

Interaction between Interstitials and α - α' Phase Transition in Metals

Kin-ichi Masuda *)

Department of Metallurgical Engineering

Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro, Tokyo,

Japan

(October, 21)

Abstract

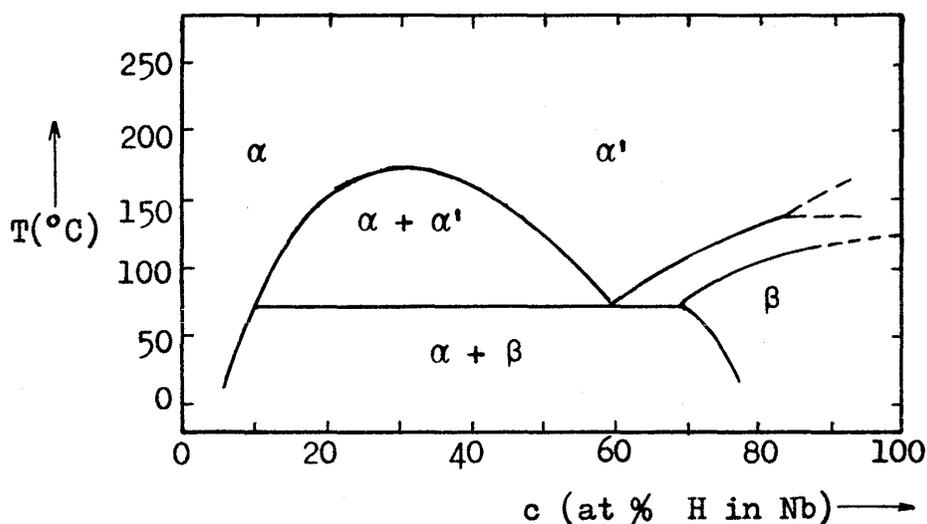
The electronic contribution to the interaction energy between interstitial solute atoms in transition metals is investigated within the tight-binding approximation. The method permits to study the adsorption of the gas atom in the octahedral sites as well as in the tetrahedral sites. Calculations have been carried out as a function of band-filling, energy level of adsorbed atom, and a general hopping potential V_a between an interstitial atom and the nearest-neighbour host atoms. The 'angular position' dependence on the interaction energy is often weak and the possibility of the interstitial condensation (gas (α)-liquid (α') phase transition) observed in such a Nb-H (or Pd-H) system is discussed. Contact is also made with the dipole-dipole interaction based on the elastic theory.

*) 東工大・工 増田欣一

目黒区大岡山 2 - 12 - 1

§1. 序

通常の gas atom (H, C, N, O etc) は金属中 (遷移金属) の侵入型格子間位置に固溶し侵入型合金を形成する。特に H or D (Deuterium) は Solubility mobility が著しく大きいので他の C, N, O とは異なった性質を示す。例えば Nb or Pd 中で H (D) は気相 (α) - 液相 (α') - 固相 (β)・相転移を (恰も一成分系の如く) 行なう格子気体として考えることができるので興味深い (Pd 中では $\alpha - \alpha'$ phase transition のみ)。Nb 中の H の Solubility は 100 at% (金属原子・H 原子の比が 1) にも達し Mobility で 10^{11} jumps/Sec 程度 (O や N に対して 10 桁も大きい) であり水の中での H_2O 分子の mobility に匹敵するほどである。Walter と Chandler¹⁾ による Nb - H 系の phase diagram を Fig.1 に示



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

Fig. 1

した。一般的特徴が非常に一成分系 liquids のそれと類似していることが分かる。 α (gaseous), α' (liquid) 相は random, β (固体) 相は long-range order した超格子構造である。重点 (T_t) と critical point $T_c \approx 450$ K が存在する。これらの体系において gas-liquid ($\alpha - \alpha'$) 相転移が観測される原因として、第一に H の異常に大きい mobility が考えられるが、更に H 原子間に attractive interaction の働く mechanism を調べる必要がある。通

常の lattice gas mode (Lee and Yang²⁾) と実際の金属-水素系との大きな差は, gas atom 間の相互作用の差にある, すなわち, 実際の金属-水素系では H 原子間の相互作用は金属格子を介して行われる点で一成分系のそれと異なっている。Alefeld et. al.³⁾ は H 原子間の弾性論的な dipole-dipole 相互作用によりこの $\alpha - \alpha'$ 相転移を論じている。Wagner と Horner⁴⁾ は dipole-dipole 相互作用に更に electronic (proton 間) な interaction として hard-core repulsion を仮定して統計力学 (クラスター展開の方法) 的に議論している。しかし, これまでに, 伝導電子系 (d-electron を含む) を媒介とした相互作用の寄与は全く忘れられていて (H 原子が Nb 中で特殊な位置 (tetrahedral sites; see Fig. 2) を占めるための困難さのためか) これらが $\alpha - \alpha'$ 相転移に及ぼす影響については全く不明のままである。この論文では金属中 (d-band metal) での gas atom (interstitial) 間の相互作用における electronic な寄与を調べ, $\alpha - \alpha'$ 相転移に与える影響についても若干の議論を行う。

§ 2. Formulation

以下での議論は Einstein と Schrieffer⁵⁾ が固体表面上に形成される gas atom の Surface Structure の問題に用いたものと同じのモデルを用いる。すなわち, gas atom は単一原子準位 ϵ_a を持ち母金属 (遷移金属) の d-band は tight-binding 近似で取り扱う。母金属原子と侵入原子 (gas atom) の間の共有結合性を再現するため最近接の金属原子 α 軌道と侵入原子軌道との間に electron の hopping をゆるしそのポテンシャル (行列要素) を V_a とする。ここでは, gas atom 内での electron の correlation effects ($U n_a \uparrow n_a \downarrow$) をあらわに考えないが ϵ_a を Self-consistent に決定すること (Hartree-Fock 近似) で処理するものとする。無擾動の体系 H_0 (無限の母金属格子 + gas atom ハミルトニアン) に擾動ポテンシャル V (V_a ; electron hopping) が作用した場合の電子系の状態密度変化 $\Delta \rho(\epsilon)$ は一般に,

