金属表面現象と振動スペクトル

(第 1 回)

末 高 治*

I. 緒 言

固体表面の科学は近年めざましい発展をしており、多くの新しい研究方法がつぎつぎと開発され、新事実が相ついで発見されつつある。したがって表面科学は現在のもっとも興味ある研究分野の1つとなっており、ほとんどあらゆる自然科学の分野から研究者がこの分野に引きよせられている。

このような表面科学の進歩は最近の超高真空技術、電子材料、情報処理技術の発展によってもたらされたものであって、清浄な固体表面(とくに単結晶の特定結晶面)の構造、電子状態、振動状態ならびに元素の種類についての情報が大した困難なしに得られるようになった。

他方金属関係者にとって表面は金属の接着、複合材料、潤滑、表面処理、塗装、腐食防食など多くの問題について第一義的に重要なものである。上記の清浄表面に関する情報はもちろんこれら実用面の問題の基礎として極めて重要であるが、実用金属表面は清浄表面とは著しく異なる挙動を示すことが多い。したがって、実用金属表面についても同様にその構造、物性の精密な測定が必要であるが、清浄表面の研究に用いられている方法は高真空中の試料にしか使用できないものが多く、実用金属表面の *in situ* (その場) 測定に用いる手段は極めて限られる。

振動スペクトルは表面化学種の構造、配向、存在量、相互作用および反応による変化の情報を与えるので、清浄金属表面の研究に重要な手段であるが、そのうちの赤外線分光法は実用金属表面にも容易に応用することができる。それゆえ本講義では赤外線分光法とその相補的な役割を果しているラマン分光法が金属表面の研究にどのように用いられているかを概説する。

低速電子エネルギー損失分光法も清浄表面の化学種の振動状態の情報を与え、感度は赤外線分光法より約1桁高いので最近市販の装置も開発された。しかしその情報分解能は後者より約1桁劣り、また低真空中や空気中での測定には用いられないのでここでは省略する。また赤外光による光音響分光法も発展の初期段階にあるので除いた。

ところで金属系の学部学生諸君にとって振動スペクトルは馴染みの少ないことであるので、最初にその概要について説明を行なうが、厳密な取扱いは本講義の程度をこえるのでとり上げない。より高度な内容に興味のある読者は末尾の参考書[1]~[5],[9]を読みたい。[1],[2]は定評のあるすぐれた本であるが、予備知識のない読者は理解に困難を感じるかもしれない。また参考書[3]の取扱いは厳密さを欠くが、やさしく記述されており入門書として好適である。

II. 振動スペクトル

II・1 分子内振動

3次元空間に1個の N 原子分子が存在すると、この原子団の全自由度は $3N$ である。しかしこの原子団は1個の分子を形成しているのであるから、分子全体としての運動が存在する。その運動は並進と回転であって、図II・1(a),(b)に示すように独立なものがそれぞれ3種類ずつ存在し、分子全体としての運動の自由度6を与える。なお直線分子の場合は図II・1(c)に示すように、分子軸のまわりの回転は回転運動を生じないので、分子全体としての自由度は5となる。

のこりの自由度 $3N-6$ (直線分子の場合は $3N-5$)は分子内で原子が相対的位置を変える自由度であるが、原子が結合の平衡位置から変位すると、もとの位置に引きもどす復原力が働き原子は平衡位置を中心として振動をはじめ。したがってこの $3N-6$ (または $3N-5$)は分子内で原子が振動する分子内振動の自由度となる。なお分子が結晶格子を形成している場合は分子全体としての並

* 東北大学教授; 工学部金属加工学科
Vibration Spectroscopy in Surface Science of Metals;
Wataru Suétaka(Laboratory of Interface Science of
Metals, Faculty of Engineering, Tohoku University,
Sendai)
1979年4月10日受理

