Cu-Au $L1_0$ 型規則合金の相安定性について

古我知 峯 雄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 11(1982), pp. 1037-1041

Stability of the $L1_0$ -type Ordered Phase in the Cu-Au Alloy

Mineo Kogachi*

Stability of the $L1_0$ -type ordered phase appearing in the $Cu_{1-c}Au_c$ alloy system near the composition of $c=1/2$ is studied by the use of pseudopotential treatment which is a conventional method extended previously by the author to the noble-simple or noble-noble metal alloy systems. The structure-dependent energy U is conveniently composed of three terms; the energy of conduction electrons within an alloy crystal field (U_{cl}), the electrostatic energy of ions occupying lattice sites (U_{es}) and the repulsive energy of ions due to overlap of d -electrons (U_{rp}).

The ordering energy of $L1_0$ -type ordered phase is calculated for various c 's, and the energy change in U due to the tetragonal distortion for the CuAu alloy is obtained as a function of the axial ratio x . Numerical results for the ordering energy show negative values in the composition range $0.4 \leq c \leq 0.6$ and explain successfully the fact that the ordered phase with $L1_0$ -type exists at a low temperature as a stable phase. An estimation of the transition temperature gives a value of 1060 K for the CuAu alloy which is higher than the observed one (658 K). On the other hand, for the CuAu alloy, energy U calculated as a function of x has a minimum at $x \approx 0.60$, which is far from the observation ($x=0.926$), although it shows another minimum at $x \approx 0.90$.

(Received June 30, 1982)

I. 緒 言

貴金属さらに遷移金属を含む合金系が示す合金化現象は多様であり、その相安定性をエネルギー的に考察することは興味深い問題である。我々は⁽¹⁾以前、単純金属から成る合金系に対する偽ポテンシャル法の取扱い⁽²⁾⁽³⁾を、貴金属を含む合金系へ拡張することを試み、取扱いに便利なエネルギー表現を与えた。そしてこれを、Ag-Mg, Au-Mg および Ag-Al 系2元合金に適用し、これらの不規則相の組成に依る相変化(Hume-Rothery 則)、また、組成が AgMg, AuMg の近傍に見出される $L2_0$ 型規則相の相安定性、さらに Ag-Al 系で見られる短範囲規則について考察を行いほぼ満足すべき成果を得た⁽¹⁾。さらに、この方法に沿って、Matsuo ら⁽⁴⁾は Ag_2ZnMg 合金におけるホイスラー型規則相および $L2_0$ 型規則相についてその規則化エネルギーを算出することにより、それらが安定相として存在することを示し、彼ら自身の得た実験結果をうまく説明した。これらの適用例はいずれも貴金属と単純金属とから成る系であり、貴金属のみで成る合金系の相安定性への適用は、この方法の有用性を吟味する上でも興味のもたれる問題であ

ろう。そこで、本稿では Cu-Au 2元合金系をとりあげることとし、組成が CuAu 近傍で見出されている $L1_0$ 型規則相(CuAu I 相)の相安定性を考察する。

Cu-Au 合金は、組成比が1対1の近傍において、低温側に $L1_0$ 型規則相が存在し、この相の存在領域は 573 K でおおよそ 40~60 at% Au である⁽⁵⁾。また高温領域においては Al 型不規則相が現れており、その転移温度は CuAu 合金の場合 658 K である^{(5)†}。完全規則状態における $L1_0$

Fig.1 Atomic arrangement in the unit cell of the $L1_0$ -type structure. Open and closed circles indicate the positions of Cu- and Au- atoms, respectively. a_1 , a_2 and a_3 are the unit cell vectors.