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

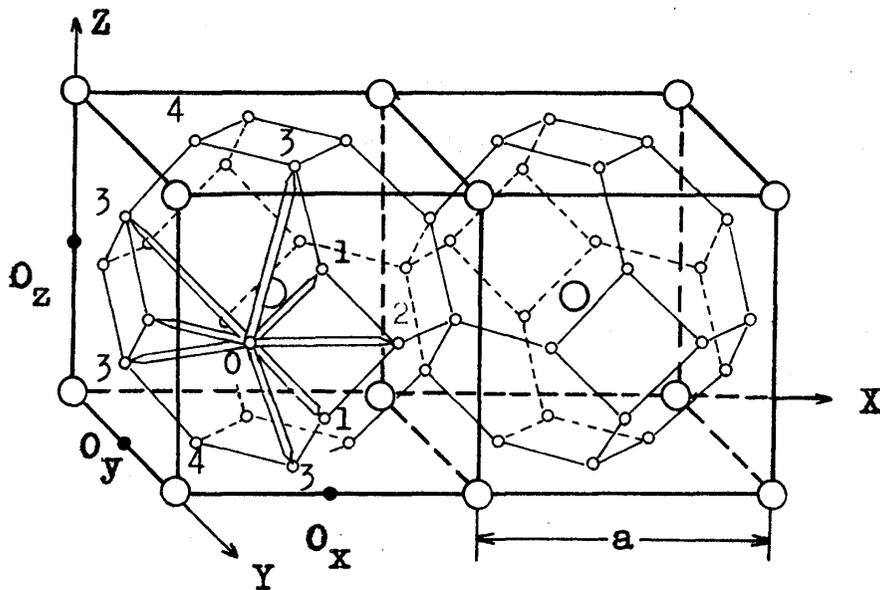
で求めることが出来る。但し, $H_0 |j\rangle = \epsilon_j^0 |j\rangle$, $H |j\rangle = \epsilon_j |j\rangle$, $G^0 = (3 - H_0 - i\epsilon)^{-1}$ である。従って, 一電子エネルギー変化は ΔW はフェルギーの変化及び電子数の保存則を考慮して,

$$\Delta W = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_f} (\epsilon - \epsilon_f) \Delta \rho(\epsilon) d\epsilon = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln \det(1 - G^0 V) d\epsilon \quad (2-2)$$

により求めることが出来る。(2-2)は以下での議論の基本式となる式であるが, V に geometry を考慮する必要がある場合には, モデルハミルトニアンの approach ⁶⁾ に比較して取り扱いが容易である。

§ 3. Single Interstitial Atom

BCC 金属中の侵入型格子間位置には 8 面体格子間位置と 4 面体格子間位置が存在する (Fig. 2)。gas atom が 4 面体格子間位置に固溶した場合を考える。最近接の母金属格子位置での Wannier State を $|1\rangle$, $|1'\rangle$, $|2\rangle$, $|2'\rangle$ とし, これらと gas-atom $|a\rangle$ 間に electron のとび移りを許した場合, 無擾動のグリーン関数 G^0 及びポテンシ



- Metal atom
- Tetrahedral sites
- Octahedral sites

Fig. 2 BCC Lattice の侵入型格子間位置

ャル V はそれぞれ次の行列形式で書くことが出来る。

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{000} & G_{200} & G_{111} & G_{111} \\ 0 & G_{200} & G_{000} & G_{111} & G_{111} \\ 0 & G_{111} & G_{111} & G_{000} & G_{200} \\ 0 & G_{111} & G_{111} & G_{200} & G_{000} \end{pmatrix}, \quad (3-1)$$

但し $G_{aa} = (\epsilon - \epsilon_a - is)^{-1}$, $G_{ij} = G_{i-j} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\exp(ik \cdot R_{ij})}{\epsilon - \epsilon_k - is}$

であり

$$V = \begin{pmatrix} \delta V_{aa} & V_{a1} & V_{a1'} & V_{a2} & V_{a2'} \\ V_{1a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{1'a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{2'a} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3-2)$$

である。ここで G^0 及び V は

$$\begin{aligned}
 |S\rangle &= \frac{|1\rangle + |1'\rangle + |2\rangle + |2'\rangle}{2} \\
 |T\rangle &= \frac{-|1\rangle - |1'\rangle + |2\rangle + |2'\rangle}{2} \\
 |U\rangle &= \frac{|1\rangle - |1'\rangle - |2\rangle + |2'\rangle}{2}, \\
 |V\rangle &= \frac{|1\rangle - |1'\rangle + |2\rangle - |2'\rangle}{2}
 \end{aligned} \quad (3-3)$$

なる basis 関数変換により

$$G^0 = \begin{pmatrix} G_{aa} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_0 + G_2 + 2G_{111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_0 + G_2 - 2G_{111} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_0 - G_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_0 - G_2 \end{pmatrix}, \quad (3-4)$$

$$V = \begin{pmatrix} \delta V_{aa} & -2V_a & \vdots & 0 & 0 & 0 \\ -2V_a & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \vdots & & & \\ 0 & 0 & \vdots & & 0 & \\ 0 & 0 & \vdots & & & \end{pmatrix}, \quad (3-5)$$

と block diagonalize⁷⁾ されるので

$$\det (1 - G^0 V) = 1 - 4V_a^2 (G_0 + G_2 + 2G_{111}) G_{aa} \quad (3-6)$$

が得られる。但し $|V_{1a}| = |V'_{1a}| = |V_{2a}| = \dots = V_a$ と置いた。同様にして 8 面体格子間位置に固溶した場合は

$$\det (1 - G^0 V) = 1 - 2V_a^2 (G_0 + G_2) G_{aa} \quad (3-7)$$

と求められる。次に数値計算を実行するために、 G_{ij} に対して tight-binding 近似を用いる。 G_{emn} は bcc 格子 (S - band) に対しては

$$G_{emn} (\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} dx \int_{-\pi}^{\pi} dy \int_{-\pi}^{\pi} dz \frac{\cos(lx)\cos(my)\cos(nz)}{\epsilon - \cos x \cos y \cos z}, \quad (3-8)$$

