金属炭化物，ホウ化物および 水素化物の化学結合状態

水 野 正 隆*

1. はじめに

金属ホウ化物や炭化物は，結晶構造が複雑なものが多いうえ，イオン結合，共有結合，金属結合をあわせもった複雑な結合形式をもち，その化学結合を直感的に理解する事は容易でない．最新の第一原理計算を用いれば，バンド構造や最適構造は比較的容易に得られるが，化学結合の解析は直感的ではなく，理解が進んでいない部分も多く残されている．

一方， MgB_2 が 39 K で超伝導性を示すことが発見されて以来⁽¹⁾，金属ホウ化物や炭化物は実験や理論の両面から，あらためて注目されるようになっており， MgB_2 では共有結合と金属結合を併せ持っていることが，超伝導性発現の鍵になっているとされている．また，鉄鋼材料においてもっとも馴染み深い炭化物であるセメンタイトの物性に関する研究も，再び注目されている⁽²⁾．

本稿では，第一原理計算の計算結果に基づき，セメンタイトを中心とした 3d 遷移金属金属炭化物，水素吸蔵特性を持つ金属水素化物および近年超伝導特性が発見された MgB_2 などに関する化学結合状態について紹介する．

2. 共有結合性の定量的評価

経験的なパラメータを利用しない第一原理計算と呼ばれる電子状態の計算手法は色々存在するが，まず波動関数の組立に利用する基底関数の種類により特徴付けることができる．例えば全エネルギーを精度良く求める場合，平面波などを利用して波動関数を展開する手法が用いられるが，本研究では化学結合の解析を目的とするため，実空間でのより直感的な解析が可能な原子軌道関数を基底関数として利用する DV-

$\text{X}\alpha$ 分子軌道計算⁽³⁾を用いる．分子軌道法では，分子軌道を表す波動関数 ϕ_l を原子軌道関数 χ_i の線形結合をとって，

$$\phi_l = \sum_i C_{il} \chi_i \quad (1)$$

と表す LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbital) が用いられる．ここで， C_{il} は原子軌道の係数であり，原子軌道関数は各構成原子に対するシュレディンガー方程式を解いて得られる数値解を利用する．DV- $\text{X}\alpha$ 分子軌道計算ではモデルクラスターを用いて計算を行うが，結晶から 100 原子程度を切り出し，実験の格子定数をそのまま適用して DV- $\text{X}\alpha$ 分子軌道計算を行った場合，経験的に満足できる結果を得ることができる．化学結合の解析において，個々の共有結合の強さについてはマリケンのポピュレーション解析に基づいた原子間有効共有結合電荷 (Bond Overlap Population) により評価することが可能である．まず， l 番目の分子軌道に入る電子のうち，原子軌道 i と j とが重なった領域の有効電荷は，

$$Q_{ij}^l = f_i C_{il} C_{jl} S_{ij} \quad (2)$$

と書くことができる．ここで， S_{ij} は原子軌道間の重なり積分であり， C_{il} は原子軌道の係数， f は電子の占有数である．この値を全分子軌道について加えると，

$$Q_{ij} = \sum_l Q_{ij}^l \quad (3)$$

となり，原子軌道 i と j との軌道間の有効重なり電荷 (Overlap Population) が得られる．更に原子 A に属する全ての原子軌道 i と原子 B に属する全ての原子軌道 j について和を取った

$$Q_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \sum_l Q_{ij}^l \quad (4)$$

は原子 A-B 間の原子間有効共有結合電荷となり，原子間の共有結合の強さの尺度として用いることができる．

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 (〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Chemical Bonding of Metal-Metalloid Compounds; Masataka Mizuno (Department of Materials Science and Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: chemical bonding, metalloid, electronic structure, carbide, boride, hydrogen storage

