

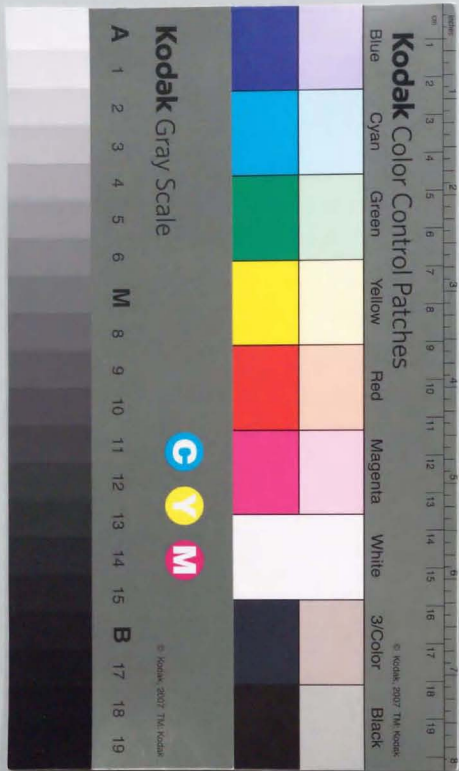
学位論文

陽電子消滅 2 光子角相関法による
絶縁性結晶中のポジトロニウムの研究

平成 9 年 1 2 月博士 (理学) 申請

東京大学理学系研究科
物理学専攻

永井 康介



①
学位論文

陽電子消滅 2 光子角相関法による
絶縁性結晶中のポジトロニウムの研究

平成 9 年 12 月博士 (理学) 申請

東京大学理学系研究科
物理学専攻

永井 康介

目 次

第1章	序論	1
1.1	本研究の目的と論文の構成	1
1.2	陽電子消滅2光子角相関法	3
1.3	ポジトロニウム	9
1.3.1	絶縁性固体中のポジトロニウムの生成	
1.3.2	固体中のポジトロニウムの消滅	
1.3.3	磁場中のポジトロニウム	
1.3.4	ポジトロニウムのスピン交換反応	
	参考文献	15
第2章	新方式の陽電子消滅2光子2次元角相関装置の開発	17
2.1	序論	17
2.1.1	本研究の目的	
2.1.2	従来の位置敏感 γ 線検出器	
2.1.3	本研究で開発した位置敏感 γ 線検出器	
2.2	位置敏感 γ 線検出器の詳細	22
2.2.1	検出器の形状	
2.2.2	位置検出の原理	
2.2.3	位置演算の結果	
2.3	2次元角相関装置全体の概要	30
2.3.1	装置全体の概要	
2.3.2	機械部分	
2.3.3	計測電子回路部分	
2.4	データ解析方法	42
2.5	性能評価	51
	参考文献	54
第3章	アルカリハライド中の非局在ポジトロニウムの波動関数	56
3.1	序論	56
3.1.2	アルカリハライド中のポジトロニウム	

3.1.3	これまでの研究	
3.1.4	本研究の目的と内容	
3.2	実験	63
3.2.1	測定条件	
3.2.2	測定結果	
3.3	議論	72
3.3.1	Zhang, Song の計算との比較	
3.3.2	ポジトロニウム波動関数の特徴	
3.3.3	簡単な理論計算	
理論計算 I: ポジトロニウム波動関数の電子部分の直交化		
理論計算 II: 2次摂動計算		
3.4	結論	79
	参考文献	80
第4章	スピנקロスオーバー錯塩 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ および $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中のポジトロニウム	81
4.1	序論	81
4.1.1	スピנקロスオーバー転移	
4.1.2	これまでの研究	
4.1.3	本研究の目的と内容	
4.2	実験	95
4.2.1	測定条件	
4.2.2	2D-ACAR の測定結果とその異方性	
4.2.3	ポジトロニウムの運動量分布	
4.3	議論	105
4.3.1	オルソポジトロニウム寿命の温度変化の説明	
4.3.2	錯塩の構造変化	
	参考文献	108
第5章	謝辞	110

付録 非局在ポジトロニウムの運動量分布とスペクトル関数	112
A.1 序論	112
A.1.1 運動量分布とスペクトル関数の関係	
A.1.2 これまでの研究	
A.1.3 本研究の目的と内容	
A.2 理論	118
A.2.1 ハミルトニアン	
A.2.2 ポジトロニウムの運動量分布密度	
A.2.3 1次元角相関曲線	
A.2.4 ポジトロニウムの拡散定数	
A.3 実験データへの適用	122
A.4 議論	129
参考文献	132

第1章 序論

1.1 本研究の目的と論文の構成

絶縁性結晶中に陽電子を入射すると、多くの場合、電子との束縛状態であるポジトロニウムが生成する [1-3]。ポジトロニウムは、電子と正孔の束縛状態である励起子の、正孔を陽電子に置き換えたものであり、励起子の「同位元素」と見なすことができる。このような、結晶中の束縛状態は、大変興味深い研究対象である。

とりわけ、ポジトロニウムの研究がユニークなのは、陽電子消滅2光子角相関測定法 [4,5]により、その運動量分布が測定できることである。このことは、ポジトロニウムの波動関数の情報が直接得られることを意味している。

しかしながら、2光子角相関法によるポジトロニウムの研究は、広く行われているとは言えない。それは、2光子角相関装置、特に2次元装置が複雑で高価であるため、あまり普及していないことが最大の原因である。本研究の目的の1つは、新方式の位置敏感 γ 線検出器を用いて、手軽でしかも高性能な2次元角相関装置を開発することである。第2章において、位置敏感 γ 線検出器の仕組みを中心に、新しい2次元角相関装置全体の概要を説明する。また、データの解析方法や、装置の性能評価について述べる [6-9]。

本研究のもう1つの目的は、この新しい2次元角相関装置を用いて、絶縁性結晶中のポジトロニウム状態を研究することである。2次元角相関測定は、従来の1次元測定に比べて、運動量分布の微妙な構造に非常に敏感である。このため、1次元測定では不可能だった、ポジトロニウムの運動量分布やその温度変化の詳細な研究が可能になった。

第3章では、低温におけるアルカリハライド (KI, KCl) の2次元角相関の測定結果をまとめる。KI および KCl 中のポジトロニウムは、低温では非局在状態 (ブロッホ状態) にあることが知られているが、その波動関数の構造を2次元角相関法で調べた。本研究の2次元測定で初めて観測した、幾つかの弱いピークの強度測定の結果をもとに、ポジトロニウムの波動関数の特異性について議論する。また、簡単な近似による理論計算も行い、実験結果と比較、検討する [10,11]。

第4章では、スピントロスオーバー錯塩 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 及び $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の2次元角相関を測定結果をまとめ、ポジトロニウムの運動量分布の温度変化について述べる。これらの錯塩の陽電子寿命測定では、他の測定法では観測されていない特異な温度変化が見いだされているが、ポジトロニウムの運動量分布を2次元角相関で測定することによりその原因を探ることが目的である。測定の結果は、今まで報告されていない局所的な構造変化を示唆しており、それについて議論する [7,12]。

なお、本章の残りの部分では、本研究の主な測定法である、陽電子消滅2光子角相関法の原理を簡単にまとめ、本研究の主役である固体中のポジトロニウムの基礎知識について述べる。

また、付録では、非局在ポジトロニウムのスペクトル関数を、高分解能の1次元角相関測定の結果をもとに、運動量の側面から定量的に調べる新しい解析法について述べる。ポジトロニウム-フォノン相互作用を考慮して、自己エネルギーの最低次の近似で求めたスペクトル関数をもとに、ポジトロニウムの運動量分布の温度依存性を理論的に記述する。水素とフッ化マグネシウムの1次元角相関データに適用して、この理論の妥当性を示すとともに、フッ化マグネシウムの運動量分布の室温以上での異常な広がりを議論する [13]。

1.2 陽電子消滅2光子角相関法

電子の反粒子である陽電子は、物質中の電子と対消滅を起こし、エネルギーや運動量などの保存則を満たしながら、光子(γ 線)に変換される。この γ 線を検出して、物質の様々な性質を調べる実験法を、陽電子消滅法と呼ぶ [14-17]。

図 1.1 に、電子・陽電子対の、1光子、2光子、3光子消滅に対するファインマン・ダイアグラムを示す。エネルギーと運動量を同時に保存しなければならないため、1光子消滅を起こすには、反跳運動量を吸収する粒子が必要であり、この過程が起こる確率は極めて小さい。また、ダイアグラムで相互作用点が1点つけ加わると、その消滅過程の断面積は、微細構造因子 $\alpha = e^2 / hc = 1/137$ (e : 電子の電荷, c : 光速, h : Dirac 定数) の因子が乗せられるため、3光子消滅の断面積も、2光子消滅のそれに比べて十分小さい。よって、電子・陽電子対消滅の多くが、2光子消滅である。この2光子消滅によって生じた、2本の γ 線のなす角度分布を測定する実験法を、2光子角相関 (Angular Correlation of Annihilation Radiation 略して ACAR) 法といい、De Benedetti 等の実験 [4.5] 以来、陽電子消滅法の中で中心的役割を果たしている。

2光子消滅で生じた、2本の γ 線の間の角度は、エネルギーと運動量の保存則で決まる。いま、図 1.2 のように、全運動量 \vec{p} を持つ電子・陽電子対が消滅して、運動量 \vec{p}_1 、 \vec{p}_2 の2本の γ 線になったとする。 \vec{p} を \vec{p}_1 に平行な成分 \vec{p}_{\parallel} と垂直な成分 \vec{p}_{\perp} に分けて、エネルギーと運動量の保存の式を立てると、

$$cp_1 + cp_2 = \sqrt{(2m)^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (1.1)$$

$$p_1 - p_2 \cos \theta = p_{\parallel} \quad (1.2)$$

$$p_2 \sin \theta = p_{\perp} \quad (1.3)$$

となる。ただし、 m は電子の静止質量、 θ は \vec{p}_1 と \vec{p}_2 の間の角の 180° からのずれを表す。(1.1), (1.2), (1.3) 式から、 p_1, p_2 を消去し、

$$(2m)c^2 \gg p^2 / 2(2m) \quad (1.4)$$

の仮定を用いると、

$$p_{\perp} = mc \theta \quad (\theta \ll 1) \quad (1.5)$$

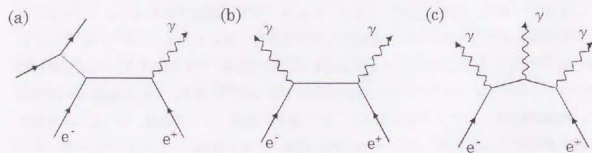


図 1.1: (a) 1 光子、(b) 2 光子、(c) 3 光子消滅に対する
 ファインマン・ダイアグラム

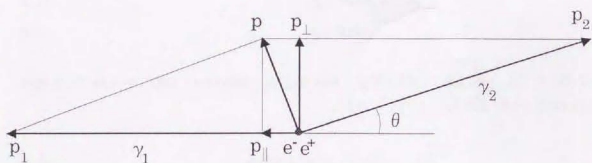


図 1.2: 2 光子角相関の原理図。(実際は、 $\theta \sim 10 \text{ mrad} \sim 0.5^\circ$)

が得られる。すなわち、 θ を測定すれば p_{\perp} を知ることができる。これが、2 光子角相関法の原理である。ちなみに、物質中での消滅時の電子・陽電子対の全運動量は、たかだか $10^2 mc$ のオーダーなので、(1.4) の仮定は正しく、 θ は数 $10 \text{ mrad} \sim 0.5^\circ$ という非常に狭い角度範囲になる。

ACAR の測定装置としては、 \bar{p}_{\perp} の特定方向への投影を測定する 1 次元装置が広く用いられている。1 次元装置は、図 1.3 のようなものである。検出器は図の y 方向に十分長い。2 つの長い γ 線検出器のうち一方を、 y 軸に垂直な方向に微小角ステップでずらしながら、両方の γ 線検出器の間で同時に検出された事象の数を記録することによって、1 次元の運動量分布を求める。このようにして得られたデータを (1 次元) 角相関曲線 (1D-ACAR) という。得られる角相関曲線 $N_{1D}(p_{\perp})$ と、電子・陽電子対の運動量分布関数 $\rho(p_x, p_y, p_z)$ との関係は、次式で与えられる。

$$N_{1D}(p_{\perp}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y \quad (1.6)$$

しかし、1 次元装置では、(1.6) 式でわかるように、運動量分布の y 方向を積分しているため、運動量分布の異方性や細かな凹凸がならされてしまう。そこで藤原等は、図 1.4 のような直交するスリットを組み合わせた系を考案した [18, 19]。この測定では y 方向が可動なので、スリット幅が十分狭ければ、得られる情報は、(1.6) 式の右边で、 y 方向を積分しないで、 $p_z = 0$ を指定した、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(p_x, p_y, p_z = 0) dp_x \quad (1.7)$$

である。

このスリット系で、 z 軸方向にもスリットを可動にすれば、

$$N_{2D}(p_y, p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(p_x, p_y, p_z) dp_x \quad (1.8)$$

が得られる。この $N_{2D}(p_y, p_z)$ のことを 2 次元角相関 (2D-ACAR) と呼ぶ。2D-ACAR の測定は、原理的には、このような「点スリット」と呼ぶべきスリット系を用いて行うことも可能であるが、検出面積が極めて小さいため、実際には、図 1.5 のように、2 つの位置敏感 γ 線検出器の間で同時に検出された 2 本の γ 線の入射位置を記録することによって

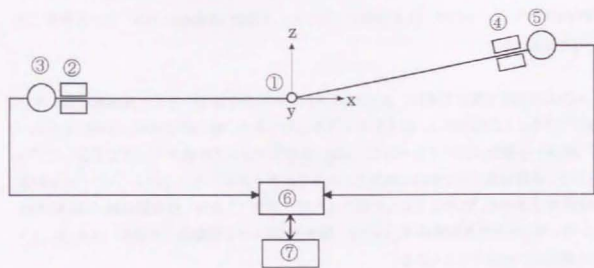


図 1.3 : 1次元角相関装置。

- 1 : 線源及び試料、2 : 固定側スリット、3 : 固定側 γ 線検出器、
 4 : 可動側スリット、5 : 可動側 γ 線検出器、6 : 同時計数回路、
 7 : コンピュータ。2、3、4、5は y 方向に長い。

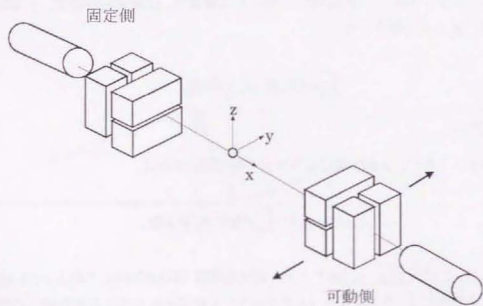


図 1.4 : 直交するスリットを組み合わせた系による角相関の測定装置。

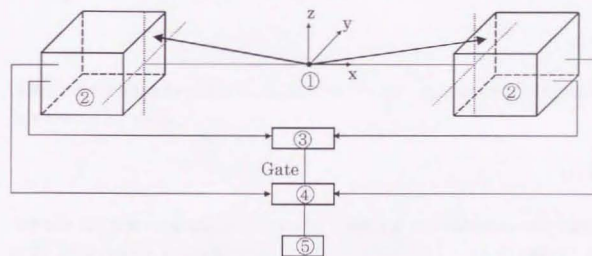


図 1.5 : 2次元角相関装置。

- 1 : 線源及び試料、2 : 位置敏感 γ 線検出器、3 : 同時計数回路、
 4 : アナログ・デジタルコンバータ、5 : コンピュータ。
 4は、3に同時に信号が入ったときのみ、 γ 線位置情報を持った信号を5に送る。

行われている [20]。検出面積が点スリットの場合に比べて格段に広いので、測定速度は飛躍的に（数桁以上）向上した。

なお、すでに述べたように、1次元、2次元角相関装置は、それぞれ、消滅する陽電子・電子対の運動量分布の1次元、2次元射影である。このため、3次元の運動量分布を得るためには、様々な方位に試料を回転させて測定する必要がある。



1.3 ポジトロニウム

1.3.1 絶縁性固体中のポジトロニウムの生成

陽電子が固体に入射すると、対消滅する前に、電子との非弾性散乱やフォノン励起などによって数 ps 程度の間に急速に減速する。この減速の最後に近い段階でポジトロニウム (Ps) は生成する。

陽電子が絶縁性固体で電子と束縛状態を作るには、陽電子のエネルギー E が

$$E \geq E_G - E_B \quad (1.9)$$

を満たさなければならない。ここで、 E_G はバンドギャップ、 E_B は固体中の Ps の束縛エネルギーである。しかし、

$$E \geq E_{ex} \quad (1.10)$$

であると (E_{ex} は電子の最低励起エネルギーで、不純物準位などの禁制帯内の準位に対応する)、電子の励起と Ps の生成が競合し、また、Ps が生成したとしても再び壊れてしまう可能性が高い。このため、電子との最後の非弾性散乱によって、陽電子のエネルギーが

$$E_G - E_B \leq E \leq E_{ex} \quad (1.11)$$

を満たしたときに Ps が生成すると考えられる (Ore モデル) [21]。(1.11) のエネルギー幅を Ore ギャップという。Ore ギャップが負ならば Ps は生成せず、正の場合はギャップが大きいほど Ps ができやすい。

一方、陽電子の減速の過程で励起された電子が伝導帯に存在するので、熱化した陽電子でも、そのような電子と結合して Ps をつくる可能性がある。このような生成機構をスパー・モデルという [22]。固体、液体中では、通常、両方の機構が共存していると考えられている。

1.3.2 固体中のポジトロニウムの消滅

Ps は、そのスピン状態によって、1重状態 1S_0 のパラポジトロニウム (p-Ps) と3重状

態³S₁のオルソポジトロニウム (o-Ps) の2つに分類される:

$$\begin{array}{cc}
 \text{p-Ps} & \text{o-Ps} \\
 \\
 |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \} & \begin{array}{l} |11\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \} \\ |1-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{array}
 \end{array} \quad (1.12)$$

ここで、 $|\uparrow\downarrow\rangle$ 等のうち左の矢印は陽電子のスピンの向きを、右の矢印は電子のスピンの向きをあらわす。p-Psとo-Psのエネルギーは超微細構造分裂だけ異なるが、差は非常に小さく(真空中で 8.41×10^{-6} eV) 化学的性質は同じと考えてよい。通常の実験条件では、その生成率は統計的重みに比例して1:3となる。

荷電バリエティの保存則から、p-Psは2 γ に自己消滅し、o-Psは3 γ に自己消滅する。3 γ 消滅率の方が2 γ 消滅率より低いので、真空中での平均寿命は、p-Psが125ps、o-Psが142nsで、o-Psの方が3桁長い[23]。このため、固体中ではo-Psの陽電子のほとんどは自己消滅せず、反対向きのスピンを持ったまわりの電子の1つと2 γ 消滅してしまう。これをピックオフ (pickoff) 消滅といい、通常、固体中のo-Psの寿命は、数百psから数nsである。もちろん、p-Psの一部もピックオフ消滅するが、多くは自己消滅する。なお、固体中では、Psは生成後10ps程度以内に熱化すると考えられており、寿命の短いp-Psであっても、熱化してから消滅するとしてよい。

固体中のPsの情報は、2光子角相関 (ACAR) 法によって詳しく調べることができる。いま、Psの波動関数を

$${}^{2S+1}\Phi_{M_S}(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = \phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) |S, M_S\rangle \quad (1.13)$$

と書くことにする。ここで、 $\phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$ が空間部分 (\vec{r}_e, \vec{r}_p はそれぞれ電子と陽電子の座標)、 $|S, M_S\rangle$ がスピン部分をあらわす。このとき、p-Psの自己消滅による γ 線の運動量密度分布は ($\vec{r}_e = \vec{r}_p$)、

$$\rho_{ps}(\vec{p}) \propto \left| \int \phi(\vec{r}, \vec{r}) e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} d^3r \right|^2 \quad (1.14)$$

であり、Psの並進運動量分布、あるいは波動関数の包絡関数に関する情報を与える[17]。

よって、1D-ACAR, 2D-ACARを測定することにより、その1次元、2次元射影を得ることができる。

ACARには、Psの自己消滅による成分だけでなく、Psのピックオフ消滅による成分と、陽電子がPsを作らずに直接固体中の電子と消滅した成分が混ざっている。これらの成分の運動量密度分布は、それぞれ、

$$\rho_{ps}(\vec{p}) \propto \sum_i n_i \left| \int \phi(\vec{r}_e, \vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} d^3r \right|^2 d^3r_e \quad (1.15)$$

$$\rho_{ps}(\vec{p}) \propto \sum_i n_i \left| \int \psi(F) \varphi_i(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} d^3r \right|^2 \quad (1.16)$$

であり、およそ固体中の電子の運動量分布を反映している[24]。ここで、 φ_i は固体電子の波動関数、 n_i は状態 φ_i の占有数、 ψ はPsを作らない陽電子の波動関数である。Psの運動量の情報を得るには、これらの成分を何らかの方法で取り除く必要がある。

1.3.3 磁場中のポジトロニウム

Psを磁場中におくと、o-Psのうち $|10\rangle$ と、p-Ps $|00\rangle$ はもはや固有状態でなくなり、両者の線形結合

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+y^2}} |10\rangle - \frac{y}{\sqrt{1+y^2}} |00\rangle \quad (1.17)$$

$$|-\rangle = \frac{y}{\sqrt{1+y^2}} |10\rangle + \frac{1}{\sqrt{1+y^2}} |00\rangle \quad (1.18)$$

が新たな固有状態になる[25-27]。ただし、

$$y = \frac{x}{\sqrt{1+x^2} + 1}, \quad x = \frac{4\mu_B B}{\Delta E} \quad (1.19)$$

で、 μ_B はBohr磁子、 ΔE はPsの微細構造分裂である。

通常の磁場では、 $y \ll 1$ なので、 $|+\rangle$ はo-Psに似た状態で、 $|-\rangle$ はp-Psに似た状態であるが、 $|00\rangle$ の2光子自己消滅率が $|10\rangle$ の3光子消滅率よりも3桁大きいので、 $|+\rangle$ が2光子自己消滅する確率が高くなり、寿命は顕著に短くなる。これをPsの磁気クエンチング効果という。固体中では、o-Psの寿命は、ピックオフ消滅のためかなり短くなって

いるので、この効果は真空中ほど顕著ではないが、10kG程度の磁場で十分に観測できる。

ACARで測定されるPsの2光子自己消滅の強度 $I_{2\gamma}$ は、固体中のビックオフ消滅率 $\Gamma_{p,o}$ や、陽電子のスピン偏極率 P を考慮して、

$$I_{2\gamma} = I_{|+\rangle} + I_{|-\rangle} \quad (1.20)$$

$$I_{|+\rangle} = \frac{\Gamma_{pPs}}{\Gamma_{|+\rangle} + \Gamma_{p,o}} \frac{y^2}{1+y^2} F_{|+\rangle} \quad (1.21)$$

$$I_{|-\rangle} = \frac{\Gamma_{oPs}}{\Gamma_{|-\rangle} + \Gamma_{p,o}} \frac{1}{1+y^2} F_{|-\rangle} \quad (1.22)$$

$$\Gamma_{|+\rangle} = \frac{1}{1+y^2} \Gamma_{spPs} + \frac{y^2}{1+y^2} \Gamma_{pPs} \quad (1.23)$$

$$\Gamma_{|-\rangle} = \frac{y^2}{1+y^2} \Gamma_{spPs} + \frac{1}{1+y^2} \Gamma_{pPs} \quad (1.24)$$

$$F_{|+\rangle} = \frac{1}{8(1+y^2)} [(1+y)^2(1-P) + (1-y)^2(1+P)] \quad (1.25)$$

$$F_{|-\rangle} = \frac{1}{8(1+y^2)} [(1-y)^2(1-P) + (1+y)^2(1+P)] \quad (1.26)$$

と表すことができる [28,29]。ここで、 $I_{|+\rangle}$ 、 $I_{|-\rangle}$ はそれぞれ $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ の2光子自己消滅の強度、 Γ_{pPs} 、 Γ_{oPs} はそれぞれp-Ps、o-Psの磁場0のときの自己消滅率、 $\Gamma_{|+\rangle}$ 、 $\Gamma_{|-\rangle}$ はそれぞれ $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ の自己消滅率、 $F_{|+\rangle}$ 、 $F_{|-\rangle}$ はそれぞれ $|+\rangle$ 、 $|-\rangle$ の生成率である。図1.6に、 $\Gamma_{pPs} = 1/125 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\Gamma_{oPs} = 1/142 \text{ ns}^{-1}$ 、 $\Gamma_{p,o} = 1 \text{ ns}^{-1}$ 、 $P = 0$ (破線)、0.3 (実線)としたときのPsの2光子自己消滅の強度の磁場依存性を示す。

この性質を利用して、全ACARから、Psの自己消滅成分を取り出すことができる。ただし、固体中のPsは、実質上、2光子自己消滅するか、ビックオフ消滅するしかないので、2光子自己消滅強度の増加(減少)は、ビックオフ消滅強度の同量の減少(増加)をとまうことに注意する。

1.3.4 ポジトロニウムのスピン交換反応

Psが対電子に出会うとスピン交換をおこない、オルト・バラ変換が起こる [30-34]。ここでも、p-Psの2 γ 自己消滅率が、o-Psの3 γ 自己消滅率より3桁大きいことから、寿命やACARに大きな変化が見られる。すなわち、o-Psがp-Psに変換され、その途端に2光子自己消滅するようになる。このため、o-Psに対応していた寿命は短くなり、また、ACARで測定される2光子自己消滅の確率が高くなる。これを、オルト・バラ変換クエン

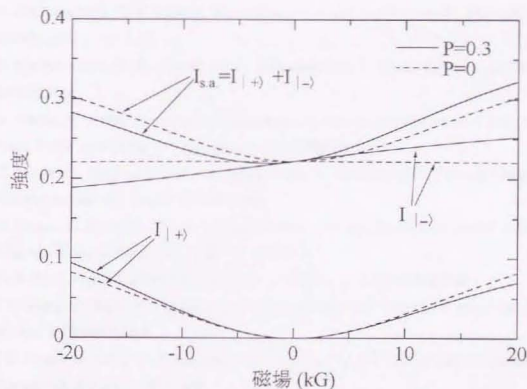


図1.6: 磁場中でのPsの2光子自己消滅の強度の磁場依存性。
 $\Gamma_{pPs} = 1/125 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\Gamma_{oPs} = 1/142 \text{ ns}^{-1}$ 、 $\Gamma_{p,o} = 1 \text{ ns}^{-1}$ 、 $P = 0$ (破線)、0.3 (実線)の場合。
 磁場の符号は陽電子のスピン偏極の向きを正にした。

チング効果という。

もちろん、この効果は、スピン交換反応率が十分に高いときのみ、顕著である。特に固体中では、磁気クエンチング効果の場合と同様に、ピックオフ消滅と競合するので、スピン交換反応率がピックオフ消滅率と比べて小さすぎない場合のみ検出できる。このことは、逆に、オルソ・パラ変換クエンチング効果が固体で顕著に観測されれば、Ps と不対電子の波動関数の重なりが、十分大きいことを意味している。

参考文献

- [1] K. Fujiwara : in *Positron Annihilation*, ed. P. G. Coleman, S. C. Sharma and L. M. Diana (North-Holland, 1982) p.615.
- [2] M. Dupasquier : in *Positron Solid State Physics*, ed. W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, 1983) p.510.
- [3] T. Hyodo : in *Positron Annihilation*, ed. P. C. Jain, R. M. Singru and K. P. Gopinathan (World Scientific, 1985) p.643.
- [4] S. De Benedetti, C. E. Cowan, W. R. Konneker and H. Primakoff : *Phys. Rev.* 76 (1949) 440.
- [5] S. De Benedetti, C. E. Cowan, W. R. Konneker and H. Primakoff : *Phys. Rev.* 77 (1950) 205.
- [6] Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata, Y. Nagashima, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 378 (1996) 629.
- [7] T. Hyodo, Y. Nagai, H. Saito, Y. Nagashima, A. Vértés and K. Suvègh : *Material Science Forum* vol. 255-257 (1997) 488.
- [8] Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata, Y. Nagashima, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : *Material Science Forum* vol. 255-257 (1997) 781.
- [9] 兵頭俊夫 : 平成7年度科学研究費補助金(試験研究B)研究成果報告書.
- [10] Y. Nagai, H. Saito, Y. Nagashima, N. Kobayashi and T. Hyodo : *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 11239.
- [11] Y. Nagai, H. Saito, Y. Nagashima, N. Kobayashi and T. Hyodo : *Material Science Forum* vol. 255-257 (1997) 569.
- [12] Y. Nagai, H. Saito, T. Hyodo, A. Vértés and K. Suvègh : to be published in *Phys. Rev. B*.
- [13] Y. Nagai, M. Kakimoto, H. Ikari and T. Hyodo : *Material Science Forum* vol. 255-257 (1997) 596.
- [14] 藤原邦男、兵頭俊夫 : *日本物理学会誌* 38 (1983) 936.
- [15] 谷川庄一郎 : *物理学最前線* 5 (1983) 61.
- [16] W. Brandt and A. Dupasquier, ed. : *Positron Solid State Physics* (North-Holland, 1983)
- [17] 日本アイソトープ協会編 : *陽電子計測の科学*, (丸善, 1993)
- [18] K. Fujiwara and O. Sueoka : *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 1947.

