

Invar 効果 についての Kondorsky 理論の誤まり

信州大, 理 勝 木 渥

信州大, 理 寺 尾 冽

(6月6日受理)

Invar 合金における磁化やキュリー一点の圧力変化が大きいことを, Bethe — Slater 曲線上で交換相互作用の強さが隣接原子間距離に強く依存するような所に Invar 合金が位置するためであるとする解釈に対して, Kondorsky は, そのような解釈では fcc Fe — Ni 合金で Ni の濃度がほぼ 30% の所で, 何故自発磁化 M が Slater — Pauling 曲線から急に外れて不連続的に 0 になってしまうかが説明できないと批判している。¹⁾ 合金系の自発磁化 M の, ある組成における急転直下の消滅を Invar 効果の主要な特性としてとらえ, Invar 効果についての理論はこの事実を説明しうるものでなければならないとする Kondorsky の見解は卓見であり, われわれも同感である。Kondorsky は fcc Fe — Ni 合金で臨界的な Ni 濃度 C_k が存在し, $C_{Ni} < C_k$ のとき $M = 0$, $C_{Ni} > C_k$ のとき $M = M$ (Slater — Pauling), かつ $dC_k/dP > 0$ であれば Invar 効果の多くの特性が統一¹⁾的に説明されうることを示した。以上の点に関しては Kondorsky は正しい。

Kondorsky は, 半古典的な局在電子模型の立場に立ち, 最近接原子間の交換相互作用を表 1 のようにとるとき,

$$\text{Fe} - \text{Fe} : J_1$$

$$J_1 < 0, \quad J_{12} > 0,$$

$$\text{Fe} - \text{Ni} : J_{12}$$

$$J_2 > 0$$

$$\text{Ni} - \text{Ni} : J_2$$

であれば C_k が存在しうることを導いた。

つまり C_1, C_2 をそれぞれ Fe, Ni の

濃度 ($C_1 + C_2 = 1$), r, l をそれぞ

(表 1)

	↑	↓	Σ
Fe	C_1^+	C_1^-	C_1
Ni	C_2^+	C_2^-	C_2
Σ	r	ℓ	1

(表 2)

れ上向きスピン, 下向きスピンの濃度

($r + \ell = 1$) とし (スピンに関する限り

Fe と Ni のちがいを無視し, 各原子は

Slater - Pauling 曲線から期待される

平均の moment をもつものとする), そ

れぞれ上向きスピン, 下向きスピンをもつ

Fe, Ni の濃度を $C_1^+, C_1^-, C_2^+, C_2^-$ と

すれば, $C_1^+ + C_2^+ = r$, $C_1^- + C_2^- = \ell$

等の関係がある。(表 2)。このとき最近

接原子-原子間の交換相互作用のみを考慮すれば, 全交換エネルギー W は

$$W = W_{\text{Fe}\uparrow} + W_{\text{Fe}\downarrow} + W_{\text{Ni}\uparrow} + W_{\text{Ni}\downarrow} \quad (1)$$

$$W_{\text{Fe}\uparrow} = -\frac{1}{2} N z C_1^+ [J_1(C_1^+ - C_1^-) + J_{12}(C_2^+ - C_2^-)]$$

$$W_{\text{Fe}\downarrow} = -\frac{1}{2} N z C_1^- [J_1(C_1^- - C_1^+) + J_{12}(C_2^- - C_2^+)]$$

$$W_{\text{Ni}\uparrow} = -\frac{1}{2} N z C_2^+ [J_{12}(C_1^+ - C_1^-) + J_2(C_2^+ - C_2^-)]$$

$$W_{\text{Ni}\downarrow} = -\frac{1}{2} N z C_2^- [J_{12}(C_1^- - C_1^+) + J_2(C_2^- - C_2^+)]$$

であたえられる。ここで N は全原子数, z は最近接原子数である。Kondo-rsky は

$$\left. \begin{aligned} C_1^+ &= r C_1, & C_1^- &= \ell C_1 \\ C_2^+ &= r C_2, & C_2^- &= \ell C_2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

とにおいて (これは表 2 の関係をみたす)

$$W = -\frac{1}{2} N z \zeta^2 A \quad (3)$$

$$A \equiv [J_1 C_1^2 + J_2 C_2^2 + 2J_{12} C_1 C_2] \quad (4)$$

をえた。ここで $\zeta \equiv r - \ell$ は相対磁化である。この W を最小にするのは

$A > 0$ のとき $\zeta = 1$, $A < 0$ のとき $\zeta = 0$ で, A の符号の変り目 $C_2 = C_k$

“Invar 効果” についての Kondorsky 理論の誤まり
 の所で M は不連続的に 0 になる。 C_k は (4) から

$$C_k = \frac{J_{12} - J_1 - \sqrt{J_{12}^2 - J_1 J_2}}{2 J_{12} - J_1 - J_2} \quad (5)$$