2002年10月2日受理

金属や金属間化合物の場合、同じ結晶構造をとるものが多い存在し、結晶構造も対称性が高く比較的簡単なものが多い。しかし、金属炭化物などの化合物は結晶構造も様々であり、複雑なものが多い。結晶構造が異なると1原子当たりの結合数、すなわち配位数が異なるため結合の強さの尺度である原子間有効共有結合電荷の値を単純に比較することはできない。そこで、結合の強さだけではなく、単位体積当たりの結合数、すなわち結合の数も考慮に入れて評価を行う共有結合密度を以下のように定義して、共有結合性の定量的評価に利用する。A原子とB原子からなる化合物ABのA-B原子間の共有結合密度 ρ_{AB} は、原子間の共有結合性の強さの目安となる原子間有効共有結合電荷 Q_{AB} を用いて

$$\rho_{AB} = \frac{1}{V} \sum_i N_{AB}^i Q_{AB}^i \quad (5)$$

と表すことができる。ここで、 N_{AB} は化合物ABの結晶構造のユニットセルにおける結合の数、 V はユニットセルの体積である。添字 i は i 番目の近接距離を意味するが、結晶構造が複雑になるとA-B原子間の近接距離も複数存在するようになるので、その和を取るためである。 ρ_{AA} や ρ_{BB} についても同様に求めることができる。同じ種類の原子でも結晶構造上のサイトが異なる場合には、まず異なる原子として、取り扱う必要がある。また、以下のように全ての結合種の和をとると全体の共有結合密度 ρ_{Total} を表すことが可能である。

$$\rho_{Total} = \rho_{AB} + \rho_{AA} + \rho_{BB} \quad (6)$$

共有結合密度を利用すると、結晶構造に関わらず、各結合種ごと、あるいは全体の共有結合性を定量的に評価することが可能である。

共有結合性の定量的評価の例として、Tiメタロイド化合物に適用した結果を示す。ここでは原子間有効共有結合電荷と共有結合密度についてのみ注目するが、その他の計算結果の詳細については文献⁽⁴⁾を参考にしていきたい。図1に、各結合種について1結合あたりの強さを表す原子間有効共有結合電荷、図2に共有結合密度を示す。まず、ホウ化物やケイ化物にのみメタロイド間の結合がみられ、メタロイド間の有効共有結合電荷は、Ti-メタロイド間の結合よりも大きな値となっている。しかし、共有結合密度を見てみると逆にTi-メタロイド間の結合の方が大きな値となっている。これは、ホウ化物やケイ化物ではメタロイド間の1結合あたりの結合が非常に強いためであり、結合数まで考慮すると結合の数が4倍あるTi-メタロイド間の結合の方が全体としては強いということを表している。したがって、Ti-メタロイド化合物では酸化物を除いてTi-メタロイド間の結合が主な結合であると考えられる。なお、多くのTi-メタロイド化合物におけるTi間の原子間距離は金属Tiより数%長い程度であるが(例えばホウ化物や炭化物や4%長い程度)、Tiの軌道はTi-メタロイド間の結合を形成しているため、Ti-Ti結合への寄与は非常に小さい。

Tiとメタロイドの電気陰性度から判断するとその差が大きくなるほど結合は共有結合的なものからイオン結合的なものへ変化すると考えられる。図1と図2はそれぞれ同じ周

図1 Tiメタロイド化合物における原子間有効共有結合電荷。

図2 Tiメタロイド化合物における共有結合密度。

期ごとにメタロイドの原子番号順にプロットしているの、左から右に行くにつれてTiとの電気陰性度差が大きくなり共有結合性が低下することが予想されるが、Ti-メタロイド間の結合を見てみると、有効共有結合電荷だけでなく共有結合密度もそのような変化をしていない。これは、小さいとはいえTi間やメタロイド間の結合も寄与しているためである。図2の(d)は全ての結合を考慮に入れた全体の共有結合密度を示したものであるが、電気陰性度差が大きくなるにつれて、共有結合性が低下する特徴を示している。したがって、共有結合密度は化合物の個々の結合種だけではなく、化合物全体の共有結合性の尺度としても利用することができる。