- [19] 藤原邦男、末岡修：日本物理学会誌 22 (1967) 541.
- [20] S. Berko : in ref. [13], p.54.
- [21] R. A. Ferrell : Rev. Mod. Phys. 28 (1956) 308.
- [22] O. E. Mogensen : J. Chem. Phys. 60 (1974) 998.
- [23] J. S. Nico, D. W. Gidley, A. Rich and P. W. Zitzewitz : Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1334 and reference therein.
- [24] T. Hyodo : in *Advances with Positron Spectroscopy of Solids and Surfaces*, ed. A. Dupasquier, A. P. Mills, Jr. (IOS Press, 1995) p.419.
- [25] A. Rich : Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 127.
- [26] A. Bisi, A. Fiorentini, G. Gatti and L. Zappa : Phys. Rev. 128 (1962) 2195.
- [27] 兵頭俊夫：昭和60年度科学研究費補助金（一般研究B）研究報告書、研究代表者 藤原邦男、p.4.
- [28] Y. Nagashima and T. Hyodo : Phys. Rev. B 41 (1990) 3937.
- [29] 長嶋泰之：東京大学、博士論文（1992）.
- [30] 兵頭俊夫：まてりあ、第35巻、第2号、特集「陽電子消滅法による材料評価の最近の進展」
- [31] M. Kakimoto, T. Hyodo and T. Chang : J. Phys. B : At, Mol. Opt. Phys. 23 (1990) 589.
- [32] H. Saito, Y. Nagashima and T. Hyodo : Phys. Rev. B 52 (1995) R689.
- [33] C. Dauwe and Mbungu-Tsumbu : Phys. Rev. B 45 (1992) 9.
- [34] C. Dauwe and G. Consolati : J. Phys. (France) IV 3 (1993) C4-161.

第2章 新方式の陽電子消滅2光子2次元角相関装置の開発

2.1 序論

2.1.1 本研究の目的

電子・陽電子対の2次元の運動量分布を測定する2次元角相関法は、1次元角相関法と比べて運動量分布の積分が1つ少ないため、分布の構造や異方性を詳細に調べるうえで、非常に有用である。しかし、装置の中核部分である位置敏感 γ 線検出器が、複雑で高価であったため、広く普及しているとはいえない。実際、97年12月現在、国内に存在する2次元角相関装置は、本研究で開発した装置を含めて3台のみである。そのため、簡便、安価で高性能の位置敏感 γ 線検出器を開発し、それを用いた2次元角相関装置を実用化することは、陽電子を用いた物性研究にとって重要である。本研究の目的は、このような新方式の2次元角相関装置を開発することである。

2.1.2 従来の位置敏感 γ 線検出器

2次元角相関装置に用いることのできる位置敏感 γ 線検出器は、以下に述べるような様々な条件を満たさねばならない。

- ・運動量分解能は、 γ 線検出器の位置分解能に依存している。装置を置く部屋の大きさや、検出効率にもよるが、511keVの γ 線に対して、2~3mm程度の高い位置分解能が必要である。
- ・2本の γ 線対は、あらゆる方向に出ているが、実際に検出できるのは検出器が覆るわずかな立体角方向のみである。検出器の面積にもよるが、単位面積当たりのなるべく高い検出効率が必要である。
- ・2つの γ 線の同時計測におけるバックグラウンドを低く抑えるために、100ns程度の時間分解能も要求される。

これらの条件を満たし、既に2次元角相関装置に用いられている位置敏感 γ 線検出器には、(a) γ 線-電子コンバータとマルチワイヤ型2次元比例計数管 (MWPC) 方式 [1-5]、(b) 多検出器方式 [6,7]、(c) アンガーカメラ方式 [8-10] がある。

γ線-電子コンバータと MWPC 方式

薄い Pb 合金の板と絶縁体の板を 1cm 程度の厚さに積み重ねて、直径 1mm 以下の穴を多数あけたものをγ線-電子コンバータとして用い、その後方に MWPC を置いたものである (図 2.1(a)参照)。鉛コンバータに入ったγ線は光電効果あるいはコンプトン散乱で電子を飛ばし、電子の一部は穴に飛び出る。穴は気体で満たされていて、鉛から出てきた電子は、気体分子と衝突して分子をイオン化する。このとき生ずる2次電子を Pb 板間にかけた電場で加速し、MWPC へ運ぶ。MWPC は、縦横2つの陽極線格子を組み合わせたもので、鉛コンバータからの2次電子シャワーが陽極線格子のどの付近に集められたかを、様々な方法で計測し、γ線の入射位置を計算する。この方式は、位置分解能が 1~2mm 程度と良いが、装置の製作と維持に経験と熟練を要し、検出効率も低く、時間分解能も悪い。

多検出器方式

厚い鉛のスリットの後方に、多数のシンチレーション検出器 (光電子増倍管 (PMT)) にシンチレーター結晶を取り付けたものを並べたもので (図 2.1(b)参照)、どの検出器が出力したかで入射γ線の位置が決まる。この方式は、鉛にあけた穴のサイズで分解能が正確に決まるのが特徴であるが、装置が大きくて重く、出力が PMT の数だけあって非常に複雑である。

アンダーカメラ方式

一枚の大きくて薄い (1cm 程度) シンチレーター結晶 (NaI(Tl)) に、多数の PMT を取り付けたもので (図 2.1(c)参照)、各 PMT の出力の重心を様々な方法で計測し、γ線の入射位置を計算する。この方式は、位置分解能が 2~3mm 程度と良く、市販もされているが、非常に高価 (1対で1億円程度) である。

2.1.3 本研究で開発した位置敏感γ線検出器

近年、高分解能の位置敏感光電子増倍管 (PS-PMT) が、比較的安価で入手可能となり [11]、高分解能でシンプルな検出器が試みられるようになった [12-21]。PS-PMT とシンチレーターを用いた、X線用あるいは PET (ポジトロン・エミッション・トモグラフィ) 用の位置敏感検出器の試みは、既にいくつか行われているが、2次元角相関装置に

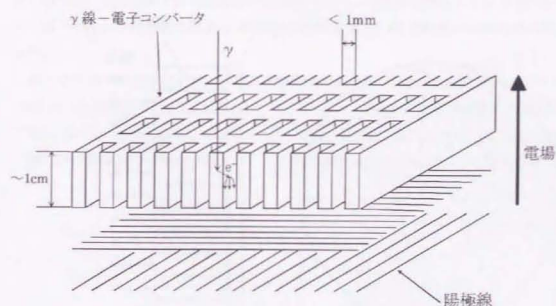


図 2.1(a) : γ線-電子コンバータと MWPC 方式。

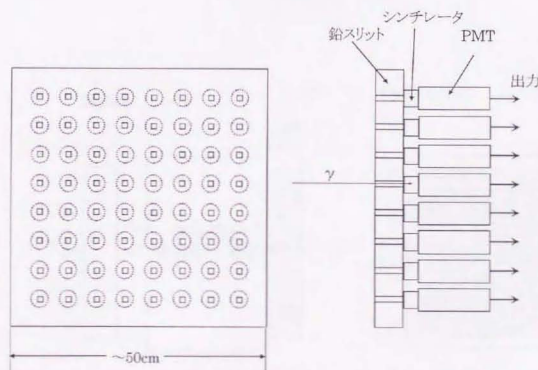


図 2.1(b) : 多検出器方式。

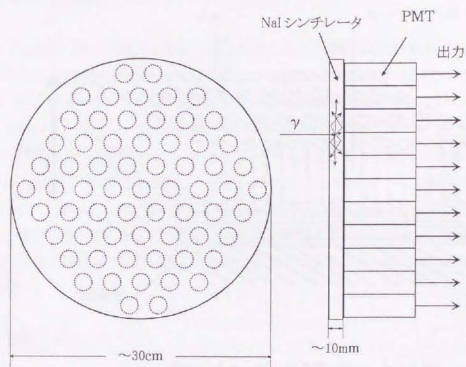


図 2.1(c) : アンガーカメラ方式。

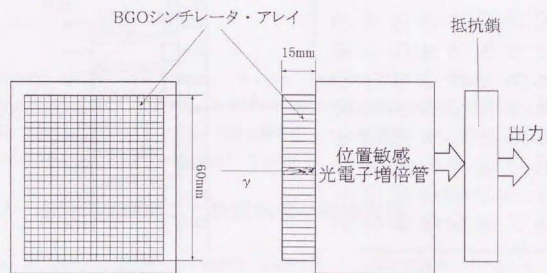


図 2.1(d) : 本研究で開発した位置敏感光電子増倍管と BGO シンチレータ・アレイ方式。

用いるには、検出効率や位置分解能等に問題があり、そのまま使うことはできない。本研究では、それらの検出器を改良し、2次元角相関装置用の位置敏感 γ 線検出器の開発を行った。

様々なテストを行った結果 [19,22]、PS-PMT に、細い柱状の高密度シンチレータ BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) [23] のアレイを取り付けたタイプが、2次元角相関用の位置敏感検出器として適していることがわかり、このタイプの検出器を採用した [20,21]。図 2.1(d) に開発した検出器の概念図を示す。次節では、この位置敏感 γ 線検出器について詳述する。

2.2 位置敏感 γ 線検出器の詳細

2.2.1 検出器の形状

図 2.2 に検出器の構成図を示す。浜松ホトニクス製 R3941 は、有感領域が 60mm×55mm の PS-PMT である。シンチレータは、2.2mm×2.2mm×15mm のサイズの小さな柱状の BGO を用い、2.4mm 間隔に 25×21 個束ね、RTV ゴムで PS-PMT に光学的に接続固定した。シンチレータ間隙には、シンチレーション光の反射材として、BaSO₄ を挿入し、全体をアルミニウムのカバーで覆った。各シンチレータ柱の表面は、上面が粗面であるのを除いてすべて鏡面である。検出器のケース内部には、アノード及びダイノード出力のプリアンプが内蔵してある。

2.2.2 位置検出の原理

シンチレータに入った γ 線は、光電吸収あるいはコンプトン散乱によって、エネルギーの全部あるいは一部を電子に与える。この結果生じた高速電子が、絶縁体シンチレータの電子を次々に価電子帯から伝導帯に励起し、数多くの電子と正孔を作る。電子と正孔が再結合したとき、バンドギャップのエネルギーの光（シンチレーション光）が出る。光電吸収あるいはコンプトン散乱によって生ずる高速電子は、普通シンチレータ中で、 ~ 0.1 mm 程度で止まるため、シンチレーション光は γ 線が光電吸収あるいはコンプトン散乱を起こした位置から出ると考えてよい。

γ 線入射後の、検出器内部の様子を図 2.3 に示す。シンチレータの形状が細い柱状であるため、シンチレーション光は結晶の側面で反射する。このため、光子のシャワーは、 γ 線が BGO の柱のどこに入射したかによらず、柱の下面からまとめて出る。そこで、光子のシャワーは、 γ 線が「どの柱に」入射したかという情報を持って、PS-PMT に入ることになる。また、 γ 線のエネルギー（光電吸収の場合）あるいはその一部（コンプトン散乱の場合）は、特定のエネルギーを持った「光子の数」に変換される。

R3941 は、バイアルカリの光電陰極、11段のメッシュ状ダイノードと1段の反射板状ダイノード、X,Y クロスワイヤーアノードで構成されている（図 2.3 参照）。シンチレータからの光子は、PS-PMT の窓を通して、光電陰極で吸収され、光電効果によって表面から電子が放出される。ダイノードには、図 2.4 のように負の高電圧をかけており、光電陰極からの電子は加速されて、ダイノード表面を衝撃し、ダイノードから複数の2次電子が放出される。これらの2次電子は再び加速され、次のダイノードを衝撃する。

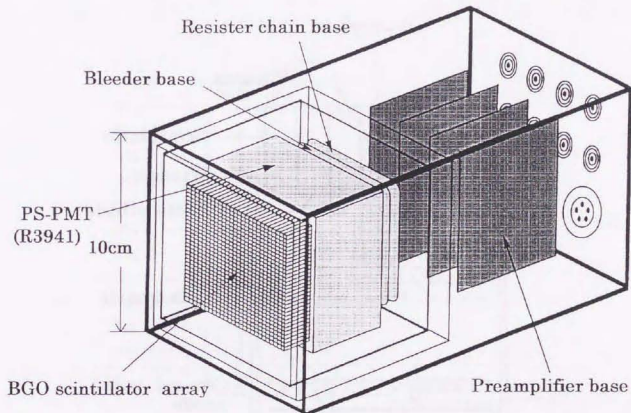


図 2.2 : 検出器の構成図。

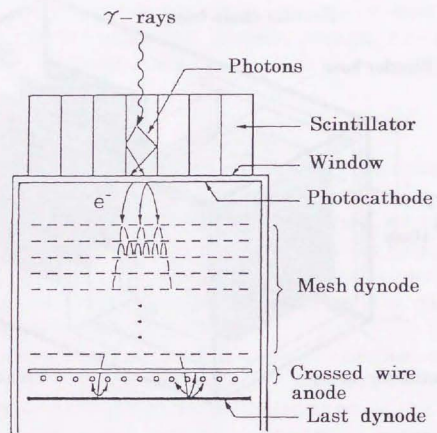


図 2.3 : 検出器内部。

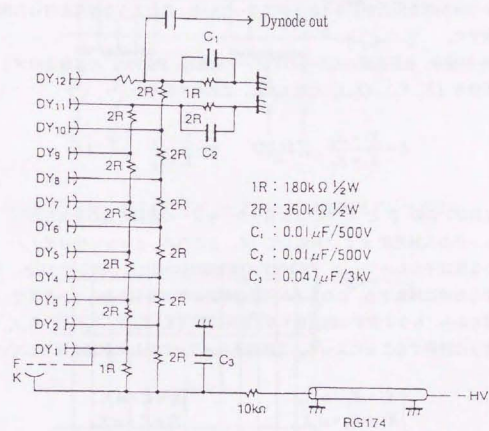


図 2.4 : ダイノードにかかる高電圧回路。

このようにして、1 1 段のメッシュ状のダイノードと、1 段の反射板状のダイノードによって、2 次電子は入射光子の位置の情報を保ちながら増倍され、最後に、X, Y それぞれ 18、16 本のワイヤーからなる、クロスワイヤーアノードで集められる。ちなみに、本研究で用いた PS-PMT: R3941 は、2 光子角相関で 2 つの信号のコインシデンスをとるため、反射板状ダイノード（最終ダイノード）からも出力が取れるようにした。

図 2.5(a) に、R3941 の X, Y クロスワイヤーアノードからの出力の様子を示す。R3941 は同様の PS-PMT: R2486 のアノード出力を改良したものである（図 2.5(b) 参照）。R2486 では、各抵抗値の両端から 1 本ずつ、計 4 本の出力があるが、R3941 では、端から 3 番目のワイヤーからも出力をとり、計 8 本になっている。このような改良を行った理由を以下で説明する。

R2486 の場合、各抵抗値の端からのアノード電流は、PS-PMT の基盤上のプリアンプで、電圧信号 (X_1, X_2) , (Y_1, Y_2) に変えられ、これらの信号を、

$$\xi = \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \quad \text{および} \quad \eta = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 + Y_2} \quad (2.1)$$

と計算すれば、この ξ と η が、2 次電子のシャワーの電荷の重心をあらわし、シンチレーション光の入射位置 x, y に対応している。ところが、メッシュ状のダイノードで増倍される 2 次電子のシャワーは、PS-PMT の有感領域の端に近い部分では乱れ、電荷の重心が中心方向に移動する。このことが位置分解能の低下を引き起こす。そこで、有感領域の端近くから、もう 1 本ずつ出力をとり、電圧信号 (X_1, X_2, X_3, X_4) , (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4) を次式のように計算することによって、2 次電子シャワーの乱れの影響を減らしている。

$$\begin{cases} X'_1 = X_1 - \alpha X_4, \\ X'_2 = X_2 - \alpha X_4, \\ X'_3 = X_3 - \alpha X_1, \\ X'_4 = X_4 - \alpha X_1, \end{cases} \quad \begin{cases} Y'_1 = Y_1 - \alpha Y_4, \\ Y'_2 = Y_2 - \alpha Y_4, \\ Y'_3 = Y_3 - \alpha Y_1, \\ Y'_4 = Y_4 - \alpha Y_1, \end{cases} \quad (2.2)$$

X_i, Y_i が負のとき、 $X_i, Y_i = 0$ ($i = 1, 2, 3, 4$) とする。

$$\begin{cases} P_x = X'_1 + X'_2 + \beta X'_3, \\ Q_x = \beta X'_2 + X'_3 + X'_4, \end{cases} \quad \begin{cases} P_y = Y'_1 + Y'_2 + \beta Y'_3, \\ Q_y = \beta Y'_2 + Y'_3 + Y'_4, \end{cases}$$

$$\xi = \frac{P_x - Q_x}{P_x + Q_x} \quad \eta = \frac{P_y - Q_y}{P_y + Q_y}$$

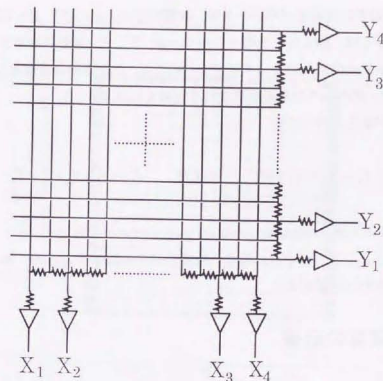


図 2.5(a) : R3941 のクロスワイヤーアノードと抵抗値とアノード出力。

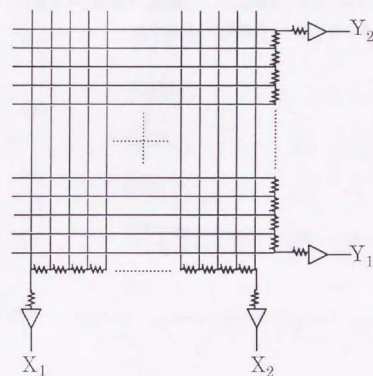


図 2.5(b) : R2486 のクロスワイヤーアノードと抵抗値とアノード出力。

ここで、 α, β は適当に定めるパラメータで、本研究では、 $\alpha=0.25, \beta=0.3$ とした。(直観的イメージとしては、例えば、光電子シャワーが X_1, X_2 付近に分布する場合、PMT内での光電子シャワーの乱れによって生ずる X_3, X_4 からの出力は無視し、 X_1 と X_2 の間のみで、(2.1) 式のような重心演算を行うと考えればよい。)

また、アノードからの信号の和

$$E_x = X_1 + X_2 + X_3 + X_4 \quad \text{および} \quad E_y = Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 \quad (2.3)$$

は、入射 γ 線のエネルギー(光電吸収の場合)あるいはその一部(コンプトン散乱の場合)に比例している。 E_x, E_y が小さい場合、位置分解能が低下するので、ある一定のしきい値を越えた信号のみを採用する。

2.2.3 位置演算の結果

検出面に垂直に γ 線を当てたときの位置スペクトルを、等高線図として示したものを図2.6に示す。各ピークが、各シンチレータ柱に対応しており、この図をもとにして、 γ 線がどの柱に入射したかを判断する。検出領域の端の部分で、ピークの間隔の線形性が悪くなっているが、隣り合う柱間の分離はよく、分解能に悪影響を与えないことがわかる。実際の分解能は、2.5の測定テストの結果から評価する。

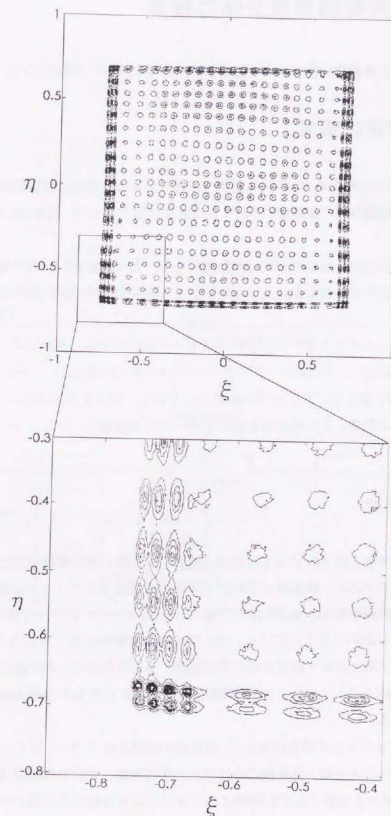


図 2.6 : 位置スペクトルの等高線図。

2.3 2次元角相関装置全体の概要

本節では、2次元角相関装置のうち、位置敏感 γ 線検出器以外の部分についてまとめる。

2.3.1 装置全体の構成

図 2.7 に装置の全体図を示す。中央に線源-試料部があり、両端に位置敏感 γ 線検出器がある。試料と検出器の間の距離は、必要ならば変更可能であるが、現在は、5000mm に固定してある。

検出器の一方（図左側）は水平方向に可動で、もう一方（図右側）は垂直方向に可動である。試料には電磁石で磁場をかけることができる。陽電子線源は試料室の真空系の外に装着する。

計測回路は、ディスクリミネータ、ファーストコインシデンス、ディレイ・ゲートジェネレータ（以上 NIM）、アナログ・デジタルコンバータ（CAMAC）、パソコンからなる。また、PS-PMT 中にはプリアンプが内蔵されている。図 2.7 には示していないが、電磁石に流す電流の制御、及び検出器を動かすモーターの制御も、同じ 1 つのパソコンで行っている。

2.3.2 機械部分

水平・垂直可動台を、図 2.8 に示す（神津精機製）。実際の角相関測定では、十分な角度範囲をカバーするために、検出器は広範囲で高精度に可動であることが必要である。また、検出器からの位置情報は、BGO 柱の間隔（2.4mm ピッチ）によって離散化しており、運動量測定点を細かくとるためにも、検出器は細かく動かさなくてはならない。

2つの可動台は、単に水平・垂直方向に平行移動するだけでなく、常に検出器が試料の方を向くように回転する。これにより、通常の角相関装置につきものの長大なアームを省略することができる。

図 2.9 に駆動系システムの概念図を示す。検出器の駆動にはリバーシブルモーターを用いる。このモーターは水平側・垂直側のそれぞれに平行移動、回転移動の計 4 つあり、水平側の 2 つ、垂直側の 2 つをそれぞれ同時にパソコンにより目標位置に動かすことができる。

検出器の位置及び回転角度は、サーボモーターの回転量で決定する。このために、モーターの回転軸には外周に 2～8 個スリットの切られた円盤がつけられている。このスリット

