

金属凝集の電子論入門



—コラム “溶質原子の大きさはどうして測る？” に答えて—

寺 倉 清 之*

An Introduction to an Electronic Theory of Metallic Cohesion

—In Response to a Question in a Column : “How can we measure the atomic size of solute?”—

Kiyoyuki TERAKURA

1. はじめに

固体の凝集に関する電子論は量子力学の誕生以来急速な発展を遂げた。昨今では計算機の助けを借りれば、比較的簡単な系に対しては、調節可能パラメータを含まない計算によつて、格子定数、体積弾性率、凝集エネルギー等が数%の範囲内で実験値を再現し得る所まで来ている¹⁾。この事実に基づいて、電子論的数値計算をシミュレーションとみなし、物性の予測、物質設計等に利用するということが現実的な目標と考えられるようになってきた。

金属電子論は確かに多大の成果をあげてきたが、そのほとんどは完全結晶に関してであった。この場合には、格子の周期性を利用して無限大に近い系を単位胞の問題に帰着することができるからである。結晶の周期性の破れた系（格子欠陥、固溶体、結晶表面、非晶質）に対して本格的な電子論的研究が始まつてから 10 年余しかたつていない。原理的には、我々の持っている手法の多くは周期性の破れた系にも適用できるのであつて、完全結晶で得られたのと同程度の成功を収められるはずである。しかし、実際には周期性が破れるということは大変に面倒なことになり、点欠陥に対してすら十分に満足のいく結果が得られていないのが現状である。（従つて、木原氏の御質問²⁾に明解な答えを示す段階に到つていないことを、あらかじめお断わりしておきたい。）しかしながら、この分野の研究は計算機の急速な進展とあいまつて発展しており、非周期系に対しても定量的に満足のできる理論計算が行える日は遠くないと筆者は信じている。

以上のような現状認識から、本稿の副題を念頭に置きつつ、金属の凝集機構の本質を説明し、併せて金属電子論の現状を知つていただくというのが本稿の目的である。

2. 金属結合とは

金属結合の起源については、多少誤つて理解されていることが多いので、金属結合とは何かということの説明から始めたい。

やや形式的になるが、ビリアル定理から出発することにする。ここに、ビリアル定理とは、体積 V の容器の中に圧力 P で閉じ込められた粒子系について

$$2T + U = 3PV \quad \dots\dots\dots (1)$$

なる関係式が成立することをいう³⁾。 T は系の全運動エネルギー、 U は全ポテンシャルエネルギーである。この式は粒子間の相互作用エネルギーが粒子間距離の逆数に比例するとして導いてあるが、我々の考えている系では相互作用はクーロン相互作用であるので(1)式が成立する。まず、原子がそれぞれに孤立していると考えられるほどに離れて存在している場合を考えると $P=0$ である。（今後、原子核の運動エネルギーは電子系のエネルギーに比べて無視する。従つて、原子核は静止していると考える。）この場合、(1)式は

$$2T_a + U_a = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。添字 a は孤立原子系であることを示す。一方、原子が集まつて固体を作り、平衡原子間距離で安定した状態にある時はやはり $P=0$ であるから

$$2T_s + U_s = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。添字 s は固体の状態であることを示す。ところで、凝集エネルギーは

$$E_{coh} = (T_s + U_s) - (T_a + U_a) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で与えられ、(2)、(3)式を用いると

$$E_{coh} = T_a - T_s = -1/2(U_a - U_s) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。固体の状態が安定であるということは $E_{coh} < 0$ であるから、(5)式より

$$T_s > T_a, \quad U_s < U_a \quad \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。上式は、固体での電子系の全運動エネルギー

昭和 58 年 8 月 8 日受付 (Received Aug. 8, 1983) (依頼解説)

* 東京大学物性研究所 理博 (The Institute for Solid-State Physics, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku 106)

一は孤立原子系の場合より大きいことを示している。一般に、孤立原子系が分子または固体となつて安定化される時は、ポテンシャルエネルギーが低下するのであつて、運動エネルギーは増大する。

