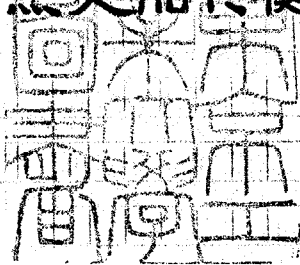


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属結晶中の点欠陥に関する理論的研究
Title(English)	
著者(和文)	神藤（増田） 欣一
Author(English)	Kinichi Shindou-Masuda
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第811号, 授与年月日:1976年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森勉
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第811号, Conferred date:1976/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

金属結晶中の点欠陥に関する理論的研究



東京工業大学・工学部・金属工学科

増田 欣一

1975 年 12 月

東京工業大学

388406

目 次

第1章 緒論	4
第2章 金属結晶中点欠陥の一般的議論	11
2-1 完全結晶中の単一点欠陥のモデル	11
2-1-a Single siteの近似	12
2-1-b Defect ポテンシャルが off-diagonal elementを有する場合	14
2-1-c ($Z+1$) site の近似	16
2-2 金属結晶中の原子空孔の取り扱い	22
2-3 金属結晶中の点欠陥(置換型)間の相互作用	39
2-4 小括	42
第3章 高濃度無秩序合金中の原子空孔の取り扱い	45
3-1 Single site CPA	45
3-2 合金中の原子空孔形成エネルギー	48
3-3 小括	62
第4章 貴金属中の遷移金属原子の不純物拡散	65
4-1 貴金属中の原子空孔・遷移金属不純物原子間相互作用の導出	65
4-2 貴金属(Cu)中の原子空孔・遷移金属不純物原子間相互作用エネルギーの数値的評価	77
4-2-1 等方的な Fermi 面を仮定した場合の相互作用エネルギー	77
4-2-2 貴金属中 s band の Fermi 面の異方性を考慮した場合の相互作用エネルギー	81
4-3 小括	88
第5章 遷移(d-バンド)金属中の侵入型溶質原子間相互作用	92

5-1	侵入型溶質原子の一般的性質	92
5-2	侵入型溶質原子間相互作用の一般的性質	109
5-3	体心立方金属中の侵入型溶質原子の金属電子論的議論	119
5-3-1	体心立方金属中の侵入型溶質原子の振舞	119
5-3-2	体心立方金属中での侵入型溶質原子間相互作用	131
5-4	侵入型溶質原子間の弾性論的相互作用	139
5-5	小括	143
第6章	遷移(<i>d</i> -band) 金属中の侵入型溶質原子-置換型溶質原子間相互作用	147
6-1	小括	162
第7章	総括	164
APPENDIX	I	168
APPENDIX	II	171
謝辞		181

第1章 緒論

原子、分子、イオンが規則正しく並んでいる状態が結晶の特徴であるが、実在結晶は、規則配列の乱れ、格子欠陥を含んでいる。そして、結晶性物質の巨視的性質は、格子欠陥の性質、量に依存することもかなり良く分かっている。例えば、理想強度と実在結晶の強度の $10^3 \sim 10^4$ にも及ぶギャップは、転位なる格子欠陥の存在によって説明されることは周知の事実である。またわずかの量の原子空孔と、原子空孔と不純物（溶質）原子の相互作用が、結晶の拡散を決定していることも今や明らかとなっている。その他、金属工学上問題となる金属結晶の諸性質、金属工学上の諸現象で、本質的には格子欠陥の諸性質をもって理解されるべきものがかなり多い。

本論文は、このような大切な巨視的性質を支配していると言ってもそれ程誇張とにならない、金属結晶中の格子欠陥のうち、点欠陥を対象とした電子論的研究をまとめたものである。すなわち、原子空孔、置換型溶質原子、侵入型溶質原子の基本的性質、及びそれらの相互作用を、金属電子論に基づいて調べたものである。金属工学で点欠陥を考える時、点欠陥を、原子状態域が、ミスフィットを持つとか、まわりと弾性係数を異にするとか言って、巨視的概念のミクロ領域への延長をもってモデル化し連続体近似で処理することが多い。これに対し、本研究の立場では、点欠陥が存在するということと、電子の感ずるポテンシャルが、母金属原子のみ集まってできた周期的 Bloch ポテンシャルが変化したとして処理する。この立場は、従来の大部分の研究で採用された連続体近似よりは、より基本的な立場であり、また連続体近似では cover できない性質を記述できるものであることを強調しておく。

さて、完全結晶の周期的 Bloch ポテンシャルが点欠陥の導入により、変化すると（この変化分を擾動ポテンシャルという）結晶には次のような変化を生じる。

- (1) 母相を形成する金属、合金のエネルギー帯内部の各エネルギーが shift する。言い換えて実空間的に表現するなら、電子または波動は点欠陥のところに

で散乱されることになる。

(2) 母相のエネルギー帯の外に格子欠陥特有の新しい準位(束縛状態, bound state)が生ずる場合がある。

(3) 結果(1)より結晶(材料)全体の統計的性質として、熱力学的諸量が変化する。

(4) エネルギー伝播や拡散機構が変化する。

金属結晶中における、これらの格子欠陥に関する金属電子論的な取り扱いについては、純粋な金属(完全結晶)の場合には存在しない困難さが存在するためこれまで、余り活発な研究が行なわれていない。すなわち純粋な金属では、電子の状態はある波数ベクトル $\vec{k}$ を持つ、波(波動関数)で与えられることは、理論的に保証されているが¹⁾、格子欠陥を含んだ結晶では、電子の波動関数は単一の波数ベクトル $\vec{k}$ では指定できない。またその振巾は格子欠陥の位置に依存したものであり、各原子位置によって異なる大きさを持っている。このような電子の波動関数の計算、或るいは、そのような振舞の影響を正確に取り入れた各種の物理量の計算は大変困難な問題であり、初期の議論はそのほとんどが自由電子近似理論に基づいていた。金属中の格子欠陥の計算は Huntington と Seitz²⁾ によって始められ、銅中の原子空孔及び格子間原子の問題に応用された。彼らは自由電子模型を考え Hartree-Fock法を用いて銅中の格子間原子、空孔の形成エネルギーと移動のエネルギーを計算して銅中の自己拡散は空孔機構によることを結論とした。この取り扱いの精度を上げるために Amar³⁾ は更に Fermi 面が球ではない補正を行なった。Fumi⁴⁾ は金属イオンの陽電荷が均一に分布している球(金属全体)を考え、電子はこの球の中では自由に動き得るものとし、この球の中心から1個の陽イオンを取り出して球の表面に一樣に分布された時の電子のエネルギー変化を計算し原子空孔形成エネルギーを評価した。その後これらの自由電子近似理論に立脚した取扱いは pseudo-potential 法と呼ばれる方法に改良され、この方法により種々の格子欠陥に関連した物理量の計算^{5,6)}が行なわれた。この方法は格子欠陥近傍の格子歪の影響をも考慮す

ることが可能であるので単純金属に関する格子欠陥の問題には有力であると思われる。しかし理論体系が一般に2次の摂動計算に基づいているので結晶ポテンシャルの効果の大きい貴金属やd電子を含む遷移金属中の格子欠陥の問題には適用されない。金属工学上実際に重要となる金属合金は遷移金属を含む体系である場合が多いので、格子欠陥の議論もこれらの体系で行なわれることが望まれる。第2章以下の本論文ではこのような理由によって特に遷移金属中の点欠陥を想定した議論をグリーン関数法により展開して行く。

一般に遷移金属は自由電子的s電子と局在的d電子及びこれらの混成状態とから成るが、その凝集エネルギーや格子欠陥に関するエネルギー量の計算には特にそのd電子の寄与が重要であると考えられる⁷⁾。従って局在的d電子の状態が、摂動ポテンシャルによっていかに変化するかを知ることが遷移金属中に存在する格子欠陥の理解への第一歩となるものと考ええる。遷移金属中の局在的d電子を問題にする場合、格子欠陥による摂動ポテンシャルも一般に格子欠陥近傍に局在していることが予想されるが欠陥の作る局在した摂動ポテンシャルの影響を調べるには局在した摂動関数をbaseにするのが便利であり、この点Koster-Slater⁸⁾流の行き方が最適と思われる。しかし、Koster等のOriginalな取り扱い(摂動ポテンシャルを点欠陥の位置する格子点にのみ限る方法)では格子欠陥(不純物原子)による摂動ポテンシャルの与え方がsingle-site近似に基づいているので第2章以下の議論では、それぞれの場合に応じて適当と思われるポテンシャルの表示法が必要である。例えば、原子空孔による散乱ポテンシャル(実空間的には摂動ポテンシャル)をsingle-siteの近似で取り扱うと一般にバンドの上端よりも高エネルギー側に束縛状態が生ずることが分かるが、このことは散乱ポテンシャルの行列要素が少なくとも空格子点の最近接格子点にまで及んでいることを示している。従って、以下での原子空孔に関する議論では空孔子点の最近接格子点に関する行列要素をも考慮する。

一般に単一な点欠陥による電子系のエネルギー変化を計算する場合に、その単一点欠陥導入による微少なFermi-Energyの変化が重要な意味を持つよう

になるが、点欠陥が原子空孔である場合には、更に原子空孔を形成した後に生ずる余剰原子による効果をも考慮する必要がある。すなわち、原子空孔-格子間原子対 (Frenkel-pair) 或るいは表面での余剰原子の効果を取り入れる必要が生ずるが、これに関連した議論は第2章において行なう。この他第2章では、母金属格子の磁気的性質が原子空孔形成エネルギーに与える影響についても議論する。これは Fe, Ni系における自己又は不純物拡散の実験結果で、キュリー点の前後で拡散係数に変化が存在すること⁹⁾の理論的説明を与えるものである。第3章では更に合金中の原子空孔形成エネルギーの問題を取り扱うが、合金中に濃度のゆらぎ(短範囲規則や clustering)が生じた場合にも適用可能な議論を展開する。すなわち、原子空孔とその最近接格子点に存在する原子の種類が空孔形成エネルギーに与える影響について調べる。

金属結晶中に2個の点欠陥が導入された場合の議論(実際上の問題と密接に関連している。)は本論文の第4章以下の部分において主要課題になるが、この場合にはいろいろ立ち入って解決しなければならない問題が存在する。例えば、単一点欠陥に対するポテンシャルの行列要素の値は第2の点欠陥による干渉を受けるために、それらの相対的な位置関係に応じてその値を変えることになるが点欠陥間の相互作用エネルギーを求める計算において、このポテンシャル要素の変化分は重要な意味を持つ。この事に関連した議論は第2章の後半で行なう。

第4章では、種類の異なる2つの点欠陥、すなわち原子空孔と不純物原子(置換型溶質原子)の間の相互作用について議論する。この場合、Koster-Slater流の不純物原子のモデルは不適当と思われるので Anderson が最初に用いたモデルを採用する。又伝導電子を介した原子空孔と不純物原子間の相互作用の導出の際、Kim & Nagaoka による2時間グリーン関数の切断方法を応用する。Thomas-Fermi 法(大まかに言えば古典的静電場理論を、不純物による電子の分布の計算に用いる方法)でこの場合の相互作用エネルギーを計算すると、不純物原子の価数 ν が減少するに従って活性化エネルギーが単調かつ急激に増

加する。しかし、実験結果は、この逆の傾向にある。従ってこの種の自由電子近似の理論では不純物拡散の実験結果（活性化エネルギーの原子番号依存性）を定性的にも説明することが出来ない。第4章では特に Thomas-Fermi 法のこのような不合理が如何に克服されるかという事に注目する。

本論文の第4章までの議論は原子空孔をも含めて置換型の点欠陥を想定しているが、第5章及び第6章では、この議論を更に侵入型の点欠陥の場合に拡張して行く。侵入型の点欠陥としては、主に侵入型溶質原子を考えるが特に遷移金属中に固着した単純な気体構成原子 (gas atom^{*}) を対象とする。遷移金属（特にFe系）中に固着した gas atom (H, C, N, O 等) の挙動を調べることは金属工学上最も重要な課題の一つであるので、第5章及び第6章における議論の拡張は特に意義深いものと思われる。遷移金属中の侵入型格子間位置に固着した gas-atom の電子状態を正確に記述することは非常に困難な問題であるが、その最も重要な特性である母金属原子と侵入原子との間の共有結合性（侵入原子軌道と侵入原子に近接する母金属原子軌道との間の電子の飛び移り）のみに着目して議論を進めることは可能である。第5章及び第6章の侵入型溶質原子に関する議論では、侵入原子の原子軌道で遷移金属中の d 軌道との間で電子の hopping があるものは一種類の軌道に限るものとする。これは d 軌道の縮退を無視した場合の Anderson-model と同等の扱いであり、単純な gas atom に対しては合理的な仮定であると考えられる。又 gas atom 内での electron の クーロン相互作用項 ($U n_{\uparrow} n_{\downarrow}$; U は侵入原子内でのクーロン積分) をあらかちに考えないが、侵入原子のエネルギー準位, ϵ_a 及び他のパラメータと self-consistent に決定すること (Hartree-Fock 近似) で取り入れる。この近似は侵入原子が磁気モーメントを持たない場合、すなわち $U/\epsilon_F < 1$ (gas atom が結晶中に入り、母金属原子の軌道との間で電子の飛び移りが可能となる時は、正確に言えば原子準位も広がってエネルギー帯として表現されるものとなる。このエネルギー帯の中の $1/2$ を Γ とする。) の場合には、一般に合理的な近似であることが知られている。

*) ここで問題とした侵入型溶質原子は、大部分室温で gas 状態なので、簡略化のため、gas atom という名で総称することにした。

第5章では更に遷移金属中の d-band を Tight - Binding 近似で取り扱い、単一の侵入型溶質原子の電子状態及び侵入型溶質原子間の相互作用を詳細に調べるが、特に Nb 中の H-H 原子間相互作用に重点を置く。Nb-H 系においては、殆ど一成分系の水素の様に $\text{solid}(\beta) \rightarrow \text{liquid}(\alpha') \rightarrow \text{gas}(\alpha)$ 相に相当する相転移が存在するものと考えられているが、これらの相転移の原因となる H-H 原子間の相互作用に関しては不明の点が多く存在する。第5章の後半の議論では、特に最近接の侵入原子対の原子軌道間に電子の直接の飛び移りを考慮した場合の相互作用をも考え、同時に侵入型原子間の弾性論的な相互作用との比較検討を行なう。

第6章では、更に侵入型溶質原子及び置換型溶質原子間の相互作用をほぼ第5章と同一のモデルによつて調べる。特にオーステナイト鋼中での C や N の活量測定の実験は系統的に行なわれ、周期律表で Fe よりも左側に位置する V, Cr, Mn 等の置換型溶質原子の導入は C や N の活量を低下させ、又、Fe よりも右側に位置する Co や Ni の導入は C や N の活量を増加させることが一般に知られている。この傾向は融鉄中に固溶した H 原子の場合にも存在するので、非常に一般的な又興味深い現象であると考えられる。従つて、第6章では、置換型溶質原子のモデルとしては Koster-Slater 系のモデルを用いて、侵入型溶質原子と置換型溶質原子間の相互作用を調べ、上で述べた侵入原子の活量に関する一般的な傾向に着目して議論を展開して行く。

尚、金属結晶中の点欠陥に関するエネルギー計算には、この他経験的な対相互作用を用いる方法が存在する。この方法は、金属結晶中の原子間相互作用に数種のパラメーターを含むエネルギー曲線を仮定し、各パラメーターは着目した金属の凝集エネルギーや弾性係数(フォノンの分散曲線)等に適合させるように決定している。エネルギー曲線に対する表現が一般に単純であるため、点欠陥のエネルギー計算に点欠陥近傍の格子歪を取り入れることが可能であるが、点欠陥をも含む結晶にほとんど純金属結晶の状態を反映しているポテンシャル曲線を仮定してよいかどうかには大きな疑問が残されている。

References of Chapter 1.

- 1) C. Kittel, Quantum Theory of Solids(John Wiley & Sons, Inc., 1963) p.179
- 2) H. B. Huntington and F. Seitz, Phys. Rev. 61, (1942) 315
 H. B. Huntington, Phys. Rev. 61, (1942) 325
- 3) H. Amar, J. Appl. Phys. 33, (1962) 666
- 4) F. Fumi, Phil. Mag. 46, (1955) 1007
- 5) W. A. Harrison, Pseudopotentials in the theory of metals(New York, Benjamin; 1966)
- 6) A. R. Ducharme and H. T. Weaver, Phys. Rev. B5, (1972) 330
 R. Yamamoto, M. Doyama and O. Takai, Phys. Lett. 43A, (1973) 247
 A. R. Ducharme and G. K. Straub, J. Appl. Phys. 45, (1974) 946
 G. K. Straub, A. R. Ducharme and J. R. Holland, Solid State Commun. 15, (1974) 1901
- 7) J. Friedel, The Physics of Metals, Cambridge University Press (1969) p.340
 F. Ducastelle, J. Phys.(Paris) 31, (1970) 1055
 M. Lanno and G. Allan, J. Phys. Chem. Solids 32, (1971) 637
 E. Kauffer and M. Gerl, J. de Physiq. 35, (1974) 839
- 8) G. F. Koster and J. C. Slater, Phys. Rev. 95, (1954) 1167 ; 95, (1954) 1436 ;
 96, (1954) 1208
 G. F. Koster, Phys. Rev. 95, (1954) 1436
- 9) F. S. Buffington, K. Hirano and M. Cohen, Acta Met.9, (1962) 434
 K. Hirano, B. L. Averbach and M. Cohen, Acta Met. 9, (1962) 440
 W. Hume-Rothery, Acta Met.11, (1963) 630

第2章 金属結晶中点欠陥の一般的議論

2-1 完全結晶中の単一点欠陥のモデル

純金属結晶の中に1個の置換型不純物原子や原子空孔等の点欠陥が導入された場合、電子状態がどのように変化するかということは本論文の基本になるのでこれを最初に議論することにする。これからの議論では、完全結晶に関する電子的状態(バンド構造等の一電子的性質)は与えられているものとする。すなわち完全結晶中の電子の運動を記述するハミルトニアン H_0 のエネルギー固有値 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ($\mathbf{k}$ は波数ベクトル)及び固有関数 $|\mathbf{k}\rangle$ が求まっている

$$H_0|\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle \quad (2-1)$$

で与えられるものとする。次に、この無擾動(完全結晶中)の電子系についてグリーン関数 g を導入する。無限小の正数 δ に対して

$$g(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\varepsilon - H_0 \pm i\delta} = P\left(\frac{1}{\varepsilon - H_0}\right) \mp i\pi\delta(\varepsilon - H_0) \quad (2-2)$$

なる演算子を定義して、これをグリーン関数演算子(Greenian)と呼ぶことにする。 P は主値をとる意味である。 $(\varepsilon - H_0 \pm i\delta)^{-1}$ の $+$ はretarded $-$ はadvancedのグリーン関数を意味する。以下での議論ではadvancedのものを統一的に用いることにする。(2-2)式より容易に $\langle \mathbf{k} | g(\varepsilon) | \mathbf{k} \rangle = P(1/\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) + i\pi\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ が得られるので $g(\varepsilon)$ の対角成分の和の虚数部分は、状態密度(electronic)の π 倍に相当していることが理解出来る。次に完全結晶中に点欠陥によるポテンシャル V が作用した場合を考える。(2-2)式の定義により、 $H = H_0 + V$ なるハミルトニアンに対するグリーン関数 G は

$$\begin{aligned} G &= (\varepsilon - H_0 - V - i\delta)^{-1} \\ &= (\varepsilon - H_0 - i\delta)^{-1} + (\varepsilon - H_0 - i\delta)^{-1} V (\varepsilon - H_0 - V - i\delta)^{-1} \\ &\equiv g + gVG \end{aligned} \quad (2-3)$$

で与えられる。(2-3)式は完全結晶中の点欠陥の性質を調べるための基本式となるもので Dyson 方程式と呼ばれている。

2-1-a Single Site の近似

最も簡単な場合として、 V が defect 格子点 (R_0) にのみ対角行列要素 $V_{00} = V_0$ を持ち他の格子点における行列要素の値は V_0 に比較して無視することが出来るような点欠陥を考える。(2-3) 式の i, j 要素を求めると

$$G_{ij} = g_{ij} + g_{i0} V_0 G_{0j} \quad (2-4)$$

が得られる。但し g_{ij} は完全結晶格子の格子点数を N とし

$$g_{ij} \equiv g_{i-j} = (1/N) \sum_{\vec{k} \in BZ} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}) / (\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}} - i\delta) \quad (2-5)$$

で定義される関数で一般に格子グリーン関数と呼ばれている¹⁾。(2-4) 式の G_{0j} を (2-3) 式から更に計算すると

$$G_{0j} = g_{0j} + g_{00} V_0 G_{0j} \quad (2-6)$$

が得られる。これを (2-4) 式に代入すれば

$$\begin{aligned} G_{ij} &= g_{ij} + g_{i0} V_0 g_{0j} + g_{i0} V_0 g_{00} V_0 g_{0j} + g_{i0} V_0 g_{00} V_0 g_{00} V_0 g_{0j} + \dots \\ &= g_{ij} + g_{i0} V_0 (1 - g_{00} V_0)^{-1} g_{0j} \end{aligned} \quad (2-7)$$

なる形に G_{ij} を求めることが出来る。(2-7) 式の結論は Koster-Slater²⁾ により得られた結論と同価であるが、ここで得られた表式はより直接的に物理的 Image に結びつく。すなわち、 G_{ij} を $\Rightarrow$, g_{ij} を $\longrightarrow$, Impurity site を $\bullet$, ポテンシャルを $\cdots$ で示すことにすると (2-7) 式は

$$\Rightarrow = \longrightarrow + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \longrightarrow \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \nearrow \\ \longrightarrow \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \nearrow \\ \longrightarrow \end{array} + \dots \quad (2-8)$$

で表示することが出来る。(2-8) 式は 1 個の散乱体により electron が repeated scattering を受けていることを明瞭に示している。(2-7) 式により G の対角成分 ($i=i$) を求めると

$$G_{ii} = g_0 + g_{i0} V_0 (1 - g_0 V_0) g_{0i} \quad (2-9)$$

が得られるので、全格子点でのグリーン関数の変化分の和 $\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii})$ は次のように求むことが出来る。

$$\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) = \sum_i (G_{ii} - g_{ii})$$

$$= \sum_i \frac{V_0 g_{0i}^2}{1 - g_0 V_0} = \frac{-V_0 \frac{\partial}{\partial \epsilon} g_0}{1 - g_0 V_0} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln(1 - g_0 V_0) \quad (2-10)$$

2.2 で完全結晶格子のグリーン関数に関する総和公式

$$\sum_j g_{ij} g_{jl} = -\frac{\partial}{\partial \epsilon} g_{il} \quad (2-11)$$

を用いた。

(証明) (2-5) 式の定義により

$$g_{ij} = \langle i | \frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} | j \rangle, \quad g_{il} = \langle i | \frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} | l \rangle$$

したがって

$$\sum_j g_{ij} g_{jl} = \sum_j \langle i | \frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} | j \rangle \langle j | \frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} | l \rangle$$

$$= \langle i | \frac{1}{(\epsilon - H_0 - iS)^2} | l \rangle$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \epsilon} \langle i | \frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} | l \rangle$$

ゆえに (2-11) 式の成立が確かめられた。

グリーン関数の定義により $(1/\pi) \text{Im} \sum_i (G_{ii} - g_{ii})$ は結晶全体での状態密度変化、 $\Delta \rho(\epsilon)$ を与えるので以上の計算から点欠陥 (V_0) による電子系のエネルギー (一電子エネルギー) 変化、 ΔW を求めることが出来る。原子空孔以外の点欠陥の場合

$$\Delta W = \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon - \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \rho_0(\epsilon) d\epsilon$$

$$= \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \varepsilon \Delta \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon_f (\varepsilon_f - \varepsilon_f^0) \Delta \rho(\varepsilon_f) \quad (2-12)$$

により ΔW を求めることが可能であるが、更に、電子数保存則

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \rho(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_f^0} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon = 0 \quad (2-13)$$

を用いると

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \Delta \rho(\varepsilon) d\varepsilon = -(\varepsilon_f - \varepsilon_f^0) \Delta \rho(\varepsilon_f) \quad (2-14)$$

が成立するので、(2-14)式を更に(2-12)式に代入すると

$$\Delta W = \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} (\varepsilon - \varepsilon_f) \Delta \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-15)$$

が得られる。(2-15)式は実際の数値計算が実行可能な式であるが、更に(2-10)式を用いると最終的に

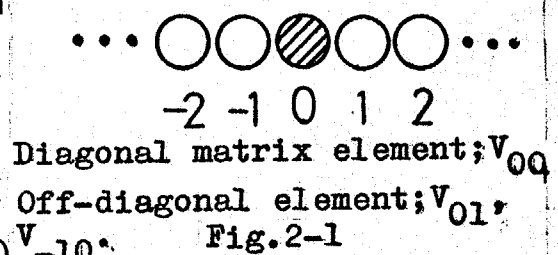
$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} (\varepsilon - \varepsilon_f) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{Im} \ln (1 - G_0 V_0) d\varepsilon \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \text{Im} \ln (1 - G_0 V_0) d\varepsilon \end{aligned} \quad (2-16)$$

な式が得られる。この論文で以後行なう計算は原理的には(2-16)式の応用である場合が多い。

2-1-b Defect ポテンシャルが off-diagonal element を有する場合

金属中の点欠陥によるポテンシャルの行列要素でその非対角な行列要素が重要な役割を果たす場合として例えば 3d 遷移金属中に 4d

や 5d 遷移金属の不純物原子等^{*} (あるいは 4d 中に 3d や 5d 又は 5d 中に 3d や 4d)



が導入された場合が考えられる。一般に金属中の点欠陥による不純物ポテンシャルは対角成分 $V_{ii} = \langle i | V(r) | i \rangle$, ばかりでなく非対角成分 $V_{ij} = \langle i | V(r) | j \rangle$,

^{*}これは 3d, 4d 及び 5d transition metal 間のバンド中の差を不純物原子の場合において考慮していることになる。

を持つことが予想される。ここでは、defect 格子点に対角要素 V_{00} ，defect 格子点と z 個の最近接格子点の間に非対角要素 V_{0i} を持つ場合を考える。ハミルトニアン H は

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^* C_{j\sigma} + V_{00} \sum_{\sigma} C_{0\sigma}^* C_{0\sigma} + \sum_j \sum_{\sigma} (V_{0j} C_{0\sigma}^* C_{j\sigma} + V_{0j}^* C_{j\sigma}^* C_{0\sigma}) , \quad (2-17)$$

と書けるので、この場合の Dyson 方程式としては

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{i0} V_{00} G_{0i} + \sum_j (g_{ij} V_{j0} G_{0i} + g_{i0} V_{0j} G_{ji}) \quad (2-18)$$

の形が得られる。特に 1 次元格子の場合には j は -1 及び 1 のみを考慮すればよいので G に対する連立方程式として

$$G_{ii} = g_{ii} + (g_{i0} V_{00} + g_{i-1} V_{10} + g_{i1} V_{10}) G_{0i} + g_{i0} V_{01} G_{-1i} + g_{i0} V_{01} G_{1i} \quad (2-19)$$

$$G_{0i} = g_{0i} + (g_0 V_{00} + z g_1 V_{10}) G_{0i} + g_0 V_{01} G_{-1i} + g_0 V_{01} G_{1i} \quad (2-20)$$

$$G_{-1i} = g_{-1i} + (g_1 V_{00} + g_0 V_{10} + g_2 V_{10}) G_{0i} + g_1 V_{01} G_{-1i} + g_1 V_{01} G_{1i} \quad (2-21)$$

$$G_{1i} = g_{1i} + (g_1 V_{00} + g_2 V_{10} + g_0 V_{10}) G_{0i} + g_1 V_{01} G_{-1i} + g_1 V_{01} G_{1i} \quad (2-22)$$

を考えればよいことになる。(2-20), (2-21), 及び (2-22) 式を解くと

$$\begin{aligned} D \cdot G_{-1i} = & \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\} g_{0i} + [(1 - g_1 r)(1 - g_0 \delta - z g_1 r) - g_0 r \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\}] g_{-1i} \\ & + [g_1 r (1 - g_0 \delta - z g_1 r) + g_0 r \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\}] g_{1i} , \end{aligned} \quad (2-23)$$

$$D \cdot G_{0i} = (1 - 2g_1 r) g_{0i} + g_0 r g_{-1i} + g_0 r g_{1i} , \quad (2-24)$$

$$\begin{aligned} D \cdot G_{1i} = & \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\} g_{0i} + [g_0 r \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\} + g_1 r (1 - g_0 \delta - z g_1 r)] g_{-1i} \\ & + [(1 - g_1 r)(1 - g_0 \delta - z g_1 r) - g_0 r \{g_1 \delta + (g_0 + g_2) r\}] g_{1i} , \end{aligned} \quad (2-25)$$

なる解が得られる。但し $V_{00} \equiv \delta$ ， $V_{0i} \equiv r$ であり D は

$$D = 1 - g_0 \delta - 4g_1 r + z r^2 \{g_0 (g_0 + g_2) + z g_1^2\} \quad (2-26)$$

により与えられる。ここで (2-23), (2-24), 及び (2-25) 式の解を (2-19) 式に代入すればグリーン関数 G_{ii} の解が得られる。次に $\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii})$ を、(2-10) 式を導いたのと同じ原理により求めると

$$\begin{aligned} \text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln [1 - g_0 \delta - 4 g_1 r - 2 r^2 \{g_0 (g_0 + g_2) - 2 g_1^2\}] \\ &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln D \end{aligned} \quad (2-27)$$

が得られる。この D の結果は行列表示の Θ^0 及び V

$$\Theta^0 = \begin{pmatrix} g_{00} & g_{0-1} & g_{01} \\ g_{-10} & g_{-1-1} & g_{-11} \\ g_{10} & g_{1-1} & g_{11} \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} \delta & r & r \\ r & 0 & 0 \\ r & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2-28)$$

より $\det(1 - \Theta^0 V)$ を計算した結果と一致する。ここでは V 行列が対角要素のみでなく非対角要素を持つ場合に $\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln \det(1 - \Theta^0 V)$ の成立を確かめることが出来たが、この等式の一般的証明は第5章で行なう。

2-1-C (2+1) site の近似

一般に defect 格子点でのポテンシャルの行列要素 V_{00} が増大するに従って defect 周囲の遮蔽電子分布の振幅も増大するので、defect 格子点の最近接格子点でのポテンシャルの行列要素 V_{11} を無視することは出来なくなる。従って純金属結晶中に原子空孔や価電子数差の大きい不純物原子等が導入された様な場合には V_{00} の他に V_{11} も考慮に入れた計算を実行することが望まれる。点欠陥のモデルとして V_{00} 及び V_{11} を考慮に入れた場合のハミルトニアン H は

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^* C_{j\sigma} + V_{00} \sum_{\sigma} C_{0\sigma}^* C_{0\sigma} + V_{11} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} C_{1\sigma}^* C_{1\sigma'} \quad (2-29)$$

と記述することが出来るので Dyson 方程式

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{i0} V_{00} G_{0i} + \sum_{\sigma} g_{i1} V_{11} G_{1i} \quad (2-30)$$

が得られる。1次元格子の場合を考えると

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{i0} V_{00} G_{0i} + V_{ii} (g_{i1} G_{1i} + g_{i-1} G_{-1i}) \quad (Z-31)$$

$$G_{0i} = g_{0i} + g_0 V_{00} G_{0i} + V_{ii} (g_1 G_{1i} + g_{-1} G_{-1i}) \quad (Z-32)$$

$$G_{1i} = g_{1i} + g_1 V_{00} G_{0i} + V_{ii} (g_0 G_{0i} + g_2 G_{2i}) \quad (Z-33)$$

$$G_{-1i} = g_{-1i} + g_{-1} V_{00} G_{0i} + V_{ii} (g_2 G_{2i} + g_0 G_{0i}) \quad (Z-34)$$

なる連立方程式が得られる。この解は容易に求められる

$$\begin{aligned} D \cdot G_{0i} = & \{ (1 - g_0 V_{ii})^2 - g_2^2 V_{ii}^2 \} g_{0i} + \{ (1 - g_0 V_{ii}) g_1 V_{ii} + g_1 g_2 V_{ii}^2 \} g_{1i} \\ & + \{ (1 - g_0 V_{ii}) g_{-1} V_{ii} + g_{-1} g_2 V_{ii}^2 \} g_{-1i} , \end{aligned} \quad (Z-35)$$

$$\begin{aligned} D \cdot G_{1i} = & \{ (1 - g_0 V_{ii}) g_1 V_{00} + g_1 g_2 V_{00} V_{ii} \} g_{0i} + \{ (1 - g_0 V_{00}) (1 - g_0 V_{ii}) - g_1^2 V_{00} V_{ii} \} g_{1i} \\ & + \{ (1 - g_0 V_{00}) g_2 V_{ii} + g_1^2 V_{00} V_{ii} \} g_{-1i} , \end{aligned} \quad (Z-36)$$

$$\begin{aligned} D \cdot G_{-1i} = & \{ g_1 g_2 V_{00} V_{ii} + (1 - g_0 V_{ii}) g_{-1} V_{00} \} g_{0i} + \{ (1 - g_0 V_{00}) g_2 V_{ii} + g_1^2 V_{00} V_{ii} \} g_{1i} \\ & + \{ (1 - g_0 V_{00}) (1 - g_0 V_{ii}) - g_{-1}^2 V_{00} V_{ii} \} g_{-1i} , \end{aligned} \quad (Z-37)$$

の形に解くことが出来る。但し

$$D = [1 - V_{ii} (g_0 - g_2)] [1 - g_0 V_{00} - V_{ii} (g_0 + g_2) + V_{00} V_{ii} \{ g_0 (g_0 + g_2) - 2g_1^2 \}] , \quad (Z-38)$$

である。(Z-38)式のDにおいて前者及び後者はそれぞれP及びSの部分波に相当している。ここで(Z-38)式のDは行列表示の Θ 及びVから $\det(1 - \Theta^0 V)$ を計算したものと一致していることが分かる。又明らかに

$$\begin{aligned} \text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln [1 - V_{ii} (g_0 - g_2)] [1 - g_0 V_{00} - V_{ii} (g_0 + g_2) + V_{00} V_{ii} \{ g_0 (g_0 + g_2) - 2g_1^2 \}] \\ &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln D \end{aligned} \quad (Z-39)$$

が成立する。

次に (2-39) 式を用いて一次元結晶中に $\Delta Z = -1$ (原子空孔) なる点欠陥が導入された場合の電子状態の変化及びエネルギー変化を数値計算によって調べる。簡単のため TBA (最近接原子間の相互作用のみ取り入れた Tight Binding 近似) を用いる。この場合、無擾動系格子のグリーン関数 g_{ij} は

$$g_{ij} = g_{i-j} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos\{(i-j)x\}}{\epsilon - ZT \cos x} dx \quad (2-40)$$

によって与えられる (Fig. 2-2 参照、但し変数 ϵ は Z に変換されていてエネルギーの単位は $-ZT$)。

Half-filled band に対して $\Delta Z = -1$ を与える V_{00} 及び V_{11} を

$$\begin{aligned} \Delta Z(\epsilon_f) &= \frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \text{Im} \ln [1 - V_{11}(g_0 - g_z)] [1 - g_0 V_{00} - V_{11}(g_0 + g_z) \\ &\quad + V_{00} V_{11} \{g_0(g_0 + g_z) - Zg_1^2\}] d\epsilon \\ &= \frac{Z}{\pi} \text{Im} \ln [1 - V_{11}(g_0 - g_z)] [1 - g_0 V_{00} - V_{11}(g_0 + g_z) + V_{00} V_{11} \{g_0(g_0 + g_z) - Zg_1^2\}] \epsilon_f \end{aligned} \quad (2-41)$$

から計算した結果を Fig. 2-3 に示した。ここでも求めた (V_{00}, V_{11}) より更に

$$\Delta W = \frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln [1 - V_{11}(g_0 - g_z)] [1 - g_0 V_{00} - V_{11}(g_0 + g_z) + V_{00} V_{11} \{g_0(g_0 + g_z) - Zg_1^2\}] d\epsilon \quad (2-42)$$

を用いて、電子系のエネルギー変化の計算を行ない計算結果を Fig. 2-4 及び Table 2-1 に示した。 ΔW_s 及び ΔW_p はそれぞれ S 波及び P 波散乱からの ΔW への寄与を表わしていて、一般に S 波散乱による寄与が支配的であることを示している。 ΔW の計算結果は V_{00} 及び V_{11} が $\Delta Z(\epsilon_f) = -1$ (Friedel sum rule を満足している限り)、 ΔW の V_{00}/V_{11} 依存性は弱いことを示している。このことは、点欠陥のエネルギー計算に関する限りポテンシャルの総和公式が本質的に重要であり、ポテンシャルの微細構造はそれほど重要でないことを示している (Table 2-2 参照)。直、ポテンシャル V_{00} と束縛状態のエネルギーレ

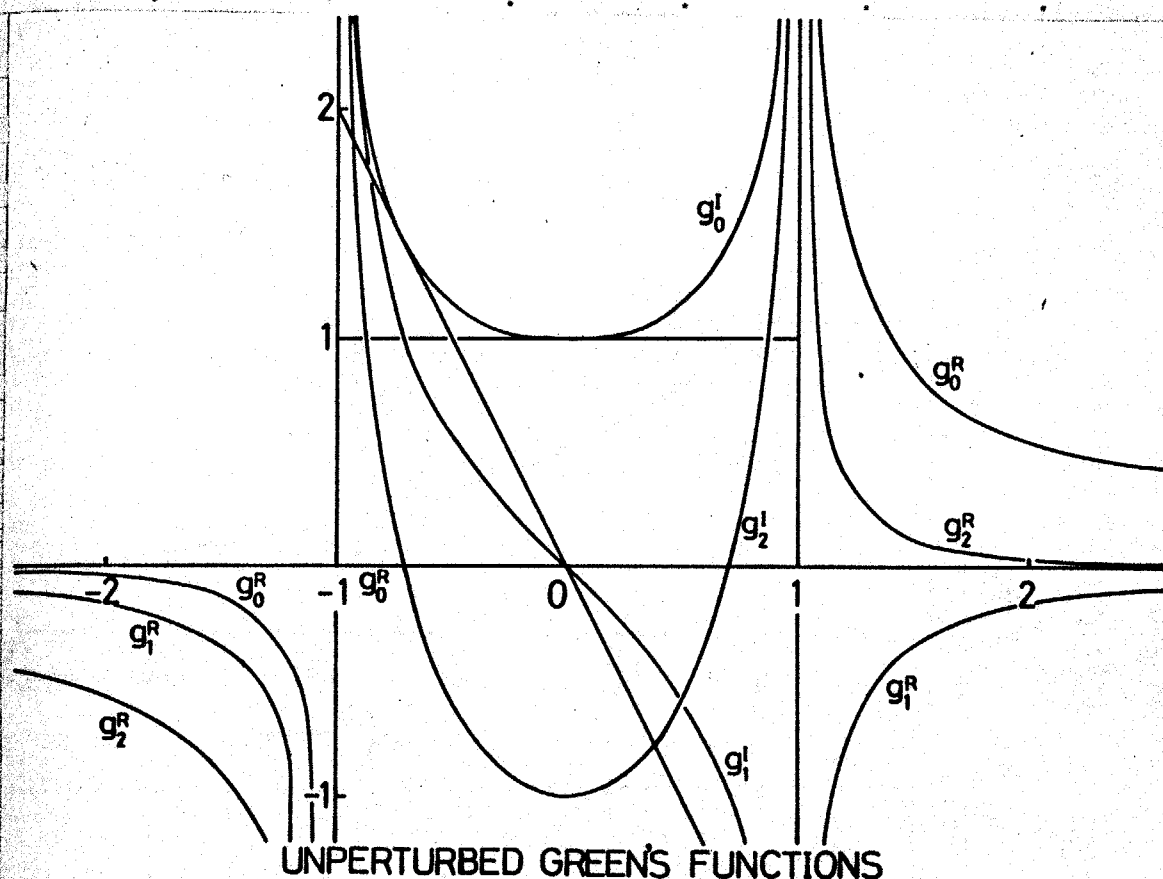


Fig.2-2 Unperturbed Green's function for the tight-binding band of the one-dimensional lattice.

Table 2-1 Changes in the one-electron energies associated with sp- partial waves.

λ	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Δw_p	0.2562	0.1993	0.1698	0.1509	0.1373	0.1269	0.1187	0.1119	0.1062	0.1013
Δw_s	0.8561	0.8496	0.8590	0.8686	0.8770	0.8841	0.8902	0.8954	0.9000	0.9040
Δw	1.1123	1.0489	1.0288	1.0195	1.0146	1.0110	1.0089	1.0073	1.0062	1.0053

(energy unit ; half-bandwidth)

Table 2-2 Perturbing potential due to a vacancy. ($\lambda = v_{00}/v_{11}$)

λ	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
v_{00}	0.7071	1.0000	1.2247	1.4142	1.5811	1.7321	1.8708	2.0000	2.1213	2.2361
v_{11}	0.3536	0.2500	0.2041	0.1768	0.1581	0.1443	0.1336	0.1250	0.1179	0.1118

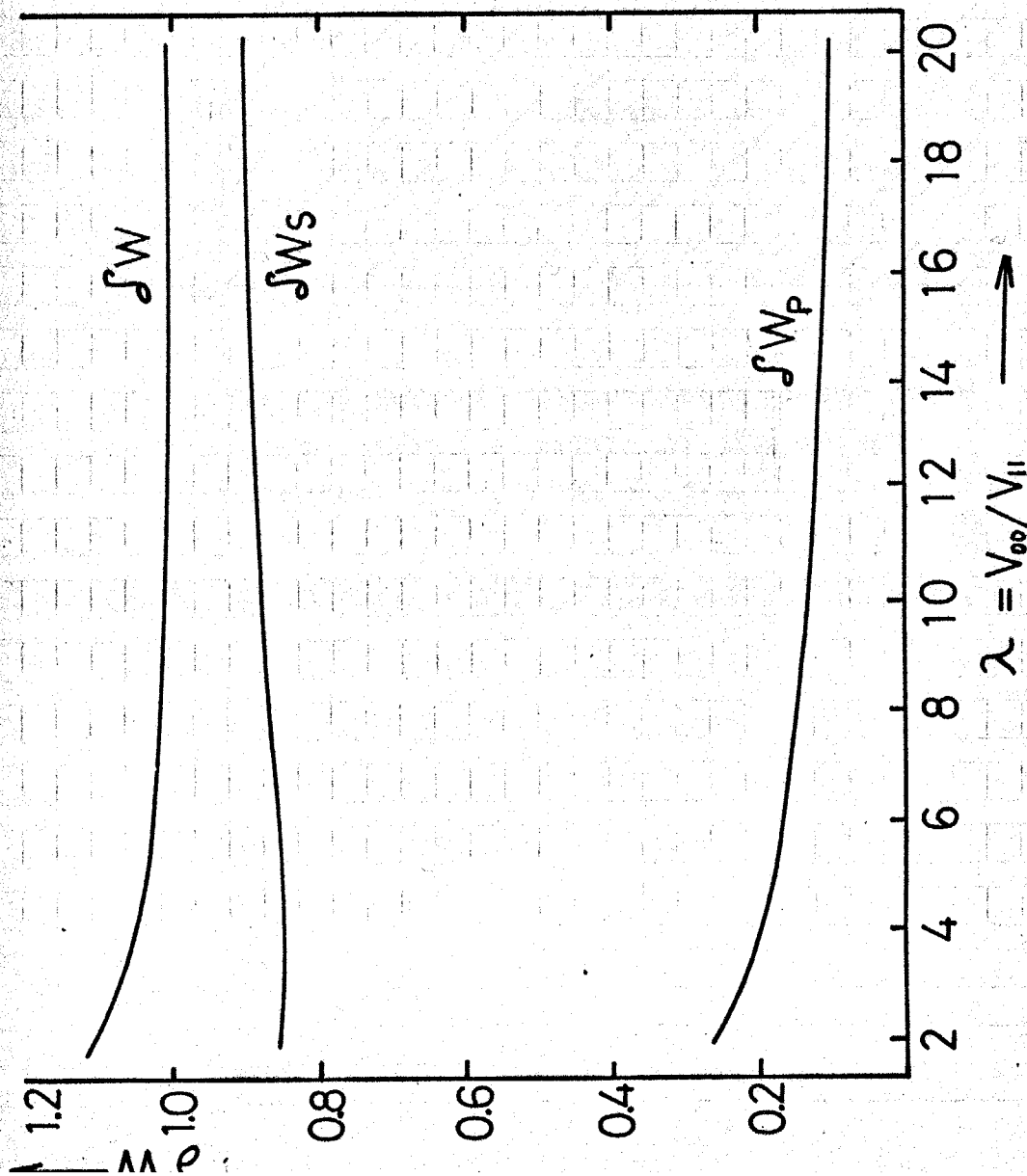


Fig.2-4 ΔW versus λ and $\Delta W_{s(p)}$ versus λ for s(p)- partial wave.

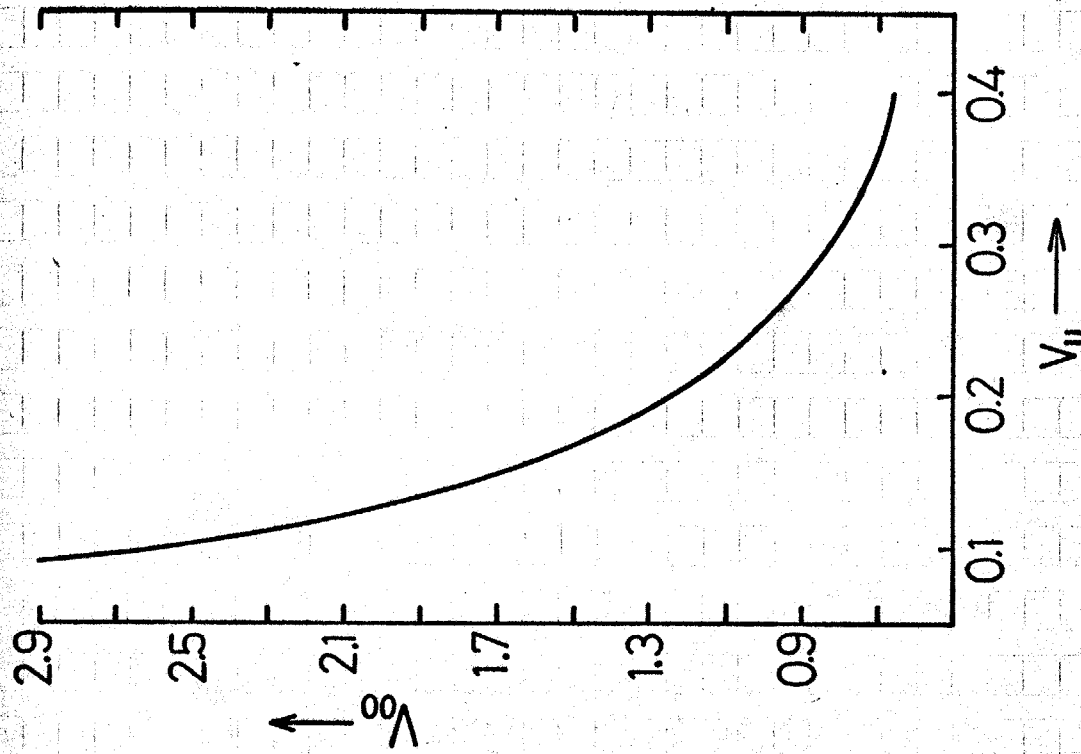


Fig.2-3 V_{00} versus V_{11} calculated by Friedel sum rule.

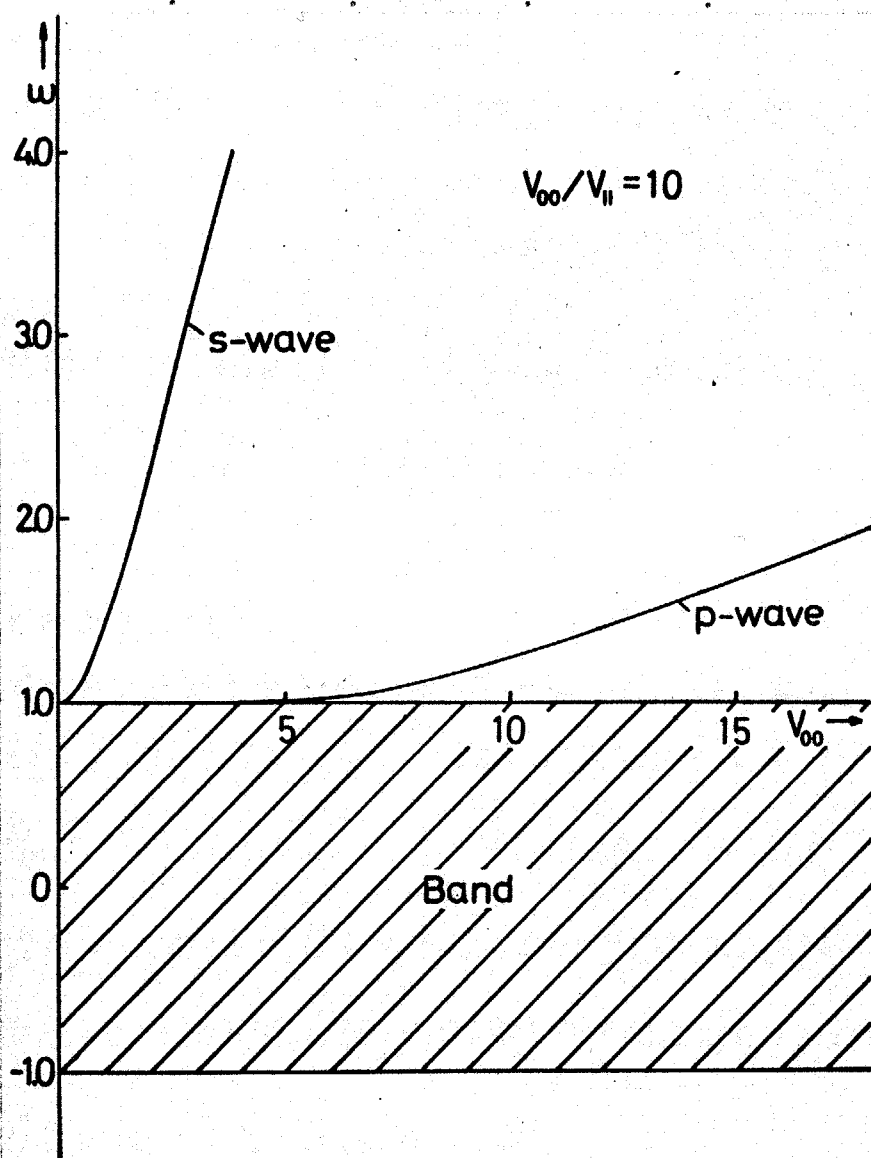


Fig.2-5 Energy of localized(bound) level versus matrix elements of the defect potential V_{00} , with $V_{00}/V_{11}=10$.

ベルの関係を各部分波に対して計算した結果を Fig. 2-5 に示した。

2-2. 金属結晶中の原子空孔の取り扱い.

2-1では金属結晶中に導入された点欠陥の一般的なモデルについて考えたがここでは3次元金属結晶中に導入された原子空孔(vacancy)について議論する。原子空孔による defect-potential としては、(2-1+c)のモデル(($z+1$) site の近似)を用いると、ハミルトニアンは(2-29)式と同一になるので、摂動グリーン関数 G_{ii} に対する Dyson 方程式は再び

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{i0} V_{00} G_{0i} + \sum_j g_{ij} V_{jj} G_{ji} \quad (2-43)$$

の形を取る。

(i) 単体立方格子の場合

この格子では最近接格子点数が6個存在するので、 $G_{ij} \equiv G(i;j) \equiv G(i_1, i_2, i_3; j_1, j_2, j_3)$ として^{*}(2-43)式を書き下すと

$$\begin{aligned} G_{ii} = & g_{ii} + g_{i0} V_{00} G(0,0,0;i) + g(i;1,0,0) V_{11} G(1,0,0;i) \\ & + g(i;-1,0,0) V_{11} G(-1,0,0;i) + g(i;0,1,0) V_{11} G(0,1,0;i) \\ & + g(i;0,-1,0) V_{11} G(0,-1,0;i) + g(i;0,0,1) V_{11} G(0,0,1;i) \\ & + g(i;0,0,-1) V_{11} G(0,0,-1;i) \end{aligned} \quad (2-44)$$

なる方程式が得られる。この後の処理は(2-1-c)におけるそれと全く同様に行なうことが可能であるが、結晶の対称性を考慮するとより容易に解析を進めることができる。

(i-a) S型の対称性を持つ解

この場合には

$$\begin{aligned} G(1,0,0;i) &= G(-1,0,0;i) = G(0,1,0;i) = G(0,-1,0;i) \\ &= G(0,0,1;i) = G(0,0,-1;i) \end{aligned} \quad (2-45)$$

が成立するので

^{*}) G_{ij} に対しても、都合上 $g_{ij} \equiv g(i;j) \equiv g(i_1, i_2, i_3; j_1, j_2, j_3)$

のいずれかの記号法を用いる。

$$\sum_i (G_{ii} - g_{ii}) = \ln \det (1 - g^0 V) = \ln D \quad (2-46)$$

の D の成分として

$$D_S = 1 - g_0 V_{00} - (g_0 + 4g_{110} + g_2) V_{11} + V_{00} V_{11} \{g_0 (g_0 + 4g_{110} + g_2) - 6g_1^2\} \quad (2-47)$$

が得られる。

(1-b) P 型の対称性を持つ解

この場合には以下の3つの状態が縮退している。

$$(1) \begin{cases} G(1, 0, 0; i) = -G(-1, 0, 0; i) \\ G(0, 1, 0; i) = G(0, -1, 0; i) = G(0, 0, 1; i) = G(0, 0, -1; i) \\ = G(0, 0, 0; i) = 0 \end{cases} \quad (2-48)$$

$$(2) \begin{cases} G(0, 1, 0; i) = -G(0, -1, 0; i) \\ G(1, 0, 0; i) = G(-1, 0, 0; i) = G(0, 0, 1; i) = G(0, 0, -1; i) \\ = G(0, 0, 0; i) = 0 \end{cases} \quad (2-49)$$

$$(3) \begin{cases} G(0, 0, 1; i) = -G(0, 0, -1; i) \\ G(1, 0, 0; i) = G(-1, 0, 0; i) = G(0, 1, 0; i) = G(0, -1, 0; i) \\ = G(0, 0, 0; i) = 0 \end{cases} \quad (2-50)$$

(1), (2), (3) いずれに対しても

$$D_P = 1 - (g_0 - g_2) V_{11} \quad (2-51)$$

が得られる。

(i-c) d 型の対称性を持つ解

この場合には以下の2つの状態が縮退している。

$$(1) \begin{cases} G(1, 0, 0; i) = G(-1, 0, 0; i) = -G(0, 1, 0; i) = -G(0, -1, 0; i) \\ G(0, 0, 0; i) = G(0, 0, 1; i) = G(0, 0, -1; i) = 0 \end{cases} \quad (2-52)$$

$$(2) \begin{cases} G(1, 0, 0; i) = G(-1, 0, 0; i) = -G(0, 0, 1; i) = -G(0, 0, -1; i) \\ G(0, 0, 0; i) = G(0, 1, 0; i) = G(0, -1, 0; i) = 0 \end{cases} \quad (2-53)$$

(1), (2) の両者に対して

$$D_d = 1 - (g_0 + g_z - 2g_{||0}) V_{||} \quad (2-54)$$

が得られる。それゆえ (2-46) 式は単純立方格子の場合に対して、

$$D = D_s (D_p)^3 (D_d)^2 \quad (2-55)$$

が得られる。

(ii) 面心立方格子の場合

この格子では最近接格子点数が12個存在するので、(2-43) 式の Dyson 方程式を書き下すと

$$\begin{aligned} G_{ii} = & g_{ii} + g_{i0} V_{00} G(0, 0, 0; i) + g(i; 0, 1, 1) V_{||} G(0, 1, 1; i) \\ & + g(i; 0, -1, 1) V_{||} G(0, -1, 1; i) + g(i; 0, -1, -1) V_{||} G(0, -1, -1; i) \\ & + g(i; 0, 1, -1) V_{||} G(0, 1, -1; i) + g(i; 1, 0, 1) V_{||} G(1, 0, 1; i) \\ & + g(i; 1, 0, -1) V_{||} G(1, 0, -1; i) + g(i; -1, 0, -1) V_{||} G(-1, 0, -1; i) \\ & + g(i; -1, 0, 1) V_{||} G(-1, 0, 1; i) + g(i; 1, 1, 0) V_{||} G(1, 1, 0; i) \\ & + g(i; -1, 1, 0) V_{||} G(-1, 1, 0; i) + g(i; -1, -1, 0) V_{||} G(-1, -1, 0; i) \end{aligned}$$

$$+g(i; 1, -1, 0) \nabla_{11} G(1, -1, 0; i) \quad (2-56)$$

が得られる。この場合にも結晶の対称性を考慮すると解析が容易に行なえる。

(ii-a) 規約表現 Γ_1 (basis function; 1) の対称性を持つ解

この場合には

$$\begin{aligned} G(0, 1, 1; i) &= G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) = G(0, 1, -1; i) \\ &= G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) = G(-1, 0, 1; i) \\ &= G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i) = G(1, -1, 0; i) \end{aligned} \quad (2-57)$$

が成立しD関数への寄与として

$$\begin{aligned} D_{\Gamma_1} &= (1 - \nabla_{00} g_0) \{ 1 - \nabla_{11} (g_0 + 4g_{110} + 2g_{200} + 4g_{211} + g_{220}) \} \\ &\quad - 12 \nabla_{00} \nabla_{11} G_{110}^2 \end{aligned} \quad (2-58)$$

が得られる。

(ii-b) 規約表現 Γ_{12} (basis function; $x^2 - y^2, 3x^2 - y^2$) の対称性を持つ解

この場合には以下の2つの状態が縮退している。

$$\begin{aligned} (1) \quad G(0, 1, 1; i) &= G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) = G(0, 1, -1; i) \\ &= G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) = G(-1, 0, 1; i) \\ &= -2G(1, 1, 0; i) = -2G(-1, 1, 0; i) = -2G(-1, -1, 0; i) = -2G(1, -1, 0; i) \end{aligned} \quad (2-59)$$

$$G(0, 0, 0; i) = 0 \quad (2-60)$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad & -G(0, 1, 1; i) = -G(0, -1, 1; i) = -G(0, -1, -1; i) = -G(0, 1, -1; i) \\
 & = G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) = G(-1, 0, 1; i)
 \end{aligned}
 \tag{2-61}$$

$$G(0, 0, 0; i) = G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i)$$

$$= G(1, -1, 0; i) = 0 \tag{2-62}$$

(1) 及び (2) の両者に対して

$$D_{12} = 1 - \nabla_{11} (g_0 - 2g_{110} + 2g_{200} - 2g_{211} + g_{220}) \tag{2-63}$$

が得られる。

(ii-c) 規約表現 Γ'_{25} (basis function; x^2y, y^2x, zx^2) の対称性を持つ解
この場合には以下の 3 つの状態が縮退している

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & G(0, 0, 0; i) = G(0, 1, 1; i) = G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) \\
 & = G(0, 1, -1; i) = G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) \\
 & = G(-1, 0, 1; i) = 0
 \end{aligned}
 \tag{2-64}$$

$$\begin{aligned}
 & G(1, 1, 0; i) = -G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i) = -G(1, -1, 0; i) \\
 & \tag{2-65}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad & G(0, 0, 0; i) = G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) \\
 & = G(-1, 0, 1; i) = G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i) \\
 & = G(1, -1, 0; i) = 0
 \end{aligned}$$

$$G(0, 1, 1; i) = -G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) = -G(0, 1, -1; i)$$

(2-66)

$$\begin{aligned}
 (3) \quad G(0, 0, 0; i) &= G(0, 1, 1; i) = G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) \\
 &= G(0, 1, -1; i) = G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i) \\
 &= G(1, -1, 0; i) = 0 \quad (2-67)
 \end{aligned}$$

$$G(1, 0, 1; i) = -G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) = -G(-1, 0, 1; i) \quad (2-68)$$

