最近の研究

共有結合・イオン結合の発達した合金系まで包括した ヒューム・ロザリー則の電子論

水 谷 宇一郎* 佐 藤 洋 一**

1. 序 論

(1) ヒューム・ロザリー電子濃度則の歴史

我々は2006年から2007年にかけて「Hume-Rothery 電子 濃度則と複雑金属間化合物の相安定化機構」と題して6回 にわたりまてりあ入門講座を執筆した⁽¹⁾.この頃,実験グル ープは真あるいは擬ギャップの成因を,回折スペクトルから 推定した干渉条件をヒューム・ロザリー電子濃度則(以後, HR 則)に結びつけた議論を展開していたのに対して,理論 グループは線形化されたマフィン-ティン軌道法(Linearized Muffin-Tin Orbital Method)を使って軌道混成効果を議論し ていた.このため,両者の議論は噛み合っていたとは言えな かった.この執筆から15年の歳月を経た今日,HR 則の電子 論は干渉効果と軌道混成効果を同時に評価することで遷移金 属元素や希土類元素を含み共有結合性とイオン結合性が発達 した系まで含めて議論出来る段階に達した.

Hume-Rothery は1920-60年代に活躍したイギリスの冶金 学者で、今日も物性物理学の分野で注目されている HR 則 を提案した人物である⁽²⁾⁻⁽⁶⁾. 1926年、貴金属に Zn, Ga, Ge のような多価元素を添加した合金系の組成を at.%ではなく、

1原子あたりの平均の最外殻電子数(以後, average number of outermost electrons per atom を略して e/a と記す)で表現 すると, 添加元素の種類によらず, 合金単相が得られる組成 域は相毎に特定な e/a 値で指定されるという経験則を導い た. その後, この経験則の背後にある物理学に強い関心が集 まった. その最初は, Mott and Jones (1936)による金属電 子論の教科書で紹介された⁽⁷⁾. 彼らの理論は量子力学が完成 してまもない近代物理学の黎明期に生まれたが,それ以降 80年以上が経過した今日でも本質をついた理論として輝い ている.しかし, Mott and Jones 理論は自由電子模型に基づ いており, 遷移金属元素や希土類元素を含む系には適用出来 なかった.20世紀には,多くの研究者により Mott-Jones 理 論を越える挑戦が試みられたが成功には至らなかった.我々 もこの難題に挑戦してきており,最近,その研究成果を論文 (8)にまとめた,本稿では,そのエッセンスを紹介する. HR 則の適応範囲が単純金属とその合金系に限られるという 「常識」を打ち破り,1.(3)節で述べるように,遷移金属,希 土類元素を含む系まで拡張した上でその適用限界を明確にし たことを強調しておく.

(2) HR 則の背後にある物理学

HR 則のエッセンスは結晶を特長づける周期ポテンシャル と伝導電子の干渉効果にある.干渉効果がフェルミ準位近傍 の電子状態に引き起こすファンホーブ異常(van Hove singularity)に着目して,我々はFLAPW-Fourier 理論を確立 してきた⁽¹⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾.2017年には小川により独自の視点でヒュ ーム・ロザリー電子濃度則に関して解説が試みられた⁽¹⁴⁾.

FLAPW は Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method の略称で,第一原理電子構造計算プログラム・パッケージを指す.この計算法の特長は格子の周期性に着目して結晶を Wigner-Seitz セルに分割した上で,各 Wigner-Seitz セルの中心に半径 R_{MT} の原子球を与えることである.FLAPW 波動関数 $\psi^{j}(\mathbf{k}_{i}, \mathbf{r})(j: バンド指数)$ は,原子球内では動径波動関数と球面調和関数 $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{n})$ の積の重ね合わせとして,

* 名古屋産業科学研究所;上席研究員,名古屋大学名誉教授(〒457-0008 名古屋市南区外山 2-12-6) ** 愛知教育大学名誉教授 The Hume-Rothery Electron Concentration Rule Extended to Alloys and Compounds whose Ionic and/or Covalent Bondings are Increased; Uichiro Mizutani* and Hirokazu Sato**(* Nagoya Industrial Science Research Institute, Nagoya. ** Aichi University of Education, Kariya)

Keywords: electron theory of metals, Hume-Rothery electron concentration rule, interference and orbital hybridization-induced effects, nearlyfree electron-like versus tight binding-like, FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)–Fourier theory, metallic, covalent and/ or ionic bondings

2021年3月26日受理[doi:10.2320/materia.60.475]

$$\psi^{j}(\mathbf{k}_{i},\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_{n} \in uc} \sum_{\mathbf{G}_{p}} C_{\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}}^{i} \exp \left\{ i(\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}) \cdot \mathbf{R}_{n} \right\} \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m,\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}}^{n} u_{\ell}^{n}(E_{\ell},\mathbf{r}_{n}) + B_{\ell m,\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}}^{n} \dot{u}_{\ell}^{n}(E_{\ell},\mathbf{r}_{n}) \right] Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{n})$$

で与えられる.また、その外側の中間領域では

$$\psi^{j}(\mathbf{k}_{i}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_{p}} C^{j}_{\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}} \sqrt{V} \exp\{i(\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}) \cdot \mathbf{r}\}$$
(2)

で与えられる⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.強調したい点は,逆格子ベクトル G_p で平面波展開された式(2)の中で我々はその最大のフーリ エ係数 $|Ci_{k+G_p}|_{\max}^2$ の電子状態に着目することである.これ こそが本研究が採用する「ほぼ自由電子模型」(Nearly Free Electron modelを略して NFE 近似)のよって立つ根拠であ る.我々は,原子球内の情報から近接原子間の軌道混成効 果,中間領域から干渉効果を抽出して遷移金属元素及び希土 類元素さらにその化合物まで HR 則の物理を統一的に議論 することを可能にした.すでに指摘したように,真あるいは 擬ギャップの成因には干渉効果と軌道混成効果があるが,我 々はその識別に力点をおくことで HR 則の理解を深めた.

鍵となるパラメータは「電子濃度」であり、二通りの使わ れ方が知られている.一つは価電子帯に含まれる1原子あ たりの電子数で,**VEC**(valence electron concentration の略) であり、もう一つは1原子あたりの遍歴電子数で、e/a (number of itinerant electrons per atom)である. 本研究で は、後者の電子濃度 e/a が主役を演じる. 我々は4 種類の e/a パラメータ $(e/a)_{NFE}$, $(e/a)_{local}$, $(e/a)_{av}$, $(e/a)_{itin}$ を導入 した.対象とする系の価電子帯が局在性の強い d-あるいは f-電子を含む場合に、その分散関係は自由電子模型から大き く外れるが, NFE 近似することで求まる電子濃度が (e/a)_{NFE}である.このNFE 近似法は d-や f-バンドに含ま れる局在電子を排除して遍歴電子のみを抽出する「重心法」 と呼ばれ、この電子濃度こそが HR 則で主役を演じる⁽¹⁰⁾. その詳細は文献(8)及び(10)-(13)に述べられている. (e/a)_{local}は、価電子帯に局在性の高い d-電子が閉殻を形成 している貴金属及びその化合物群に対して重心法を適用せず フェルミ準位においてフェルミ直径の大きさを直接読み取る ことで求める. 周期律表のほとんどの元素に対して(e/a)NFE あるいは $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{local}}$ を決定することが可能となる $^{(8)(11)(12)\dagger}$. 構造がわかっている化合物の場合には、その電子構造を計算 することで $(e/a)_{NFE}$ あるいは $(e/a)_{local}$ を得る.3つ目は電 子濃度 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{av}$ であり、化合物の構成元素の $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}$ あるい は(**e**/**a**)_{local}の組成平均値である.この電子濃度(**e**/**a**)_{av}はそ の化合物に対して得られた $(e/a)_{NFE}$ あるいは $(e/a)_{local}$ と± 10%の範囲で一致する.3節で述べるように、中間領域で平 面波展開された波動関数の最大のフーリエ係数が0.2以上の 値を持つ電子を遍歴電子とみなす.最後の(e/a)_{itin}は1原子

