



Title	COHESIVE PROPERTIES OF TRANSITION METAL ALLOYS
Author(s)	Kakehashi, Yoshiro
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24440
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	梯 祥 郎
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 0 1 7 番
学位授与の日付	昭 和 55 年 6 月 23 日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第5条第1項該当
学 位 論 文 題 目	遷移金属合金の凝集的性質
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 金森順次郎 (副査) 教 授 国富 信彦 教 授 伊達 宗行 助教授 鈴木 勝久 教 授 中村 伝

論 文 内 容 の 要 旨

従来、かなり複雑な現象と考えられていた遷移金属合金の凝集的性質が、簡単な二バンドモデルとピリアル定理によって、半定量的に説明できる事を示した。

凝集的性質の理解及び計算にとって、表面積分形式のピリアル定理が有効である事は、最近、純金属の場合に示されているが、これを、合金の場合に拡張して、原子軌道で展開し、sd混成を無視すれば、遷移金属合金に対しても容易に計算可能な表式を、得る事ができる。この様な立場をとれば、強結合モデルのエネルギーから出発した場合に、常に生じるクーロン積分項の体積微分の評価の問題を、避ける事ができるばかりでなく、圧力の表式に表われるパラメタとその体積依存性を、既に逐行されている純金属についての第一原理に基く計算結果から容易に、決める事ができ、合金の凝集的性質についての議論が、可能になる。

まず、4 d 遷移金属合金の格子定数の計算に、この方法を適用した。その結果、実測値との半定量的な一致が見られ、ピリアル定理からのアプローチが、遷移金属合金の凝集的性質の理解にとって、有効である事を確めた。そこで、次に、異常な体積の濃度変化を示すCu-Mn合金と、Fe及びNiを母体とした3 d 遷移金属合金の生成熱、格子定数、体積弾性率を求めて、これら諸量の微視的原因を調べた。

その結果、遷移金属合金の凝集的性質の変化は、主に合金化に伴う三つの効果、即ちd-d結合エネルギーの変化、s-d電荷移動効果及び局在モーメントの振巾の変化によって特徴づけられる事を見出した。具体的には、3 d 合金の生成熱を説明するには、dバンドのエネルギーの他に、交換エネルギーの変化と、磁気体積効果に起因する体積変化も重要になる事を指摘した。格子定数については、

4 d 合金の格子定数のベガール則からのずれは、d バンドに起因する結合エネルギーの変化と、原子内での s 軌道間の電荷移動効果で特徴づけられるが、3 d 合金では、上述の二つの効果よりも、寧ろ局在モーメントの大きさに起因する磁気体積効果が、支配的になってくる。特に、磁性に起因する圧力は、任意の原子的、磁氣的配置に対して、局在モーメントの大きさの二乗で表わされる事を見出し、従来の格子定数の変化についての経験式に対する一つの理論的根拠を与えた。また、3 d 合金に於いて見出されている体積弾性率の軟化の原因も、やはり、体積変化に伴う s d 電荷移動の割合と、局在モーメントの振巾の体積微分の濃度変化に求められる事を明らかにした。

基底状態の凝集的性質を支配するこれら三つの因子が、有限温度の 3 d 遷移金属合金の磁気体積効果にどのような役割をもつかを明らかにする事は、興味ある問題である。この点を調べる為に、表面積分形式のビリアル定理を、最も一般的な観点から導き、それに汎関数積分法を適用して、自発体積磁歪 ω_s 、磁氣的熱膨張係数 α_M 、強制体積磁歪及び体積弾性率の表式を求めた。その結果、静的近似に於いて、エネルギーの極小点の周りの揺らぎが重要でない極限では、これらの量は、局在モーメントの振巾及び s d 間の電荷移動を通して変化する事を確めた。それ故、インパー合金の異常は、主に局在モーメントの振巾の変化に起因している事が、示唆される。更に、実際に、このような描像から、従来のストーナーモデルでは αFe の ω_s を十倍から百倍過大評価して下うという難点が改善されると共に、実験的に良く知られている γ 型の α_M の温度変化が得られる事を、予備的な計算によって示した。

論文の審査結果の要旨

梯君の論文は遷移金属の無秩序合金の結晶格子定数（1 原子当りの体積）体積弾性率、合金の生成エネルギー等を理論的に研究したものである。この題目についての従来の理論的研究は定性的ないしは純現象論的なもので梯君の研究が電子論に基づいて全般に亘って定量的な解析を始めて行ったものといえる。

一般に固体の体積は自由エネルギー F について $\frac{\partial F}{\partial V} = -P$ （ P は圧力、真空ないし低圧下の体積を論じるときは $P = 0$ とする）の条件式から定められる。 $-\frac{\partial F}{\partial V} = P$ の表式は Virial 定理によって電子論的計算に便利な形で導出できることが Liberman によって示され、これに基づく解析が純粋金属について Pettifor によって行われた。梯君はとくに合金系についての圧力の表式の導出について従来の理論の誤りを正した上で一般式を与えた。その後 tight binding 模型に基づいてこの一般式をパラメトライズし、純粋金属での Pettifor の理論を用いて各パラメタを定めた。各種合金についてその格子定数が濃度の 1 次関数 (Vegard の法則) から外れる原因、体積弾性率の濃度変化、生成熱等を上記の表式とコヒーレントポテンシャル近似に基づく電子構造の計算とを結びつけて詳細に論じている。とくに磁性金属 Mn, Fe, Co, Ni 等を成分とする合金については圧力の磁気状態依存性が重要な因子であることを明かにした。論文の最終章では磁気状態の温度変化を取入れるために、圧力の一般表式を有限温度での汎関数積分法を用いて評価することを論じている。

梯君の理論の組み立て方とくに tight binding 模型を用いる点については今後改良の余地を残しているが、最初に述べたようにこの分野における最初の定量的理論であり、また得られた結論は今後の研究の指針として評価することができる。広範囲の合金について統一的な立場から精力的に研究を行った本論文は、理学博士の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。