図 II-1 分子の並進および回転。

(a) 分子の並進, (b) 非直線分子の回転, (c) 直線分子の回転

進と回転は格子振動(外部振動)となり, また分子内振動も変化するがここでは省略する。詳細については参考書[6],[7]を見られたい。

上記の分子内振動は近似的には結合距離の変化する伸縮振動と結合角の変化する変角振動とに分けることができる。たとえば水には3個($3 \times 3 - 6 = 3$)の独立な分子内振動があるが, これは2個のO-H結合の伸縮振動と1個のHÔH角の変化する変角振動である。しかし2個のO-H結合は1分子を形成しているのであるから, 実際に生ずる伸縮振動はこれら2個の振動の結合したものである。2個の独立な振動が結合して生ずる独立な結合振動も2個であって, 図 II-2 に示すように2個のO-H結合が位相をそろえて伸縮する対称伸縮振動と, 逆位相に振動する逆対称伸縮振動とである。これらの振動はそれぞれの図の下に示した波数(単位: cm^{-1} , 1 cm に含まれる波の数)で振動する。

図 II-2 水分子の対称および逆対称伸縮振動。

ところで, この振動数は何によってきまるのであろうか。ここではもっとも簡単な場合である2原子分子A-B(図 II-3)について考えることにする。この系の振動の自由度は1で伸縮振動のみが存在するので, 図 II-3 の x 軸上の運動のみを考えればよい。いま, 原子A, Bの変位を x_A, x_B とすると, 結合の長さの変化 $q = x_A - x_B$ である。

この伸縮振動がフックの法則に従って調和振動をする, すなわち結合距離が変化すると変化量に比例した復

図 II-3 2原子分子の x 軸上の運動。

原力を受けるとする†と, この分子の位置エネルギー U は

$$U = \frac{1}{2} k q^2 \quad (\text{II} \cdot 1)$$

とあらわせる。ここに k はばねのフックの定数に相当し, 力の定数と呼ばれる。一方この系の運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2} m_A \dot{x}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \dot{x}_B^2 \quad (\text{II} \cdot 2)$$

であるが, 2原子分子の x 軸上の運動は上記の伸縮振動と分子全体の並進であるので, それぞれに対応する座標を用いるのが便利である。振動に対応する座標は q であり, これと重心の座標 $X = [m_A x_A + m_B x_B] / [m_A + m_B]$ とを使って式(II-2)を書直すと, $\dot{q} = \dot{x}_A - \dot{x}_B$ であるので

$$T = \frac{1}{2} M \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \dot{q}^2 \quad (\text{II} \cdot 3)$$

となる。ここに $M (=m_A + m_B)$ は分子の質量である。この式の第1項は明らかに分子全体としての移動のエネルギーであり, 振動に関係がないので除くと

$$T = \frac{1}{2} \mu_r \dot{q}^2 \quad (\text{II} \cdot 4)$$

となる。ここに $\mu_r = m_A m_B / (m_A + m_B)$ であって換算質量と呼ばれる。式(II-1)と(II-4)とをラグランジュの方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) + \frac{\partial U}{\partial q} = 0$$

に入れると

$$\mu_r \ddot{q} = -kq \quad (\text{II} \cdot 5)$$

† 実際の振動も近似的には調和振動と考えることができる。また重力の影響は無視する。

† 波数の SI 単位 m^{-1} はふつう用いられない。

となるが、この微分方程式はよく知られているように単振動

$$q = A \cos(2\pi\nu t + \delta) \quad (\text{II} \cdot 6)$$

の解を持ち、その振動数 ν は式 (II・5) と (II・6) から次のように与えられる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad (\text{II} \cdot 7)$$

なお、 ν を波数単位であらわすと

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad (\text{II} \cdot 7)'$$

である。ここに c は光速である。

以上は古典的な取扱いであるが、原子や分子のようなミクロな系の挙動は量子力学によらなければ正確に記述できない。それゆえ上記のような調和振動子についてシュレーディンガーの方程式を解くと、この系は定常状態では

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad (\text{II} \cdot 8)$$

という限られたエネルギー E_v の値のみを持つことが示される。ここに v は振動の量子数であって、0, 1, 2... の値を持つ。

この定常状態で持ちうるエネルギーの値、すなわちエネルギー単位は、図 II・4 に示すように等間隔に位置しており、光を吸収してエネルギーの高い状態に遷移することにより吸収スペクトルを生じ、より低い準位に遷移する際に放出する輻射線が発光スペクトルを与える。そのときの吸収または発光する光のエネルギーは両準位間のエネルギー差 ΔE に等しく、調和振動子の場合、 $\Delta v = \pm 1$ の遷移しか起らないので

