

平成 29 年 6 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：2014～2016

課題番号：26420668

研究課題名(和文) 結合形態を越えて成り立つヒューム・ロザリー型相安定化機構の研究

研究課題名(英文) Studies of the Hume-Rothery-type phase stabilization mechanism working beyond bonding types

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：遍歴電子の干渉効果を抽出することで、イオン結合性、共有結合性そして金属結合性の割合が千差万別の化合物群に共通に、結合形態を越えてヒューム・ロザリー型相安定化機構が成り立つことを実証した。そして、周期律表の54個の元素について、1原子あたりの平均の遍歴電子数 e/a の決定し、材料設計パラメータに関するデータを提供した。この成果は「ヒューム・ロザリー電子濃度則の物理学」(内田老鶴圃：2015)及びその英語版として"The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule"をスイスの出版社MDPIから出版した。

研究成果の概要(英文)：By extracting the interference phenomenon of itinerant electrons with set of lattice planes, we could demonstrate the validity of the Hume-Rothery-type phase stabilization mechanism, regardless of the degree of metallic, covalent and ionic bonding types involved. We have also succeeded in reliably determining the number of itinerant electrons per atom, e/a , for 54 elements in the periodic table. It covers 3d-, 4d- and 5d-transition metal elements. The results have been reported as a book entitled "The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule" in Japanese (Uchida Rokakuho, Japan, 2015) and also as the review article in English ("Crystals", 7, 1-112, doi:10.3390/cryst7010009).

研究分野：金属電子論

キーワード：金属電子論 干渉効果 ヒューム・ロザリー電子濃度則 擬ギャップ形成機構 結合形態 軌道混成効果

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは精度が最も高いと言われる第一原理電子構造計算プログラムパッケージ FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave の頭文字をとった) 法の特長を活かして、FLAPW-Fourier 法を開発して、多くの元素のみならず、巨大単位胞を持つガンマ相金属間化合物、さらには単位胞に 140~180 個の原子を含む 1/1-1/1-1/1 近似結晶に始まり、600 個以上の元素を含む 2/1-2/1-2/1 近似結晶に至るまで、有効な Fermi 直径 $2k_F$ と 1 原子あたりの遍歴電子数 e/a 、さらに遍歴電子と干渉効果を引き起こす結晶面群を抽出することでフェルミ準位に生成するギャップの成因を明らかにする手法を確立してきた。

準結晶や近似結晶などの複雑金属間化合物では、これまでヒューム・ロザリー電子濃度則が経験的に成り立つと言われてきたが、この命題の背後にある物理を遍歴電子と格子面群の干渉効果を究明することにより、遷移金属元素を含む系にすら成り立つヒューム・ロザリー電子濃度則の本質を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

材料の結合形態には、金属、共有そしてイオン結合があり、そのうち、どれを最も強く反映した形態を持つかでその材料の個性が決まる。我々は、これまで見過ごされてきたイオン結合性及び共有結合性が顕著な金属間化合物群に対象を広げて、FLAPW-Fourier 法を最大限に活用して、ヒューム・ロザリー型相安定化機構の普遍性を明らかにすることを本研究の目的とした。

この目的を達成するために重要な点について触れておく。従来、上述の 3 つの結合形態を定量評価するパラメータとして周期律表元素に対する Allen の電気陰性度がしばしば使われてきた。しかし、これは自由原子の

原子スペクトルから求めた値であり、固体に適用出来るかどうか不明であった。本研究では、元素固体の価電子帯の s-, p-部分状態密度の重心エネルギーの差が気体に対する Allen の電気陰性度と比例関係にあることを発見することで、Allen の電気陰性度を固体に応用出来る道を拓き、本研究を可能にした。

3. 研究の方法

FLAPW 電子構造計算には、市販の WIEN2k-FLAPW パッケージを用いた。このプログラムパッケージを特定な化合物や元素について走らせると case.output1 ファイルを生成する。FLAPW 法では、Brillouin zone 内の各 k 点においてエネルギー固有値 E での muffin-tin 球の外側の波動関数は逆格子ベクトル G を変数に平面波に展開されている。case.output1 ファイルは各エネルギー固有値において k 点での平面波成分すなわちフーリエ係数を $k+G$ の関数でリストしている。その中で最大のフーリエ係数の 2 乗値 $\sum |C_{k+G}|^2$ を持つ電子状態 $[2|k+G|]^2$ を拾い出して固有値 E の関数でプロットする。これは muffin-tin 球の外側の遍歴電子の分散関係を与える。我々は、これを Hume-Rothery plot と呼んでいる。実際、フェルミ準位における $[2|k+G|]^2$ 値はフェルミ波数の 2 乗 $(2k_F)^2$ を与える。そして、Hume-Rothery 則の鍵を握る 1 原子あたりの遍歴電子数 e/a は $(2k_F)^2$ より容易に求まる。