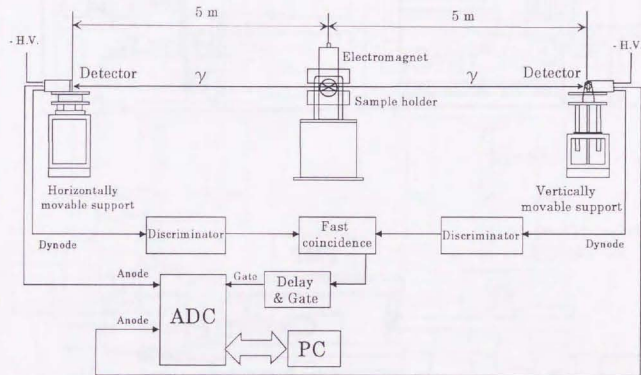


図 2.7: 装置の全体図。

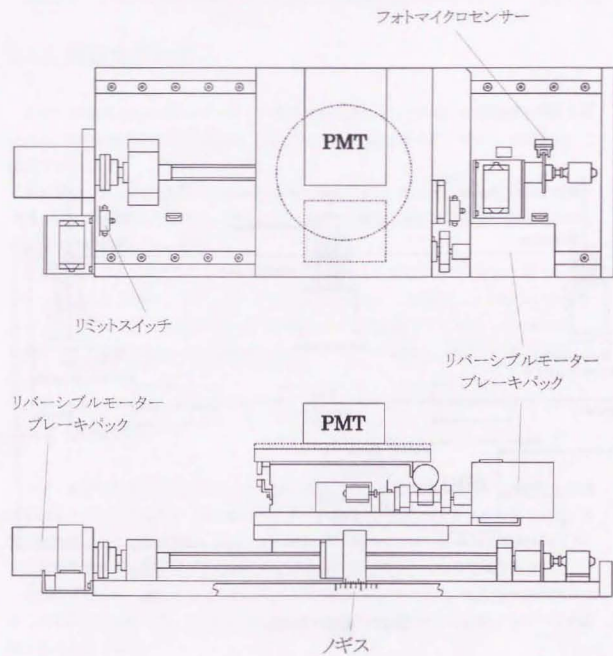


図 2.8(a) : 水平可動部。

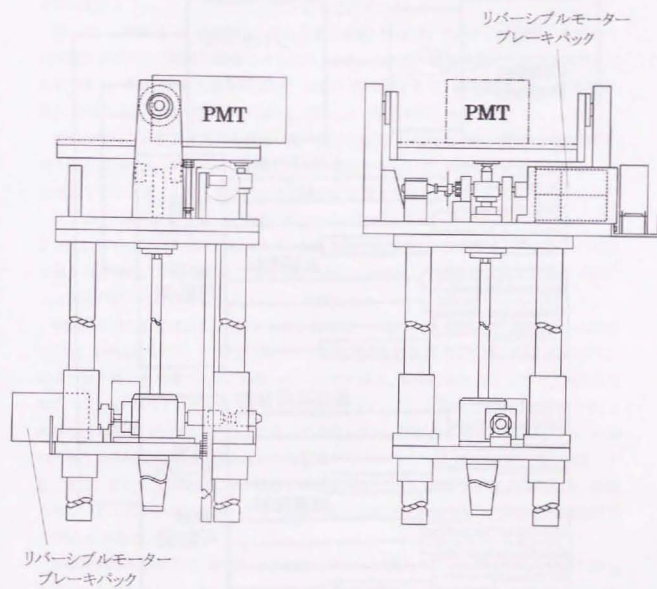


図 2.8(b) : 垂直可動部。

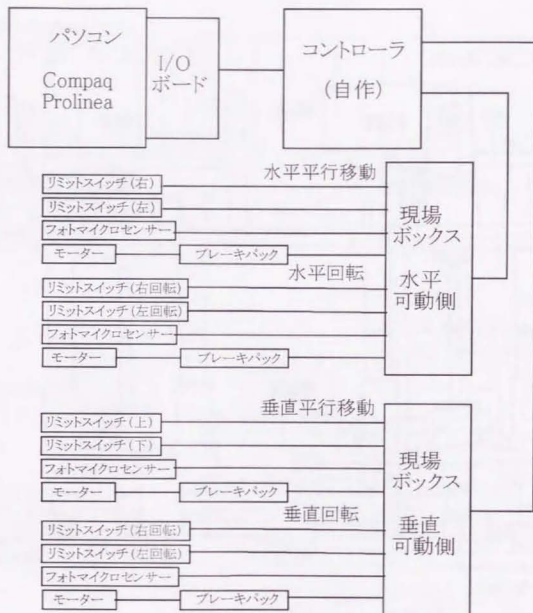


図 2.9 : 駆動系システムの概念図。

ト部分はフォトマイクロセンサにより検出し、モーターの回転量を得る。必要な分だけモーターが動くと、モーターはブレーキバックによって即座に止まる。

検出器の位置や回転角度は、モーター回転軸にとりつけられたカウンタ、ノギス、マイクロメータによって、チェックすることができる。また、可動範囲を超えると直ちにモーターが止まるように、リミットスイッチが設置されている。

図 2.10 に電磁石 (C 型電磁石 : 東北金属工業製 THK-3) を示す。磁場は、線源からの陽電子を効率よく試料に到達させるため、また、角相関の磁場依存性を測定するためのものである。最大 40A の通電 (60°C で 145V) が可能であり、磁極間隔 40mm の場合、最大 16kGauss 程度の磁場が得られる (図 2.11 (励磁特性) 参照)。

電源装置は、可変直流定電流電源 (菊水電子工業製 PAD 110-30L 型) に、出力極性切り替えボックス (東北金属工業製) を組み合わせたもので、GP-IB インターフェースを通じてパソコンにより、電流設定及び極性切り替えを行う。

図 2.12 に試料室を示す。材質は、真空を保つ外壁はステンレス 304、熱シールドおよび試料ホルダーは無酸素銅製である。低温小型冷凍機 (大阪酸素製 : クライオミニ D 型) に取り付けられ、15K 程度まで冷却可能である。温度は、金鉄クロメルの熱伝対で測定し、試料の近くのボタンヒーターにより制御する。

線源試料部の概略図を図 2.13 に示す。線源は、平成 7 年 7 月現在で 30mCi (1.1Cq) の ^{22}Na (半減期 2.7 年) である。試料室の真空系の外に装着するため、真空を破らずに線源の取り外しが可能である。線源からの陽電子線は、磁場に巻き付きながら、試料室の厚さ 40 μm のベリリウム窓 (これで真空を保っている) を通過して試料に到達する。試料は X 線回折 (ラウエ法) などによって方向を決め、試料ホルダーに取り付ける。試料の大きさは角相関装置の分解能に大きな影響を与えるので、検出器-試料方向に細長くする。また、試料による消滅 γ 線の吸収の効果を考慮して、(可能な試料については) 線源と向かい合う面を斜めにカットする (垂直可動検出器側を高くする)。試料-線源距離は $\sim 10\text{mm}$ である。

線源試料部の周辺には、試料から検出器に向かって放出される γ 線、それも線源に面した部分から放出される γ 線以外の γ 線をできるだけ遮蔽するため、厚さ 50mm の鉛のコーリメーターが置かれている。さらにその外側は、試料室全体を鉛で最低厚さ 120mm 覆っている。試料とスリットの位置関係を微調整するために、試料室全体が上下移動、回転できる (図 2.14 参照)。

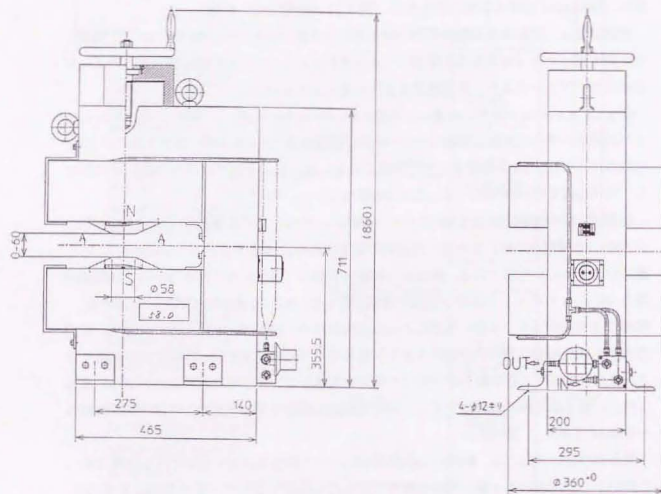


図 2.10 電磁石。

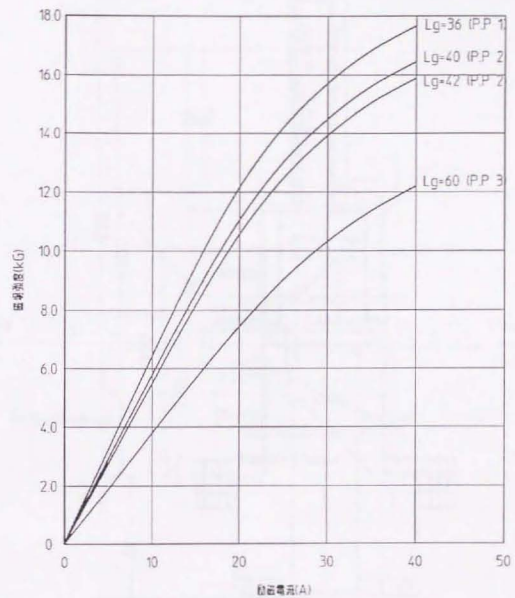


図 2.11 勝磁特性。

Lg は磁極間のギャップの大きさ (単位 mm) を示す。

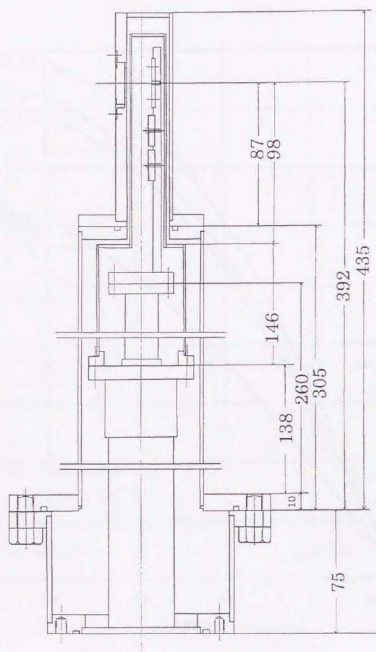


図 2.12 : 試料室。

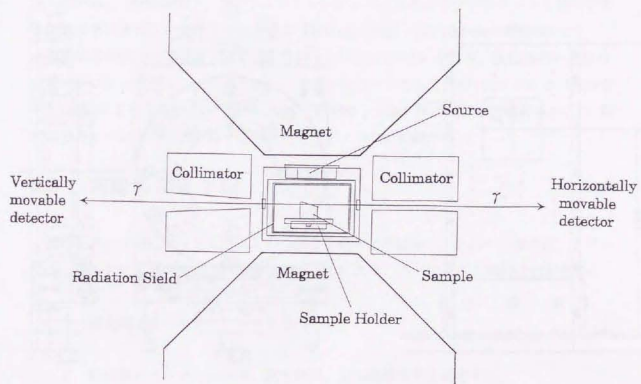


図 2.13 : 線源試料部。

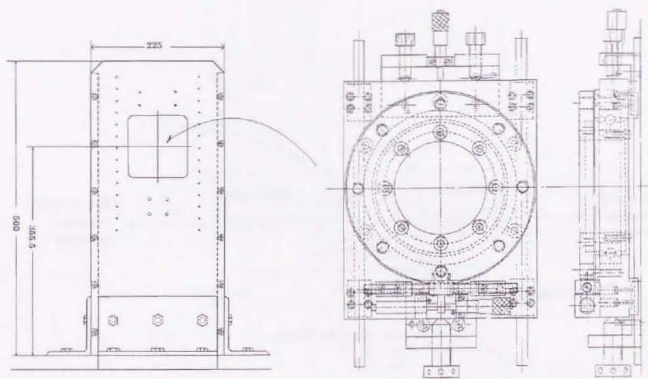


図 2.14 : 試料室微動機構。

2.3.3 計測電子回路部分

まず、2本の γ 線のコインシデンスには、2つの γ 線検出器の反射板状最終ダイノードからの信号を用いる。検出器内の基盤にあるファーストプリアンプを通した後、ディスクリミネータ（海津製作所：Quad discriminator）でエネルギー選別を行う。2つのダイノード信号のコインシデンスをとり（応用光研：Fast coincidence 708-5B）、これにディレイをかけて、位置情報を持ったアノード信号のゲートとする（ORTEC：Delay & Gate generator 416A）。ファーストプリアンプからのダイノード信号の立ち上がり時間は、およそ 30 ns であるが、現在、コインシデンスの分解時間は余裕を持って 100 ns に設定している。（分解時間は、ランダムコインシデンスによるバックグラウンドを減らすためには小さい方がよいが、現在の計数率（100 cps 程度）では 100 ns で問題ない。）

位置情報を持ったアノード信号は、合計 $(4+4) \times 2 = 16$ 本あり、検出器内の基盤のプリアンプを通した後、上述のダイノード信号をゲートにして、AD 変換される（豊伸電子：16ch 12 ビットピークホールド ADC C008）。ADC はパソコンで制御され、16 個の信号をイベントモードで取り込み、ハードディスクに記録する。

2.3.4 実際の測定手順

試料をホルダーにセットしたあとの、測定手順を以下に示す。これらの操作は、クリックベースによるプログラムを走らせることにより、パソコンで自動的に行われる。

1. 測定前にすべてをリセットする。
2. 検出器のスキャンの仕方、測定時間、引加磁場強度を指定する。
3. 検出器を目的の位置に動かす。
4. 磁場をかけて（複数の磁場強度可能）、決められた測定時間だけ、コインシデンスのデータを取り込む。
5. 3および4の操作を、指定したすべての検出器位置に対して行う。
6. すべて終わったら、測定前の状態に戻す。

2.4 データ解析方法

2次元角相関のデータ解析において、最も重要な部分は、検出効率の補正である。本章では、検出効率の求め方を中心に、5つのステップに分けて、イベントモードのデータから、最終的な2次元角相関が得られるまでを説明する。

Step 1. 生データから各運動量の総カウントを求める

パソコンに取り込まれたアノード信号 (1 イベント当たり 16 個) は、検出器位置および磁場強度ごとに別々のファイルにして、イベントモードでハードディスクに保存されている。イベントごとに、(2.2)式で (ξ_1, η_1) , (ξ_2, η_2) を計算し (1, 2 は2つの PMT を指定するインデックス)、図 2.6 をもとにして作られた2つの検出器の BGO 柱のマップ (図 2.15 参照) に照らし合わせて、2本の γ 線がそれぞれどの柱に入ったかを判定する。(図 2.15 の四角形が BGO 柱と 1 対 1 対応している。 (ξ, η) の値が四角形の中に入らないときは、そのイベントは捨てる。)

こうして、イベントごとに柱の座標 (I_1, J_1) , (I_2, J_2) が決まり、2つの検出器の位置も考慮して、2本の γ 線の運動量の2成分 (p_x, p_y) が求まる。全イベントについて、 (p_x, p_y) を求め、各運動量の総カウント

$$N(p_x, p_y) \quad (2.4)$$

を求める。

Step 2. デッドタイムを求める

あるコインシデンスイベントを検出してから、次のコインシデンスイベントが検出可能になるまでの時間を1カウント当たりのデッドタイムと呼ぶことにする。本装置の場合、検出器をスキャンするため、検出器の位置により検出カウントが異なる。このため、真の測定時間は実際の測定時間から (1カウント当たりのデッドタイム) \times (イベント数) = (全デッドタイム) を差し引いたものである。

デッドタイムは、次のようにして求める。

まず、検出器をスキャンし、試料に照射する陽電子線の強度を2通りに変えて、各検出器位置でのコインシデンスカウント $C_{p,m}$ を記録する。 p は検出器の位置を、 m は陽電

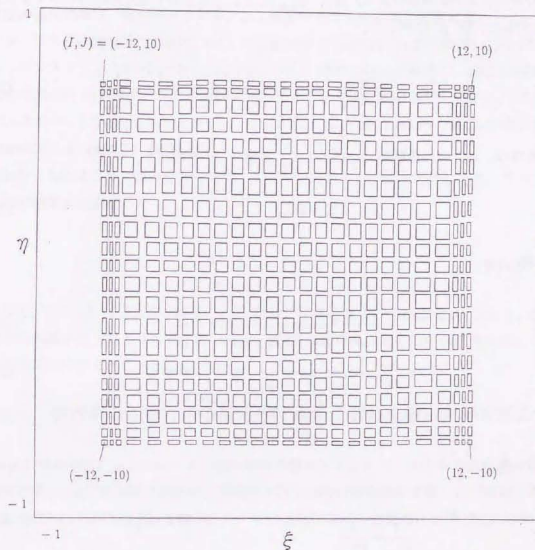


図 2.15 : PMT No.1 に対する BGO 柱のマップ。
PMT No.2 に対しても同様のマップがある。

子線強度を示す。(陽電子線強度の変更は、磁場を変えることによって行う。このため、試料には、角相関スペクトルに磁場依存性がないものを選ぶ。本研究では、アルミニウム多結晶を用いた。)

$m = a, b$ ($a > b$) とし、真のコインシデンスカウント (デッドタイムが 0 と仮定したときのコインシデンスカウント) を、 $C'_{p,m}$ とし、1 カウント当たりのデッドタイムを、 T とすると、各 p に対して、

$$C'_{p,m} = \frac{C_{p,m}}{1 - TC_{p,m}} \Leftrightarrow T = \frac{1}{C_{p,a}} - \frac{1}{C'_{p,a}} = \frac{1}{C_{p,b}} - \frac{1}{C'_{p,b}} \quad (2.5)$$

が成り立つ。ここで、任意の p に対して、共通の k を用いて、

$$C'_{p,a} = kC'_{p,b} \quad (2.6)$$

と書けるので、

$$\frac{1}{C_{p,b}} - \frac{1}{C_{p,a}} = \frac{1}{C'_{p,b}} - \frac{1}{C'_{p,a}} = \frac{k-1}{C'_{p,a}} \quad (2.7)$$

$$\Leftrightarrow C_{p,a} = \frac{1}{T + \frac{1}{C'_{p,a}}} = \frac{1}{T + \frac{1}{k-1} \left(\frac{1}{C_{p,b}} - \frac{1}{C_{p,a}} \right)} \quad (2.8)$$

となる。よって、

$$x \text{ 軸: } \frac{1}{\frac{1}{C_{p,b}} - \frac{1}{C_{p,a}}} \quad y \text{ 軸: } C_{p,a} \quad (2.9)$$

として、各 p に対してプロットし、

$$y = \frac{1}{T + \frac{1}{(k-1)x}} \quad (2.10)$$

でフィッティングすれば、デッドタイム T が求まる (図 2.16 参照)。

一度求めたデッドタイムは、回路のセッティングを変えない限り、同じである。現在のセッティングでは、 $T = 1.07 \times 10^{-3} \text{ sec/pulse}$ である。

Step 3. 各シンチレータ柱の検出効率を求める

各柱の検出効率は、検出器をスキャンして測定することを利用して求める。

いま、ある検出器位置で、PMT No.1 の任意の柱 P と PMT No.2 の柱 P_1 に入ったコインシデンスカウントが N_1 であったとする。次に、PMT No.2 が移動し、前に P_1 があった場所に別の柱 P_2 がきて、同じ測定時間で (デッドタイムも考慮して) P と P_2 のコインシデンスカウントが N_2 であったとする。このとき、 $N_1 : N_2$ が柱 P_1 と柱 P_2 の相対的な検出効率である (図 2.17 参照)。

これを、あらゆる柱の組み合わせに対して行い、ある 1 つの柱を基準にした、すべての柱の相対的な検出効率

$$\varepsilon^{(k)}(I, J) \quad (2.11)$$

が求まる。 $k=1, 2$ は PMT の番号、 I, J は柱の位置を表す。例を図 2.18 に示す。周辺部の柱の効率が中央部よりも若干高いのは、PMT の光電面の量子効率が、中央部よりも周辺部で高めに作られているためである。

Step 4. 検出器の形状による幾何学的重率を含めた検出効率を求める

Step 3 で求めた、シンチレータ柱の効率の積をとることで、対応する運動量に対する効率が求まるが、検出器の形状による幾何学的な同時計数重率を考慮しなければならない。具体的には、以下のような和をとり、各検出器位置での運動量に対する検出効率

$$\varepsilon'(p_x, p_y)_{(m,n)} = \sum_{I_1, J_1, I_2, J_2} \varepsilon^{(1)}(I_1, J_1) \varepsilon^{(2)}(I_2, J_2) \quad (2.12)$$

が求まる。 (m, n) が検出器位置を表し、和は、 p_x, p_y を与えるようなすべての (I_1, J_1, I_2, J_2) の組に対してとる。図 2.19 に検出器が試料を挟んで正反対にある場合の ε' の図を示す。

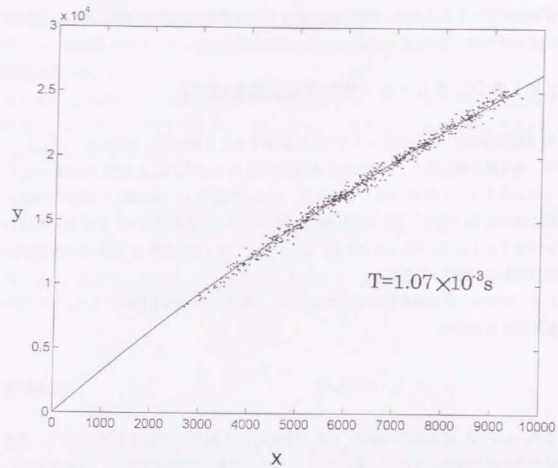


図 2.16 : デッドタイム算出のためのフィッティング図。

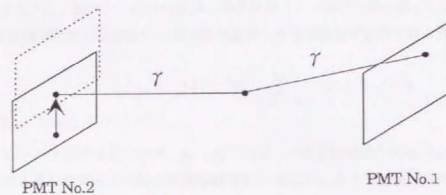


図 2.17 : 検出効率の計算の概念図。

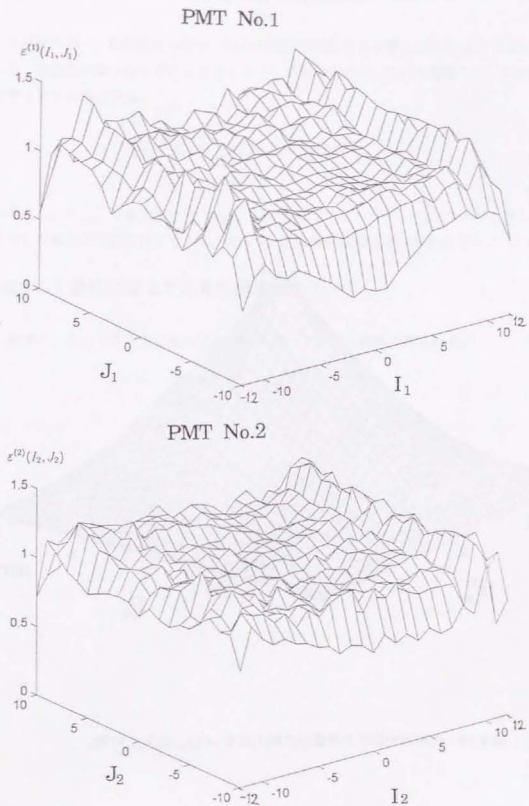


図 2.18 : 各シンチレータ一柱の検出効率 $\epsilon^{(k)}(I, J)$ の例。

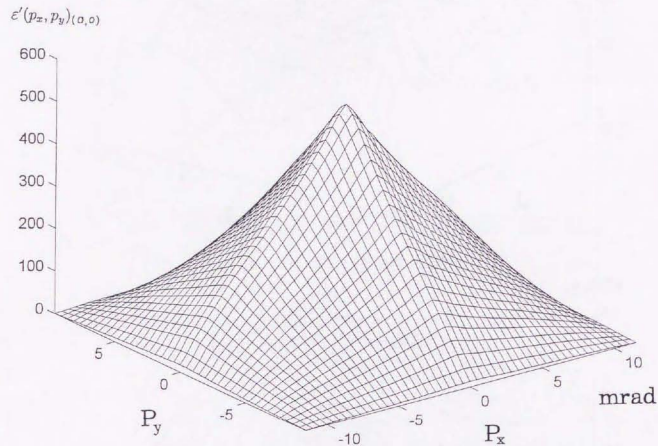


図 2.19 : 検出器の形状を考慮した検出効率 $\varepsilon'(p_x, p_y)_{(0,0)}$ の例。

Step 5. 検出器のスキャンを考慮した検出効率を求める

本装置の場合、検出器のスキャンによる幾何学的重率も考慮しなければならない。このとき、検出器位置によってデッドタイム T が異なるので、それも考慮して、最終的な運動量に対する検出効率

$$\varepsilon(p_x, p_y) = \sum_{m,n} \varepsilon'(p_x, p_y)_{(m,n)} (1 - TN_{(m,n)}) \quad (2.13)$$

が求まる。 $N_{(m,n)}$ は検出器位置 (m,n) における全コインシデンスカウントを表し、和はすべての検出器位置に対してとる。図 2.20 に最終的な検出効率の例を示す。

Step 6. 最終的な 2 次元角相関を求める

最後に、生のカウントを検出効率で割れば、2次元角相関が得られる。

$$N(p_x, p_y) = \frac{N'(p_x, p_y)}{\varepsilon(p_x, p_y)} \quad (2.14)$$

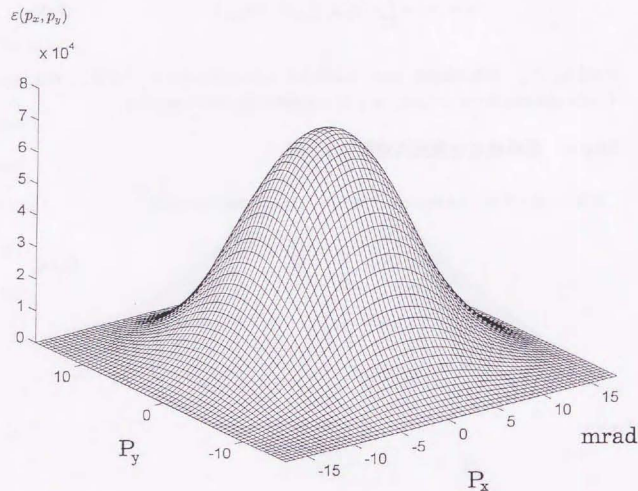


図 2.20 : 最終的な検出効率 $\varepsilon(p_x, p_y)$ の例。

2.5 性能評価

装置の性能評価のために、測定テストを兼ねて、低温におけるヨウ化カリウム (KI) の 2 次元角相関測定を行った。本節ではその結果について述べる。

1 次元角相関測定によって、アルカリハライド中にポジトロニウムが生成することが知られている [24]。特に、低温においては、角相関曲線の $p=0$ 付近に、非局在状態のポジトロニウムによる鋭いピークができる。このピークの幅は、本装置の分解能と比べてかなり狭いので、装置の分解能の定量的なテストには、大変都合がよい。

