH_2 中の水素は H^- イオンとしてよく記述される。金属性電気伝導を示す水素化物 MH_2 は $TiH_2 \cdot ZrH_2$ を共有結合の極限、 $CeH_2 \cdot LaH_2$ 等をイオン結合の極限としている。 $EuH_2 \cdot YbH_2$, アルカリ土類金属水素化物も伝導電子のない点を除いて近似的に同一系列のものと考えられる。実際は、伝導電子のないニ水素化物は CaF_2 型になっていない。これは逆に伝導電子の存在が CaF_2 型構造を安定化していると考えられる。 MH_2 のバンド構造に電子を4個入れると、ナロー・ギャップ半導体あるいは半金属が得られ、構造不安定性が生ずる可能性があるからである。

金属と H の電気陰性度が近づくとも水素化物をつくる傾向があり、 $Ti-H$ より電気陰性度の差の小さい $V-H$, $Cr-H$ では $VH_2 \cdot CrH_2$ よりも $VH \cdot CrH$ となる傾向がある。 $VH_2 \cdot CrH_2$ のバンド計算⁴³⁾ では、 $H_c 1s$ 反結合状態 T_2' が d バンドの中にはいつてきている。したがってニ水素化物ができるためには、 H が金属より充分

電気的に陰性であることが必要と思われる。

LCAO法で電子分布を議論する方法の他に、電荷分布をマッフィン・ティン球内の電子を角運動量成分に分離する方法がおこなわれている。PdHxは^{19,20}この方法で部分状態密度が計算されているが、マッフィン・ティン球外の電子もどう分割するかはわからず、LCAO法で得られたような直観的・化学結合論的描像が得にくい。但し、LCAO的な電荷は本来人為的なもので、実験的に観測される物理量とどう対応させていくかが課題として残る。この点に関しては§2.5, §2.6で議論される。

§ 2.4 ノンストイキオキオトリックな CeH_x の電子構造

a. 超格子に対する LCAO 計算

軽希土類水素化物 MH_x ($2 \leq x \leq 3$) の電子構造の x 依存性は、金属状態 MH_2 から半導体 MH_3 への変化を伴うため、 PaH_x の場合ほど単純でない。そこで、ノンストイキオキオトリックな MH_x をモデル的に扱うため、超格子 Ce_4H_n ($n = 8, 9, 10, 11, 12$) の電子状態の計算をおこなった。 $n = 8, 9, 10, 11, 12$ はそれぞれ $x = 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3$ に近似している。

計算方法は、§ 2.3 で得られた LCAO ハミルトニアンを超格子に拡張したものである。 $Ce_4H_9 \cdot Ce_4H_{10} \cdot Ce_4H_{11}$ ($CeH_{2.25} \cdot CeH_{2.5} \cdot CeH_{2.75}$) に用いた超格子の結晶構造を Fig. 2-17 に示す。 $CeH_{2.5}$ に対しては Fig. 2-17 a に示した体心正方 (bct) 型の Bravais 格子を仮定したが、これは中性子回折の実験⁴⁴⁾ から予測される理想的な $CeH_{2.5}$ の室温での規則配列型である。 $CeH_{2.25} \cdot CeH_{2.75}$ については Fig. 2-17 b・c に示した bct 及び単純立方の二種類の超格子について計算をおこなった、両者の電子状態の

差を調べた。

LCAOハミルトニアン基底関数としては $Ce\ 5d \cdot 6p \cdot 6s \cdot H_t\ 1s \cdot H_o\ 1s$ を含み、 $Ce\ 4f$ は除外した。固有値・固有関数はそれぞれの \vec{R} 点について 48×48 行列のハミルトニアンを解いて得られた。§ 2.3 と同様に、八面体位置に H_o が無いときにも仮想的な $H_o\ 1s$ 軌道 ("vacancy 1s" 軌道) を基底関数に含めた。パラメータ E_{ij} は Table 2-4 にある $CeH_2 \cdot CeH_3$ に対する値を次のように x に対して補間したものを用了。

$$E_{ij}(CeH_x) = (3-x) E_{ij}(CeH_2) + (x-2) E_{ij}(CeH_3), \quad (2-4)$$

$(i, j \neq o, v)$

$$E_{io}(CeH_x) = E_{io}(CeH_3) \quad (i \neq v), \quad (2-5)$$

$$E_{iv}(CeH_x) = E_{iv}(CeH_2) \quad (i \neq o), \quad (2-6)$$

$$E_{ov}(CeH_x) = [E_{ov}(CeH_2) + E_{oo}(CeH_3)] / 2. \quad (2-7)$$

ここで o は $H_o\ 1s$, v は "vacancy 1s" 軌道を表わす。

状態密度及び部分状態密度は、超格子 Ce_4H_n に対応するブリルアン域内の 128 個の \vec{R} 点について計算された。Table 2-6, 2-7 に、用いた \vec{R} 点をあげた。これらの \vec{R} は、もとの fcc 型単位胞のブリルアン域 (Fig. 2-1) 内の 512 点に対応する。状態密度のヒストグラムの間隔は

0.02 Ry とした。

b. 計算結果

$\text{CeH}_{2.75}$ を表わす 2通りの超格子 (Fig. 2-16 b・c) で状態密度がどう異なるかを Fig. 2-18 に示す。価電子帯からフェルミ準位にかけて、こまかい差異はあるが、全体として非常に類似している。部分状態密度に関しても同様である。それぞれの原子軌道の電荷も Ce 原子 1個当り 0.003個, フェルミ準位は 0.0005 Ry 以内で両者は一致している。 $\text{CeH}_{2.25}$ についても、bct型・単純立方型の差異は小さい。従って、超格子は、 H_0 がランダムに分布した CeH_x の電子構造もかなりよく記述できると考えられる。

状態密度・部分状態密度を Fig. 2-19 から 2-23 に示す。 CeH_2 は d 伝導電子をもつが、水素量の増加につれて CeH_x のフェルミ準位での状態密度が減少していることがわかる。同時に、0.3-0.5 Ry にかけて $\text{H}_0 1s$ - $\text{Ce} 5d$ の結合準位 (Ce s-p の混成も大きい) によるバンドが成長している。0.0-0.3 Ry の $\text{H}_t 1s$ バンドによるピー

クは組成によって大きく変化しない。逆に、半導体 CeH_3 から H 量が減少する方向を考えると、 H_0 欠陥により欠陥準位が形成され、それに半分まで電子が詰まっていることが、 $CeH_{2.75}$ の状態密度より推測される。欠陥準位については § 2.4.c で述べる。

各原子軌道の電子数の組成変化を Fig. 2-24 に示す。 H_0 1s 電子は H_0 量に比例して増加する。 H_0 をしかへいするため、s-p 電子も x とともに増加している。

c. 水素欠陥の電子状態

半導体領域 $x \geq 2.7$ の CeH_x の電気的性質は H_0 欠陥に支配されていて、 H_0 欠陥の電子状態は重要である。Libowitz²⁹⁾, Bos⁴⁵⁾ によれば、 H_0 は陰イオン状態で、 H_0 の欠陥は電子をとらえドナーになるとされていた。しかし、§ 2.3 で示したように、 H_0 は Ce と共有結合をつくっており電気的に中性に近いので、ドナー準位の形成には別の機構が必要である。 $CeH_{2.75}$ の計算結果は、 H_0 欠陥の濃度の小さい極限をある程度表わしていると考えられるので、 H_0 欠陥の電子構造を $CeH_{2.75}$ の状態密度をもとに議論でき

るものと思われる。

欠陥準位が CeH_3 のどの電子状態から形成されるかを見るために、状態数を考えると、 CeH_3 の価電子帯は Ce 当り 6 個の電子を収容し、 $CeH_{2.75}$ の価電子帯 ($0.0-0.6 Ry$) は 5.5 個、フェルミ準位付近の欠陥準位は 0.5 個を収容することがわかる。(0.5 個のうち 0.25 個は電子に占有されている、すなわち、 H_0 欠陥当り 1 個の欠陥準位電子を持つ。) したがって、バンド・ギャップ内の H_0 欠陥準位は、 CeH_3 の価電子帯の一部から H_0 欠陥の局在した反発ポテンシャルにより形成されたと考えられる。電気伝導度より求めたドナー準位の位置は伝導帯の底から $0.2-0.4 eV$ ²⁹⁾ であるが、我々の計算では $\sim 0.7 eV$ とやや大きくなっている。

欠陥準位の形成機構を直観的に理解するために、III-V 族半導体の deep impurity の問題に用いられた二準位モデル⁴⁶⁾を用いる。 H_0 欠陥には "vacancy 1s" 軌道があるものとして、Fig. 2-25 に模式的にエネルギー準位を示した。図によれば、半導体 CeH_3 では $Ce 5d(e_g) - H_0 1s$ の結合準位が電子で埋まっているが、 H_0 欠陥により e_g 的な

欠陥準位がバンド・ギャップ内に現れ、価電子帯からは
2つの状態が消える。この欠陥準位は1個の電子をもち、
ドナーとして働く。

以上述べてきた $\text{CeH}_{2.75}$ に対し、 $\text{CeH}_{2.25}$ の電子構造
から、 CeH_2 格子中にはいった1個の H_0 の電子構造も議論
できる。 H_0 は CeH_2 の伝導帯の底を引きずり込むことが、
 $\text{CeH}_{2.25}$ の状態密度よりわかる。二準位モデルによる説
明では Fig. 2-25 a と b を逆方向に見て、b が完全
な CeH_2 、a がその中に H_0 原子がはいった場合と考え
ればよい。 H_0 は d 伝導電子を、 $\text{Ce}-\text{H}_0$ 共有結合をつくるこ
とによって捕獲し、伝導電子を減少させる。

§ 2.5 電子構造と物性

金属水素化物 MH_x ($2 \leq x \leq 3$) の電子構造に関する実験は数多く報告されているが、大部分は NMR・帯磁率・電子比熱・電気伝導等フェルミ準位近傍の情報だけで、rigid band に基いた陽イオン・モデル、陰イオン・モデルで説明されている。しかし、これらの実験からいずれのモデルが正しいかを決めるには、仮定された rigid band の形状によるために決め手にならない。バンド計算により、rigid band モデルは CaF_2 型水素化物については適用できないことがわかったので、バンド構造に基き実験結果を見直すことが必要と思われる。また、従来、 H_t と H_o の区別が明確にされていないので、この点にも注意する。

希土類水素化物は $0 < x < 2$ の領域では、 M と MH_2 に二相分離する。 TiH_x , ZrH_x では MH_2 相が $x \leq 2$ でも安定で、電子比熱・熱起電力の測定がなされている。⁴⁷⁾
 TiH_x , ZrH_x ($1.5 \leq x \leq 2.0$) の結果は、水素化によってフェルミ準位での状態密度が増加することを示している。

一方, La と LaH_2 の NMR は逆に, 水素化物の方がフェルミ準位の状態密度が小さいことを示している⁴⁸⁾。これらの結果は、水素化によるバンド構造の変化と電子数の変化を分離せず同時に測定しているため、解釈が必ずかしい。バンド構造の変化と電子数の変化を分離するため、 $Ti_{1-y}V_yH_x$ 系の帯磁率⁴⁹⁾が測定され、水素化によってフェルミ準位が変化していることが結論されている。これは、バンド計算から予測される、水素1個当り1つの状態がフェルミ準位以下に生じ電子も1個入ることと一致する。ただし、この実験は水素の荷電状態については情報を与えない。

4f イオンの結晶場による分裂は水素の電荷を反映している。結晶場中の4f イオンの比熱に対する寄与は、希土類水素化物について研究されて⁵⁰⁻⁵²⁾ H_t が負に帯電しているとして説明される。 P_2H_x の4f イオンによる帯磁率も、 H_t が負であることを示している。⁵³⁾

理論的に求められた電子構造の直接的な検証は光電子分光法により得られる。軌道放射光 (SOR) を用いた TaH_2 , Ta_4H_{15} の紫外線光電子分光 (UPS) の実験⁵⁴⁾

で、水素による価電子帯のピークがフェルミ準位より 4-8 eV 下に観測されている。スペクトル強度の励起光エネルギー依存性より、価電子帯の波動関数成分が調べられているが、 Ti_4H_{15} の成分より H 1s 成分の方が大きいようである。 Ti_4H_{15} では、価電子帯の低結合エネルギー側に d 成分の大きい肩が観測されており、 MH_3 の H 1s バンドに対応するものと思われる。X線光電子分光 (XPS) の実験は $ZrH_{1.65}$ ⁵⁵⁾ について報告されている。XPS の光イオン化断面積は d 電子に比べ H 1s が非常に小さいので、理論との比較は d 電子部分状態密度とあこなわべきである。 CeH_2 の計算結果と $ZrH_{1.65}$ を比べると、 $ZrH_{1.65}$ の価電子帯はより多くの d 成分を含んでいることがわかり、 ZrH_2 では希土類水素化物に比べ共有結合性の重要なことを示している。但し、 $ZrH_{1.65}$ のデータは、充分な超高真空下で行われず、表面酸化物の寄与も得られたデータから差し引く方法をとっており、信頼性に疑問が残る。最近、 LaH_x の SOR を用いた UPS が報告され、フェルミ面での状態密度の $x \rightarrow 3$ での減少が観測された。⁵⁶⁾ また、内殻 La 5p 準位の x の増加による結合

エネルギーの増加から、 H_0 に対しても金属原子から電子の移動がおこっているとしているが、価電子帯との相対位置は変わらず、内殻準位はシフトして見えないと見る方がよいだろう。§ 2.6 で $CeH_{2.45}$ の XPS・UPS スペクトルの結果を示す。

希土類水素化物の組成 $2 \leq x \leq 3$ 領域では、フェルミ準位での状態密度が x の増加とともに減少することが、電気伝導^{29,57,58)}、磁気転移点⁵⁹⁻⁶¹⁾、NMR⁶²⁾ の組成依存性等で確立されている。これは、超格子の計算でも明らかにされた。ホール係数・熱起電力によれば、金属領域での伝導のタイプは p 型で^{58,63,30)}、 CeH_2 のフェルミ面の形状も、Fig 2-26 に示すように複雑ではあるが、実験と矛盾しない。

$Ce-H_0$ 結合準位が H_f 1s バンドに比べて非常に浅いことは、 H_f に比べ H_0 が水素化物中ではるかに動きやすいことを説明している。すなわち、 H_0 は H_f に比べ結晶格子中に弱く結合されていることが、水素圧力-温度-組成関係⁶⁴⁾、第3章で述べる格子振動の力の定数^{65,66)}の解析からわかっている。 $x=2$ から $x=3$ への格子定数の

減少も、水素が八面体位置へはいりはじめると思われる
 $X \sim 1.9$ ⁶²⁾ から始まるので、^{67,68)} Ce-H₀ 結合が原因と思
われる。

§ 2.6 $CeH_{2.45}$ の光電子スペクトル

a. 緒言

§ 2.5 で触れたように金属水素化物の光電子分光法による研究は最近いくつか報告されているが、希土類水素化物については LaH_x の UPS⁶¹⁾ に限られていて、XPS のデータは発表されていない。XPS は同じ CaF_2 型構造の $ZrH_{1.65}$ が報告されているが⁵⁵⁾、水素化物の表面が極めて酸化されやすいにも関わらず、測定装置の真空度が 10^{-9} Torr 台と悪いことからデータの信頼性は問題である。

我々は、 $CeH_{2.45}$ の試料について XPS・UPS の測定を行なった。単結晶試料の作製については Appendix 3 にまとめた。希土類化合物は、内殻電子放出に伴う多体効果⁶⁹⁻⁷⁶⁾ が期待される。また、バンド計算で位置を予言できない $Ce 4f$ 準位も実験的に求められる。とくに、 CeH_x の光電子スペクトルの x 依存性は興味深いが、ここに示すのは $CeH_{2.45}$ に対する予備的な結果のみで、くわしい議論は今後の各種組成の試料についての実験を待

たなければならぬ。

b. 実験方法

XPSスペクトルはMg α 線($h\nu=1253.6\text{ eV}$), UPSスペクトルはHe II線($h\nu=40.8\text{ eV}$), He I線($h\nu=21.2\text{ eV}$)を励起光源に用いて, Vacuum Generator社製ADES 400光電子分光装置で電子エネルギー分析器・試料を固定して測定された。真空系の到達真空度は約 5×10^{-11} Torrで, XPS測定中で 10^{-11} Torr台, He IIで 10^{-10} Torr台, He Iでは 10^{-9} Torr台の測定が可能であった。He光源使用時の残留ガスはほとんど希ガスで, 試料表面の汚染は少ないと思われる。試料は, 超高真空中で鉄製ヤスリで表面層を削り取ることによって清浄表面を得た。UPSスペクトルは, 研磨後5分以内に測定された。XPSについては, 約20分毎に表面を研磨しながら, データをシグナル積算器(NICOLET社製1070型)に貯め込んだ。測定中の表面の酸化は, 0.1s内殻準位を見ながら監視し, 測定中の表面酸化物が5~10%を越えないうことを確かめた。

c. 価電子帯スペクトル

CeH_{2.45} の価電子帯 XPS・UPS スペクトルを Fig. 2-27 に示す。結合エネルギー 5-6 eV のピークが金属 Ce の光電子スペクトル Fig. 2-28^{78,79)} にないもので、H_{1s} によるピークと考えられる。ピーク位置は計算値より ~1.5 eV 低結合エネルギーに出ているが、一致をよくするためには計算にセルフ・コンシステントなポテンシャルを用いることなどが必要だろう。フェルミ準位の状態密度が $\kappa=2.5$ の超格子に対する計算に比べかなり小さい。2.2 eV 付近のピークは Ce 4f 準位と考えられる。H_{1s} バンドによる構造は、Ce 4f との重なり合いによりはっきり観測されない。Ce 化合物の中には $(Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+})$ の原子価揺動を示すものがあるが、^{71,72,80)} Fig. 2-27 の Ce 4f の位置はフェルミ準位より充分下方にあり、CeH_x は原子価揺動状態にはないと結論できる。

5-6 eV のピークが酸化物でなく水素化物によるものであることを確認するため、故意に表面を酸化したスペクトルを Fig. 2-29 に示す。酸化は ~50 L (1 L = 10^{-6} Torr·sec) の O₂ でおこなった。図には比較のため、酸

化されない $CeH_{2.45}$ のスペクトルも同じカウント数のスケールで示した。 CeH_x の表面は $\sim 10 \text{ L}$ で 0.15 \AA がナルが飽和する程、急激に酸化する。 $CeH_{2.45}$ のスペクトル中酸化物の寄与は $5-10\%$ にすぎず、酸化によって XPS の強度に大きな変化がないことから、 $5-6 \text{ eV}$ のピークが水素化物によることがわかる。また、酸化物の価電子帯 XPS のピークは水素化物より約 0.3 eV 高エネルギー側に出ている。 UPS スペクトルは、水素化物と酸化物の価電子帯の形状が異なることを示している。価電子帯スペクトルの励起光エネルギー依存性は、価電子帯を構成する原子軌道成分を反映している。酸化物の場合、励起光によってスペクトルの形状が変わるが、水素化物では XPS・UPS と同じ $5-6 \text{ eV}$ に価電子帯のピークがあり、部分状態密度の計算の予測と一致している。

また、酸化により $Ce 4f$ 強度が変化しないこと、内殻に Ce^{4+} のミグナルが現れないことより、酸化層は CeO_2 でなく、 Ce_2O_3 的な酸化物であろうと思われる。

d. 内殻スペクトル

Ce 5p, Ce 4p, Ce 3d 内殻準位のスペクトルを Fig. 2-27, 2-29~31 に示す。図には酸化された表面のスペクトルも示してある。フェルミ準位からの結合エネルギーも、金属 Ce の内殻準位とともに Table 2-8 に示す。Ce 5p_{3/2} は, CeH_{2.45} では Ce より高結合エネルギー側にあり、電荷が Ce から H に移動していることがわかる。Ce 4d は 4d 正孔と不完全 4f 殻による多重項分裂で、⁷⁰⁾ Ce 3d は 3d 正孔生成にともなう多電子励起で^{69,72)} スペクトルが複雑化する可能性がある。Ce 4d の約 4 eV 低結合エネルギー側, Ce 3d_{3/2}, 3d_{5/2} の約 5 eV 低結合エネルギー側のピーク(肩)が、表面の酸化により強くなるので一見酸化物によるものに見える。しかし、5p_{3/2} や価電子帯のスペクトルの酸化による変化を見ると、酸化によって水素化物のスペクトルは消えてしまうと考えられるので、酸化後の内殻スペクトルは酸化物のみによるものと考えられる。酸化された Ce 表面の XPS⁸¹⁾ でも同様なスペクトルが観測されている。Ce 3d, 4d の高エネルギー側のピークを主ピークとすると Table 2-8 に示し

た様に, $3d$ ・ $4d$ いずれも $CeH_{2.45}$ は 金属 Ce に比べて高エネルギー側にシフトしている。 高エネルギー側のピークを主ピークとすると, サテライトが低結合エネルギー側に出ることになり, ⁸²⁾ Shake-down によるものと考えられる。

第3章 CeH_x の格子振動

§ 3.1 緒言

金属水素化物の格子振動は、以前から非弾性中性子散乱により研究されてきた。希土類水素化物については、 LaH_x ⁸³⁾、 $(CeH_x)^{84,85,65,66)}$ の多結晶について非コヒーレントな中性子散乱がおこなわれており、求められたフォノン状態密度から、格子振動の力の定数を求めることが試みられた。^{65,66)} また、単結晶の CeD_{2-x} については、フォノン分散曲線が測定されていて、^{86,87)} Born-von Kármán 理論等で力の定数が求められている。

本研究では、 CeH_x について、伝導電子の少ない $2.3 \leq x$ の組成範囲で赤外反射・ラマン散乱により格子振動を観測し、赤外活性及びラマン活性フォノンの振動数の組成依存性を調べた。従来の実験結果の解析は、ノニストイキオメトリックな組成の格子振動への影響を正しく取り入れていなかったが、ここでは、ノニストイキオメトリックな CeH_x の電子状態の計算に用いたように Ce_4H_n

($n = 8, 9, 10, 11, 12$) なる超格子の格子振動をもとに解析をおこなった。⁸⁸⁾ これによって、スペクトルの組成変化をよく再現する力の定数を求め、力の定数が組成によって異常な変化をすることを見い出した。格子振動の異常については、次の第4章で電子論的な議論をおこなう。

§ 3.2 CeH_x の赤外及ラマン・スペクトル

a. 実験方法

CeH_x 単結晶試料育成装置を作製し、いくつかの組成をもつ試料を作った。育成装置・試料作製法の詳細は Appendix 3 にまとめた。

赤外スペクトルは日立 EPI-G3 赤外分光器を用いて測定された。赤外光の反射面は、試料が結晶成長時にタングステン・ボートと接触していた面が平面に近いのでこれを用いた。測定は試料を空気中に出しておこなったが、単結晶試料は酸化物保護膜のため安定で⁸⁹⁾、また得られたスペクトルが酸化物のものではないことも確認した。

ラマン・スペクトルは、Ramalog 4 ラマン分光器 (S pex社製) を用い $Ar\ 5145\ \text{\AA}$ 線を励起光として測定した。レーザー光による試料の加熱を防ぐため、測定中試料を回転させ、レーザー出力は $100\ mW$ 以下におさえた。

b. 赤外及ラマン・スペクトルの組成変化

Fig. 3-1 に $CeH_{2.33}$ ・ $CeH_{2.59}$ ・ $CeH_{2.7}$ の赤外及

射スペクトルを示す。フォノンによると思われる構造は、 χ の減少とともに伝導電子が増大するため不明確になる。これらのピークのうち、 $750-850\text{ cm}^{-1}$ のピークは χ とともにシフトし、他の 540 cm^{-1} と 1000 cm^{-1} のピークは動かない。Fig. 3-4に赤外反射のピークの組成 χ 依存性を ΔE でプロットしてある。

ラマン・スペクトルも Fig. 3-2に示す通り、ピーク位置が組成によって大きく変化する。ただし、最も金属伝導度の高い $\text{CeH}_{2.33}$ のラマン散乱は観測できなかった。ラマン散乱のピークも Fig. 3-4に●印でプロットした。ラマン・スペクトルの $600-1000\text{ cm}^{-1}$ の構造が水素化物によるもので表面酸化物でないことは、 La_2O_3 , Pr_2O_3 のラマン・スペクトル⁹⁰⁾と Fig. 3-3に示した CeO_2 のラマン・スペクトルより明らかである。 460 cm^{-1} の赤外反射の構造は、 CeO_2 のラマン散乱の強いピークと一致し、酸化物によるものと思われる。 CeO_2 の赤外活性フォンはさらに低振動数側にあり無視できる。

Fig. 3-4には、 $\chi=2.12$ に関しては、 $\text{CeD}_{2.12}$ の中性子散乱で求められた Γ_{25}' (ラマン活性)・ Γ_{15} (赤外活

性)フォノンのエネルギー (D と H の質量差を考慮, $\sqrt{2}$ 倍してある)を示してある。Fig. 3-4によれば、赤外活性フォノンに比べ、ラマン活性フォノンのシフトが大きいことがわかる。

§ 3.3 カの定数モデルによる解析

a. $\text{CeH}_2 \cdot \text{CeH}_3$ の格子振動

ノニ・ストイキオメトリックな CeH_x の格子振動を超格子で扱う前に、 $\text{CeH}_2 \cdot \text{CeH}_3$ の格子振動について述べる。 CeH_2 は 1 個の赤外活性フォノン (Γ_{15}), 1 個のラマン活性フォノン (Γ_{25}'), CeH_3 は 2 個の赤外活性フォノン ($\Gamma_{15a}, \Gamma_{15b}$ と呼ぶ) と 1 個のラマン活性フォノン (Γ_{25}') をもつことが群論的にわかる。赤外とラマンから得られるカの定数に関する情報は少いので、今は最も簡単な最隣接原子間の中心カのみを仮定したモデルで話を進める。すなわち、原子 i, j 間のポテンシャルを

$$V_{ij} = \frac{1}{2} K(i, j) [\hat{r}_{ij} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)]^2 \quad (3-1)$$

で表わせるものとする。ここで \hat{r}_{ij} は原子 i から j へ向かう単位ベクトル, \vec{u}_i, \vec{u}_j は原子の変位ベクトルである。 $K(i, j)$ としては最隣接の $K(\text{Ce}, \text{Ce}), K(\text{Ce}, \text{Ht}), K(\text{Ht}, \text{Ht}), K(\text{Ht}, \text{Ho})$ のみを考えた。これらのカの定数 $K(i, j)$ を用いて、 CeH_2 のフォノンの振動数は

$$\left. \begin{aligned} \omega(\Gamma_{25}')^2 &= (4K(H_t, H_t) + \frac{4}{3}K(Ce, H_t)) m_H^{-1} \\ \omega(\Gamma_{15})^2 &= \frac{4}{3}K(Ce, H_t) m_H^{-1} \end{aligned} \right\} (3-2)$$

CeH_3 は,

$$\left. \begin{aligned} \omega(\Gamma_{25}')^2 &= (4K(H_t, H_t) + \frac{4}{3}K(Ce, H_t) + \frac{4}{3}K(H_t, H_o)) m_H^{-1} \\ \omega(\Gamma_{15a})^2 \\ \omega(\Gamma_{15b})^2 \end{aligned} \right\} = \left[\begin{aligned} &\frac{2}{3}K(Ce, H_t) + K(Ce, H_o) + 2K(H_t, H_o) \\ &\pm \left\{ \left(\frac{2}{9}K(Ce, H_t) - \frac{1}{3}K(Ce, H_o) - 2K(H_t, H_o) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{4}{3}K(Ce, H_t) - 2K(Ce, H_o) \right)^2 \right\}^{1/2} \right] m_H^{-1} \end{aligned} \right\} (3-3)$$

で与えられる。ただし Ce 原子の運動は $m_H/m_{Ce} \approx 0.007$ なので無視している。これらのフォノンの基準振動を Fig. 3-5 に図示する。 Ce 原子は光学モードではほとんど静止している。

1000 cm^{-1} と 540 cm^{-1} の赤外反射ピークが CeH_3 の Γ_{15a} , Γ_{15b} フォノンに, $750-850 \text{ cm}^{-1}$ の赤外反射ピークは CeH_2 の Γ_{15} フォノンに対応すると考えられる。また, ラマン散乱の主ピーク ($700-800 \text{ cm}^{-1}$) を Γ_{25}' フォノンによるものとし, 組成に対する $\omega(\Gamma_{25}')$ の直線外挿で CeH_2 ・ CeH_3 の Γ_{25}' フォノンの振動数を近似的に求められる。 CeH_2 については, 求められた $\omega(\Gamma_{25}')$, $\omega(\Gamma_{15})$ を用

いて (3-2) 式より $K(\text{Ce}, \text{Ht})$, $K(\text{Ht}, \text{Ht})$ を決められる。外挿で求めた $\text{CeH}_2 \cdot \text{CeH}_3$ のフォノン振動数, CeH_2 の $K(i, j)$ を Table 3-1 にまとめた。一方 CeH_3 については、実験値が $\omega(\Gamma_{25}')$, $\omega(\Gamma_{15a})$, $\omega(\Gamma_{15b})$ の3個のみで、4つのパラメータ $K(i, j)$ を決めることができない。そこで、Fig. 3-6 には $K(\text{Ce}, \text{Ht})$ を任意変数と見たときの他の $K(i, j)$ の値が与えられている。

b. ノン・ストイキオメトリックな CeH_x の格子振動

ノン・ストイキオメトリックな化合物の格子振動は、質量欠損が高い濃度で存在することの他に、組成によって力の定数が変化する可能性も考えなければならぬ。これらの効果を取り入れたモデルで赤外・ラマンの結果を解析するために、超格子 Ce_4H_n ($n=8, 9, 10, 11, 12$, それぞれ $x=2, 2.25, 2.5, 2.75, 3$ を近似する) の格子振動数をパラメータ $K(i, j)$ を幾通りか変えて計算した。超格子の結晶構造を Table 3-2 に示す。LCAO計算に用いた bct 型超格子は用いず、単純立方型 ($\text{CeH}_{2.25}$, $\text{CeH}_{2.75}$) 及び単純正方型 ($\text{CeH}_{2.5}$) を仮定した。超格子

の基準振動のいくつかを Fig. 3-7 に示す。ここでは、赤外活性・一次ラマン活性のフォノンのみに興味があるので、 $\vec{k} = 0$ の振動数のみを計算した。超格子の振動数・固有振動は行列式

$$\det \left| \Phi(i\alpha, j\beta) / \sqrt{m_i m_j} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \right| = 0 \quad (3-4)$$

を解くことによって求められる。力の定数マトリックス $\Phi(i\alpha, j\beta)$ は、

$$\left. \begin{aligned} \Phi(i\alpha, j\beta) &= -K(i, j) (\hat{r}_{ij})_\alpha (\hat{r}_{ij})_\beta \quad (i \neq j) \\ \Phi(i\alpha, i\beta) &= -\sum_{j \neq i} \Phi(i\alpha, j\beta) \end{aligned} \right\} (3-5)$$

で与えられる。ここで $\alpha, \beta = x, y, z$ を表わす。超格子に対する分光学的選択則は Table 3-3 に与えた。選択則は超格子に対するものを与えたが、実験的に、ノニ・ストイキオメトリックな CeH_x でも選択則が支配していると思えるので有用である。

式(3-5)から求めた振動数を実験に合わせるために、次の様な手順によった。① CeH_2 のパラメータは決まっているので、 CeH_3 のパラメータ $K(i, j)$ をある値に仮定する。② $2 < x < 3$ でほぼ直線補間したパラメータを用いて振動数を計算し、実験値と比較する。

CeH_3 のパラメータの不定性より、次のいくつかの場合を想定して振動数を計算し実験値と比較した。

- i) すべての力の定数が正であるとすると、この場合、Fig. 3-6よりわかるように、 CeH_3 の $K(Ce, H_t)$ は非常に小さな値をとる。また、 $K(Ce, H_o)$ も α によって大きく変化するとしなければ実験をうまく再現できなかった。上記の条件のもとで最良と思われる $K(i, j)$ と振動数をFig. 3-8に示す。○、●印がラマン活性フォノン、×印が赤外活性フォノンを表わす。540 cm^{-1} と1000 cm^{-1} の赤外活性フォノンはうまく再現できたが、750-850 cm^{-1} の赤外ピークはうまく再現できなかった。パラメータの値が CeH_3 で $K(Ce, H_t) \ll K(Ce, H_o)$ となったことが不自然である。
- ii) 負の力の定数も許されるとすると、 CeH_3 の $K(Ce, H_t)$ は大きな値もとれる。そこで $K(Ce, H_t)$ の α 依存性がないとし $K(H_t, H_t)$ が CeH_3 で負の値をとるとした(Fig. 3-9)。結果はFig. 3-9に示す通り、実験の傾向をよく再現している。

iii) $K(\text{Ce H}_t)$ の α への弱い依存性を持たせて振動数を計算したが, ii) の場合よりよい結果は得られなかった。

以上の計算において $K(\text{Ce}, \text{Ce}) = 1.3 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ の値を用いた^{86,87,65,66)} が、光学フォノンの振動数は $K(\text{Ce}, \text{Ce})$ の値に影響されない。

c. カの定数の組成依存性について

以上述べてきたように、超格子の振動はノン・ストイキオメトリックな CeH_x のフォノンをよく表わしている。 CeH_3 に対するパラメータ $K(i, j)$ の値を 実験値から一意的に決められたいのは残念だが、赤外・ラマン活性フォノン振動数の α 依存性から、 $K(\text{H}_t \text{ H}_t)$ のみが大きく変化していることが支持される。もし、そうであるならば、 $K(\text{H}_t \text{ H}_0)$ 、 $K(\text{Ce}, \text{H}_0)$ は $K(\text{Ce H}_t)$ に比べてはるかに小さく H_0 が H_t に比べて弱く格子に束縛されていることを意味する。このことは、水素圧力-温度-組成関係⁶⁴⁾ あるいはそれから求めた水素の活性化エネルギーが H_0 は H_t に比べて小さいことと一致している。

負の力の定数 $K(H_t H_t) < 0$ の意味あるところを考
 える。Fig. 3-8 のスペクトルの音響フォノン領域では、
 実は $\omega^2 < 0$ なる固有値が現れている。これは $K(H_t H_t)$
 を中心力と考えて負の値をとったためで、中心力でない
 $H_t - H_t$ 伸縮運動を含む特定のモードがソフト化したと
 考えるべきことを示している。(式(3-2), (3-3)
 は中心力に限らず一般の力に対し形式的に正しいことに
 注意。) 従って、異常な $K(H_t H_t)$ の変化は $K(H_t H_t)$
 二体力のソフト化ではなくラマン活性 (Γ_{2f}) モードのソ
 フト化を意味していると思える。

最近, $(eD)_{2.72}$ の非弾性中性子散乱⁹¹⁾ が報告された
 が、ソフト化したラマン・モードを含む振動数領域が調
 べられていない。この領域は $(eH)_{2.72}$ の非コヒーレント
 中性子散乱⁶⁶⁾ から求められたフォノンの状態密度も大き
 く、さらに測定をおこなう必要があると思う。

第4章 電子格子相互作用と格子振動の異常

§ 4-1 電子格子相互作用と格子振動

電子と格子の相互作用は、固体物理においていくつかの興味深い現象を引き起こしている。格子振動スペクトルに対する電子格子相互作用の影響が最も注目を引いているものの中には、高超伝導転移点をもつ遷移金属炭化物・窒化物、⁹²⁻⁹⁶⁾ 原子価揺動を示す希土類化合物、⁹⁷⁻¹⁰¹⁾ などがあある。ナロー・ギャップ半導体の相転移¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾と電子格子相互作用で扱うこともあこなわれてきている。

一般に、エネルギー・バンドで電子状態をよく記述できる結晶について、電子格子結合系のハミルトニアンは、

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \quad (4-1)$$

$$H_e = \sum_i h_i$$

$$H_p = \frac{1}{2} \sum_{\vec{p}\lambda} (P_{\vec{p}\lambda}^* P_{\vec{p}\lambda} + \omega_{\vec{p}\lambda}^2 Q_{\vec{p}\lambda}^* Q_{\vec{p}\lambda}) \quad (4-2)$$

$$H_{ep} = \sum_{\vec{p}\lambda} Q_{\vec{p}\lambda} \sum_i \sigma_{\vec{p}\lambda i} \quad (4-3)$$

で与えられる。ここで $Q_{\vec{p}\lambda}$ は波数ベクトル \vec{p} をもつ λ 番目の振動の基準座標、 $P_{\vec{p}\lambda}$ はその共役運動量、 $\sigma_{\vec{p}\lambda i}$ はそ

これに対応する i 番目の電子に対する演算子である。

(4-3)の相互作用の二次摂動による $\vec{p}\lambda$ フォノンの振動数の変化は

$$\Delta(\omega_{\vec{p}\lambda})^2 = 2 \left(\sum_{\vec{k}} \sum_{n:\text{occ}} \sum_{m:\text{vac}} \frac{|\langle \vec{k}+\vec{p}n | \phi_{\vec{p}\lambda} | \vec{k}m \rangle|^2}{\epsilon_{\vec{k}+\vec{p}n} - \epsilon_{\vec{k}m}} - E_c - E_x \right) \quad (4-4)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_{n\vec{k}}$ は n -電子状態 $|\vec{k}n\rangle$ のエネルギー、 $E_c \cdot E_x$ はクーロン・エネルギー、交換エネルギーが (4-4) 式の第一項で 2重に数えられていることに対する補正を表わす¹⁰⁵⁾。本論文では電子構造の変化に対する (4-4) 式の変化を問題にしてはいるが、 E_c, E_x の大きく変化しないと思われる場合を扱っているので、(4-4) 式の $E_c \cdot E_x$ は省略して考える。(4-4) は格子変位により、完全結晶の準位間に混成がおこっていること、あるいは、格子振動が仮想的に電子を励起していることを表わしている。二次摂動のため

$$\Delta(\omega_{\vec{p}\lambda}^2) < 0 \quad (4-5)$$

であることから、電子格子相互作用は格子振動数を低下させる。(4-4) 式は、ある対称性をもつフォノンで結合する n -電子準位が、一方が占有され一方が空で、エネ

ルギー的に近接しているときに、振動数低下に大きく寄与することを示している。

§ 4.2 では、第 3 章で述べた CeH_x の格子振動の $x \rightarrow 3$ でのソフト化が、第 2 章で計算されたバンド構造の組成変化を、電子格子相互作用を通じて反映しているものと考え、バンド構造に基づいて $CeH_2 \rightarrow CeH_3$ のラマン活性フォノンの振動数の低下を求める。¹⁰⁶⁾ § 4.3 では、同様な考えに基づいて WO_3 の格子変形、 $Na_xWO_3 \cdot ReO_3$ の立方格子の安定性を議論する。¹⁰⁷⁾ § 4.4 では電子格子相互作用の固体表面での構造相転移への適用の可能性について述べる。¹⁰⁸⁾

§ 4.2 CeH_x における電子格子相互作用と格子振動の異常

a. 緒言

第3章で、 CeH_x のラマニ活性・赤外活性フォノンが x によって振動数が大きくシフトすること、それがラマニ活性フォノンの $x \rightarrow 3$ でのソフト化と考えられることを述べた。以下では、ラマニ活性フォノンのソフト化を電子構造、電子格子相互作用に基づいて議論する。広い組成範囲 $2 \leq x \leq 3$ で CeH_x の電子構造が大きく変化することが第2章で示されたが、これが電子格子相互作用を通じて格子振動に影響を及ぼしていると考えられる。数値計算は APW 法によって求められたエネルギー固有値を補間した LCAO エネルギー・バンドについて行なわれた。

b. 定性的な議論

Fig. 4-1 に CeH_2 ・ CeH_3 の電子構造を示す。 $CeH_2 \rightarrow CeH_3$ で $H_o 1s$ バンド ($H_o 1s - Ce 5d$ 結合準位) が d バンドと $H_t 1s$ バンドの間に形成される。前節の式

(4-4) に従えば CeH_3 では、空の d バンドと占有された s バンドがエネルギー・ギャップを隔ててあり、 d 的な格子振動に対して仮想的な $s \rightarrow d$ 遷移が起こりフォノンのエネルギーが低下すると考えられる。ラマン活性モードは d 的 ($\Gamma_{25'}$) な対称性をもっており、ソフト化が期待される。ラマン活性モードに対して許容な仮想遷移が Fig. 4-2 に示されている。ラマン活性 $\Gamma_{25'}$ フォノンに対して、 CeH_3 では、せまいバンド・ギャップ間の遷移 $\Gamma_1 - \Gamma_{25'}$ が可能であることがわかる。

Fig. 3-3 に再び CeH_x のラマン活性・赤外活性フォノン振動数の組成依存性を示す。赤外活性フォノンについては、第4章の超格子による解析からわかるように、 CeH_2 の1個の赤外活性モードから CeH_3 の2個の活性モードへの移行の際のノン・ストイキオメトリーによる複雑さがからんでくるので、ここでは詳しく触れないことにする。ラマン活性フォノンは $CeH_{2.12} \rightarrow CeH_{2.72}$ で $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$ をソフト化している。 800 cm^{-1} 付近の赤外活性フォノンのシフトはラマン活性フォノンに比べ小さい。これも電子構造の変化に由来するものと思える。

が、ノニ・ストイキオメトリックな格子の振動を考える必要があり理論的な取扱いは面倒である。

C. 計算方法・結果

$\text{CeH}_2 \rightarrow \text{CeH}_3$ での $\bar{1}2_1'$ フォノンのソフト化は、(4-4) 式を用いて計算できる。今の場合 $\vec{p}=0$ 。行列要素は LCAO バンド計算で得られた係数 $C_{\ell n \vec{k}}$ (ℓ は原子軌道, n はバンド指標を表わす。) を用いて