* 大阪府立大学総合科学部(College of Integrated Arts and Sciences, University of Osaka Prefecture, Osaka)

† 実際の状態図においては、CuAu I 相と不規則相の存在する温度の中間の領域に、長周期規則相(CuAu II 相)があるが、本稿ではこれの取扱いを除外している。

型 CuAu 合金結晶の単位胞を Fig.1 に示す。結晶型は正方晶であり、軸比 x を $x = |\mathbf{a}_3|/|\mathbf{a}_1|$ とすれば、CuAu 合金の場合 $x=0.926$ である⁽⁶⁾。

以下 II. では、基本となるエネルギー表現を概観し、規則化エネルギーおよび平衡軸比値 x を決定するためのエネルギーの計算方法について述べ、III. では、計算結果の報告および考察を行う。

II. エネルギー表現および計算方法

1. エネルギー表現

Cu-Au 合金系の内部エネルギーの中で、結晶構造に依存するエネルギー(原子当りのエネルギー)を U とすれば、これは次式の如く 3 項のエネルギーの和で与えられる⁽¹⁾。

$$U = U_{el} + U_{es} + U_{rp} \quad (1)$$

U_{el} は、Cu, Au イオンの偽ポテンシャルで構成される結晶場中での伝導電子の持つエネルギーであり、 U_{es} は一様な負電荷分布中に構成イオンを各格子点に配列したときのイオン間に働く静電エネルギーであり、また U_{rp} はイオン内 d 電子状態の広がり起因したイオン間に働く反発相互作用である。これらは、いずれも基本格子に関連した項と規則構造に関連した項との 2 項に分けられ⁽¹⁾、 U_{el} は、

$$U_{el} = \bar{U}_{el} + \Delta U_{el} \quad (2)$$

$$\bar{U}_{el} = \sum_q^v F(q) \delta_n \quad (2a)$$

$$\Delta U_{el} = S^2 \sum_q^v G(q) \{\delta_s - (1/N)\} \quad (2b)$$

$$F(q) = \{(1-c)v_{Cu}^b(q) + cv_{Au}^b(q)\}^2 f(q)/\epsilon(q) \\ = \{v^b(q)\}^2 f(q)/\epsilon(q) \quad (2c)$$

$$G(q) = \{v_{Cu}^b(q) - v_{Au}^b(q)\}^2 f(q)/\epsilon(q) \\ = \{dv^b(q)\}^2 f(q)/\epsilon(q) \quad (2d)$$

である。ここで、 c は Au の濃度 ($0 \leq c \leq 1$) であり、 N は原子の総数、 $v_{Cu}^b(q)$ ($v_{Au}^b(q)$) は Cu イオン (Au イオン) の偽ポテンシャル形状因子であり、 $f(q)$ 、 $\epsilon(q)$ はよく知られた関数である⁽⁷⁾。 δ_n と δ_s は、構造因子であり、それぞれ X 線回折での基本格子反射および規則格子反射に相当する逆格子点のところでのみ 1 となる⁽⁸⁾。また式(2b)の S は、長範囲規則度の各組成での最大値[†]を意味する⁽³⁾⁽⁸⁾。

U_{es} は、

$$U_{es} = \bar{U}_{es} + \Delta U_{es} \quad (3)$$

$$\bar{U}_{es} = (1/2r_0) \{(1-c)Z_{Cu} + cZ_{Au}\}^2 \alpha_E = (\bar{Z}^2/2r_0) \alpha_E \quad (3a)$$

$$\Delta U_{es} = (S^2/2r_0) \{(Z_{Cu} - Z_{Au})/2\}^2 \alpha_M = S^2 \{(AZ)^2/2r_0\} \alpha_M \quad (3b)$$

$$r_0 = (3\Omega/4\pi)^{1/3} \quad (3c)$$

と書かれる⁽³⁾⁽⁸⁾。ここで、 Z_{Cu} および Z_{Au} は Cu, Au の価電子数を、 Ω は合金の原子体積を表す。 $\bar{U}_{es}$ は、 $\bar{Z}$ なる価電子数を持つ仮想的な単体金属に対する静電エネルギー (Ewald エネルギーとよぶことにする) に相等しく、 ΔU_{es}