測定テストの試料としては、このアルカリハライドのうちで、最もポジトロニウム強度が大きいヨウ化カリウム (KI) を採用した。試料の幅は、2mm とし、温度は 14K にした。

図 2.21 に 14K における KI の 2 次元角相関を示す。1mrad は $1 \times 10^{-3} mc$ に相当する。結晶の [001] 軸を、角相関の積分方向 (試料-検出器軸方向) にあわせた。線源は、30mCi (1.1Gbcq) の ^{22}Na を使用し、12kGauss の磁場下で測定した。総カウントは、 2×10^7 である。

$p=0$ 付近のピークの幅から、装置全体の運動量分解能は、 $1.1 \times 10^{-3} mc (=0.14 \text{ a.u.})$ であった (m : 電子の静止質量、 c : 光速、 $mc = 137 \text{ a.u.}$)。試料-検出器間距離を 10m にすれば (現在は 5m)、 $0.6 \times 10^{-3} mc$ になると予想される。試料のサイズによる効果を差し引けば、一つの位置敏感 γ 線検出器の位置分解能は、2.7mm と見積もられる。

次に、検出効率は、毎秒平均 ~ 70 カウントであった ($\sim 2.4 \text{ c.p.s./mCi}$)。これは、本装置と同じセットアップ (同じ線源、同じ試料-線源間距離) にして、検出器を高分解能のアンガーカメラにした場合の、約 $1/10$ である。しかし、本装置の検出器の面積が、アンガーカメラの $1/50$ 以下であることを考えれば、単位面積当たりの検出効率は、かなり高いことがわかる。本装置の検出器はシンプルでコンパクトであり、これらを複数個並べることによって、アンガーカメラ並の検出効率が得られることが期待される。

測定テストとして、室温における KI の 2 次元角相関も測定した。結果を図 2.22 に示す。同じ試料にもかかわらず、図 2.21 の低温 (14K) の場合と非常に異なる運動量分布を示している。これは、低温では非局在のプロホフ状態にとじて存在しているポジトロニウムが、室温では自己捕獲されて局在するため、運動量分布の幅が広くなることに対応している。

この測定テストの結果からわかるように、本研究で開発した 2 次元角相関装置は、ポジトロニウムの運動量分布の研究に非常に有用であることがわかる。

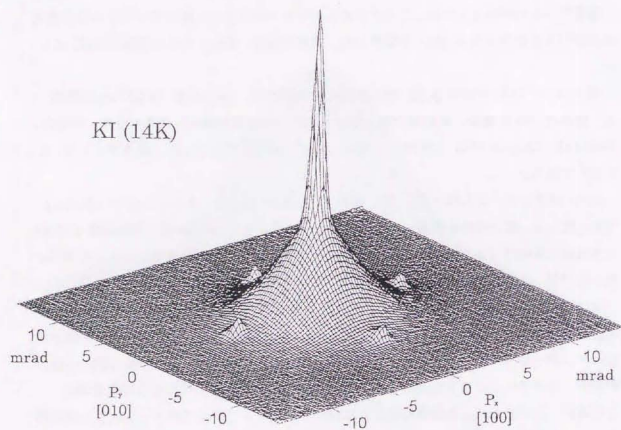


図 2.21 : 14K における KI の 2 次元角相関。

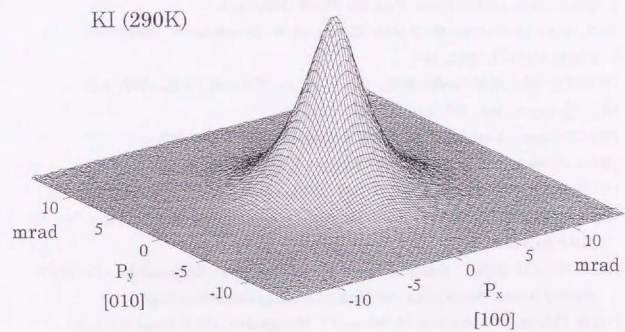


図 2.22 : 室温 (290K) における KI の 2 次元角相関。

参考文献

- [1] R. Grove, K. Lee, V. Perez-Mendez and J. Sperinde : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 89 (1970) 257.
- [2] C. B. Lim, D. Chu, L. Kaufman, V. Perez-Mendez and J. Sperinde : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21 (1974) 85.
- [3] A. P. Jeavons, D. W. Townsend, N. L. Ford, K. Kull, A. A. Manuel, O. Fischer, M. Peter : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-25 (1978) 164.
- [4] A. A. Manuel : in *Positron Solid State Physics*, ed. W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, 1983) p.581.
- [5] A. Del Guerra, A. Bandettini, M. Conti, G. De Pascalis, P. Maiano, V. Perez-Mendez and C. Rizzo : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-37 (1990) 817.
- [6] S. Berko : in *Positron Solid State Physics*, ed. W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, 1983) p.64.
- [7] 谷川庄一郎 : 陽電子計測の科学, 日本アイソトープ協会編 (丸善, 1993) p33.
- [8] H. O. Anger : Rev. Sci. Instr. 29 (1958) 27.
- [9] M. D. Short : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 221 (1984) 142.
- [10] R. N. West, J. Mayers and P. A. Walters : J. Phys. E 14 (1981) 478.
- [11] H. Kume, S. Muramatsu and M. Iida : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-33 (1986) 359.
- [12] J. M. Poulsen, R. Verbeni and F. Frontera : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 310 (1991) 398.
- [13] Z. He, A. J. Bird, D. Ramsden and Y. Meng : Conference Record of the 1992 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference 129.
- [14] H. Uchida, T. Yamashita, M. Iida and S. Muramatsu : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-33 (1986) 464.
- [15] A. J. Bird, H. Zhong and D. Ramsden : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 310 (1991) 332.
- [16] C. J. Hailey, F. Harrison, J. H. Lupton and K. P. Ziocck : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 276(1989) 340.
- [17] A. J. Bird and D. Ramsden : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 299 (1990) 480.
- [18] H. Saito, Y. Nagashima and T. Hyodo : Material Science Forum vol.105-110 (1992) 1967.
- [19] Y. Nagai and T. Hyodo : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 349 (1994) 285.
- [20] Y. Nagai, H. Saito, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : Material Science Forum vol.175-178 (1995) 971.
- [21] Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata, Y. Nagashima, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 378 (1996) 629.
- [22] 永井康介 : 東京大学, 修士論文 (1995).
- [23] S. Sakaguchi and T. Ryuoh : Japanese Journal of Optronics 4 (1985) 49.
- [24] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Japan 57 (1988) 329.

第3章 アルカリハライド中の非局在ポジトロニウムの波動関数

3.1 序論

3.1.1 アルカリハライド中のポジトロニウム

ポジトロニウム (Ps) は、ほとんどすべてのアルカリハライド中で生成する [1-4]。Ps は励起子の同位元素と見なせるが、有効質量の相違により、両者の性質は若干異なる。すなわち、陽電子のバンド質量が正孔のそれより軽いため、Ps の方が励起子よりも結晶中を動きやすい。実際、アルカリハライド中の励起子の基底状態が自己束縛状態なのに対して、Ps の場合、NaCl 型結晶の NaF [5]、NaCl [5]、NaBr [6]、NaI [7]、KCl [8]、KBr [5]、KI [7]、RbCl [6] 中では非局在 (ブロッホ) 状態が基底状態である。さらに、これらのアルカリハライドにおいては、温度を数十 K より高温側に上げると、Ps が非局在状態から自己束縛状態へ転移することも知られている [4]。

Ps が低温で非局在状態にいることは、1D-ACAR の測定で、運動量 $\vec{p}=0$ の位置と、結晶の逆格子点に対応する位置に、鋭いピークの観測によって確認された (図 3.1 の低温のデータ参照) [4]。Ps の自己消滅による γ 線の運動量分布は、1.3.2 で述べたように、

$$\rho(\vec{p}) \propto \sum_i n_i \left| \int \phi_i(\vec{r}, \vec{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3r \right|^2 \quad (3.1)$$

であり、1D-ACAR はその 1 次元射影である。ここで、 $n_i, \phi_i(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$ は、それぞれ Ps 状態 i の占有確率と波動関数である。並進波数ベクトルが \vec{k} の非局在 Ps の波動関数 $\phi_i(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$ は結晶の対称性を持っているので、その電子・陽電子 overlap amplitude $\phi_2(\vec{r}, \vec{r})$ は逆格子ベクトル \vec{G} に関して、

$$\phi_2(\vec{r}, \vec{r}) \propto \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.2)$$

と展開することができる。Ps は消滅時には熱化しているので、低温では Ps のエネルギーバンドの底にいと近似して $n_{\vec{k}} = \delta_{\vec{k},0}$ とすれば、Ps の運動量分布は、

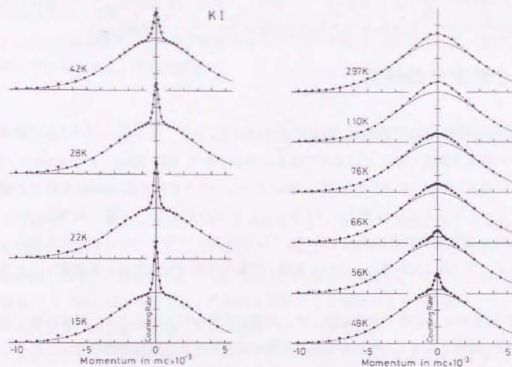


図 3.1: KI の角相関曲線 (文献 [4] より転載)。
約 50K 以下で見られる鋭いピークは非局在状態の Ps の存在を示している。
約 60K 以上では、Ps は自己束縛 (局在) 状態にある。

$$\rho(\vec{p}) \propto \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} \delta_{\vec{k},0} |u_{\vec{G}}(\vec{k})|^2 \delta_{\vec{k}, \vec{p}+\vec{G}} = \sum_{\vec{G}} |u_{\vec{G}}(0)|^2 \delta_{\vec{p}, \vec{G}} \quad (3.3)$$

となる。従って、非局在 Ps に対する ACAR は、 $\vec{p}=0$ と $\vec{p}=\vec{G}$ の位置に鋭いピーク (Ps ピーク) を持つことがわかる。 $\vec{p}=0$ に対応するピークをセンターピーク、 $\vec{p}=\vec{G}$ に対応するピークをサテライトピークと呼ぶ。

なお、本研究の対象ではないが、室温でのアルカリハライド中の Ps は局在している (自己束縛状態)。このとき Ps は、位置と運動量の不確定性関係によって決まる、幅の広い運動量分布を持つ (図 3.1 の室温のデータ参照)。また、Ps は局在していて結晶の周期場を見ていないので、ACAR スペクトルにはサテライトピークは現れない。

3.1.2 これまでの研究

非局在 Ps の波動関数の情報は、(3.3)式からわかるように、センターピークとサテライトピークの強度を測定することによって得ることができる [9]。Kasai と Fujiwara は、低温における KI の 1D-ACAR を測定し、センターピークと逆格子点(200)に対応する運動量のサテライトピークの相対強度比 (15 : 1) を求めた [7]。この際、彼等は NaI と KI について、奇数指数の逆格子点 ((111), (311)) に対応するピークが検出できなかったと報告している (図 3.2 参照)。このことは、結晶の周期性を考えると不思議なことである。

NaF や KCl のように陽イオンと陰イオンの電子配置が同じ場合には、両者の電子分布は似ており、結果として、X 線回折の奇数指数の回折ピークは偶数指数のそれに比べて大変弱くなっている [10]。しかるに、NaI や KI のように陰イオンの方が陽イオンより遙かに大きい場合、X 線回折の奇数指数のピークは、偶数指数に比べていくぶん弱いかなりの強度をもっている。Ps の波動関数は、イオンの作るポテンシャルによって決まるため、X 線回折の場合と同様に、NaF や KI に対しては奇数指数のサテライトピークが観測できていいはずである。逆に、観測できなかったという実験結果は、大きさの異なる陽イオンと陰イオンを Ps が区別せず、NaCl 型結晶をあたかも格子定数が半分の単純立方型結晶のように見なしていることを示している。

この興味深い実験事実を説明するために、最近、Zhang と Song は励起子の計算で用いている、extended-ion 法を用いて [11,12]、NaF, NaCl, KCl 中の非局在 Ps の波動関数を計算し、1D-ACAR におけるピーク強度を求めた [13]。

彼等は、結晶中の Ps の Hamiltonian を、

$$H = H^- + H^+ + H^{++} \quad (3.4)$$

$$H^- = -\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}_e}^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}_e) + V_{\text{xc}}(\vec{r}_e) \quad (3.5)$$

$$H^+ = -\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}_h}^2 - V_{\text{ion}}(\vec{r}_p) \quad (3.6)$$

$$H^{++} = -\frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{r}_e|} \quad (3.7)$$

とした。ここで、 H^- , H^+ はそれぞれ Ps の電子、陽電子の結晶場中の Hamiltonian、 H^{++} は両者の相互作用、 V_{ion} はイオンによるクーロンポテンシャル (電子と陽電子では逆符号)、 V_{xc} は結晶電子に対する交換相関相互作用を局所密度近似によって 1 体ポテンシャル化したものである。波動関数を、

$$\phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) \propto \sum_i C_i \sum_{\vec{L}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_e) \vec{L}} \left(G_i(\vec{r}_e - \vec{L}) - \sum_{\vec{m}, \vec{R}} (\varphi_{\vec{m}, \vec{R}}(\vec{r}_e) G_i(\vec{r}_e)) \varphi_{\vec{m}, \vec{L}-\vec{R}}(\vec{r}_e) \right) G_i(\vec{r}_p - \vec{L}) \quad (3.8)$$

のように展開して、全 Hamiltonian (H) を対角化し、得られた波動関数の overlap amplitude を (3.2) 式に従って Fourier 変換して、Ps ピーク強度を計算した。(3.8) 式は、Ps の波動関数の陽電子・電子部分をともに floating Gaussian 関数 G_i で近似し、結晶電子の波動関数 $\varphi_{\vec{m}, \vec{R}}$ で電子部分を直交化したものを基底として展開することを意味している。ここで、 \vec{m} はイオンの 1 電子状態、 \vec{L}, \vec{R} は格子ベクトルである。

この方法によって、奇数指数のサテライトピーク強度は、無視できるほど小さいという結果がえられた (表 3.1 参照)。しかし、この計算が、Ps の波動関数を正しく計算していることを確かめるには、偶数指数のピーク強度比の実験結果も説明できなければならないが、それについては、定量的には確かめられていない。というのは、実験データがあるのは KI だけで、Zhang, Song が行った計算にはそれが含まれていないためである。

3.1.3 本研究の目的と内容

本研究では、Zhang と Song による計算結果 [13] を実験と比べるために、KCl の Ps ピーク強度を 2D-ACAR を用いて測定した。1.2 で述べたように、2 次元測定は、1 次元測定に比べて、観測する運動量分布の積分が 1 つ少なく、このため、ピーク強度の詳細な測

定にははるかに有利である。

同様の測定を、ポジトロニウム収率の最も高い KI についても行った。その結果、1 次元測定ではわからなかった、Ps の波動関数の特異性がさらに明らかになったので、詳述する。

また、これらの興味深い Ps 波動関数の性質の起源を探るため、2 種類の簡単な近似を用いて非局在 Ps の波動関数を計算して Ps ピークの強度比を求めた。その結果も実験と比較、議論する。

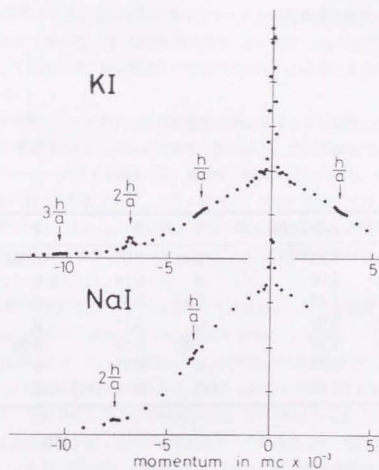


図 3.2 : 低温における KI と NaI の 1D-ACAR。センターピークと(200)に対応するサテライトピーク (図の $2h/a$ の位置) は観測されているが、(111)に対応するピーク (図の h/a の位置) は見えていない。(文献 [7]より転載)

	$g_z(n2\pi/a) = 0$	1	2	3
NaF <i>N</i> (SB)	1.15	0.43	0.09	0.002
NaF <i>N</i> (PB)	2.02	0	0.14	0
NaCl <i>N</i> (SB)	1.17	0.45	0.09	0.001
NaCl <i>N</i> (PB)	2.09	0	0.17	0
KCl <i>N</i> (SB)	1.24	0.60	0.14	0.09
KCl <i>N</i> (PB)	2.32	0	0.27	0
KI (exp.)	1.00	≈ 0	0.067 [14]	≈ 0

表 3.1 : Extended-ion 法による 1D-ACAR の Ps ピーク強度の計算結果。
(文献 [13]より転載)

3.2 実験

3.2.1 測定条件

測定は、第 2 章で開発した、新方式の位置敏感 γ 線検出器を用いた 2D-ACAR 装置で行った [14]。試料の大きさによる効果も含めたトータルの運動量分解能は、 $(1.1 \times 10^{-3} mc) \times (1.1 \times 10^{-3} mc)$ であった (m : 電子の静止質量, c : 光速, $mc = 137$ a.u.)。これは、2D-ACAR としてはそれほど高分解能というわけではないが、ピークの強度を測定するには十分である。

KCl と KI の試料は、ユタ大から得た高純度の単結晶ロッドを劈開して作った。陽電子が入射する面の面積は 2.0×7.0 mm² である。試料はヘリウム冷凍機で冷却した。温度はタングステンヒーターに流す電流を PID 制御する温度コントローラーを用いて行った。KI の測定温度は 15 ± 0.5 K である。KCl の場合は、約 30 K 以下では入射陽電子の照射によって欠陥が生成し、これによって Ps の収率が著しく低下する (照射効果とよぶ) [15] ので、KI と同じ 15 K では測定できない。30 K 以上では照射効果がほとんどないので、KCl は 35 ± 0.5 K で測定した。

試料の方位は、劈開面にレーザー光をあて、その反射光の方向を観察することによって、2D-ACAR 装置の試料と γ 線検出器を結ぶ方位が結晶の $\langle 100 \rangle$ 軸に平行になるように設定した。この設定により、Ps の運動量分布の $\langle 100 \rangle$ 面への射影を測定した。

陽電子線源は約 30mCi の ²²Na を用いた。線源と試料の距離は約 10mm である。線源からの陽電子を、電磁石による磁場で収束させた。KI の場合は 1.25 T にした。KCl の場合は、ここでも入射陽電子による照射効果を念のために考慮して、KI の場合よりも弱い、0.42 T にした。これは、検出器のスキャンが 1 巡する間に、照射効果による影響をできるだけ少なくするため、単位時間あたり試料への陽電子照射量を減らすのが目的である。

3.2.2 測定結果

KCl と KI の 2D-ACAR の測定結果を、それぞれ図 3.3 (a) と (b) に示す。総カウント数はそれぞれ、 1.8×10^7 , 2.2×10^7 である。KCl, KI とともに、逆格子ベクトルの $\langle 001 \rangle$ 射影、 $(G_x, G_y) = (0, 0)(2\pi/a)$ と $(G_x, G_y) = (2, 0)(2\pi/a)$ に対応する運動量に、鋭いピークが見える。ここで、 a は面心立方格子の格子定数である。射影 (G_x, G_y) のピークの強度は、Ps の運動量分布の (G_x, G_y, G_z) 成分の G_z に関する和

$$\sum_{G_i} |\mu_{G_i}(0)|^2 \quad (3.9)$$

をあらわす。

KCl と KI の 2D-ACAR の異方性を、それぞれ図 3.4 (a) と (b) に示す。異方性とは、2D-ACAR の原点 $(p_x, p_y) = (0, 0)$ を中心として半径 $q = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ 上の分布の平均 $N_{average}(q)$ を、2D-ACAR $N_{2D}(p_x, p_y)$ から引いたものである：

$$N_{2D}(p_x, p_y) - N_{average}(q) \quad (3.10)$$

この解析により、生の 2D-ACAR では見にくい 2D-ACAR のわずかな凹凸を観察できる。アルカリハライドの 2D-ACAR の異方性は、ほとんどがサテライトピークによるものであり、ピーク以外の幅の広い成分は等方的である。このため、異方性を見ると、弱いサテライトピークも観測できる。

KI に対しては、 $(G_x, G_y) = (1, 1)(2\pi/a)$, $(2, 0)(2\pi/a)$, $(2, 2)(2\pi/a)$, $(3, 1)(2\pi/a)$ に対応するピークが観測できた。(2, 2) ピークは、以前の 1D-ACAR の測定では、(2, 0) ピークと重なっていたもので、2D-ACAR によってはじめて分離が可能になった。また、(1, 1), (3, 1) ピークは、1D-ACAR では弱すぎて見えなかったが、細かな凸凹に敏感な 2D-ACAR によって、はじめて観測できた。一方、KCl に対しては、KI とは異なり、(2, 0) 以外のピークは誤差の範囲内で観測できなかった。

図 3.5(a) に、KI の 2D-ACAR の、 $q = (2, 0)(2\pi/a)$ に対する異方性の方位分布を示す。縦軸 (強度) は、センターピーク強度で規格化してある。この図から、(2, 0) ピークの (0, 0) ピーク (センターピーク) に対する相対強度を求めた。その他のサテライトピークについても、同様にして相対強度を求めた (図 3.5(b) 参照)。図 3.5(b) で、KI, KCl の (1, 1) ピーク位置のまわりが高くなっているのは、(1, 1) ピーク位置のそばにある、強度が大きい (2, 0) ピークの裾野の影響である。相対強度の結果を表 3.2 の「実験」の欄に示す。

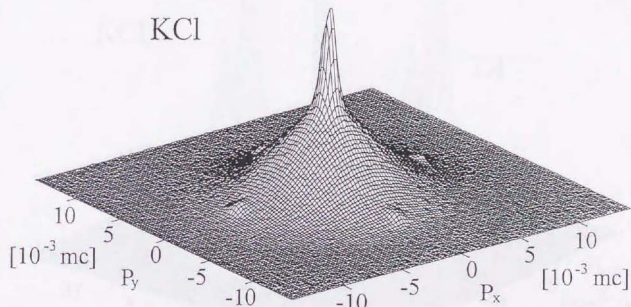


図 3.3 (a) : 35 K の KCl の 2D-ACAR。

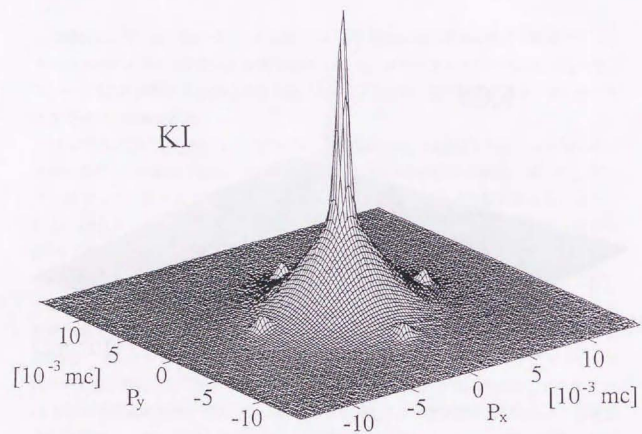


図 3.3 (b) : 14 K の KI の 2D-ACAR。

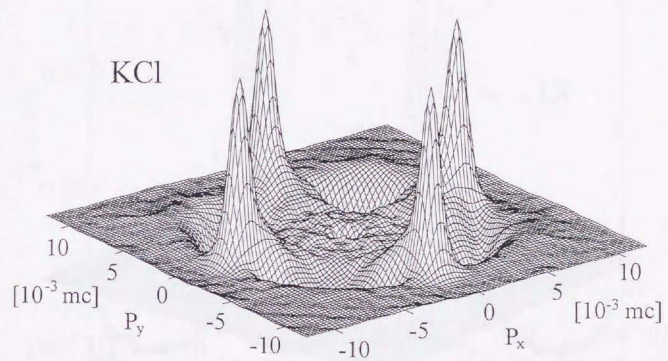


図 3.4 (a) : KCl の 2D-ACAR の異方性。

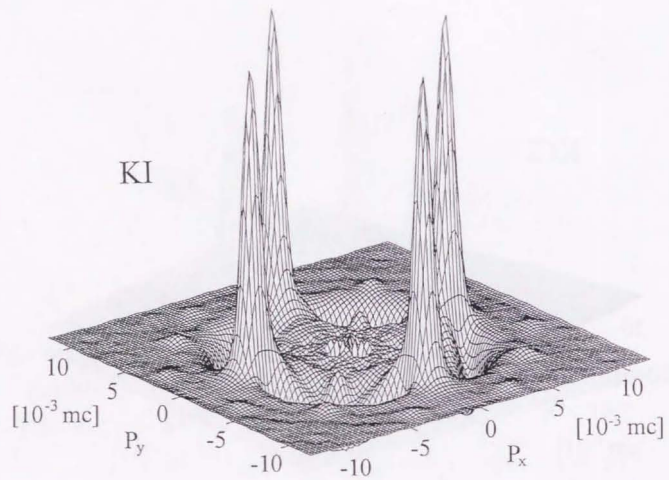


図 3.4 (b) : KI の 2D-ACAR の異方性。

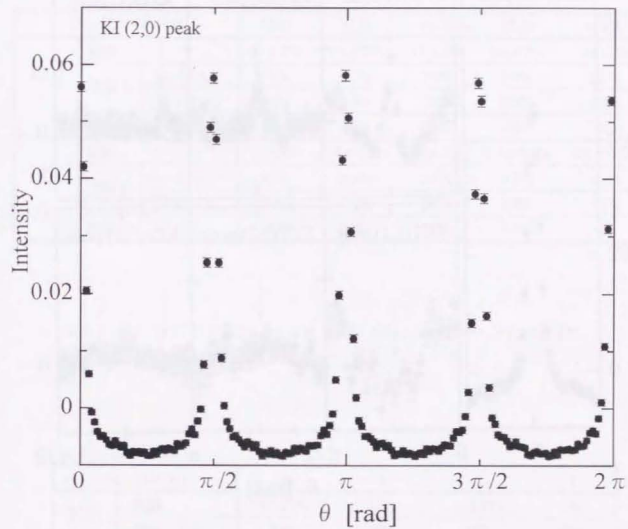


図 3.5(a) : KI の 2D-ACAR の半径 $q = (2,0)(2\pi/a)$ における異方性の方位分布。
 θ は (p_x, p_y) 平面を極座標表示したときの偏角である。