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \frac{h\nu}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad (\text{II} \cdot 9)$$

図 II・4 調和振動子のエネルギー単位。

となる。したがって吸収または発光される光の振動数 ν は

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad (\text{II} \cdot 10)$$

となって、上記の古典的取扱いの結果と一致する。

なお上記のように調和振動子では $\Delta v = \pm 1$ の遷移しか起らないが、特定の準位から遷移が起るためには分子がその準位のエネルギーを持たねばならない。一般に測定対象となる分子はボルツマン分布をしていると考えられる。そうすると、赤外領域の代表的な振動数(波数) 1000 cm^{-1} に対応する準位の場合、室温では $v=1$ の準位にある分子は $v=0$ の準位に存在するものの 1% 弱でしかない。 $v=2, 3, \dots$ などに存在する分子の数はさらに少なく、したがって吸収を生ずるのは図 II・4 に矢印で示すように、ほとんど $v=0$ から $v=1$ への遷移である。また $v=1$ から $v=0$ への遷移による発光は室温では極めて弱い。

II・2 赤外線吸収

II・2・1 原理

図 II・4 に示したように、振動エネルギー準位の間隔に等しいエネルギーの光に照射されると、分子はそのエネルギーを吸収して高い準位に励起され、振動吸収スペクトルを与える。このエネルギー準位の間隔は通常赤外線の領域にあるので、赤外光を分子に照射すると分子振動の情報が吸収スペクトルとして得られる。これが赤外線吸収スペクトルである。

しかし上記の 3N-6 個の振動がすべて赤外線吸収として測定されるわけではない。光は振動電場と磁場を伴うが、振動磁場と物質との相互作用は小さいので通常は振動電場だけを考えれば十分である。光に伴う振動電場はその近傍に同一振動数で振動する電気双極子を誘起する。したがって双極子モーメントの変化を伴う分子振動は、同一振動数の光の振動電場によって誘起されるが、双極子モーメントの変化を伴わない振動は誘起されない。すなわち赤外線吸収は起らない。これが赤外線吸収の選択律である。このことを簡単な分子の例について説明してみよう。

図 II・5 に示すような正三角形の 4 原子分子の振動を考える。この模型に対応するものとしては CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} イオン, BH_3 , AlF_3 分子などがある。この分子の独立な振動は $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ であるが、後述のように ν_3, ν_4 はともに 2 重に縮退しているので、分子内振動の自由度 6 が満たされている。

この図の矢印は紙面内の原子変位、+、- はそれぞれ紙面垂直上方および下方への原子の移動を意味する。いま黒丸の原子は正の、白丸は負の電荷を持つとする。原子が平衡位置に存在すると、この分子では正電荷と負電

荷の重心は一致するので双極子モーメント(永久双極子モーメント)は存在しない。さて、 ν_1 のように原子が変位しても正、負電荷の重心は移動しないので、この振動は双極子モーメントの変化を伴わず赤外線吸収を起さない。すなわち赤外不活性である。等核2原子分子や純金属も振動によって双極子モーメントが変化しないので、赤外線吸収によって振動スペクトルを測定することはできない。これに対し、 ν_2 は振動により紙面に垂直な、 ν_3, ν_4 は紙面内の双極子モーメントの変化を生ずるので赤外活性である。

図Ⅱ・5 平面正三角形4原子分子の振動。

なお振動スペクトル一般の問題であるが、 ν_3, ν_4' の振動はそれぞれ ν_3, ν_4 とは別なものであるけれども、分子を回転すると両者が完全に重なることから分かるように、前者は後者と同一の振動数で振動し区別することはできない。これを振動の縮重と呼ぶ。なお ν_3'' と ν_4'' とはそれぞれ ν_3 と ν_3' および ν_4 と ν_4' の組合わせによって得られるものであって独立な振動ではない。つまり独立な2個の振動が縮重しているので、2重に縮重していると言われる。

