

は重なりはなく小さなギャップで隔たっている。さらにCの2sバンドは、Mのsバンドから0.3Rydほど下に位置している。Mのdバンドは物質で大きく異なり、 $\text{Mn}_3\text{ZnC}$ ではZnの4sバンドと重なっていて0.05Rydほどの幅をもっているが、 $\text{Mn}_3\text{GaC}$ と $\text{Mn}_3\text{InC}$ ではCの2sバンドより約0.1Ryd低エネルギー側に、 $\text{Mn}_3\text{SnC}$ のほうではさらに低エネルギー側に位置しており、それぞれエネルギー分散をほとんどもたない。

これら一連の物質のエネルギー分散と状態密度を比較すると、M原子の違いはフェルミレベル付近のバンドの形にあまり影響を及ぼさないが、価電子数の違いからフェルミレベルの位置を変化させ、フェルミ面の形を大きく変える。実際、フェルミ面の計算から価電子数が増えると電子面が大きくなりホール面が小さくなるという結果を得た。

さらに得られたバンドを用いて、常磁性帯磁率をスピンのゆらぎの理論に基づいて計算した。この計算にはクーロン相互作用Uがパラメーターとして含まれている。Uを変えて計算すると $\text{Mn}_3\text{ZnC}$ と $\text{Mn}_3\text{GaC}$ ではCurie-Weiss則に従う帯磁率が得られたが、 $\text{Mn}_3\text{SnC}$ ではUが0.2Ryd付近でCurie-Weiss則からのずれを示した。

$\text{Mn}_3\text{GaC}$ は低温で強磁性になる物質である。この強磁性相での電子状態もself-consistent APW法で計算した。upスピンバンドとdownスピンバンドの形は常磁性バンドとほとんど変わらず、とりわけMnの3dバンドがrigid band的にスプリットしている。フェルミレベルのかかっているnon-bondingバンドのスピンのスプリットは大きく、フェルミレベルから離れたバンドになるほどスプリットは小さくなっている。バンドから求めたMnの磁気モーメントは1.4 $\mu_B$ で、実験値の1.3 $\mu_B$ と良い対応が得られた。

## 高圧下におけるKDP及びDKDPの単結晶X線構造解析

知野 豊治

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) は、 $T_c=123\text{K}$ の水素結合型強誘電体であり、水素を重水素で置換すると $T_c$ が約1.7倍(223K)にもなる。KDPに圧力をかけてゆくと17 kbarで強誘電性を消失( $T_c \rightarrow 0\text{K}$ )する。重水素置換した $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) は、 $dT_c/dP$ も大きく変化し、24 kbarにおいても強誘電性の消失は見いだされていない。相転移機構に関して、Slaterが統計理論を発表して以来、トンネル効果を含む水素(重水素)の秩序・無秩序転移で理解されて来たが、近年光散乱実験の精度向上に伴い、トンネル効果は疑問視され始め、相転移は $\text{PO}_4$ 双極子の秩序・無秩序相転移である事が判ったが、相転移における水素の役割は未だにはっきりしない。

松下・松原の計算によれば、水素結合を有する酸素-酸素間のポテンシャルは、距離の減少と共に2極小から1極小に連続的に移行するが、水素

と重水素とではその時のO-O間距離の臨界値が異なる。KDP, DKDPに圧力をかけ、O-O距離を縮めると構造の上に変化があらわれ、間接的だが水素のこの系における役割の理解につながるかもしれない。

実験は、Merrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルを4軸型自動回折計に組み込んで、KDPは54 kbar、DKDPは64 kbarまで行なった。KDPでは25.6 kbar、DKDPでは41.7 kbarまで水素結合距離は単調に縮んだが、 $\text{PO}_4$ 四面体は縮まなかった。ところが、これらの圧力で $\text{PO}_4$ 四面体の回転角や水素結合のxy面に対する角度が不連続な変化を示し、さらに高压側では $\text{PO}_4$ が縮み始め、それに伴い水素結合距離が、今までとは逆に増加し始めるなど従来見られなかった構造の異常が見られた。注目すべき事はKDPの25.6 kbar、DKDPの41.7 kbarにおける水素結合距離が松下・松原の計算により示された臨界値に一致することである。観測された異常は、水素の平衡位置が2カ所から1カ所に移行したことで、水素結合や $\text{PO}_4$ 内部の結合状態に変化が生じた結果であると思われる。今回の実験の範囲内では水素位置の変化による対称性の変化は検出できなかった。

## ダイヤモンドのNV中心の永続的ホールバーニング効果の研究

出水祐三

永続的ホールバーニング (PHB) 効果とは、不均一な広がりをもった吸収線にスペクトル幅の狭いレーザー光を照射することにより、均一幅程度のホールが生成され、レーザー光を除いたのちも残る現象のことである。このホールを観測することにより不均一な広がりを克服する超高分解分光ができる。また、周波数多重メモリなどへの応用が期待されている。従来PHB効果を示すものとしては固体マトリックス中の色素分子、イオン結晶中の色中心が知られていたが、最近ダイヤモンドの色中心もPHB効果を示すことが報告されている。この中で窒素原子と空孔の複合中心であるNV中心のゼロフォノン線は非常に高効率のPHB効果を呈する。

今回我々はNV中心のPHB効果のメカニズムを解明するため、ゼロフォノン