

がそれぞれ 245 Å と 400 Å であり, 50 層ずつ積層されている。試料の超伝導転移温度は帯磁率測定により決定した。その値は約 4.6 K である。

この試料について, 3.6 kOe の外場中で ^{63}Cu の T_1^{-1} を測定したところ, 0.4 K まで, $T_1 T = 1.3 \text{ sec} \cdot \text{K}$ であり, バルクの Cu の値からの顕著なずれは見られず, この磁場中では超伝導が破れたと思われる。次に, 磁場循環法を用い, 零磁場での T_1^{-1} を測定した。 T_1^{-1} は T_C 直下で一旦増大し, その後, 温度の降下とともに指数関数的に減少する。このような T_1^{-1} の振舞いは, $2\Delta = 2.7 k_B T_C$ のエネルギー・ギャップが Cu サイトに存在することを意味する。しかし, より低温では (1 K 以下), T_1^{-1} の減少が指数関数的より緩やかになり, 特に, 0.6 K 以下では $T_1 T \simeq 10 \text{ sec} \cdot \text{K}$ と温度に比例する。

低温域 (1 K 以下) での T_1^{-1} の振舞いの起因については, 現在検討中である。

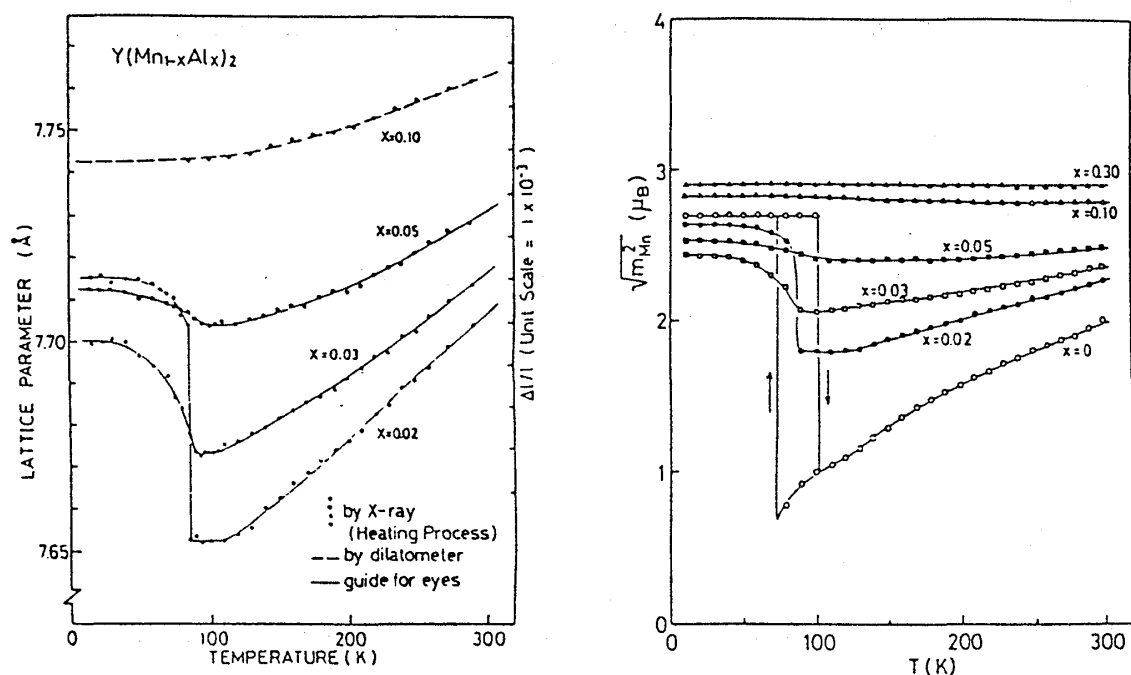
結論として, Cu 内で起きた超伝導のエネルギー励起スペクトルにギャップがあり, $2\Delta = 2.7 k_B T_C$ である。

30. YMn_2 の擬二元化合物におけるスピンのゆらぎと熱膨張

中 村 裕 之

C15 型の結晶構造をもつラーベス相 YMn_2 は, 100 K 付近に Neel 点をもつ典型的な遍歴電子型反強磁性体として知られていて, その磁性は第 3 元素の置換によって様々に変化することがすでにいくつかの系で知られている。現在までのところ, おおまかには, 格子を増大させる系では Mn モーメントは安定化し, 格子を収縮させる系では Mn はモーメントを失うという結果を得ている。本研究では, Mn サイトを Al および Cu で, Y サイトを Sc および La で置換した系の実験を行った。次に Al と Sc の系について簡単に紹介する。

