

6. 周期的 s-d ハミルトニアン の 強結合 展開

加 藤 勝

UBe₁₃, CeCu₂Si₂, UPt₃ は重いフェルミオン系であり, 低温で超伝導を示す。重いフェルミオン系で特徴的なことは, 10 K 以下で電子比熱の係数 γ が異常に大きく, 数百~千 mJ/mol K² となり, 温度依存性も大きく, 10 K の間に 10 倍になることである。その γ をうむフェルミオンの有効質量は, 自由電子にくらべ 200 倍になる。また抵抗は高温で近藤効果的振舞いをする。すべての重いフェルミオン系は, f 電子があり (U... 5f, Ce... 4f) f 電子をもったイオンが格子に並び, になっている。超伝導になる場合, 転移温度での比熱のとびが大きいことから, 対になっているのはその重いフェルミオンであると考えられ, また p 波超伝導の可能性も指摘されている。

そこで重いフェルミオンをもつ低温での状態を調べるために, f 電子を局在スピンとして扱い, 周期的 s-d ハミルトニアンを出発点にとり, 局在スピンと伝導電子との結合定数 J の大きな極限を考察した。tight binding 近似をすれば, 各サイトでは, エネルギーが低い順に, 一重項状態, 四重項状態, 三重項状態をとる。伝導電子のホッピングを考える時, 四重項状態が重要になる。伝導電子を half filled として, 一重項, 四重項状態に限ったハミルトニアンを導ける。その時, 四重項状態間の反発が重要となる。このハミルトニアンを用いて, 基底状態や有限温度での振舞いを調べた。基底状態は各サイトが一重項状態になっている状態から多少修正された状態になり, 伝導電子が half filled の場合には絶縁体となることがわかる。状態密度の大きな励起が, トランスファーエネルギーが大きくなると得られるが, 臨界値を超えると, この基底状態は不安定となることがわかる。

7. 尿素アダクツの構造と相転移

小岩井 明彦

パラフィン (C_nH_{2n+2}) 及びポリエチレン (-(CH₂-CH₂)_n-) は, 尿素 ((NH₂)₂CO) が作るトンネル内に取り込まれて, 包接化合物 (アダクツ) を作る。これらのアダクツは, 斜方晶から六方晶への固相転移を起し, さらに, 高温で尿素とパラフィンへ分解する。固相転移温度

(T_i) は、純パラフィンの固相転移温度よりも約 100K 低温側に移行する ($C_{16}H_{34}$ アダクツでは $T_i = 152K$)。純パラフィンの固相転移については回転相転移として扱われているが、個々のパラフィン分子が隔離されて尿素の作るトンネル内に取り込まれたアダクツについても、このような固相転移が見られることは興味深い。

本研究では、1) 尿素の作るトンネル内でのゲスト分子のパッキングについて調べるため、炭素数 8~31 のパラフィンをゲストとするアダクツの単結晶を作製して、X線回折を行った。

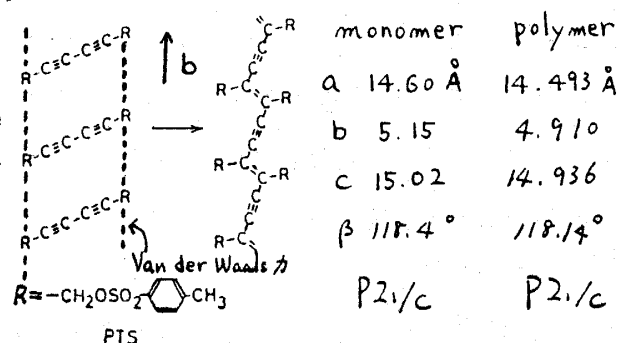
2) アダクツにおける尿素-ポリエチレン間の相互作用を中心に、固相転移の機構を解明することを目的として、ポリエチレンアダクツについて、9Kbar までの高圧下の X線回折を行い、常圧では 8°C で起る固相転移が室温で、約 2 Kbar で起ることを見出し、高圧下での構造変化を調べた。また、高圧 DTA 測定により 4~7 Kbar の間で T_i の圧力依存性を調べ、相図を作成し、熱力学的考察を行った。

3) 分解温度の圧力依存性を、炭素数 11~32 の間のいくつかのパラフィン及びポリエチレンアダクツについて、高圧 DTA を用いて約 7 Kbar まで測定した。

8. ジアセチレン (PTS) の格子欠陥と固相重合

近 藤 実

ジアセチレン (PTS) (2,4-hexadiyne-1,6 diol bis (p-toluene sulphonate)) 単結晶は熱や放射線による固相重合で、ほぼ完全な高分子伸び切り鎖単結晶となる。重合は topotactic で、ポリマー結晶の主鎖方向 (b 軸方向) に約 5% 縮む。格子欠陥はほぼそのまま残る。b 軸方向に側鎖のトルエンスルホン酸基の重なりがあり、ジインジオール基とともに梯子状構造を成す。本研究ではまずモノマー結晶の格子欠陥を CuK_{α} による X線トポグラフィ法で観察し、これらの熱固相重合への影響を調べた。作成したモノマー結晶は完全性が低く、Growth Sector により転移密度に差があった。方向が $[010]$



	monomer	polymer
a	14.60 Å	14.493 Å
b	5.15	4.910
c	15.02	14.936
β	118.4°	118.14°
	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c

PTS

でバーガスベクトル $\mathbf{b} = [001]$ の刃状転位, $\mathbf{b} = [010]$ の螺旋転位, $\mathbf{b} = [211]$ の転