B は変わらない。つまりインバーになると原子対の結合力はソフトになり、 $\{110\}$ 面内の回転は固くなることを意味している。これはインバーの（特に Fe 原子の）電子分布に異方性があることを示している。

この現象は明らかに異常熱膨張と関連がある。弾性率の測定は一定の強度の超音波で異常を励起するのに対して、熱膨張の方は熱励起 kT によるため、 A または C の 2 つの合金の値の差 ΔA または ΔC と熱膨張係数 α とを比較するためには ΔA または ΔC に温度 T をかけておく必要がある。図 5 は図 4 から求めた ΔA に T をかけた量と 3 つの組成の熱膨張係数の異常部分とを比較したもので、明らかに類似性が見られる。

§ 5 その他の現象

以上に述べた現象の他、強磁場を加えることにより磁化が異常に増加する現象¹⁸⁾、また、インバー合金を冷間圧延すると熱膨張係数 α が減少すること¹⁹⁾、その場合 α が圧延方向とそれに垂直な圧延面内の方向とで異なること ($\Delta\alpha$ 効果)^{20, 21)} が知られている。 $\Delta\alpha$ 効果は圧延磁気異方性と非常に類似な挙動を示すことから、Fe-Fe 原子対の異方的な分布に関連して説明された²²⁾。

§ 6 おわりに

以上、いろいろな現象を殊更モデルをふせて説明したのでわかりにくかったかもしれないが、後続の記事を参照していただければ幸いである。ここでは筆者のグループの研究を中心にしてインバー合金の物性と磁性を説明した。このほか Fe-Pt インバー合金その他について膨大なデータがあるが、それには触れることができなかった。また、インバーの異常の原因についてもいろいろな考え方があ。これらについても触れなかった。これらの事柄の詳細については文献²³⁾を参照されたい。

〔文 献〕

- 1) C.E. Guillaume: CR Acad. Sci. **125** (1897) 235.
- 2) H. Masumoto: Sci. Rep. Tohoku Univ. **20** (1931) 101.
- 3) H. Masumoto: Sci. Rep. Tohoku Univ. **23** (1934) 265.
- 4) A. Kussmann: Physik Z. **38** (1937) 41.
- 5) A. Kussmann and K. Jessen: J. Phys. Soc. Jpn. **17-B1** (1962) 136.
- 6) A. I. Zakharov and L. N. Fedotov: Phys. Metal. Metallog. **23** (1967) 201.
- 7) Y. Tanji: J. Phys. Soc. Jpn. **31** (1971) 1366.
- 8) M. Matsui and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 458.
- 9) S. Chikazumi: J. Mag. Mag. Mat. **10** (1979) 113.
- 10) 松井正顕, 近角聰信: 固体物理 **13** (1978) 561.
- 11) R. J. Weiss: Proc. Phys. Soc. (London) **82** (1963) 281.
- 12) S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi, and P. Bechwith: J. Appl. Phys. **39** (1968) 939.
- 13) たとえば, 近角聰信: 強磁性体の物理(上)(裳華房) p. 184
- 14) J. Crangle and G. C. Hallam: Proc. Roy. Soc. (London) **272** (1963) 119.
- 15) M. Matsui, K. Adachi and S. Chikazumi: Joint Magnetism Conference (New York, 1979); J. Appl. Phys. **54** (1979) 7525.
- 16) S. Chikazumi: J. Mag. Mag. Mat. **15-18** (1980) 1130.
- 17) G. Hausch and H. Warlimont: Acta Metal. **21** (1973) 401.
- 18) S. Hatta, M. Hayakawa and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 451.
- 19) R. Schulze: Z. Angew. Phys. **7** (1955) 57.
- 20) G. Pupke: Z. Phys. Chem. **207** (1957) 91.
- 21) G. Pupke and H. J. Bunge: Z. Metallkde. **49** (1958) 626.
- 22) H. Kagawa and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 1097.
- 23) Honda Memorial Series: Physics and Applications of Invar Alloys (Maruzen, 1978).

