大きな格子変形を仮定したときの パラジウムの電子構造

谷森奏一郎[†] 嶋村修二

山口大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 4 (1997), pp. 261-266

Electronic Structure in Palladium Assuming Large Lattice Deformation

Souichirou Tanimori[†] and Shuji Shimamura

Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube 755

Electronic structure calculations in deformed lattices of Pd have been carried out in order to explore the role of electrons in deformation and fracture in fcc transition metals. Deformed lattices with periodically cleaved or slipped {111} planes have been used for the calculations; the slip direction is $\langle 110 \rangle$. Variations in the density of states, the electron energy and the electron density distribution have been calculated by means of the tight binding method which reproduces *ab initio* band structures in the fcc lattice. The *d* band width narrows in the cleaved lattice and broadens in the slipped lattice. In consequence, the electron energy increases with cleavage and decreases with slip. Variations in the electron density distribution with lattice deformation are shown for cleavage-sensitive and slip-sensitive states. Cleavage-sensitive states cause the movement of electrons to the cleavage plane. Slip-sensitive states cause the rearrangement of the interatomic bonding near the slip plane.

(Received August 29, 1996)

Keywords: palladium, transition metals, cleavage, slip, electronic structure, electron energy, density of states, electron density distribution

I. 緒 言

金属材料の変形と破壊の研究は、連続体力学に基づく弾・塑性論と破壊力学、さらには転位論に基づいて、活発に研究されてきた。他方、最近では、電子論の立場から金属の変形と破壊を追究する研究も盛んになりつつある。

電子論の立場からみると、金属の変形と破壊の機構には、未解明の問題が多い。金属の変形格子中の電子構造はどのようなになっているのか、破壊していく過程で電子系はどのような振舞をするのか、についての知見は乏しい。最近、Priceら⁽¹⁾は、電子構造計算を通してTiCの脆性破壊を研究し、結晶面のへき開による電子密度分布の変化を追跡している。

電子論に基づいた金属の破壊の研究としては、主に水素脆化機構を探る理論的研究が報告されている。DawとBaskes⁽²⁾は、水素を含むNiのエネルギーを挿入原子法を用いて計算し、欠陥に吸着した水素が[111]方向の引張に対する破壊応力を減少させることを示した。AdachiとImoto⁽³⁾は、DV-X α 法を用いて、水素を含む一連の遷移金属クラスターの電子構造を計算し、水素の1s軌道から金属元素の*d*軌道への電子遷移と水素脆化との関係を考察している。

遷移金属の水素脆化の問題では、固溶した水素により、へき開破壊とすべり破壊のどちらが主に促進されるかについ

て、主張が分かれている。水素脆化機構の諸説のなかで、格子脆化説⁽⁴⁾は、固溶水素がへき開破壊を主に促進することを主張し、局所変形助長説⁽⁵⁾は、亀裂先端での局所的なすべり変形が促進されることを主張している。DobrotvorskiiとArchakov⁽⁶⁾は、水素を含むbcc-Feの(100)面のへき開とすべりによるエネルギー変化を計算し、(100)面の理想へき開強度と理想せん断強度を評価した。彼らの計算では、水素濃度の増加とともに、理想へき開強度は単純に低下し、理想せん断強度はわずかに低下した後上昇することから、水素によるへき開破壊の促進が示唆されている。他方、Zhongら⁽⁷⁾は、分子動力学法を用いて、引張応力のもとでの水素を含むPdの原子配置変化を追跡し、水素原子の存在が温度上昇と同様にPd原子配置を乱し、引張破壊応力を減少させることを見出した。彼らは、水素脆化の原因が局所的塑性変形(Hydrogen-Enhanced Local-Plasticity)にあると示唆している。

遷移金属の水素脆化機構、特にへき開破壊とすべり破壊の促進の問題を電子論的に解明するためには、格子変形に敏感な電子状態への水素の影響を知る必要がある。そこで、本研究では、まず、水素を含まない遷移金属格子のへき開とすべりによる電子状態の変化を理論的に追究する。そのため、fcc遷移金属のPdに対して、へき開面またはすべり面をもつ格子の電子構造計算を行い、格子変形に対する電子系の応

