

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06780

研究課題名(和文) 電荷移動が伴う遷移金属化合物群における遍歴電子濃度 $e/a$ と原子価に関する統一論研究課題名(英文) Simultaneous determination of electron concentration  $e/a$  and valency of constituent elements in transition metal-based intermetallic compounds with significant charge transfer

研究代表者

水谷 宇一郎 (Mizutani, Uichiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：00072679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は、これまで第一原理電子構造計算法で遍歴電子濃度 $e/a$ の評価を通じて相安定化機構を研究してきた。しかし、この手法は逆格子空間の産物であるため、空間的に変動する電子構造の平均情報を与えるだけであった。本研究では、これを補うために、実空間で電荷密度分布計算を平行して行い、構成元素毎の電荷量から原子価を評価し、 $e/a$ と原子価の二つの電子濃度パラメータの同時解析により、金属結合、共有結合、イオン結合の競合を議論することを提案した。これを電荷移動が顕著なZintl化合物、遷移金属化合物などに展開してvan Arkel-Ketelaar三角図上に位置づけることで新しい金属電子論の基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合金や化合物の物性は3つの結合形態、すなわち、金属結合、共有結合、そしてイオン結合の組み合わせで決まるといって過言ではない。その相対比が大切であるが、従来、これはvan Arkel-Ketelaar三角図でPaulingやAllenらが提案した電気陰性度を使って定性的に論じられてきた。本研究は、第一原理電子構造計算法を使ってこの3つの結合形態の相対比を理論的に論じることにより、フェルミ準位近傍の電子構造でその特性が決まる熱電変換材料などの開発研究の指針となりえる重要な成果を残した。その学術的そして社会的意義は大きいと自負している。

研究成果の概要(英文)：The principal investigator is studying the phase stabilization mechanism of alloys and compounds by evaluating electronic properties like itinerant valence electron concentration  $e/a$  in the context of first-principle electronic structure calculations. However, the approach above is developed in the reciprocal space and, thus, prevents us to evaluate the spatial distribution of valence electrons. The present research aims at calculating both charge distribution in real space and electronic properties in the reciprocal space for various compounds. This hopefully allows us to provide indispensable information about electrochemical effects, i.e., covalency and ionicity on top of metallicity. Our goal is to establish the basis on the interplay of these three bonding types in various binary compounds such as Zintl compounds and transition metal-Group XVI elements (S, Se, etc.), in which both  $e/a$  and charge transfer play a significant role in the van Arkel-Ketelaar triangle map.

研究分野：金属電子論

キーワード：金属電子論 遍歴電子濃度 原子価 第一原理電子構造計算 電荷移動 金属結合と共有結合とイオン結合 遷移金属元素と希土類元素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、精度が高く最も信頼出来る第一原理電子構造計算法として知られている FLAPW 法の特長を活かして FLAPW-Fourier 法を開発し、金属間化合物の 1 原子あたりの遍歴電子数  $e/a$  など相安定機構の鍵を握るパラメータの精度高い導出法を論じてきた。一方、合金や化合物の相安定化機構は金属結合、共有結合、そしてイオン結合の 3 者の結合形態の相対比を使ってこれまでしばしば議論されてきた。この議論では構成元素の電気陰性度の平均値を共有結合度、差の絶対値をイオン結合度に比例するとして扱ってきた。 $e/a$  を変数とした相安定化機構は金属結合を前面に出した議論であり、共有結合性、イオン結合性がそのままでは論じられない。研究代表者は、実空間で求められる電荷密度分布を基に構成元素の原子価を評価することで、逆格子空間で展開される FLAPW-Fourier 法を補完することで、 $e/a$  で展開される相安定化機構の概念を共有結合、イオン結合の発達した系に展開することを提案した。

### 2. 研究の目的

研究代表者らは、第一原理バンド計算 FLAPW 法を活かした FLAPW-Fourier 理論を發展させ、種々の金属結合、共有結合、イオン結合を持つ元素と化合物を広く解析することで、1 原子あたりの遍歴電子数  $e/a$  を正確に求める手法を確立してきた。この理論はフェルミ球とブリルアンゾーンの相互作用を基軸とした逆格子空間の産物であり、単位胞内で構成元素周辺の電子分布を平均化し一様な電荷分布を持つとして扱う。我々は、電子濃度パラメータとして原子価に注目した。原子価は化合物の構成元素間の電荷分布で決まり、構成元素毎に異なる値を持つ。本研究は、逆格子空間で定義する  $e/a$  と実空間の電荷密度分布から求まる原子価を比較検討し、共有結合性及びイオン結合性が発達した系での金属電子論を展開した。