3. 3d 遷移金属炭化物の化学結合

3d遷移金属炭化物では岩塩型構造を有するTiCやVCについては数多くの理論計算が行われており、化学結合の議論も多く見られる。一方、鉄鋼材料の構成相の1つであるセメンタイトについては、古くはPauling⁽⁵⁾により、価電子数と結晶構造に基づいた化学結合の解析が行われている。しかし、理論計算に基づいた研究は、いくつかのバンド計算などの報告⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾はあるものの、化学結合の詳しい解析はあまりみられない。また、セメンタイトについて重要な炭化物であるCr炭化物については、理論計算の報告例もみられない。このように3d遷移金属炭化物の化学結合に関しては、その重要性にもかかわらず、十分に理解されているとは言えない。3d遷移金属炭化物は炭素との原子半径差が大きいTiとVでは岩塩型構造をとるが、図3に示すようにCr, Mn, Fe, Niなどの炭化物の多くは炭素原子に配位した6個の金属原子が三角プリズムを形成し、その三角プリズムが三次元的につながった非常に複雑な結晶構造をとっている⁽¹⁰⁾。3d遷移金属炭化物の場合、そのほとんどが炭化物の周りに金属原子が6配位している(厳密には第2近接距離に1~3個の炭素が配位している)、金属(M)-炭素(C)間の結合は、1結合の強さを表す原子間有効共有結合電荷でも、比較的うまく評価することができる。しかし、3d遷移金属炭化物の場合、後に示すように、金属(M)-金属(M)間の結合の寄与も大きく、また化学組成における炭素濃度も異なるものが多いため、やはり共有結合密度での評価が有効となる。ここでは、セメンタイトを例にとり、図4に示した状態密度図と有効共有結合電荷のエネルギー分布図により、3d遷移金属炭化物の化学結合の特徴を示す。有効重なり電荷のエネルギー分布図、すなわち式(2)で表される有効重なり電荷を各軌道のエネルギーでプロットした図は、原子間有効共有結合電荷における結合成分や反結合成分がどのような軌道間の相互作用により生じているかを示すものである。まず、Fe-C結合について見てみると、Cの2s軌道と2p軌道とFeの3d軌道を主成分とした大きな結合成分が存在し、反結合成分はフェルミ・レベルより上に存在する。そのためフェルミ・レベル周辺の軌道はFe-C結合にあまり寄与していない。それに対し、Fe-Fe結合は結合成分と反結合成分が連続的に存在

図3 3d 遷移金属炭化物の結晶構造の模式図。

図4 セメンタイトの状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b), (c)。

し、フェルミ・レベルは反結合成分の位置にある。このような結合の解析は、後に示すように、他の炭化物の化学結合状態や固溶元素の影響を考える上で有効である。

図5は3d遷移金属炭化物のM-C結合およびM-M結合の共有結合密度を示したものである。なお、3d遷移金属炭化物中では炭素間の距離は共有結合距離の2倍以上であり、炭素間の結合の寄与はほとんどない。まずM-C結合に注目すると、M-C間の共有結合密度は、白丸で示している炭素濃度とほぼ比例して変化していることが分かる。M-C間の結合数は炭素濃度と共に増えることから、1結合の結合の強さ自体は、金属の種類や炭素濃度によらずあまり変わらない事を示している。これは金属の原子番号が増えると3d軌道空間的な広がりは小さくなるが、3d軌道のエネルギーがCの2s, 2p軌道に近づき、炭素との共有結合的な相互作用は大きくなるという相反する作用のためである。また、図5に示したようにM-C結合はフェルミ・レベル付近で非結合に近い状態、電子数の増減やバンド位置の変化の影響を受けにくい事もその一因となっている。一方、金属間の結合に注目すると、炭素濃度による変化と原子番号による変化が見られる事が分かる。まず、3種類のCr炭化物に注目すると、炭素濃度が増加するにつれて、Cr-Cr結合の共有結合密度が小さくなっている。図6は3d遷移金属炭化物における炭素濃度と金属原子からみた金属と炭素の配位数の関係を示したものである。3d遷移金属炭化物は侵入型化合物として

図5 3d 遷移金属炭化物における共有結合密度.

