

固体物理学の誕生と Hume-Rothery 則

水谷 宇一郎*

1. はしがき

著者は2006年8号から6回にわたり、「入門講座」“Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構”を執筆する機会に恵まれた⁽¹⁾。そこで、第一原理電子構造計算法 LMTO-ASA (linear muffin-tin orbital-atomic sphere approximation) および FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法の原理と特徴を説明し、Hume-Rothery 則の背後にある物理と機構を解説した。そして、Mott と Jones が1936年に提出した Hume-Rothery 則に関する最初の理論⁽²⁾は自由電子模型に立っているが故に後世批判を浴び続けてきたものの、本質をついた理論であることを強調した。その後、著者は Hume-Rothery 則が確立していく歴史的な過程、さらに、Mott と Jones が Hume-Rothery から実験研究者とどのように交流し、理論が完成していったかに興味を持った。2006年8月に Oxford 大学と Cambridge 大学を訪問しその調査を試みた⁽³⁾。

若い頃に病気で聴力を失うという失意の中でしかも決して恵まれていたとは言えない研究環境を乗り越えて優れた研究成果を残した Hume-Rothery に関して小岩昌宏先生が素晴らしい解説書を書かれている⁽⁴⁾。海外では Hume-Rothery の弟子である Raynor⁽⁵⁾、さらに、Hume-Rothery が Oxford 大学に創設した Department of Materials で現在活躍中の Pettifor⁽⁶⁾により詳しく述べられている。今回、著者は Hume-Rothery 則がイギリスで固体物理学が誕生し発展する経緯に密接に関係していたことを学んだ。そこで、本稿では、冶金学、結晶学、そして理論物理学と3つの分野の研究者がお互いに刺激し合うことでイギリスに固体物理学が誕生していった過程を紹介することにした。

2. Hume-Rothery 則の誕生

1918年に Hume-Rothery は Oxford の Magdalen College に入学し、化学を専攻しその基礎を習得した。1922年に London に移り、Imperial College の Royal School of Mines において冶金学が専門の Carpenter 教授の下で化合物の研究を始めた。当時、化学量論組成を持つ無機化合物が電気伝導を示さないのはその最外殻の電子が安定軌道を作り束縛電子となるためと理解されていた。いわゆる、価電子則 (valency rule)⁽¹⁾である。しかし、化学量論組成でも金属元素からなる化合物は電気伝導性を示すことから、束縛されていない電子が存在することは認識されていた。金属間化合物である。Wigner and Seitz により金属 Na の凝集エネルギーが計算され、金属結合の概念が確立するのは1933年である。1925年と言えば、海の向こうで Heisenberg による量子力学が誕生した年であった。このような時代に Hume-Rothery は価電子則が破綻した金属間化合物の研究を進めた。彼は化学の教育を受けてから冶金学に進んだことを次のような言葉で感謝している。

“I was an Oxford Chemist trained at the Chemistry School where research was part of the course and the question ‘why is this like this?’ was continually asked.... The metallurgist asked how to make an alloy strong—the chemist asked why is the alloy strong?”⁽⁷⁾

Hume-Rothery は Sn と Ca, Mg, Na からなる金属間化合物を合成し、組織観察を中心に状態図を検討する冶金学的手法で価電子則の破綻を議論する研究により1925年、ロンドン大学より学位を得た。1926年に出版されたその論文⁽⁸⁾で、価電子則は確かに破綻しているけれども、特定の構造の出現に規則性があることを指摘した。実際、“At first sight, there appears to be little connection between the formulae

* 財団法人豊田理化学研究所フェロー(〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1)

The Beginnings of Solid State Physics and the Hume-Rothery Rule; Uichiro Mizutani (Toyota Physical & Chemical Research Institute, Nagakute, Aichi)

Keywords: Hume-Rothery rule, Mott, Jones, solid state physics

⁽¹⁾ valency rule は electro-valency と co-valency を含む。イオン結合と共有結合の総称。

2008年10月31日受理

Cu₅Sn, Cu₃Al and CuZn, but examination showed them to possess one characteristic.”と述べている。この論文は，“この3つの化合物がそれぞれ異なる化学量論組成を持つにもかかわらず、1原子当りの平均価電子数 e/a がいずれも $3/2$ で、bcc 構造である”と指摘したとしてしばしば引用されている¹²。ただし、 $e/a=3/2$ を指摘していることは確かであるが、構造に関する記述はやや曖昧である。例えば、CuZn は bcc 構造と述べているが、それを証明するデータや参考文献は示されていない¹³。一方、Cu₃Al と Cu₅Sn については、組織観察から bcc であると推定したに過ぎない。実は、次節で述べるように、Hume-Rothery 電子濃度則の確立に結晶学者の貢献が極めて大きかったのである。

