周期律表の代表的な元素と NaTl 及び AlFe 金属間化合物における価数と遍歴電子濃度 e/a のセルフ・コンシステントな決定

[1]水谷宇一郎　[2]佐藤洋一

[1] 名古屋産業科学研究所

[2] 愛知教育大学名誉教授

Abstract

The electronic structure of crystals has been often discussed in terms of the two different electron concentration parameters: one the number of itinerant valence electrons per atom, **e/a**, and the other the **valence** of the constituent elements. The former refers to the number of electrons accommodated in the effective Fermi sphere in the reciprocal space, while the latter static charges around the constituent elements in the real space. In the present paper, we have determined both quantities in a self-consistent manner for five elements Na, Si, V, Fe and Cu and two intermetallic compounds NaTl and AlFe in the context of WIEN2k-FLAPW first-principles band calculations. The value of **e/a** is equal to an average of **valences** of two constituent elements Na and Tl in the polar compound NaTl, where charge transfer from Na to Tl is significant. In transition metal-bearing systems like V, Fe and AlFe, the value of **e/a** has to be deduced by applying the center-of-gravity method to allow us to define the effective Fermi sphere. Here both **e/a** and **valence** no longer coincide with each other because the former counts only itinerant electrons while the latter includes both itinerant and more localized d-states as its definition. We also revealed that the elimination of wave functions with $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ <0.2 to achieve the $(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$ by applying the center-of-gravity method gives rise to a substantial reduction in charges inside atomic spheres while leaving those in the interstitial region essentially unchanged.

1.はしがき

「価数(valence)」と「一原子あたりの価電子数(number of valence electrons per atom)」はよく似た言葉として古くから使われてきた．そもそも英語でvalenceは"the degree of combining power of an element"とあり、元素や化合物のように固体を形成する際に、注目する原子の隣接原子との結合力の程度を表す量として化学の分野でよりよく使われてきた．後者は著者が知る限り、Hume-Rothery (1926) [1]により初めて使われた．彼は、組成比の異なるCuZn, [(1+1)/2=3/2], Cu_3Al [(3x1+3)/4=3/2], Cu_5Sn [(5x1+4)/6=3/2]が、いずれも"3 valency electrons to 2 atoms"を満たし、この3/2というマジック数が共通にbcc構造をとることと結びつけた．

1926年と言えば、量子力学が正に誕生しつつある時代であり、Hume-Rotheryがこれを活用するにはまだ時期尚早であった．しかし、彼はこれらの合金が電気をよく通し金属としての性質を失っていないことからco-valencyではなくてelectro-valencyと呼び、金属間化合物(intermetallic compounds)という認識を持っていたことは注目すべきである．実際には実空間で構成元素の価数をイメージして3/2 valency electrons per atomという言葉を導入したと思われる．

1936年、Mott and Jones [2]は周期空格子モデル(periodic empty-lattice model)を使って逆格子空間で定義されるフェルミ球とBrillouin zoneを考察し、これらの合金は1原子当たり「3/2個の自由電子」を持つことで安定化するとした．ここで初めて、実空間での「価数」の概念が逆格子空間での電子濃度にその本質があることが指摘されたのである．このような歴史的プロセスを経て、このパラメータは**e/a**と表記されるようになり、Hume-Rothery電子濃度則が確立していった．最近、Mizutani and Sato [3-11]によりHume-Rothery電子濃度則は第一原理電子構造計算法の一つであるFLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane)法で解析され、「価数」あるいは「価電子数」と区別して、**e/a**は「1原子あたりの遍歴電子数」と呼ばれるようになった．

実空間で構成元素毎に指定される価数と逆格子空間でフェルミ面を構築して求める1原子あたりの遍歴電子数を同時に評価することが材料科学では重要である．後者は遍歴電子が格子面群と干渉効果を起こして電子構造にvan Hove異常を引き起こしそれがフェルミ準位にて起きる場合に、真のギャップあるいは擬ギャップを形成して系を安定化させるので極めて重要である．一方、電気陰性度が異なる構成元素間では電荷移動が生じイオン結合性が発達する．このようなヘテロな電子分布では実空間での価数の評価が必須となる．

価数は各Wigner-Seitz cellの中心から決められたある領域内の静的な電荷量として定義される．電荷量は隣接し合う原子間の境界が決まることで具体的な計算が可能となる [12]. 本研究では、単位胞を等体積のWigner-Seitz cellに分割し、その中に含まれる電荷量としてその元素の価数を定義することにした．周期律表元素に関する限り、価数はそのWigner-Seitz cellに収容される価電子の全電荷量となる．従って、それは**VEC** (number of valence electrons per atom)と呼ばれる価電子帯に含まれる1原子あたりの電子数と一致する．化合物の場合には、異種原子間に電荷移動が起きる結果、それを構成する原子の価数はその化合物に固有に決まるはずである．

固体の結合形態は金属結合度X、共有結合度Y、イオン結合度Z (X+Y+Z=100 %)を評価してvan Arkel-Ketelaar正三角図の中に位置づけることでその特長が評価出来る [5, 6, 8, 11]．自由電子近似がよく成り立つ系はX=100%である頂点Mの近傍に分布する．しかし、共有結合性に加えてイオン結合性が発達した系では、電荷移動が生じ異なるWigner-Seitz cell間で電荷分布は均一ではなくなり、しかも方位依存性が出現する．遷移金属元素(TM), 希土類元素(RE)あるいはその化合物ではsp-的な遍歴電子と局在性が高い、いわゆる、TB-like (Tight-Binding)なd-あるいはf-電子が価電子帯に共存する．

価電子帯にNFE-like (Nearly Free Electron)とTB-likeな電子が共存する系では、電子濃度**e/a**を求めるために、NFE-likeな電子だけを抽出する方法を開発しなくてはならない．節2.3で述べるように、我々が開発したFLAPW-Fourier理論はこれを可能にした．この手法でこれまで周期律表の54個の元素に対する**e/a**の値を決定してきた [3-11]．フェルミ球の大きさから求まる**e/a**は単位胞内で電荷が一様とした場合の電子濃度である．従って、各化合物の構成元素の価数(valence)と合わせて評価し、両者の整合性を議論することが大切であると考えている．

本研究ではWIEN2k-FLAPW第一原理電子構造計算プログラムパッケージを使って、逆格子空間で有効なフェルミ球から遍歴電子濃度**e/a**、そして実空間においては、電荷密度分布を評価し各構成元素の価数(valence)を求め両者の相関を明らかにすることを目的とした．この目的のため、5つの元素とZintl相として知られている NaTl (cF16) 化合物及びAlFe (cP2)化合物を選んだ [4, 6, 8]．いずれの化合物においても、異種原子間に強い電荷移動が起きるので、構成元素の価数と**e/a**の関係を比較検討した．

2.　電荷密度分布のマッピングとHume-Rotheryプロット

2.1 WIEN2k-FLAPWを使った電子構造及び電荷密度分布計算

Wien工科大学のBlahaらにより開発された第一原理電子構造計算FLAPW法(Full-potential Linearized Augmented Plane Waveの略)はWIEN2kプログラムパッケージと呼ばれ、市販されている [13]．密度汎関数理論(DFT)に局所軌道(Local Orbital)法を取り込むことで巨大単位胞を持つ結晶まで計算が可能でかつ精度が高い．原子番号の大きな元素に対して不可欠な相対論効果が取り込まれている．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．SCF(Self-Consistent Field) サイクルは全エネルギーが0.0001Ryd以下に収束するまで続けた．カットオフパラメータ $R_{MT}K_{\max}$ は7.0に固定した．ここに R_{MT} は単位胞において最小の原子球半径であり、$K_{\max}$ は $\mathbf{K}=\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p$ を満たす最大値である．ここに $\mathbf{k}_i$ は第1-Brillouin zoneを分割して得られる $N_{\mathbf{k}}$ 個のセルを指定する波数ベクトルであり、$\mathbf{G}_p$ は与えられた系に固有な逆格子ベクトルである．