Ⅱ・2・2 応 用

原理的には分子とその振動スペクトルとは1対1の対応をする。上述のように対称性の良い分子などでは赤外不活性の振動があるが、その場合でも赤外線吸収スペクトルは物質の同定に便利な方法である。一般に2種の物質のスペクトルが一致すると、その2種の物質は同一なものと考えてよい。このような目的のためには標準物質のスペクトル集や単行本が用いられる。末尾の参考書の

うち[8]は有機化合物の代表的な解説書であり、無機化合物の場合は[9]～[11]などが役立つであろう。

2原子分子の振動数は式(Ⅱ・7)で与えられるが、複雑な分子であっても特定の原子団は他の部分とあまり関係なく振動している。その代表的なものはX-H結合である。水素原子は分子を構成する他の原子にくらべて著しく軽いのでこのようなことが起るのであって、分子の振動を水素原子の振動と、他の原子の振動すなわち骨格振動とに分けることができる。このことは赤外線吸収の帰属を行なう際などに非常に助けになるが、くわしいことは参考書[3],[9]などにゆずり、ここではX-H結合の伸縮振動だけについて述べる。

水素原子はX(C,N,O,Sなど)にくらべて著しく軽いので式(Ⅱ・7)の $1/\mu_r (=1/m_H + 1/m_X)$ は近似的に $1/m_H$ に等しい。したがって力の定数 k があまり変化しなければ、X-H結合の振動はXに関係なくほぼ同じ振動数を持つはずである。実際に、X-H結合の伸縮振動による赤外線吸収は $2500 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ にあらわれるのが普通である[†]。逆にこの領域に吸収が測定されれば試料はX-H基を持つ化合物であると言える。

第2の例は二重、三重結合の伸縮振動に関するものである。これらは結合の力の定数が大きいので、分子のこの部分から比較的独立して振動する。C=O, C=N, C=Cなどは $1500 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ に、C≡C, C≡Nなどは $2000 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ にあらわれ、これら原子団の存在を知るたすけとなる。

なお赤外線吸収スペクトルは物質が気体、液体、溶液、固体のいずれであっても測定が可能である。固体が非晶質であると格子振動は測定できないが、O-H基などの原子団が存在すれば分子内振動は測定されるので情報が得られる。金属の腐食生成物や表面処理皮膜は非晶質である場合が多いが、赤外線吸収スペクトルはこのような研究対象に有力な測定手段となる。

結晶格子の極めて類似した固体の場合にも格子振動数にはかなり著しい差があらわれることがある。代表的な例は正スピネルであって、結晶の構造単位の1つである、3価の金属イオンをとりまく酸素6原子よりなる、八面体の振動は表Ⅱ・1⁽¹⁾に示すように中心金属によって明瞭に変化している。

振動スペクトルは分子構造の研究にもっとも重要な手段として古くから用いられている。上記のように分子内に特定の結合があることが分かるだけでなく、分子の対称性を知ることができる。たとえば図Ⅱ・5のような平面正三角形分子では ν_1 は赤外不活性(ラマン活性)であるが、黒丸原子が白丸原子と同一平面内ない $\text{NH}_3, \text{PCl}_3$ などの三角錐分子であると、 ν_1 に対応する図Ⅱ・6の振動

[†] XがP,Si,Bの場合はより低波数にあらわれる。

表Ⅱ・1 正Ⅱ-Ⅲ スピネルの $M(III)O_6$ グループの振動数⁽¹⁾.

系	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)
CrO ₆	620~647	510~537
RhO ₆	597~618	543~567
FeO ₆	545~571	411~427

図Ⅱ・6 三角錐分子の全対称伸縮振動.

も双極子モーメントの変化を伴い赤外線吸収を生ずる. また白丸原子のうちの特定の1個が他の原子Xと結合をつくっているとすると, 図Ⅱ・5の ν_3 と ν_3' および ν_4 と ν_4' の振動は同じでなくなり, それぞれ異なった振動数に赤外線吸収を生ずる. それと同時に ν_1 も赤外活性となる. 代表的な変化の例を図Ⅱ・7⁽²⁾に示す. このような事実は分子やイオンの存在状態の考察に利用できる. 同様な変化は結晶格子の違いによっても生ずる. 表Ⅱ・2⁽³⁾に示すように方解石の振動スペクトルは CO_3^{2-} イオンが平面三角形を持っている場合に一致する†. これに対しあられ石では赤外線吸収に ν_1 によるものがあらわれ, また縮退振動が分裂して測定される. これはあられ石の格子点の対称性が低いためである.