あたりの遍歴電子数である.具体的には,価電子帯を構成す る全ての波動関数をその最大のフーリエ係数の大きさ順に並 べて,最大のフーリエ係数の値が0.2以上の波動関数の数を 求める.ここで,しきい値0.2は多くの系のデータ解析から 我々が最適として選んだ経験値である.

(1)

(3) 結合形態で変化する電子構造の特長

共有結合度 X, イオン結合度 Y, そして金属結合度 Z (X +Y+Z=100%)を定義することで、各結合度が100%の場 合を正三角形の頂点とする図の中に任意の化合物の結合形態 を示すことが出来る. これは van Arkel-Ketelaar の三角図 と呼ばれている(15)(16).本研究では、2元系等比化合物に対 して Allen の電気陰性度を利用して X, Y, Z の大きさを評価 した⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.金属結合度100%の頂点 M の近傍では自由電 子近似が成り立つので、そこで HR 則が成り立つことは Mott and Jones の証明で明らかである. 周期律表で15族の P, As, Sb, Bi, さらには16族のS, Se, Teを含む化合物群では イオン結合性が増大する.また,遷移金属元素を添加した系 では,共有結合性,イオン結合性ともに増大する.このよう に添加元素を選択することで、イオン結合性と共有結合性を 高め頂点 M から離れた化合物に対して e/a の概念がどこま で通用し、HR 則がどこまで成立するか、その限界を明ら かにすることが我々の目的である.

(4) 電子濃度 e/a と価数

これまで述べてきた電子濃度 e/a は逆格子空間で定義し たフェルミ球に含まれる1原子あたりの電子数を意味する ので,構成元素毎ではなくその結晶に固有な値として求ま る.二元系の等比化合物 AB の場合, van Arkel-Ketelaar 三角図上で2つの構成元素 A, B の共有結合度とイオン結合 度はそれぞれ電気陰性度の平均値と差により与えられ る⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.従って,構成元素の電気陰性度の差が大きい 程,イオン結合性は大きい.これよりイオン結合性の高い化 合物では,構成元素間の電荷移動の結果として,電荷密度分 布は不均一となり, e/a の議論だけでは不正確になる.

2個以上の異なる元素の組み合わせで得られる化合物の場合、実空間で価数(valence)を定義してその値をe/aと比較することが可能である.構成元素の価数はWIEN2k-FLAPW プログラムを使って電荷密度分布を作成することで評価される⁽⁸⁾.一例として、大きな電荷移動の存在が知られているNaTl(cF16)の場合、Na,Tlの価数はそれぞれ0.85,3.15と求まる.この平均値は2.0であるが、それは $(e/a)_{NFE}=2.1+0.1$ に誤差の範囲で一致する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.このように価数とe/aの関係をチェックすることは、イオン結合が発達した化合物において重要である.

^{*} 遷移金属元素,希土類元素を除くグループ1,2,11-15の元素 に対して,FLAPW-Fourier法で求まる(e/a)_{NFE}あるいは (e/a)_{local}はHume-Rotheryらがこれまで使ってきた1原子あ たりの最外殻電子数 e/a と一致する⁽¹¹⁾.グループ16,17の元素 の内で S, Cl, Br の e/a に関しては(11)を参照.

(5) ヒューム・ロザリー型相安定化機構

結晶(準結晶を含む)では、回折スペクトルは一連のBragg ピークからなりそれは干渉効果で説明される.これは結晶に 固有の周期ポテンシャルを生み出す長距離相互作用の結果で ある.一方、イオン結合性、共有結合性に特長的なのは隣接 原子間の軌道混成効果である.現実の化合物結晶では、干渉 効果と軌道混成効果が共存する.干渉効果を使って相の安定 化機構を論ずる際には e/a が大切な役割を演じるので、そ れはしばしばヒューム・ロザリー型相安定化機構として引用 される.固体である限り、sp/d-あるいは sp/sp-等の軌道混 成効果が働くが、その大小によらず、e/a は大切な役割を演 ずる.

2. WIEN2k-FLAPW 第一原理電子構造計算法

WIEN2k プログラムパケージは Blaha らにより開発さ れ、市販されていて、密度汎関数法の枠組みで相対性効果が 考慮されている⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾. 我々は交換相関エネルギーに対 して、GGA-PBE(Generalized Gradient Approximation-Perdew, Burke and Ernzerhof)法を採用した. FLAPW-Fourier 法は WIEN2k プログラム・パッケージを使って 2009年以降に Mizutani and Sato⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾により開発されて きた.

我々は計算にあたって、SCF(Self-Consistent Field)サイ クルを全エネルギーが0.0001 Ry 以下に収束するまで続け た.また、カットオフ変数 $R_{MT}K_{max}$ は特に指定しない限り、 0.7を採用した.ここで R_{MT} は単位胞内の構成元素の最小の 原子球半径であり、 K_{max} は最大の逆格子ベクトルである. 化合物の構造の情報はもっぱら Pearson's Handbook⁽¹⁷⁾から 集め、Fe, Co, Ni を含めて全て非磁性状態を対象とし た⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾.

3. FLAPW-Fourier 理論

(1) 拡張ゾーン形式の分散関係

電子濃度 e/aは拡張ゾーン形式の分散関係 $E^{j} = f(|\mathbf{k}_{i} + \mathbf{G}_{p}|^{2})$ から求める.ここで E^{j} は指数jのバンドにおけるエネ ルギー固有値, \mathbf{k}_{i} は $N_{\mathbf{k}}$ 個のセルに分割された第 1-Brillouin zone (BZ) で各セルを指定する波数ベクトル, \mathbf{G}_{p} はその系の 逆格子ベクトルである.エネルギー固有値 E^{j} と電子状態 $\{2|\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}|\}_{E^{j}}^{2}$ の関係を拡張ゾーン形式の分散と呼ぶ.