で与えられ、例えば

$$G_{000} = \frac{1}{\epsilon} \frac{4}{\pi^2} [K(k)]^2, \quad (3-9)$$

$$G_{200} = \frac{4}{\pi^2} \epsilon [E(k) - (1 - k^2) K(k)]^2, \quad (3-10)$$

$$G_{220} = \frac{16}{\pi^2} [(2 - k^2) K(k) - 2E(k)] [2E(k) - (1 - k^2) K(k)], \quad (3-11)$$

ここに $k^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, 等と解析的に求まっている⁸⁾。k が複素数の場合 (band 内) に第 1 種及び第 2 種完全楕円積分 $K(k)$ 及び $E(k)$ を求めるのに、ここでは Morita and Horiguchi⁹⁾ による arithmetic-geometric mean procedure を用いた。hopping Potential V_a の計算は、d-orbital が含まれている場合第 1 原理的に行うのは困難であるので、ここでは金属原子及び gas atom の atomic orbital としてそれぞれ $\varphi_i(\vec{r}) = (2\alpha_1/\pi)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha_1|\vec{r} - \vec{R}_i|^2)$ 及び $\varphi_a(\vec{r}) = (2\alpha_0/\pi)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha_0|\vec{r} - \vec{R}_a|^2)$ なる Gaussian Form を仮定し、

impurity potentialには $v(r) = z^* e^2 \cdot \exp(-qr)/r$ を考えた。この場合, hopping matrix element V_{ai} は

$$V_{ai} = (4\alpha_0\alpha_1/\pi^2)^{\frac{3}{4}} \frac{\pi z^* e^2}{(\alpha_0 + \alpha_1)^{1/2}} \frac{\exp(-\alpha_1 R_{ai}^2)}{\alpha_1 R_{ai}} \cdot \left[\exp \frac{(q - 2\alpha_1 R_{ai})^2}{4(\alpha_0 + \alpha_1)} \cdot \text{Erfc} \left\{ \frac{q - 2\alpha_1 R_{ai}}{2(\alpha_0 + \alpha_1)^{1/2}} \right\} - \exp \frac{(q + 2\alpha_1 R_{ai})^2}{4(\alpha_0 + \alpha_1)} \cdot \text{Erfc} \left\{ \frac{q + 2\alpha_1 R_{ai}}{2(\alpha_0 + \alpha_1)^{1/2}} \right\} \right], \quad (3-12)$$

で与えられる。但し $\text{Erfc}(x)$ は Gauss の誤差関数で $\int_x^\infty e^{-t^2} dt$ で与えられる。Nb ($a = 3.028 \text{ \AA}$ 中の H に対する V_a の Order Estimation のために, α_0 は H 原子の基底エネルギー minimum の条件から $\alpha_0 = (8/9\pi) a_0^{-2}$ ($a_0 = \hbar^2/m_e^2$) とし, $\alpha_1/\alpha_0 = 0.25$ (金属原子の r. m. s. size が H 原子のそのの 2 倍) とした。更に $z^* = 1$, $q = 1.0 a_0^{-1}$ として Octahedral site に対する V_a として $1.13 (\Delta a/a = 0.5) \sim 2.2 \text{ eV} (\Delta a/a = 0)$ 程度の値が得られた。 R_{ai} は octahedral ($0.5 a$) 及び tetrahedral site ($\sqrt{5}/4 \cdot a = 0.56 a$) に対してはほぼ等しいので両者に対して $V_a/W_h = 0.2 \sim 0.4$ ($W_h = \frac{1}{2} W_b$; W_b は d バンド巾で Nb では約 9 eV^{15}) の範囲内で ΔW を計算した。特に $V_a/W_h = 0.2$, $\epsilon_a = 0.1$ に対する ΔW の計算結果, 及び侵入原子位置での状態密度 $\rho_a(\epsilon)$ をそれぞれ Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。 ΔW_s (s は single を示す) は $\epsilon_f = \epsilon_a$ (ϵ_a は無擾動の状態に対して $U < n_{a-\sigma}$)

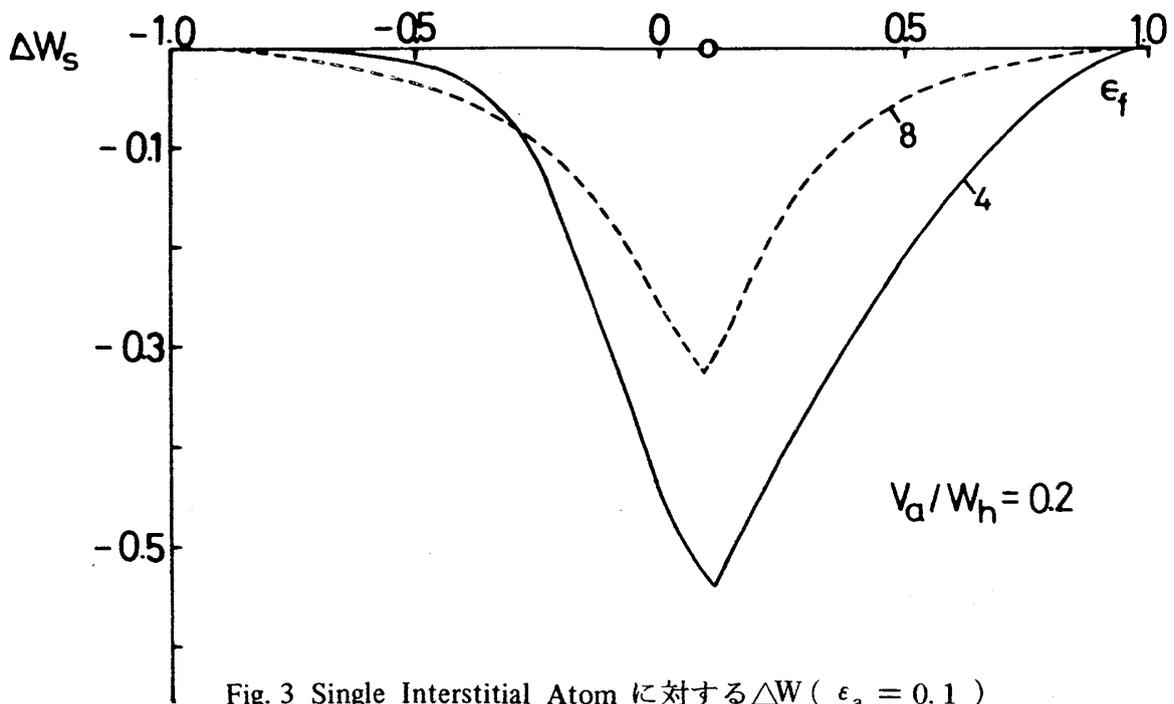


Fig. 3 Single Interstitial Atom に対する ΔW ($\epsilon_a = 0.1$)