このほか分子間相互作用の情報も得られる. たとえば分子間に水素結合が形成されると, X-H結合の振動状態は変化して伸縮振動の振動数は低下し, また変角振動

図Ⅱ・7 存在状態による CO_3^{2-} イオンの振動数 (cm⁻¹) の変化⁽²⁾.表Ⅱ・2 方解石およびあられ石における CO_3^{2-} イオンの振動数 (cm⁻¹)⁽³⁾.

		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
方 解 石	IR	—	879	1429~1492	706
	R	1087	—	1432 1504	714 711
あられ石	IR	1080	866	1492	706
	R	1084	852	1460	704

IR: 赤外線吸収, R: ラマン効果

† 新しい測定結果は多少相違している.

は上昇する. この変化量から X-H...Y (X, Y=N, O, S, F, Cl, Br など) における XY 間の距離を知ることでもできる.

赤外線吸収はこのほか物質の定量と反応速度の研究にも用いられる. 吸収帯の強度と物質の濃度, 試料の厚さとの間にはランベルト - ベールの法則

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon Cl} \quad (\text{Ⅱ} \cdot 11)$$

が成立する. ここに I_0, I_t はそれぞれ入射光, 透過光の強さ, C はモル濃度, ϵ はモル吸光係数, l は試料の厚さである. ϵ は特定の吸収帯について一定であるので, 測定された透過率 $T (= I_t/I_0)$ から濃度を知ることができる. また反応速度を知るには生成物質の濃度の増加, あるいは反応系の濃度の減少を測定すればよいことになる. しかしこれらのことは以下の本講の内容とあまり関係が無いのでくわしいことは省略する.

Ⅱ・3 ラマン効果

分子に光が当たると, 吸収を起さない波長の光であっても分子は変形して高いエネルギー状態になるが, すぐ同じ波長の光を放出してもとの状態にもどる. これが図Ⅱ・8(a)に示したレイリー散乱の過程である. この過程と同時にもとの状態にもどらない過程(b), (c)も起るが, これがラマン散乱である. はじめと終りの定常状態 k, m は電子, 振動, 回転などのいろいろな準位であり得るが, これらが同一電子状態の異なる振動準位(通常 $v=0$ と $v=1$ の振動準位)であるときは振動ラマンと呼ばれ, 振動状態の情報を与える.

(b)の過程では入射光(励起光)より振動数の小さい光を散乱するが, このラマン散乱光はストークス線と呼ばれる. (c)では逆に励起光より大きい振動数の光, 反ストークス線を生ずる. この場合, エネルギー準位 k に存在する分子数は m を持つものにくらべて一般に著しく多いので, ストークス線の強度は反ストークス線より大きい. このラマン散乱光の強度は極めて小さいので, 励起光には強度の大きい単色光が必要であって通常レーザー光が用いられる.

(d)は高いエネルギーの電子準位(r)にまで励起される, つまりその物質の吸収のある波長の光で照射する場合である. このときラマン散乱光の強度は著しく大きくなり, 通常の $10^4 \sim 10^6$ 倍に達することがある. このような場合を共鳴ラマン散乱と呼ぶ. 共鳴ラマン効果はしたがって微量な試料を対象とできるほか, いろいろの興味ある現象を伴うので現在多くの人々がその研究に従事している. また試料が混合物の場合, 適当な波長の励起光を用いて特定成分のラマンスペクトルのみを共鳴の条件にして他の成分のスペクトルからぬき出すことにも用いられる. しかしエネルギー密度の大きいレーザー光を試料が吸収するのであるから, 試料の温度は上昇し, ま