展望

インバー磁性(2)

インバー合金の磁気体積効果 Magnetovolume Effects of Invar Alloys

志賀正幸 京都大学工学部

Masayuki Shiga Department of Metal Science and Technology, Kyoto University

Magnetovolume effects of ferromagnetic metals, particularly those of Invar alloys, are reviewed. The origins of magnetovolume effects, namely the sponta-

neous volume magnetostriction and the forced volume magnetostriction, are considered in terms of the localized model and the itinerant electron model. The

図1
Fe-Ni合金の体積
膨張曲線、矢印は
キュリー温度を示
す。

図2
Fe₃Pt 規
則合金の
体積膨張
曲線。

distinct magnetovolume effects of Invar alloys are discussed based upon these two models. An unified model, in which the characteristics of both models are taken into consideration, is introduced to understand the magnetovolume effects of ferromagnetic metals as well as those of Invar alloys.

§1 はじめに

インバー合金の磁性に関しては、すでに述べられたように多くの異常性がみられ、それ自身興味ある問題で数多くの研究がなされている。本稿では、本来“インバー(不変)”という意味に含まれている熱膨張異常の原因として考えられている磁気体積効果について、はじめに一般的な考え方、つぎにインバー合金の磁気体積効果の特殊性について、最後に磁気体積効果の研究が金属強磁性の本質を解明する上でどのような役割を果たし得るかにについて紹介する。

§2 磁気体積効果とは

図1、図2に、代表的なインバー合金として知られているFe-Ni合金とFe₃Pt合金の熱膨張曲線を示す。いうまでもなく36%Ni合金は低温から500Kの範囲で熱膨張がきわめて小さく、低熱膨張材料として理想的な特性を示している。Fe₃Pt合金では負の熱膨張率を示し実用

図3
インバー合金
の熱膨張異常
の原因、
実線：実際の熱膨張曲線、点線：格子振動のみによる熱膨張曲線。その差が自発体積磁歪 ω_s 。

図4
磁歪と強制
体積磁歪。

$(\Delta l/l)_{\parallel H}$, $(\Delta l/l)_{\perp H}$ は各々磁場方向と磁場に垂直な方向の長さ変化率を表わす。

合金としては不適だが、どちらの場合もキュリー温度(図中矢印で示す)以下で異常が見られ、物理的には同じ原因によるものと考えられる。この間の事情を概念的に示したのが図3である。すなわち、自発磁化の発生に伴い体積が相対的に膨張し、通常の格子振動による熱膨張を打ち消すことにより低熱膨張率が得られる。自発磁化 M に伴う体積変化を自発体積磁歪 ω_s とよび、近似的に

$$\omega_s = \kappa C M^2 \quad (1)$$

と磁化の2乗に比例して変化する。ここで κ は圧縮率、 C は結合定数を表わす。以後 κC をまとめて磁気体積結合定数とする。さて、外部磁場 H により磁化 M を強制的に変化させた場合にも体積が変化する。これは(1)式を磁場 H で微分することにより

$$\frac{d\omega}{dH} = 2\kappa C M \frac{dM}{dH} \quad (2)$$

が得られ、 $d\omega/dH$ を強制体積磁歪とよび、結合定数、磁化、および強制磁化率に比例する。ただし図4に示すように、ここでのいう磁化の変化はドメイン内磁化の変化であり、初期磁化過程における磁壁移動、磁化回転に伴う異方性磁歪と区別しておかねばならない。このように磁化変化に伴う体積変化およびその逆効果を磁気体積効果とよぶ。逆効果としては自発磁化およびキュリー温度 T_c の圧力効果 dM/dP , dT_c/dP がある。 $d\omega/dH$ と dM/dP

の間にはギブス自由エネルギーに対するマスキュエル関係式より導かれる式

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial H}\right)_P = -\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H \quad (3)$$

が成立し両者は等価量と考えてよい。

このほかにも多くの熱力学的関係式が導かれるが、要するに磁気体積効果の大きさは結合定数の値に帰着し、インバー合金はこれが異常に大きい特殊な物質と考えてよい。(ただし次稿で紹介される高スピン、低スピン間の励起を考える立場では少し異なった捕え方をする)。以下に、このような磁化、体積間の結合をもたらす物理的起因について、局在モーメント・モデル、および集合電子モデル(バンド・モデル)の立場から考察してみよう。