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k} n | \mathcal{O}_{xy} | \vec{k} m \rangle \\ &= 2 \left\{ (C_{xy n}^* C_{0m} + C_{0n}^* C_{xym}) \mathcal{O}_{xy,0}(100) (\cos \xi + \cos \eta) \right. \\ &+ \mathcal{O}_{xy,0}(001) \cos \zeta \left. \right\} + (C_{xy n}^* C_{sm} + C_{sn}^* C_{xym}) \mathcal{O}_{xy,s}(000) \\ &+ 8 \left\{ (C_{xy n}^* C_{t+m} + C_{t+n}^* C_{xym}) \cos \frac{\xi}{2} \cos \frac{\eta}{2} \cos \frac{\zeta}{2} \right. \\ &- i (C_{xy n}^* C_{t-m} + C_{t-n}^* C_{xym}) \sin \frac{\xi}{2} \sin \frac{\eta}{2} \sin \frac{\zeta}{2} \left. \right\} \mathcal{O}_{xy,t} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \\ & \xi, \eta, \zeta \equiv \frac{k_x a}{2}, \frac{k_y a}{2}, \frac{k_z a}{2} \quad (4-5) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで $xy, s, t, 0$ はそれぞれ $\text{Ce } 5d_{xy}$, $\text{Ce } 6s$, $\text{H}_t 1s$, $\text{H}_0 1s$ 軌道を表わし, t_+, t_- は単位胞内の 2 個の $\text{H}_t 1s$ の結合・反結合軌道 $\frac{1}{\sqrt{2}}(t_1 \pm t_2)$ を表わす。(4-5) 中のパラメータ $\mathcal{O}_{i,j}(hkl)$ は

$$\sigma_{i,j}(hkl) = \int \phi_i^*(\vec{r}) \sigma_{xy} \phi_j(\vec{r}-\vec{a}) d\vec{r}$$

$$\vec{a} \equiv \frac{a}{2} (h, k, l) \quad (4-6)$$

で定義され、原子軌道 ϕ_i, ϕ_j 間の Γ_{2g} フォノンの格子変位による共鳴積分の変化を表わす。

(4-5)式の第1項は $H_0 1s - Ce 5d_{xy}$ 相互作用を表わす。第2項は $Ce 6s - Ce 5d_{xy}$ 相互作用で、(4-4)に対する寄与は CeH_3 では $Ce 6s$ 電子の増加のため(単位胞当り 0.17個) CeH_2 の2倍となる。最後の項の $H_t 1s - Ce 5d_{xy}$ 相互作用は $CeH_2 \rightarrow CeH_3$ でほぼ一定であるが、 $|\langle R_n | \sigma_{xy} | R_m \rangle|^2$ の交叉項として(4-4)に寄与する。

$\sigma_{ij}(hkl)$ の評価は次のようにおこなった。

i) $\sigma_{xy,t}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ は、よくおこなわれるように共鳴積分 $E_{ij}(hkl)$ が重なり積分 $S_{ij}(hkl)$ に比例するという仮定のもとに

$$\begin{aligned} Q \sigma_{xy,t}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{3}} E_{xy,t}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \left(-\frac{1}{a} + \frac{\partial S_{\sigma}}{\partial r} / S_{\sigma}\right) \delta \\ &= 0.0252 \delta R_y \end{aligned}$$

と求めた。ここで δ は H_t の変位(原子単位), S_{σ} , $\partial S_{\sigma} / \partial r$ は Herman-Skillman³²⁾ による $(Ce 4f)^1 (5d)^1 (6s)^2$

配置の5d波動関数と、 H_t 1s波動関数を用いて求めた。 $E_{xy,t}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ は Table 2-4 の値を用いた。

ii) $Q_{xy,o}(100)$, $Q_{xy,s}(000)$ は (4-6) 式の積分を直接行なった。 Q_{xy} は $\sqrt{2r'}$ フォノニ・xy成分による結晶場の変化で、 H_t 位置におかれた $-0.76|e|$ の電荷の振動による四重極的電場とした。数値は

$$Q_{xy,o}(100) = -0.02638Ry$$

$$Q_{xy,o}(001) = -0.00318Ry$$

$$Q_{xy,s}(000) = -0.1378Ry$$

を得た。

式 (4-4) の \vec{R} に関する和は、ブリルアン域内に無秩序に分布した約400点の \vec{R} についておこなう。スピンの自由度で2倍した。結果は

$$\Delta(\omega^2)(CeH_2) - \Delta(\omega^2)(CeH_3) = 2.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$$

となり、実験値

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

とよく一致する。従って、ラマン活性フォノニのソフト化は s-d電子間の電子格子相互作用として説明される。ここで考慮に入れた s-d間の相互作用の他に、Ce 6p-

Ce 6p あるいは Ho 1s - Ce 6s 相互作用も、対称性から Γ_1' フォノンのソフト化にいくらか寄与し、これを含めれば、実験値との一致も良くなると思われる。但し、相互作用の行列要素の評価等の近似が充分でないので、定量的に議論を深める必要はないだろう。

d. 結言

格子振動に対する電子状態の影響としては、以前から、ハロゲン化銀中の Ag^+ イオンの四重極的変形^{109,110)} がフォノンの分散曲線の異常を引き起こしていることが指摘されている。その理論的取扱いは、 $Ag^+(3d)^{10}$ 殻の d 的な変形しやすさを格子力学のパラメータとして含めることを行なっていたが、電子論的に言えば、詰まった $Ag 3d$ バンドと空の s バンド間の相互作用と考えられる。AgBr, AgI のバンド計算によれば¹¹¹⁾ s バンドと d バンドは ~ 7 eV 離れており、フォノン異常の量は小さい。Ce_xLa_{1-x}F₃ 中の 4f イオンの四重極的変形も¹¹²⁾ また、局在したイオンの格子振動への影響としておもしろい。Ce_xLa_{1-x}F₃ の場合、フォノンによる仮想的電子遷移は結晶場中の

(4f)¹イオンの準位間で起こっている。

CeH₃の場合は、非局在したs電子の四重極的変形のしやすさが問題となっている。また、特徴的な電子構造のため、100~200 cm⁻¹ものソフト化が起きており、ソフト化がさらに進めば格子不安定性にもつながると思われる。第2章のAPW法によるバンド計算によれば、希土類水素化物MH₃におけるH₀ 1sバンドは、Mの原子番号とともに上昇するので、 Γ_1' モードのソフト化を増長させると考えられる。従って、重希土類において立方型のMH₃が存在しないのは、電子格子相互作用による格子不安定性と関連があるかも知れない。

§ 4.3 WO_3 の格子変形

2. 緒言

ReO_3 は低温まで立方格子が安定であるのに対し、電子数の1つ少ない WO_3 は融点、1770 Kまでひずんだ ReO_3 格子をしており、融点直下の正方晶系から斜方-単斜-三斜-単斜と低温まで多くの結晶変態を示す。^{113,114)}しかし、Na・Li等のアルカリ金属イオンが格子にはいりブロンズ Na_xWO_3 , Li_xWO_3 を形成すると大きな x (Naに対しては $x \geq 0.4$) に対して ReO_3 型 (ペロブスカイト型) の立方格子が安定化する。¹¹⁵⁾

ReO_3 ,¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾ WO_3 , $NaWO_3$ ^{119,15)} のバンド計算はAPW法あるいはKKR法によりなされていて、電子数を除くにはほぼ同じバンド構造をもつことがわかっており、実験的にも確かめられている。¹²⁰⁻¹²²⁾ 即ち、 Na_xWO_3 ではNaは電子をW 5d伝導帯に与えて Na^+ イオンとなっている。従って Na_xWO_3 , ReO_3 の立方格子安定性は、電子格子相互作用が伝導電子の存在によっておさえられているものと考えられる。Mattheissによる ReO_3 のバンド構造

を¹¹⁶⁾ Fig. 4-4に示す。NaWO₃はReO₃と同じ電子数、WO₃は1つ電子が少く Fig. 4-4 のバンド・ギャップまで電子が詰まっている¹¹⁹⁾。

電子格子相互作用が強く

$$\frac{1}{2} (\omega_{p\lambda}^2 + \Delta(\omega_{p\lambda}^2)) Q_{p\lambda}^2 < 0 \quad (4-6)$$

となれば、 $p\lambda$ モードに対し結晶格子は不安定となり、充分低温では格子は低い対称性に変形をおこす。(4-4)式より、価電子帯と伝導帯の相互作用はReO₃・Na_xWO₃では伝導帯の底が電子に占有されてしまうために大きくおさえられてしまう。以下では、電子格子相互作用のない“裸のフォノン” H_p はReO₃・WO₃・Na_xWO₃の場合とも近似的に等しいとして議論を進める。

b. 格子変形と電子状態の対称性

WO₃の結晶変態は複雑だが、Fig. 4-5にあげた M_4' ・ $X_{5'}$ ・ $R_{15'}$ の基準振動モードが113113組み合わせられたものとして考えることができる。 M_4' は同一平面上のW原子が面に垂直に交互に変位したものの、 $R_{15'}$ はSrTiO₃の相転移などで見られるように^{123,124)}隣り合うWO₆四面

体が互に逆方向に回転したものである。ここで、格子振動の既約表現は、電子状態と統一性をもたせるために W 原子を中心とした対称操作について定義してある。(ABO_3 型の A 位置を中心にした既約表現を定義した場合、 $R_{15'}$ は R_{25} となる。)

$WO_3 \cdot ReO_3$ の伝導帯の底は $\Gamma_{25'} - \Delta_2' - X_3$ バンドであるので、(4-4)式において $(Rm) = \Gamma_{25'}, \Delta_2', X_3$ と $M_4' \cdot X_5' \cdot R_{15'}$ の格子振動モードで結合する $|R\vec{p}n\rangle$ を Table 4-1 にあげた。表には対応するエネルギー分母 $|\varepsilon_{R\vec{p}n} - \varepsilon_{Rm}|$ を ReO_3 のバンド計算¹¹⁶⁾より与えてある。融点直下まで安定な M_4' モードについては、 $X_4^V - X_3^C$, $X_3^V - X_3^C$, $M_5^V - \Gamma_{25}^C$ (C : 伝導帯, V : 価電子帯)等の相互作用が M_4' 変形を引き起こしていることがわかる。 $\Gamma_{25'} - \Delta_2' - X_3$ に伝導電子がはいることによって、伝導帯とさらに高いエネルギーの伝導帯との相互作用が出てくる可能性があるが、これは Table 4-1 からわかるようにいずれもエネルギー分母が大きく、また、後に述べるように行列要素も小さく、新たな格子不安定性を引き起こすものではない。

C. 半定量的な議論

M_4' モードを例にとりて、実際に (4-6) の条件が満足されるかを見る。式 (4-4) への $(\vec{k} m) = X_3^c$ 項の寄与はスピンの自由度を考慮して

$$\frac{2}{\varepsilon(X_3^v) - \varepsilon(X_3^c)} \langle X_3^v | \sigma(M_4') | X_3^c \rangle^2 Q(M_4')^2 \quad (4-7)$$

である。行列要素は LCAO モデルによれば、⁽²⁴⁾ 原子軌道の重りの格子変位による変化分から

$$\langle X_3^v | \sigma(M_4') | X_3^c \rangle Q(M_4') \simeq 2\sqrt{2} (pd\pi) \frac{\delta}{a} + \sqrt{2} \frac{\partial (pd\pi)}{\partial r} \delta \quad (4-8)$$

で与えられる。 $(pd\pi)$ は最隣接 $W5d - O2p$ 間の共鳴積分、 δ は W 原子の $[001]$ 方向への変位である。 O 原子の変位は実験的に決定されておらず、ここでは変位ゼロを仮定した。 $(pd\pi) \propto S\pi$ とし $\frac{1}{S\pi} \frac{\partial S\pi}{\partial r}$ は $SrTiO_3$ での $Ti3d - O2p$ 間の値⁽²⁵⁾ を粗い近似値として用いた。

$(pd\pi) = 0.120 Ry$ は ReO_3 の値を用いた。⁽¹⁶⁾ その結果、

(4-7) は $\sim -0.6 \delta^2 Ry$ となる。 $X_4^v - X_3^c$ についても同程度の寄与があり、 $(\vec{k} m) = \sqrt{2}^c$ については $\sim 1.4 \delta^2 Ry$ であった。従って (4-4) 式の \vec{k} についての和をとると、

N をブリルアイン域内の \vec{k} 点の数 (結晶中の単位胞数) と

して

$$\frac{1}{2} \Delta(\omega(M_4')^2) Q(M_4')^2 \sim -N \delta^2 R_y \quad (4-9)$$

程度であることがわかる。

一方、 $\frac{1}{2} \omega(M_4')^2 Q(M_4')^2 \varepsilon$ 、電子格子相互作用が伝導電子によっておさえられた $\text{ReO}_3 \cdot \text{Na}_x \text{WO}_3$ ($x \sim 1$) の格子変形のエネルギーであるとする、弾性定数¹²⁶⁾、赤外吸収¹²⁷⁾から求めた ReO_3 の格子振動の力の定数より

$$\frac{1}{2} \omega(M_4')^2 Q(M_4')^2 \simeq \frac{1}{2} N (4H\delta^2 + 2K\delta^2) \simeq 0.6 N \delta^2 R_y \quad (4-10)$$

となり、(4-9)・(4-10)は条件(4-6)を満たす。ここでHはO-Re-O屈折運動、KはRe-O伸縮運動に対する力の定数を表わす。従って、 WO_3 における M_4' 格子変位の不安定性、 $\text{ReO}_3 \cdot \text{Na}_x \text{WO}_3$ の安定性は電子格子相互作用によって説明される。同様なことは X_5' モード、 R_{15}' モードの変形についても言える。 R_{15}' モードについては、電子格子相互作用も小さいが、 R_{15}' フォノン自体が低振動数をもつので、やはりフォノンの凍結がみられる。

伝導帯の底とさらに上の伝導帯との相互作用が、エネルギー差が大きいため、弱いことがTable 4-1に示されて

いるが、電子格子相互作用の行列要素も $W5d-W5d$ の距離的に近くなりものなので小さい。

Table 4-1 には、強誘電転移を起こす Γ_{15} モードについても相互作用ある準位が与えられており、 WO_3 が強誘電性にもなりやすいこと、 $ReO_3 \cdot Na_xWO_3$ はそうでないことを示している。最近、 $WO_3 \cdot ReO_3$ と関連の深いペロブスカイト型 $BaTiO_3 \cdot SrTiO_3$ の相転移について電子格子相互作用に基づいた計算がなされており、⁽¹²⁸⁻¹³⁰⁾ とくに $BaTiO_3$ の強誘電転移については従来のイオン分極を分子場的に扱った理論⁽¹³¹⁾ と本質的に異った相転移の機構を示唆して興味深い。

§ 4.4 MgO(100)表面の熱的非可逆相転移

a. 緒言

MgO(100)表面は熱的に非可逆な構造相転移をおこすことが、低速電子線回折(LEED)^{132,133)}、反射高速電子線回折^{134,135)}、電子線エネルギー損失分光(EELS)¹³⁶⁾の研究により明らかにされている。へき開したMgO(100)面はMgイオンとOイオンが同一平面上にあるモデル(Fig. 4-6(a))でLEEDの結果が説明される。^{137,138)}一方、加熱後のMgO(100)面はRHEEDによってランフリニグした構造(Fig. 4-6(b))であることがわかっている。この熱的に非可逆な転移は500K付近でおこり、Fig. 4-7に示す断熱ポテンシャルでよく説明される。

古くから、NaCl型イオン結晶表面の格子緩和については多くの理論的研究がなされてきた。しかし、それらはバルクの格子力学的パラメータ、またはそれに表面の効果を入れたものを使った、現象論的な取扱いに限られていて、多くのNaCl型(100)面がランフリニグを起こすことを示してきたが、^{139,140)} MgO(100)面のような非可逆転移は説明できそうもない。¹⁴¹⁻¹⁴³⁾

そこで、Fig. 4-7のポテンシャルが、バルクの凍結ソフト・フォノンとの類推で説明できることを以下に示す。ソフト・フォノンが現れるためには表面の電子構造を具体的に考える必要のあることも指摘する。

b. 断熱ポテンシャル

MgO表面のランプリングは原子の変位が 0.1 \AA 程度なので、¹³⁴⁾断熱ポテンシャルを、ランプリングに相当する基準座標 Q で

$$E(Q) = A Q^4 + B Q^3 + C Q^2 + D Q \quad (4-9)$$

のように展開する。ここで $A > 0$ 、 B ・ D は表面に垂直な変位に対してはゼロではない。Fig. 4-8ではバルク・表面のそれぞれで $C > 0$ ・ $C < 0$ の場合の断熱ポテンシャル(4-9)を模式的に示した。バルクでは B 、 $D = 0$ で、 $C < 0$ は光学フォノンが凍結した状態を示す。表面では $C < 0$ はFig. 4-7のポテンシャル曲線を与え、非可逆的構造転移を説明する。

c. 表面における電子格子相互作用

表面における電子格子結合系のエネルギーは形式的に (4-1) ~ (4-3) で表わせるが, 表面の場合 \mathbf{R} は表面に平行な二次元ベクトルを表わすものとする。すると (4-9)

の係数 C は, ラニフォリニグに対応するモードに対して

$$C = \frac{1}{2} \omega^2 + \sum_{\mathbf{R}'} \sum_{n:occ} \sum_{m:vac} \frac{|\langle \mathbf{R}' n | \sigma | \mathbf{R} m \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{R}' n} - \epsilon_{\mathbf{R} m}} \quad (4-10)$$

で与えられる。(4-10) の第2項は常に負なので、強い電子格子相互作用に対しては $C < 0$ となる可能性がある。

絶縁体のバンド・ギャップをほとんど準位は電子格子相互作用により結合し、(4-10) に寄与する。この場合、対称性から $O 2p - Mg 3s \cdot 3p$ 間の相互作用が重要と思われる。バルクの MgO バンド・ギャップは $7.9 eV$ もあるが、表面では共有結合性が増しバンド・ギャップが小さくなっていることが予想される。SCF-DV-X α (self-consistent-discrete-variational X α) 法によるクラスター・モデル計算では、バルクに対応する MgO_6 のバンドギャップは $\sim 10 eV$, 表面を表わす MgO_5 では $\sim 7 eV$ と減少している。¹⁴⁴⁾ 最近の EELS の実験も、¹³⁶⁾ 表面では価電子帯の $\sim 4 eV$ に準位ができていることを示している。表面での電子格子相互作用の増大が $C < 0$ をもたらして

いる可能性がある。

従来の表面緩和の現象論的取扱いでは、Oイオンの分極しやすさがパラメータとして導入されていた。¹³⁹⁻¹⁴³⁾ これを電子格子相互作用的に見れば、O 2p - O 3s間の結合と言え、O 2p - Mg 3s・3pが本質的とする立場とは対立する。ここで述べた方法で実際にMgO(100)表面を定量的に扱うには、CeHx・WO₃等のバルクでおこなったように、表面のバンド構造の知識が必要である。静電エネルギー・イオン核間の反発は従来の方法で評価できる。

第5章 $CeH_{2.7}$ の金属-半導体転移

§ 5.1 緒言

§ 1.2 の希土類水素化物の概観で述べた様に、軽希土類水素化物 MH_x ($M = La, Ce, Nd, Pr$) は $x \lesssim 2.7$ で金属, $x \gtrsim 2.7$ で半導体的振舞いを示す。(Fig. 5-1) そして $x \sim 2.7$ 付近では温度による金属-半導体転移が ~ 250 K 付近でおこる。この相転移は、初め $CeH_{2.86}$ の比熱異常¹⁴⁵⁾ によって見い出され、以降 $CeH_{2.7-2.8}$ の電気抵抗の異常^{29,30)} (Fig. 5-2 ~ 5-5), $CeD_{2.75}$ の立方 \rightarrow 正方格子変形 (軸比にして1%以下)³⁰⁾ をともなうておこることがわかっている。金属-半導体転移は、低温側が電気抵抗が高いが、温度変化は低温側で金属的, 高温側で半導体的 (Fig. 5-2, 5-3) である。半導体の組成領域 $x \sim 2.8$ でも, ~ 250 K 付近で電気抵抗のどぐ・折れ曲りが見られる (Fig. 5-4, 5-5)。比熱異常は $LaH_{2.69}$, $NdH_{2.7}$, $PrH_{2.65}$ ⁵²⁾ についても 200-300 K で見い出されており、軽希土類水素化物に共通の相転

移であることがわかる。最近の Nd H_x の示差熱分析 (DTA)¹⁴⁶⁾, La D_3 の中性子回折¹⁴⁷⁾から、相転移は $x \sim 2.7$ に限らず広い組成範囲に亘っておこなっていることが示唆されている。

$\text{Ce H}_{\sim 2.7}$ の金属-半導体転移は、どのような構造変化を伴うかが確立されていない、従って相転移の機構もはっきりしていない。Libowitz³⁰⁾は、 $x \sim 2.7$ では H_0 欠陥準位がバンド・ギャップ内で狭いバンドを形成し、バンドは半分電子が埋まっているとし、立方 \rightarrow 正方の格子変形でバンドが分裂し電子-格子系のエネルギーを低下させるという¹⁴⁸⁾機構を提出した。しかし、この機構によれば低温相が半導体的、高温相が金属的になり実験事実に反する。

Bashkin¹⁴⁶⁾は、DTAのkineticな振舞い・転移温度の圧力・組成依存性から、 H_0 の規則配列-不規則配列転移であるとし、金属-半導体転移はこれに伴うバンド構造の変化であらうとしている。水素の規則配列は室温で $\text{Ce D}_{2.4}$ ・ $\text{Ce D}_{2.29}$ ・ $\text{La D}_{2.3}$ ・ $\text{Pr D}_{2.37}$ について中性子回折で確立されており⁴⁴⁾ $\text{Ce D}_{2.75}$ は室温で不規則・

90 K, 4.2 Kでは規則配列していることがわかっており
 が、中性子回折の弱い超格子反射のため、規則-不規則
 配列転移が ~ 250 Kでおこっているのかはわかっていな
 い。^{30,149}

我々は CeH_x のDTAとラマン散乱の転移点付近での
 温度変化を測定し¹⁵⁰⁾、相転移が広い組成に亘って起きてい
 ること、 $CeH_{\sim 2.7}$ の水素規則配列-不規則配列転移が
 ~ 250 Kでおこっていることを支持する結果を得た。さ
 らに、第2章のノニ・ストイキオメトリックな CeH_x の
 電子構造の結果から、金属-半導体転移が Libowitz らの
 提案した機構や、水素配列によるバンド構造の変化の可
 能性は少く、規則-不規則配列転移にともなう電子の局
 在-非局在転移(アンダーソン転移)^{151,152)} である可能
 性があることについて述べる。

§5.2 CeH_x の示差熱分析

示差熱分析 (DTA) は、相転移の存在・転移温度を知るために一般的で感度のよい方法である。試料は CeH_{2.45}・CeH_{2.59}・CeH_{2.72} についておこなわれた。そのいずれにも 200-300 K で相転移の存在が確認され、CeH_{~2.7} に限らず広い組成範囲で何らかの相転移が起こることがわかった。

測定は、理学電機製シーガー・フラツシコ式熱容量測定装置の低温槽・測温系を利用しておこなわれた。測定装置の原理を Fig. 5-6 に示す。温度の下降・上昇は試料のはいったデュワーを液体窒素に出し入れすることによりおこない、典型的な昇温速度は 4 K/min、降温速度は 2 K/min であった。

転移点を組成に対してプロットしたものを Fig. 5-7 に示す。電気抵抗のとび・折れ曲り^{29,30)} (Fig. 5-2~5-5) の温度も同図に示した。CeH_{2.72} の DTA のピークは金属-半導体転移と一致し、また電気抵抗異常の報告されてい¹¹ ない CeH_{2.45}・CeH_{2.59} についても DTA により相転移が見

られた。

DTAの結果は、 NaH_x のDTA⁽⁴⁶⁾と同様、 CeH_x についても広い組成領域について相転移がおこっていることを示し、それが $x \sim 2.7$ では金属-半導体転移をともなうものと考えられる。次に述べるラマン散乱の温度変化からも推測されるように、相転移が八面体位置の水素の規則配列による可能性が強い。

§ 5.3 $\text{CeH}_{2.72}$ のラマン・スペクトルの温度変化

ラマン・スペクトルは局所的な構造変化に敏感であり、長距離秩序を必要とする中性子回折では調べられない構造変化を検出できる可能性がある。測定は $\text{CeH}_{2.45}$, $\text{CeH}_{2.59}$ ・ $\text{CeH}_{2.72}$ についておこなったが、 $\text{CeH}_{2.45}$ ・ $\text{CeH}_{2.59}$ は金属的で S/N 比が悪く、DTA で求めた転移温度付近ではっきりしたスペクトル変化を示さなかったので、 $\text{CeH}_{2.72}$ の結果のみ報告する。

実験は第3章のラマン分光と同じ光源・分光器を用いた。温度変化は、連続フロー型クライオスタット (Oxford 社製) を用い、室温より液体窒素温度までおこなった。試料の回転はおこなえず、レーザー出力を 50 mW 以下におさえた。

得られたスペクトルの温度変化を Fig. 5-8 に示す。~247 K 付近のほとんど ± 2 K 以内の狭い温度領域で、スペクトルが急激に変化することがわかる。高温側では ~720 cm^{-1} のピークのみが強いが、低温側では ~800 cm^{-1} に新しいピークが成長する。Fig. 5-9 に示すように、

ピーク位置も $\sim 247\text{K}$ 付近で変化する。スペクトルの変化する温度は、DTA のピーク位置、電気抵抗³⁰⁾・比熱の異常¹⁴⁵⁾等と一致する。従って、金属-半導体転移が何らかの局所的な構造変化を伴っているものと考えられる。

ラマン散乱で観測された構造変化は、Libowitzらのモデルによる、水素の配列を考えない立方 \rightarrow 正方格子変形のみでは説明されない。正方格子への変形は軸比にして1%以下であり、これがラマン・スペクトルに見られる大きな格子振動の変化を与えるとは考えられないからである。おそらく水素(H_2)の規則-不規則配列転移が $\sim 250\text{K}$ でおこっているものと思われる。但し、規則配列は、空格子点の配列の他に、 H_2 原子の八面体位置からのずれ^{44, 149)}も意味するかも知れない。

§ 5.4 水素の規則 - 不規則配列と金属 - 半導体転移

§ 5.2, § 5.3 で述べてきたように、 $CeH_{2.7}$ の金属 - 半導体転移は水素の規則 - 不規則配列転移によって引き起こされるものと考えられる。ここで § 2.4 で述べた $CeH_{2.75}$ の電子構造が、 $CeH_{2.7}$ の金属 - 半導体転移を考える参考になる。

$CeH_{2.3}$ 中の H_0 欠陥は、電子1個を持ちドナーとして働く。欠陥濃度が増加して $x \sim 2.7$ になると、欠陥準位はバンドを形成し半導体から金属へ移行する。欠陥準位のバンド幅は狭いが、Libowitz の言うように³⁰⁾、1%以下の格子変形で縮退がとれるほど狭くなないので、これが格子不安定の原因になるとは思えない。狭いバンドによる格子不安定の例は、 TiH_2 ・ ZrH_2 ^{23,39)}、 TaH_2 などの水素化物、 V_3Si 等の β -タングステン構造の物質^{153,154)} があるが、欠陥準位の形成するバンドによる例は著者の知る範囲では、ない。

Bashkin らは、水素の規則 - 不規則配列転移が金属 - 半導体転移及び立方 \rightarrow 正方への格子変形の原因であるとし、

金属-半導体転移は水素配列によりバンド構造が変化することによるとしてゐる。しかし, Fig. 2-18 の b c t 型と単純立方型 ($\text{CeH}_{2.75}$) のバンド構造を比べると, 水素配列がバンド構造に大きな変化をもたらすとは思えず, 水素配列により金属的と半導体的なバンド構造の間の移行がおこなわれるとは考えにくい。

そこで, $x \sim 2.7$ では, バンド構造の変化でなく, 電子の局在-非局在転移 (Anderson 転移) が, 水素の規則-不規則配列にともなっておこっていることが考えられる。金属と半導体の境界の組成 $x \sim 2.7$ では, 伝導電子も局在・非局在の境界にあり, 低温側の規則配列した相では電子はバンドを形成し金属的な電気伝導を示しているが, 高温側の不規則配列相では伝導電子は欠陥に局在し半導体的に振舞うものと思われる。半導体の組成領域 $x \sim 2.8$ については (Fig. 5-4, 5-5), 構造相転移は, 半導体の活性化エネルギーを変え子役目のみを果す。これを組成-温度の模式的な相図で表わしたのが Fig. 5-10 である。上記のような局在-非局在転移は, 水素原子間の相互作用の結果おこる規則配列が原因となっているの

で、希土類元素のちがいにによる電子状態のこまかい差異にはよらない転移温度・転移組成を示すと考えられ、実験的にもそうである。

最近、軽希土類水素化物 MH_3 はバンド構造的に半金属であり、電子・正孔の相互作用によって半導体的になつていふという excitonic insulator モデル¹⁵⁵⁻¹⁵⁸⁾ が Kulikov ら¹⁵⁹⁾ によって提案されていふ。彼らのバンド計算は Heine Hubbard^{160,161)} のパラメータ化された KKR 法でおこなわれており、 CeH_3 ・ LaH_3 が Γ 点に正孔、L 点に電子をもつ半金属であるとしていふ。組成・温度による金属-半導体転移も excitonic insulator モデルで説明できるとしていふ。 H_0 の規則配列は、価電子帯 Γ 点と伝導帯 L 点の相互作用による電荷密度波 (CDW) であるとし、正方格子への変形は Libowitz と同じ機構を考えていふ。彼らの説は興味深いが、 MH_3 が半金属か半導体かは、Fig. 2-2, 2-3 の交換ポテンシャルを変えておこなつた計算からわかる通り、微妙な問題で、理論的に予言するにはセルフ・コンシステントな計算等が必要である。しかし、Kulikov らの用いたパラメータ化された KKR 法

は信頼性の高い計算法ではなく、 $\text{CeH}_3 \cdot \text{LaH}_3$ を半金属と結論づけるのはむずかしい。また、excitonic insulator モデルによれば、転移のおこる組成・温度が希土類元素のちがいによるバンド構造の微妙な差により大きく変化するはずで、実験事実に反する。格子変形・規則-不規則配列転移・金属-半導体転移の3つに関係が薄い点も説得力に乏しい。実験的には $\text{LaH}_{2.89}$ のUPS⁵⁶⁾は MH_3 が半導体であることを支持しており、半金属、excitonic insulatorモデルは正しくないと考えらる。

第6章 終論

本研究では、広いノン・ストイキオメトリックな組成領域をもつ CeH_x をはじめとする希土類水素化物の電子構造・格子振動を、バンド計算・分光学的手法を主に用いて明らかにした。特に興味ある現象として、組成変化に伴う格子振動のソフト化が、電子格子相互作用を通じて電子構造の変化を反映していることが示された。他の多くの物質の格子不安定性も、類似の機構で理解できるものが多いと考えられ、電子格子相互作用に基づいた結晶変態の取扱いは今後発展させていく価値があると思われる。

軽希土類水素化物の結合状態については、 MH_3 中での H_t と H_o の電子状態のちがいを明らかにした。理論的に求められた電子構造の最も直接的な検証として、予備的な光電子分光のデータを示したが、さらに電子構造の組成依存性について光電子分光の研究を進める必要がある。

$CeH_{2.7}$ の半導体-金属転移の機構については、水素の規則-不規則配列転移に伴う電子の局在-非局在転移ではないかとの指摘がなされたが、その解明は今後の課

題である。

謝辞

本研究の端緒を与えて下さり、常に有益な討論・御援助を賜った無機材質研究所津田惟雄総合研究官、ならびに試料作製・測定・理論計算に御協力下さった無機材質研究所の君塚昇主任研究官・石井紀彦主任研究官・三橋武文主任研究官・南不二雄研究員・大島忠平研究員及び有意義な討論に御協力下さった千葉利信主任研究官・赤羽隆史主任研究官・東京大学助教授寺倉清之先生に謹んで感謝の意を表します。また、論文のまとめに当り懇切な御指導を賜った東京大学教授桑原五郎先生・菅野暁先生に深く感謝申し上げます。

Appendix 1 APW法によるバンド計算

a. プログラムの構成

APW法によるバンド計算のプログラムは Loucks¹⁰⁾のものを基本にし、次の点を拡張した。

- i) 化合物を扱えるようにした。
- ii) 対称性を利用できるようにした。

プログラムの構成は次のとおりである。

- i) 原子の波動関数 (又は 電荷密度) の入力。
- ii) 原子のクーロン・ポテンシャルを求める。
- iii) 結晶ポテンシャルを求める。
- iv) 与えられたエネルギー領域で、動径方向の波動関数を解き、マッフィン・ティン球での値と微分値を、エネルギーに関する多項式で近似する。
- v) 各波数ベクトルについて、対称操作の群の既約表現の表を入力する。
- vi) 対称化された基底関数を求める。
- vii) 行列式を計算し、固有値を求める。(必要に応じて、結晶中の波動関数を求める。)

b. APW法

APW法⁹⁻¹¹⁾は、結晶を原子球(マッフィン・ティン球)とその外部に分け、マッフィン・ティン球内ではポテンシャルを球対称・外部では一定値 V_0 をとるとする。エネルギーの原点は $V_0=0$ となるようにとる。このポテンシャル内でシュレディンガー方程式を解くために、波数ベクトル \vec{k} をもつ基底関数を、マッフィン・ティン球 ν (中心位置 \vec{r}_ν , 半径 S_ν)外で、

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{A-1})$$

球内で

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell j_\ell(kS_\nu) Y_{\ell m}(\hat{p}) R_{\ell\nu}(\rho) / R_{\ell\nu}(S_\nu), \quad (\text{A-2})$$

ここで $\vec{r} = \vec{r}_\nu + \vec{\rho}$, $R_{\ell\nu}(\rho)$ は ν 原子球内での方程式

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR_{\ell\nu}}{d\rho} \right) + \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + V^\nu(\rho) \right) R_{\ell\nu} = E R_{\ell\nu} \quad (\text{A-3})$$

を満足する。基底関数(A-1), (A-2)を用いて、変分原理により

$$\det |M_{ij}(E)| = 0 \quad (\text{A-4})$$

がエネルギー固有値を与える。ここで、

$$M_{ij}(E) = \Omega_0 (k_j^2 - E) \delta_{ij} - 4\pi \sum_{\nu} S_{\nu}^2 e^{i\vec{k}_{ij} \cdot \vec{r}_{\nu}} G_{\nu}^{ij}, \quad (\text{A-5})$$

$$G_{\nu}^{ij} = (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) j_1(k_{ij} S_{\nu}) / k_{ij} - \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_{\ell}(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) \times \\ \times j_{\ell}(k_i S_{\nu}) j_{\ell}(k_j S_{\nu}) R'_{\ell}(S_{\nu}) / R_{\ell}(S_{\nu}), \quad (\text{A-6})$$

$$\vec{k}_{ij} \equiv \vec{k}_i - \vec{k}_j,$$

$$\vec{k}_i \equiv \vec{k} + \vec{G}_j, \quad (\vec{G}_j \text{ は } j \text{ 番目の逆格子ベクトル})$$

Ω_0 は単位胞の体積, $R'_{\ell}(r)$ は $R_{\ell}(r)$ の r に関する微分である。エネルギー単位は Ry を用いている。

結晶ポテンシャルの計算では, まず原子のクーロンポテンシャルと電荷分布を重ね合わせ、各原子位置で球対称に平均した $V_c^{\nu}(r)$ と $\rho^{\nu}(r)$ を求める。各原子球内での結晶ポテンシャルは

$$V^{\nu}(r) = V_c^{\nu}(r) - 6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{A-7})$$

で与えられる。 V_0 は

$$V_0 = \sum_{\nu} \int_{S_{\nu} < \rho < A_{\nu}} V^{\nu}(\rho) d^3\rho / \sum_{\nu} \int_{S_{\nu} < \rho < A_{\nu}} d^3\rho \quad (\text{A-8})$$

により求め、 $V_0 = 0$ になるようにエネルギーの原点を選んだ。ただし、 A_{ν} は、 $A_{\nu} / S_{\nu} = \text{一定}$ で $\frac{4\pi}{3} \sum_{\nu} A_{\nu}^3$

$= \Omega_0$ なる値をもつ。

C. 対称操作の適用

対称化された APW 法 (SAPW 法) は Mattheiss ¹⁶²⁾

に従った。対称化された APW 基底関数は

$$\chi^\alpha(\vec{k}_i, \vec{r}) = \sum_R \Gamma_{ii}^\alpha(R)^* R \chi(\vec{k}_i, \vec{r}) \quad (\text{A-9})$$

で与えられる。ここで $\Gamma_{ij}^\alpha(R)$ は対称操作 R の α 既約表現の (i, j) 行列要素である。対称化された基底による行列要素は、

$$M_{ij}^\alpha(E) = \sum_R \Gamma_{ii}^\alpha(R)^* R M_{ij'}(E) \quad (\text{A-10})$$

$$(R \vec{k}_j = \vec{k}_{j'})$$

で与えられる。

固有関数 $\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i U_i \chi^\alpha(\vec{k}_i, \vec{r})$ の規格化等は、

Ref. 162 に与えられている。

Appendix 2. fcc型希土類水素化物のLCAOハミルトニアン

Tight-Binding Hamiltonian Matrix Elements

A. Tight-Binding Basis Functions

Ce 5d $\psi(1) = xy$

$\psi(2) = yz$

$\psi(3) = zx$

$\psi(4) = 3z^2 - r^2$

$\psi(5) = x^2 - y^2$

Ce 6p $\psi(6) = x$

$\psi(7) = y$

$\psi(8) = z$

Ce 6s $\psi(9) = s$

H_t 1s $\psi(10) = (t_1 + t_2)/\sqrt{2}$

$\psi(11) = (t_1 - t_2)/\sqrt{2}$

H_o 1s $\psi(12) = o$

Ce 4f $\psi(13) = xyz$

$\psi(14) = x^3 - \frac{3}{5}xr^2$

$\psi(15) = y^3 - \frac{3}{5}yr^2$

$\psi(16) = z^3 - \frac{3}{5}zr^2$

$\psi(17) = x(y^2 - z^2)$

$\psi(18) = y(z^2 - x^2)$

$\psi(19) = z(x^2 - y^2)$

B. Parameters

$$P_1 = E_{xy,xy}^{(000)}, \quad P_2 = E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2}^{(000)},$$

$$P_3 = E_{xy,xy}^{(110)}, \quad P_4 = E_{xy,xy}^{(011)},$$

$$P_5 = E_{xy,xz}^{(011)}, \quad P_6 = E_{xy, 3z^2-r^2}^{(110)},$$

$$P_7 = E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2}^{(110)}, \quad P_8 = E_{x^2-y^2, x^2-y^2}^{(110)},$$

$$Q_1 = E_{x,x}^{(000)}, \quad Q_2 = E_{x,x}^{(110)},$$

$$Q_3 = E_{x,x}^{(011)}, \quad Q_4 = E_{x,y}^{(011)},$$

$$R_1 = E_{xy,x}^{(110)}, \quad R_2 = E_{xy,x}^{(011)},$$

$$R_3 = E_{3z^2-r^2, z}^{(011)}, \quad R_4 = E_{x^2-y^2, z}^{(011)},$$

$$F_1 = E_{s,s}^{(000)}, \quad F_2 = E_{s,s}^{(110)},$$

$$G_1 = E_{s,xy}^{(110)}, \quad G_2 = E_{s, 3z^2-r^2}^{(110)},$$

$$T_1 = E_{s,x}^{(110)},$$

$$A_1 = E_{t,t}^{(000)}, \quad A_2 = E_{t,t}^{(100)},$$

$$B_1 = E_{xy,t}^{\left(\frac{111}{222}\right)}/\sqrt{2}, \quad B_2 = E_{s,t}^{\left(\frac{111}{222}\right)}/\sqrt{2},$$

$$B_3 = E_{x,t}^{\left(\frac{111}{222}\right)}/\sqrt{2},$$

$$C_1 = E_{o,o}^{(000)}, \quad C_2 = E_{o,o}^{(110)},$$

$$H_1 = E_{s,o}^{(100)}, \quad H_2 = E_{3z^2-r^2, o}^{(001)},$$

$$H_3 = E_{z,o}^{(001)},$$

$$U_1 = E_{t,o}^{\left(\frac{111}{222}\right)}/\sqrt{2},$$

$$I_1 = E_{f,f}^{(000)},$$

$$J_1 = E_{xyz,t} \left(\frac{111}{222} \right) / \sqrt{2}, \quad J_2 = E_{z^3 - \frac{3}{5}zr^2, t} \left(\frac{111}{222} \right) / \sqrt{2}$$

$$K_1 = E_{z^3 - \frac{3}{5}zr^2, t} (001),$$

C. Matrix Elements

$$c(x) \equiv \cos \frac{1}{2}k_x a, \quad s(x) \equiv \sin \frac{1}{2}k_x a, \quad \text{etc}$$

$$c[X] \equiv \cos \frac{1}{4}k_x a, \quad s[X] \equiv \sin \frac{1}{4}k_x a, \quad \text{etc}$$