このプログラムパッケージは電子状態密度や電子の分散関係のようないわゆる電子構造が計算出来るのみならず、実空間での電荷密度分布のマッピングを行える．本研究で扱った元素及び化合物の構造の情報はPearson's Handbookから引用した [14]．Fe及びAlFe化合物では非磁性状態を扱った．

2.2 電荷密度のマッピング

FLAPW法では、波動関数はその中間領域では平面波展開、原子球内では動径波動関数と球面調和関数の積の線形結合で与えられる．価電子帯の底直下のエネルギー域で起きることがある中途半端な閉殻軌道と価電子状態を首尾一貫して扱うため、全波動関数にはいわゆる局所軌道(local orbitals or LO) [15]を加える:

$$y^j(\mathbf{r},\mathbf{k}_i)=\sum_p C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p} f_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}(\mathbf{r})+f_{LO}(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

ここに、$y^j(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i)$は結晶全体に広がるFLAPW波動関数であり、係数$C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}$はRayleigh-Ritz変分原理で決められる．式(1)の右辺に含まれる波動関数$f_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}(\mathbf{r})$はLAPW基底関数を使うことで以下のように与えられる:

$$\phi_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{ i\left(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\right) \cdot \mathbf{r} \right\} & (\mathbf{r} \in \text{interstitial}) \quad (2-a) \\ \sum_{\mathbf{R}_n \in UC} \exp\left\{ i\left(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\right) \cdot \mathbf{R}_n \right\} & \\ \times \sum_{\ell m} \left[A^n_{\ell m, \mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p} u^n_\ell(E_\ell, \mathbf{r}_n) + B^n_{\ell m, \mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p} \dot{u}^n_\ell(E_\ell, \mathbf{r}_n) \right] Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_n) & \left(r_n \le R^n_{MT}\right) \quad (2-b) \end{cases}$$

ここに、Vは単位胞の体積であり、$\mathbf{r}_n=\mathbf{r}-\mathbf{R}_n$は位置$\mathbf{R}_n$に置かれたn-番目の原子球の中心から測った電子の位置ベクトルである．また、係数$A^n_{\ell m, \mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}$と$B^n_{\ell m, \mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}$は中間領域の式(2-a)と原子球内の式(2-b)に含まれる値及びその傾きが境界で等しくなるように決められる．動径波動関数$u^n_\ell(\mathbf{r}_n)$はエネルギーe_ℓにおいてn-番目の原子球内の軌道量子数ℓ成分であり、$\dot{u}^n_\ell(\mathbf{r}_n)$ はそのエネルギー微分である．

さらに、局所軌道関数LOは以下のように与えられる．

$$\phi_{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & (r \in \text{interstitial}) \quad (3-a) \\ \sum_{n \in UC} \sum_{\ell m} \left[A^{LO-n}_{\ell m} u^n_\ell(\mathbf{r}_n) + B^{LO-n}_{\ell m} \dot{u}^n_\ell(\mathbf{r}_n) + C^{LO-n}_{\ell m} u^n_{\ell,2}(\mathbf{r}_n) \right] Y_{\ell m}(\mathbf{r}_n) & \left(r_n \le R^n_{MT}\right) \quad (3-b) \end{cases}$$

ここに、$u^n_{2,\ell}(\mathbf{r}_n)$ はエネルギーe_ℓとは異なるエネルギー$e_{2,\ell}(^1\ e_\ell)$における動径波動関数である．

原子球内及び中間領域における電荷密度は式(2-a)と(2-b)を式(1)に代入することで求められる：[1]

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_i \, in \, 1st \, BZ} \sum_{E_j \le E_F} \left| \psi^j(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i) \right|^2 . \tag{4}$$

式(2)及び(3)をきちんと計算すれば、原子球内と中間領域それぞれの電荷量は求まる．しかし、もっと簡便な方法がある．まず、原子球内の電荷はフェルミ準位における部分状態密度の積分値をcase.outputtより読み取るだけで得られる．中間領域の電荷は、式(2-a)を原子球内まで広げて計算した後でWigner-Seitzセル全体の価電子数**VEC**からその寄与を引き算することで求まる．こうして得られる結果は式(2), (3)を直接計算した結果と一致することを確認している．一旦、電荷密度が求まれば、WIEN2kに搭載されているLAPW5プログラムを使うことで、結晶の特定な原子面上のみならず、与えられた方向での電荷密度のライン・プロファイルを求めることが出来る [13].

本研究では、立方晶の元素Na, Si, V, Fe, Cuと化合物としてNaTl (cF16)及びAlFe(cP2)を選んだ．そして、y=z面及び<100>あるいは<111>方向における電荷密度分布図を作成した．各元素及び化合物の構成元素毎の価数(valence)はそれぞれのWigner-Seitz cellに収容される全電荷として定義した．

2.3 Hume-Rotheryプロットにおける重心法

エネルギー範囲が $E^j \le E < E^j + \Delta E$ (ここに ΔE=0.05 eV) おいて第1-BZの既約くさび領域内の全ての波数ベクトル $\mathbf{k}_i$ において最大のフーリエ係数を持つ電子状態 $\left\{2\left|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\right|\right\}^2_{E^j}$ の平均値を以下の式で計算する：

$$\left\langle \left\{2\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}\right|\right\}^2 \right\rangle_E = \frac{\sum_j \sum_{i=1}^{N_{\mathbf{k}}} w_i \left\{2\left|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\right|\right\}^2_{E^j}}{\sum_{i=1}^{N_{\mathbf{k}}} w_i}, \tag{5}$$

---

[1] 式(2-a)及び(2-b)における波動関数 $u^n_\ell(\mathbf{r}_n)$ 及び $\dot{u}^n_\ell(\mathbf{r}_n)$ は、それぞれ 0～8、0～2 の範囲の方位量子数 ℓ をとる．上添字 n は単位胞内の原子の数及び原子種を指定する．

ここに、w_iは注目する電子状態$\left\{2\left|\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p\right|\right\}^2_{E^j}$ の縮退数を表す．式(5)で求まる$\left\langle\left\{2\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}\right|\right\}^2\right\rangle_E$をエネルギー$E$に対してプロットしたグラフは拡張ゾーン形式での電子の分散を与える．これを我々はHume-Rotheryプロットと呼ぶ [3-6]．フェルミ直径の2乗$\left(2k_F\right)^2$はフェルミ準位での$\left\langle\left\{2\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}\right|\right\}^2\right\rangle_E$ を読み取ることで得られる．1原子あたりの遍歴電子の数**e/a**はよく知られた関係式$\mathbf{e/a}=\left[\rho\left\{\left(2k_F\right)^2\right\}^{3/2}\right]/3N$より求まる．電子濃度**e/a**は逆格子空間の物理量であるフェルミ球の直径から求まるので、これは単位胞で平均した電荷量に相当することに注意したい．式(5)で求まる電子の分散関係が価電子帯の底を通りほぼ直線的であれば、**e/a**の値は問題なく求まることになる．

遷移金属元素(TM)やその化合物では価電子帯に遍歴的な電子と局在した電子が共存するため、式(5)で求まる分散は自由電子的な線形性を失う．我々はこの問題を回避するため、重心法(center of gravity method)を開発した．与えられた電子状態$\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p$においてそのフーリエ係数の重みをつけてエネルギー固有値$E^j\left(\mathbf{k}_i\right)$の平均をとることで重心エネルギー$E^{cg}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}$を定義した [3, 6, 8, 11]:

$$E^{cg}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}=\frac{\sum_j E^j\left(\mathbf{k}_i\right)\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2}{\sum_j\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2}, \tag{6}$$

ここに$E^{cg}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}$は変数$i$と$p$のあらゆる可能な組み合わせに対して計算し、対応する電子状態$\left\{2\left|\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p\right|\right\}^2$の関数としてプロットする．

こうして得られる分散は価電子帯内に存在する局在した d-電子状態を排除するので、「ほぼ自由な電子の分散関係」あるいは単に「NFE (L=N)曲線」と呼ばれる．ここで固有値$E^j\left(\mathbf{k}_i\right)$での波動関数のフーリエ係数は$j$行に$\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p$を変数

に並んでいるが、その値の大きい方から$L = N$個を残して残りは無視する．例えば、L=1 は最大のフーリエ係数のみを残すという意味である．L の値は局在した d-状態による Hume-Rothery プロット上での異常がほとんど消えるまで増やされる．重心法を使った場合、1 原子あたりの遍歴電子の数 **e/a** はほぼ線形化した NFE (L=N) 曲線がフェルミ準位を切る位置での切片から再び $\mathbf{e/a} = \left[\rho\left\{(2k_F)^2\right\}^{3/2}\right]/3N$を使って求める．以下の節で述べるように、V (cI2)及びα-Fe (cI2)では、L の値はそれぞれ 2, 20 が選ばれた[6, 8, 11].