1.(2)節で述べたように, 我々は最大のFourier係数 $|C_{k_i+G_p}|_{\max}^2$ を持つFLAPW波動関数に着目する. これまでに, (1) Hume-Rothery プロット, (2) $Q_{uc}/N-|C_{k_i+G_p}|_{\max}^2$ プロット, (3) FLAPW-Fourier スペクトルを開発した. この3 つのグラフが FLAPW-Fourier 理論の柱となる.

(2) Hume-Rothery $\mathcal{T} \Box \vee \mathsf{F}$

このプロットは、エネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^i$ と最大のフー リエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^i|_{\max}$ を持つ電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p|\}_{E^i}^2$ の関係を グラフ化する. 1.(2)節で述べたように、 $|C_{k_i+G_j}|_{max}^2$ が0.2以 上であれば、遍歴電子(NFE-like)とみなす. NFE-like な電 子が支配する系の分散は価電子帯の底を通るほぼ直線とな る.フェルミ準位においてその電子状態はフェルミ球の直径 の2乗を与えるので、この値を次式(3)に代入することで 電子濃度 e/aが求まる

 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}$ or $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local} = [\pi\{(2k_F)^2\}^{3/2}]/3N$ (3) ここで N は単位胞内の原子数である.立方晶の場合,フェ ルミ直径 $2k_F$ は $2\pi/a(a:$ 格子定数)の単位を使う. HR 則の 鍵となる電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} が求められるこのグラフは Hume-Rothery プロットと呼ばれる.

最大のフーリエ係数を持つ電子状態 $[E^{j}, \{2|\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{p}|\}_{E^{j}}^{2}]$ は 固有値の数だけある.最大フーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_s}|_{\max}^2$ が0.2以 上を遍歴電子(NFE-like)と呼ぶのに対して、0.2以下の電子 を局在電子(Tight-Binding, TB-like)と呼ぶ. Hume-Rothery プロットは、 遍歴電子(NFE-like) と局在電子(TB-like) を色分けし、前者を緑ドット、後者を黄ドットで示す.得ら れたプロットに部分状態密度を重ねることで, sp/dや sp/ sp 等の軌道混成効果がどのように作用しているかを一目で 知ることが出来る. 遍歴電子系は緑ドット一色になるが, 局 在系では、緑ドットと黄ドットがほぼ分離してまだら模様を 作る.この分布から、構成元素の組み合わせで決まる軌道混 成効果の強弱が判定出来るのである.なお, 遍歴電子と局在 電子が混在する系やギャップを持つ系でも、重心法によりほ ぼ直線的な分散関係が得られる. それがフェルミ準位を切る 位置において式(3)より電子濃度 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$ を決めることが 出来る(8)(10)-(13).

(3) $Q_{uc}/N - |C_{k_i+G_p}^j|_{\max}^2 プロット$

各 FLAPW 波動関数はそれが持つ最大のフーリエ係数 $|C_{k_r+G_p}|_{max}^2$ でラベル付け出来るので、その大きさ順に並べ ることが出来る.価電子帯に含まれる単位胞あたりの電子の 数を Q_{uc} とすると、 Q_{uc}/N は1原子あたりの価電子数 VEC に収束する.横軸に各波動関数の最大のフーリエ係数 $|C_{k_r+G_p}|_{max}^2$ を取り、この値の大きい順に波動関数の総和を 縦軸に Q_{uc}/N としてプロットする.このグラフから最大の フーリエ係数が0.2以上の遍歴電子の数 Q_{uc}/N を読み取るこ とが出来る.これは1原子あたりの遍歴電子数であり、1.(2) 節で述べたように、(e/a)_{itin}を与える.遷移金属及びその化 合物では、d-バンドが始まるエネルギー付近は NFE-like な 電子が支配するので、(e/a)_{NFE} と(e/a)_{itin} は一般に一致しな い.特に、貴金属元素並びにその化合物では両者の識別が重 要となる⁽⁸⁾.

比(e/a)_{itin}/VEC は価電子帯に含まれる NFE-like な電子 の割合を定量的に評価出来るので,干渉効果と軌道混成効果 の相対的な強度を評価する際に重要な役割を演ずる.この比 が1に近い程,その化合物は NFE-like である.このような 系では波動関数から計算した電荷密度は中間領域でより高く なり,HR 則が保証される.逆に,この比がゼロに向かって 低下すると,電荷密度は原子球内により集中して電子構造は **TB-like** となり,軌道混成効果がより支配的となる.4節以降で述べるように,比(e/a)_{iin}/**VEC**が0.5以下になると, **HR** 則が破綻する場合が観測されるようになる[†].

(4) **FLAPW-Fourier** スペクトル

このスペクトルは干渉効果を引き起こす格子面群を特定す る逆格子ベクトルを引き出すために開発された.波数ベクト ル \mathbf{k}_i を第1-BZの対称点(面心立方格子ならば, Γ ,L,X点) に選び,最大のフーリエ係数を持つ電子状態を $[E^j, \{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p|\}_D^2]$ プロットする.これは特定な格子面群と干渉を起こ す電子状態に着目することに他ならず,その電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p|\}_D^2$ は逆格子ベクトルの組 $|\mathbf{G}|^2$ に一致する.干渉条件 がフェルミ準位で成立すると,そこに真のギャップあるいは 擬ギャップが生成し得ることになる.従って,フェルミ準位 の電子が干渉効果を起こす条件は次式(4)

$$(2k_F)^2 = |\mathbf{G}|^2 \tag{4}$$

あるいはこれと等価な

$$\mathbf{e}/\mathbf{uc} = (\mathbf{e}/\mathbf{a}) \cdot N = \frac{\pi\{|\mathbf{G}|^2\}^{3/2}}{3} \tag{5}$$

が成り立つ.ここに、e/ucは単位胞あたりの遍歴電子数である.式(4)及び(5)は干渉条件と呼ばれる.また、 FLAPW-Fourierスペクトルには全ての電子状態[E^{j} , $\{2|\mathbf{k}_{i}$ + $\mathbf{G}_{p}|$ } $_{E^{j}}$]を緑と黄のドットで示す.ドットが存在しないエネルギー域はエネルギーギャップが開いている証拠となる.

4. 結 果

cP12 化合物群(As₂Si, P₂Si, MgTe₂, MgO₂, MX₂: M =Fe, Ru, Os, X=S, Se,Te)

空間群 Pa3 でピアソン記号 cP12 化合物には真のギャップ あるいは擬ギャップを持つ系が多い^{††}. それらは VEC が 14/3と20/3の化合物群に分かれる. 前者には As₂Si, P₂Si, MgTe₂, MgO₂, 後者には MX₂(M=Fe, Ru, Os, X=S, Se, Te)が含まれる.