Ce 5d-Ce 5d interactions

$$H_{1,1} = P_1 + 4P_3 c(x)c(y) + 4P_4 \{c(y)c(z) + c(z)c(x)\},$$

$$H_{2,2} = P_1 + 4P_3 c(y)c(z) + 4P_4 \{c(z)c(x) + c(x)c(y)\},$$

$$H_{3,3} = P_1 + 4P_3 c(z)c(x) + 4P_4 \{c(x)c(y) + c(y)c(z)\},$$

$$H_{4,4} = P_2 + 4P_7 c(x)c(y) + (P_7 + 3P_8) \{c(y)c(z) + c(z)c(x)\},$$

$$H_{5,5} = P_2 + 4P_8 c(x)c(y) + (3P_7 + P_8) \{c(y)c(z) + c(z)c(x)\},$$

$$H_{1,2} = -4P_5 s(z)s(x),$$

$$H_{1,3} = -4P_5 s(y)s(z),$$

$$H_{2,3} = -4P_5 s(x)s(y),$$

$$H_{1,4} = -4P_6 s(x)s(y),$$

$$H_{1,5} = 0$$

$$H_{2,4} = 2P_6 s(y)s(z),$$

$$H_{2,5} = -2\sqrt{3}P_6 s(y)s(z),$$

$$H_{3,4} = 2P_6 s(z)s(x),$$

$$H_{3,5} = 2\sqrt{3}P_6 s(z)s(x),$$

$$H_{4,5} = \sqrt{3}(-P_7 + P_8) \{c(y)c(z) - c(z)c(x)\},$$

Ce 6p-Ce 6p interactions

$$H_{6,6} = Q_1 + 4Q_2\{c(x)c(y) + c(x)c(z)\} + 4Q_3c(y)c(z),$$

$$H_{7,7} = Q_1 + 4Q_2\{c(y)c(z) + c(y)c(x)\} + 4Q_3c(z)c(x),$$

$$H_{8,8} = Q_1 + 4Q_2\{c(z)c(x) + c(z)c(y)\} + 4Q_3c(x)c(y),$$

$$H_{6,7} = -4Q_4s(x)s(y),$$

$$H_{6,8} = -4Q_4s(z)s(x),$$

$$H_{7,8} = -4Q_4s(y)s(z),$$

Ce 6s-Ce 6s interactions

$$H_{9,9} = F_1 + 4F_2\{c(x)c(y) + c(y)c(z) + c(z)c(x)\},$$

Ce 5d-Ce 6p interactions

$$H_{1,6} = 4iR_1c(x)s(y) + 4iR_2s(y)c(z),$$

$$H_{1,7} = 4iR_1c(y)s(x) + 4iR_2s(x)c(z),$$

$$H_{2,7} = 4iR_1c(y)s(z) + 4iR_2s(z)c(x),$$

$$H_{2,8} = 4iR_1c(z)s(y) + 4iR_2s(y)c(x)$$

$$H_{3,6} = 4iR_1c(x)s(z) + 4iR_2s(z)c(y),$$

$$H_{3,8} = 4iR_1c(z)s(x) + 4iR_2s(x)c(y),$$

$$H_{1,8} = H_{2,6} = H_{3,7} = 0,$$

$$H_{4,6} = 2i(-R_3 + \sqrt{3}R_4)s(x)c(y) + 2i(-R_3 - \sqrt{3}R_4)s(x)c(z),$$

$$H_{4,7} = 2i(-R_3 + \sqrt{3}R_4)s(y)c(x) + 2i(-R_3 - \sqrt{3}R_4)s(y)c(z),$$

$$H_{4,8} = 4iR_3\{c(y)s(z) + c(x)s(z)\},$$

$$H_{5,6} = 2i(\sqrt{3}R_3 + R_4)s(x)c(y) + 2i(\sqrt{3}R_3 - R_4)s(x)c(z),$$

$$H_{5,7} = -2i(\sqrt{3}R_3 + R_4)s(y)c(x) - 2i(\sqrt{3}R_3 - R_4)s(y)c(z),$$

$$H_{5,8} = 4iR_4\{c(y)s(z) - c(x)s(z)\},$$

Ce 5d-Ce 6s interactions

$$H_{1,9} = -4G_1 s(x)s(y),$$

$$H_{2,9} = -4G_1 s(y)s(z),$$

$$H_{3,9} = -4G_1 s(z)s(x),$$

$$H_{4,9} = 4G_2 c(x)c(y) - 2G_2 \{c(y)c(z) + c(x)c(z)\},$$

$$H_{5,9} = 2\sqrt{3}G_2 \{-c(z)c(x) + c(z)c(y)\},$$

Ce 6p-Ce 6s interactions

$$H_{6,9} = 4iT_1 \{s(x)c(y) + s(x)c(z)\},$$

$$H_{7,9} = 4iT_1 \{s(y)c(z) + s(y)c(x)\},$$

$$H_{8,9} = 4iT_1 \{s(z)c(x) + s(z)c(y)\},$$

H_t 1s- H_t 1s interactions

$$H_{10,10} = A_1 + 2A_2 \{c(x) + c(y) + c(z)\},$$

$$H_{11,11} = A_1 - 2A_2 \{c(x) + c(y) + c(z)\},$$

$$H_{10,11} = 0,$$

H_o 1s- H_o 1s interactions

$$H_{12,12} = C_1 + 4C_2 \{c(x)c(y) + c(y)c(z) + c(z)c(x)\},$$

H_t 1s- H_o 1s interactions

$$H_{10,12} = 8U_1 c[X]c[Y]c[Z],$$

$$H_{11,12} = -8iU_1 s[X]s[Y]s[Z],$$

Ce 5d- H_t 1s interactions

$$H_{1,10} = -8B_1 s[X]s[Y]c[Z],$$

$$H_{1,11} = 8iB_1 c[X]c[Y]s[Z],$$

$$\begin{aligned}
H_{2,10} &= -8B_1c[X]s[Y]s[Z], \\
H_{2,11} &= 8iB_1s[X]c[Y]c[Z], \\
H_{3,10} &= -8B_1s[X]c[Y]s[Z], \\
H_{3,11} &= 8iB_1c[X]s[Y]c[Z], \\
H_{4,10} &= H_{4,11} = H_{5,10} = H_{5,11} = 0,
\end{aligned}$$

Ce 5d-H_o 1s interactions

$$\begin{aligned}
H_{1,9} &= H_{2,9} = H_{3,9} = 0, \\
H_{4,9} &= 2H_2c(z) - H_2\{c(x) + c(y)\}, \\
H_{5,9} &= 3H_2\{c(x) - c(y)\},
\end{aligned}$$

Ce 6p-H_t 1s interactions

$$\begin{aligned}
H_{6,10} &= 8iB_3s[X]c[Y]c[Z], \\
H_{6,11} &= -8B_3c[X]s[Y]s[Z], \\
H_{7,10} &= 8iB_3c[X]s[Y]c[Z], \\
H_{7,11} &= -8B_3s[X]c[Y]s[Z], \\
H_{8,10} &= 8iB_3c[X]c[Y]s[Z], \\
H_{8,11} &= -8B_3s[X]s[Y]c[Z],
\end{aligned}$$

Ce 6p-H_o 1s interactions

$$\begin{aligned}
H_{6,12} &= 2iH_3s(x), \\
H_{7,12} &= 2iH_3s(y), \\
H_{8,12} &= 2iH_3s(z),
\end{aligned}$$

Ce 6s-H_t 1s interactions

$$\begin{aligned}
H_{9,10} &= 8B_2c[X]c[Y]c[Z], \\
H_{9,11} &= -8iB_2s[X]s[Y]s[Z],
\end{aligned}$$

Ce 6s-H_O 1s interactions

$$H_{9,12} = 2H_1\{c(x) + c(y) + c(z)\},$$

Ce 4f-Ce 4f interactions

$$H_{13,13} = H_{14,14} = \dots = H_{19,19} = I_1,$$

$$H_{13,14} = H_{13,15} = \dots = H_{18,19} = 0,$$

H_t 1s-Ce 4f interactions

$$H_{10,13} = 8iJ_1s[X]s[Y]s[Z],$$

$$H_{11,13} = 8J_1c[X]c[Y]c[Z],$$

$$H_{10,14} = -8iJ_2s[X]c[Y]c[Z],$$

$$H_{10,15} = -8iJ_2c[X]s[Y]c[Z],$$

$$H_{10,16} = -8iJ_2c[X]c[Y]s[Z],$$

$$H_{11,14} = -8J_2c[X]s[Y]s[Z],$$

$$H_{11,15} = -8J_2s[X]c[Y]s[Z],$$

$$H_{11,16} = -8J_2s[X]s[Y]c[Z],$$

$$H_{10,17} = H_{10,18} = H_{10,19} = H_{11,17} = H_{11,18} = H_{11,19} = 0,$$

H_O 1s-Ce 4f interactions

$$H_{12,13} = H_{12,17} = H_{12,18} = H_{12,19} = 0,$$

$$H_{12,14} = -2iK_1s(x),$$

$$H_{12,15} = -2iK_1s(y),$$

$$H_{12,16} = -2iK_1s(z),$$

Appendix 3. CeH_x 単結晶の育成

CeH_x はその特徴的な相平衡図^{89,163)}のため、常圧以下で単結晶試料の育成が可能である。そこで、単結晶育成装置を製作し、 CeH_x の試料をつくった。結晶成長の原理は、水素組成が大きくなると凝固点が下がる領域を利用したもので、熔融Ce金属を温度傾配もつけた電気炉中でゆっくり水素を供給することによって低温端より固化させるものである。

2. 装置の作製

電気炉は Fig. A-1 に示すように3分割型にし、分割抵抗 R_1, R_2 を用いて温度傾配の調節 (Fig. A-2) を行った。Ce 金属はタングステン・ポートに入れる。水素は、ホニバからパラジウム合金を用いた水素精製器 (日本純水素 (株) 製 LS-09B 型) を通して、ステンレス容器に5気圧程度に溜めてから、結晶成長中、微流量バルブ (Nupro社製 double pattern metering valve) を通して供給した。配管は、石英管付近を除き、すべてステンレス管

でおこなった。

b. 試料の作製

金属Ceは, Rare-Earth Products 社製の99.9%純度のものを10g用いた。試料の組成 $x = H/Ce$ は, 容器の体積を予め較正しておき, 圧力計 P_1, P_2 (Fig. A-1) の変化から求めた。こうして求められた組成の誤差は $x = \pm 0.03$ と推定される。Ceの石英管への封入, CeH_x 試料の取り出し等は, おべて, 乾燥窒素で満たされたグローブ・ボックス中で行なった。試料は真空コックで封じたサンプル容器に数10~数100 Torrの水素とともに保存した。結晶成長の典型的な例を Fig. A-3に示した。温度傾配は $5^\circ C/cm$ 程度とした。出き上がった試料は $3 \times 3 \times 4$ mm 程度の単結晶の集まりで, ラウエ写真で単結晶であることが確認された。

参考文献

- 1) H.H.Van Mal, Phillips Res. Repts. Suppl. 1976 No.1.
- 2) Proceedings of Hydrogen Economy Miami Energy Conference 1974, edited by T.N.Vezirođlu, (Plenum, New York,1975).
- 3) 深井有, 応用物理 48, 1035 (1979).
- 4) G.G.Libowitz, Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides (W.A.Benjamin, New York, 1965).
- 5) G.G.Libowitz, in Solid State Chemistry, MTP International Reveiw of Science, edited by L.E.J.Roberts (Butterworth, London / University Press, Baltimore, 1972) p.70.
- 6) Hydrogen in Metals I and II, edited by G. Alefeld and J. Völkl (Springer, Berlin, 1978).
- 7) 久島聖使, 新原皓一, 非化学量論的金属化合物, 竹内栄編, 金属物性基礎講座 (丸善, 1975) p.100.
- 8) W.G.Böss and K.H.Gayer, J. Nuclear Mat. 18, 1 (1966).
- 9) J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1973).
- 10) T.Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York, 1967).
- 11) 森田章, 固体電子論Ⅱ, 竹内栄編, 金属物性基礎講座 (丸善, 1973)p.75.
- 12) J.C.Slater and G.F.Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- 13) G.G.Libowitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 837 (1972).
- 14) 北田正弘, レア・アース その物性と応用, 加納剛・松田博明編, (技報堂, 1980) p.335.
- 15) A.Fujimori, H.Nozaki, N.Kimizuka, N.Tsuda, K.Tahara, and H.Nagasawa, Phys. Letters A (to be published).
- 16) A.C.Switendick, Solid State Commun. 8, 1463 (1970).
- 17) A.C.Switendick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 535 (1972).

- 18) A.C.Switendick, *Int. J. Quantum Chem.* 5S, 459 (1971).
- 19) M.Gupta and A.J.Freeman, *Phys. Rev.* B17, 3092 (1978).
- 20) D.A.Papaconstantopoulos, B.M.Klein, and E.N.Economou, *Phys. Rev.* B17, 141 (1978).
- 21) B.M.Klein, *Phys. Rev. Lett.* 35, 110 (1975).
- 22) G.Cubiotti and B.Giatempo, *J. Phys.* C12, L551 (1979).
- 23) A.C.Switendick, *J. Less-Common Metals* 49, 283 (1976).
- 24) A.Fujimori, F.Minami, and N.Tsuda, *Phys. Rev.* B22, 3573 (1980).
- 25) D.A.Papaconstantopoulos, B.M.Klein, J.S.Faulkner, and L.L.Boyer, *Phys. Rev.* B18, 2784 (1978).
- 26) J.S.Faulkner, *Phys. Rev.* B13, 2391 (1976).
- 27) C.D.Gelatt Jr., H.Ehrenreich, and J.A.Weiss, *Phys. Rev.* B17, 1940 (1978).
- 28) A.Bansil, R.Prasad, S.Bessendorf, L.Schwartz, W.J.Venema, R.Feenstra, F.Blom, and R.Grissen, *Solid State Commun.* 32, 1115 (1979).
- 29) G.G.Libowitz and J.G.Pack, *J. Chem. Phys.* 50, 3557 (1969).
- 30) G.G.Libowitz, J.G.Pack, and W.P.Binnie, *Phys. Rev.* B12, 4540 (1972).
- 31) A.Fujimori, and N.Tsuda, *J. Phys. C* (to be published).
- 32) F.Herman and S.Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965).
- 33) D.J.Peterman, B.N.Harmon, D.L.Johnson and J.Marchiando, *Z. Phys. Chemie Neue Folge* 117, 500 (1979).
- 34) B.D.Elissa and A.Hinchliffe, *Chem. Phys. Letters* 71A, 294 (1980).
- 35) J.C.Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).

- 36) W.Kohn and L.J.Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 37) D.Glöntzel and L.Fritsche, phys. stat. solidi (b)79,85 (1977).
- 38) G.Mukhopadhyay, J.Phys. F2, 450 (1972).
- 39) M.Gupta, Solid State Commun. 29, 47 (1979).
- 40) L.F.Mattheiss, Phys. Rev. B5, 290(1972).
- 41) N.V.Smith and L.F.Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 37, 1494 (1976).
- 42) D.J.Peterman, B.N.Harmon, J.Marchiando, and J.H.Weaver, Phys. Rev. B19, 4867 (1979).
- 43) N.I.Kulikov, phys. stat. solidi (b)91, 753(1979).
- 44) C.G.Titcomb, A.K.Cheetham, B.E.F.Fender, J. Phys. C7, 2409 (1974).
- 45) W.G.Bos, J.Chem.Phys. 53,855 (1970).
- 46) H.P.Hjarmarson, P.Vogel, D.J.Wolford, and J.D.Dow, Phys. Rev. Lett. 44, 810 (1980).
- 47) F.Ducastelle, R.Caudron, and P.Costa, J.Phys.(Paris) 31, 57 (1970).
- 48) D.S.Schreiber, Phys. Rev. 137, A860 (1965).
- 49) H.Nagel and H.Goretzki, J. Phys. Chem. Solids 36, 431 (1975).
- 50) Z.Biegański, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1183 (1972).
- 51) Z.Biegański and B.Stalinski, J. Less-Common Metals 49, 421 (1976).
- 52) Z.Biegański and M.Drulis, phys. stat. solidi (a)44, 91 (1977).
- 53) W.E.Wallace and K.H.Mader, J. Chem. Phys. 48, 84 (1968).

- 54) J.H.Weaver, J.A.Knapp, D.E.Eastman, D.T.Peterson, and C.B.Satterthwaite, Phys. Rev. Lett. 39, 639 (1977).
- 55) B.M.Veal, D.J.Lam, and D.G.Westlake, Phys. Rev. B19, 2856 (1979).
- 56) D.J.Peterman, D.T.Peterson, and J.H.Weaver, J. Less-Common Metals (in press).
- 57) R.C.Heckman, J. Chem. Phys. 40, 2958 (1964).
- 58) R.C.Heckman, J. Chem. Phys. 48, 5281 (1968).
- 59) Y.Kubota and W.E.Wallace, J. Chem. Phys. 39, 1285 (1963).
- 60) W.E.Wallace, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 832 (1972).
- 61) W.E.Wallace, S.K.Malik, T.Takeshita, S.G.Sanker, and D.M.Galtieri, J. Appl. Phys. 49, 1486 (1978).
- 62) D.S.Schreiber and R.M.Cotts, Phys. Rev. 131, 1118 (1963).
- 63) R.C.Heckman, J. Chem. Phys. 46, 2185 (1967).
- 64) R.N.R.Mulford and C.E.Holley, J. Phys. Chem. 59, 1222 (1955).
- 65) P.Vorderwisch, S.Hautecler, and H.Deckers, phys. stat. solidi (b)65, 171 (1974).
- 66) P. Vorderwisch, S. Hautecler, phys. stat. solidi (b) 64,495
- 67) W.L.Kost and J.C.Warf, Acta Cryst. 9, 452 (1976).
- 68) A.Peblar and W.E.Wallace, J. Phys. Chem. 66, 148 (1962).
- 69) G.K.Wertheim, R.L.Cohen, A.Rosencwaig, and H.J.Guggenheim, in Electron Spectroscopy, edited by D.A.Shirley (North-Holland, Amsterdam, 1972) p.813.
- 70) A.J.Signorelli and R.G.Hayes, Phys. Rev. B8, 81 (1973).
- 71) Y.Baer and Ch. Zürcher, Phys. Rev. Lett. 39, 956 (1977).
- 72) Y. Baer, R.Hauger, Ch.Zürcher, M.Campagna, and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B18, 4433 (1978).

- 73) M.Campagna, G.K.Wertheim, and Y.Baer, in Photoemission in Solids II, edited by L.Ley and M.Cardona (Springer, Berlin, 1979) p.217.
- 74) C.K.Jørgensen and H.Berthou, Chem. Phys. Letters 13, 186 (1972).
- 75) H.Berthou, C.K.Jørgensen, and C.Bonnolle, Chem. Phys. Letters 38, 199 (1976).
- 76) W.C.Lang, B.D.Padalia, L.M.Watson, D.J.Fabian, and P.R. Norris, Faraday Disc. 60, 37 (1975).
- 77) Photoemission in Solids I, edited by M.Cardona and L.Ley (Springer, Berlin, 1979).
- 78) A. Platau and S.E.Karlsson, Phys. Rev. B 18, 3820 (1978).
- 79) Y.Baer and G.Busch, Phys. Rev. Lett. 31, 35 (1973).
- 80) C.M.Verma, Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).
- 81) A.Platau, L.I.Johansson, A.L.Hagström, S.E.Karlsson and S.B.M.Hagsröm, Surface Sci. 63, 153 (1977).
- 82) K.Katsumi, and M.Tsutsumi, J. Electron Spectros. 16, 113 (1979).
- 83) A.J.Maeland and D.E.Holmes, J. Chem. Phys. 54, 3979 (1971).
- 84) I.Kulikov, M.G.Zemlyanov, M.E.Kost, V.A.Somenkov, and N.A.Chernoplekov, Soviet Phys. -Solid State 9, 1366 (1971).
- 85) I.Karimov, E.G.Brovman, M.G.Zemlyanov, V.A.Somenkov, and N.A.Chernoplekov, Soviet Phys.-Solid State 9, 1566 (1968).
- 86) C.J.Glinka, J.M.Rowe, J.J.Rush, G.G.Libowitz, and A.Maeland, Solid State Commun. 22, 541 (1977).

- 87) P.Worderwicsh, S.Hautecler, and W.D.Teuchert, Solid State Commun. 25, 213 (1978).
- 88) A.Fujimori, M.Ishii, and N.Tsuda, phys. stat. solidi(b) 99, 673 (1980).
- 89) G.G.Libowitz and J.G.Pack, in Inorganic Syntheses, Vol. 14, edited by A.Wold and J.K.Ruff (McGraw-Hill, New York, 1973) p.148.
- 90) J.Zarembowitch, J.Gouteron, and A.M.Lejus, phys. stat. solidi (b) 94, 249 (1979).
- 91) P.Vorderwicsh, S.Hautecler, B.Dorner, Solid State Commun. 34, 853 (1980).
- 92) W.Hanke, J.Hafner, and H.Bilz, Phys. Rev. Lett. 37, 1560 (1976).
- 93) S.J.Gale and D.G. Pettifor, Solid State Commun. 24, 175 (1977).
- 94) K.Terakura, J. Phys. C11, 469 (1978).
- 95) A.N.Christensen, O.W.Dietrich, W.Kress, and W.D. Teuchert, Phys. Rev. B19, 5699 (1979).
- 96) M.Gupta, Phys. Rev. B20, 4334 (1979).
- 97) H.A.Mook, R.M.Nicklow, T.Penny, F.Holzberg, and M.W. Shafer, Phys. Rev. B18, 2925 (1978).
- 98) K.H.Bennemann, M.Avignon, Solid State Commun. 31, 645 (1979).
- 99) H.Bilz, G.Güntherodt, W.Kleppman, and W.Kress, Phys. Rev. Lett. 43, 1988 (1979).
- 100) P.Entel, N.Grewe, M.Sietz, and K.Kowalski, Phys. Rev. Lett. 43, 2002 (1979).
- 101) G.Güntherodt, R.Merlin, A.Fray, and M.Cardona, Solid

- State Commun. 27, 551 (1978).
- 102) N.Kristoffel and P.Konsin, Ferroelectrics 6, 3 (1973).
- 103) S.Katayama and H.Kawamura, Solid State Commu. 21, 521 (1977).
- 104) S.Katayama and D.L.Mills, Phys. Rev. B22, 336 (1980).
- 105) 寺倉清之, 日本物理学会誌, 33, 751 (1978).
- 106) A.Fujimori and N.Tsuda, J. Phys. C 14, L69 (1981).
- 107) A.Fujimori and N.Tsuda, Solid State Commun. 34, 433(1980).
- 108) A.Fujimori and N.Tsuda, Surface Sci. 100, L445 (1980).
- 109) K.Fischer, H.Bilz, R.Haberkorn, and W.Weber, phys. stat. solidi(b)54, 285 (1972).
- 110) B.Dorner, W.von der Osten, and W.Bührer, J. Phys. C 9, 732 (1976).
- 111) P.M.Scop, Phys. Rev. 139, A934 (1965).
- 112) K.Ahrens and G.Schaack, Phys. Rev. Lett. 42, 1488 (1979).
- 113) E.Salje, Acta Cryst. B33, 574 (1977).
- 114) S.Tanisaki, J. Phys. Soc. Japan 15, 573 (1960).
- 115) 可知祐次, 小菅皓二, 非化学量論的金属化合物, 竹内栄編, 金属物性基礎講座(丸善, 1975)p.59.
- 116) L.F.Mattheiss, Phys.Rev. 181, 987 (1969).
- 117) L.F.Mattheiss, Phys. Rev. B2, 3918 (1970).
- 118) H.W.Myron, R.P.Gupta, and S.H.Liu, Phys. Rev. B8, 1292 (1973).
- 119) L.Kopp, B.N.Hermon, and S.H.Liu, Solid State Commun. 22 677 (1977).
- 120) G.K.Wertheim, L.F.Mattheiss, M.Campagna, and T.P.Preasall, Phys. Rev. Lett. 32, 997 (1974).

- 121) G.K.Wertheim, M.Campagna, J-N.Chazalviel, D.N.E.Buchanan, and H.R.Shanks, Appl. Phys. 13, 225 (1977).
- 122) A.Fujimori, F.Minami, T.Akahane, and N.Tsuda, J. Phys. Soc. Japan 49, 1820 (1980).
- 123) H.Unoki and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan 23, 546 (1967).
- 124) L.F.Mattheiss, Phys. Rev.B6, 4740 (1972).
- 125) J.D.Zook and T.N.Casselmann, Phys. Rev. Lett. 31, 960 (1960).
- 126) N.Tsuda, Y.Sumino, I.Ohno, and T.Akahane, J. Phys. Soc. Japan 41, 1153 (1976).
- 127) M.Ishii, T.Tanaka, T.Akahane, and N.Tsuda, J. Phys. Soc. Japan 41, 908 (1976).
- 128) G.C.Shukla and K.P.Shina, J. Phys. Chem. Solids 27, 1837 (1966).
- 129) T.Hidaka, Phys.Rev. B17, 4363 (1978).
- 130) T.Hidaka, Phys.Rev. B20, 2769 (1979).
- 131) J.C.Slater, Phys. Rev. 78, 748 (1950).
- 132) S.Murakami and Y.Murata, in Electron Diffraction 1972 -1977, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41 (The Institute of Physics, 1978) p.228.
- 133) Y.Murata and S.Murakami, in Electron Diffraction 1972 -1977, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41 (The Institute of Physics, 1978) p.218.
- 134) Y.Murata, S.Murakami, H.Namba, T.Gotoh, and K.Kinishita, in Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977 p.2439.
- 135) 村上俊一, 後藤哲二, 日本結晶学会誌 20, 84 (1978).
- 136) 村田好正, 科学 49, 353 (1979).

- 137) K.O.Legg, M.Prutton, and C.Kinniburgh, J. Phys. C7, 4236 (1974).
- 138) C.G. Kinniburgh, J. Phys. C8, 2382 (1975).
- 139) G.C.Benson, P.I.Freeman, and E.Dempsey, J. Chem. Phys. 39, 302 (1963).
- 140) G.C.Benson and T.A.Claxton, J. Chem. Phys. 48, 1356 (1968).
- 141) R.N.Barnett and R.Brass, J. Chem. Phys. 67, 4620 (1977).
- 142) M.R.Welton-Cook and M.Prutton, Surface Sci. 64, 633 (1977).
- 143) A.J.Martin and H.Bilz, Phys. Rev. B19, 6593 (1979).
- 144) C.Satoko, M.Tsukada, and H.Adachi, J. Phys. Soc. Japan 45, 1333 (1978).
- 145) Z.Bieganski, W.Fesenko, and B.Stalinski, Bull. Acad. Polon. Sci. 13, 227 (1965).
- 146) I.O.Bashkin, E.G.Ponyantovskii, and M.E.Kost, phys. stat. solidi (b) 91, 401 (1979).
- 147) J-J. Didisheim, K.Yvon, P.Fischer, W.Hälg, and L. Schlapbach, Phys. Letters 78A, 111 (1980).
- 148) D.Adler and H.Brooks, Phys. Rev. 155, 826 (1967).
- 149) A.K.Cheetham and B.E.F.Fender, J.Phys. C5 L35 (1972).
- 150) A.Fujimori, M.Ishii, and N.Tsuda, phys. stat. solidi (b) 101 K7 (1980).
- 151) P.W.Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
- 152) N.F.Mott and E.A.Davis, Electronic Process in Non-crystalline Materials (Clarendon, Oxford, 1979).
- 153) 金森順次郎, 固体物理, 芳田屋編 (岩波, 1976) p.68.
- 154) M. Weger and I.B.Goldberg, in Solid State Physics Vol. 28, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnball

- (Academic, New York, 1973) p.2.
- 155) J.de Cloizeaux, J. Phys. Chem. Solids 26, 259 (1965).
- 156) R.G.Arhipov, Soviet Phys.-JETP 16, 251 (1962).
- 157) A.N.Kozlov and L.A.Maksimov, Soviet Phys.-JETP 21, 790 (1962).
- 158) L.V.Keldysh and Yu.V.Kopaev, Soviet Phys.-Solid State 6, 2219 (1965).
- 159) N.I.Kulikov and A.D.Zvonkov, Z. Phys. Chemie Neue Folge 117, 113 (1979).
- 160) V.Heine, Phys. Rev. 153, 673 (1967).
- 161) J.Hubbard, J. Phys. C2, 1222 (1969).
- 162) L.F.Mattheiss, J.H.Wood, and A.C.Switendick, in Methods in Computational Physics, Vol.8, edited by B.Adler, S. Fernbach, and M.Rotenberg (Academic Press, New York, 1968) p.64.
- 163) L.Lynds, Bull.Amer. Phys. Soc. 8, 473 (1963).
- 164) J.C.Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids Vol.2 (McGraw-Hill, New York, 1965).

Table 2-1 Lattice parameters and sphere radii involved
in the APW calculations (in atomic units).

| compound | a | R(M) | R(H _t) | R(H _o) |
|------------------|--------|-------|--------------------|--------------------|
| CeH ₂ | 10.533 | 2.718 | 1.733 | 2.459 |
| CeH ₃ | 10.458 | 2.718 | 1.733 | 2.459 |
| GdH ₂ | 10.020 | 2.586 | 1.649 | 2.340 |
| GdH ₃ | 9.960 | 2.586 | 1.649 | 2.340 |
| ThH ₂ | 10.450 | 2.718 | 1.733 | 2.460 |
| TiH ₂ | 8.393 | 2.117 | 1.419 | 1.915 |

Table 2-2 Energy differences for states indicating the valence-band width and the semiconducting band gaps (in rydbergs).

| | M = Ce | M = Gd |
|---|--------|--------|
| $E(\Gamma_{2'}) - E(\Gamma_{1\ell})$ for MH_2^a | 0.263 | 0.387 |
| $E(\Gamma_{25'}) - E(\Gamma_{1m})$ for MH_3^b | 0.088 | 0.013 |

^a $\Gamma_{1\ell}$: the lowest Γ_1 state. $\Gamma_{2'}$: pure H_t 1s state (no mixing with $4f a_{2u}$. see the text).

^b Γ_{1m} : the second lowest Γ_1 state.

Table 2-3 Symmetries at points in the Brillouin zone associated with atomic orbitals of metal and hydrogen.

| Orbital | $\Gamma(0,0,0)$ | $X(\frac{2\pi}{a},0,0)$ | $L(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$ |
|-------------------|---|--------------------------------|--|
| Ce 4f | $\Gamma_{2'}+\Gamma_{15'}+\Gamma_{25'}$ | $X_{2'}+X_{3'}+X_{4'}+2X_{5'}$ | $L_{1'}+2L_{2'}+2L_{3'}$ |
| Ce 5d | $\Gamma_{12'}+\Gamma_{25'}$ | $X_{1'}+X_{2'}+X_{3'}+X_{5'}$ | $L_{1'}+2L_{3'}$ |
| Ce 6p | $\Gamma_{15'}$ | $X_{4'}+X_{5'}$ | $L_{2'}+L_{3'}$ |
| Ce 6s | $\Gamma_{1'}$ | $X_{1'}$ | $L_{1'}$ |
| H _t 1s | $\Gamma_{1'}+\Gamma_{2'}$ | $X_{3'}+X_{4'}$ | $L_{1'}+L_{2'}$ |
| H _o 1s | $\Gamma_{1'}$ | $X_{1'}$ | $L_{2'}$ |

(continued)

| $\Sigma(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ | $W(\frac{2\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ | $\Delta(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ | $\Lambda(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a})$ |
|--|---------------------------------------|---|---|
| $2\Sigma_1 + \Sigma_2 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$ | $W_1 + W_2 + W_{2'} + 2W_3$ | $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{2'} + 2\Delta_5$ | $2\Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3$ |
| $2\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \Sigma_4$ | $W_1 + W_{1'} + W_2 + W_3$ | $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{2'} + \Delta_5$ | $\Lambda_1 + 2\Lambda_3$ |
| $\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$ | $W_{2'} + W_3$ | $\Delta_1 + \Delta_5$ | $\Lambda_1 + \Lambda_3$ |
| Σ_1 | W_1 | Δ_1 | Λ_1 |
| $\Sigma_1 + \Sigma_3$ | W_3 | $\Delta_1 + \Delta_{2'}$ | $2\Lambda_1$ |
| Σ_1 | $W_{2'}$ | Δ_1 | Λ_1 |

Table 2-4 Values for the LCAO parameters in rydbergs.

| parameter | CeH ₂ | CeH ₃ | GdH ₂ |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $E_{xy,xy}(000)$ | 0.8839 | 0.9192 | 0.9086 |
| $E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2}(000)$ | 0.9292 | 0.9013 | 0.9283 |
| $E_{xy,xy}(110)$ | -0.0185 | -0.0217 | -0.0134 |
| $E_{xy,xy}(011)$ | -0.0178 | -0.0183 | -0.0208 |
| $E_{xy,xz}(011)$ | -0.0241 | -0.0262 | -0.0255 |
| $E_{xy,3z^2-r^2}(110)$ | 0.0268 | 0.0307 | 0.0269 |
| $E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2}(110)$ | -0.0101 | 0.0140 | -0.0105 |
| $E_{x^2-y^2, x^2-y^2}(110)$ | -0.0013 | 0.0120 | 0.0014 |
| $E_{xy,t}(\frac{111}{222})^a$ | -0.0677 | -0.0720 | -0.0700 |
| $E_{s,t}(\frac{111}{222})^b$ | -0.0711 | -0.0973 | -0.0810 |
| $E_{x,t}(\frac{111}{222})$ | -0.0133 | -0.0349 | -0.0198 |
| $E_{s,s}(000)$ | 1.1987 | 0.9972 | 1.2332 |
| $E_{s,s}(110)$ | 0.0743 | 0.0026 | 0.0783 |
| $E_{o,o}(000)^c$ | 1.4084 | 0.9099 | 1.5279 |
| $E_{o,o}(110)$ | -0.0329 | 0.0121 | -0.0263 |
| $E_{t,o}(\frac{111}{222})$ | -0.0571 | 0.0379 | -0.0486 |
| $E_{xy,s}(110)$ | -0.0077 | -0.0147 | -0.0007 |
| $E_{3z^2-r^2,s}(110)$ | 0.0488 | 0.0539 | 0.0468 |
| $E_{t,t}(000)$ | 0.2483 | 0.3025 | 0.3236 |
| $E_{t,t}(100)$ | -0.0035 | -0.0015 | -0.0139 |

(continued)

| | | | |
|--|---------|---------|---------|
| $E_{s,o}(100)$ | -0.0276 | -0.0948 | 0.0468 |
| $E_{3z^2-r^2,o}(001)$ | -0.0446 | -0.0669 | -0.0382 |
| $E_{z,o}(001)$ | -0.1366 | -0.1500 | -0.1514 |
| $E_{xy,x}(110)$ | 0.0303 | 0.0268 | 0.0213 |
| $E_{xy,x}(011)$ | 0.0313 | 0.0345 | 0.0368 |
| $E_{3z^2-r^2,z}(011)$ | 0.0421 | 0.0249 | 0.0425 |
| $E_{x^2-y^2,z}(011)$ | -0.0444 | -0.0593 | -0.0456 |
| $E_{x,x}(000)$ | 1.2874 | 1.2471 | 1.3673 |
| $E_{x,x}(110)$ | -0.0093 | -0.0083 | -0.0104 |
| $E_{x,x}(011)$ | 0.0452 | 0.0393 | 0.0550 |
| $E_{x,y}(110)$ | 0.0076 | 0.0257 | 0.0088 |
| $E_{s,x}(110)$ | 0.0157 | -0.0126 | 0.0121 |
| $E_{xyz,t}(\frac{111}{222})$ | -0.0173 | -0.0175 | -0.0180 |
| $E_{z^3-\frac{3}{5}zr^2,t}(\frac{111}{222})$ | -0.0078 | -0.0081 | -0.0098 |
| $E_{f,f}(000)$ | 0.2768 | 0.3030 | -0.1779 |
| $E_{z^3-\frac{3}{5}zr^2,o}(001)$ | 0.0458 | 0.0229 | 0.0651 |
| RMS deviation (15 bands) | 0.024 | 0.026 | 0.024 |
| Fermi energy | 0.639 | — | 0.650 |

^a_t: H_t 1s.

^b_s: metal 6s.

^c_o: H_o 1s.

Table 2-5 Numbers of electrons per uni cell on atomic orbitals, and atomic charges of metal and hydrogen assuming the core charges M^{3+} and H^+ . For 'CeH₂ (modified)' see the text.

| orbital /atom | CeH ₂ | CeH ₃ | CeH ₂ (modified) | GdH ₂ |
|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| M 5d | 0.89 | 0.93 | 1.07 | 0.94 |
| M 6p | 0.25 | 0.50 | 0.26 | 0.25 |
| M 6s | 0.19 | 0.36 | 0.21 | 0.20 |
| H _t 1s | 3.56 | 3.46 | 3.34 | 3.51 |
| H _o 1s | (0.11) | 0.75 | (0.12) | (0.10) |
| M | +1.67 | +1.21 | +1.46 | +1.62 |
| H _t | -0.78 | -0.73 | -0.67 | -0.76 |
| H _o | (-0.11) | +0.25 | (-0.12) | (-0.10) |

Table 2-6 Calculated points in the Brillouin zone of the Ce_4H_n body-centered tetragonal lattice ($n = 9, 10, 11$).

| wave vector in units of $\frac{2\pi}{a}$ | | | number of equivalent points |
|--|------|------|-----------------------------|
| .5 | .5 | .25 | 2 |
| .5 | .25 | .0 | 8 |
| .5 | .5 | .0 | 2 |
| .25 | .25 | .5 | 4 |
| .5 | .25 | .25 | 8 |
| .25 | .25 | .25 | 8 |
| .25 | .25 | .0 | 4 |
| .0 | .0 | .5 | 1 |
| .25 | .0 | .5 | 4 |
| .0 | .0 | .25 | 2 |
| .25 | .0 | .25 | 8 |
| .5 | .0 | .25 | 4 |
| .0 | .0 | .0 | 1 |
| .25 | .0 | .0 | 4 |
| .5 | .0 | .0 | 4 |
| .375 | .375 | .375 | 8 |
| .375 | .375 | .125 | 8 |
| .125 | .125 | .375 | 8 |
| .375 | .125 | .375 | 16 |
| .125 | .125 | .125 | 8 |
| .375 | .125 | .125 | 16 |

Table 2-7 Calculated points in the Brillouin zone of the Ce_4H_n simple cubic lattice ($n = 9, 11$).

| wave vector in units of $\frac{2\pi}{a}$ | number of equivalent points |
|--|-----------------------------|
| .0 .0 .0 | 1 |
| .5 .5 .5 | 1 |
| .25 .0 .0 | 6 |
| .25 .25 .25 | 8 |
| .5 .0 .0 | 3 |
| .5 .25 .25 | 12 |
| .5 .5 .25 | 6 |
| .5 .25 .0 | 12 |
| .5 .5 .0 | 3 |
| .25 .25 .0 | 12 |
| .125 .125 .125 | 8 |
| .375 .375 .375 | 8 |
| .375 .125 .125 | 24 |
| .375 .375 .125 | 24 |

Table 2-8 Binding energies of Ce core levels. The data for Ce metal were taken from Ref. 77.

| | Ce | CeH _{2.45} oxide | CeH _{2.45} oxide | CeH _{2.45} -Ce oxide-CeH _{2.45} | |
|-------------------|-------|---------------------------|-------------------------------|---|------|
| 5p _{3/2} | 17.0 | 18.8 | 18.2 | 1.8 | -0.6 |
| 4d | 109.0 | 111.6 | 111.6 (107.6) ^a | 2.6 (-1.4) | 0.0 |
| 3d _{5/2} | 883.8 | 886.0 | 886.0 (880.8) | 2.1 (-3.0) | 0.0 |

^a The energies of satellites are given in parentheses.

Table 3-1 Frequencies of the IR- and Raman-active phonons and the force constants in CeH₂ and CeH₃.

| | CeH ₂ | CeH ₃ |
|--|--------------------|------------------|
| $\omega(\Gamma_{15})$ (cm ⁻¹) | 850 | - |
| $\omega(\Gamma_{15a})$ (cm ⁻¹) | - | 1000 |
| $\omega(\Gamma_{15b})$ (cm ⁻¹) | - | 540 |
| $\omega(\Gamma'_{25})$ (cm ⁻¹) | 950 | 680 |
| $K(\text{Ce}, \text{H}_t)$ (dyn/cm) | 3.21×10^4 | |
| $K(\text{H}_t, \text{H}_t)$ (dyn/cm) | 0.27×10^4 | |

Table 3-2

Supersells representing non-stoichiometric CeH_x . Atom positions are given in units of the lattice constant.

| H/Ce atom ratio | Ce_4H_n unit cell /primitive unit cell | Atom position | | |
|-----------------------|---|--|--|---|
| | | Ce | H_t | H_o |
| 2 | Ce_4H_8/CeH_2 | (0,0,0) | $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ | — |
| 2.25 | Ce_4H_9/Ce_4H_9 | (0,0,0) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ |
| 2.5 | Ce_4H_{10}/Ce_2H_5 | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ | $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ |
| 2.74 | Ce_4H_{11}/Ce_4H_{11} | (0,0,0) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$ |
| 3 | Ce_4H_{12}/CeH_3 | (0,0,0) | $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ | $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ |

Table 3-3

Selection rules for the supercells. Acoustic phonons are given in the parentheses. The notation of the irreducible representation is consistent with that of Slater [Ref.164].

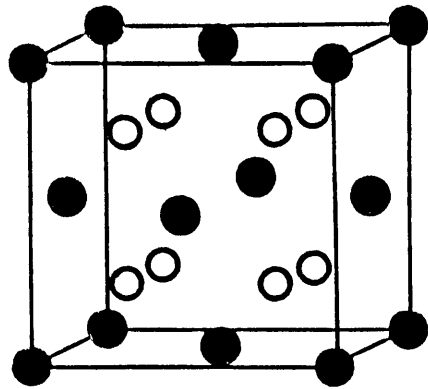
| Primitive unit cell | IR-active mode | Raman-active mode | Space group |
|---------------------------------|---|--|------------------------------|
| CeH ₂ | Γ_{15} | $\Gamma_{25'}$ | O _h ⁵ |
| Ce ₄ H ₉ | $3\Gamma_{15} (+ 2\Gamma_{15})$ | $\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{25'}$ | O _h ¹ |
| Ce ₂ H ₅ | $2\Gamma_1^- + 3\Gamma_5^- (+ \Gamma_1^- + \Gamma_5^-)$ | $\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + 2\Gamma_5^+$ | D _{4h} ¹ |
| Ce ₄ H ₁₁ | $4\Gamma_{15} (+ 2\Gamma_{15})$ | $\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{25'}$ | O _h ¹ |
| CeH ₃ | $2\Gamma_{15}$ | $\Gamma_{25'}$ | O _h ⁵ |

Table 4-1 Representative non-zero matrix elements of H_{el} and corresponding energy denominators in ReO_3 .
 - means that states with the symmetry in the third column are out of the energy range of the band calculation.

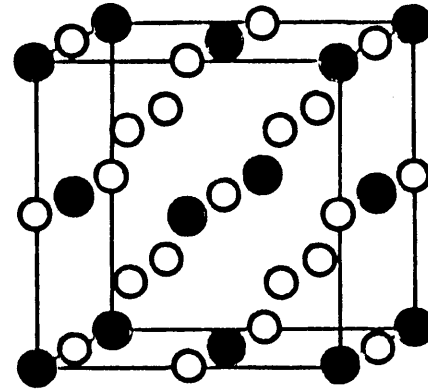
| Normal mode | The lowest conduction bands | Valence or higher conduction bands | Energy separation between the lowest conduction bands and valence/higher conduction bands (Ry) |
|-------------|-----------------------------|------------------------------------|--|
| M_4' | Γ_{25}' | M_2' | -/- |
| | | M_5' | 0.13/- |
| | X_3 | R_2' | -/- |
| | | R_{12}' | -/- |
| | | X_3' | 0.12/- |
| | | X_4' | 0.15/- |
| Δ_2' | T_2' | 0.38/0.30 | |
| | Z_3 | $\sim 0.06, 0.14/\sim 0.25$ | |
| R_{15}' | Γ_{25}' | R_2 | -/- |
| | | R_{12} | 0.50/- |
| | | R_{25}' | 0.38/0.30 |
| | X_3 | R_{15}' | 0.05/- |
| | | M_2 | 0.51/- |
| | | M_5 | 0.26/0.22 |
| Δ_2' | T_2 | 0.5/- | |
| | T_5 | 0.1, 0.3/0.2 | |
| X_5' | Γ_{25}' | X_1' | -/- |
| | | X_2' | -/- |
| | | X_3' | 0.12/- |
| | | X_4' | 0.16/- |
| | | X_5' | 0.06, 0.14/- |
| | X_3 | Γ_{15} | 0.06, 0.17/- |
| | | Γ_{25} | 0.10/- |
| | | M_1' | -/- |
| | | M_2' | -/- |
| | | M_3' | -/- |
| | | M_4' | 0.06/- |

(continued)

| | | | |
|---------------|----------------|----------------|---------------|
| Γ_{15} | Γ'_{25} | Γ'_2 | -/- |
| | | Γ'_{12} | -/- |
| | | Γ_{15} | 0.06/0.16 |
| | | 25 | 0.10/- |
| | x_3 | x'_2 | -/- |
| | | x'_5 | 0.06, 0.14/- |
| | Δ'_2 | Δ'_2 | -/- |
| | | Δ_5 | $\sim 0.06/-$ |



CeH₂



CeH₃

● Ce
○ H

Fig. 1-1 Crystal structures of CeH₂ and CeH₃.