### 3. 研究の方法

FLAPW-Fourier 理論に基づいた計算は市販されている WIEN2k と呼ばれる第一原理電子構造計算プログラムパッケージを使って、還元ゾーン形式の電子の分散、状態密度などの基本データを求め、そのデータを我々が独自に開発してきた FLAPW-Fourier 理論プログラムパッケージに入力することで拡張ゾーン形式の分散関係や価電子帯電子の干渉効果を抽出した。原子価については、WIEN2k のサブルーチンにある Electron Density を使って各結晶の  $y=z$  面上にある原子群の電荷密度分布を計算した。Wigner-Seitz cell を原子球と中間領域に分けてそれぞれの領域内の電荷量を計算した。構成元素の原子価は Wigner-Seitz cell 内の総電荷量として定義した。

### 4. 研究成果

初年度の平成29年(2017)には代表的な元素と金属間化合物を選び、電荷密度分布計算の手法を確立することに最大限の努力を払い、それに成功した。そして、結合形態が大きく異なる Na (cI2), Si (cF8), Fe (cI2) を選択して、それぞれの Wigner-Seitz cell あたりの総電荷量を計算することが出来た。本研究では、この値を原子価と定義した。化合物では、構成元素間の電荷移動が顕著な化合物として Zintl 化合物として知られる NaTl (cF16) と AlFe (cP2) を選び、 $e/a$  と構成元素の原子価を決定した。NaTl では、 $e/a=2.0$ , Na の原子価 0.85, Tl の原子価 3.15 を得ることでより electropositive な Na からより electronegative な Tl に 0.15 個の電子が電荷移動していると結論し、それぞれの原子価である 0.85 と 3.15 の相加平均が  $e/a$  に等しくなることを指摘した。一方で、AlFe (cP2) では Fe, Al の価数はそれぞれ 8.2 と 2.8 となり、電荷移動が 0.2 であると結論した。一方、この化合物の  $e/a=1.9$  が価数と大きく異なるのは局在性の高い Fe-3d 電子が  $e/a$  の評価には含まれないことから生ずることを明らかにした。以上の成果は平成30(2018)年3月20日に日本金属学会にて公表した。

平成30年度(2018)から平成31年度(2019)にかけては、電荷移動が顕著な系を含み、多彩な結合形態を内包していると期待される空間群  $Pa\bar{3}$  の  $As_2Si$ ,  $P_2Si$ ,  $MgTe_2$ ,  $MgO_2$  さらに  $MX_2$  ( $M=Fe, Ru, Os$ ,  $X=S, Se, Te$ ) で表わされる 8 個の化合物を含む合計 14 個の化合物群について系統的な研究を実施した。その成果は T.Homma, U.Mizutani, H.Sato, "The Hume-Rothery electron concentration rule studied through interference phenomena in a series of cP12 compounds with either a true gap or pseudogap across the Fermi level", Phil.Mag. 100 (2020) 426-455 及び本間智之、水谷宇一郎、佐藤洋一、"フェルミ準位にギャップを有する cP12 化合物のヒュームロザリー電子濃度則", 日本金属学会、2020年3月にて公表した。