は $S=1$ で Cu, Au イオンが占める格子点 (Fig.1 参照) にそれぞれ $+(AZ)$ 、 $-(AZ)$ なる電荷を持つイオンを配列した仮想的なイオン結晶に対する静電エネルギー (Madelung エネルギー) に相等する。Ewald および Madelung 定数 α_E 、 α_M は結晶構造によって決まる定数である。一方、 U_{rp} は、

$$U_{rp} = \bar{U}_{rp} + \Delta U_{rp} \quad (4)$$

$$\bar{U}_{rp} = \sum_p^v (n_p/2) \{(1-c)^2 W_{CuCu}(R_p) + c^2 W_{AuAu}(R_p) \\ + 2c(1-c) W_{CuAu}(R_p)\} = \sum_p^v (n_p/2) \bar{W}(R_p) \quad (4a)$$

$$\Delta U_{rp} = S^2 \sum_p^v (n_p \sigma_p/2) \{W_{CuCu}(R_p) + W_{AuAu}(R_p) \\ - 2W_{CuAu}(R_p)\}/4 = S^2 \sum_p^v (n_p \sigma_p/2) \Delta W(R_p) \quad (4b)$$

である。ここで、 R_p 、 n_p は第 p 番目の隣接原子間距離および配位数であり、 $W_{CuCu}(R_p)$ 、 $W_{AuAu}(R_p)$ および $W_{CuAu}(R_p)$ は、例えば $W_{CuCu}(R_p)$ は R_p だけ離れた Cu-Cu イオン対に働く反発相互作用を表す。式(4b)の σ_p は原子配列に係る幾何学的因子である⁽¹⁾⁽³⁾。

次に、 $L1_0$ 型規則相に対する規則化エネルギーならびに、平衡軸比値 x を決定するためのエネルギーの計算方法について順次述べることにする。

2. 規則化エネルギー

$L1_0$ 型規則相に対する規則化エネルギー V は、 $L1_0$ 相に対する式(1)のエネルギーと $A1$ 型不規則相に対するそれとの差で与えられ⁽³⁾⁽⁸⁾、結局

$$V = \Delta U_{el} + \Delta U_{es} + \Delta U_{rp} \quad (5)$$

を計算すればよい。ただし、ここでは $L1_0$ 相に関しては立方晶 ($x=1$) を仮定している。各計算に際して必要な合金の原子体積 Ω はデータ不足により、単体の Cu, Au および CuAu 合金に対する室温での格子定数の値⁽⁶⁾よりそれぞれの Ω を算出し、任意の組成 c の合金については、例えば $c \leq 1/2$ の場合、Cu と CuAu の Ω を比例配分することにより見積った。伝導電子のエネルギーの計算については、Cu, Au に対し Moriarty⁽⁹⁾ が与えた偽ポテンシャル形状因子の数値表より $v_{Cu}^b(q)$ 、 $v_{Au}^b(q)$ を見積ることとし⁽¹⁾⁽³⁾、また価電子数は $Z_{Cu} = Z_{Au} = 1$ とした。なお、式(2c)、(2d)で与えられる $F(q)$ および $G(q)$ は、我々が採用した近似 (例えば $\epsilon(q)$ の取扱い) の粗雑さのため U_{el} に対してその絶対値が過大に見積られる傾向があり⁽¹⁾、Cu-Au 系を取扱うためにはこれを修正する必要があると思われる。そこでこれらにかかわって $\alpha(q)F(q)$ 、 $\alpha(q)G(q)$ を仮定し[†]、因子 $\alpha(q)$ を、Moriarty⁽⁹⁾ が単体の Cu, Au に対し与えた $F(q)$ 曲線と、式(2c)で得られる $F(q)$ 曲線 ($c=0, 1$ の場合) との比較により推定した。その結果、これらは q の主要な部分ではほぼ相似形を示しており、さらに Cu, Au の $\bar{U}_{el}$ (式(2a)) の計算値と Moriarty のそれとの比がほぼ同じ値をも

† S は $c=1/2$ で 1 となり、 c がそれからいずれにずれても直線的に減少し、 $c=0, 1$ で 0 となる。

† $F(q)$ 、 $G(q)$ は、 U_{el} の表現に際し採用した統計的手法から形式的に分離されたものである⁽³⁾⁽⁸⁾ ことを考慮し、同じ因子 $\alpha(q)$ を用いてよいと考えた。