Hume-Rothery は1934年に2人の学生 Mabbott と Chan- nel-Evans と共著でもう一つ歴史に残る論文を出版した⁹。彼らは、銅および銀を基とする2元合金系において、溶質元素と溶媒元素の原子半径の差が15%以上になると固溶体が生成しにくくなること、そして、逆に、その差が15%以内の場合には広い範囲で固溶体生成が可能となり、その範囲は平均価電子数 $e/a=1.4$ で決まることを沢山の実験データを解析して結論した。原子寸法比に関するこの指摘は電子濃度則の発表から8年後のことであった。さらに、固溶体生成範囲に及ぼす電気陰性度の効果も含めて、3つの経験則がまとめて論ぜられたのは、1940年であった^{10,14}。これらは Hume-Rothery の3つの経験則として知られている。しかし、サイズ効果と電気陰性度効果は電子濃度則の補助条件として使われていることに注意したい¹¹。すなわち、原子サイズ比が15%以内で電気陰性度の差が小さいという条件下で電子濃度則が成り立つのである。貴金属と B-subgroup 元素からなる貴金属合金がこれらの条件を満たし、アルファ相の最大固溶限は $e/a=1.4$ 、そしてベータ、ガンマ、イプシロン相はそれぞれ $e/a=3/2, 21/13, 7/4$ を中心に安定化していると整理出来る。その模式図を図1に示す。以下、電子濃度則を単に Hume-Rothery 則と呼ぶことにする。

3. Hume-Rothery 則への結晶学の貢献

オーストラリアで生れ育った W. L. Bragg は1908年に家

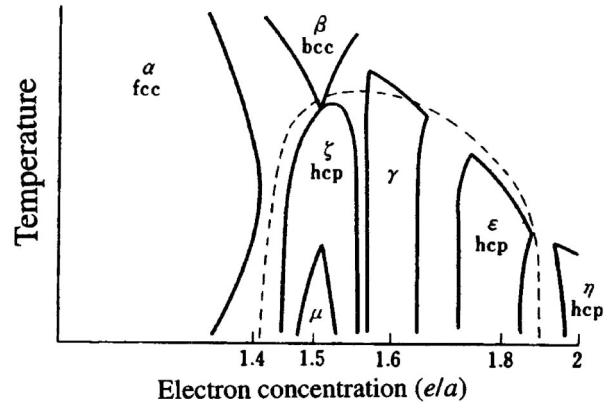


図1 貴金属に周期律表でその右にある多価金属元素を添加して得られる典型的な合金の状態図。 e/a で整理すると、fccの α 相は $e/a=1.0-1.4$ 、 β 相は $e/a=1.5$ 、 γ 相は $e/a=1.6$ 付近で生成する。 ζ, ϵ, η 相は hcp 構造、 μ 相は単位胞に20個の原子を含む β Mn 構造を持つ。[T. B. Massalski and U. Mizutani, Prog. Mat. Sci. 22(1978) 151-262]

族とともにイギリスに移る。Cambridge 大学の研究生であった1913年、Bragg の式として知られている回折条件を公式化し、閃亜鉛鉱 ZnS の回折パターンを説明することに成功した¹²。X線回折装置を発明した父 W. H. Bragg と X線結晶構造解析という新しい科学の基礎を築いた W. L. Bragg は1915年二人そろってノーベル物理学賞を受賞した。粉末回折法は1916年に当時 Göttingen 大学の Debye とその学生の Scherrer そして彼らとは独立に1917年、アメリカの Hull により開発された。1921年、Stockholm の Westgren は Phragmén の協力を得て、粉末用のカメラを備えた X線回折装置を完成させ、1920~1930年にかけて、Hume-Rothery 則の確立に大きな貢献を果たすことになる¹³。

1924年、Jette, Westgren and Phragmén¹⁴は粉末 X線回折法で Cu-Al 合金を研究し、ガンマ相が単位胞に約52個の原子を含む立方晶であることを示した。その翌年、Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn 系ではアルファ相に続きベータ相、ガンマ相、イプシロン相が現われ、最後に Zn の1次固溶体であるイータ相で終わる一連の金属間化合物相が共通に存在すること、そして、いずれにおいても価電子則が破綻していることが指摘された¹⁵。実際、この論文で Ag-Zn 系と Au-Zn 系のベータ相は CsCl 型規則合金であることが示されたが、Cu-Zn 系のベータ相は互いの原子番号が近いこと、その形成は確かめられなかった。また、ガンマ相に関しては3つの系共通に単位胞に52個の原子を含む立方晶であることが明快に述べられたが、その組成比については触れていない。さらに、1926年には、Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn 系に存在するガンマ相は構造の類似性を有すること、特に Cu-Sn ガンマ相は Cu-Zn, Cu-Al ガンマ相の単位胞を縦・横・高さ方向に2倍に積み重ね、格子定数が 1.791 nm でその単位胞に416個の原子を含む超格子相であると同定している¹⁶。

ガンマ相合金は、Hume-Rothery 則にからんでイギリス

¹² 価電子とは一般に元素の最外殻電子を指し、化学結合や物性を決める電子である。しかし、遷移金属や f 電子を持つ元素では、価電子の定義はむずかしい。我々は FLAPW-Fourier 法を開発し、遷移金属の e/a を決定する新しい方法を提案した¹¹。