次に、各 FLAPW 波動関数をラベル付けしている最大のフーリエ係数 $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ を使って、重心法で得た **e/a** の値が遍歴電子を十分に拾っているかどうか判定する．もし電子が十分に遍歴的であれば、フーリエ係数の値は 1 に近い．一方、もしこの値が、例えば、0.1 以下ならば空間的に局在した電子と判断する．しかし、どの値を境に遍歴的か局在的かを一義的には判定は出来ない．我々はこれまでの経験から $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ >0.2 ならばその電子は遍歴的、以下ならば局在電子とみなすことにしてきた．

与えられた系において最大フーリエ係数でラベル付けした波動関数を降べき順に並べ、その 1 原子あたりの積算数Q_{WS}を$\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ に対してプロットすることが出来る (Fig.3 参照). 重心法で求まる$(\mathbf{e/a})_{NFE}$に一致するQ_{WS}での $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ は、$(\mathbf{e/a})_{NFE}$に含まれる遍歴電子の中でその最小の値を与える．我々は、van Arkel-Ketelaar 三角図上で結合形態の異なる沢山の 2 元化合物に対してこのようなデータを蓄積してきた．その結果、$(\mathbf{e/a})_{NFE}$に含まれる最小の $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ は常に 0.2 以上であることを確かめてきた．こうして価電子帯の電子が遍歴的である判定条件として我々は

$$\left| C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p} \right|^2_{\max} \;\; {}^{3} \; 0.2 \qquad (7)$$

を確立した．なお、遷移金属及びその化合物のように遍歴電子と局在電子が共存する複雑な価電子帯を持つ場合には、遍歴電子のみを抽出する作業は必然的に実空間における電荷密度分布にその特長が反映されるはずである．次節以降でこれらの問題にも注意を払いながら解析を進めることにする．

3. 代表的な元素(Na, Si, V, Fe 及び Cu)における **e/a** と価数の決定

3.1 Na (cI2)

Na (cI2)に対する遍歴電子数 **e/a** はすでに報告している[6, 8]． 式(5)で与えられる $\left\langle \left\{ 2|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \right\}^2 \right\rangle_E$ のエネルギー依存性は Na の場合、価電子帯の底を通る直線によく乗り、**e/a**=1.01 を与える．だから、重心法を適用する必要はない．

Na (cI2)の<100>方向に沿った電荷密度のライン・プロファイルを Fig.1 に示す．

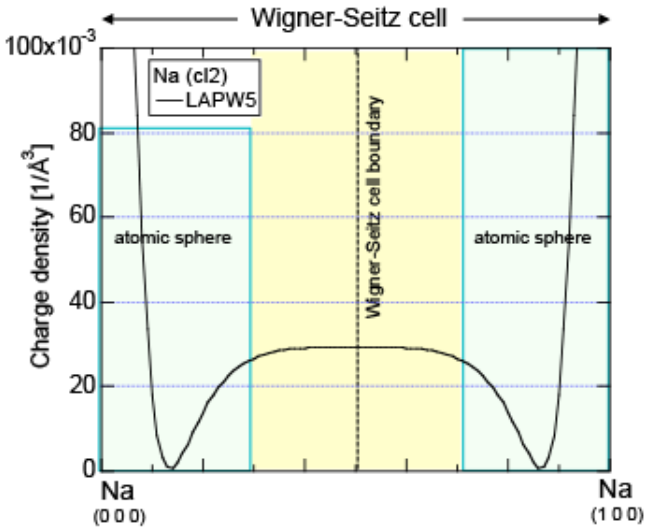

Fig.1. Charge density line-profile along <100> direction for Na (cI2).

黄色の中間領域では電荷はほぼ一様に分布しており、自由電子的な振舞が観測される．薄緑の原子球(AS: atomic sphere)内での 1 原子あたりの全電荷 Q_{AS} はフェルミ準位における積分状態密度の値から 0.2 と求まる．また、Q_{WS} は **VEC** に他ならず 1.0 であるから、中間領域(IR: interstitial region)の 1 原子あたりの電荷

Q_{IR}は 1.0-0.2=0.8 と求まる．これらの値は節 3 の最後に表 1 としてまとめた．[2]

我々は Wigner-Seitz セルの電荷、すなわち原子球内と中間領域の電荷の和を価数(valence)とする．従って、Na (cI2)の価数は 1.0 となる．これはある意味で当然な結果である．自由原子における 3s 電子が結晶を形成すると Na (cI2)の価電子帯を構成し、それが Wigner-Seitz セルにわたって均一に分布するからである．従って、Na (cI2)の場合、**e/a**, **VEC**, そして価数は全て 1 であり、相互に完全に一致する．

3.2 Si (cF8)

Si (cF8)に対する Hume-Rothery プロットはフェルミ準位においてエネルギーギャップが開く領域を除けば、NFE 近似がよく成り立ち価電子帯の底を通る直線となる．ギャップの影響を除くために重心法が適用され、$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=4.00 が得られている [6,8]. $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ の最小値は **e/a**=4.0 において 0.26 であり、0.2 を十分に越えるので、その価電子帯の電子は全て遍歴電子と結論する．

Si (cF8)の価電子帯電子に対する電荷密度分布は(011)面すなわち y=z 面上で計算された．その結果は Fig. 2(a), (b)にこの面上の Si 原子の配置とともに示す．

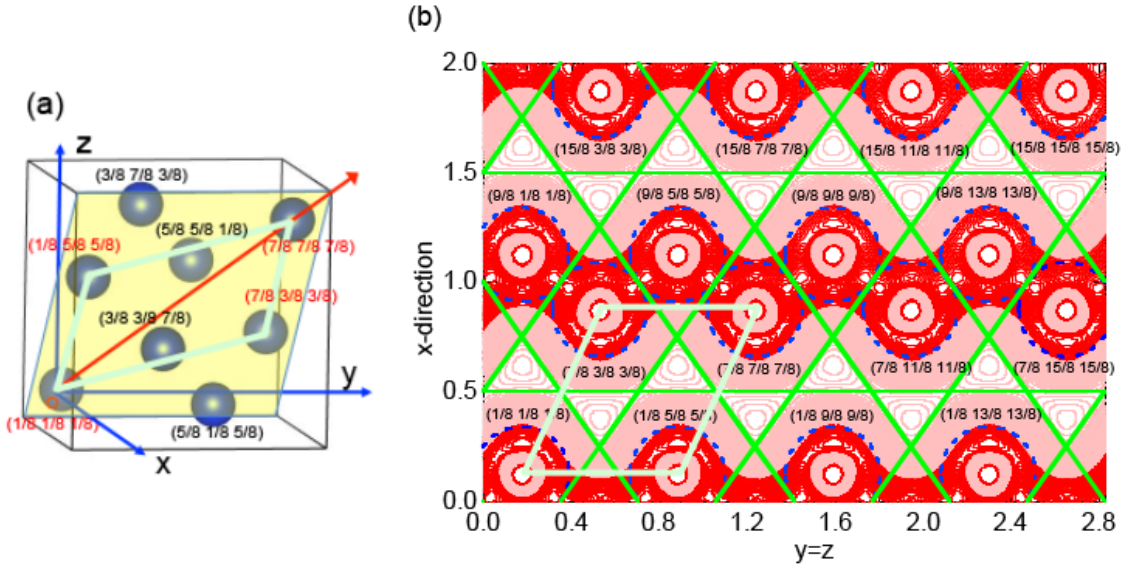

Fig.2. (a) Si atoms on the y=z plane in the unit cell of Si (cF8), (b) Distribution of valence electrons over the (011) or y=z plane (see yellow-highlighted plane in (a)).