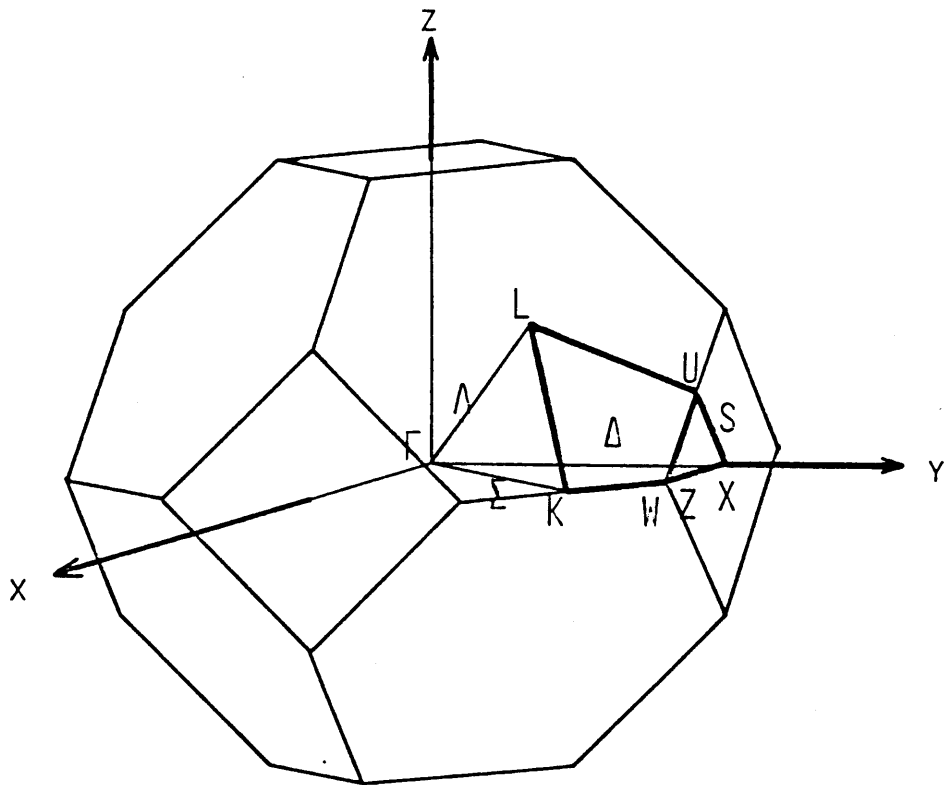


Fig. 2-1 Brillouin zone for face-centered cubic Bravais lattice, with symmetry notation of Bouckaert, Smoluchovski, and Wigner.

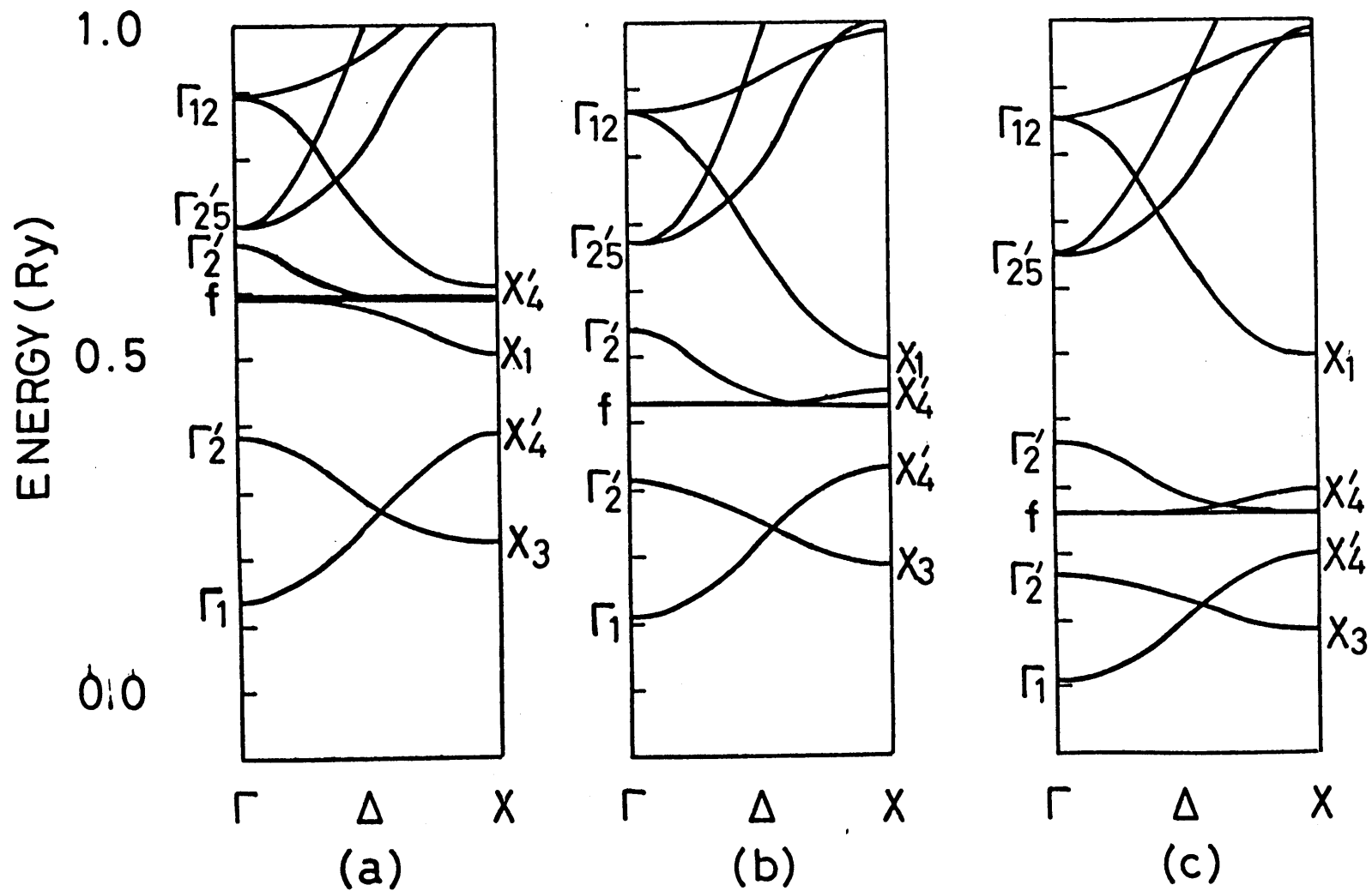


Fig. 2-2 APW results for CeH_2 along the Γ - Δ -X line with the exchange terms (a) $\alpha = 0.667$, (b) $\alpha = 0.783$, and (c) $\alpha = 1.0$.

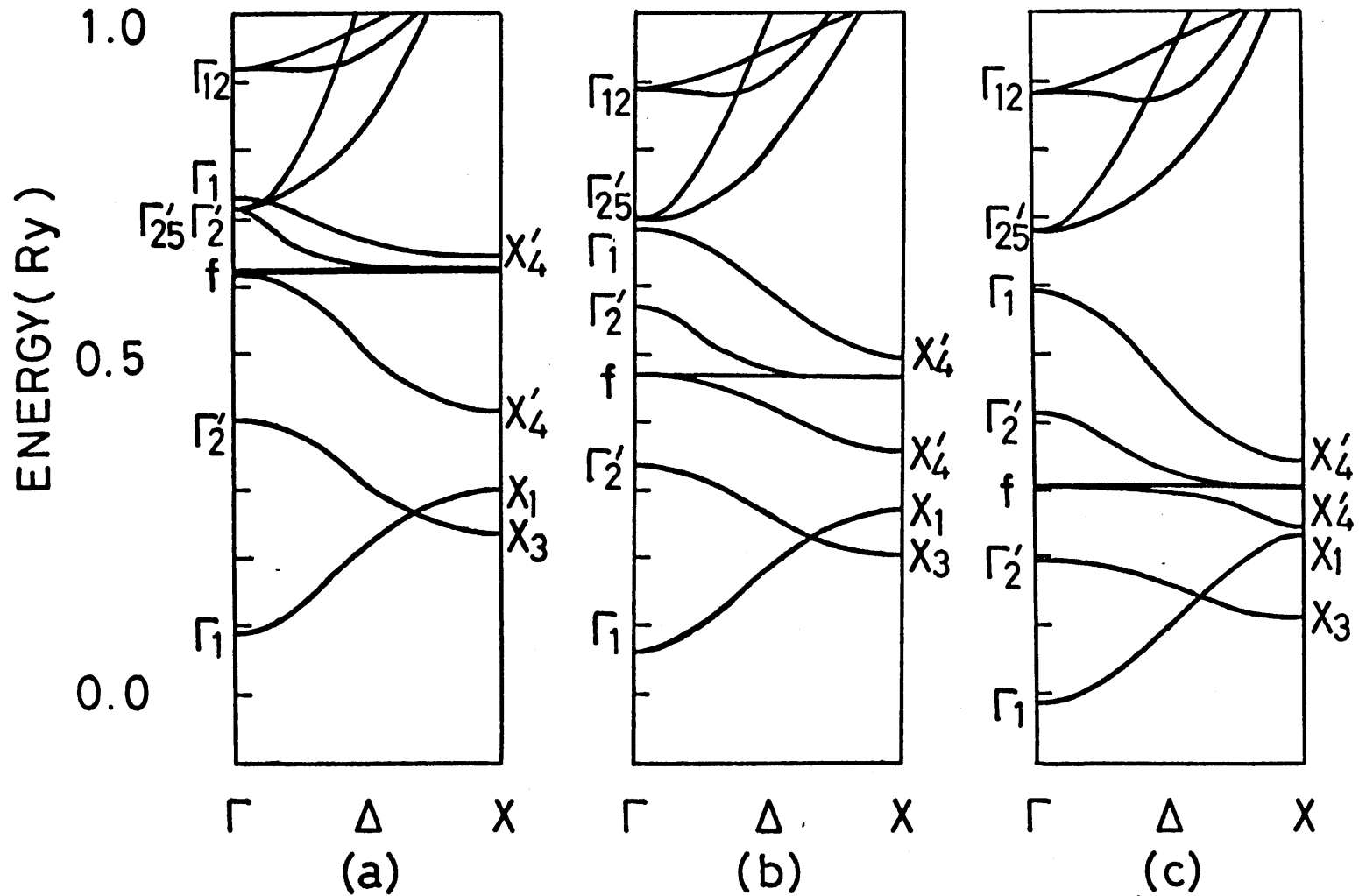


Fig. 2-3 APW results for CeH₃ along the Γ - Δ -X line with the exchange terms (a) $\alpha = 0.667$, (b) $\alpha = 0.783$, and (c) $\alpha = 1.0$. The $\alpha = 1.0$ has been used throughout.

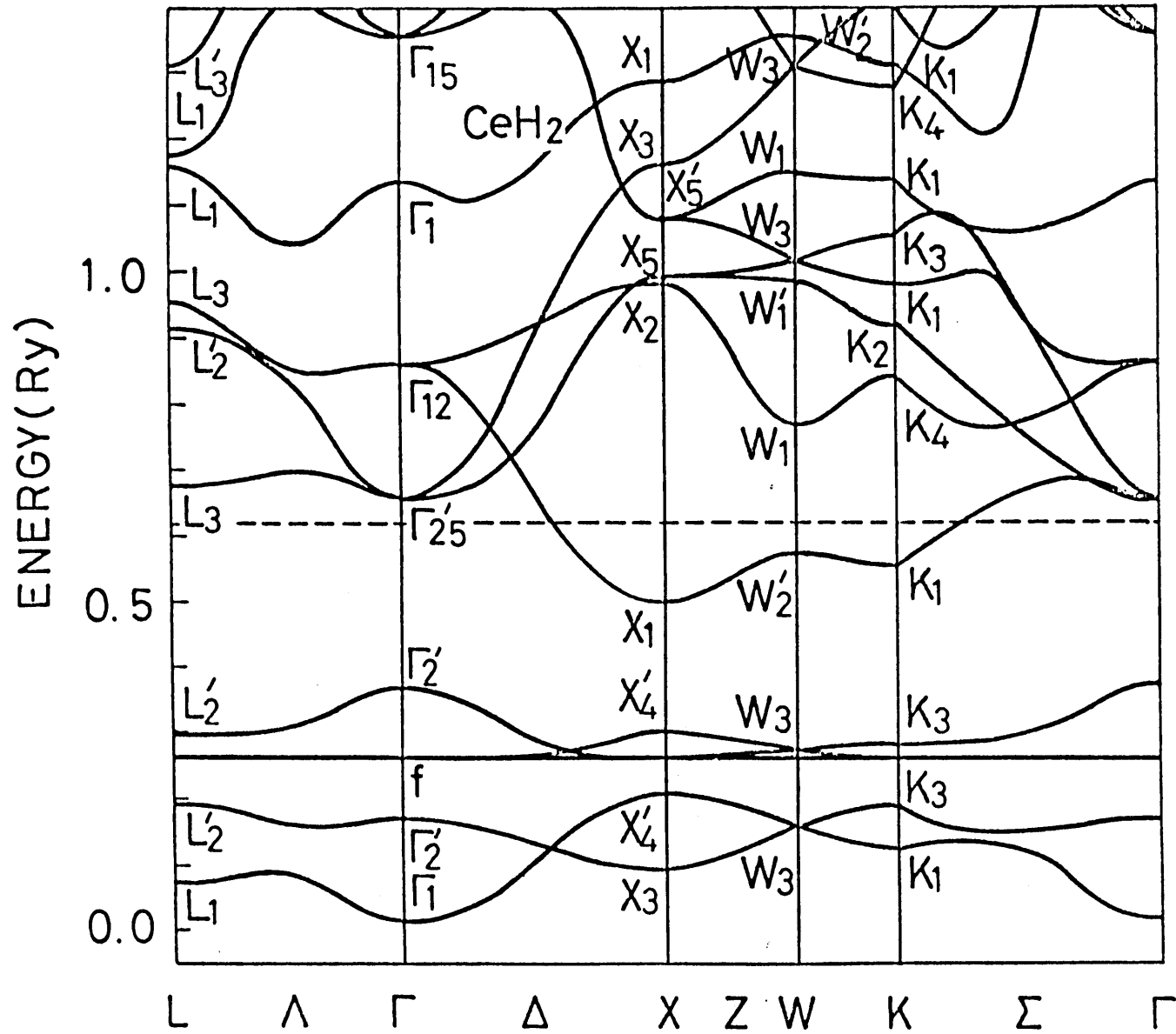


Fig. 2-4 APW energy bands for CeH₂.

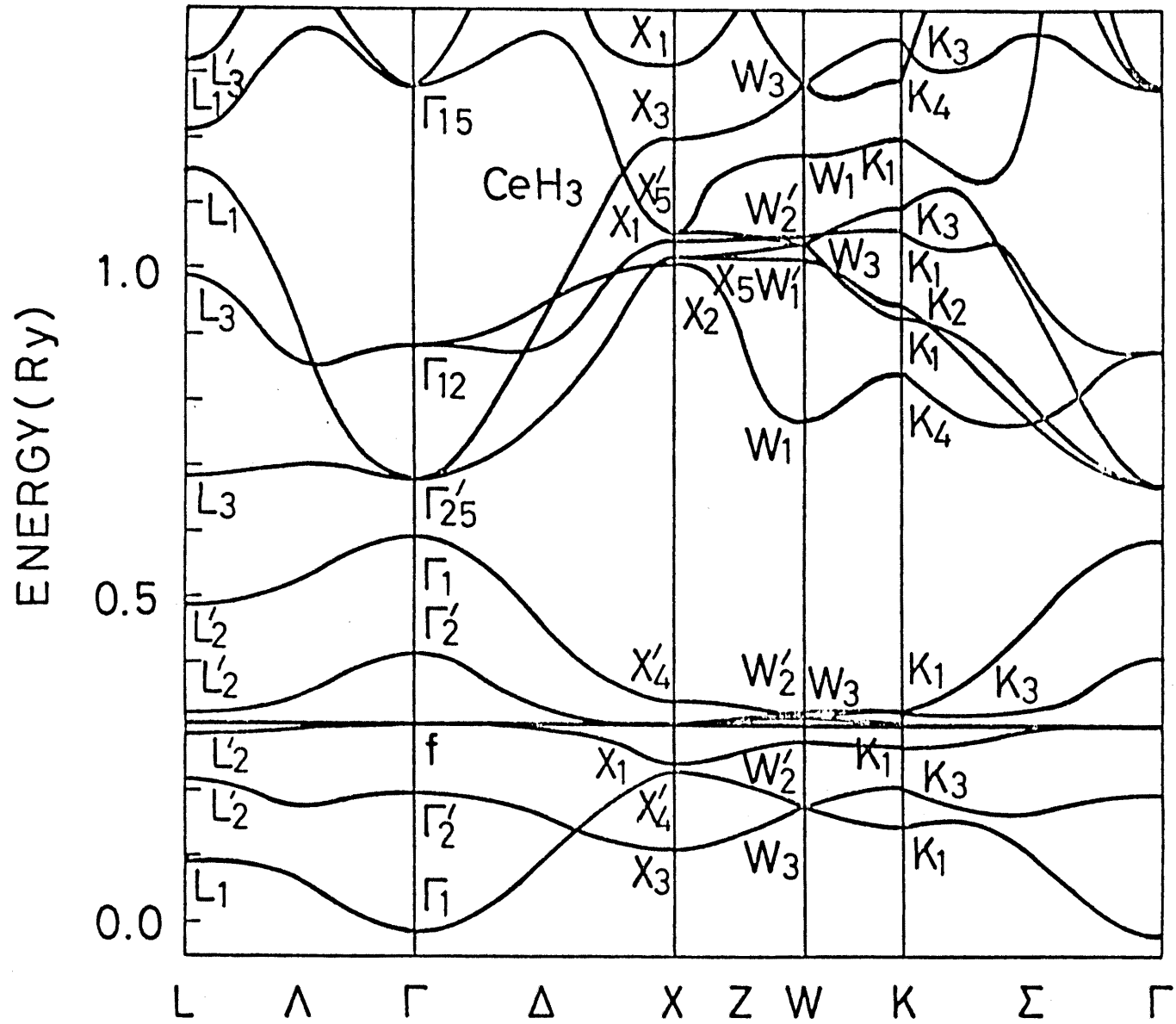


Fig. 2-5 APW energy bands for CeH₃.

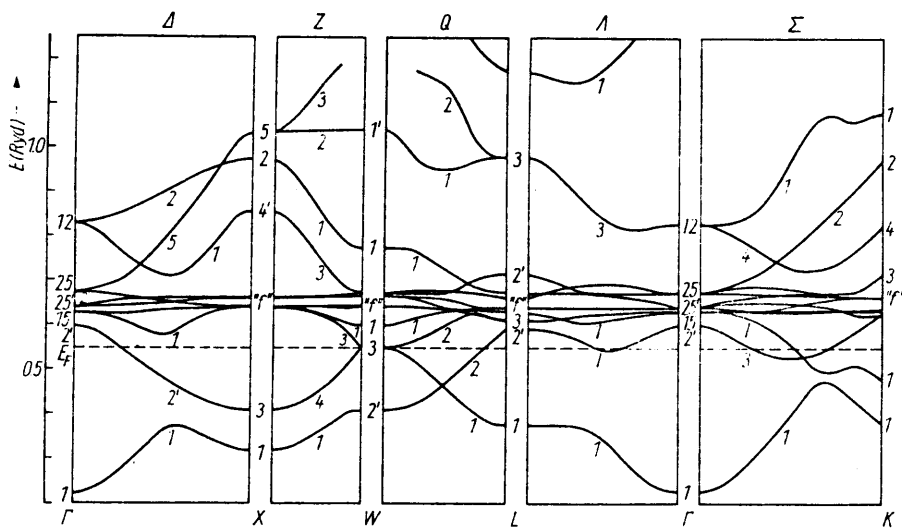


Fig. 2-6 Band structure of γ -Ce obtained from the cellular method [Ref. 37]

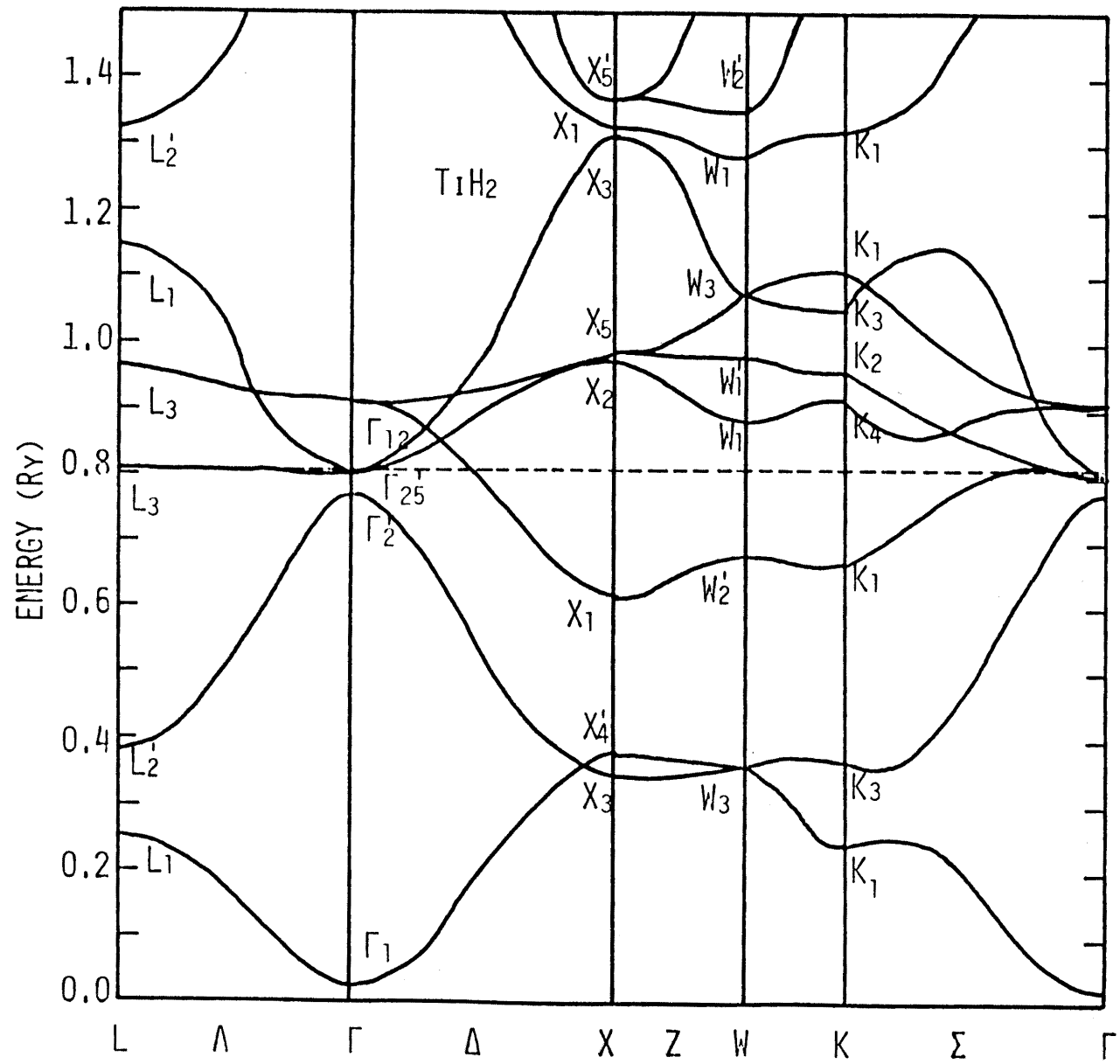


Fig. 2-7 APW energy bands for TiH_2 .

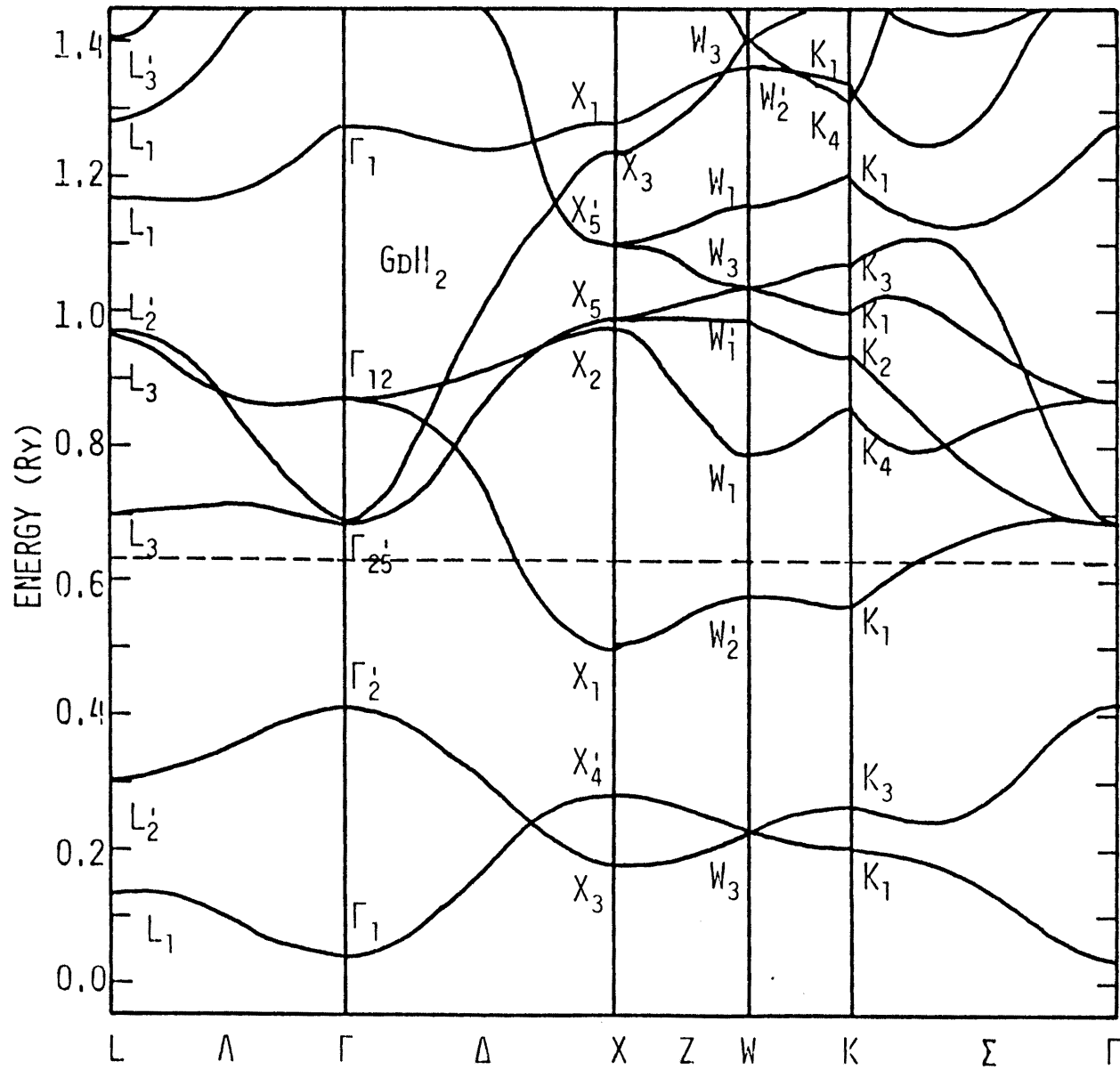


Fig. 2-8 APW energy bands for GdH₂.

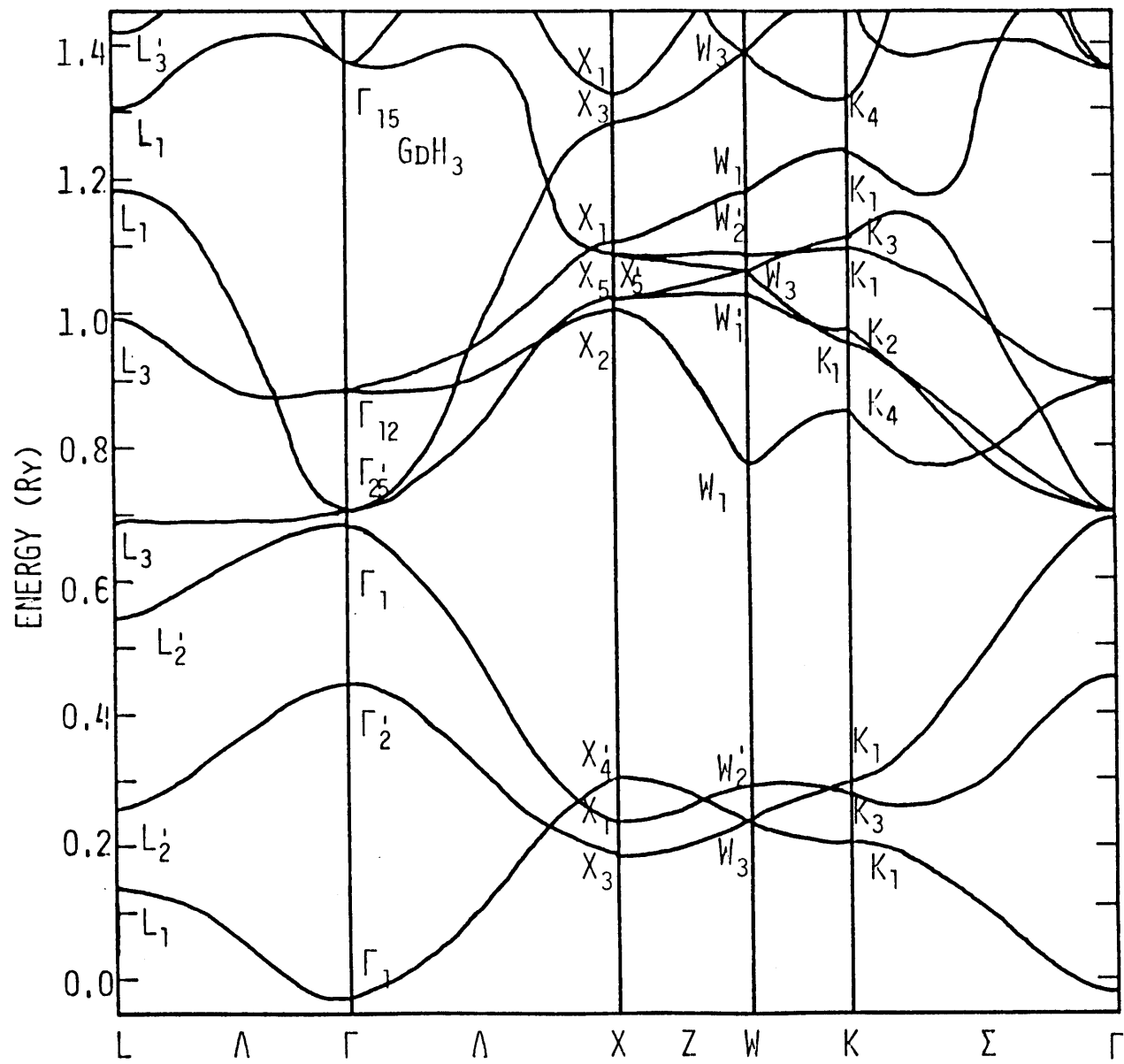


Fig. 2-9 APW energy bands for GdH₃.

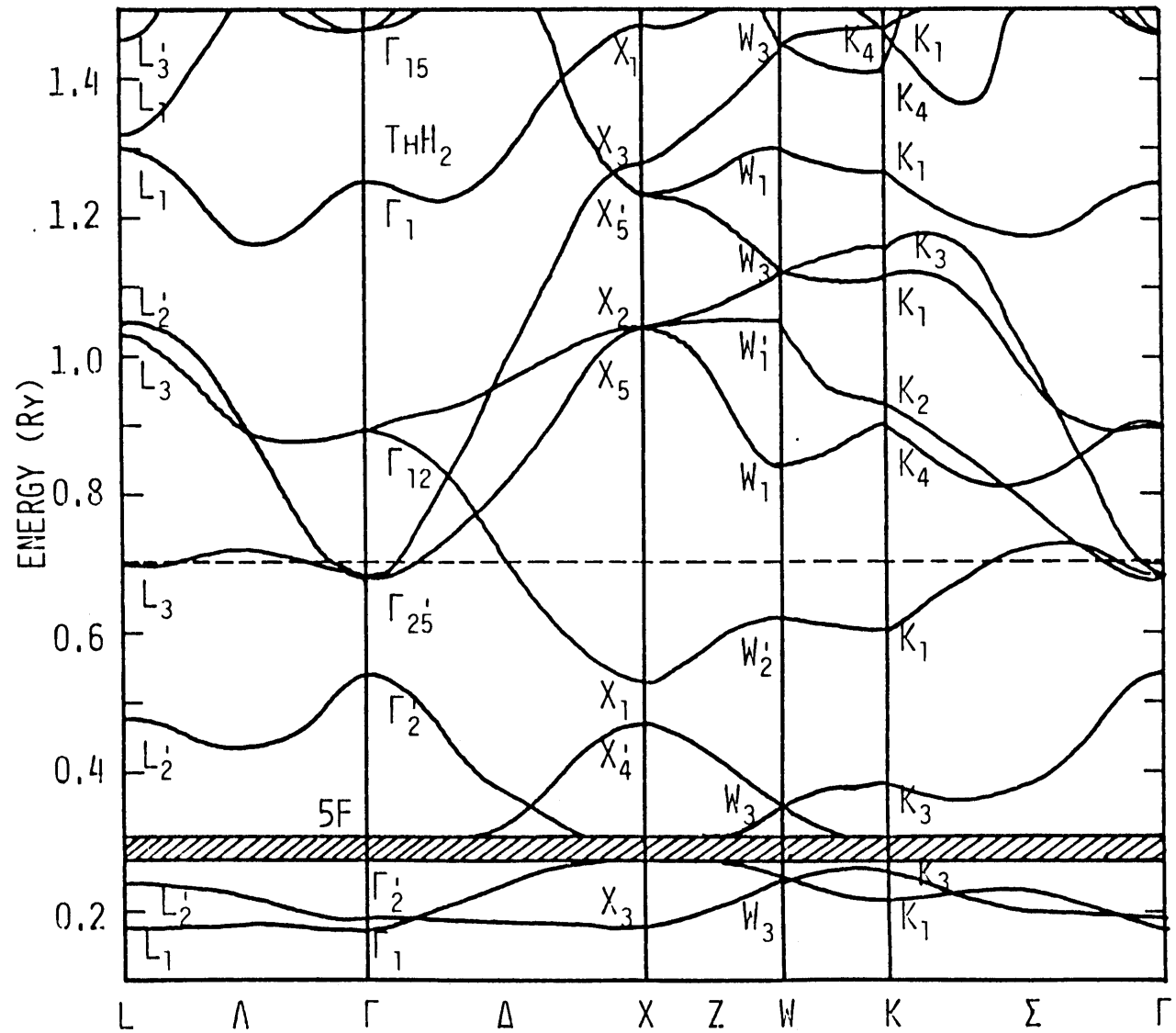


Fig. 2-10 APW energy bands for ThH₂.

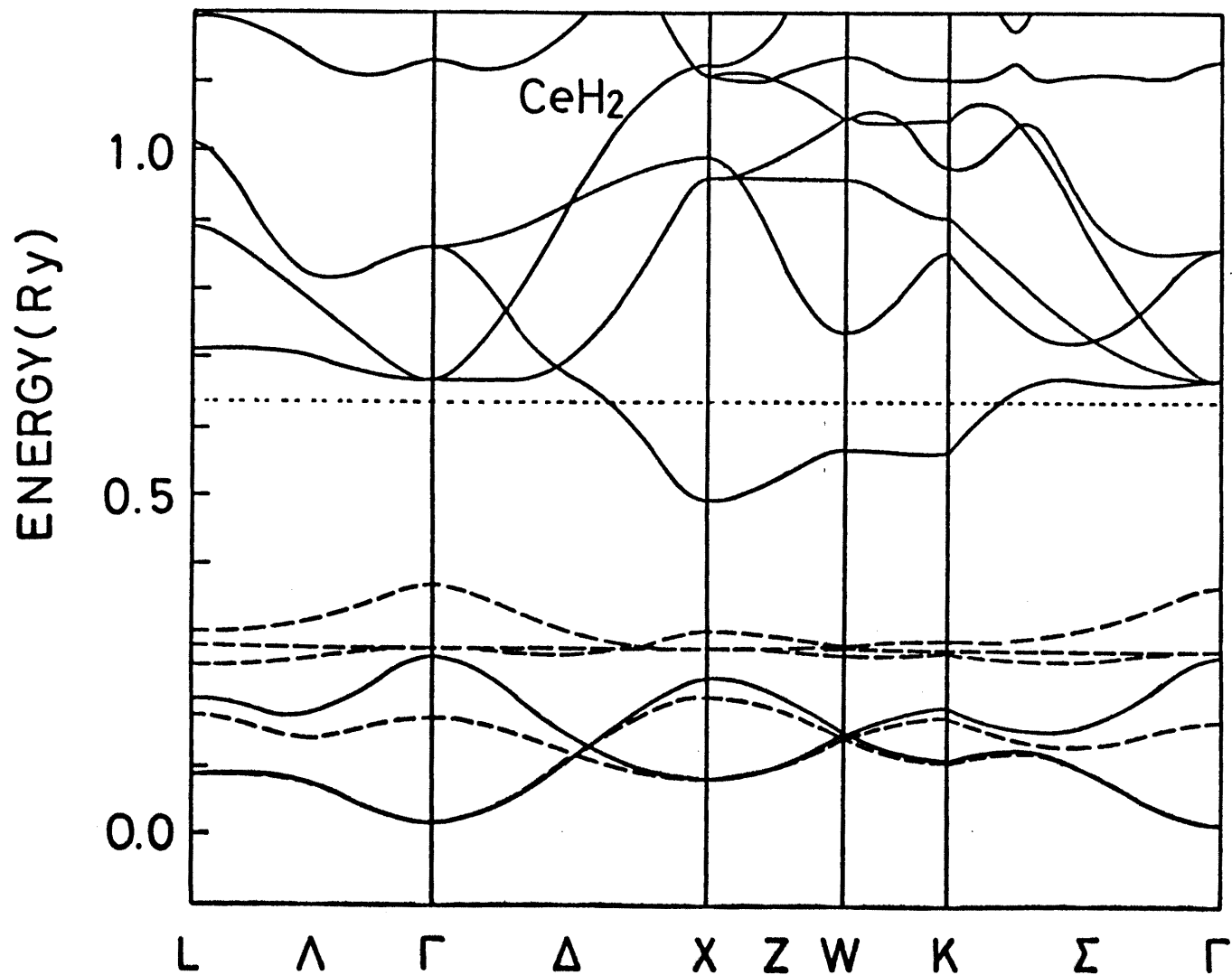


Fig. 2-11 LCAO energy bands for CeH₂. The dashed and solid lines represent energy bands, respectively, including and excluding the 4f functions in the basis set.

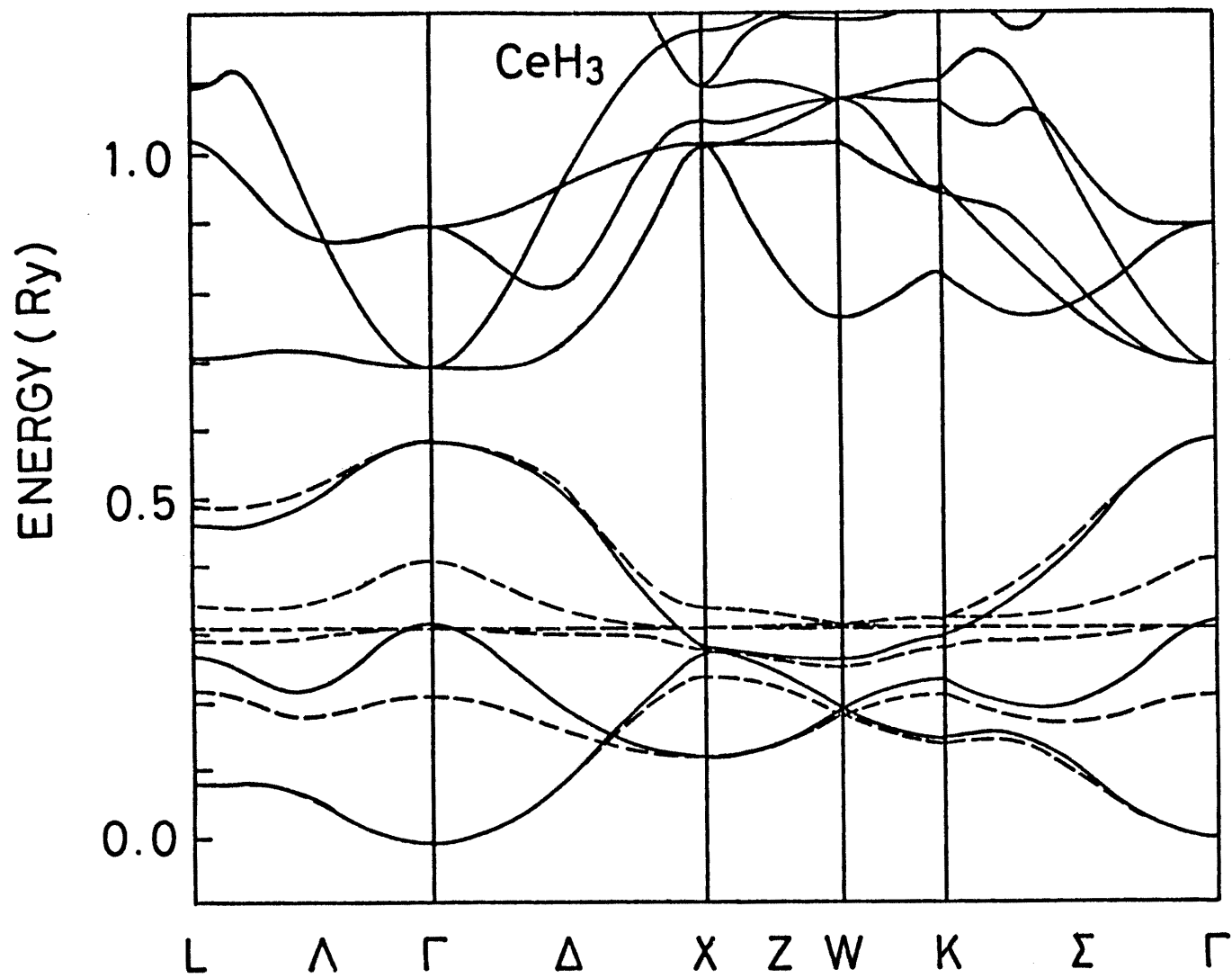


Fig. 2-12 LCAO energy bands for CeH_3 .