以上の議論では、金属とか、イオン結晶とか、結合の性質については何も言っていない。結合の性質は、ポテンシャルエネルギーの低下の具体的なメカニズムに関係してくる。最も直感的に理解しやすいのはイオン結晶であつて、正負イオン間のクーロン相互作用がポテンシャルエネルギーの低下をもたらす。金属の場合は多少複雑である。まず第1に注目すべきことは、孤立原子系から固体を形成するべく原子間距離を縮めていくにつれて、電子密度が高くなることである。別の言い方をすれば、原子においては電子の波動関数は無限大の空間で1に規格されているが、固体中では単位胞の中で1に規格されている。このために電子が核の深いクーロンポテンシャルを見る確率が増加する。加えて、隣り合うイオンポテンシャルの重なりにより、原子と原子の間ではポテンシャルの低下がある。従つて、電子の空間分布は原子と原子の中間の領域で高くなる。この2つの効果がバランスしてポテンシャルエネルギーを得するような電荷分布

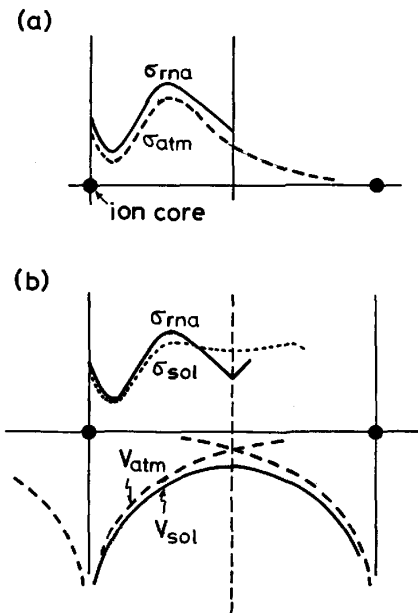


Fig. 1. A difference in the density distribution of the valence electrons between a solid and an atom is schematically shown. (a) : σ_{atm} is the electron density of an isolated atom, for which electron wavefunction is normalized in an infinite space. σ_{rna} is the first approximation of electron density in a solid by renormalizing the electron wavefunction within a unit cell of a solid. (b) : The potential seen by an electron in a solid V_{sol} is lowered in the interatomic region due to the superposition of the atomic potentials V_{atm} and consequently the electron density in a solid σ_{sol} increases in this region.

ができる。Fig. 1 は以上の事情を模式的に示したものである。ところで、核の近くでの電子密度の増加は運動エネルギーの増加をももたらす。というのは、電子の波動関数はイオンの深いポテンシャルの領域では激しく振動しており、量子力学では運動量演算子は $-i\hbar\partial/\partial x$ などの微分演算子であるから、波動関数が激しく振動する所では運動エネルギーが高くなるのである(より具体的な議論は次節で与える)。

ビリアル定理から得られた結論(6)式は原子が集まつて固体となる時の原子間の引力と斥力の起源を教えてくれる。原子同志を有限の距離に引き離して平衡に保たせる斥力が電子系の運動エネルギーに起因することは必ずしもよく認識されてはいない⁴⁾。

3. 固体における P-V 曲線の例

圧力は系の全エネルギー E を用いて

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} \dots\dots\dots (7)$$

で与えられる。格子定数を a とすると $V \propto a^3$ であるから、上式は

$$3PV = -3V \frac{\partial E}{\partial V} = -3 \frac{\partial E}{\partial \ln V} = - \frac{\partial E}{\partial \ln(a/a_0)} \dots\dots\dots (8)$$

と書ける。ただし、 a_0 は $P=0$ での格子定数である。(8)式より、 $x = \ln(a/a_0)$, $f(x) = 3PV$ とし、 $E(x)|_{x=\infty}$ は孤立原子核のエネルギーであることを考慮すると

$$E(x) - E(\infty) = \int_x^\infty f(x') dx' \dots\dots\dots (9)$$

は、格子定数 a の固体と孤立原子系のエネルギー差となる。特に $x=0$ (即ち $a=a_0$) の時は、この値は凝集エネルギーを与える。つまり、Fig. 2 の斜線の面積は孤立

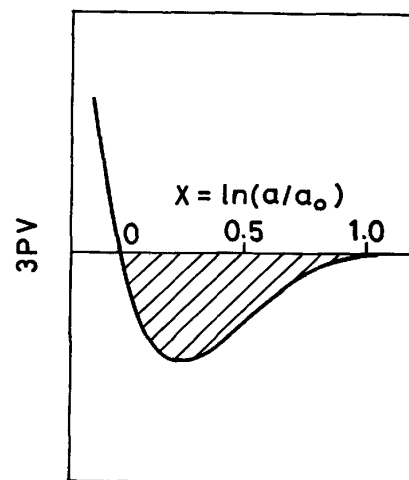


Fig. 2. A schematic diagram of $3PV$ versus $x = \ln(a/a_0)$, where P is the pressure of a solid, V is the unit cell volume and a is a lattice constant with its equilibrium value of a_0 . The area of the shaded region gives the cohesive energy.

