

氏名(本籍)	三 澤 進 (埼玉県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第38号
学位授与年月日	昭和55年7月31日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	物理学研究科
学位論文題目	Theory of Valence Transition (原子価転移の理論)
主査	筑波大学教授 理学博士 高野文彦
副査	筑波大学教授 理学博士 澤田克郎
副査	筑波大学教授 理学博士 亀淵迪
副査	筑波大学助教授 理学博士 高田慧

論 文 の 要 旨

稀土類元素のあるもの、例えばSmやEuは、化合物中で $(4f)^n$ と $(4f)^{n-1}(5d)^1$ の2つの電子配置のエネルギーがほぼ等しくなり、2つの配置が混合したり(原子価混合)、一方の配置から他方へ転移する(原子価転移)ことが多い。4f電子はイオンによく局在しており、5d電子はバンドを作り、結晶中を動きうるので、この転移は金属-非金属転移の一種であり、実際には圧力をかけたり、他の稀土類元素を混合することによっておこる。多くの化合物ではこの転移は連続的におこるが、一部の物質では極めて急激な転移がおこり、一次相転移と考えられる。

この原子価転移についての理論は、今までに数多く提唱されているが、十分に統一されたものはないように思われる。この論文は、この転移を統一的に説明し、とくに一次相転移のおきる条件を求めることを目的としている。

本論文は4章より成る。まず第1章では、問題の歴史的背景や、実験事実などについて述べ、以下に用いるモデルについて説明している。それは周期的Andersonモデルと呼ばれるもので、dバンドの伝導電子と各イオンに局在するf軌道を考え、その間の相互作用Vによってdとfとの混合が生ずるとする。簡単のためd、fとも軌道縮退は無視し、同じイオンのf軌道にある電子間にはクーロン反発力Uが働いて、一つのイオンに2個のf電子は入りにくくする。

一次相転移がおこるためには、これだけでは不十分であるため、f電子数の差によってイオンの大きさが変化して格子が歪む効果を、フォノンとの相互作用Gによって考慮し、これはHartree-Fock

近似で取り扱う。

また原子価転移を論ずるには、全電子数を一定と考え、 f 準位と d バンドの相対的位置の変化によって f 電子数がどのように変化するかを調べるという立場をとり、以下の議論を展開する。

第2章では、上述のモデルを最も簡単なHartree-Fock近似で取り扱い、 f 電子数を f 準位の位置の関数として求める。そしてOKで f 電子数が不連続的に変化する(1次相転移)条件が $G > (W + U)/2$ (W は d バンドの巾)となることを示している。従来と同様の取り扱いでは、数値計算に頼りすぎたため、誤った結論を出しており、この論文は解析的な計算によってこれを正したことになる。

U が大きいときは、第2章の $H-F$ 近似は余りよいとは言えない。そこで、 $U \rightarrow \infty$ でも信頼できる近似を第3章で展開する。Hubbardモデルに対してRothが用いた射影演算子の方法を利用してグリーン関数を計算し、 $U \rightarrow \infty$ で V の2次までの範囲で正しい結果を得ている。そしてOKで1次転移のおきる条件が $G > W/2$ となることを示している。

さらに以上の解析的計算の際に無視した幾つかの項の影響や、有限温度になったときの変化を調べるため、いろいろな場合について数値計算を実行している。その結果、無視した項の影響は期待通り小さいこと、また有限温度になると1次転移はおこりにくくなることなどを示している。また金属相、非金属相それぞれにおける帯磁率の数値計算を行なっているが、実験結果との一致は余りよいとはいえない。

最後の第4章は、結論のまとめと今後の問題点について考察している。この論文で得られた結論は、帯磁率を除けば合理的なものであり、今後の大きな問題点としては、この帯磁率の計算の改良と、フォノンとの相互作用を $H-F$ 以上のよい近似で取り扱うことが指摘されている。

審 査 の 要 旨

原子価混合、原子価転移の問題は、最近になって興味をもたれ、多くの実験的、理論的研究がなされている。しかし、原子価転移の理論の多くは、全電子数が一定という条件をつけなかったり、解析的な計算に欠けているため、はっきりした結論に達していないのが現状である。これに対し、この論文は一つのはっきりした結論を合理的な近似の下で導出している点に意義がある。もちろん著者も述べているように、フォノンとの相互作用の取り扱いや、帯磁率の計算など、残された問題点もあり、さらには近藤型の異常性がどうなるかという大きな問題にもつながっているが、この論文は原子価転移、原子価混合の問題について、大きな貢献をしたものとして高く評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。