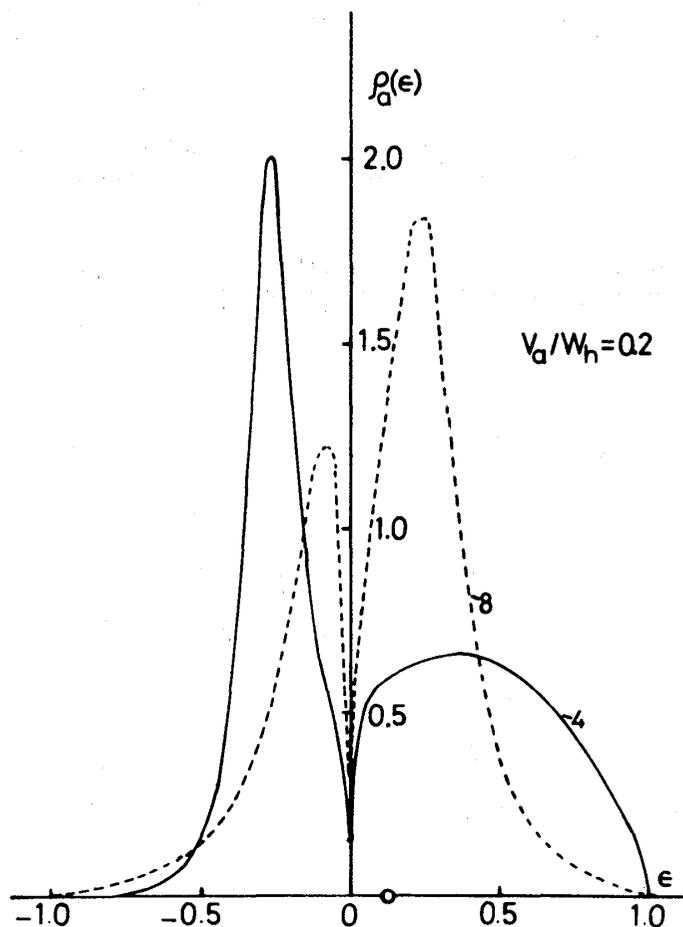


Fig. 4 Interstitial Atom の状態密度

だけ rescale したものである)で minimum になっている、バンド下端付近を除いて、4面体位置の安定性を示している。この傾向は $\rho_a(\epsilon)$ にも現われていることが分かる (bonding と antibonding state の数の差に注意)。 ΔW_s に対する ϵ_a の位置依存性は、 ϵ_a が band edge 近傍にある場合を除いて一般に弱く、任意の ϵ_a に対して、Fig. 3 と定性的に性格の同じ結果が得られる。

§ 4. General Properties of Pair Interaction

この章では、侵入原子 (ϵ_a) 及び金属原子の種類を特に指定しないで、侵入原子間相互作用の一般的な性質について調べる。簡単のために単純立方格子の bridge-binding (2つの金属原子の midpoint で bcc 格子の octahedral site に相当する)位置に固溶した gas atom について考える。この場合に $\det(1 - G^0 V)$ を求めると

$$\begin{aligned}
 & \det (1 - G^0 V) \\
 &= \begin{vmatrix}
 1 & -G_{aa} V_{a1} & -G_{aa} V_{a2} & 0 & 0 & 0 \\
 -(G_{11} V_{1a} + G_{12} V_{2a}) & 1 & 0 & -(G_{13} V_{36} + G_{14} V_{46}) & 0 & 0 \\
 -(G_{21} V_{1a} + G_{22} V_{2a}) & 0 & 1 & -(G_{23} V_{36} + G_{24} V_{46}) & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -G_{bb} V_{b3} - G_{bb} V_{b4} & \\
 -(G_{31} V_{1a} + G_{32} V_{2a}) & 0 & 0 & -(G_{33} V_{36} + G_{34} V_{46}) & 1 & 0 \\
 -(G_{41} V_{1a} + G_{42} V_{2a}) & 0 & 0 & -(G_{43} V_{36} + G_{44} V_{46}) & 0 & 1
 \end{vmatrix} \\
 &= \{ 1 - 2V_a^2 (G_0 + G_1) G_{aa} \} \{ 1 - 2V_b^2 (G_0 + G_1) G_{bb} \} - V_a^2 V_b^2 G_{aa} G_{bb} (G_{13} + G_{14} + G_{23} \\
 & \quad + G_{24})^2 \tag{4-1}
 \end{aligned}$$

で与えられる。ここで侵入原子 a, b の最近接格子点をそれぞれ 1, 2 及び 3, 4 とした。したがって溶質原子対の相互作用エネルギーは (4-1) で対称性を考慮して

$$\Delta W_p = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln [1 - V_a^4 (G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24})^2 / \{ \epsilon - \epsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1) \}^2] d\epsilon \tag{4-2a}$$

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

で計算することが出来る。(4-2) の ϵ_a は遮蔽効果 (Screening) のために孤立の場合の ϵ_a とは異なるが, この変化分は電子間相互作用項の差し引き分と Cancell するので, pair の場合の ϵ_a は孤立 (single) の場合の ϵ_a を用いれば良いことになる。この Cancellation は Hartree or Hartree-Fock に近似特有の性質であるが, pair-resistivity や susceptibility の計算には適用されない。¹³⁾ ここで求めた ΔW_p は Anderson Hamiltonian により計算した localized moment 間の相互作用¹⁰⁾ や固体表面での吸着原子間相互作用¹¹⁾ の式と類似している点があり, 漸近形は R K K Y 型をなしている。(4-2a) で ΔW_p の bound state からの寄与を分離して表現すると,

$$\Delta W_p = 2(\epsilon_{bs}^+ + \epsilon_{bs}^- - 2\epsilon_{bs}) - \frac{2}{\pi} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln \{ 1 - V_a^4 G_s^2 / [\epsilon - \epsilon_a - 2V_a^2 (G_0 + G_1)]^2 \} d\epsilon, \tag{4-3}$$