つことが分かった。そこで荒い近似であるが、 $\alpha(q)$ を q および c に依らない定数であるとし、 $\alpha(q) = 1/8.5$ と評価した。Madelung エネルギー ΔU_{es} は定数 α_M が負のため規則格子を常に有利とするが⁽⁸⁾、式(3b)で $\Delta Z = 0$ のため消失する。式(5)第3項の ΔU_{rp} は、ポテンシャル $W_{CuCu}(r)$ 等が知られれば計算できるが、本稿では $W_{CuCu}(r)$ 、 $W_{AuAu}(r)$ に対し Moriarty⁽⁹⁾ の式を採用した。すなわち、

$$W(r) = \alpha \{ 1 + l(r/r_{nn} - 1) + \beta l^2(r/r_{nn} - 1)^2 \} \times \exp[-\gamma(r/r_{nn} - 1)] \quad (6)$$

ここで $\alpha, l, \beta, \gamma, r_{nn}$ は定数であり、Cu, Au に対しそれぞれ数値が与えられている⁽⁹⁾。また $W_{CuAu}(r)$ については、二つのポテンシャルの幾何平均で見積ることとした。なお、p についての和(式(4b))は第2隣接原子対まで実行した。

3. 平衡軸比値の決定

I. で述べたように、L₀ 型相の結晶構造は基本格子が面心立方構造から面心正方構造に変形しており、CuAu 合金の場合その軸比 x は 0.926 である。そこで CuAu 合金の場合 ($c=1/2$) につき、式(1)の U を x の関数として計算し、これからその平衡軸比値を求めることを試みる。その際関与するエネルギー項は式(2), (3), (4) で与えられる計6個であり、いずれも x の関数として求められる必要がある。式(2)は、II.2. の場合と同様の過程により容易に算出できる。式(3)は、結局 Ewald および Madelung 定数 α_E, α_M の値が x に対して知られればよい訳で、我々はこれを Sholl⁽¹⁰⁾ および Harris と Monkhorst⁽¹¹⁾ の方法に従って求めることにした。いくつかの x に対するこれらの計算結果を Table 1 に示す。 $x=1, 1/\sqrt{2}$ に対する結果は、すでに報告されている数値⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ と良く一致している。一方、 U_{rp} (式(4))は $\bar{U}_{rp}$ (式(4a))と ΔU_{rp} (式(4b))とをまとめて、

Table 1 Values of Ewald and Madelung constants. Values in parentheses are those published before (see, for example, (a) Sholl⁽¹⁰⁾, (b) Kogachi⁽⁸⁾, (c) Harris and Monkhorst⁽¹¹⁾).

x	α_E	α_M
1	-1.791742 (-1.791749) ^(a)	-0.881162 (-0.881157) ^(b)
$1/\sqrt{2}$	-1.791854 (-1.791861) ^(a)	-1.002159 (-1.002153) ^(c)
0.50	-1.778321	-0.900156
0.55	-1.786340	-0.947688
0.60	-1.790071	-0.978473
0.65	-1.791510	-0.995819
0.70	-1.791850	-1.002066
0.75	-1.791773	-0.998943
0.80	-1.791630	-0.987782
0.85	-1.791566	-0.969634
0.90	-1.791603	-0.945360
0.95	-1.791691	-0.915671
1.05	-1.791656	-0.842342
1.10	-1.791329	-0.799638

$$U_{rp} = 4W_{CuAu}(R_1) + \{W_{CuCu}(R_2) + W_{AuAu}(R_2)\} + \frac{1}{2}\{W_{CuCu}(R_3) + W_{AuAu}(R_3)\} + \{W_{CuCu}(R_4) + W_{AuAu}(R_4)\} + \dots \quad (7)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= -\frac{a}{2} \sqrt{1+x^2}, \quad R_2 = a/\sqrt{2} \\ R_3 &= ax, \quad R_4 = a = (4Q/x)^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