[2] 原子球半径の決定には任意性があるので、原子球と中間領域それぞれの電荷 Q の値は原子球半径に依存して変化する．本研究では、WIEN2k がその再隣接原子間距離から最適として推奨する原子半径を選んだ．もちろん、両者の和である Q_{WS} の値は原子球半径の選択にはよらない．

Na (cI2)と同じように、原子球内と中間領域において全電荷はそれぞれ 2.3, 1.7 と求まった．その和は 4 であり、Wigner-Seitz セルが 1 原子あたり 4 個の電子を持つことと整合する．従って、Si (cF8)の価数は Wigner-Seitz セルに収容されている全電荷の 4 に等しいことがわかる．すなわち、Si (cF8)の **VEC**, **e/a**, 価数はいずれも 4 である [6, 8]. Si の電荷分布は強い方位依存性を示す．これは典型的な共有結合の結果を反映する．

3.3 V (cI2)

V (cI2)に対するHume-Rotheryプロットを含む電子構造の結果はすでに報告している [6, 8]. フェルミ準位をまたいで大きなV-3d状態が存在するため、その複雑な価電子帯から遍歴電子を引き出すため、重心法を採用し、$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=0.90を得ている [6, 8]. Fig. 3はV(cI2)に対する Q_{WS} - $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ プロットを示す．この場

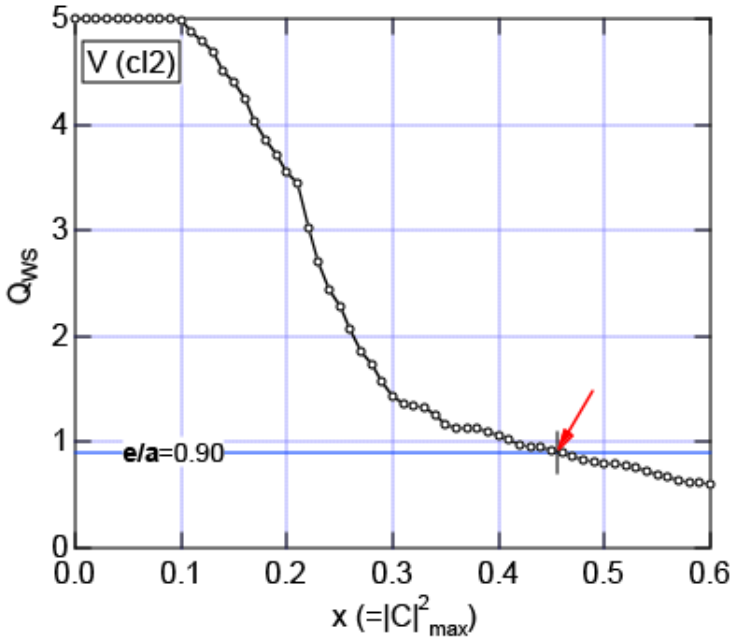

Fig.3. Q_{WS} as a function of $|C|^2_{max}$ for V (cI2). A red arrow indicates the smallest value of $|C|^2_{max}$ corresponding to $(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=0.9.

合、Q_{WS}=**e/a**=0.90の水平なラインからわかるように、$\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ >0.45を満たす電子が遍歴電子として選ばれたことになる．

V (cI2)に対する<111>方向の電荷密度ライン・プロファイルをFig. 4に示す．Table 1にリストしたように、原子球内と中間領域での電荷はそれぞれ2.2と2.8を

得た．V (cI2)の**VEC**は$(4s)^2+(3d)^3$より5であるので、その価数は5となる．節3.1及び3.2で述べたNa (cI2), Si (cF8)とは異なり、V(cI2)には局在傾向の強いV-3d状態が価電子帯に存在する．すなわち、価数5と$(\mathbf{e/a})_{NFE}$=0.90の差はこの局在電子の存在に起因する．価数にはこのような局在電子も含まれる．

Brillouin zone内の各$\mathbf{k}_i$に対して拘束条件$\left|C^j_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{max}$ ³ 0.45の下で、式(4)にこれを満たす波動関数$y^j(\mathbf{r}, \mathbf{k}_i)$ を代入してV (cI2)の電荷密度分布を計算した．

このNFE近似の場合、局所軌道関数LO（３b）は除外した。
こうして得られた結果をFig. 4に赤線で示した．原子球内の電子が大きく削られたことがわかる．

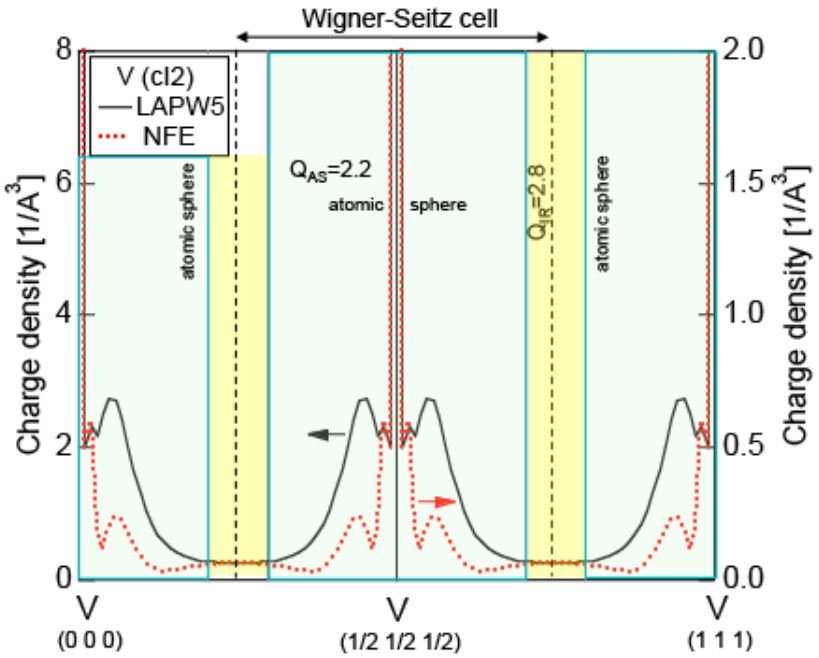

Fig. 4. Charge density line-profile along <111> direction for V (cI2).
The red dashed curve represents the charge density in the NFE approximation obtained after eliminating itinerant electrons with $|C|^2_{max}$< 0.45.

3.4 Fe (cI2)

非磁性状態のFe (cI2)のFLAPW-Fourier解析はすでに報告した [6, 8]．Fe-3d状態と遍歴電子の混在した価電子帯から遍歴電子を抽出するために「重心法」が使われ、$(\mathbf{e/a})_{NFE}$=1.05が求められた [6, 8]．Fig.4に示したV(cI2)と同様に、**e/a**=1.05

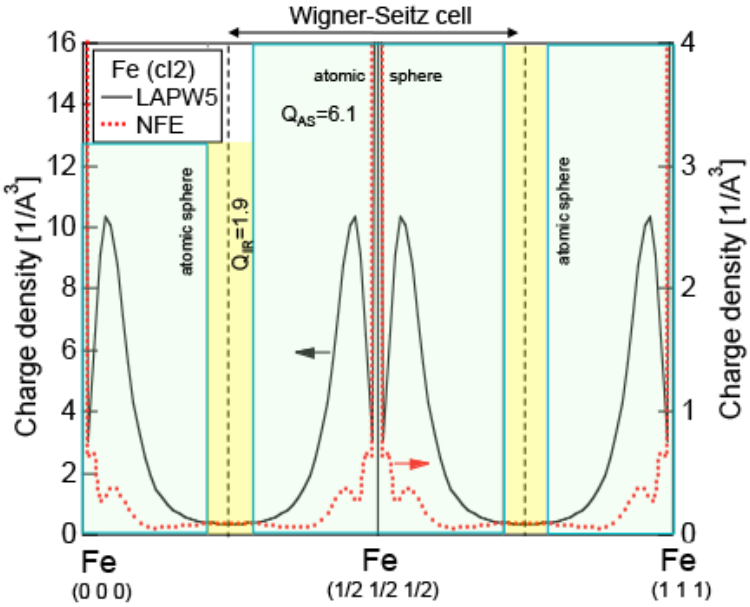

Fig.5. Charge density line-profile along <111> direction for Fe (cI2).
The red dashed curve represents the charge density in the NFE approximation obtained after eliminating itinerant electrons with $|C|^2_{max}$< 0.41.