図6 3d 遷移金属炭化物の金属原子サイトにおける近接原子数と炭素濃度の関係.

分類されることがあるように、炭素は侵入位置に近い環境に存在しており、炭化物中でも金属原子の配位数は炭素濃度に関わらず12配位程度である。したがって炭素濃度が増加すると共に金属原子の共有結合密度が低下するのは、M-M結合の数が少なくなるからではなく、M-C間の結合が形成されるため1結合当たりのM-M間の結合が弱くなるからである。原子番号の増加による変化は同じ組成を持つMnからNiの炭化物に注目すると良く分かる。すなわち、M-C間の共有結合密度はほとんど変化しないが、M-M間の共有結合密度は原子番号の増加と共に小さくなっている。これは図5に示したようにM-M結合は反結合成分の位置にフェルミ・レベルが存在するため、原子番号の増加とともに反結合成分が占有され、共有結合性が弱くなるためである。

まとめとして、図7に3d 遷移金属炭化物の結合様式の模式図を示す。M-C間の結合はフェルミ・レベル付近が非結合になっており、金属原子種の変化をあまり受けない。一方、M-M間の結合は、結合成分から反結合成分を横切るように変化するため、Crより原子番号が大きくなると、M-M間の結合は反結合成分の寄与のため小さくなる。これは、3d

図7 3d 遷移金属炭化物の結合様式の模式図.

遷移金属炭化物に固溶元素が入った時も同様であり、M-C間の結合はあまり影響を受けないが、M-M間の結合は大きく影響を受ける。なお、セメンタイトにおける固溶元素の化学結合に対する影響の計算については文献⁽¹¹⁾に詳しく示しているが、固溶元素によるセメンタイトの硬度やヤング率の変化はM-M間の結合の変化と対応しており⁽¹²⁾⁽¹³⁾、固溶元素によるM-M間の結合の変化がこれらの特性変化の一因になっていると考えられる。

4. 水素吸蔵合金の化学結合の変化

水素吸蔵合金については森永や湯川らにより、既にDV-X α 分子軌道計算を利用した化学結合の解析が行われている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。多くの水素吸蔵合金は水素化物を形成しやすい金属(A)と水素化物を形成しにくい金属(B)の合金であるが、水素化物中の水素は、水素化物を形成しやすいA原子ではなく、むしろB原子と強く結合していることが明らかにされている。図8と図9はLaNi₅とTiFeの水素化物LaNi₅H₇とTiFeH₂についての状態密度図と有効重なり電荷のエネルギー分布図である。LaNi₅H₇には複数のNiサイトが存在する⁽¹⁸⁾、有効重なり電荷はLaと同じ層内に存在するNiサイトの結合についてプロットしている。H-1s準位を主成分とする軌道は水素化物を形成しにくいB原子、すなわちNiやFeの3d軌道を主成分とする軌道のすぐ下に位置するので、NiやFeと強い結合を形成することが分かる。しかし、TiFeでは結合数を比較するとTi-H結合の方がFe-H結合よりも1.5倍程度多く、全体としてどの結合が主体になっているのかは、結合の強さのみの評価では不十分であると考えられる。そこで代表的な水素吸蔵合金について水素化前と水素化後における各結合種の共有結合密度の変化を調べた(図10)。LaNi₅ではNi-Ni結合が主体になっているが、水素化物ではNi-Ni結合は弱くなり、Ni-H結合が主体となる。一方TiFeではTi-Fe結合が主体であり、水素化物ではFe-Hと同程度にTi-H結合の寄与も見られる。図9に示したように、1つの結合自体はFe-Hの方が強いが、Ti-H結合の数が多いため、このような結果になる。同様な傾向はMg₂Niでも見られる。

LaNi₅やTiFeの水素化物は水素の侵入により金属格子が歪んで対称性が低下するが、金属格子の原子配列は保たれて

図8 LaNi_5H_7 における状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b)-(d).