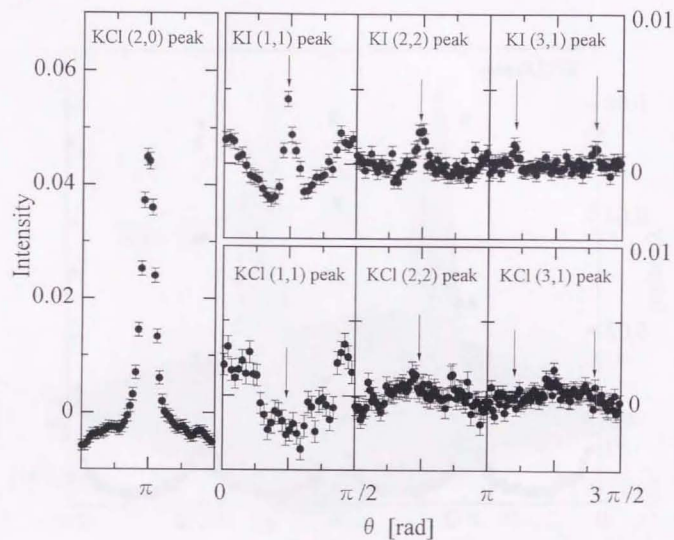


図 3.5(b): KI の (2,2)ピークを除いた、KI, KCl の各サテライトピークに対応する半径 q における異方性の方位分布。4回対称なので、それぞれ、全方位の $1/4$ のみを示してある。

$(G_x, G_y)/(2\pi/a)$		(0,0)	(1,1)	(2,0)	(2,2)	(3,1)	
KCl	実験	$83 \pm 3\%$	$0 \pm 0.2\%$	$17 \pm 2\%$	$0 \pm 0.2\%$	$0 \pm 0.2\%$	
	理論 I	$\lambda = 0.5 a_B^{-1}$	91%	0.2%	7.6%	1.4%	0.1%
		$\lambda = 0.35 a_B^{-1}$	84%	0.6%	13%	2.3%	0.2%
	理論 II	57%	5.0%	37%	1.4%	0%	
KI	実験	$75 \pm 3\%$	$2.4 \pm 0.3\%$	$21 \pm 2\%$	$0.7 \pm 0.1\%$	$0.9 \pm 0.2\%$	
	理論 I	$\lambda = 0.5 a_B^{-1}$	92%	0.8%	5.7%	0.9%	0.4%
		$\lambda = 0.35 a_B^{-1}$	87%	1.8%	8.8%	1.3%	0.7%
	理論 II	14%	57%	28%	13%	0%	

表 3.2: KCl と KI の Ps ピークの 2次元射影 (2D-ACAR のピーク) の強度比。

$G_x / (2\pi/a)$		0	1	2	3
KCl	実験	$91 \pm 1\%$	0%	$9 \pm 1\%$	0%
	理論 (ZS)	81%	0%	19%	0%
KI	実験	$86 \pm 1\%$	$2.8 \pm 0.2\%$	$11 \pm 1\%$	$0.4 \pm 0.1\%$
	実験 (KF)	88%	0%	12%	0%

表 3.3: KCl と KI の Ps ピークの 1次元射影 (1D-ACAR のピーク) の強度比。

3.3 議論

3.3.1 Zhang, Song の計算との比較

Zhang と Song による計算は、ピーク強度の 1 次元射影

$$\sum_{G_x, G_y} |u_G(0)|^2 \quad (3.11)$$

であるので、表 3.2 の 2 次元射影のデータを使ってを 1 次元射影を計算した結果を、表 3.3 の「実験」の欄に示す。KCl に対する Zhang, Song による計算結果 [13] も「理論 (ZS)」の欄に示す。2/(2 π /a) ピークの強度は、計算値の約 50% であり、実験値は計算値に比べてかなり小さかった。

なお、表 3.3 の「実験 (KF)」の欄には、以前の Kasai と Fujiwara による KI の 1D-ACAR の結果 [7] を示している。今回の 2D-ACAR の値から計算した結果は、この 1D-ACAR の結果と誤差の範囲内で一致しており、測定は互いに無矛盾である。

3.3.2 ポジトロニウム波動関数の特徴

1D-ACAR の測定結果が指摘しているとおりに、奇数指数のサテライトピークが大変弱いことが、さらに定量的にわかった。このことは、アルカリハライド中の Ps が陽イオンと陰イオンの大きさ、あるいはイオンの最外殻の主量子数の違いを、ほとんど区別していないことを意味している。

さらに興味深いことは、KCl, KI に共通して、奇数指数のサテライトピークだけでなく、偶数指数のサテライトピークも、(2,0) ピーク以外はほとんど弱いことである。このことは、低温でのアルカリハライドと同様に非局在ポジトロニウムが存在する水晶の場合と異なっている。水晶の 1D-ACAR 測定は以前に Hodges 等 [9] によって行われているが、高次の逆格子点に対応するサテライトピークも、かなりの強度を持つことがわかっている。

一般的に、固体中の Ps は、イオン間の隙間に大きな確率振幅をもって分布していると考えられる。それは、Ps の陽電子が同じ正電荷の原子核から斥力を受けること、Ps の電子もイオンの電子と避けあうことによってイオン内部に入りにくいことから、容易に想像できる。このため、直観的には、結晶中の非局在 Ps の電子・陽電子の overlap amplitude $\phi(\vec{r}, \vec{r})$ は、「イオン間の隙間によって構成される格子」状に分布していると考えられる。NaCl 型結晶で陽イオンと陰イオンのサイズが大きく異なる場合、「イオン間の隙間によ

って構成される格子」は面心立方格子であり (図 3.6 参照)、格子定数が半分の単純立方格子に近いとはいえず、奇数指数のサテライトピークはある程度の強度をもっていいはずである。また、隙間の形状も複雑であるため、 $\phi(\vec{r}, \vec{r})$ のフーリエ変換である並進運動量分布にも、水晶の場合のように、様々な高次の成分 (ACAR における高次のサテライトピーク) が強く現れるのが自然であると思われる。

しかし、アルカリハライドにおいては、陽イオンと陰イオンを区別せずに単純立方格子と見なし、その単純立方格子の周期の正弦波以外に高周波成分をほとんど持たないことを、実験は示している。

3.3.3 簡単な理論計算

以上のような Ps の波動関数の興味深い性質が、Ps とイオンとのどのような相互作用が起源となっているのかを議論するため、簡単な近似による計算を 2 種類行った。

理論計算 I : ポジトロニウム波動関数の電子部分の直交化

最初の方法は、Hodges 等 [9] が水晶と氷の Ps ピークの強度を計算するのに用いた方法である (図 3.6 参照)。この方法は、Ps の波動関数の電子部分を結晶電子の波動関数と直交化するだけの簡単なものである。Ps が中性であることから、最も粗い近似として、Ps とイオン間のクーロン相互作用は無視している。にもかかわらず、水晶の場合は、実験結果をよく再現している。

具体的には、直交化した Ps の波動関数は、

$$\phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = \phi_0(\vec{r}_e, \vec{r}_p) - \sum_i \varphi_i(\vec{r}_e) \int \phi_0(\vec{r}, \vec{r}_p) \varphi_i^*(\vec{r}) d^3r \quad (3.12)$$

である。ここで、 φ_i はアルカリハライドの電子の波動関数で、KCl, KI に対して Kunz [16] が計算したものをを用いた。また、 $\phi_0(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$ としては、これも Hodges 等と同様に最も粗い近似として、真空中での基底状態の Ps の波動関数

$$\phi_0(\vec{r}_e, \vec{r}_p) \propto \exp(-\lambda|\vec{r}_e - \vec{r}_p|) \quad (3.13)$$

($\lambda = 0.5$ Bohr radii⁻¹) を用いた。(3.13)式を(3.1)に代入して Fourier 成分 $u_G(0)$ を計算し、(3.9)の和をとって、2D-ACAR でのピーク強度を得た。

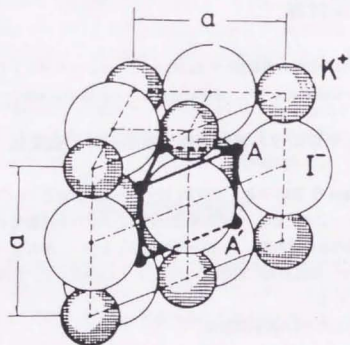


図 3.6: KI 結晶の模式図 (文献 [7]より転載)。
 イオン間の隙間は A と A' が交互に並んだ面心立方格子 (NaCl 型) をなす
 (A' は A を 90° 回転したものである)。陽イオンと陰イオンのサイズが
 同じときは、格子定数が半分の単純立方格子になる。

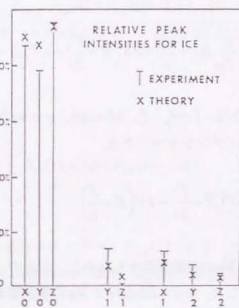
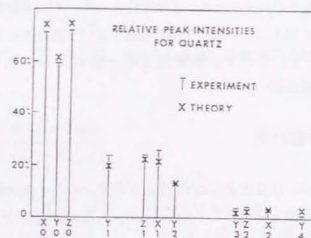


図 3.6: Hodges 等による水晶と氷の 1D-ACAR の Ps ピーク強度の
 実験値と、直交化の計算による理論値の比較 (文献 [9]より転載)。

計算結果を表 3.2 の「理論 I」の欄に示す。KCl, KI ともに、奇数指数に対応するピークが大変弱いことは、比較的良好に再現している。しかし、(2,0)(2 π/a) ピークの強度が、実験値と比べて 1/3~1/4 と弱い。また、(2,0)(2 π/a) ピークと (2,2)(2 π/a) ピークの強度比も実験値とは異なっている。

固体中の Ps は周りの電子のスクリーニング効果によって、その半径が真空中よりも大きくなっている。そこで、試しに $\lambda = 0.35$ Bohr radii¹ という値を使って、同様の計算を行った。その結果も表 3.2 に示す。実験値との一致は少し向上したが、なお、(2,0)(2 π/a) ピークの強度は弱い。

理論計算 II : 2 次摂動計算

もう 1 つの方法は、逆に、直交化を行わず、Ps とイオンのクーロン相互作用のみを考えた、単なるハートレー近似を行う。この近似は、Boev, Arefiev [17] が NaF, NaCl, KCl 中の非局在 Ps の有効質量を計算するのに用いた。

まず、Hamiltonian を

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{r} + eV\left(\vec{R} + \frac{\vec{r}}{2}\right) - eV\left(\vec{R} - \frac{\vec{r}}{2}\right) \quad (3.14)$$

とする。ここで、 $\vec{R} = (\vec{r}_p + \vec{r}_e)/2$, $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e$, $M = 2m$, $\mu = m/2$ であり、 $\pm eV$ は Ps の陽電子と電子に対する結晶場ポテンシャルである。

$$W = eV\left(\vec{R} + \frac{\vec{r}}{2}\right) - eV\left(\vec{R} - \frac{\vec{r}}{2}\right) \quad (3.15)$$

を摂動 Hamiltonian として、Ps の波動関数をもとめた。ここで、 V は、Kunz 等 [16] による波動関数を用いて計算した。Boev, Arefiev が Ps の有効質量を求めたときは、1 次の摂動で十分であったが、 W が \vec{r} の奇関数であるために、1 次摂動ではサテライトピークに対応する項が 0 になってしまう。このため、波動関数の 2 次摂動まで計算した。

非摂動の Ps の波動関数は、真空中のそれと同じで、

$$|\vec{k} nlm\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}\vec{r}} |nlm\rangle \quad (3.16)$$

とかける。ここで、 Ω は全系の体積で、 $|nlm\rangle$ は換算質量が μ の水素様原子の波動関数で

ある。これを基底として、2 次摂動を計算すると、最終的に

$$u_{\vec{G}}(\vec{p}/\hbar - \vec{G}) \propto \begin{cases} \left(1 - \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}'} |C_{\vec{G}'}^{nlm}|^2\right) + \sum_{n \neq 2} \frac{1}{\sqrt{n^3}} D_{\vec{G}}^{n00} & \text{for } \vec{G} = \vec{0} \\ \sum_{n \neq 1} \frac{1}{\sqrt{n^3}} D_{\vec{G}}^{n00} & \text{for } \vec{G} \neq \vec{0} \end{cases} \quad (3.17)$$

が得られた。ここで、 $C_{\vec{G}}^{nlm}$, $D_{\vec{G}}^{n00}$ は、それぞれ 1 次、2 次摂動における、 $|\vec{k} + \vec{G} nlm\rangle$ 成分の係数で、

$$C_{\vec{G}}^{nlm} = \frac{\langle \vec{k} 100 | W | \vec{k} + \vec{G} nlm \rangle}{E_{nlm}(\vec{k} + \vec{G}) - E_{100}(\vec{k})} \quad (3.18)$$

$$= -2\sqrt{4\pi} i^l V_{\vec{G}} \frac{I_n(G/2) Y_n(\hat{G})}{\hbar^2 G^2 / 2M - \hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{G} / M + \varepsilon_n - \varepsilon_1} \quad (3.19)$$

$$D_{\vec{G}}^{nlm} = \sum_{\vec{G}' n' l' m'} \frac{\langle \vec{k} + \vec{G} nlm | W | \vec{k} + \vec{G}' n' l' m' \rangle \langle \vec{k} + \vec{G}' n' l' m' | W | \vec{k} 100 \rangle}{(E_{100}(\vec{k}) - E_{nlm}(\vec{k} + \vec{G}')) (E_{100}(\vec{k}) - E_{n'l'm'}(\vec{k} + \vec{G}'))} \quad (3.20)$$

$$D_{\vec{G}}^{100} = \sum_{\vec{G}' n' l' m'} \frac{-16\pi V_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'} Y_{l'm'}(\hat{G}') Y_{l'm'}(\hat{G}-\hat{G}') I_{n'}(G'/2) L_{n'l'm'}(\langle \hat{G}' - \hat{G} \rangle / 2)}{\hbar^2 G'^2 / 2M - \hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{G}' / M + \varepsilon_{n'} - \varepsilon_1} (\hbar^2 G^2 / 2M - \hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{G} / M + \varepsilon_n - \varepsilon_1) \quad (3.21)$$

である。ただし、

$$L_{n'l'm'}(q) = \int_0^{\pi} R_{n0}(r) j_l(qr) R_{n'l'm'}(r) r^2 dr \quad (3.22)$$

$$I_n(q) = L_{1,n0} \quad (3.23)$$

で、 $E_{nlm}(\vec{k})$ は $|\vec{k} nlm\rangle$ の固有エネルギー: $E_{nlm}(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2M + \varepsilon_n$, $\varepsilon_n = -\mu e^4 / 2\hbar^2 n^2$, $Y_n(\hat{G})$ は球面調和関数、 j_l は球 Bessel 関数、 $R_{n'l'm'}(r)$ は換算質量が μ の水素様原子の波動関数の径径部分である。

計算結果を表 3.2 の「理論 II」の欄に示す。直交化の計算結果とは対照的に、KCl の (2,0)(2 π/a) ピークの強度は、実験値よりも強くなった。また、奇数指数のピーク強度は、実験のように弱くはならなかった。KI に対しては、摂動の適用可能範囲を超えているようである。

これらの計算結果から、次のような議論ができる。

まず、奇数指数のピークが非常に弱いことを説明するには、直交化の効果が必要であるこ

とがわかる。一方、それだけでは、強い $(2,0)(2\pi/a)$ ピークの強度を得ることができず、クーロン相互作用を考慮する必要がある。Zhang, Songの計算で、KClの奇数指数のピーク強度が0%という実験と一致する結果が得られたのは、基底関数を結晶電子の波動関数と直交化し、Hamiltonianに交換相関相互作用の項を入れているためであると考えられる。しかし、彼等の計算でも、 $(2,0)(2\pi/a)$ ピーク強度は、定量的には実験結果とあっているとは言えない。結晶中の束縛状態の波動関数の計算には、さらに高度な計算法が必要である。

3.4 結論

低温でのKClとKIの2D-ACARを測定し、非局在Psによる鋭いピークの強度を解析した。KIに対しては、1D-ACARでは観測できなかった、非常に弱い奇数指数のピークの強度を定量的に測定することができた。また、1D-ACARでは同じ位置に重なって射影されていた $(2,0)(2\pi/a)$ と $(2,2)(2\pi/a)$ ピークを分離して、強度を調べることができた。その結果、奇数指数のピークがほとんどないだけでなく、偶数指数のピークも、 $(2,0)(2\pi/a)$ 以外は大変弱いこともわかった。このことは、アルカリハライド中のPsが、陽イオンと陰イオンをほとんど区別しないということに加えて、波動関数が結晶中で非常にめらかな正弦波的な分布をしていることを意味している。

これらの性質を簡単な計算によって再現する試みを行った。奇数指数のピークが非常に弱いことに対しては、直交化の効果が必要であることがわかった。一方、それだけでは、強い $(2,0)(2\pi/a)$ ピークの強度を得ることができず、クーロン相互作用を考慮する必要があることもわかった。しかし、定量的な計算は難しく、最近のZhang, Songの計算でも、実験値とあう結果が得られていないこともわかった。

参考文献

- [1] K. Fujiwara : in *Positron Annihilation* (North-Holland, 1982) p.615.
- [2] M. Dupasquier : in *Positron Solid State Physics* (North-Holland, 1983) p.510.
- [3] T. Hyodo : in *Positron Annihilation* (World Scientific, 1985) p.643.
- [4] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : *J. Phys. Soc. Japan* 57 (1988) 329.
- [5] T. Hyodo and Y. Takakusa : *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977) 1065.
- [6] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : in *Positron Annihilation* (World Scientific, 1985) p.257.
- [7] J. Kasai and K. Fujiwara : *J. Phys. Soc. Japan* 51 (1982) 3077.
- [8] T. Hyodo and Y. Takakusa : *J. Phys. Soc. Japan* 45 (1978) 795.
- [9] C. H. Hodges, B. T. A. McKee, W. Trifshauer and A. T. Stewart : *Can. J. Phys.* 50 (1972) 103.
- [10] C. Kittel : in *Introduction to Solid State Physics* the sixth edition (John Wiley & Sons, Inc., 1986) p.46.
- [11] C. G. Zhang, C. H. Leung and K. S. Song : *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 7715.
- [12] K. S. Song, L. Emery and G. Brunet : *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 1 (1984) 456.
- [13] C. G. Zhang and K. S. Song : *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 9173.
- [14] Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata, Y. Nagashima, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 378 (1996) 629.
- [15] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : *J. Phys. Soc. Japan* 52 (1983) 3671.
- [16] A. B. Kunz : *Phys. Rev. B* 4 (1971) 4164.
- [17] O. V. Boev and K. P. Arefiev : *Phys. Stat. Sol. B* 125 (1984) 619.

第4章 スピンクロスオーバー錯塩

[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ および [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ 中のポジトロニウム

4.1 序論

第3章では、非局在状態のPsについて調べたが、その他の絶縁性結晶中では、Psは原子間の隙間の数Å程度の空間に局在していることが多い。ACAR法を用いると、Psの並進運動量(重心運動量)分布から、Psが局在している空間の形状についての情報を得ることができる。本章では、錯塩 [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ および [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ の2D-ACARを測定し、錯塩中で局在したPsの並進運動量分布の温度変化を調べる。

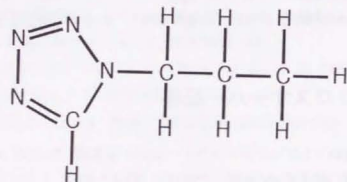
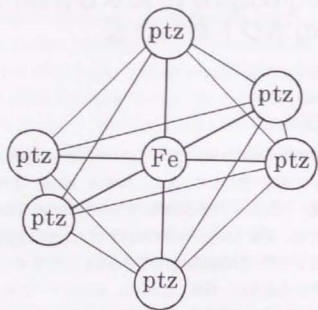
不確定性原理からわかるように、局在したPsは、ACARスペクトルに鋭いピークを与える非局在Psの場合と比べて、比較的幅の広い運動量分布を持つ。このため、2D-ACAR全体からPsの自己消滅成分を取り出すのは簡単でない。しばしば行われる方法は、ACARスペクトルを2つのGaussianの和で近似し、幅の狭い方のGaussianをPsの運動量分布と解釈するものであるが、このような方法では定量的な議論はできない。本研究では、1.3.3で述べたPsの磁気クエンチング効果を用いて、直接Psの運動量分布を求める。

実験の詳細を記述する前に、本節では、測定するスピンクロスオーバー錯塩 [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ および [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ についての基本事項とこれまでの研究をまとめ、本研究の目的を述べる。

4.1.1 スピンクロスオーバー転移

[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz=1-プロピルテトラゾール)は、2価鉄(Fe(II))イオンのまわりの正八面体対称の位置に配位子ptzを持った錯塩で(図4.1参照)、スピンクロスオーバー転移を起こすことで有名である[1,2]。スピンクロスオーバー転移とは、温度、圧力等の条件を変えることにより、スピン状態が、低スピン(LS)状態から高スピン(HS)状態(あるいはその逆に)変化する転移のことである。以下で、スピンクロスオーバー転移の機構について簡単に述べる。

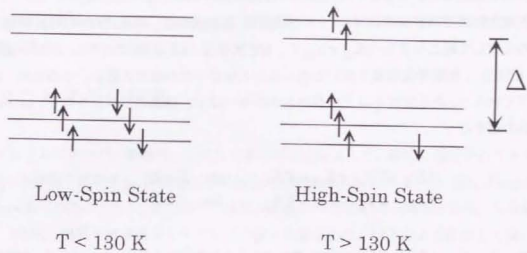
Fe(II)の5本の3d電子軌道は、正八面体(立方対称)の配位子場によって、2本(e_g)と3本(t_{2g})に分裂している(図4.2(a)参照)[3]。錯体のスピン状態は、これらの軌道に6個の電子がどのように入るかによって決まり、基底状態の電子配位は、配位子による



ptz = 1-propyltetrazole

図 4.1 : 正八面体配位の錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ の模式図と、ptz の化学構造式。

(a) $\text{Fe}(\text{II})$ の $3d^6$ 軌道の模式図 ($[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$)



(b) $\text{Zn}(\text{II})$ の $3d^{10}$ 軌道の模式図 ($[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$)

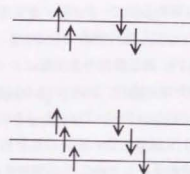


図 4.2 : 立方対称場での $3d$ 準位の分裂の様子。

- (a) $\text{Fe}(\text{II})$ の場合、6 個の電子の入り方は、分裂の大きさによって、LS 状態と HS 状態の 2 通りの可能性がある。 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の場合は $\sim 130 \text{ K}$ 以上で HS 状態、 130 K 以下で LS 状態である。
- (b) $\text{Zn}(\text{II})$ の場合、10 個の電子が $3d$ 軌道をすべて埋め尽くしているため、スピンの転移は起きない。

準位の分裂の大きさ Δ と、1つの軌道に2つの電子が入ったときのベアリング・エネルギー P の競合によって決まる。 Δ が P よりも大きいときは、6個の電子がすべて t_{2g} に入るためLS状態(1A_g)になるが、逆に P が Δ よりも大きいときは、Hunt則が優先して、 e_g にも2個の電子が入りHS状態(3T_g)になる。スピングロスオーバー転移は、 P と Δ が非常に接近しているとき、外的条件の変化によって引き起こされる。

温度変化によるスピングロスオーバー転移は、基底状態が、低温においてLS状態であるものに対して起こりうる($E_{LS} < E_{HS}$)。HS状態は、LS状態に比べて、スピニング縮退が高く(5倍)、振動準位密度も高いため、エントロピーがかなり大きい。このため、温度を上げていくと、ある温度 T_c 以上で自由エネルギーはHS状態の方が低くなり、LS \rightarrow HSの転移が起きる:

$$\begin{cases} E_{LS} - TS_{LS} < E_{HS} - TS_{HS} & \text{for } T < T_c \\ E_{LS} - TS_{LS} > E_{HS} - TS_{HS} & \text{for } T > T_c \end{cases} \quad (4.1)$$

ここで、 S_{HS}, S_{LS} ($S_{HS} > S_{LS}$) はそれぞれHS, LS状態のエントロピーである。HS状態(3T_g)では、LS状態(1A_g)と異なり、閉殻をなしていないので、Fe(II)のイオン半径が大きくなり、イオンと配位子間距離が10%程度(0.2Å程度)広がり、 Δ が小さくなることもHS状態が安定化することに寄与している。

スピングロスオーバー転移は圧力変化によっても起きる。常圧でHS状態であったものが($\Delta < P$)、高圧下では錯体が押し縮められて、Fe(II)イオンと配位子間距離が小さくなり、準位分裂 Δ が P よりも大きくなってしまう場合である。

また、近年、低温でLS状態の錯塩が、ある波長の光励起によってHS状態になり、その状態がかなり長い時間凍結する(準安定状態)ことが[Fe(ptz)₆](BF₄)₂で発見された[4]。これをLIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping)という。この光によるスピングロスオーバー転移は可逆である(HS状態に別の波長の光を当てるとLS状態に戻る)[5]。このことを利用して、光磁気記憶素子としての応用が期待されている[6]。