(1), (2) 及び (3) に対して

$$D_{25'} = 1 - V_{ii} (g_0 - 2g_{200} + g_{220}) \quad (2-69)$$

が得られる。

(ii - d) 規約表現 Γ_{15} (basis function; x, y, z) の対称性を持つ解

この場合には以下の 3つの状態が縮退している。

$$\begin{aligned}
 (1) \quad G(0, 0, 0; i) &= G(0, 1, 1; i) = G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) \\
 &= G(0, 1, -1; i) = 0. \quad (2-70)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(1, 0, 1; i) &= G(1, 0, -1; i) = -G(-1, 0, -1; i) = -G(-1, 0, 1; i) \\
 &= G(1, 1, 0; i) = +G(-1, 1, 0; i) = -G(-1, -1, 0; i) = G(1, -1, 0; i) \quad (2-71)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad G(0, 0, 0; i) &= G(1, 0, 1; i) = G(1, 0, -1; i) = G(-1, 0, -1; i) \\
 &= G(-1, 0, 1; i) = 0. \quad (2-72)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(0, 1, 1; i) &= -G(0, -1, 1; i) = -G(0, -1, -1; i) = G(0, 1, -1; i) \\
 &= G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = -G(-1, -1, 0; i) = +G(1, -1, 0; i) \quad (2-73)
 \end{aligned}$$

$$(3) \quad G(0,0,0;\zeta) = G(1,1,0;\zeta) = G(-1,1,0;\zeta) = G(-1,-1,0;\zeta)$$

$$= G(1,-1,0;\zeta) = 0.$$

(2-74)

$$G(0,1,1;\zeta) = G(0,-1,1;\zeta) = -G(0,-1,-1;\zeta) = -G(0,1,-1;\zeta)$$

$$= G(1,0,1;\zeta) = -G(1,0,-1;\zeta) = -G(-1,0,-1;\zeta) = G(-1,0,1;\zeta)$$

(2-75)

(1), (2) 及び (3) に対し

$$D_{\Gamma_5} = 1 - \nabla_{11} (g_0 + 2g_{110} - 2g_{211} - g_{220})$$

(2-76)

が得られる。

(ii-e) 規約表現 Γ_{25} (basis function; $(y^2 - x^2)x, (z^2 - x^2)y, (x^2 - y^2)z$) の対称性を持つ解

この場合にも以下の3つの状態が縮退している。

$$(1) \quad G(0,0,0;\zeta) = G(0,1,1;\zeta) = G(0,-1,1;\zeta) = G(0,-1,-1;\zeta)$$

$$= G(0,1,-1;\zeta) = 0.$$

(2-77)

$$-G(1,0,1;\zeta) = -G(1,0,-1;\zeta) = G(-1,0,-1;\zeta) = G(-1,0,1;\zeta)$$

$$= G(1,1,0;\zeta) = -G(-1,1,0;\zeta) = -G(-1,-1,0;\zeta) = G(1,-1,0;\zeta)$$

(2-78)

$$(2) \quad G(0,0,0;\zeta) = G(1,0,1;\zeta) = G(1,0,-1;\zeta) = G(-1,0,-1;\zeta)$$

$$= G(-1,0,1;\zeta) = 0$$

(2-79)

$$G(0,1,1;\zeta) = -G(0,-1,1;\zeta) = -G(0,-1,-1;\zeta) = G(0,1,-1;\zeta)$$

$$= G(1,1,0;\zeta) = -G(-1,1,0;\zeta) = G(-1,-1,0;\zeta) = G(1,-1,0;\zeta)$$

(2-80)

$$(3) \quad G(0, 0, 0; i) = G(1, 1, 0; i) = G(-1, 1, 0; i) = G(-1, -1, 0; i) \\ = G(1, -1, 0; i) \quad (2-81)$$

$$-G(0, 1, 1; i) = -G(0, -1, 1; i) = G(0, -1, -1; i) = G(0, 1, -1; i) \\ = G(1, 0, 1; i) = -G(1, 0, -1; i) = -G(-1, 0, -1; i) = G(-1, 0, 1; i), \quad (2-82)$$

(1), (2)及び(3)に対して

$$D_{\Gamma_{25}} = 1 - V_{ii} (q_0 - 2q_{110} + 2q_{211} - q_{220}) \quad (2-83)$$

が得られる。従って最終的に(2-58), (2-63), (2-69), (2-76)及び(2-83)式によって

$$D = D_{\Gamma_1} (D_{\Gamma_{12}})^2 (D_{\Gamma_{25}})^3 (D_{\Gamma_{15}})^3 (D_{\Gamma_{25}})^3 \quad (2-84)$$

が得られる。

体心立方格子の場合にも全く同様の取り扱いが可能である(ここでは省略)。次に以上の計算で求めたDの解析表現を用いて実際の数値計算を行なう。特に遷移金属中のd電子(凝集エネルギーに重要な役割を演じていることが知られている³⁾)に関する計算を実行する。従来、格子欠陥の性質に関してd電子系のエネルギー変化のみ考慮した種々の計算⁴⁾が行われ半定量的に実験結果(=凝集エネルギー, 弾性定数)が説明されて来た。この際、種々の物理量はdバンドの微細構造よりも、むしろ、dバンドに占有されている電子数やdバンドの中の値に敏感に反応することが指摘されている。従って以下では簡単のため(2-55)式を用いて原子空孔の形成エネルギーの計算を行なうが、特にFeを想定して磁気変態前後の形成エネルギー変化に着目する。

一般に $(z+1)$ site の近似(行列要素 V_{00} 及び V_{11} を考慮)において、 $|V_{00}|$ が $|V_{11}|$ に比較して圧倒的に大なる場合には常にs波散乱による寄与が支配的であることが以上求めた解析的表現から理解出来る。このこと($|V_{00}| \gg |V_{11}|$)

は、金属（特に遷移金属）中の原子空孔等の点欠陥において期待出来るので以下での計算にはS波散乱のみを取り扱うことにする。

以下での計算では常磁性及び強磁性領域の両者を取り扱うために、摂動グリーン関数、及びポテンシャルにスピン index σ が必要となるが、電子間相互作用を Hartree-Fock 近似で取り扱うために、⁵⁾ 無摂動グリーン関数はスピンに依らない（ $\uparrow, \downarrow$ スピンバンドの形は同じだが互いに shift している）ものとして取り扱うことが可能である。単純立方格子の（無摂動）グリーン関数を Fig. 2-6 に示した。^{6,7)}

S波近似の場合、原子空孔に依る全遮蔽電子数 z_d は1つのd軌道当り（2-46）及び（2-47）式により

$$\begin{aligned} z_d &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\sigma} \sum_i \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \{ G_{ii}^{\sigma}(\epsilon) - g_{ii}(\epsilon) \} d\epsilon \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\sigma} \log \{ 1 - g_0(\epsilon_f) V_{00}^{\sigma} - g_s(\epsilon_f) V_{11}^{\sigma} + V_{00}^{\sigma} V_{11}^{\sigma} g_0(\epsilon_f) g_s(\epsilon_f) \\ &\quad - 6 V_{00}^{\sigma} V_{11}^{\sigma} [g_1(\epsilon_f)]^2 \} \end{aligned} \quad (2-85)$$

によって与えられる。ただし $g_s = g_0 + 4g_{10} + g_z$, (2-86)

と置いた。常磁性の状態において Fe に対する原子当りのd電子数を7個と考えると、この状態で原子空孔が生じた場合には（2-85）式において $z_d^{\uparrow} = z_d^{\downarrow} = -0.7$ と置いて $V_{00}^{\sigma} (=V_{00}^{\uparrow})$ 及び $V_{11}^{\sigma} (=V_{11}^{\uparrow})$ を決定することが出来る^{*}。

他方強磁性状態において Fe は原子当り $2.2\mu_B$ の磁気モーメントを持っているから、 $z^{\uparrow} = -0.92$, $z^{\downarrow} = -0.48$ と置いて $V_{00}^{\uparrow}$, $V_{00}^{\downarrow}$ 及び $V_{11}^{\uparrow}$, $V_{11}^{\downarrow}$ を決定することが出来る。このようにして求められた V_{00}^{σ} 及び V_{11}^{σ} の組を Fig. 2-7 及び Table 2-3 に示した。次に原子空孔導入による電子系のエネルギー変化（-電子エネルギー）、 $\Delta W_i(v)$ を考える。 $\Delta W_i(v)$ は（2-46）及び（2-47）式を用いると

*）（2-85）式のみから V_{00}^{σ} 及び V_{11}^{σ} を同時に決定することは出来ないが、 $\lambda = V_{00}^{\sigma} / V_{11}^{\sigma}$ の値に対して V_{00}^{σ} 及び V_{11}^{σ} を決定することは出来る。

$$\Delta W(v) = \sum_i \Delta W_i(v) \quad (2-87)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_i(v) &= \frac{1}{\pi} \cdot \sum_i \int_{-\infty}^{\epsilon_f} (\epsilon - \epsilon_f) \operatorname{Im} \{ G_{ii}^{\sigma}(\epsilon) - g_{ii}(\epsilon) \} d\epsilon \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \operatorname{Im} \log \{ 1 - g_o(\epsilon) V_{oo}^{\sigma} - g_s(\epsilon) V_{ss}^{\sigma} + V_{oo}^{\sigma} V_{ss}^{\sigma} g_o(\epsilon) g_s(\epsilon) \\ &\quad - 6 V_{oo}^{\sigma} V_{ss}^{\sigma} [g_i(\epsilon)]^2 \} d\epsilon \end{aligned} \quad (2-88)$$

によって計算することが出来る。Fig. 2-7 及び Table 2-3 で求めた V_{oo}^{σ} 及び V_{ss}^{σ} の値を用いて $\Delta W_i(v)$ を計算した結果を Table 2-4 及び Fig. 2-8 に示した。ここで (幸運なことに) $\Delta W_i(v)$ はいずれの場合もパラメーター入の値にほとんど依存しないことが分かる。このことは点欠陥のエネルギー計算に関する限り、非常な労力を費した self-consistent な数値計算も non-self-consistent な数値計算の結果と余り変化しないことを示している。

次に原子空孔形成の際に表面に出て行、た原子によるエネルギー変化について考える。

pseudo-potential 理論による原子空孔形成エネルギーの計算⁸⁾では、 $N+1$ 個の結晶の持つエネルギーから N 個の結晶の持つエネルギーを直接引き算しているの、この表面余剰原子の効果を考えなくてよいがここでの

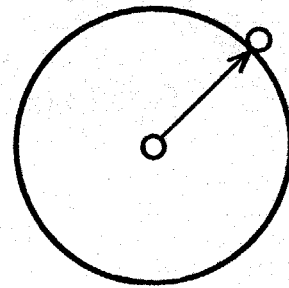


Fig. 2-11 Formation of a vacancy

tight-binding model の取り扱いでは、このことを明確に考慮する必要がある。原子空孔導入後、結晶格子点の数が $N+1$ 個になったことに注意すると、空孔導入による一電子系のエネルギー変化 $\Delta W(v)$ は

$$\Delta W(v) = (N+1) \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \rho^{\sigma}(\epsilon) d\epsilon + \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \delta \rho^{\sigma}(\epsilon) d\epsilon - N \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \rho^{\sigma}(\epsilon) d\epsilon \quad (2-89)$$

によって与えられる。ただし $\rho^\sigma(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im } g_0(\epsilon)$, $\delta \rho^\sigma(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_i \{G_{ii}^\sigma(\epsilon) - g_{ii}^\sigma(\epsilon)\}$ である。 ϵ_f^0 は原子空孔が導入される前のフェルミ・レベルの位置であり、導入後のそれを ϵ_f と置いた。他方、原子空孔の導入の前後において、結晶中の全電子数は保存されるので

$$N \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f^0} \rho(\epsilon) d\epsilon = (N+1) \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f} \rho(\epsilon) d\epsilon + \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \delta \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (2-90)$$

が成立しなければならない。従って

$$N \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f^0} \rho(\epsilon) d\epsilon - N \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f} \rho(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} \{\rho(\epsilon) + \delta \rho(\epsilon)\} d\epsilon$$

よって

$$N(\epsilon_f^0 - \epsilon_f) \rho(\epsilon_f^0) = \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} \{\rho(\epsilon) + \delta \rho(\epsilon)\} d\epsilon \quad (2-91)$$

が成立する。同様に (2-89) 式においても $\epsilon_f \sim \epsilon_f^0$ の間の積分が可能であるので

$$\begin{aligned} \Delta W^\sigma(v) &= \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} \epsilon \{\rho^\sigma(\epsilon) + \delta \rho^\sigma(\epsilon)\} d\epsilon + N \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \epsilon \rho^\sigma d\epsilon - N \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} \epsilon \rho^\sigma(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} \epsilon \{\rho^\sigma(\epsilon) + \delta \rho^\sigma(\epsilon)\} d\epsilon - N \epsilon_f^0 (\epsilon_f^0 - \epsilon_f) \rho(\epsilon_f^0) \\ &= \int_{-\infty}^{\epsilon_f^0} (\epsilon - \epsilon_f^0) \{\rho^\sigma(\epsilon) + \delta \rho^\sigma(\epsilon)\} d\epsilon \end{aligned} \quad (2-92)$$

の形に表現することが出来る。次に、 $N^\sigma(\epsilon) = \int_{\text{bot.}}^{\epsilon} \rho^\sigma(t) dt$ と置けば、(2-87) 式により

$$\Delta W^\sigma(v) = \Delta W_1^\sigma(v) - \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f^0} N^\sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (2-93)$$

によって原子空孔形成の際の「電子エネルギー」の差を計算することが出来る。

(2-93) 式の右辺第2項、 $\Delta W_2^\sigma = \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f^0} N^\sigma(\epsilon) d\epsilon$ を Fig. 2-6 に与えた状態密度によって計算した結果をフェルミ・エネルギー ϵ_f^0 の関数として Fig. 2-9 に示し

た。更に Fig. 2-10 には表面での電子密度関数の変化 (Fig. 2-6 の --- 線の状態密度) をも考慮して ΔW_s^0 を計算した結果を用いた。固体表面での状態密度の計算は Kalkstein と Soven¹¹⁾ による定式化を用いた (Appendix II 参照)。特に α -Fe の強磁性及び常磁性の状態を想定した場合の計算結果を Table 2-5 に示した。更に Fe 中の 3d バンド中を 6eV ¹²⁾ とし、d バンドの 5 重の縮退を考慮して原子空孔形成エネルギーを計算すると

$$E_{fv}(\text{para}) = 2.4769 \text{ eV}$$

$$E_{fv}(\text{ferro}) = 3.3691 \text{ eV}$$

程度の値が得られる^{*)}。ここで得られた原子空孔形成エネルギーの値は (2-93) 式に基づいた結果であるので、空孔近傍で電子間相互作用エネルギーが 2 度分散えられている。従って、ここでの結果を直接、Fe の原子空孔形成エネルギーの実測値と比較することは出来ない^{**)} (計算結果の方が電子間相互作用エネルギー分だけ高く出ている) が¹³⁾、常磁性状態よりも強磁性状態における値がより高く得られていることが重要であると思われる。これは Fe, Ni 系における自己拡散の実験結果 (キュリー点前後の拡散係数の変化) と一致している¹⁴⁾。直、ここでの強磁性領域の空孔形成エネルギーの計算は絶対零度における取り扱いであるので Spin fluctuation¹⁵⁻¹⁶⁾ の効果は無視されているが、これに関する議論は将来に残された重要な課題であると思われる。

*) この値は Lannoo と Allan³⁾ による Non Self-Consistent な空孔形成エネルギーの計算結果とほぼ同程度の値である。

**) Fe の原子空孔形成エネルギーの実測値は 1.5eV ¹⁷⁾ である。

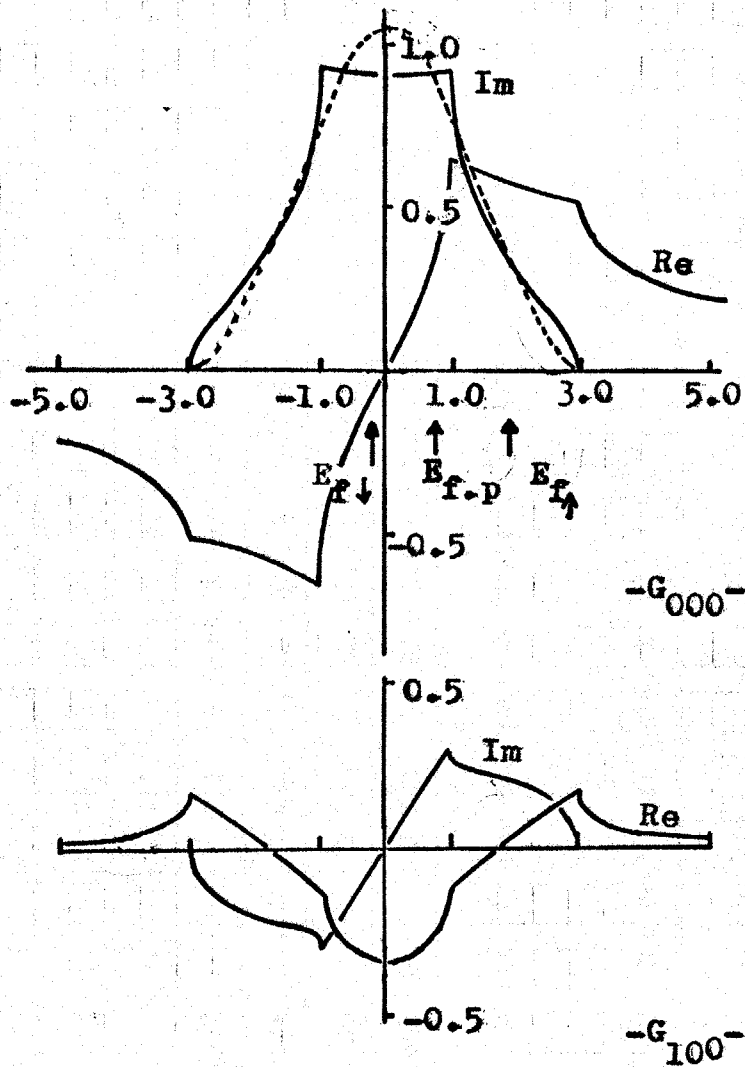


Fig.2-6 Unperturbed Green's functions for the tight binding band of the simple cubic lattice. Also shown(----) is the local density of states for surface(multiplied by π).

Table 2-3. Perturbing potential due to a vacancy. ($\lambda = V_{00}^{(1)} / V_{11}^{(1)}$)

Spin state	Potential parameter	λ									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Ferro (majority)	$V_{00}^{(1)}$	12.518	20.992	29.384	37.755	46.101	54.449	62.802	71.140	79.459	87.815
	$V_{11}^{(1)}$	6.259	5.248	4.897	4.719	4.610	4.537	4.486	4.446	4.414	4.390
Ferro (minority)	$V_{00}^{(1)}$	1.656	2.312	2.804	3.212	3.566	3.882	4.169	4.433	4.678	4.908
	$V_{11}^{(1)}$	0.828	0.578	0.467	0.401	0.356	0.323	0.297	0.277	0.259	0.245
Para	$V_{00}^{(1)}$	2.286	3.555	4.695	5.775	6.821	7.844	8.851	9.847	10.834	11.815
	$V_{11}^{(1)}$	1.143	0.888	0.782	0.722	0.682	0.653	0.632	0.615	0.602	0.591

(The energy unit is the one sixth-bandwidth of the host metal.)

Table 2-4. $\Delta W_1^G(v)$ for each spin band. ($\lambda = V_{00}^{(1)} / V_{11}^{(1)}$)

Spin state	λ	λ									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Ferro (majority)	2.400	2.398	2.382	2.381	2.373	2.368	2.364	2.361	2.358	2.360	
Ferro (minority)	0.542	0.554	0.564	0.571	0.577	0.582	0.586	0.589	0.592	0.594	
Para	1.110	1.134	1.149	1.159	1.167	1.173	1.178	1.182	1.185	1.187	

(The energy unit is the one sixth-bandwidth of the host metal.)

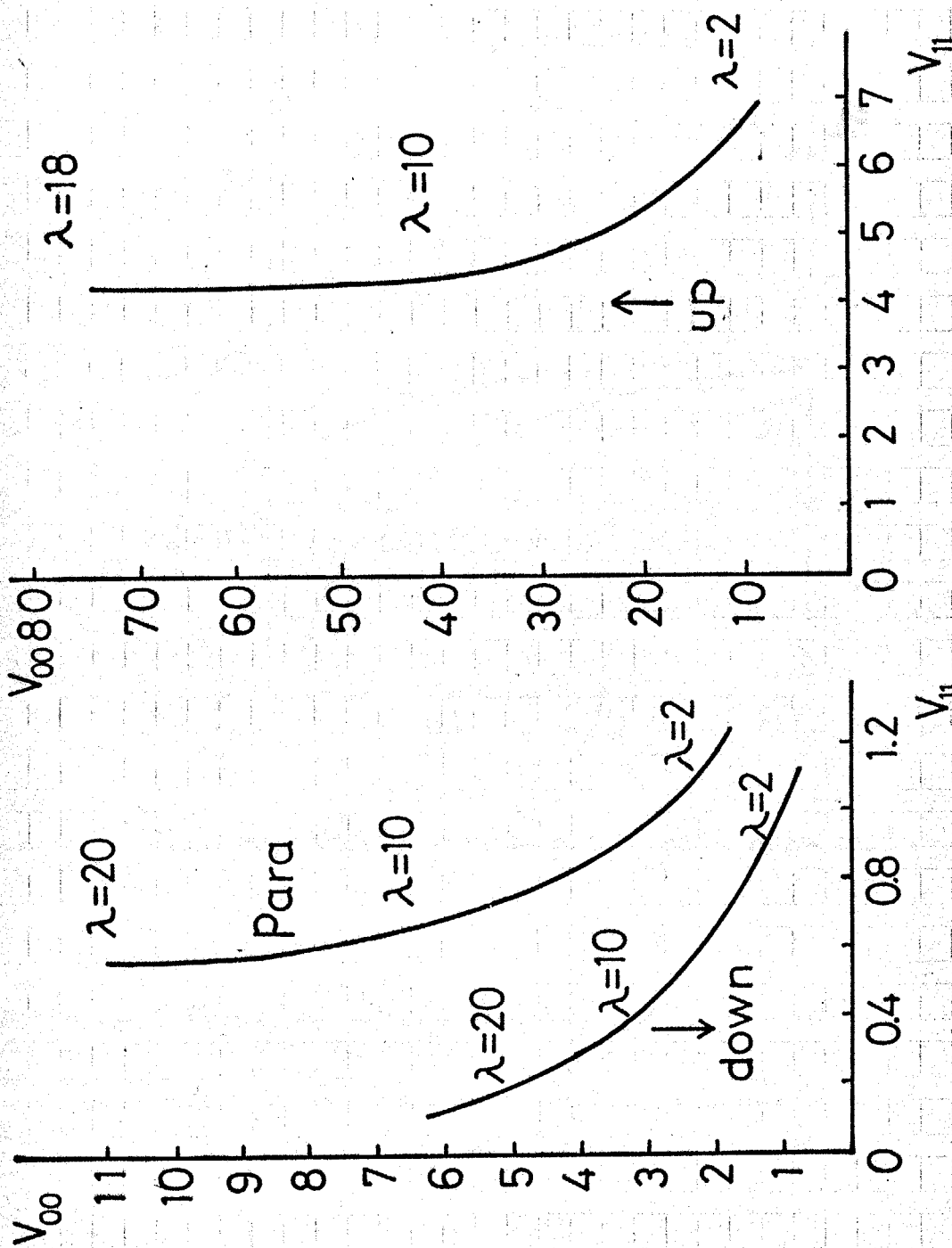


Fig. 2-7, V_{00}^{σ} versus V_{11}^{σ} for each spin band, calculated by the sum rule.

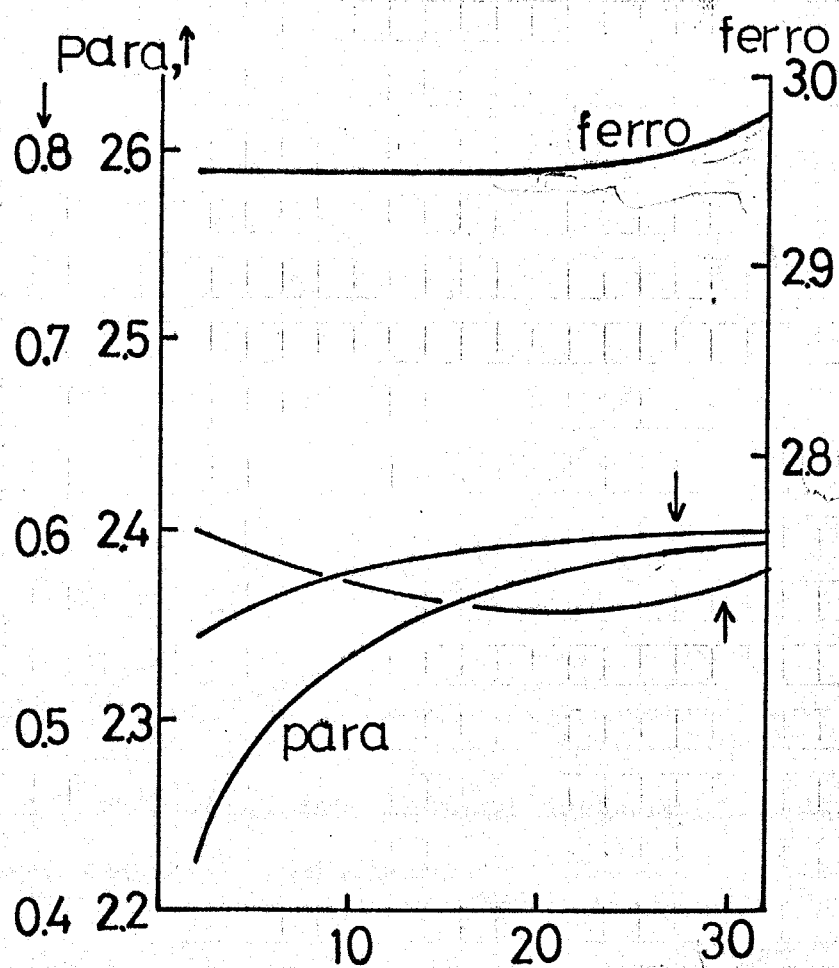


Fig.2-8, $\Delta W_1^\sigma(v)$ versus λ for each spin band.

Table 2-5. Computed values for ΔW_1^σ , ΔW_s^σ , and ΔW^σ

Spin state	ΔW_1^σ	ΔW_s^σ	ΔW^σ
Ferro (majority)	2.373	1.810	0.563
Ferro (minority)	0.577	0.466	0.111
Para	1.167	0.919	0.248

$\lambda=10$

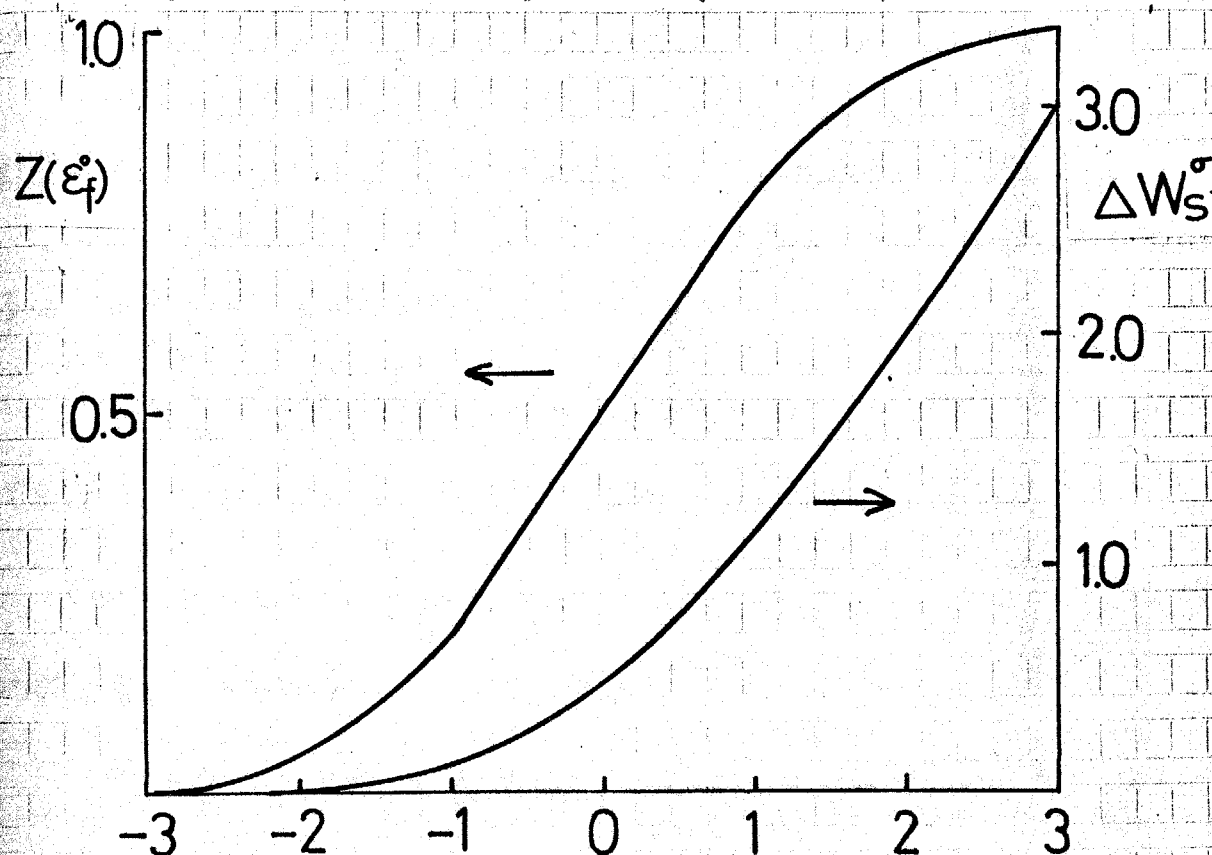


Fig. 2-9, ΔW_s^σ and $Z(\epsilon_f^\sigma)$ are plotted against ϵ_f^σ . $Z(\epsilon_f^\sigma)$ is the integrated density of states.

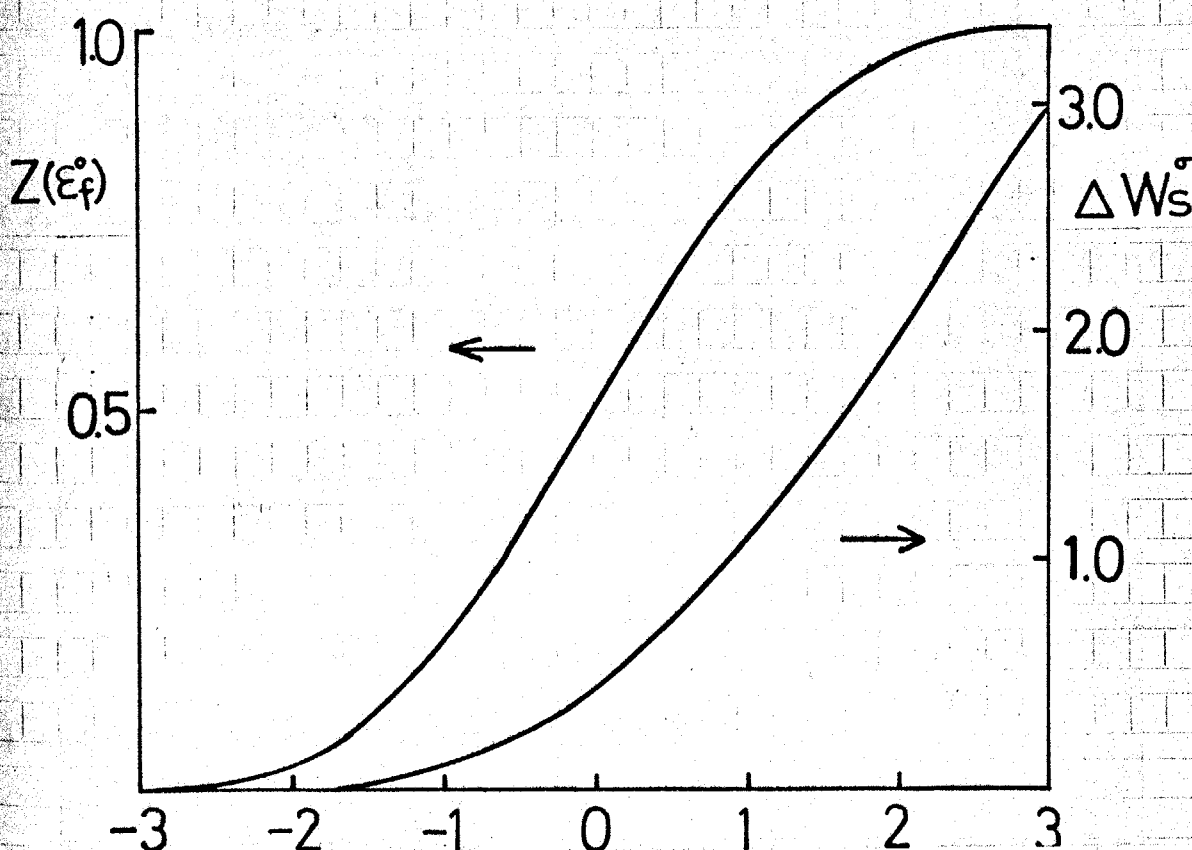


Fig. 2-10, ΔW_s^σ and $Z(\epsilon_f^\sigma)$ are plotted against ϵ_f^σ . $Z(\epsilon_f^\sigma)$ is the integrated density of states. Surface effects are included.

2-3 金属中点欠陥（置換型）間の相互作用

ここでは金属結晶中に導入された2個の点欠陥の間の相互作用エネルギーの計算法を示し、相互作用の一般的性質についても議論する。

1個の点欠陥に対しては2-1-aの single-site の近似を用いることにすると、体系のハミルトニアンHは

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^* C_{j\sigma} + V_1 \sum_{\sigma} C_{1\sigma}^* C_{1\sigma} + V_2 \sum_{\sigma} C_{2\sigma}^* C_{2\sigma} \quad (2-94)$$

で記述することが出来る。従ってこの場合の Dyson 方程式は

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{ii} V_1 G_{ii} + g_{iz} V_z G_{zi} \quad (2-95)$$

の形に書くことが出来る。(2-95)式より

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{ii} V_1 G_{ii} + g_{iz} V_z G_{zi} \quad (2-96)$$

$$G_{zi} = g_{zi} + g_{zi} V_1 G_{ii} + g_{zz} V_z G_{zi} \quad (2-97)$$

が得られる。(2-97)式より

$$G_{zi} = (g_{zi} + g_{zi} V_1 G_{ii}) / (1 - g_{zz} V_z) \quad (2-98)$$

であるので、これを(2-96)式に代入すると

$$G_{ii} = g_{ii} + g_{ii} V_1 G_{ii} + g_{iz} V_z (g_{zi} + g_{zi} V_1 G_{ii}) / (1 - g_{zz} V_z)$$

従って

$$G_{ii} = \frac{(1 - g_{zz} V_z) g_{ii} + g_{iz} V_z g_{zi}}{(1 - g_{zz} V_z) - V_1 V_z g_{iz} g_{zi}} \quad (2-99)$$

$$G_{zi} = \frac{g_{zi} V_1 g_{ii} + (1 - g_{zz} V_z) g_{zi}}{(1 - g_{zz} V_z) - V_1 V_z g_{iz} g_{zi}} \quad (2-100)$$

なる解が得られる。これらの解を(2-95)式に代入すると

$$G_{ii} = g_{ii} + \{ (1-g_0 V_z) V_i g_{ii} g_{ii} + g_{iz} V_z V_i g_{ii} g_{zi} + V_i V_z g_{zi} g_{iz} g_{ii} + (1-g_0 V_i) V_z g_{iz} g_{zi} \} / \{ (1-g_0 V_i)(1-g_0 V_z) - V_i V_z g_{iz} g_{zi} \} \quad (2-101)$$

なる解が得られる。 $\sum_i g_{ij} g_{ki} = -\frac{\partial}{\partial \epsilon} g_{jk}$ を用いると

$$\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) = \frac{-(1-g_0 V_z) V_i g_0' - V_i V_z g_{iz} g_{iz}' - V_i V_z g_{zi} g_{zi}' - (1-g_0 V_i) V_z g_0'}{(1-g_0 V_i)(1-g_0 V_z) - V_i V_z g_{iz} g_{zi}} \quad (2-102)$$

ここで、分母のエネルギー微分が分子に等しいことに注意すると

$$\text{Tr}(G_{ii} - g_{ii}) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln [(1-g_0 V_i)(1-g_0 V_z) - V_i V_z g_{iz} g_{zi}] \quad (2-103)$$

なる一般的な性質が得られる。

次に (2-16) 式を用いて defect 間の相互作用エネルギーを求める。以下では Pair-defect $V_i = V_z = V$ の場合を考えるが V は single-defect のみ存在していた時のポテンシャル V_0 から相互作用による変化分^{*} v だけ変動するので

$$V = V_0 + v \quad (2-104)$$

と置くことが出来る。従って電子エネルギーの変化に由来する相互作用エネルギー $\Delta W_{\text{pair}}(1)$ は次の順序によって計算される；

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{pair}}(1) &= \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln [(1-g_0 V)^2 - V^2 g_{iz}^2] d\epsilon - 2 \times \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln (1-g_0 V_0) d\epsilon \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \arg \left[\frac{\{1 - (V_0 + v) g_0\}^2}{(1 - V_0 g_0)} - \frac{(V_0 + v)^2 g_{iz}^2}{(1 - V_0 g_0)} \right] d\epsilon \quad (2-105) \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \arg \left[1 + \frac{-2v g_0 + 2v V_0 g_0^2}{(1 - V_0 g_0)^2} - \frac{2v V_0 g_{iz}^2 + V_0^2 g_{iz}^2}{(1 - V_0 g_0)^2} \right] d\epsilon \\ &\cong -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \left[\frac{-V_0^2 g_{iz}^2}{(1 - V_0 g_0)^2} + \frac{2v g_0 (1 - V_0 g_0)}{(1 - V_0 g_0)^2} \right] d\epsilon \end{aligned}$$

^{*}相互作用に基づくポテンシャルの変化分を無視すると Friedel の総和公式が満たされない。ポテンシャルの変化分 v は

$$\text{Im} \ln [1 - g_0 (V_0 + v)] - \text{Im} \ln [1 - g_0 V_0]_{\epsilon_f} = 2 \text{Im} \ln [1 - g_0 V_0]_{\epsilon_f}$$

より決定することが出来る。

$$= -\frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \left[\frac{V_0^2 g_{12}^2}{(1-V_0 g_0)^2} + \frac{Z v g_0}{1-V_0 g_0} \right] d\epsilon \quad (2-106)$$

そこで第2項の定積分は

$$-\frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \frac{Z v g_0}{1-V_0 g_0} d\epsilon = Z v \rho_0 \quad (2-107)$$

となり、単一点欠陥のみ存在していた場合の欠陥格子点の電子密度 ρ_0 とポテンシャルの変化分の積の2倍に等しいことがわかる。他方 Hartree 近似によつて、 $\Delta W_{\text{pair}}(1)$ の中に2度重複して数えられている電子間相互作用エネルギー、 $\Delta W_{\text{el-el}}$ を求めると

$$\Delta W_{\text{el-el}} \approx Z \times \frac{1}{2} (v \rho_0 + V_s \delta \rho) \quad (2-108)$$

が得られる。ただし V_s は V_0 の screening による部分であり、一般に井戸型ポテンシャル近似の場合には $V_s \delta \rho = v \rho_0$ が成立するので⁹⁾ defect + pair の相互作用エネルギー ΔW_{pair} は

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{pair}} &= \Delta W_{\text{pair}}(1) - \Delta W_{\text{el-el}} \\ &\approx -\frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \frac{V_0^2 g_{12}^2}{(1-V_0 g_0)^2} d\epsilon \end{aligned} \quad (2-109)$$

の形で与えられることになる^{*}。この相互作用エネルギーの式は単一点欠陥に対するポテンシャル V_0 の知識のみによつて計算可能であるので幸運 (fortunate) な表式であると言える。^{9,10)}

^{*}) g_{ij} を effective mass 近似で評価すると

$$\Delta W_{\text{pair}} = \frac{Z}{\pi} \epsilon_f \sin^2 \epsilon_f \frac{\cos(Z k_f R_{12} + Z \eta_f)}{(k_f R_{12})^3}$$

なる R_{12}^{-3} に比例した相互作用が得られる。

2-4 小括

本章では、主に金属結晶中の置換型点欠陥に関して、グリーン関数法による一般的な議論を行なった。点欠陥の種類(特性)に応じて、ポテンシャルの適切な近似法が重要であることを強調し、各場合に Dyson 方程式を解いて擾動グリーン関数を求めた。単一点欠陥及び複合点欠陥導入による電子系のエネルギー変化を導出する際、フェルミ・エネルギーの微小な変化分をも考慮した。これらの点欠陥導入による電子系のエネルギー変化の計算には、散乱波の phase-shift の知識(解析的表現)が重要であることを示した(phase-shift の知識のみで電子系のエネルギー変化を求めることが出来る)。又この章では、特に純金属結晶中に導入された原子空孔の形成エネルギーを求めることに重点を置いた。空孔の散乱ポテンシャルに対しては、空格子点及びその最近接格子点における行列要素 V_{00} 及び V_{11} を考慮し($(Z+1)$ site の近似と呼ぶ)、一次元結晶、単純立方格子、及び面心立方格子結晶に対して、それぞれの結晶の対称性と各部分波との間の関連を議論した。点欠陥ポテンシャルの非対角要素の導入は Friedel Sum rule (電気的中性条件) をより柔軟に満足させようとする場合には重要でないことが分かった。

又一次元結晶の場合には、束縛状態の位置(一般に band 上端よりも高エネルギー側に生ずる)をポテンシャルの行列要素の値 V_{00} に対して計算した結果を示した。更に、本章では、母金属格子の磁気的な性質が原子空孔形成エネルギーに与える影響を調べるために、Fe の 3d-band を考え、この band を tight-binding 近似(single-band)で取り扱い強磁性領域及び常磁性領域で原子空孔の形成エネルギーを求めた。強磁性状態における majority($\uparrow$) スピンと minority($\downarrow$)スピンのバンドは Fe の磁気モーメント($2.2\mu_B$)を与えるように shift させバンドの形は常磁性状態のそれと同一の形を用いた(Stoner モデル)。強磁性領域での空孔形成エネルギーの値は常磁性領域でのそれを上回っていることが明らかになったが、これは Fe, Ni 系等の拡散実験の結果と一致している。ここで行なった強磁性領域での空孔形成エネルギーの

取り扱いは絶対零度における Hartree-Fock 近似の計算であるので spin-fluctuation の効果は無視されているが、これに関する議論は将来に残された重要な課題であると思われる。又原子空孔形成の際、表面に deposit する余剰原子のエネルギー効果に対しては表面での状態密度変化 (Kalkstein と Soven による方法) をも考慮した。計算の結果、表面での状態密度変化が原子空孔形成エネルギーに与える影響は定量的にも殆ど問題にならないことが分かった。その他、2-3 では置換型の点欠陥が2個導入された場合の相互作用エネルギーの表式を点欠陥のポテンシャルのモデルとして single site の近似を用いて求めた。単一点欠陥に対するポテンシャルの行列要素の値を V_0 とした時、 V_0 の値は他の点欠陥による干渉を受けるためにこれらの相対的な位置関係に応じてその値を変ずることになる。すなわち $V_0 \rightarrow V_0 + \mu$ なる変化が存在するため、相互作用エネルギーを既知の量で単純な形に表現することが困難になると予想されるが、この μ の項が相互作用エネルギーに与える寄与は電子間相互作用項の差し引き分とオー近似的に打ち消し合うことが分かった。従って、点欠陥の間の相互作用を単純な形に表現することが出来た。

References of Chapter 2.

- 1) S. Katsura, T. Morita, S. Inawashiro, T. Horiguchi, Y. Abe, J. Math. Phys. 12, (1971) 892
S. Katsura and S. Inawashiro, J. Math. Phys. 12, (1971) 1622
K. Masuda, 日本物理学会誌 29, (1974) No.11, 物理学 $\times$ 7
- 2) Ref.8 of Chapter 1.
- 3) Ref.7 of Chapter 1.
- 4) F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids 31, (1970) 1295
C. Demangeat, Acta Met. 22, (1974) 1521
Ref. 7 of Chapter 1.
- 5) H. Hayakawa, Prog. Theor. Phys. 37, (1967) 213
K. Masuda, phys. stat. sol. 62b, (1974) 559
- 6) T. Morita and T. Horiguchi, J. Math. Phys. 12, (1971) 981
- 7) T. Horiguchi, J. Phys. Soc. Jap. 30, (1971) 1261
- 8) Refs. 5 and 6 of Chapter 1.
- 9) M. Natta and G. Toulouse, Phys. Lett. 24A, (1967) 205
- 10) J. C. Parlebas, C. Demangeat and F. Gautier, J. Phys. F5, (1975) L18
- 11) D. Kalkstein and P. Soven, Surf. Sci. 26, (1971) 85
- 12) J. H. Wood, Phys. Rev. 126, (1962) 517
- 13) J. Callaway, Phys. Rev. B3, (1971) 2556
- 14) Ref.9 of Chapter 1.
- 15) T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jap. 34, (1973) 639 ; 35, (1973) 699
- 16) A. Kawabata, J. Phys. F4, (1974) 1477
- 17) W. Glasser and H. Weber, 1968 Rept. Intern. Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals (KFA Julich, Jul-Conf-2) P.733

第3章 高濃度無秩序合金中の原子空孔の取り扱い

高濃度合金中での点欠陥、特に原子空孔の役割は純金属や希薄合金中と同様原子移動の素過程に関連しているので拡散・クリープ現象等を調べるのに重要である。これまでの合金中の原子空孔の取り扱い（原子空孔の形成エネルギーや平衡濃度を求める計算）は主として（最近接）対相互作用を仮定した擬化学的方法に限られてきた¹⁻²⁾。この方法では、空孔の形成エネルギーは最近接の5個の bond を切断し固体表面で $z/2$ 個の bond が回復するという model を用いているが、この章ではこれらの bond の切断や回復が金属電子論の立場からどのように意味付けられるかを調べるのが目的である。無秩序合金の電子状態密度の計算には single-site CPA (Coherent Potential Approximation) を用いるが、原子空孔の potential-range（原子空孔位置及びその最近接格子位置）内では2格子点以上の repeated-scattering 効果を考慮し、特に無秩序合金中に短範囲の規則化やクラスタリングが生じた場合の原子空孔形成エネルギーの計算を行なう。

3-1 single site CPA

現在、無秩序合金の電子状態を求める有力な方法として Coherent Potential の方法が開発されている³⁻⁴⁾が、ここでは更に原子空孔の導入を予定しているので Soven による多重散乱理論を用いる方法⁵⁾が便利であると思われる。二元 A B 無秩序合金を考えそれぞれの成分の濃度を C_A 及び $C_B = 1 - C_A$ とする。A 原子と B 原子の原子軌道は簡単のため同一とし合金は原子準位 ϵ_A 及び ϵ_B による無秩序性を持ち、非対角な無秩序性は存在しないものとする。すなわち体系（合金）のハミルトニアン H を

$$H = \sum_{i,j} T_{ij} C_i^\dagger C_j + \sum_i \epsilon_i C_i^\dagger C_i \quad (3-1)$$

によって記述した際、transfer積分 T_{ij} は原子の種類に依存しないものとする。この場合、合金の site 表示グリーン関数 G_{ij} は、個々の原子に関する t 行列 t_i を用いて

$$G_{ij} = g_{ij} + \sum_l g_{il} t_l g_{lj} + \sum_{l \neq m} g_{il} t_l g_{lm} t_m g_{mj} + \dots, \quad (3-2)$$

なる形に書くことが出来る。ただし t_l は合金系を記述する平均場のポテンシャル Σ に対して $\varepsilon_l - \Sigma$ で与えられる有効散乱ポテンシャルに関する t 行列であり

$$t_l = (\varepsilon_l - \Sigma) / \{1 - (\varepsilon_l - \Sigma) g_0\} \quad (3-3)$$

によって与えられる。 g_{ij} は平均場ポテンシャル中における hopping グリーン関数で

$$g_{ij} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij})}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \quad (3-4)$$

により与えられる。(3-4)式の $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は(3-1)式の transfer 積分 T_{ij} に対応するバンドエネルギーである。ここで、この平均場的なポテンシャル Σ は single-site CPA (SCPA) の範囲内では次の様に決定される。すなわち Fig. 3-1-a に示すように平均場のポテンシャルの中に A 又は B 原子による散乱体 (散乱ポテンシャルはそれぞれ $\varepsilon_A - \Sigma$ 及び $\varepsilon_B - \Sigma$ で与えられる) を考え、これらの散乱体による平均の散乱効果がその媒質中で消失するような条件をポテンシャル Σ に課すことにする。この条件は $C_A t_A + C_B t_B = 0$ を意味するので Σ は

$$C_A \frac{\varepsilon_A - \Sigma}{1 - (\varepsilon_A - \Sigma) g_0} + C_B \frac{\varepsilon_B - \Sigma}{1 - (\varepsilon_B - \Sigma) g_0} = 0 \quad (3-5)$$

なる超越方程式の解として与えられることが分かる。一般に(3-5)式より Σ を解析的に求めることは出来ないが、純金属 ($\varepsilon_{\mathbf{k}}$) に対するエネルギーバンドが特別の形をしている場合には Σ を単純な方程式の解として求めることが可能である。例えば $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ に対するエネルギー状態密度 $\rho^0(\varepsilon)$ が

$$\left. \begin{aligned} \rho^0(\varepsilon) &= \frac{2}{\pi} (1 - \varepsilon^2)^{1/2} & |\varepsilon| \leq 1 \\ &= 0 & |\varepsilon| > 1 \end{aligned} \right\} \quad (3-6)$$

で表現される場合には $g_0^0(\epsilon) = N^{-1} \sum_k (\epsilon - \epsilon_k)^{-1}$ は

$$g_0^0(\epsilon) = 2 \{ \epsilon - (\epsilon^2 - 1)^{1/2} \} \quad (3-7)$$

によって与えられるので $g_0(\epsilon)$ は

$$g_0(\epsilon) = g_0^0(\epsilon - \Sigma) = 2 \{ \epsilon - \Sigma - [(\epsilon - \Sigma)^2 - 1]^{1/2} \} \quad (3-8)$$

と書くことが出来る。(3-8)式を(3-5)式に代入して整理すると Σ に対して

$$\begin{aligned} (\epsilon + \epsilon_0) \Sigma^3 - \left\{ \epsilon \epsilon_0 + \frac{1}{4} (\delta^2 - 1) \right\} \Sigma^2 - \left\{ \frac{1}{4} \delta^2 (\epsilon + \epsilon_0) + \frac{1}{2} \epsilon \right\} \Sigma \\ + \frac{1}{4} \{ \delta^2 (\epsilon \epsilon_0 + \frac{1}{4} \delta^2) + \epsilon_0^2 \} = 0 \end{aligned} \quad (3-9)$$

なる3次方程式が得られるので Σ を求めることが出来る⁶⁾。ただし $\epsilon_0 = C_A \epsilon_A + C_B \epsilon_B$ であり、 δ は $\epsilon_A = \frac{1}{2} \delta$ 又は $\epsilon_B = -\frac{1}{2} \delta$ によって定義されるエネルギーパラメーターである。1次元の Tight-binding band の場合と平均場のポテンシャル(コヒーレント・ポテンシャル)が単純な代数方程式の解として与えられる例である。この場合には

$$g_0(\epsilon) = \{ (\epsilon - \Sigma)^2 - 1 \}^{-1/2} \quad (3-10)$$

によって与えられるので Σ を決定する方程式は

$$\begin{aligned} 2(\epsilon + \epsilon_0) \Sigma^3 - \left\{ \epsilon^2 + 4\epsilon_0 \epsilon + \epsilon_0^2 - 1 + \frac{\delta^2}{2} \right\} \Sigma^2 + 2\epsilon_0 (\epsilon^2 + \epsilon_0 \epsilon - 1) \Sigma \\ - (\epsilon_0^2 \epsilon^2 - \epsilon_0^2 - \frac{\delta^4}{16}) = 0 \end{aligned} \quad (3-11)$$

なる3次方程式となる。(3-11)式より Σ を求めると合金の平均的状态密度 $\rho(\epsilon)$ 及び各サイトでの状態密度 $\rho_{A,B}(\epsilon)$ はそれぞれ

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g_0(\epsilon + i0) \quad (3-12)$$

及び

$$\rho_{A,B}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{q_0}{1 - (\epsilon_{A,B} - \Sigma) q_0} \right\}_{\epsilon \pm i0} \quad (3-13)$$

によって求めることが出来る。ここで $\rho(\epsilon) = C_A \rho_A(\epsilon) + C_B \rho_B(\epsilon)$ なる関係が成立している。(3-11) 及び (3-12) 式を用いて $\delta = 0.6$ 及び 1.0 に対して $0.1 \leq C_A \leq 0.5$ なる濃度領域において $\rho(\epsilon)$ を計算した結果を Fig. 3-2 及び Fig. 3-3 に示した。Fig. 3-3 における $C_A = 0.1$ の場合には impurity band が split していることが分かる。

3-2 合金中の原子空孔形成エネルギー

次に合金中において原子空孔を導入した場合の電子系のエネルギー状態の変化を調べるために再び (3-2) 式の多重散乱の展開公式を考える^{5,12)}。原子空孔の導入により、空格子点及びその最近接格子点 R_s における散乱強度 (t 行列) がそれぞれ平均的 CPA 媒質中で

$$t_0 = \frac{\epsilon_{A,B} - \Sigma}{1 - (\epsilon_{A,B} - \Sigma) q_0} \Rightarrow t_0^{(w)} = \frac{\epsilon_{A,B} + V_{00} - \Sigma}{1 - (\epsilon_{A,B} + V_{00} - \Sigma) q_0} \quad (3-14)$$

及び

$$t_s = \frac{1}{Z} \left\{ z_A \frac{\epsilon_A - \Sigma}{1 - (\epsilon_A - \Sigma) q_0} + z_B \frac{\epsilon_B - \Sigma}{1 - (\epsilon_B - \Sigma) q_0} \right\} \Rightarrow$$

$$t_s^{(w)} = \frac{1}{Z} \left\{ z_A \frac{\epsilon_A + V_{11} - \Sigma}{1 - (\epsilon_A + V_{11} - \Sigma) q_0} + z_B \frac{\epsilon_B + V_{11} - \Sigma}{1 - (\epsilon_B + V_{11} - \Sigma) q_0} \right\} \quad (3-14')$$

になるように変化すると考える^{15,16)}。ただし z_A 及び z_B は空格子点の最近接格子位置に存在する A 原子及び B 原子の数で $z_A + z_B = Z$ を満足する。もちろん z_A 及び z_B の割合が合金の濃度と一致する場合には (3-14) 式の t_s はゼロ (平均場的ポテンシャル) になるがここでは原子空孔の形成エネルギーと空格子点の周囲の原子配列の環境効果⁷⁻⁸⁾を調べるために (3-14, 14') 式を考慮した。以下ではこの環境効果を空格子点とその最近接格子点との間の pair-scattering の散乱効果として取り入れるために pair-scattering 過程を更に次の4つの散乱過程に分離して表現しておくのが便利であると思われる。特に空格子点の最近接格子点の中である格子点 $R_i (\in R_s)$ に着目すると (3-2) 式

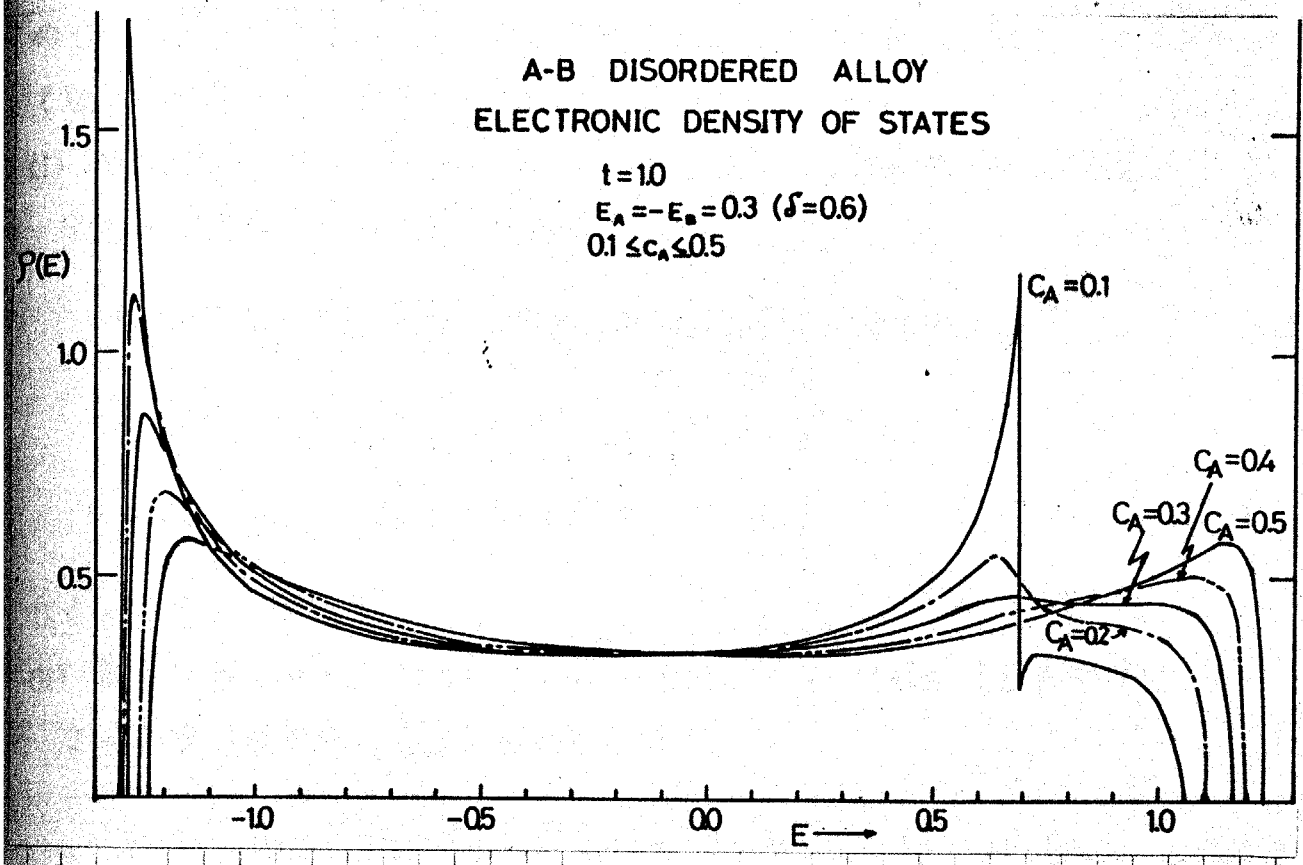


Fig. 3-2

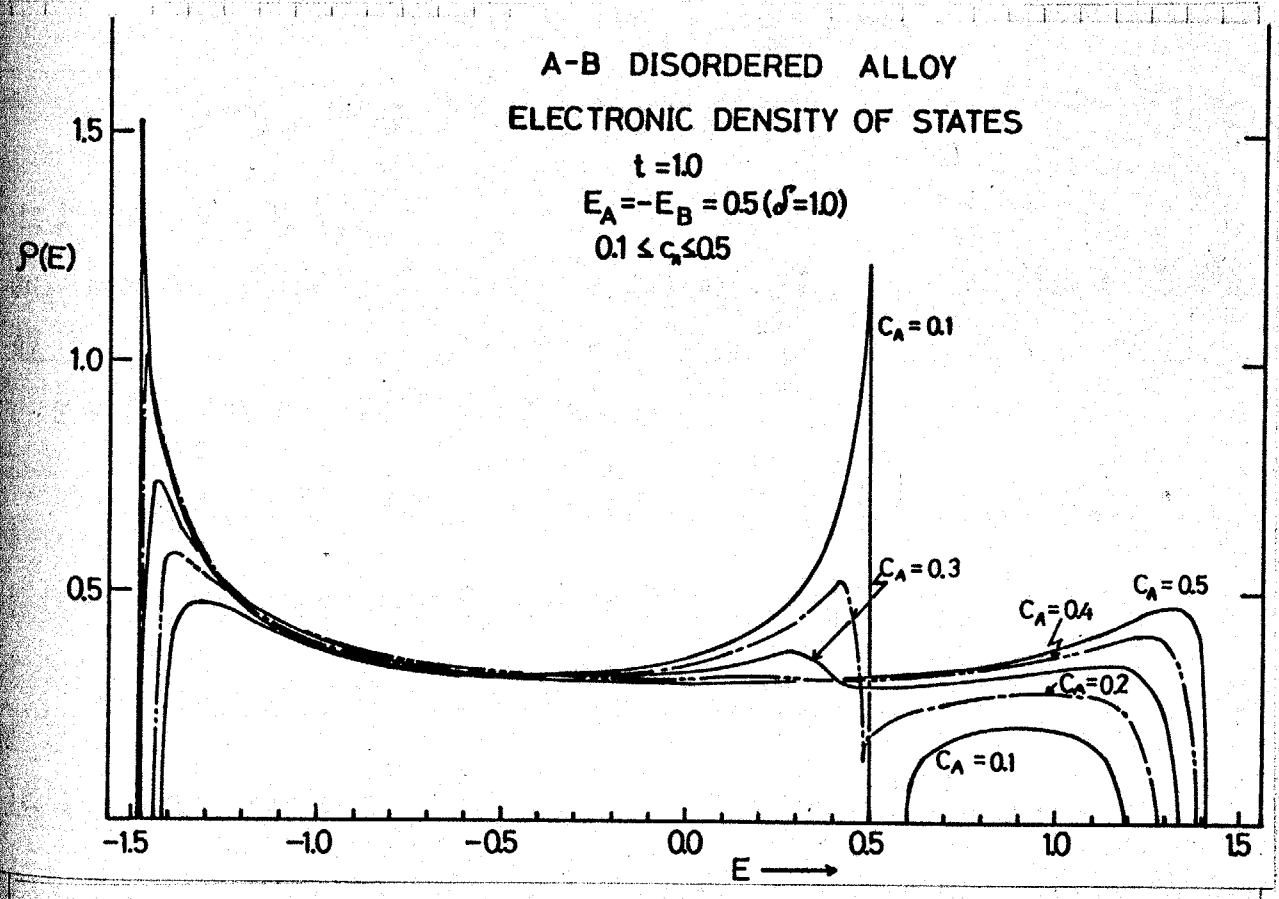


Fig. 3-3

の $G_{ii}^{(v)}$ (空格子点が導入された場合 G_{ii} を $G_{ii}^{(v)}$ と記す) に対する寄与として以下の形態が考えられる。

(i) 散乱過程 (10), (1010), (101010), ... に対応する基礎過程

この基礎過程からの $G_{ii}^{(v)}$ への寄与は

$$\begin{aligned} & g_{ii} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + g_{ii} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + \\ & g_{ii} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + \dots \\ & = g_{ii} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} / \{1 - t_s^{(v)} t_o^{(v)} g_{oi} g_{io}\} \end{aligned} \quad (3-15)$$

によって与えられる。

(ii) 散乱過程 (01), (0101), (010101), ... に対応する基礎過程

この基礎過程からの $G_{ii}^{(v)}$ への寄与は

$$\begin{aligned} & g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{ii} + g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{ii} + \\ & g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} + \dots \\ & = g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{ii} / \{1 - t_s^{(v)} t_o^{(v)} g_{io} g_{oi}\} \end{aligned} \quad (3-16)$$

によって与えられる。

(iii) 散乱過程 (010), (01010), (0101010), ... に対応する基礎過程

この基礎過程から $G_{ii}^{(v)}$ への寄与は

$$\begin{aligned} & g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + \\ & g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} t_s^{(v)} g_{io} t_o^{(v)} g_{oi} + \dots \\ & = g_{io} \{t_o^{(v)}\}^2 t_s^{(v)} g_{oi} g_{io} g_{oi} / \{1 - t_s^{(v)} t_o^{(v)} g_{oi} g_{io}\} \end{aligned} \quad (3-17)$$

によって与えられる。

(iv) 散乱過程 (101), (10101), (1010101), ... に対応する基礎過程

この基礎過程からの $G_{ii}^{(w)}$ への寄与は

$$\begin{aligned} & g_{ii} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{ii} + g_{ii} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{ii} + \\ & g_{ii} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{io} t_o^{(w)} g_{oi} t_s^{(w)} g_{ii} + \dots \\ & = g_{ii} t_o^{(w)} \{ t_s^{(w)} \}^2 g_{io} g_{oi} g_{ii} / \{ 1 - t_s^{(w)} t_o^{(w)} g_{io} g_{oi} \} \end{aligned} \quad (3-18)$$

によって与えられる。

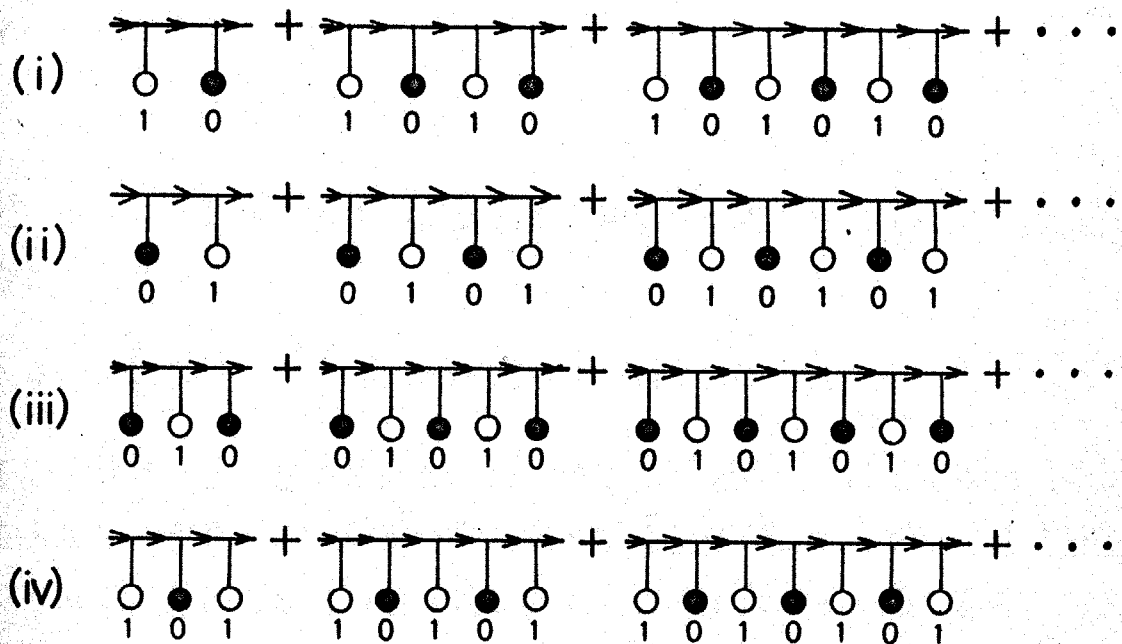
以上 (i), (ii), (iii) 及び (iv) によつて求めた散乱の基礎過程を Diagram によつて Fig. 3-4 に示した。ただし t 行列を $\bullet$ 及び $\circ$ によつて表示した。従つて、これらの結果から $G_{ii}^{(w)}$ を (3-2) 式によつて求めると

$$\begin{aligned} G_{ii}^{(w)} = & g_{ii} + g_o^2 t_i (1 - \delta_{io, f}) + g_{oi}^2 t_o^{(w)} + \sum_f g_{fi}^2 t_s^{(w)} + \{ t_o^{(w)} t_s^{(w)} g_i / (1 - t_o^{(w)} t_s^{(w)} g_o^2) \} \\ & \times [\sum_f \{ 2 g_{io} g_{fi} + t_s^{(w)} g_i g_{fi}^2 \} + 2 t_o^{(w)} g_i g_{io}^2] \end{aligned} \quad (3-19)$$

が得られる。ただし f は空格子点の最近接格子点についての和であり $\delta_{io, f}$ は $i=0$ 又は f の場合に 1 の値をとり他の場合にはゼロの値をとる記号である。(3-19) 式において $t_o^{(w)} \rightarrow t_o$ 及び $t_s^{(w)} \rightarrow t_s$ すなわち $V_{oo} = V_{ii} = 0$ と置いた場合のグリーン関数 G_{ii} は原子空孔が導入される以前に格子点 R_o 及び R_s に存在していた原子配列 (完全無秩序の状態から短範囲規則やクラスタリングが生じている場合も存在する) に対応しているが、以下での議論ではこの G_{ii} が無擾動系のグリーン関数の役割を果たすことになる。従つて、原子空孔導入による体系 (合金) の一電子エネルギー変化 ΔE は空孔導入の際のフェルミエネルギー ε_f の変化及び電子数の保存則を考慮すると

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} (\varepsilon - \varepsilon_f) \sum_i [G_{ii}^{(w)} - G_{ii}] d\varepsilon \quad (3-20)$$

によつて与えられる。更に CPA グリーン関数 g_{ii} に対する和の規則を用いる



Various kinds of elementary scattering paths considered in the pair scattering. $\longrightarrow$ represents the CPA Green's functions.