図9 TiFeH_2 における状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b)-(d).

いる。しかし、 Mg_2Ni や V では水素化に伴い、金属格子の配列自体が異なった結晶構造に変化する。このように元の結晶構造と異なる水素化物を形成する場合には M-H 結合が重要である事は、湯川や森永らも指摘しているが⁽¹⁴⁾、これに関して共有結合密度を用いて定量的に示したものが図11(a)である。これはそれぞれの水素化物の共有結合密度を金属(M)-金属(M)結合と金属(M)-水素(H)結合の2種類で評価したものである。水素化後も金属格子の配列が保たれる LaNi_5 や FeTi では、水素化物においても M-M 結合は M-H 結合より大きいか同程度であるが(LaNi_5 の水素化物は計算の簡素化のため LaNi_5H_7 として計算しているが、実際は LaNi_5H_6 程度であるので、M-H 間の共有結合密度はもう少し小さい)、金属格子の構造が変化する V では M-H 結合に比べて、M-M 結合が小さくなっている事が分かる。 Mg_2Ni

の場合は、M-M 結合の共有結合密度は小さく、更に図10(c)を見ると水素化物では Ni-Ni 結合の寄与が無くなっているのが分かる。 Mg_2Ni における Ni-Ni 結合は、共有結合密度こそ結合数が少ないために小さいが、1結合の強さは Ni-Mg 結合程度に強く、水素化物では Ni-H 結合ができることにより、Ni-Ni 結合が切れてしまうために、大きな構造変化が起こると推測される。M-H 結合と M-M 結合の共有結合密度の変化を、金属と水素原子の比率(H/M)を横軸にとって表したのが図11(b)である。このグラフを見ると Mg_2Ni を除き、M-H 間の共有結合密度は H/M とともに、同じ程度の傾きで大きくなり、M-M 間の共有結合密度も初期値は異なるが同じ程度の傾きで小さくなる。 Mg_2Ni で変化の程度がやや少ないのは、他の物質より1原子当たりの占有体積が大きいためである。このように水素化物における

図10 代表的な水素吸蔵合金の水素化前と水素化後における共有結合密度。

図11 水素化物における金属間と金属-水素間の共有結合密度の比較(a)と水素濃度による共有結合密度の変化(b)。

金属格子の結合の強さは水素化前の結合の強さと水素化物中の水素の割合で決まり、水素原子がもたらす共有結合性の変化は、水素濃度や水素吸蔵合金の種類によらず、同じ程度であることが分かる。例えば TiFe と V は初期の M-M 間の共有結合密度はほとんど同じで、水素化に伴う変化も同様であ

るが、水素化物の水素濃度が V の方が大きいため、金属格子の結合が弱くなり、異なる結晶構造をとる一因になると考えられる。また M-H 間の結合についても、結合 1 つ当たりの強さは、水素吸蔵合金の種類や配位数によって異なるにもかかわらず、共有結合密度で評価すると水素濃度に対し同じ程度の共有結合密度を持つ。これは、H の 1s 軌道が -5 ~ -10 eV に位置しており、母格子の d 軌道はいずれもフェルミ・レベルよりやや下に位置するため、全体的に見ると形成される M-H 結合の共有結合性に大きな差がないこと、M-H 結合の反結合成分は、フェルミ・レベルより上に位置するため、いずれの水素吸蔵合金においても反結合成分の寄与がないこと、などによると考えられる。