¹³ 低温で CsCl 型の規則相が生成するとの指摘はない。

¹⁴ 電気陰性度 (electronegativity) χ は注目する原子が電子を引きつける能力を示し、原子の種類により電子を引きつける強さに違いがあるため、固体毎に各原子の周りの電荷分布にその個性が反映する。1932年に Pauling により提案された周期律表の各元素に対する電気陰性度の値は多くの化学的性質と関係することが知られている。例えば、 $\chi_{Mg}=1.31, \chi_{Cu}=1.90, \chi_{Zn}=1.65, \chi_{Ag}=1.93$ である。これより、Ag-Mg および Cu-Zn 系では電気陰性度の差 4χ はそれぞれ 0.62, 0.25 となる。この値の大きい Ag-Mg 系では共有結合性が強い。実際、AgMg 規則合金の融点は 820°C であり周りよりも高い。Cu-Zn 系は Ag-Mg 系に比べると共有結合性が弱い。

に固体物理学が誕生する上で大きな役割を演じた。W. L. Bragg は1919~1937年までの19年間、Manchester 大学の物理学教授を務めたが、彼の最初の研究生であった Bradley が学位を取得すると、粉末回折法を学ばせるため彼を Westgren の研究室に留学させた⁽¹³⁾。1926年の秋から、Bradley は1年間 Stockholm に滞在し、Cu-Zn ガンマ相合金の単位胞に含まれる52個の原子位置を粉末構造解析で正確に決定し、その化学式が Cu_5Zn_8 であることを示した⁽¹⁷⁾。翌年には単位胞に58個の原子を含むアルファ Mn の原子位置⁽¹⁸⁾、さらに1929年には Cu-Al ガンマ相は26個の原子からなる2種類のクラスターが CsCl 型構造を組み、その組成は Cu_9Al_4 であることを明らかにした⁽¹⁹⁾。1920年代に単位胞に50個以上の原子を含む複雑系の原子位置を正確に決めた Bradley の能力は素晴らしいの一語に尽きる。しかし、残念ながら、彼は構造決定に専念し、 Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 の両ガンマ相合金が共に $e/a=21/13$ を持つことには触れていない。

Westgren and Phragmén は1928から1929年に発表した3つの論文で貴金属合金においてベータ相、ガンマ相、イプシロン相がそれぞれ電子濃度 $e/a=3/2, 21/13, 7/4$ を中心に存在すると指摘した⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。特に、1929年の論文では、ベータ相として CsCl 型規則構造の CuZn, A2 型規則構造の Cu_3Al 、そして不規則構造の Cu_5Sn がいずれも $e/a=3/2$ で安定化していると述べている。これらは Hume-Rothery が1926年に指摘したベータ相合金に他ならないが、構造に関して正確な記述となっている。ガンマ相に関しては、貴金属に添加する元素が2価の Zn, Cd では $\text{Cu}_5\text{Zn}_8, \text{Ag}_5\text{Cd}_8$ 、3価の Al では Cu_9Al_4 と組成比が異なるがいずれも $e/a=21/13$ であることを初めて指摘した⁽²²⁾。さらに、Cu-Sn には 20 at% Sn 付近に超格子ガンマ相が存在するが、この組成を $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ (20.5 at% Sn) と記して、 $e/a=21/13$ で安定化する化合物の仲間を含めた。このように、ベータ相に加えて、ガンマ相さらに hcp 構造のイプシロン相も含めて Hume-Rothery 電子濃度則が成り立つと主張したのは Westgren と Phragmén であった¹⁵。なお、Bernal は1928年に Cu-Sn ガンマ相単結晶を作製して構造解析を行い、その巨大単位胞は328個の Cu と88個の Sn からなる合計416個の原子で出来ており、化学式は $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ となると主張した⁽²³⁾。ちなみに、その組成は 21.15 at% Sn である。

Bradley は複雑構造金属間化合物の構造決定に大きな貢献を果たした。1930年代前半に、W. L. Bragg は複雑な構造を持つガンマ相と $e/a=21/13$ の不思議な関係を Manchester 大学を訪問する研究者に熱心に講演した。彼の講演に感銘を受けた研究者には、Hume-Rothery を始め、固体物理学の発展に大きな貢献をする Jones, Mott, Bethe, Peierls らが含まれていた⁽⁷⁾⁽¹³⁾。

4. イギリスにおける固体物理学の誕生と Hume-Rothery 則

イギリスは産業革命の先端を走る先進国として鉄鋼業が盛んであったが、1920年後半には世界恐慌が吹き荒れる苦しい時代に突入していた。Hume-Rothery の指導者であった冶金学者 Carpenter らはやみくもに鉄鋼材を生産するのではなく、優れた材料を効率良く生産するために、金属・合金の本質に関する理論的研究をイギリスで加速すべきであるという考えを政府に働きかけた。1930年2月、Oxford 大学の Clarendon 研究所長であった Lindemann は Bristol 大学の Lennard-Jones が既に着手している理論的研究をそれまでの冶金学研究に対するもう一つの柱とすべきであるという提案書を提出した。1930年、イギリス政府はこれを認めた。Lennard-Jones は研究助手を雇うための研究資金 £1150 で Harry Jones を採用した⁽⁷⁾¹⁶。