原子系に比べての固体のエネルギーの低下分に相当する。

一方、(1)式に示されているように、 $3PV$ はビリアル定理から運動エネルギーとポテンシャルエネルギーで表されており、バンド理論で計算可能な量である。更に、圧力を次のように分圧に分解して計算できる。簡単のために単元素からなる金属を考えよう。隣接原子間を2等分する平面で囲まれた原子当たりの領域を Wigner-Seitz 胞と呼ぶが、その中で原子を中心として対称性によって波動関数を分解する。(例えば、原子の周りの角運動量 l によつて $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$ のように) 分解された各状態に応じて分圧 P_l が計算される。 $3P_lV$ を $x = \ln(a/a_0)$ に対して求めた例がモリブデン Mo と銅 Cu について Fig. 3, 4 に示してある⁵⁾。まず Mo についての議論から始めよう。Mo は金属の状態での価電子の配置は 4d 状態に 5 個、5s と 5p 状態に合わせて 1

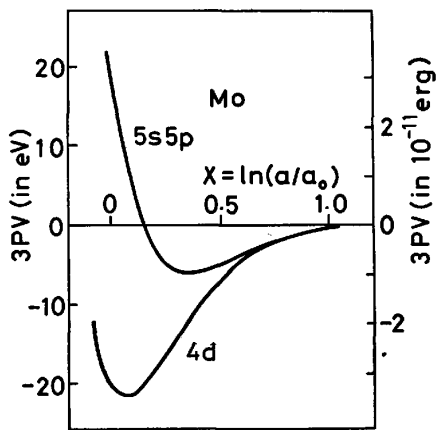


Fig. 3. The $3PV$ versus $x = \ln(a/a_0)$ curve for Mo. The curve denoted as 4d (or 5s, 5p) means the contribution from the partial pressure due to 4d (or 5s, 5p) electrons (From Fig. 5 of ref. 5.).

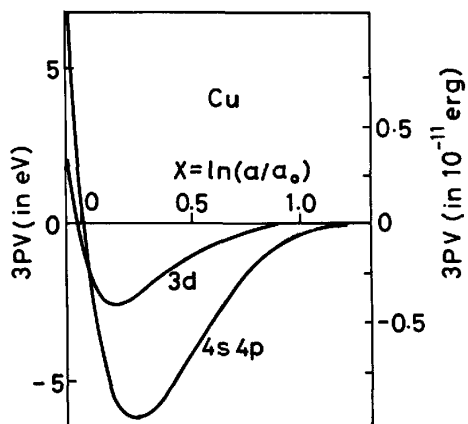


Fig. 4. The $3PV$ versus $x = \ln(a/a_0)$ curve for Cu. The curve denoted as 3d (or 4s, 4p) means the contribution from the partial pressure due to 3d (or 4s, 4p) electrons (From Fig. 6 of ref. 5.).

個、即ち $(4d)^5(5s5p)^1$ に近い。5s, 5p の波動関数は広がっており、いわゆる自由電子的振舞いをするのに対し、4d の波動関数は比較的局在しており原子波動関数の特性を残している。Mo は d 殻が半分つまっており、典型的な不完全 d 殻を持っている。さて、図 3 から次のような情報を読み取ることができる。

i) $x=0(a=a_0)$ では 5s, 5p 状態からくる圧力は正(体積を膨張させようとする、即ち斥力)であり、4d 状態からの圧力は負(引力)で、ちょうど釣り合っている。

ii) (9)式に従つて各状態の凝集エネルギーへの寄与を考えると、5s, 5p 状態については x の大きい所での寄与と小さい所での寄与が打ち消し合つてほとんど消えてしまう。Mo の凝集エネルギー ($6.8 \text{ eV} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ erg}$) の大部分は 4d 状態からくることになる。

iii) $x=0$ での 5s, 5p 状態の $3PV$ への寄与は正であると同時に、 x についての微係数が非常に大きい。

以上の 3 項目の内容をもう少し詳しく説明することにしてしよう。原子間距離を小さくしていくにつれ、d 状態は原子間で波動関数の重なりが生じ、結合状態、反結合状態を作つてエネルギーが幅を持つことになる。通常このエネルギーの広がり数は数 eV であり、d バンドと呼ばれる。この様子は模式的に Fig. 6 に示してある。Mo では d バンドは半分つまっているので、結合状態のみが占められており、Fig. 6 から想像されるように固体に