5. MgB₂ の化学結合状態

MgB₂ が 39 K で超伝導を示すことが発見されて以来⁽¹⁾, MgB₂ のバルクのみならず表面状態や他の二ホウ化物も含め第一原理計算が多く行われている⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁷⁾. MgB₂ は Ti メタロイド化合物として取り上げた TiB₂ と同様の AlB₂ 構造をとるが、TiB₂ を含め AlB₂ 型の金属二ホウ化物については、結晶構造が比較的簡単な事もあり、1980 年代から電子状態計算の取り組みが行われている。まず、AlB₂ 構造の特徴を述べると図12に示すように、ホウ素からなる層と金属原子からなる層が交互に積み重なった構造を取っており、ホウ素の層はグラファイトと同じ構造を取っている。AlB₂ 型構造の金属二ホウ化物はグラファイト状化合物と呼ばれる事もあるが、これは構造のみならず、化学結合状態もやはり類似したものになっている。図13は状態密度図と 2p 軌道の σ 結合と

図12 AlB_2 型の結晶構造.

図13 グラファイトの状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b), (c).

π 結合成分についての有効重なり電荷のエネルギー分布図である。グラファイトの結合様式は $2p_x, 2p_y$ により形成される σ 結合(図13(b))と $2p_z$ により形成される π 結合(図13(c))の結合軌道がちょうど満たされており、面内の C-C 間には非常に強い共有結合が形成される。図では示していないが $2s$ - $2s$ 間や $2s$ - $2p$ 間でも相互作用があり、結合成分が生じる。一方、図14は MgB_2 からグラファイト状のホウ素の層のみを取り出して計算した同様のグラフである。状態密度図をグラファイトと比較すると、原子間距離が広いことや状態密度の幅は狭いものの、形状はグラファイトと同様である。しかし、電子数が1つ少ないホウ素の場合は、結合成分が十分に占有されないため、ホウ素の層単独では結合が不安定となる。図15と図16はそれぞれ MgB_2 と TiB_2 についての状態密度図と有効重なり電荷のエネルギー分布図であり、有効重なり電荷は Ti-B 結合と B-B 結合について示している。金属二ホウ素化合物では金属原子が上下に配位することにより、M-B 間の結合が形成されるため、金属原子からの電子の供給と、B の各成分の位置の低下により、結合成分が占有されグラファイトと同様のホウ素の層が安定に存在する結合様式であると見るができる。しかし、 $2p$ 成分のピークの位

図14 MgB_2 の B 層のみの状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b), (c).

図15 MgB_2 における状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b), (c).

図16 TiB_2 における状態密度図(a)と有効重なり電荷のエネルギー分布図(b), (c).

図17 MgB_2 における(1000)面の価電子帯の電子密度図.

置に注目すると、価電子数の多い TiB_2 の方がエネルギー的に深い位置にあることが分かる。グラファイトの場合、 σ 結合成分は全て占有されているが、 MgB_2 の B-B 間の σ 結合成分は、一部非占有になっており、ホールが存在する。 MgB_2 の価電子数はグラファイトと同じであり、Mg から電子が2つ B に供給されると考えた場合、 σ 成分は全て占有されることになる。だが実際には Mg が完全に Mg^{2+} になるのではなく、Mg-B 結合が形成される。この結合は B-B 結合のように強い共有結合ではなく、Mg と B の層間に広がった金属的な結合である(図17)。また、層内に水平に広がる σ 成分よりも、層に垂直に広がる π 成分の方が Mg と強く相互作用するため、状態密度図にも見られるように、グラファイトや B 層のみの計算と比較すると、 MgB_2 の $2p_z$ 成分は相対的に $2p_{xy}$ に対して、位置が低下している。このような相互作用の結果、 MgB_2 の σ 成分にホールが存在することになる。 MgB_2 の超伝導特性は、このホールを持つ $2p$ の σ 成分とフォノンとの相互作用が重要であり、従来の BCS 理論で説明できるという見方が多いようである。価電子数の多い Al の添加は、この $2p$ の σ 成分を占有するため、超伝導性が低下することが確認されている⁽²⁸⁾。その場合も、単に電子数が増えるだけではなく、 σ 成分と π 成分の位置関係にも影響を与える、すなわち π 成分への影響のほうが大きいいため、バンド構造の変化を考慮しない、いわゆるリジッドバンド・モデルでは十分に説明できないと指摘されている⁽²⁶⁾。