を満たす価電子帯電子は $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ >0.41であることが確かめられた．従って、重心法で得た「遍歴電子」は十分に遍歴的とわかった．

Fe (cI2)に対する<111>方向の電荷密度のライン・プロファイルをFig. 5に示す．その原子球内及び中間領域に収容される電荷Q_{AS}とQ_{IR}はそれぞれ6.1と1.9であることがわかった．その和は$Q_{WS}=Q_{AS}+Q_{IR}$は8であり、**VEC**=8と一致する．従

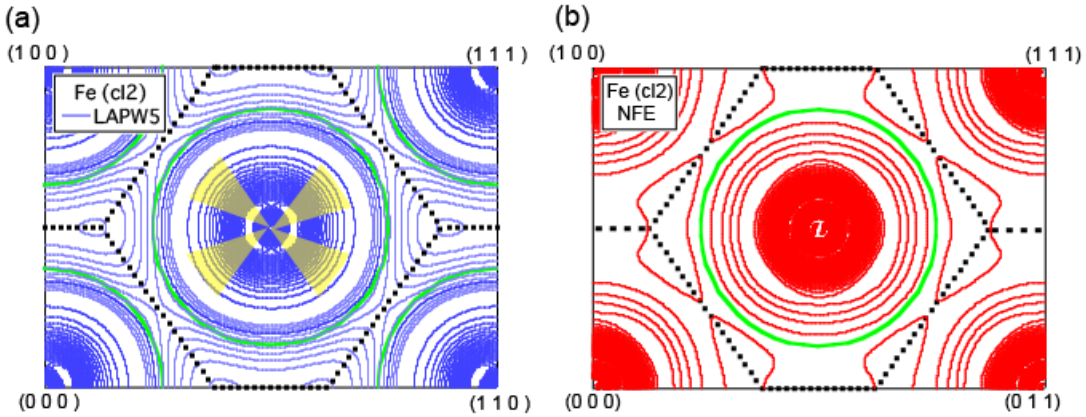

Figure 6. (a) Distribution of valence electrons over the (011) plane in Fe (cI2). Anisotropic charge distribution with two-fold symmetry is highlighted by yellow. (b) Corresponding distribution of valence electrons in the NFE approximation. The Wigner-Seitz cell is marked with black dashed line.

って、Feの価数は8と同定した．Fig. 6(a)及び(b)はFe (cI2)について、それぞれ、y=z面上の電荷密度分布及び上に述べたNFE近似で得た電子構造に対する分布を示す．Fig. 6 (a)において黄色で強調したように、隣接原子間には方向性を持った共有結合の形成が認められる．Fig.6 (b)にも原子球内には2回対称を持つ原子様なFe-3d状態の結合が隣接原子間に依然として観察されることは興味深い．

3.5 Cu (cF4)

Cu (cF4)の**e/a**の値は重心法を使わないでHume-Rotheryプロットにおいてフェルミ準位における$\left\langle \{2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|\}^2 \right\rangle_{E_F}$値を直接読み取ることで決める．貴金属並びにその化合物に対して採用するこの方法はlocal reading 法と呼ばれている [6, 8]．こうしてCu (cF4)に対して$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{local}}$=1.0が得られる．Fig. 3に示したV (cI2)の場合と同様に、Cu (cF4)のQ_{WS} - $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$プロットより**VEC**=**e/a**=1.0における$\left|C^j_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$の値は0.44であることを確認した．これよりlocal reading法で決められた**e/a**=1.0を満たす全ての電子は十分に遍歴的であることが確認出来た．

Cu (cF4)に対する<011>方向の電荷密度ライン・プロファイルをFig. 7に示す．

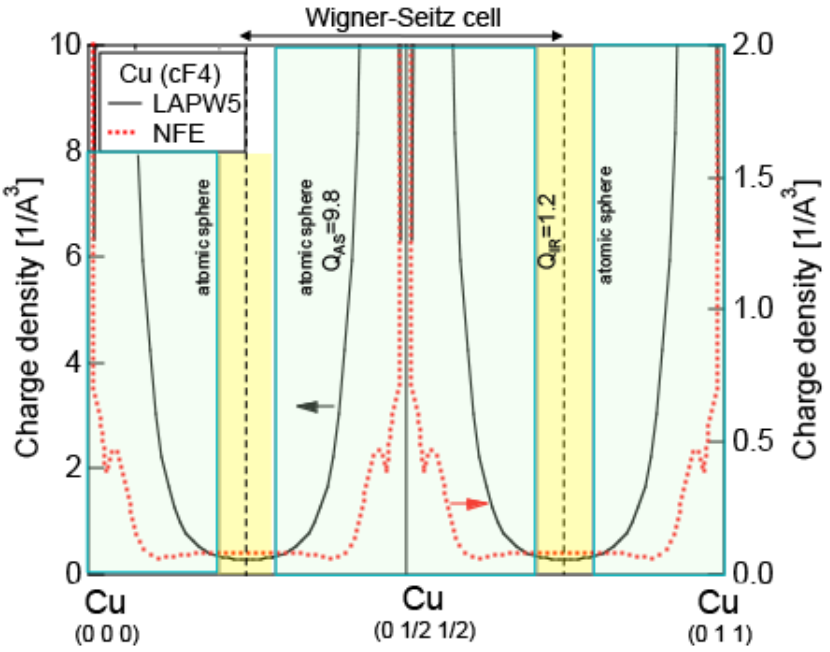

Fig.7. Charge density line-profile along <100> direction for Cu (cF4). The red dashed curve represents the charge density obtained after eliminating mostly Cu-3d electrons with $|C|^2_{\max}$< 0.44.

原子球内及び中間領域に収容されている電荷Q_{AS}とQ_{IR}はそれぞれ9.8と1.2であることが確かめられた．その和は$Q_{WS}=Q_{AS}+Q_{IR}$は11であり、Cuの**VEC**=11と一致する．Cu (cF4)の価数は自由原子における10個の3d-電子を数えないので、1.0である．これは$(\mathbf{e/a})_{local}$=1.0に一致する [6, 8].