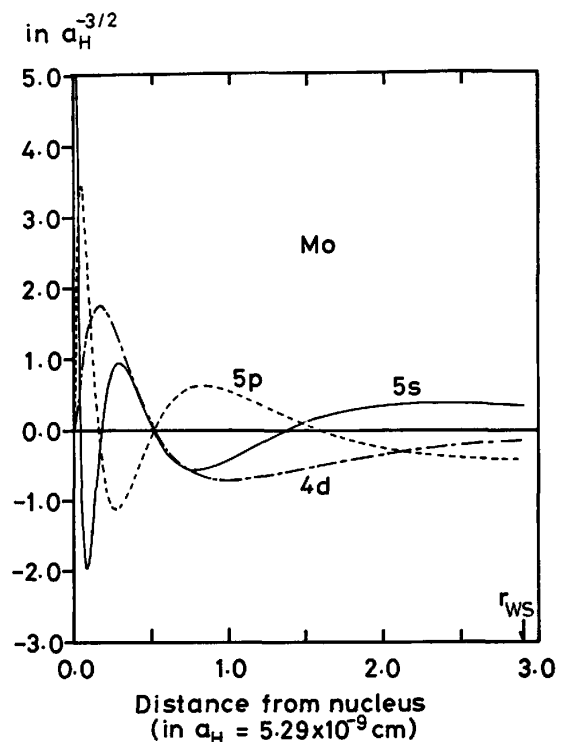


Fig. 5. The radial wavefunctions for the 5s, 5p and 4d electrons of Mo with the Fermi energy. a_H is the Bohr radius and r_{WS} is the radius of the Wigner-Seitz sphere.

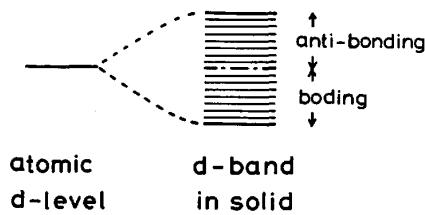


Fig. 6. A d-band with the band-width of a few eV ($1\text{eV}=1.602\times 10^{-12}\text{erg}$) is formed from the atomic d levels when atoms of transition element are brought together to form a solid. In the case of Mo, the bonding part (the lower half) of the d-band is occupied, while both of the bonding and the anti-bonding parts are occupied for Cu.

なることによつて大きなエネルギーの低下が生じる。原子間距離を小さくするほど、dバンド幅は広がりエネルギーの低下は大きくなるので、d状態は原子間の引力として働く。この強い引力によつて原子が引き寄せられ、5s, 5p電子の密度がイオン芯の領域で高くなる。5s, 5p状態は同じ角運動量を持つた内殻のs, p状態と直交しなくてはならないので、その波動関数はイオン芯の領域で激しく振動する (Fig. 5 参照)。この領域へ5s, 5p電子を無理に押し込めようとするため、運動エネルギーが増加し斥力を生じることになる。項目iii)は体積弾性率 $B = -V\partial P/\partial V$ が主として5s, 5p状態で決まることを示していると同時に、微小な体積変化が5s, 5p状態の大きな圧力変化を生じるといふことは、いわゆる剛体的役割を果たしているともみなすことができる。従つて、原子体積というものがあるがほぼ原子固有の量であり、その原子が置かれている環境にあまり依らないことを示唆する。

Fig. 4のCuについての結果をMoの場合と比較して簡単に説明しておこう。Cuは(3d)¹⁰(4s4p)¹の価電子配置を持ち、d殻は完全につまっている。そのために図6から想像されるようにd状態はほとんど凝集に寄与しない。(結合状態と反結合状態の両方を占めるので、エネルギーの低下がない。)従つて3d状態の3PVへの寄与はMoに比べて1/10程度しかない。(縦軸のスケールに注意。)4s, 4pの3PVへの寄与はMoでの5s, 5pの振舞いに似ている。d状態による引力が弱いので、4s, 4p波動関数の強い圧縮は無く $a=a_0$ での4s, 4pによる圧力も小さい。Cuでは4s, 4p電子が引力になり、3d電子間の相互作用が斥力になるというのが従来の通説であつたが、図4によれば、Cuにおいても斥力は4s, 4p電子により、引力は3d電子によることがわかる。ただし、(9)式に従えば、凝集エネルギーには4s, 4p電子が支配的に寄与している。(d殻が完全に占められているのに、なおd状態が引力を及ぼすのは、4s, 4pバンドと3dバンドの混成の効果を考慮すれば理解されるが、ここでは立ち入らない。)