Jones は Cambridge 大学の Cavendish 研究所において統計熱力学を専門とする Fowler 教授の指導を受けたが、後に Leeds 大学において実験物理学で学位を得た。1930年、25歳の Jones は実験的手法と数学理論が共に理解出来る人材としてこのプロジェクトに採用された。ドイツでは1928年に Sommerfeld の金属電子論が完成している。Jones は Bloch, Peierls, Brillouin, Wilson らが当時発表した金属電子論に関する論文を勉強することから始めた。特に、逆格子空間にエネルギーギャップが生まれる概念、すなわち、Brillouin zone の概念と実際の金属・合金の性質が Bragg の反射則で結ばれていることに魅せられた⁽⁷⁾。

ところが、1932年の夏に Lennard-Jones が Cambridge 大学の理論化学教授として転任することになり、Jones は不安定な立場に立たされたが、そのまま Bristol に残る決意する。1933年、彼は Manchester 大学の物理研究室を訪問し、合金の構造に関する W. L. Bragg の講演を聞く機会に恵まれる。その講演で、ガンマ相が特異な複雑構造を持ち、Hume-Rothery 則に従う事実に深い感銘を受け、量子力学を基にして発展してきた金属電子論を使ってこの経験則を理解する研究に着手したのである⁽²⁴⁾。

Jones はガンマ相合金の X 線回折スペクトルに現われる著しく強い回折線(411)と(330)が逆格子空間の原点から等距離に合計36枚のゾーン面を生むことに注目した。実際、Fermi 面がゾーンに近接している状況が Peierls 機構を生み、Cu-Zn, Cu-Sn ガンマ相合金が大きな反磁性を持つことを説明した⁽²⁵⁾。1933年11月に投稿されたこの論文には、ガンマ相を特徴づけるユニークな電子濃度 $e/a=21/13$ はこの Brillouin zone の体積とゾーンに内接するフェルミ球の体積の間にあることが指摘されており、Fermi 面と Brillouin zone の相互作用がこの相の安定化の鍵を握っていることがほのめかされている。以下に述べるように、Mott が Bristol に着任

¹⁵ $\text{AgCd}_3, \text{AgZn}_3, \text{CuZn}_3, \text{Cu}_3\text{Sn}$ はいずれも $e/a=7/4$ を持つが、 Cu_3Zn は hcp 単相範囲外であり、 Cu_3Sn は hcp ではないので、 $e/a=7/4$ 説はやや説得力に欠ける。

¹⁶ 1930年、£1 は約10円であった。

したその時期に投稿された論文であるが、彼との有用な議論がすでに行われたことが謝辞に述べられている。

Cambridge 大学の Cavendish 研究所で Fowler, Rutherford の下で原子物理学の理論研究をしていた Mott は 1933 年の秋に Lennard-Jones の後継者として Bristol 大学の理論物理学教授として着任する⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。最初の 1 ヶ月間で、Mott は Jones が金属について語る話を全て消化したとのことである。そして Mott は “It was this [work of Jones] as much as anything else that turned my interest to the problems of electrons in solids.” と述べ、さらに、 “I need hardly say that my interest became even greater when, soon afterwards, I discussed these problems with Hume-Rothery himself, brimming over with ideas.” と続けている⁽⁷⁾。このように、1933 年末から Mott と Jones の共同研究は加速した。Mott は Sommerfeld と Bethe が 1933 年に著した金属電子論の本⁽²⁸⁾に強い影響を受けたと述べている⁽⁷⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

彼らの最初の共著論文は 1934 年に発表された。アメリカで液体金属の Be や Mg の軟 X 線放出スペクトルを測定後帰国した Skinner の実験データを 3 人で検討した⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾。Be と Mg がともに $e/a=2.0$ の金属でありながら、測定されたスペクトルの形状は、バンドの底付近で特徴的な違いを示した。選択則のため、Be では 2p 波動的な対称性を示す価電子のみが K-準位すなわち 1s 軌道へ遷移し、Mg では 3s 波動的な対称性を示す価電子のみが L_{II} あるいは L_{III}-準位すなわち 2p-軌道へ遷移可能である。この際に放出される X 線の強度スペクトルを定式化し、価電子帯の底付近のスペクトルの形状の違いを明快に説明した⁽²⁹⁾。

Mott と Jones の共同研究は 1936 年に出版された金属電子論の教科書 “The Theory of the Properties of Metals and Alloys” でその頂点に達する⁽²⁾。この本の中で、複雑構造を持つガンマ相合金の安定化機構が Fermi 面と Brillouin zone の相互作用で見事に説明されている。金属内の伝導電子を量子力学で扱いそこから導かれるアイデアで Hume-Rothery 則を始めとする多くの電子物性を解明したこの教科書こそイギリスにおける固体物理学の出発点となったと言える。