図1(a)と(b)はそれぞれ P₂Siと FeS₂ 化合物の Hume-Rothery プロットに緑と黄ドット及び関連する部分状態密度 を加えて示す^{(8) (13)}. P₂Si は擬ギャップ系, FeS₂ は真のギャ ップ系である.赤線は重心法で求めた(e/a)NFE を決める NFE-分散曲線である. P₂Siでは、緑ドットが全エネルギー 範囲で赤色のNFE-分散の周りにほぼ均一に分布しており, 極めて遍歴的な電子構造を持つ. P-3p/Si-3p 軌道混成効果 は弱く,擬ギャップは干渉効果で開くと理解出来る.これに 反して, FeS₂では, Fe-3d と S-3pの DOS が-7.5 eV から +4 eV の範囲で重なり、緑ドットで示す NFE-like な電子 と黄ドットで示す TB-like な電子がきれいに模様分けされ る. これは Fe-3d/S-3p の軌道混成効果が強く働いているこ とに他ならず,結合/反結合サブバンドに分裂してその谷間 でのギャップ生成を促す.なお,NFE 曲線では,構成原子 種の影響が消されており、HR 則が固溶体合金にも適用可能 なことが強く示唆される.

このように軌道混成効果の強度が大きく異なる P_2 Si 及び FeS₂ 化合物であるが,それぞれの FLAPW-Fourier スペクトルから,いずれの化合物でも $|G|^2=11, 16, 17$ による干渉 効果がフェルミ準位をはさんで共通に起きていることが確か められている⁽¹³⁾. 但し, FeS₂ には d-バンドに伴う高次の 干渉効果がフェルミ準位以下のエネルギー域から現れる(類 似な例として図7及び10を参照).

図2は一連のcP12化合物群に対して得られた(e/a)_{NFE}の (e/a)_{itin}/VEC依存性を示す.比(e/a)_{itin}/VECが0.2近傍の 極めてTB-likeな化合物群からその比がほぼ1に近い極め てNFE-likeな化合物群まで,その電子構造は構成元素の組 み合わせにより幅広く変化する.それにもかかわらず, (e/a)_{NFE}の値は4.41±0.31と緑の枠で囲んだ狭い範囲に収



図1 (a) P₂Si(cP12), (b) FeS₂(cP12)化合物の Hume-Rothery プロット⁽⁸⁾⁽¹²⁾. (オンラインカラー)

 [†] d-電子あるいは f-電子が価電子帯を占めるグループ11(Cu, Ag, Au), グループ12(Zn, Cd, Hg),希土類元素では(VEC)_{Cu}=11, (VEC)_{Zn}=12, (VEC)_{Gd}=10等と大きな値となる.そのため, 遍歴性が高い場合でも比(e/a)_{int}/VECが0.5以下の小さな値と なる.(4.(2)節及び481頁の脚注を参照).

^{***} ピアソン記号(cPN)は、c=立方晶、P=単純格子、N=単位胞 に含まれる原子数を表す.



図 2 MX_2 型(cP12)化合物群における(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}の(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{itin}/ **VEC**依存性⁽⁸⁾.(オンラインカラー)

まっている. P_2 Si と FeS₂の(e/a)_{itin}/VEC の値はそれぞれ 0.96と0.36と大きく異なり, van Arkel-Ketelaar 三角図で は,前者は頂点 M の近く,後者は IC 軸(I: イオン結合度 100%, C: 共有結合度100%)のかなり近くに存在するはず である. このように多彩な軌道混成効果を示す一連の cP12 化合物群であるが, TB-like な電子構造を持つ化合物まで含 めて $e/a=4.41\pm0.310$ HR 則が成り立つことは驚きである.

(2) cF8, cF12, cF16化合物群

我々は cF8, cF12, cF16に属する面心立方晶群を系統的に 調べてきた.単位胞内に含まれる原子数 N が 8, 12, 16によ らず,絶縁体ではエネルギーギャップ,金属ではフェルミ準 位に擬ギャップを持ち,全てが共通の干渉効果でそのギャッ プを生成することを示した⁽⁸⁾.

図3には{220}-及び{222}-Large Brillouin Zones(LBZ)を 示す⁽⁸⁾. 図中にて緑色で示される斜方12面体の{220}-LBZ は bcc 相の第1-BZ と相似形であり,この体積は1原子あた り4個の電子を収容する.赤色で示される{222}-LBZ は正 8 面体で1原子当たり8個の電子を収容する.Si(cF8)は e/a = 4.0であり,{220}-LBZ が電子で満たされて絶縁体とな る⁽⁸⁾.このLBZ の頂点 P はこの多面体内で最も高いエネル ギーをとり,それは{222}-LBZの正三角形の面の中心 Γ 点と 一致する.絶縁体の場合,{220}-LBZの対称点 X から次の ゾーンへ電子が励起することで伝導帯が始まることになる.

cF4, **cF8**, **cF12**, **cF16**構造は全て格子定数*a*の面心立方格 子の頂点と面心の原子を結んで得られる平行6面体をその 単純単位胞(primitive cell)として持つが,基底原子(basis atom)の数が異なる⁽⁸⁾. そのため,関与する BZ は共通であ るが,第1-BZ に収容出来る電子数 N_{1st-BZ/atom} が異なる.こ の化合物群の代表的な元素あるいは化合物が持つ **e**/**a** との 関係を**表1** にまとめる.

図4(a)はAlLiSi(cF12)化合物のHume-Rothery プロット を示す. Al-3p, Li-2p, Si-3p 部分状態密度は互いに重なり合



図3 cF8, cF12, cF16化合物群に共通の{220}-LBZ(緑)と {222}-LBZ(赤)⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

表1 ピアソン記号 cFN(N=4, 8, 12, 16)系の単純単位胞と基 底原子,そのブリルアンゾーンと e/a の関係⁽⁸⁾.

	cF4	cF8	cF12	cF16
単純単位胞の体積	$a^{3}/4$	$a^{3}/4$	$a^{3}/4$	$a^{3}/4$
基底原子数	1	2	3	4
$N_{1st-BZ/atom}$	2	1	2/3	2/4(=1/2)
e/a	3 for Al	4 for Si	8/3 for AlLiSi	2 for BiLi3
$(\bm{e}/\bm{a})N_{1\text{st-BZ/atom}}$	3/2	4	4	4

い軌道混成効果を起こしているが緑ドットは価電子帯全体に 一様に分布し,黄ドットはほとんど現れない.これは軌道混 成効果に伴う結合/反結合分裂が弱くNFE-like な電子構造 を維持していることを意味する.重心法により(e/a)_{NFE} = 2.77を得るが,この値は(e/a)_{A1}=3.0, (e/a)_{Li}=1.0, (e/a)_{Si} = 4.0の組成平均である(e/a)_{av}=8/3=2.67とほぼ等しい. これらの値は表1に示すように,cF12化合物の第1-BZに 8/3個の電子が収容出来る事実をよく反映している.図4(b) は $Q_{uc}/N - |C_{k_i+G_p}|_{max}^2$ つットである.VEC=8/3=2.67の 全ての価電子が $|C_{k_i+G_p}|_{max}^2$ 0.2を満たし遍歴電子であるこ とを示す.この化合物ではVEC=(e/a)_{itin}が成り立つ.