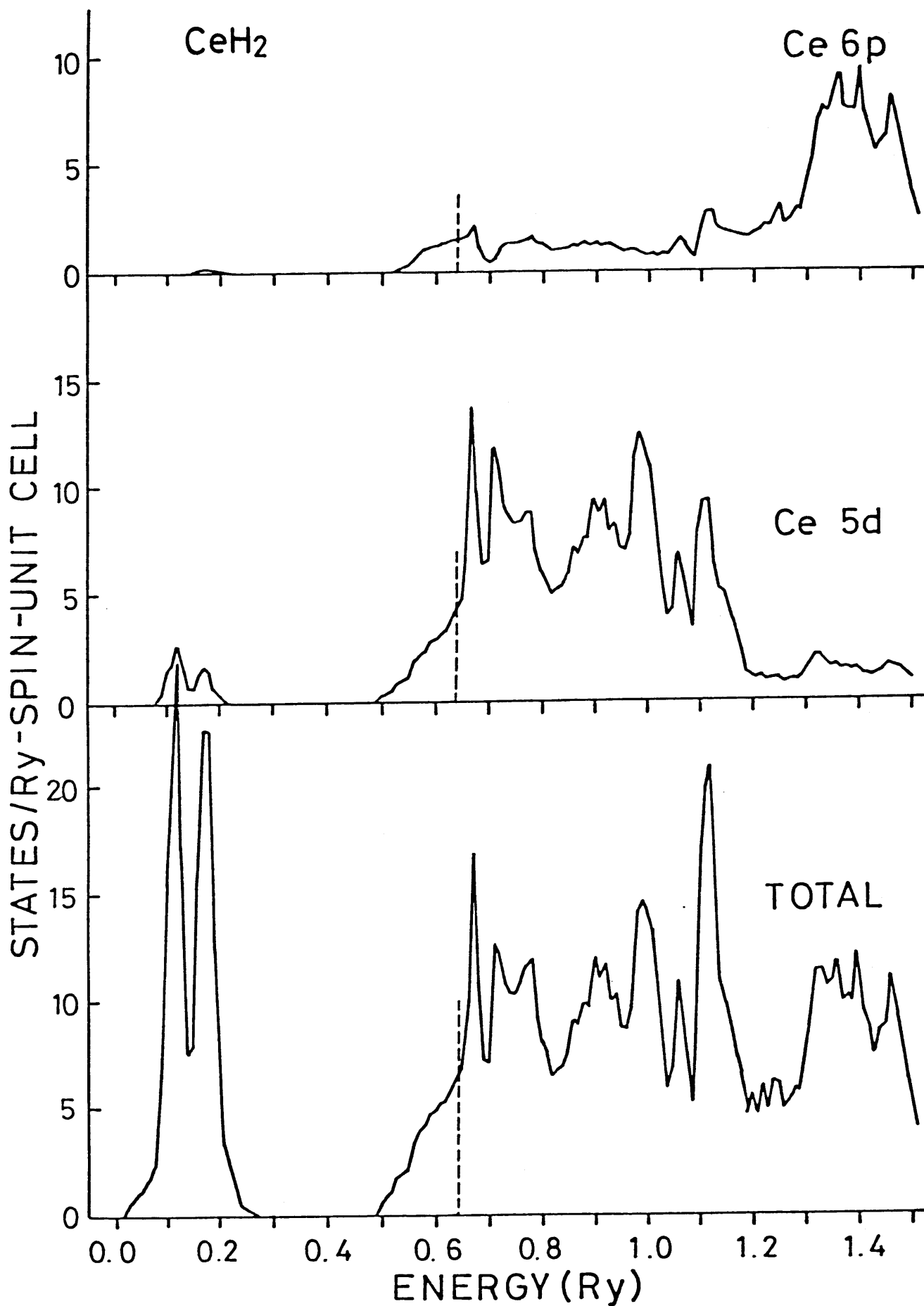
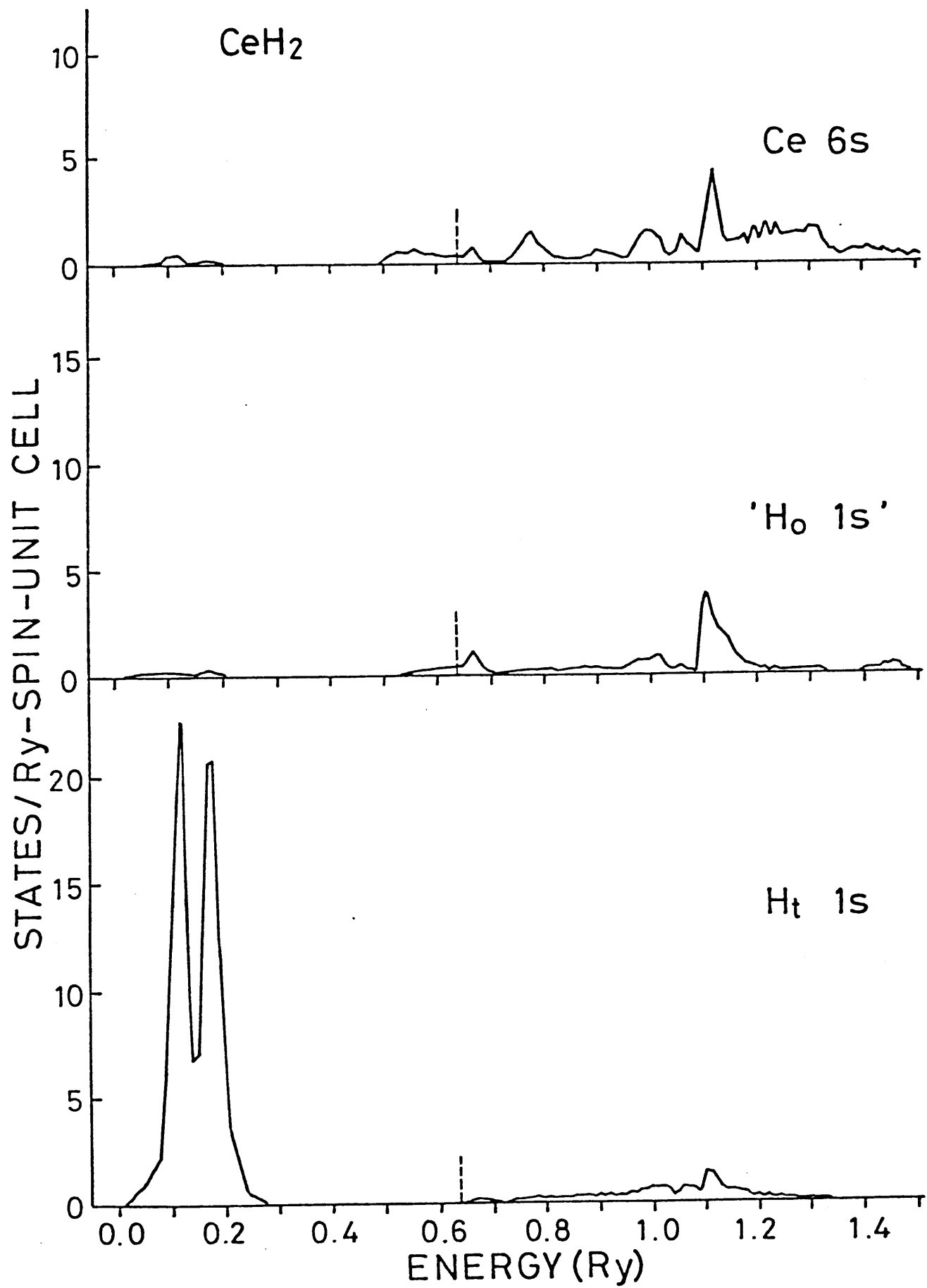


Fig. 2-13 Partial and total densities of states for CeH_2 . The 4f orbitals have been omitted. The H_o 1s orbital is virtually included.



(continued)

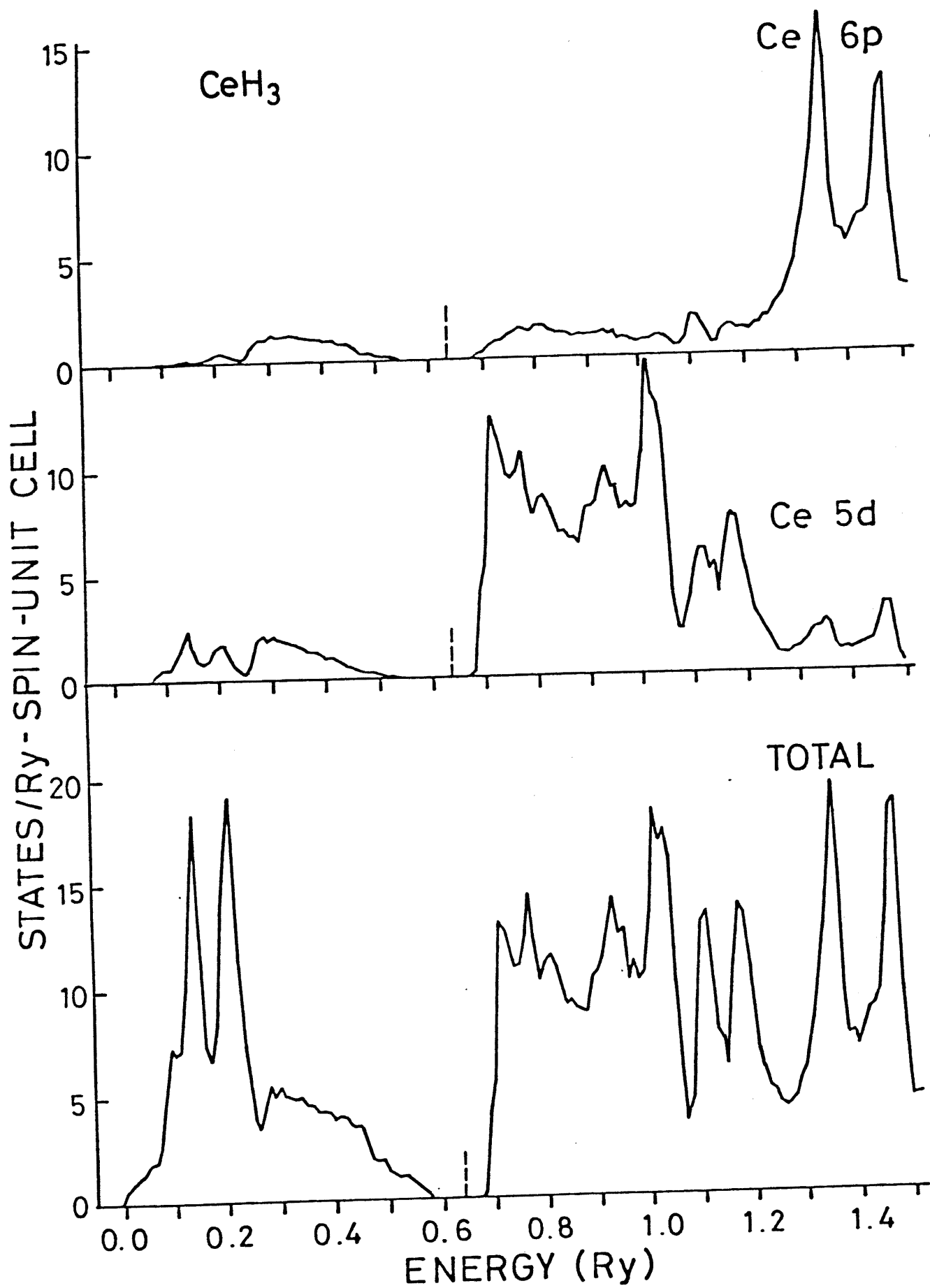
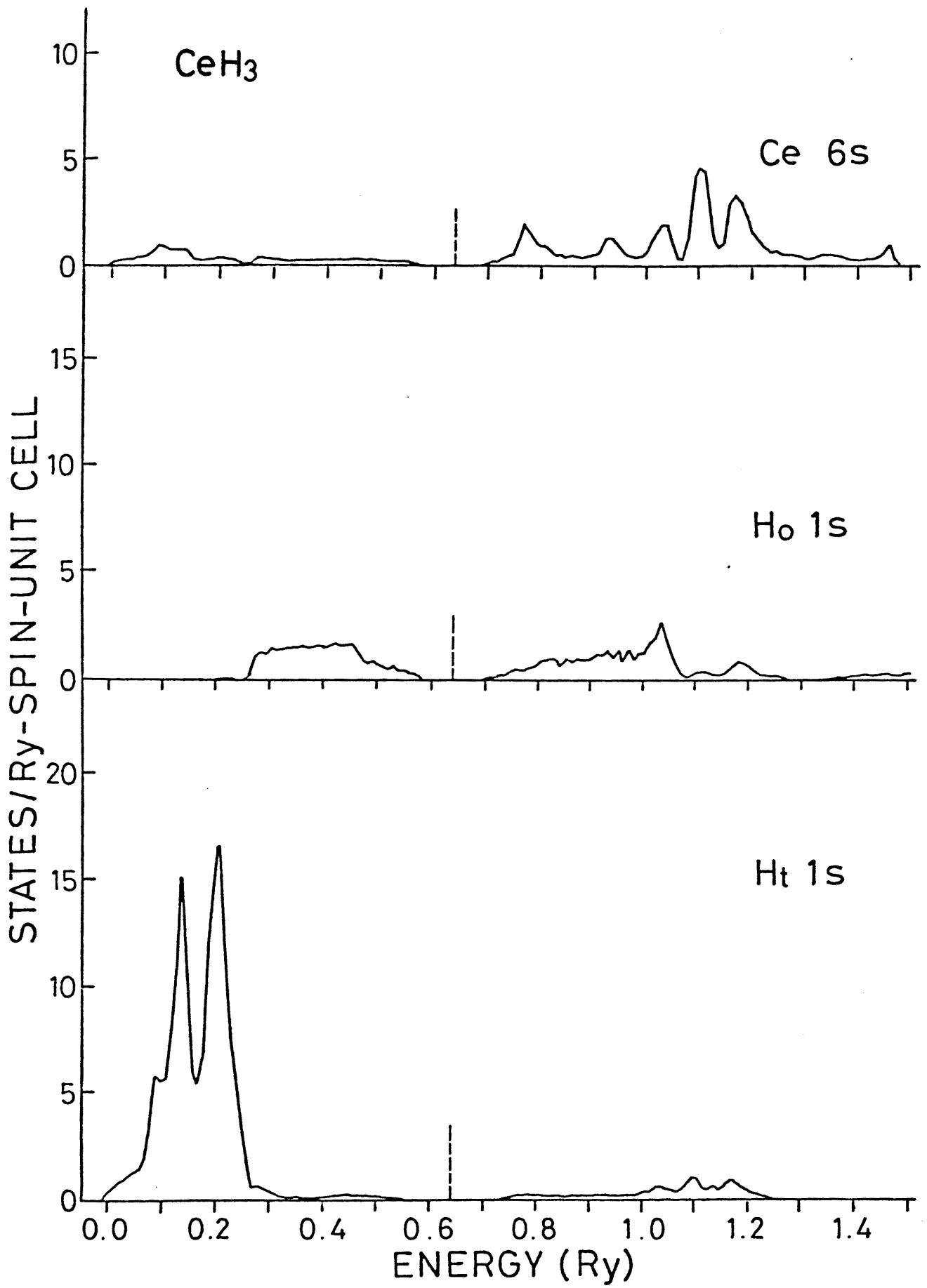


Fig. 2-14 Partial and total densities of states for CeH_3 . The 4f orbitals have been omitted.



(continued)

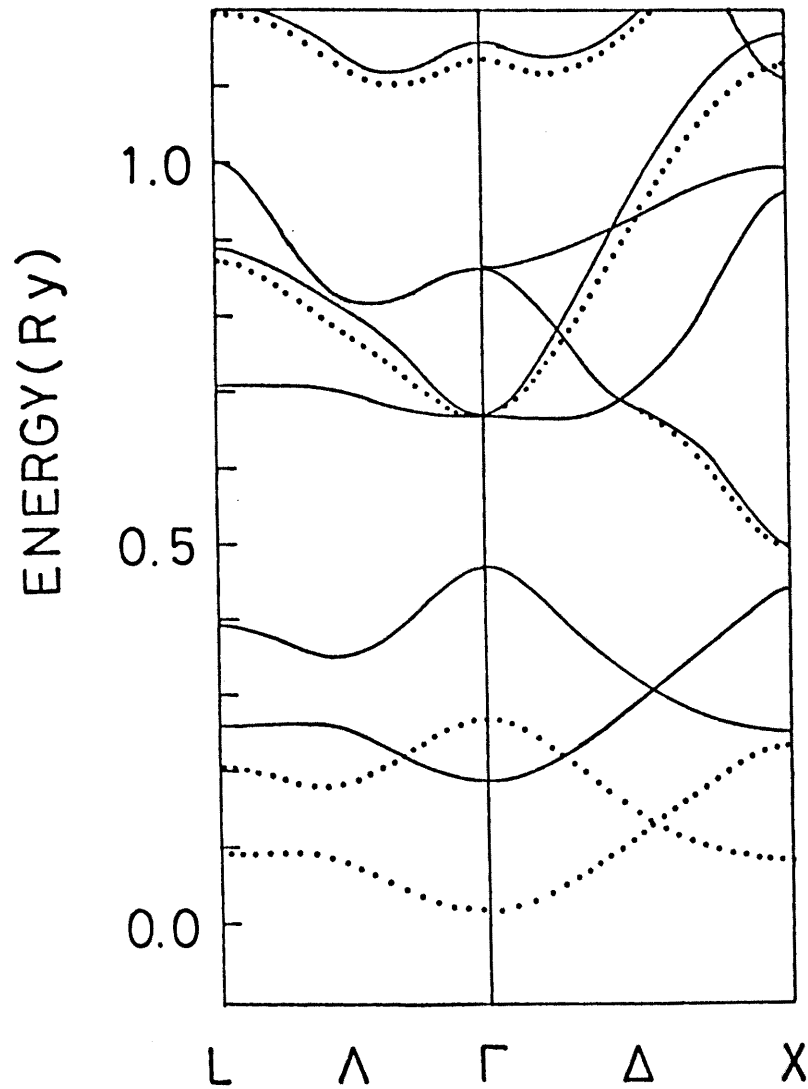


Fig. 2-15 Effects of a change in $E_{t,t}(000)$ on the LCAO energy bands of CeH_2 . The solid lines are energy bands obtained by increasing $E_{t,t}(000)$ by 0.2 Ry. The dotted lines are the original bands.

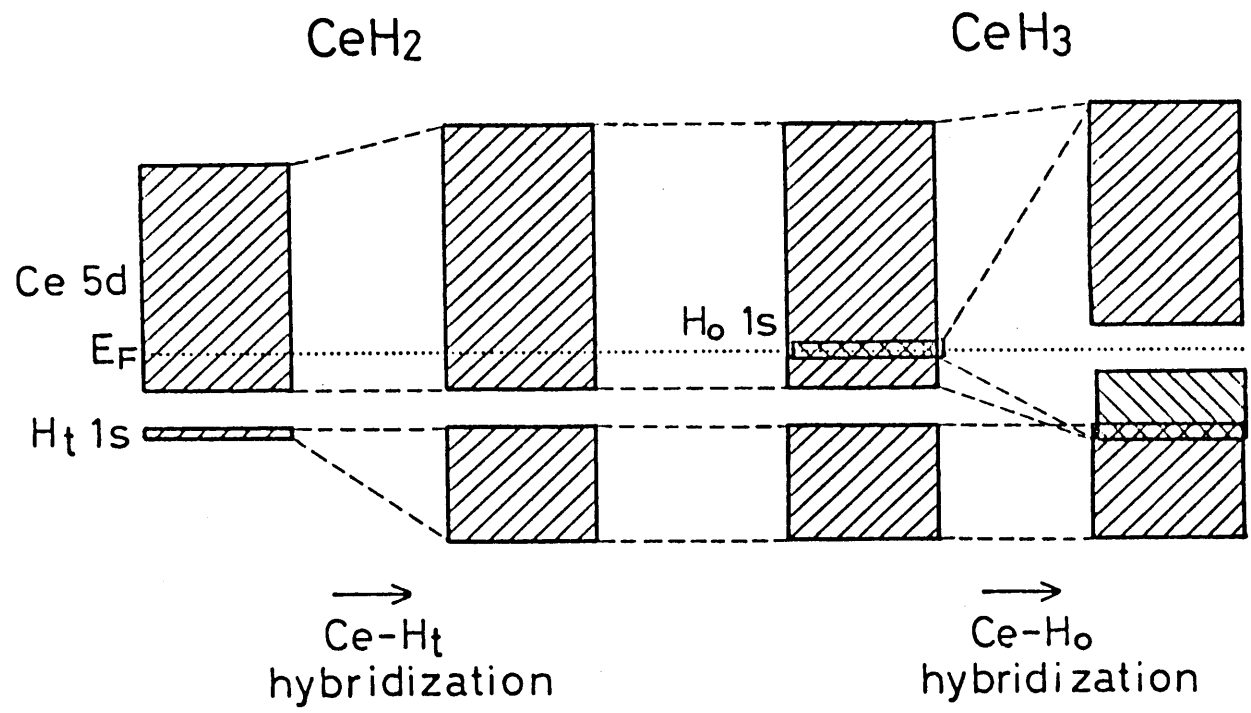
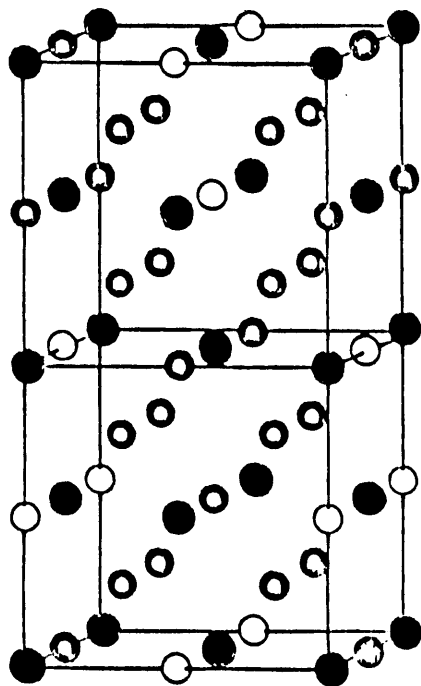
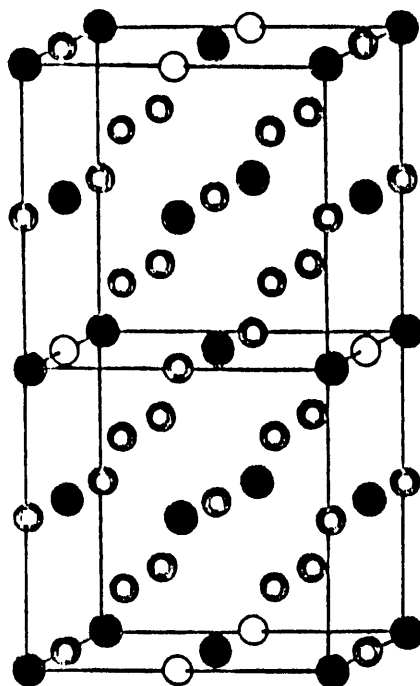


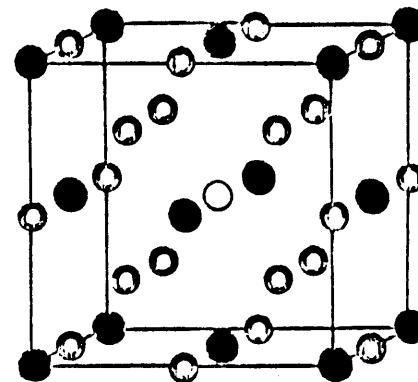
Fig. 2-16 Schematic representation of the electronic energy bands in CeH_2 and CeH_3 .



a



b



c

Fig. 2-17 Ordered structures of (a) bct $\text{CeH}_{2.5}$, (b) bct $\text{CeH}_{2.75}$, and (c) cubic $\text{CeH}_{2.75}$. Full circles: Ce; heavy lined circles: H; thin lined circles: vacant octahedral sites. If

the vacancies and the hydrogen atoms at the octahedral sites are interchanged, b and c represent ordered structures of $\text{CeH}_{2.25}$.

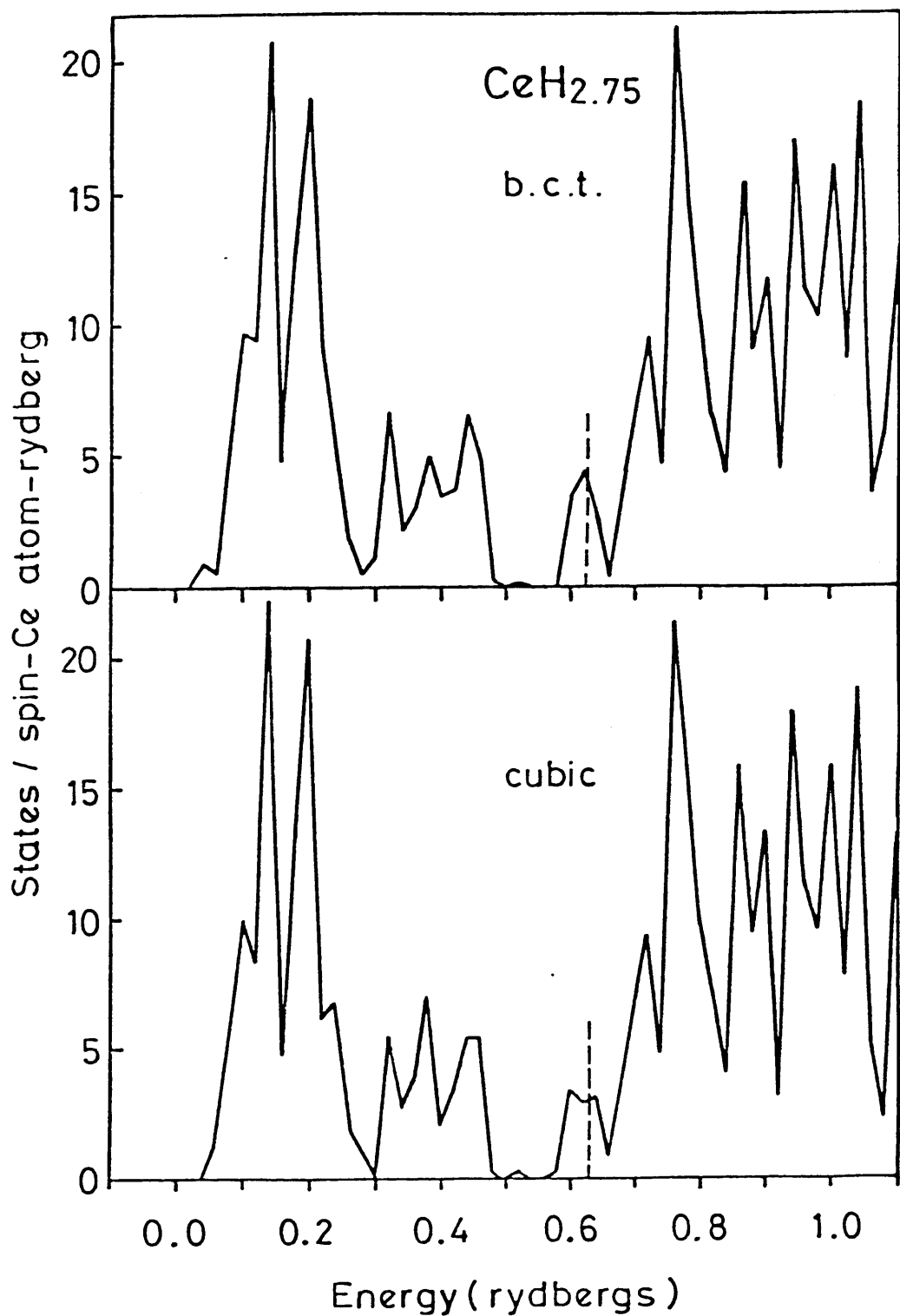


Fig. 2-18 Density of states for CeH_{2.75} having bct and cubic supercells. E_F is indicated by dashed lines.

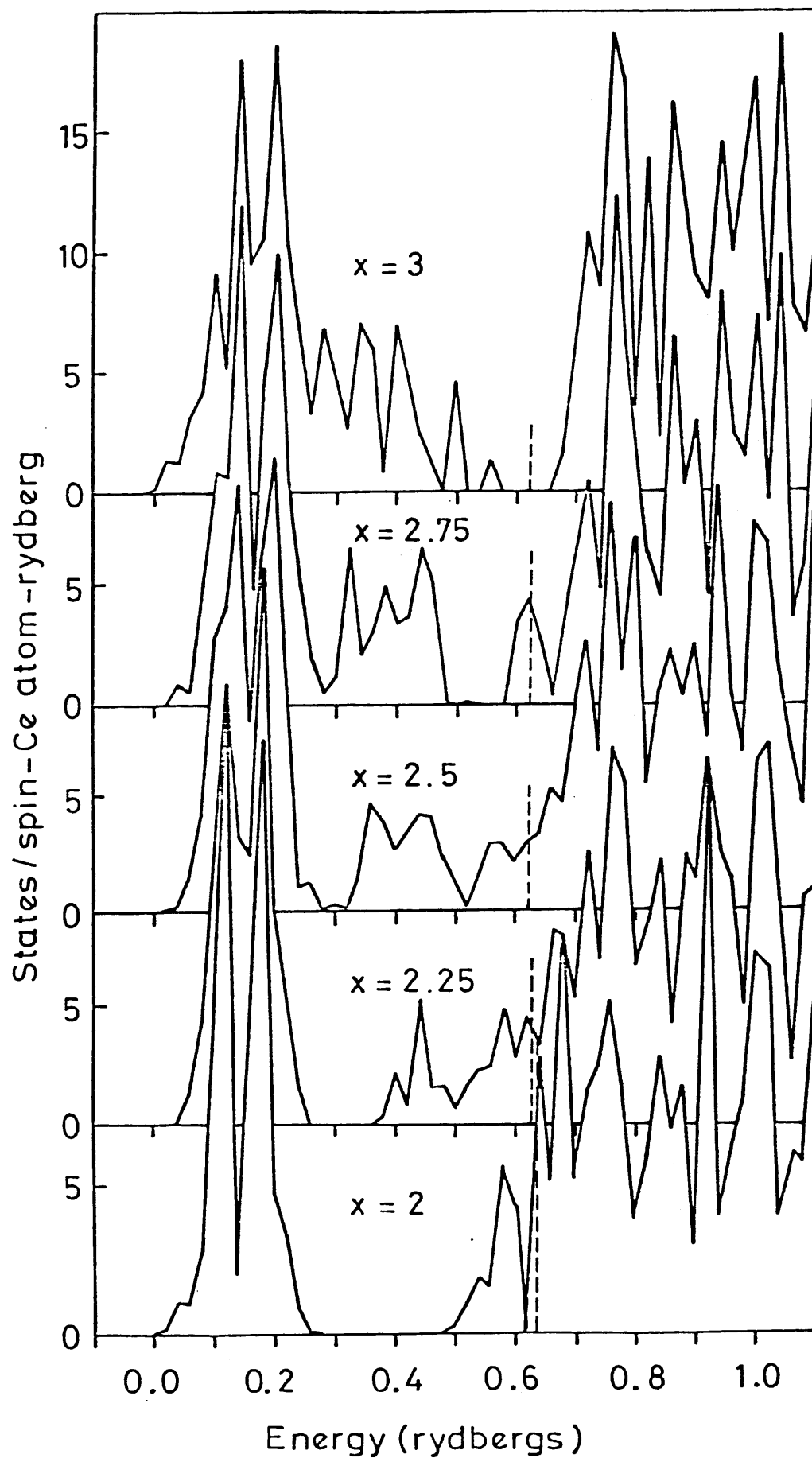


Fig. 2-19 Density of states for CeH_x . E_F is indicated by dashed lines.

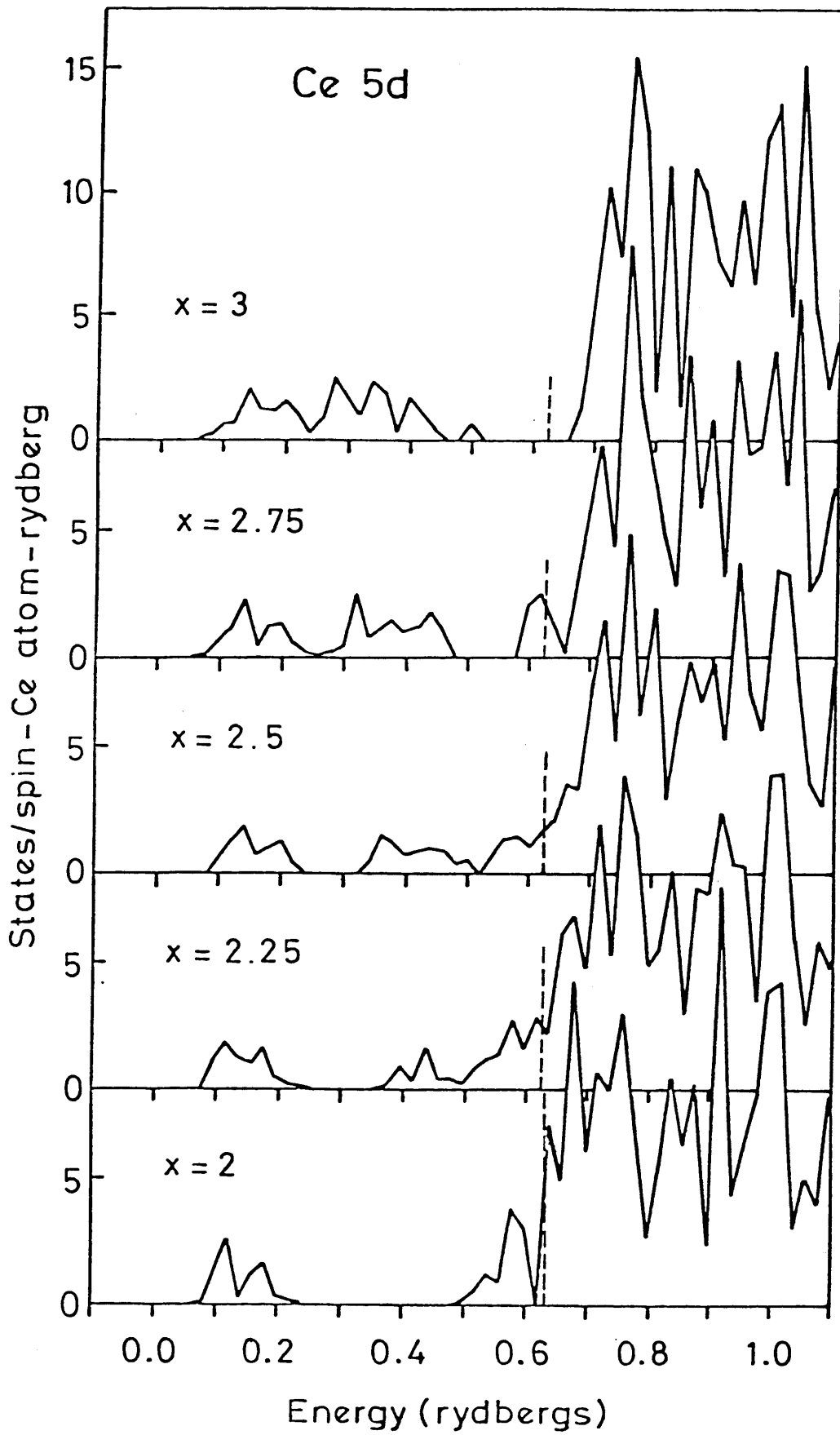


Fig. 2-20 Ce 5d partial density of states for CeH_x.

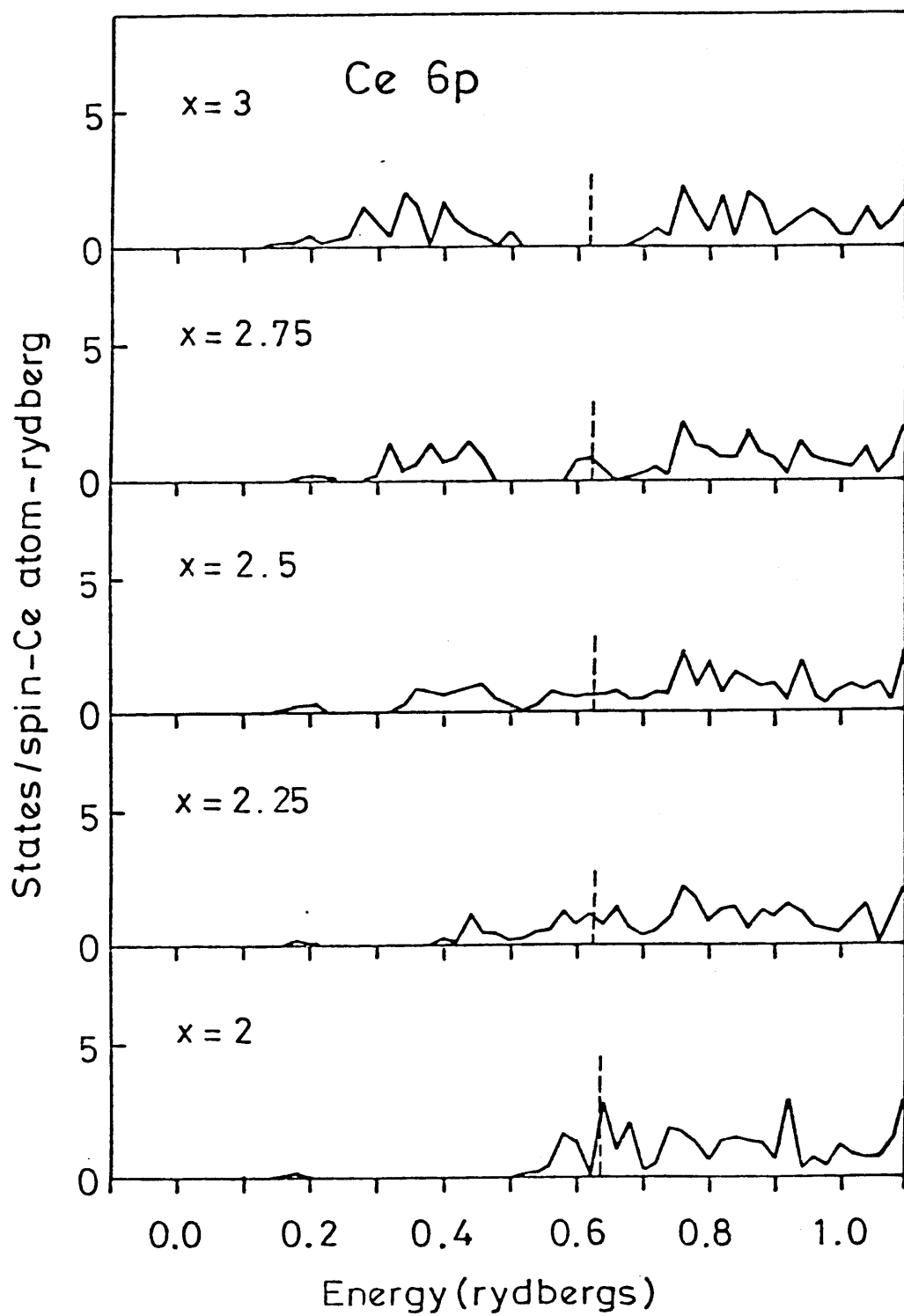


Fig. 2-21 Ce 6p partial density of states for CeH_x.

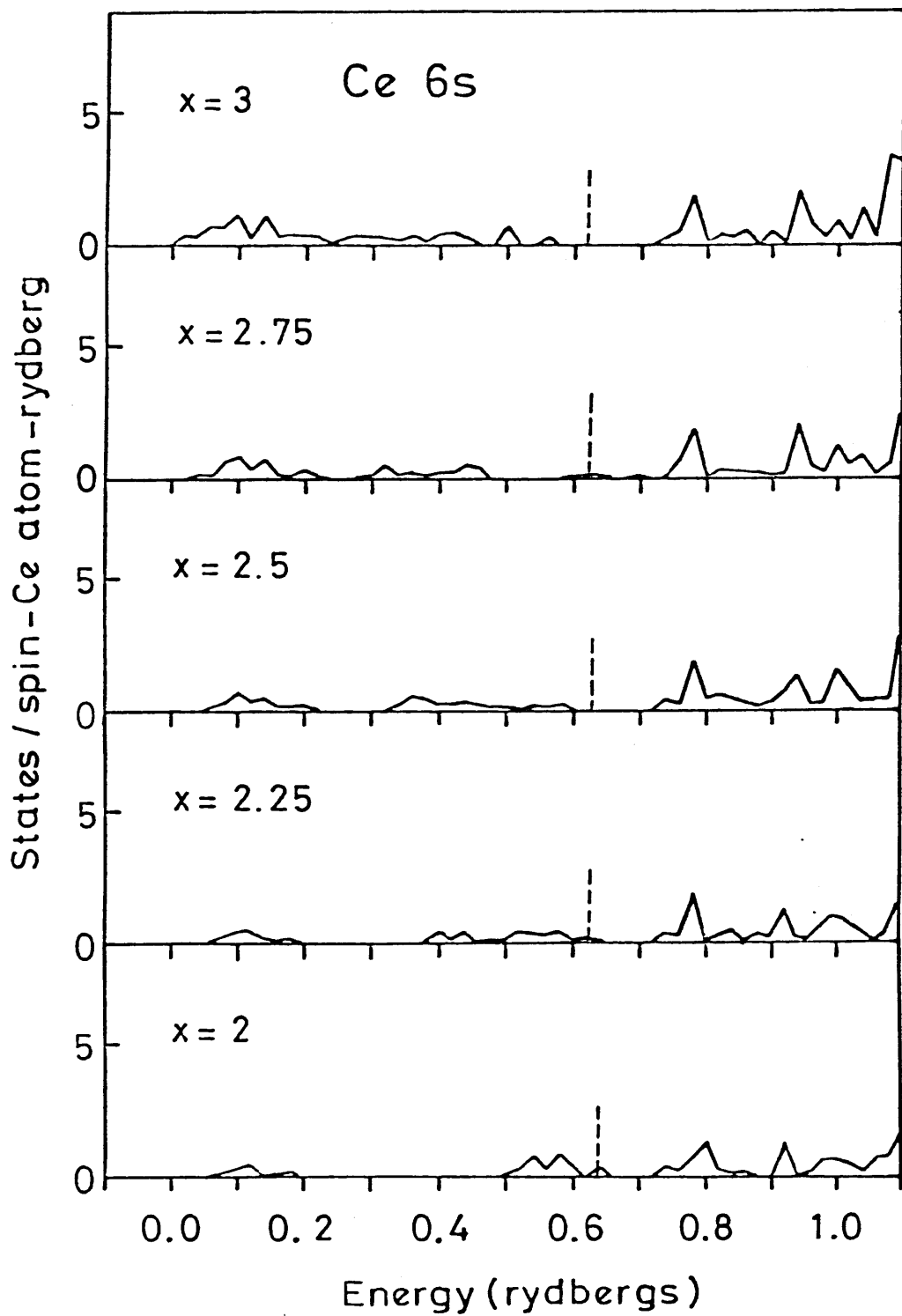


Fig. 2-22 Ce 6s partial density of states for CeH_x .