以下に本研究で得られた主な成果を示す。

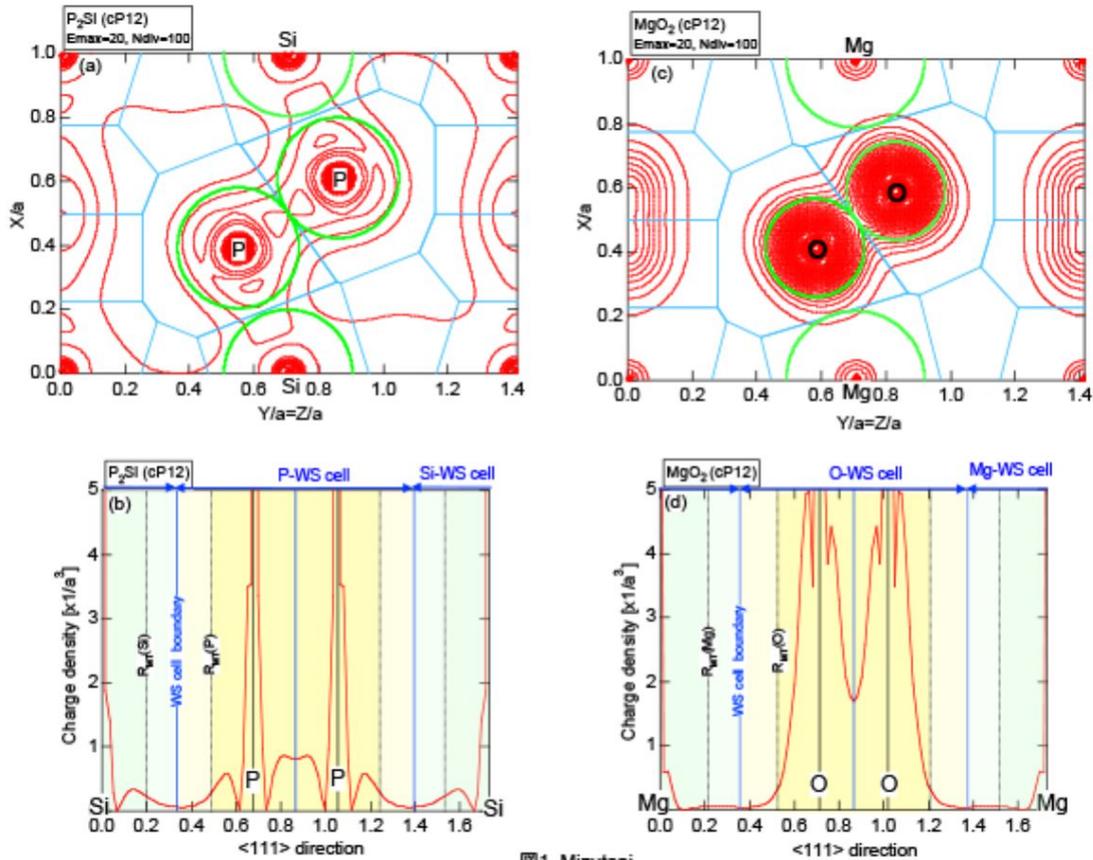


図1. Mizutani

図1はcP12化合物群の中で最も遍歴的(Nearly Free Electron-like)な $P_2Si$ と最も強束縛的 (Tight-Binding-like)な $MgO_2$ に対する立方晶の(110)面上及び<111>線上における電荷分布図を示す。(a), (c)において空色の多角形、緑色の円はそれぞれのWigner-Seitz cellと原子球の断面を示す。赤線は等電荷密度線である。 $P_2Si$ では、電子は原子球を越えて中間領域に大きな存在確率を持つ(図1(b))。周期律表でSi, Pは隣り合う元素であり、電荷移動はほとんど無視でき、その原子価はそれぞれ+4, +5であることを確かめた。これより、 $P_2Si$ は典型的な金属結合の化合物であると結論した。一方、 $MgO_2$ では中間領域に電子はほとんど存在しない(図1(d))。それぞれのWigner-Seitz cell内の電荷量を求めた結果、Mg上には+1, O上には6.5個の電子が存在した。Mg, Oはそれぞれ元素として+2, +6の原子価を持つので、相対的にMgは-1価、Oは+0.5価になっていると結論した。これより電気陰性度の小さいMgから電気陰性度の大きいOに+1個の電子が電荷移動を起こしていることになり、 $MgO_2$ は典型的イオン結晶であると結論した。

図2はcP12化合物群に対してFLAPW-Fourier解析により得られた単位胞あたりの遍歴電子数 $e/uc$ （1原子あたりの遍歴電子数 $e/a$ と単位胞内原子数 $N$ の積）とフェルミ準位に生成しているエネルギーギャップを支える干渉効果に預かる逆格子ベクトル $|G|^2$ との関係を示す。この図には面心立方格子化合物群(cF8, cF12, cF16)、単位胞に52個の原子を含むガンマ相化合物群(cI52, cP52)、さらに単位胞に32個の原子を含むskutterudite化合物群(cI32)の結果を重ねて示す。干渉効果でフェルミ準位にギャップを生成する条件はフェルミ球の直径の二乗 $(2k_F)^2$ と干渉効果に預かる逆格子ベクトル $|G|^2$ が等しくなることより $(2k_F)^2 = |G|^2$ で与えられる。これを単位胞当たりの遍歴電子数 $e/uc$ で表せば、 $e/uc = (e/a) \cdot N = \frac{\pi}{3} \left[ |G|^2 \right]^{3/2}$ となる。図2で赤線はこの干渉条件を表す。これらの化合物群では共有結合性とイオン結合性が発達した系が沢山含まれるが、それらを統一してギャップ生成機構が干渉効果で論じられることを証明している。