で与えられ、簡単のため

$$-J_1 = J_{12} = J_2 = J > 0 \quad (6)$$

とおけば

$$C_k = 1 - \sqrt{\frac{1}{2}} \approx 0.3 \quad (7)$$

がえられる。また

$$\frac{dJ_1}{dP} = \frac{dJ_2}{dP} = \frac{dJ_{12}}{dP} = \frac{dJ}{dP}$$

と仮定すれば、

$$\frac{dC_k}{dP} = - \frac{1}{2\sqrt{2}J} \frac{dJ}{dP}$$

となり、もし $dJ/dP < 0$ ならば

$$\frac{dC_k}{dP} > 0 \quad (8)$$

が得られる。(7), (8) は実験事実をよく説明する。以上が Kondorsky 理論の主要点である。

だが、この推論の過程で Kondorsky が用いた関係式 (2) は正しくない。

C_1^+ , C_1^- , C_2^+ , C_2^- を表 3 のようにとっても表 2 の関係をみたす。ここで不

	↑	↓	Σ
Fe	$r C_1 - \Delta$	$\ell C_1 + \Delta$	C_1
Ni	$r C_2 + \Delta$	$\ell C_2 - \Delta$	C_2
Σ	r	ℓ	1

(表 3)

勝木 渥・寺尾

定の因子 Δ は、エネルギー最小の条件から決められるべきものであるが、Kondorsky は暗黙裡にこれを0とおいてしまった。

$$\Delta \equiv x C_2, \quad \zeta \equiv r - \ell$$

とおけば、 ζ , x のとりうる値は、領域

$$\begin{aligned} -1 &\leq \zeta \leq 1 \\ -\frac{1}{2}(1+\zeta) &\leq x \leq \frac{1}{2}(1-\zeta) \end{aligned} \quad (9)$$

に限られる。簡単のため Kondorsky と同様に(6)を仮定すれば、エネルギーは

$$\begin{aligned} w &\equiv \frac{2W}{NzJ} \\ &= - \left[- \{ \zeta C_1 - 2x C_2 \}^2 + \{ (\zeta + 2x) C_2 \}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \{ \zeta C_1 - 2x C_2 \} \{ (\zeta + 2x) C_2 \} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

となる。与えられた組成に対して、(9)の条件下で(10)が最小になるのは、

$C_2 \geq 0.5$ のときは

$$\zeta = 1, \quad x = 0 \text{ でこのとき}$$

$$w = 2 C_2^2 - 4 C_1 + 1,$$

$C_2 \leq 0.5$ のときは

$$\zeta = 2 C_2, \quad x = \frac{1}{2}(1-\zeta) \text{ でこのとき}$$

$$w = -2 C_2^2$$

である。このことは任意の組成の合金において Ni はすべて上向きスピンをもち、Fe は濃度50%以下のときはすべて上向きスピンをもち、Feの濃度が50%を超えると、その50%を超えた分だけが下向きスピンをもちことを意味する。正しい計算結果によれば、 ζ は Fe-rich の領域では Fe

“Invar 効果” についての Kondorsky 理論の誤まり

の濃度がふえるに従って徐々に 0 に近づいて行くのであって、ある組成の所で不連続的に 1 から 0 にとびうつるのではない。 ζ , w , M の正しい計算結果はそれぞれ第 1 図, 第 2 図, 第 3 図に示してある。ただし, 第 3 図では Slater - Pauling 曲線を $M = 2.6 - 2C_2$ と近似してある。Kondorsky のえた結果は, $C_2 \geq 0.5$ ではこの正しい解と一致するが, $C_2 \leq 0.5$ では一致しない。

以上の事から明らかなように, Invar 効果についての Kondorsky 理論のかなめともいうべき臨界濃度 C_k の存在は, Kondorsky 理論自身からは出て来ない。このことから

局在電子模型に基づく Kondorsky 理論は
Invar 効果の諸特性を全く説明しえない

と結論できる。なお, 計算を簡単にするために用いた仮定 (6) は, この議論の本質をそこなうものではないであろう。

文 献

- 1) E. I. Kondorsky, Zh. E. T. F. 37 (1959) 1819
E. I. Kondorsky and V. L. Sedov, J. Appl. Phys. 31
(1960) 331S.