4. 合金における原子体積

話を2種以上の元素からなる系に移そう。不規則な原子配置をする固溶体については精度の高い計算が無いので、規則合金について主に議論する。本稿の副題に関係する原子体積と電荷移動に関して必然的に存在する曖昧さを最初に指摘しておきたい。

例としてTiOなるNaCl型化合物を考える。これは金属であり、格子定数は4.181Åである。これからTiO当たりの体積は18.27Å³であることは明らかである。ところが、TiとOのそれぞれの体積はとなると曖昧さ無しに答えることはできない。18.27Å³をどのようにTiとOに割り振るかは自由である。同じことが各原子の電荷についても言える。空間をTiの領域、Oの領域に分割して、それぞれの領域内の電荷をそれぞれの原子の電荷とすることができ、直前に述べた空間分割の仕方の曖昧さが問題になる。一般的に言つて、実験で直接に測定にかからない量についてはいつもこのような曖昧さがある。事実、Tiの大きさ、Oの大きさといったものは直接には実験で見られないものであり、Tiの電荷、Oの電荷もまた直接に測定される量ではない。電荷移動を云々するのは、例えば原子核の位置での電荷密度をアイソマー・シフトとして測定したり、内殻レベルのエネルギーシフトを光吸収で見て、経験的に推測するだけである。

このように、原子体積とか電荷移動には本質的に曖昧さがあることを認識しておいていただいた上で、それらを決める一つの試みについて述べておく⁹⁾。2種類の原子X, Yからなる化合物X_mY_nを考える。まず、X及びYそれぞれの単体物質について原子体積V_X, V_Yと体積弾性率B_X, B_Yがわかっているとす。 (面心立方か体心立方格子を仮定してバンド計算から求めたものを使つてもよい。原子体積や体積弾性率は面心立方格子か体心立方格子かにはほとんどよらないことがわかっている。C, Si, Geのように単体物質が共有結合性の強いものも、合金での一つの構成元素になつた場合は本来の方向性の強い共有結合性は持たないと考えられる。従つて、ダイヤモンド構造での原子体積や体積弾性率を用いるよりは、仮想的な面心立方か体心立方格子で得られる計算値を用いる方がここでの議論には適切である。いくつかの軽い元素についての計算例はTable 1を参照されたい⁹⁾。)次いで、X_mY_nの単位胞の体積を $V = mV_X + nV_Y$ と仮定する。原子X, Yのポテンシャルは、体積がV_X, V_Yに等しい球を考えその中で球対称と仮定して作り、得られたポテンシャルを用いてバンド計算を行い、全エネルギーを求める。一般には、このV_X, V_Y, Vの組では全エネルギーの最小は得られないので、VをV+ΔVとし全エネルギーが最小となるΔVを求める。この際、各原子の体積変化ΔV_X, ΔV_Yを独立なパラメ

Table 1. Some examples of the calculated values for the atomic volume V and the bulk modulus B for the FCC lattice.

	V (in $\text{\AA}^3=10^{-24} \text{cm}^3$)	B (in 10^{11}Pa)
H	2.97	1.34
C	6.91 (5.64)*	2.11 (5.67)*
O	7.35	1.87
Si	14.31 (20.01)*	0.91 (0.98)*
S	15.07	0.96

* Values in the parentheses are observed ones for the diamond structure.