図Ⅱ・8 ラマンおよびレイリー散乱の機構。

た分解が起る。したがって共鳴ラマンスペクトルの測定には特別の工夫を必要とする。

ラマン散乱の過程は赤外線吸収のように振動準位間の直接遷移ではない。したがって選択律も赤外線吸収とは違い、分極率(電子分布の電場によるかたよりやすさ)の変化を生ずる振動がラマン活性となる。ここで図Ⅱ・5の分子を使ってラマンスペクトルの選択律についてさらに説明してみよう。原子が平衡位置を通過する直前および直後の同じ量だけ変位した状態を考えてみる。 ν_1 では原子が平衡位置から矢印方向に変位した時、分子は“ふくれて”おり、逆方向に変位した場合は“ひきしまって”いる。この2種の状態での電子分布は当然違っており、外部電場による電子の動かされやすさも変化するので、この振動はラマン活性である。 ν_2 では平衡位置の前後で紙面に対してお互いに裏返しの関係になるが、分子の形は同一であり、紙面に対する傾きも変わらない。したがって分極率に変化はなく、 ν_2 はラマン不活性の振動である。また ν_3 と ν_4 とは平衡位置の前後で分子の形が変化する。したがって分極率も変化し、これらの振動はラマン活性となる。

このように選択律が異なるので、前記のように対称性の良い分子では赤外活性の振動とラマン活性の振動とは一致しない。とくに、対称中心のある分子では対称心に逆対称の振動は赤外活性、ラマン不活性であり、逆に対称心に対称な振動はラマン活性、赤外不活性となり交互禁制律が成立する。また赤外線吸収スペクトルの得られない等核2原子分子や純金属の振動スペクトルもラマン効果によれば測定できる。

ラマン効果はこのように赤外線吸収と相補的であって、(Ⅱ・2・2)で述べたと同様な目的で使用されるが、通常可視光領域で測定が行なわれるので、特殊な窓材のセルが必要でなく、ガラス製で十分であるという利点がある。また水溶液中の化学種は水が赤外光を強く吸収するので、赤外線吸収では容易に測定できないが、水のラマン散乱は弱いのでラマン効果を用いる方が楽である。そのほかレーザー光は微小面積に集光することができるので、局所の測定ができ、マイクロプローブとしても用

いられるのも赤外線吸収よりすぐれた点である。その反面、蛍光を発する物質の測定は容易でなく、また有色物質の場合も共鳴ラマン効果がうまく利用できないとよい結果が得られない。

ラマン効果は赤外線吸収より複雑な現象であり、その本質的な理解は初心者には容易でないのでもっと勉強したい読者は参考書[4],[9],[12]~[14]を

読みたい。なお振動スペクトルの理解には群論の知識が必要である。参考書[3]にもやさしい解説があるが、これから勉強しようとする読者のために参考書[15]~[17]を挙げておく。

以上で振動スペクトルの一般的な概説は終りとし、次号で金属表面化学種の振動スペクトルを測定する際考えねばならない問題について述べ、さらにどのような情報が得られるかを明らかにする。

【問題Ⅱ・1】

CO₂の独立な分子内振動にはどのようなものがあるか、またそのうちの赤外活性の振動を示せ。

ヒント：CO₂の分子形を考えよ。

【問題Ⅱ・2】

N₂, CO, O₂, H₂, NaCl 分子の伸縮振動の波数の測定値は2360, 2138, 1580, 4160, 378 cm⁻¹である。これらの振動の力の定数を求め、また結合の性質を考察せよ。

ヒント：イオン結合か共有結合か。共有結合であれば何重結合か。

参 考 書

- [1] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, (1955).
- [2] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, (1945).
- [3] G. M. Barrow: *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, (1962).
- [4] 水島三一郎, 島内武彦: 赤外線吸収とラマン効果, 共立全書, 共立出版, (1958).
- [5] P. Gans: *Vibrating Molecules - An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, Chapman and Hall, London, (1971).
- [6] G. Turrell: *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London, (1972).
- [7] J. C. Decius and R. M. Hexter: *Molecular Vibrations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, (1977).
- [8] L. J. Bellamy: *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Vol. 1, 3rd Ed., Chapman and Hall, London, (1975).