Fig. 3-4

と (3-20) 式の ΔE は

$$\Delta E = \frac{Z}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} (\epsilon - \epsilon_f) (1 - \Sigma')^{-1} \left[Z(t_s^{(w)} - t_s) q_0' + (t_0^{(w)} - t_0) q_0' \right. \\ \left. + Z t_0^{(w)} t_s^{(w)} q_1 (Z q_1' + t_s^{(w)} q_1 q_0' + t_0^{(w)} q_1 q_0') / (1 - t_0^{(w)} t_s^{(w)} q_1^2) \right. \\ \left. - Z t_0 t_s q_1 (Z q_1' + t_s q_1 q_0' + t_0 q_1 q_0') / (1 - t_0 t_s q_1^2) \right] d\epsilon \quad (3-21)$$

の積分形に書き表わすことが出来る。ただし'はエネルギー変数 ϵ についての微分を意味する。ここでどちらも $V_{00} = V_{11} = 0$ と置くと $\Delta E = 0$ の成立が確かめられる。次に原子空孔の導入の際の格子歪を無視(すなわち vacancy の

formation volume を平均の原子体積に取る)すると空孔の形成エネルギー E_{fv} は純金属中の原子空孔形成エネルギーの式とほぼ類似の式で次の様に表現することが出来る。

$$E_{fv} = \Delta E + \Delta E_s - \Delta W_{el-el} \quad (3-22)$$

ただし ΔE_s は空孔導入の際の余剰原子1個を合金表面に deposit させるのに必要なエネルギーで

$$\Delta E_s = \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \int_{-\infty}^{\epsilon} [g_0(\epsilon') + g_0^2(\epsilon') t_0(\epsilon')] d\epsilon' d\epsilon \quad (3-23)$$

によって計算することが出来る。(3-22) 式で ΔW_{el-el} は空孔導入による一電子エネルギー変化、 ΔE 計算の際に電子間相互作用エネルギーが2度数えられているので、その1度分の値を差し引くためのエネルギー項である。

次に(3-22)式の実際の数値計算に移るが計算の簡単のため、1次元の Tight binding model を用いる。従って coherent potential Σ は(3-11)式の3次方程式を解くことにより求められるので一般のCPAグリーン関数 $g_{ij}(\epsilon)$ を計算することが出来る。一般に ΔE は V_{00} 及び V_{11} が Friedel sum rule を満足している限り、その比 V_{00}/V_{11} には余り依存しないことが知られている(第2章参照)のでここでは簡単のため $V_{00} \rightarrow +\infty$ と考え⁹⁾、 V_{11} を sum rule から決定することを考える。合金中の原子空孔の場合、各構成原子の電子/原子(e/a)比が原子の種類によって変化するため、Friedel sum rule も、A及びB原子空孔の導入によって異なった式を用いる必要がある。すなわちA及びB原子空孔に対して

$$\Delta Z_{A,B} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \Sigma_i [G_{ii}^{(v)}(\epsilon) - G_{ii}(\epsilon)] d\epsilon \quad (3-24)$$

によりポテンシャルの行列要素 V_{11} を求めることが出来る。ただし $\Delta Z_{A,B}$ の値はA及びB原子位置での原子数に取って置けばよいので(3-24)式の左辺は

$$\Delta Z_{A,B} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} [q_0(\epsilon) + t_0(\epsilon) q_0^z(\epsilon)] d\epsilon$$

から計算しておく必要がある。例えば実際の数値計算によると $C_A = 0.5$, $\delta = \epsilon_A - \epsilon_B = 0.5$ (エネルギーの単位は純金属バンド中の $\frac{1}{2}$)、及び合金中での平均の電子/原子比を 1 に取った場合には、 $\Delta Z_A = -0.373$, $\Delta Z_B = -0.627$ の値が得られる。

次にポテンシャルの行列要素 V_{ii} を “bare” 部分及び Screening 効果による部分に分離して考える。すなわち $V_{ii} = V_{ii}^b + V_{ii}^s$ と考えると (3-22) 式の ΔW_{el-el} 項は Hartree 近似により

$$\Delta W_{el-el} = \sum_f \int_{-\infty}^{\epsilon_f} (V_{ii} - V_{ii}^b) D_f(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{2} \sum_f \int_{-\infty}^{\epsilon_f} (V_{ii} - V_{ii}^b) \Delta D_f(\epsilon) d\epsilon \quad (3-25)$$

によって与えられる。ただし $D_f(\epsilon)$ 及び $\Delta D_f(\epsilon)$ は空格子点の最近接格子点における電子状態密度 (これはもちろん各原子配列によって異なる) 及び空孔導入による状態密度の変化分であり、それぞれ

$$D_f(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [q_0 + t_0^{(w)} q_1^z + t_s^{(w)} (q_0^z + q_z^z) + t_0 t_s^{(w)} q_1 \{ 2 t_0^{(w)} q_1 + 2 q_1 (q_0 + q_z) + t_s^{(w)} q_1 (q_0^z + q_z^z) \} / (1 - t_0^{(w)} t_s^{(w)} q_1^z)] \quad (3-26)$$

$$\Delta D_f(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [(t_0^{(w)} - t_0) q_1^z + (t_s^{(w)} - t_s) (q_0^z + q_z^z) + t_0^{(w)} t_s^{(w)} q_1 \{ 2 q_1 (q_0 + q_z) + t_s^{(w)} q_1 (q_0^z + q_z^z) + 2 t_0^{(w)} q_1^3 \} / (1 - t_0^{(w)} t_s^{(w)} q_1^z) - t_0 t_s q_1 \{ 2 q_1 (q_0 + q_z) + t_s q_1 (q_0^z + q_z^z) + 2 t_0 q_1^3 \} / (1 - t_0 t_s q_1^z)] \quad (3-27)$$

により与えられる。(3-25) 式においては空格子点における ΔW_{el-el} を含んでいないが、これは、この格子点における ΔW_{el-el} への寄与は合金の表面上に deposit された原子と打ち消し合ってしまうためである。(3-25) 式における V_{ii} は (3-24) の sum-rule の式から計算され、各合金系に対する V_{ii} の値を Table 3-1 に示した。他方 V_{ii}^b は一般に合金の種類に依存する正の量であるが

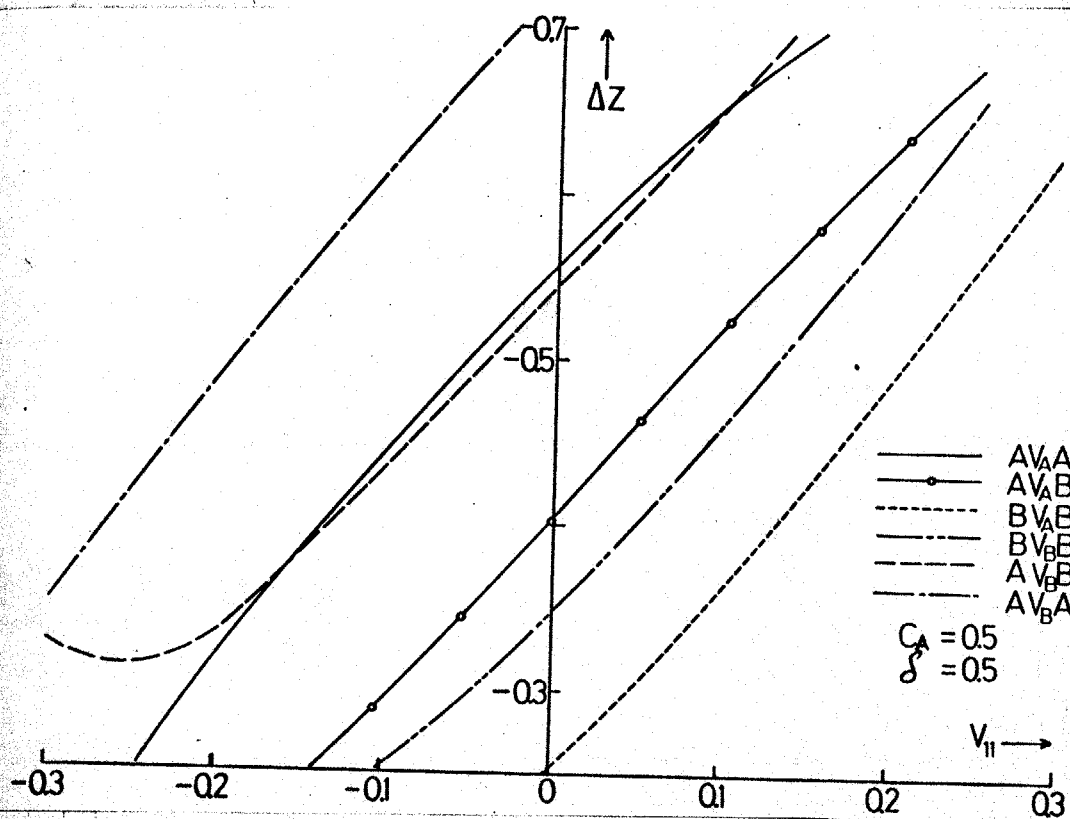
Lannoo や Allan⁹⁾ による研究では、3d electron に対して約 0.05 (3d-バンド中の $\frac{1}{2}$ が単位) 程度の値を取ることが知られている。ここではこれらの事実に基づいて $V_{II}^b \approx 0.03 \sim 0.1$ 程度の値に取って数値計算を行なった。 $C_A = 0.5$, $\delta = 0.5$ 及び $C_A = 0.7$, $\delta = 0.5$ に対する合金系において V_{II} の値に対して ΔE 及び ΔZ を計算した結果をそれぞれ Fig. 3-5, 3-6, 3-7 及び 3-8 に示した。これらの結果から各合金系に対して最終的に得られた原子空孔形成エネルギーの結果を Table 3-2 に示した。これらの結果は何れの場合にも原子空孔形成エネルギーが空格子自身の原子の種類及び空格子周囲の原子の種類に強く依存することを示している。従って合金中の原子空孔形成エネルギーの計算には環境効果を同時に取り入れることが重要であると思われる¹⁰⁾。Table 3-2 において更に興味深いと思われることは $C_A = 0.7$, $\delta = 0.5$ の合金系において原子空孔形成エネルギーの環境効果が合金中で各原子対に対してボンドエネルギーを仮定した凝化学的方法 (Quasi-Chemical Approach 以下 QCA と呼ぶ) から期待される環境効果と全く性質を異にする面が存在することである; すなわち $C_A = 0.7$ 合金系の $BV_B B$, $AV_B B$, 及び $AV_B A$ 配列に対応する原子空孔形成エネルギー $E_{fv}(BV_B B)$, $E_{fv}(AV_B B)$, 及び $E_{fv}(AV_B A)$ の間の関係が QCA において成立している関係、 $E_{fv}(BV_B B) - E_{fv}(AV_B B) = E_{fv}(AV_B B) - E_{fv}(AV_B A)$ から符号を含めて大きく外れていることが分かる。なぜならば、QCA においては原子配列に依存しないボンドエネルギーを仮定しているので

$$E_{fv}(BV_B B) = 2E_{BB} - (C_A E_{BA} + C_B E_{BB}) \quad (3-28)$$

$$E_{fv}(AV_B B) = E_{AB} + E_{BB} - (C_A E_{BA} + C_B E_{BB}) \quad (3-29)$$

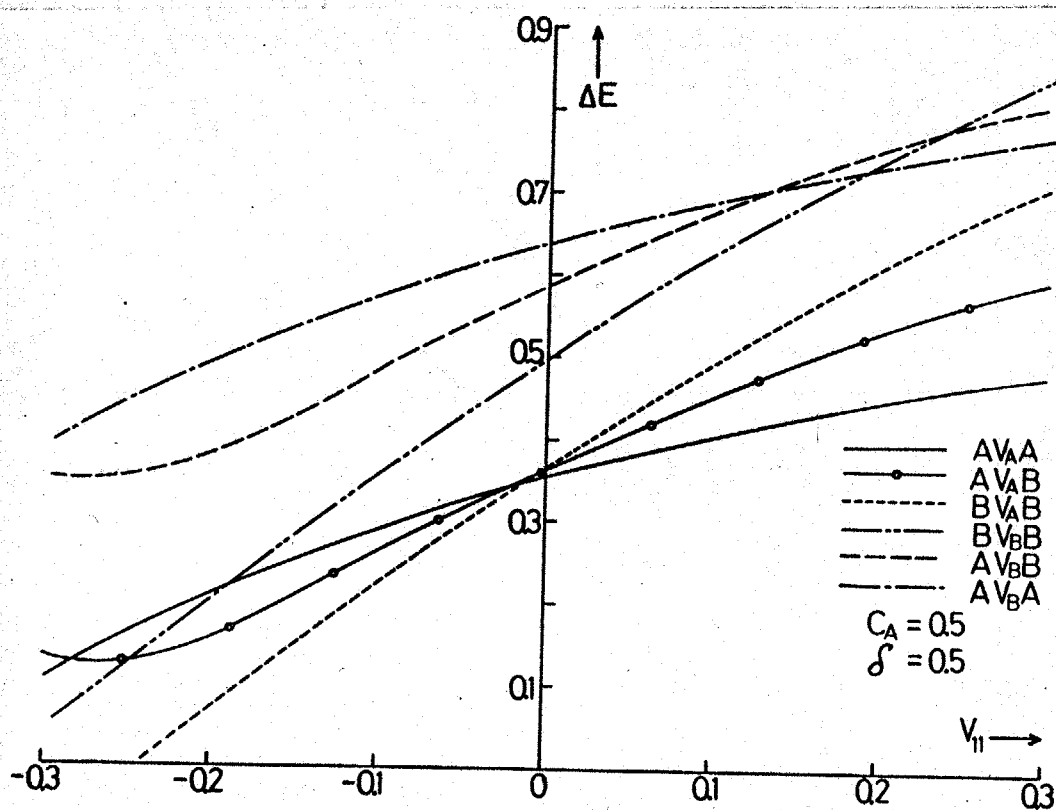
$$E_{fv}(AV_B A) = 2E_{AB} - (C_A E_{BA} + C_B E_{BB}) \quad (3-30)$$

によってそれぞれの原子配列に対応した原子空孔形成エネルギーが得られる。ただし、ここで合金表面で $\frac{3}{2}$ 個のボンド・エネルギーが回復するというモデルを取り、各ボンド・エネルギーには正の値を用いた。従って $E_{fv}(BV_B B) -$



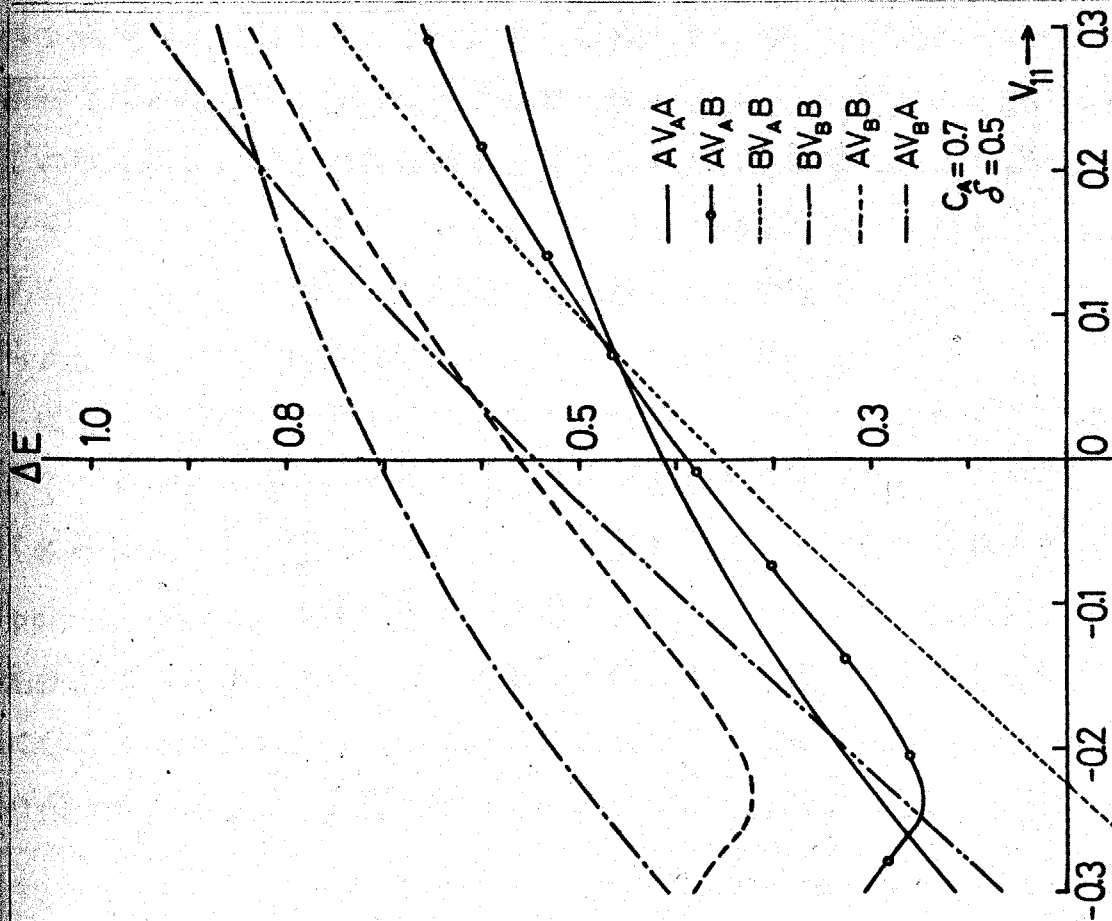
ΔZ versus V_{11} for $C_A = 0.5$, $\delta = 0.5$ alloys.

Fig. 3-5



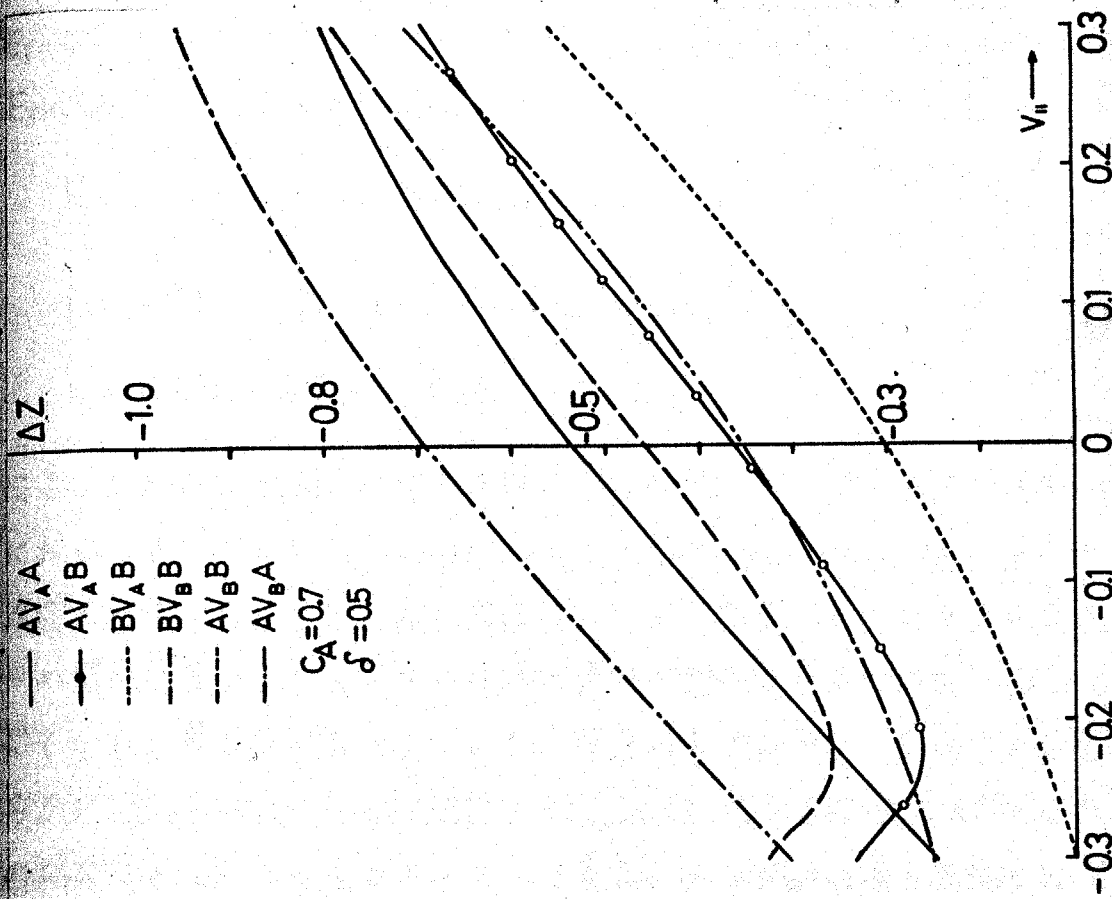
ΔE versus V_{11} for $C_A = 0.5$, $\delta = 0.5$ alloys.

Fig. 3-6



ΔE versus V_{II} for $C_A = 0.7, \delta = 0.5$ alloys.

Fig. 3-8



ΔZ versus V_{II} for $C_A = 0.7, \delta = 0.5$ alloys.

Fig. 3-7

$E_{fv}(AV_B B) = E_{fv}(AV_B B) - E_{fv}(AV_B A)$ 又、 $E_{fv}(AV_A A)$, $E_{fv}(AV_A B)$, 及び $E_{fv}(BV_A B)$ に対しても同様に

$$E_{fv}(AV_A A) = 2E_{AA} - (C_A E_{AA} + C_B E_{AB}) \quad (3-31)$$

$$E_{fv}(AV_A B) = E_{AA} + E_{AB} - (C_A E_{AA} + C_B E_{AB}) \quad (3-32)$$

$$E_{fv}(BV_A B) = 2E_{AB} - (C_A E_{AA} + C_B E_{AB}) \quad (3-33)$$

によって各原子配列に対応した原子空孔形成エネルギーが得られる。この場合においても、容易に $E_{fv}(AV_A A) - E_{fv}(AV_A B) = E_{fv}(AV_A B) - E_{fv}(BV_A B)$ の成立が確かめられる。ここで最も興味深いことは合金中での原子空孔形成エネルギーの環境効果の QCA からの外れの原因が電子間相互作用項 ΔW_{el-el} から生じていると考えられることである。すなわち $C_A = 0.7$, $\delta = 0.5$ の合金系では明らかに $E_{fv}(BV_B B) - E_{fv}(AV_B B) \neq E_{fv}(AV_B B) - E_{fv}(AV_B A)$ ではあるが、この場合にも ΔE (—電子エネルギー変化) や ΔW_{el-el} 項を無視した $E_{fv}^{(0)}$ に対する環境効果は QCA の予想にほぼ合致していることが認められる。特に電子間相互作用項 ΔW_{el-el} は原子空孔導入後の Screening 効果を反映するのでここでの取り扱いは電子の局所的再分布を取り入れる計算になっている。しかしバンド・エネルギーを仮定した QCA ではこの効果を取り入れることが不可能であるので、ここで行なった環境効果が QCA の予想から外れるという事実は明らかに QCA に原理的な欠陥が存在するためと思われる。

以上、合金中での原子空孔形成エネルギーの計算を環境効果まで含めて行なってきたが今後はこの方法を band 中の異なる金属から生じた合金^(3,4) に対して拡張することが望まれる。直、原子空孔位置とその最近接格子位置との間の pair-scattering 過程に基づいた環境効果の取り扱いには3体の散乱過程(3次元結晶では4体、5体、...の散乱過程)をも考慮するとより厳密な取り扱いになるがこの効果は1次元結晶では余り重要でない。以下では3体の散乱過程の環境効果に与える影響を調べるために中心原子位置(その最近接格子位置が

環境効果の役割りを果たす)での状態密度を調べる。環境効果を pair-scattering 過程により取り入れた場合の中心原子位置での状態密度 G_{00} は (3-19) 式により

$$G_{00} = g_0 + g_0^2 t_0 + 2 t_s g_1^2 \frac{(1 + t_0 g_0)^2}{1 - t_0 t_s g_1^2} \quad (3-34)$$

によって与えられる。他方、3体の散乱過程、 $t_p g_{p0} t_0 g_{0s'} t_{s'}$ ($p \neq s'$) 等なり



れた環境効果は A_{0i} によって調べられていて、例えば (3-34) 式に相当する式は

$$G_{00} = g_0 + \frac{g_0^2 t_0 + 4 t_t t_s g_0 g_1^2 + 2 g_1^2 t_s}{1 - 2 t_0 t_s g_1^2} \quad (3-35)$$

によって与えられる。(3-34) 及び (3-35) 式を用いて各原子配列において中心原子位置での状態密度を $C_A = 0.6$, $\delta(A) = 0.5$ の場合に計算した結果を Fig. 3-9 に示した。一般に (3-34) 及び (3-35) 式により得られた G_{00} は非常に類似しているのが Fig. 3-9 には B A B 配列によるもののみ両者による計算結果を示した。類似の原因は 1 次元結晶の最近接格子位置の数が 2 個であることに由来していると思われる。従って原子空孔の環境効果の計算に用いた pair-scattering 過程の取り扱いが 1 次元結晶に関する限り十分その目的を達成しているものと思われる。

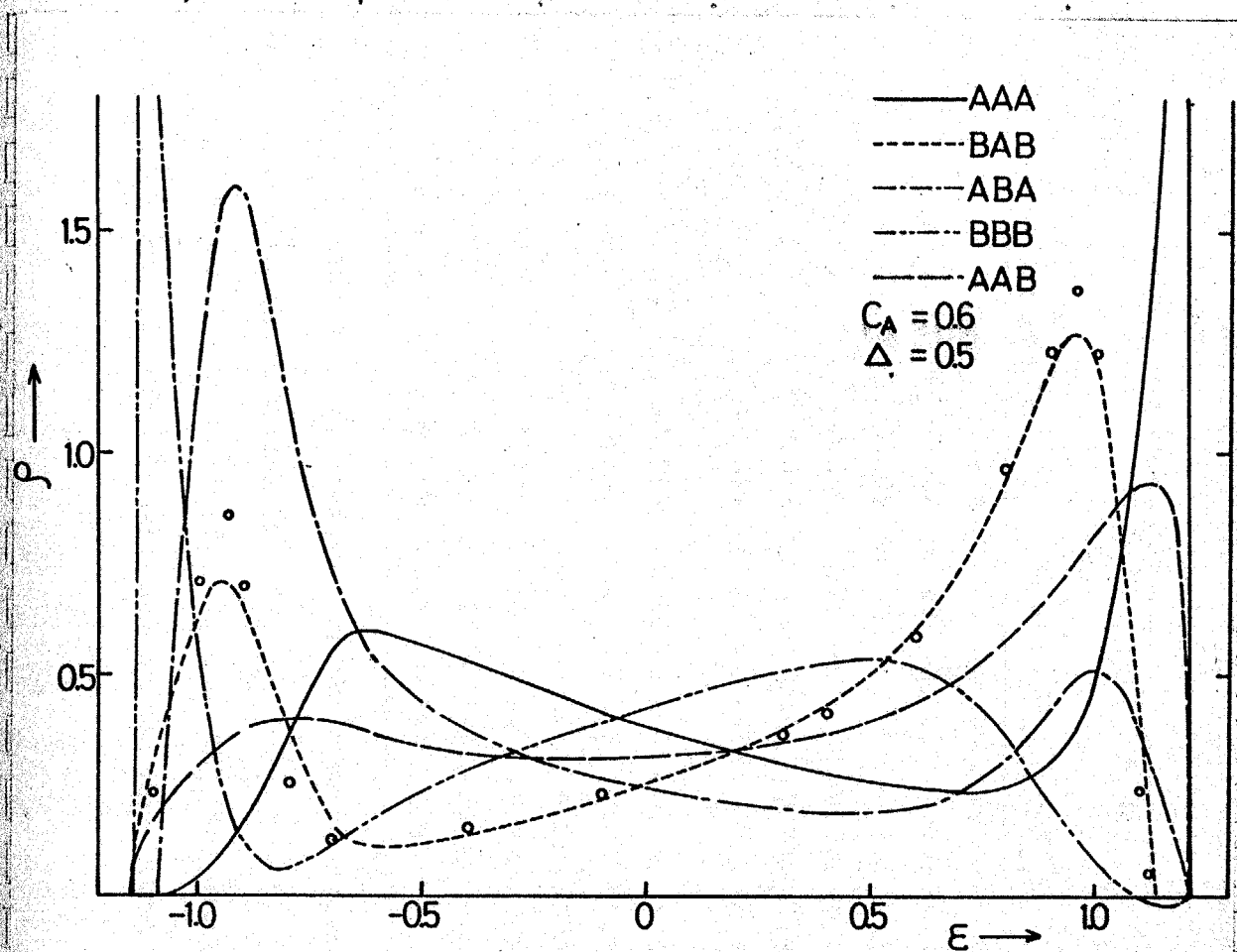


Fig.3-9 Local density of states for the tight-binding band of the one dimensional lattice. Five different configurations are considered. o indicates the values of the density of states obtained by Aoi's model (BAB configuration). The energy is in the unit of half-band width of the pure metal.

Table 3-1. Types of the local environment of a vacancy and vacancy formation energy in two binary alloys.

Concentration of A atoms	Type of vacancy configuration	V_{11}	ΔE^{***}	ΔE_s	$V_{11}^b = 0.03$ $-\Delta W_{el}^{**}$ E_{fv}	$V_{11}^b = 0.05$ $-\Delta W_{el}$ E_{fv}	$V_{11}^b = 0.07$ $-\Delta W_{el}$ E_{fv}	$V_{11}^b = 0.10$ $-\Delta W_{el}$ E_{fv}	$E_{fv}^{(0)*}$				
$C_A = 0.5$	AV_A^A	-0.155	0.245	-0.209	0.149	0.369	0.165	0.401	0.181	0.434	0.206	0.482	0.071
	AV_B^A	-0.027	0.340	-0.209	0.060	0.381	0.081	0.423	0.102	0.465	0.133	0.528	0.262
	BV_B^A	0.109	0.509	-0.209	-0.102	0.395	-0.076	0.447	-0.050	0.498	-0.012	0.576	0.599
	BV_B^B	0.230	0.777	-0.461	-0.226	0.179	-0.204	0.224	-0.181	0.269	-0.147	0.337	0.631
	AV_B^B	0.071	0.654	-0.461	-0.036	0.315	-0.018	0.351	0.000	0.386	0.027	0.439	0.386
	AV_B^A	-0.089	0.582	-0.461	0.082	0.406	0.096	0.434	0.110	0.461	0.131	0.504	0.241
	AV_A^A	-0.092	0.339	-0.247	0.104	0.392	0.121	0.426	0.138	0.460	0.164	0.469	0.184
	AV_B^A	0.053	0.449	-0.247	-0.025	0.352	-0.004	0.395	0.019	0.440	0.050	0.503	0.403
	BV_B^A	0.198	0.633	-0.247	-0.219	0.333	-0.193	0.384	-0.167	0.438	-0.128	0.514	0.772
	BV_B^B	0.272	0.910	-0.532	-0.302	0.153	-0.277	0.203	-0.252	0.252	-0.214	0.328	0.756
	AV_B^B	0.189	0.752	-0.532	-0.148	0.146	-0.129	0.183	-0.110	0.220	-0.083	0.276	0.441
	AV_B^A	-0.017	0.697	-0.532	0.051	0.430	0.065	0.461	0.080	0.488	0.102	0.534	0.329

* $E_{fv}^{(0)}$ is the vacancy formation energy when the effect of the electron-electron interaction, ΔW_{el-el} , is dismissed.

** $-\Delta W_{el}$ is an abbreviated symbol for $-\Delta W_{el-el}$.

*** Following the usual convention, ΔE , ΔE_s and $-\Delta W_{el}$ are presented without considering the spin factor 2.

The energy is in the unit of half-bandwidth of the pure metal.

3-3 小括

本章では、第2章における原子空孔の取り扱いを高濃度合金の場合に拡張した。従来の single-site CPA の理論に更に原子空孔及び原子空孔近傍の原子配列による環境効果を取り入れた議論を展開し、特に無秩序合金中に短範囲の規則化やクラスタリング(濃度のゆらぎ)が生じた場合の原子空孔形成エネルギーの計算を行なった。本章ではこの環境効果を調べるために、空格子点とその最近接格子点との間の pair-scattering の散乱効果を考慮した。この目的のために、pair-scattering の過程を4種類の基礎散乱過程(repeated scattering)に分離して表現し原子空孔導入後のグリーン関数を計算した。原子空孔のポテンシャルとしては空格子点位置における要素 V_0 、及び、その最近接格子位置の要素 V_1 を考慮した。このようにして得られた原子空孔形成エネルギーの結果は何れの場合にも空格子自身の原子の種類、及び空格子周囲の原子の種類に強く依存していた。従って合金中の原子空孔形成エネルギーの計算には環境効果を同時に取り入れることが重要となることが示された。更に本章で得られた空孔形成エネルギーの結果を最近接原子対の相互作用エネルギーを仮定した擬化学的な方法から得られる結果と比較検討した。比較の結果、本章で得られた原子空孔形成エネルギーの原子配列依存性(環境効果)には、擬化学的な方法によって得られる原子配列依存性の予想から大きく外れる場合が存在することが明らかになった。すなわち、従来、しばしば用いられている擬化学的な方法が常に良い近似であるとは限らないことが分かった。更に、この擬化学的な方法によって得られる予想との不一致の原因を明らかにするために、合金中での原子空孔形成エネルギーの計算結果を各項別に詳細に示した。この結果、上述の不一致の原因が電子間相互作用項、 ΔW_{el-el} から生じていることが明らかになった。特に電子間相互作用項、 ΔW_{el-el} は原子空孔導入後の電子系の Screening 効果を直接反映しているので、第3章での取扱いは空孔導入による電子系の局所的再分布を考慮した計算になっている。しかし、空孔導入前から固定したボンドエネルギーを問題にしている擬化学的な方

法では、電子系の再分布による影響を取り入れることが不可能であるので、上述の原子配列依存性に関する不一致は明らかに擬化学的方法の原理的な欠陥に由来しているものと思われる。

本章の最後の部分においては、pair-scattering効果のみを取り入れて環境効果を調べることの合理性(精度)を見るために中々原子位置での状態密度に関して Aoiモデルと比較を行なった。比較の結果、一次元結晶に関する限り、pair-scattering過程を考慮して環境効果を取り入れることは十分意味のあることであることが分かった。

References of Chapter 3.

- 1) C.Y. Cheng, P.P. Wynblatt and J.E. Dorn, Acta Met. 15, (1967) 1035
C.Y. Cheng, P.P. Wynblatt and J.E. Dorn, Acta Met. 15, (1967) 1045
- 2) C. Kinoshita and T. Eguchi, Acta Met. 20, (1972) 45
- 3) P. Soven, Phys. Rev. 156, (1967) 809
Y. Onodera and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jap. 24, (1968) 341
- 4) B. Velicky, S. Kirkpatrick and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, (1968) 747
- 5) P. Soven, Phys. Rev. 178, (1969) 1136
- 6) J.A. Blackman and R.J. Elliott, J. Phys. C3, (1970) 2066
- 7) F. Brouers, M. Cyrot and F. Cyrot-Lackman, Phys. Rev. B7, (1973) 4370
F. Brouers, F. Ducastelle, F. Gautier and J. Van Der Rest, J. Phys. F3,
(1973) 2120
- 8) K. Aoi, H. Deuling and K.H. Bennemann, Phys. Rev. B10, (1974) 1975
- 9) M. Lanno and G. Allan, J. Phys. Chem. Solids 32, (1971) 637
C. Demangeat, Ann. Phys. 8, (1973/1974) 107
- 10) K. Masuda and T. Mori, Crystal Lattice Defects, in the press
- 11) K. Aoi, Solid State Commun. 14, (1974) 929
- 12) J.L. Beeby and S.F. Edwards, Proc. Roy. Soc. (London) A274, (1962) 395
- 13) H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 46, (1971) 717
J.A. Blackman, N.F. Berk and D.M. Esterling, Phys. Rev. B4, (1971) 2412
- 14) V. Kumar, D. Kumar and S.K. Joshi, Phys. Rev. B11, (1975) 2831
- 15) A. Seeger, J. Phys. et Rad. 23, (1962) 616
- 16) E. Mann, phys. stat. sol. 11, (1965) 767

第4章 貴金属中の遷移金属原子の不純物拡散

一般に拡散現象は他の多くの現象と関連するため相当昔からその現象論的な取り扱いに興味を持たれてきたが放射性同位元素がトレーサーとして用いられ実験技術が進歩をとげるにつれよりミクロ的に取り扱われるようになった。現在では、いろいろの証拠から多くの物質(金属)について原子の拡散は空格子点を媒介とした空格子点拡散機構により行なわれるということについて疑う必要はなくなっている。他方不純物原子の拡散の研究は Lazarus^{1~2)}らによって発展されてきた。Lazarus, Alfred, March らの Thomas-Fermi の近似を用いた不純物拡散の理論は Ag 中の Ru, Cd, In, Sn, Sb 等の拡散の実験値をほぼ説明することが出来るが³⁾(Fig. 4-1 参照)、貴金属中の遷移金属原子の不純物拡散の場合には全く適用されないことが分かる(Fig. 4-2 参照)⁸⁾。すなわち Thomas-Fermi 理論によると、 Δ が減少するに従って活性化エネルギーは単調かつ急激に増加するはずである。実験結果は Cu に Ni を不純物として導入した場合には、かなり大きい活性化エネルギーを示すが、Co, Fe と価数が減少すると逆に活性化エネルギーが減少する傾向にある。この種の理論は、自由電子論の上に立っているので、遷移金属のように d-band に hole のある原子を導入した場合には、当然成立しないことが予想されるので理論と実験との不一致に不思議な点はない。したがって、これらの不純物拡散を説明する理論の確立が望まれる。以下では貴金属中の遷移金属不純物原子を記述するために Anderson によって提案されたモデルを用いて⁴⁾、原子空孔と遷移金属不純物原子間及び半原子空孔と遷移金属不純物原子間の相互作用を計算する議論を展開する。⁵⁾

4-1 貴金属中の原子空孔・遷移金属不純物原子間相互作用の導出

ここでは、貴金属中の伝導電子に由来する原子空孔と遷移金属不純物原子間の相互作用エネルギーの導出を Kim と Nagaoka による 2 時間グリーン関数の切断近似により行なう。貴金属中の遷移金属不純物原子を記述するには、d 軌道に縮退の無い場合の Anderson モデルを用いることにする。

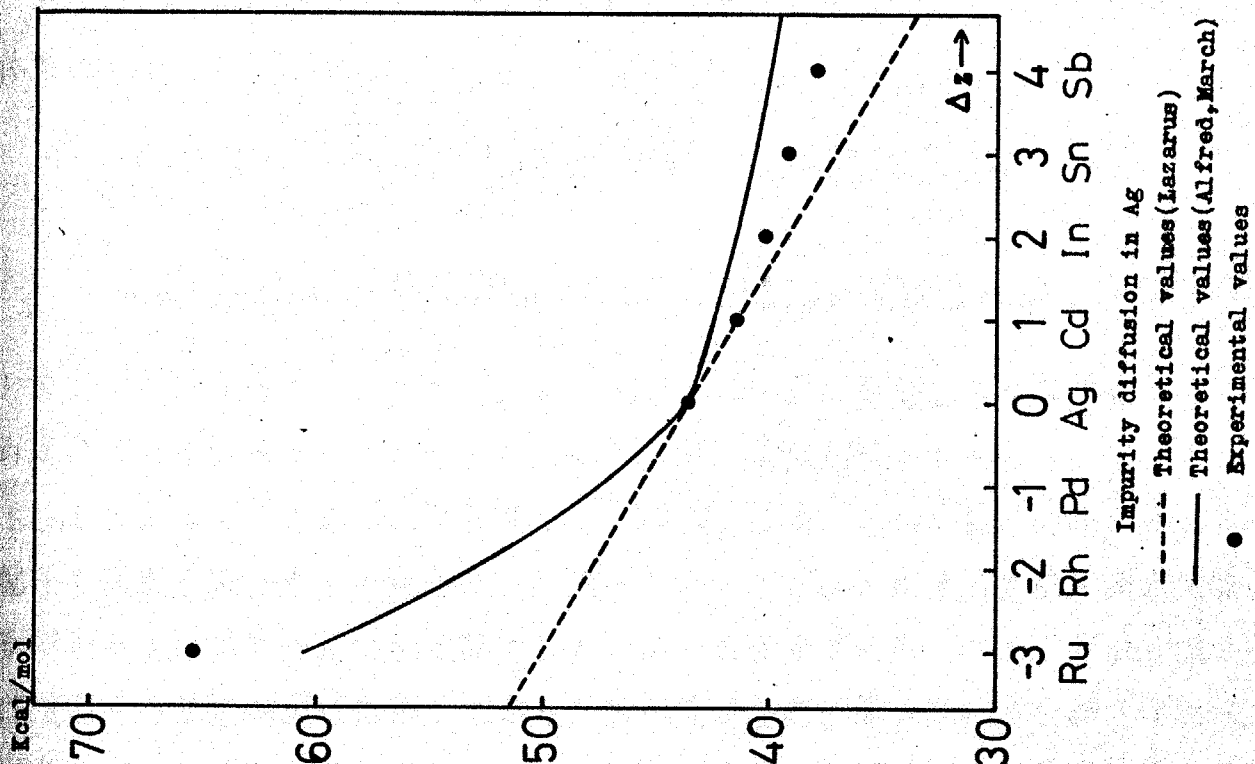
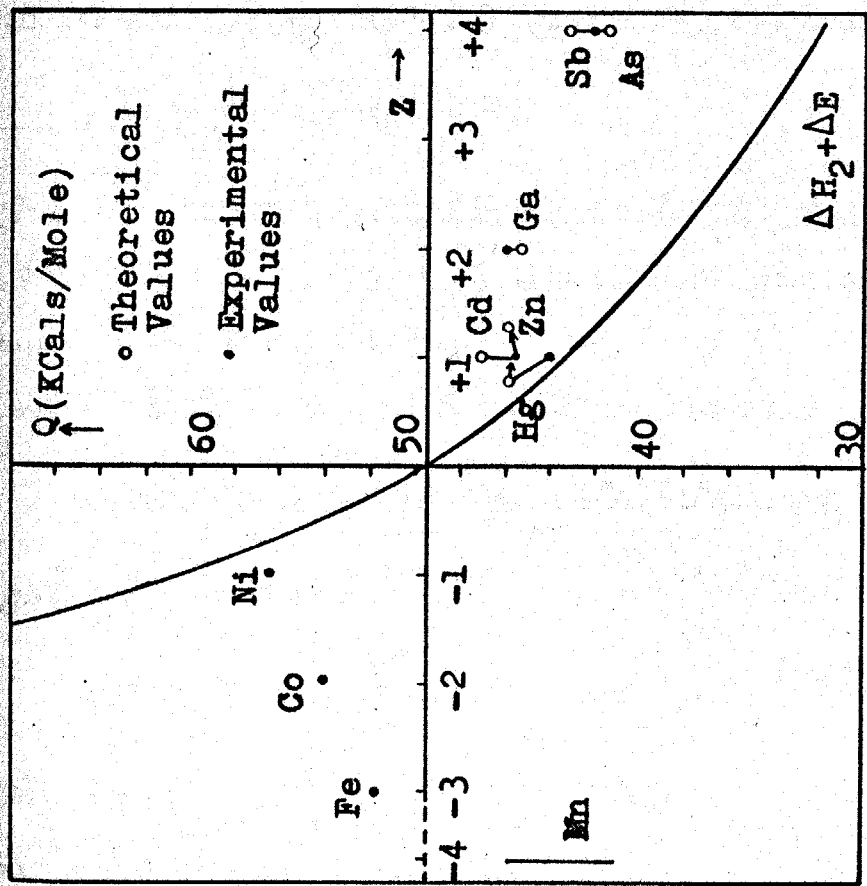


Fig. 4-1



Comparison of experimental and theoretical results for diffusion of various solutes in copper.

Fig. 4-2

原子空孔及び遷移金属不純物原子の位置をそれぞれ R_v 及び R_α とすれば、
体系のハミルトニアンは

$$H = \sum_k \sum_\sigma \varepsilon_k C_{k\sigma}^* C_{k\sigma} + \frac{1}{N} \sum_k \sum_{k'} \sum_\sigma \exp[-i(k-k')R_v] W_{kk'} C_{k\sigma}^* C_{k'\sigma} \\ + \sum_\sigma \varepsilon_{d\sigma} d_{\alpha\sigma}^* d_{\alpha\sigma} + U n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} + \sum_k \sum_\sigma [V_{\alpha k} d_{\alpha\sigma}^* C_{k\sigma} + V_{\alpha k}^* C_{k\sigma}^* d_{\alpha\sigma}], \quad (4-1)$$

と書くことが出来る。⁷⁾ここに $C_{k\sigma}^*$ 及び $C_{k\sigma}$ はそれぞれ貴金属中の伝導電子(この場合は 4s 電子)のスピン σ に対する生成・消滅演算子であり ε_k はその band エネルギーである。 $d_{\alpha\sigma}^*$ 及び $d_{\alpha\sigma}$ は R_α 位置の遷移金属不純物原子の d 電子(鉄族不純物原子の場合は 3d 電子)のスピン σ に対する生成・消滅演算子であり $\varepsilon_{d\sigma}$ はその無擾動状態のエネルギー固有値である。ここでの取り扱いは d 電子の 5 重縮退は無視してある。第 4 項は d 電子間のクーロン相互作用項であり U は不純物原子内でのクーロン積分である。伝導 s 電子と局在 d 電子間の相互作用は mixing の行列要素 $V_{\alpha k}$ 及び $V_{\alpha k}^*$ で与えられる。ただし

$$V_{\alpha k} = \frac{1}{\sqrt{N}} V(k) \exp(i k \cdot R_\alpha) \quad (4-2)$$

である。ここに N は host の金属原子数である。第 2 項は R_v 位置の原子空孔に対するハミルトニアンであり $W_{kk'}$ は原子空孔の effective potential を Fourier 変換したものである。⁹⁾

以下での議論では 2 つの演算子に関する retarded 2 時間グリーン関数¹⁰⁾

$$\langle\langle a(t); b^*(0) \rangle\rangle = -i \theta(t-0) \langle a(t) b^*(0) + b^*(0) a(t) \rangle_{A_v} \quad (4-3)$$

及びその Fourier 変換

$$\langle\langle a(\varepsilon); b \rangle\rangle = -i \lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \exp(-i\varepsilon t - st) \langle a(t) b^*(0) + b^*(0) a(t) \rangle_{A_v} d\varepsilon, \quad (4-4)$$

を用いる。 $\langle \dots \rangle_{A_v}$ はグランドカノニカルアンサンブルに関する平均値の意味であり、 $a(t)$ は

$$a(t) = \exp[i(H - \mu N)t] a \exp[-(H - \mu N)t] \quad (4-5)$$

で与えられる。ここで μ は chemical potential であり $\hbar = \hbar/2\pi = 1$ の単位系を用いた。例えば $\langle b^* a \rangle_{Av}$ は

$$\langle b^* a \rangle_{Av} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle\langle a(\epsilon + i0); b^* \rangle\rangle - \langle\langle a(\epsilon - i0); b^* \rangle\rangle}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} d\epsilon \quad (4-6)$$

により計算される。以下での相互作用エネルギーの計算のためには、

$$G_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'}(\epsilon) = \langle\langle d_{\alpha\sigma}(\epsilon); d_{\alpha'\sigma'}^* \rangle\rangle \quad (4-7)$$

$$G_{kk'}^{\sigma\sigma'}(\epsilon) = \langle\langle C_{k\sigma}(\epsilon); C_{k'\sigma'}^* \rangle\rangle \quad (4-8)$$

等のグリーン関数の導入が必要とされる。次にグリーン関数に対する運動方程式

$$\epsilon G_{mn}^{\sigma\sigma'} = \delta_{mn} \delta_{\sigma\sigma'} + \langle\langle [\alpha_m^\sigma, H]_-; \alpha_n^* \rangle\rangle \quad (4-9)$$

を考える。 $[\alpha_m^\sigma, H]_-$ は演算子 α_m^σ とハミルトニアン H との交換子であり、具体的にはフェルミ粒子に関する反交換関係 (anti-commutation relation)

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i C_j^* + C_j^* C_i = \delta_{ij} \\ C_i C_j + C_j C_i = 0 \\ C_i^* C_j^* + C_j^* C_i^* = 0 \end{array} \right. \quad (4-10)$$

を用いると計算することが出来る。(4-9)を具体的に計算すると

$$\begin{aligned} \epsilon G_{\alpha\alpha'}^{\pm\sigma}(\epsilon) &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\pm\sigma} + \epsilon_{d0} G_{\alpha\alpha'}^{\pm\sigma}(\epsilon) + U \langle\langle n_{d\mp} d_{\alpha\pm}(\epsilon); d_{\alpha'\sigma}^* \rangle\rangle \\ &\quad + (V/\sqrt{N}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha) G_{k\alpha}^{\pm\sigma}(\epsilon), \end{aligned} \quad (4-11)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon G_{k\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) &= \varepsilon_k G_{k\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) + (V/\sqrt{N}) \exp(-ik \cdot R_\alpha) G_{\alpha\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) \\ &\quad + (1/N) \sum_l \exp[-i(k-l) \cdot R_V] \cdot W_{kl} G_{l\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) \end{aligned} \quad (4-12)$$

等が得られる。ただしここで簡単のため $V(k)$ の波数依存性を無視しその平均値 V で置きかえた。今考えているハミルトニアンには 2 体の相互作用項 $U n_{\alpha+} n_{\alpha-}$ (多体問題) が含まれているので何らかの近似的手段を講じない限り、グリーン関数を正確に求めることは不可能であるので、以下では Kim と Nagaoka^{6,11)} によるグリーン関数の切断近似を用いる。この近似によると、高次のグリーン関数を低次のグリーン関数に還元することが出来る。例えば

$$\langle\langle d_{\alpha-}^* d_{\alpha-} d_{\alpha\sigma}; \alpha^* \rangle\rangle \approx \langle n_{\alpha-} \rangle \langle\langle d_{\alpha\sigma}; \alpha^* \rangle\rangle - \langle d_{\alpha-}^* d_{\alpha\sigma} \rangle \langle\langle d_{\alpha-}; \alpha^* \rangle\rangle, \quad (4-13)$$

の形に切断する。 α^* は d^* 又は C_k^* を取るものとする。この切断近似は物理的には Hartree-Fock 近似に相当するものであるが、切断近似をより高めることも可能である。(4-13)を用いると(4-11)式は

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_d) G_{\alpha\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) &= \delta_{\alpha\alpha} \delta_{\pm\sigma} - U [\pm \sigma_{\alpha}^{\pm} G_{\alpha\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) + \sigma_{\alpha}^{\pm} G_{\alpha\alpha}^{\mp\sigma}(\varepsilon)] \\ &\quad + (V/\sqrt{N}) \sum_k \exp(ik \cdot R_\alpha) G_{k\alpha}^{\pm\sigma}(\varepsilon) \end{aligned} \quad (4-14)$$

と閉じた形に表現することが出来る。ただし

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\alpha}^{\pm} &= \frac{1}{2} (\langle n_{\alpha+} \rangle - \langle n_{\alpha-} \rangle), & \sigma_{\alpha}^{\pm} &= \langle d_{\alpha\pm}^* d_{\alpha\mp} \rangle \\ \varepsilon_d &= \varepsilon_{d0} + \frac{1}{2} U n_d, & n_d &= \langle n_{\alpha+} \rangle + \langle n_{\alpha-} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (4-15)$$

である。(4-15)式において例えば $\langle n_{\alpha+} \rangle$ は

$$\langle n_{\alpha+} \rangle = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \{ G_{\alpha\alpha}^{++}(\varepsilon + iS) - G_{\alpha\alpha}^{--}(\varepsilon - iS) \} d\varepsilon \quad (4-16)$$

により求めることが出来る。グリーン関数のスピン index の繁雑さを避けるために次に行列形式に変換したグリーン関数 $G_{\alpha\alpha}(\varepsilon)$, $G_{\alpha k}(\varepsilon)$, 及び $G_{kl}(\varepsilon)$ 等を以下の定義式により導入することにする。

$$G_{\alpha\alpha}(\epsilon) = \begin{pmatrix} G_{\alpha\alpha}^{++}(\epsilon) & G_{\alpha\alpha}^{+-}(\epsilon) \\ G_{\alpha\alpha}^{-+}(\epsilon) & G_{\alpha\alpha}^{--}(\epsilon) \end{pmatrix}, \quad G_{kk'}(\epsilon) = \begin{pmatrix} G_{kk'}^{++}(\epsilon) & G_{kk'}^{+-}(\epsilon) \\ G_{kk'}^{-+}(\epsilon) & G_{kk'}^{--}(\epsilon) \end{pmatrix}. \quad (4-17)$$

次に行列形式のグリーン関数で求めるべきグリーン関数に関する連立方程式を書き下すと

$$(\epsilon - \epsilon_d + U\sigma_\alpha) G_{\alpha\alpha}(\epsilon) = \delta_{\alpha\alpha} + (V/\sqrt{N}) \sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha) G_{k\alpha}(\epsilon), \quad (4-18)$$

$$(\epsilon - \epsilon_k) G_{kk'}(\epsilon) = \delta_{kk'} + (V/\sqrt{N}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha) G_{\alpha k'}(\epsilon) + 1/N \\ \times \sum_l \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_V] W_{kl} G_{lk'}(\epsilon), \quad (4-19)$$

$$(\epsilon - \epsilon_d + U\sigma_\alpha) G_{\alpha k'}(\epsilon) = (V/\sqrt{N}) \sum_k \exp(i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{R}_\alpha) G_{kk'}(\epsilon). \quad (4-20)$$

