

きなかった。Cole-Cole-plot は CoF_2H では半円に近い円弧で示され単純なデバイ型の分散吸収をするが、 $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ ではデバイ型からかなりずれており、非常に広い範囲に緩和時間が分布していることがわかった。

15. Ni (110) 表面吸着水素系の格子振動と昇温脱離

竹 内 淳

Ni(110)表面吸着水素系は、Hの被覆率と温度に依存して、いくつかの表面構造を持ち興味ある性質を示す。この表面吸着系に関連して、表面格子振動及びその不安定性さらに昇温脱離スペクトルの理論的な解析を行なった。

この系は温度 220 K 以下水素の被覆率 1 付近で 2×1 相となるが水素は $\text{Ni} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 列にジグザグに吸着するという模型が提案されている。我々は、電子エネルギー損失分光法によって得られたエネルギー損失ピークを再現するように決めた Ni-H 間の力定数を用いて 2×1 相水素の表面分散の計算を行なった。

次に 2×1 相から H の吸着量が増えると (1×2) 相になるがこの高温の構造に関連して H 吸着の効果を表面の Ni-Ni 間の力定数にくりこめるとした仮定のもとに不安定性を調べた。

最後に 1×2 相から温度を上げると 220 K 付近でするどい昇温脱離ピークをおこし streak 相に転移する。この脱離ピークは半値幅が小さく左右非対称であり初期被覆率が大きいほどピークの温度が高温側へシフトするという特徴を持つ。一つの可能な模型として脱離ピークに寄与する水素は Ni 表面に 1 次元的に並んだ吸着サイトにいると考えることができる。そこで最近接水素間の相互作用を入れた 1 次元イジングモデルでどのような昇温脱離スペクトルがえられるかを調べた。表面は熱平衡状態にあり H の脱離に要する時間に比べて表面での拡散は充分早くおこると仮定すれば、その厳密解がえられる

16. Cu-Fe 合金の溶質原子の集合初期過程

牧 野 和 道

合金の析出は原子拡散によって律速される連続変態であり、古くから数多くの研究がなされ

て来たが、変態の極めて初期段階の詳細な知見は実験手段の困難さ故にもあまり明らかではない。一方、Cu-Fe 合金ではメスバウアー核種である ^{57}Fe を Probe として Cu 母相中で Fe 原子が集合して、やがて Cu 母相に整合な γ -Fe 析出物を形成してゆく過程を微視的に調べる事ができる。本研究は ^{57}Fe メスバウアー・スペクトルから、急冷直後の Fe 原子の状態及び低温時効中での状態変化を解析し、この集合初期過程を明らかにしようとするものである。高温より焼入れた直後のスペクトルは数種の成分が重畳したものであり、各成分それぞれが隣接環境の異った Fe 原子によるもので、その強度が存在確率を示している。Cu-Fe 合金平衡状態図は系の自由エネルギーを対近似、および四面体近似を用いた Cluster Variation Method (C.V.M.) によって計算し、固溶状態での Fe-Fe 原子対の量などを実験結果と対応させた。時効中の変化は空孔機構に基づいた原子拡散によって起り、系の状態変化を Path Probability Method (P.P.M.) を用いて計算し実験と比較した。

C.V.M. による計算では安定固溶状態でも系の自由エネルギーを下げるために、Fe-Fe 原子対はかなりの割合で含まれていて、温度が下がり、また Fe 原子濃度が高くなるにつれてその割合が多くなることが示された。そしてこの割合は、0.2 ~ 0.5 at. % の Cu-Fe 合金の急冷直後のスペクトルの解析結果とよく一致する。Fe-Fe 原子間の結合エネルギーは 0.04 eV 程度であった。

低温時効中に測定したスペクトルから、これまで求められていたものの他に、もう一本の doublet が存在することがわかった。実験結果を P.P.M. による計算結果と比較することによってすでに固定されていた孤立 Fe 原子 (monomer) , Fe-Fe 原子対 (dimer) の他に、配置の異った Fe-Fe-Fe 原子集団 (trimer) , 4 つ以上の Fe 原子からなるクラスターが同定された。

17. $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ における幾何学的 同位元素効果の研究

古 川 幸 一

水素結合を有する誘電体物質の中には、水素を重水素に置換することにより、相転移温度 T_c が 2 倍近くも変ってしまうという、いわゆる“同位元素効果”を示す物質が多くある。この中で KDP の相転移の機構は Slater により、プロトンの秩序・無秩序転移として説明された。一方、同位元素効果は、プロトンが二極小のポテンシャルの間をトンネル運動をしているとした