と表わされる。ここで a は a_1 方向の格子定数 (Fig.1 参照) である ($|a_1| = |a_2| = a$)。なお、式(7)については各 x に対して第4隣接原子対まで和をとった。

III. 計算結果および考察

1. 規則化エネルギー

式(5)にもとづく規則化エネルギー V の計算結果を Fig.2 に示す。図には V の成分である ΔU_{el} と ΔU_{rp} の組成変化もあわせて示してある (II.2. で述べた如く ΔU_{es} は 0 である)。この図より、エネルギー V は、計算した組成範囲 ($0.4 \leq c \leq 0.6$) に対していずれも負であることがわかる。故に、この組成領域にわたっては L₀ 型規則相が Al 型不規則相に比して安定であると結論でき、実際の Cu-Au 合金における低温側領域での L₀(CuAu I) 相の存在を良く説明している。また、規則-不規則の相転移温度 T_c は、 $c=1/2$ の場合につき

$$T_c = -V/k \ln 2$$

により推定できる⁽³⁾⁽⁸⁾ (k は Boltzmann 定数) ので、このときの V の計算値 -1.01×10^{-20} J/atom により、 T_c は 1060 K と求まる。これは実測値 658 K に比し約 60% だけ大きくなっている。

Fig.2 Variation of ordering energy V (a) with alloy composition, together with those of ΔU_{el} (b) and ΔU_{rp} (c) in the $Cu_{1-c}Au_c$ alloy system.

次に, ΔU_{el} および ΔU_{rp} の規則化エネルギーへの寄与は, Fig.2 よりいずれも負となっていることがわかる. ここで, イオン間の反発相互作用に関し, 規則相と不規則相でのエネルギーの損得関係を $c=1/2$ の場合について簡単に考察しよう. Cu と Au のイオン半径はそれぞれ 0.96×10^{-10} m, 1.37×10^{-10} m と Au イオンの方が大きい. またポテンシャル $W(r)$ (式(6)) の短距離的性質を考慮して, 最隣接原子間距離における Au イオン同士の接触による反発相互作用だけに着目する. このとき, 最隣接位置に Au-Au イオンの対があればそれだけエネルギーが高くなり, それ故この対の数をできるだけ少なくする方がエネルギー的に利得となる. 最隣接対の総数は $6N$ であり, このうち Au-Au 対の数は規則相でその $1/6$, 一方不規則相では $1/4$ となって不規則相の方が多くなる. 従って規則相がエネルギー的に有利となり, この種の規則化エネルギーが負となることが理解されよう.

Cu-Au 等貴金属合金の相安定性に関する偽ポテンシャル法の適用例は少ないが, 最近 Mujibur⁽¹²⁾ は 2 元合金系の自由エネルギーに対する表現を求め, これを用いて CuZn, AuCu₃ および Mg₃Cd 合金における規則-不規則変態を論じている. 今回の Cu-Au 系で得られた結果と直接的には比較できないが, AuCu₃ 合金における $L1$ 型不規則相と $L1_2$ 型規則相との転移温度に対する彼の計算値は約 152 K であり, 実測 (664 K) とは隔たりがある. 彼の AuCu₃ 合金に対する U_{el} の計算は Aschcroft 型の偽ポテンシャル⁽¹³⁾ を基礎にしたものであり, その改良の方向の 1 つとして, Kogachi⁽¹⁾ による偽ポテンシャル法の取扱いがあることを示唆している⁽¹²⁾.