このように Jones は Bristol における固体物理学研究の創成期に大きな役割を演じた。そして、1937 年、Cu-Zn 系におけるアルファ/ベータ相変態に関する Hume-Rothery 則の解釈を試みた。彼は fcc および bcc の Cu の価電子帯を Nearly Free Electron (NFE) 近似で計算し、その電子系のエネルギーの e/a 依存性を剛体バンドモデルを仮定して求め、 e/a が 1.4 を越えると bcc 構造がより安定となると主張した⁽³⁰⁾。この理論はガンマ相に対する自由電子モデルから一歩進んでゾーンのギャップの大きさまで考慮したモデルであり、より厳密な Hume-Rothery 則の解釈として高く評価された。Jones はこの仕事を終えると、London の Imperial College の数学科の readership に着任する⁽⁷⁾。一方、Mott は Bristol に残り、研究テーマを金属・合金からイオン結晶さらには転位論にまで広げた。Mott は戦後も固体物理学の発展に中心的役割を担い続けた⁽⁷⁾。特に 1960 年以降は不規

則系さらに強相関係の電子論の発展に尽くし、1977 年、固体物理学への偉大な貢献が認められてノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。

冶金学の Hume-Rothery、結晶学の W. L. Bragg と Bradley、そして Stockholm の Westgren と Phragmén が 1920 年代から 1930 年代にかけて確立した Hume-Rothery 則を Sommerfeld らの金属電子論で理解しようとしたのが Bristol 時代の Jones と Mott であった。Hume-Rothery と Jones の間で交わされた手紙が Bodleian Library に残っていた。図 2 は、1937 年に二人の間で交わされた手紙の一部である。当時、彼らがどんな関係であったかが想像出来る。冶金(化学)学、結晶学、そして物理学と異分野の研究者がそれぞれの専門性を活かして Hume-Rothery 則の解明に努力したプロセスはイギリスでの固体物理学の誕生と発展に大きな役割を演じたのである。

5. Hume-Rothery 則に関わる最近の研究

1940 年代から今日まで Hume-Rothery 則の周辺で行われた研究は膨大である。その一部は入門講座でも紹介した⁽¹⁾。その中で大きな出来事が二つあった。一つは 1958 年、イギリスの Pippard の異常表皮効果の実験⁽³¹⁾である。Cu のフェルミ面が {111} 面にすでに接触していることを明らかにしたことで、1937 年に Jones が提唱した理論の破綻が深刻なものとなったのである。1960 年代始めに Hume-Rothery は Jones のアルファ/ベータ相変態理論では $e/a=1.4$ 則を満足に説明出来ないと嘆いている⁽³²⁾。もう一つは 1980 年代の終わりに熱的に安定な準結晶が Hume-Rothery 則をガイドに次々と発見されたことである⁽³³⁾。これがきっかけとなり、Hume-Rothery 則に関する研究が再燃した。おかげで、1990 年以降、その理解は進んだが、しかし、今も残っている課題は多い。相安定性の議論のむずかしさは、その相が安定であると言う際に競合する相として隣接相に限らず仮想的な相も含めて比較を強いられることである。当然ながら、自由電子モデルと比較しても余り意味がない。その中で、著者らはガンマ相、近似結晶、準結晶に代表される複雑構造化合物の中で欠陥のない化学量論組成を持つ相の安定化機構を優先して考察してきた⁽¹⁾。

化学量論組成を持つ複雑構造物質群の多くは、フェルミ準位に深い擬ギャップを形成している。擬ギャップの存在は運動エネルギーの最も高い電子を削ってより低い運動エネルギーを持つ状態に移すことが実現している系であると理解出来る。単位胞内の原子数が多い程、フェルミ準位に深い擬ギャップが生成し、その分、電子系のエネルギーが下がり、その構造を安定化させるよう働くことは間違いない⁽¹⁾。フェルミ準位に擬ギャップを形成することがその相の安定化の本質であると割り切った議論である。しかし、擬ギャップ形成機構は一通りではないため、擬ギャップ形成と Hume-Rothery 則を結びつける議論は慎重に進めねばならない。

54 Sandpelt Road,
 Headington,
 Oxford.
 2nd April 1937.

Dear Jones:

I have been worrying away at your book, and I hope you will not mind my asking you some questions as we are very interested in your theories from the point of view of equilibria. I am afraid that if I came over to see you, you would have to write for me, so I hope you will excuse a letter in which I draw a lot of diagrams, and ask questions, and leave spaces for answers. I have done a lot of work on solubility relations, and this is why we are so interested.

- ① In general, each energy level in the free atom, gives rise to a band of states in a crystal. The width of the band depends on the distance between the atoms, but is not appreciably affected by the number of atoms in the crystal as long as this is large. Is this correct? Yes. The theory always assumes a large number of atoms.
- ② The closer together the atoms, the wider the band. Is this correct? Yes.
- ③ If so does this imply that if you compress a metal, the bands become broader? Yes.