また、逆格子ベクトルの 2 乗 $|G|^2$ で指定される Brillouin zone の対称点において、フーリエ係数の 2 乗 $\sum |C_{k+G}|^2$ のエネルギー依存性をプロットすることで、フェルミ準位を支配する $|G|^2$ で指定された平面波成分を抽出することが出来る。これは FLAPW-Fourier スペクトルと呼んでいる。このスペクトルより、干渉に預かる格子面

群すなわち critical な $|G|^2$ を得ることが出来る。 $(2k_F)^2$ と critical な $|G|^2$ を比較することで干渉効果が擬ギャップ生成に有効かどうか判定出来るのである。

4. 研究成果

金属結合、共有結合そしてイオン結合をそれぞれ定量化して評価する手法を開発して結合形態を越えてヒューム・ロザリー型相安定化機構が成り立つかどうかを P-基化合物群を使って評価した。具体的には、Allen の電気陰性度を使って van Arkel-Ketelaar 三角図に各化合物の結合形態を位置づけた。さらに、構成元素の s-及び p-部分状態密度において占有状態の重心エネルギーを求め、Allen の電気陰性度の背後にある物理を明らかにした。この手法を P と周期律表の周期 3 及び周期 4 に属する元素との 2 元化合物に適用し、それぞれの系に存在する化合物群に対して FLAPW-Fourier 解析を実施した。P 単体は共有結合度(covalency)70%と求めた。第 15 族の P にそれより離れた族に属する元素と化合物を作る程、イオン結合度(ionicity)が増大することそしてアルカリ金属と P の化合物ではイオン結合度が 64%に達することを明らかにした。FLAPW-Fourier 解析を行なった結果、イオン結合度が 50%以下では FLAPW-Fourier 法が精度高く実行できて、 $(2k_F)^2$ と critical な $|G|^2$ を容易に決定出来ることを明らかにした。しかし、これを越えるとその決定精度が低下することを見出した。また、周期律表の 3d, 4d, 5d 遷移金属を含む 52 個に達する元素の e/a を精度高く決定した。

さらに、2015 年には「ヒューム・ロザリー電子濃度則の物理学」と題する本を内田老鶴園より出版し、本研究の成果を公表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

[1] U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai, Y.Nishino and E.S.Zijlstra, "Electrons per atom ratio determination and Hume-Rothery electron concentration rule for P-based polar compounds studied by FLAPW-Fourier calculations", Inorg.Chem. (2015) **54**, 930-946.

[2] U.Mizutani and H.Sato, "Determination of electrons per atom ratio for transition metal compounds studied by FLAPW-Fourier calculations", Phil.Mag. (2016) **96**, 3075-3096.

[3] U.Mizutani and H.Sato, "The physics of the Hume-Rothery electron concentration rule", Crystals, (2017) **7**, 1-112.

〔学会発表〕(計 2 件)

[1] 水谷宇一郎、佐藤洋一、小川恵一、"ブリランゾーンと結晶構造の安定化、"2017 年日本金属学会春季(第 160 回)講演大会(首都大学東京南大沢キャンパス)(2017 年 3 月 15 日)

[2] 佐藤洋一、水谷宇一郎、"幅 500meV 程度で深い擬ギャップを持つ熱電材料候補化合物の探索研究-面心立方化合物群-" 2017 年日本金属学会春季(第 160 回)講演大会(首都大学東京南大沢キャンパス)(2017 年 3 月 17 日)

〔図書〕(計 1 件)

[1] 水谷宇一郎、佐藤洋一、"ヒューム・ロザリー電子濃度則の物理学", 内田老鶴園、(2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sky.sannet.ne.jp/uichiro/>

6. 研究組織

(1)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・その他
部局等・研究員

研究者番号：00072679

(2)連携研究者

佐藤 洋一 (SATO, Hirokazu)

愛知教育大学・教育学部・名誉教授

研究者番号：20024094

犬飼 学 (INUKAI, Manabu)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・産学官
連携研究員

研究者番号：50437050