



超交換相互作用 (Superexchange interaction)

一般にイオン性の化合物磁性体では金属と異なり磁性をもつイオンの隣には酸化物イオン、硫化物イオン、塩化物イオン等が介在し、磁気モーメント間の相互作用はこれらの(電気陰性度の大きな)陰イオンを媒介とするため、隣り合う金属間の直接交換相互作用と対比させて超交換相互作用とよぶ。多くの絶縁体では強い電子相関が存在するため磁性を担う電子は各磁性イオンを中心として局在し、d電子軌道と陰イオンのsあるいはp電子が混成した軌道を作るため、運動エネルギーの利得の分だけエネルギーを安定化する。この安定化エネルギーは2つのイオンの磁気モーメントの相対的な向きに依存し、多くの場合、この符号は負であるため化合物磁性体では反強磁性体が非常に多く知られている。岩塩型の化合物(例えばMnO, FeO, CoO, NiO)が反強磁性を示すのは 180° (直線)相互作用($-M^{2+}-O^{2-}-M^{2+}$)による。また隣り合う磁気イオン間の磁気モーメントが異なる場合はフェリ磁性が現れる。強磁性的な相互作用が支配的となる場合は限られている。

(東京工業大学 応用セラミックス研究所 伊藤 満)

オージェ電子分光法

(AES: auger electron spectroscopy)

固体表面に電子線を照射すると、表面にある原子の内殻電子が叩き出される場合がある。電子が叩き出された後の空軌道には外側の電子が遷移し安定化する。このとき発生する余分なエネルギーは特性X線として放出されるか、あるいは原子内の他の電子にエネルギーを与えて原子の外に放出させる。これがオージェ過程であり、放出された電子をオージェ電子と呼ぶ。オージェ電子のエネルギーは元素に固有、かつ化学結合状態に依存する。したがって、固体表面から放出されるオージェ電子のエネルギーを分析することで固体表面の元素分析、元素の状態分析を行うことができる。この分析法をオージェ電子分光法という。

オージェ過程は軽元素ほど起きやすく、オージェ電子は固体内での衝突によってエネルギーを失うため、固体表面

近傍(深さ数Å~数10Å)の構成元素あるいは吸着種の軽元素を分析する手法として特に優れている。また、イオン銃を用いて試料を削りながら測定することで深さ方向の分析にも用いられる。

(東北大学 科学計測研究所 河村憲一)

プロトン伝導体 (proton conductor)

電位勾配や水素あるいは水の化学ポテンシャル勾配下におくと、固体内を水素イオン(プロトン, H^+)が移動する性質をもつ物質を総称する。プロトン伝導性は有機高分子、結晶水を含む酸素酸塩、 $CaHSO_4$, KOH などの水素結合を含む化合物、ベータアルミナ型酸化物などの層状化合物、金属酸化物など、有機・無機を問わず種々の物質で発現し、その適用温度も室温から $700^\circ C$ 以上まで様々である。有機高分子のプロトン伝導体はスルホ基($-SO_3H$)やカルボキシル基($-COOH$)を含んだ重合体であり、これらの官能基に結合している水素が担体(キャリア)として移動すると考えられる。無機化合物や層状化合物の結晶中に取り込まれた水および水素のうち、水素結合によって緩く結合しているものはプロトン伝導の担体となる。これに対し全く水素を含まない物質でも、湿潤雰囲気下におくとプロトン伝導を示す物質もある。岩原ら¹⁾によって報告された酸素欠損をもつペロブスカイト型金属酸化物 $MM'_{1-x}R_xO_{3-x}$ ($M = Ba$ or Sr , $M' = Ce$ or Zr , $R = Y, Yb$)は本来格子中に水素を含まないが、気相中に含まれる水分子を吸収し、このうち酸素イオンは酸素欠損を埋め、水素イオンは格子間位置を占めてプロトン伝導の担体になると考えられている。

有機高分子のプロトン伝導体の一部は固体高分子型燃料電池の電解質として、また金属酸化物のプロトン伝導体は熔融金属中の水素センサーとして既に実用化されている。他にも調湿センサーや水素分離、水電解、膜反応器用材料など幅広い用途に応用が期待されている。

1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, *Solid State Ionics* 3/4, 359 (1981).