ータとして変化させるのではなく、単体物質での B_X , B_Y に従って

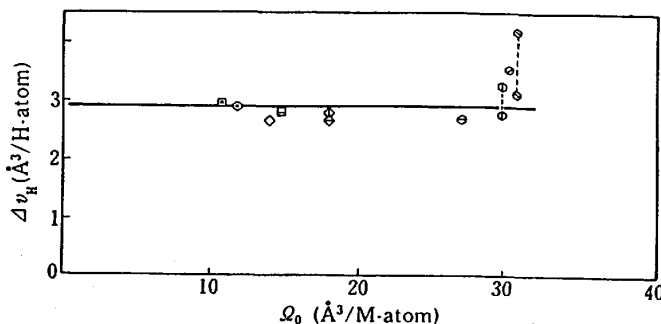
$$\Delta V_i = - \frac{V_i}{B_i} \cdot \Delta P, \quad i=X, Y$$

ただし

$$\Delta P = - \frac{\Delta V}{m(V_X/B_X) + n(V_Y/B_Y)}$$

とする。この方法で全エネルギーが最小になるようにして得られる格子定数や合金の生成熱は実験と良い一致を示す。例えば、先に例にあげた TiO では、単体の Ti および O に対する原子体積の計算値は 17.0\AA^3 , 7.35\AA^3 である。一方、平衡状態での TiO の Ti および O の原子体積は 13.1\AA^3 , 6.4\AA^3 である。ちなみに、計算から得られる TiO の格子定数は 4.273\AA である⁷⁾。TiO では O の空孔が 10% 程度存在していることを考慮すると、格子定数の理論値が実験値 (4.181\AA) よりやや大きいのは妥当であり、この程度の系に対する理論計算の精度の高さを示すものである。このようにして決められた、TiO での Ti と O の原子体積について電荷移動を見積もつてみると、0.27 個の電子が Ti から O へ移動している。O の電子親和力は大きいので、TiO でも O は 2 価の負イオンになると考えられるかも知れないが、TiO はよい金属であり、ここで述べた手続きによればむしろ中性に近いという結論になる。

もう一つの例として V_2H 系の P-V 曲線の実験と計算の例を Fig. 7 に示す⁸⁾⁹⁾。実験データを見て注目していただきたいのは、水素が入つたための結晶の体積の増加分は 100 GPa の高圧に至るまでほとんど不変であるということである。計算結果は破線で示されているが、よく実験を再現している。



ところで、遷移金属の格子間位置に入つた水素による結晶の膨張については興味ある事実が知られている。Fig. 8 に示されているように、多くの物質において水素原子当たりの体積膨張は約 3\AA^3 になっている¹⁰⁾。(V_2H ではその値は約 2\AA^3 であるが、H の居る O_2 位置では八面体を構成する近接 V のうち、水素から最近接の 2 つの V を少し押しやりさえすれば格子間位置の体積は容易に大きくできるので、全体の格子膨張は小さくて済むからである。たいていの場合、体心立方格子中の水素は四面体位置にいる。) 面白いことに、水素原子を面心立方格子に並べ、零点振動は無視してバンド計算を行い、エネルギーが最小になるように原子体積を求めると 2.97\AA^3 になる⁶⁾。更にまた、この仮想的な固体水素の体積弾性率は遷移金属のものと同じ程度の大きさになる。このことは遷移金属中に溶け込んだ水素によ

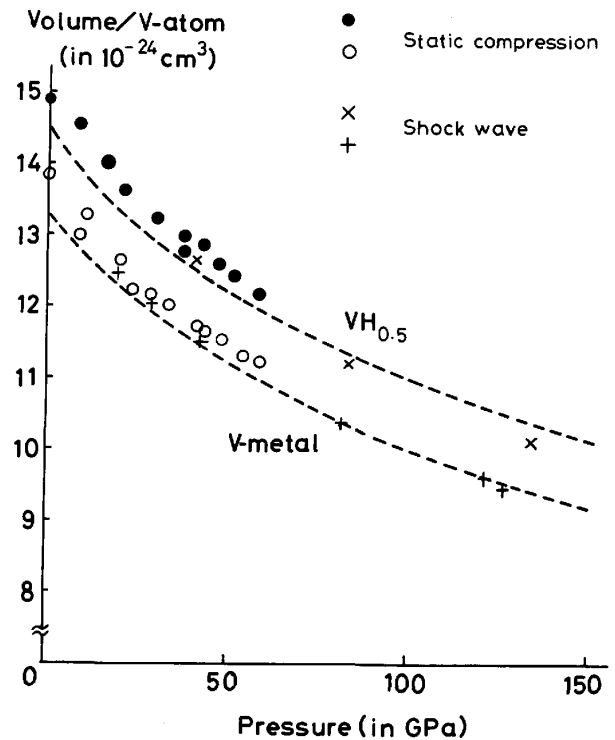


Fig. 7. The volume versus applied pressure for V_2H and V. Experimental data are shown by \circ , \bullet , \times and $+$. The broken curves denote the theoretical calculations⁹⁾.