- [9] K. Nakamoto : *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, (1978).
- [10] S. D. Ross : *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill (UK), London, (1972).
- [11] R. A. Nyquist and R. O. Kagel : *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York, (1971).
- [12] 伊藤光男 : 新実験化学講座, 基礎技術 3, 光(II), 丸善, (1976), 659.
- [13] T. R. Gilson and P. J. Hendra : *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley - Interscience, New York, (1970).
- [14] H. A. Szymanski, Ed. : *Raman Spectroscopy*, Vol. 1, 2, Plenum, (1967, 1970).
- [15] H. H. Jaffé, M. Orchin 著, 斎藤喜彦訳, 群論入門 - 化学における対称, 東京化学同人, (1966).
- [16] F. A. Cotton : *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, (1971).
- [17] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉彦 : 応用群論-群表現と物理学, 裳華房, (1976).

文 献

- (1) J. Preudhomme and P. Tarte : *Spectrochim. Acta*, **27A** (1971), 1817.
- (2) H. Elliott and B. J. Hathaway : *Spectrochim. Acta*, **21A** (1965), 1047.
- (3) S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu : *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9A** (1939), 224.

(7号へつづく)

分 科 会 報 告

— 研究グループ集会 —

材 料 照 射 研 究 会

材料照射研究会は、東北大学金研附属材料試験炉利用施設研究会と合同で、昭和54年12月12日(火)、13日(水)、大洗曙荘にて行なった。参加者は約60名で盛会であった。第1日は下記のごとき総合講演が行なわれた。

「超ウラン研究の動向」

原研東海研 上野 薫

「施設を利用した超ウランの研究」

東北大金研 鈴木 進

「核融合炉の現状について」

筑波大物理学系 三好昭一

「材料研究用加速器の現状——原研タンデム型加速器を中心として」

原研東海研 土井健治

「高温ガス炉用耐熱材料の開発」

金材技研 吉田平太郎

「核融合炉材料の現状」

東大工 井形直弘

第2日は研究発表が行なわれ、主な研究はステンレス鋼および高融点金属・合金の照射に関するものである。先ず茅野(東北大金研)は高温強度、伸びの改良さらに耐スエリング性を目的として有機錯体を用いた原子炉材料としてのフェライト系ステンレス鋼について報告、今後の発展が期待される。ボイドスエリングのシミュレーション研究として、炭素イオン照射による316ステンレス鋼のスエリングについて、島田(東芝総研)は異なった熱処理条件にともなう析出の関係から検討し、ボイド核生成に析出が影響することを示した。奥(原研東海)は高温ガス実験炉の圧力容器材に予定されている $2\frac{1}{4}$ -Cr-1Mo鋼の照射脆化について報告し、とくにCu,Pの照射脆

化に及ぼす効果を検討し、照射後焼鈍で400°C附近の硬化は高P材ほど硬化することを示した。また、高温で高炭素鋼の中性子照射効果に関する興味ある現象としてオーステナイト温度域で照射によりグラファイトが析出することが桑野(室工大)によって報告された。

一方、高融点金属合金に関する照射研究としてV,Mo,TiC系の発表があった。高橋(北大工)はV-C合金の焼鈍による機械的性質の変化と組織の変化について報告した。500°Cで照射後焼鈍によって600°Cで認められる硬化は、ボイド形成成長に依存し、その効果は炭素濃度に依存することを指摘した。「Mo合金の電子線照射損傷」について、香山(東大工)は種々の置換型元素を添加した合金を用い、照射欠陥集合体の形成密度から合金元素の相互作用効果を論じた。井関(名大工)は「TiCの中性子および電子線照射損傷」について照射後の焼鈍による照射欠陥挙動を比較検討した。さらに諸住(東北大金研)は「高温照射したMoの引張性質」について、電子ビーム溶解材よりも焼結Mo材の方が伸び特性は良いが遷移温度が高くなることを示し、さらに破壊挙動についても討論している。以上のごとく照射実験成果の有益な発表とならんで照射点欠陥とくにボイドの核生成機構について北島(九大応力研)は理論的考察を加え、転位密度がとくにボイド核発生に重要な役割を果たすことを指摘した。さらに山内(動燃)は「電顕による照射後試験効率化への試み」として、ボイドスエリングの評価について電顕組織画像処理にともなう迅速かつ正確なデータ処理の必要について紹介した。以上、材料照射研究は照射欠陥挙動の理論的考察と同時に機械的性質に及ぼす照射効果を総合的に検討する必要性が認識された。

(世話人 北海道大学工学部 竹山太郎)