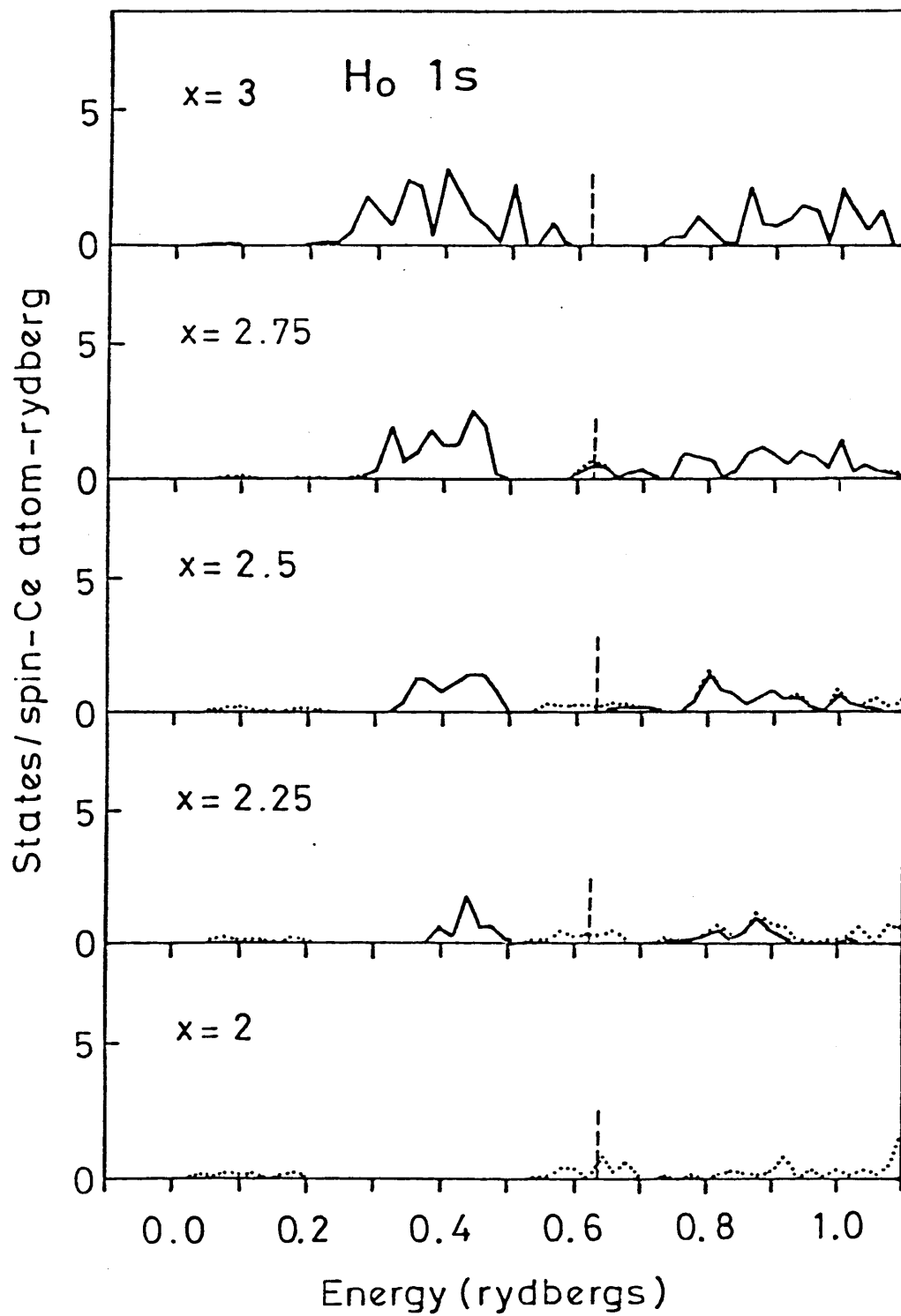


Fig. 2-23 $\text{Ho } 1s$ partial density of states for CeH_x .
 Full lines: $\text{Ho } 1s$; dotted lines: $\text{Ho } 1s$ +
 vacancy $1s$.

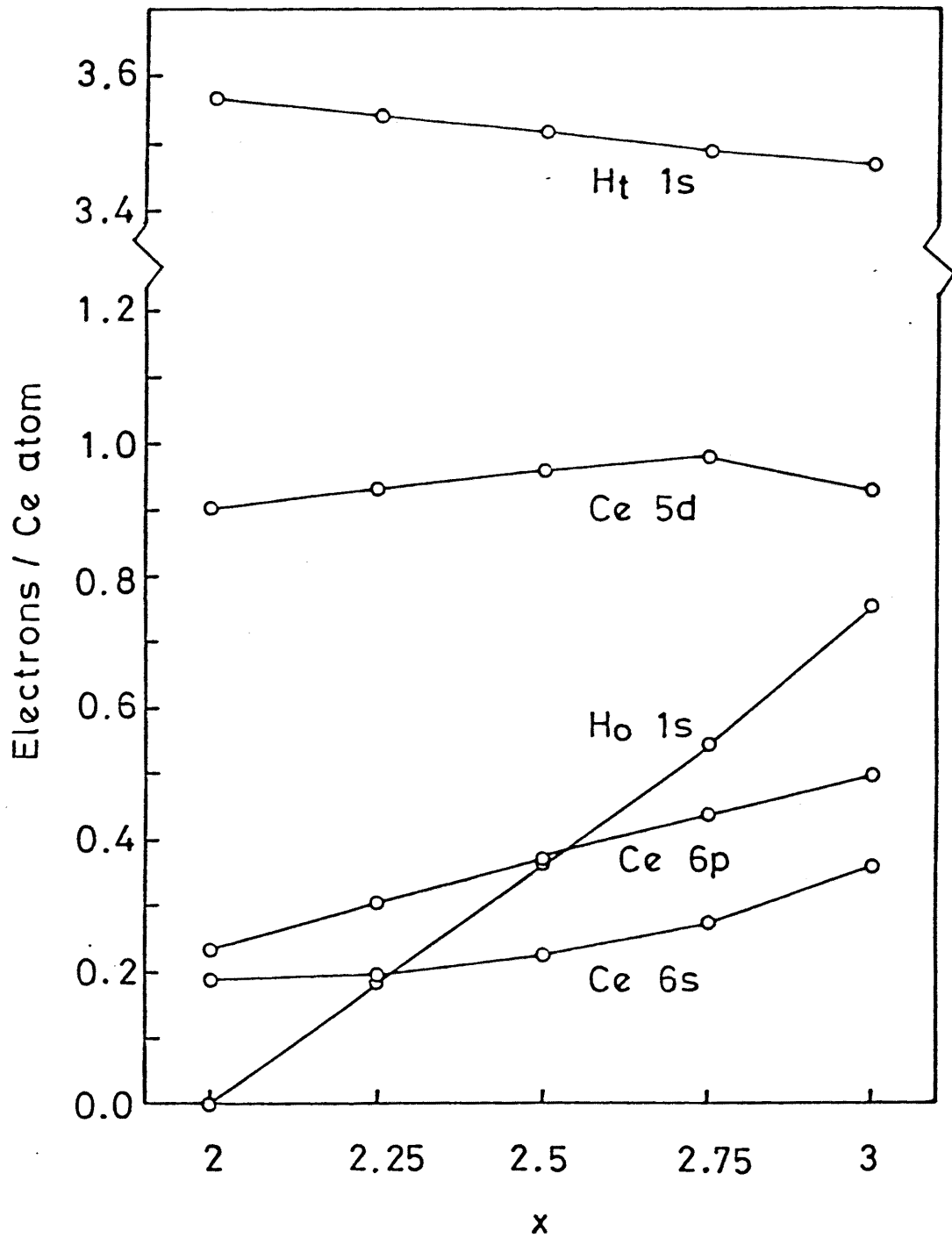


Fig. 2-24 Electronic charges on the atomic orbitals as a function of composition $x = \text{H/Ce}$.

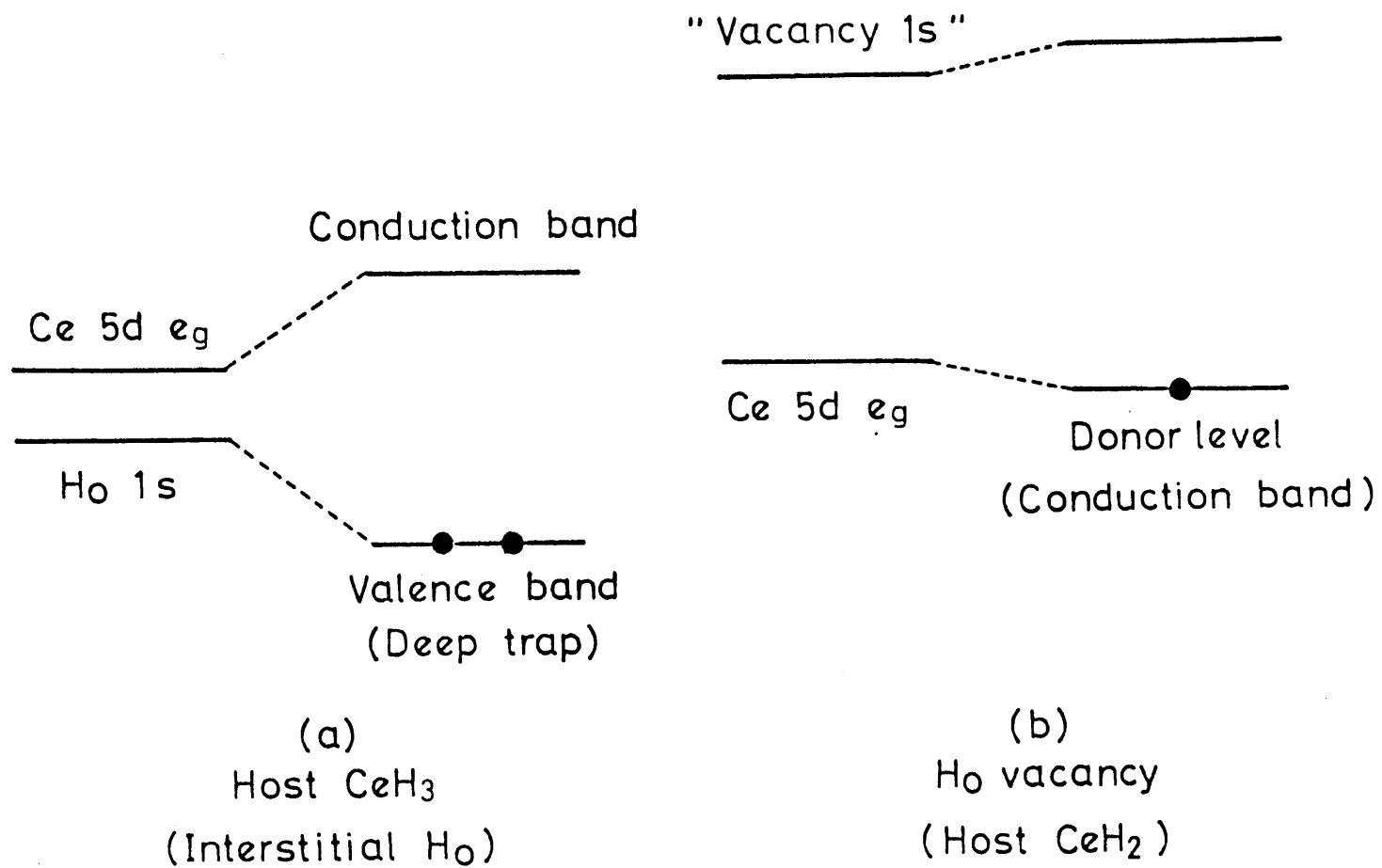


Fig. 2-25 Two-state model showing the H_0 vacancy in CeH_3 or (in parentheses: figures a and b represent respectively the defect and the host) the interstitial H_0 in CeH_2 . For details see text.

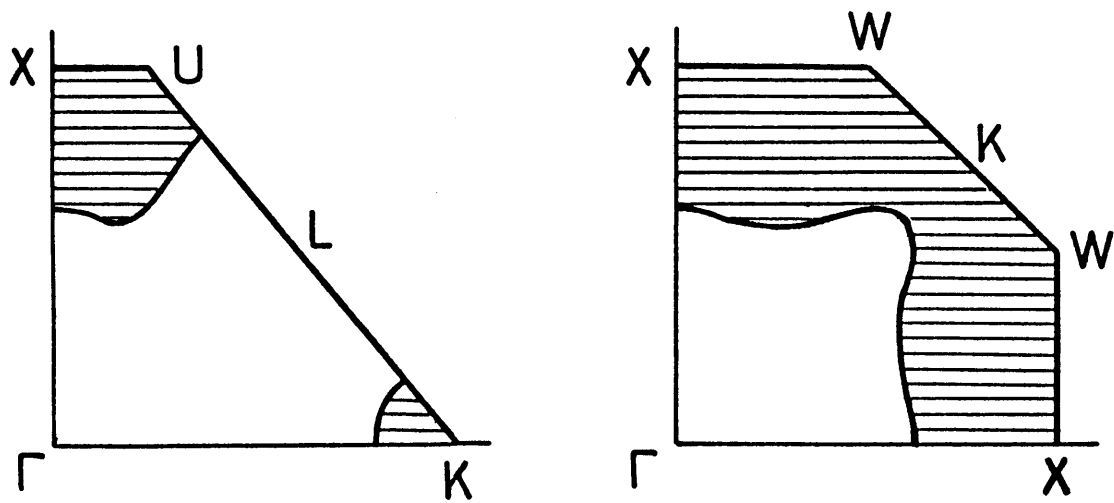


Fig. 2-26 Cross-sections of the CeH_2 Fermi surface.
 The shaded part is occupied by electrons.

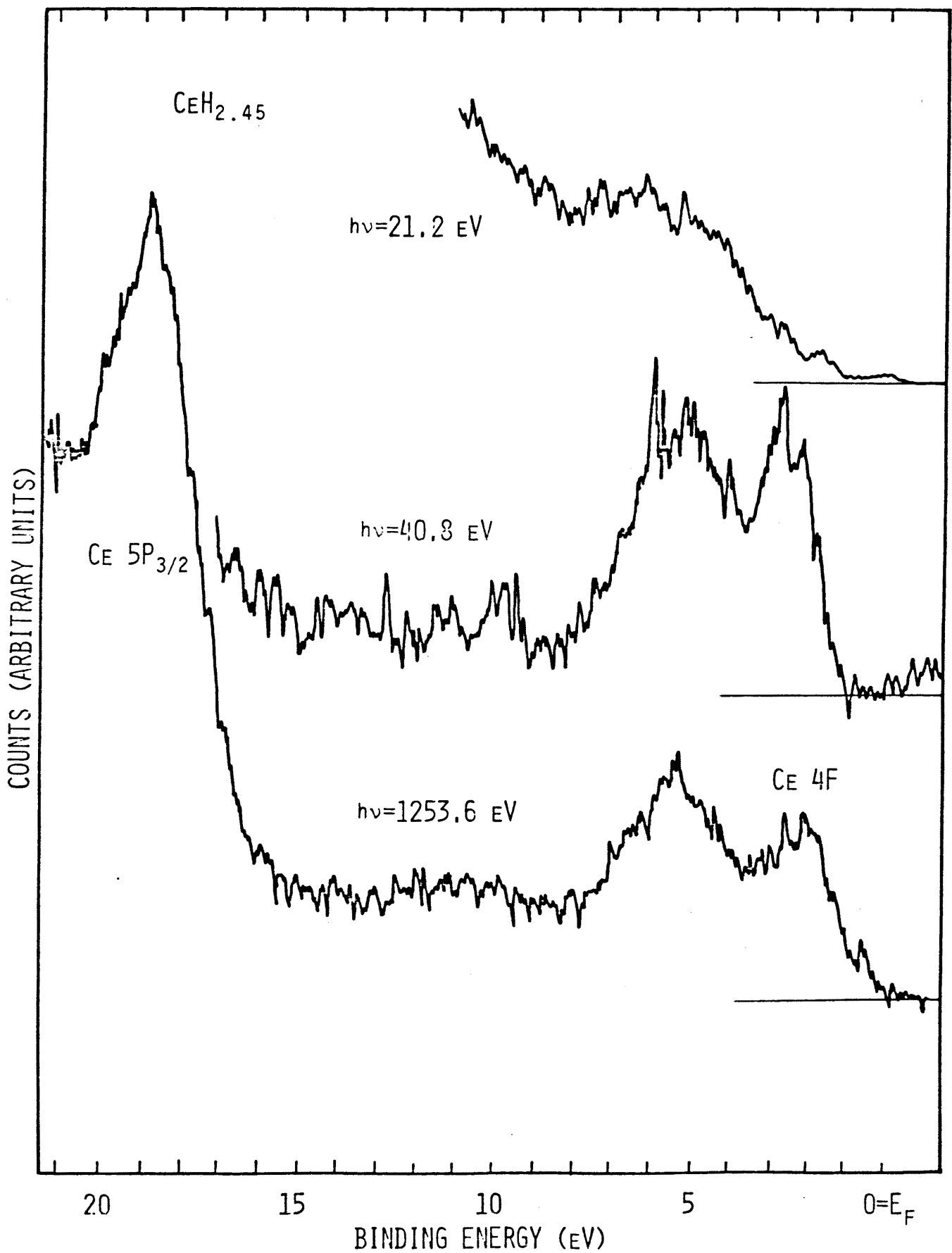


Fig. 2-27 XPS and UPS valence-band spectra of $\text{CeH}_{2.45}$.

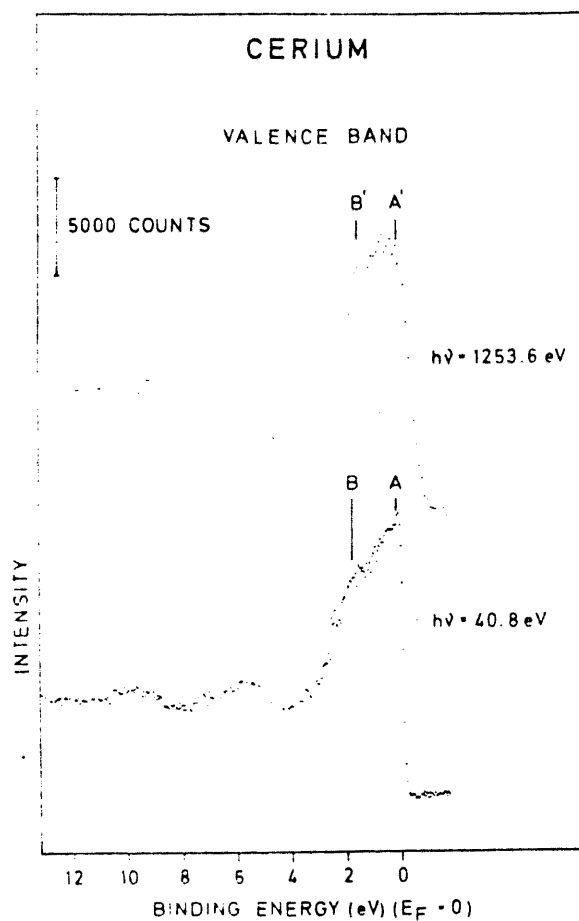


Fig. 2-28 XPS ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) and UPS ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$) valence-band spectra of γ -Ce. The analyzer resolution was set to 0.33 eV in XPS and 0.13 eV in UPS. To normalize the spectra to about the same step height at the Fermi edge, the UPS spectrum is multiplied by 4.5. [Ref.78].

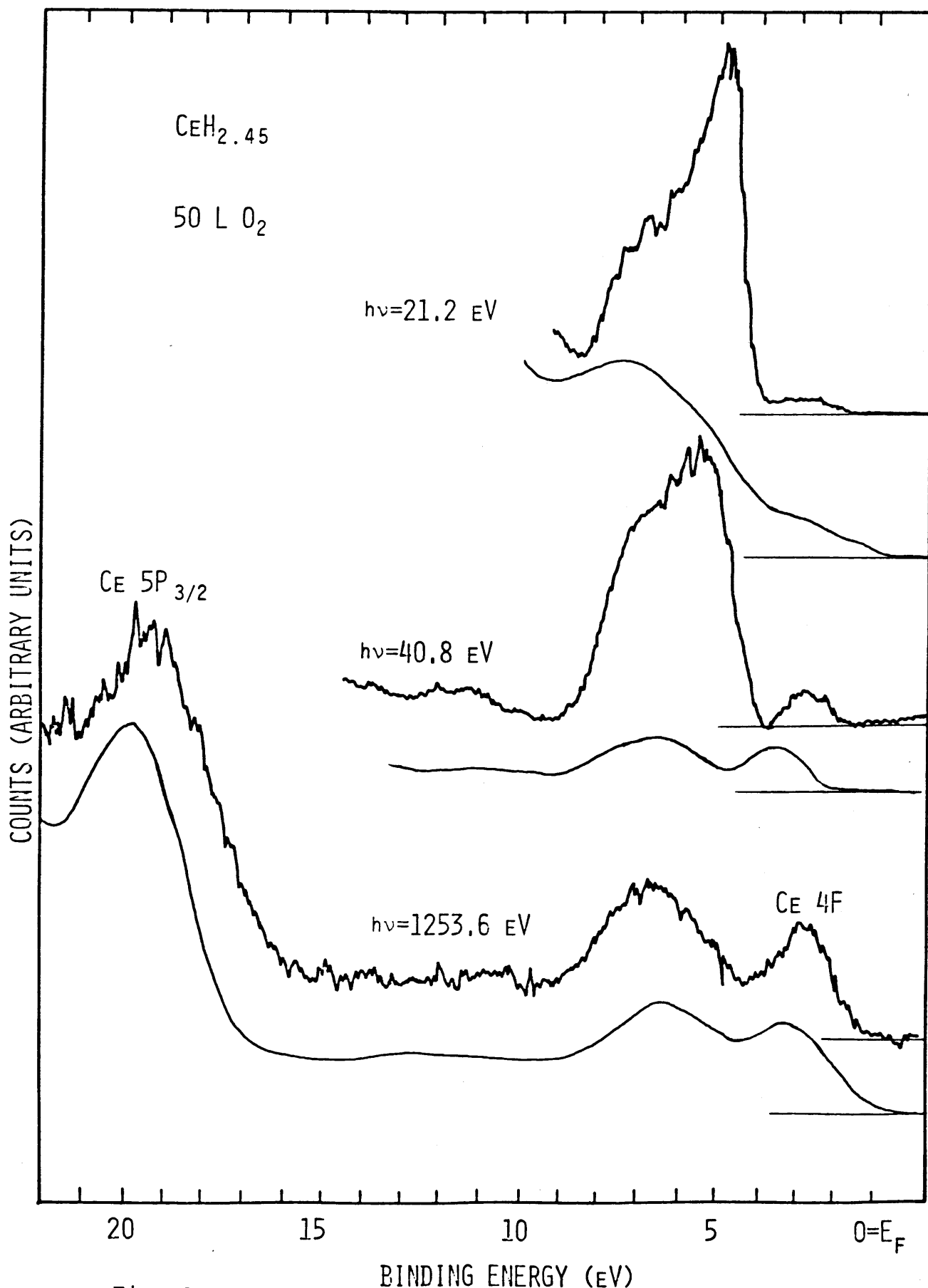


Fig. 2-29 XPS and UPS valence band spectra of $\text{CeH}_{2.45}$ after a 50 L exposure to oxygen. For comparison, the spectra of clean $\text{CeH}_{2.45}$ (solid curves) are also given in the same count scale.

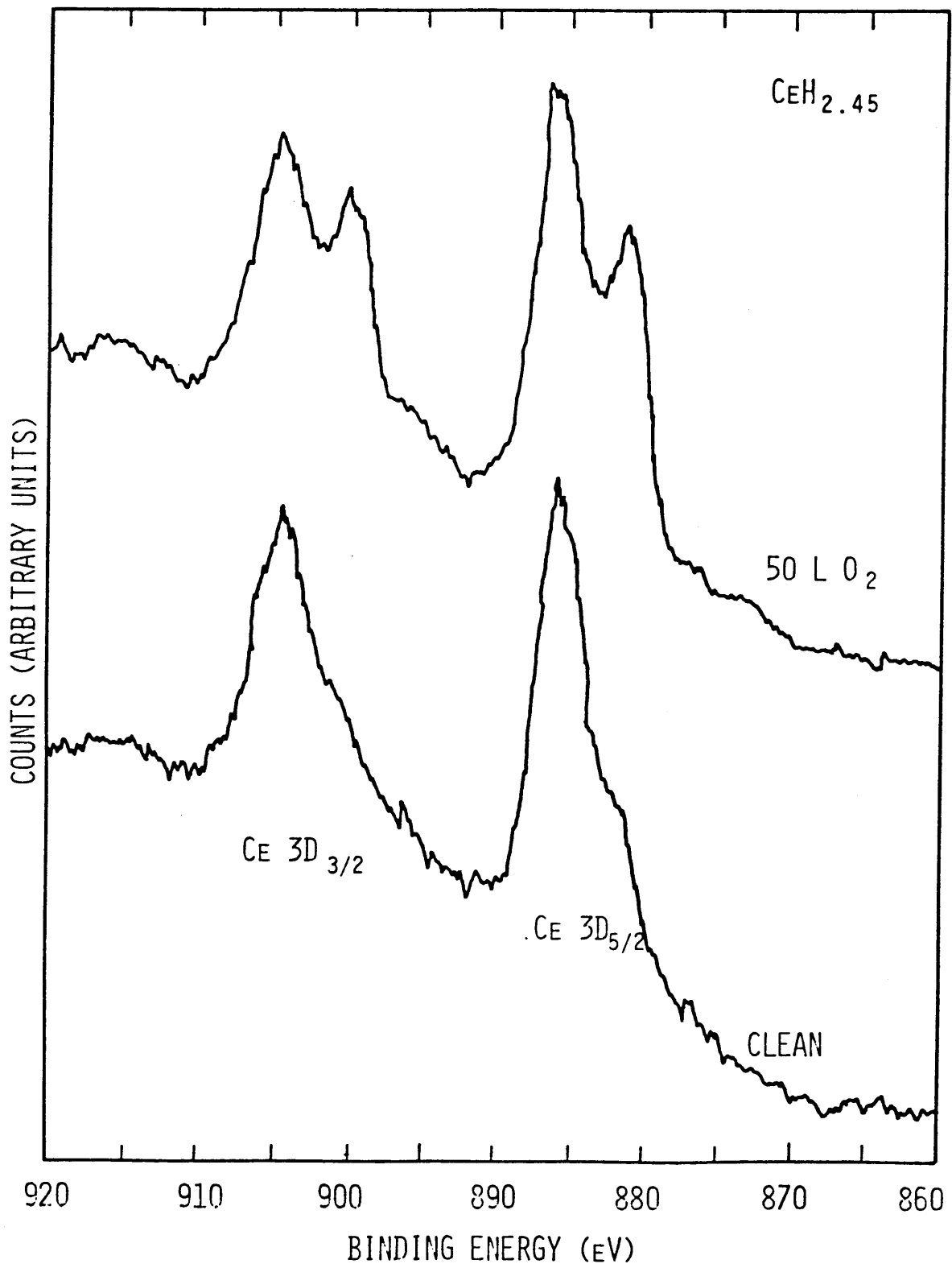


Fig. 2-30 Ce 3d core levels for clean and oxydized CeH_{2.45}.

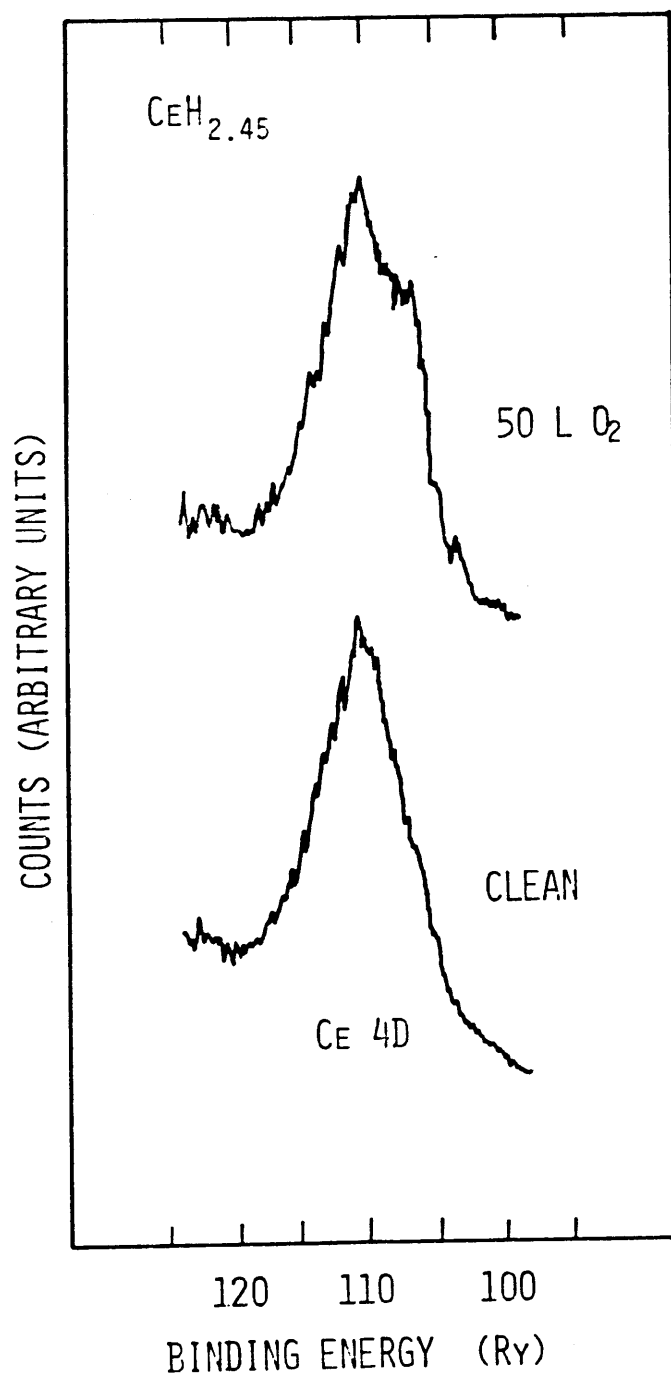


Fig. 2-31 Ce 4d core levels for clean and oxidized CeH_{2.45}.

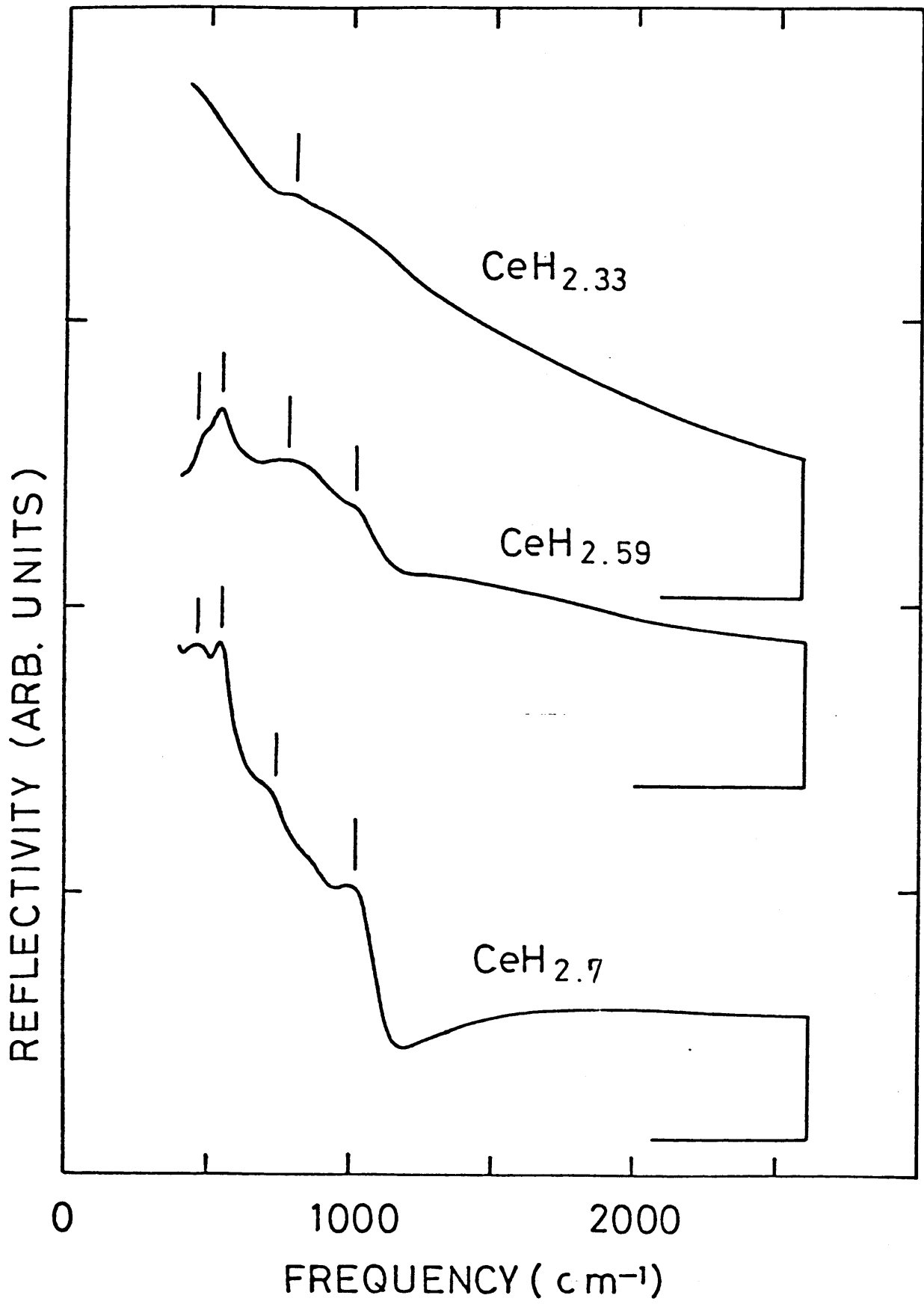


Fig. 3-1 Room-temperature reflectivity spectra for CeH_x.

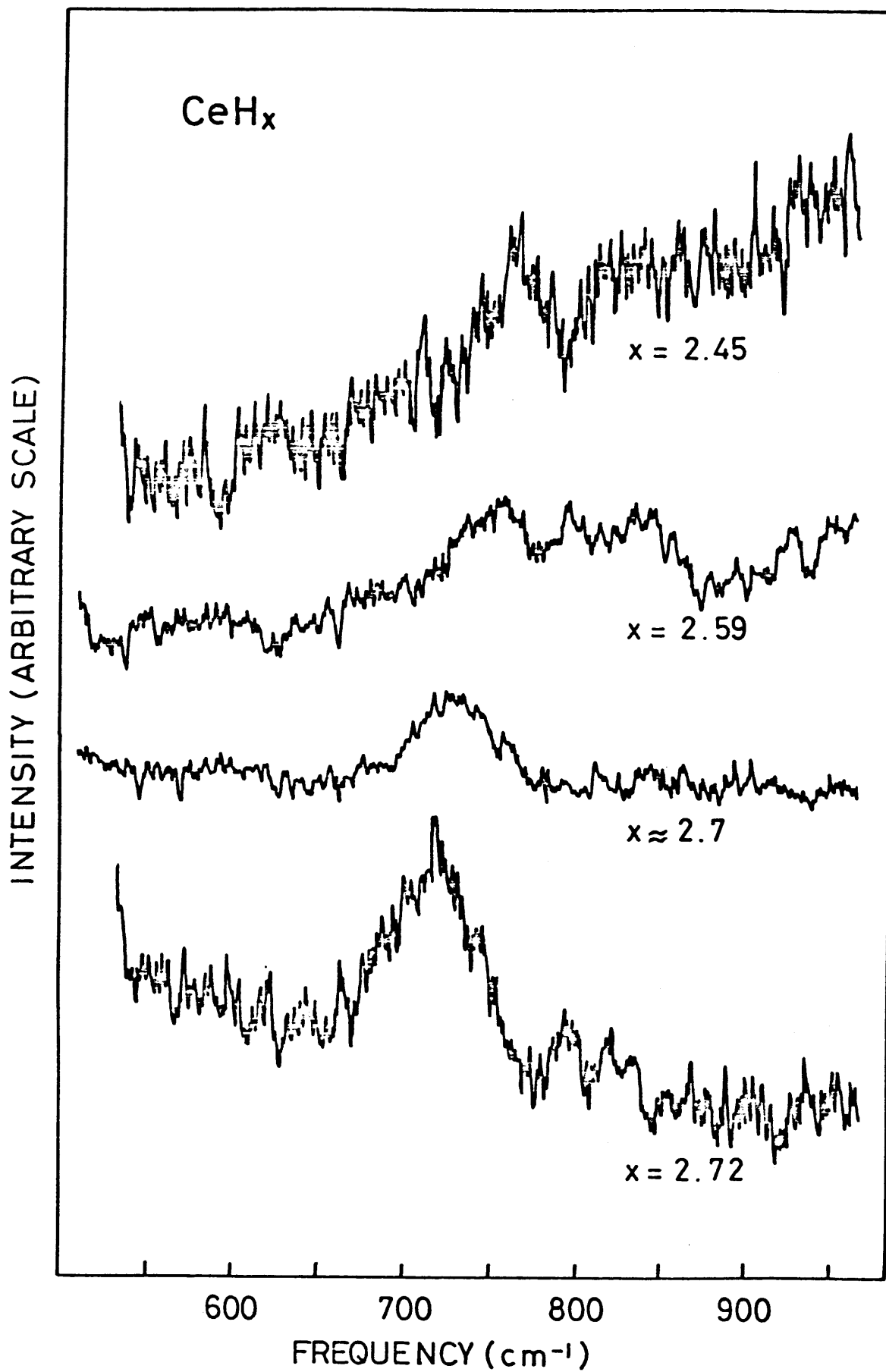


Fig. 3-2 Room-temperature Raman Spectra for CeH_x .

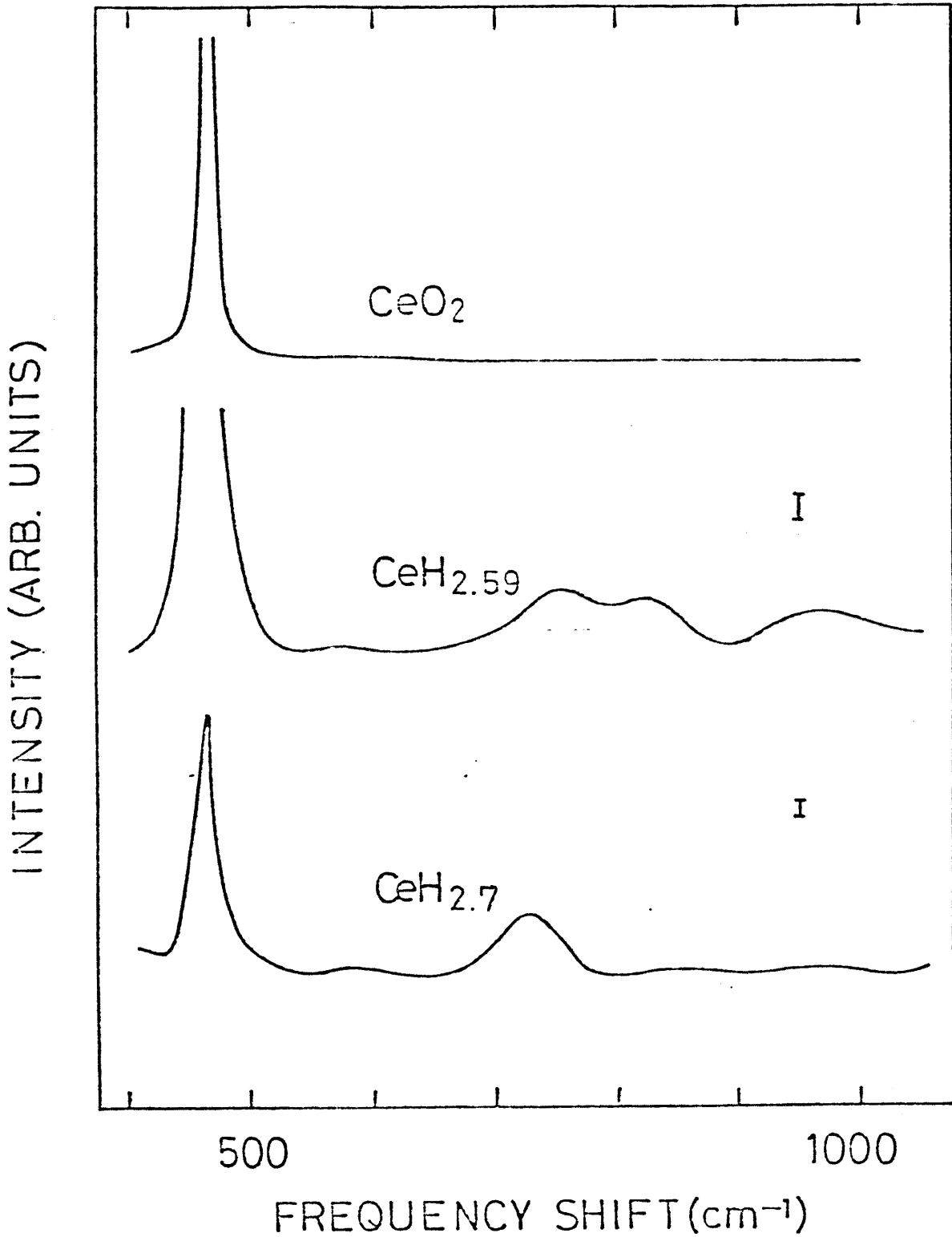


Fig. 3-3 Raman spectra for CeH_x and CeO₂.