(物質工学工業技術研究所 酒井夏子)



等温熱重量分析

(ITG: isothermal thermogravimetry)

試料を温度一定の雰囲気下に置いて重量変化を測定する分析法をいう。原理的には重量変化を伴うすべての反応の解析に用いることができるが、目的温度へ昇温する時に反応が進んでしまったり、発熱量の大きい反応では系内を一定温度に保つのが難しいなどの欠点がある。現在はTG-DTAの自動化および解析手法の開発によって、一定速度昇温下の重量変化から速度論的解析を行うことが一般的となり、測定に手間のかかるITGはこの目的にはあまり用いられないのが現状である。

一方、測定精度が高いことを利用して、一定温度・酸素分圧と平衡にある金属酸化物中の酸素欠損量を測定する有力な手段となっている。酸素欠損量は電気・磁気的性質に非常に大きな寄与をおよぼす重要な物理量である。酸素欠損量の変化による重量変化は非常に微少であるため、厳密な温度制御や浮力補正を行う必要があるが、ITGを用いると、酸素欠損量の酸素分圧依存性から、結晶格子内に存在する欠陥の種類、格子内の金属イオンとの相互作用、欠陥の生成エンタルピー、エントロピーなど、多くの情報を得ることができる。また、一定温度で酸素分圧を変化させたときの重量の時間変化より、酸素の拡散係数を算出する試みも行われている。

1) J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, and A. Ishikawa, *Solid State Ionics* **12**, 119 (1984).

(物質工学工業技術研究所 酒井夏子)

ネール点

(Néel temperature)

交換相互作用によって逆向きの原子磁気モーメントが同数存在し、磁気モーメントの総和が零となっている材料を反強磁性体という。反強磁性体の温度が上昇すると、原子の熱振動が激しくなり磁気モーメントの秩序性が乱れ、外部磁場の方向に沿う磁気モーメントが現れ磁化率が上昇する。しかしある温度を超すと磁気モーメントが無秩序状態

となる常磁性体となり、磁化率は温度の上昇につれて低下するようになる、この磁化率の温度依存性が変化する転移温度をネール温度(点)という。常磁性体になった時の磁化率は、 $(T+T_c)$ に逆比例して変化する。ここで T は温度で $-T_c$ がキュリー温度(定数)となる。ただし $-T_c$ は絶対0 K以下であり数式上現れるものでありで仮想的な温度である。一方、磁気モーメントの方向が平行で揃ったフェロ磁性体および磁気モーメントの方向が反平行で大きさが異なるフェリ磁性体等の自発磁化を示す強磁性体にも温度上昇により磁化率が低下し、ある温度で常磁性体に変化する現象が存在する。この転移温度をキュリー温度(T_c)といい、フェロ磁性体が常磁性体へ変わった後の磁化率は $(T-T_c)$ に逆比例して変化する。

(名古屋大学 大学院工学研究科 松井恒雄)

X線吸収(端)微細構造

(XAFS: X-ray absorption fine structure)

X線を物質に照射すると、その構成元素に固有の特性吸収端といわれるエネルギーでX線の吸収が生じると同時に元素固有のK, L, M等の内殻電子を放出する。吸収端から約100 eVまでの範囲の吸収端の極近傍のX線の吸収強度微細構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure, X線吸収(端)近傍構造)の解析から、構成元素の原子価等の電子状態がわかる。また吸収端から100 eV離れた所から1 KeVまでの広いエネルギー範囲のX線の吸収強度の微細構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure, 広域X線吸収(端)微細構造)の解析から、構成元素の局所構造(原子間距離, 配位数等)が求まる。このXANESとEXAFSを合わせてX線吸収(端)微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)という。長範囲規則性を明らかにするX線解析と異なり対象とする物質は周期的構造を持っている必要はなく、多結晶体はもちろん、非晶質、液体、分子、微粒子の局所構造を各種雰囲気下でin-situ(その場)解析もできる。超強力X線である放射光を用いた測定が最近容易になりつつあるが、解析手法等に一般的でない場合が多いので注意が必要である。

(名古屋大学 大学院工学研究科 松井恒雄)