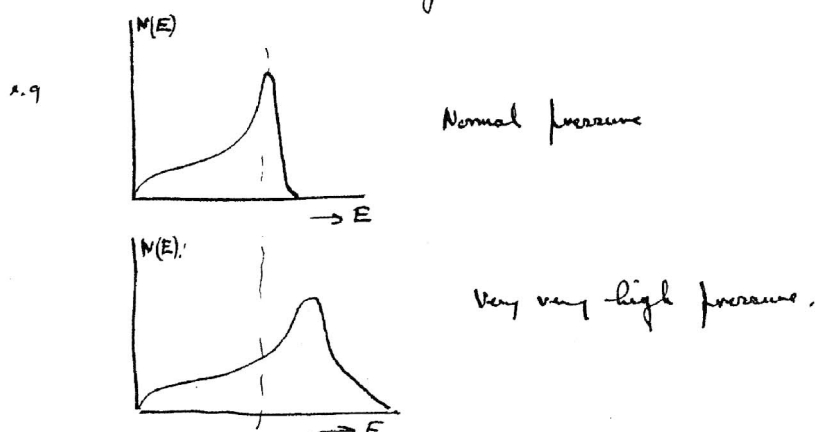


図2 Hume-Rothery は1937年4月1日付けで Jones に宛てた手紙を書いた。Cu-Zn 系アルファ/ベータ相変態に関する Jones の最新の論文⁽³⁰⁾を読んだ後と推定される。その手紙には Jones の返答が書き加えられ Hume-Rothery に送り返された。その最初のページのコピーである。

Dear Jones, I have been worrying away at your book and I hope you will not mind my asking you some questions as we are very interested in your theories from the point of view of equilibria. I am afraid if I came over to see you, you would have to write for me, so I hope you will excuse a letter in which I draw a lot of diagrams and ask questions and leave spaces for answers. I have done a lot of work on solubility relations and this is why we are so interested.

- (1) In general, each energy level in the free atom gives rise to a band of states in a crystal. The width of the band depends on the distance between the atoms, but is not appreciably affected by the number of atoms in the crystal, as long as this is large. Is this correct? >>> Yes. The theory always assumes a large number of atoms.
- (2) The closer together the atoms, the wider the band. Is this correct? >>> Yes.
- (3) If so does this imply that if you compress a metal, the bands become broader? >>> Yes.

6. 電子濃度 e/a と VEC の使い分け

電子濃度には2通りの定義がある。1原子あたりの平均価電子数 e/a については2節で述べたように、Hume-Rothery 則でキーパラメータを演じている。一方、VECは valence electron concentration の略で、d-電子も含めた価電子帯に含まれる1原子あたりの全電子数である。Cuで言えば、 $e/a=1.0$ であり、VEC=11.0 である。

擬ギャップの形成イコール Hume-Rothery 則と信じている研究者は少なくない。実際、その信念の下に共通の e/a を探す努力がなされてきた。しかし、ここに重大な誤りがあることを我々は指摘してきた⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。擬ギャップ形成には2通りの機構がある。一つは Fermi 面と Brillouin zone の相互作用であり、他は軌道混成効果である。Cu₅Zn₈、Cu₉Al₄ ガンマ相合金や Al₃₀Mg₄₀Zn₃₀ 近似結晶等では、第一原理バンド計算を行うことで擬ギャップは前者の機構で生成していることが確かめられている⁽¹⁾⁽³⁴⁾。この場合には、 e/a がキーパラメータとなり Hume-Rothery 則が成り立っている。一方、Al₈V₅ ガンマ相合金や遷移金属を含む準結晶・近似結晶では、遷移金属の d-軌道と Al や Zn のような単純金属の p-軌道の軌道混成で擬ギャップが生成する。フェルミ準位がその谷間に落ちて電子が結合バンドを埋める状況が生まれると電子系のエネルギーが得をしてその相を安定化させる。このような場合、フェルミ準位を決める VEC がキーパラメータとなる。実際に、軌道混成効果が効いて擬ギャップが生成している系では Hume-Rothery 則が破綻している⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。大部分の準結晶や近似結晶は後者の機構で擬ギャップを形成していることを忘れてはいけない。

7. 今後に残された課題

第一原理バンド計算は Bloch の定理に依存しており、逆格子空間の波数ベクトルを変数に用いて実行される。単位胞が一義的に決まっていることが大前提である。合金では、化学量論組成の金属間化合物に限定される。現在では、単位胞に含まれる原子数が100個を超えるような複雑系でもその計算は可能となっている。しかし、高度に洗練された第一原理計算を駆使してもなお、Hume-Rothery 則の解明には多くの困難が残っていることを指摘したい。

まず、Cu₅Zn₈ や Cu₉Al₄ ガンマ相が $e/a=21/13$ で安定化する機構解明が可能であったのは、①上に述べた第一原理計算が可能であったこと、②単位胞に52個もの原子を含むが故に、フェルミ準位近傍の電子波は36方向で格子面群と共鳴し、深い擬ギャップが生成してくれたおかげである。規則相でしかも複雑構造だからこそ Hume-Rothery 則がまともに議論出来たのである。