2-1 局在モーメント・モデル

いわゆる局在モデルにおいては磁化と体積変化の関数としての自由エネルギーは

$$F(\sigma, \omega) = -NzJ(\omega)[S\sigma]^2 - NkS' + \frac{1}{2\kappa}\omega^2 \quad (4)$$

と表わせる¹⁾。ここで σ は相対磁化で $0 \leq \sigma \leq 1$ の値をとる。 ω は $\sigma = 0$ のときを規準とした体積変化率を表わす。第一項は磁気エネルギーの得であり、交換積分 J は ω に依存すると考える。スピン量子数はもちろん体積に依存しない。したがって、第二項の磁気エントロピー S' も体積に依存しない。第三項は弾性エネルギーを表わす。 ω の平衡値は $(\partial F/\partial \omega)_\sigma = 0$ から得られ、自発体積磁歪が導かれる。

$$\omega_s = \kappa Nz \frac{dJ}{d\omega} (S\sigma)^2 \quad (5)$$

物理的には、磁気エネルギーの得を増やすため J が大きくなるよう体積が変化し、弾性エネルギーの損とつり合った所で自発体積磁歪が定まる。 $M = NgS\sigma\mu_B$ を(5)式に代入し(1)式と比較すると、 $\kappa C = (z/Ng^2\mu_B^2)(dJ/d\omega)$ が得られる。(5)式を磁場 H で微分することにより $d\omega/dH$ が得られる。 H に依存する項は σ のみであ

図5 ベーテ・スレーター曲線。

り、 $d\omega/dH$ は $d\sigma/dH$ に比例する。ところで局在モデルにおいては、絶対零度ではすべてのスピンが一方向にそろっており、外部磁場をいくらかけても磁化は増加しない。すなわち $(d\sigma/dH)_{T=0} = 0$ したがって $(d\omega/dH)_{T=0} = 0$ となることが特徴である。キュリー温度は $T_C = 2z \times JS(S+1)/3k$ で与えられるので、

$$\frac{dT_C}{dP} = -\kappa \frac{2z}{3k} S(S+1) \frac{dJ}{d\omega} \quad (6)$$

となり、やはり $dJ/d\omega$ に比例する。すなわち局在モデルでは磁気体積効果の起因はすべて $dJ/d\omega$ に帰着する。したがって次に考えるべきことは $dJ/d\omega$ の値がどのような値をとるか、また特にインバー合金で大きな値をとる理由がうまく説明できるかという点であろう。

この点に関して従来からよく引用されるのは図5に示す、いわゆるベーテ・スレーター曲線である。縦軸は交換積分を表わし、横軸は原子間距離、より正確には原子間距離を $3d$ 波動関数の有効半径で割ったものである。もしFe, Ni, インバー合金が図に示したような点に位置していると考えれば、これらの物質の磁気体積効果の傾向をうまく説明できる。特にインバー合金が強磁性消失寸前にある物質と考えられることと関連づけ $dJ/d\omega$ が大きな値を示すことがもっともらしく説明されている。しかしベーテ・スレーター曲線は本来、水素様波動関数の $3d$ 軌道間の交換積分を計算して得られたものであり、最近のより正確な計算によれば、遷移金属の強磁性はこのような直接交換積分では全く説明できないことがわかっており²⁾、ベーテ・スレーター曲線を遷移金属に適用する理論的根拠は失われてしまっている。ただこのような議論は実験事実を整理するのに便利であり、全く無意味であるとはいえないし、あるいは将来何らかの根拠を与える理論が現われるかもしれないが、現状ではある物質の磁気体積効果を説明するために、ベーテ・スレータ