一方、中心イオンが2価亜鉛Zn(II)の錯体[Zn(ptz)₆]²⁺は、Fe(II)の場合と異なり、Zn(II)の3d軌道が10個の電子ですべて埋まっている(図4.2(b)参照)。このため、上で述べたようなスピニング転移はおきない。しかし、都合のよいことに、結晶[Zn(ptz)₆](BF₄)₂は、中心イオンの電子構造以外は、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂に非常に似ている。例えば、結晶構造は室温のHS状態の[Fe(ptz)₆](BF₄)₂と同じである。そこで、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂と共に[Zn(ptz)₆](BF₄)₂を測定し、両者を比較することによって、スピニング転移の効果とそれ以外の効果を区

別することができる。

また、本研究では測定しないが、Fe(II)とZn(II)が混在した結晶[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂($x=0\sim 1$)もスピングロスオーバー転移を示す。この結晶も、[Zn(ptz)₆](BF₄)₂と同様に、HS状態の[Fe(ptz)₆](BF₄)₂と同じ構造を持ち、その他、弾性等の性質も[Fe(ptz)₆](BF₄)₂に似ている。そこで、 x が様々な値の錯塩について測定し、Fe(II)イオンの濃度がスピニング転移に与える影響を調べることによって、錯体間のスピニング相互作用(協同現象)についての情報が得ることが出来る。

4.1.2 これまでの研究

スピングロスオーバー転移は、これまで多くの手法によって、幅広く研究されてきた。物質を、本研究で測定する[Fe(ptz)₆](BF₄)₂と[Zn(ptz)₆](BF₄)₂、あるいは[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂($x=0\sim 1$)に限っても、光吸収や、比熱、帯磁率の測定、Mössbauer効果、X線回折、EPR、NMR、陽電子消滅法などの方法で、様々な観点から、以下のように詳しく調べられている。

Müller等[7]は、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂のMössbauer効果、帯磁率、赤外分光の温度依存性を調べた。帯磁率の変化から、130K付近でスピニング転移が起きることを示し、HS状態の分率を求めた(図4.3参照)。また、7K程度のヒステリシスより、この錯塩のスピニング転移が1次相転移であることも示した。このことは、結晶中のスピニング転移が5.1.1で述べたようなエントロピーの効果だけで起きるのではなく、結晶場との相互作用が重要であることを意味している。スピニング転移に対応するMössbauerスペクトルの変化が図4.4である。核四重極分裂やIsomerシフトの大きさから、Fe原子核の周りの電子分布、すなわちd電子の軌道状態が、低温側で 1A_g であり、高温側で 3T_g であることがわかる。ピークの強度比からもHS状態の分率を求めている。また、赤外分光の温度変化も、スピニング転移に対応している。

Decurtins等[4]によって、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂のキセノンランプによるLIESSTが発見され、低温での準安定なHS状態が帯磁率測定で確認されてからは、可視光吸収によるLIESSTの研究が盛んに行われている。白色光励起ではなく、レーザー光を用いることによって、その機構はほぼ解明された(図4.5参照)[8]。さらに、低温での準安定HS状態からLS状態への緩和を調べる研究が、主にHauserによって数多く行われ[5,8-12]、[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂中のZnの混入率(1-x)による緩和レートの違い、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂中で準安定HS状態であるFe(II)イオンの分率による緩和レートの変化が詳しく測定された。その結果、LIESSTの結晶中における振る舞いは単単でなく、格子の歪み等のelastic

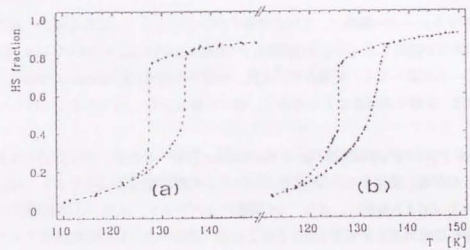


図 4.3 : 帯磁率の変化から求めた (a) $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ と
(b) $[\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ の HS 状態の割合の温度依存性
(文献 [6]より転載)。

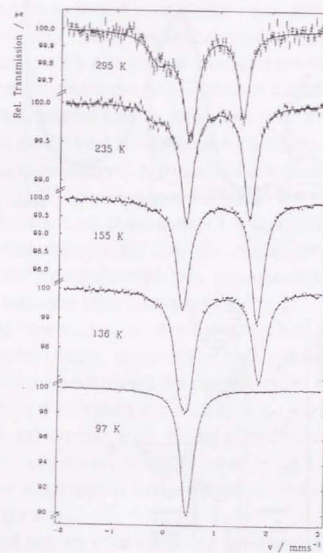


図 4.4 : Mössbauer スペクトルの温度変化 (文献 [6]より転載)。

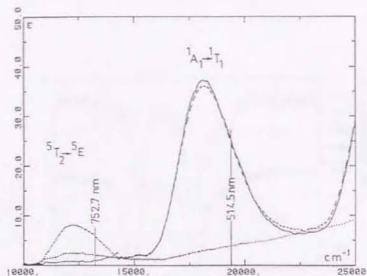


図 4.5: $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の光吸収スペクトルと、LIESST の原理の模式図 (文献 [7]より転載)。

な長距離相互作用が効いた協同現象として扱わなければならないことが明らかになった。

一方、LIESST より古くからある、温度によるスピントロソオーバー転移の研究も盛んである。Wiehl 等 [13] は $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ バウダーの X 線回折を広い温度にわたって測定し、スピントロソ (1 次転移) が、高温側 (HS) の rhombohedral ($R\bar{3}$) から低温側 (LS) の triclinic ($P\bar{1}$) への構造相転移を伴うことを示した。さらに、EPR 測定 [14] と、別の X 線回折の実験 [15] によると、HS 状態から低温に急冷すると、構造の空間群は $R\bar{3}$ のまま準安定な LS 状態になること、 $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ は $x < 0.44$ ではすべての温度領域で、構造は $R\bar{3}$ のまま変化は起こらず、スピントロソの際の格子定数の不連続な変化がなくなることがわかった。1993 年には単結晶の $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の X 線回折が測定され、室温における HS 状態の構造の詳細が決定された (図 4.6 参照) [16]。また、LIESST による準安定 HS 状態は、以上のどちらとも違った構造であることもわかった [13]。

その他、Brillouin spectroscopy による $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の弾性定数の測定 [17]、高圧下における $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ のスピントロソの Zn 濃度依存性の光吸収による測定 [18]、NMR による $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の配位子 ptz のメチル、メチレン基の回転励起特性の測定 [19]、 $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の non-degenerate four-wave-mixing 法による光反射率の測定 [20]、Mössbauer 効果による Debye-Waller 因子の測定 [21]、比熱の測定 [22] なども行われている。

そして最近、陽電子消滅法によるスピントロソの研究が始まった。Vértes 等 [23,24] は、陽電子寿命の温度依存性を測定し、錯塩中で生成する o-Ps の寿命が、スピントロソに対応して、ヒステリシスを伴った急激な変化を示すことを見いだした (図 4.7(a) 参照)。この現象は、1.3.4 で述べたスピントロソ交換反応によって説明できる。すなわち、固体中でも比較的長寿命の o-Ps が、HS 状態では、ビックオフ消滅する前に Fe(II) の 3d 不対電子とスピントロソ交換反応を起こし、o-Ps が p-Ps になってすぐに消滅してしまう (オルソ・パラ交換クエンチング)。このため、LS 状態では 1000 ps 程度の o-Ps の寿命が、HS 状態になと 700 ps 程度まで急激に短くなる。

また、Saito 等 [25,26] の 1D-ACAR の実験でも、LS→HS の転移に対応した運動量分布の変化を観測した。140 K 以上の温度領域で、運動量の幅が比較的狭い分布が急激に増大している (図 4.8(a) 参照)。この成分は、非局在 Ps のピークのようには読めないが、局在した Ps の自己消滅成分である。この現象も、スピントロソ交換反応によって同様に説明できる。LS 状態では、ほぼ全てがビックオフ消滅するため、結晶電子の運動量分布を反映した幅の広い成分にしか寄与しなかった o-Ps が、HS 状態では、Fe(II) の 3d 不対電子とスピントロソ交換反応を起こし、o-Ps が p-Ps になって自己消滅するようになる。このため、HS 状態では自己消滅成分が増え、LS 状態に比べて ACAR のピーク部分の比較的幅の狭い分

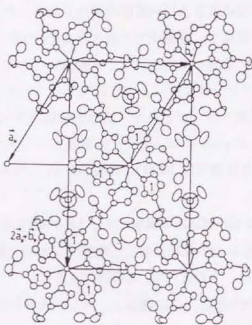
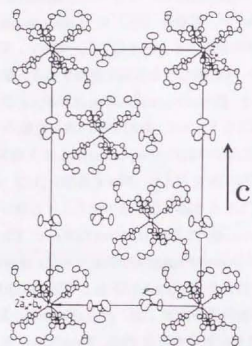


図 4.6 : 室温の $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の単結晶 X 線回折実験で決定された構造 (文献 [15]より転載)。

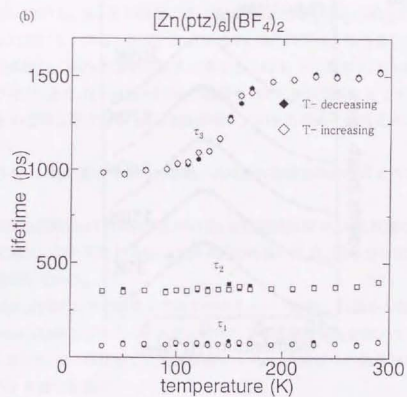
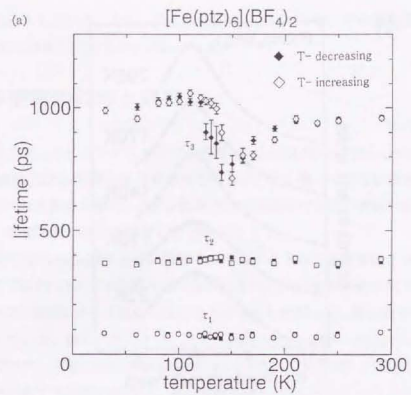


図 4.7 : $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の *o*-Ps の寿命 (τ_i) の温度依存性。

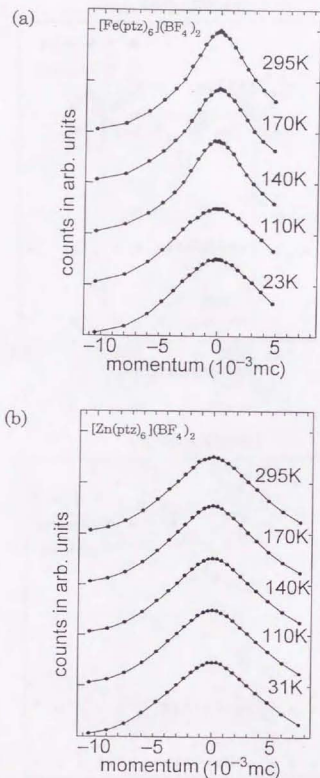


図 4.8 : $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 1D-ACAR の温度依存性
(文献 [24]より転載)。

布が急激に増大している。なお、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の Ps は、その運動量分布の幅から、 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 程度に局在していることがわかった。

4.1.3 本研究の目的と内容

以上のように、スピングロスオーバー錯塩 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 、 $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 、および $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ は詳しく研究されているが、よく解っていない点も多い。特に我々は、既に行われた測定の中で、スピン転移だけでは説明できない明確な温度変化を唯一示している、陽電子寿命測定に注目した [23,24]。

図 4.7(a) の $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の陽電子寿命スペクトルの温度変化をみると、HS 状態と LS 状態での Ps のスピン交換反応の有無によって、o-Ps の寿命が約 130K で急激な変化を示す一方、120K から 170K に温度を上げるにしたがって、再び緩やかな o-Ps 寿命の増加を示している。驚くべきことに、スピン転移を起こさない $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ でも、同じ温度域でステップ状の変化が観測されている (図 4.7(b)参照)。Zn(II)の錯塩でこのような温度に依存する変化の報告は、他の実験手段ではない。

しかし、陽電子消滅法による実験でも、1D-ACAR の場合 [25,26] は、陽電子寿命とは事情が異なっている。4.1.2 の最後に述べたように、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 1D-ACAR は、140 K 以上において、スピン転移に対応する Ps 自己消滅成分の急激な増大が見られるが (図 4.8(a)参照)、o-Ps の寿命が大きく異なる 140 K と 170 K の 1D-ACAR に大きな違いは見られない。また、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の場合も、31 K から 295 K まですべての 1D-ACAR 曲線はほとんど同じ形であり (図 4.8(b)参照)、o-Ps の寿命の温度変化に対応する変化は見られない。

このような、一見矛盾する 2つの陽電子消滅法の実験結果から言えることは以下のことである。

1. $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 1D-ACAR 中の Ps 自己消滅成分が、HS 状態にある温度領域全体で増大していることから、Ps は Fe(II)あるいは Zn(II)イオンに「触れ合う」位置に局在している。
2. $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の陽電子寿命スペクトルの「形状」の緩やかな温度変化が、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ のものと、スピン転移による急激な変化を除いて、たいへん似ている。よって、 $R\bar{3}$ 構造をとる温度領域では Ps は両錯塩中の同等なサイトに局在していると想像できる。

そこで、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の Ps の振る舞いをさらに詳しく調べ、o-Ps の寿命の緩やかな変化の原因を探ることによって、Fe(II)のスピン転移に直接関わる情

報が得られる可能性がある。

本研究では、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ の2D-ACARを測定した。2D-ACARは1D-ACARよりも運動量密度分布に対する積分が1つ少ないので、以前の1D-ACARでは観測できなかった、o- Ps 寿命の緩やかな変化に対応する運動量分布の変化を検出できる可能性がある。実際、次節以降で述べるように、 Ps の運動量分布の温度変化を初めて観測した。

$\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Zn}(\text{II})$ の2種類の錯塩のうち、 $\text{Zn}(\text{II})$ の錯塩について2D-ACARを特に詳しく解析する。 $\text{Zn}(\text{II})$ の錯塩はスピン転移による影響がないため、o- Ps の寿命の緩やかな変化のみに注目できるからである。また、上で述べたように、 $\text{Zn}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{II})$ の錯塩中の Ps の状況は、 $R\bar{3}$ 構造をとる温度では全く同じと考えられるので、 $\text{Zn}(\text{II})$ の錯塩を調べることは、スピントロスオーバー錯塩 $\text{Fe}(\text{II})$ について調べることになっている。

以下では、測定結果をまとめ、2D-ACARによって初めて見つかった Ps の運動量分布の温度変化を、1D-ACARと寿命測定とすべて矛盾なく説明する。さらに、得られた結果を総合的に判断して、未だ他の測定法では見つかっていない局所的な構造変化が起きている可能性を指摘するに至ったので、それについて議論する。

4.2 実験

4.2.1 測定条件

測定は、第2章で述べた2D-ACAR装置で行った[27]。六方晶系の結晶のa軸に垂直な方向への、運動量分布の2次元射影を測定した。試料の大きさによる効果も含めた運動量分解能は、c軸に平行な方向は $0.9 \times 10^{-3} mc$ 、c軸に垂直な方向は $1.2 \times 10^{-3} mc$ である。陽電子線源 ^{22}Na の強度は約25mCiである。線源と試料の距離は約10mmで、線源からの陽電子は電磁石による磁場で収束させた。

単結晶の $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Zn}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ は、ハンガリーEötvös大(Vértesグループ)から送られたものである。作成方法の詳細は文献[28]にある。大きな単結晶は、ニトロメタンを溶媒にして再結晶化して得られる。単結晶は無色の六角形の板状で、厚さ(c軸方向)約1mmである。これをa軸方向に沿って長さ $\sim 6\text{mm}$ 、幅 $\sim 2\text{mm}$ に切って、2D-ACAR用の試料とした。試料の温度は、ヘリウム冷凍機で冷却しつつ、タングステンヒーターに流す電流を制御して行った。温度制御の誤差は $\sim 0.5\text{K}$ である。

4.2.2 2D-ACARの測定結果とその異质性

測定は、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ に対しては、290 K、145 K、30 K、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ に対しては、290 K、145 Kで行った。これらはすべて、 $R\bar{3}$ 構造をとっている。低温(30 K)での $\text{Fe}(\text{II})$ の錯塩は、構造が $R\bar{3}$ ではなく $P\bar{1}$ なので、他のデータとの比較が難しく、本研究では扱わない。

$[\text{Zn}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ の2D-ACARの結果を図4.9に示す：(a) o- Ps の寿命が長い290 K、(b) o- Ps の寿命が変化している145 K、(c) o- Ps の寿命が短い30 K(図4.7(b)参照)。ここで、 p_{\parallel} 、 p_{\perp} はそれぞれc軸方向、c軸とa軸に垂直な方向の運動量を表す。データの総カウント数は、それぞれ 8×10^8 、 5×10^8 、 5×10^8 である。2D-ACARのピーク部分が、30 K、145 K、290 Kの順に温度を上げるにつれて、鋭く変化していく様子がわかる。

このような変化は、以前の1D-ACARの結果[25,26]と矛盾しているように思える。しかし、注意してみると矛盾していない。それは、1D-ACARの測定が、実は、c軸方向の運動量分布のみであったためである。図4.9の2D-ACARを p_{\perp} に関して積分すると以前と同じ方向の1D-ACARが得られるが、その結果、やはり、はっきりとした温度依存性は見えなかった。このことは、本研究と以前の1D-ACARの実験がコンシステントであることに加えて、c軸に垂直な方向にのみ運動量分布が温度変化していることを意味する。

1D-ACAR で c 軸方向の運動量分布しかの測定されていなかったのは、その装置の幾何学的な配置のせいである。1D-ACAR では、試料がスリットの長さ方向 (図 1.3 の y 方向) に長い必要がある。(原理的には短くてもよいが、十分な計数率を得るにはある程度長くなくてはならない。) しかし、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ と $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ は共に、a, b 軸が張る面 (c 軸に垂直な面) にそって劈開するので、c 軸方向に長い試料ができない (1mm 程度)。よって、1D-ACAR 測定では c 軸方向以外の方向の運動量分布を測定するのは難しい。

図 4.10 に $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 2D-ACAR の異方性を示す。290 K での異方性は、30 K での異方性を 90° 回転したようなもので、両者は明らかに異なっている。ただし、290 K の異方性のピークは 30 K のそれに比べて、お互い接近している。また、145 K の異方性は、30 K と 290 K の異方性を混ぜたような形をしている。

図 4.11 に (a) 290 K と (b) 145 K における $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 2D-ACAR を示す。また、図 4.12 にそれらの異方性を示す。同じ温度における Zn(II) の錯塩の異方性と比べると、両者の形状は大変よく似ていることがわかる。

以上の測定は、数個の異なる試料で試みた。異方性の強度には、ぼらつきがあったものの、その形状は同じになった。強度のぼらつきは、試料による Ps 生成率の若干の違いや、陽電子線や試料温度の変化等が原因で生じた欠陥による Ps 生成率の変化によるものと考えられる。しかし、このことは、Ps の運動量分布の形に注目するに後の解析や議論には影響しない。

4.2.3 ポジトロニウムの運動量分布

観測した 2D-ACAR の温度変化は、 σ -Ps 寿命の変化に対応したものと考えることができる。2D-ACAR 全体から、Ps の運動量分布を取り出し、このことを確かめるために、1.3.3 で説明した Ps の「磁気クエンチング効果」を用いた [29]。すなわち、ACAR には、(i) Ps の自己消滅成分、(ii) Ps のピックアップ消滅による成分、(iii) 陽電子が Ps を作らずに直接固体中の電子と消滅した成分、の 3 成分が混ざっているが、Ps の運動量分布を反映する (i) の割合 (および、それと相補的な (ii) の割合) が磁場に依存することを利用して、以下のようにして (ii) と (iii) を取り除いた。

まず、(ii) と (iii) が同じ 2D-ACAR をもつと仮定する。この仮定は、両者が共に、主に結晶電子の運動量分布を反映していることから妥当である。一方、(i) はこれらに比べてかなり狭い運動量分布を持っている。($[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ や $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の場合、(ii)、(iii) の分布が $\text{FWHM} \sim 10 \times 10^{-3} mc$ 程度であるのに対して、(i) の分布は $\text{FWHM} \sim 3 \times 10^{-3} mc$ 程度である。) そこで、異なる磁場 B_1 と B_2 における、それぞれの 2D-ACAR

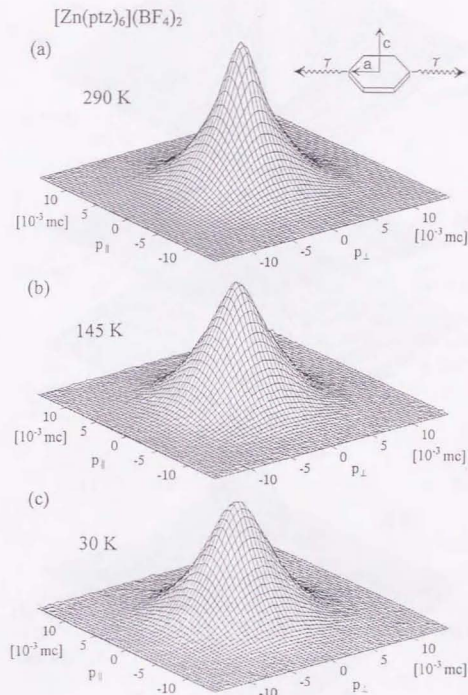


図 4.9 : $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 2D-ACAR.

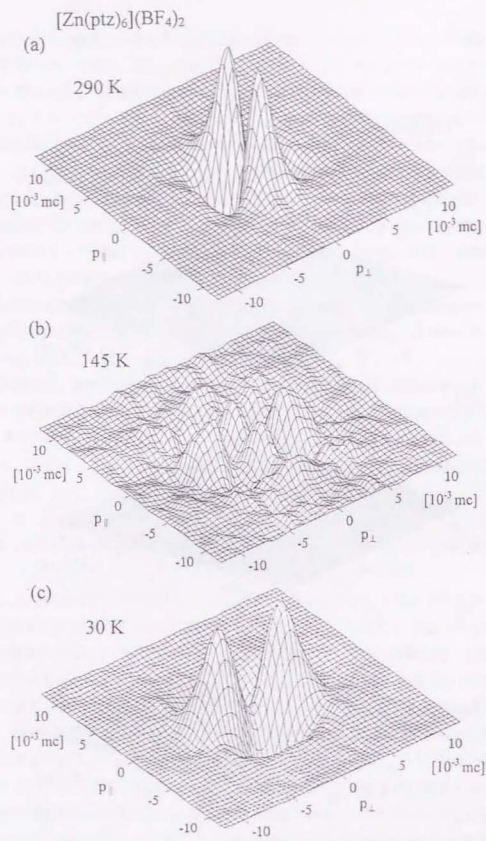


図 4.10 : $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 2D-ACAR の異方性。

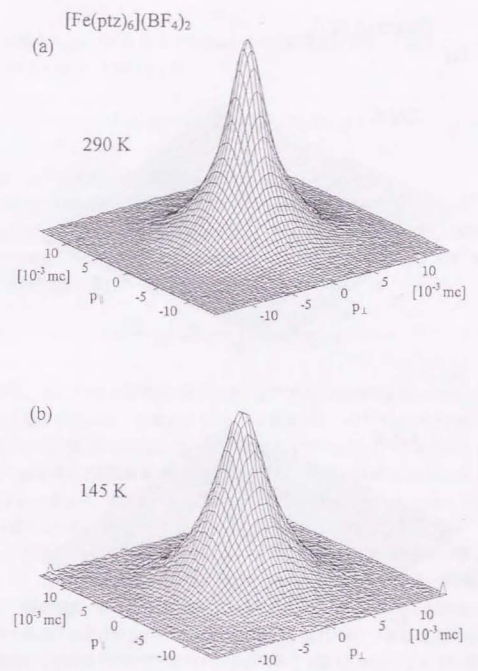


図 4.11 : $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の 2D-ACAR。

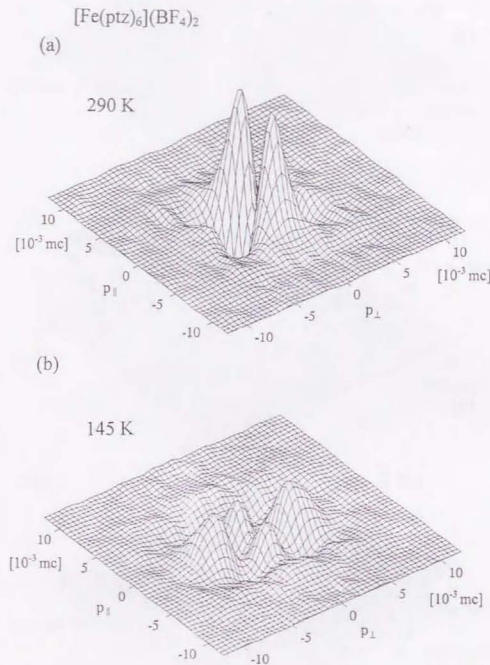


図 4.12: [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ の 2D-ACAR の異方性。

スペクトル $N_{B_1}(p_x, p_y)$ 、 $N_{B_2}(p_x, p_y)$ の比

$$R(p_x, p_y) = N_{B_1}(p_x, p_y) / N_{B_2}(p_x, p_y) \quad (4.2)$$

は、(i) の寄与が (ii)、(iii) に比べて十分に小さい運動量領域では、一定値 ($= \xi$) になる。こうして決まった ξ を用いて、差

$$M(p_x, p_y) = N_{B_1}(p_x, p_y) - \xi N_{B_2}(p_x, p_y) \quad (4.3)$$

をとると、 $M(p_x, p_y)$ が Ps の運動量分布になる。

具体的に ξ の値を決めるときは、(4.2) 式はそのまま用いない。 $q = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ が大きいところでは、2D-ACAR の検出効率が低く、 $N_{B_1}(p_x, p_y)$ 、 $N_{B_2}(p_x, p_y)$ の誤差が大きくなってしまふからである (図 2.20 を参照)。そこで、半径 $q = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ 上の分布の平均 $N_{B_1}^{average}(q)$ 、 $N_{B_2}^{average}(q)$ の比

$$R^{average}(q) = N_{B_1}^{average}(q) / N_{B_2}^{average}(q) \quad (4.4)$$

で代用する。2D-ACAR の異方性が強いとき、 $R^{average}(q)$ は物理的意味に重要性を持たないが、この場合も Ps の自己消滅成分 (i) がない領域では、 $R^{average}(q)$ が一定値 ($= \xi$) になる。図 4.13 に [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ の 30 K の場合の $R^{average}(q)$ を示す。 $q = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2} > 6 \times 10^{-3} mc$ を満たす運動量領域で、 $R^{average}(q)$ はたしかに一定値になっている。 [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ の場合は、他のすべての温度に対しても、 $q > 6 \times 10^{-3} mc$ を満たす運動量領域で一定値になった。