勝木 渥・寺尾

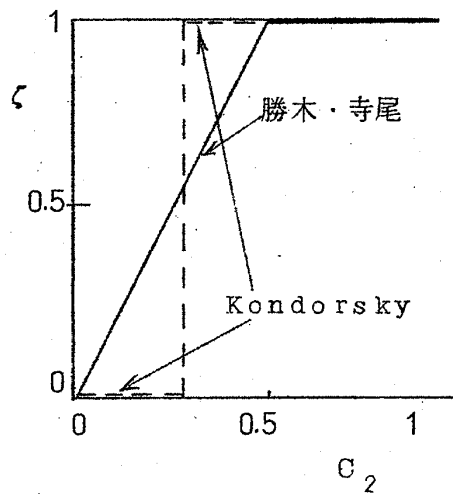


Fig. 1

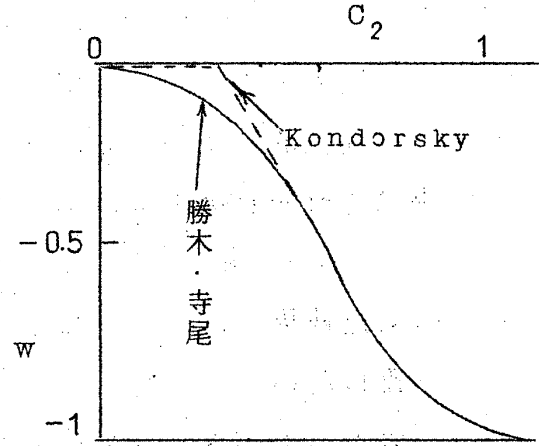


Fig. 2

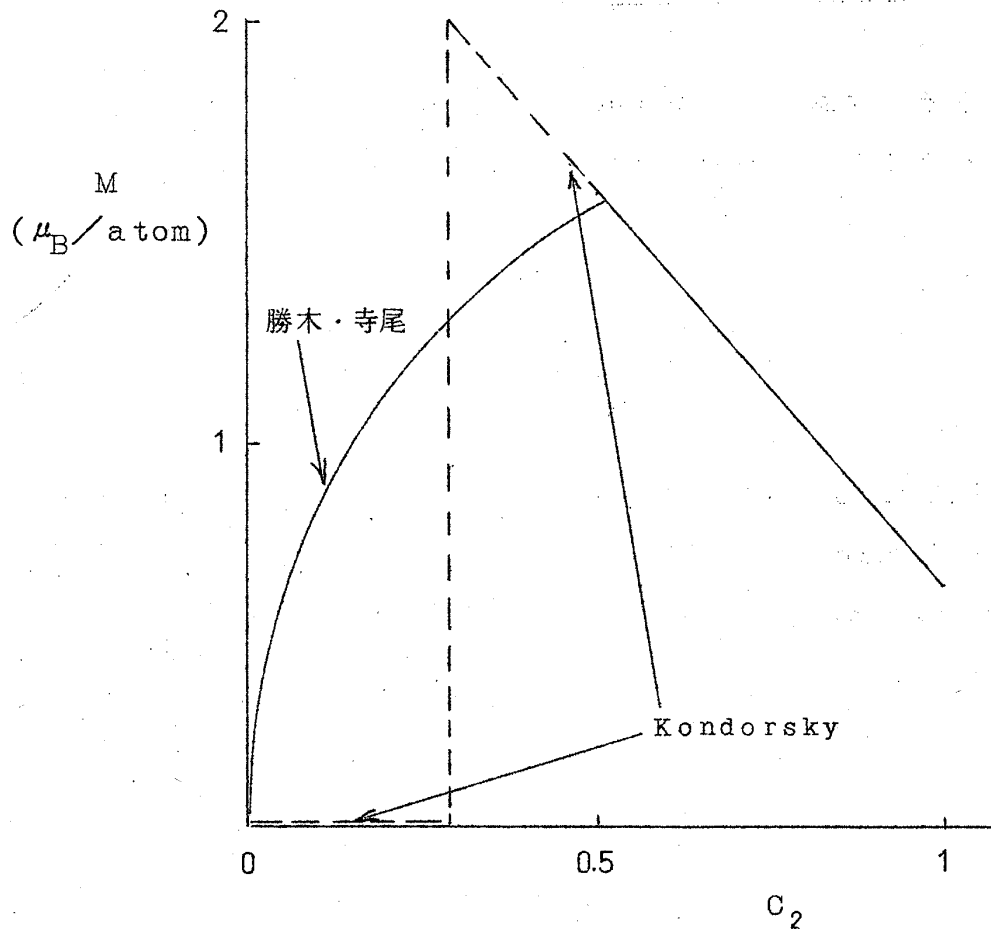


Fig. 3