構造が単純な系の場合には規則相であっても安定性の議論はむずかしい。例として $e/a=3/2$ で安定化する bcc 相を考えよう。例えば、CuZn は CsCl 規則相であるからバンド計

算は簡単である。しかし、単位胞に2個の原子しか含まないため、フェルミ準位に擬ギャップが生じない。その安定性の議論は競合相との微妙な競り合いを考えないと進まない。

Hume-Rothery 則の中で最もむずかしい課題は Cu-Zn 系の fcc 相が $e/a=1.4$ で終わることを議論することであろう。これは Jones が1937年に試みたテーマであるが70年後の今もその壁は厚い。その理由は3つある：①不規則相に対する精度の高い第一原理電子構造計算が困難である、②fcc 相は単位胞に4個の原子しか含まないため、フェルミ準位に深い擬ギャップが生成しない、③有限温度での安定性の問題を抱えている。例えば、 $e/a=1.4$ の fcc 合金は不規則相であるので、エントロピーが有限に残り、絶対零度では安定相ではない。Cu-Zn 系を例にとれば、絶対零度で安定な相は純 Cu、CsCl-型 CuZn、Cu₅Zn₈ ガンマ相、純 Zn の4組成のみである。第一原理バンド計算は絶対零度での電子系を扱うので、Cu-Zn 系ではこの4組成で実行出来れば十分である。ベータ相やガンマ相の場合、化学量論値から組成がずれると単位胞あたりの電子数が保存されるように欠陥が入りその相を安定化させるという考えがある⁽³⁶⁾。これは有限温度での平衡相の問題である。定比組成からずれた合金の Hume-Rothery 則を論じるには、正確な実験データの蓄積こそが最優先すると信じている。

8. あとがき

著者が育った名古屋大学応用物理学科は上田良二先生(故人)が中心となって Harvard 大学の Department of Applied Physics を参考に創設されたと加藤範夫先生(故人)から伺ったことがある。1950年代の Harvard 大学では、磁性理論の Van Vleck、冶金学の Chalmers、結晶学の加藤先生らが活躍していた。1959年、冶金学に岩間義郎先生、磁性理論に志水正男先生、そして結晶学に Harvard 大学から着任されたばかりの加藤先生らが柱となって名古屋大学に応用物理学科が誕生した。固体物理学を標榜してきた応用物理学科がイギリスで固体物理学が生れたいきさつを踏襲していたことを、Hume-Rothery 則の研究を通して、今回初めて知った。

著者は1970年代始めに Carnegie-Mellon 大学で T. B. Massalski 先生の postdoc として Hume-Rothery 合金の電子構造の研究に携わった。Massalski 先生が Hume-Rothery の弟子である Raynor の学生であったため、Hume-Rothery 時代のイギリスの伝統的な学問に直接触れることが出来たことは幸運であった。固体物理学研究の基本構造はイギリス、アメリカそして日本にまで受け継がれた。イギリスから遠く離れた日本で Hume-Rothery 則の研究をここまで続けてこられたのは幸運であった。多くの先輩と後輩諸氏と巡り合い、沢山のご指導をいただいた賜物である。ここに厚くお礼申し上げます。

最後に、この原稿の執筆の機会を与えて下さり、貴重な助言やコメントを賜りました竹内恒博博士(名古屋大学准教授)と長谷川正博士(名古屋大学教授)そして小川恵一博士(横浜