図5はAlLiSi(cF12)のFLAPW-Fourier スペクトルである. 緑ドットの分布からフェルミ準位に0.12 eVのエネルギーギャップが生成しており絶縁体であることがわかる. このエネルギーギャップを支えている干渉効果は $|\mathbf{G}|^2=8, 11, 12$ であり、すなわち、 $\{220\}$ -, $\{311\}$ -, $\{222\}$ -格子面群が担っている. $\{311\}$ 面の中心は図3のL点である. また、第1-BZのX点における $|\mathbf{G}|^2=4$ の干渉効果(図5:緑棒)で-7.7 < E < -5.7 eV にギャップが生成する. このBZ には1原子当たり2/3個,すなわち、0.66個の電子が詰まっている.

次に、cF12化合物の中で2種類の遷移金属元素を含み



図4 AlLiSi(cF12)化合物の(a) Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)



図5 AlLiSi (cF12) 化合物のFLAPW – Fourier スペクト ル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

TB-like な電子構造を持つ CoHfSb 化合物を調べる.図6 (a),(b)はそれぞれ,Hume-Rothery プロット, $Q_{uc}/N - |C_{k_j+G_g}|_{\max}^2$ プロットを示す.CoHfSb はエネルギーギャップ 1.2 eV の絶縁体である.(a)に示す赤線は重心法で求めた NFE 分散でフェルミ準位との交点より(e/a)_{NFE}=2.68を得 る.CoとHfの2種類の遷移金属元素を含むにも関わら ず,この値はノミナル値 e/a=8/3=2.67とよく合う.しか し,Co-3d/Hf-5d/Sb-5p の電子状態は互いに強く混成する 結果,NFE-like な緑ドットとTB-like な黄ドットはギャッ プを挟んで分裂し,軌道混成効果がその電子構造に強い影響 を与える.ところが,フェルミ準位近傍では NFE-like な電 子が多く,これが e/a=8/3を実現する原動力となっている ものと考えられる.(b)の薄緑領域は NFE-like な電子で (e/a)_{itin}=2.87,薄黄領域は TB-like な電子でその数は **VEC**-(e/a)_{itin}=6.0-2.87=3.13であり,後者はCo-3d及び Hf-5d 状態の局在電子である.

図7はCoHfSb(cF12)化合物のFLAPW-Fourierスペクトルを示す. ギャップを担う主な干渉効果は $|G|^2=8, 11, 12$ であり,すでに述べたSi(cF8)及びAlLiSi(cF12)と同じである. (e/a)_{itin}=2.87と(e/a)_{NFE}=2.68がほぼ一致する事実から,CoHfSb(cF12)のエネルギーギャップ生成は図3に示したe/a=8/3を収容する{220}-LBZをほぼ満たすことで実現していると言える. 黒線で示すNFE-lineの上側にも緑と黄ドットで示す電子状態が沢山存在する. $|G|^2=16, 19, 20$ のような高次の干渉効果はd-バンドの存在によりフェルミ準位以下にまで下がることをFeS2(cP12)ですでに指摘した. この高次の干渉効果は,後述のAlFe₂V(cF16)においても観察される. これら拡張ゾーン形式を使う際の注意点は5節にまとめて議論する.

図8には真あるいは擬ギャップを有する cF12 化合物群に おける (e/a)_{NFE} の比(e/a)_{itin}/VEC 依存性を示す.Be₂C (cF12, 空間群 Fm3m)以外は 1:1:1 の ABC 型等比化合物(空 間群 F43m)である.記号(\bullet)は AlLiSi のように非遷移金属 元素のみで構成する系,(\diamond)は CoHfSb のように 2 種類の 遷移金属元素を含む系,(\bigtriangledown)は f)は f, f, f(\Box)は f, f)は f, f(\Box)は f + f(\Box)は f, f(\Box)は f + f(\Box)に f(f)は f + f(\Box)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)に f(f)の四角枠で囲んだ e/a = 8/3を中心とする 2.48 $\leq (e/a)_{NFE} \leq 2.86$ の領域には f(f)に f(f)の f) (f)の f(f)の f) (f)の f(f)の f) (f)の f(f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f) (f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f)の f)の f)の f)の f)の f(f)の f)の f)の f)の f (f) f) (f)の f)の f)の f)の f (f)(f)の f)の f (f)(f)の f)の f (f) f)f)f (f) f) f (f) f) f (f) f) f (f) f (f) f (f) f) f (f) f (f)

図8において遷移金属元素を含む化合物群(\diamondsuit)には, (e/a)_{NFE}が2.48以下で四角枠から下に外れる NiSnZr 等の化 合物が存在する.これらは $0.39 < (e/a)_{itin}/VEC < 0.5$ の範囲 にあり,極めて TB-like な電子構造を持つ.これらの化合 物群では $|\mathbf{G}|^2 = 8$, 11, 12の干渉効果に加えて,元素間の軌道 混成効果が支配的である.黄色の楕円枠で囲った系では軌道



図 6 CoHfSb(cF12)化合物の(a) Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{\max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)



図7 CoHfSb (cF12)化合物のFLAPW-Fourierスペクト ル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

混成効果による結合/反結合分裂がギャップ生成に大きな役 割を果たしている.なお,この枠内の化合物の多くは構成元 素に Sn が含まれているのは興味深い⁽⁸⁾.

図8において記号(□)はGdからLuまでの重希土類元素, Ni, Ptのような遷移金属元素,そして4価ないし5価の元 素Sn, Pb, Sb, Biを含むcF12等比化合物群である.これら は全て四角の枠内に存在しe/a=8/3のHR則を満たしてい る.ここで注目したい点は3元素を1:1:1で含む系で希土類 元素を除く2つの元素のe/aの和が5あるいは6に近いか どうかという合金環境により, $(e/a)_{av}=8/3$ を満たすように 希土類元素の $(e/a)_{RE}$ が3あるいは2となることである.こ の観点からもcF12化合物群はe/a=8/3で安定化する機構が 働いていることがわかる.正に,ヒューム・ロザリー型相安



図8 ABC型cF12化合物群における(e/a)_{NFE}の(e/a)_{itin}/ VEC 依存性⁽⁸⁾.(オンラインカラー)

定化機構が顕在化している典型的な例である. なお,**VEC** の計算には局在性の高い 4f-電子を含めるため,図8におい て希土類系化合物群の比(e/a)_{iin}/**VEC** は遍歴性が高いにも 関わらず,0.25付近に集まった. これらの化合物はむしろ NFE-like な電子構造を持つ[†].

この節の最後に cF16 化合物群を議論する. AlFe₂V (cF16)はフェルミ準位に深い擬ギャップを持つ金属であ る. 図9(a), (b)にはそれぞれ Hume-Rothery プロットと $Q_{uc}/N - |C_{k,+G_{p}}|_{max}^{i}$ プロットを示す. (a)では, NFE-like な 緑ドット, TB-like な黄ドットそして Al-3p, Fe-3d, V-3d の部分状態密度に注目する. 遍歴電子は – 10~ – 2.5 eV に 集中するが, 局在傾向の強い黄ドットはフェルミ準位を挟ん で – 4~+2.5 eV に分布する. この系は CoHfSb(cF12)と同

[†] 例えば, AuLuSn(cF12)を例にとる.1原子あたりの価電子数 (VEC)_{Au}=1, (VEC)_{Lu}=3, (VEC)_{Sn}=4を使えば, (VEC)_{av}= 8/3となり,比(e/a)_{NFE}/VEC=2.81/2.67=1.05となる.希土 類元素,貴金属元素を含む系は遍歴性が高いにもかかわらず, 比(e/a)_{itin}/VECが0.5以下になる.これは d-バンドや f-バンド が価電子帯に含まれるため,VEC が大きな値となるからであ る.