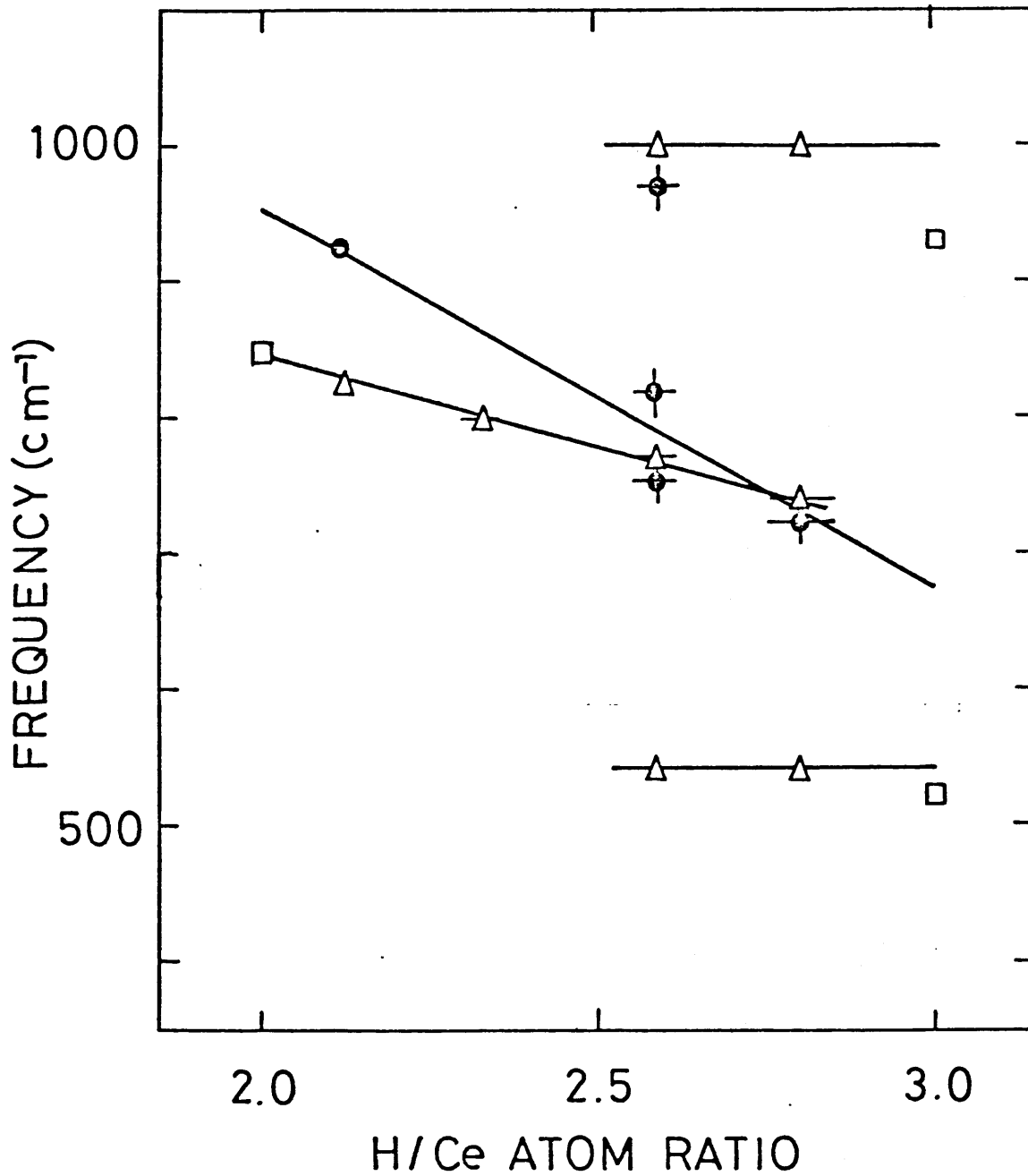
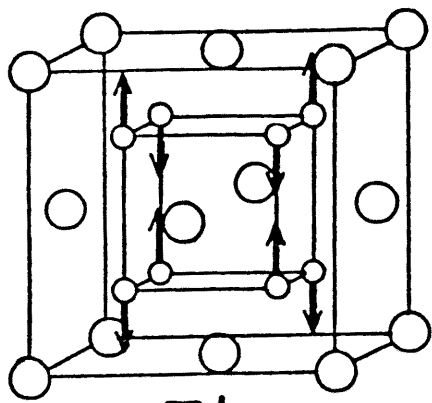
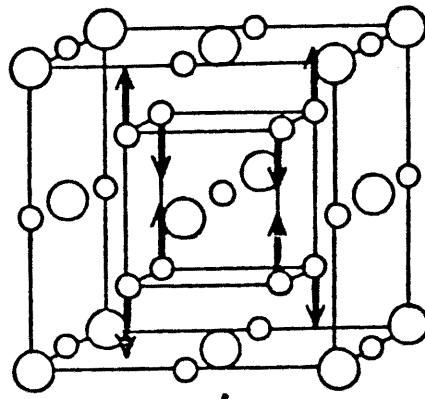


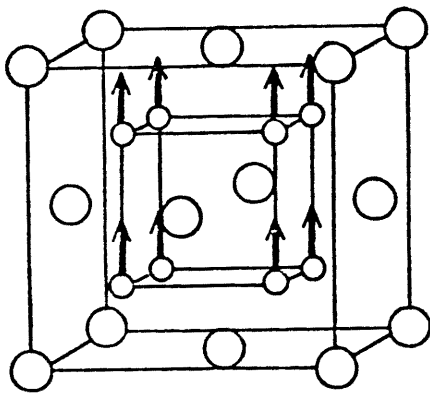
Fig. 3-4 Frequencies of the reflectivity peaks (Δ) and Raman peaks (\bullet) vs composition. For H/Ce = 2.12, Γ_{25} , and Γ_{15} phonon energies obtained in ref. 10 are given by \bullet and Δ , respectively. Peaks in incoherent neutron spectra for CeH_2 and CeH_3 (ref.84) are given by \square .



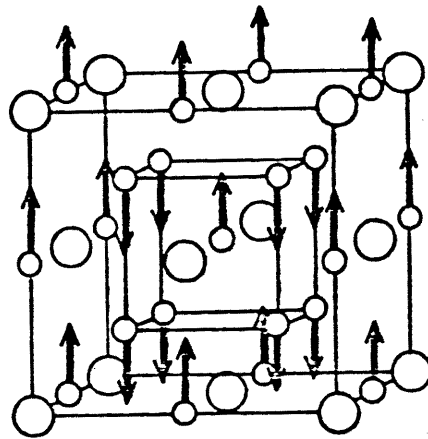
Γ'_{25}



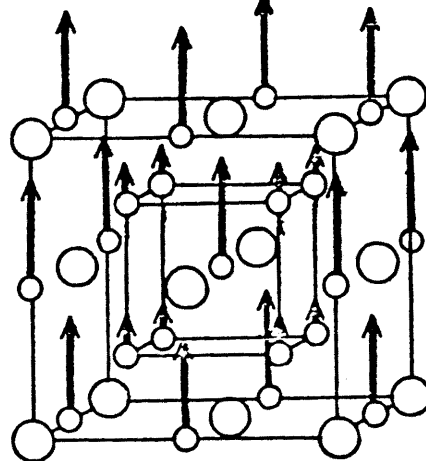
Γ_{25}



Γ_{15}



Γ_{15a}



Γ_{15b}

(a)

(b)

Fig. 3-5 Normal modes of the $\vec{k}=0$ phonons for CeH_2 (a) and CeH_3 (b).

The cerium and hydrogen atoms are shown by large and small circles, respectively.

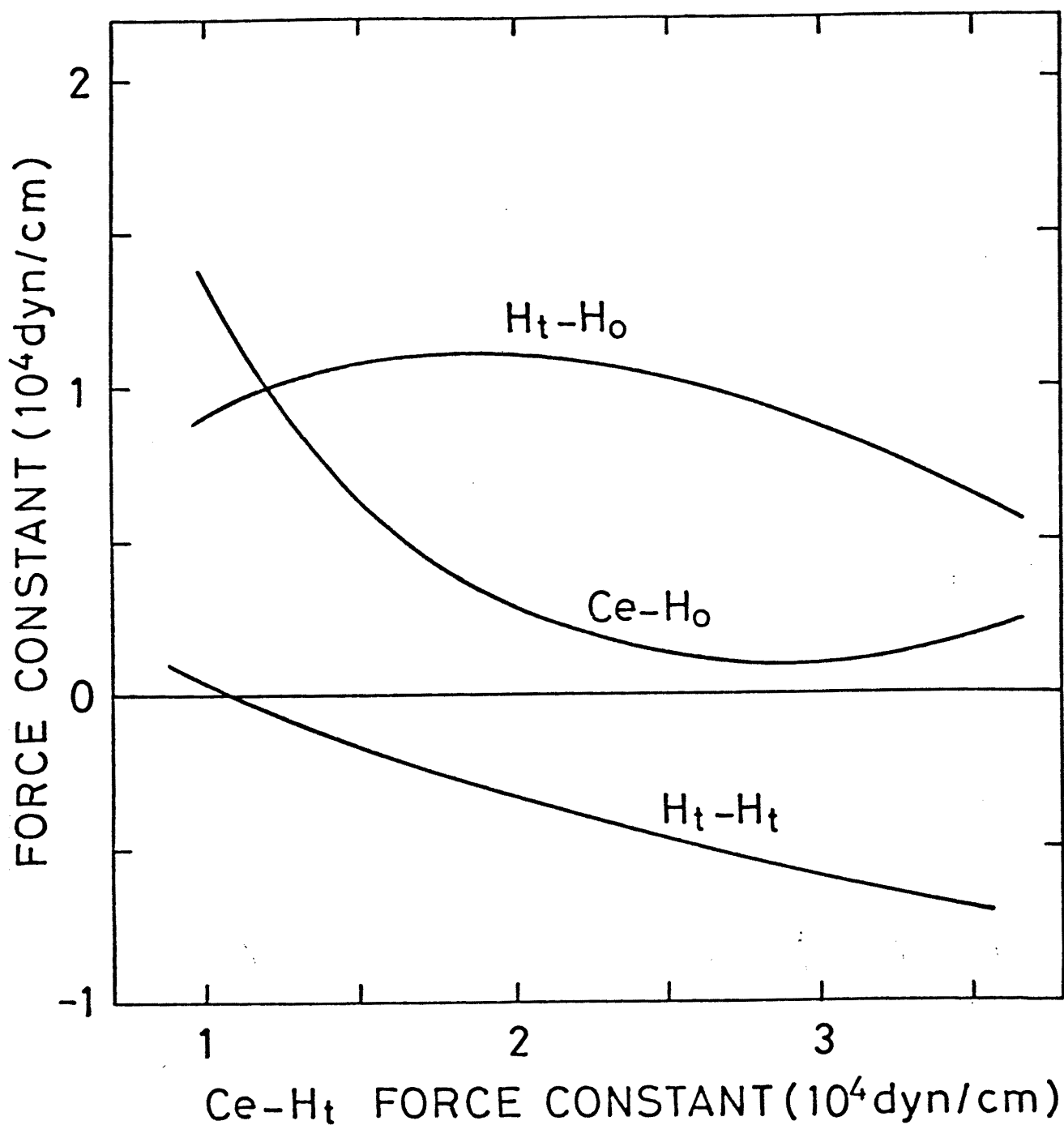


Fig. 3-6 $K(\text{Ce}, H_o)$, $K(H_o, H_t)$, and $K(H_t, H_t)$ vs $K(\text{Ce}, H_t)$ for CeH_3 under the condition that $\omega(\Gamma_{15a}) = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\Gamma_{15b}) = 540 \text{ cm}^{-1}$, and $\omega(\Gamma_{25'}) = 680 \text{ cm}^{-1}$.

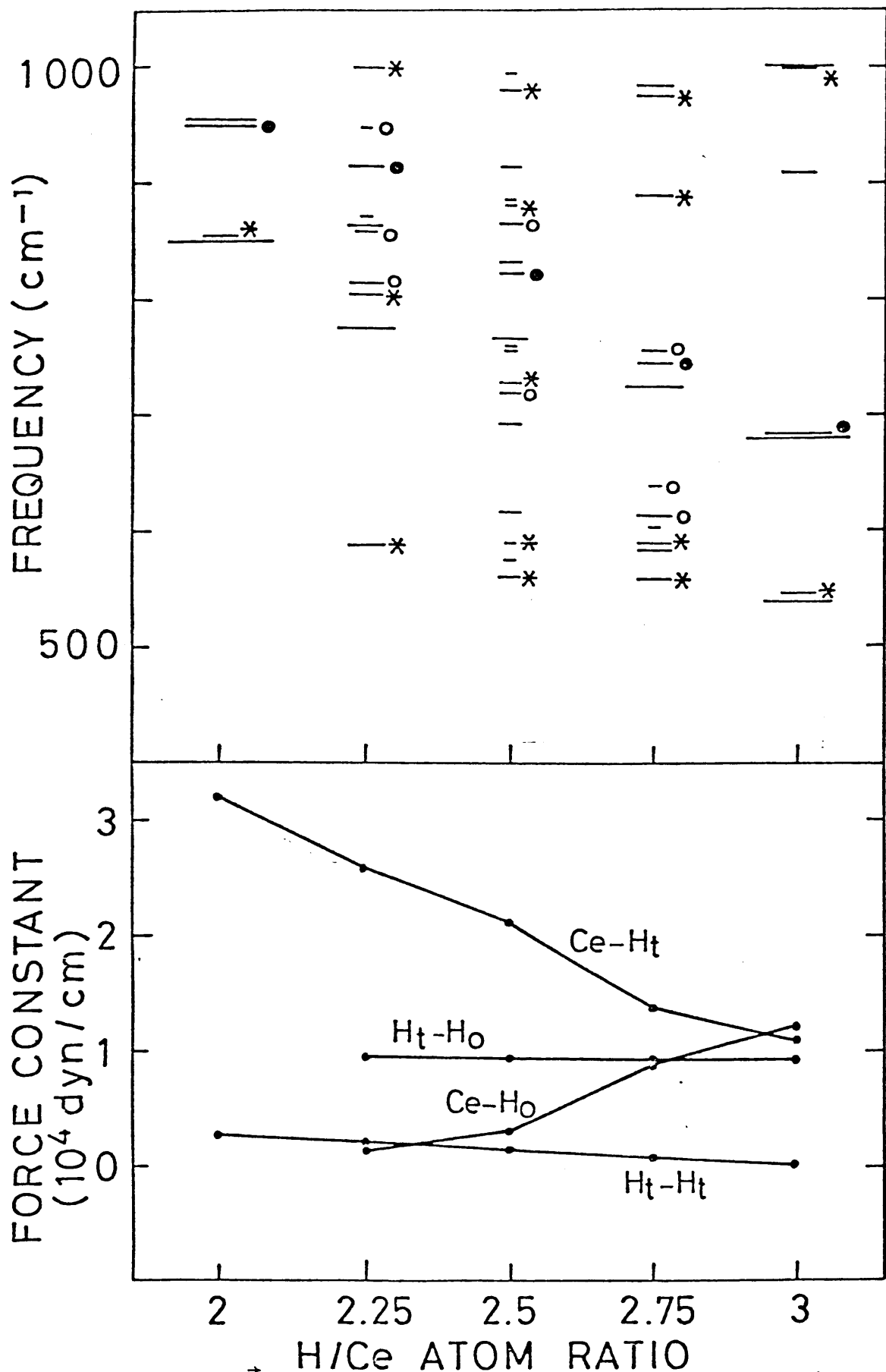


Fig. 3-8 Calculated $\vec{k}=0$ phonon spectra for supercells CeH_n ($n = 8, 9, 10, 11, 12$) and force constants used corresponding to the case (i) in the text. IR- and Raman-active modes are marked with asterisks (*) and circles (●: with a dominant Γ_{25} component with respect to the f.c.c. lattice, ○: otherwise), respectively. Bar length of each level is proportional to the degeneracy.

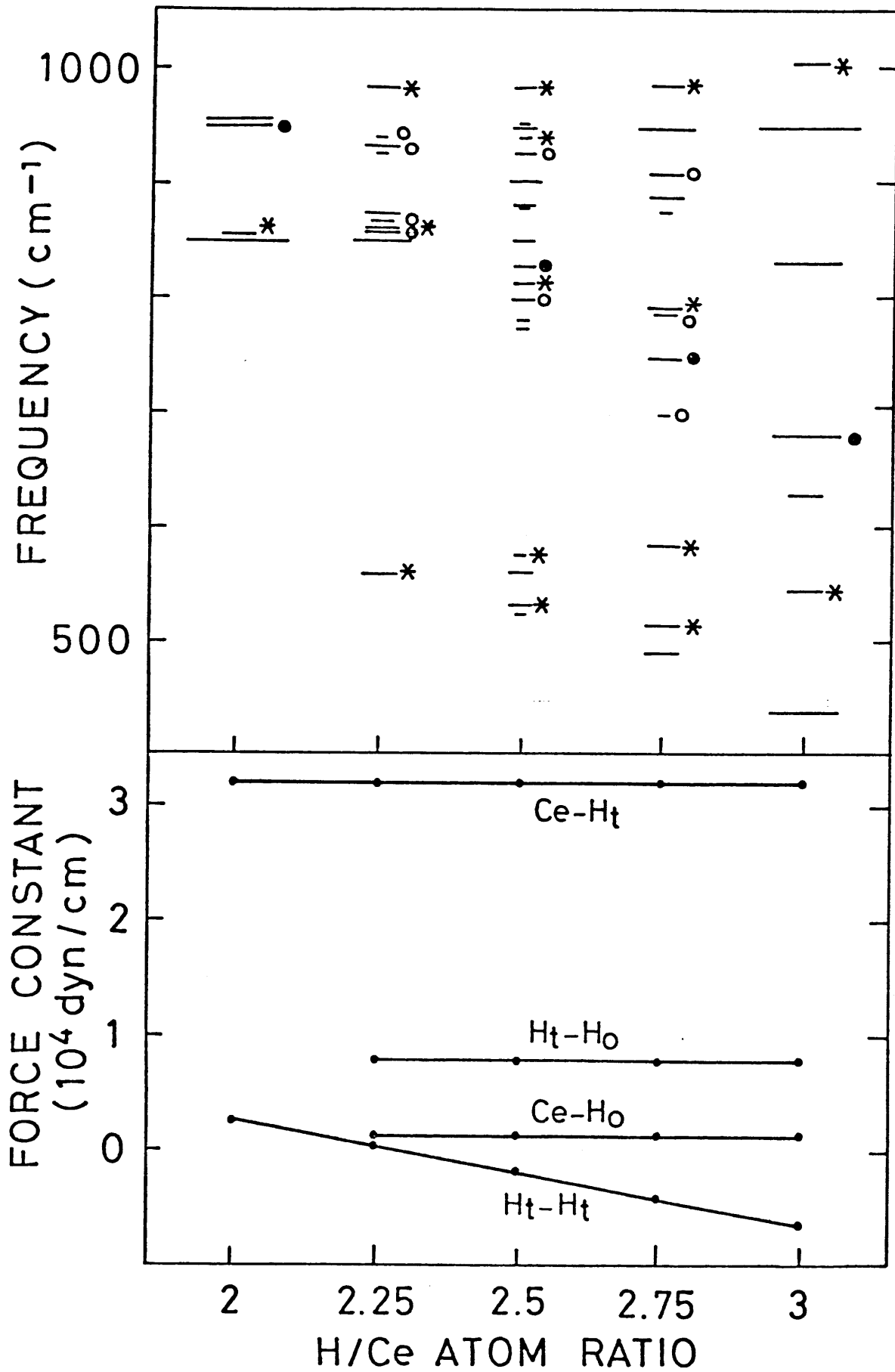


Fig. 3-9 Calculated $\vec{k}=0$ phonon spectra for supercells Ce_4H_n ($n = 8, 9, 10, 11, 12$) and force constants used corresponding to the case (ii) in the text.

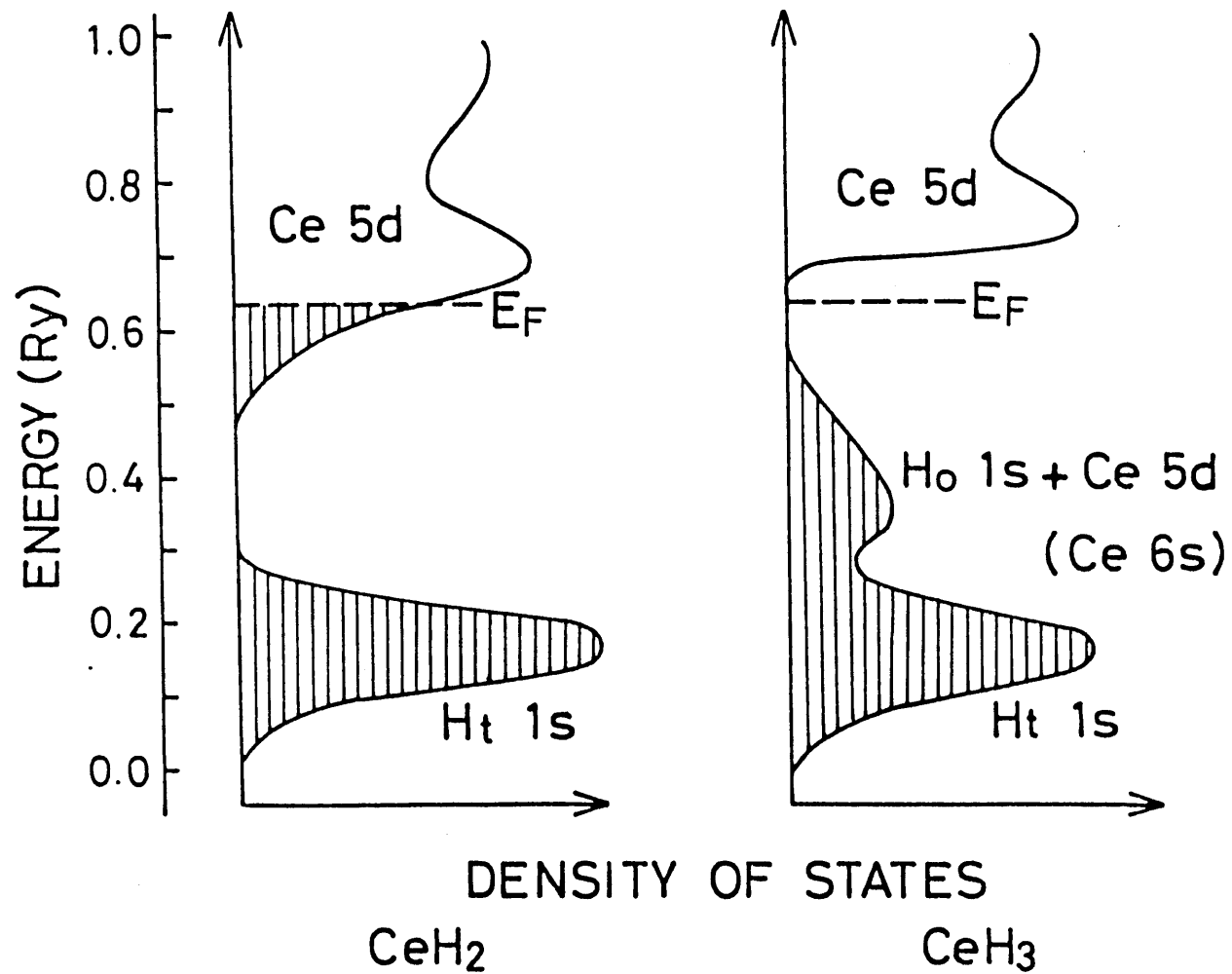
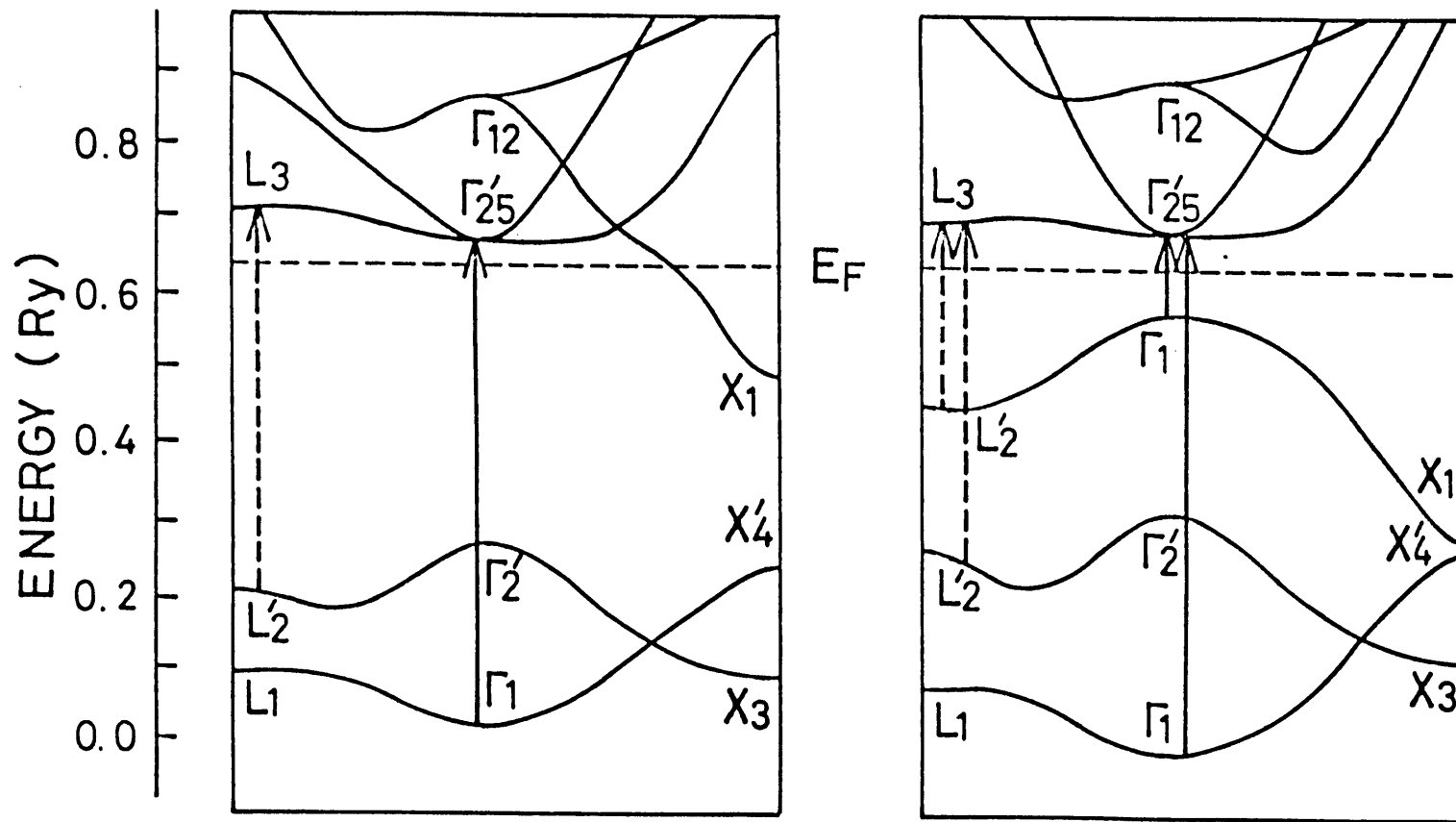


Fig. 4-1 Schematic representation of the electronic structure of CeH₂ and CeH₃. The Ce 4f levels have been omitted.



CeH₂

CeH₃

Fig. 4-2 Electronic energy bands in CeH₂ and CeH₃

Some virtual excitations associated with Raman-active Γ'_{25} (solid arrows) and infrared-active Γ_{15} (dashed arrows) phonons are indicated.

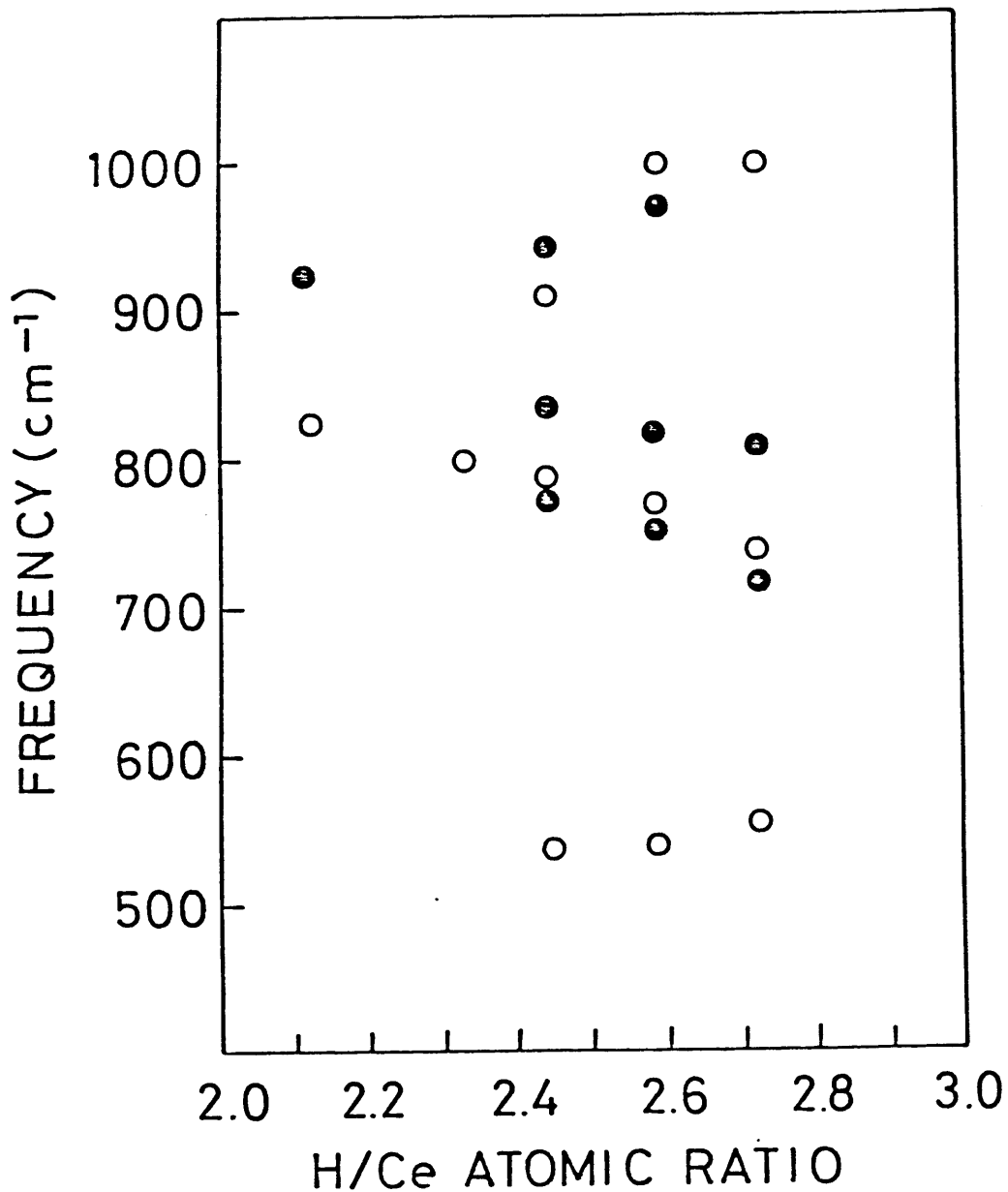


Fig. 4-3 Frequencies of infrared-active (open circles) and Raman-active (filled circles) phonons. The data for $H/Ce = 2.12$ are those obtained in an inelastic neutron scattering study on $CeD_{2.12}$ (multiplied by $\sqrt{2}$, correction to the H and D masses). It should be noted that the Raman peaks at $900-1000\text{cm}^{-1}$ for $CeH_{2.45}$ and $CeH_{2.59}$ are weak.

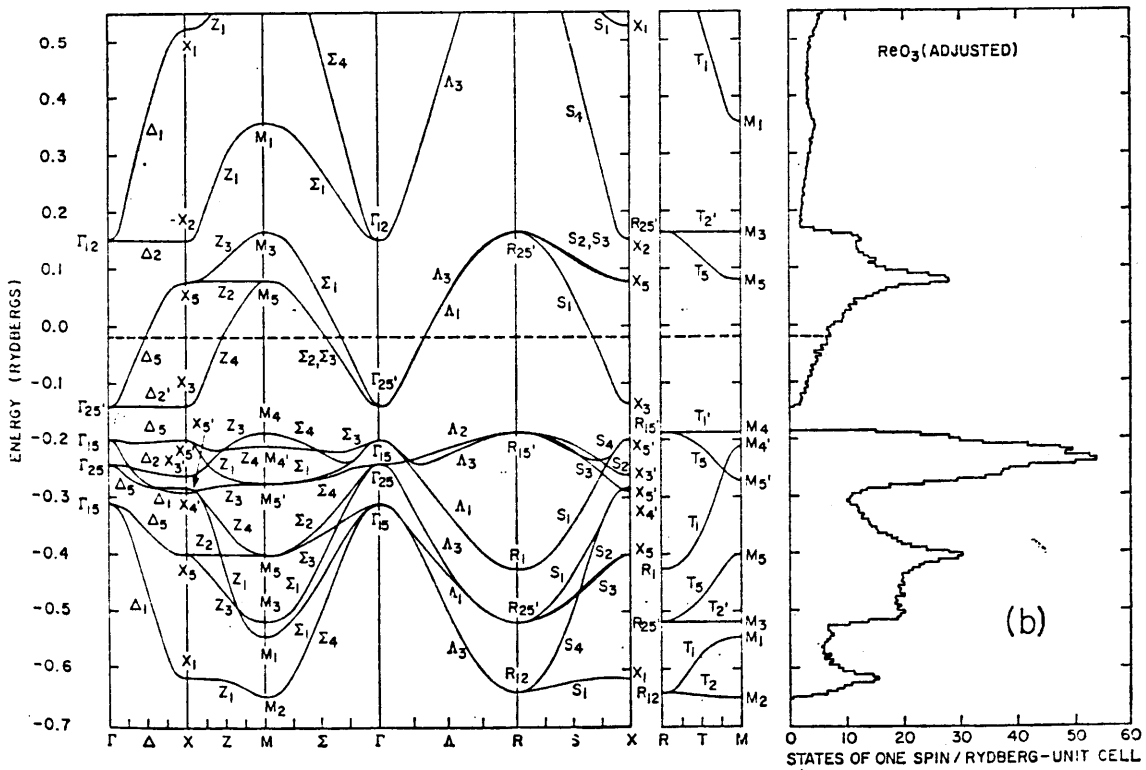
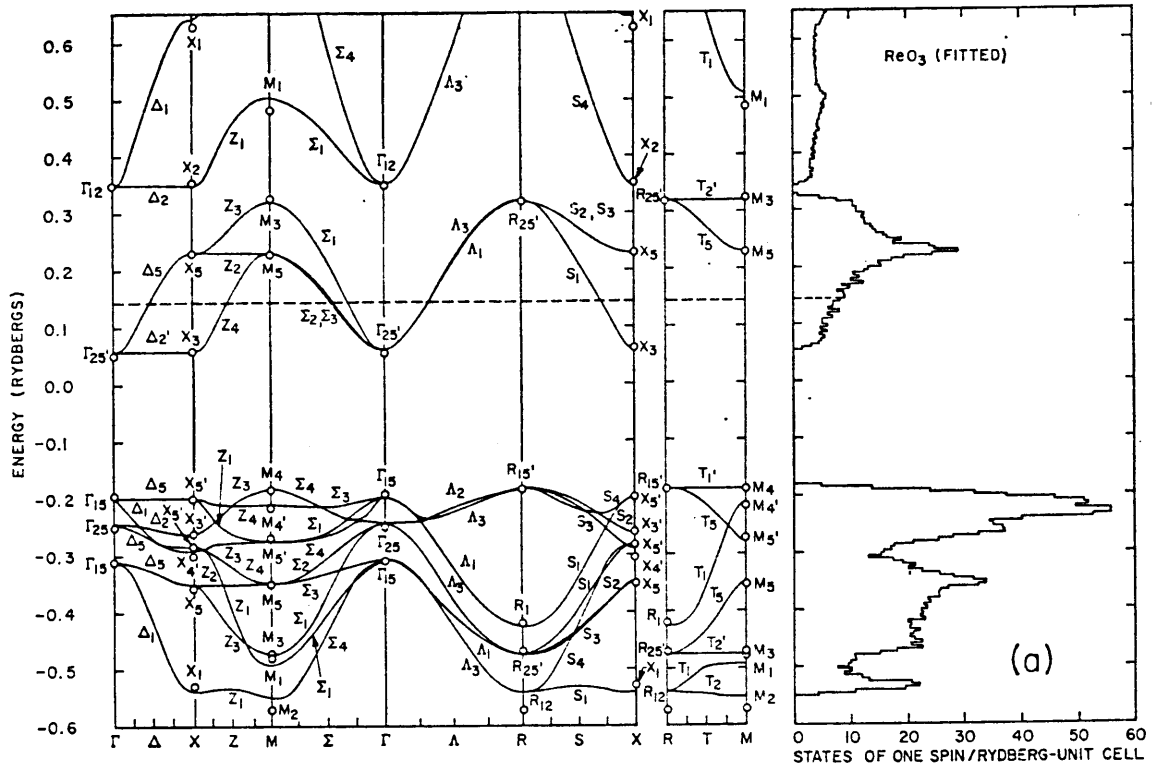
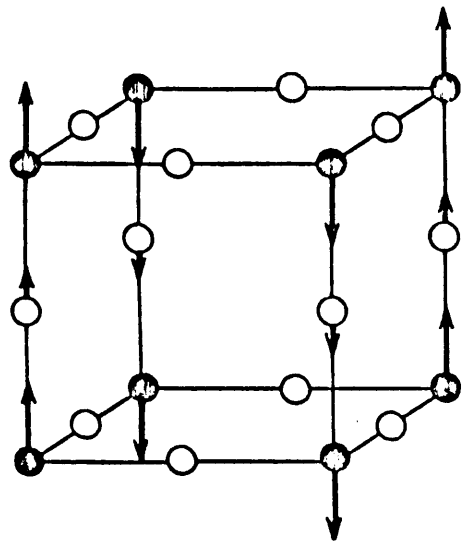
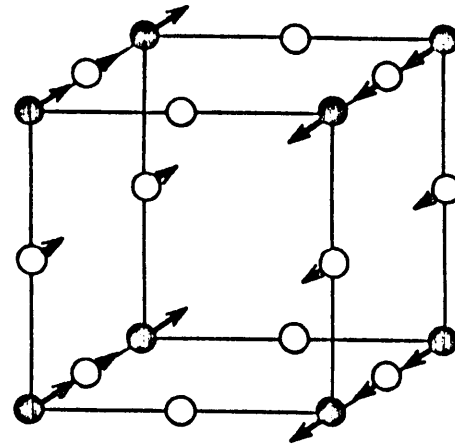


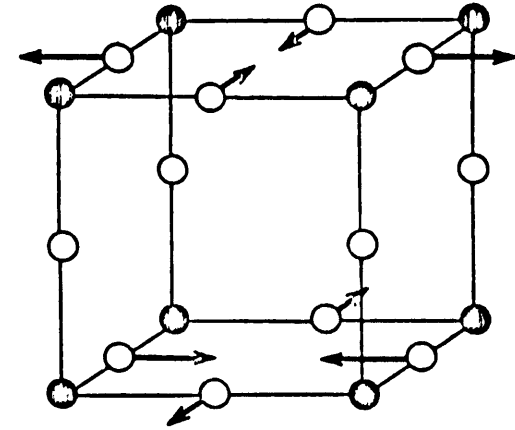
Fig. 4-4 (a) Tight-binding energy bands for ReO_3 obtained by fitting APW results at symmetry points. (b) Adjusted band structure for ReO_3 .



$$M_4' \quad \vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$$

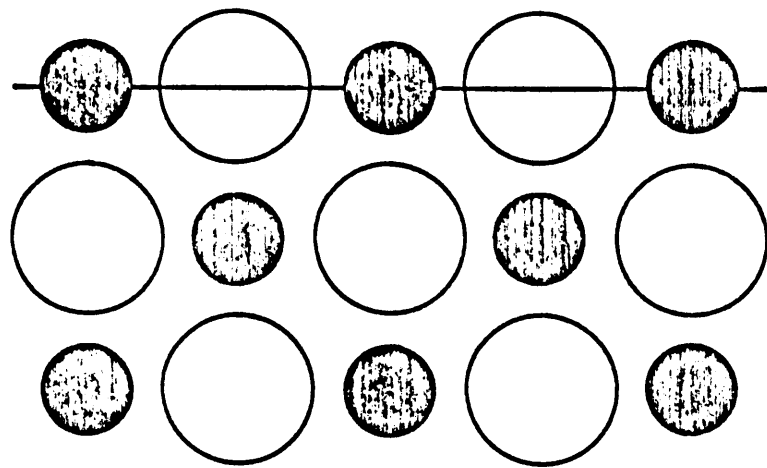


$$X_{5'y}' \quad \vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,0,0)$$

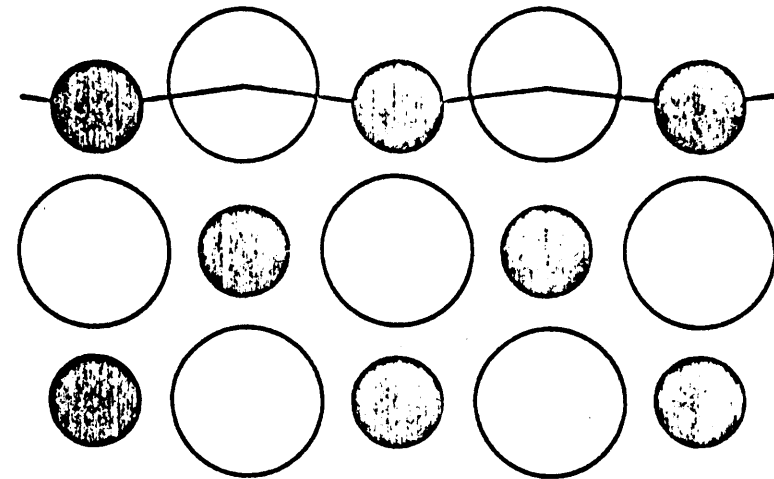


$$R_{15z}' \quad \vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$$

Fig. 4-5 Normal modes of the ReO_3 lattice corresponding to the phase transitions in WO_3 . The notation for the irreducible representation is defined with the transition-metal atom (filled circles) at the origin. Open circles represent the oxygen atoms.



