

まえがき

ヒューム・ロザリー電子濃度則は、1925年に発表された Hume-Rothery の論文に遡る。ベータ相と呼ばれる CuZn , Cu_3Al , Cu_5Sn の三つの化合物が共通に体心立方格子を組み、しかも平均の価電子数が $\frac{3}{2}$ と共通であることの指摘である。さらに1929年、ガンマ相として知られる Cu_5Zn_8 と Al_4Cu_9 が単位胞に52個の原子を含む立方晶で、組成比が異なるにもかかわらず、平均の価電子数が共に $\frac{21}{13}$ となることを Westgren and Phragmén が報告した。Mott and Jones (1936) によれば、相毎に固有な平均の価電子数が現れるのは、フェルミ球がそれぞれの相に固有なブリルアン・ゾーンに内接する電子濃度を反映していることになる。ヒューム・ロザリー電子濃度則に対して自由電子模型に基づいた極めて簡単で説得力のある理論の提唱であった。その後、平均の価電子数は1原子あたりの自由電子数と認識されるようになり e/a と記されるようになった。

しかし、貴金属やその合金の電子構造の理解が進むにつれて、Mott and Jones の自由電子模型に基づく理論がそのまま適用できるほど、この経験則が単純ではないことが判明していった。例えば1977年、Pearson らは V_5Al_8 化合物が Cu_5Zn_8 と全く同じ構造を持つことを発見するが、V の価数が不明なためこの化合物にも $e/a = 21/13$ 則が適用可能かどうかに関して納得のいく説明はできなかった。遷移金属元素の価数に関しては1936年の Pauling 説と1949年の Raynor 説が登場するが、いずれも説得力に欠ける仮説であったため、遷移金属元素を含む系のヒューム・ロザリー電子濃度則には手が届かない時代が続いたのである。

1984年、Al-Mn系で準結晶が発見された。そして、1990年には Tsai et al. により Al-Cu-TM (TM=Fe, Ru, Os) および Al-Pd-TM (TM=Mn, Tc, Re) 系で熱的に安定な準結晶が次々に発見された。この研究で、彼らは遷移金属元素 TM に対して Raynor が提唱した負の e/a を仮定して、彼らが発見した準結晶群がヒューム・ロザリー電子濃度則に従っていると主張した。しかし、Raynor の負の e/a 説は理

論的な正当性に欠ける Pauling(1936)理論によっており、理論的には全く信頼できないものであった。にもかかわらず、その後、遷移金属元素に対して負の e/a を使う実験研究者が後を絶たず、さらにそれを証明しようとする理論の論文すらも現れる混乱の時代が続いた。

この e/a 問題とは別の大きな発展があった。1989年、Fujiwaraにより Al-Mn 系の近似結晶に対して LMTO-ASA バンド計算が行われ、フェルミ準位に深い擬ギャップが生成していることが示された。1990年初めから2000年前半にかけて、巨大単位胞を持つ系にも有利な LMTO を使った第一原理電子構造計算が遷移金属を含む多くの近似結晶に対して行われ、フェルミ準位に擬ギャップが生成していることがほとんど例外なく確かめられた。そして、この擬ギャップの生成こそが複雑構造化合物の安定化機構であるとの見解が多くの研究者によって共有されるようになっていった。ところが、遷移金属元素の e/a 問題が未解決にもかかわらず、Tsai et al. によるヒューム・ロザリー電子濃度則の成功を盾にフェルミ準位における擬ギャップの存在の確認だけで e/a に依存した相安定化機構(これをヒューム・ロザリー型相安定化機構と呼ぶ)が働いていると結論する研究者が大半を占める時代が続いた。要するに、自由電子模型から外れた系に対して Mott and Jones を越える理論が登場することはなかった。

筆者らはヒューム・ロザリー型相安定化機構の解明は遍歴電子の干渉効果を調べることで初めて可能になるとの信念を貫き、2005年以降 FLAPW-Fourier 法を開発し特に遷移金属を含む系での干渉効果の解明に全力を注いできた。それは異種原子間の軌道混成効果で生まれる擬ギャップ生成機構が存在する中での干渉効果の抽出であった。我々は、ファンアーケル-ケテラー三角図上で共有結合度70%のP、イオン結合度60%に達するPとアルカリ金属の化合物を含む広範囲の結合形態を持つ系を系統的に調べることでヒューム・ロザリー型相安定化機構が広い結合形態にわたって成り立っていることを明らかにした。また、周期律表の3d-, 4d-, 5d-遷移金属元素を含む50を越える元素についてその e/a を信頼度高くそして相互矛盾のない形で求めることができた。本書は水谷・佐藤が中心となって2005年以降進めてきた「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」に関する成果をまとめたものである。これは Mott and Jones の自由電子模型を越えた初めての統一的な理論体系の確立であると信じている。

FLAPW-Fourier 法の立ち上げは筆者と共同執筆者の佐藤洋一博士(愛知教育大

学名誉教授)で始まった。佐藤博士とは2000年頃からLMTO法で計算した近似結晶の擬ギャップ構造に関する論文を発表してきた。我々は、そこから干渉効果をなんとか引き出そうと試みたがLMTOのフォーマリズムからくる制約で苦戦した。ちょうどその頃、FLAPW法が問題を解決してくれるとの信念に達したのである。そこで、当時からFLAPW法を使って業績を挙げておられた旭良司博士(豊田中央研究所)に相談し、3人での共同研究が始まり、FLAPW-Fourier法の基礎が築かれていった。