が得られる。但し、 $|k\rangle$ と d -orbital とは直交するとした。又 σ_α は

$$\sigma_\alpha = \begin{pmatrix} \sigma_\alpha^z & \sigma_\alpha^- \\ \sigma_\alpha^+ & -\sigma_\alpha^z \end{pmatrix} \quad (4-21)$$

なる行列形式で定義される。一般に点欠陥による散乱ポテンシャル W_{kl} は 2 つの波数ベクトル k 及び k' に依存するが、ポテンシャルが十分に遮蔽されている場合には次の式で近似することが可能である。¹²⁾

$$\sum_l \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_V] W_{kl} G_{lk'}(\epsilon) \approx W \sum_l \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_V] G_{lk'}(\epsilon), \quad (4-22)$$

$$\sum_l \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_V] W_{kl} G_{lk'}(\epsilon) \approx W_0 \sum_l \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_V] G_{lk'}(\epsilon) \\ + W_1 \sum_l \sum_{\rho} \exp[-i(\mathbf{k}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{R}_{V+\rho}] G_{lk'}(\epsilon). \quad (4-23)$$

(4-22)式はいわゆる single-site の近似である。(4-23)式の ρ は空格子点の最近接格子点についての和を取ることを意味しているので $(z+1)$ site の近似になっている。ここでは簡単のため (4-22)式の近似を用いることにすると (4-19)

式は

$$(\varepsilon - \varepsilon_k) G_{kk'}(\varepsilon) = \delta_{kk'} + (V/\sqrt{N}) \exp(-ik \cdot R_\alpha) G_{\alpha k'}(\varepsilon) + \frac{1}{N} W \times \sum_l \exp[-i(k-l) \cdot R_v] G_{lk'}(\varepsilon) \quad (4-24)$$

となるので

$$G_{k\alpha}(\varepsilon) = (V/\sqrt{N}) \frac{\exp(-ik \cdot R_\alpha)}{\varepsilon - \varepsilon_k} G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) + \frac{W}{N} \frac{\exp(-ik \cdot R_v)}{\varepsilon - \varepsilon_k} \sum_l \exp(il \cdot R_v) G_{l\alpha}(\varepsilon), \quad (4-25)$$

が得られる。よって

$$\sum_k e^{ik \cdot R_\alpha} G_{k\alpha}(\varepsilon) = (V/\sqrt{N}) \cdot N F_0(\varepsilon) G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) + W F_{\alpha v}(\varepsilon) \sum_l e^{il \cdot R_v} G_{l\alpha}(\varepsilon) \quad (4-26)$$

$$\sum_k e^{ik \cdot R_v} G_{k\alpha}(\varepsilon) = (V/\sqrt{N}) \cdot N F_{\alpha v}(\varepsilon) G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) + W F_0(\varepsilon) \sum_l e^{il \cdot R_v} G_{l\alpha}(\varepsilon) \quad (4-27)$$

が成立する。ただし、 $F_0(\varepsilon)$ 及び $F_{\alpha v}(\varepsilon)$ はそれぞれ

$$F_0(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k}, \quad F_{\alpha v}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ik \cdot R_{\alpha v}}}{\varepsilon - \varepsilon_k}$$

で定義される格子グリーン関数である。¹³⁾ 他方、 $k \in \text{F.B.Z (First Brillouin Zone)}$ 及び $l \in \text{F.B.Z}$ であるので明らかに

$$\sum_k e^{ik \cdot R_v} G_{k\alpha}(\varepsilon) = \sum_l e^{il \cdot R_v} G_{l\alpha}(\varepsilon) \quad (4-28)$$

が成り立つ。したがって、(4-26)、(4-27) 及び (4-28) 式を $G_{\alpha\alpha}(\varepsilon)$ 、

$\sum_k e^{ik \cdot R_v} G_{k\alpha}(\varepsilon)$ 、及び $\sum_k e^{ik \cdot R_\alpha} G_{k\alpha}(\varepsilon)$ について解くことが可能である。その解は

$$G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) = \left[\varepsilon - \varepsilon_\alpha + U \phi_\alpha - V^2 F_0 - \frac{V^2 W F_{\alpha v}^2(\varepsilon)}{1 - W F_0(\varepsilon)} \right]^{-1} \quad (4-29)$$

$$\sum_k e^{ik \cdot R_v} G_{k\alpha}(\varepsilon) = (V/\sqrt{N}) N F_{\alpha v}(\varepsilon) G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) / (1 - W F_0(\varepsilon)) \quad (4-30)$$

$$\sum_k e^{ik \cdot R_\alpha} G_{k\alpha}(\varepsilon) = (V/\sqrt{N}) N F_0(\varepsilon) G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) + (V/\sqrt{N}) N W F_{\alpha v}^2(\varepsilon) G_{\alpha\alpha}(\varepsilon) / (1 - W F_0(\varepsilon)) \quad (4-31)$$

で与えられる。次にグリーン関数 $G_{kk'}(\epsilon)$ の解を求める。(4-24) 式より

$$G_{kk'}(\epsilon) = \frac{\delta_{kk'}}{\epsilon - \epsilon_k} + (V/\sqrt{N}) \frac{e^{-ik \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_k} \cdot G_{\alpha k'}(\epsilon) + \frac{W}{N} \frac{e^{-ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_k} \sum_l e^{il \cdot R_\nu} \cdot G_{lk'}(\epsilon) \quad (4-32)$$

であるので

$$\sum_k e^{ik \cdot R_\nu} G_{kk'}(\epsilon) = \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + (V/\sqrt{N}) \cdot N F_{\alpha\nu}(\epsilon) \cdot G_{\alpha k'}(\epsilon) + W F_0(\epsilon) \sum_l e^{il \cdot R_\nu} \cdot G_{lk'}(\epsilon), \quad (4-33)$$

$$\sum_k e^{ik \cdot R_\alpha} G_{kk'}(\epsilon) = \frac{e^{ik' \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + (V/\sqrt{N}) \cdot N F_0(\epsilon) \cdot G_{\alpha k'}(\epsilon) + W F_{\alpha\nu}(\epsilon) \sum_l e^{il \cdot R_\nu} \cdot G_{lk'}(\epsilon), \quad (4-34)$$

が得られる。他方 $\sum_k e^{ik \cdot R_\nu} G_{kk'}(\epsilon) = \sum_l e^{il \cdot R_\nu} G_{lk'}(\epsilon)$ が成り立つので、ここで (4-20), (4-33), 及び (4-34) 式を $\sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\nu) G_{kk'}(\epsilon)$, $\sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha) G_{kk'}(\epsilon)$, 及び $G_{\alpha k'}(\epsilon)$ について解くことが可能である。それらの解は容易に求められて

$$\begin{aligned} G_{\alpha k'}(\epsilon) &= \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{k'} + U\Phi_\alpha - V^2 F_0(\epsilon) - V^2 W F_{\alpha\nu}^2(\epsilon) / (1 - W F_0(\epsilon))} \left\{ (V/\sqrt{N}) \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \right. \\ &\quad \left. + (V/\sqrt{N}) \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \right\} \\ &= \left\{ (V/\sqrt{N}) \frac{e^{ik' \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + (V/\sqrt{N}) \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \right\} G_{\alpha\alpha}(\epsilon) \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\sum_k e^{ik \cdot R_\nu} G_{kk'}(\epsilon) = \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{V^2 F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \left\{ \frac{e^{ik' \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \right\} G_{\alpha\alpha}(\epsilon), \quad (4-36)$$

$$\begin{aligned} \sum_k e^{ik \cdot R_\alpha} G_{kk'}(\epsilon) &= \frac{e^{ik' \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{V^2 (F_0(\epsilon) + W F_{\alpha\nu}^2(\epsilon))}{1 - W F_0(\epsilon)} \\ &\quad \times \left\{ \frac{e^{ik' \cdot R_\alpha}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \right\} G_{\alpha\alpha}(\epsilon), \end{aligned} \quad (4-37)$$

が得られる。よって (4-35) 及び (4-37) 式を (4-32) 式に代入すると

$$\begin{aligned} G_{kk'}(\epsilon) &= \frac{\delta_{kk'}}{\epsilon - \epsilon_k} + \frac{W}{N} \frac{1}{1 - W F_0(\epsilon)} \cdot \frac{e^{-ik \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_k} \cdot \frac{e^{ik' \cdot R_\nu}}{\epsilon - \epsilon_{k'}} + \frac{V^2}{N} \frac{1}{\epsilon - \epsilon_k} \cdot \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{k'}} \\ &\quad \times G_{\alpha\alpha}(\epsilon) \left\{ \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_\alpha] + \frac{W F_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_\nu - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha)] \right\} \end{aligned}$$

$$+ \frac{WF_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1-WF_0(\epsilon)} \exp(-ik \cdot R_\nu) [\exp(ik' \cdot R_\alpha) + \frac{WF_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1-WF_0(\epsilon)} \exp(ik' \cdot R_\nu)] \}. \quad (4-38)$$

により、伝導電子グリーン関数が得られる。以上で貴金属中に遷移金属（鉄族）不純物原子と原子空孔が共存する場合の d-電子及び伝導電子グリーン関数、 $G_{\alpha\alpha}(\epsilon)$ 、 $G_{kk}(\epsilon)$ が求まったので、これらの点欠陥の間の相互作用を求めることは可能である。

以下での議論では計算の都合上

$$D(\epsilon) = \epsilon - \epsilon_d - V^2 F_0(\epsilon) \quad (4-39)$$

なる記号法を用いることにすると、 $G_{\alpha\alpha}(\epsilon)$ は

$$G_{\alpha\alpha}(\epsilon) = \left[D(\epsilon) + U\phi_\alpha - \frac{V^2 WF_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{1-WF_0(\epsilon)} \right]^{-1} \quad (4-40)$$

と表現することが出来る。ここでの第3項は原子空孔との相互作用の結果生じたものであるので、この第3項について(4-40)式を展開すると

$$G_{\alpha\alpha}(\epsilon) \simeq \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} + \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} \frac{U\delta n_\alpha}{2} \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} + \frac{V^2 WF_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{1-WF_0(\epsilon)} \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} + \dots, \quad (4-41)$$

と表示される。ただし δn_α は $\langle d_{\alpha\sigma}^* d_{\alpha\sigma} \rangle$ が原子空孔との相互作用によって影響を受けた量を示し

$$\delta n_\alpha = \begin{bmatrix} \delta \langle d_{\alpha+}^* d_{\alpha+} \rangle & \delta \langle d_{\alpha-}^* d_{\alpha+} \rangle \\ \delta \langle d_{\alpha+}^* d_{\alpha-} \rangle & \delta \langle d_{\alpha-}^* d_{\alpha-} \rangle \end{bmatrix} \quad (4-42)$$

で与えられる。他方、伝導電子グリーン関数の対角和に対しても同様の展開を行なうと

$$\sum_k G_{kk}(\epsilon) = NF_0(\epsilon) - \frac{WF'_0(\epsilon)}{1-WF_0(\epsilon)} - V^2 \left[\frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} + \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} \frac{U\delta n_\alpha}{2} \frac{1}{D(\epsilon)+U\phi_\alpha} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{V^2 W F_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \left[F'_0(\epsilon) + \frac{2 W F_{\alpha\nu}(\epsilon) F'_{\alpha\nu}(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \right. \\
& \left. + \frac{W^2 F'_0(\epsilon) F_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{[1 - W F_0(\epsilon)]^2} \right] + \dots, \quad (4-43)
\end{aligned}$$

が得られる。ただし

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})^2} = -F'_0(\epsilon) \left(\equiv -\frac{\partial}{\partial \epsilon} F_0 \right), \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha\nu})}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})^2} = -F'_{\alpha\nu} \left(\equiv -\frac{\partial}{\partial \epsilon} F_{\alpha\nu} \right), \quad (4-44)$$

なる関係式を用いた。(4-43)式においてその第2項は孤立の原子空孔による寄与を示している。次に局在d電子系及び伝導電子系のグリーン関数の和は(4-41), 及び(4-43)式によって

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_\alpha(\epsilon) &= G_{\alpha\alpha}(\epsilon) + \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}} - N F_0(\epsilon) \\
&= \frac{D'(\epsilon)}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} + D'(\epsilon) \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \frac{U \delta n_\alpha}{2} \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \\
&\quad - \left[\frac{V^2 W F_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} \right]' \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} + \frac{V^2 W F_{\alpha\nu}^2(\epsilon)}{1 - W F_0(\epsilon)} D'(\epsilon) \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} + \dots, \quad (4-45)
\end{aligned}$$

と表現されるので、体系の電子エネルギーは Hartree-Fock 近似の範囲内で

$$E_T = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} d\epsilon \, \epsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr} [N F_0(\epsilon) + \tilde{G}_\alpha(\epsilon)] - U \langle n_{\alpha+} \rangle \langle n_{\alpha-} \rangle \quad (4-46)$$

により計算することが出来る。(4-46)式の $-U \langle n_{\alpha+} \rangle \langle n_{\alpha-} \rangle$ は第1項の定積分のエネルギー項で電子間相互作用が2度数えられているために、その1度分のみを差し引いたための項であるが、実はこの項は第1項の定積分の中で $-V^2 \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha} \frac{U \delta n_\alpha}{2} \frac{1}{D(\epsilon) + U \phi_\alpha}$ からの寄与と打ち消し合ってしまうことがわかる。¹⁴⁾ この事実、相互作用エネルギーの計算式の導出のためには非常に都合の良いことである。相互作用のエネルギー式は点欠陥導入による微少のフェルミエネルギーの変化を考慮すると

$$E_{\text{int}} = -V^2 W \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} d\varepsilon \cdot (\varepsilon - \varepsilon_f) \left\{ \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \left[\frac{F_{\alpha\nu}^2(\varepsilon)}{1 - W F_0(\varepsilon)} \cdot \frac{1}{D(\varepsilon) + U \sigma_\alpha} \right] \right\}' \quad (4-47)$$

で与えられる。(4-47)式は部分積分法を適用することにより更に

$$E_{\text{int}} = V^2 W \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} d\varepsilon \left\{ -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} \left[\frac{F_{\alpha\nu}^2(\varepsilon)}{1 - W F_0(\varepsilon)} \cdot \frac{1}{D(\varepsilon) + U \sigma_\alpha} \right] \right\} \quad (4-48)$$

なる、simple な定積分で計算可能な式に変換される。この場合、格子グリーン関数に関する一般的な性質 $F_{\alpha\nu}(\pm\infty) = 0$ を用いた。(4-48)式の数値積分により貴金属中の原子空孔-遷移金属不純物原子間相互作用の種々の様相を調べることが出来るが、以下ではその漸近形の解析性を調べる。

局在 d スピンに関する公式

$$\left(\pm \left| \frac{1}{D(\varepsilon) + U \sigma_\alpha} \right| \pm \right) = \frac{D(\varepsilon) \mp U \sigma_\alpha^2}{D^2(\varepsilon) - (U \sigma_\alpha)^2} \quad (4-49)$$

を用いると(4-48)式の相互作用エネルギー式は

$$E_{\text{int}} = -\frac{2}{\pi} V^2 W \text{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \frac{F_{\alpha\nu}^2(\varepsilon)}{1 - W F_0(\varepsilon)} \frac{D(\varepsilon)}{D^2(\varepsilon) - (U \sigma_\alpha)^2} d\varepsilon \quad (4-50)$$

の形に表現することが出来る。次に(4-50)式の数値積分を解析的行なうため

$$F_0(\varepsilon \pm i0) = \mp i\pi\rho, \quad F_{\alpha\nu}(\varepsilon \pm i0) = \frac{-\pi\rho \exp(\pm i k_0 R_{\alpha\nu})}{k_f R_{\alpha\nu}} \quad (4-51)$$

と置くことにする。ただし $\varepsilon_f = \frac{k_f^2}{2m}$, $\varepsilon = \frac{k_0^2}{2m}$ ($\hbar=1$) である。(4-51)式の第1式は貴金属中の s-band を flat に近似し、real part は ε_f 位置の値で近似した式に相当している。計算の都合上更に

$$D(\varepsilon) \pm U \sigma_\alpha = \varepsilon - \varepsilon_{d\pm} + i\gamma, \quad \varepsilon_{d\pm} = \varepsilon_d \mp U \sigma_\alpha, \quad \gamma = \pi V^2 \rho \quad (4-52)$$

なる置き換えを行なうと、実行すべき定積分は

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} F_{\alpha\nu}^2(\varepsilon) \frac{D(\varepsilon)}{D^2(\varepsilon) - U^2 \sigma_\alpha^2} d\varepsilon = \frac{\pi^2 \rho^2}{k_f^2 R_{\alpha\nu}^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} d\varepsilon \frac{\exp[i(2m\varepsilon)^{1/2} \cdot 2R_{\alpha\nu}]}{\varepsilon - \varepsilon_{d+} + i\gamma} \cdot \frac{\pi^2 \rho^2 (\varepsilon_{d+} - \varepsilon_d)}{k_f^2 R_{\alpha\nu}^2 (\varepsilon_{d+} - \varepsilon_d)}$$

$$\times \left[\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \frac{\exp[i(2m\varepsilon)^{1/2} \cdot 2R_{\alpha\nu}]}{\varepsilon - \varepsilon_{d+} + i\gamma} d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \frac{\exp[i(2m\varepsilon)^{1/2} \cdot 2R_{\alpha\nu}]}{\varepsilon - \varepsilon_{d-} + i\gamma} d\varepsilon \right]$$

(4-53)

であることがわかる。他方

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \text{Im} \left\{ \frac{\exp[i(Zm\varepsilon)^{1/2}ZR]}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\gamma} \right\} d\varepsilon \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \frac{\exp[i(Zm\varepsilon)^{1/2}ZR]}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\gamma} \right\} d\varepsilon - \int_{\varepsilon_f}^{\infty} \text{Im} \left\{ \frac{\exp[i(Zm\varepsilon)^{1/2}ZR]}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\gamma} \right\} d\varepsilon \\
 &= - \int_{\varepsilon_f}^{\infty} \text{Im} \left\{ \frac{\exp[i(Zm\varepsilon)^{1/2}ZR]}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\gamma} \right\} d\varepsilon \quad *) \\
 &\cong - \text{Im} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\gamma} \int_{\varepsilon_f}^{\infty} \exp[i(Zm\varepsilon)^{1/2}ZR] d\varepsilon \\
 &= -Z\varepsilon_f (Zk_f R)^2 \left\{ \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_f - \varepsilon_0)^2 + \gamma^2} g(Zk_f R_{av}) + \frac{\gamma}{(\varepsilon_f - \varepsilon_0)^2 + \gamma^2} \bar{q}(Zk_f R) \right\}, \quad (4-54)
 \end{aligned}$$

$$\text{ただし, } \bar{q}(x) = (x \sin x + \cos x)/x^4, \quad q(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4 \quad (4-55)$$

を用いると (4-50) 式は

$$\begin{aligned}
 E_{int} &= \frac{8\pi V^2 W \varepsilon_f \rho^2}{1 + \pi^2 W^2 \rho^2} \left\{ r \left[\frac{1}{(\varepsilon_f - \varepsilon_d)^2 + \gamma^2} + \frac{1}{(\varepsilon_f - \varepsilon_{d+})^2 + \gamma^2} \right] \left[\bar{q}(Zk_f R_{av}) - \pi W \rho q(Zk_f R_{av}) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \left[\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_d}{(\varepsilon_f - \varepsilon_d)^2 + \gamma^2} + \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_{d+}}{(\varepsilon_f - \varepsilon_{d+})^2 + \gamma^2} \right] \left[q(Zk_f R_{av}) + \pi W \rho \bar{q}(Zk_f R_{av}) \right] \right\}, \quad (4-56)
 \end{aligned}$$

なる形に求めることが出来る。この場合、特に遷移金属不純物原子のd軌道状態が $\varepsilon_f - \varepsilon_d = 0$ なる条件(共鳴散乱)を満足すると、原子空孔との相互作用は次のRKKY type の表式

$$E_{int} \cong \frac{-16\gamma \rho V^2 \varepsilon_f}{r^2 + (\pi \rho d)^2} \left[\frac{(Zk_f R_{av}) \cos(Zk_f R_{av}) - \sin(Zk_f R_{av})}{(Zk_f R_{av})^4} \right] \quad (4-57)$$

になること(RKKY type の相互作用¹⁵⁻¹⁶⁾)が理解される。ここで原子空孔の散乱ポテンシャルWに関する条件式 $|\pi W \rho| \gg 1$ を用いた。この条件式は原子空孔の Formation Volume が unphysical に小さい場合を除いて一般に成立する。

*) 第1項は複素平面 upper-half の周路積分計算すると vanish する。

4-2 貴金属(銅)中の遷移金属不純物原子・原子空孔相互作用エネルギーの数値的評価

4-2-1 等方的な Fermi 面を仮定した場合の相互作用エネルギー

(4-50) 式の相互作用エネルギーの表式から、結合エネルギー値等を数値的に評価するためには、 $F_0(\epsilon)$ 及び $F_{av}(\epsilon)$ の値を知る必要がある。まず貴金属中の S-band に対して、自由電子的なエネルギーバンドを仮定して $F_0(\epsilon)$ 及び $F_{av}(\epsilon)$ を求めてみる。次下では特に Cu の場合について考えるが Ag や Au の場合もパラメーター値を適当に変えれば計算が可能である。Cu の 4S バンドに対して完全な自由電子模型を適用すると $F_0(\epsilon)$ の実部関数が発散するという困難さに遭遇するため、ここでは $F_0(\epsilon)$ の虚部関数を $\frac{1}{\epsilon}$ 倍した関数(状態密度関数)の ϵ_t までの積分値(S-bandの原子当りの電子数)が2になる値で $\text{Im } F_0(\epsilon)$ を切断; $\epsilon \geq \epsilon_t$ に対して $\text{Im } F_0(\epsilon) = 0$, してしまふことにする¹⁷⁾。この場合、

$$F_{av}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\nu)]}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}} \\ = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\nu)]}{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (4-58)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad \epsilon_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m^*}, \quad \epsilon_t = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m^*} \quad (\hbar = 1) \text{ の間に } 4\pi k_t^3/3 = (2\pi)^3/\Omega, \\ k_{et} = 2^{1/2} k_f, \quad \epsilon_t = 2^{3/2} \epsilon_f \text{ の関係が成立するので}$$

$$\text{Im} \cdot F_{av}(\epsilon) = \frac{3\pi}{2\epsilon_t k_t R_{av}} \sin k R_{av} \quad (4-59)$$

$$\text{Re} \cdot F_{av}(\epsilon) = \frac{-3}{2\epsilon_t k_t R_{av}} [\cos k R_{av} \{ \text{Si}(k_t - k) R_{av} + \text{Si}(k_t + k) R_{av} \} \\ + \sin k R_{av} \{ \text{Ci}(k_t - k) - \text{Ci}(k_t + k) R_{av} \}] \quad (4-60)$$

によりそれぞれのグリーン関数が与えられる。ここで $\text{Si}(x)$ 及び $\text{Ci}(x)$ は積分正弦及び積分余弦関数でありそれぞれ

$$\text{Si}(x) = \int_0^x (\sin z/z) dz, \quad \text{Ci}(x) = -\int_x^\infty (\cos z/z) dz \quad (4-61)$$

で定義される関数である。又、 $F_0(\epsilon)$ は明らかに

$$\left. \begin{aligned} \text{Im} \cdot F_0(\epsilon) &= \frac{3\pi}{2\epsilon_t \sqrt{\epsilon_t}} \sqrt{\epsilon} = \frac{3\pi}{4\epsilon_f \sqrt{\epsilon_f}} \sqrt{\epsilon} \\ \text{Re} \cdot F_0(\epsilon) &= -\frac{3}{\epsilon_t} \left[1 - \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_t}} \operatorname{artgh} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_t}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4-62)$$

for $0 \leq \epsilon < \epsilon_t$

で与えられる。(4-59), (4-60) 及び (4-62) 式によって与えられるグリーン関数を各 site に対して Fig. 4-2-1 に示した。ただし Cu に対する electron の effective mass の値は Optical mass $m_a = 1.45m$ を用いた。⁽¹⁸⁾ これらのグリーン関数 (pure metal) の値から最近接の原子空孔-不純物原子対の相互作用エネルギー (結合エネルギー) 値を各 3d-遷移金属の不純物原子に対して計算した結果を Table 4-2-1 に示した。この際、Cu 中で不純物原子が磁気モーメントを持つ場合にはその実測値を考慮した。Co ($1.5 \mu_B$)⁽¹⁹⁾,

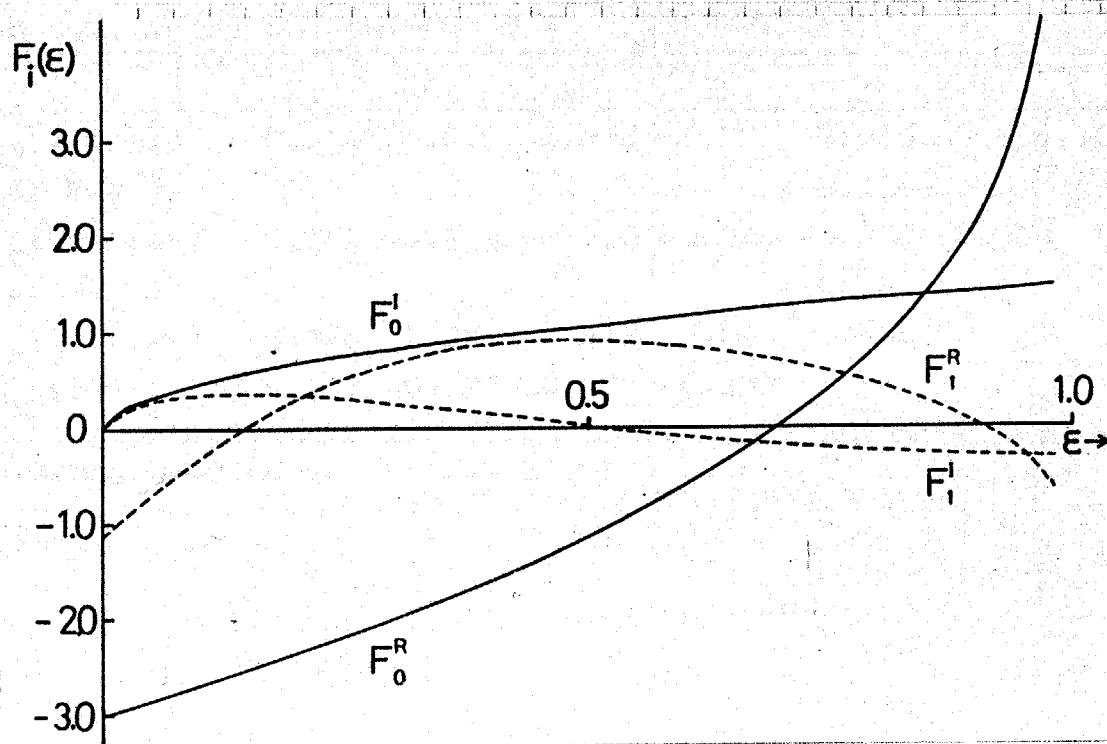


Fig. 4-2-1. Unperturbed Green's functions for the modified free electron band of the face centered cubic lattice. $F_1(\epsilon)$ indicates the Nearest-Neighbour Green's function.

$\text{Fe}(3.8 \mu\text{B})^{20)}$, $\text{Mn}(4.3 \mu\text{B})^{21)}$. Table 4-2-1 の原子空孔と不純物原子及び半原子空孔と不純物原子の結合エネルギーの値はそのいずれもが絶対値としては、 $|\Delta Q|$ (ΔQ は不純物拡散と自己拡散における活性化エネルギーの差額分) 以下の値であることを示している。又、Table 4-2-1 の結果は原子空孔と不純物原子間の結合エネルギーが ΔQ の主要部分を占めていることを示していると同時に ΔQ を Le Claire 流⁸⁾ の half-vacancy モデル (Fig. 4-2-2 参照) で取り扱うことが良い近似でないことを示している。尚お、ここでは原子空孔の formation volume ΔV を $\Delta V/\Omega = 0.87$ ($\Omega = \text{atomic volume; after Seeger et al.}^{26)}$ と置いて、 W を Friedel sum rule から計算した²⁴⁾ $W = 21.7(\text{eV})$ 。

Table 4-2-1 Interaction energies between a vacancy (half-vacancy) and the transitional impurity atoms, using eq.(4-50) with eqs.(4-59) and (4-60). $V = (V_{\text{sd}}) = 2.0\text{eV}$.

	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti
$E_{\text{int}}(\text{V-I}; \text{eV})$ (Non. Mag.)	0.034	-0.026	-0.058	-0.052	0.015	-0.156	-0.157 (-0.138)
$E_{\text{int}}(\text{HV-I}; \text{eV})$ (Non. Mag.)	-0.196	-0.233	-0.060	-0.048	-0.098	-0.055	0.029 (-0.14)
$\Delta Q_{\text{Th}}(\text{T.F.}; \text{eV})$	0.475	1.271	2.412	3.854*	5.666*		
$\Delta Q_{\text{Exp}}(\text{eV})$	0.301	0.197	0.097	-0.152			($\approx$ Mn)

* ; Extrapolated value.

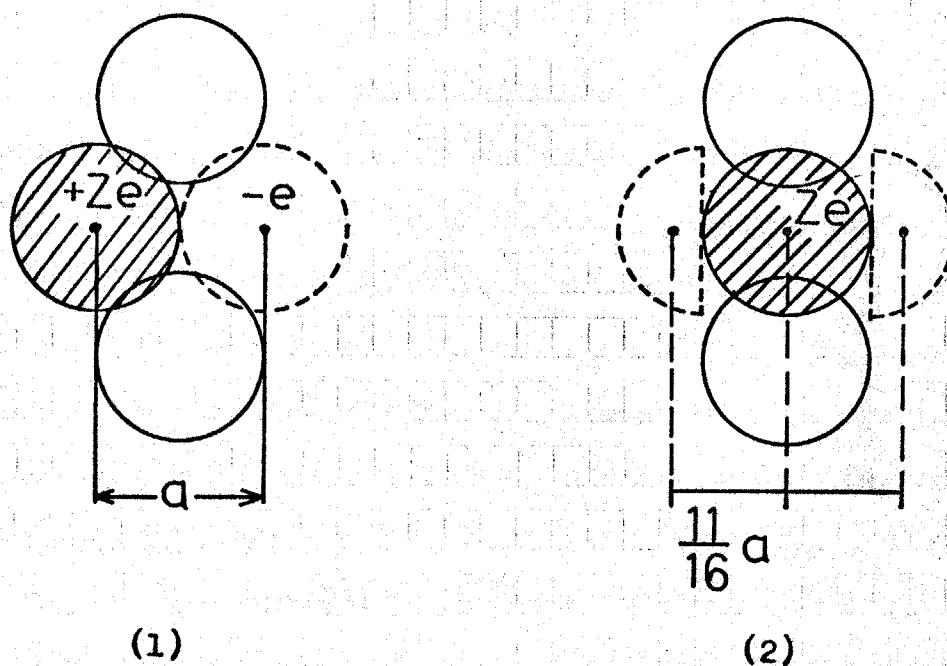


Fig.4-2-2. Equilibrium(1) and saddle point(2) configurations for vacancy-solute jump in the fcc lattice. a is the lattice constant.

4-2-2 貴金属中 s band の Fermi 面の異方性を考慮した場合の相互作用エネルギー

貴金属 (Cu, Ag, Au) は面心立方構造を持つ一価金属であるので、もしもその ε_k 曲線がアルカリ金属のように k_{2m} であれば、その Fermi 球は第1ブリルアン・ゾーンの中に完全に入ってしまう。しかし現実には Cu のフェルミ面は球からずれていて、ゾーンの境界中最も Γ 点に近い L 点近傍でゾーンの境界面に接している (Fig. 4-2-3 参照)。これは Cu ではアルカリ金属の場合と異なり、結晶ポテンシャルの効果が大きいことを意味していて、特に L 点でその影響が強く現われていることを示している。このことはバンド計算の結果 (Fig. 4-2-4) にも現われていて L 点付近においてエネルギー・ギャップ ($E(L_2) - E(L_1)$) が大きいことから理解される。^{22, 23)} 以下では、このような Cu の s-band のフェルミ面の球面からのずれが、今まで調べてきた遷移金属不純物原子-原子空孔間の相互作用にいかに関与を与えるかについて調べる。

この目的のために、ここでは Ziman の Eight-Cone-Model (ECM)¹⁸⁾ を用いることにする。結晶格子による周期的ポテンシャルの影響を受けた電子系の波動関数 $\psi_k(r)$ を

$$\begin{aligned}\psi_k(r) &= \sum_q \alpha_{k-q} \phi_{k-q}(r) \\ &= \sum_q \alpha_{k-q} \exp[i(k-q) \cdot r]\end{aligned}\quad (4-63)$$

の形に (q は各結晶格子に対する逆格子ベクトル) に展開し、これを

Schrödinger 方程式

$$\left\{-\frac{1}{2m}\nabla^2 + U(r)\right\} \psi_k(r) = \varepsilon(k) \psi_k(r) \quad (4-64)$$

に代入する。展開係数 α に対する方程式として

$$(\varepsilon_{k-q}^0 - \varepsilon(k)) \alpha_{k-q} + \sum_{q'} U_{q-q'} \alpha_{k-q'} = 0 \quad (4-65)$$

が得られる。但し

$$U_{q'-q} = \frac{1}{V} \int U(\mathbf{r}) \exp\{-i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}\} d^3 r \quad (4-66)$$

である。 $U_{q'-q}$ の中で U_0 及び U_G 以外のものは negligible であるとする (2 波近似) と

$$\{E_k^0 - E(k)\} \alpha_k + U_0 \alpha_k + U_G \alpha_{k-G} = 0$$

$$\{E_{k-G}^0 - E(k)\} \alpha_{k-G} + U_0 \alpha_{k-G} + U_{-G} \alpha_k = 0$$

が得られる。エネルギーの原点を U_0 だけ平行移動させると

$$\{E_k^0 - E(k)\} \alpha_k + U_G \alpha_{k-G} = 0 \quad (4-67)$$

$$U_{-G} \alpha_k + \{E_{k-G}^0 - E(k)\} \alpha_{k-G} = 0 \quad (4-68)$$

が得られる。 α_k, α_{k-G} が Non-trivial solution を持つ条件から

$$E(k) = \frac{E_k^0 + E_{k-G}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k-G}^0)^2 + 4|U_G|^2}}{2} \quad (4-69)$$

が得られる。ここで $U_{-G} = U_G^*$ を用いた。

Ziman は (4-69) 式を念頭において、面心立方格子の第 1 ブリルアン・ゾーンの 8 個の hexagonal plane にそれぞれ頂点から円板をながめた時の立体角が $4\pi/8$ なる円錐形 (cone) を対応させた。すなわち、円錐の軸を第 1 ブリルアン・ゾーンの $\Gamma-L$ 軸に対応させ (Fig. 4-2-5)、 $\frac{1}{2}G_{111}$ なるベクトルで表示した。波数ベクトルの単位を $\rho = |\frac{\pi}{a}(111)| = \frac{\sqrt{3}}{a}\pi$ としエネルギーの単位を $\frac{\rho^2}{m^*}$ ($\hbar=1$) で計ることにし、 G_{111} ベクトルの方向を z 軸にとれば、波数 k に対するエネルギー E は (4-69) 式より一つの円錐内において

$$\begin{aligned} E &\equiv E(k) / (\rho^2/m^*) \\ &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1-z)^2 - \sqrt{u^2 + (1-z)^2} \end{aligned} \quad (4-70)$$

により表現することが出来る。^{*} ただし $x = k_x/\rho$, $y = k_y/\rho$, $z = k_z/\rho$ であり $u = u_{111}/(\rho^2/m^*)$ である。ここで (4-70) 式の $E(k)$ から、Pure

* (4-70) は結晶格子によるポテンシャル u_{111} を 0 にすると

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1-z)^2 - (1-z) \\ &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \end{aligned}$$

となる。

Metal のグリーン関数 $F_0(\epsilon)$ 及び $F_{av}(\epsilon)$ を求めることが出来れば、この関数を通じて、フェルミ面の異方性を原子空孔-不純物原子間相互作用の中に取り入れることが可能となる。この目的のためにまず (4-70) 式の $\epsilon(\mathbf{r})$ より状態密度曲線を求める。今、あるエネルギー ϵ を持つ等エネルギー面と円錐軸及び円錐側面との交点の z 座標をそれぞれ z_2 及び z_1 とする (Fig. 4-2-6 参照) と

$$\left. \begin{aligned} \frac{7}{18} z_1^2 + \frac{1}{z} + \frac{1}{z}(1-z_1)^2 - \sqrt{u^2 + (1-z_1)^2} &= \epsilon \\ \frac{1}{z} + \frac{1}{z}(1-z_2)^2 - \sqrt{u^2 + (1-z_2)^2} &= \epsilon \end{aligned} \right\} \quad (4-71)$$

が成立する (ここで、円錐側面では $x^2 + y^2 = z^2 \tan^2(\cos^{-1} \frac{3}{4}) = \frac{7}{9} z^2$ が成り立つことを用いた)。他方、FCC 格子の第1ブリルアン・ゾーンの体積は $\frac{\sqrt{3}}{2} \pi$ を長さの単位として ($32/3\sqrt{3}$) で与えられ、この体積内に z 個の電子が収容される事実を用いると、8個の円錐内で等エネルギー面 ϵ に囲まれる領域に収容される電子数 n は (4-71) 式の z_1 及び z_2 を用いると、 $z_2 \leq 1$ に対して

$$\begin{aligned} n &= \frac{3\sqrt{3}}{16} \cdot 8\pi \left[\frac{7}{27} z_1^3 + \int_{z_1}^{z_2} \pi(x^2 + y^2) dz \right] \\ &= \frac{3\sqrt{3}}{2} \pi \left[\frac{7}{27} z_1^3 + (z\epsilon - 1)(z_2 - z_1) - \frac{1}{3} \{ (1-z_1)^3 - (1-z_2)^3 \} \right. \\ &\quad \left. + [(1-z_1)\sqrt{u^2 + (1-z_1)^2} - (1-z_2)\sqrt{u^2 + (1-z_2)^2}] + u^2 \times \right. \\ &\quad \left. \ln \left\{ \frac{(1-z_1) + \sqrt{u^2 + (1-z_1)^2}}{(1-z_2) + \sqrt{u^2 + (1-z_2)^2}} \right\} \right] \quad (4-72) \end{aligned}$$

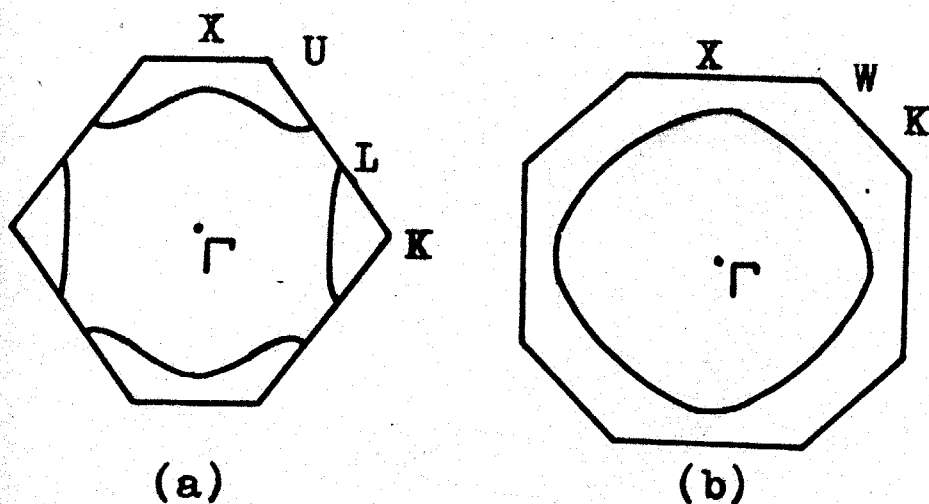
で与えられる。 $z_2 > 1$ の場合には等エネルギー面が第1ブリルアン・ゾーンの外側に出て行くので

$$\begin{aligned} n &= \frac{3\sqrt{3}}{16} \cdot 8\pi \left[\frac{7}{27} z_1^3 + (z\epsilon - 1)(z_2 - z_1) - \frac{1}{3} \{ (1-z_1)^3 - (1-z_2)^3 \} \right. \\ &\quad \left. + [(1-z_1)\sqrt{u^2 + (1-z_1)^2} - (1-z_2)\sqrt{u^2 + (1-z_2)^2}] + u^2 \times \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \ln \left\{ \frac{(1-z_1) + \sqrt{u^2 + (1-z_1)^2}}{(1-z_2) + \sqrt{u^2 + (1-z_2)^2}} \right\} - (z\varepsilon - 1)(z_2 - 1) - \frac{1}{3}(1-z_2)^3 \\
& + (1-z_2)\sqrt{u^2 + (1-z_2)^2} - u^2 \ln \frac{u}{(1-z_2) + \sqrt{u^2 + (1-z_2)^2}} \Bigg] \\
& = \frac{3\sqrt{3}\pi}{2} \left[\frac{7}{27} z_1^3 + (z\varepsilon - 1)(1-z_1) - \frac{1}{3}(1-z_1)^3 + (1-z_1)\sqrt{u^2 + (1-z_1)^2} \right. \\
& \left. + u^2 \ln \left\{ \frac{(1-z_1) + \sqrt{u^2 + (1-z_1)^2}}{u} \right\} \right] \quad (4-73)
\end{aligned}$$

で与えられる。(4-72) 及び (4-73) 式より数値的に状態密度曲線 ($F_0(\varepsilon)$ の虚部 $\times \frac{1}{u}$) を求めることは可能であり、この曲線 (関数のヒルベルト変換、 $\frac{1}{u} \times \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \frac{F_0(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$) により $F_0(\varepsilon)$ の実部関数を求めることが出来る。更に、ここで計算した $F_0(\varepsilon)$ 関数及び (4-59) 式より fcc 格子の Nearest-Neighbour site に対するグリーン関数 $F_1(\varepsilon)$ の近似値を計算した結果を Fig. 4-27 に示した。ここで得られたグリーン関数は $\text{Im } F_0(\varepsilon)$ 及び $\text{Im } F_1(\varepsilon)$ の band top 付近の傾向を除くと Fig. 4-2-1 に示した Modified free electron model に対するグリーン関数と定性的な傾向が全く一致している。次に、ここで求めたグリーン関数 $F_0(\varepsilon)$ 及び $F_1(\varepsilon)$ を (4-50) 式に代入して原子空孔と不純物原子間の相互作用 (結合) エネルギー $E_{\text{int}}(N.N.)$ を計算した。^{*} ここで得られた $E_{\text{int}}(N.N.)$ の一般的性質 (ε_d 位置依存性) は Modified-free-electron model によって得られた結果とほとんど一致している。例えば、 $\varepsilon_d = \varepsilon_f$ とした場合; $E_{\text{int}}(\text{MFEM}) = -0.1713 \text{ eV}$, $E_{\text{int}}(\text{ECM}) = -0.1239 \text{ eV}$ 程度の値が得られる。このことは最近接の原子空孔-不純物原子間の相互作用エネルギーの計算にフェルミ面の異方性が余り重要でないことを示している。

^{*} ただし $u = 0.8$ とした; Fermi 面の Neck の半径と、実測値の一致を取ると²⁵⁾ この程度の値が得られる。



Fermi surface of Cu obtained by Burdick.
 (a) (110) cross section, (b) (100) cross section

Fig.4-2-3

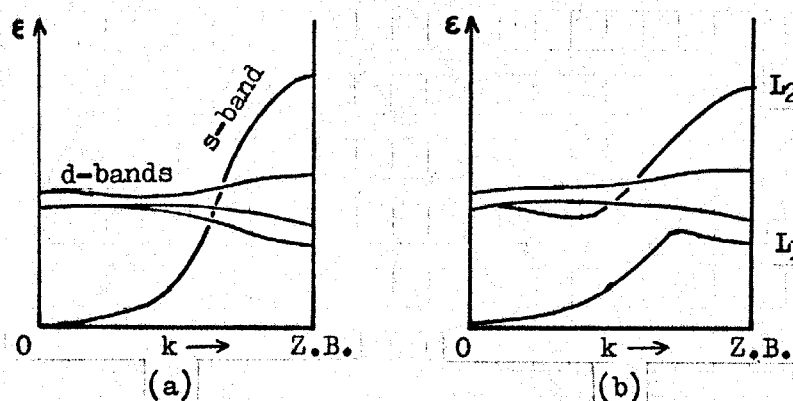


Fig.4-2-4, (a) d-bands crossing s-band; (b) s-d hybridization.

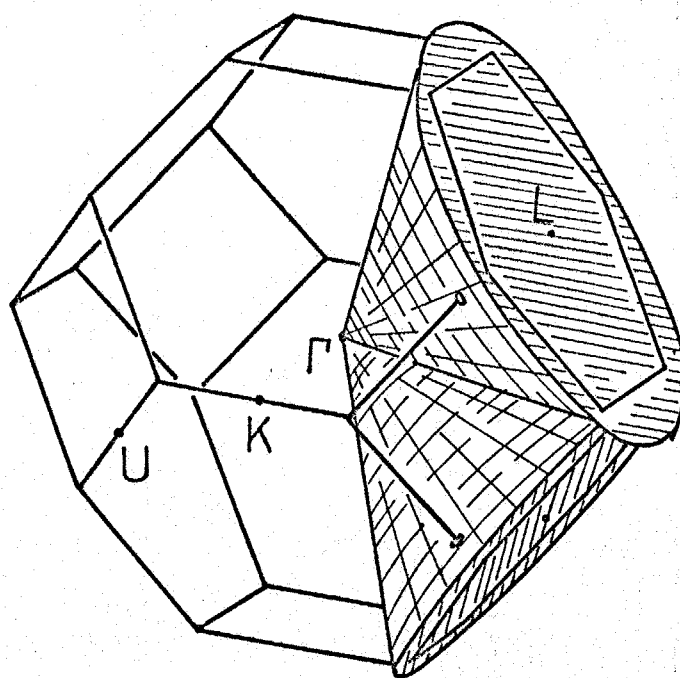


Fig.4-2-5, Eight Cone Model proposed by Ziman.

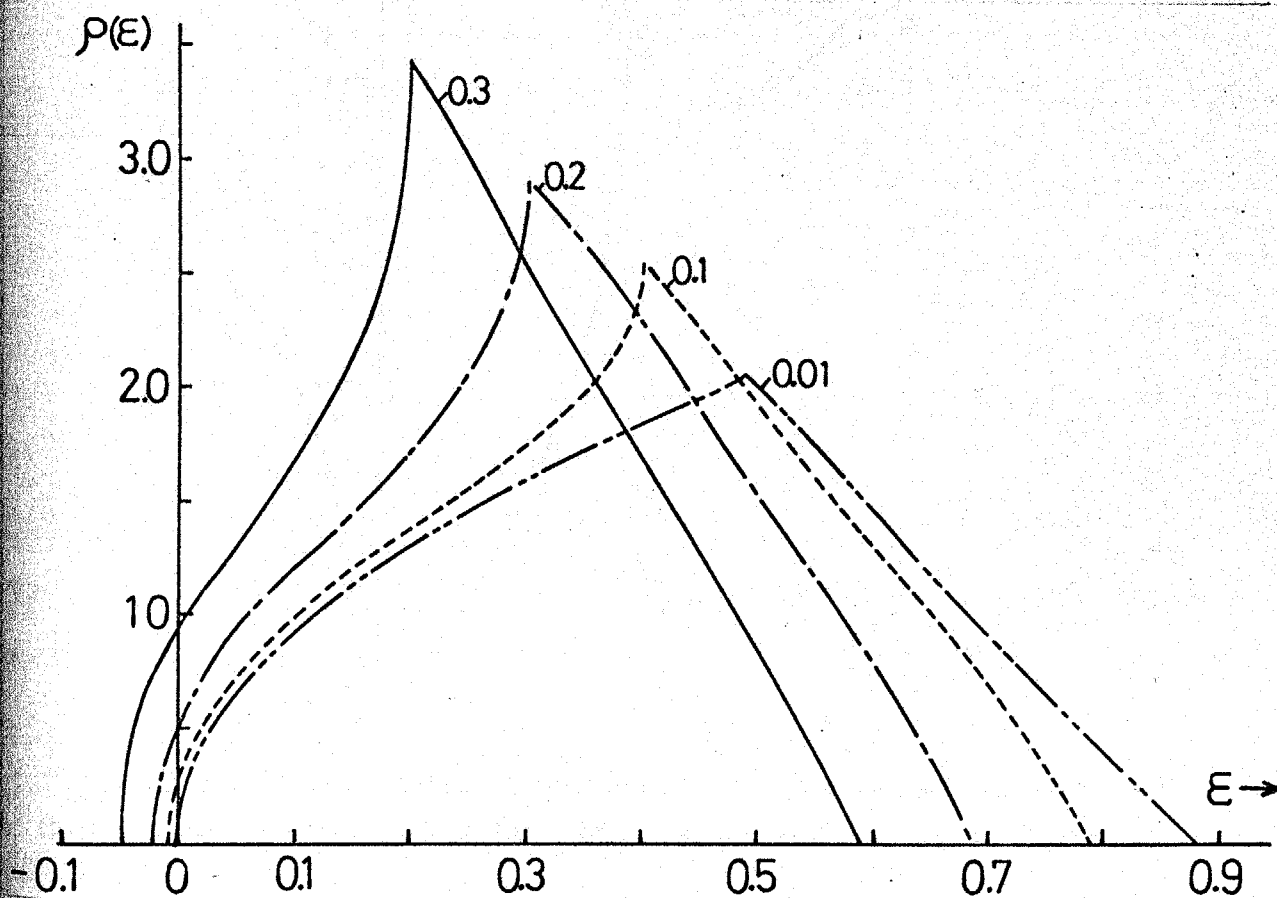


Fig.4-2-6, Density of states curves calculated from the Eight Cone Model. Parameters indicating the Fourier components of the lattice pseudo-potential are attached to each curve.

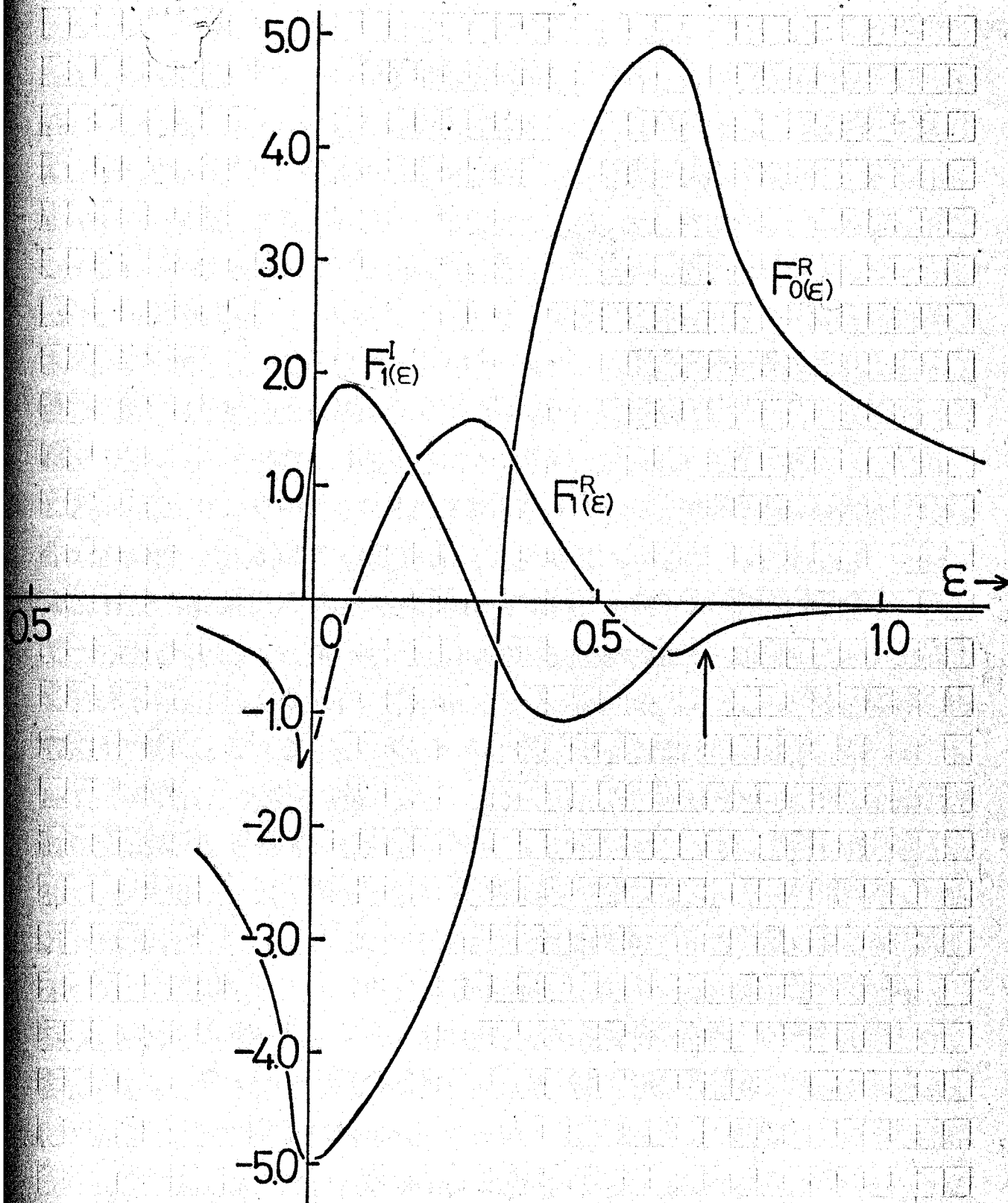


Fig.4-2-7, Unperturbed Green's functions based on the Eight Cone model, $u=0.2$. S-band top is indicated by the arrow.