2. 平衡軸比値

$L1_0$ 型 CuAu 合金に対し, 軸比 x の関数として計算された U を Fig.3 に示す. ただし, これらはいずれも $x=1$ の場合の U に対する相対値である. なお, この計算に際して反発相互作用 U_{rp} (式(7)) は, 式(6) で与えられるポテンシャル $W(r)$ に含まれている定数の中で γ をパラメータとして取扱うこととし, この図は Cu-Cu に対し $\gamma=33.0$ (文献(9) では $\gamma=8.43$), Au-Au に対し $\gamma=38.0$ (9.80) とした場合のものである. 図より, エネルギー曲線が 2 つの x の値 ($x \approx 0.60$ と $x \approx 0.90$) の所に極小値を持つことがわかる. しかしエネルギー的には $x \approx 0.60$ の場合が最安定であり, 実測値の $x=0.926$ には程遠く, CuAu 合金の平衡軸比値の説明には失敗している. 次に Fig.4 に U に対する各エネルギー項の寄与を $x=1$ に対する相対値として示す. まず U_{el} は, x が実測値に近い 0.93 附近に極小値を持っているが, およそ 0.72 の所で極大値を持ち, それ

Fig.3 Variation of energy U with axial ratio x , relative to that for $x=1$, in the CuAu alloy. Arrow indicates the observed value of x for this alloy.

以下では急激な減少を示している. また U_{es} は $\Delta Z=0$ のため Ewald エネルギーのみ (式(3a)) となるが, Table 1 から分かるようにその相対値は極めて小さく, 図では x がおよそ 0.65 以下の所で認められる大きさとなるだけである. 一方 U_{rp} は, x がおよそ 0.88 の所に最小値を持ち, 0.65 以下になると急激な増加を示している. これは式(6), (7), (7a) から分かるように, x の減少に伴って原子間距離 (R_1, R_2) が小さくなり, 従ってエネルギーが指数関数的に増大するためと考えられる. 結局平衡軸比値の説明に対する失敗は, x の小さな領域で U_{el} の急激な減少を U_{rp} の増加により相殺できなかったことによる. そしてこの事情は U_{rp} 中のパラメータ γ をオリジナルの値⁽⁹⁾ から上記の値まで変えても変化なく, 結局式(2c), (2d) の $F(q)$, $G(q)$ に対する取扱いの粗雑さの程度, また基礎となる偽ポテンシャル形状因子の精度等を考慮すれば, 不一致の要因は U_{el} にあると思われる.

$L1_0$ 型規則構造を持つ合金例はかなり多く報告されており⁽¹⁵⁾, その大半は貴金属を含めた遷移金属を成分とする合金である. またその軸比値 x はいずれも 1 より小さく, 例えば NiPt 合金では $x=0.939$ ⁽⁶⁾, PdZn 合金では $x=0.814$ ⁽¹⁶⁾ である. ところで x が $1/\sqrt{2} \approx 0.707$ に対する結晶構造は, $L2_0$ 型規則構造に一致し, 従って現実の $L1_0$ 型規則合金は, 理想的な $L1_0$ 型構造 ($x=1$ の場合) と $L2_0$ 型構造との中間的構造としてとらえることができる⁽¹⁶⁾.

† この取扱いはしばしば用いられており⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾, 例えば Moriarty 自身⁽⁹⁾, Cu のフォノン・スペクトルが $\gamma=8.43$ から 13.4 ととればより良く説明できるとし, また Matsuo ら⁽¹⁴⁾ は, Ag₂ZnMg 合金での規則化エネルギーの算出に際して, Ag に対する γ を 10.95 から 20.0 に変更している.

Fig.4 Contribution of U_{el} (a), U_{es} (b) and U_{rp} (c) to the energy U as a function of axial ratio in the CuAu alloy.

そこで考察の範囲をこの領域に限って各エネルギー項 (Fig.4 参照) の平衡軸比值を決定する上での役割を検討してみよう。 U_{el} は今回の結果からも分かるように重要な因子となると思われるが、構成原子の種類によりその変化がかなり大きくなると考えられ一般的な予見は現段階ではできない。 U_{es} は基準の構造として理想的な L1₀ 型構造を考えたとき、互いに相反するエネルギー項を持つことになる。すなわち、Table 1 から分かるように Ewald エネルギーは $x=1$ から増減する場合いずれも増加し、故に軸変形に対し抵抗する作用を持つ。一方 Madelung エネルギーは $x=1/\sqrt{2}$ (すなわち L2₀ 型構造) に極小値を持つ減少関数であるため、 x を 1 から下げる働きを持つことになる。これはこのエネルギーが、Fig.1 において (+4Z) のイオンと (-4Z) のイオンを (002) 面上に交互に配置したイオン結晶の静電エネルギーに相当し、クーロン引力のため a_3 軸方向に互いの面がひき合う (すなわち x が 1 より低下