図 9 AlFe₂V(cF16)化合物の(a)Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

様に,緑と黄ドットがきれいに色分けされて分布する.Fe-3d, V-3d, Al-3p が同一エネルギー域に存在することからこ れらの電子間の軌道混成効果により結合/反結合分裂を起こ し、-10から-6eVの高い結合エネルギー域はNFE-like な電子, -4 eV からフェルミ準位を越えて+2.5 eV までの 反結合エネルギー域は TB-like な電子が支配する. このよ うに強い軌道混成効果を呈するにもかかわらず、|G|²=8, 11,12の干渉効果は依然として重要である(図10参照).こう して求まる $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}} = 1.43$ は構成元素の $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{Al}} = 3.0$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{Fe} = 1.05, \ (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{V} = 0.90$ の平均値 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{av} = 1.50 \ge 4.5\%$ の範囲で一致している. 図 9(b)は AlFe₂V(cF16) 化合物に 対する $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_v}|_{\max}^2$ プロットである. 遍歴条件| $C_{\mathbf{k}_{i}+\mathbf{G}_{i}}^{i}|_{\max}^{2} > 0.2$ を満たす薄緑の領域には $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{itin} = 1.61$ 個の 遍歴電子が含まれる. 薄黄色の領域は主に Fe-3d 及び V-3d からなる TB-like な電子であり、その数は VEC-(e/a)_{itin}= 6.0-1.61 = 4.39である. $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{av}}$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itin}}$ は全て 1.5±0.1の精度で一致しており、AlFe₂V化合物のe/aはか なり正確に求めることが出来た.

図10は AlFe₂V (cF16) 化合物の FLAPW-Fourier スペク トルである.沢山の干渉効果が存在するが、フェルミ準位付 近には |G|²=8,11,12を持つ格子面群との干渉効果が確か に存在する.これら{220}-,{311}-及び{222}-格子面群との 干渉効果に加えて、|G|²=16,19,20,24...の干渉効果がフ ェルミ準位以下の価電子帯に現れる.高次の干渉効果は5 節で改めて議論する.

図11は真あるいは擬ギャップを有する cF16化合物群に対 する (e/a)_{NFE} の比(e/a)_{itin}/VEC 依存性を示す.緑の四角枠 は $1.98 \le (e/a)_{NFE} \le 2.19$ の範囲に入る化合物である.表1 に示すように、cF16化合物群はe/a = 2.0で{220}-LBZ を満 たすので、四角枠の化合物群は ± 5 %の範囲でe/a = 2.0の HR 則を満たす.図9及び10で議論した AlFe₂V(cF16)をは じめとして黄色の楕円で囲んだ範囲に入る化合物群は緑の四 角枠から大きく外れる.これらの系は Ti, V, Nb, Mo, W の ような前期遷移金属元素(early transition metal elements) と



図10 AlFe₂V(cF16)化合物のFLAPW-Fourierスペクト ル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

Mn, Fe, Ru のような後期遷移金属元素(late transition metal elements)に Al あるいは Sn を加えた等比化合物群である. これらの化合物は $0.27 \le (e/a)_{itin}/VEC \le 0.37$ と小さな比を 持ち,軌道混成効果が発達して TB-like な電子構造を持つ 系である.そのため,e/aは表1から期待される値2よりも かなり低い値 $1.38 \le (e/a)_{NFE} \le 1.76$ を占める.これらの化合 物群では軌道混成効果が勝っており HR 則が破綻する.

(3) 干渉効果によるギャップ生成機構

干渉効果によるギャップ生成機構を議論する.立方晶の場合、フェルミ面は等価なLBZのゾーン面に同時に接触するので、単位胞に含まれる原子数n³(これまでピアソン記号にならいNと表記してきた)が大きい程,LBZ上の全ての等



図11 cF16化合物群における (e/a)_{NFE} の (e/a)_{itin}/VEC依存 性⁽⁸⁾.(オンラインカラー)

価な対称点で同時に干渉効果が期待され、より深い擬ギャッ プが生成すると考えられる.これは、準結晶がフェルミ準位 に深い擬ギャップを形成して安定化するというこれまで提唱 されてきた考えと整合する.e/ucと単位胞に含まれる原子 数 n³の間に

$$\mathbf{e}/\mathbf{u}\mathbf{c} = \left(\frac{\pi Z}{3}\right)n^3 \tag{6}$$

が成り立つことが小川により提唱された⁽¹⁴⁾.ここにZはギャップ系に観察される平均の価電子数 VEC である.水谷と 佐藤らがこれまで報告してきたデータ⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾からZの平均値 が2.1であるとして小川は $e/uc = 2.2 \times n^3$ を得た.

筆者がこれまで干渉効果で説明してきた多くのギャップ系 化合物群の中から,文献(8)ではガンマ相化合物群(cI52, cP52),スクッテルダイト化合物群(cI32),MX₂化合物群 (cP12),そして cF8, cF12, cF16化合物群を選んで,HR 則 を議論した.本稿ではこれらの系に近似結晶など巨大単位胞 金属間化合物(\blacksquare)の文献(14),(18)を加え,式(6)の $e/uc - n^3$ と式(5)の干渉条件 $e/uc - |G|^2$ の関係を図12(a) と(b)に両対数グラフを使って比較した.図12(a)及び12(b) の赤線はそれぞれ $e/uc = 2.2 \times n^3$ と干渉条件を表す e/uc =

 $\left(\frac{\pi}{3}\right)$ |**G**|^{3/2} である.図12(a)では式(6)からのずれが若干認められるものの見事な直線関係が成り立つ⁽¹⁴⁾.

図12(b)では、HR 則に従う系が式(5)の干渉条件を表す 傾き3/2の赤線上にさらに美しく収束することがわか る⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. $e/uc = n^3 \times e/a$ の関係から、e/aが果たしている 役割がよく理解出来る. なお、干渉条件から±5%以上外れ る系は軌道混成効果が強くTB-like な特性が増大して HR 則が破綻する系なので図12から除いた.