4-3 小括

本章では、特に Cu 中の 3d 遷移金属不純物原子と原子空孔との相互作用を Anderson による original なモデルを用いて 2 時間グリーン関数の方法により調べた。すなわち遷移金属不純物原子の d 軌道の縮退を無視し、d 軌道とすべての 4s 電子状態とは直交するものとした。更に原子空孔による散乱ポテンシャル $W_{RR'}$ の R と R' の依存性を無視（この近似は第 2 章で議論した single site の近似に相当している）し、s 電子及び d 電子グリーン関数を解析的に求めた。同時にこれらのグリーン関数の結果から貴金属中の原子空孔と (3d) 遷移金属不純物原子との間の相互作用も解析的に導出し、それらの欠陥間の距離が十分に大なる場合には相互作用の主要部分は RKKY 型の形をしていることを示した。Cu 中の原子空孔（半原子空孔）と 3d 遷移金属不純物原子の結合エネルギー値を評価する場合には Cu の 4s band に modified free electron model（free electron の band を電子 2 ヶ分を収容するエネルギーの所で切断してしまうモデル）を用い、不純物原子の磁気モーメント値は実験値を考慮して計算した。Thomas-Fermi 法によって Cu 中の鉄族不純物原子の問題を取り扱おうと、Ni → Co → Fe → Mn と進むにつれて、活性化エネルギーが単調かつ急激に増加してしまうので、この反対の傾向にある不純物拡散の実験結果を説明することができない。これに対してここで得られた原子空孔と不純物原子及び半原子空孔と不純物原子の結合エネルギーの値はそれぞれのいずれもが絶対値としては、 $|\Delta Q|$ （ ΔQ は不純物拡散と自己拡散における活性化エネルギーの差額分を示す）以下である値を示しているので上述の Thomas-Fermi 法の不合理な点（活性化エネルギーの原子番号依存性）を解決したものである。又、第 4 章では遷移金属中の d 電子間の相互作用項を Kim & Nagaoka によるグリーン関数の切断近似（Hartree-Fock 近似）で処理している点や原子空孔の散乱ポテンシャル等に改善すべき点も存在するが従来の Thomas-Fermi 法からの進歩は非常に大きいものと思われる。その他、第 4 章では Cu の 4s バンドの Fermi 面の球からのずれの影響を Ziman の ECM を用いて調べ

に。計算の結果、最近接の原子空孔-不純物原子間の相互作用エネルギーの計算にはフェルミ面の異方性が余り重要でないことが分かった。

References of Chapter 4

- 1) D. Lazarus, Phys. Rev. 93, (1954) 973; Solid State Physics, vol 10, (1960)
- 2) D. Lazarus and C. T. Tomizuka, Phys. Rev. 103, (1956) 1155
- 3) L. C. R. Alfred and N. H. March, Phys. Rev. 103, (1956) 877
- 4) P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, (1961) 41
- 5) K. Masuda, J. Phys. F5, (1975) 205
- 6) D. J. Kim and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 30, (1963) 743
- 7) K. Masuda, Phys. Lett. 45A, (1973) 381
- 8) A. D. Leclaire, Phil. Mag. 7, (1962) 141
- 9) A. Seeger, J. Phys. et Rad 23, (1962) 616
- 10) N. N. Bogolyubou and S. Tyablikov, Soviet Phys.-Doklady 4, (1959) 604
- 11) R. B. Middleton and B. G. S. Doman, Phys. stat. sol. 45b, (1971) 611
- 12) J. A. Blackman and R. J. Elliott, J. Phys. C2, (1969) 1670
- 13) Ref. 1 of Chapter 2
- 14) C. Demaneat, Acta Met. 22, (1974) 1521
K. Masuda, submitted for publication
Ref. 9 of Chapter 2
- 15) T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, (1956) 45
K. Yoshida, Phys. Rev. 106, (1957) 893
M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. 96, (1954) 99
- 16) S. Alexander and P. W. Anderson 133A, (1964) 1594
- 17) E. Mann, Phys. stat. sol, 11, (1965) 767
- 18) J. M. Ziman, Adv. Phys. 10, (1961) 1
- 19) E. Daniel, J. Phys. Chem. Solids 23, (1962) 975
- 20) M. D. Daybell and W. A. Steyert, Rev. Mod. Phys. 40, (1968) 380
- 21) E. Scheil and E. Wachtel, Z. Metallk. 48, (1957) 571

- 22) G. A. Burdick, Phys. Rev. 129, (1963) 168
- 23) J. M. Ziman, Principles of the theory of solids (Cambridge University Press; 1972)
- 24) C. P. Flynn, Phys. Rev. 125, (1962) 881
- 25) D. Shoenberg, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A255, (1962) 85 ; Canad J. Phys. 46, (1968) 1915
- 26) G. Schottky, A. Seeger and G. Schmidt, phys. stat. sol. 4, (1964) 419

第5章 d-バンド(遷移)金属中の侵入型溶質原子間相互作用

H, C, N, O等の気体構成原子(以下 gas atomと呼ぶ)は遷移金属格子の侵入型格子間位置に固溶し、種々の侵入型合金を形成することが知られている。これら遷移金属侵入型合金の機械的及び物理的性質には非常に興味深いところがあるので従来、多方面で活発な研究が行なわれてきた。しかし最も基本的な侵入型溶質原子の電子状態に関する理論的な研究は殆ど行なわれていないのが現状である。以下では、これらの問題を、最近進歩してきた固体(遷移金属)表面上の気体原子の吸着理論の応用として議論を展開して行く。

5-1 侵入型溶質原子の一般的性質

一般に侵入型溶質原子(gas-atom)と母相の遷移金属原子との間の結合には共有結合性やイオン結合性が共存していることが知られているが、この他、侵入原子による格子歪の影響と無視出来ない。しかし現在、これらの侵入型溶質原子に関する3つの特性を同時に1つの理論体系の中で取り扱うことは不可能であるので、ここでは特にその共有結合性を重要視して行くことにする。事実、固体表面上の吸着原子の問題では、吸着原子と表面上の金属原子との間の共有結合性のみを取り入れた理論で種々の吸着原子の超格子(1×2 , 2×2 , 2×4 等)構造を説明することが可能である²⁾。又、bulk中での侵入型溶質原子の場合でも、侵入原子軌道の電子と遷移金属原子のd軌道の電子間のとび移り(共有結合性)の重要性を示す実験事実と数多く存在する;例えば水素の遷移金属への溶解の場合に、その溶解熱(エネルギー)は、多くの場合、単純金属の場合に比較するとより負の値を取ることが知られている(Table 5-1)。

Table 5-1. Energies of solution of hydrogen atom in transition metals
(from Ref. 5-1)

Elements	Y	Sc	Zr	Ti	Hf	Ta	Nb	V	Pd
Energy of Solution(eV)	-0.95	-0.87	-0.58	-0.51	-0.38	-0.42	-0.38	-0.30	-0.11

又、Fe 中に固溶したB, C, Nの場合では、これら侵入原子に近接するFe 原子の磁気モーメント(d軌道にある電子が担っている)が減少することがMössbauer 効果の実験から示されている。³⁾ 他方、Fe₁₆N₂等の化合物になると、逆にFeの磁気モーメントは増加し、3倍程度の値に到達することが報告されている。⁴⁾ これらはいずれも侵入型溶質原子と母金属原子のd電子との相互作用(共有結合性)が重要なことを示している。

以下での議論では簡単のため、侵入型溶質原子は単一の原子準位 ε_a を持つもの(すなわち、遷移金属中のd軌道との間で電子のhoppingがあるものは、一種類の軌道に限る)とする。これは軌道縮退の無い場合のAnderson model と同等の扱いであり、後に述べる理由から単純なgas atom に対しては合理的な仮定であることが分かる。⁵⁾ 遷移金属中のd-bandはTight Binding 近似(TBA)で取り扱いそのエネルギー固有値を ε_k (single-band)とする。遷移金属中の侵入型溶質原子を記述するハミルトニアンHとしては $H = H_0 + V$ なる形を考え、⁶⁾ H_0 は「母金属格子のdバンドハミルトニアン」+「孤立の気体原子ハミルトニアン」とし、擾動ポテンシャルVは侵入原子軌道と最近接の母金属原子軌道間のelectron のとび移りを記述するものとする。従って、例えば体心立方格子中の八面体格子間位置(最近接母金属格子を1及び2とする)に固溶した侵入原子の場合、Vは

$$-V_{1a} \sum_i (C_{1i}^* C_{a0} + \text{H.C.}) - V_{2a} \sum_i (C_{2i}^* C_{a0} + \text{H.C.}) \quad (5-1)$$

と書くことが出来る。ここに C_{1i}^* , C_{1i} はそれぞれ格子点iにあるd電子の生成・消滅演算子であり、 C_{a0}^* 及び C_{a0} は侵入原子軌道aにある電子の生成及び消滅演算子である。H.C. はエルミート共役を取る意味である。又以下ではgas atom内でのelectronのCorrelation effects ($U C_{a1}^* C_{a1}^* C_{a1} C_{a1}$; Uは侵入原子内でのクーロン積分)をあらわに考えないが ε_a を他のパラメータとself-consistentに決定すること(Hartree-Fock近似)で取り入れる。この近似は侵入原子が磁気モーメントを持たない場合、すなわち $U/\pi\Gamma < 1$

(Γ は侵入原子位置での virtual bound state の半値巾) の場合には、一般に合理的な近似であることが知られている⁷⁾。今後の議論は絶対零度での電子系のエネルギー変化を Hartree 又は Hartree-Fock 近似で取り扱うので、 H_0 の体系に摂動ポテンシャル V が作用した場合の電子系の状態密度変化 $\Delta\rho(\epsilon)$ の計算には次の一般的な議論が適用出来る。無摂動の体系に $G^0 = (\epsilon - H_0 - iS)^{-1}$ なる Advanced Green's function を定義すると

$$\begin{aligned}\Delta\rho(\epsilon) &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j \left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_j - iS} - \frac{1}{\epsilon - \epsilon_j^0 - iS} \right) \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \ln \det \left(\frac{1}{\epsilon - H_0 - iS} \right) \cdot (\epsilon - H - iS) \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \ln \det (1 - G^0 V) \quad (5-2)\end{aligned}$$

により、 $\Delta\rho(\epsilon)$ を求めることが出来る。ただし ϵ_j 及び ϵ_j^0 はそれぞれハミルトニアン H 及び H_0 の固有値である。(5-2) 式により与えられた $\Delta\rho(\epsilon)$ は摂動ポテンシャル V の種類に依らずに一般的に成立するので、 V に幾何学的或いは結晶学的な対称性を考慮する必要がある場合にはモデル・ハミルトニアンから出発して Dyson 方程式を解く方法よりも便利である(ただし絶対零度の物理量を求める場合に限る)。(5-2) 式の $\Delta\rho(\epsilon)$ から電子系のエネルギー変化 ΔW (one-electron energy) を求めるには、フェルミ・エネルギー ϵ_F の変化及び電子数の保存則(第2章参照)を考慮して

$$\begin{aligned}\Delta W &= 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) \Delta\rho(\epsilon) d\epsilon \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im} \ln \det (1 - G^0 V) d\epsilon \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \arg \det (1 - G^0 V) d\epsilon \quad (5-3)\end{aligned}$$

なる定積分を実行すればよいことになる。 $\arg$ は複素関数 $\det (1 - G^0 V)$ の

偏角を取る意味である。次に(5-3)式を用いて金属結晶中に1個の侵入型溶質原子が存在する場合に ΔW の数値計算を実行する。⁸⁾

以下では侵入型溶質原子の一般的な性質を調べるため、第1に単純立方格子の場合を考える。単純立方格子の結晶構造を持つ物質は自然界には希ではあるが、その bridge-binding 格子間位置 (Fig. 5-1 参照) に固溶した侵入原

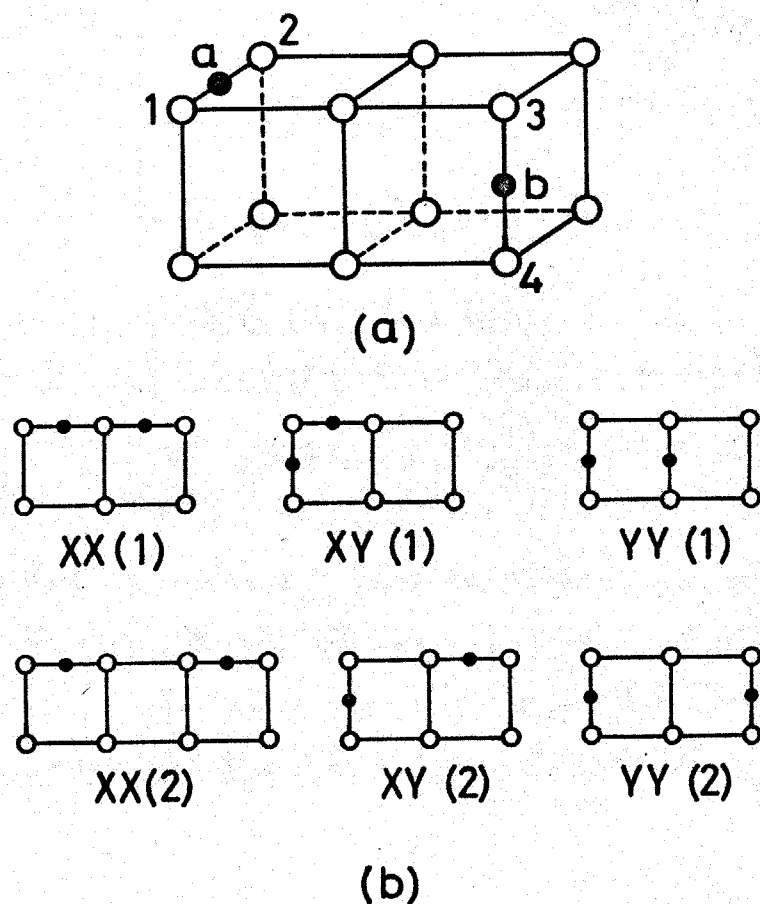


Fig. 5-1. Diagrams illustrating the labeling convention for the binding of interstitial pairs (a) in a simple cubic lattice and the six possible types of binding on the (100) plane (b).

子が2個の最近接母金属原子を持、ているという点で体心立方格子中の八面体格子間位置に固溶した侵入原子の場合に類似している。従って、単純立方格子

中の侵入型溶質原子の性質を詳細に調べておくことは有用であり、又他の文献(固体表面上の吸着原子に関する計算で単純立方格子においてなされた計算; 文献5-2)の結果と比較検討するのに便利である。この格子中の bridge-binding 格子間位置に固溶した侵入原子 $|a\rangle$ は、最近接の母金属原子 $|1\rangle$ 及び $|2\rangle$ の状態に電子のとび移りを許されているので、その行列要素を V_{1a} , V_{a1} , V_{2a} , V_{a2} とすると(5-3)式の $\det(1-G^0V)$ は

$$\det(1-G^0V) = \begin{vmatrix} 1 & -G_{aa}V_{a1} & -G_{aa}V_{a2} \\ -(G_{11}V_{1a} + G_{12}V_{2a}) & 1 & 0 \\ -(G_{21}V_{1a} + G_{22}V_{2a}) & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= 1 - 2V_a^2(G_0 + G_1)G_{aa} \quad (5-4)$$

で与えられる。ただし G_{ij} は母金属格子(d-electron)のグリーン関数で

$$G_{ij} = G_{i-j} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}} / (\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}} - iS) \quad (5-5)$$

により与えられ G_{aa} は $G_{aa} = (\epsilon - \epsilon_a - iS)^{-1}$ (5-6)

で与えられる。(5-4)式の第2式を導くのに hopping potential に対して $V_a = |V_{a1}| = |V_{a2}|$, $V_{1a} = V_{a1}^*$, $V_{2a} = V_{a2}^*$ なる性質を用いた。(5-3)及び(5-4)式により、一個の侵入型溶質原子の導入による電子系のエネルギー変化は

$$\Delta W_s \equiv \Delta W(\text{single}) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln [1 - 2V_a^2(G_0 + G_1) / (\epsilon - \epsilon_a - iS)] d\epsilon, \quad (5-7)$$

により計算することが出来る*)。ここで(5-7)式の ϵ_a は孤立原子の場合の原子準位 ϵ_a^0 と $U\langle n_a \rangle$ だけ差がある、すなわち

$$\epsilon_a = \epsilon_a^0 + U\langle n_a \rangle \approx I + (A - I)\langle n_a \rangle \quad (5-8)$$

であることに注意する必要がある。(5-8)式の I 及び A はそれぞれ気体原子の

*) $\langle n_{a\sigma} \rangle = 0.5$ とした場合の ϵ_a の計算結果を Table 6-1 に示した。
 ϵ_a と d バンドの相対的位置関係を求めるには更に各遷移金属の仕事関数の値が必要である; 4.5 eV(W), 4.2 eV(Mo), 4.6 eV(Cr), 4.4 eV(Fe), 4.1 eV(V).

イオン化及び affinity 準位であり、侵入原子内クーロン積分 U を $U \approx A - I$ と見積もった場合の式である。ただし $\langle n_a \rangle$ は侵入原子軌道にあるスピン当りの電子数である。従って (5-8) 式は気体原子の溶解エネルギー^{*}を計算しているのではなく、単に一電子系のエネルギー変化を計算していることになる。次に (5-7) 式の定積分において bound-state の果す寄与について考える。ここで bound state とは摂動ポテンシャルの影響によってバンドの外側(下側 or 上側)に新たに生じた Sharp なエネルギー準位を意味するので数学的にはグリーン関数の isolated pole から生ずる。すなわち bound state のエネルギーを ϵ_{bs} とすると

$$f(\epsilon_{bs}) = \epsilon_{bs} - \epsilon_a - 2V_a^2 \operatorname{Re}[G_0(\epsilon_{bs}) + G_1(\epsilon_{bs})] = 0 \quad (5-9)$$

によりその位置が決定される。一般にバンドの外側では $G_0^{\operatorname{Re}}(\epsilon)$ 及び $G_1^{\operatorname{Re}}(\epsilon)$ は連続で、単調増加あるいは単調減少な関数^{**}であるから、 $f(\epsilon)$ も同様に連続で、単調増加(バンドの上側)あるいは単調減少(バンドの下側)な関数である。従って (5-9) 式は V_a がある critical な値を越えるとバンドの上及び下側でそれぞれ1つの解を持つことが分かる。bound state の ΔW_s への寄与を調べるために (5-7) 式の ΔW_s を

$$\Delta W_s = \frac{2}{\pi} \left[\int_{-\infty}^{\epsilon_f} \arg(\epsilon - \epsilon_a - iS) d\epsilon - \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \arg(\epsilon - \epsilon_a - 2V_a^2(G_0 + G_1) - iS) d\epsilon \right] \quad (5-10)$$

の形にしておくと便利である。ただし $\ln z = \ln |z| + i \arg z$ を用いた。

今、バンドの下端 ϵ_0 の下側 ϵ_{bs} に bound state が生じているものとする。と (5-10) 式において $(\epsilon_{bs}, \epsilon_0)$ の範囲で積分は打ち消し合わず、 ΔW_s に対して単位エネルギー当り π の寄与をする (Fig. 5-2 参照)。従って ΔW_s は

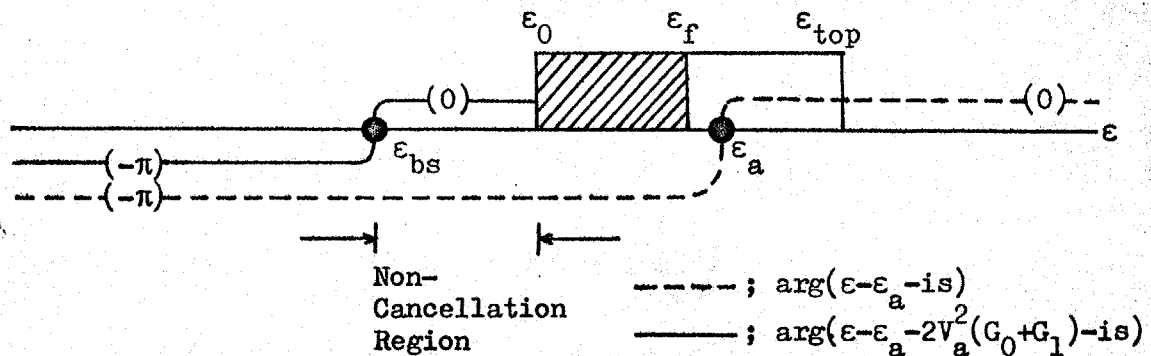
$$\Delta W_s = 2(\epsilon_{bs} - \epsilon_0) - \frac{2}{\pi} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_f} \arg \left\{ 1 - \frac{2V_a^2(G_0 + G_1)}{\epsilon - \epsilon_a - iS} \right\} d\epsilon, \quad (5-11)$$

の形に表現することが出来る。次に (5-11) 式において $V_a \gg W_b$ (d -bandwidth) の場合の ΔW_s の漸近形を求める。 $V_a \gg W_b$ の場合 $|\epsilon_{bs}| \gg W_b$ となるので、

$G_0^{\operatorname{Re}}(\epsilon_{bs}) + G_1^{\operatorname{Re}}(\epsilon_{bs}) \approx 1/\epsilon_{bs}$ となる。これを (5-9) 式に代入して ϵ_{bs} を求める

* 溶解エネルギーの計算には、(5-8) 式で電子間相互作用エネルギーが2度分加えられているので一度分のみ減ずる必要がある。

** $G_0^{\operatorname{Re}}(\epsilon)$ 及び $G_1^{\operatorname{Re}}(\epsilon)$ はそれぞれ $G_0^{\operatorname{Im}}(\epsilon)$ 及び $G_1^{\operatorname{Im}}(\epsilon)$ のヒルベルト変換であることに注意すると直ちに理解される。又 $G_0^{\operatorname{Re}}(\pm\infty) = G_1^{\operatorname{Re}}(\pm\infty) = 0$ である。



Schematic Diagram for $\arg(\epsilon - \epsilon_a - is)$ and $\arg(\epsilon - \epsilon_a - 2V_a^2(G_0 + G_1) - is)$

Fig. 5-2

と

$$\epsilon_{bs} = \frac{\epsilon_a - \sqrt{\epsilon_a^2 + 8V_a^2}}{2} \approx -\sqrt{2} V_a \quad (5-12).$$

が得られるので $\Delta W_s \approx -2\sqrt{2} V_a$ となる。ここで ΔW_s として母金属格子の d バンド中の値に依らない値が得られているが、これは $V_a \gg W_b$ の場合には d バンドは本質的に一本のエネルギーレベルとしての役割を果たしているに過ぎないことを示している。

次に遷移金属中の侵入型格子間位置に固溶した gas atom に対する V_a の評価の仕方について考える。固体表面上に吸着した gas-atom の V_a に対しては、種種の方法（例えば吸着エネルギーの実測値等）により V_a を評価することが可能であるが、bulk 中の侵入型溶質原子の場合にはこれが困難である。ここでは V_a を簡単な計算により評価する。すなわち、母金属格子ならびに侵入原子の atomic orbital をそれぞれ $\psi_i(r) = (2\alpha_i/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha_i |\vec{r} - \vec{R}_i|^2)$, $\psi_a(r) = (2\alpha_a/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha_a |\vec{r} - \vec{R}_a|^2)$ なる Gaussian で近似する。⁹⁾ α_a は気体原子の基底エネルギーを最小にするように決定する。例えば侵入原子として H 原子を仮定すると、

$$E(\alpha_a) = \int \psi_a^*(r) H \psi_a(r) d^3r$$

$$= \int \psi_a^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right\} \psi_a(r) d^3r \quad (5-13)$$

であるので、 $\frac{\partial}{\partial \alpha_0} E(\alpha_0) = 0$ より α_0 を決定することが可能である。 ∇^2 を極座標表示すると

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (5-14)$$

であるので、これより $\nabla^2 \varphi_a(r)$ を計算すると

$$\nabla^2 \varphi_a(r) = -2\alpha_0 \left(\frac{2\alpha_0}{\pi} \right)^{3/4} (3 - 2\alpha_0 r^2) \exp(-\alpha_0 r^2) \quad (5-15)$$

が得られる。従って

$$E(\alpha_0) = \left(\frac{2\alpha_0}{\pi} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^\infty \left\{ \frac{\alpha_0 \hbar^2}{m} (3 - 2\alpha_0 r^2) r^2 - e^2 r \right\} e^{-2\alpha_0 r^2} dr, \quad (5-16)$$

を計算すれば良いことになる。ここで次の積分公式

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \quad (5-17)$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (5-18)$$

を用いると

$$E(\alpha_0) = 2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left[\frac{3\hbar^2}{4m} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \alpha_0 - e^2 \sqrt{\alpha_0} \right] \quad (5-19)$$

が得られる。従って $\frac{\partial}{\partial \alpha_0} E(\alpha_0) = 0$ より $\alpha_0 = (8/9\pi) a_0^{-2}$, ただし a_0 は Bohr 半径で $a_0 = \hbar^2 / me^2$ で与えられる。ここで得られた α_0 を再び (5-19) 式に代入すると $E(\min) = (8/3\pi) \cdot (-e^2 / 2a_0)$ が得られる。又 $\alpha_0 = \chi a_0^{-2}$ と置いた場合の $E(\chi)$ のグラフを Fig 5.3 に示した。ここで $E(\chi)$ の単位は Rydberg 単位であるので真の E_0 は -1.0 の値を取る。次に α_0 は母金属格子の構成原子の大きさを表わすパラメーターと考えることが出来るので、侵入型溶質原子との相対的な大きさを考えることにより、 α_0 を決定することが可能である (Fig. 5-4 参照)。簡単のため、以下では侵入型溶質原子による effective な不純物ポテンシャルを screened Coulomb 型¹⁰⁾

$$v(r) = Z^* e^2 \cdot \exp(-qr) / r \quad (5-20)$$

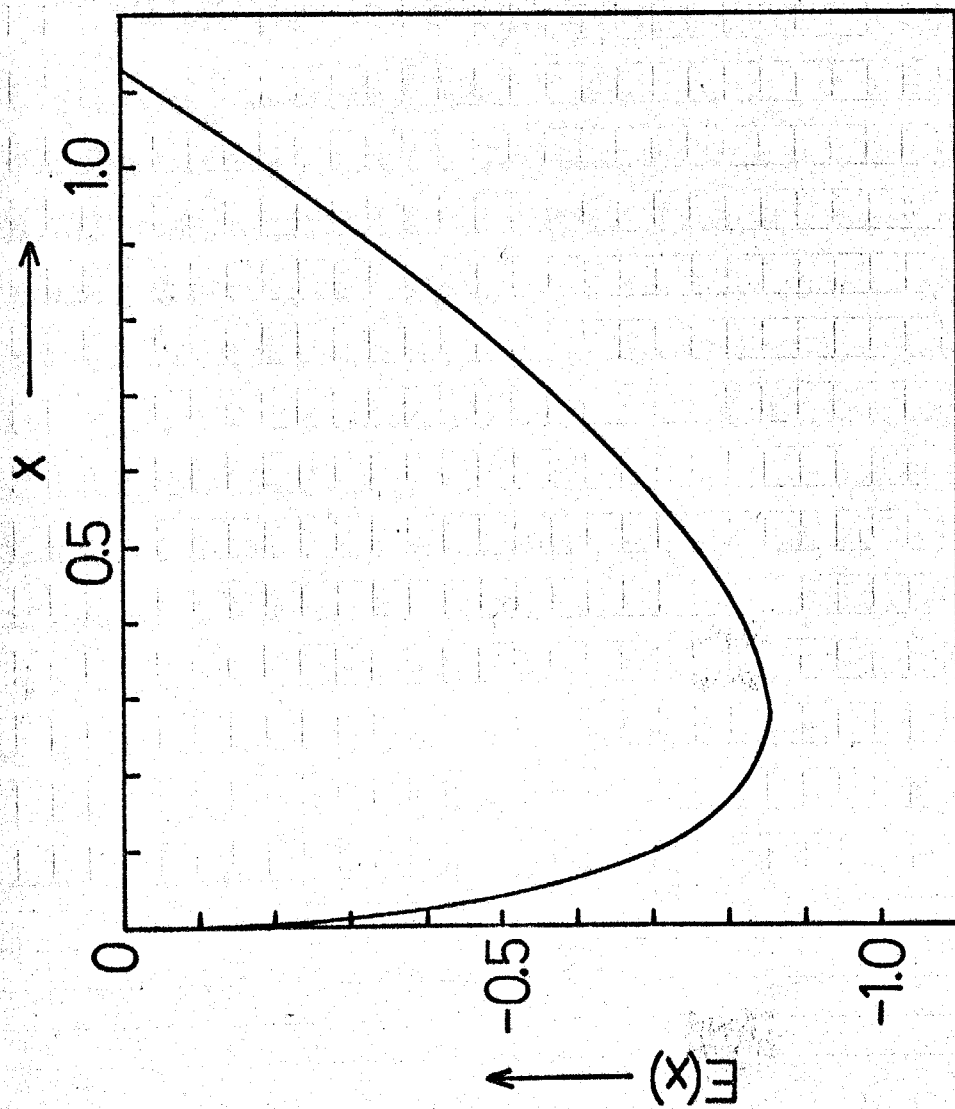


Fig. 5-3

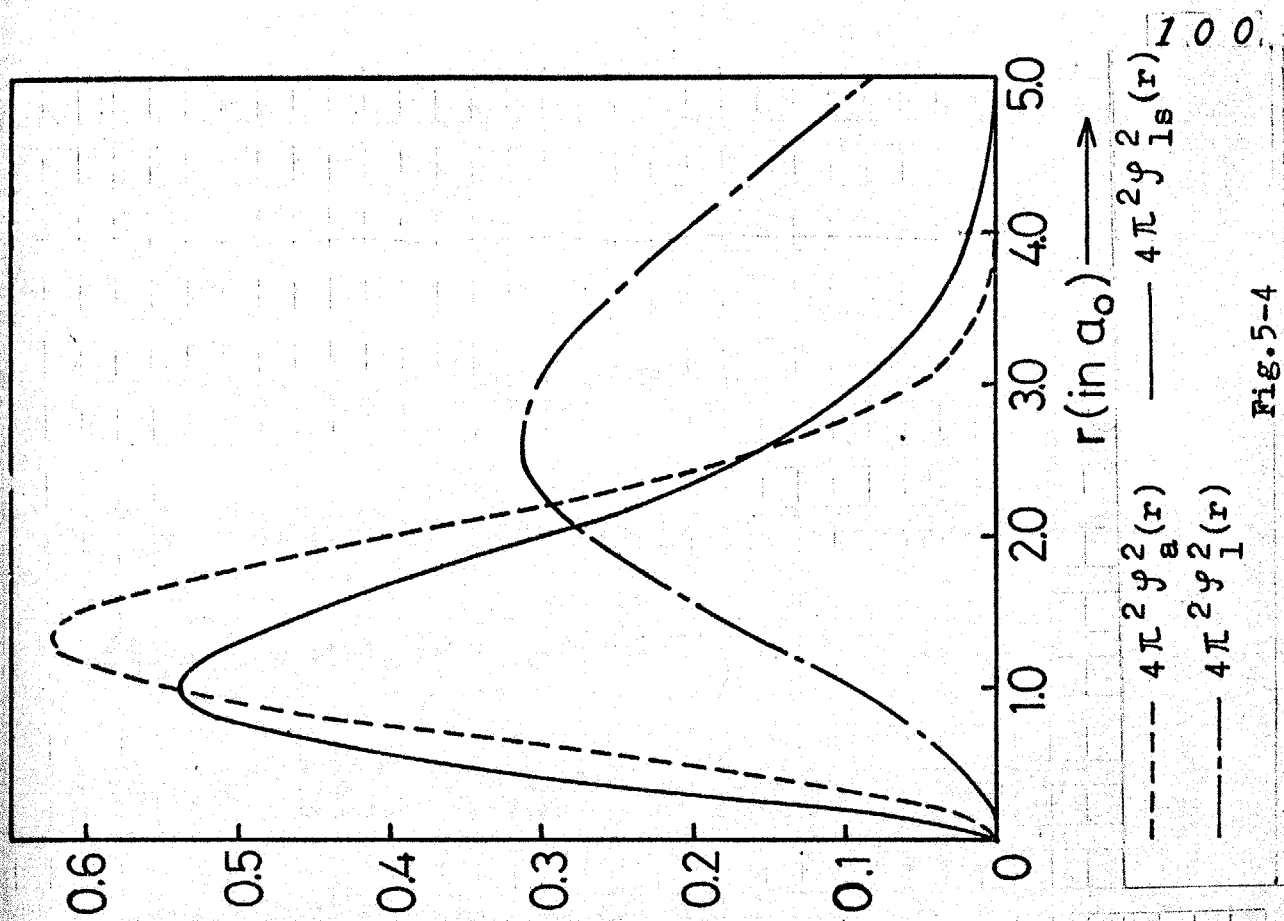


Fig. 5-4

に取ることにより、その行列要素 (hopping potential) を解析的に求めることができる；

$$V_{ai} = \langle a | v(r) | i \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{4\alpha_0\alpha_i}{\pi^2} \right)^{3/4} Z^* e^2 \int e^{-\alpha_0 r^2} \frac{e^{-qr}}{r} e^{-\alpha_i |\vec{r} - \vec{R}_{ai}|^2} d^3r \\ &= \left(\frac{4\alpha_0\alpha_i}{\pi^2} \right)^{3/4} 2\pi Z^* e^2 \int_0^\infty \int_0^\pi r \sin\theta \exp\{-qr - \alpha_0 r^2 - \alpha_i r^2 + 2\alpha_i R_{ai} r \cos\theta - \alpha_i R_{ai}^2\} d\theta dr \\ &= \left(\frac{4\alpha_0\alpha_i}{\pi^2} \right)^{3/4} 2\pi Z^* e^2 e^{-\alpha_i R_{ai}^2} \int_0^\infty r e^{-(q + \alpha_0 + \alpha_i)r^2} \int_{-1}^1 e^{2\alpha_i R_{ai} r x} dx dr \\ &= \left(4\alpha_0\alpha_i/\pi^2 \right)^{3/4} \frac{\pi Z^* e^2}{\alpha_i R_{ai}} \cdot \frac{\exp(-\alpha_i R_{ai}^2)}{(\alpha_0 + \alpha_i)^{1/2}} \left[\exp\left\{ \frac{(q - Z\alpha_i R_{ai})^2}{4(\alpha_0 + \alpha_i)} \right\} \cdot \text{Erfc}\left\{ \frac{q - Z\alpha_i R_{ai}}{2(\alpha_0 + \alpha_i)^{1/2}} \right\} \right. \\ &\quad \left. - \exp\left\{ \frac{(q + Z\alpha_i R_{ai})^2}{4(\alpha_0 + \alpha_i)} \right\} \cdot \text{Erfc}\left\{ \frac{q + Z\alpha_i R_{ai}}{2(\alpha_0 + \alpha_i)^{1/2}} \right\} \right], \quad (5-21) \end{aligned}$$

但し $\text{Erfc}(x)$ は Gauss の誤差関数^{*} である。(5-21) 式より、数種類の遷移金属中に固溶した H 原子に対する $V_a = |V_{ai}|$ を Table 5-2 に示した。この場合の計算には $\alpha_i/\alpha_0 = 0.25$ 、すなわち母金属原子の r.m.s. サイズが侵入型溶質原子のそれの 2 倍とした。又、 Z^* 、及び q はそれぞれ 1.0 及び $1.0\alpha_0^{-1}$ とした。したがって、ここで得られたパラメータ V_a の値は Order-Estimation にすぎない。Table 5-2 に示した V_a の値はほとんど、固体表面上に吸着した気体原子に対する V_a の値と同じ Order を示しているが、これは気体原子と母金属原子間の距離を両者について比較すると理解することが出来る。¹¹⁾

以上求めた V_a を用いると、(5-8) 式の ε_a により (5-11) 式より ΔW_s を計算することが出来る。ここで母金属格子中の d バンドに対するグリーン関数 G_0 及び G_1 が必要となるが、ここでは最近接格子間のみ相互作用を持つ場合の TBA を用いる。この場合の TBA では、グリーン関数 G_{lmn} は

$$G_{lmn} = G_{lmn}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\cos lx \cdot \cos my \cdot \cos nz}{\varepsilon - \cos x - \cos y - \cos z} \quad (5-22)$$

*)

$$\text{Erfc}(x) = \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$$

Table 5-2. Calculated V_a from (5-21) for the interstitial (hydrogen like) solute atom located at the octahedral site of the bcc lattice.

Elements	V	α -Fe	Nb	Mo	W
Crystal Structure	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc
Lattice Parameter (Å)	3.028	2.866	3.301	3.147	3.165
ϵ_d (d-bandwidth; eV)	6.664 ^d	6.0 ^c	9.2 ^b	9.2 ^a	10.5 ^a
ϵ_a (no lattice distortion; eV)	2.205	2.335	2.001	2.009	2.107
ϵ_a ($\delta a/a_0 = 0.5^*$; eV)	1.127	1.275	0.895	1.020	1.003

The change in the atomic distance (host metal) divided by the undistorted atomic distance is 0.5.

-) Mattheiss L.F., Phys. Rev. 139A, (1965) 1893
-) Mattheiss L.F., Phys. Rev. B1, (1970) 373
-) Wood J.H., Phys. Rev. 126, (1962) 517
-) Mattheiss L.F., Phys. Rev. 134A, (1964) 192

により定義される。ただし、エネルギーの単位はバンド中の $1/6$ 、すなわち $2T$ (Tは母金属格子のとび移り積分) である。 G_{000} は Joyce⁽²⁾ により、解析的に

$$G_{000} = \int K(k_+) K(k_-) \quad (5-23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} f = (2/\pi^2 \epsilon) (4 - 3x_1)^{1/2} (1 - x_1)^{-1} \\ k_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{4} x_2 (4 - x_2)^{1/2} - \frac{1}{4} (2 - x_2) (1 - x_2)^{1/2} \\ x_1 = (1/2 \epsilon^2) [\epsilon^2 + 3 - (\epsilon^2 - 9)^{1/2} (\epsilon^2 - 1)^{1/2}] \\ x_2 = x_1 / (x_1 - 1) = \frac{1}{2} [-\epsilon^2 + 5 + (\epsilon^2 - 9)^{1/2} (\epsilon^2 - 1)^{1/2}] \end{array} \right. \quad (5-24)$$

と求まっているので、次に $G_{100}(\epsilon)$ について考える。(5-22) 式より

$$G_{100} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi dx \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\cos x}{\varepsilon - \cos x - \cos y - \cos z} \quad (5-25)$$

であるので、積分公式

$$\int_0^\pi \frac{\cos \alpha x}{a + b \cos x} dx = \frac{\pi}{\sqrt{a^2 - b^2}} \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2} - a}{b} \right)^\alpha \quad (5-26)$$

を用いると

$$\begin{aligned} G_{100} &= \frac{-1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \left(1 - \frac{\varepsilon - \cos y - \cos z}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}} \right) \\ &= -\frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz + \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\varepsilon - \cos y - \cos z}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}} \\ &= -1 + 3G_0 - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\varepsilon - \cos y - \cos z}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}} - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\varepsilon - \cos y - \cos z}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}} \end{aligned} \quad (5-27)$$

が得られる。ここで更に $G_{100} = G_{010} = G_{001}$, すなわち (5-26) 式で $\alpha = 0$ と置いた公式を用いると

$$G_{100} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\cos y}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi dy \int_0^\pi dz \frac{\cos z}{\sqrt{(\varepsilon - \cos y - \cos z)^2 - 1}}$$

であるので (5-27) 式より

$$\begin{aligned} G_{100} &= -1 + \varepsilon G_0 - G_{100} - G_{100} \quad \text{を得る。従って} \\ G_{100} &= \frac{\varepsilon}{3} G_0 - \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (5-28)$$

が得られる。(5-23) 及び (5-28) 式の G_0 及び G_1 を用いて (5-11) 式により

ΔW_s の計算を行な、た結果を Fig. 5-5 及び Fig. 5-6 に示す。

Fig. 5-5 及び Fig. 5-6 に示した曲線は、両者共に正のピークを持つことや目立った Substructure を持つことはないが、これは計算に侵入型溶質原子と母金属原子との間に共有結合性 (電子の hopping) のみを取り入れて、Short-range のイオン・コア間相互作用を取り入れていないためである。更に ΔW_s には $\varepsilon_f = \varepsilon_a$ の場合に最小値を取る傾向が存在するが、これは侵入型溶質原子

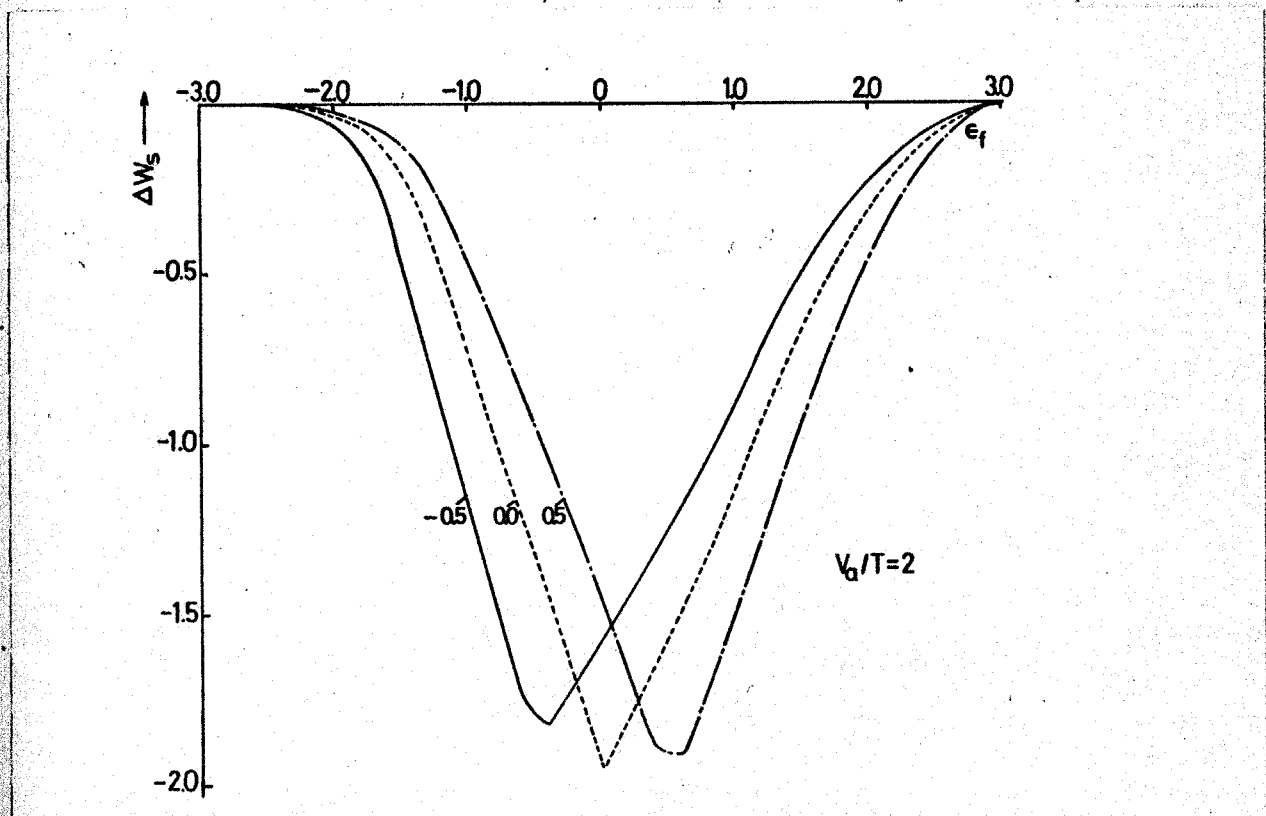


Fig.5-5 ΔW_s for the bridge-binding site of the simple cubic lattice; $\epsilon_a = -0.5, 0.0$, and 0.5 .

の形成する virtual-level の下半分が占有され、上半分が非占有になっていることに起因する。バンドの上又は下側に bound state が生ずると ΔW_s は band edge でゼロの値を示さなくなるが、Fig.5-6の $\epsilon_a = 0.5$ の場合にはこの性質が現われている。bound-state の生ずる臨界的な V_a の値は(5-9)式において $\epsilon_{bs} = \epsilon_0$ or ϵ_{top} と置いて V_a の解を求めることにより得られるが、それらの数値解を Table 5-3 に示した。比較のために、置換型溶質原子の場合に bound-state の生ずる臨界的な不純物ポテンシャルの値 V_0 を求めると $1 - V_0 G_0^R(\epsilon_0) = 0$ より $V_0 = -1.978$, $1 - V_0 G_0^R(\epsilon_{top}) = 0$ より $V_0 = 1.978$ である。

侵入型溶質原子と母金属原子間の共有結合性をより詳細に調べるために、次に1個の侵入型溶質原子が母金属格子中に導入された場合において、site-diagonal なグリーン関数を求めておくことにする。ここでも第2章と同様

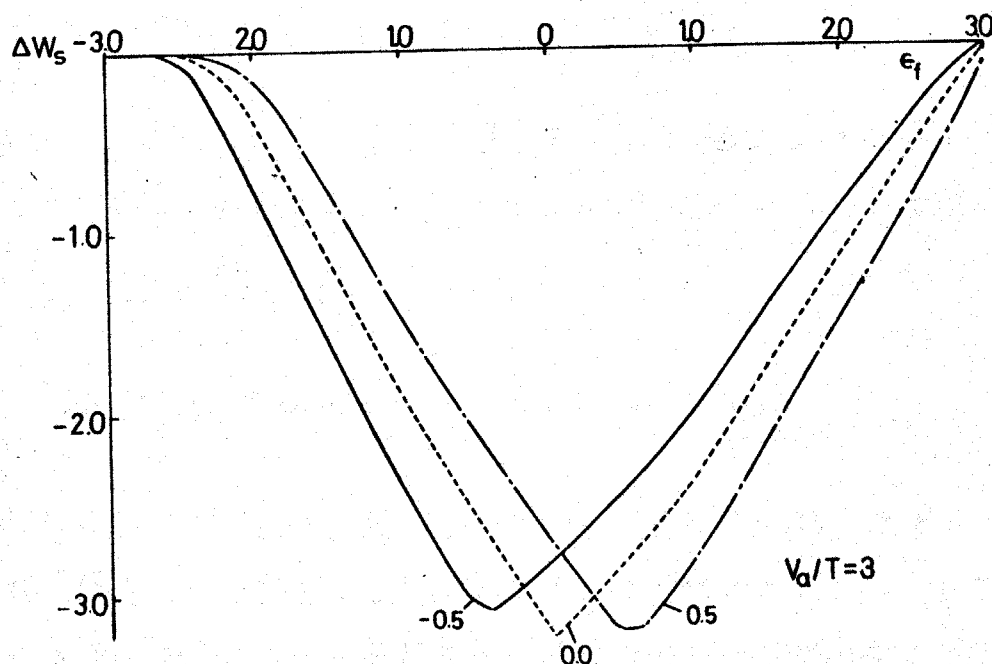


Fig.5-6 ΔW_s for the bridge-binding site of the simple cubic lattice; $\epsilon_a = -0.5, 0.0$, and 0.5 . The curves indicate the relative insensitivity of ΔW_s to changes in ϵ_a .

Table 5-3 Critical Values of V_a for Occurrence of the Bound States(single solute atom)

ϵ_a	-0.5	0.0	0.5
V_a (above the band)	1.61	1.49	1.36
V_a (below the band)	1.92	2.11	2.27

Energy unit is one-sixth of the bandwidth

$$G = (\epsilon - H - iS)^{-1} = (\epsilon - H_0 - iS)^{-1} + (\epsilon - H_0 - iS)^{-1} V G \quad (5-29)$$

なる Dyson 方程式を解くことにより解を求める。(5-29)式と Fig.5-1 より

$$G_{ii} = G_{ii} + (G_{ii} V_{ia} + G_{iz} V_{za}) G_{ai} \quad (5-30)$$

$$\mathcal{G}_{ai} = G_{aa} (V_{ai} \mathcal{G}_{ii} + V_{az} \mathcal{G}_{zi}) \quad (5-31)$$

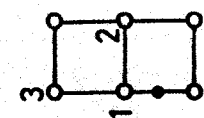
$$\mathcal{G}_{aa} = G_{aa} (1 + V_{ai} \mathcal{G}_{ia} + V_{az} \mathcal{G}_{za}) \quad (5-32)$$

が得られる。ここで侵入原子軌道はすべての母金属格子の原子軌道に直交するとした。連立方程式 (5-30), (5-31), 及び (5-32) 式は容易に解くことが出来る。

$$\mathcal{G}_{aa} = [\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1) - iS]^{-1} \quad (5-33)$$

$$\mathcal{G}_{ii} = G_{ii} + \mathcal{G}_{aa} V_a^2 (G_{ii} + G_{iz})(G_{ii} + G_{zi}) \quad (5-34)$$

が得られる。(5-33), 及び (5-34) 式によって各格子位置での Local な状態密度を計算した結果を Fig. 5-7 及び Fig. 5-8 に示した。Fig. 5-7 の $\rho_{aa}(\varepsilon)$ 曲線及び Fig. 5-8 の $\rho_i(\varepsilon)$ 曲線において二つのピークが観測されるが、この場合の下側及び上側のピークはそれぞれ結合軌道 (bonding-orbital) 及び反結合軌道 (antibonding-orbital) に対応していると考えることが出来る。特に Fig. 5-8 において重要なことは、 $\rho_i(\varepsilon)$ には結合軌道及び反結合軌道に由来する二つのピークが存在するが、 $\rho_2(\varepsilon)$ 及び $\rho_3(\varepsilon)$ にはこれらに対応する二つのピークが存在しないことである。このことは侵入型溶質原子 a と格子点 2 及び 3 或るいはれ以遠の格子点に存在する母金属原子の間の化学結合性が弱いことを示している。もちろん化学結合性が全々存在しないことはない (Fig. 5-9 及び Fig. 5-10 参照) が侵入原子 a とその最近接母金属原子 1 の間に強い結合ボンドが存在していることを示しているものと思われる。(この事実は侵入型合金に古典的化學結合論の適用を許すことになるように思われる。)



$$V_d/T=2$$

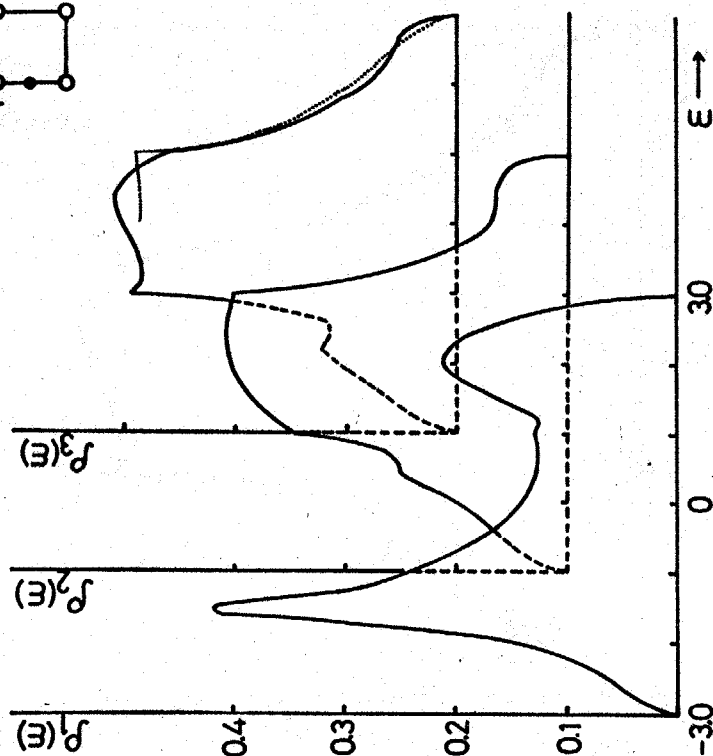


Fig.5-8 Local density of states for the host metal atoms neighbouring the interstitial solute atom.

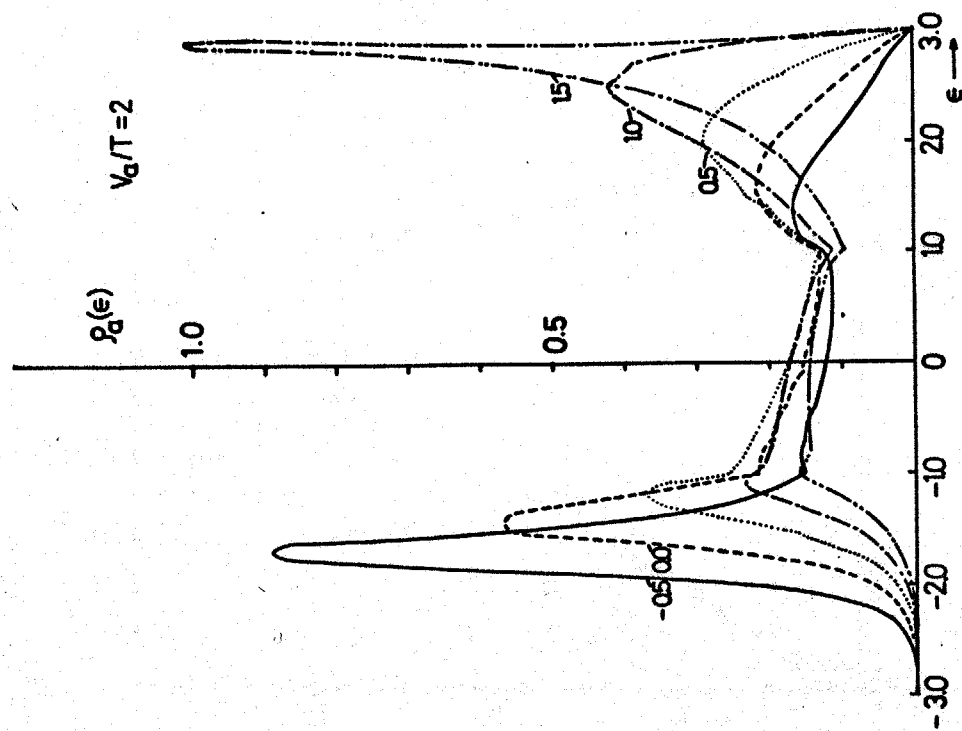


Fig.5-7 Local density of states curves at the interstitial atom sites. $\epsilon_a = -0.5, 0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5 .

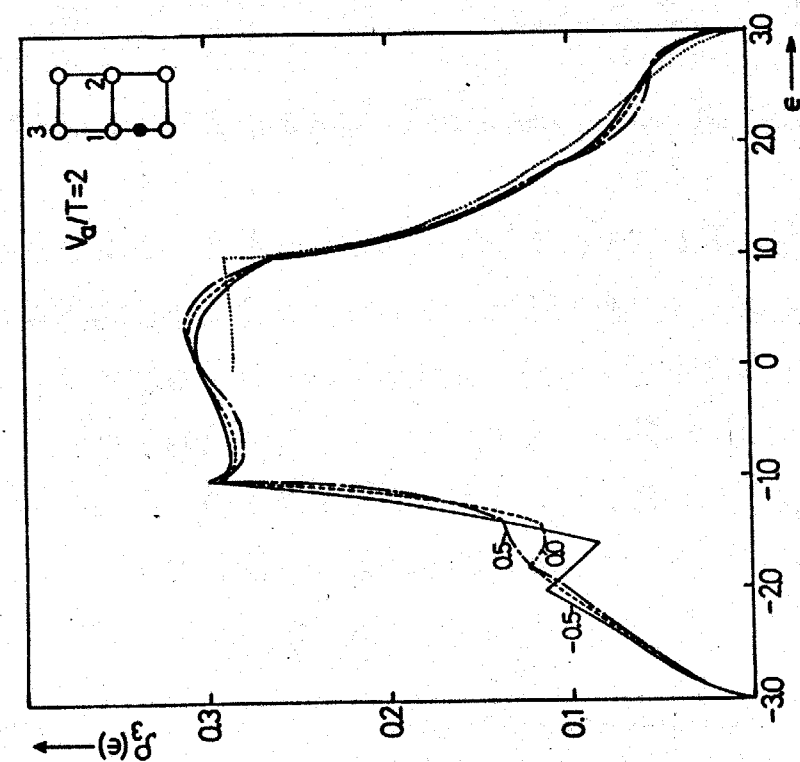


Fig.5-10 Local density of states for the host metal site, $\rho_3(\epsilon)$. $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5

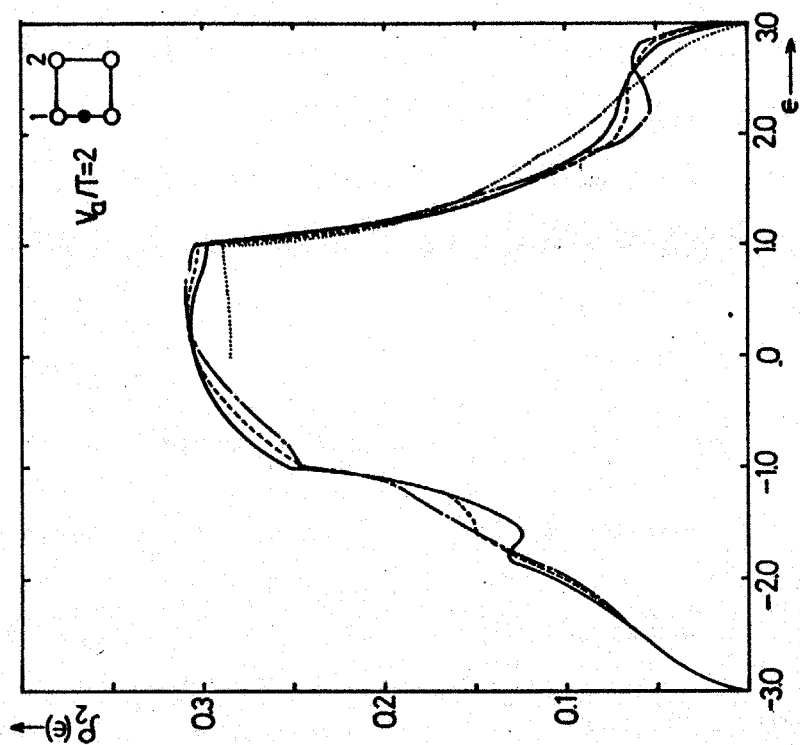


Fig.5-9 Local density of states for the host metal site, $\rho_2(\epsilon)$. $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

5-2 侵入型溶質原子間相互作用の一般的性質

遷移金属中の侵入型格子間位置に固溶した気体原子間の相互作用の一般的性質を調べるのに、ここでもまず単純立方格子の bridge-binding 格子間位置に固溶した溶質原子間の相互作用について調べることにする (Fig.5-1 参照)。侵入型格子間位置 R_a 及び R_b に固溶した2個の溶質原子の場合、 $\det(1-G^0V)$ は

$$\det(1-G^0V) = \begin{vmatrix} 1 & -G_{aa}V_{a1} & -G_{aa}V_{a2} & 0 & 0 & 0 \\ -(G_{11}V_{1a}+G_{12}V_{2a}) & 1 & 0 & -(G_{13}V_{3b}+G_{14}V_{4b}) & 0 & 0 \\ -(G_{21}V_{1a}+G_{22}V_{2a}) & 0 & 1 & -(G_{23}V_{3b}+G_{24}V_{4b}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -G_{bb}V_{b3} & -G_{bb}V_{b4} \\ -(G_{31}V_{1a}+G_{32}V_{2a}) & 0 & 0 & -(G_{33}V_{3b}+G_{34}V_{4b}) & 1 & 0 \\ -(G_{41}V_{1a}+G_{42}V_{2a}) & 0 & 0 & -(G_{43}V_{3b}+G_{44}V_{4b}) & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= [1-2V_a^2(G_0+G_1)G_{aa}]\{1-2V_b^2(G_0+G_1)G_{bb}\}-V_a^2V_b^2G_{aa}G_{bb}(G_{13}+G_{14}+G_{23}+G_{24})^2 \quad (5-35)$$

によって与えられることがわかる。ここで求めた式は侵入原子軌道(a)にある電子がその最近接格子点1あるいは2の原子軌道にとび移り他の侵入原子(b)の最近接格子点3あるいは4の原子軌道を経由して侵入原子軌道(b)に入ることが出来、又この逆経路を経て最初の侵入原子軌道(a)にとび移ることが出来ることを示している。格子間位置 R_a 及び R_b に存在する2つの溶質原子間の相互作用は、このような電子の散乱過程により生じているが、この相互作用のエネルギー ΔW_{pair} は (5-35) 式より $\det(1-G^0V)$ が

$$\det(1-G^0V) = [1-2V_a^2(G_0+G_1)G_{aa}]^2 - V_a^4 G_{aa}^2 (G_{13}+G_{14}+G_{23}+G_{24})^2$$

$$= \{1 - ZV_a^2(G_0 + G_1)G_{aa}\}^2 \left[1 - \frac{V_a^4(G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2}{\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1)\}^2} \right] \quad (5-36)$$

の形に表現出来ることから(5-3)式を用いると

$$\Delta W_{\text{pair}} = -\frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln \left[1 - \frac{V_a^4(G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2}{\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1)\}^2} \right] d\epsilon \quad (5-37a)$$

$$\cong \frac{Z}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \frac{V_a^4(G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2}{\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1)\}^2} d\epsilon \quad (5-37b)$$

の形に求めることが出来る。ここで注意すべきことは(5-36)式と(5-37)式の ϵ_a の値の持つ意味である。すなわち(5-36)式の ϵ_a は溶質原子間の相互作用の結果、孤立の溶質原子が持つ ϵ_a の値と異なっている^{*}が、(5-37)式ではこの ϵ_a は再び孤立の溶質原子の持つ ϵ_a になるということである。これは(5-37)式で ϵ_a の相互作用に基づく変化分 $\delta\epsilon_a$ の定積分に与える寄与が電子間相互作用項の差し引き分と打ち消し合ってしまうためである。この種の打ち消し合いは Hartree 近似或るいは Hartree-Fock 近似に特有の性質であり^(13,14)、第二章での置換型溶質原子間相互作用の問題で生じた打ち消し合いと本質的に同一のものである。(5-37b)式は(5-37a)式の漸近形を与えた式ではあるが、 $|V_a^4(G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2 G_{aa}^2|$ が1よりと十分小さい場合には、比較的近距離の溶質原子対に対してと定量的に正しいエネルギー値を与えるので有用な式である。他方、更にここで(5-37b)式の表式は Anderson ハミルトニアンにより計算した磁性不純物原子間相互作用⁽¹⁵⁾ や固体表面での吸着原子間相互作用の式⁽¹⁶⁾ と類似点があることが分かるが、ここでの取り扱いは侵入型溶質原子位置の geometry を考慮しているという点でより一般的な取り扱いと言える。

次に侵入型溶質原子間相互作用に対する bound state の寄与を調べる。この目的のために(5-37b)式を次の形に

$$\Delta W_{\text{pair}} = -(Z/\pi) \int_{-\infty}^{\epsilon_f} [\arg\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1 + G_s/Z) - iS\} + \arg\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1 - G_s/Z) - iS\} - Z\arg\{\epsilon - \epsilon_a - ZV_a^2(G_0 + G_1) - iS\}] d\epsilon \quad (5-38)$$

* 両者に対して等しい ϵ_a を考えると total screening charge を与える式において $\arg\{[1 - ZV_a^2(G_0 + G_1)G_{aa}]^2 - V_a^4 G_{aa}^2 (G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2\}_{\epsilon_f}$ なる量と $Z\arg[1 - ZV_a^2(G_0 + G_1)G_{aa}]_{\epsilon_f}$ なる量を等しくすることは不可能になってしまう。

分離して表現しておく。ただし $G_s = G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24}$ の意味である。一般に $G_{ij}^{\text{Re}}(\pm\infty) = 0$ であるので、 ε が lower band edge (ε_0) よりも十分低エネルギー側に存在する場合には、(5-38) 式の3種の $\arg\{\dots\}$ は共にそれぞれ $-\pi$ の値を取る。従って、これらの領域ではそれぞれの $\arg\{\dots\}$ の定積分への寄与は互いに打ち消し合ってしまうので ΔW_{pair} への寄与はゼロになることが理解出来る。しかし、 V_a がある臨界的な値を超えると $\{\dots\}$ の実部が ε_0 の低エネルギー側で正になる領域が出現して来るために、各 $\arg\{\dots\}$ の定積分への寄与は打ち消し合わなくなる。この場合の bound state の ΔW_{pair} への寄与は

$$-2[(\varepsilon_0 - \varepsilon_{bs}^+) + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{bs}^-) - 2(\varepsilon_0 - \varepsilon_{bs})] \quad (5-39)$$

であることが1個の溶質原子の場合と同様の考え方 (Fig.5-2) から導かれる。ただしフェルミエネルギー ε_f は band 内 (バンドの下端から上端の間) に存在するとした。又、 $\varepsilon_{bs}^{(\pm)}$ は

$$\varepsilon_{bs}^{(\pm)} - \varepsilon_a - 2V_a^2(G_0 + G_1 + (\pm)G_s/2)_{\varepsilon_{bs}^{(\pm)}} = 0 \quad (5-40)$$

の解 ($\varepsilon_{bs}^{(\pm)} < \varepsilon_0$) である。従って、bound state の寄与を考慮に入れた場合の侵入型溶質原子間相互作用エネルギー ΔW_{pair} は

$$\Delta W_{\text{pair}} = 2(\varepsilon_{bs}^+ + \varepsilon_{bs}^- - 2\varepsilon_{bs}) + \frac{2}{\pi} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \arg\{1 - V_a^2 G_s^2 / [\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2(G_0 + G_1)]^2\} d\varepsilon \quad (5-41)$$

の形に表現することが出来る。ここで ε_{bs}^+ , ε_{bs}^- , 及び ε_{bs} の中でその解が ε_0 よりも低エネルギー側に存在しない場合にはその解を ε_0 とするものとする。特に例えば $\varepsilon_a = -0.5$ の場合に臨界的な V_a の値を求めると、それぞれ ε_{bs}^+ , ε_{bs} , 及び ε_{bs}^- に対して $V_a = 2.95, 1.61$ 及び 1.23 が得られるので $\varepsilon_{bs}^- \rightarrow \varepsilon_{bs} \rightarrow \varepsilon_{bs}^+$ の順に bound state が出現していくことが分かる。次に $V_a \gg W_b$ の場合に (5-41) 式の解析的な表現を求めておく。第2項の定積分項 I_p は容易に

$$I_p = -\frac{2}{\pi} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \arg\{1 - G_s^2 / 4(G_0 + G_1)^2\} d\varepsilon \quad (5-42)$$

と求めることが出来る。第1項の bound-state 項を解析するためには ε_0 の低エネルギー側で $\text{Re} \cdot G_{ij}(\varepsilon)$ をモーメント展開しておくことが便利である。すなわち

$$\text{Re} \cdot G_{ij}(\varepsilon) \sim \frac{1}{\varepsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \mu_{ij}(n) / \varepsilon^n, \quad \mu_{ij}(n) = \frac{1}{\pi} \int_{\varepsilon_0}^{\text{top}} (\varepsilon')^n \text{Im} G_{ij}(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (5-43)$$

なる展開を考え^{*}、 $\mu_s(n) = \mu_{13}(n) + \mu_{14}(n) + \mu_{23}(n) + \mu_{24}(n)$ と置くと $\mu_s(0) \neq 0$ の場合

$$Z(\varepsilon_{bs}^+ + \varepsilon_{bs}^- - 2\varepsilon_{bs}) \approx -ZV_a \{ [Z + \mu_s(0)]^{1/2} + [Z - \mu_s(0)]^{1/2} - 2\sqrt{Z} \} \quad (5-44)$$

が得られる。 $\mu_s(0) = 0$ の場合には bound-state 項として $\mu_s(1)$ に関連した項が現われるが、この第1次項は打ち消し合ってしまうため第2次項から現われることになる。しかしこの2次項は $1/V_a$ に比例するので、 $\mu_s(0) = 0$ の場合には $\Delta W_{\text{pair}} \approx I_p + 0(\mu_s^2(1)/V_a)$ が得られる。

次に ΔW_{pair} の一般的な性質として $\varepsilon_f \rightarrow +\infty$ の極限で $\Delta W_{\text{pair}} = 0$ になることが考えられる。これは、現在考えている体系の摂動ポテンシャルが純粋に off-diagonal 成分のみであるので、 $\text{Tr} H_0 = \text{Tr} H$ が成立することに由来している。以上調べてきた侵入型溶質原子に関する ΔW_s や ΔW_{pair} の一般的な性質は実際の数値計算を check する場合に有用であるので Table 5-4 にまとめて示しておく。

実際の数値計算はパラメーター $V_a/ZT = 1 \sim 2$ の範囲内で単純立方格子中の (100) 面上の侵入型溶質原子対について行なった。 ε_a のパラメーター範囲はバンド中央範囲 (-0.5 ~ 0.5) に取ってあるが、これは half-filled 付近の ε_f (d 電子数が5個程度の遷移金属) に対しては電氣的にはほとんど中性な侵入型溶質原子^{**}を想定していることになる。特に Fig. 5-1 に定義した相互作用、 $XY(1), XY(2), XX(1), XX(2), YY(1)$ 及び $YY(2)$ に対する計算結果を Fig. 5-11 ~ Fig. 5-17 に示した。又、これらの計算で必要になる無摂動グリーン関数、 $G_s^{(+)} = G_0 + G_1 + (-) G_s/Z$ の解析性を Table 5-5 に示した。^(17,18)

以上に示した計算結果により、 ΔW_{pair} の ε_a 依存性は一般に弱く^{***}、特に

*) TBA では例えば $\mu_{ii}(0) = 1$, $\mu_{ii}(1) = \alpha + E_0$, $\mu_{ii}(2) = ZT^2$ である。 Z は最近接原子数、 $\alpha + E_0$ は“1 中心積分”で band の energy shift を与える量である。

**) 最近の遷移金属中の侵入型溶質原子の electro-migration に関する実験結果 (Ref. 38) は電氣的に中性な侵入型溶質原子を支持するものが少なくない。

ε_a 及び ε_f が band 内で bandedge に近接していない場合には各 ΔW_{pair} 曲線は局所的に $(\varepsilon_f - \varepsilon_a)$ のみによってよく近似されることが分かる。又 Fig. 5-11 及び Fig. 5-12 の XY(I) 型相互作用エネルギーの計算結果はバンド内での ΔW_{pair} の構造は hopping potential V_a の強度に強く依存しないことを示している。各サイトにおける ΔW_{pair} を $|\Delta W_{\text{pair}}|$ の最大値によって特徴付けることにすると、例えば $\langle 100 \rangle$ 方向で ΔW_{pair} の距離依存性はほとんど r^{-3} 則に従っていることが分かる。

以上、簡単なモデルを用いて遷移金属中の侵入型溶質原子間の相互作用に関する一般的性質について調べて来た。この結果、侵入型溶質原子間相互作用のある側面が明らかにされ、又従来良く研究が行なわれている置換型溶質原子間の相互作用との比較が可能となり、た(1)相互作用エネルギーの距離依存性には両者で大きな類似点(r^{-3} 性)が存在する。(2)侵入型溶質原子間の相互作用には置換型の場合に比較して特に溶質原子対の幾何学的位置が重要な役割を演じている; XX(I) 及び YY(I) 型の相互作用の差等。(3)...)。又、ここでの議論は、侵入型溶質原子導入に基づく格子歪やイオン結合性³⁾等³⁾を無視した第1近似の理論に基づいてはいるが、将来この分野の問題をより基本的かつ本質的に理解する上で、出発点になるものと思われる。

Table 5-4. Pair Interaction Energies in Limiting Cases

	$\varepsilon_f \rightarrow +\infty$	$V_a \ll W_b$ (bandwidth)
ΔW_{single}	0	$-2\sqrt{2}V_a$
ΔW_{pair}	0	$I_p + 0(\mu_s^2(1)/V_a)$ $\mu_s(0)=0$ $-2V_a \cdot \left[\{2+\mu_s(0)\}^{1/2} + \{2-\mu_s(0)\}^{1/2} - 2\sqrt{2} \right]$ $\mu_s(0) \neq 0$

*** $V_a \gg W_b$ の場合には ΔW_{pair} に対する ε_a 依存性は全く消える (Table 5-4 参照)。

Table 5-5 Analytic expressions for the Green's functions (G_s^+ and G_s^-)

I	G_s^+	$-\frac{1}{3}(2+\epsilon) + \frac{1}{3}(4+2\epsilon+\epsilon^2)G_0 - \frac{2}{3}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' + \frac{1}{3}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$-\frac{\epsilon}{3} + \frac{1}{3}(2-\epsilon^2)G_0 + \frac{2}{3}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' - \frac{1}{3}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
XX	G_s^+	$-\frac{1}{3}(3+2\epsilon+2\epsilon^2) + \frac{1}{6}(4+2\epsilon+4\epsilon^2+5\epsilon^3)G_0 + \frac{1}{6}(9-40\epsilon-80\epsilon^2+8\epsilon^3+15\epsilon^4)G_0' + \frac{11}{6}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$\frac{1}{3}(1+2\epsilon+2\epsilon^2) + \frac{1}{6}(8+2\epsilon-4\epsilon^2-5\epsilon^3)G_0 - \frac{1}{6}(9-40\epsilon-80\epsilon^2+8\epsilon^3+15\epsilon^4)G_0' - \frac{11}{6}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
1	G_s^+	$-\frac{2}{3} + \frac{1}{12}(17+8\epsilon)G_0 + \frac{1}{6}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' - \frac{1}{12}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$\frac{7}{12}G_0 - \frac{1}{6}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' + \frac{1}{12}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
XY	G_s^+	$-\frac{1}{3}(1+\epsilon) + \frac{1}{24}(18+10\epsilon+8\epsilon^2-\epsilon^3)G_0 - \frac{1}{24}(9+60\epsilon-40\epsilon^2-12\epsilon^3+7\epsilon^4)G_0' - \frac{1}{24}(1-4\epsilon)(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$-\frac{1}{3}(1-\epsilon) + \frac{1}{24}(30+6\epsilon-8\epsilon^2+\epsilon^3)G_0 + \frac{1}{24}(9+60\epsilon-40\epsilon^2-12\epsilon^3+7\epsilon^4)G_0' + \frac{1}{24}(1-4\epsilon)(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
1	G_s^+	$-\frac{2}{3} + \frac{1}{6}(5+4\epsilon)G_0 + \frac{1}{3}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' - \frac{1}{6}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$\frac{7}{6}G_0 - \frac{1}{3}\epsilon(5-\epsilon^2)G_0' + \frac{1}{6}(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
YY	G_s^+	$-\frac{2}{3}\epsilon + \frac{1}{12}(8+2\epsilon+8\epsilon^2-\epsilon^3)G_0 - \frac{1}{12}(9+80\epsilon-40\epsilon^2-16\epsilon^3+7\epsilon^4)G_0' + \frac{1}{12}(4\epsilon+1)(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$
	G_s^-	$-\frac{2}{3}(1-\epsilon) + \frac{1}{12}(16+6\epsilon-8\epsilon^2+\epsilon^3)G_0 + \frac{1}{12}(9+80\epsilon-40\epsilon^2-16\epsilon^3+7\epsilon^4)G_0' - \frac{1}{12}(4\epsilon+1)(9-10\epsilon^2+\epsilon^4)G_0''$

G_0' and G_0'' are also expressed in terms of the complete elliptic integrals of the first and the second kind (Ref. 18).