この ξ の値を用いて得られた 30 K と 290 K における Ps の運動量分布を図 4.14 に示す。ここで、 $B_1 = 1.35 T$ 、 $B_2 = -0.53 T$ にした。磁場の符号は、その方向が陽電子の入射方向と同じ場合が正、反対の場合が負を意味する。 B_2 をゼロにしなかった最大の理由は、陽電子線を試料へ収束させるためであるが、負の値にしたのは、入射陽電子が進行方向にスピン偏極しているために磁場の効果が非対称である (図 1.6 参照) ことを利用して、注目する小さい運動量領域での 2D-ACAR の差をなるべく大きくするためである。

図 4.14 から、c 軸に垂直方向の Ps の並進運動量分布は、30 K よりも 290 K の方が狭くなっていることがわかる。一方、c 軸に平行な方向の運動量分布は変化していない。このため、c 軸方向の運動量分布しか測定していなかった以前の 1D-ACAR 測定では、温度変化が観測できなかったのである。また、このような Ps の運動量分布の特徴は、2D-ACAR

全体の異方性 (図 4.10) も説明する。

Ps の質量中心の空間分布の幅 (FWHM) は、不確定性原理から簡単に見積もることができる [30]。いま、運動量分布が、幅 (FWHM) $W (10^{-3} mc^2)$ の Gaussian とすると、空間分布も Gaussian であり、その幅 (FWHM) $L (\text{Å})$ は、

$$L = 10.7 / W \quad (4.5)$$

で与えられる。[Zn(ptz)₆](BF₄)₂ 中の Ps の空間分布は、室温では c 軸に垂直な方向 ($\Delta_{\perp} = 4.0 \text{ Å}$) が、c 軸方向 ($\Delta_{\parallel} = 3.3 \text{ Å}$) よりも幅が広い。一方、30 K では、c 軸方向の空間分布が室温と変わらない ($\Delta_{\parallel} = 3.3 \text{ Å}$) のに対して、c 軸に垂直方向は、逆に狭く ($\Delta_{\perp} = 2.7 \text{ Å}$) なっている。よって、Ps が局在している空間の形が、高温側で c 軸に垂直方向に長く伸びていることがわかる。

[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ に対して、磁気クエンチング効果を用いて同じように Ps の運動量分布のみを取り出すことは難しい。これは、Fe(II) が HS 状態にあるために、Ps と 3d 対電子がスピン交換反応を起こすためである。すなわち、オルソ・パラ変換クエンチング効果が、磁気クエンチング効果と競合して、Ps の 2 光子自己消滅強度の磁場による変化をほとんどなくしてしまうからである [31]。実際、HS 状態の [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ の 2D-ACAR に、磁場強度依存性はほとんど観測できなかった。

しかし、図 4.10 と図 4.12 を比べてわかるように、2D-ACAR の異方性が [Zn(ptz)₆](BF₄)₂ の場合と同じであることから、Ps は両錯塩中の同等なサイトに局在していること、その空間分布が同じように温度変化していると考えられることができる。このことは、4.1.3 で述べたように、[Zn(ptz)₆](BF₄)₂ 中の o-Ps の寿命スペクトルの「形状」の緩やかな温度変化が、[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ のものと、スピン転移による急激な変化を除いて、たいへん似ていることに対応している (図 4.7 参照)。

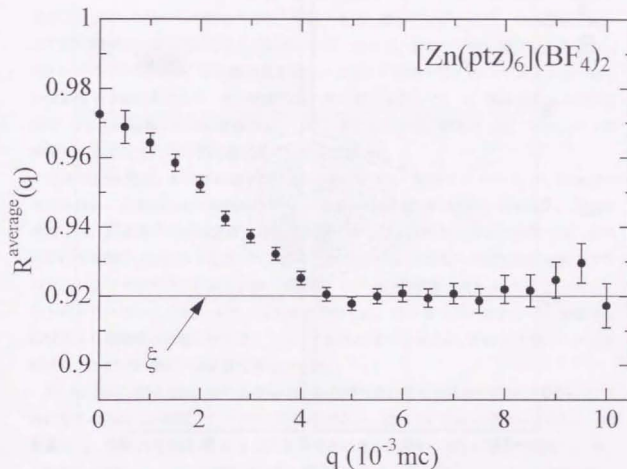


図 4.13: 異なる磁場強度の 2D-ACAR スペクトルの比 $R^{\text{average}}(q)$ ($= N_{\text{H}}^{\text{average}}(q) / N_{\text{L}}^{\text{average}}(q)$)。 $q = (p_{\parallel}^2 + p_{\perp}^2)^{1/2} > 6 \times 10^{-3} mc$ を満たす運動量領域で、 $R^{\text{average}}(q)$ は一定値になっている。ただし、 $B_1 = 1.35 \text{ T}$ 、 $B_2 = -0.53 \text{ T}$ である。

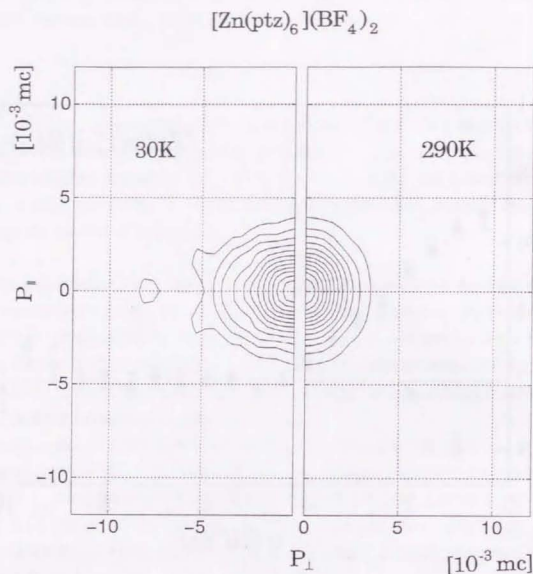


図 4.14: 磁気クエンチング効果を用いて 2D-ACAR から得られた、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の Ps の運動量分布。

4.3 議論

4.3.1 オルソポジトロニウム寿命の温度変化の解釈

他の測定法では顕著な変化が見られていない、120 K から 170 K にわたる広い温度領域での、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ および $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の o-Ps の寿命変化の直接の原因は、局在した Ps の空間分布の変化であると結論できる。高温側では、Ps が c 軸に垂直方向により広い領域に分布していることがわかったが、これは、陽電子寿命の測定で、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の Ps の寿命が、高温側で長くなることをよく説明する。Ps は、自分自身の電子が結晶電子と避けあうため、電子密度の低い原子間に局在している。局在領域が広がれば、通常、Ps と結晶電子の波動関数の重なりは小さくなるので、結果として、ピックオフ消滅率が小さくなり、o-Ps の寿命は長くなるからである。

以前 Vértés 等は、低温では原子間に「トラップ」されて局在していた Ps が、高温側では「非局在」状態になると解釈していたが [24]、それは誤りである。なぜなら、非局在状態では、結晶電子の波動関数との重なりが一般に大きいので、彼らの解釈では、o-Ps 寿命は高温側で、逆に小さくなってしまふ。例えば、Ps が局在-非局在転移を起こすアルカリハライド中では、非局在状態 (高温側) の方が局在状態よりも o-Ps の寿命が短いことが知られている [32]。また、非局在状態ならば、第 3 章で述べたように、逆格子点に対応する運動量の位置にサテライトピークがあるはずであるが、そのようなピークは本研究の 2D-ACAR 測定では観測できなかった。

1D-ACAR の測定では、このような Ps の空間分布の変化が観測できなかったのは、c 軸に平行な方向しか測定していなかったからである。図 4.14 をみて明らかなように、運動量の p_1 方向の分布は 30 K と 290 K で変化は見られない。2D-ACAR の測定で、 p_1 方向だけでなく、 p_2 方向の運動量分布も同時に測定したことによって、Ps の空間分布の変化が初めて明らかになった。

4.3.2 錯塩の構造変化

本研究で観測した $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ および $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 中の Ps の空間分布の変化は、今までに見つかっていない新しい構造変化の証拠である可能性が高い。上記の解析から解ったことは、(i) Ps は Fe(II) あるいは Zn(II) イオンのすぐそばに局在しており、(ii) その c 軸に垂直方向の空間分布が高温側で広がるといふことである。このことから、おそらく、Ps は中心金属イオンと配位子 ptz と BF_4 に囲まれた空間に局在しており (図 4.6 参

照)、構造変化は、温度が 120 K から 170 K に上がるにつれて、 BF_4 がわずかに中心金属イオンから離れる方に移動するものではないかと考えられる。このような構造変化は、空間群 $R\bar{3}$ を変化させるものではなく、パウダーによる X 線回折実験 [15] の結果と矛盾しない。

さらに、この構造変化がスピングロスオーバー転移のトリガーである可能性がある。スピン転移の機構については、すでに多くの研究が行われているが、実は、スピン転移のトリガーとなる構造変化は未だ見つかっていない。スピン転移は、基本的にはエントロピーの効果で起きることは前に述べたが、結晶の場合、 Fe(II) イオンと配位子 ptz の距離を変えようとするもの、すなわち、準位の分裂 Δ に変化を与える何らかの構造変化が、スピン転移の “driving force” である。4.1.2 で述べたように、温度による $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ 転移は、 $R\bar{3}$ から $P\bar{1}$ への空間群の変化をとまなう構造変化を引き起こす [13]。しかし、急冷によって $R\bar{3}$ のまま LS 状態になるという実験事実は [14, 15]、この構造転移がスピン転移のために必要なのではなく、逆にスピン転移によって引き起こされていることを意味している。

上に提唱した構造変化は、高温域で BF_4 が錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_2]$ から離れることで Δ を小さくし、スピン転移を引き起こしていると考えられる。また、 $o\text{-Ps}$ の寿命で変化が起き始める 120 K は、まさにスピン転移温度の直下であることも、スピン転移のトリガーとしての可能性を高めている。

陽電子消滅による実験以外では、このようなはっきりとした証拠はつかめていないが、幾つかの「異常」が報告されている。 Zn(II) の錯塩の NMR 測定 [19] では、ちょうど $o\text{-Ps}$ の寿命が変化している温度領域で、 T_1 値が、 ptz 中の methylene Group の回転に対応する深い谷を示した。この回転によって、 BF_4 が中心の金属イオンから離れる方向に押し出されるとも考えられる。

また、 $[\text{Fe}(\text{ptz})_2](\text{BF}_4)_2$ の錯塩の、単結晶 4 軸 X 線回折の実験 [16] では、温度を室温からスピン転移温度の 130 K に下げて測定しようとする、3 回対称の回折スポットの強度がばらつきはじめ、転移温度まであと数十 K ほどに下げると、回折ピークが消えてしまふと報告している。この現象の原因についての説明はされていないが、本研究で提唱する新しい構造変化に関係していると思われる。

以上の議論は、 Ps が “passive” なプローブであることを前提としている。すなわち、 Ps が錯塩中に存在することによって、錯塩の構造が変わるようなことはないかと仮定している。しかし、今のところ、この仮定が正しいという完全な証拠はない。本研究で捉えた Ps 状態の変化が、真の局所的な構造変化に対応することを確かめるには、他の測定法で

も確認する必要がある。そこで現在、 $[\text{Zn}(\text{ptz})_2](\text{BF}_4)_2$ の単結晶の詳細な X 線回折実験を計画している。

参考文献

- [1] H. A. Goodwin : *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 293.
[2] P. Gütlich : in *Structure and Bonding*, **44** (Springer-Verlag, 1981) p.83.
[3] 上村、菅野、田辺 : 配位子場理論とその応用 (裳華房, 1969)
[4] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser : *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1.
[5] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering : *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2174.
[6] 小島憲道 : 応用物理 **63** (1994) 277.
[7] E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering and P. Gütlich : *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2074.
[8] A. Hauser : *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 2741.
[9] A. Hauser : *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 543.
[10] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering : *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4245.
[11] A. Hauser, A. Vef and P. Adler : *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8710.
[12] A. Hauser : *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 65.
[13] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich and K. Knorr : *J. Appl. Crystallogr.* **23** (1990) 151.
[14] A. Ozarowski and B. R. McGarvey : *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2262.
[15] J. Jung, F. Bruchhäuser, R. Feile, H. Spiering and P. Gütlich : *Z. Phys. B* **100** (1996) 523.
[16] L. Wiehl : *Acta Crystallogr. Struct. Sci. B* **49** (1993) 289.
[17] J. Jung, F. Bruchhäuser, R. Feile, H. Spiering and P. Gütlich : *Z. Phys. B* **100** (1996) 517.
[18] J. Jęftic, H. Romstedt and A. Hauser : *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 1743.
[19] M. Bokor, T. Marek and K. Tompa : *J. Mag. Res. A* **122** (1996) 157.
[20] A. Hauser : *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 173.
[21] J. Jung, H. Spiering, Z. Yu and P. Gütlich : *Hyperfine Interact* **95** (1995) 107.
[22] R. Jacobi : Ph.D. thesis, Johannes-Gutenberg-University, Mainz (1990)
[23] A. Vértes, K. Suvégh and P. Gütlich : *Mater. Sci. Forum.* **105-110** (1992) 865.
[24] A. Vértes, K. Suvégh, R. Hinek and P. Gütlich : *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 1269.
[25] H. Saito, Y. Nagai, T. Hyodo, K. Suvégh and A. Vértes : *Mater. Sci. Forum.* **175-**

178 (1995) 765.

- [26] H. Saito, Y. Nagai, T. Hyodo, K. Suvégh and A. Vértes : *J. Phys. Soc. Japan* **37** (1998) 111.
[27] Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata, Y. Nagashima, T. Hyodo, H. Uchida and T. Omura : *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **378** (1996) 629.
[28] P. L. Franke, J. G. Haasnoot and A. P. Zuur : *Inorg. Chem. Acta.* **59** (1982) 5.
[29] Y. Nagashima and T. Hyodo : *Phys. Rev. B* **41** (1990) 3937.
[30] M. Dupasquier : in *Advances with Positron Spectroscopy of Solids and Surfaces*, ed. A. Dupasquier, A. P. Mills, Jr. (IOS Press, 1995)
[31] A. P. Mills, Jr. : *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 2646.
[32] T. Hyodo and A. T. Stewart : *Phys. Rev. B* **29** (1984) 4164.

第5章 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導とご協力を頂きましたことを、ここに深く感謝いたします。

兵頭俊夫教授には、研究全体の見通しを与えて頂き、実験から論文作成に至るまで、あらゆる点でご指導頂きました。ここに感謝の意を表します。長嶋泰之助手、齋藤晴雄助手には、実験の遂行にともなう様々な煩雑な作業を、快く手伝って頂きました。また、実験や理論計算の解釈等の議論にも加わって頂きました。ここに感謝の意を表します。

第2章の新方式の2D-ACARの開発では、浜松ホトニクスの内田博氏、大村知秀氏に、PS-PMTの製作をして頂きました。製作に先立ち、シンチレータ等に関する議論にも加わって頂き、文献も紹介して頂きました。ここに感謝の意を表します。

兵頭研の大学院生だった岩田哲弥氏（現 NTT）には、検出器可動台のモーター制御ボックスの製作をしていただきました。ここに感謝の意を表します。

試料チェンバ、電磁石、検出器可動台の製作は、それぞれ京和真空、TOKIN、神津精機の皆様にお世話になりました。また、様々な資材の調達は、斎藤商店にお世話になりました。そして、試料チェンバ微動機構や陽電子線源遮蔽用の鉛ブロックの加工は、教養学部の工作室の皆様にお世話になりました。ここで感謝の意を表します。

第3章のアルカリハライド中の非局在Psの波動関数の研究では、ロシアのO. V. Boev教授、ベラルーシのI. Bondarev博士、日本大学の久保康則教授に、理論計算についての議論に加わって頂きました。ここに感謝の意を表します。

塚田研の小林伸彦氏には、数値計算のチェックをして頂き、計算プログラムについてもいろいろと教えていただきました。ここで感謝の意を表します。

第4章の非局在Psのスペクトル関数の研究では、静岡大学の碓筈教授、柿元満氏が、東京大学にご在籍中に測定された1D-ACARのデータを、使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

ベラルーシのI. Bondarev博士にはPs-フォノン散乱の理論について、議論に加わって頂きました。ここに感謝の意を表します。

第5章の錯塩 $[\text{Fe}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ および $[\text{Zn}(\text{ptz})_3](\text{BF}_4)_2$ の研究では、試料をハンガリー

Loránd Eötvös 大学の A. Vértes 教授に提供して頂きました。また、陽電子消滅の実験についての議論に加わって頂きました。ここに感謝の意を表します。

東京大学の小島憲道教授、ドイツ Mainz 大学の P. Gutlich 教授には、スピングロスオーバー転移についての議論に加わって頂きました。ここに感謝の意を表します。

兵頭研究室の大学院生の皆様、並びに東京大学教養学部旧物理学教室の皆様からは、暖かい励ましのお言葉を頂きました。ここに感謝の意を表します。

付録 非局在ポジトロニウムの運動量分布とスペクトル関数

A.1 序論

A.1.1 運動量分布とスペクトル関数の関係

第3章では、2D-ACARのPsピーク（メインピークとサテライトピーク）の強度比を測定し、Psの波動関数についての情報を得た。一方、Psピークの形状を調べると、Psバンドや、Ps-フォノン相互作用についての情報、さらに一般的にPsのスペクトル関数の情報を得ることができる。

Psの運動量分布を、第二量子化の表示で書くと、

$$\rho(\vec{k}) = \langle c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \langle T c_{\vec{k}}(u) c_{\vec{k}}^{\dagger} \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} G_{\vec{k}}(u) \quad (\text{A.1})$$

となり、有限温度 Green 関数 $G_{\vec{k}}(u)$ の極限で表すことができる [1]。ここで、 $c_{\vec{k}}$ は Ps の消滅演算子、 T は Wick 積、 $\langle \dots \rangle$ は密度行列に関する対角和である。また、スペクトル関数は、Green 関数を用いて、

$$S_{\vec{k}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{G}_{\vec{k}}(\omega - i\eta) \quad (\text{A.2})$$

で定義される。ここで、 $\tilde{G}_{\vec{k}}$ は Green 関数の Fourier 成分で、

$$G_{\vec{k}}(u) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n u} \tilde{G}_{\vec{k}}(i\omega_n), \quad \omega_n = \frac{2n\pi}{\beta} \quad (n \text{ は整数}), \quad \beta = 1/k_B T \quad (\text{A.3})$$

である。 $u < 0$ のとき、

$$G_{\vec{k}}(u) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{\vec{k}}(\omega) \frac{e^{-\omega u}}{e^{\beta\omega} - 1} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (\text{A.4})$$

が成り立つので、Psの運動量分布は、スペクトル関数を Bose 分布の重みをつけてエネルギー

ギー積分したものの、すなわち、

$$\rho(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S_{\vec{k}}(\omega) d\omega}{e^{\beta\omega} - 1} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (\text{A.5})$$

と表すことができる [2]。そこで、ACAR 測定によって、Ps ピークの形状を調べることにより、スペクトル関数を運動量の側面から観測することができる。

A.1.2 これまでの研究

いま、Ps のダンピングを無視するという、最も粗い近似では、スペクトル関数は δ -関数的になり、(A.5)式は Boltzmann 分布で記述できる：

$$\rho(\vec{p}) \propto \exp\left(-\frac{p^2}{2M^*k_B T}\right) \quad (\text{A.6})$$

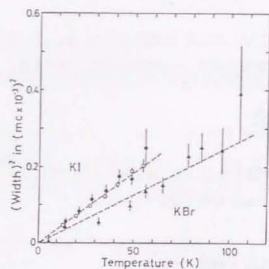
ここで、 M^* は Ps の有効質量である。この近似では、1D-ACAR の Ps ピークの形状は、半値幅が $\sqrt{2 \ln 2} M^* k_B T$ の Gaussian

$$N_{1D}(p_x) \propto \exp\left(-\frac{p_x^2}{2M^*k_B T}\right) \quad (\text{A.7})$$

になる。これまで、非局在 Ps が存在する様々な結晶 …………… 低温中のアルカリハライド [3-5]、水素 [6,7,8]、氷 [9]、フッ化マグネシウム (MgF₂) [10] …………… に対して、Ps ピークの幅の温度依存性が測定され、Ps の有効質量が議論されてきた。

図 A.1 にアルカリハライド [3]、図 A.2 に (a) 水素 [8] と (b) MgF₂ [10] の例を示す。水素、氷、MgF₂ 中の Ps は、アルカリハライドの場合と異なり、数百 K の高温まで (氷の場合は融点近くまで) 非局在状態に居るため [11-13]、広い温度領域で Ps ピークの測定が可能であり、スペクトル関数の詳細な研究には適している。

アルカリハライドの場合は、Ps が非局在状態にある 100 K 以下の温度で、(A.7)式による解析がうまくいっていることが、図 A.1 よりわかる。一方、図 A.2 (a) で注目すべきことは、(A.7)式によって得られる M^* が、約 200 K 以上で温度と共に増加していることである。図 A.2 (b) の場合も同様で、約 200 K より高温で、Ps ピークの幅が破線よりも急速に大きくなっており、見かけの M^* が増加することに対応している。このことは、200



	F	Cl	Br	I
Li	No*			
Na	Yes 1.5 ± 0.2 ^{b)}	Yes 1.37 ± 0.20	Yes 1.9 ± 0.5	Yes —
K	No**	Yes 1.56 ± 0.15 ¹⁰⁾	Yes 1.36 ± 0.15	Yes 1.98 ± 0.10
Rb		Yes 1.9 ± 0.4		
Cs				No**

* 4.5 K, $0.45 \times 10^{-1} mc$ (ref. 7); 12 K, $0.27 \times 10^{-1} mc$ (present work).