(a)



(b)

Fig. 4-6 Model of the structure of MgO (001): (a) nearly flat and (b) rumpled with the O ions displaced outwards. The Mg and O ions are denoted by filled and open circles, respectively.

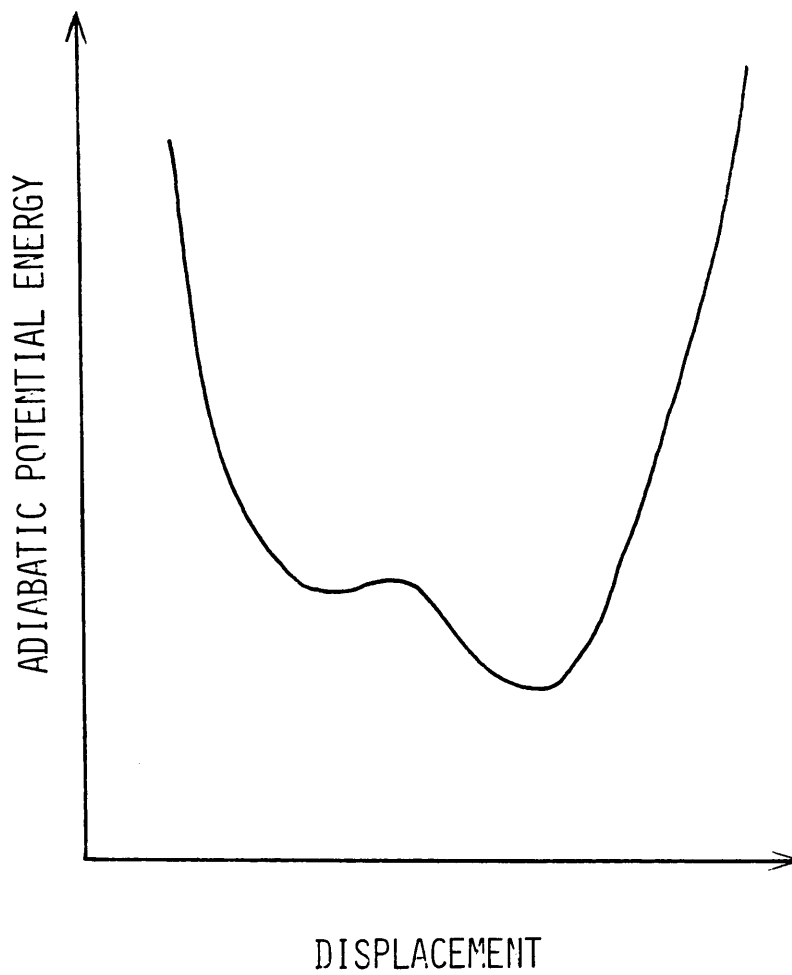


Fig. 4-7 Adiabatic potential curve which explain the thermally irreversible reconstruction of MgO(001).

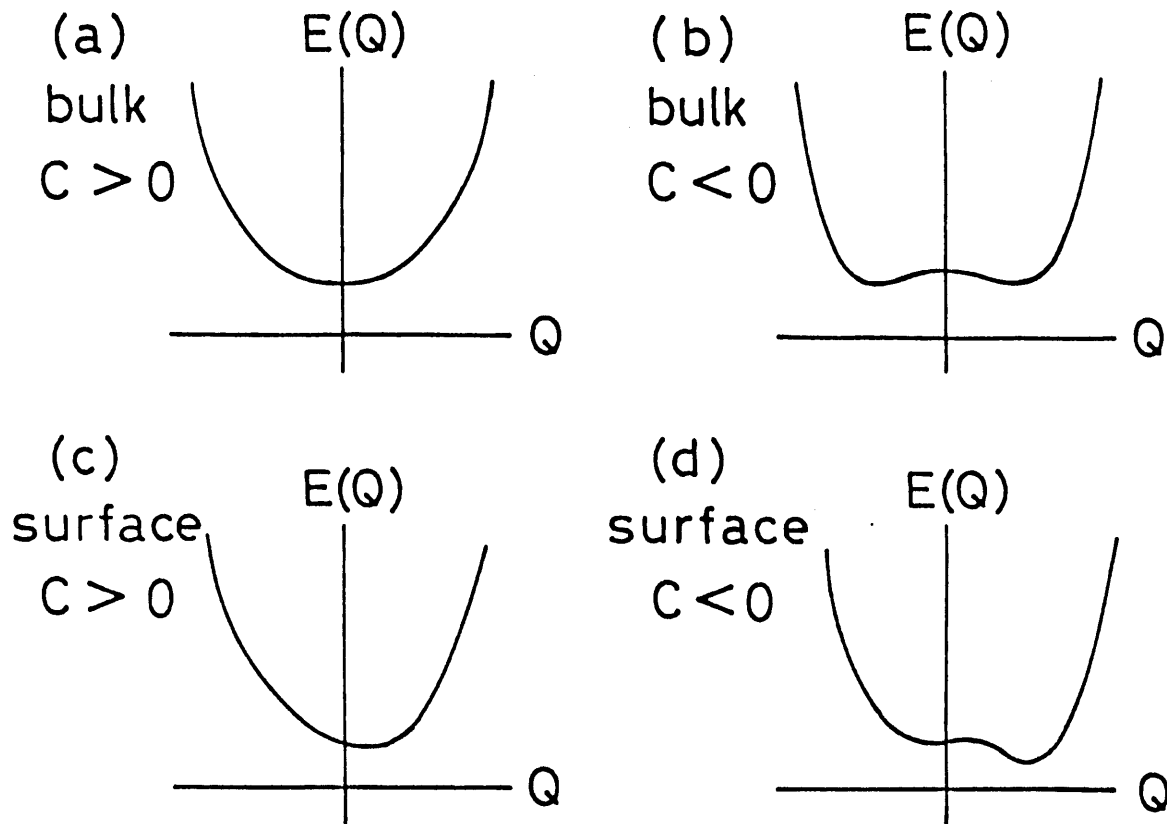


Fig. 4-8 Schematic representation of adiabatic potential curves for normal modes considered. Q is the normal coordinate and C is the coefficient of the Q^2 term in $E(Q)$. For the surface mode, atomic displacement normal to the surface is assumed.

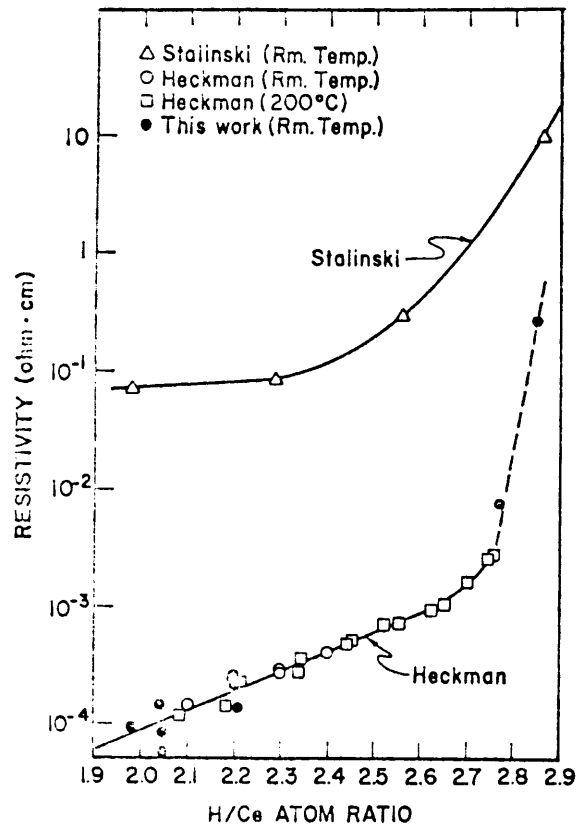


Fig. 5-1 Resistivities of cerium hydride as a function of hydrogen content. [Ref. 29].

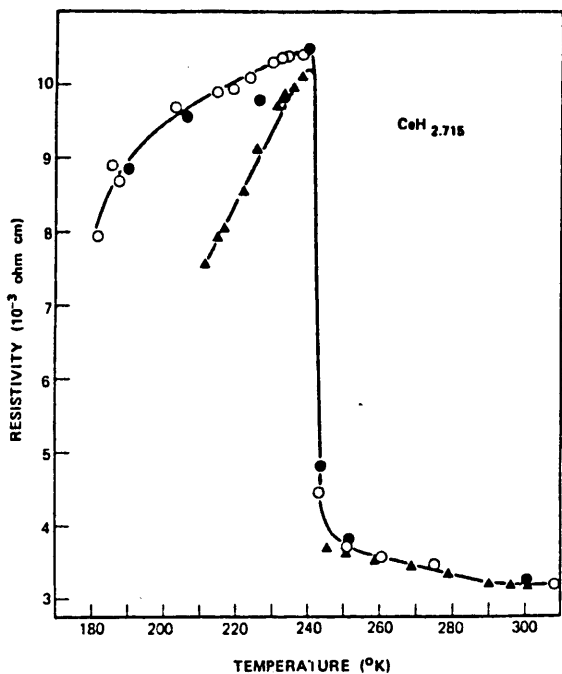


Fig. 5-2 Resistivity of a single crystal of $\text{CeH}_{2.715}$ as a function of temperature. [Ref. 30].

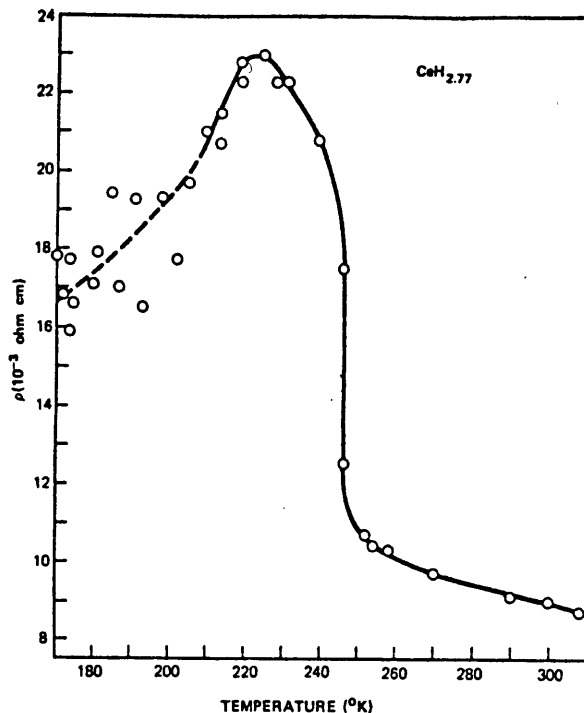


Fig. 5-3 Resistivity of a single crystal of $\text{CeH}_{2.77}$ as a function of temperature. [Ref. 30].

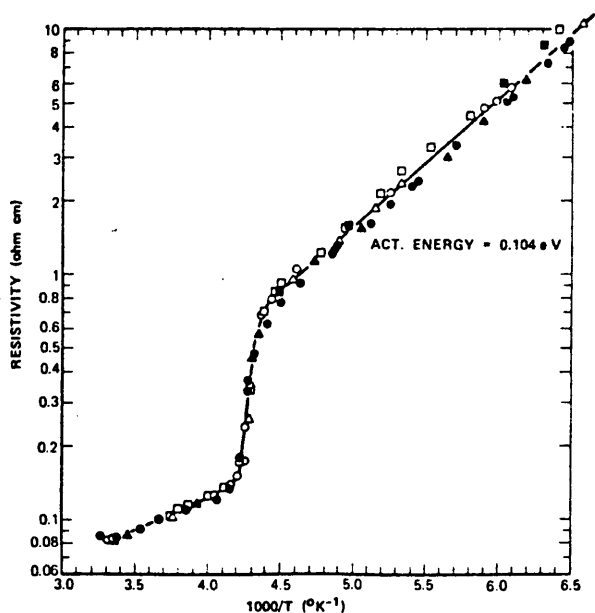


Fig. 5-4 Logarithmic variation in resistivity with reciprocal temperature for a single crystal of $\text{CeH}_{2.n}$. [Ref. 30].

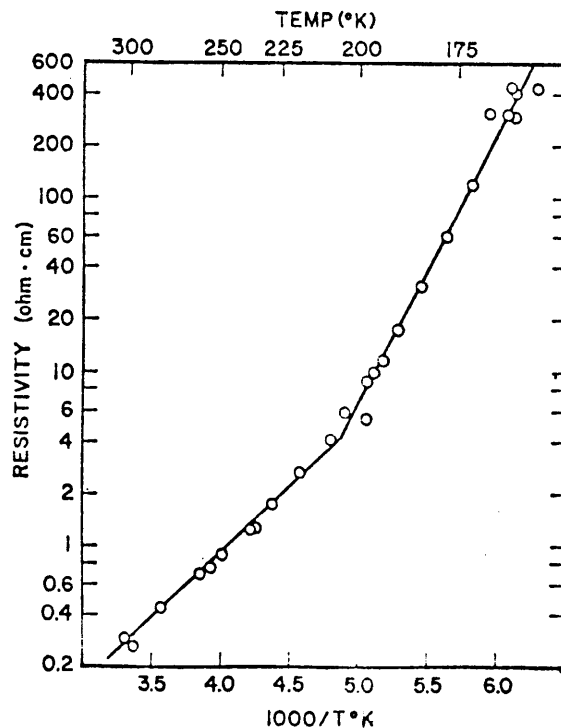


Fig. 5-5 Resistivity as a function of reciprocal temperature for a $\text{CeH}_{2.85}$ single crystal. [Ref. 29].

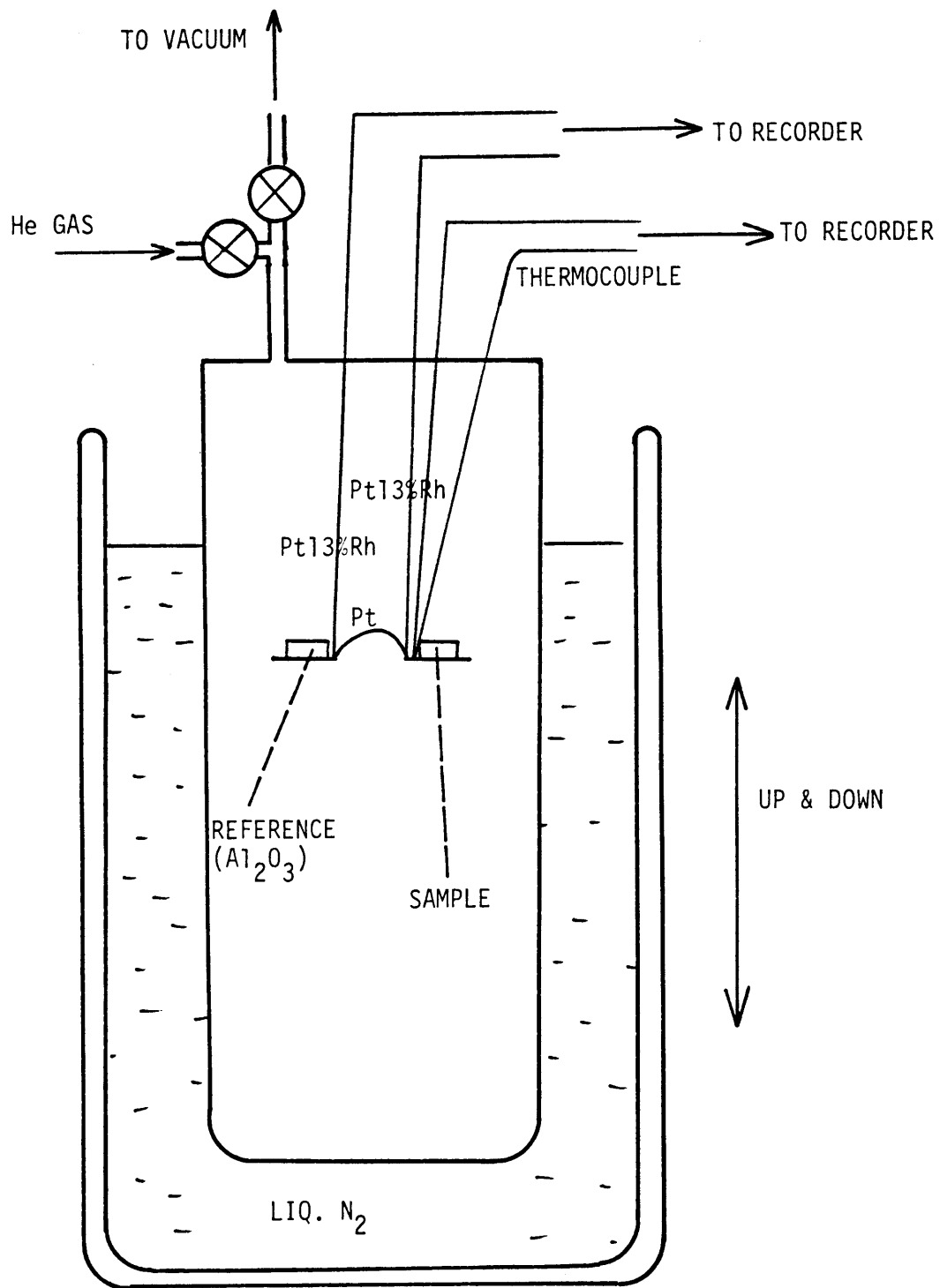


Fig. 5-6 Apparatus for DTA measurements.

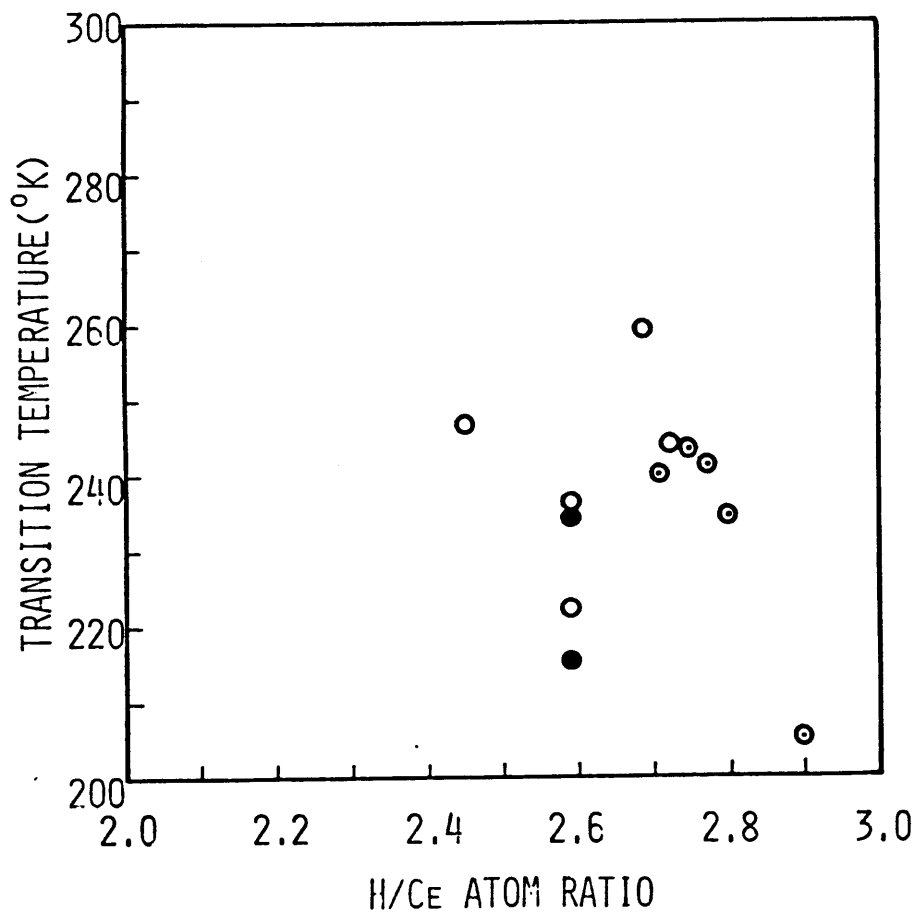


Fig. 5-7 DTA transition temperatures (o: at heating, ●: at cooling) of CeH_x versus composition. Temperatures where resistivity anomalies were observed (Ref. 30) are also given by ⊙.

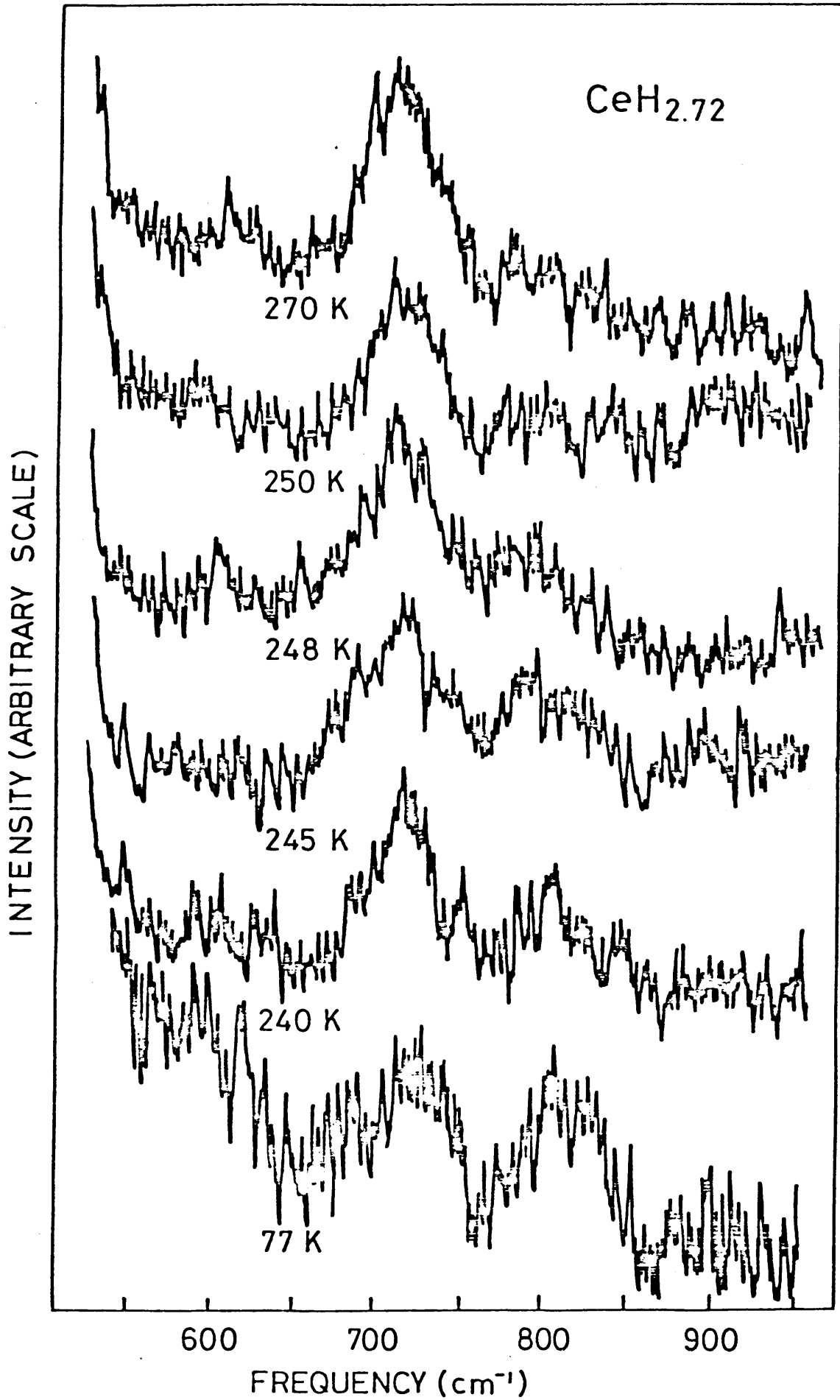


Fig. 5-8 Temperature-dependent Raman spectra for $\text{CeH}_{2.72}$.

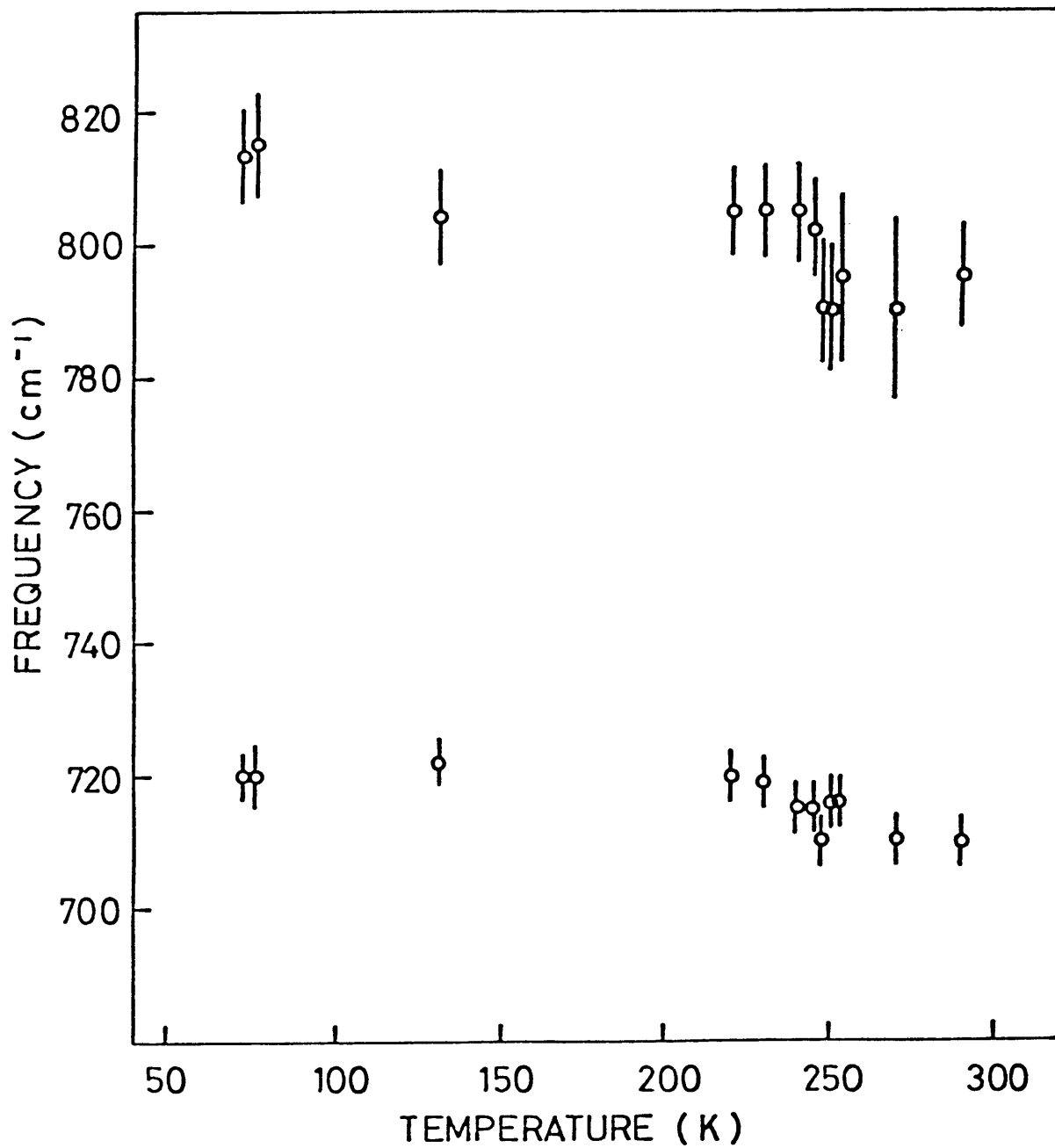


Fig. 5-9 Frequencies of Raman peaks for $\text{CeH}_{2.72}$ as functions of temperature.

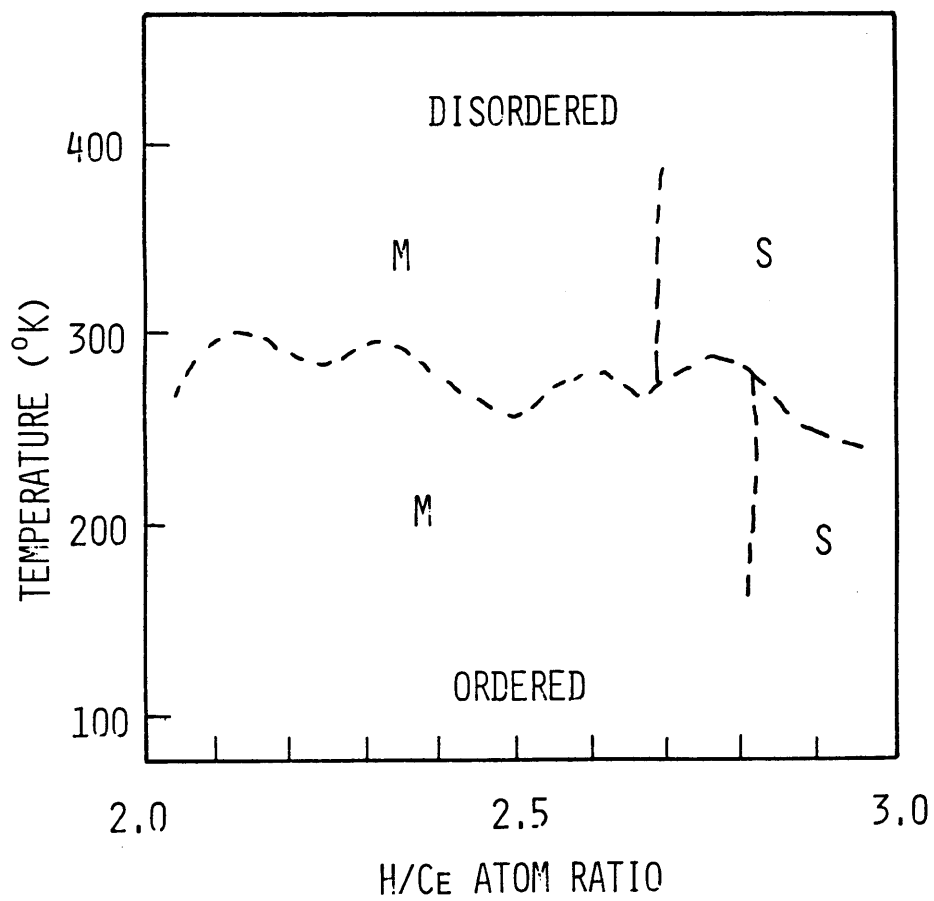


Fig. 5-10 Proposed schematic phase diagram for CeH_x .
M: metal. S: semiconductor.

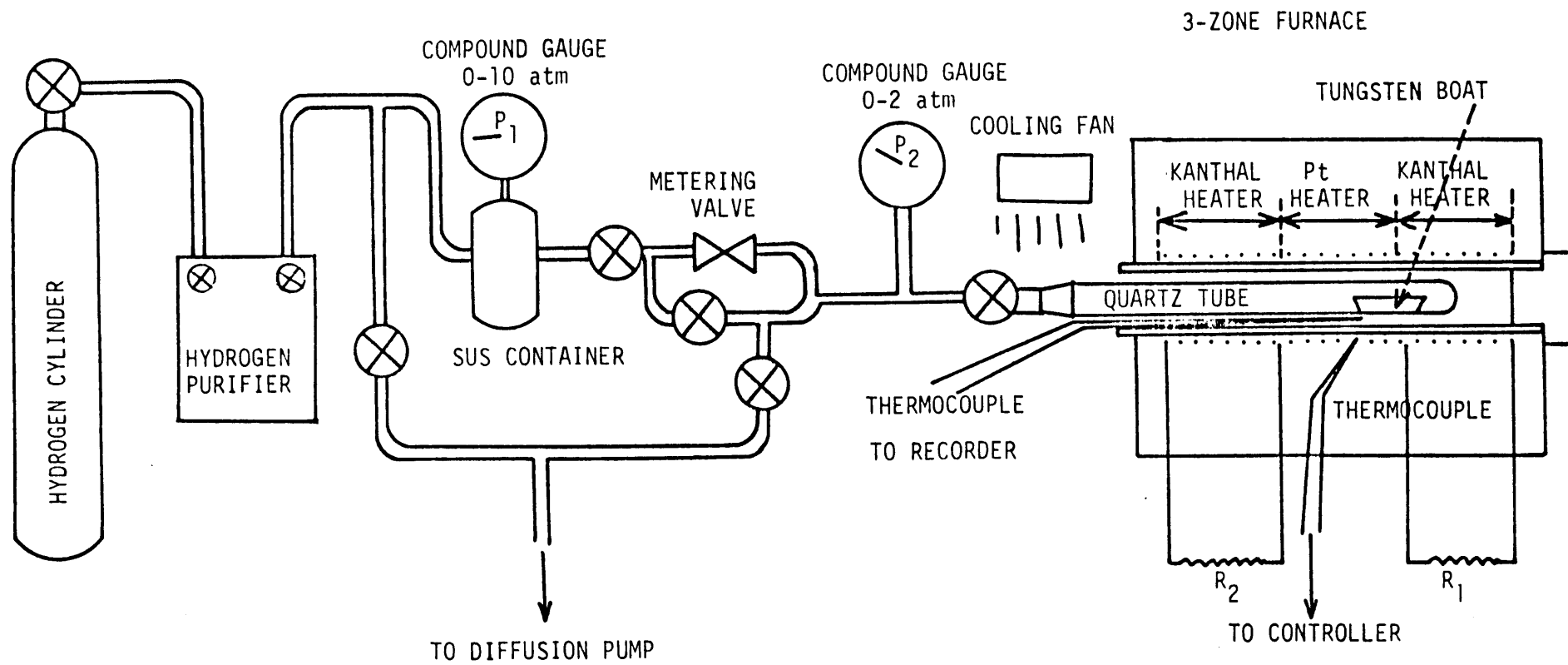


Fig. A-1 Apparatus for single-crystal CeH_x preparation.

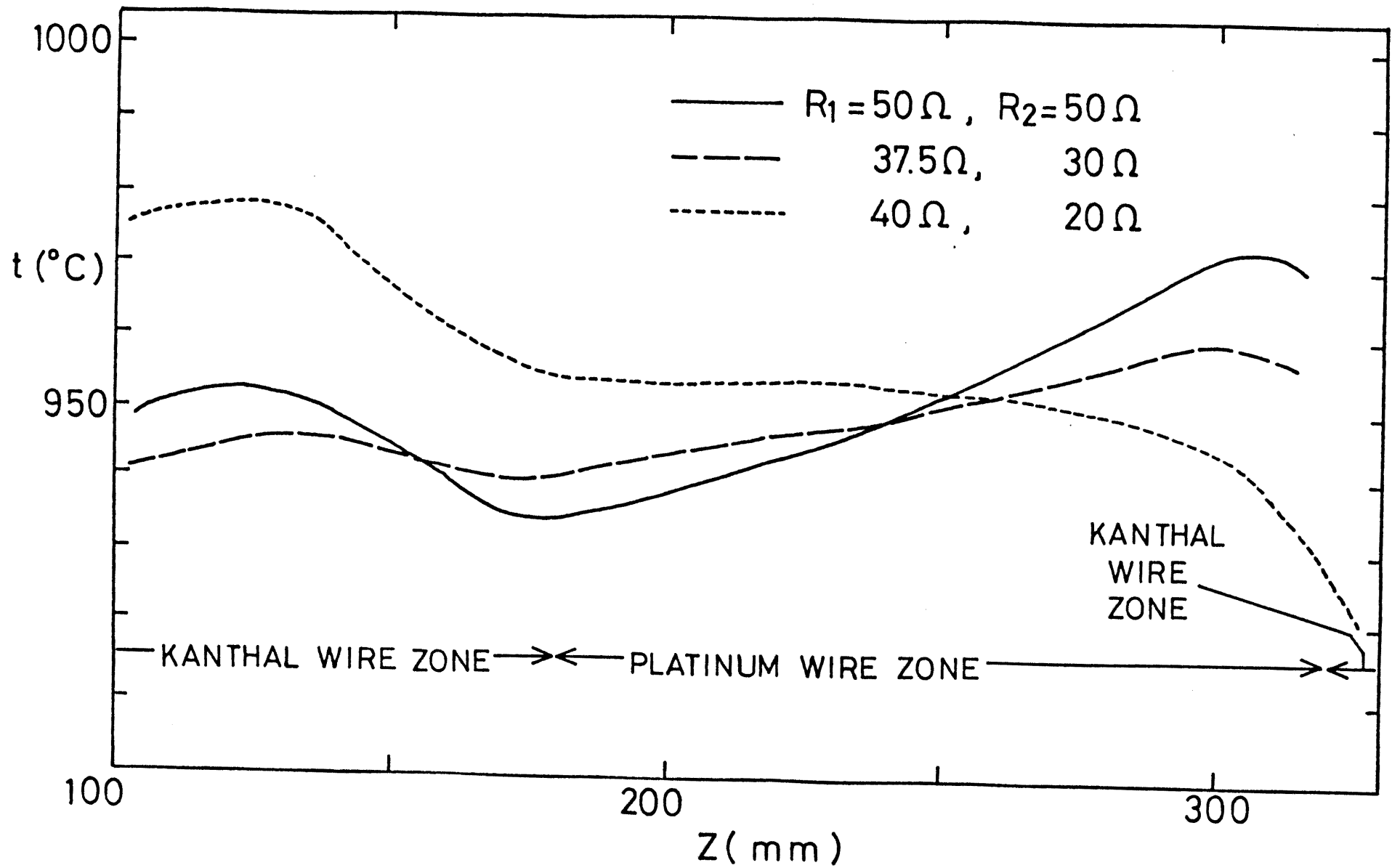


Fig. A-2 Temperature distribution in the 3-zone furnace for various values of R_1 and R_2 .

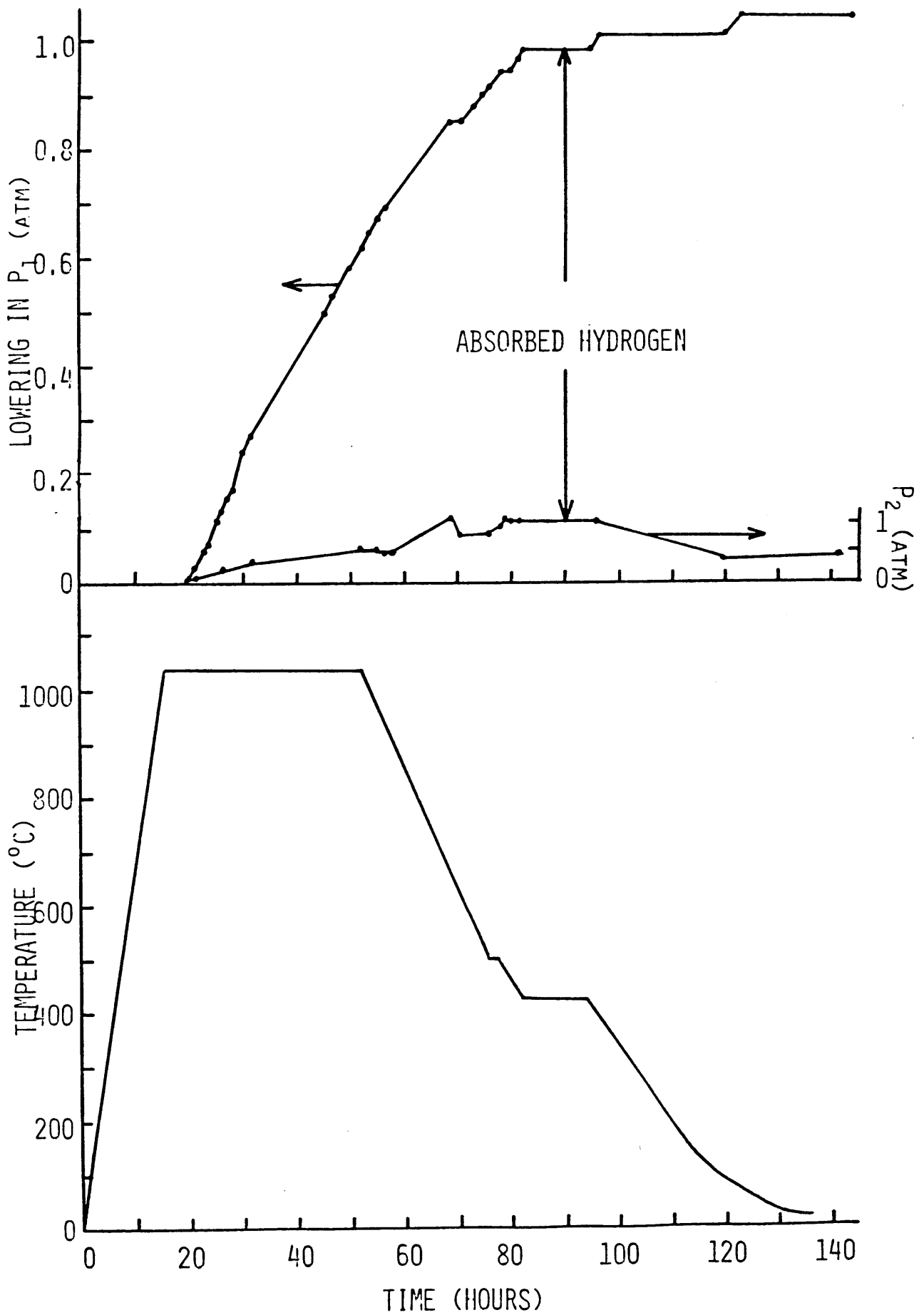


Fig. A-3 Typical conditions for the sample preparation.

(The case of $\text{CeH}_{2.72}$ is shown in the figure.)