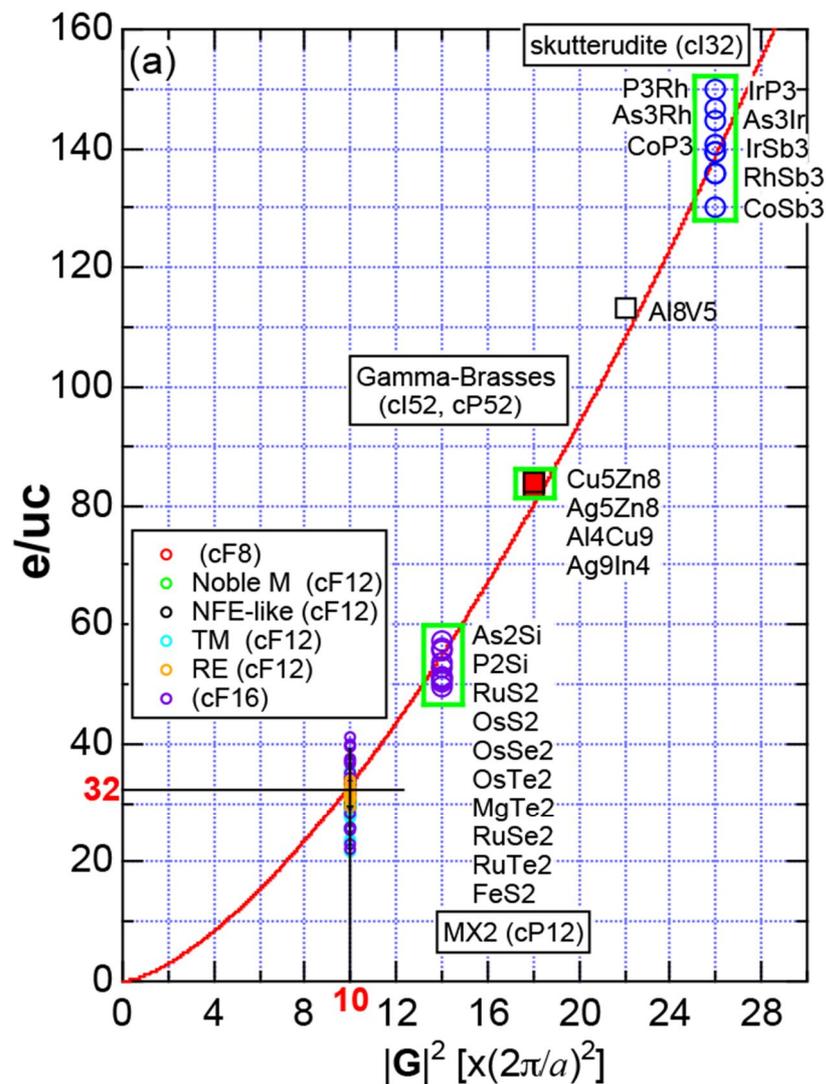


図2. Mizutani

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 U.Mizutani and H.Sato	4. 巻 1
2. 論文標題 Role of electron concentration parameter $e/a$ in energy-gap formation mechanism through interference phenomenon	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Iowa State University Digital Repository	6. 最初と最後の頁 1-3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 U.Mizutani and H.Sato	4. 巻 98
2. 論文標題 Energy gap formation mechanism through the interference phenomena of electrons in face-centered cubic elements and compounds with the emphasis on half-Heusler and Heusler compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 1307-1336
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14786435.2018.1428772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T.Homma, U.Mizutani and H.Sato	4. 巻 100
2. 論文標題 The Hume-Rothery electron concentration rule studied through interference phenomena in a series of $cP12$ compounds with either a true gap or pseudogap across the Fermi level	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 426-455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14786435.2019.1690713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 水谷宇一郎、佐藤洋一
2. 発表標題 FLAPW-Fourier理論で解析する電子波の干渉によるギャップ生成機構 --- $cF8$ , $cF12$ 及び $cF16$ 化合物群---
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会東京電機大学東京千住キャンパス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間智之、水谷宇一郎、佐藤洋一
2. 発表標題 FLAPW-Fourier法を用いたcP12構造の電子構造と熱電特性
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会東京電機大学東京千住キャンパス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水谷宇一郎、佐藤洋一、北原功一、木村薫
2. 発表標題 元素単体と化合物の構成元素毎の価数および1原子あたりの遍歴電子数 $e/a$ の決定
3. 学会等名 日本金属学会2018年春季(第162回)講演大会、千葉工業大学
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本間智之、水谷宇一郎、佐藤洋一、竹内恒博
2. 発表標題 フェルミ準位にギャップを有するcP12化合物のヒュームロザリー電子濃度則
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季(166回)講演大会東京工業大学大岡山キャンパス
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----