[†] 山口大学大学院生(Graduate Student, Yamaguchi University)

答を調べた。へき開とすべりによる電子系の変化の特徴、変形に敏感な電子状態についての計算結果を報告し検討する。

II. 計算方法

電子構造計算の対象として、水素脆化に関してしばしば理論的研究が行われている面心立方構造の遷移金属の Pd を取り上げる。本研究では、格子緩和を無視したへき開面と理想すべり面をもつ格子を扱う。すべり変形は一般に転位の発生と移動を伴うが、へき開とすべりによる電子系の変化を対比するために、理想すべりを考える。Fig. 1 に示されているように、周期的にへき開面またはすべり面をもつ格子を用いて、周期系の電子構造計算法を適用する。へき開では、(111)面を6層おきにへき開させる。すべりでは、(111)面を3層おきに $[\bar{1}10]$ 方向にすべらす⁽⁸⁾。どちらの場合も、変形格子の単位胞は6層の(111)面(6個の原子)を含む。

ブリルアン・ゾーンは、どちらの場合も、Fig. 2 に示されている正六角柱である。ただし、へき開格子では、へき開が進むにつれて、正六角柱の高さが低下する。他方、すべり格子では、すべりにより単位胞内の原子配置が変化するだけであるため、ブリルアン・ゾーンの形は不変である。

電子構造(バンド構造)計算法として、格子を変形させながら電子構造変化を追跡するために便利な tight binding 法⁽⁹⁾を用いた。一電子波動関数を展開する基底関数として、Pd 原子の 4d, 5s, 5p 原子軌道を用い、原子軌道は互いに直交しているとした。ハミルトニアン行列要素は、Slater-

Koster の二中心近似⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を用いて、第二隣接原子間の要素まで考慮した。変形のないときの行列要素の値は、Papaconstantopoulos⁽¹²⁾によって計算された Slater-Koster パラメータの値を用いて決定した。これらのパラメータは、第一原理計算(APW 法)によるバンド構造をよい精度で再現している⁽¹²⁾。変形格子における行列要素の値は、原子波動関数が遠方で指数関数的に減少するため、Slater-Koster パラメータの値が原子間距離とともに指数関数的に変化すると仮定して評価した。

変形格子の単位胞が6原子を含み、各原子が9種類の原子軌道をもつため、 54×54 のハミルトニアン行列を対角化して、変形格子における電子構造を計算した。特に、へき開またはすべりによる電子系の状態密度、エネルギー、電子密度分布の変化に注目した。状態密度の計算では、ブリルアン・ゾーンを多数の四面体に分割する Rath-Freeman の方法⁽¹³⁾を用い、本研究では、ブリルアン・ゾーンを36000個の四面体に分割した。電子密度分布は、水素型 4d, 5s, 5p 軌道を用いて図示した。これらの軌道は、Pd 原子の軌道と比べて原子核の周囲に局在しているが、電子密度分布の定性的な特徴を見る上では十分である。

III. 計算結果

1. へき開

まず、へき開の程度を表すパラメータを $\delta = [(S - S_0)/S_0] \times 100\%$ で定義し、変形率と呼ぶことにする。ここで、 S は

Fig. 1 Schematic view of deformed lattices with periodically cleaved or slipped (111) planes.

Fig. 2 Brillouin zone and some symmetry points for the cleaved or slipped lattice.

Fig. 3 Density of states in the cleaved lattice: blue line for the uncleaved lattice ($\delta=0\%$); red line for the cleaved lattice ($\delta=100\%$); green line for the difference between the cleaved and uncleaved lattices.

へき開させた(111)面間の間隔, S_0 は通常の(111)面間の間隔(0.225 nm)である. $\delta=100\%$ はへき開面間の間隔を通常の(111)面間の間隔の2倍まで広げたことを表す.