図6 ストナー・モデルによる強磁性。図は+スピン(↑)と-スピン(↓)・バンドの状態密度曲線と電子のつまり方を示す。

図7 体積（原子間距離）の変化によるバンド構造の変化。

一曲線に適当な位置を与えるだけでは問題の根本的な解決になっていないことに注意しなければならない。

2-2 バンド・モデル

遷移金属の強磁性を担う $3d$ 電子は金属結晶中では数 eV の幅をもつバンド構造をとることが知られている。したがって磁気体積効果についてもバンド・モデルの立場から考えるべきではないかと考えられる。その当、不当を論じるのは後にして、まずいわゆるストナー・モデルにより磁気体積効果の起因を考えてみよう。ストナー・モデルでは強磁性は＋スピン・バンドと－スピン・バンドが交換エネルギーにより分裂することにより発生する（図6）。このとき交換エネルギーは $E_{\text{exch}} \propto -JM^2$ と磁化の発生によって系のエネルギーを低下させる。一方、電子の運動エネルギーは－スピン電子か＋スピン・バンドの高エネルギー位置に移るため高くなる。前者が後者に打勝つとき強磁性が出現する。このとき交換エネルギーの大小により＋スピン・バンドが完全につまる場合〔図6(c)〕と両スピン・バンドにフェルミ面が存在する場合〔図6(b)〕がある。前者を“強い”（集合電子）強磁性といい、後者を“弱い”強磁性という。

さて今までの議論では体積変化を考慮しなかったが、これを取り入れるとどうなるであろうか。強磁性が発生している場合、交換エネルギー項はやはり J を大きくする方向に体積が変化することが期待される。これとは別に運動エネルギーの増加分も体積を変化させることにより押えることができる。図7を見ていただければよくわかるように、そのためにはバンド幅 W をなるべく小さくすればよい。ところで $3d$ バンドの幅は原子間距離が大きくなると狭まることが知られている。つまり強磁性発生に伴う運動エネルギーの増加は体積膨張を起こすことにより押えることができるわけである。以上、二つのエネルギーと体積変化に伴う弾性エネルギーの増加を考慮

し定式化すると、自発体積磁歪は

$$\omega_s = -N\kappa \left\{ \frac{dW}{d\omega} \frac{1}{W} [E^k(M) - E^k(0)] - \frac{M^2}{2} \frac{dJ}{d\omega} \right\} \quad (7)$$

で与えられる³⁾。ここで強磁性状態と常磁性状態の運動エネルギーの差は $E^k(M) - E^k(0) \propto M^2$ と近似でき、必ず正の寄与をする。

$3d$ バンドの幅 W は数 eV であり、原子間距離 R に対し近似的に $W \propto R^{-5}$ と変化することが知られている⁴⁾。以上のことから第一項の寄与を大ざっぱに見積もると、バンド構造の詳細に関係なく、原子磁化 $1 \mu_B$ 当り 2 ~ 3 % の体積増加が期待される。第2項の寄与を求めるのは、そもそもバンド・モデルで交換エネルギー J を何に求めるかについて議論の分かれるところであり、正しく見積めることは困難である。一方、最近のバンド計算技術の進歩により、原子間距離を変化させたときのバンド構造、エネルギーをかなり正確に求めることが可能となり、純鉄について両者を含めて求められた ω_s は約 6 % とかなり大きな値が得られている⁵⁾。 $d\omega/dH$ についてもストナー・モデルから導くことができ、その結果は

$$\frac{d\omega}{dH} = -2\kappa M J \chi_{\text{hf}} \left[\frac{1}{W} \frac{dW}{d\omega} - \frac{1}{J} \frac{dJ}{d\omega} \right] \quad (8)$$

となる⁵⁾。ここで χ_{hf} は外部磁場によりバンド分極がさらに増大するために生じる高磁場磁化率である。したがって、一両バンドに空孔がある“弱い”強磁性体〔図6(b)〕では χ_{hf} は 0 K でも有限の値をとり、 $d\omega/dH$ も正の値をとる。一方、図6(c)に示されたような“強い”強磁性体ではこれ以上磁化し得ない状態にあるわけであるから 0 K では χ_{hf} 、したがって $d\omega/dH$ も 0 となる。

ところで基底状態（0 K）における $3d$ 金属強磁性体の諸性質はバンド・モデルで正しく記述できるということはほぼ確立したことであり、低温での強制体積磁歪、あるいは磁化の圧力依存性の値はバンド計算によって見積ることができるはずである。純鉄についてはこのような計算がなされており、ほぼ正しい値が得られている⁵⁾。なおこの場合もやはり $3d$ バンド幅の体積依存性が主役を演じている。

一方、自発体積磁歪はキュリー温度までの高温にわたる性質を反映するわけであるが、ストナー・モデルが高温での自発磁化の変化を正しく記述するモデルかどうかきわめて疑わしく、 ω_s の計算値が実際より桁違いに大きな値を示すこともこのことと関連して検討しなければならない。このことをさらに議論する前に、インバー合金の磁気体積効果の特殊性についてその磁性との関連から少し述べておく。