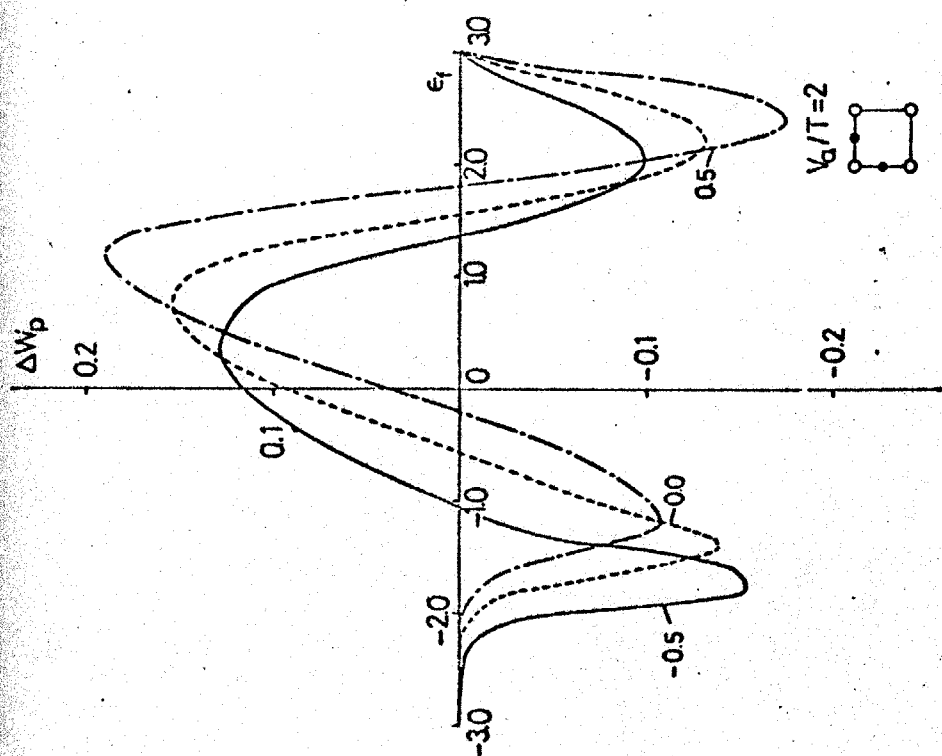


Fig. 5-11 XY(1) pair-interaction energy for $V_g/T = 2$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

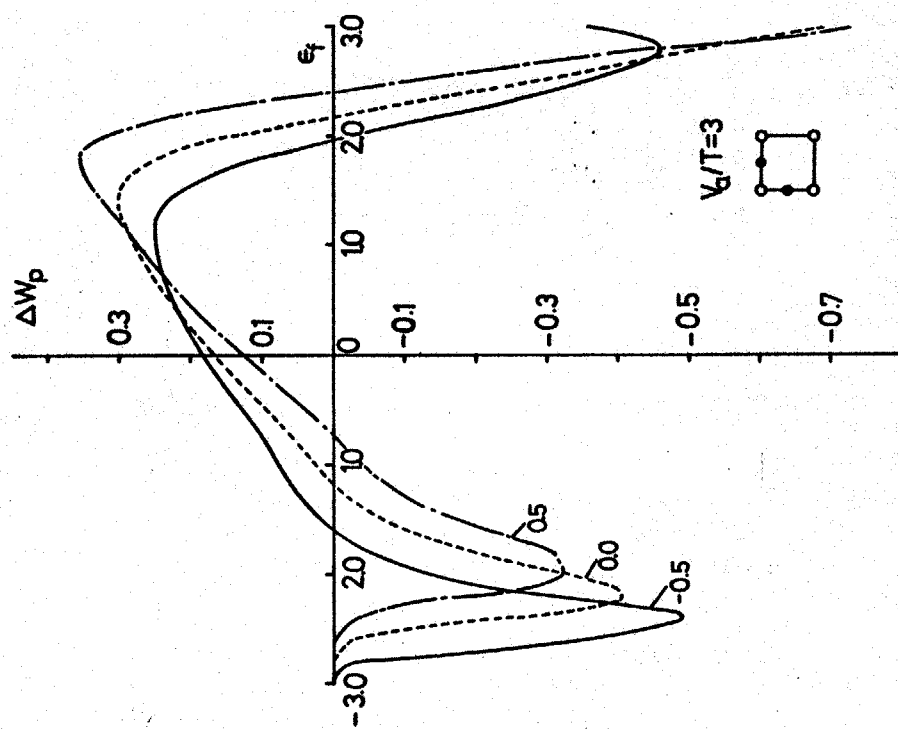


Fig. 5-12 XY(1) pair-interaction energy for $V_g/T = 3$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

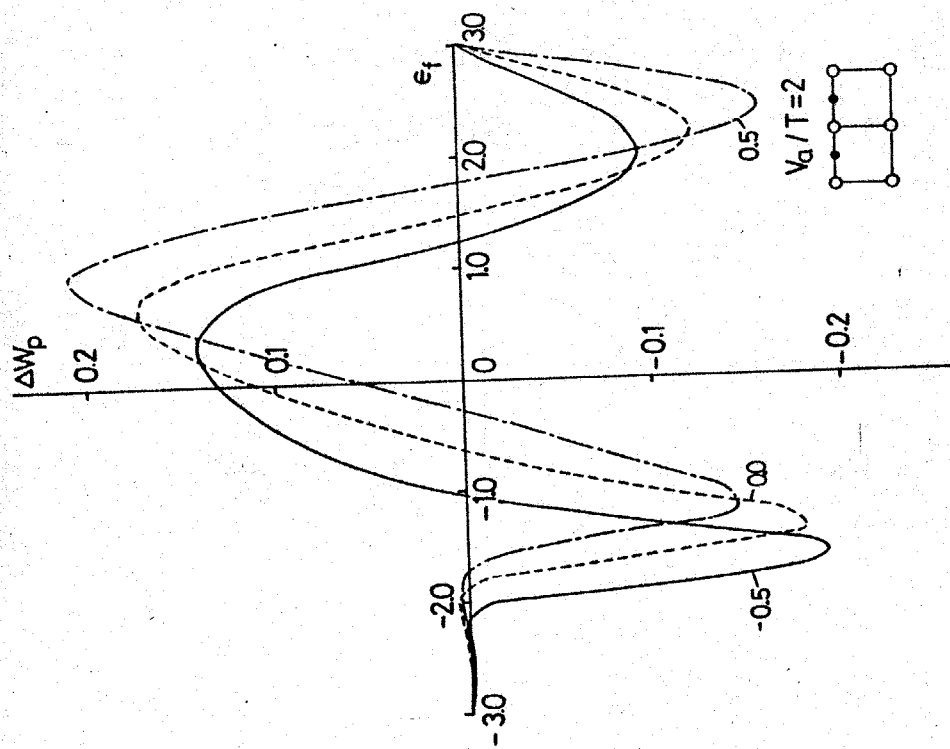


Fig. 5-14 $XX(1)$ pair-interaction energy for $V_g/T = 2$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

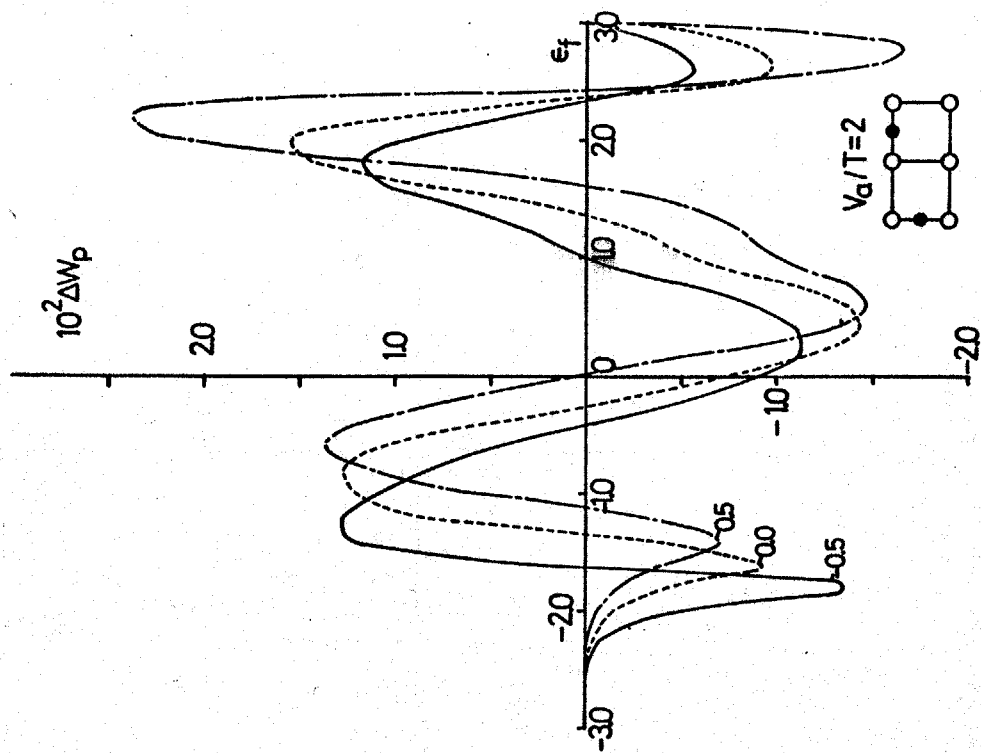


Fig. 5-13 $XY(2)$ pair-interaction energy for $V_g/T = 2$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

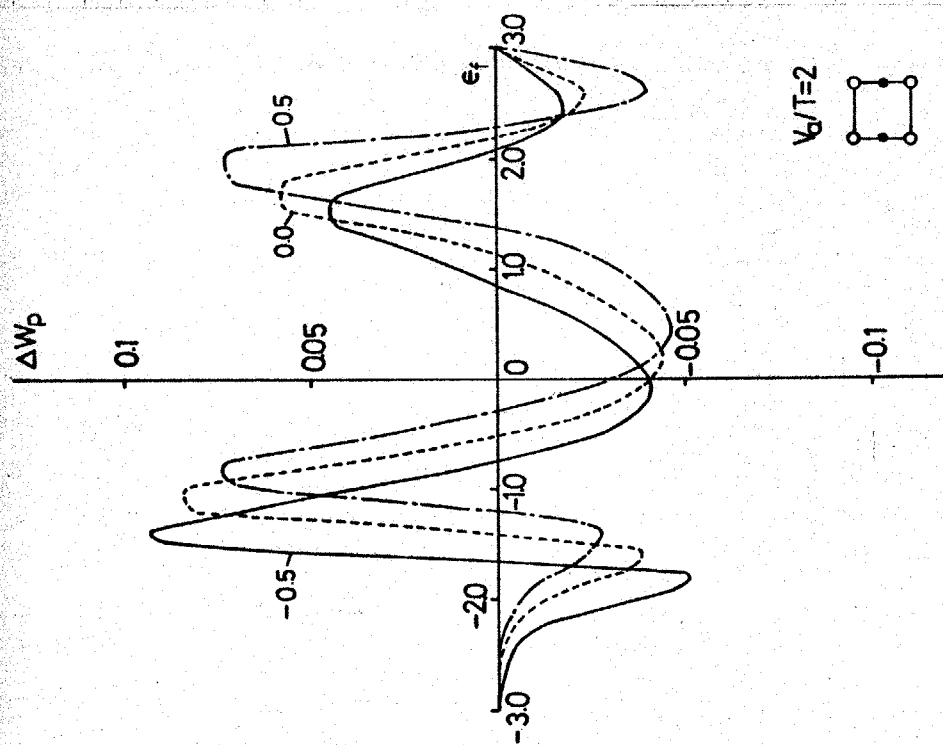


Fig. 5-16 YY(1) pair-interaction energy for $V_g/T=2$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

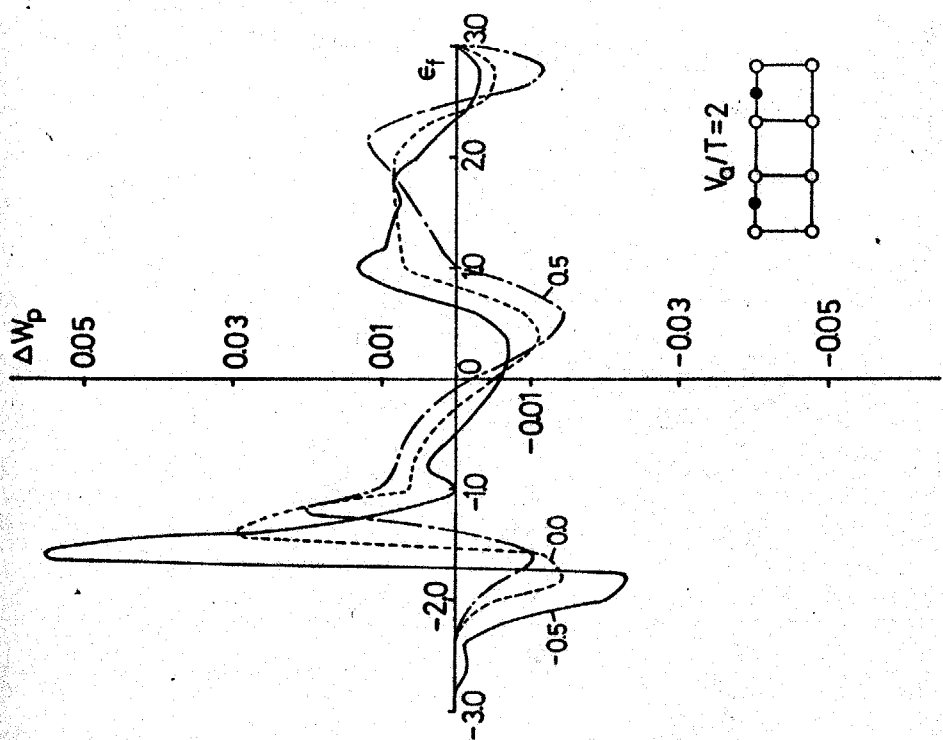


Fig. 5-15 XX(2) pair-interaction energy for $V_g/T=2$, $\epsilon_a = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

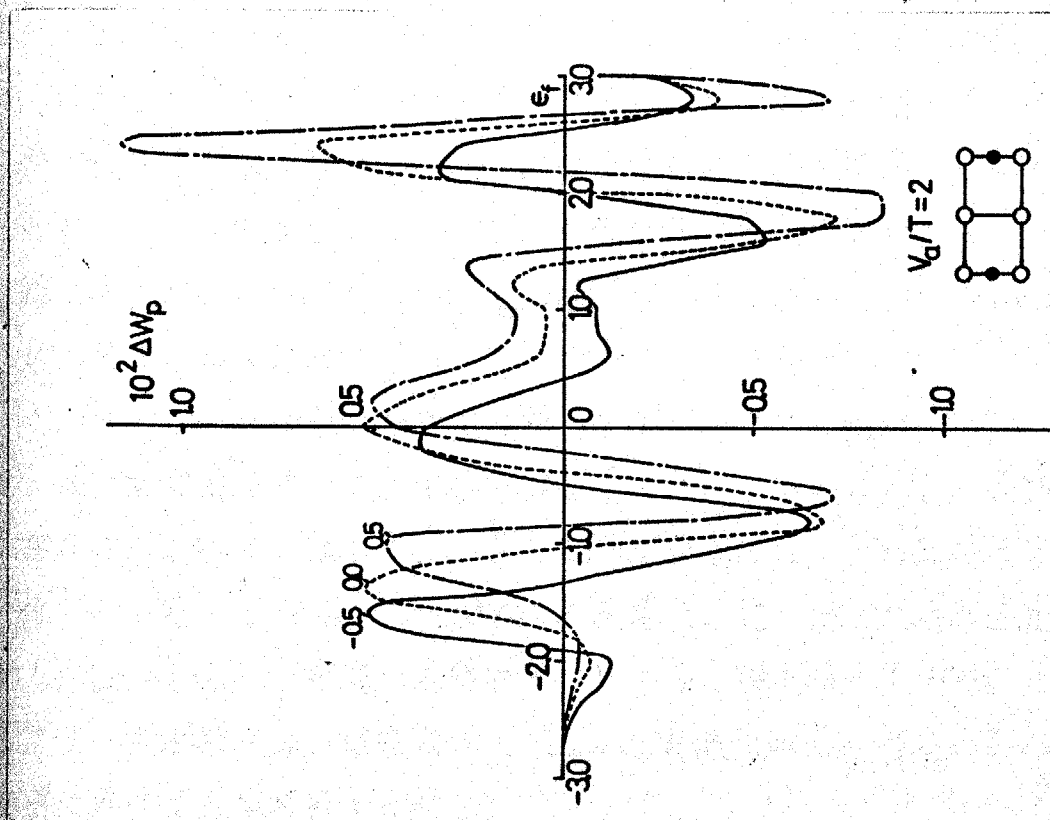


Fig.5-17 Y(2) pair-interaction energy for $V_g/T = 2, \epsilon_g = -0.5, 0.0$ and 0.5 .

5-3 体心立方金属中の侵入型溶質原子の金属電子論的議論

体心立方金属中の侵入型格子間位置には四面体格子間位置と八面体格子間位置が存在しH原子等の gas atom は主に四面体格子間位置 (in Ta or Nb) を占めることが報告されている^{19,20)}。これら体心立方金属中の侵入型溶質原子の振舞をより詳細に調べるために、以下では、5-1及び5-2の formulation を体心立方格子の場合に拡張する。

5-3-1 体心立方金属中の侵入型溶質原子の振舞

体心立方格子中の侵入型格子間位置を Fig. 5-18 に示し、各格子間位置の特徴を Table 5-6 に示した。八面体格子間位置には2つの最近接母金属原子が配位しているので、 $\det(1-G^0V)$ の表現は、(5-35) 式の単純立方格子中の bridge-binding 位置の溶質原子に対する表現と同一である。ただし、無摂動グリーン関数 G_{100} は慣習的に G_{200} と記述される。すなわち八面体格子間位置に存在する溶質原子に対して

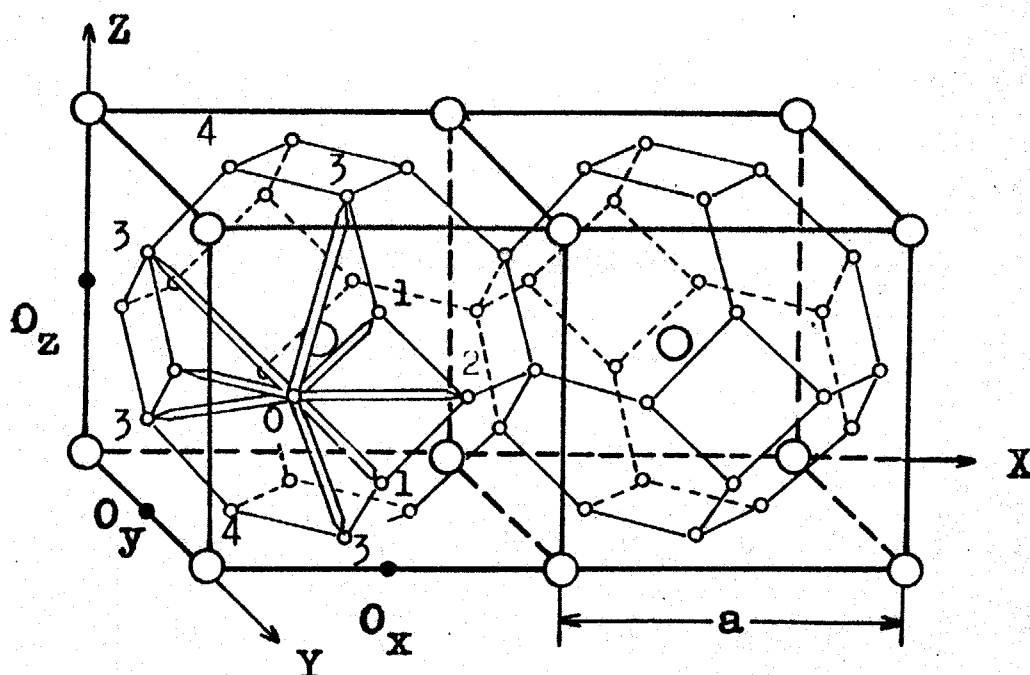
$$\det(1-G^0V) = 1 - 2V_a^2(G_{000} + G_{200})G_{aa} \quad (5-45)$$

によって与えられる。他方、四面体格子間位置に固溶した溶質原子は4つの最近接原子を持っているので、無摂動グリーン関数行列 G^0 は

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_0 & G_z & G_{III} & G_{III} \\ 0 & G_z & G_0 & G_{III} & G_{III} \\ 0 & G_{III} & G_{III} & G_0 & G_z \\ 0 & G_{III} & G_{III} & G_z & G_0 \end{pmatrix} \quad (5-46)$$

の形に表現することが出来る*)。ただし、5-1 と同様 $G_{aa} = (\epsilon - \epsilon_a + iS)^{-1}$ によって定義される。四面体格子間位置に固溶した侵入原子の場合 hopping

*) G_I は G_{100} の略



- Metal atom
- Tetrahedral sites
- Octahedral sites

Fig.5-18 Interstitial lattice sites in a bcc lattice, four shells of the tetrahedral site 0 are labelled by 1 to 4.

Table 5-6. The numbers and distances of host metal neighbours viewed from the octahedral and tetrahedral interstitial atom in the bcc metal, "a" is the lattice constant.

n.n.	Octahedral site		Tetrahedral site	
	Number (atoms)	Distance ("a" units)	Number (atoms)	Distance ("a" units)
1	2	0.50	4	0.56
2	4	0.71	4	0.90
3	8	1.12	8	1.15
4	8	1.23	12	1.35
5	10	1.50	4	1.44

Hamiltonian は

$$-V_{1a} \sum_{\sigma} (C_{1\sigma}^* C_{a\sigma} + \text{H.C.}) - V_{1'a} \sum_{\sigma} (C_{1'\sigma}^* C_{a\sigma} + \text{H.C.}) - V_{2a} \sum_{\sigma} (C_{2\sigma}^* C_{a\sigma} + \text{H.C.}) - V_{2'a} \sum_{\sigma} (C_{2'\sigma}^* C_{a\sigma} + \text{H.C.}) \quad (5-47)$$

と書けるので擾動ポテンシャルは次の行列表示

$$V = \begin{pmatrix} 0 (\text{or } \delta V_A) & V_{1a} & V_{1'a} & V_{2a} & V_{2'a} \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{1'a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2'a} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-47')$$

によって表現することが出来る。ここで擾動ポテンシャルの aa 要素 V_{aa} は金属中に入って遮蔽効果により生ずるものであるので $U=0$ と考えるとゼロの値を取ることになる。 $U \neq 0$ の場合に限って有限の値 δV_A を取る。次に $\det(1 - G^0 V)$ の行算を行なう。(5-46)式及び(5-47)式より直接 $\det(1 - G^0 V)$ を計算することも可能ではあるが以下では V の対称性に着目し、 G^0 及び V を block 対角化して計算過程を単純化させる。すなわち G^0 及び V の basis 関数 $|1\rangle, |1'\rangle, |2\rangle$ 及び $|2'\rangle$ をそれぞれ

$$|S\rangle = \frac{|1\rangle + |1'\rangle + |2\rangle + |2'\rangle}{2} \quad (5-48)$$

$$|T\rangle = \frac{-|1\rangle - |1'\rangle + |2\rangle + |2'\rangle}{2} \quad (5-49)$$

$$|U\rangle = \frac{|1\rangle - |1'\rangle - |2\rangle + |2'\rangle}{2} \quad (5-50)$$

$$|V\rangle = \frac{|1\rangle - |1'\rangle + |2\rangle - |2'\rangle}{2} \quad (5-51)$$

に、変換すると、無擾動グリーン関数行列 G^0 及び擾動ポテンシャル行列 V はそれぞれ次のように block 対角化される。(この方法は、別の分野の問題ですでに、Wolfram & Callaway²¹⁾ 及び Allan²²⁾ 等によって議論されている。)

$$G^0 = \begin{bmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_0 + G_z + 2G_{III} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_0 + G_z - 2G_{III} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_0 - G_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_0 - G_z \end{bmatrix}, \quad (5-52)$$

$$V = \begin{bmatrix} 0 \text{ (or } \delta V_a) & -2V_a & 0 & 0 & 0 \\ -2V_a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5-53)$$

ただし、ここで $V_{a1} = V_{1a}^*$, $V_a = |V_{a1}|$, $V_{az} = V_{za}^*$, $V_a = |V_{az}|$, ... なる性質を用いた。 $\det(1 - G^0 V)$ は (5-52) 及び (5-53) より容易に求めることが出来る。

$$\det(1 - G^0 V) = 1 - 4V_a^2 (G_0 + G_z + 2G_{III}) G_{aa} \quad (5-54)$$

が得られる。体心立方格子に対して最近接原子間相互作用を取り入れた場合の

TBAに対しては、無擾動グリーン関数 G_{lmn} は

$$G_{lmn}(\varepsilon) = G_{lmn} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} dx \int_{-\pi}^{\pi} dy \int_{-\pi}^{\pi} dz \frac{\cos(lx) \cos(my) \cos(nz)}{\varepsilon - iS - \cos X \cos Y \cos Z}, \quad (5-55)$$

によって定義される。ただしエネルギーの単位はバンド中の $\frac{1}{2}$ に取られている。

(5-55) 式から G_0 , G_z 及び G_{111} を求める計算は最近解析的に行なわれ²³⁾

それぞれ

$$G_0 = \frac{1}{\varepsilon} \frac{4}{\pi^2} [K(k)]^2 \quad (5-56)$$

$$G_z = \frac{16}{\pi^2} \varepsilon [E(k) - (1-k^2) K(k)]^2 \quad (5-57)$$

$$G_{111} = \varepsilon G_0 - 1 \quad (5-58)$$

の形に求られている。 $K(k)$ 及び $E(k)$ はそれぞれ第1種及び第2種完全楕円積分であり、

$$k^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^2}\right) \quad (5-59)$$

によって与えられる。複素数領域の ε に対する $K(k)$ や $E(k)$ の値は Morita & Horiguchi²⁴⁾ による arithmetic-geometric mean の方法を用いた (Fig. 5-22~25 参照)。 (5-56), (5-57) 及び (5-58) 式の格子 (無擾動) グリーン関数の解析性を用いて、

$$\Delta W_s(4) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \text{Im} \ln [1 - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_z) / (\varepsilon - \varepsilon_a - iS)] d\varepsilon \quad (5-60)$$

$$\Delta W_s(8) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \text{Im} \ln [1 - 2V_a^2 (G_0 + G_z) / (\varepsilon - \varepsilon_a - iS)] d\varepsilon \quad (5-61)$$

なる定積分の結果を Fig. 5-19 ($\varepsilon_a = -0.3$, $V_a = 0.2$) 及び Fig. 5-20 ($\varepsilon_a = 0.1$, $V_a = 0.2$) に示した。一般的な傾向は全く、単純立方格子中の bridge-binding 格子間位置の侵入原子に対する ΔW_s と同じであるが、 $\Delta W_s(4)$ 及び $\Delta W_s(8)$ の間には明確な相違が存在する。すなわち、四面体格子間位置及び八面体格子間位置に存在する侵入原子に対して等しい V_a の値を取る (この仮定は水素原子の様に方向性のない $1s$ 原子軌道を占める侵入原子に対してはほぼ正しい。なぜ

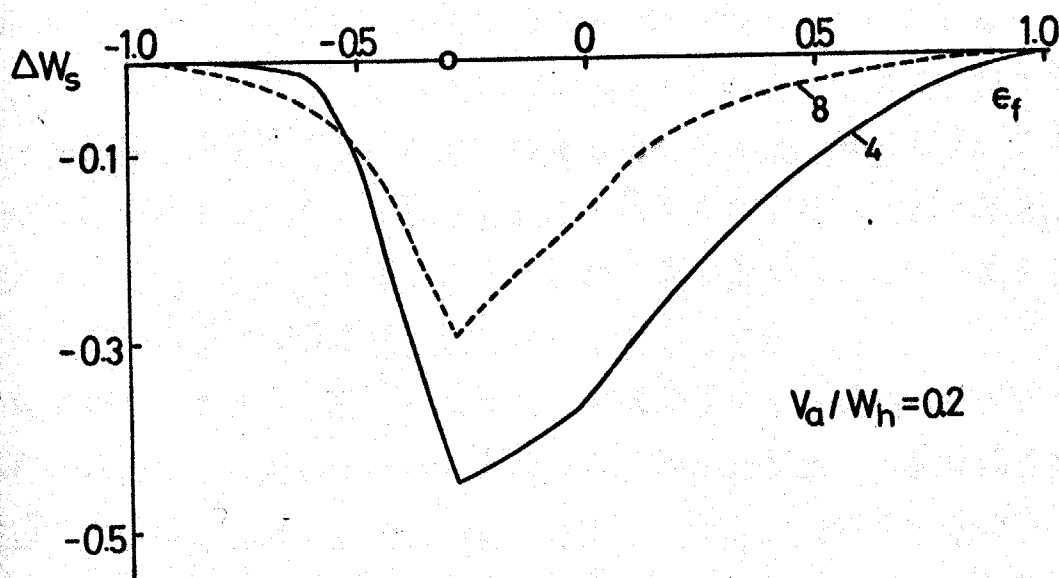


Fig.5-19 ΔW_s for the tetrahedral interstices(4) and octahedral interstices(8) of the bcc lattice; $\epsilon_a = -0.3$. W_h denotes the half-bandwidth of the host metal band.

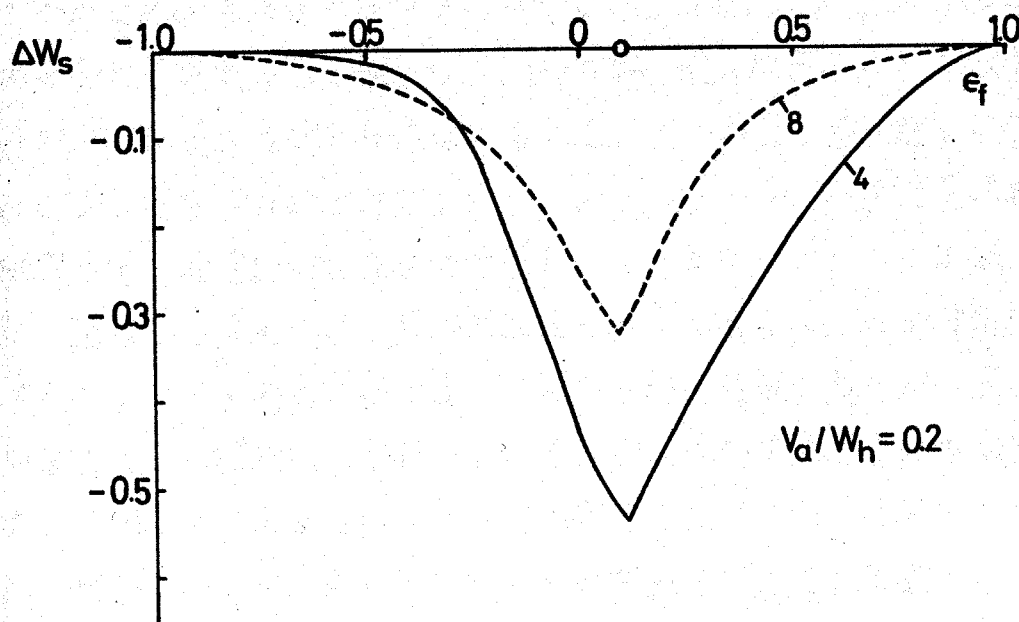


Fig.5-20 ΔW_s for the tetrahedral interstices(4) and octahedral interstices(8) of the bcc lattice; $\epsilon_a = 0.1$. W_h denotes the half-bandwidth of the host metal band.

なら、侵入原子と母金属原子間の距離は八面体及び四面体位置に対してそれぞれ $0.5a$ 及び $0.56a$ とほぼ等しい値を取っているからである。)と、 ϵ_0 (lower band edge) 付近を除いて一般に $|\Delta W_s(4)| > |\Delta W_s(8)|$ が成立している^{*}。このことは、H原子のように S type の原子軌道を持つ侵入原子は体心立方金属中では八面体格子間位置よりむしろ四面体格子間位置に入りやすいことを暗示している。しかしこれらの ΔW_s の計算は一電子エネルギーの変化分を計算しているので、site energy (侵入原子が各格子間位置に入った時の電子系のエネルギー変化) のより厳密な値を知るには不完全と言える。

以上行なってきた ΔW_s の計算には、遷移金属中の d 軌道の縮退が考慮されていないが次にこの理由について考察する。簡単のために八面体格子間位置 (O_x 位置) に固溶した侵入原子について考える。Fig. 5-21 から分かるように O_x 位置に S type の原子軌道を持つ侵入原子が固溶した場合、5種類の d 軌道 ($xy, yz, zx, x^2-y^2, 3z^2-r^2$) の中で最も侵入原子と強く結合する軌道は $3z^2-r^2$ の軌道であると考えられる。他の d 軌道は、第1次近似的に侵入原子-母金属原子間(共有)結合に関与しないと考えられるので5種の d 軌道の中で1つの d 軌道のみを考慮すれば良いことになる。このことは同様に、侵入原子の場合にも成立する。例えばC, N, O等の侵入原子の様に P 軌道を持つ侵入原子が O_x 位置に固溶した場合を考える。この場合、侵入原子-母金属原子間の結合に関与する軌道はおそらく P_z 及び $3z^2-r^2$ の d 軌道であり、 P_x, P_y の軌道は第1次近似的に結合に関係しないと考えることが出来る。これらのことは、遷移金属中の d バンドと侵入原子の P or S レベルの相対的な位置関係に関するエネルギー的な考察によっても定性的に理解出来るが、より一般的には、行列要素 V_{ai} の選択則に関係している。四面体格子間位置に固溶した溶質原子に対して同様の考察を行なうことは困難であるが、特に侵入原子が S 軌道(H)を持つ場合には d 軌道の方向性及び S 軌道の球対称性を考慮すると、この場合にも結合に関与する d 軌道は1種であると仮定することが出来るように思われる。従って以上の計算では、5種の d 軌道の中の1つの軌道のみに着目して議

^{*} この傾向は経験的な pair potential の計算から得られた結果と見掛け上一致している。²⁵⁾

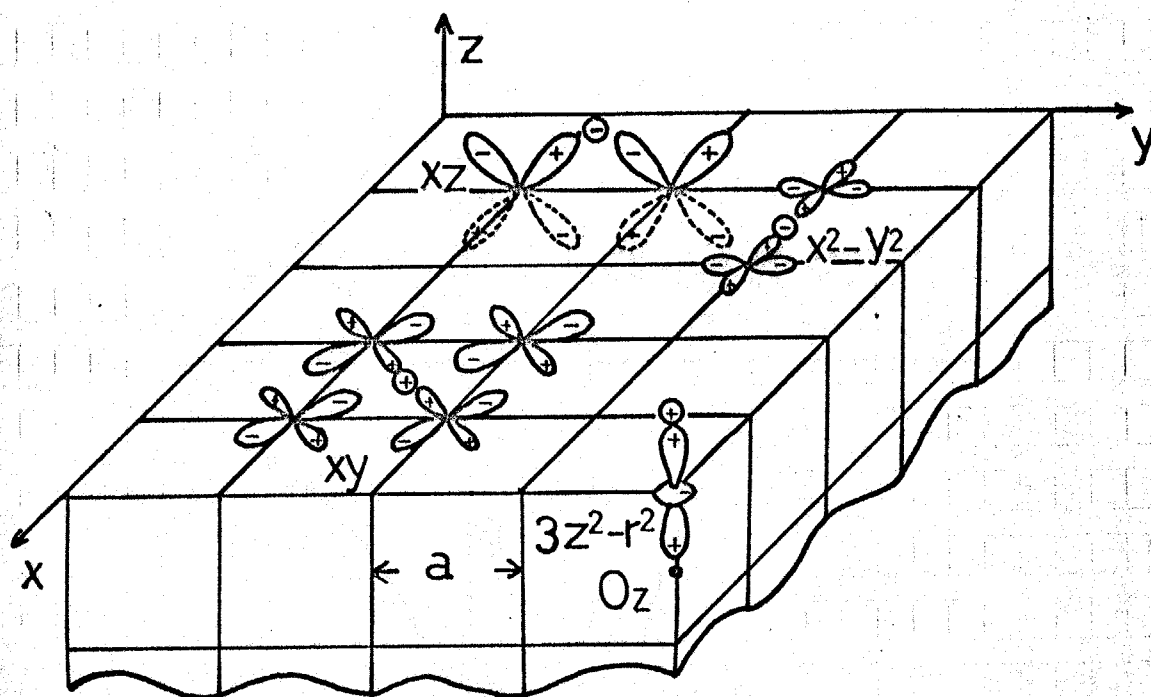


Fig.5-21 Some possible adsorption geometries for the interstitial atom with an s valence level and a d -hostband.

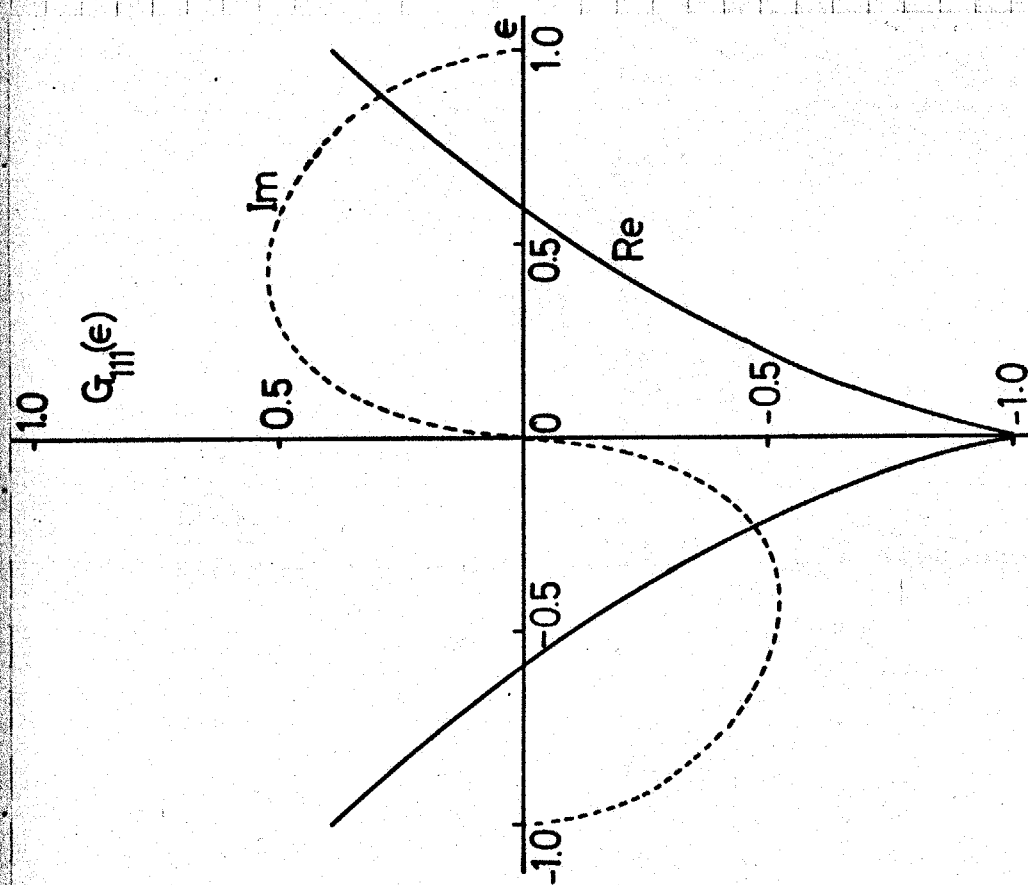


Fig.5-23 Unperturbed Green's function, G_{111} for the bcc lattice of the tight binding band.

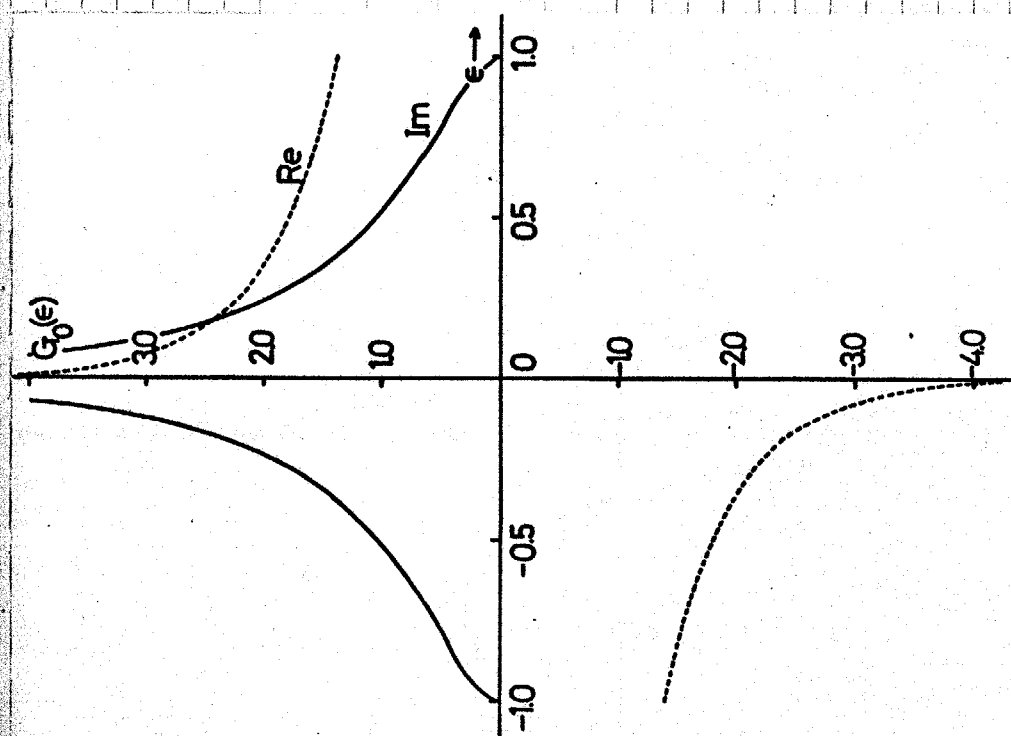


Fig.5-22 Unperturbed Green's function, G_{000} for the bcc lattice of the tight binding band. Energy unit is half-bandwidth of the host metal.

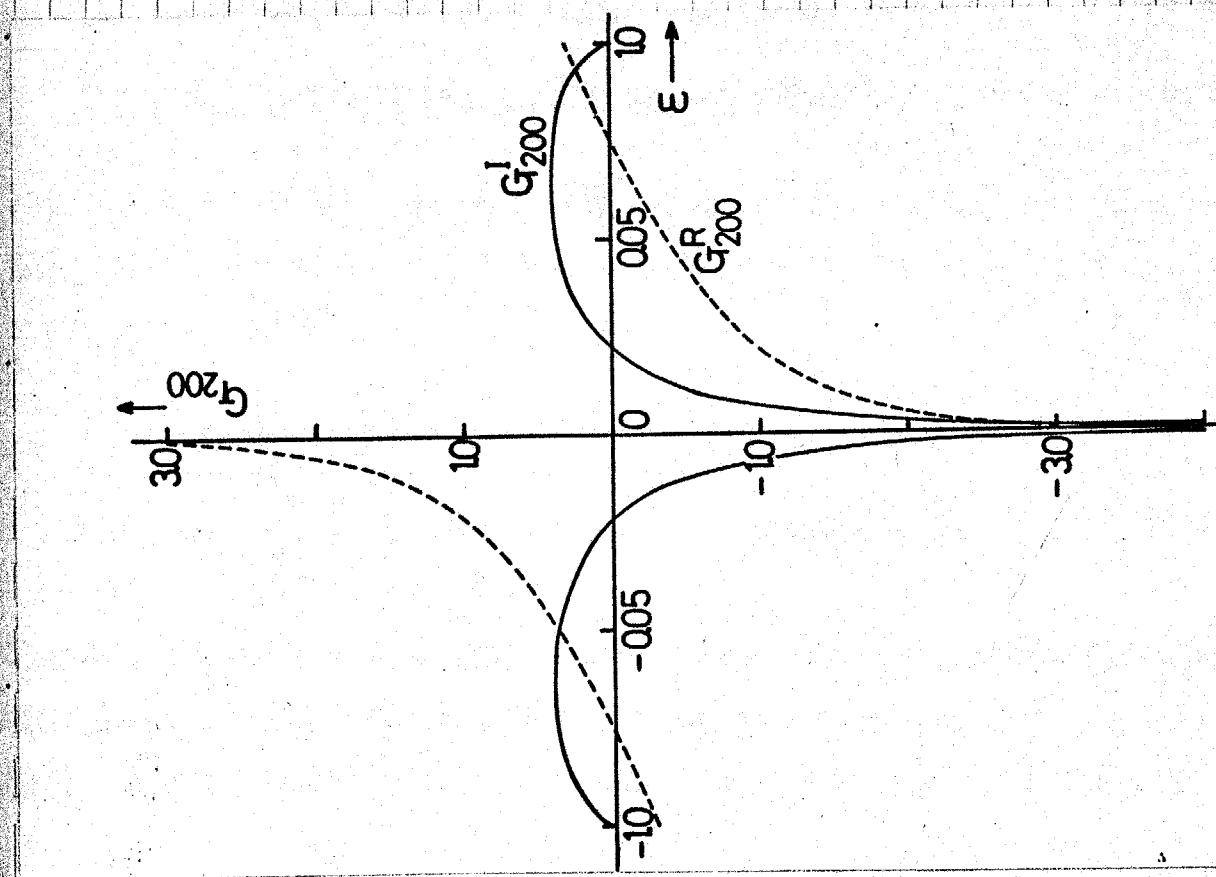


Fig.5-25 Unperturbed Green's function, G_{200} for the bcc lattice of the tight binding band.

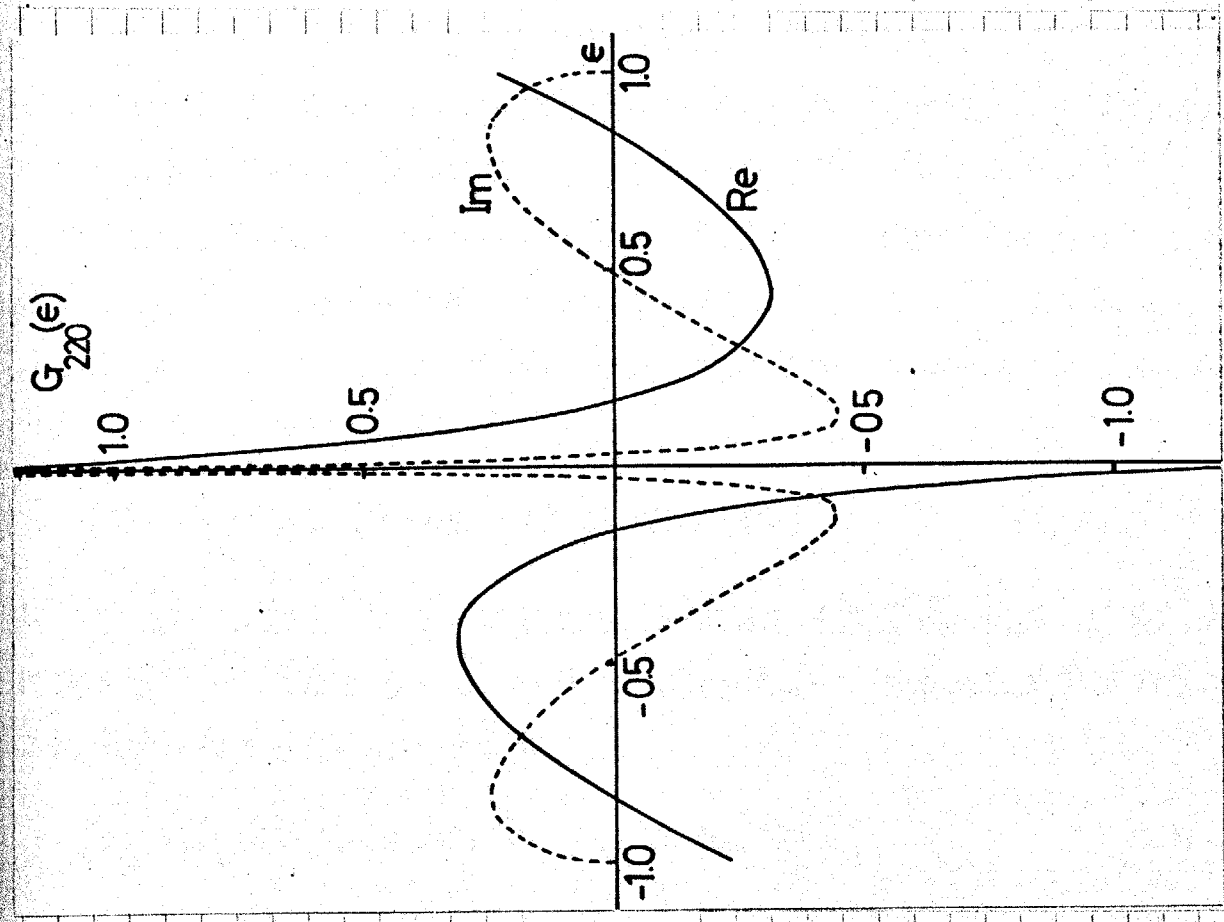


Fig.5-24 Unperturbed Green's function, G_{220} for the bcc lattice of the tight binding band.

論した。これは、例え他のd軌道が結合に関与していたとしても、1つのd軌道に対する結合エネルギーの評価の仕方が開発されていれば、このd軌道からの結合エネルギーへの寄与を調べることも可能になるからである。

体心立方金属中の四面体及び八面体格子間位置に固溶した侵入原子と母金属原子の間の結合状態をより詳しく調べるために、以下では侵入原子位置での local density of states $\rho_a(E)$ の計算を行なう。八面体格子間位置の固溶した侵入原子に対しては(5-45)式より

$$\rho_a(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} [\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_z) - iS]^{-1}$$

により $\rho_a(E)$ を計算することが出来る。四面体格子間位置に固溶した侵入原子に対する $\rho_a(E)$ を求めるには、グリーン関数 $\mathcal{G}_{aa}(E)$ を求める必要があるので、この場合に対する Dyson 方程式

$$\mathcal{G}_{ii} = G_{ii} + (G_{ii}V_{ia} + G_{ir}V_{ra} + G_{iz}V_{za} + G_{iz'}V_{z'a}) \mathcal{G}_{ai} \quad (5-62)$$

$$\mathcal{G}_{ai} = \delta_{ai} + G_{aa}(V_{ai}\mathcal{G}_{ii} + V_{ar}\mathcal{G}_{ri} + V_{az}\mathcal{G}_{zi} + V_{az'}\mathcal{G}_{z'i}) \quad (5-63)$$

$$\mathcal{G}_{aa} = G_{aa} (1 + V_{ai}\mathcal{G}_{ia} + V_{ar}\mathcal{G}_{ra} + V_{az}\mathcal{G}_{za} + V_{az'}\mathcal{G}_{z'a}) \quad (5-64)$$

の解を求める。ただし、侵入原子軌道 $|a\rangle$ はすべての母金属原子の Wannier 関数 (d-band) に直交するとした。(5-62) ~ (5-64) の連立方程式は容易に解くことが出来る

$$\mathcal{G}_{aa} = [\varepsilon - \varepsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{ii} + G_z) - iS]^{-1} \quad (5-65)$$

$$\mathcal{G}_{ii} = G_{ii} + \mathcal{G}_{aa}V_a^2 (G_{ii} + G_{ir} + G_{iz} + G_{iz'}) (G_{ri} + G_{ri} + G_{zi} + G_{z'i}) \quad (5-66)$$

なる解が得られる。これらのグリーン関数 $\mathcal{G}_{aa}$ の解から八面体及び四面体格子間位置の両者に対して侵入原子位置での Local density of states (LDS) を計算した結果を Fig. 5-26 ($\varepsilon_a = 0.1$) 及び Fig. 5-27 ($\varepsilon_a = 0.3$) に示した。こ

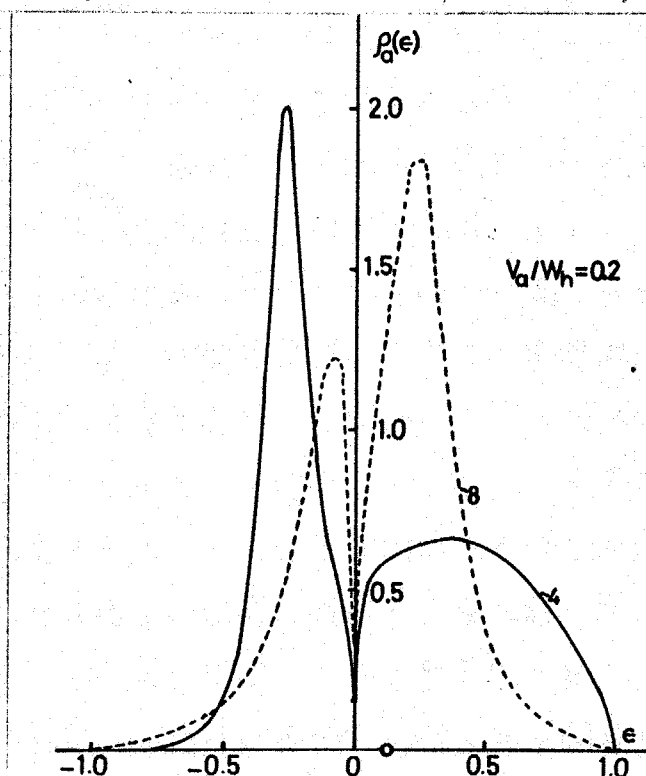


Fig.5-26 Local density of states as a function of energy for two different interstices. ε_a (denoted by the small circle on the abscissa) = 0.1. W_h denotes the half-bandwidth of the host metal.