する) ことでエネルギー的に利得するという事情によって理解されるだろう。CuAu 合金の場合、 $4Z=0$ のためこのエネルギー項は消失したが、 $4Z \neq 0$ の場合、例えば FePt 合金 ($x=0.981^{(6)}$) では重要な因子となることが予想される。最後に U_{rp} は Madelung エネルギーと同様 x を 1 から下げるように作用する。今 III.1. で考察した場合と同様の方法をとれば、式 (7) は $U_{rp} \approx W_{AuAu}(R_2)$ と近似できる。従って、距離 $R_2=a/\sqrt{2}$ をできるだけ大きくする (すなわち x を 1 から低下させる) ことによってエネルギーが下がることになる、上の事情がよく理解されるであろう。

I. でも述べたように、遷移金属合金は多数の規則相を実現させるなどその振舞いは多彩である。これらの相安定性に関する研究は興味深く、これまでいくつかの方法による試みもなされている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。今回の偽ポテンシャル法にもとづく L1₀ 型 Cu-Au 合金に対する計算結果は満足すべきものとはいえないが、他の現象、例えば Cu₃Au 近傍での L1₂ 型規則相や、長周期規則相の存在、さらには Ag-Au, Cu-Ag 合金系状態図にみられる Cu-Au 系との顕著な相違などまだ検討の余地があると思われる。また遷移金属に対する偽ポテンシャル法の取扱いが Animalu⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾ により成されており、合金系への適用の可能性もあわせて今後の課題となるだろう。

文 献

- (1) M.Kogachi: J.Phys.Chem.Sol., **35**(1974), 109.
- (2) V.Heine and D.Weaire: *Solid State Physics*, Ed. by F.Seitz, D.Turnbull and H.Ehrenreich, **24**(1970), Chap. XI.
- (3) 古我知峯雄, 片田 欽也: 日本金属学会会報, **12**(1973), 602.
- (4) Y.Matsuo, S.Minamigawa and K.Katada: Acta Met., **25**(1977), 1179.
- (5) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).
- (6) W.B.Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 1 (1958); 2 (1967), Pergamon Press, London.
- (7) 例えば, M.Kogachi and Y.Matsuo: J.Phys. Chem. Sol., **32**(1971), 2393.
- (8) M.Kogachi: J.Phys. Chem. Sol., **34**(1973), 67.
- (9) J.A.Moriarty: Phys. Rev., **B6**(1972), 1239.
- (10) C.A.Sholl: Proc. Phys. Soc., **92**(1967), 434.
- (11) F.E.Harris and H.J.Monkhorst: Phys. Rev., **B2**(1970), 4400.
- (12) S.M.Mujibur Rahman: J.Phys., **F11**(1981), 1011.
- (13) N.W.Aschcroft: Phys.Lett., **23**(1966), 48.
- (14) K.Katada and Y.Matsuo: Phys. Lett., **A44**(1973), 507.
- (15) 平林 真, 岩崎 博: 規則格子と規則-不規則変態, 金属学新書, 日本金属学会, (1967), 11.
- (16) H.Iwasaki: Acta Cryst., **A36**(1980), 299.
- (17) A.O.E.Animalu: Phys. Rev., **B8**(1973), 3542.
- (18) M.Tachiki and K.Teramoto: J.Phys. Chem. Sol., **27**(1966), 335.
- (19) 例えば, 文献(15)の63~77頁.
- (20) A.O.E.Animalu: Phys. Rev., **B8**(1973), 3555.

† Animalu⁽¹⁷⁾は貴金属、遷移金属に対する偽ポテンシャル形状因子を求めるための各パラメータの数値を与えている。これによると Fe と Pt の価電子数は 3 および 2 である。