Fig. 3は, へき開による状態密度の変化を表している. 青線は $\delta=0\%$ のとき, 赤線は $\delta=100\%$ のときの状態密度を示し, 緑線は両者の差(赤線-青線)を示している. また, 図中の縦線は, $\delta=0\%$ のときのフェルミ準位 E_F の位置を示し

Fig. 4 Variation in the electron energy with the deformation ratio: the cleaved lattice (solid circles); the slipped lattice (open circles).

Fig. 5 Variation in the energy eigenvalues of electronic states at Γ point in the cleaved lattice. The dashed line shows the variation in the Fermi level, E_F .

Fig. 6 Electron density distribution of $\Gamma 1$ state in the cleaved lattices.

ている. 両者の差(緑線)からわかるように, へき開により, 状態密度は d バンドの高エネルギーと低エネルギー領域では減少し, 中間エネルギー領域では増加する傾向を示す. すなわち, へき開によって, d バンド幅は狭くなる. これは, へき開により, 電子のへき開面間の飛び移り積分の値が減少し, バンド曲線の分散が小さくなるためである. また, 同じ原因で, へき開格子の状態密度(赤線)には鋭いピークが多数現れる.

Fig. 4の黒丸は, 電子系のエネルギーとへき開の変形率との関係を表している. 電子系のエネルギーは, 変形率の増大とともに増加し, 変形率30%程度で一定値に近づく. d バンドの高エネルギー端が電子により占有されていないため, 先に述べた d バンド幅の減少が, 電子系のエネルギーの増加をもたらしている.

個々の電子状態に注目すると, へき開に敏感にエネルギーの変化する状態を特定することができる. Fig. 5は, E_F 近傍の Γ 点の状態のエネルギーと変形率の関係を示している. E_F 自体は変形には鈍感で, その変化は d バンド幅に対して無視できるほど小さい. へき開のない格子では二重に縮退していたこの状態は, へき開により $\Gamma 1$ と $\Gamma 2$ の状態に分裂する. $\Gamma 1$ 状態のエネルギーはへき開に敏感であり, 変形率0%から30%の間にフェルミ準位直下まで1.4 eV[†]上がり, その後は余り変化しない. 他方, $\Gamma 2$ 状態のエネルギーは,

[†] 1 eV = 1.6×10^{-19} J

0.14 eV 下がるだけで、へき開には鈍感である。

これら二つの状態の違いは、電子密度分布に明瞭に現れる。

Fig. 6 と Fig. 7 は、それぞれ、 $\Gamma 1$ と $\Gamma 2$ 状態に対して、変形率 0%, 25%, 50% のときの単位胞内の電子密度分布(高密度ほど白い色)を示している。最上段の図は原子位置を示し、破線がへき開面((111)面)である。電子密度は、へき開面に垂直な $[\bar{1}10]$ 面上での分布を表し、横軸は $[111]$ 方向、縦軸は $[11\bar{2}]$ 方向である。電子系のエネルギー増加に大きく寄与している $\Gamma 1$ 状態の電子は、へき開により、へき開面の方向へ大幅に移動する。他方、へき開によるエネルギー変化の小さな $\Gamma 2$ 状態では、目立った電子密度変化は起こらない。

2. すべり

すべりでは、変形率を $\delta = (\Delta d/d_0) \times 100\%$ で定義する。ここで、 Δd は (111) 面のすべった距離、 d_0 はすべり方向の原子間距離 (0.275 nm) である。 $\delta = 100\%$ で元のすべりのない格子に戻るため、変形率の範囲として 0% から 50% までを考えればよい。

Fig. 8 は、すべりによる状態密度の変化を表している。青線は $\delta = 0\%$ のとき、赤線は $\delta = 50\%$ のときの状態密度を示し、緑線は両者の差(赤線-青線)を示している。また、図中の縦線は、 $\delta = 0\%$ のときのフェルミ準位 E_F の位置を示している。両者の差(緑線)からわかるように、すべりにより、状態密度は d バンドの高エネルギーと低エネルギー領域では増加し、中間エネルギー領域では減少する傾向を示す。す

Fig. 7 Electron density distribution of $\Gamma 2$ state in the cleaved lattices.