市中央図書館館長)に深く感謝申し上げます。

文 献

- (1) 水谷宇一郎：まてりあ, **45**(2006), 605–610, 677–682, 745–750, 803–812, **46**(2007), 15–20, 77–82.
- (2) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, (1936); Dover (1958).
- (3) Oxford 大学では, Pettifor 教授の紹介で Bodleian Library において Hume-Rothery に関する資料を収集した。Cambridge 大学では Cambridge University Library において N. F. Mott に関する資料を収集できた。
- (4) 小岩昌宏：“ヒュームロザリー伝”，日本金属学会会報, **13**(1974), 741：“ヒュームロザリー その生涯と業績”，金属, **72**(2002), 64–70, この論文は単行本“金属学プロムナード—セレンディピティを追って—”, アグネ技術センター(2004) pp. 127–138に掲載されている。
- (5) R. V. Raynor: *J. Inst. Metals*, **98**(1970), 321–329.
- (6) D. G. Pettifor: “William Hume-Rothery: His Life and Science” in “The Science of Alloys for the 21st Century: A Hume-Rothery Symposium Celebration”, (Edited by P. E. A. Turchi, R. D. Shull and A. Gonis, A publication of the Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 2000), pp. 9–32.
- (7) S. T. Keith and P. K. Hoch: *British Journal for the History of Science*, **19**(1986), 19–44.
- (8) W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **35**(1926), 295–361.
- (9) W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott and K. M. Channel-Evans: *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A233**(1934), 1.
- (10) W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds and G. V. Raynor: *J. Inst. Metals*, **66**(1940), 191–207.
- (11) W. Hume-Rothery: “Electrons, Atoms, Metals and Alloys”, (first edition 1948; third revised edition, 1962) Dover, pp. 284–293.
- (12) W. L. Bragg: Cambridge Philosophical Society, **17**(1913), 43–57.
- (13) “Fifty years of X-ray diffraction: dedicated to the International Union of Crystallography on the occasion of the commemoration meeting in Munich, July 1962”; Schools and Regional Development, G. Hägg, 22. Scandinavia, Sweden, pp. 479–483; V. Memoriam, A. Hultgren, B. Kalling and A. Westgren: “Gösta Phragmén”, pp. 360–364; D. Phillips: “William Lawrence Bragg”, pp. 75–143, W. L. Bragg: “IV-8. The Growing Power of X-ray Analysis”, pp. 120–135.
- (14) E. R. Jette, G. Phragmén and A. F. Westgren: *J. Inst. Metals*, **31**(1924), 193–215.
- (15) A. Westgren and G. Phragmén: *Phil. Mag.*, **50**(1925), 311–341.
- (16) A. Westgren and G. Phragmén: *Z. Metallkunde*, **18**(1926), 279.
- (17) A. J. Bradley and J. Thewlis: *Proc. Roy. Soc.*, **A112**(1926), 678–692.
- (18) A. J. Bradley and J. Thewlis: *Proc. Roy. Soc.*, **A115**(1927), 456–471.
- (19) A. J. Bradley: *Phil. Mag.*, **6**(1929), 878–888.
- (20) A. Westgren and G. Phragmén: *Metallwirtschaft*, **7**(1928), 700–703.
- (21) A. Westgren and G. Phragmén: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **175**(1928), 80–89.
- (22) A. Westgren and G. Phragmén: *Trans. Farad. Soc.*, **25**(1929), 379–385.
- (23) J. D. Bernal: *Nature, Lond.*, **122**(1928), 54.
- (24) H. Jones: “Notes on work at the University of Bristol, 1930–7”, pp. 52–55 in “The Beginning of Solid State Physics”, A symposium held 30 April–2 May 1979 organized by Sir N. F. Mott, F.R.S., *Proc. R. Soc. Lond.*, **A371**(1980), 1–177.
- (25) H. Jones: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A144**(1934), 225–234.
- (26) N. F. Mott: “Memories of early days in solid state physics”, pp. 56–66 in “The Beginning of Solid State Physics”, A symposium held 30 April–2 May 1979 organized by Sir N. F. Mott, F.R.S., *Proc. R. Soc. Lond.*, **A371**(1980), 1–177.
- (27) N. F. Mott: “A Life in Science”, Taylor & Francis, Philadelphia, (1986).
- (28) A. Sommerfeld and H. Bethe: “Handbuch der Physik, Geiger/Scheel, (1933), Band **24/2**, Aufbau der Zusammenhagen der Materie”, S.333–622: この本は, “Electronentheorie der Metalle” (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967)として再出版された。日本語訳本は“固体電子論”, 井上正訳, 東海大学出版会, (1976)として出版されている。
- (29) H. Jones, N. F. Mott and H. W. B. Skinner: *Phys. Rev.*, **45**(1934), 379.
- (30) H. Jones: *Proc. Phys. Soc.*, **A49**(1937), 250–257.
- (31) A. B. Pippard: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A250**(1957), 325.
- (32) W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **9**(1961–2), 42–51.
- (33) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1587; A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 98–103.
- (34) U. Mizutani: Euroschool 2008: “The Hume-Rothery Electron Concentration Rule for Structurally Complex Alloy Phases”; <http://www.temas.ch/CMA/CMAProj.nsf/vwUICatalogAll/2782550DDC3977FDC125745F00281637?OpenDocument&lang=en> あるいは http://www.sky.sannet.ne.jp/uichiro/Riken_0908.html
- (35) U. Mizutani: Proceedings of 10th International Conference on Quasicrystals, Zurich, Switzerland, July (2008), accepted for publication in *Zeitschrift für Kristallographie* (2008).
- (36) A. J. Bradley and A. Taylor: *Proc. Roy. Soc.*, **A159**(1937), 56; W. Hume-Rothery, J. O. Betterton and J. Reynolds: *J. Inst. Metals*, **80**(1951–52), 609–616; T. Takeuchi, T. Onogi, E. Banno and U. Mizutani: *Mater. Trans.*, **42**(2001), 933–938.



水谷宇一郎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1969年3月 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学
専攻博士課程満了
1972年～75年 Carnegie-Mellon 大学(U.S.A.)
postdoctoral fellow
1989年4月 名古屋大学教授
2005年3月 名古屋大学定年退官
2005年4月 財団法人豊田理化学研究所フェロー,
名古屋大学名誉教授, 工学博士
専門分野: 金属電子論, 応用超電導
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★