表 1

	Fe-35Ni	Fe ₇₂ Pt ₂₈ (order)	Fe
ω_s ($\times 10^{-3}$)	19	17	—
$\frac{d\omega}{dH}$ at 4.2K ($\times 10^{-10}$)	75	10	5
$\frac{d\omega}{dH}$ at R.T. ($\times 10^{-10}$)	142	130	5
$\frac{dT_c}{dP}$ (K/kbar)	-3.6	-3.3	0
κC ($\times 10^{-8}$ cm ³ /emu ²)	1.0	0.8	—

§ 3 インバー合金の磁気体積効果

インバー合金の特殊性について議論するときにはいつもついてまわる疑問は、そもそもインバー合金としてどのような物質までを含めて考えるかということである。実用合金としての狭い意味でのインバー合金である Fe-36Ni 合金を含めるのはもちろんであるが、その組成付近の鉄-ニッケル合金を含めることも問題ないであろう。一方、鉄-白金合金もきわめて大きな熱膨張異常を示す点でインバー合金とよばれることが多く、かつ白金は周期律表でニッケルと同じ族に属し、熱膨張異常を示す組成も絶対値は少し異なるものの bcc 相との境界付近にあることから、両者の熱膨張異常の原因を同じ所に求めるのは自然な考え方であろう。ところで鉄-白金系においては Fe₃Pt という規則合金を作ることが知られており、図 2 に示すようにやはり顕著な熱膨張異常を示す。その他の性質についても Fe-Ni インバー合金と類似点が多いが、同時にきわだった相違点もある。いわゆるインバー異常についてのモデルをたて理論的考察を行なうに際し、この Fe₃Pt 系を含めて考えるかこれを無視して考えるかで大きな違いが生ずる。筆者は両者の類似点、相違点を含めうまく説明できることがインバー問題に対するモデルの当、不当の判定規準とすべきであると考えている。

さて表 1 に Fe-35Ni インバー合金と Fe₃Pt 合金および比較のため純鉄について ω_s ($T=0$) $d\omega/dH$, dT_c/dP の値、および ω_s と M^2 との間

の結合定数 κC の値を示す。この表から $(d\omega/dH)_{T=0}$ の値を除けば二つのインバー合金の値は純鉄に比べきわめて大きい値を示す。ここで注意しておかねばならない点は ω_s の値を求めるにあたって、仮想的な $M=0$ の状態の熱膨張 (図 3 の点線) を推定する必要があるが、普通、デバイ・モデルに従って推定する。この場合、デバイ温度をどうとるか、あるいはそもそも単純なデバイ・モデルで十分なのか、といった問題点がある。インバー合金のように熱膨張異常が大きく T_c の低い物質についての推定値は、比較的信頼できるが、純鉄のようにその逆のものについてはあまり信頼できない。ただ純鉄については $dT_c/dP \approx 0$ ²⁷⁾ であり、かつ T_c 近傍での熱膨張異常がきわめて小さいので、 ω_s はきわめて小さいものと思われる。もう一度問題をまとめると、

- (i) なぜインバー合金では磁気体積効果が特に大きいのか?
- (ii) なぜ Fe₃Pt の $(d\omega/dT)_{T=0}$ の値のみはそれほど大きくないのか?

以後この 2 点について考察を加える。

図 8 に Fe-Ni 系と Fe-Pt 系の 0 K での自発磁化および T_c の fcc 相での組成依存性を示す。どちらも自発磁化が Fe 側に向かって増加する反面、 T_c はインバー領域では低下してゆく共通点が見られる。しかし Fe-Ni 系では自発磁化は 35% Ni 付近を最大としてさらに Fe 側では急激な減少を示す。一方、Fe-Pt 系ではこのような傾向は全く見られない点が異なる。