最後に、 $n^3 = 52 の$ ガンマ相化合物群(cI52, cP52)に注目す る.図12(a)では、e/ucの違いで3つのグループ(\blacksquare , \blacksquare , \blacksquare)に分かれる.その中で、Cu₅Zn₈, Ag₅Zn₈, Al₄Cu₉, In₄Ag₉ の4つのガンマ相合金(\blacksquare)は全て $|G|^2 = 18 を持ち、$ $(e/a)_{local} = 1.61$,すなわち、e/uc = 83の一点に集中し、図 12(b)で干渉条件を完璧に満たす傾き3/2の赤線に乗る.と ころが、全く同一構造にもかかわらず、Ag₅Li₈(cI52) $(\Box)^{(19)} \ge Al_8V_5(cI52)(\Box)^{(11)(12)}$ は、それぞれ、 $|G|^2 = 14 \ge$ 22となり、18からずれた位置で傾き3/2の赤線に乗る.この 事実は同一構造であっても、構成元素の組み合わせに依存し て異なる生成機構が起き得ることを教える。Hume-Rothery⁽²⁰⁾は1962年に出版した本で Ag₅Li₈(cI52)に言及し、 "If lithium were divalent, the above composition would be nearly that required for the 21/13 ratio." と述べているのは 興味深い.Ag₅Li₈ 化合物はフェルミ準位に擬ギャップはな



図12 cP12, cF8, cF12, cF16, cI32, cI52, cP52及び巨大単位胞を持つ近似結晶等の化合物群に対する(a) e/uc-n³と(b) e/uc-|G|²プロット.cP12系でギャップ生成を担う|G|²は11, 16, 17であり,その平均値として|G|²=14とした⁽¹³⁾.また, cF8, cF12, cF16系では,ギャップ生成を担う|G|²は8, 11, 12であり,その平均値|G|²=10とした⁽⁸⁾.(オンラインカラー)

い⁽¹⁹⁾.その相安定化機構は遍歴電子の干渉効果でないこと は明らかである.

5. 還元ゾーン形式と拡張ゾーン形式

すでに紹介した Hume-Rothery プロット法は拡張ゾーン 形式であるため、多価金属合金のフェルミ球が第 1-BZ を越 える系でも e/a の決定を容易にしている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. 波数ベク トル $\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p$ を使うことで NFE-like な分散をゾーンで折り 返すことなく表示出来るためである. これまで拡張ゾーン形 式はあまり使われて来なかったので、この節ではその注意点 を整理したい.

教科書によく引用されているように、空格子周期ポテンシャル場における電子の分散関係を逆格子ベクトル G だけ平行移動して得られる放物線の集合を Bloch の定理で第 1-BZ 内に折り畳むことにより、還元ゾーン形式が得られる.ゾーン境界のエネルギーギャップがゼロである限り両者は等価である.ところが、エネルギーギャップが有限な系では、そのフェルミ面がゾーンの境界に近づき球から歪み始めたり、あるいは、d-バンドが混じるとその電子構造は異方的となる.この時、エネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i}^i$ において、式(2)で与えられる真の波動関数は多くの逆格子ベクトルを含むようになる.しかし、拡張ゾーン形式は、このエネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i}^i$ において最大のフーリエ係数を持つ電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p|\}_{E^j}^2$ に対応させる NFE 近似を行う.我々はこのことを念頭において得られた結果を注意深く解析しなくてはならない.

図5に示したAlLiSi(cF12)の場合,価電子帯のほとんど 全ての電子はNFE-likeな遍歴電子である.にもかかわら ず,かなりの数の緑ドットがNFE-lineを越えて分布してい る.このように,拡張ゾーン形式の分散関係を用いると, NFE-lineを越える電子状態が避けられなく存在することに なる.しかし,得られた(e/a)_{NFE} = 2.77はe/a = 8/3 = 2.67 を収容する {220}-LBZ をほぼ満たしており,FLAPW-Fourier 法の正当性が確かめられる.

価電子帯に d-バンドを含む FeS₂(cP12), CoHfSb(cF12) 及び AlFe₂V(cF16)の場合,図3に示す $|G|^2=8$,11,12で指 定される格子系との基本干渉効果の他に $|G|^2=16$,19,20.... に対応する高次のLBZによる干渉効果がフェルミ準位以下 の価電子帯内にすでに現れる.局在性の高い d-電子は主に 原子球内に分布する.そのため、中間領域では平面波の重ね 合わせで作られる波動関数の強度は弱く、従って、最大のフ ーリエ係数も自ずと小さい.しかし、 $|G|^2$ が大きくなる 程,指定されるLBZ多面体の面の数が一般に多くなり、そ の面の数だけの定在波が生成する.我々は、これら d-バン ドに起因する高次の干渉効果はギャップ生成機構の議論の対 象から外した.

逆格子空間で絶縁体を定義する場合,第1-BZの整数倍が 電子で完全に占有されていると論理的には言うことが出来 る.しかし,現実の化合物・合金に対して求めた Hume-Rothery プロット上で干渉条件(5)式を満たす|**G**|²から, 絶縁体を保証する100%電子で満たされた LBZ を探すこと は NFE 近似が入り, 厳密さに欠けることになるので, 注意 が必要である.

LBZ を使って電子構造を最初に議論したのは Jones⁽²¹⁾で ある. Cu₅Zn₈ ガンマ相合金は1926年にその単位胞に52個の 原子を含む巨大単位胞結晶(cI52)としてその構造が明らかに された⁽³⁾. Jones は最大強度を示す回折線が24枚の{411}面 と12枚の{330}面からなる36面体 LBZ を構成することを示 し,その体積45 $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ を得た. これが bcc 格子の第 1-BZ の体積 2 $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ の整数倍でないことを指摘し,彼はその LBZ を incomplete と呼んだ. なお, Cu₅Zn₈ を始めとする 4 つのガンマ相合金(\blacksquare)は全てフェルミ準位に擬ギャップを持 ち,HR 則に従う金属である. 一方,4.(2)節の図 3 に関連し て{220}-LBZ が e/a = 4を収容することを指摘したが,Si (cF8)が e/a = 4.0の絶縁体であることからこの LBZ は complete である. ここで,LBZ の体積の計算は NFE 近似を使 っていないので正確である.

6. ま と め

与えられた相の安定化の議論は競合相との相対的な議論が 必要なため、一般にむずかしい.我々がギャップ系を選んだ 理由は、最大の運動エネルギーを持つフェルミ準位上の電子 が削られることが安定化に作用するとの立場をとったからで ある.本稿では、これまでに報告してきたデータの中から、 真あるいは擬ギャップを持つcP12、cF8、cF12、cF16、cI32、 cI52、cP52、さらに近似結晶等の巨大単位胞を持つ化合物群 に焦点を絞り、FLAPW-Fourier 理論で得られる HR 則の物 理を紹介した.多くの読者が最も知りたいことは「FLAPW-Fourier 法で決めた遍歴電子濃度 e/a の信頼度は?」、「遷移 金属系に対する重心法の信頼度は?」、「特定な電子濃度 e/a で特定な相が安定化する現象は普遍的か、あるいは限られた 現象か?」「e/a=一定の許容範囲は?」等であろう.

文献(11)の表8.6には周期律表の54個の元素に対する FLAPW-Fourier 法で求めた e/a 値を掲げた.その表にある e/a は原子の最外殻電子数と符合しており,FLAPW-Fourier 法の確かさを確信させている.重心法を使って求めた遷 移金属元素に対するその値は FLAPW-Fourier 法が生み出 した核心的な成果であり,他の元素との整合性はしっかりと 確かめられている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.希土類元素に関しては文献(8) 及び本稿で紹介した.