但し $G_s = G_{13} + G_{14} + G_{23} + G_{24}$,

$$\epsilon_{bs} - \epsilon_a - 2V_a^2 \cdot R_e [G_0 (\epsilon_{bs}) + G_1 (\epsilon_{bs})] = 0$$

$$\epsilon_{bs}^{(\pm)} - \epsilon_a - 2V_a^2 \cdot R_e [G_0(\epsilon_{bs}^{\pm}) + G_1(\epsilon_{bs}^{\pm}) \pm G_s(\epsilon_{bs}^{\pm})/2] = 0$$

である。これより各極限の状態 ($\epsilon_f \rightarrow +\infty$, $V_a \gg W_b$) で ΔW_p を求めたものを Table 1 に示した。 $\epsilon_f \rightarrow +\infty$ で $\Delta W_s = \Delta W_p = 0$ は V が pure off-diagonal であるため $\text{Tr } H_0 = \text{Tr } H$ という事実によって由来している。Tight-binding モデルで ΔW_p を数値計算した結果を Fig. 5 ~ Fig. 7 に示した。 ΔW_p は band filling の度合いに応じて符号を変える点で elastic な dipole-dipole 相互作用と異なっているが、Fig. 5 及び Fig. 6 の half-filled 付近の傾向は elastic な場合と一致する。Fig. 5 及び Fig. 6 の傾向は実験的によく観測される侵入型合金の Super-Structure の形成を示唆しているが、ここではこれ以上議論しないことにする。Fig. 6 及

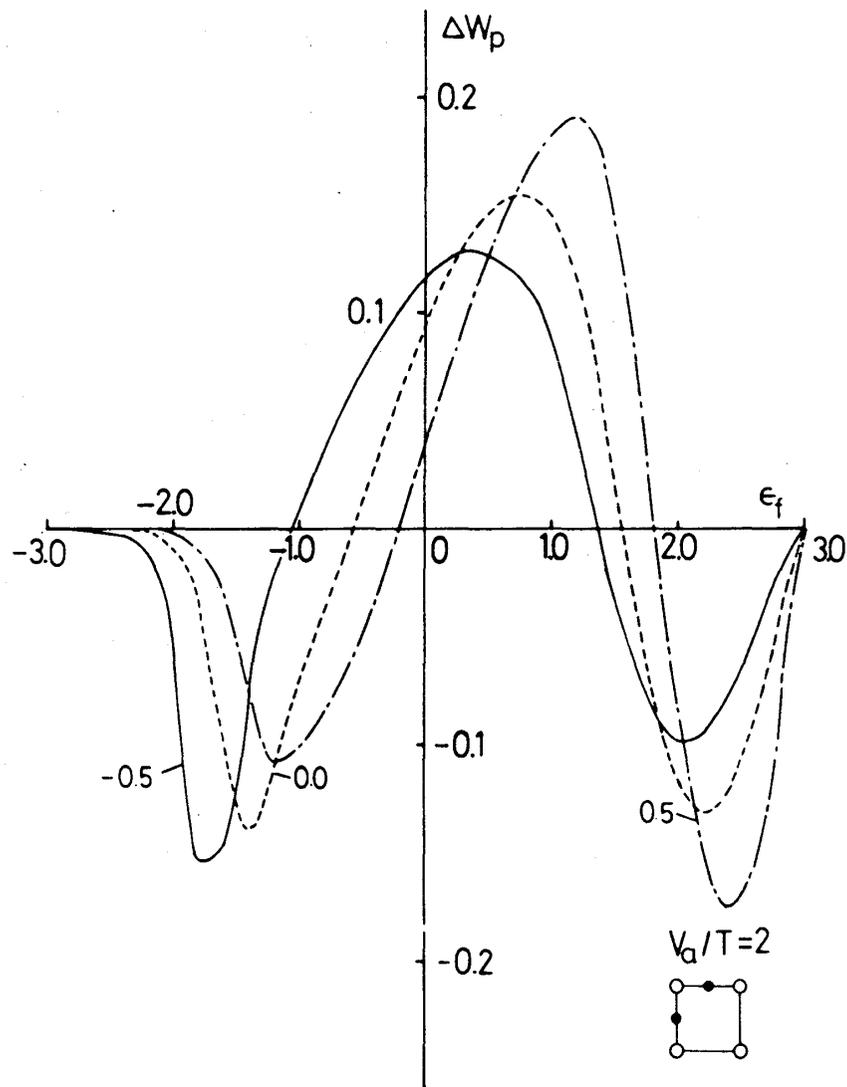


Fig. 5 対相互作用エネルギー

Fig. 7における ΔW_p の差は侵入型合金に特有の性質と思われる。又 ΔW_p の ϵ_a 依存性は一般に弱く bandedge 近傍を除いて、ほぼ $\epsilon_f - \epsilon_a$ の関数で表現出来る($V_a \gg W_b$ では ϵ_a 依存性が無くなる; Table 1)。次に $|\Delta W_p|$ の最大値で各 site における相互作用を特徴付けて (bound state が生じない範囲で) $\langle 100 \rangle$ 方向で距離依存を調べると、格子定数程度の距離付近でも r^{-3} 則がほぼ成立していることが分かる (この点で固体表面上の吸着原子間相互作用⁵⁾と性質が著しく異なっている)。従って金属結晶中での気相-液相・相転移は short-range のポテンシャルで記述される系に比較して特異な振舞を示すことが期待される。