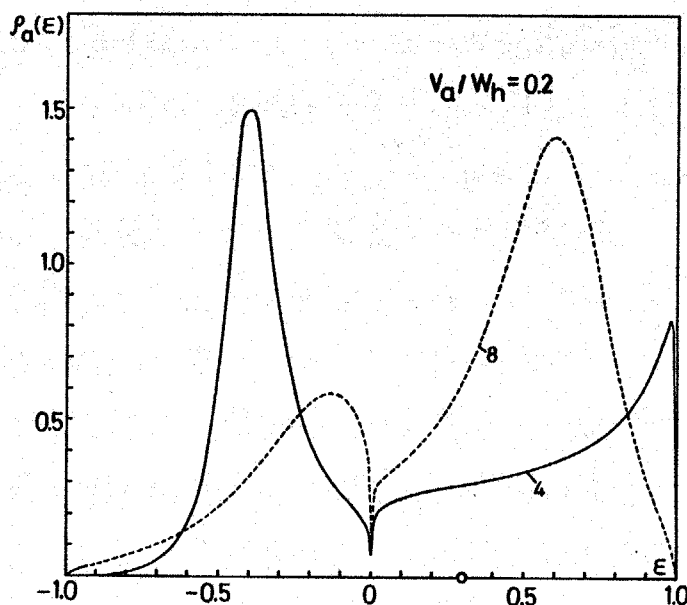


Fig.5-27 Local density of states as a function of energy for two different interstices. $\varepsilon_a = 0.3$.

これらの計算結果から以下の興味深い性質が存在することが理解出来る。

- (i) 侵入原子が四面体と八面体格子間位置に固溶した場合とで、電子状態の差が大きい。(この点で、Beshers の弾性論的モデルは不適当²⁶⁾と思える。)
- (ii) 四面体及び八面体格子間位置に固溶した侵入原子に対する L D S は両者共に、結合軌道及び反結合軌道に対応した分離が観測されるが、結合軌道に対応した状態密度に関しては、四面体位置の L D S の方が値が大きい。これは、侵入原子が四面体格子間位置に固溶した場合の方が八面体位置に固溶する場合よりも、より効率よくエネルギーを低下させることが出来ることを示している。

5-3-2 体心立方金属中での侵入型溶質原子間相互作用

ここでは主に四面体格子間位置に固溶した侵入原子間の相互作用について調べる。(八面体格子間位置に固溶した侵入原子間の相互作用は定性的に単純立方格子の bridge-binding 位置に固溶した侵入原子間相互作用と同じである) 体心立方遷移金属である Ta や Nb 中で H 原子は四面体格子間位置に固溶することが知られているが、特に Nb 中に固溶した H 原子は恰も一成分系の H の様に気相-液相 (α - α') 及び液相-固相 (α' -B) 相転移を併う格子気体として考えることが出来るので興味深い (Fig. 5-28 の状態図参照)²⁷⁾。Nb 中の H 原子がこれらの相転移、特に α - α' 相転移を生ずる原因としては、第 1 に H 原子の異常に大きな固溶度 (100 at %) 及び jump-frequency (10^{10} jumps/sec at 室温) が考えられる*) が、低温で H 原子が凝集するためには、H 原子間に引力的な相互作用の発生する機構を考えなければならない。Alefeld^{**)}等はこれら Nb 中の H 原子間の引力的な相互作用の源として弾性論的な dipole-dipole 相互作用を指摘しているがここでは、電子論的な相互作用の重要性を指摘する。5-2 では侵入型溶質原子間の相互作用に間接相互作用の寄与のみを調べたが最近接の侵入原子間では、侵入原子軌道の電子が母金属格子点を経由しないで直接に他の侵入原子軌道に飛び移る結果生ずる(すなわち真空中の H_2 分子の結合に相当する) 相互作用が発生する可能性がある。以下ではこの直接相互作用を間接相互作用と同時に取り入れることにする。

*) 10^{10} jumps/sec は他の侵入原子である N や O に対する値に対して 10 桁も大きな値であり、水の中の H_2O 分子の mobility に匹敵する。

**) Ref. 19 and Refs. 28~30.

R_a 及び R_b に侵入原子 a 及び b を導入した場合、無擾動グリーン関数行列 G^0 は

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aaa} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{ao} & G_z & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & 0 \\ 0 & G_z & G_o & G_{11} & G_o & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} \\ 0 & G_{11} & G_o & G_{11} & G_o & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} \\ 0 & G_{11} & G_{11} & G_o & G_z & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} & G_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{bb} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{32} & G_{32} & G_{32} & G_{32} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{32} & G_{32} & G_{32} & G_{32} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{32} & G_{32} & G_{32} & G_{32} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{32} & G_{32} & G_{32} & G_{32} \end{pmatrix} \quad (5-67)$$

によって与えられる。同様に擾動ポテンシャル行列 V は

$$V = \begin{pmatrix} 0(\text{or } \delta V_A) & V_{a1} & V_{a1'} & V_{a2} & V_{a2'} & T_{ab}(\text{or } 0) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{ba}(\text{or } 0) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0(\text{or } \delta V_B) & V_{b3} & V_{b3'} & V_{b4} & V_{b4'} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{3b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{3'b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{4b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{4'b} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-68)$$

によって表示することが出来る。ここで $0(\text{or } \delta V_A)$ 及び $0(\text{or } \delta V_B)$ は侵入原子内のクーロン積分 $U=0(\text{or } \neq 0)$ に対する行列要素であり、 $T_{ab}(\text{or } 0)$ 及び $T_{ba}(\text{or } 0)$ は最近接の侵入原子対(最近接以外の侵入原子対)に対する行列要

素の値である。(5-67) 及び (5-68) 式より T_{ab} 及び T_{ba} をゼロと置いた間接相互作用の場合に $\det(1-G^0V)$ を求めると

$$\det(1-G^0V) = \{1-4V_a^2(G_{00}+2G_{111}+G_z)G_{aa}\} \{1-4V_b^2(G_{00}+2G_{111}+G_z)G_{bb}\} - V_a^2V_b^2G_{aa}G_{bb}G_s^2, \quad (5-69)$$

ただし

$$G_s = G_{13} + G_{13'} + G_{14} + G_{14'} + G_{13} + G_{13'} + G_{14} + G_{14'} + G_{23} + G_{23'} + G_{24} + G_{24'} + G_{23} + G_{23'} + G_{24} + G_{24'} \quad (5-70)$$

が得られる。最近接の四面体格子間位置の侵入原子対に対しては

$$\det(1-G^0V) = \{1-4V_a^2(G_{00}+2G_{111}+G_z)G_{aa}\}^2 - V_a^4G_{aa}^2(3G_{00}+8G_{111}+4G_z+G_{220})^2 \quad (5-71)$$

$$G_{220} = \frac{16}{\pi^2}[(2-k^2)K(k) - 2E(k)] \cdot [2E(k) - (1-k^2)K(k)] \quad (5-72)$$

によって与えられるが、これはすべての最近接の侵入原子対に対して成立するので、この場合相互作用に侵入原子対の角度位置依存性は存在しないことになる(弾性論的 dipole-dipole 相互作用ではこの角度位置依存性が重要である)。

(5-69) 式より侵入原子対の相互作用エネルギー ΔW_{pair}^T は

$$\Delta W_{\text{pair}}^T = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} [\arg\{\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2(G_{00}+2G_{111}+G_z+G_s/4) - iS\} + \arg\{\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2(G_{00}+2G_{111}+G_z-G_s/4) - iS\} - 2\arg\{\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2(G_{00}+2G_{111}+G_z) - iS\}] d\epsilon, \quad (5-73)$$

によって計算することが可能である。ただし (5-73) 式の導出の際、侵入原子対の相互作用によって生ずる ϵ_a の変動分 $\delta\epsilon_a$ から ΔW_{pair}^T への寄与は、電子間相互作用の変動分の項と第1次近似的に打ち消し合うことを用いた。(5-73) 式を用いて、最近接の四面体格子間位置に固着した侵入原子対について相

相互作用エネルギーを計算した。 $V_a=0.2$, $\varepsilon_a=0.1, 0.3$ 及び 0.5 (エネルギーの単位はバンド巾の $\frac{1}{2}$) なるパラメーター値に対して ΔW_{pair}^T を計算した結果を Fig. 5-29 に示した。 ΔW_{pair}^T は (一般に) 低エネルギー側から高エネルギー側に向って負 $\rightarrow$ 正 $\rightarrow$ 負 (attractive $\rightarrow$ repulsive $\rightarrow$ attractive) の順に変化していることが分かる。次に Nb (d 電子数 4 個 $\varepsilon_f \approx -0.04$) に対してこれらのパラメーターの持つ意味を調べるために、1 個の侵入原子導入の際の全遮蔽電子数 ΔZ 及び侵入原子軌道にある電子数 $\langle n_a \rangle$ をそれぞれ

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \{g_{aa} + \sum_i (g_{ii} - G_{ii})\} d\varepsilon \\ &= -\frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{4V_a^2 \text{Im} \{G_0(\varepsilon_f) + 2G_{III}(\varepsilon_f) + G_z(\varepsilon_f)\}}{\varepsilon_f - \varepsilon_a - 4V_a^2 \text{Re} \{G_0(\varepsilon_f) + 2G_{III}(\varepsilon_f) + G_z(\varepsilon_f)\}} \end{aligned} \quad (5-74)$$

及び

$$\langle n_a \rangle = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \text{Im} [\varepsilon - \varepsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{III} + G_z) - iS]^{-1} d\varepsilon, \quad (5-75)$$

より計算した。 $\varepsilon_a=0.1$ に対して $\Delta Z=1.39$, $\langle n_a \rangle=0.94$; $\varepsilon_a=0.3$ に対して $\Delta Z=1.17$, $\langle n_a \rangle=0.60$; $\varepsilon_a=0.5$ に対して $\Delta Z=0.92$, $\langle n_a \rangle=0.32$ であるので、Fig. 5-29 に示した ε_a の範囲内に Nb 中の H に相当する状態が含まれていると思われる。以上の計算から、大凡 Nb 中の H に対応すると思われるパラメーターの範囲内で最近接の侵入原子対の相互作用エネルギーは引力的であることが分かる。更に詳細にこの相互作用を調べるために以下では、侵入原子軌道間に電子の飛び移りを考慮した計算を行なう。(5-68) 式の V で T_{ab} 及び T_{ba} を考慮した計算から

$$\begin{aligned} \det(1 - G^0 V) &= \{1 - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{III} + G_z) G_{aa}\} \{1 - 4V_b^2 (G_0 + 2G_{III} + G_z) G_{bb}\} \\ &\quad - G_{aa} G_{bb} (T_{ab} + V_a V_b G_s) (T_{ba} + V_b V_a G_s) \end{aligned} \quad (5-76)$$

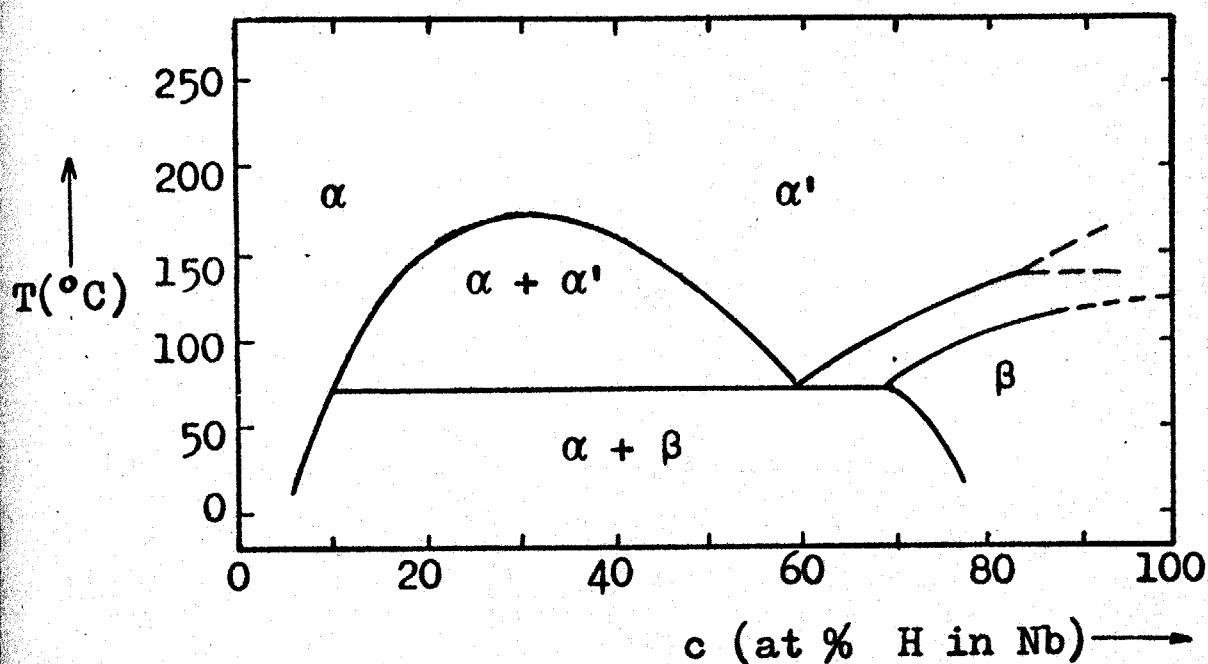
が得られる。この場合にも $|4V_a^2 (G_0 + 2G_{III} + G_z)| \gg |T_{ab} + V_a^2 G_s^2|$ が成立する

時には、相互作用による ε_a の変化分 ΔW_{pair}^T への寄与は、第1近似的に電子間相互作用項と打ち消し合いが起こるので、相互作用エネルギーは

$$\Delta W_{\text{pair}}^T = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \left[\arg \{ \varepsilon - \varepsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_m + G_z + G_s/4 - t/4V_a^2) - iS \} \right. \\ \left. + \arg \{ \varepsilon - \varepsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_m + G_z - G_s/4 + t/4V_a^2) - iS \} \right] d\varepsilon - 2\Delta W_{\text{single}}^T \quad (5-77)$$

によって求めることが出来る。ただし $t = |T_{ab}| = |T_{ba}|$ と置いた。ここでは t の値を $t \leq 0.1$ ^{*)} として $V_a = 0.2$, $\varepsilon_a = 0.3$ の場合に (5-77) 式の数値計算を行ない、Fig. 5-30 にその結果を示した。Nb に対する 3d-band 巾を 9 eV ³¹⁾ として Fig. 5-30 より $|\Delta W_{\text{pair}}^T|$ の最大値を評価すると、 0.5 eV に達することが分かるが、これは明らかに侵入原子間の相互作用において電子論的な効果が重要であることを示している。Nb 中の H-H 間相互作用に着目するために $\varepsilon_f \approx -0.04$ 付近の ΔW_{pair}^T を調べる；direct hopping parameter, t の値が増すにつれて相互作用エネルギーはより引力的になる傾向にある。すなわち $t=0$ に対して $\Delta W_{\text{pair}}^T = -0.1\text{ eV}$ なる値が $t=0.05$ に対しては $\Delta W_{\text{pair}}^T = -0.23\text{ eV}$ になることが分かる。しかし、バンドが半分以上占められている金属に対しては t の増加に対して相互作用エネルギーは逆に正の方向に変位する傾向にあることが分かる。直接的相互作用の効果が Nb 中の H-H 原子間相互作用をより引力的にする傾向があることは、Nb 中の水素が引力的な相互作用によって α - α' 相転移を行なうと考えると興味深い事実であると思われる。

*) H_2 分子における H-H 原子間の距離及び結合エネルギーが $0.74\text{ \AA}$, $2 \times 2.37\text{ eV}$ ³⁷⁾ であり Nb 中の最近接 H-H 原子間の距離が $2.33\text{ \AA}$ であることを考えると t は多くとも 0.1 程度と考えられる。



Phase diagram of Nb-H according to Walter and Chandler (1965)

Fig.5-28

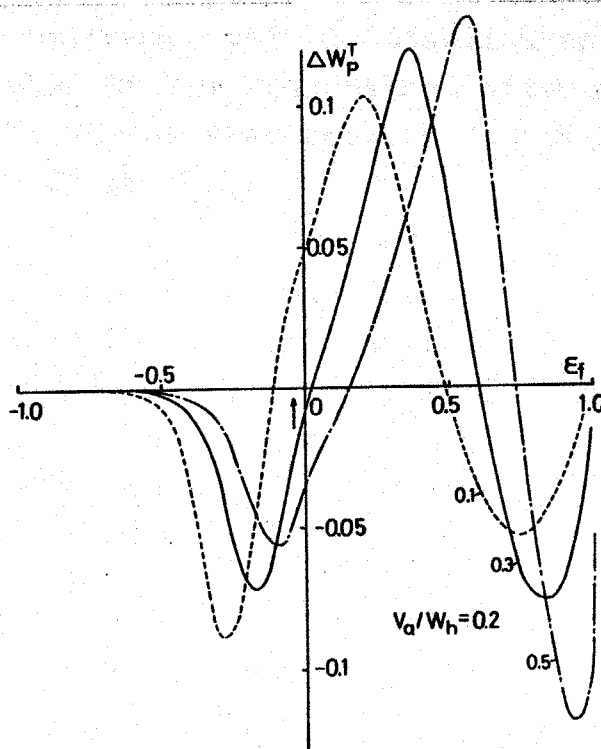


Fig.5-29 Nearest-neighbour pair-interaction energy between interstitials located at the tetrahedral sites; $\epsilon_a = 0.1, 0.3$ and 0.5 . The Fermi-level corresponding to Nb is indicated by the arrow.

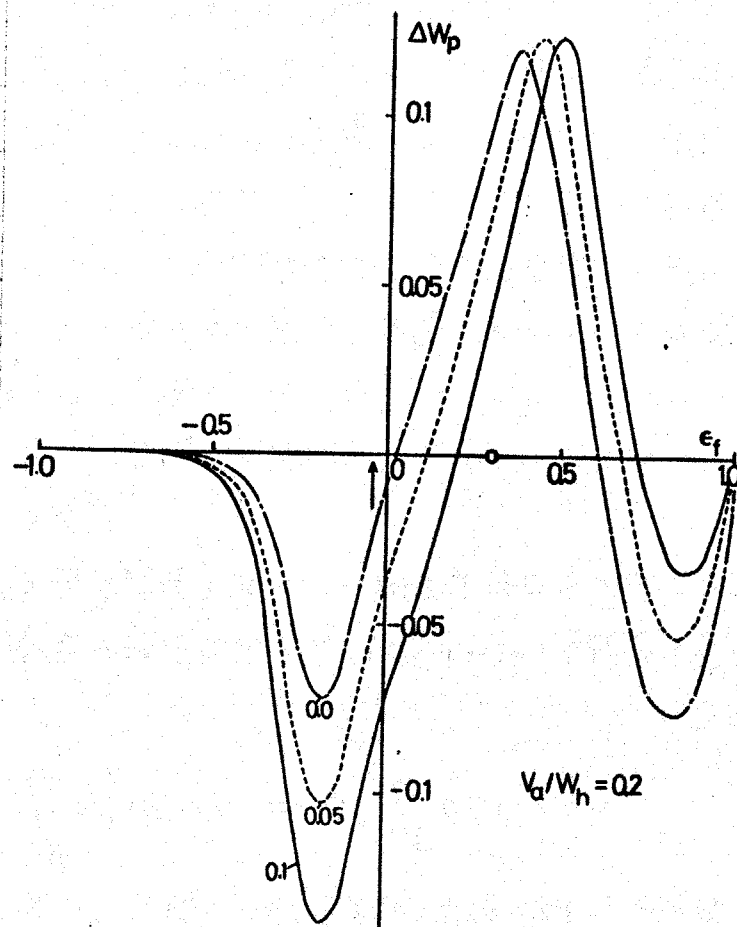


Fig.5-30 Nearest-neighbour pair-interaction energy between interstitials located at the tetrahedral sites. ϵ_a , denoted by the small circle on the abscissa, is 0.3. t (direct hopping parameter)=0.0, 0.05 and 0.1.

5-4 侵入型溶質原子間の弾性論的相互作用

これまでの議論では、遷移金属中の侵入型溶質原子間の相互作用エネルギーを電子系のエネルギー変化という立場に立って調べ、一般にこの相互作用が重要であることを示した。しかし Nb-H 系における α - α' 相転移の問題等に関連して最近金属中の H-H 原子間の弾性論的な相互作用が注目されている。特に Alefeld 達^{19,20)} は Nb-H 固溶体に関する弾性エネルギーの評価から、H-H 原子間に引力的な相互作用が働き、これが気相→液相・相転移の原因だと考えている。以下ではこれらの問題を弾性論の立場から詳細に調べ、Alefeld 達の考え方にも検討を加える。

まず二つの侵入型溶質原子間の対の相互作用エネルギー E_I を考える。各侵入原子は体積 $\tilde{V}_0$ なる領域に均一 (stress-free) 変態歪 e_{ij}^T を持つものとする。と E_I は

$$E_I = -e_{ij}^T \int_{\tilde{V}_a} \sigma_{ij}(a) dv = -e_{ij}^T \int_{\tilde{V}_b} \sigma_{ij}(b) dv \quad (5-78)$$

によって与えられる。ただし $\sigma_{ij}(a)$ 及び $\sigma_{ij}(b)$ はそれぞれ侵入原子 a (体積 $\tilde{V}_a$) 及び b (体積 $\tilde{V}_b$) による応力であり、suffix i, j については和をとる規則を用いた。^{32,33)} 各侵入原子が表面のごく近傍に存在する場合を除くと、 $\sigma_{ij}(a)$ 或るいは $\sigma_{ij}(b)$ は無限大媒質中に存在する侵入原子に基づく応力と考えることが出来る。一般に変態歪 e_{ij}^T を持つ領域 $\tilde{V}_0$ を考える時、領域 $\tilde{V}_a$ 及び $\tilde{V}_b$ が類似の形状をしていて $\tilde{V}_b \supset \tilde{V}_a \supset \tilde{V}_0$ を満足する場合には

$$\int_{\tilde{V}_b - \tilde{V}_a} \sigma_{ij}^\infty dv = 0 \quad (5-79)$$

が成立する³⁴⁾。ただし σ_{ij}^∞ は変態歪 e_{ij}^T による応力場であり $\tilde{V}_a$ は楕円体領域とする。(5-79) 式は明らかに、侵入原子 a 及び b 間のベクトル的な相対位置によって正 (repulsive) 又は負 (attractive) の相互作用が得られることを示している。一般に σ_{ij}^∞ は溶質原子の中心からの距離の 3 乗分の 1 に比例して減少するが、³⁵⁾ 溶質原子対が特別の位置関係に存在し又、 e_{ij}^T が特別の値を取る場合

には、溶質原子対の距離の接近に伴ってその相互作用エネルギーは逆に減少する場合も存在し得ることになる。従って、侵入原子間に引力的（負）な相互作用が存在することを言うためには、 e_{ij}^T を含めて侵入原子間の位置関係を特に指定する必要がある。この点において、5-2 で調べた electronic な侵入原子間相互作用 ΔW_{pair}^T は特に異なった性格を持っている；すなわちその最近接の侵入原子対の相互作用は対の相対的な位置関係に依らず、又特に Nb-H 系を記述すると思われるパラメーター値に対して引力的（負）な相互作用が得られている。（このことは Nb-H 系の α - α' 相転移においてその α' （液）相の無秩序性を説明するのに好都合である。）

次に多数の侵入原子が凝集（気相→液相）する場合、その前後の弾性エネルギーについて考える。侵入原子が凝集する前の段階では、単位体積当りの平均の弾性エネルギー E_{el} は

$$E_{el} = -\frac{1}{2} f(1-f) \sigma_{ij}^{\infty} e_{ij}^T \quad (5-80)$$

$$\sigma_{ij}^{\infty} = C_{ijkl} \{ S_{klmn}(\tilde{V}_0) e_{mn}^T - e_{kl}^T \} \quad (5-81)$$

によって与えられる³⁶⁾。ただし f は侵入原子の volume fraction（侵入型溶質原子の濃度を代表する）であり侵入原子の形状は楕円体とした。 C_{ijkl} は弾性定数であり $S_{klmn}(\tilde{V}_0)$ は楕円体領域 $\tilde{V}_0$ に対する Eshelby テンソルである³⁵⁾。以下では簡単のため、侵入原子は凝集の際ランダムに分布した楕円体領域、 $\tilde{V}$ （volume fraction f_d ）中にランダムに分布するものと考え、次にこの1つの楕円体領域を考えると、内部応力は平均的にそれぞれ

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_M = -f_i \sigma_{ij}^{\infty} \quad \text{in matrix of } \tilde{V} \quad (5-82)$$

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{\tilde{V}_0} = (1-f_i) \sigma_{ij}^{\infty} \quad \text{in a solute atom of } \tilde{V}$$

によって与えられる。ただし f_i は領域 $\tilde{V}$ ($f_d f = f$) 中における侵入原子の volume fraction である。従って領域 $\tilde{V}$ はそれ自身、変態歪 f_i を持つことに

なる。今この領域がそれが元々取り出されたと考えられる hole に再び置き換えられると、 $f_i e_{ij}^T$ による新しい内部応力が発生することになる。一方、今考えている媒質中にはランダムに分布された類似の領域が存在するので領域 $\tilde{V}$ 内に新たに生じた内部応力は平均として

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{\tilde{V}} = (1 - f_d) \sigma_{ij}^{\infty'} \quad (5-83)$$

$$\sigma_{ij}^{\infty'} = C_{ijkl} \{ S_{klmn}(\tilde{V}) f_i e_{mn}^T - f_i e_{kl}^T \} \quad (5-84)$$

によって与えられる。 $S_{klmn}(\tilde{V})$ は凝集後の楕円体領域での Eshelby テンソル³⁶⁾である。従って、有限媒質中での侵入原子内の内部応力の和は

$$\sigma_{ij} = (1 - f_i) \sigma_{ij}^{\infty} + (1 - f_d) \sigma_{ij}^{\infty'}$$

によって与えられることになる。このことから侵入原子凝集後の媒介の単位体積当りの弾性エネルギー E_{ei}' は

$$E_{ei}' = -\frac{1}{2} f \{ (1 - f_i) \sigma_{ij}^{\infty} + (1 - f_d) \sigma_{ij}^{\infty'} \} e_{ij}^T \quad (5-85)$$

によって与えられる。従って、侵入原子と凝集後の楕円体領域が類似の形状をしている場合には $E_{ei}' = E_{ei}$ となり、エネルギー変化が存在しないことが分かる。しかし e_{ij}^T が特別の値を持つ場合や侵入原子及び凝集後の楕円体領域が特別の形状をしている場合には $E_{ei}' < E_{ei}$ なることを示すことが出来る。例えば $e_{33}^T = \varepsilon$ を除いて $e_{ij}^T = 0$ なる場合に侵入原子が球形領域を占めると考えると

$$E_{ei} = \frac{8f(1-f)\mu}{15(1-\nu)} \varepsilon^2 \quad (5-86)$$

により E_{ei} が与えられる。ここで μ 及び ν はそれぞれ剛性率及びポアソン比であり又等方等質な媒質を仮定した。次に、この場合に侵入原子が円板状 ($x^2/a^2 + y^2/a^2 + z^2/c^2 = 1$, $c \ll a$) に凝集すると考えると E_{ei}' は

$$E_{ei}' = \frac{8f(1-f_i)\mu}{15(1-\nu)} \varepsilon^2 \quad (5-87)$$

によって与えられることになる。従って、ここで $f_i > f$ の場合を考えると $E_{ei} < E_{ei}$ となり侵入原子が凝集することが理解出来る。しかし、凝集後の形状を $(x^2 + y^2)/a^2 + z^2/c^2 = 1$, $c > a$ なるように考えると $E_{ei}' > E_{ei}$ になるので侵入原子の凝集は生じないことになる。

以上の議論によって、Nb-H系等で観測されている α - α' (気相・液相) 相転移を侵入原子間の弾性論的相互作用によって理解しようとする場合には特別の仮定が必要であることが示された。このことは同時に Alefeld 達による簡単な弾性論的相互作用に基づく相転移の議論が正しくないことを示しているが更に侵入原子の凝集を起こさせる原因となる引力的相互作用の源を他に求める必要があることを示している。5-2 ではこのことに関連して侵入型溶質原子間の電子論的な相互作用を詳細に調べ、又その重要性を対相互作用の大きさを評価することによって示した。

5-5 小括

本章では、才4章までに行なった置換型の点欠陥に関する議論を更に侵入型の点欠陥の場合に拡張した。特に、遷移金属中に固溶した gas-atom (H , C , N , O 等)の性質を調べることに重点を置いた。侵入原子軌道と母金属原子軌道の間の電子の飛び移りは互いに最近接の関係にある場合のみを考慮した。又、母金属原子軌道としては d 軌道のみを考え、そのバンドを tight-binding 近似で取り扱った。この章の1個の侵入型溶質原子に関する議論では、遷移金属中に固溶した侵入型溶質原子と母金属原子の間の共有結合性が重要であることを示し、同時にこれらの原子の間の結合が溶質原子の近傍に非常に局在していることを明らかにした。すなわち、侵入型溶質原子と母金属原子の“結合バンド”はほとんどそれらの最近接原子対についてのみ存在する性格のものであることが分かった。又、本章の取り扱い、侵入原子の固溶位置として、4面体及び8面体の両格子間位置を考えることが可能であるので、単純な仮定のもとに両者の電子状態の差を評価した。計算結果は、 H 原子のように s 軌道を持ち、侵入原子が体心立方金属中に固溶し、1つの d 軌道とほぼ等しい V_a の値を持って相互作用しているとした場合8面体よりも4面体位置に入りやすいことを示している。本章後半では、単一侵入原子の知識を基礎にして侵入原子間の相互作用を詳細に調べた。すなわち、侵入型溶質原子間の相互作用エネルギーをパラメーター ε_a , V_a , 及び ε_F の関数として計算した結果を各侵入原子対の配列に対して示した。更に、実際のコンピューター計算の結果を check する意味から $V_a \gg W_b$, 及び $\varepsilon_F \rightarrow +\infty$ (or band top) の極限の場合に対して相互作用エネルギーを explicit な形で示した。又、 $Nb-H$ 系を想定した相互作用エネルギーの計算を $H-H$ 原子間の直接的相互作用をも考慮して行ない、同時に弾性論的な dipole-dipole 相互作用との比較検討を行なった。この結果、 $Nb-H$ 系等で観測されている $\alpha-\alpha'$ (気相・液相) 相転移を侵入原子間の弾性論的相互作用によって理解しようとする場合には特別の仮定が必要であることが示された。又、同時にこの相転移を生じさせる侵入原子の引

力の相互作用に対しても電子論的な相互作用が重要であることを示唆した。

References of Chapter 5.

- 1) P. T. Gallagher and W. A. Oates, Trans. AIME 245, (1969) 179
 T. B. Flanagan and W. A. Oates, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, (1972) 706
- 2) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B7, (1973) 3629
- 3) T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda, J. Phys. Soc. Jap. 24, (1968) 60
 T. Moriya, Y. Sumitomo, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda, J. Phys. Soc. Jap. 35, (1973) 1378
- 4) T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20, (1972) 492
- 5) D. M. News, Phys. Rev. 178, (1969) 1123
 J. W. Gadzuk, Surf. Sci. 43, (1974) 44 ; Phys. Rev. B10, (1974) 5030
- 6) T. L. Einstein, Surf. Sci. 45, (1974) 713 ; Phys. Rev. B12, (1975) 1262
- 7) J. R. Schrieffer, J. Vac. Science and Technol. 9, (1971) 561
- 8) K. Masuda and T. Mori, submitted for publication.
- 9) R. H. Paulson and J. R. Schrieffer, Surf. Sci. 48, (1975) 329
- 10) P. Jena and D. J. W. Geldart, Phys. Rev. B7, (1973) 439
- 11) N. D. Lang and A. R. Williams, Phys. Rev. Lett. 34, (1975) 531
- 12) G. S. Joyce, J. Phys. C1, (1971) 1510
- 13) J. C. Parlebas, J. Phys. F4, (1974) 1392
 J. C. Parlebas and F. Gautier, J. Phys. F4, (1974) 1044
- 14) C. Demangeat, J. Phys. F1, (1971) 755
 Ref. 9 of Chapter 2. and Ref. 14 of Chapter 4.
- 15) D. J. Kim and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 30, (1963) 743
- 16) T. B. Grimley and S. M. Walker, Surf. Sci. 14, (1969) 395
- 17) T. Morita, J. Phys. A8, (1975) 478
- 18) T. Horiguchi and T. Morita, J. Phys. C8, (1975) L232
- 19) G. Alefeld, phys. stat. sol. 32, (1969) 67 ; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, (1972) 746

- 20) H. Conrad, G. Bauer, G. Alefeld, T. Springer and W. Schmatz, Zeits. für Physik 266, (1974) 239
- 21) T. Wolfram and J. Callaway, Phys. Rev. 130, (1963) 2207
- 22) G. Allan, Ann. Phys. 5, (1970) 169
- 23) T. Morita and T. Horiguchi, J. Math. Phys. 12, (1971) 986
T. Morita, T. Horiguchi and C. C. Chen, J. Phys. Soc. Jap. 38, (1975) 981
- 24) T. Morita and T. Horiguchi, Numer. Math. 20, (1973) 425
- 25) V. B. Vykhodets, V. A. Gol'tsov and P. V. Gel'd, Phys. Met. Metallog. 25, (1968) 133
- 26) D. N. Beshers, J. Appl. Phys. 36, (1965) 290
- 27) R. J. Walter and W. T. Chaudler, Trans. AIME 233, (1965) 762
- 28) H. Horner and H. Wagner, J. Phys. C7, (1974) 3305
- 29) H. Wagner and H. Horner, Adv. Phys. 23, (1974) 587
- 30) T. W. Burkhardt, Zeits. für Physik 269, (1974) 238
T. Burkhardt and W. Wöger, Zeits. für Physik B21, (1975) 89
- 31) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B1, (1970) 373
- 32) J. D. Eshelby, Solid State Physics, Academic Press, 3, (1956) 79
- 33) T. Mura, Advances in Materials Research, Intersciences, 3, (1968) 1
- 34) K. Tanaka and T. Mori, J. Elasticity 2, (1972) 199
- 35) J. D. Eshelby, Proc. Roy. Soc. A241, (1957) 376
- 36) T. Mori and K. Tanaka, Acta Met. 21, (1973) 571
- 37) H. Kamimura, S. Sugano and Y. Tanabe, Ligand Field Theory And Its Applications, Syōkabō, 1970, P.353 (in Japanese)
- 38) 吉川明静, Nippon-Kinzokugakai-Kaiho, 14, (1975) 513
- 39) S. Nagakura, J. Phys. Soc. Jap. 25, (1968) 488

第6章 遷移(d-band)金属中の侵入型溶質原子-置換型溶質原子間相互作用

本章では、第5章の侵入型溶質原子間相互作用の問題に用いた一般的方法(5-3式)を更に侵入型溶質原子-置換型溶質原子間の相互作用エネルギーの計算に応用する。

一般に、金属結晶中において侵入型溶質原子-置換型溶質原子間の相互作用を実験的に研究する方法として(1)侵入型溶質原子の活量の測定(2)弾性余効又は内部摩擦による方法¹⁾(3)X-線のreflection lineの半値巾の溶質原子導入による変化の測定等の方法²⁾が考えられる。特にオーステナイト鋼中のC或いはNの活量測定は合金鋼の相平衡や相変態の理解に重要であるので系統的に行なわれ^{3,4)}、Fe-M-X 3元系においては実験結果は各研究者間でほぼ一致している^{*)}。従って以下では特にFe-M-X (Mは鉄族遷移金属, XはCやN等の侵入原子)系に着目して、侵入型溶質原子-置換型溶質原子間の相互作用エネルギー式の導出を行なう。

以下ではオーステナイト鋼中に鉄族の置換型溶質原子の導入を考えているので、不純物ポテンシャルにはsingle-siteの近似を用いることにする⁵⁾。従って、不純物ポテンシャルの行列要素 V_{00} がbound-stateを生ずるような大きさになると近似の程度は悪くなるものと思われる。まず単純立方格子を考え、侵入型溶質原子(in bridge binding site; Fig. 5-1 参照) a の最近接母金属格子点を R_1 及び R_2 とし、置換型溶質原子が R_3 に存在するとした場合、無摂動グリーン関数行列 G^0 は

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_0 & G_{12} & G_{13} \\ 0 & G_{21} & G_0 & G_{23} \\ 0 & G_{31} & G_{32} & G_0 \end{pmatrix} \quad (6-1)$$

*) 最近では Fe-M-M'-X 4元系においてもXの活量測定が行なわれている(Ref. 16)。

によって表示することが可能である。同様に擾動ポテンシャル行列 V は

$$V = \begin{pmatrix} 0 (\text{or } \delta V_1) & V_{a1} & V_{a2} & 0 \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{00} \end{pmatrix} \quad (6-2)$$

によって与えられる。(6-1)及び(6-2)式により $\det(1 - G^0 V)$ を計算すると

$$\det(1 - G^0 V) = (1 - G_0 V_0) \{ 1 - 2V_a^2 (G_0 + G_1) G_{aa} \} - V_a^2 V_0 (G_{13} + G_{23})^2 \quad (6-3)$$

が得られる。この式は $G_1 \rightarrow G_2$ に移行させると、体心立方金属中の四面体格子間位置に対する4個の最近接母金属格子点位置をそれぞれ R_1, R_1', R_2 及び R_2' とし置換型溶質原子の格子点位置を R_3 とすると G^0 及び V はそれぞれ

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_0 & G_{11'} & G_{12} & G_{12'} & G_{13} \\ 0 & G_{11} & G_0 & G_{12} & G_{12'} & G_{13} \\ 0 & G_{21} & G_{21'} & G_0 & G_{22'} & G_{23} \\ 0 & G_{21} & G_{21'} & G_{22} & G_0 & G_{23} \\ 0 & G_{31} & G_{31'} & G_{32} & G_{32'} & G_0 \end{pmatrix} \quad (6-4)$$

及び

$$V = \begin{pmatrix} O(\text{or } \delta V_A) & V_{a1} & V_{a1'} & V_{a2} & V_{a2'} & 0 \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{1'a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2'a} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{00} \end{pmatrix} \quad (6-5)$$

によって表示することが出来る。従って $\det(1 - G^0 V)$ は

$$\det(1 - G^0 V) = (1 - G^0 V_{00}) \{ 1 - 4V_a^2 (G_{00} + 2G_{11} + G_{22}) \} - V_a^2 V_{00} (G_{13} + G_{23} + G_{2'3})^2 \quad (6-6)$$

で与えられる。ただし以上で導いた式には、侵入原子が球対称のS軌道を持ちすべての最近接母金属原子と等方的に相互作用^{*}するものと仮定した。

次に面心立方格子金属について考える。特にCやN等の侵入原子はオーステナイト鋼中で八面体格子間位置に固溶するので以下では八面体格子間位置に固溶した侵入原子の場合 (Fig. 6-1 参照) を考える。ここでも、まず侵入原子が等方的なS型の原子軌道を持ち、6個の最近接母金属原子と等方的に相互作用するものと仮定する。この仮定は遷移金属のd-electronの様に異方的な電子雲の広がりを持った軌道に対しては厳密には正しくない (例え、侵入原子がS型の原子軌道を持っていても母

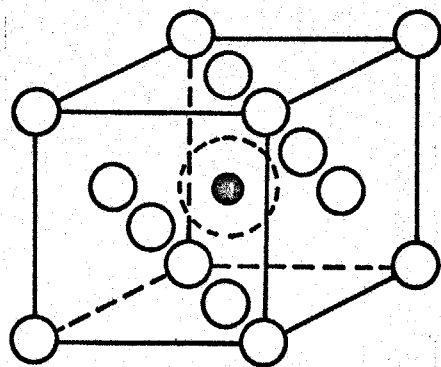


Fig. 6-1 Interstitial solute atom with s-orbital

*) 侵入原子軌道と母金属原子軌道との間の電子のとり移りが等方的であるという意味。

によって表示されるので $\det(1-G^0V)$ は

$$\det(1-G^0V) = (1-G_0V_0) \{1 - 6V_0^2(G_0 + 4G_{110} + G_2)G_{200}\} - V_0^2V_0 \times (G_{14} + G_{14} + G_{24} + G_{24} + G_{34} + G_{34})^2 \quad (6-9)$$

によって与えられる。面心立方格子における格子(無擾動)グリーン関数 G_{ij} は、バンドのエネルギー固有値 ϵ_k が

$$\epsilon_k = 4T(\cos \frac{1}{2}a k_x \cos \frac{1}{2}a k_y + \cos \frac{1}{2}a k_y \cos \frac{1}{2}a k_z + \cos \frac{1}{2}a k_x \cos \frac{1}{2}a k_z) \quad (6-10)$$

で与えられる時には、解析的に求めることが出来る。特に G_0, G_{110}, G_2 はバンド中の $\frac{1}{4}$ をエネルギーの単位とすると

$$G_0 = \frac{4}{\pi^2(1+\epsilon)} K(k_+) K(k_-) \quad (6-11)$$

$$G_{110} = \frac{1}{3}(\epsilon G_0 - 1) \quad (6-12)$$

$$G_{200} = \frac{4}{\pi^2(1+\epsilon)^3 - k_+^2 k_-^2} \left\{ K(k_+) K(k_-) + \frac{1}{(1-k_+^2)(1-k_-^2)} E(k_+) E(k_-) - \frac{1}{(1-k_+^2)} K(k_+) E(k_-) - \frac{1}{(1-k_-^2)} K(k_-) E(k_+) \right\} \quad (6-13)$$

によって与えられる^{6,7)}。ただし

$$k_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 \mp \frac{4\epsilon^{\frac{1}{2}}(1+\epsilon)^{\frac{1}{2}}}{(1+\epsilon)^2} - \frac{(\epsilon-1)(\epsilon+1)^{\frac{1}{2}}(\epsilon-3)^{\frac{1}{2}}}{(1+\epsilon)^2} \right\} \quad (6-14)$$

である。最近接の置換型溶質原子-侵入型溶質原子に対して $G_s \equiv G_{14} + G_{14} + G_{24} + G_{24} + G_{34} + G_{34} = G_0 + 4G_{110} + G_2$ であるので(6-11)及び(6-13)式の格子グリーン関数を用いることが出来る。

最後に侵入原子の原子軌道が球対称から外れる場合について考える。例えば、面心立方金属中の八面体格子間位置に固溶したCやNの P_z 軌道が金属原子1及び2と選択的に相互作用していると考えた場合(Fig 6-2参照)を取り扱う。

この場合には、侵入原子軌道 a にある電子は母金属格子1及び2の原子軌道にのみとび移ることが出来るので、

hopping potential として V_{1a} (V_{a1}) 及び V_{2a} (V_{a2}) を考えればよいので、 $\det(1-G^0V)$ は体心立方金属中の八面体格子間位置にある侵入原子と同形式になり

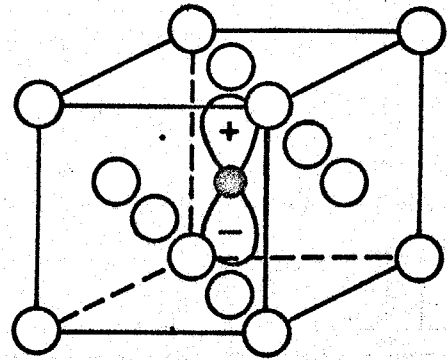


Fig.6-2 Interstitial solute atom with p-orbital

$$\det(1-G^0V) = (1-G_0V_0) \{1-2V_a^2(G_0+G_2)G_{aa}\} - V_0V_a^2(G_{13}+G_{23})^2 \quad (6-15)$$

によって与えられる。

次に(6-3), (6-6), (6-9) 及び(6-15) 式によって求めた $\det(1-G^0V)$ より各場合の相互作用エネルギー ΔW_{IS} を求める。例えば(6-15)式で与えられる $\det(1-G^0V)$ に対しては

$$\Delta W_{IS} = -\frac{\lambda}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln \left[\frac{1-V_a^2V_0(G_{13}+G_{23})^2}{[(1-G_0V_0)\{\epsilon-\epsilon_a-2V_a^2(G_0+G_2)-\lambda S\}]} \right] d\epsilon \quad (6-16)$$

によって侵入型溶質原子—置換型溶質原子間の相互作用エネルギーを求めることが出来る。ここで注意しなければならないことは(6-15)式と(6-16)式における V_0 及び ϵ_a の持つ意味である；(6-15)式における V_0 は孤立の置換型溶質原子に対するポテンシャルの行列要素の値ではなく、侵入原子の存在の影響を受けた値であり同様に(6-15)式の ϵ_a ($\ln G_{aa}$) の値は置換型溶質原子による影響を受けた値である。これに対して(6-16)式における V_0 及び ϵ_a はそれぞれ孤立の置換型及び侵入型溶質原子に対する値である。これは、電子間相互作用項を Hartree 或るいは Hartree-Fock 近似により計算したために生じたもので、

原理的には第5章の侵入型溶質原子間相互作用の計算で生じた打ち消し合いと同一の性格のものである。侵入型溶質原子と置換型溶質原子間の距離が増加するにつれて $|G_{13} + G_{23}|$ の値は減少するので (6-16) 式はこの場合

$$\Delta W_{IS} \approx \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im } V_a^2 V_0 (G_{13} + G_{23})^2 / [(1 - G_0 V_0) \{ \epsilon - \epsilon_a - 2 V_a^2 (G_0 + G_1) - i s \}] d\epsilon \quad (6-17)$$

なる式で近似出来ることが分かる。(6-17) 式の漸近形は貴金属中の原子空孔と遷移金属不純物原子間相互作用の式(第4章)と類似しているが、⁸⁾これは侵入原子及び遷移金属不純物原子に対して Anderson model を採用しているためだと考えられる。

以上の議論によって、遷移金属中における侵入型溶質原子及び置換型溶質原子間の相互作用エネルギーが計算出来ることが示されたが以下では実際の数値計算を行ないその結果について考察する。まず簡単のために単純立方格子中の bridge-binding 位置に固溶した侵入原子とその最近接格子点に存在する置換型溶質原子間の相互作用について調べる。この場合は (6-3) 式を用いることが出来るので ΔW_{IS} は

$$\Delta W_{IS} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im } \ln \left[1 - V_a^2 V_0 (G_0 + G_1) / [(1 - G_0 V_0) \{ \epsilon - \epsilon_a - 2 V_a^2 (G_0 + G_1) - i s \}] \right] d\epsilon \quad (6-18)$$

によって計算される。更にここで、(5-28) 式により $G_0 + G_1 = (1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0}) G_0 - \frac{1}{3}$ なる関係式を用いることが出来る。数値計算ではオーステナイト鋼中での侵入原子 C, N 及び置換型溶質原子 V, Cr, Mn, Co, Ni に着目した。C や N に対する ϵ_a の値を $\epsilon_a \approx I + (A - I) \langle n_{ao} \rangle$ から計算した結果を Table 6-1 に示した。オーステナイト中での V, Cr, Mn, Co, Ni 不純物原子に相当する V_0 の値は $\Delta Z = \frac{1}{\pi} \text{Im } \ln (1 - V_0 G_0(\epsilon_f))$ を用いて決定した。⁸⁾すなわち各不純物原子に対する ΔZ の値をそれぞれ $-\frac{3}{10}, -\frac{2}{10}, -\frac{1}{10}, \frac{1}{10}$ 及び $\frac{2}{10}$ と置いて V_0 の値を求めた。^{*)}更に $V_a/T = 2.0$ と置いて ΔW_{IS} を計算した結果を Fig. 6-3 に示した。一般に ΔW_{IS} は V_0

*) Table 6-2 参照。

Table 6-1. Relevant parameter ϵ_a for interstitial solute atoms, $\langle n_{ao} \rangle = 0.5$.

Covalent adsorbate	Ionization potential (I) ^a	Affinity level (A) ^a	$\frac{1}{2}(I+A)$
H	13.595	0.75	7.2
O	13.614	1.47	7.5
O ₂	12.063	0.44	6.3
N	14.530	< 0.00	7.3
NO	9.250	0.91	5.1
CO	14.013	?	
C	11.256	1.25	6.3
F	17.418	3.45	10.4
S	10.357	2.08	6.2
Cl	13.010	3.81	8.3
Alkaliadsorbate			
Li	5.4 ^a		
Na	5.1		
K	4.3		

a) Handbook of Chemistry and Physics, 52nd ed. (Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971).

b) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 139, A1893 (1965).

c) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 134, A970 (1964).

d) O. Krogh Andersen, Phys. Rev. B2, 883 (1970).

Table 6-2, Matrix elements of the impurity potential V_0 , for the substitutional solute atoms in Fe. (Energy unit is one sixth of the d-bandwidth of the host metal.)

Elements	V	Cr	Mn	Co	Ni
V_0	1.0381	0.6448	0.3237	-0.4039	-1.0661

が正 (V, Cr, Mn) の場合 ε_f の増加に伴って正 (repulsive) $\rightarrow$ 負 (attractive) に変化し、負の値の $V_0 (Co, Ni)$ に対しては ε_f の増加に伴って負 (attractive) $\rightarrow$ 正 (repulsive) に変化することが分かる。従ってオーステナイト中 ($Fe; \varepsilon_f \approx 0.7$) の Cr や Ni に対して Fe よりも周期律表で左に存在する $V, Cr, Mn (V_0 > 0)$ が attractive に又 Fe よりも周期律表で右に存在する $Co, Ni (V_0 < 0)$ が repulsive に作用する⁹⁾ことが自然に理解出来る^{*}。このように、侵入型溶質原子及び置換型溶質原子間の相互作用 ΔW_{IS} がポテンシャル V_0 の符号に直接依存するという性質は、置換型溶質原子の不純物 (雙動) ポテンシャルに Koster-Slater のモデルを用いたことに依るものと思われるが数学的には次のように解釈することが出来る¹⁰⁾。

簡単のため、 $|V_0|$ は bound state が生じない範囲にあるものと考え一般に、バンド中 W_b に対して $V_0 \ll W_b$ と考える。この場合には最近接の侵入型溶質原子-置換型溶質原子対に対しても (6-18) 式が成立するものと考えられるので (6-18) 式の ΔW_{IS} を取り扱うことにする。(6-18) 式の被積分関数は $\{V_0 / (1 - G_0 V_0)\}$ と $[V_a^2 (G_{13} + G_{23})^2 / \{\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1) - i s\}]$ の積の型に書けるのでこの被積分関数の虚数部分は $\text{Im} \{V_0 / (1 - G_0 V_0)\} \cdot \text{Re} [V_a^2 (G_{13} + G_{23})^2 / \{\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1) - i s\}]$ 及び $\text{Re} \{V_0 / (1 - G_0 V_0)\} \cdot \text{Im} [V_a^2 (G_{13} + G_{23})^2 / \{\varepsilon - \varepsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1) - i s\}]$ の和で表わされる。他方

$$\text{Im} \frac{V_0}{1 - G_0 V_0} = \frac{V_0^2 G_0^I}{(1 - G_0^R V_0)^2 + (G_0^I V_0)^2},$$

$$\text{Re} \frac{V_0}{1 - G_0 V_0} = \frac{V_0 (1 - G_0^R V_0)}{(1 - G_0^R V_0)^2 + (G_0^I V_0)^2}$$

であるので、 V_0 の高次項を無視すると、被積分関数の虚数部分は第1次近似的に V_0 に比例することが理解出来る。このことは Fig. 6-3 の $\Delta W_{IS}(\varepsilon_f)$ の計算結果に良く示されている; すなわち正の値の V_0 に対応する $\Delta W_{IS}(\varepsilon_f)$ の符号は、ほとんどのバンド内のエネルギー領域 ($\varepsilon_0 \leq \varepsilon_f \leq \varepsilon_{top}$) において負の値の V_0 に対応する $\Delta W_{IS}(\varepsilon_f)$ の符号と逆になっていることが認められる。

* Fig. 6-6 参照

従って、一般に上と同様の傾向を host metal と置換型不純物原子が周期律表で互いに同周期に属する場合には期待出来るが次の各場合には期待することが出来ない。

(i) 3d (鉄族) 遷移金属中で置換型不純物原子が 4d 又は 5d の遷移金属原子である場合

(ii) 4d 遷移金属中で置換型不純物原子が 3d 又は 5d の遷移金属原子である場合

(iii) 5d 遷移金属中で置換型不純物原子が 3d 又は 4d の遷移金属原子である場合

これは、host metal の d バンド中と置換型不純物原子が純金属を構成した時の d バンド中の差が大きいため、もはや不純物ポテンシャルを Koster-Slater 流の single-site 近似で取り扱うことが出来なく (不適当) となるからである。この場合には不純物ポテンシャルの非対角要素も重要な意味を持つことになると思われる¹⁵⁾。

次に同様の計算を Ni 基合金に対して行なった結果を Fig.6-4 ($\epsilon_a=1.0$) 及び Fig.6-5 ($\epsilon_a=2.0$) に示した。置換型溶質原子として、Mn, Fe, Co 及び Cu の場合を考えると不純物ポテンシャル V_0 の値はそれぞれ、0.5275, 0.8513, 1.1122, 及び -1.4016 で与えられる。Ni 基合金の場合に、侵入型溶質原子 ($\epsilon_a=1.0\sim 3.0$)^{*} と Ni の左側に位置する Mn, Fe, Co 等との相互作用は attractive (負) であり Ni の右側に位置する Cu との相互作用は repulsive (正) であることが分かる。

Ni 基合金に対する IS 相互作用は Fe 系ほど詳細に調べられていないのでここでは実験との直接の比較を行なわないが、Ni は第一遷移周期のほとんど右端に存在しているので、置換型不純物原子に対する single-site の近似を吟味する必要があるように思える。

以上行な、たこの章の議論は非常に簡単なモデルに基づいているので、ここで得られた結果が実際の体系の実験事実と一致していると言う事は、ここで扱

* このパラメーターの範囲内で、侵入型溶質原子は 陰→陽 に分極する。

った現象自体が非常に一般的なものの（例えば、融鉄中に固溶した水素原子と鉄族の不純物原子との間の相互作用は上で調べたオーステナイト中でのIS相互作用と同一の傾向を持っている^{11,12)}；Fig. 6-7 参照）であり、又非常にinstructiveであることを物語っていると考えられる。従って今後、これらの線に沿った詳細な研究（より realistic な d band 構造を取り入れることや侵入原子と金属原子との間のイオン結合性を考慮すること等）が望まれる。

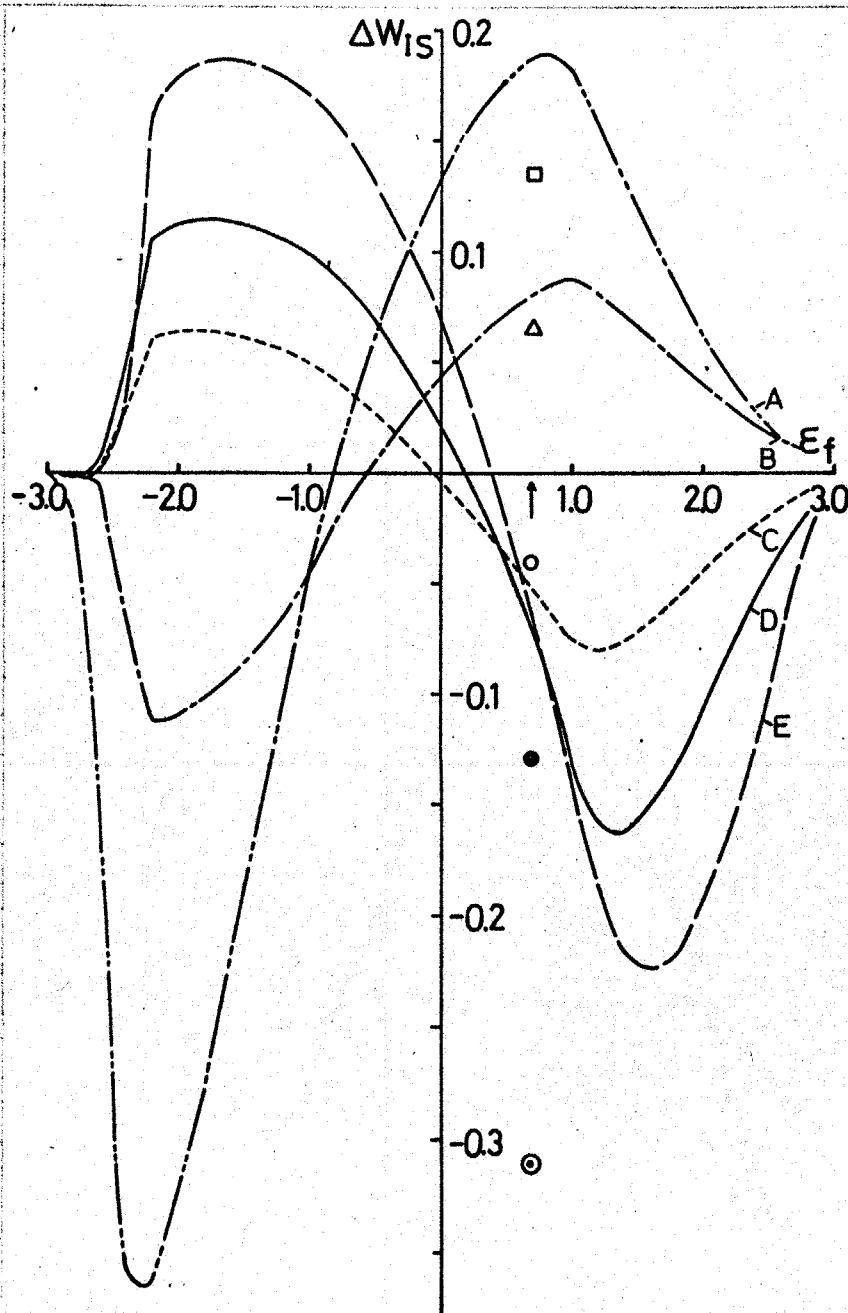


Fig.6-3 Nearest-neighbour IS interaction energy ; $\xi_a = -1.5$ and $V_a/2T = 1$. A, B, C, D, and E denote the interactions for $V_0 = -1.0661(\text{Ni})$, $-0.4039(\text{Co})$, $0.3237(\text{Mn})$, $0.6448(\text{Cr})$, and $1.0381(\text{V})$, respectively. The Fermi energy corresponding to Fe(para-magnetic) is indicated by the arrow. $\square$, Δ , $\circ$, $\bullet$, and $\odot$ indicate the experimental values of the interaction energy (deduced from the activity measurements) between the carbon atom and Ni, Co, Mn, Cr, and V in austenite, respectively. Nitrogen has almost the same character as carbon.⁽¹⁷⁾

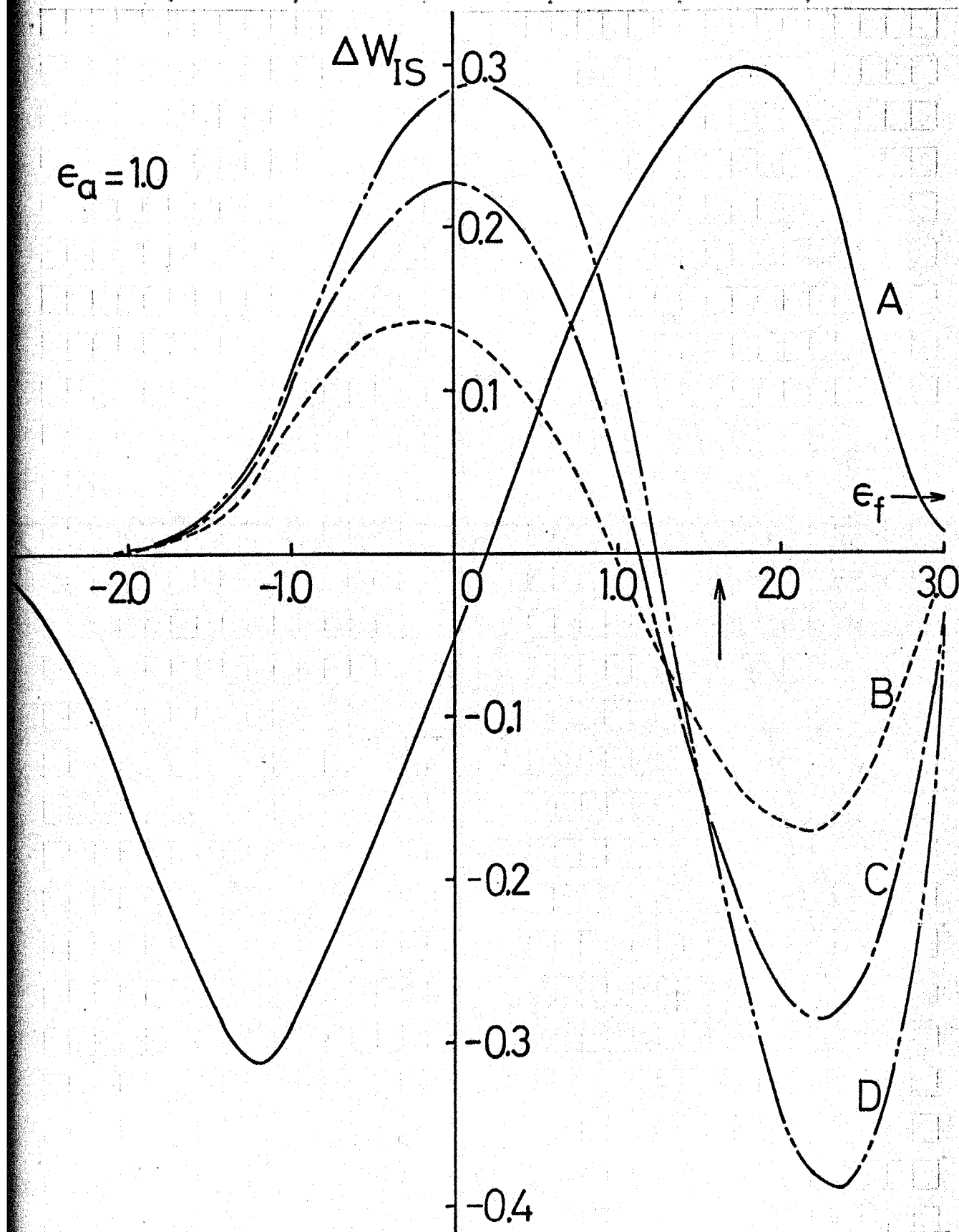


Fig.6-4 Nearest-neighbour IS interaction energy ; $\epsilon_a = 1.0$ and $\epsilon/2T = 1.0$. A, B, C, and D denote the interactions for $V_0 = 1.4016$ (Cu), 0.5257(Co), 0.8513(Fe), and 1.1122(Mn), respectively. Fermi energy corresponding to Ni(paramag.) is indicated by the arrow.