さて、このような事実に基づいて、インバー合金の磁気体積効果を考察してみよう。始めに局在モデルで考え

図 8 Fe-Ni 合金と Fe-Pt 合金の平均磁気モーメントとキュリー温度。

る。§ 2-1 で述べたように大きな磁気体積効果はすべて $dJ/d\omega$ が大きいと考えればよい。ただし局在モデルでは $(d\omega/dH)_{T=0}=0$ となるので Fe-Ni 合金での大きな $(d\omega/dH)_{T=0}$ はこれだけでは理解できない。Kondorsky と Sedov はこの点を次のように説明した⁸⁾ (ただし原論文では圧力効果を論じている)。Fe-Ni 系において自発磁化が鉄側で急激に減少する原因として一部の鉄の磁気モーメントが逆向きに結合すると考える。外部磁場をかけることによりこれらがさらに反転磁化方向に向くとすると、0 K で有限の磁化率が生じ大きな $dJ/d\omega$ と相俟って大きな $(d\omega/dH)_{H=0}$ を生じる。この説明は Fe-Pt 系において $(d\omega/dH)_{T=0}$ が小さいことをも説明でき、上にあげた規準を満たしている。しかし低温での振舞いはやはりバンド・モデルで考えるのが本筋であり、またなぜ $dJ/d\omega$ が特にインバー合金で大きくなるかという問題に定量的に答え得る理論的根拠もないわけで、満足な解答とはいえないであろう。

次にバンドモデルの立場から考えてみよう。まず ω_s が大きいことは § 2-2 で述べたように当然期待できることであるが、むしろ純鉄をはじめ大多数の強磁性金属でなぜ当然予想される大きな ω_s が生じないかが問題となる。この点は後に述べることにして、第2の問題について先に考える。Fe-Ni 系の自発磁化の変化(図8)は、バンド・モデルではインバー領域(～40%Ni)より右側では“強い”強磁性[図6(c)]であったものが、左側においては“弱い”強磁性体に移行するものとして理解できる。そうだとするとインバー領域(～40%より左側)で高磁場磁化率 χ_{hf} が大きく、 $(d\omega/dH)_{T=0}$ が大きくなることがうまく説明できる。また Fe-Pt 系の磁化の組成依存性は fcc 相の全領域で直線的であり、この系は“強い”強磁性体であると考えられるので、 $(d\omega/dH)_{T=0}$ が小さいことが説明できる。

図9
バンド・モデルと局在モーメント・モデルの統一モデル(本文参照)。

図10
Fe-Ni 合金の格子定数。一点鎖線はインバー組成(36%Ni)を示す。

§ 4 二つのモデルの統一

前節で示したように、インバー合金の磁気体積効果は局在モデルでもバンド・モデルでも一応つじつまの合った説明はできる。実は磁気体積効果にかぎらず、金属強磁性体のほとんどの性質がこの二つの全く異なったモデルで“何とか”説明可能である。当然のことながら、一体どちらがより現実的なモデルかという疑問が生じるであろう。現在、この問題こそ磁性物理学の分野における中心課題の一つである。すでに述べたように、 $3d$ 電子がバンドを形成するのは疑いもない事実であり、低温での諸性質は確かにバンド・モデルにより定量的にも説明できる。しかし高温での振舞いにおいて、バンド電子に対する強磁性理論であるストナー・モデルではうまく説明できない事実がいくつか現われてきた。

さきに述べた、鉄に対してバンド計算から予想される大きな自発体積磁歪が実際には全く観測されないこともその一つである。その原因は次のように考えられる。ストナー・モデルでは T_c 以上ではバンド分極が消失してしまうものとしている[図6(a)の状態]。しかし現実には T_c 以上でも局在モーメントとしてバンドの分極が残っている可能性が大きい。この様子を概念的に示したのが図9である。すなわち各原子サイトでその位置でのバンド構造を考え、量子化軸(磁気モーメントの方向)がサイトごとに異なっているというイメージである。ただ、そもそもバンド構造は電子が結晶全体を走り回ることにより形成されるもの、と普通は考えているので、上のようなイメージは理解しにくいかも知れないが、実際には、バンド構造は最近接原子間を電子が走り回る程度

でほぼその型（エネルギー分布）は決まってしまうので、それほど不都合な考え方ではない。

さて、このようなモデルによると、自発磁化の消失はバンド分極の消失でなく、個々の原子磁気モーメントの方向がバラバラになるため、と理解すべきである。すなわち局在モデルの考え方に近くなるわけである。純粹の局在モデルと異なる点は、個々の磁気モーメントの長さが任意の値をとり得、また温度や外部磁場によって変わり得る点である。さらに 0 K で量子化軸がすべて一方向にそろった状態では純粹のバンド・モデルに等しくなることも重要な点である。このようなモデルに基づけば、バンド・モデルで期待される大きな自発体積磁歪は局所的なバンド分極の変化、すなわち局在モーメントの大きさの変化に伴うものと理解すべきであり、たとえば純鉄において、熱膨張異常がほとんど見られないのは局在モーメントの大きさが T_c の上下でほとんど変化しないことを示唆しているものと思われる。

