

5. EXAFS による局所構造の研究と構造相転移

小 椋 健一郎

物質の構造を考えると、結晶全体に一樣な構造をとっている場合と局所的に違った構造をとるが全体として平均構造が存在する場合とに区別する必要がある。最近になり、局所構造と平均構造という考え方が、EXAFSという実験手段の出現と共に再認識されるようになってきた。局所構造というのは決して新しい考え方ではなく、例えば、誘電体における配向に関する秩序－無秩序相転移もその簡単な一例であり、金属合金にも多くの例が存在する。今回は、EXAFSの実験により、NiAl合金、AuCd合金、ZrNb合金におけるマルテンサイト変態と ω 相との関連、 $\text{KH}_2(\text{AsO}_4)_2$ と $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ における分子歪と誘電体相転移との関連を調べた。ここでは、主としてNiAl合金の研究を紹介する。

$\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 合金は、 $0.45 < x < 0.60$ の濃度範囲で β' 相であり $x > 0.63$ では室温においてもマルテンサイト相に変態することが知られている。この β' 相は平均構造としてCsCl型構造をしているが、格子定数や密度の測定により、 $x < 0.50$ ではAl原子副格子に空孔をもち、 $x > 0.50$ ではAl原子副格子に余剰なNi原子が置換する構造であることが指摘されている。またこの β' 相は、 ω 相として特徴づけられており複雑な散漫散乱が観測されている。このことは、 β' 相NiAl合金は局所的には平均構造のCsCl型構造と異なっていることを示唆している。 β' 相 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 合金($0.46 < x < 0.64$)のNi原子のまわりの局所構造を調べるため高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のBL-10BにおいてEXAFSを測定した。得られたEXAFSのデータの解析結果から、 $x < 0.50$ では空孔ができるモデル、 $x > 0.50$ では原子が置換するモデルでNiのまわりの局所構造が再現できた。しかしながら、 $x > 0.50$ では、単純なCsCl型構造をとっているのではなく局所的に歪んだ構造をしていることがその配位数と原子間距離からわかった。局所構造モデルとして、置換したNi原子にまわりのAl原子が近づく構造が得られた。特に $x = 0.625$ では2個のNi原子がCsCl単位胞のAl原子と置換して局所的な新しい単位胞を作り平均として結晶内のすべてに存在することになる。このモデルは、今までの ω 相のモデルと整合し、またマ

ルテンサイト相との相境界をうまく説明できることがわかった。

6. Auger 中性化過程の高次摂動項

加 地 博 子

金属表面での動的過程の主なものの一つである Auger 中性化過程について、その遷移確率と放出電子のエネルギー分布を調べた。

Auger 中性化過程は、イオンが金属表面で散乱される時に金属のバンドに二個の hole を残し、原子は中性化され、一個電子が放出される過程である。よく知られている Hagstrum の準静的理論を含めいくつかの理論が既に提案されているが、Auger 過程の動的な効果を調べた研究はほとんどない。そこで、Keldysh-Green 関数を導入し、この問題を動的に取り扱うと共に、どのような条件で Hagstrum の取扱いが良い近似になっているのかを明らかにする事を試みた。

Hagstrum の考え方は、各時刻での原子上の電子の占有数の変化率に関する Rate 方程式に基づくものである。イオンの運動の軌道を仮定し、その運動が緩やかであるとすれば軌道上の各場所での遷移確率を Golden Rule から計算できる。それを基に、時刻 t までに遷移している確率 $n_a(t)$ 、運動量 q の放出電子のエネルギー分布 $n_q(t)$ が求められる。

一方、Keldysh-Green 関数を用いると、非断熱効果を正確に取入れることができる。また Keldysh-Green 関数に対しては、よく知られている Feynman Diagram 法を用いた解析が可能である。

そこで、次のような解析を試みた。

1. 一般の時刻 t で Dyson 方程式を展開形で解き、 $n_a(t)$ を求める。
2. イオンの速さの遅い極限と速い極限で $n_a(\infty)$ 、 $n_q(\infty)$ を Auger の matrix element V の摂動展開形で求める。
3. $n_a(\infty)$ 、 $n_q(\infty)$ をイオンの速さの関数として数値的に求める。

解析に当っては、(1) ~ (3) のそれぞれについて、Hagstrum の近似に基づいて計算した結果と比較をした。

結果として、次の事が分った。

1. 一般的な Dyson 方程式は、高次の積分方程式となり、簡単には解けない。 V の摂動展開としては、4 次までは、イオンの遅い極限で Hagstrum の結果と一致する。
2. $n_a(\infty)$ 、 $n_q(\infty)$ は、それぞれ遅い極限では Hagstrum の結果と一致する。速い極限では、 V の高次の寄与は無視できて 2 次までで充分である。また、両極限で