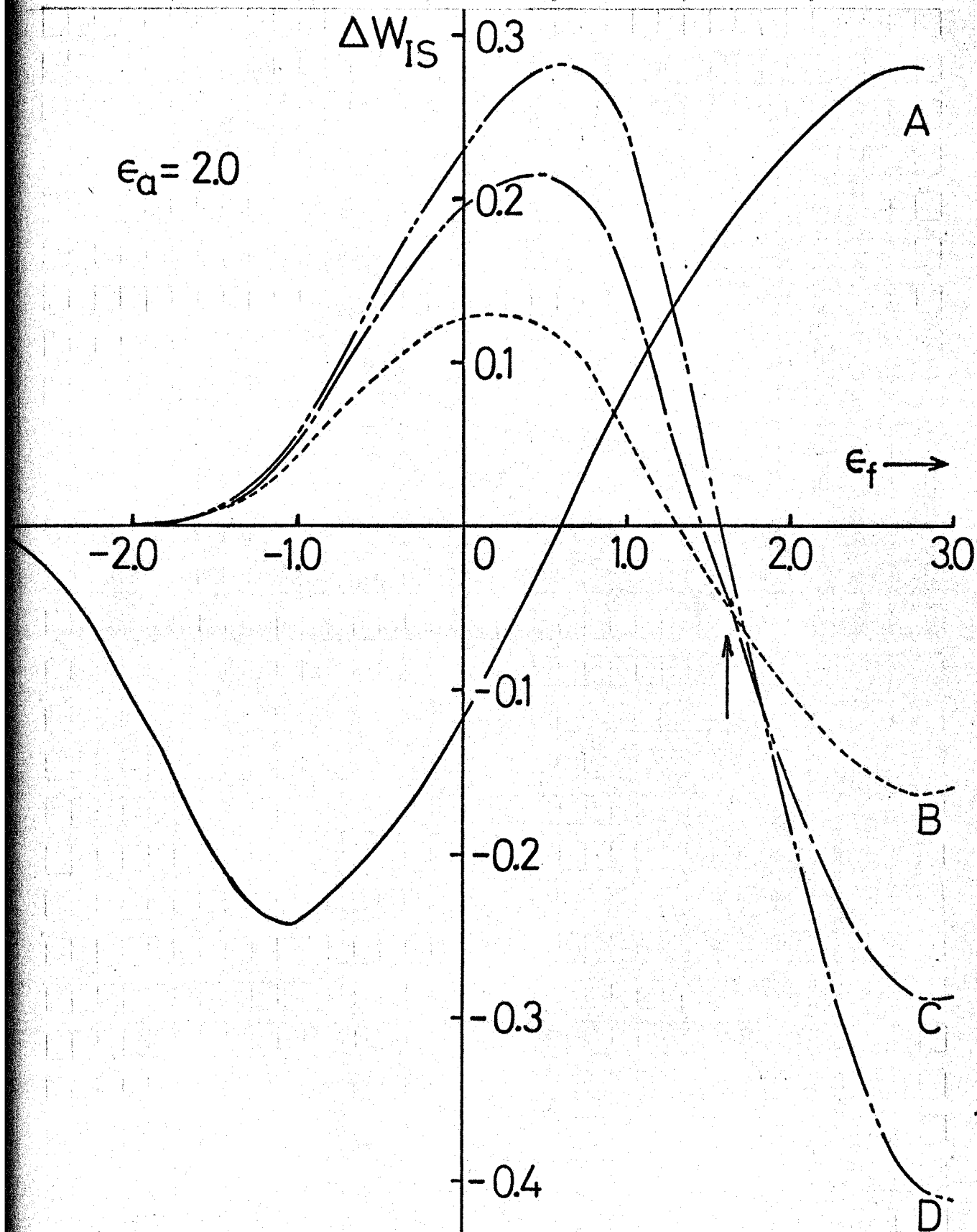


Fig.6-5 Nearest-neighbour IS interaction energy ; $\epsilon_a = 2.0$ and $\epsilon_a/2T = 1.0$. A, B, C, and D denote the interactions for $V_0 = 1.4016$ (Cu), 0.5257 (Co), 0.8513 (Fe), and 1.1122 (Mn), respectively. Fermi energy corresponding to Ni(paramag.) is indicated by the arrow.

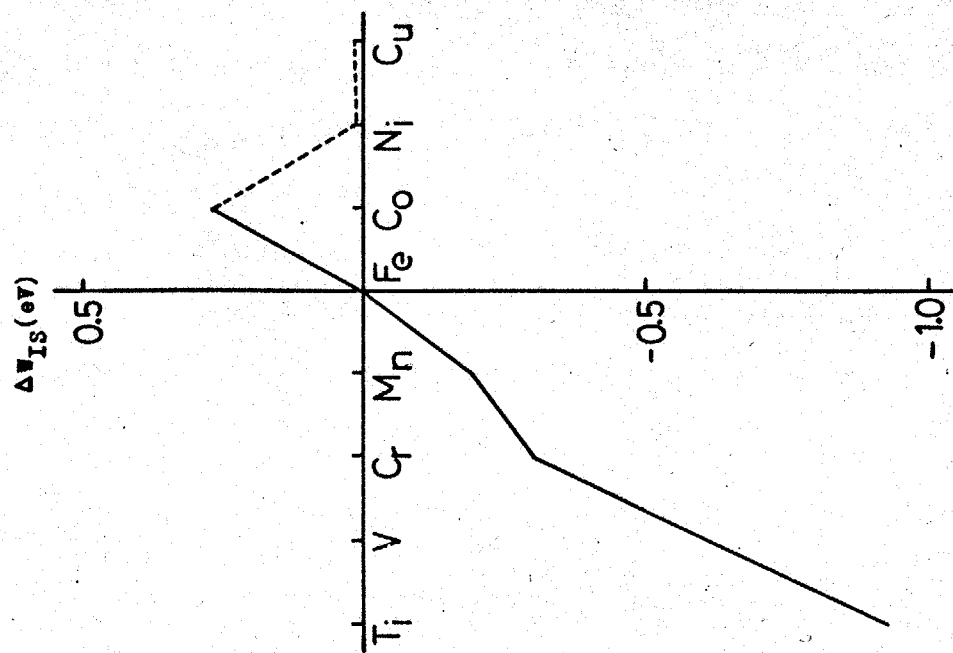


Fig.6-7. Energies of interaction of hydrogen with substitutional impurities in liquid iron (after Weinstein et al.)

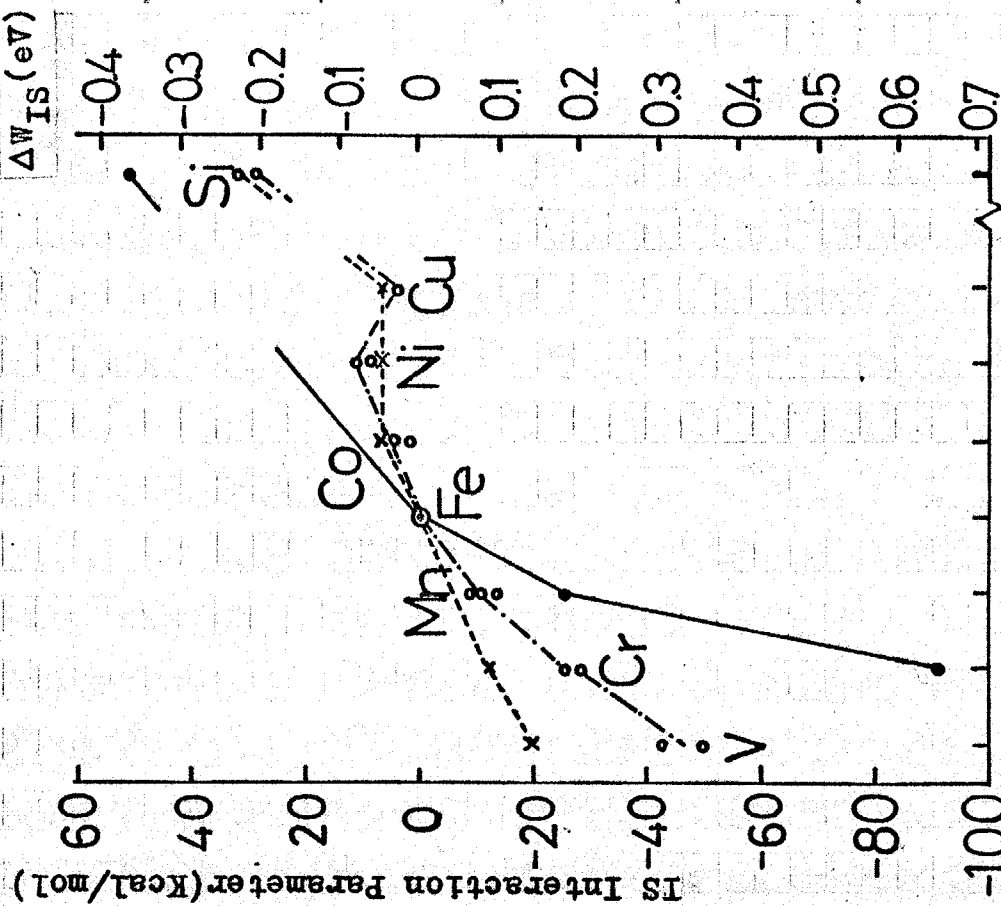


Fig.6-6. Energies of interaction of carbon with substitutional solute atoms in austenite(—), ferrite(---), and liquid iron(····).

6-1 小括

本章では、侵入型原子のモデルとしては、第5章と同一のモデル(Anderson 流)を用い、又置換型溶質原子に対してはKoster-Slater 流のモデルを用いて遷移金属中の侵入型溶質原子及び置換型溶質原子間の相互作用(IS 相互作用)を導出しその基本的性質を調べた(IS 相互作用を求める方法はオ5章での一般的議論に基づいている)。特にオーステナイト鋼中に固溶した侵入原子、C 或るいはN と3d-(鉄族)遷移金属の置換型溶質原子との間の相互作用に着目しモデル計算を行なった。計算の結果、周期律表でFe よりも左側に位置するV, Cr, Mn 等の置換型溶質原子とC やN 等の侵入型溶質原子の間の相互作用は引力的であり、Fe よりも右側に位置するCo やNi とC やN との相互作用は斥力的であることが明らかになった。更に相互作用に関してこのような一般的性質が得られる原因を数学的に追求した。同時にこのような相互作用の一般的性質が期待出来ない体系をも予言した。本章で得られたIS相互作用に関する計算結果はオーステナイト鋼中でのC やN に関する活量測定の実験結果の解析と一致している。又本章の議論は非常に簡単なモデルに基づいた計算によっているので、そこで得られた結果が実際の体系の実験事実と一致しているということは、その現象自体が非常に一般的なものであり、又重要な意味を持つことを示しているように思われる。今後、同様の計算を置換型溶質原子が母金属と同一周期の遷移金属に属していない場合(置換型溶質原子のポテンシャルの off-diagonal 要素を取り入れる必要がある)に対して行なうことが望まれる。

References of Chapter 6.

- 1) J. D. Fast and L. J. Dijkstra, Philips Tech. Rev. 13, (1951) 172
 L. J. Dijkstra and R. J. Sladek, Trans. AIME 197, (1953) 69
 D. Leak, W. Thomas and G. Leak, Acta Met. 3, (1955) 501
 I. G. Ritchie and R. Rawlings, Acta Met. 15, (1967) 491
- 2) T. Matsumoto, Y. Sasaki and M. Hihara, J. Phys. Chem. Solids 36, (1975) 215
- 3) J. Chipman and E. F. Brush, Trans. AIME 242, (1968) 35
 B. Uhrenius, Scand. J. Metallurgy 2, (1973) 177
- 4) H. Schneck, G. Froberg and F. Reinders, Stahl u. Eisen, 83, (1963) 93
- 5) Ref.8 of Chapter 1.
- 6) G. Iwata, Natural Science Rept., Ochanomizu Univ. 20, (1969) 13
 T. Morita and T. Horiguchi, J. Math. Phys. 12, (1971) 986
- 7) M. Inoue, J. Math. Phys. 15, (1974) 704
- 8) Ref.5 and 7 of Chapter 4.
- 9) K. Alex and R. B. McLellan, J. Phys. Chem. Solids 32, (1971) 449
- 10) K. Masuda and T. Mori, submitted for publication.
- 11) M. Weinstein et al., Trans. AIME 227, (1963) 382
- 12) J. Friedel, Trans AIME 230, (1964) 616
- 13) J. Kanamori, J. Appl. Phys. 36, (1965) 925
- 14) I. A. Campbell and A. A. Gomes, Proc. Phys. Soc. 91, (1967) 319
 A. A. Gomes and I. A. Campbell, J. Phys. C1, (1968) 253
- 15) M. Inoue and T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 38, (1967) 41
 J. Rudnick and E. A. Stern, Phys. Rev. B7, (1973) 5062
- 16) 菊地実, 田中良平, 鉄と鋼. 61, (1975) 120
- 17) 盛, 一瀬, 丹羽, 久我, Nippon-Kinzokugakaishi 31, (1967) 887

第7章 総括

本論文は、金属結晶中に存在する殆ど総べての種類の点欠陥に関する理論的計算をグリーン関数法によって統一的に試みたものである。特に遷移金属を含む体系を主な研究の対象とし、原子空孔、置換型溶質原子、侵入型溶質原子等の単一点欠陥の性質、及びこれらの点欠陥の間の相互作用を詳細に調べた。以下、各章で論じたことを簡単にまとめる。

第1章「緒論」では、従来の点欠陥に関する理論的研究を概観し、本研究との関連を述べ同時に本研究の目的を明らかにした。その他、本論文の各章で展開する議論について、予備的な議論を行なった。

第2章「金属結晶中点欠陥の一般的議論」では、主に置換型の点欠陥に対するポテンシャルの近似法についてまず述べ、それぞれの場合に Dyson 方程式を解き、点欠陥導入による電子系のエネルギー変化を求める定式化を行なった。この章では、特に純金属結晶中に導入された原子空孔の形成エネルギーを求めることに重点を置いた。空孔の散乱ポテンシャルに対しては $(z+1)$ site の近似 (z は原子空孔の最近接格子点数) を用いて、各部分波と結晶の対称性との間の関連を議論した。更に母金属格子の磁気的な性質が原子空孔形成エネルギーに与える影響について調べるために、Fe の 3d-band を tight-binding 近似 (single-band) で取り扱い強磁性領域及び常磁性領域で空孔の形成エネルギーを求めた。強磁性領域での空孔形成エネルギーは常磁性領域でのそれを上回っていることが明らかになったが、これは Fe, Ni 系等の拡散実験の結果と一致している。ここで行なった強磁性領域の空孔形成エネルギーの取扱いは絶対零度における Hartree-Fock 近似の計算であるので spin fluctuation の効果は無視されているが、これに関する議論は将来に残された重要な課題であると思われる。又原子空孔形成の際、表面に deposit する余剰原子のエネルギー効果に対しては、表面での状態密度変化をも考慮した。

第3章「高濃度無秩序合金中の原子空孔の取り扱い」では、第2章における原子空孔の取り扱いを高濃度合金の場合に拡張した。従来の single-site CP

Aの理論に更に原子空孔及び原子空孔近傍の原子配列による環境効果を取り入れた議論を展開し、特に無秩序合金中に短範囲の規則化やクラスタリング(濃度のゆらぎ)が生じた場合の原子空孔形成エネルギーの計算を行なった。更に第3章で得られた空孔形成エネルギーの結果を最近接原子対の相互作用エネルギーを仮定した擬化学的な方法から得られる結果と比較検討した。比較の結果、第3章で得られた原子空孔形成エネルギーの原子配列依存性(環境効果)には、擬化学的な方法によって得られる原子配列依存性の予想から大きく外れる場合が存在することが明らかになった。すなわち、従来、しばしば用いられている擬化学的な方法が常に良い近似であるとは限らないことが分かった。更に、この擬化学的な方法によって得られる予想との不一致の原因を明らかにするため、合金中での原子空孔形成エネルギーの計算結果を各項別に詳細に示した。この結果、上述の不一致の原因が電子間相互作用項、 ΔW_{el-el} から生じていることが明らかになった。特に電子間相互作用項、 ΔW_{el-el} は原子空孔導入後の電子系の Screening 効果を直接反映しているので、第3章での取り扱い(空孔導入による電子系の局所的再分布を考慮した計算になっている。しかし、空孔導入前から固定したボンドエネルギーを問題にしている擬化学的な方法では、電子系の再分布による影響を取り入れることが不可能であるので、上述の原子配列依存性に関する不一致は明らかに擬化学的方法の原理的な欠陥に由来しているものと思われる。

第4章「貴金属中の遷移金属原子の不純物拡散」では、特にCu中の3d遷移金属不純物原子と原子空孔との相互作用をAndersonによるoriginalなモデルを用いてスピングリーン関数の方法により調べた。Thomas-Fermi法によってCu中の鉄族不純物原子の問題を取り扱うと、 $Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn$ と進むにつれて、活性化エネルギーが単調かつ急激に増加してしまうので、この反対の傾向にある不純物拡散の実験結果を説明することが出来ない。これに対してここで得られた原子空孔と不純物原子及び半原子空孔と不純物原子の結合エネルギーの値はそのいずれもが絶対値としては、 $|\Delta Q| < \Delta Q$ は不純物拡

散と自己拡散における活性化エネルギーの差額分を示す)以下の値を示している。このため上述の Thomas-Fermi 法の不合理な点(活性化エネルギーの原子番号依存性)を解決したものと言える。又、第4章では遷移金属中のd電子間の相互作用項を Kim & Nagaoka によるグリーン関数の切断近似(Hartree-Fock 近似)で処理している点や原子空孔の散乱ポテンシャル等に改善すべき点と存在するが、従来の Thomas-Fermi 法からの進歩は非常に大きいものと思われる。その他、第4章では Cu の4sバンドの Fermi 面の球からのずれの影響を Ziman の ECM を用いて調べた。

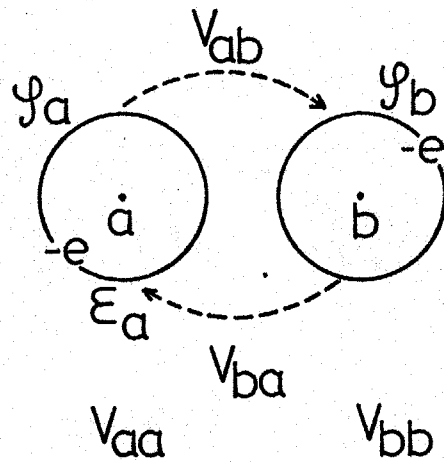
第5章「遷移(d-バンド)金属中の侵入型溶質原子間相互作用」では、第4章までに行なった置換型の点欠陥に関する議論を更に侵入型の点欠陥の場合に拡張した。特に、遷移金属中に固溶した gas-atom (H, C, N, O 等)の性質を調べることに重点を置いた。この章の1個の侵入型溶質原子に関する議論では、遷移金属中に固溶した侵入型溶質原子と母金属原子の間の共有結合性が重要であることを示し、同時にこれらの原子の間の結合が溶質原子の近傍に非常に局在していることを明らかにした。すなわち、侵入型溶質原子と母金属原子の“結合ボンド”はほとんどそれらの最近接原子対についてのみ存在する性格のものであることが分かった。又、第5章の取り扱いは、侵入原子の固溶位置として、四面体及び八面体の両格子間位置を考える事が可能であるので、単純な仮定のもとに両者の電子状態の差を評価した。第5章後半では、単一侵入原子の知識を基礎にして侵入原子間の相互作用を詳細に調べた。特に Nb-H 系を想定した相互作用エネルギーの計算を H-H 原子間の直接的相互作用を考慮して行ない、同時に弾性論的な dipole-dipole 相互作用との比較検討を行なった。この結果、Nb-H 系等で観測されている α - α' (気相・液相)相転移を侵入原子間の弾性論的相互作用によって理解しようとする場合には特別の仮定が必要であることが示された。又、同時にこの相転移を生じさせる侵入原子の引力的相互作用に対しても電子論的な相互作用が重要であることを示唆した。

第6章「遷移(d-band)金属中の侵入型溶質原子-置換型溶質原子間相互作用」では、侵入型溶質原子のモデルとしては、第5章と同一のモデルを用い、又置換型溶質原子に対しては Koster-Slater 流のモデルを用い、特にオーステナイト鋼中に固溶した侵入原子、C 或るいは N と 3d- (鉄族) 遷移金属の置換型溶質原子との間の相互作用を調べた。計算の結果、周期律表で Fe よりも左側に位置する V, Cr, Mn 等の置換型溶質原子と C や N 等の侵入型溶質原子の間の相互作用は引力的であり、Fe よりも右側に位置する Co や Ni と C や N との相互作用は斥力的であることが明らかになった。これらの計算結果はオーステナイト鋼中での C や N に関する活量測定の実験結果の解析と一致している。第6章の議論は非常に簡単なモデルに基づいた計算によっているので、そこで得られた結果が実際の体系の実験事実と一致しているということは、その現象自体が非常に一般的なのであり、又教訓的であることを物語っているように思われる。又、更に、この章で議論した体系が実際面では例えば窒素入りステンレス鋼等の実用鋼等とも関連していることを考えると本論文で展開した議論或るいはグリーン関数法による解析法が今後実際の工学上の問題を解決するのに大きく貢献するものと期待される。

Appendix I グリーン関数法による二原子分子の取り扱い

本論文では主に固体結晶を対象にしてグリーン関数法を適用して来たが、ここではこの方法を二原子分子の場合に適用して、結合及び反結合軌道の発生の機構(共有結合性)を調べる。

簡単のため、孤立原子は単一のエネルギー準位 ϵ_a を持つものとする。無擾動の体系(孤立原子)は



Schematic Diagram of ab Molecule

Fig. A-1

$$g_{aa} = (\epsilon - \epsilon_a - i\eta)^{-1}, \quad g_{bb} = (\epsilon - \epsilon_b - i\eta)^{-1} \quad (A-1)$$

なるグリーン関数で表示される。次に二原子分子形成の際にそれぞれの孤立原子の受ける擾動ポテンシャルとしては、原子準位 ϵ_a の変位(第2原子からの影響)を与える対角要素 V_{aa} ($= V_{bb}$) 及び原子間の電子のとり移りを表わす非対角要素 V_{ab} (or V_{ba}) が考えられるので、擾動系(二原子分子)のグリーン関数は Dyson 方程式によって

$$G_{aa} = g_{aa} + g_{aa} V_{aa} G_{aa} + g_{aa} V_{ab} G_{ba} \quad (A-2)$$

$$G_{ba} = \delta_{ba} + g_{bb} V_{bb} G_{ba} + g_{bb} V_{ba} G_{aa} \quad (A-3)$$

$$G_{bb} = g_{bb} + g_{bb} V_{bb} G_{bb} + g_{bb} V_{ba} G_{ab} \quad (A-4)$$

$$G_{ab} = \delta_{ab} + g_{aa} V_{aa} G_{ab} + g_{aa} V_{ab} G_{bb} \quad (A-5)$$

なる連立方程式の解として与えられる。ただし、ここで原子軌道 ψ_a 及び ψ_b は互いに直交するとした。(A-3) 式より

$$G_{ba} = g_{bb} V_{ba} G_{aa} / (1 - g_{bb} V_{bb})$$

が得られるので、これを (A-2) 式に代入すると

$$(1 - g_{aa} V_{aa}) G_{aa} = g_{aa} + g_{aa} V_{ab} g_{bb} V_{ba} G_{aa} / (1 - g_{bb} V_{bb})$$

が成り立つ。二原子分子の対称性により $V_{aa} = V_{bb} = \delta$, $|V_{ab}| = |V_{ba}| = \gamma$, $g_{bb} = g_{aa}$ と置くと

$$G_{aa} = g_{aa} \{1 - g_{aa} \delta - \gamma^2 g_{aa}^2 / (1 - g_{aa} \delta)\}^{-1} \quad (A-6)$$

同様に

$$G_{bb} = g_{bb} \{1 - g_{bb} \delta - \gamma^2 g_{bb}^2 / (1 - g_{bb} \delta)\}^{-1} \quad (A-7)$$

が得られる。 $g_{aa} = g_{bb}$ であるから $G_{aa} = G_{bb}$ 。次に (A-1) 式を (A-6) 式に代入すると

$$\begin{aligned} G_{aa} &= \frac{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - i s}{(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - i s)^2 - \gamma^2} \\ &= (\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - i s) \frac{1}{\{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - \gamma - i s\} \{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta + \gamma - i s\}} \\ &= \frac{(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - i s)}{2\gamma} \left\{ \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - \gamma - i s} - \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta + \gamma - i s} \right\} \end{aligned} \quad (A-8)$$

分子の $-i s$ は significant でないので

$$G_{aa} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta}{2\gamma} \left\{ \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - \gamma} - \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta + \gamma} \right\} \quad (A-9)$$

を得る。

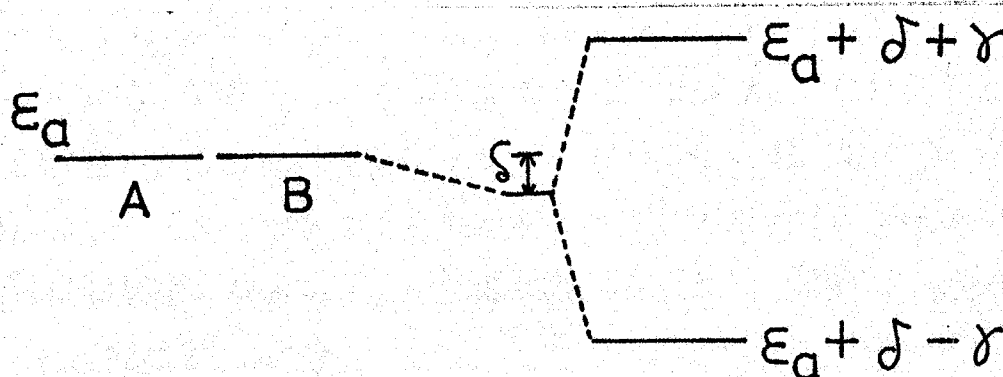
次に (A-9) 式の分子グリーン関数 G_{aa} より分子のエネルギースペクトル

を調べてみる。

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im } G_{aa}$$

$$= \frac{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta}{2\gamma} \{ \delta(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - \gamma) - \delta(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta + \gamma) \} \quad (\text{A-10})$$

であるので、分子のエネルギー準位は $\varepsilon = \varepsilon_a + \delta + \gamma$ 及び $\varepsilon_a + \delta - \gamma$ の二本の準位に分裂していることが分かる。



Schematic Diagram for Energy Levels of the Molecule

Fig. A-2

$\varepsilon = \varepsilon_a + \delta - \gamma$ 及び $\varepsilon_a + \delta + \gamma$ の準位はそれぞれ分子軌道の結合軌道及び反結合軌道に対応している。他方 (A-10) より状態数の保存則 (総和則) が容易に理解出来る。すなわち

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon - \varepsilon_a - \delta}{2\gamma} \{ \delta(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta - \gamma) - \delta(\varepsilon - \varepsilon_a - \delta + \gamma) \} d\varepsilon \\ &= \frac{\gamma}{2\gamma} - \frac{-\gamma}{2\gamma} = 1 \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

の成立が確認出来る。ここでの取り扱いは分子論 (量子化学) における LCAO 法による取り扱いと同等であるが数学的にはより simple である。

APPENDIX II グリーン関数法による金属整合界面の電子状態

時効析出現象等の研究では、相界面の性質が重要な役割を演ずる場合が多く存在する。¹⁾ここでは本論文で展開したグリーン関数法の議論が金属の界面の電子状態を調べるのに有用であることを示し、簡単な整合界面に対して状態密度を計算した結果を示す。

簡単のため Fig. A-3, Fig. A-4 に示すような整合界面を考える。すなわち金属 A 及び B の表面上の原子は 1 対 1 に対応しているものとし、各金属 A 及び B の電子状態は tight-binding 近似 (transfer 積分はそれぞれ t_A 及び t_B で与えられる) で記述される場合を考える。Fig. A-3 において α 及び β は金属 A 及び B の自由表面の表面ポテンシャルであり、 $\bar{U}_A$ 及び $\bar{U}_B$ は界面形成後に Fermi レベルを一致させるためのポテンシャルである。Fig. A-3 の (II) の状態を無擾動状態にとると、この状態に対するグリーン関数 (unperturbed Green's function) G_s は

$$G_s = \begin{pmatrix} G_s^{AA} & 0 \\ 0 & G_s^{BB} \end{pmatrix} \quad (A-12)$$

なる行列表示で書き表わすことが出来る。 G_s^{AA} 及び G_s^{BB} は各金属の表面グリーン関数で Kalkstein と Soven²⁾ により与えられている。2つの金属 AB 間の界面での transfer 積分を γ とし、更に界面でのポテンシャルの対角成分 (主に界面での Charge-transfer によって生じている。) をそれぞれ δ_A 及び δ_B とすると、界面形成に対する擾動ポテンシャル V は

$$V = \begin{pmatrix} V_{AA} & V_{AB} \\ V_{BA} & V_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_A & \gamma \\ \gamma & \delta_B \end{pmatrix} \quad (A-13)$$

なる行列表示で表示することが出来る。⁴⁾次に (A-12) 及び (A-13) 式で与えら

れる G_S 及び V に対し Dyson 方程式

$$G = G_S + G_S V G \quad (A-14)$$

を書き下すと

$$G_{AA}(jj) = G_S^{AA}(jj) + G_S^{AA}(j0) V_{AB}(0-1) G_{BA}(-1j) + G_S^{AA}(j0) V_{AA}(00) G_{AA}(0j) \quad (A-15)$$

$$G_{BA}(-1j) = G_S^{BB}(-1j) V_{BA}(-10) G_{AA}(0j) + G_S^{BB}(-1-1) V_{BB}(-1-1) G_{BA}(-1j) \quad (A-16)$$

$$G_{AA}(0j) = G_S^{AA}(0j) + G_S^{AA}(00) V_{AB}(0-1) G_{BA}(-1j) + G_S^{AA}(00) V_{AA}(00) G_{AA}(0j) \quad (A-17)$$

なる連立方程式が得られる。ただし A 金属及び B 金属の界面の z 座標をそれぞれ 0 及び -1 と置いた。(A-15), (A-16) 及び (A-17) 式より $G_A(jj)$ を求めると

$$G_{AA}(jj) = G_S^{AA}(jj) + G_S^{AA}(j0) V_{AB}(0-1) \Delta_{BB}^{-1} G_S^{BB}(-1-1) V_{BA}(-10) G_S^{AA}(0j) \\ + G_S^{AA}(j0) V_{AA}(00) \{1 - G_S^{BB}(-1-1) V_{BB}(-1-1)\} \Delta_{BB}^{-1} G_S^{AA}(0j) \quad (A-18)$$

なる解が得られる。ただし

$$\Delta_{BB} = \{1 - G_S^{AA}(00) V_{AA}(00)\} \{1 - G_S^{BB}(-1-1) V_{BB}(-1-1)\} - G_S^{BB}(-1-1) V_{BA}(-10) G_S^{AA}(00) \\ \times V_{AB}(0-1) \quad (A-19)$$

である。全く同様にして $G_{BB}(-j-j)$ を計算すると

$$G_{BB}(-j-j) = G_S^{BB}(-j-j) + G_S^{BB}(-j-1) V_{BA}(-10) \Delta_{AA}^{-1} G_S^{AA}(00) V_{AB}(0-1) G_S^{BB}(-1-j) \\ + G_S^{BB}(-j-1) V_{BB}(-1-1) \{1 - G_S^{AA}(00) V_{AA}(00)\} \Delta_{AA}^{-1} G_S^{BB}(-1-j) \quad (A-20)$$

なる解が得られる。ただし

$$\Delta_{AA} = \{1 - G_S^{AA}(00) V_{AA}(00)\} \{1 - G_S^{BB}(-1-1) V_{BB}(-1-1)\} - G_S^{AA}(00) V_{AB}(0-1) G_S^{BB}(-1-1) V_{BA}(-10) \quad (A-21)$$

で与えられる。(A-18) 及び (A-20) 式によって求めた界面グリーン関数から界面での状態密度を求めるには波数 k_x 及び k_y についての積分が必要であり A 及び B 金属のそれぞれ j 及び $-j$ 層での状態密度は

$$\rho_{Aj}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \text{Im } G_{AA}(\epsilon \vec{k}_{\parallel}; jj) \quad (\text{A-22})$$

$$\rho_{B-j}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \text{Im } G_{BB}(\epsilon \vec{k}_{\parallel}; -j-j) \quad (\text{A-23})$$

によって求めることが出来る。ここで $G_{AA}(\epsilon \vec{k}_{\parallel}; jj)$ 及び $G_{BB}(\epsilon \vec{k}_{\parallel}; -j-j)$ はそれぞれ $G_{AA}(jj)$ 及び $G_{BB}(-j-j)$ であり単に ϵ 及び $\vec{k}_{\parallel}$ に関する省略形を復活させたものである。以上の議論によって界面の電子状態を調べるための一般化定式化は終了したが以下では簡単な場合について数値計算を行なう。

特に A 及び B 金属の界面が単純立方格子の (100) 面から成る場合には、無擾動 (表面) グリーン関数は

$$G_s^{AA}(00) = (2t_A)^{-1} [(\epsilon_A^2 - 1)^{1/2} + \epsilon_A - V_{sA}]^{-1} \quad (\text{A-24})$$

$$\epsilon_A = (2t_A)^{-1} [\epsilon - E_A - 2t_A (\cos k_x + \cos k_y)] \quad (\text{A-25})$$

によって求めることが出来るので、界面での transfer 積分の値を与えれば (A-22) 及び (A-23) 式によって状態密度を計算することが出来る。又 (A-24) 式の虚部は二つの発生源を持っていてそれぞれ次の名称で呼ばれている。

(i) $-1 < \epsilon_A < 1$ の領域、この場合には明らかに $(\epsilon_A^2 - 1)^{1/2}$ 項から虚数部分が発生するが、この項から発生した虚部の状態は Non-Resonant States と呼ばれている。この状態に対応した状態密度は bulk のそれと重なっている。

(ii) $|V_{sA}| > 1$ の場合には、(A-24) 式において isolated pole が存在する。この項から発生した状態は Resonant States と呼ばれ表面近傍に trap (局在) されているのが特徴である。又、この状態は k_x, k_y 積分によって広がりを持った bulk 中の impurity atom による Resonant States とは性格が異なる。

っている。

以下での整合界面に関する状態密度計算では、簡単のため、又、実際の遷移金属中の d-band の形状に近づくために、2次元電子系の状態密度として、Fulde⁴⁾等により考案された近似形を用いる。まず2次元電子系の状態密度 $\rho_{2D}(\epsilon) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}_{2D}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}_{2D}})$ に対して

$$\rho_{2D}(\epsilon) = \begin{cases} (8t)^{-1} & -4t < \epsilon < 4t \\ 0 & 4t \leq |\epsilon| \end{cases} \quad (\text{A-26})$$

なる flat な状態密度を仮定すると、これに対応した表面の状態密度 (単純立方格子の (100) 面) は (A-24) 式により

$$\rho_s(\epsilon) = -\frac{1}{4\pi t} \text{Im} \int_{-2}^2 \frac{1}{[(\epsilon-y)^2 - 1]^{\frac{1}{2}} + (\epsilon-y) - \alpha} dy \quad (\text{A-27})$$

で与えられることになる。ただし表面ポテンシャル (V_{SA}, V_{SB}) を α と置いた。従って、(A-26) 式によって $\rho_{2D}(\epsilon)$ を定義した場合、A金属の界面での状態密度は

$$\rho_{\text{int}}(\epsilon) = -\frac{1}{4\pi t} \text{Im} \int_{-2}^{+2} \left\{ [(\epsilon-y)^2 - 1]^{\frac{1}{2}} + (\epsilon-y) - \alpha \right\}^{-1} / D(\epsilon, y) dy \quad (\text{A-28})$$

$$D(\epsilon, y) = 1 - \delta^2 \frac{1}{\left\{ [(\epsilon-y)^2 - 1]^{\frac{1}{2}} + (\epsilon-y) - \alpha \right\} \left\{ [(\epsilon-y)^2 - 1]^{\frac{1}{2}} + (\epsilon-y) - \beta \right\} - \delta^2} \quad (\text{A-29})$$

によって計算することが出来る。ただし AB 金属としては簡単のため同一の種類を選んだ (AB が異なる金属でも計算は全く同一)。 (A-28) 式より $\rho_{\text{int}}(\epsilon)$ を $\delta = 0.0$ (surface), 0.4, 0.8, 1.0 (bulk), 1.2, 及び 1.6 に対して計算した結果を Fig. A-5 に示した。 Fig. A-5 に示された $\rho_{\text{int}}(\epsilon)$ は Non-Resonant の状態に対応するもので、次の解析的表現によって与えられる。

$$2t_A \cdot \rho_{\text{int}}^{\text{NR}}(\epsilon) = C_A - F_A [\arccos(\epsilon+2)] \quad ; \quad -3 < \epsilon < -1$$

$$= C_A \quad ; \quad -1 < \epsilon < 1$$

$$= F_A[\arccos(\epsilon-2)] \quad ; \quad 1 < \epsilon < 3$$

(A-30)

ただし

$$C_A = \frac{1}{4} \quad ; \quad X < 1, Y < 1$$

$$= \frac{1}{8} + \frac{1}{8} X^{-2} \quad ; \quad X < 1, Y > 1$$

$$= \frac{1}{8} + \frac{1}{8} Y^{-2} \quad ; \quad X > 1, Y < 1$$

$$= \frac{1}{8} (X^{-2} + Y^{-2}) \quad ; \quad X > 1, Y > 1$$

(A-31)

であり、 $X = |\alpha - r|$, $Y = |\alpha + r|$ で与えられる。又、 $F_A(\theta)$ は

$$F_A(\theta) = \frac{1}{8\pi(\alpha+r)} \left[\frac{1+(\alpha+r)^2}{2(\alpha+r)} \theta + \sin\theta - \frac{1-(\alpha+r)^2}{(\alpha+r)} \arctan\left\{ \frac{1+(\alpha+r)}{1-(\alpha+r)} \tan\frac{\theta}{2} \right\} \right]$$

$$+ \frac{1}{8\pi(\alpha-r)} \left[\frac{1+(\alpha-r)^2}{2(\alpha-r)} \theta + \sin\theta - \frac{1-(\alpha-r)^2}{\alpha-r} \arctan\left\{ \frac{1+(\alpha-r)}{1-(\alpha-r)} \tan\frac{\theta}{2} \right\} \right], \quad (A-32)$$

で定義される。更に2次元電子系の状態密度として Fig. A-6 を仮定した場合⁵⁾に同様に $\rho_{\text{int}}(\epsilon)$ を計算した結果をそれぞれ Fig. A-7 及び Fig. A-8 に示した。これらの計算結果より、surface 状態密度で wash out されていた (van Hove) singularity は、界面での状態密度の場合には r の値の増加と共に復活してくることが観測される。 r の値が1を超えると sum-rule $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{\text{int}}(\epsilon) d\epsilon = 1$ が満足されていないが、これは Surface の場合の Resonant States に相当した Resonance が存在してくるためであり、Resonance States が生ずる threshold な α , β の関係は

$$\frac{(\alpha+\beta)(\alpha\beta-r^2+1) - (\alpha\beta-r^2-1)\sqrt{(\alpha-\beta)^2+4r^2}}{4(\alpha\beta-r^2)} = \pm 1 \quad (A-33)$$

で与えられる。(A-33)式で $\alpha = \beta$, $r = 0$ と置くと $\frac{\alpha^2+1}{2\alpha} = 1$ となり表面の Resonant States に対する threshold 値²⁾に一致する。

最後に整合界面の持つエネルギーについて考える。(A-18), (A-20)式で

求めたグリーン関数の解から界面エネルギー（界面1原子当り）、 E_{int} は

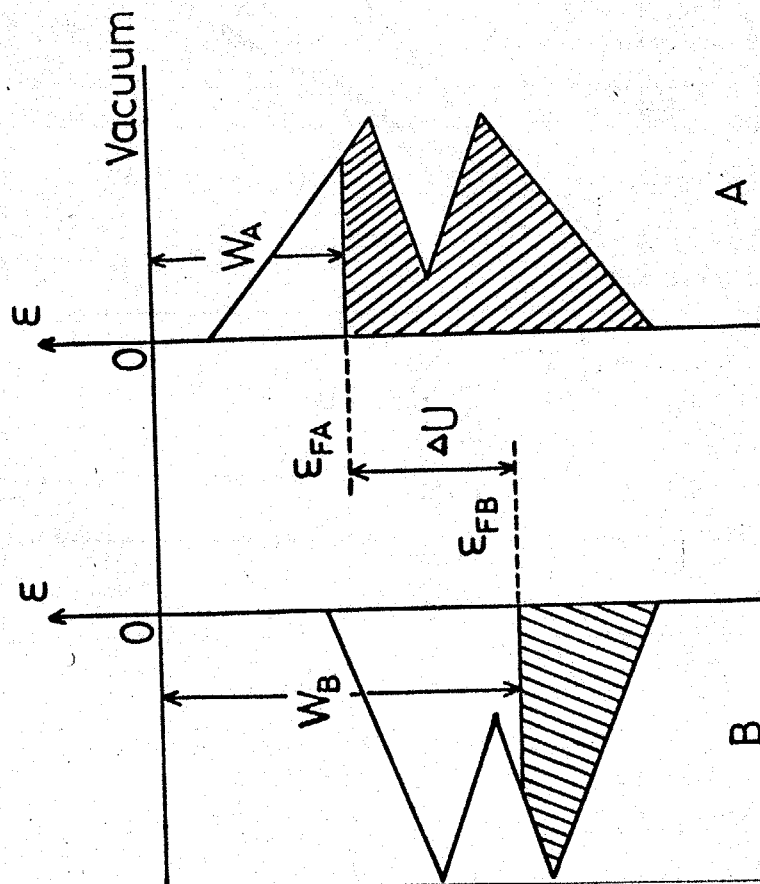
$$E_{\text{int}} = -\frac{1}{\pi N_s} \text{Im} \sum_{\vec{k}_s} \left[\int_{-\infty}^{E_f(\text{AB})} \epsilon \{ G_{AA}(\epsilon \vec{k}_s; 00) + G_{BB}(\epsilon \vec{k}_s; -1-1) \} d\epsilon \right. \\ \left. - \int_{-\infty}^{E_f(\text{A})} \epsilon G_s^{AA}(\epsilon \vec{k}_s) d\epsilon - \int_{-\infty}^{E_f(\text{B})} \epsilon G_s^{BB}(\epsilon \vec{k}_s) d\epsilon \right] - H_{\text{int}}(\text{el-el}) \quad (\text{A-34})$$

によって計算することが出来る。ただし $H_{\text{int}}(\text{el-el})$ は界面ポテンシャルに基づく電子間相互作用項で、一電子エネルギーの和の中に2度数えられているための補正項である。又、界面形成の前後において電子数は保存されるので、(A-34)式の計算の際に

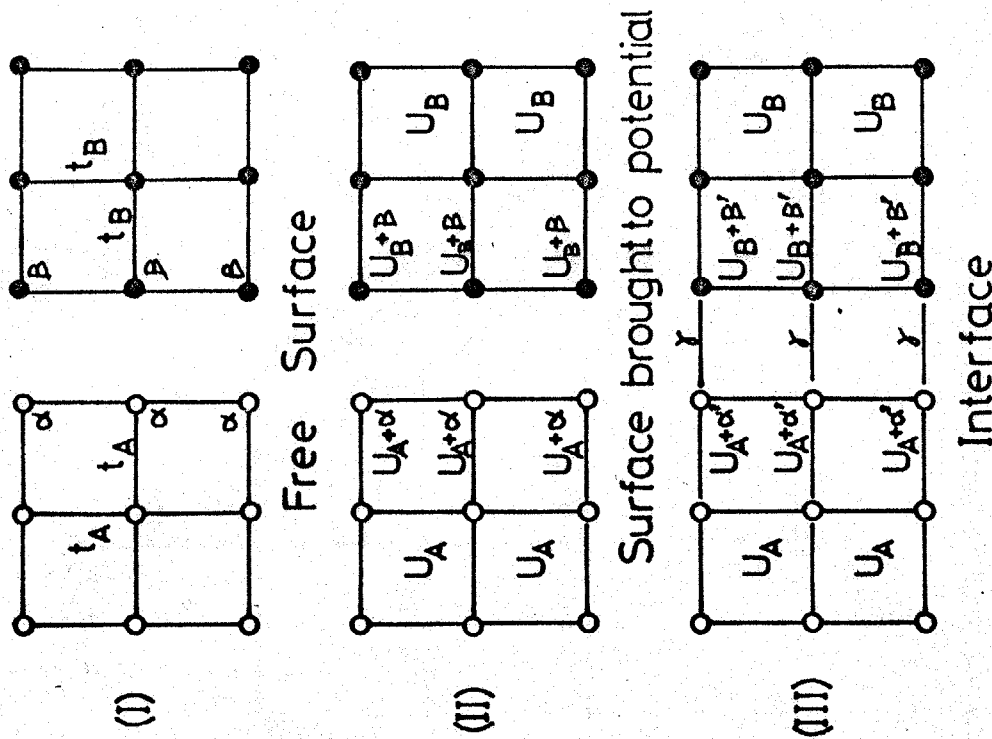
$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\vec{k}_s} \left[\int_{-\infty}^{E_f(\text{AB})} G_{BB}(\epsilon \vec{k}_s; -1-1) d\epsilon - \int_{-\infty}^{E_f(\text{B})} G_s^{BB}(\epsilon \vec{k}_s) d\epsilon \right] \\ = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\vec{k}_s} \left[\int_{-\infty}^{E_f(\text{AB})} G_{AA}(\epsilon \vec{k}_s; 00) d\epsilon - \int_{-\infty}^{E_f(\text{A})} G_s^{AA}(\epsilon \vec{k}_s) d\epsilon \right] \quad (\text{A-35})$$

なる条件式の成立が考慮される必要がある。

Schematic Representation of the d band Density of States



E_F : Fermi Energy W : Work Function



Matrix Elements of Hamiltonian

Fig. A-3

Fig. A-4

TWO DIMENSIONAL DENSITY OF STATES

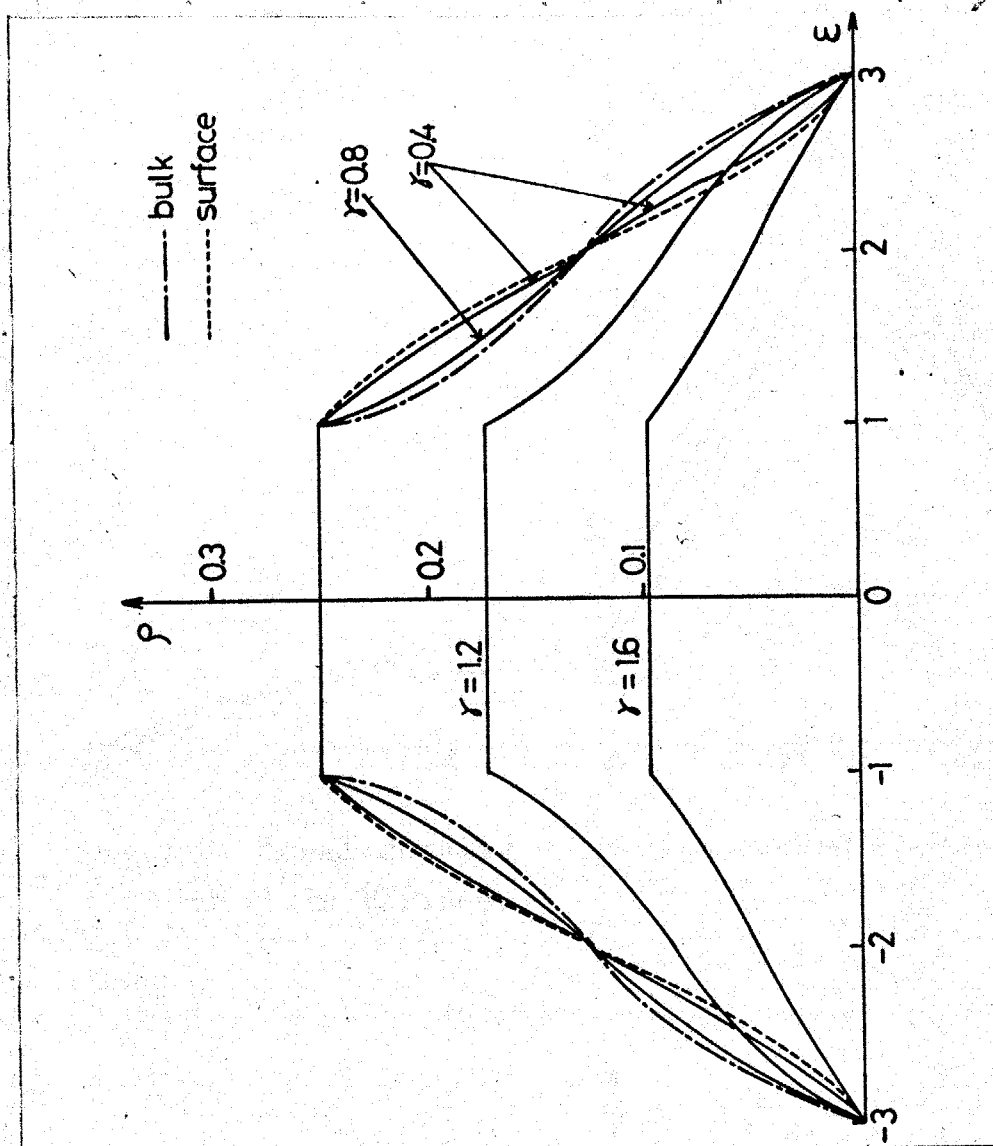
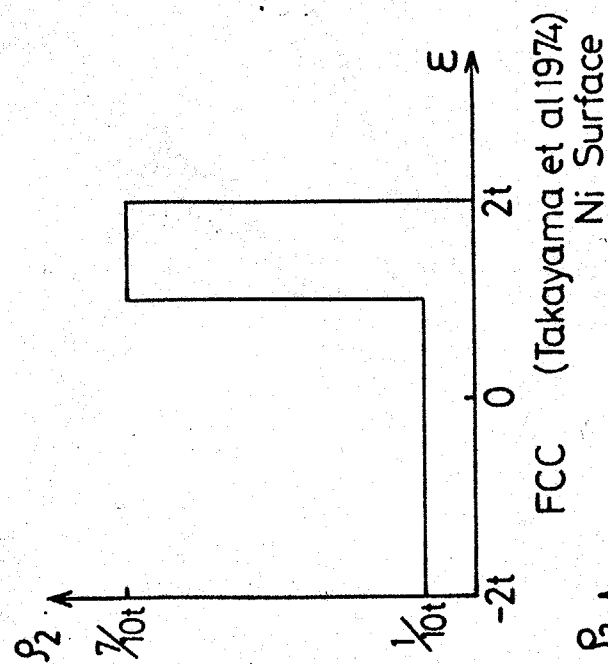


Fig.A-5, Local density of states curves at the interfaces.

Fig.A-6

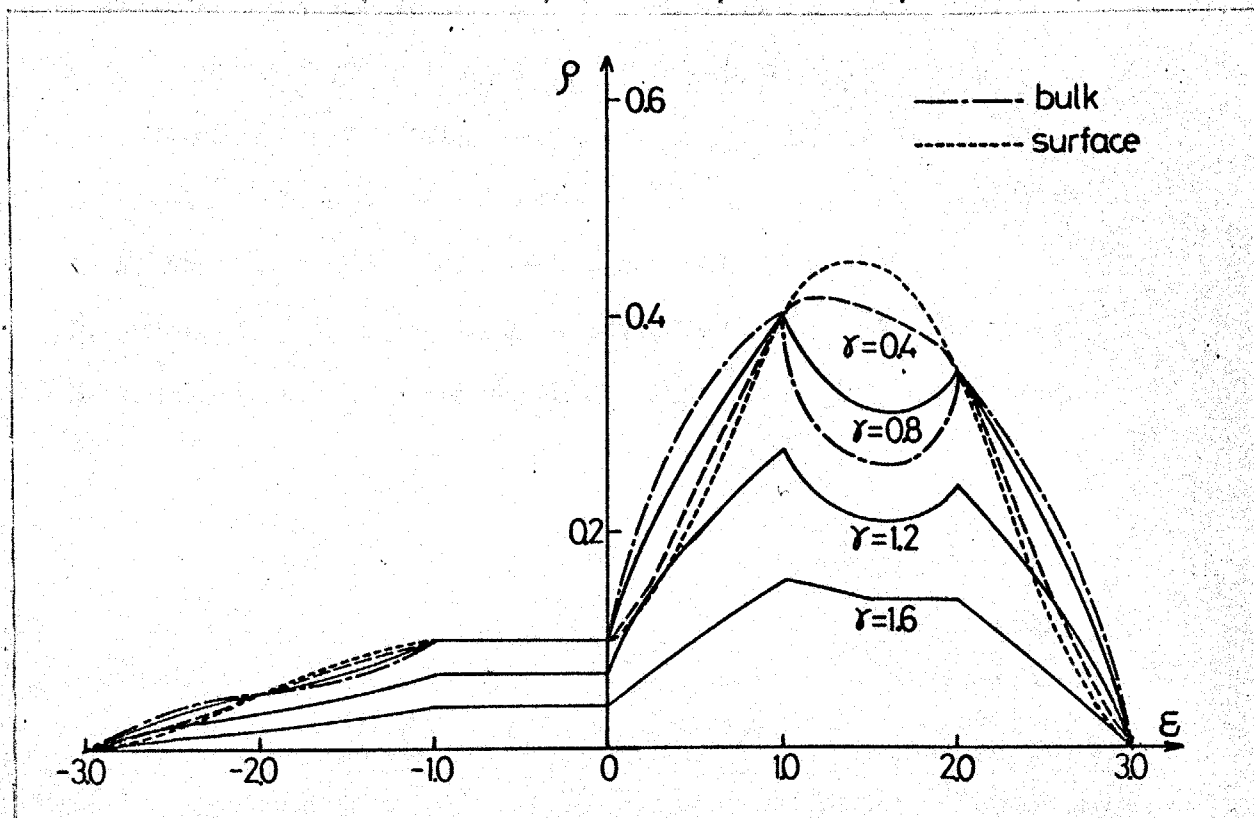


Fig.A-7, Local density of states curves at the interfaces (FCC model in Fig.A-6).

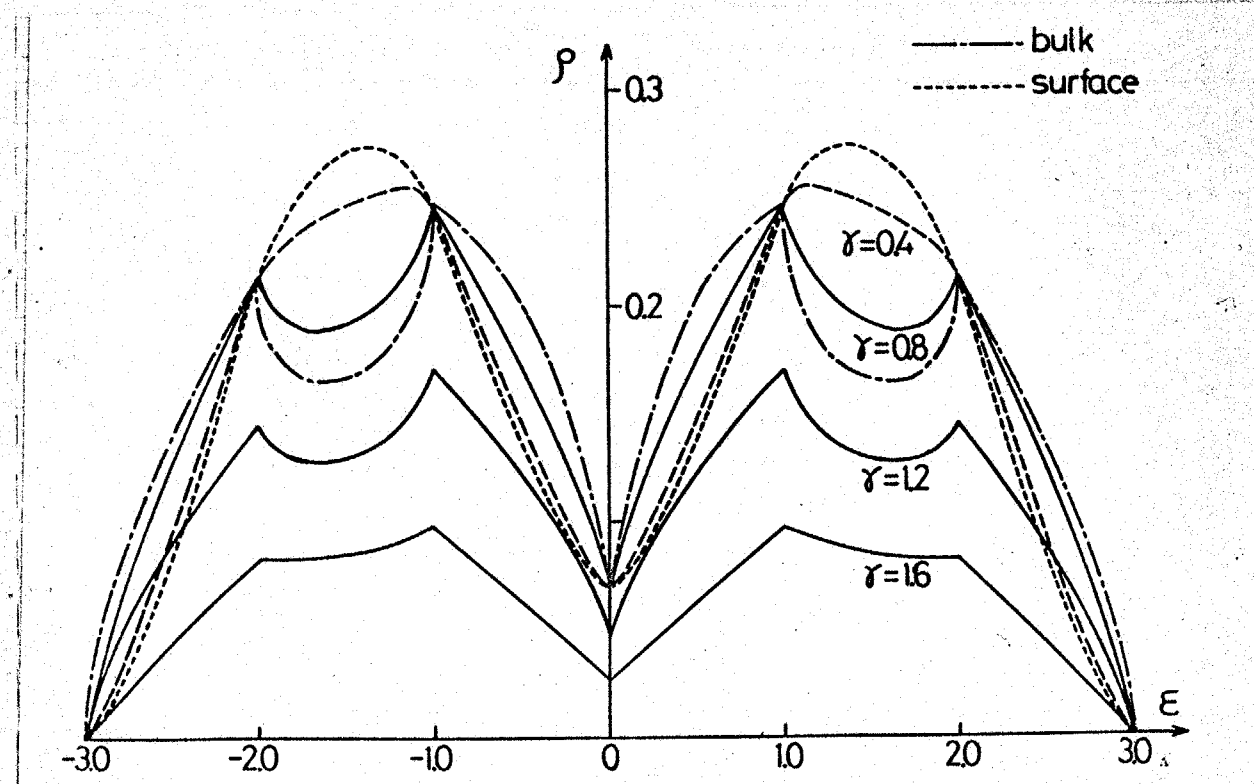


Fig.A-8, Local density of states curves at the interfaces (BCC model in Fig.A-6).

References of Appendix II

- 1) 合金の時効過程とその解釈; 日本金属学会編, 1968
- 2) D. Kalkstein and P. Soven, Surface Sci. 26, (1971) 85
- 3) G. Allan, M. Lannoo and L. Dobrzynski, Phil. Mag. 30, (1974) 33
- 4) E. Ni Foo and How-Sen Wong, Phys. Rev. B9, (1974) 1857
- 5) P. Fulde, A. Luther and R. E. Watson, Phys. Rev. B8, (1973) 440
- 6) H. Takayama, K. Baker and P. Fulde, Phys. Rev. B10, (1974) 2022

本研究を遂行するに際しまして、多くの方々から御理解、御協力、御援助、御激励を賜りました。著者の指導教官である中村正久教授、森 勉 教授には終始温かい御指導を賜りました。両先生の折にふれての御激励は、著者の研究生活において、心の支えでありました。心から感謝の意を表します。本学・物理学科小口武彦教授、東大・教養阿部龍蔵教授には本研究の特に基礎的理論に関して御指導、御検討いただきました。本学・金属工学科菊池実助教授には第6章の問題に関しまして種々御討論いただきました。東大・金属工学科堂山昌男教授ならびに堂山研究室の方々には格子欠陥全般にわたる分野で、種々御討論いただきました。Prof. B. G. S. Doman (Department of Applied Mathematics, University of Liverpool), Dr. C. Demangeat (Laboratoire de Structure, Electronique des Solide, Strasbourg) が本研究の幾つかの結果に関心を示され、有益な Suggestion を与えられことは実に幸運なことでありました。その他、多くの方々の御協力、御援助に厚く感謝の意を表します。