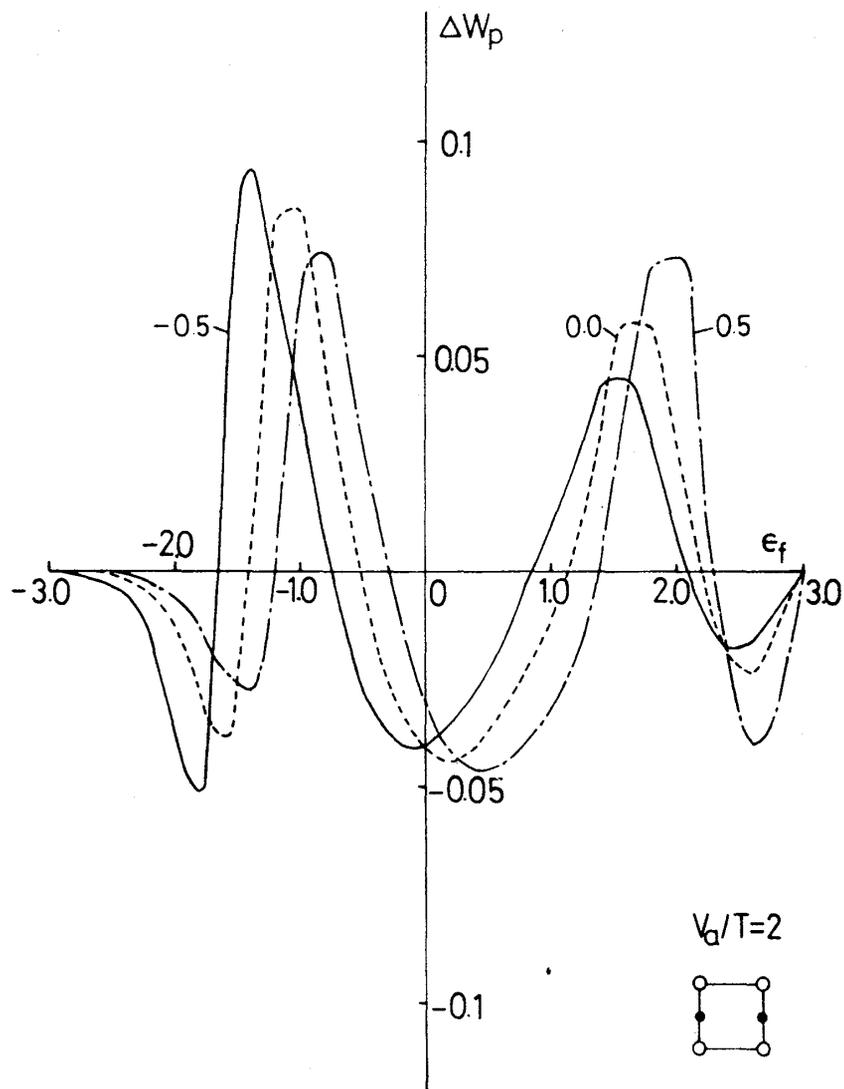


Fig. 6 対相互作用エネルギー

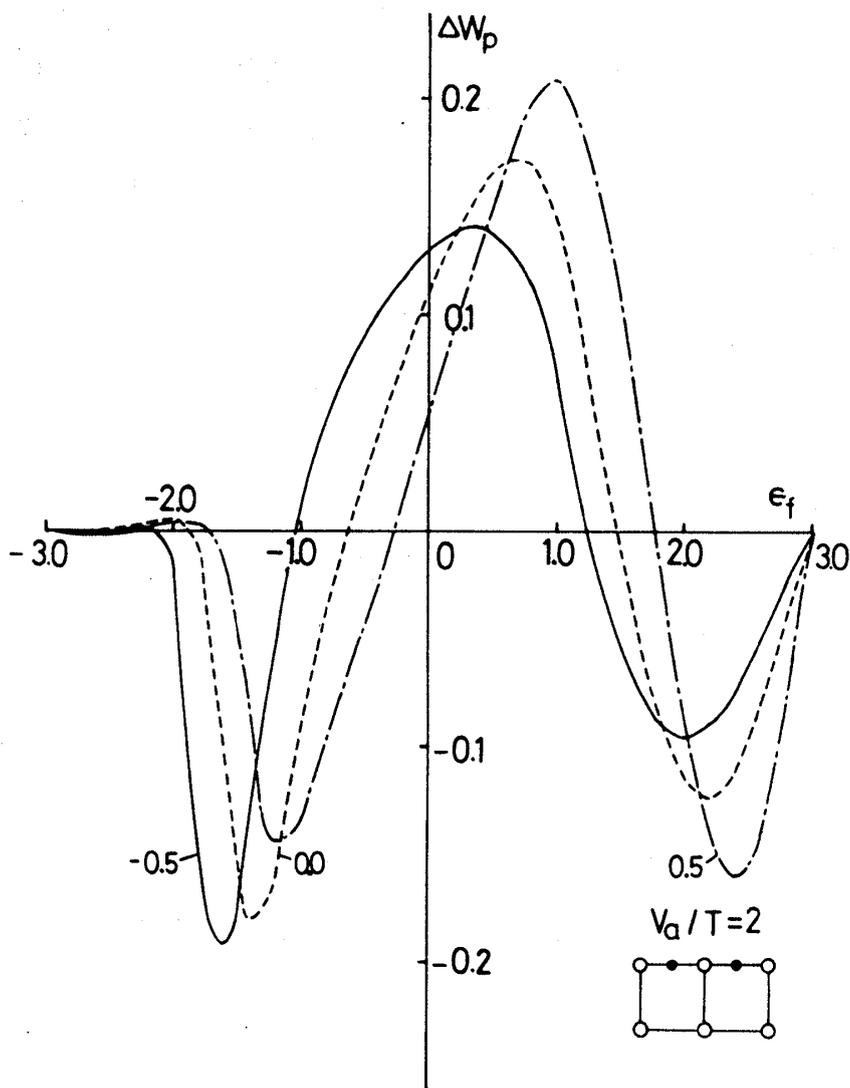


Fig. 7 対相互作用エネルギー

§ 5. Pair Interaction in bcc Lattice

この章では, tetrahedral siteに固溶した gas atom間の相互作用のみ考える。最近接間の pairには direct-interaction (hopping) の項 (T_{ab}, T_{ba}) も考慮する。計算方法は single の場合と同様であるので最終的結果のみ示すと

$$\begin{aligned} & \det (1 - G^0 V) \\ &= \{ 1 - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2) G_{aa} \} \{ 1 - 4V_b^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2) G_{bb} \} - G_{aa} G_{bb} \{ T_{ab} \\ &+ V_a V_b (G_{13} + G_{13'} + G_{14} + G_{14'} + G_{13} + G_{13'} + G_{14} + G_{14'} + G_{23} + G_{23'} + G_{24} + G_{24'} + G_{23} \\ &+ G_{23'} + G_{24} + G_{24'}) \} \{ T_{ba} + V_b V_a (G_{31} + G_{31'} + G_{41} + G_{41'} + G_{31} + G_{31'} + G_{41} + G_{41'} \\ &+ G_{32} + G_{32'} + G_{42} + G_{42'} + G_{32} + G_{32'} + G_{42} + G_{42'}) \} \dots\dots (5-1) \end{aligned}$$