- \diamond : $VH_{0.5}$ (bcc)
- \circ : $NbH_{0.10}$ (bcc)
- ϕ : $TaH_{0.5}$ (bcc)
- \square : $NiH_{0.7}$ (fcc)
- \blacksquare : $PdH_{0.8}$ (fcc)
- \circ : $FeH_{0.80}$ (hcp)
- \circ : YH_x (hcp)
- \circ : LuH_x (hcp)
- \circ : TmH_x (hcp)
- \circ : ErH_x (hcp)

Fig. 8. The amount of volume expansion per hydrogen atom, ΔV_H , is shown for various metal-hydrides. Ω_0 is the atomic volume of the host metal. $\text{\AA}^3=10^{-24} \text{cm}^3$ (From Fig. 2 of ref. 10).

る体積増加分の圧力変化が、遷移金属の体積の圧力変化と同程度の割合になることを示唆している。

5. お わ り に

固溶体における溶質原子の大きさとは何かという木原氏の公開質問²⁾に答えるようにということでこの原稿の執筆の依頼を受けたが、直接的な答えを示さないまま稿を終えることになった。これには2つの理由がある。第1には、固溶体において我々が直接に観測できるのは原子の大きさそのものではなく、格子歪みと結晶体積であるが点欠陥のまわりの格子歪みについてさえ電子論的研究は不十分であるという事実による。第2には、仮に固溶体において溶質原子のまわりの格子歪みが正確に決められたとしても、4節で述べたように、溶質原子の大きさという量には曖昧さがあるということである。筆者も、木原氏と同じく、溶質原子の体積を決めるのに FL-EISCHER の方法が妥当だとは思わないが、それにかわる適切な定義を知らない。定量的な議論を行う場合には、できることなら任意性を含むような量を用いない方がよいというのが筆者の意見である。確かに、溶質原子の大きさといった概念は直感に訴えるものがあるが、その量を用いて何が理解され、予言されるのか。もしも、20%の精度でよいということであれば、その元素だけからなる仮想的面心立方または体心立方格子を考え、計算から平衡原子間距離を求めることによつて得られる原子体積はある程度の役に立つと思われる。

固溶体における電荷移動についても、規則合金の TiO についてのみ簡単に触れただけである。筆者の経験から言えば、一般に金属においては各原子はほぼ電氣的には中性と考えてよいと思う。例えば、遷移金属中の水素はしばしばプロトンモデルが用いられ、あたかも水素原子

は1価の正イオンとして存在するかのように言われるが、この描像は正しくない。こうした問題については文献11), 12)を参照されたい。

ともあれ、金属電子論はこの10年間に目覚ましい進展を遂げた。その一端を本稿から知つていただければ幸いである。規則合金だけでなく、不規則合金、点欠陥の電子論も着実に進展している。東工大の増田欣一氏は金属中の空孔の(生成エネルギー/移動エネルギー)とか、放射線損傷による自己格子間原子の移動エネルギー等を電子論的に見積もろうと計画しておられ、筆者も多少そのお手伝いをしている。金属電子論が工学において有力な武器となる日はそう遠くないように思える。

文 献

- 1) V.L. MORUZZI, J.F. JANAK, and A.R. WILLIAMS: Calculated Electronic Properties of Metals (1978), [Pergamon Press]
- 2) 木原諄二: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1029
- 3) J.C. SLATER: The Self-consistent Field for Molecules and Solids, 4 (1974), p. 287 [McGraw-Hill]
- 4) E.H. LIEB: 科学, 49 (1979), p. 301
- 5) A.R. WILLIAMS, C.D. GELATT, Jr., and J.F. JANAK: Theory of Alloy Phase Formation, ed. by L.H. BENNETT (1980), p. 40 [The Metallurgical Society of AIME]
- 6) A.R. WILLIAMS: 私信
- 7) 寺倉清之: 未発表データ
- 8) A. FUKIZAWA and Y. FUKAI: J. Phys. Soc. Japan, 52 (1983), p. 2102
- 9) 寺倉清之: 未発表データ
- 10) 深井 有: 科研費総合研究「材料物性における電子論の応用」57年度報告書
- 11) 金森順次郎: 固体物理, 16 (1981), p. 531
- 12) 寺倉清之: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 477