Q_{WS} - $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{max}$ プロットで**e/a**=1.0を越える$\left|C^{j}_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{max}$≤0.44を持つ電子を除いた電荷密度ライン・プロファイルを作成した．Fig. 7に赤の破線で示すように、原子球内の電荷が大きく除かれた．その一方で、中間領域の電子はほとんど変化がないことがわかる．この事実は、10個の3d-電子は原子球内に十分に局在していることを意味し、その10個の不活性な3d-電子を除いて価数を1としたことを正当化する．

最後に、節3で述べた5つの元素Na (cI2), Si (cF8), V (cI2), Fe (cI2), Cu (cF4)に対するQ_{AS}，Q_{IR} ，Q_{WS}, valence及び**e/a**の値をTable 1にまとめて示す．

Table 1. Charges, valences and the number of itinerant electrons per atom, **e/a**, for five elements and two binary compounds

Systems		Q_{AS}	Q_{IR}	Q_{WS}	valence	**e/a** [5]
Na (cI2)		0.2	0.8	1.0	1	1.01
Si (cF8)		2.3	1.7	4.0	4	4.0
V (cI2)		2.2	2.8	5.0	5	0.90
Fe (cI2)		6.1	1.9	8.0	8	1.05
Cu (cF4)		9.8	1.2	11.0	1	1.00
NaTl	Na	0.23	0.62	0.85	0.85	2.1±0.1
(cF16)	Tl	1.52	1.63	3.15	3.15	
AlFe	Al	1.9	0.9	2.8	2.8	1.9±0.1
(cP2)	Fe	7.6	0.6	8.2	8.2	

Q_{AS} : charges inside the atomic sphere (AS)

Q_{IR} : charges in the interstitial region (IR)

Q_{WS} : charges in the Wigner-Seitz cell ($Q_{WS}=Q_{AS}+Q_{IR}$)

4. 二元系化合物における**e/a**と価数の決定

4.1 NaTl (cF16)化合物[3]

節1で触れたように、1930年代にZintlによるパイオニア的研究以降、この化合物群はZintl相と呼ばれるようになった．Zintl [16-18]によれば、NaTl化合物においては、より電気陰性度の小さいNaからより電気陰性度の大きいTlに向けて電荷移動の結果、NaTl (cF16)化合物はTl^-イオンが4価の陰イオンとなってあたかもグループ14の元素Siのようにダイアモンド構造を形成し、その隙間にNa^+陽イオンが埋め込まれているという描像が成り立つと主張した．これは、実空間でその構造を解析する際に現在もしばしば引用されている大まかな描像である．

Smetana et al. (2012) [19]は、Naを含む準結晶のHume-Rothery電子濃度則を議論する際に、NaTlのようなZintl化合物を**e/a**軸上で3<**e/a**<4の領域を占めると主張した．彼らはZintlの考えに従い、4価のTl^-イオンがダイアモンド構造を組むと考えていたからだと思われる．一方、Mizutani et al. [4, 6, 8]はNaTl, AlLi等のZintl化合物をFLAPW-Fourier解析し、$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=2.0を得た．これはSmetana et al.とは大きく異なる結果である．

最初にQ_{WS} - $\left|C^j_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$プロットを行った結果、その価電子帯の全電子が$\left|C^j_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ >0.2を持つ遍歴電子であることを確認した．Zintlが述べたような完全なイオン結晶ではなく、典型的なNFE的電子構造を持つ金属とわかった．

我々は、NaTl (cF16)化合物 (格子定数a=7.47 Å)における構成元素Na及びTlの価数を決定することを試み、FLAPW-Fourier法で求めた$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=2.0と整合するかどうかを調べた．Fig. 8 (a)と(b)はそれぞれその単位胞のy=z, すなわち、(011)面上の原子配列とこの面上の価電子帯電子の電荷分布を示す．(a)において面上のNa原子で囲まれた黄色の長方形が(b)に再現されている．(b)では赤色が濃い程、電荷密度が高いことを意味する．この色分けから電荷はNa原子上よりもTl原子の上により濃度が高く分布していることがわかる．そして、隣接するTl原子間には強い結合ボンドが生成している．

---

[3] Pearson's Handbook [9]にリストされている NaTl 化合物の構造は空間群 $Fd\bar{3}m$, No.227 を持ち、Na-8a (0 0 0)と Tl-8b (1/2 1/2 1/2)として記述されている．空間群 $Fd\bar{3}m$ では原点選択の自由度があり、WIEN2k [6]を走らせる場合は Na-8a (1/8 1/8 1/8)及び Tl-8b (5/8 5/8 5/8)に座標をずらして使う必要がある．

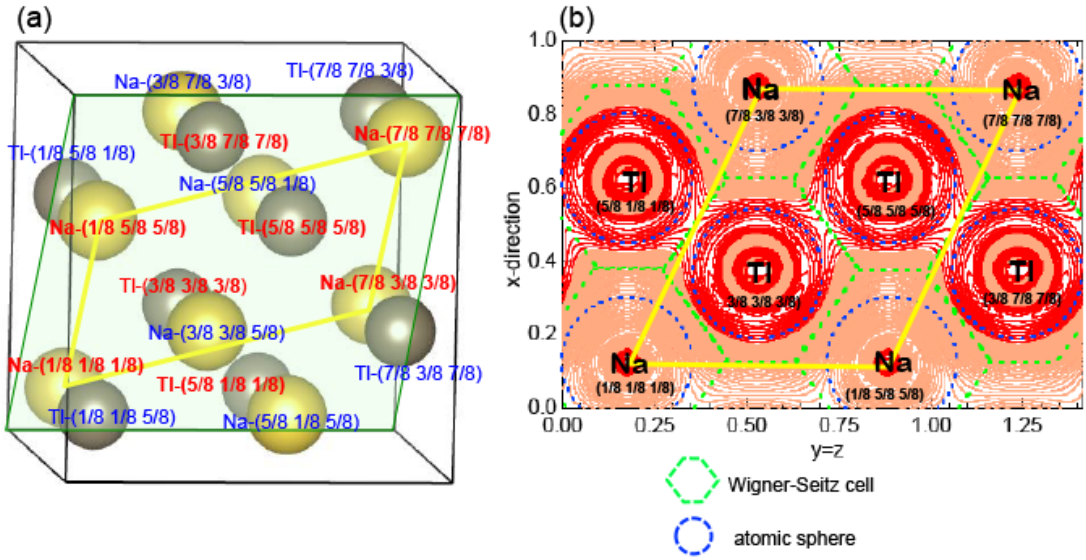

Fig.8. (a) Atoms in the unit cell of NaTl (cF16). (b) Distribution of valence electrons over the (011) plane in NaTl (cF16). The atomic radius r_{AS}=1.32 Å is assigned to both Na and Tl atoms. The value is normalized to 0.18 relative to its lattice constant of 7.47 Å. The thicker the red color, the higher the charge density is. The charge transfer is clearly seen between unlike neighboring atoms.

<111>方向に沿った電荷密度のライン・プロファイルをFig. 9に示す．この方向はFig. 8のNa-(1/8 1/8 1/8)とNa-(7/8 7/8 7/8)を結ぶ対角線に相当する．(3/8 3/8 3/8)と(5/8 5/8 5/8)に位置する2個のTl原子がこの線上にある．図において2つの隣

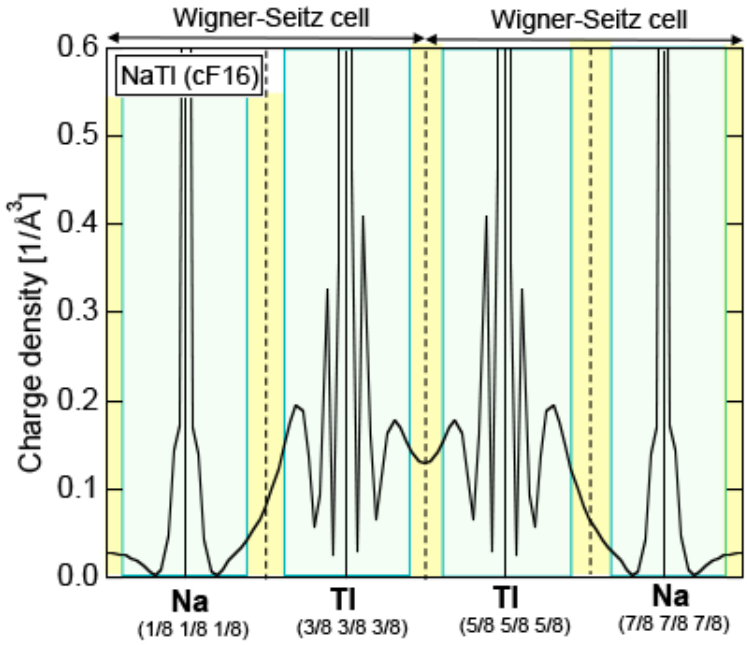

Fig.9. Charge density line-profile along <111> direction for NaTl (cF16). The regions of atomic spheres and interstitials are highlighted by light blue and yellow, respectively.