4.(3)節で扱ったガンマ相化合物群(cI52, cP52)は残り二つ への回答を与える. Cu_5Zn_8 , Ag_5Zn_8 , Al_4Cu_9 , Ag_9In_4 はいず れもフェルミ準位に深い擬ギャップを持つ. その擬ギャップ は $|\mathbf{G}|^2 = 18$ を持つ $\{330\} + \{411\}$ 格子面群と遍歴電子の干渉 効果に起因すること,そして4つの化合物に対して共通に $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local} = 1.61$ が得られることを示した. 従って,ここでは 干渉効果が擬ギャップを生成することで安定化し, HR 則が 完璧に成り立つと結論した.しかし、 Al_8V_5 と Ag_5Li_8 は Cu₅Zn₈と同じ cI52 構造を持つにもかかわらず,それぞれ異 なる e/a を持ち,別の安定化機構が働く.従って,「同じ相 の化合物群全てに特定な e/a が割り当てられ HR 則が普遍 的に成り立つ」は正しくない. ある特定な相が安定化する機 構は干渉効果を含めたいくつかの競合因子が構成元素の組み 合わせにより微妙に絡み合って決まると言うしかない.

表1に示したように, cF8, cF12, cF16の化合物群は干渉 効果の立場からそれぞれ e/a=4.0, 8/3, 2.0で安定化するは ずである. cF12と cF16化合物群に対してそれぞれ図8と11 に示したように、遷移金属、希土類元素を含む多くの化合物 は確かにこの電子濃度の周辺に分布する.しかし,比 (e/a)_{itin}/VEC が0.5以下になり、(e/a)_{NFE} が急速に低下し てHR 則が破綻する場合がある.軌道混成効果による結合/ 反結合サブバンド分裂の影響が(e/a)NFE の急速な低下をも たらした.

HR 則は干渉効果の産物であり、この枠におさまる系は遷 移金属、希土類元素を含むギャップ系の化合物群に広く分布 することを確かめることが出来た.従って、HR 則はかなり 普遍性が高い安定化のメカニズムと結論する.

Jones⁽²¹⁾は実験で観測される最強の回折線からLBZを構 築し,巨大単位胞化合物ガンマ相合金の電子論を展開した. 真あるいは擬ギャップ系は熱電材料等実用材料の開発に重要 である.図13は代表的な熱電材料である AlFe₂V(cF16)化合 物の放射光による粉末回折スペクトルである⁽²²⁾.FLAPW-Fourier 解析から得られた図10の結果をよく再現している.

最後に,構造探索して得られる回折スペクトルから Jones 流のアプローチで LBZ を構築し、干渉効果と軌道混成効果 を可視化することで FLAPW-Fourier 法による材料設計ソ フトが新規な材料開発への道を拓く一助になればと願ってい る.



図13 AlFe₂V(cF16)化合物の波長λ=0.45993Å(0.045993 nm)を用いた放射光高分解能粉末X線回折スペクト $\mathcal{W}^{(22)}$.

本研究は科研費(基盤研究(C)17K06780, 2017-2020)の支 援で行われた.この研究過程で、ヒューム・ロザリー電子濃 度則の物理に深い関心を示され, FLAPW-Fourier 理論につ いて徹底的に議論をしていただき, $\mathbf{e}/\mathbf{uc} = \left(\frac{\pi Z}{3}\right) n^3$ をご提 唱いただいた小川恵一横浜市立大学名誉教授に心より感謝申 し上げます.また、本間智之長岡技術科学大学准教授には FLAPW-Fourier 法について多くの議論をいただきました. 名古屋工業大学西野洋一教授, 宮崎秀俊准教授には, SPring-8 放射光粉末 X 線回折実験で測定された実験データをご 教示いただき、利用させていただきました. この場を借りて お礼申し上げます.

文 献

- (1) 水谷字一郎:まてりあ, 45(2006), 605-610, 677-682, 745-750, 803-812, 46(2007), 15-20, 77-82.
- (2)W. Hume-Rothery: J.Inst.Metals, 35 (1926), 295-361.
- (3) A. J. Bradley and J. Thewlis: Proc.Roy.Soc. (A), 112(1926), 678-692.
- (4) A. Westgren and G. Phragmén: Metallwirtschaft, 7(1928), 700-703.
- (5) A. J. Bradley: Philos.Mag., 6(1929), 878-888.
- (6) W. Hume–Rothery, G.W. Mabbott and K. M. Channel–Evans: Phil. Trans. Roy. Soc. A, 233(1934), 1-97.
- (7) N. F. Mott and H. Jones: "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Clarendon Press, Oxford (1936), 152-174; Dover (1958).
- (8) U. Mizutani, H. Sato and T. B. Massalski: Prog. Mat. Sci., 120 (2021), 100719 1-36.
- (9) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani: Phys.Rev., B71(2005), 165103 1-8.
- (10) H. Sato, M. Inukai, E. S. Zijlstra and U. Mizutani: Philos.Mag., **93**(2013), 3029–3061.
- (11) 水谷宇一郎,佐藤洋一:ヒューム・ロザリー電子濃度則の物
- (11) 永谷手一即, 佐藤仟一, ビューム, ビック, モノ (KCK) (2017)
 理学, 内田老鶴圃 (2015), 1-231.
 (12) U. Mizutani and H. Sato: "The physics of the Hume-Rothery electron concentration rule", Crystals, 7 (2017), 1-112.
- (13) T. Homma, U. Mizutani and H. Sato: Philos.Mag., 100(2020), 426 - 455
- (14) 小川恵一:材料物理学入門,内田老鶴圃 (2017),149-181.
- (15) A. E. van Arkel: Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry, Interscience: New York, (1956).
- (16) J. A. A. Ketelaar: Chemical Constitution, an Introduction to the Theory of the Chemical Bonds, 2nd ed. Elsevier: New York, (1958).
- (17) P. Villars: Pearson's Handbook, ASM International: Materials Park, OH, USA, (1997).
- (18) U. Mizutani, M. Inukai, H. Sato, E. S. Zijlstra and Q. Lin: Philos.Mag., 94(2014), 2571-2594.
- (19) U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, T. Noritake and T. Takeuchi: J.Phys.: Condens. Matter, 20(2008), 275228 1-11.
- (20) W. Hume-Rothery: Atomic Theory for Students of Metallurgy London: Institute of Metals, Monograph and Report Series, volume 3, 4th edition (1962), 306-306.
- (21) H. Jones: The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, North-Holland, Amsterdam, (1975), 212-219.
- (22) K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazak and Y. Nishino: J.Appl.Phys., 115 (2014), 033707 1-7.

************************ 水谷宇一郎

1969年3月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了

1972年8月~1975年10月 Carnegie-Mellon 大学(Pittsburgh, U.S.A.)ポスト ドクフェロー

- 1989年4月~2005年3月 名古屋大学教授
- 2005年4月~2009年3月 財団法人豊田理化学研究所フェロー
- 2009年4月~現在 財団法人名古屋産業科学研究所上席研究員
- 専門分野:金属電子論