Fig. 8 Density of states in the slipped lattice: blue line for the unslipped lattice ($\delta = 0\%$); red line for the slipped lattice ($\delta = 50\%$); green line for the difference between the slipped and unslipped lattices.

なわち、へき開とは逆に、すべりでは d バンド幅は広がる。すべりでは、すべり面をはさむ最隣接原子間の飛び移り積分値の増大により、バンド曲線の分散が大きくなることが、 d バンド幅の増大の原因である。

すべりによる電子系のエネルギー変化は、Fig. 4 に白丸で示されている。へき開とは逆に、電子系のエネルギーは減少する。 d バンドの高エネルギー端が電子により占有されていないため、先に述べた d バンド幅の増大が、電子系のエネルギーの減少をもたらしている。

Fig. 9 は、 E_F 近傍の K 点の状態のエネルギーと変形率の関係を示している。K 点の電子状態は、すべり方向と平行な波動ベクトルを持っている。へき開の場合と同様に、 E_F 自体はすべりには鈍感で、その変化は d バンド幅に対して無視できるほど小さい。すべりのないとき三重に縮退していた二つの状態は、それぞれ、すべりにより分裂する。K1 状態のエネルギーが最も増加し、K6 状態のエネルギーが最も減少する。

Fig. 10 と Fig. 11 は、それぞれ、K6 と K1 状態に対して、変形率 0%, 25%, 50% のときの電子密度分布を示している。最上段の図は原子位置を示し、破線がすべり面((111)面)である。電子密度は $(11\bar{1})$ 面上での分布を表し、横軸は $[112]$ 方向、縦軸は $[\bar{1}10]$ 方向である。エネルギーの減少する K6 状態では、すべりが進むにつれて、すべり面を横切る密度分布がすべり方向に平行な分布に移り変わっていくことがわかる。すなわち、すべりに伴って原子間のボンドの組み替えが起こっている。他方、エネルギーの増加する K1 状態では、すべり面を横切るボンドが切断され、新たな

Fig. 9 Variation in the energy eigenvalues of electronic states at K point in the slipped lattice. The dashed line shows the variation in the Fermi level, E_F .

Fig. 10 Electron density distribution of the K6 state in the slipped lattices.

ボンドは形成されない。この状態は、Fig. 9 からわかるように、すべり変形率が10%程度で、占有状態から非占有状態に変わる。

Fig. 11 Electron density distribution of the K1 state in the slipped lattices.

N. 考 察

本研究では、格子変形による原子配置の緩和を無視して、tight binding 法により変形格子の電子構造変化を計算した。ここでは、原子間距離の変化による原子間相互作用 (Slater-Koster パラメータ) の変化を指数関数型として評価したため、原子間距離の減少に伴う電子相関を十分に考慮していない。そのため、行列要素の値の変化、したがって電子系のエネルギー変化を過大評価している。格子緩和と電子相関の影響を考慮すると、電子系のエネルギーは、本研究の結果よりも小さな変化を示すことが予想される。定量的な考察を行うためには、格子緩和を取り入れた第一原理の電子構造計算を行う必要がある。しかし、へき開またはすべりによる電子構造変化の特徴は、へき開またはすべりによる格子の対称性の変化によって決まっている。したがって、本研究の計算法により、格子変形による電子系の応答の特徴を捕らえることができる。

本研究の電子構造計算では、電子系はへき開とすべりに対して対照的な応答を示した。Fig. 4 に示したように、電子系のエネルギーは、へき開では増加し、すべりでは減少する。電子系の応答のみの観点では、パラジウム格子はすべりに対して不安定である。このことは、パラジウムなどの fcc 金属が{111}面ですべりを起こしやすい事実と対応する。ただし、Fig. 4 は、イオン系のエネルギーも含めた格子の全エネルギー