まず $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 系では, 磁化率の測定で, Al の置換に伴って, 温度にあまり依存しない遍歴電子型から Curie-Weiss 型への転移が観測されていた。室温での格子定数は, Al の置換に伴い最初急激に増加し, Al の組成が 10 % を超えるとゆるやかに変化するようになる。この系の熱膨張測定を詳細に行ったところ Al の組成の増加に伴って熱膨張異常は小さくなり Al 10 % 付近で消失した (左図)。室温付近での熱膨張率は Al 10 % 付近までは急速に減少し, それ以上の組成では通常の金属程度の値におちついた。これらの現象は, スピンのゆら



ぎの温度変化が Al の組成の増加とともに遍歴電子型から局在モーメント型に転移するという描像を考えることによって定性的に説明することができる。逆に、磁気的原因による体積変化を適当な仮定をおいて熱膨張曲線から分離することによって、Mn のローカルモーメント m_{Mn} 、すなわちスピンのゆらぎの定量的評価が可能である。この系でこのような解析を行った結果が右図である。Y Mn_2 では低温で $2.7 \mu_B$ あった Mn モーメントが T_N で約 $1 \mu_B$ まで減少し室温では約 $2 \mu_B$ まで回復している。 T_N 以上での値は、最近 Ouladdiaf^(*) らによって行われた Y Mn_2 の中性子非弾性散乱の結果とよい一致を示している。なぜ Y Mn_2 が Al の置換によって遍歴電子型から局在モーメント型に転移するかということについては、現在のところ体積の膨張に伴う 3d バンド幅の減少が、磁気モーメントを安定化させる方向に働いているためと考えられている。

Y $_{1-x}Sc_xMn_2$ 系では、Sc の組成の増加とともに格子定数は減少し、Mn はごくわずか (2% 程度) の置換でそのモーメントを失う。すなわち熱膨張異常は消失し 4.2 K での NMR 測定では Knight shift が 0 に付近に eqQ によるサテライトピークを伴った ^{55}Mn のシグナルが観測された。特に注目すべきことは、熱膨張異常が消失しても T_N 以上での熱膨張率は Y Mn_2 とほとんど変わらず依然として大きいことであり、このことから Sc 系では Y Mn_2 の高温での常磁性状態が低温までそのまま安定化されている。すなわち 0 K で 0 であったスピンのゆらぎが温度によって大きく誘起されているものと考えられる。この描像が正しいことはその後の中性子の非弾性散乱、NMR の T_1 測定および低温比熱の測定によってあきらかになっている。

(*) B. Ouladdiaf : Thesis of I'Univ. Sci. Med. et I'Ins. Nat. Polythec. de Grenoble 1986.

31. 一次元格子上の脱離・吸着の速度論

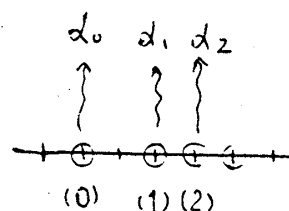
坂 野 齋

§ 1. はじめに

気体の固体表面における素過程である，脱離，吸着，拡散は不均一系化学反応の基礎であるが，吸着種間相互作用のため，化学反応はもとより，素過程自体の速度論も未発達である。そこで，1次元，1成分の系で素過程を記述するモデルを立て，考察を加えた。

§ 2. モデル

① 単分子脱離過程…ある占有 site の脱離は，最近接 (1 nn) の占有数 i ($= 0, 1, 2$) (その site の状態を (i) とする。) にのみ依存する速度定数 α_i に基く 1 次反応的脱離過程であると仮定する。この脱離の際，その site が非占有となる他に，1nn site の状態を変える (脱離の副次的効果)。これらすべての変化を考慮した (i) の population p_i の時間変化は，連立方程式となる。



$$dp_0/dt = -\alpha_0 p_0 + \{(\alpha_1 - \alpha_2) q_1 + \alpha_2\} p_1$$

$$dp_1/dt = -2\{(\alpha_1 - \alpha_2) q_1 + \alpha_2\} p_1 + 2\alpha_2 p_2, \quad q_1 = \frac{p_1}{p_1 + 2p_2}$$

$$dp_2/dt = +\{(\alpha_1 - \alpha_2) q_1 - \alpha_1 + \alpha_2\} p_1 - 3\alpha_2 p_2$$

② 会合脱離過程…占有 bond (1nn 占有 site どうしの pair) に対し，①と同じ考え方を適用でき，bond の population b_i に関する連立式を得る。副次的効果が 2 nn まで及ぶことが異なる点である。なお， b_i は p_i に書き直せる。

③ 吸着過程…単分子吸着，解離吸着を“非占有 site，非占有 bond の脱離”と考えれば，数式的に①，②と同等となる。

④ 拡散過程…占有 site の飛び移りと考え， p_i に関する連立式を得る。