

非磁性状態に対するバンド計算の結果、Mn-3d 状態は Al(Ga)-4p Ge-4p とよく混成しバンド幅は約 0.3Ryd. で遍歴性を特徴付けていることが分かった。

Mn-3d と Al(Ga)-4p, Ge-4p の混成バンドは大きく三つの領域に分けることができ、低エネルギー側から

(1) BONDING BAND (2) NON-BONDING BAND (3) ANTI-BONDING BAND

という描像になっており、フェルミエネルギーは (2) の領域にある。

Mn₂Sb等においては (2) の領域は M(1)site の Mn-d と M(2)site の Mn-d がよく混成しているという結果が得られているのに対して MnAlGe や MnGaGe においてはこの領域で Mn-3d バンドは M(2)site の Al(Ga) とあまり混成していないことから面内にバンドを形成しておりより強い二次元性があることが分かった。これはC軸方向のエネルギー分散が顕著に小さいことによるもので、フェルミ面の形もこれを示唆している。一方また (1) や (3) の領域では、Mn-3d と Al(Ga)-4p, Ge-4p のよく混成した領域である。

強磁性状態に対する計算の結果から得られた Moment は MnAlGe, MnGaGe でそれぞれ $1.81 \mu_B$, $2.22 \mu_B$ であり実験で飽和磁化の測定から得られている $1.69 \mu_B$, $1.66 \mu_B$ とオーダー的にはよい対応が見られる。また見積もった電子比熱係数は それぞれ $8.57 \text{ (mJ/mol} \cdot \text{K}^2)$, $2.83 \text{ (mJ/mol} \cdot \text{K}^2)$ である。

13. NiAs 型構造の高圧下での安定性

坂 本 和 生

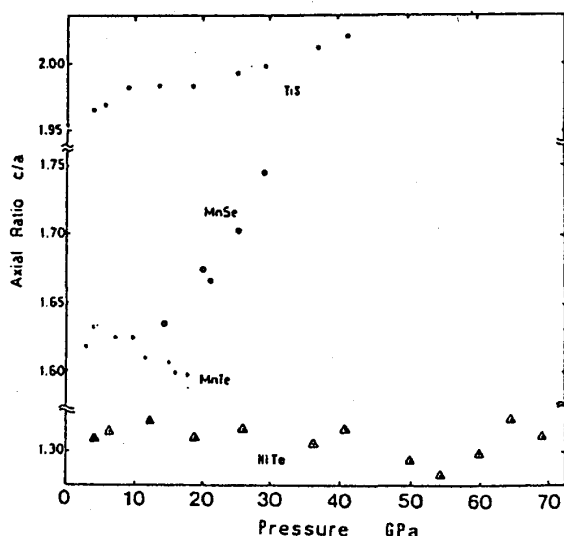
NiAs 型 (B8) 構造をとる化合物は、常温常圧下においておよそ 50 種類ほど知られている。構成元素の一方 (M) は遷移金属で、他方 (X) は V 属 (P, As, Sb 等) もしくは VI 属 (S, Se, Te 等) の元素である。その結晶構造の基本格子は六方晶であり、一単位格子中に二分子を含む。そこでは、金属原子 M が単純六方格子をとり、非金属原子 X が稠密六方格子をとる。M 原子は、X 原子のつくる 8 面体格子間位置にあり、一方 X 原子は M 原子のつくる三角柱によって囲まれている。

この構造では、構成される元素の種類によって、六方晶の軸比 c/a が大きく変わり、その値は 1.2 から 2.0 程度までおよぶ。一方、同じ六方晶でもウルツ鉱型 (B4) 構造の場合、 c/a の値は構成元素の種類が変化しても 3% 程度しか変わらない。これは、NiAs 型構造では M 原子と X 原子との層状構造となっているために、原子の種類によるイオン半径や磁氣的性質の違いが敏感に軸比 c/a に反映されることによるものと考えられる。このような性質をもつ NiAs 型構造の高圧下での安定性を知ることは、物質の構造と圧力の関係を議論する上で必要である。一方、第一原理に基づく計算では、III-V 化合物の高圧相に

NiAs構造が期待されている。また、地球内部物質がこの構造をとり得る可能性も示唆されている。したがって高圧下でのNiAs型構造周辺の研究は固体物性、地球科学などの観点から極めて重要であると考えられる。

本研究では、常圧で軸比 c/a のきわめて大きいTiS(1.95)、きわめて小さいNiTe(1.35)の二つの物質を試料としてとりあげた。実験は、ダイヤモンド・アンビル・セルを使ったX線回折実験及び、2000トンプレスを使った8面体加圧方式による電気抵抗測定によった。

X線回折実験より、TiSは41GPaまで、NiTeは69GPaまでの圧力範囲で構造相転移がおこらないことが明かとなった。 c/a の値はいずれの物質もほぼ常圧での値のままであった。(図参照)このことから、軸比の値が常圧で極端に大きな物質、および小さな物質では、加圧にともなう軸比の変化が小さいことがわかった。TiSでは25GPaにて電気抵抗の激減が観測されたが、この圧力近辺ではX線回折パターンに何ら異常が見られなかった。このことから構造変化を伴わない電子転移である可能性が大きい。



14. 水素吸着 W(100)再構成表面の一次転移

坂 本 一 之

理想表面として 1×1 構造をもつW(100)清浄表面は室温以下で(約230K)で再構成を起こし、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ 構造へと転移する。また、この再構成は水素の吸着量により変化することが知られている。低被覆度の領域では、清浄表面で $\langle 11 \rangle$ 方向にWが変位する $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ 構造だが、水素が吸着することにより $\langle 10 \rangle$ 方向にWが変位する $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ 構造になる。

水素吸着W(100)再構成表面の計算機実験は、これまで低被覆度での相図を調べるのが主な目的であったが、その様な計算をしているうちに一定の温度の下で化学ポテンシャルを変化させると、被覆度に'とび'のようなものが見え、これを一次転移と想定した。

今回の計算機実験の目的は、この転移についてFisher等[1]が紹介した有限系のスケーリング則を用いて、この転移を詳しく調べることにあった。Fisher等は、一次転移の'とび'が有限系では'丸め'られ、自由エネルギーの二階微分の最大値は発散せず、系のサイズを L としたとき、それは L^d に比例することをイジング模型を用いて主張した。しかし、Wについての計算結果がFisher等が想定した結果とは異なったため、より簡単な二次元イジング模型でも解析を行ない、W(100)再構成表面のとき