が得られる。この結果は Alexander と Anderson が magnetic atom 間相互作用で得た結果と等価であることが分かる。(5-1) から gas atom 間相互作用エネルギー ΔW_p を求めると

$$\Delta W_p = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \left[\arg \left\{ \epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2 + G_s/4 - t/4V_a^2) - is \right\} + \arg \left\{ \epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2 - G_s/4 + t/4V_a^2) - is \right\} \right] d\epsilon - 2\Delta W_s, \quad (5-2)$$

で与えられる。但し $t = |T_{ab}| = |T_{ba}|$, $G_s = G_{13} + G_{13'} + \dots + G_{24'}$ である。(5-2) の ϵ_a は相互作用の影響を受けた形, $\epsilon_a = \epsilon_a^0 + U \langle \tilde{n}_{a-\sigma} \rangle$

$$\langle \tilde{n}_{a-\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \left[\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2) - \frac{(T_{ab} + V_a^2 G_s)^2}{\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2)} \right]^{-1} d\epsilon, \quad (5-3)$$

で与えられるので, single の場合の ϵ_a と異なるが, $|T_{ab} + V_a^2 G_s| \ll |V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2)|$ の場合には, Hartree-Fock 電子間相互作用項の差額分と Cancell があるので, single の場合の ϵ_a (第 1 次近似) を用いて良いことになる。ここでの目的は ΔW_p (H in Nb) の order estimation にあるので各 parameter ($\langle n_{a\sigma} \rangle$, U , Work Function, ϵ_a , ϵ_f , Total-Screening Charge ΔZ) 間に厳密な self-consistency を要求しなかった。例えば ΔZ は (tetrahedral site)

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \frac{1}{\epsilon - \epsilon_a - 4V_a^2 (G_0 + 2G_{111} + G_2)} \left\{ 1 + V_a^2 \sum_i \right. \\ &\quad \left. (G_{i1} + G_{i1'} + G_{i2} + G_{i2'}) (G_{1i} + G_{1'i} + G_{2i} + G_{2'i}) \right\} d\epsilon \\ &= -\frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{4V_a^2 \text{Im} \{G_0(\epsilon_f) + 2G_{111}(\epsilon_f) + G_2(\epsilon_f)\}}{\epsilon_f - \epsilon_a - 4V_a^2 \text{Re} \{G_0(\epsilon_f) + 2G_{111}(\epsilon_f) + G_2(\epsilon_f)\}} \end{aligned}$$

で与えられるが, $\Delta Z \approx 0.9 \sim 1.1$ 程度とした。Tetrahedral site に固溶した gas atom の最近接間相互作用は (5-2) で $G_s = 3G_0 + 8G_{111} + 4G_{200} + G_{220}$ とすれば, 総べての最近接 pair について求まる。従ってこの場合, 相互作用に “angular position” 的な依存性が無くなるので α' (liquid) 相の無秩序性が容易に期待出来る。Fig. 8 に $V_a/W_h = 0.2$, $\epsilon_a =$