** 13 K, $0.27 \times 10^{-1} mc$ (present work).

図 A.1: KI と KBr の Ps ピークの幅の温度依存性と、様々なアルカリハライド中の非局在 Ps の有効質量 (文献 [3]より転載)。

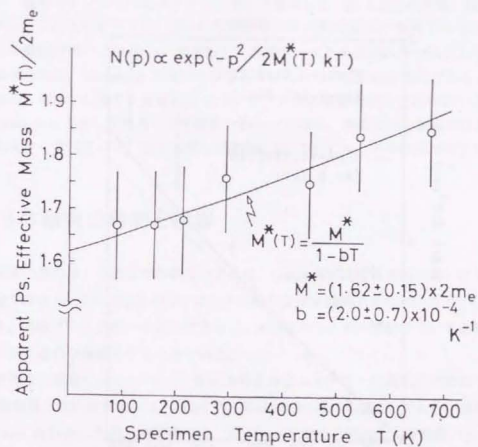


図 A.2 (a): 水晶中の「有効質量」 ((4.7)式の M^*) の温度依存性 (文献 [8]より転載)。

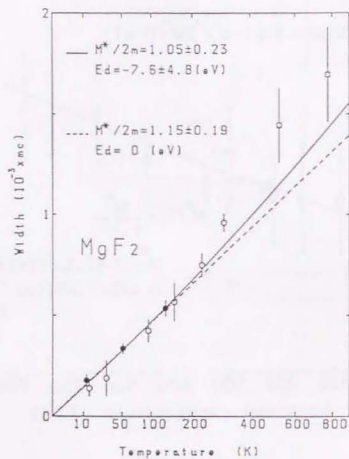


図 A.2 (b) : フッ化マグネシウムの Ps ピークの幅の温度依存性 (文献 [10]より転載)。破線からのずれが、 M^* の温度変化に対応している。

K 以上では (A.6) 式の Boltzmann 分布による近似が破綻し、ダンピングの効果をスペクトル関数に入れる必要性を示している。

そこで、Ikari は、励起子の理論にもとづき、Ps-フォノン相互作用を取り入れ、スペクトル関数を自己エネルギーの最低次の近似で計算し、水晶の Ps ピークの幅の温度依存性を説明した (図 A.2(a)の実線) [8]。また、Kakimoto 等は、 MgF_2 に対して同様の解析を行い、変形ポテンシャルをパラメータとして導入した (図 A.2(b)の実線) [10]。

しかし、これらの研究では、得られた運動量分布 $\rho(\vec{p})$ の表式が複雑であるため、 $\rho(\vec{p})$ を同じ半値幅を持つ Gaussian で近似し、実験データを半値幅のみで解析している。Ps の運動量分布は、Gaussian に近いとは限らず、これらの解析は定量的であるとはいえない。実際、 MgF_2 の場合、室温以上で Ps ピークは高運動量部分に幅の広い尾を引き、Gaussian から大きくずれることが実験でわかっており、高温では半値幅の計算値は実験値から大きくずれている。さらに進んだ議論には、Ps ピークの半値幅だけでは不可能である。

A.1.3 本研究の目的と内容

本研究の目的は、これまでの研究のような、Gaussian による近似を用いた半値幅による議論ではなく、1D-ACAR の Ps ピークの形状を直接議論できるような $N_{1D}(p_x)$ の表式を導き、実験データと比べることによって、Ps のスペクトル関数について運動量分布の側面から定量的な議論をすることである。

本研究での理論も、Ps-フォノン相互作用を自己エネルギーの最低次の近似で取り入れ、Ps の運動量分布の表式までは、Ikari [8]、Kakimoto 等 [10] と同じである。彼等はここで Gaussian 近似をしたが、本研究では、 $N_{1D}(p_x)$ を求める際に行う運動量 (p_1 と p_2) に関する運動量分布の 2 重積分 ((1.6) 式参照) が、スペクトル関数のエネルギー積分 ((4.5) 式参照) の前に、解析的に解けることを見いだした。これにより、比較的簡潔な $N_{1D}(p_x)$ の表式が得られ、直接 Ps ピークの実験データにフィッティングできるようになった。

次節では、Ikari、Kakimoto 等と同様の $\rho(\vec{p})$ の導出も含めて、 $N_{1D}(p_x)$ の導出を述べる。続いて、実際の実験データ (水晶、 MgF_2) に適用し、Ps の有効質量、変形ポテンシャル、拡散定数を評価する。また、 MgF_2 における室温以上での Ps ピークが、急速に広がる原因についても考察する。

A.2 理論

A.2.1 ハミルトニアン

Ps-フォノン相互作用は、励起子-フォノン相互作用と同様に扱うことができる [14,15]。Ps は中性原子であるため、光学フォノンはあまり効かず、音響フォノンのみが重要である。また、格子の変位の発散 (div) に比例するので、縦波のみが関与する。そこで、Hamiltonian は、Ps の有効質量 M^* と変形ポテンシャル E_d を用いて、

$$H = H_0 + H' \quad (\text{A.8})$$

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \quad (\text{A.9})$$

$$H' = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (\text{A.10})$$

$$g_{\mathbf{q}} = i E_d \sqrt{\frac{\hbar q}{2s\rho V}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} \quad (\text{A.11})$$

と書ける。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は Ps の運動エネルギー、 $a_{\mathbf{q}}$ は周波数 $\omega_{\mathbf{q}} (=sq)$ のフォノンの消滅演算子、 s は音速、 ρ は密度、 V は系の体積である。変形ポテンシャルとは、格子が変形して体積変化したときの、Ps のエネルギー変化率のことである。

A.2.2 ポジトロニウムの運動量分布密度

温度 Green 関数の Fourier 成分は、自己エネルギー $\Sigma_{\mathbf{k}}$ を用いて、

$$\tilde{G}_{\mathbf{k}}(\omega - i\eta) = \frac{1}{\omega - i\eta - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu - \Sigma_{\mathbf{k}}(\omega - i\eta)} \quad (\text{A.12})$$

と書ける。 μ は化学ポテンシャルである。(A.2)式より、 $\Sigma_{\mathbf{k}}(\omega - i\eta) = \Delta_{\mathbf{k}}(\omega) - i\Gamma_{\mathbf{k}}(\omega)$ の形に書くと、

$$S_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{2\Gamma_{\mathbf{k}}(\omega)}{(\omega + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Delta_{\mathbf{k}}(\omega))^2 + [\Gamma_{\mathbf{k}}(\omega)]^2} \quad (\text{A.13})$$

となるので、摂動 Hamiltonian (A.10)式に対する自己エネルギーを計算すれば、Ps の運

動量分布密度を導くことができる。

$\Sigma_{\mathbf{k}}$ の最低次の摂動は 2 次で、

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(\omega - i\eta) = \sum_{\mathbf{q}} |g_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{n_{\mathbf{q}+1}}{\omega + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - i\eta} + \frac{n_{\mathbf{q}}}{\omega + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - i\eta} \right) \quad (\text{A.14})$$

となる [16,17]。ここで、 $n_{\mathbf{q}} = [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^{-1}$ はフォノン分布関数である。Ps は結晶中には高々 1 個しかないので、その分布関数は無視した。

自己エネルギーの実部 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は、 $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \ll \omega$ として (A.14) の分母の $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ を無視し、高温近似 $n_{\mathbf{q}+1} \sim n_{\mathbf{q}} \sim k_B T / \hbar s q$ をすると、

$$\Delta_{\mathbf{k}}(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} |g_{\mathbf{q}}|^2 \frac{k_B T}{\hbar s q} \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right) \quad (\text{A.15})$$

となる。ここで、 μ は ω を平行移動するだけなので無視した。

$$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega} d^3 q \quad (\text{A.16})$$

の置き換えをすれば、

$$\Delta_{\mathbf{k}}(\omega) \approx \frac{M^* q_D E_d^2 k_B T}{\pi^2 \hbar^2 s^2 \rho} \left[-1 + \frac{2M^*}{\hbar^2 q_D^2} \left(\omega + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 k^2}{2M^*} \right) \right] \quad (\text{A.17})$$

$$= \Delta_0 + \alpha_1 \omega + \alpha_2 \frac{p^2}{2M^*} \quad (\text{A.18})$$

が得られる [18]。

一方、自己エネルギーの虚部 $\Gamma_{\mathbf{k}}$ (ダンプンギン項) も、同様にして、

$$\Gamma_{\mathbf{k}}(\omega) = \pi \sum_{\mathbf{q}} |g_{\mathbf{q}}|^2 \frac{k_B T}{\hbar s q} \left(\delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) + \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \right) \quad (\text{A.19})$$

$$\approx \frac{E_d^2 M^{*3/2} k_B T}{\sqrt{2} \pi \hbar^3 s^2 \rho} \sqrt{\omega} \quad (\text{A.20})$$

と計算できる [18]。

以上を(A.13)式に代入して、運動量分布密度の表式、

$$\rho(\vec{p}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\beta\omega} - 1} \frac{\Gamma_{\xi}(\omega)}{[(1-\alpha_1)\omega + \mu - \Delta_0 - (1+\alpha_2)p^2/2M^*]^2 + [\Gamma_{\xi}(\omega)]^2} \quad (\text{A.21})$$

を得る。ここで、再びPsが結晶中で高々1個しかないことより、Bose分布 $[e^{\beta\omega} - 1]^{-1}$ をBoltzmann分布 $e^{-\beta\omega}$ で置き換えてよい。また、 $T \sim 10^2$ K、 $M^* \sim 2m_k$ 、 $E_g \sim 10$ eVとすると、 $\alpha_1, \alpha_2 \sim 10^{-6}$ となるので、これらを見捨てる。 $\mu - \Delta_0$ も運動量分布密度の広がりや寄与しないので、見捨てること、最終的に、

$$\rho(\vec{p}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_{\xi}(\omega) e^{-\beta\omega}}{(\omega - p^2/2M^*)^2 + [\Gamma_{\xi}(\omega)]^2} d\omega \quad (\text{A.22})$$

を得る [18]。

A.2.3 1次元角相関曲線

Ikari [8], Kakimoto [10]等は、(A.22)式を同じ半値幅を持つGaussianで近似したが、その必要がないことを以下で示す。

実験で観測するのは、(A.22)式ではなく、その1次元射影、

$$N_{1D}(p_x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\Gamma_{\xi}(\omega) e^{-\beta\omega}}{(\omega - p^2/2M^*)^2 + [\Gamma_{\xi}(\omega)]^2} \quad (\text{A.23})$$

である。ここで、 ω の積分と p_y, p_z の積分の順序を交換し、 ω の積分の下限を $-\infty \rightarrow 0$ にすると、一部は解析的に解けて、

$$N_{1D}(p_x) \propto \int_0^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{\alpha \sqrt{\omega} e^{-\omega/k_B T}}{[\omega - \gamma(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)]^2 + \alpha^2 \omega} \quad (\text{A.24})$$

$$\propto \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dq \frac{q y^2 e^{-\omega/k_B T}}{[y^2 - \gamma q^2 - \gamma p_x^2]^2 + \alpha^2 y^2}, \quad \omega = y^2, \quad q^2 = p_y^2 + p_z^2 \quad (\text{A.25})$$

$$\propto \int_0^{\infty} dy y e^{-y^2/k_B T} \left[\frac{\pi}{2} + \arctan \left(\frac{y^2 - \gamma p_x^2}{\alpha y} \right) \right] \quad (\text{A.26})$$

$$\alpha = \frac{E_g^2 M^{*3/2} k_B T}{\sqrt{2\pi} \hbar^3 \rho}, \quad \gamma = \frac{1}{2M^*} \quad (\text{A.27})$$

となる。(A.26)式は積分1つと、2つのパラメータ M^*, E_g しか含んでいないので、これを直接、実験データに非線形最小二乗フィッティングを行うことが可能である。

なお、Psは原子内部に入りにくいことから、 E_g の符号は負であると考えられる。

A.2.4 ポジトロニウムの拡散定数

自己エネルギーの虚部 Γ_{ξ} は、Psのフォノン散乱によるエネルギー単位の広がりに対応している。よって、不確定性原理より、

$$\hbar \Gamma_{\xi}(k_B T) \quad (\text{A.28})$$

は典型的な緩和時間を与える。そこで、温度 T におけるPsの拡散定数 D は、

$$D \sim \hbar \Gamma_{\xi}^{-1}(k_B T) k_B T / M^* \quad (\text{A.29})$$

によって評価できる。(A.20)式を代入すると、 D は $T^{-1/2}$ に比例することがわかる。

A.3 実験データへの適用

水晶と MgF_2 の 1D-ACAR データに、(A.26)式の適用を行った。

1D-ACAR データは、以前に測定されたものを用いた。水晶に対しては、運動量分解能が $\text{FWHM}=0.38 \times 10^{-3} \text{mc}$ で、88 K から 701 K の広い温度領域にわたっている [7]。また、 MgF_2 に対しては、運動量分解能が $\text{FWHM}=0.30 \times 10^{-3} \text{mc}$ で、14 K から 573 K まで測定されている [19]。入射陽電子によって結晶中に生成される格子欠陥の影響をなくするため、各温度で、測定の前に 500°C にアニールしている。

図 A.3 に MgF_2 の 1D-ACAR 曲線を示す。1D-ACAR には、Ps ピーク以外の (幅の広い) 成分があるので、それを取り除かなくてはならない。まず、最低温 (14 K) のデータについて、鋭い Ps ピークを除いた部分を、4つの Gaussian の重ね合わせで近似して、幅の広い成分の形を決めた。図 A.3 の実線がこうして決定した幅の広い成分を示す。これを、すべての温度の 1D-ACAR データに共通の形として 1D-ACAR から差し引き、Ps ピーク成分だけを取り出した。水晶についても同様である。得られた Ps ピークを図 A.4 に示す (a)水晶、(b) MgF_2 。

まず、水晶のデータに対して、 M^* と E_g の値をすべての温度に共通にして、(A.26)式をフィッティングした。 $s=5720 \text{ m/s}$ 、 $\rho=2.65 \text{ g/cm}^3$ を用いた [20]。図 A.4 (a) の実線がその結果を示す。2つのパラメータだけを用いて、すべての温度でよく実験による Ps ピークの形状を再現している。得られた有効質量、変形ポテンシャルの値は、それぞれ $M^*/2m_e=1.54 \pm 0.08$ 、 $E_g=3.6 \pm 0.7 \text{ eV}$ である。また、(A.29)式にこれらの値を代入して得られた拡散定数の温度依存性を図 A.5 に示す。300 K での値は、 $D \sim 1.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。

次に、同様の解析を MgF_2 に対しても試みた。しかし、水晶の場合と異なって、すべての温度で共通の M^* と E_g の値を使ってフィッティングすることはできなかった。そこで、まず 14 K から 149 K の低温の4つのデータに対して、フィッティングを行った。 $s=7000 \text{ m/s}$ [18]、 $\rho=3.148 \text{ g/cm}^3$ [16] を用いた。その結果、これらの温度においては、図 A.4(b) の実線が示すように実験をよく再現している。得られた有効質量、変形ポテンシャルの値は、それぞれ $M^*/2m_e=1.10 \pm 0.01$ 、 $E_g=7.60 \pm 0.09 \text{ eV}$ である。

この値を用いて、さらに高温での (A.26)式をあてはめると、図 A.4(b) の破線のようになる。室温以上で急速に Ps ピークが広がる様子が説明できていない。そこで、 $M^*/2m_e$ を 1.10 で固定して、各温度に対して E_g をパラメータとしてフィッティングを試みた。図 A.4(b) の 200 K 以上に対する実線が示すように、幅の広い Ps ピークの形はうまく再現できた。各温度における E_g は、図 A.6 に示すように 200 K から 400 K にかけて 15eV 程度まで大きくなり、それ以上の温度では一定になっているようである。200 K 以上で、こうして求めた温度依存する E_g の値を採用し、149 K 以下に対しては $E_g=7.60 \text{ eV}$ を用いて、(A.29)式により拡散定数を求めると、図 A.7 (黒丸) のようになった。

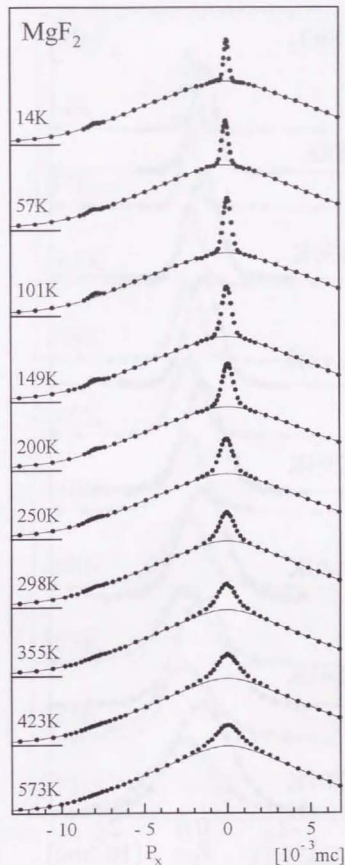


図 A.3 : MgF_2 の 1D-ACAR 曲線の温度依存性。

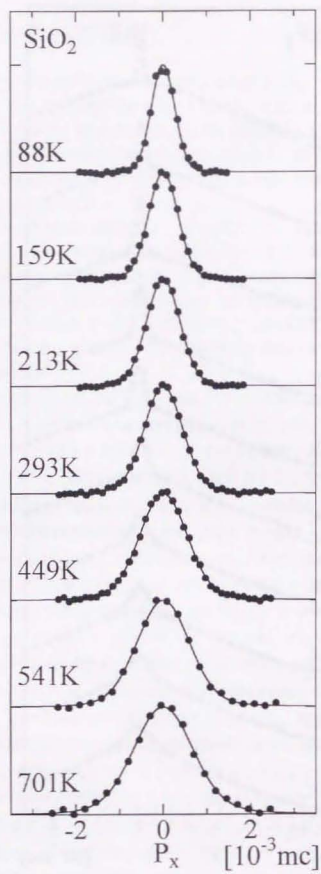


図 A.4 (a) : 水晶の Ps ピークの温度依存性。

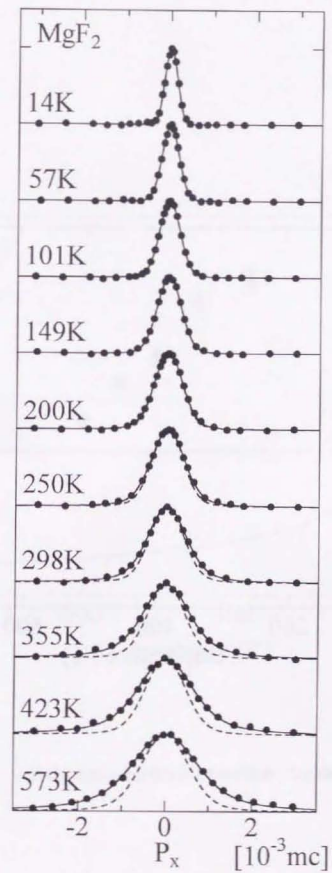


図 A.4 (b) : MgF₂ の Ps ピークの温度依存性。

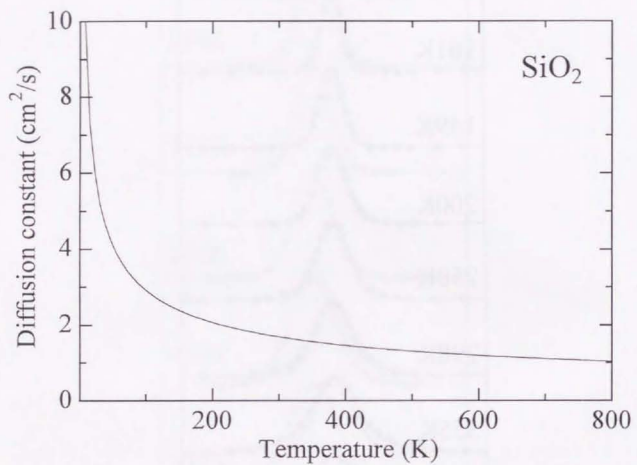


図 A.5 : 水晶中の Ps の拡散定数の温度依存性。

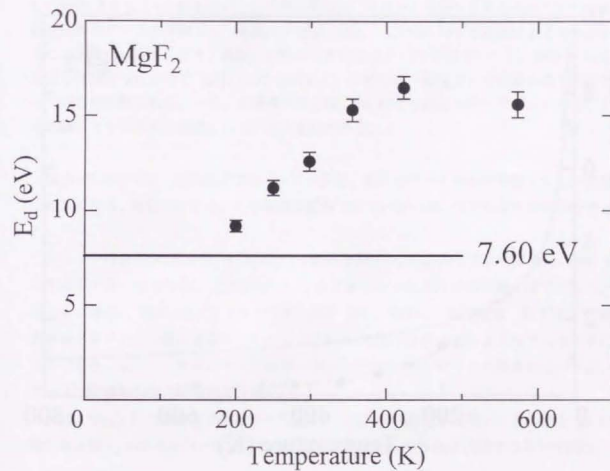


図 A.6 : MgF_2 中の Ps の変形ポテンシャルの見かけ上の温度変化。

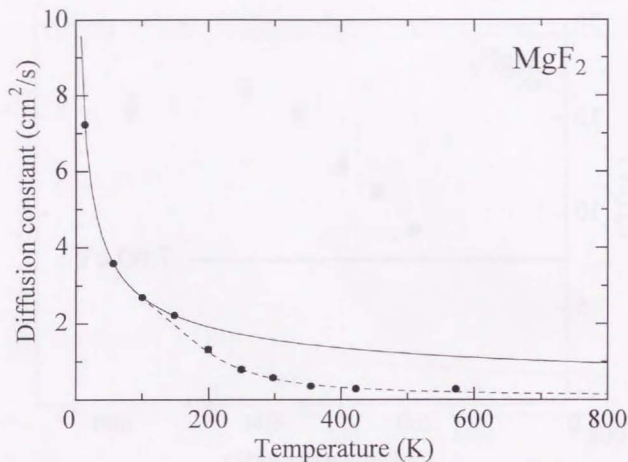


図 A.7: MgF₂ 中の Ps の拡散定数の温度依存性。

A.4 議論

まず、水晶体で広い温度領域で非常によく実験を再現していることは、この解析法の妥当性を示している。

水晶体の拡散定数は、本研究以外の方法では、低速陽電子ビームを用いて測定されている。Sferlazzo 等 [21,22] は、表面からの Ps の放出率の、入射陽電子エネルギー依存性を測定することによって、室温での値 0.07 cm²/s を得た。これは、本研究の 300 K における値 1.7 cm²/s よりも 1~2 桁小さい。この差の原因は、今のところはっきりわかっていないが、低速陽電子ビームの実験では、水晶体内で完全に熱化していない Ps の放出による寄与があることが考えられる。また、表面に拡散してきた陽電子 (Ps ではない) も、表面で Ps を形成して放出されるので [23]、0.07 cm²/s という値には「陽電子」の拡散の寄与が混ざっている可能性がある。一方、本研究の場合は、88 K より低温のデータがないため、Γ を実際よりも大きめに見積もっている可能性がある。

MgF₂ に対しては、室温以上での Ps ピークが、低温のデータからの予想よりも、急速に幅広くなる。現在のところ、この原因を説明できていないが、以下のような考察を行った。

フォノンの分散が、大きな q に対して、線形な関係 $\omega_q = sq$ からずれてくると、音速 s の平均が小さくなるため、(A.27) 式より E_d が大きくなったように振る舞いはずである。図 A.8 に水晶体と MgF₂ のフォノンの分散を示す [24]。確かに、室温程度 (数 THz) で縦波音響フォノンの分散は直線からずれてくるが、水晶体の方が MgF₂ よりもずれは大きいようである。よって、水晶体には見られない MgF₂ における Ps ピークの異常な広がり、フォノンの分散からでは説明できない。

次に、MgF₂ 中に熱励起で生成する欠陥による散乱の可能性を考察する。欠陥と Ps の散乱断面積 σ_d がエネルギー依存しないとして、欠陥による散乱に起因する緩和時間は、

$$\tau_d = \frac{1}{n_d \sigma_d v_{th}} \quad (\text{A.30})$$

$$v_{th} = \sqrt{3k_B T / M^*}, \quad n_d = \exp(-E_v / k_B T) / \Omega \quad (\text{A.31})$$

と書ける [25]。ここで、 v_{th} は Ps の熱速度で、 n_d は単位体積あたりの欠陥数、 E_v は欠陥生成のエネルギー、 Ω は 1 原子の占める体積である。フォノンとの散乱による緩和 $\tau_{ph} = \hbar \Gamma^{-1}$ と、欠陥による緩和をあわせて

$$\tau_{tot} = (\tau_{ph}^{-1} + \tau_{conf}^{-1})^{-1} \quad (A.31)$$

が、真の緩和時間を与えるので、欠陥による散乱の効果を入れた拡散定数は、

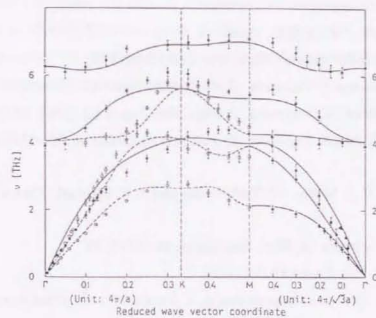
$$D \sim \frac{\hbar \Gamma_{\xi}^{-1} (k_B T) k_B T}{M^*} \times \frac{\tau_{conf}}{\tau_{ph} + \tau_{conf}} \quad (A.32)$$

となる。図 A.7 の実線は、低温のデータから求めた、 $M^*/2m_0 = 1.10$ と $E_d = 7.6$ eV を用いて、フォノンとの相互作用のみを取り入れた (A.29) 式を描いたものである。これに対して、図 A.7 の破線は、 $M^*/2m_0 = 1.10$ と $E_d = 7.6$ eV を用いながら、 σ_d と E_v をパラメータとして、(A.32) 式をフィッティングした結果である。 E_d をパラメータとして Ps ピーク曲線にフィッティングして求めた値を用いた場合 (黒丸) と比較的良好に一致している。しかし、得られた $\sigma_d = 30 \text{ \AA}^2$ は、原子の 2 次元射影の面積よりもかなり大きくなってしまふ。また、欠陥生成エネルギーは $E_v = 0.08$ eV (~ 1000 K) と小さな値になり、不自然である。

本研究での Ps-フォノン散乱の理論では、Umklap フォノン散乱による効果を無視している。この効果によって説明できる可能性もある [26]。また、 MgF_2 の Ps バンドが特異な形をしている可能性もある。いずれにしても、水晶にはなくて、 MgF_2 にはあることを明快に説明するのは難しい。

最も合理的な説明は、スペクトル関数の計算における、自己エネルギーの近似が (最低次) 悪いということである。 MgF_2 の E_d が、 SiO_2 のそれの 2 倍ほど大きいことは、高温側では自己エネルギーの高次の項が効いてくることを示唆している。高次の項を含めた解析を行うことが今後の課題である。

$\alpha\text{-SiO}_2$ (quartz)



MgF_2

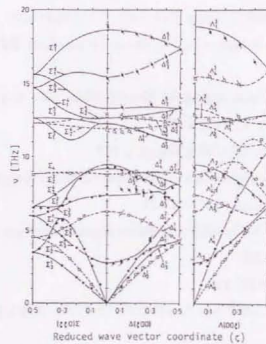


図 A.8 : 水晶と MgF_2 のフォノンの分散 (文献 [24] より転載)。

参考文献

- [1] 阿部龍藏 : 統計力学 (東大出版会, 1966)
- [2] P. C. Martin and J. Schwinger : Phys. Rev. 115 (1959) 111.
- [3] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Japan 57 (1988) 329.
- [4] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 3671.
- [5] J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara : in *Positron Annihilation* (World Scientific, 1985) p.779.
- [6] C. H. Hodges, B. T. A. McKee, W. Triftshauer and A. T. Stewart : Can. J. Phys. 50 (1972) 103.
- [7] H. Ikari and K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Japan 46 (1979) 92.
- [8] H. Ikari : J. Phys. Soc. Japan 46 (1979) 97.
- [9] R. J. Douglas, M. Eldrup, L. Lupton and A. T. Stewart : in *Positron Annihilation* (the Japan Institute of Metals, 1979) 621.
- [10] M. Kakimoto, T. Hyodo and K. Fujiwara : in *Positron Annihilation* (World Scientific, 1985) p.257.
- [11] W. Brandt, G. Coussot and R. Paulin : Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 522.
- [12] A. Greenberger, A. P. Mills, A. Thompson and S. Berko : Phys. Lett. 32A (1970) 72.
- [13] O. E. Mogensen, G. Kvajic, M. Eldrup and M. M. Kvajic : Phys. Rev. B 4 (1971) 71.
- [14] Y. Toyozawa : Progr. Theor. Phys. 20 (1958) 53.
- [15] Y. Toyozawa : Progr. Theor. Phys. 12 (1959) Suppl. p.111.
- [16] R. D. Puff and G. D. Whitfield : in *Polarons and Excitons*, ed. C. G. Kuper and G. D. Whitfield (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963) p.171.
- [17] G. D. Mahan : in *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*, ed. J. T. Devreese (North-Holland, 1972) p.533.
- [18] H. J. Mikesuka : Z. Phys. 232 (1970) 159.
- [19] MgF_2 のデータは、挿元等によって測定されたものだが、そのデータは公表されていない。
- [20] 国立天文台編 : 理科年表、1996 年版。
- [21] P. Sferlazzo, S. Berko and K. F. Canter : Phys. Rev. B 32 (1985) 6067.
- [22] P. Sferlazzo, S. Berko and K. F. Canter : Phys. Rev. B 35 (1987) 5315.
- [23] Y. Morinaka, Y. Nagashima, Y. Nagai, T. Hyodo, T. Kurihara, T. Shidara and K.

Nakahara : to be published in Material Science Forum.

- [24] H. Bilz and W. Kress : in *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Springer Series in Solid-State Sciences) p.136, p.188.
- [25] M. Dupasquier : in *Positron Solid State Physics* (North-Holland, 1983) p.510.
- [26] I. V. Bondarev : private communication.

