

溶解・融解しそれに伴う興味深い多くの物性が現れることが報告されている。

分子軌道法による計算結果よりバンドギャップは2重結合と1重結合の長さの差や、モノマー間のねじれの角度に依存することが予想されている。又ポリアセチレンの実験結果からポリマー鎖間距離によってもバンドギャップが変化することが分かっている。常圧力下においてもバンドギャップはこれら3つの効果の和で表わせる。新しい導電性高分子の分子設計をする上でもバンドギャップに対するこれら3つの効果のウェイトを求めることは重要である。

本研究ではP Tのバンドギャップの圧力変化に興味をもち、電解重合法で作成したP Tにダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧力を加えた。その結果バンドギャップが低エネルギー側にシフトすることが分かった。P A Tのフィルムでも同様の効果を確認した。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(以下P H T)をトルエンに溶解して圧力を加えたところ1 G P a未満でバンドギャップは急激に低エネルギー側にシフトする部分と、穏やかに変化する部分とが共存することが分かった。急激に変化する部分は1 G P a以降ではフィルムのときと同じ圧力依存性を示すことが分かった。

以上の実験結果とX線構造解析による類推より、

- ・ P Tのバンドギャップは、ポリマー鎖間相互作用の比率がP A Tと比較して高い。
- ・ P H Tはトルエンに溶解するとき1本1本のポリマー鎖がばらばらになるのではなく、ポリマー鎖が少なくとも数10本程度ずつ固まってフィブリルを形成する。従って溶液のときでもポリマー鎖間相互作用は無視できず、フィルムと本質的な違いが無いことが分かった。ただしフィブリルの表面と内部のポリマー鎖とでは圧力に対する振る舞いが異なり、フィブリルの表面ではモノマー同士のねじれ角が圧力に対して敏感に反応するが、フィブリル内部のポリマー鎖は鎖間相互作用でお互いに束縛されておりモノマー同士のねじれ角は圧力であまり変化しない。このことから吸収スペクトルに2つの成分が共存することが説明できる。

11. C, Si 結合電子密度と X 線禁制反射の温度依存性

小 谷 岳 生

局所密度汎関数法(LDA)+擬ポテンシャルの方法でイオンを平衡位置に固定した場合のC, Siの結合電子密度分布の計算が可能であるが、現実的な有限温度の場合にどれだけそれが変化するかを単純にイオンコアのときと同じDebye-Waller因子を用いて評価できるという理論的根拠はない。結合電子密度に対して用いるべきDebye-Waller因子の値についてはいくつか議論はあるがあいまいな所が多い^{1,2}。結合電子密度分布はイオンの位置の関数と考えることができ、温度Tでのそれはこの温度でのとりうる全てのイオン配置に関して平均することで得られるはずである。本研究ではこのシンプルなアイデアに基づいて有限温度での結合電子密度を求めるFormalismを考え、実行した。そのFormalismにおいて、実際に数値的に求めるべき量は、ダイヤモンド構造をつくる2つのfcc副格子を相互にずらしていったときの結合電子密度分布(using LDA+BHS擬ポテンシャル)と、イオン変位の自己及び隣接との相関のパラメータ $B_1(T)$, $B_2(T)$ (using 適当な調和近似格子力学モデル)である。

結果、有限温度 T での結合電子密度分布のフーリエ成分 $\tilde{\rho}_T(\mathbf{G})$ ($\mathbf{G}$ は逆格子ベクトル) が下式のように求まった。

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_T(\mathbf{G}) &= \tilde{\rho}_0(\mathbf{G}) \cdot \exp(-D(\mathbf{G}, T)) \\ D(\mathbf{G}, T) &= t_1(\mathbf{G}) \cdot B_1(T) + t_2(\mathbf{G}) \cdot B_2(T)\end{aligned}$$

通常のイオンコアによる電子密度分布の場合は温度因子が $\exp(-\frac{G^2}{2}B_1(T))$ となるので、この結果は $\frac{G^2}{2}B_1(T) \Rightarrow t_1(\mathbf{G}) \cdot B_1(T) + t_2(\mathbf{G}) \cdot B_2(T)$ と置き換えたことに相当している。イオンコアによ

る場合は温度依存性は自己相関のみで決まり、隣接のイオンとどう相関をもって運動するかによらない。ところが結合電子の場合はそもそも隣接するイオンの間にかなり局在するためにその2つのイオンがどう相関をもって運動するかに依存することになる。実験的には、X線で禁制反射と呼ばれる反射について精密に測ることで、それに対応するフーリエ成分の温度依存性を知ることができる。本研究で得られたSi(222)反射に対する常温以上での結合電子に対するDebye-Waller因子の計算値はコアに対する値のおよそ88%である。過去の実験とは、誤差の範囲内で一致してるといえる。

さらに上述の計算を利用して、適当な仮定のもとで、イオン配置の関数としての結合電子密度を、イオンコアの中心座標とともに動く部分からの寄与と隣接イオン間の中心座標とともに動く部分からの寄与に分けてみた。

現在、高エネ研放射光施設を用いての、Si(222)についての従来より高い精度での実験を計画している。

1. D. Mills and B. W. Batterman, Phys. Rev. B22, 2887 (1980)

2. J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 33, 1339 (1974)

●その他、1. fcc希薄合金における転位の運動のシミュレーション(Ref. 転位のダイナミクスと塑性, 鈴木平, 裳華房), 2. LDAに基づくThomas-Fermi近似の拡張(物性研究1990-12月号に投稿), 3. 表面間力が有限のレンジをもつときのCrack形状, 4. 非線形弾性体へのGriffith理論の適用、などについて研究した。特に1, 2については時間がなく、ひとりではやれそうでないのでもし興味を持たれた方があればぜひ連絡ください。

12. Cu_2Sb 型遷移金属化合物 MnAlGe , MnGaGe の電子状態と磁性

是 成 貴 弘

Cu_2Sb 型遷移金属化合物は unit cellに二種の金属イオンsite[$M(1)$, $M(2)$ site]と一種の陰イオンsiteを持つ。この結晶構造に属す物質には Mn_2As , Mn_2Sb , Cr_2As , Fe_2As , また CrMnAs , FeMnAs 等がある。これらの化合物の興味ある点の一つは金属イオンsiteを占める原子が変わることで多彩な磁気配列を示す事であり、Momentの大きさは $M(1)$ site に比べて $M(2)$ site がかなり大きい。我々の研究室ではこれまでにこれらの化合物の磁性を議論する出発点として電子帯構造の計算を行ってきた。

今回、これらと同じ結晶構造を持つ MnAlGe と MnGaGe の電子帯構造を Self-Consistent APW 法により計算し、 Mn_2Sb 等との比較を行なった。

これらは $M(2)$ site を非磁性イオンである Al あるいは Ga で置換されているため磁性を担う原子は $M(1)$ site の Mn のみで、Moment はすべてC軸方向を向く強磁性体である。