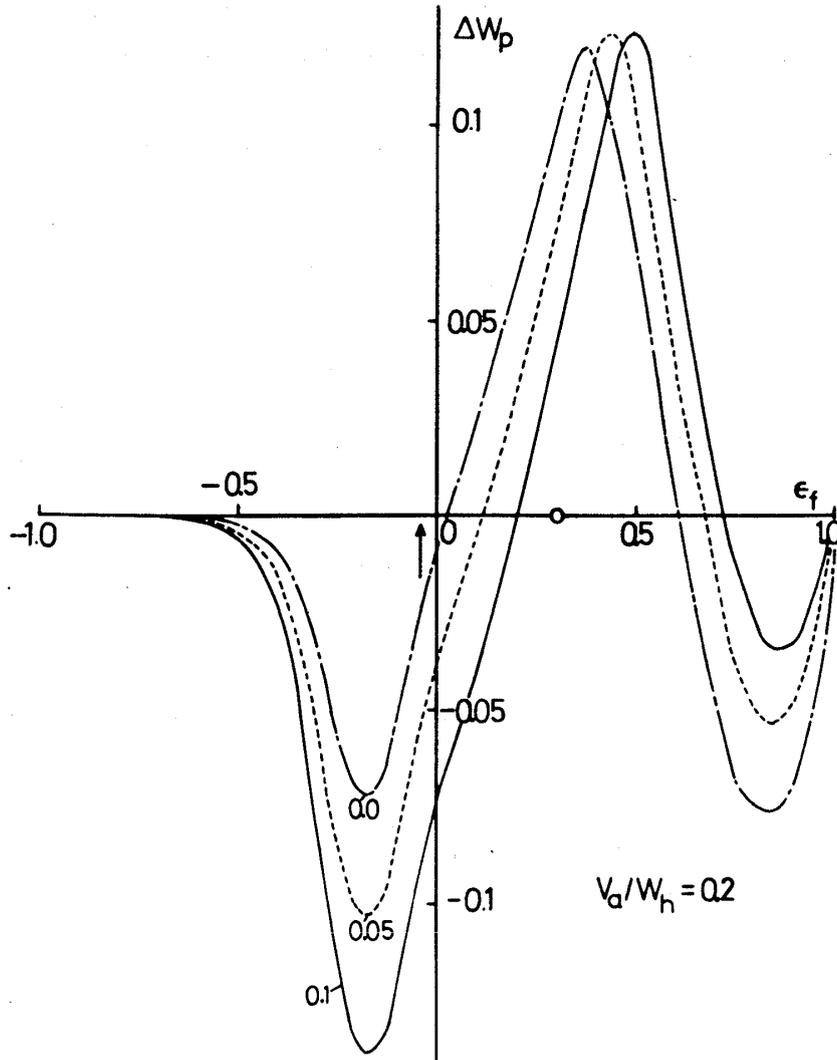


Fig. 8 対相互作用エネルギー

0.3, $t = 0.0, 0.05, 0.1$ に対する ΔW_p の計算結果を示した。 ΔW_p に対する ϵ_a 依存は弱いので, gas atom の最近接間相互作用は repulsive よりも attractive になる可能性 (比率は約 1 : 2) が強いことを示している。可能な parameter の範囲内で Nb or Pd に対する ΔW_p も負 (attractive) になる ($-0.1 \sim 0.2$ eV 程度) 傾向にあると言える。

§ 6 Concluding Remarks

前章までに, gas-atom 間の相互作用を tight-binding 近似で調べてきたが, この章ではそれらの絶対値が Nb-H 系等で観測されている gas-liquid 相転移に与える影響について簡単な分子場近似を用いて調べる。この近似では, H 原子間の相互作用パラメーター (平

均的) を u とすると, chemical potential $\mu (= \partial(U-TS)/\partial N)$ は

$$\mu = -uc + kT \ln \left\{ \frac{1}{n} \frac{c}{\lambda - c} \left(1 + \frac{1}{n} \frac{c}{\lambda - c} \right)^{n-1} \right\}, \quad (6-1)$$

で与えられる。

但し, λ は maximum concentration, n は interstice の識別可能数である。これより C_c 及び T_c を求めると

$$C_c = \lambda \frac{2n-1 - (n^2 - n + 1)^{\frac{1}{2}}}{3(n-1)}, \quad (6-2)$$

$$T_c = u\lambda \frac{2n^3 - 3n^2 - 3n + 2 + 2(n^2 - n + 1)^{\frac{3}{2}}}{27n(n-1)^2}, \quad (6-3)$$

が得られる。 $n = 3$ (bcc 中の tetrahedral site), を代入すると $C_c = 0.392\lambda$, $kT_c = 0.176u\lambda$ であるので, Fig.1 の状態図より $C_c \cong 0.34$, $T_c \cong 450 \text{ K}$ を用いると $u \cong 0.25 \text{ eV}$ が得られる。これに対して第5章の最近接原子間相互作用エネルギーの値 ($0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$) は重大な量であると言える。これは gas atom 間の相互作用に対する electronic な効果の重要性を示していると同時に gas-liquid 相転移に対する役割の重要性も示している。従来これらの相転移の原因として elastic な効果のみ指摘されて来たが, ここでは electronic な効果の重要性を pair-interaction の形で指摘した。今後, これらの合金系に濃度の揺ぎの効果をも含めた CPA 的取り扱い¹⁴⁾ が望まれるが, 従来の elastic interaction に基礎を置いた議論は再検討されるべきだと思われる。

最後に, 種々の御討論いただいた森 勉 教授に感謝します。

Table 1 各極限状態の対相互作用

	$\epsilon_f \rightarrow +\infty$	$V_a \gg W_b$
ΔW_s	0	$-2\sqrt{2} V_a$
ΔW_p	0	$I_p + 0 (\mu_s^2(1)/V_a)$ $\mu_s(0) = 0$
		$-2V_a [\{2 + \mu_s(0)\}^{\frac{1}{2}} + \{2 - \mu_s(0)\}^{\frac{1}{2}} - 2\sqrt{2}]$ $\mu_s(0) \neq 0$

増田欣一

$$\mu_s(0) = \mu_{13}(0) + \mu_{14}(0) + \mu_{23}(0) + \mu_{24}(0), \quad \mu_s(1) = \mu_{13}(1) + \mu_{14}(1) + \mu_{23}(1) + \mu_{24}(1).$$

$\mu_{ij}(n)$ は $\mu_{ij}(n) = \frac{1}{\pi} \int_{\text{bot.}}^{\text{top}} (\epsilon')^n \text{Im} G_{ij}(\epsilon') d\epsilon'$ により定義され,

I_p は $-\frac{2}{\pi} \int_{\text{bot.}}^{\epsilon_f} \text{Im} \ln [1 - G_s^2/4(G_0 + G_1)^2] d\epsilon$ で与えられる定数である。

References

- 1) R. J. Walter and W. I. Chandler, Trans. AIME. **233**, (1965) 762.
- 2) T. D. Lee and C. N. Yang, Phys. Rev. **87**, (1952) 410.
- 3) G. Alefeld, Physica Status Solidi. **32**, (1969) 67. : Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **76**, (1972) 746.
H. Conrad, G. Bauer, G. Alefeld, T. Springer and W. Schmatz, Z. für Phys. **266**, (1974) 239.
- 4) H. Wagner and H. Horner, Adv. Phys. **23**, (1974) 587. : J. Phys. **C7**, (1974) 3305.
- 5) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **B7**, (1973) 3629.
- 6) K. Masuda, Phys. Lett. **45A**, (1973) 381. : J. Phys. **F5**, (1975) 205.
- 7) T. Wolfram and J. Callaway, Phys. Rev. **130**, (1963) 2207.
G. Allan, Ann. Phys. **5**, (1970) 169.
- 8) G. S. Joyce, J. Phys. **C1**, (1971) 1510.
- 9) T. Morita and T. Horiguchi, Numer. Math. **20**, (1973) 425.
- 10) D. J. Kim and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. **30**, (1963) 743.
- 11) T. B. Grimley and S. M. Walker, Surface Science. **14**, (1969) 395.
- 12) S. Alexander and P. W. Anderson, Phys. Rev. **133A**, (1964) 1594.
- 13) J. C. Parlebas, C. Demangeat and F. Gautier, J. Phys. **F5**, (1975) L18
- 14) F. Gautier, F. Ducastelle and J. Giner, Phil. Mag. **31**, (1975) 1373
- 15) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **B1**, (1970) 373