筆者が豊田理化学研究所を退職した2009年以降、佐藤洋一博士に犬飼学博士(現名古屋工業大学)とEeuwe Sieds Zijlstra博士(Kassel大学)が加わり4人体制で研究を進め、大きな飛躍を遂げるようになった。犬飼博士は市販のFLAPWプログラムパッケージであるWIEN2kを導入し、そこで生成されるcase.output1ファイルを使ってHume-RotheryプロットとFLAPW-Fourierスペクトルを計算するFortran90プログラムを立ち上げると同時に計算機の管理を主に担当した。Zijlstra博士は単位胞内原子数が100を越える1/1-1/1-1/1近似結晶さらには680個の原子を含む2/1-2/1-2/1近似結晶に対するWIEN2k用の基本ファイルの提供を担当した。

本書ではWIEN2kで計算が可能な完全結晶だけをその対象に選んでいる。化学的および構造的な格子の乱れはブロッホの定理を破綻させ、波数ベクトルはもはやいい量子数ではなくなるため、電子構造は必然的にぼける。貴金属に多価元素を添加して現れるfcc/bcc変態(α/β 変態とも呼ばれる)は固溶体を扱うため、化学的な乱れを取り込む計算が不可欠となる。しかし、それはまだ私達の手が届くところにはない。その意味で、1936年にMott and Jonesが自由電子模型でその核心をつく議論を行ったことは驚嘆に値する。我々が開発したFLAPW-Fourier法の妙味は、異種原子間の軌道混成による擬ギャップ形成が明瞭な系でも巧みに“ほぼ自由な電子(Nearly Free Electron)模型”に落とし込むことで干渉効果が抽出できることにある。その意味で化学的乱れが避けられない固溶体に対する第一原理計算でどのように干渉効果を引き出すかが将来の課題となるであろう。

本書でもう一つの特筆すべき点は、FLAPW-Fourier解析法を使って周期律表の54個の元素に対してその価数(本書では1原子あたりの遍歴電子数 e/a と呼ぶ)を決定したことである。それは表8.6にまとめている。遷移金属元素以外では元素の価数として使われている整数値の正当性を証明した。一方、遷移金属元素に対して

はその e/a を相互矛盾なく決定した。これは世界で初めての統一的な成果と信じている。今後、遷移金属元素を含む化合物系の研究に大いに活用されることを願っている。

本書では、扱った全ての元素および化合物に対して非磁性状態を仮定し交換相関ポテンシャルには GGA-PBE 近似を用いた。希土類元素を含む化合物ではスピン軌道相互作用のため 4f バンドが分裂するが、それを取り込むためには交換相関ポテンシャルに対して LSDA 近似を使わねばならない。希土類元素を含む系では、GGA-PBE 近似の範囲で 4f-band の分裂を無視して計算した Cd_6Yb 近似結晶の結果を紹介するにとどめた。近い将来、希土類元素を含む化合物に対する e/a 問題に関して、我々の研究を引き継いでくれる研究者が現れることを願っている。

この研究を通じて、多くの先生方にお世話になった。竹内恒博教授(豊田工業大学)には節目毎に我々の成果を聞いていただき適切なコメントをいただいた。また、小川恵一博士(横浜市立大学名誉教授)には最大のフーリエ係数を拾って遍歴電子の分散関係を作成するいわゆる Hume-Rothery プロットが何故拡張ゾーン形式の分散関係、すなわち、エネルギーの一価関数となるか、さらに、その傾きから遍歴電子の有効質量が導けるかという問題提起をいただき FLAPW-Fourier 法の背後にある物理を深化させることができた。また、長谷川正教授(名古屋大学)と白子雄一助教(名古屋大学)にはファンアーケル-ケテラー三角図に関して貴重な資料の提供と有益な議論をいただいた。さらに、藤久裕司博士(産業技術総合研究所物質計測標準研究部門精密結晶構造解析グループ)には 80 GPa 以上の高圧で金属になる臭素に関して放射光を用いた構造解析データを快くご提供いただいた。海外では、Esther Belin-Ferré 博士(Orange, France)と Jean-Marie Dubois 博士(Institut Jean Lamour, Nancy, France)と準結晶・近似結晶の電子構造に関して貴重で有益な議論をすることができた。また、T. B. Massalski 博士(Pittsburgh, U.S.A.)からは、ヒューム・ロザリー電子濃度則に関する研究の魅力とその奥行きを学んだ。特に、Hume-Rothery, Raynor, Mott と議論した思い出話しはその場にタイムスリップしたような体験とこの経験則の背後にある物理を解明したいという強いインセンティブを著者に与えてくれた。この場を借りてこれらの先生方に心より感謝の意を捧げたい。また、内田老鶴圃の内田学社長には長年にわたり本書の完成に向けて常に励まし続けていただきました。また、スタッフの笠井千代樹氏には編集作業において大変お世話になりました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

2005年ごろから本格的にスタートした本研究はこの10年余にわたって途切れることなく科学研究費の支援をいただきながら実施できた。そのおかげで、国の内外での学会活動を活発に行い、そしてWIEN2kを走らせるための計算機および周辺機器を充実することで研究を効率よく実施できた。2005～2007年には基盤研究(C)「単位胞に52個の原子を含む複雑構造物質ガンマ相合金の相安定化機構の解明」(課題番号17560583)、2008～2010年には基盤研究(C)「冶金学におけるヒューム・ロザリー電子濃度則の普遍性とその限界に関するミクロな検証」(課題番号20560620)、2011～2013年には基盤研究(C)「種々の単位胞サイズを持つ金属間化合物のヒューム・ロザリー型相安定化機構の研究」(課題番号23560793)、2014～2016年には基盤研究(C)「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」(課題番号26420668)である。この場を借りて厚くお礼を申し上げたい。

2015年7月

水谷宇一郎