接するNa及びTlのWigner-Seitzセルはcombined Wigner-Seitzセルと呼ばれる．Fig. 9には2対のcombined Wigner-Seitzセルが描かれている．強調すべき点は各中間領域で隔てられた原子球との境界を横切って電荷密度分布が急な傾きを持つことである．これは電気陰性度の小さいNaからその値が大きいTlに向かって電荷移動が起きている証拠である．

構成元素Naの原子球内及び中間領域で積分した電荷量はそれぞれ0.23と0.62と計算された．一方、Tlではそれぞれ1.52と1.63であった．従って、Na及びTl原子のWigner-Seitzセルに収容される電荷Q_{WS}^{Na}及びQ_{WS}^{Tl}はそれぞれ0.85と3.15となる．これがNaTl (cF16)におけるNa及びTl原子の価数となる．具体的には、1原子あたり0.15個の電子がNa原子から隣接するTl原子に移動していることを意味する．AllenのNa及びTlの電気陰性度はそれぞれ0.869、1.789である [6, 8]．この差と平均値からvan Arkel-Ketelaar三角図でのイオン結合度、共有結合度、そして金属結合度はそれぞれ38, 22, 40％になる．

NaTl (cF16)に対する**e/a**=2.0は逆格子空間で構築した有効なフェルミ球が収容する1原子あたり遍歴電子数を意味するので、単位胞に分布している遍歴電子の平均の電荷密度に相当する．NaTl (cF16)化合物におけるNa, Tlの価数0.85と3.15の平均は2.0となり、逆格子空間で求めた**e/a**=2.0と一致する. Smetana et al. [19] がZintl化合物群を3<**e/a**<4の領域に置いたのは正しくないと結論する．

4.2 AlFe (cP2)化合物

AlFe (cP2)化合物を選んだ理由は二つある. その一つは価電子帯が遍歴的なsp-電子と局在性の強いFe-3d電子からなる典型的な遷移金属化合物であること．もう一つは1:1の等比化合物であるため、Allenの電気陰性度を使ってvan Arkel-Ketelaar三角図においてイオン結合度10％、共有結合度40%、金属結合度50%に位置することがはっきりしていることである[6, 8]．Fig. 10 (a)及び(b)にはそれぞれAlFe-s, AlFe-p, AlFe-d, AlFe-f電子の部分状態密度とHume-Rotheryプロットを示す．(b)においてフェルミ準位と赤線で示すNFE近似した分散関係の交点より、この化合物の$(\mathbf{e/a})_{NFE}$=1.9を得る．この値は$(\mathbf{e/a})_{Al}$=3と$(\mathbf{e/a})_{Fe}$=1.05の組成平均値$(\mathbf{e/a})_{av}$=2.0とほぼ一致する．

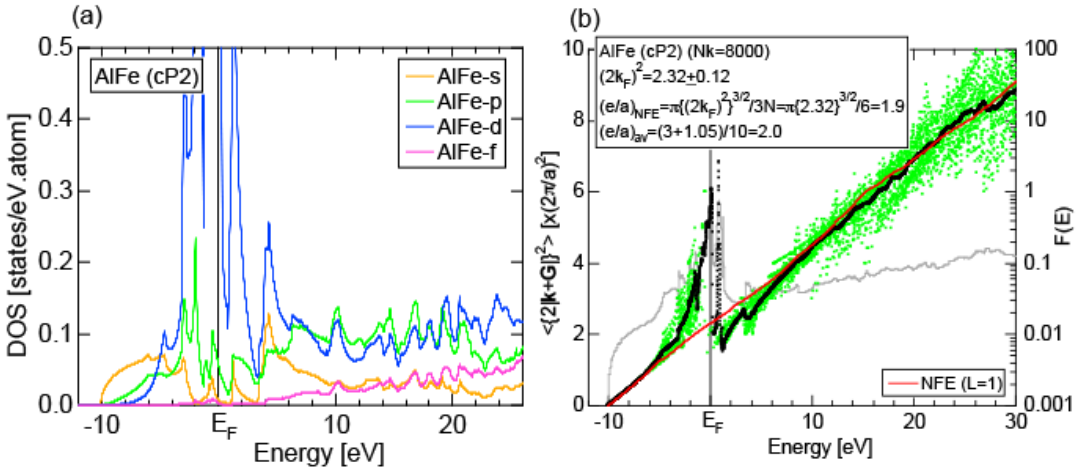

Fig.10. (a) s-, p-, d-electron partial DOSs and (b) the Hume-Rothery plot for AlFe (cP2). In (b), the red NFE line denoted as NFE (L=1) refers to the dispersion relation calculated from the center-gravity method. Green dots refer to data points satisfying the itinerancy condition ≥ 0.2 in equation (7) and grey curve to the dimensionless variance (see more details in [6, 8]).

AlFe (cP2)に対する Q_{WS} - $\left|C^{j}_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ プロットを行うことで、$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=1.9において $\left|C^{j}_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ はその最小値0.40をとることを確かめた．すなわち、重心法で抽出した$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=1.9個の価電子帯電子は全て $\left|C^{j}_{\mathbf{k_i}+\mathbf{G}_p}\right|^2_{\max}$ >0.40を満たしている

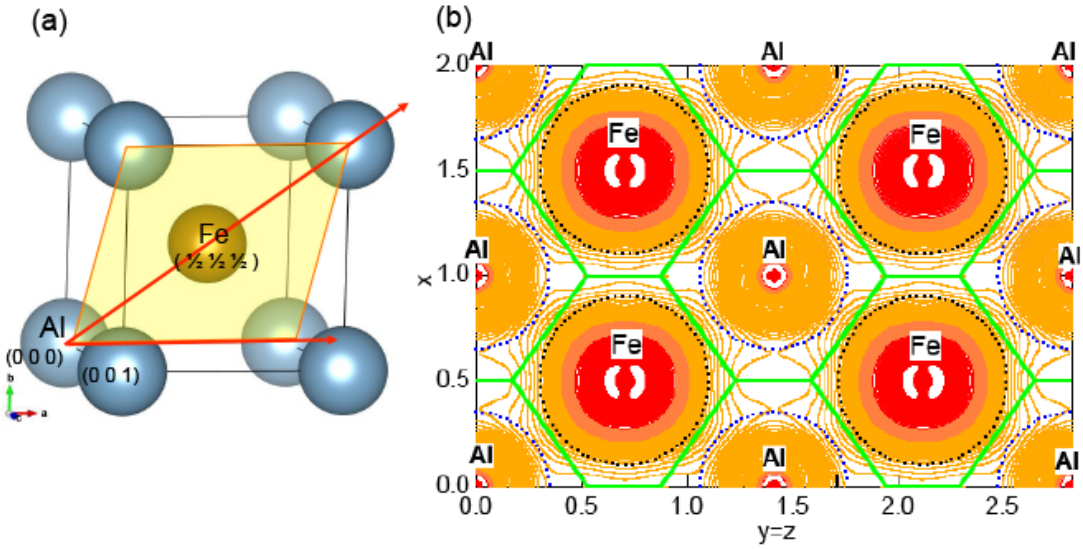

Fig.11. (a) Atoms in the unit cell of AlFe (cP2). (b) Distribution of valence electrons over the (011) plane in AlFe (cP2). The atomic radii $r_{MT\text{-}Al}$=1.03 Å (or 1.95 a.u.) and $r_{MT\text{-}Fe}$=1.16 Å (or 2.20 a.u.) are assigned to Al and Fe atoms, respectively. They are normalized to 0.35 and 0.40 relative to its lattice constant of 2.90 Å. The thicker the red color in (b), the higher the charge density is. The charge transfer is clearly seen between unlike neighboring atoms Al and Fe.