それではインバー合金はどうであろうか。われわれのモデルでは高温での振舞いはむしろ局在モーメント・モデルに近いものであった。したがってインバー合金の場合 $dJ/d\omega$ が大きいと仮定すれば、大きな磁気体積効果は一応理解できる。しかし、もし特にインバー合金において局在モーメントの大きさが温度によって大きく変化するとすれば、バンド・モデルで期待される大きな自発体積磁歪が実際に観察されている例と考えることができるわけである。実際、インバー合金において局在モーメントが不安定で、その大きさが変化しやすい状態にあることを示すいくつかの理論的、実験的証拠をあげることができる。ここでは紙数もつきてきたのでその一つをあげるにとどめる。

図10はFe-Ni合金の格子定数を示す。普通、固溶体の格子定数（原子半径と考えてもよい）は構成元素のその平均値を示し、組成に対して直線的に変化する（Vegardの法則）。これは、その濃度での平均原子半径が構成元素の原子半径の重み付き平均値に等しいとして理解できる。さてFe-Ni系の格子定数はインバー組成附近から左側で急激に直線からずれて減小する。これはこの附近から鉄の原子半径が減少するためと思われる。これはまさに磁気モーメントが減少する領域と一致しており、原子半径の減少の原因が磁気モーメントの縮小によるものとして理解できる。なお筆者は、このような磁気モーメント（局在モーメントの大きさ）と格子定数の相関があらゆる遷移金属合金で見出せることを示した⁸²。ところで、最大の ω_s を示す 36% Ni 合金に注目すると 0 K の格子定数はまだ直線からあまりはずれていない。

これは鉄がまだ大きな（ $\sim 2.6 \mu_B$ ）磁気モーメントを持っていることを意味する。しかし T_c 以上の高温では、この組成においても直線からのずれは顕著である。この直線からの減少は、高温における鉄原子の局在モーメントの減少を反映したものであると解釈できる。一方、より Ni 側では高温においても局在モーメントは一定であり、したがって大きな ω_s は生じず、また逆により Fe 側では低温でもすでに磁気モーメントが消失してしまっており、やはり ω_s は小さくなる。36%附近で低温におけるモーメントの値と高温での値の差が最も大きく、最大の ω_s が観測されるというわけである。

以上、インバー合金を中心とした磁気体積効果について概説してきたが、最終節に述べたことは筆者の考え方を中心としたもので、この他にもいくつかの説がある。次稿で紹介される鉄の低スピン状態の励起による説明は、熱膨張異常の原因が局在モーメントの減少によるものとする点では筆者の考えとも一致している。

すでに読者はお気付きのことと思うが、自発体積磁歪をはじめとする磁気体積効果は金属強磁性の基本問題と深くかかわっており、このことがインバー問題の解決を難しくしている。逆に磁気体積効果の解析が、局在モーメントの高温での振舞いなどの基本的な問題に貴重な情報を与えてくれるわけで、筆者らはこのような観点から現在研究を進めている。

【文 献】

- 1) C. P. Bean and D. S. Rodbell: Phys. Rev. **126** (1962) 104.
- 2) A. J. Freeman and R. E. Watson: Phys. Rev. **120** (1961) 1439.
- 3) Y. Terao and A. Katsuki: J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 321.
- 4) V. Heine: Phys. Rev. **153** (1967) 673.
- 5) J. F. Janak and A. R. Williams: Phys. Rev. **B14** (1976) 4199.
- 6) O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen and J. Kellar: Physica **86-88B** (1977) 249.
- 7) J. M. Leger, C. Loriers-Susse and B. Vodar: Phys. Rev. **B6** (1972) 4250.
- 8) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: J. appl. Phys. **31** (1960) 331s.
- 9) 志賀正幸：日本金属学会会報 **17** (1978) 582.