一ではないため、すべりが起こることを示しているのではない。格子の安定性を定量的に考察するためには、行列要素の値をパラメータとする方法ではなく、電子とイオン間の相互作用ポテンシャルを用いた全エネルギーの計算が必要である。しかし、本研究により、へき開とすべりに対する電子系の応答の特徴を理解することができる。

遷移金属では、 d 電子系が凝集機構に重要な寄与をしており、このことが遷移金属の凝集エネルギーが単純金属や貴金属のそれより大きいことの原因となっている。遷移金属のパラジウムでは、 d バンドの一部が占有されていない結果として、 d 電子系がへき開とすべりによる電子系のエネルギー変化を決めている。これは、他の fcc 遷移金属のロジウムでも同様である。他方、 d バンドが完全に占有されている貴金属の銀の場合には、予備的計算結果では、 s, p 電子の方が電子系のエネルギー変化を決めている。パラジウム以外の遷移金属や貴金属との比較、(111)面以外のへき開面やすべり面との比較など、詳細な検討は今後の課題である。

本研究では、遷移金属の水素脆化機構を電子論的に追究するため、まず、水素を含まない格子におけるへき開面とすべり面近傍の電子状態の変化、特にへき開またはすべりに敏感な電子状態を調べた。Figs. 5, 6 から、へき開に敏感な状態は、へき開面方向への電子移動を伴っていることがわかる。他方、Figs. 9, 10 からわかるように、すべりに敏感な状態は、すべり面での原子間ボンドの組み換えに関与し、すべり変形に柔軟に応答している。本研究では、へき開、すべりとも、6 層周期の格子を用いているが、 d 電子間の相互作用は s, p 電子ほど長距離に及ばないため、へき開面またはすべり面近傍の d 電子状態の電子密度分布は、より長周期の格子でも変わらないことが期待される。

今後の課題として、水素を含む遷移金属格子において、水素がへき開またはすべり変形にどのような役割を果たしているかを明らかにしなければならない。水素を含む格子を用いて、本研究と同様の計算をする研究を進行中である。

V. 結 論

遷移金属における水素脆化機構を電子論的に探る目的で、

まず、水素を含まないパラジウムの(111)面のへき開とすべりによる電子構造変化を、周期的な変形格子を用いて計算した。主要な結論は以下の通りである。

(1) 変形による状態密度変化は、へき開とすべりで対照的である。へき開面またはすべり面をはさむ電子の飛び移り積分値の変化により、 d バンド幅は、へき開により狭まり、すべりにより広がる。

(2) d バンドの一部が電子により占有されていないパラジウムでは、電子系のエネルギーは、へき開では増加し、すべりでは減少する。電子系のエネルギーの観点では、パラジウム格子はすべりに対して不安定である。

(3) へき開に敏感な電子状態は、へき開面方向への電子の移動を伴っている。すべりに敏感な電子状態は、すべり面における原子間結合の組み換えに関与している。

本研究は日本科学協会から笹川科学研究助成の援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) D. L. Price, B. R. Cooper and J. M. Wills: *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 11368.
- (2) M. S. Daw and M. I. Baskes: *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1285.
- (3) H. Adachi and S. Imoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**(1979), 1194.
- (4) R. A. Oriani and P. H. Josephic: *Acta Metall.*, **22**(1974), 1065.
- (5) S. P. Lynch: *Acta Metall.*, **36**(1988), 2639.
- (6) A. M. Dobrotvorskii and Yu. I. Archakov: *Sov. Mater. Sci.*, **25**(1989), 231.
- (7) W. Zhong, Y. Cai and D. Tománek: *Nature*, **362**(1993), 435.
- (8) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, (1986), 560.
- (9) W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, (1980), 31.
- (10) J. C. Slater and G. F. Koster: *Phys. Rev.* **94**(1954), 1498.
- (11) R. R. Sharma: *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 2813.
- (12) D. A. Papaconstantopoulos: *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Plenum Press, New York, (1986), 157.
- (13) J. Rath and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 2109.