ことを確認した．

Fig. 11(a)はAlFe (cP2)の単位胞とy=zすなわち(011)面上に乗るAl原子(0 0 0)とFe原子(1/2 1/2 1/2)を示す．そしてこの面上での電荷密度分布を(b)に示す．Al, Fe原子の周りの破線で描く円は原子球の断面であり、格子定数(a=2.90Å)で規格化した原子球の半径はそれぞれ0.35、0.40である．Wigner-Seitzセルの境界は緑で記した．(b)より、より電気陰性度の小さいAl (χ_{Al}=1.613)からより電気陰性度の大きいFe原子(χ_{Fe}=1.80)に向かって電荷移動が起きていることがわかる．

Fig.12は(011)面上のAl, FeのWigner-Seitzセルの断面、原子球の断面を示す．

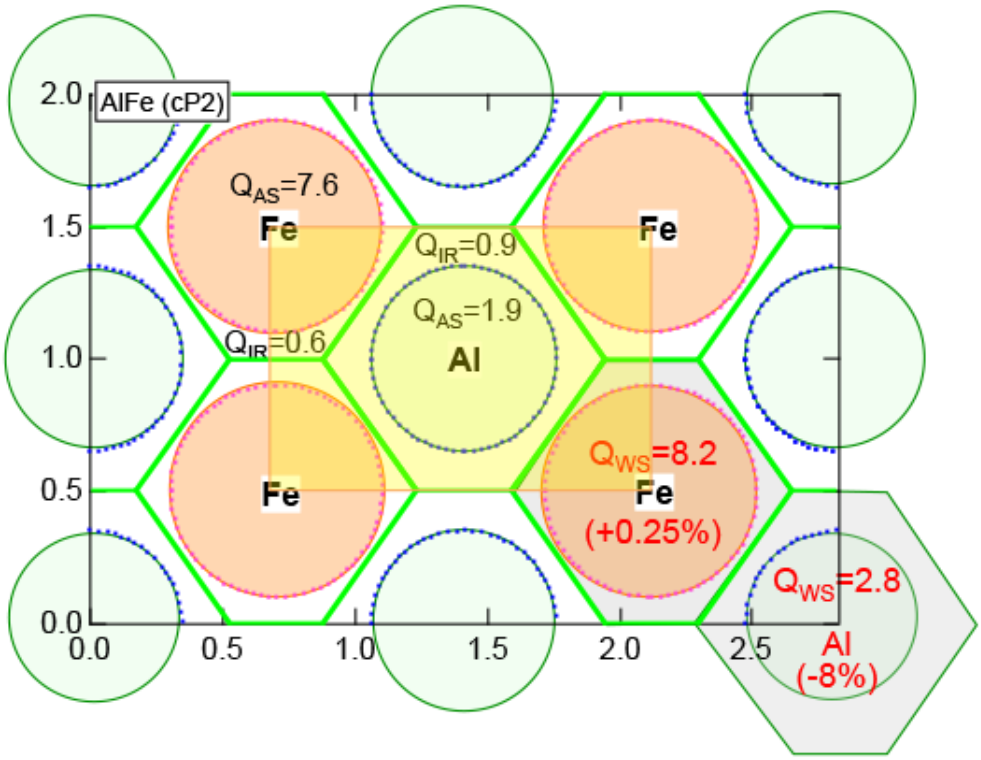

Fig.12. Schematic illustration of charges accommodated in atomic spheres and interstitial regions in Wigner-Seitz cells around Al and Fe atoms on the (011) plane in AlFe (cP2). (See also Table 1).

そして電荷密度分布から求めたFe原子の原子球内と中間領域における電荷量それぞれ$Q_{AS}^{Fe}=7.6$及び$Q_{IR}^{Fe}=0.6$，及びAl原子の原子球内と中間領域における電荷量それぞれ$Q_{AS}^{Al}=1.9$及び$Q_{IR}^{Al}=0.9$を記入した．従って、Fe及びAlのWigner-Seitzセルにはそれぞれ$Q_{WS}^{Fe}=Q_{AS}^{Fe}+Q_{IR}^{Fe}=7.6+0.6=8.2$，

$Q_{WS}^{Al} = Q_{AS}^{Al} + Q_{IR}^{Al} = 1.9 + 0.9 = 2.8$の電荷が収容されていることになる．すなわち、FeとAlの価数としてそれぞれ8.2と2.8が得られた．この和はAlFe (cP12)化合物の**VEC**=(3+8)/2の定義と矛盾しない．1原子あたりAlからFeに0.2個の電子が電荷移動していることになる．

AlFe (cP2)においてAlとFeの価数の組成平均は5.5であり、これはFig.10(b)に示したHume-Rotheryプロットにおいて NFE近似を行って得た$(\mathbf{e/a})_{\mathrm{NFE}}$=1.9と大きく異なる．節2.3で述べたように、**e/a**は1原子あたりの遍歴電子の数であり、局在性の高いFe-3d電子は除かれている．一方、価数は局在性の高いd-電子も含め構成元素が収容する電荷量に等しい．この差が反映したのである．

NaTl (cF16)及びAlFe (cP2)に対して構成元素毎のQ_{AS}，Q_{IR} 及び Q_{WS}の値、価数そして**e/a**の値をTable 1にまとめた．

結論として、5つの元素Na (cI2), Si (cF8), V (cI2), Fe (cI2), Cu (cF4)及び2つの等比金属間化合物NaTl (cF16)及びAlFe (cP2)について**e/a**と価数を同時に評価することの重要性を指摘した．その理由は逆格子空間で決める電子濃度**e/a**は単位胞で平均化された電荷量を扱うのに対して、価数は構成元素間の電荷移動も考慮をした電荷量であり、その平均値と**e/a**の関係を調べることの大切さを強調した．

重心法による遍歴電子の抽出を実空間で見れば、中間領域の電荷分布にほとんど影響を与えず、もっぱら原子球内の電荷を削除することで実現することが確かめられた．原子球内の電子は局在傾向が高い電子であることが示された．

謝辞

本研究は科研費(基盤研究(C): 17K06780)の援助で行われた．ここに感謝の意を表する．

参考文献

1. W. Hume-Rothery, J. Inst. Met., 35 (1926) 295−361.
2. N.F. Mott and H. Jones, "*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*"; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1936; Dover Publications Inc.: New York, 1958.
3. H.Sato, M.Inukai, E.S.Zijlstra, U.Mizutani, Philos.Mag. 93 (2013) 3029.
4. U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai and E.S.Zijlstra, Acta Physica Polonica A, 126 (2014) 531-534.

5. U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai, Y.Nishino, and E.S.Zijlstra, Inorg. Chem. 54 (2015) 930–946.
6. 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」、(内田老鶴圃、2015).
7. U. Mizutani and H. Sato, Philos.Mag. 96 (2016) 3075-3096.
8. U.Mizutani and H.Sato, "*The Physics of the Hume-Rothery Electron Concentration Rule*", Crystals 7 (2017) 1-112.
9. U. Mizutani and H. Sato, Philos.Mag. 98 (2018) 1307-1336.
10. T.Homma, U.Mizutani and H.Sato, Philos.Mag. 100 (2020) 426.
11. U.Mizutani, H.Sato and T.B.Massalski, Progress in Materials Science, https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100719
12. P.Ghosez, J.-P.Michenaud and X.Gonze, Phys.Rev. B 58 (1998) 6224-6240.
13. P.Blaha, K.Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka, and J.Luitz, "*WIEN2k*", available at http://www.wien2k.at/, last accessed on April 5, 2021.
14. Villars,P. *Pearson's Handbook*; (ASM International: Materials Park, OH, USA), (1997).
15. G.K.H.Madsen, P.Blaha, K.Schwarz, E.Sjöstedt and L.Nordström, Phys.Rev. B 64 (2001) 195134-195142.
16. S.C.Sevov, "*Zintl Phases. In Intermetalllic Compounds, Principles and Practice: Progress*", Westbrook, J.H., Fleisher, R.L., Eds.; (John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2002), Volume 3, pp. 113–132.
17. E.Zintl and G.Woltersdorf, Z.Electrochem., 41 (1935) 876-879.
18. E.Zintl, Angew.Chem., 52 (1939) 1-6.

V.Smetana, Q.Lin, D.K.Pratt, A.Kreyssig, M.Ramazanoglu, J.D.Corbett, A.I. Goldman and G.J.Miller, Angew.Chem.Int.Ed., 51 (2012) 12699-12702.