6. お わ り に

以上、本稿では金属炭化物、ホウ化物および水素化物を中心に取り上げ、第一原理計算による解析に基づいて、その化学結合状態について紹介した。近年、コンピュータの発達により、以前は限られた系にしか適用できなかった第一原理計算も、より複雑な結晶構造をもつ物質や界面や格子欠陥を含む系などにも適用できるようになってきている。また、コンピュータの発達に加え、計算プログラムの整備も進んでお

り、以前は一部の専門家しか行うことができなかった第一原理計算も身近なものになりつつあり⁽²⁹⁾、ブラックボックス的な使い方もある程度可能である。しかし、その計算結果の背景にある化学結合状態に関する理解こそが、材料物性の理解、しいては材料設計へとつながると考えている。

文 献

- (1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature (London)*, **410**(2001), 63.
- (2) 榎本 実, 土谷浩一: 鉄と鋼, **88**(2002), 117-128.
- (3) 足立裕彦: 量子材料化学入門—DV-X α 法からのアプローチ, 三共出版, (1991).
- (4) M. Mizuno, I. Tanaka and H. Adachi: *Phys. Rev. B*, **59**(1999), 15033-15047.
- (5) L. Pauling: *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**(1947), 542-553.
- (6) E. J. Garba and R. L. Jacobs: *J. Phys. Chem. Solids*, **50**(1989), 101-105.
- (7) J. Häglund, G. Grimvall and T. Jarlborg: *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 2914-2919.
- (8) 山本 悟, 小林久芳, 井ノ山直哉: 鉄と鋼, **64**(1992), 107-113.
- (9) A. H. Cottrell: *Mater. Sci. Technol.*, **9**(1993), 277-280.
- (10) 菊地 実, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, **6**(1971), 1009-1053.
- (11) M. Mizuno, I. Tanaka and H. Adachi: *Philos. Mag. B*, **75**(1997), 237-248.
- (12) 井上明久, 小倉次夫, 増本 健: 日本金属学会会報, **13**(1974), 653-664.
- (13) M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Masuyama and K. Tsuchiya: *Scr. Mater.*, **45**(2001), 391-397.
- (14) 湯川 宏, 森永正彦: まてりあ, **37**(1998), 578-582.
- (15) H. Yukawa, Y. Takahashi and M. Morinaga: *Intermetallics*, **4**(1996), S215-224.
- (16) Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga: *J. Alloys. Comp.*, **242**(1996), 98-107.
- (17) H. Yukawa, Y. Takahashi and M. Morinaga: *Computational mater. Sci.*, **14**(1999), 291-294.
- (18) C. Lartigue, A. Le Bail, A. Percheron-Guegan: *J. Less-common. Met.*, **129**(1987), 65-76.
- (19) J. M. An and W. E. Pickett: *Phys. Rev. Lett.*, **86**(2001), 4366-4369.
- (20) J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov and L. L. Boyer: *Phys. Rev. Lett.*, **86**(2001), 4656-4659.
- (21) I. Loa and K. Syassen: *Solid State Commun.*, **118**(2001), 279-282.
- (22) Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen and O. K. Andersen: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 020501-1-4.
- (23) N. I. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, J. E. Medvedeva and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 020502-1-4.
- (24) In Gee Kim, J. I. Lee, B. I. Min and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 020508-1-4.
- (25) K. D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 092503-1-4.
- (26) G. Satta, G. Profeta, F. Bernadini, A. Continenza and S. Massidda: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 104507-1-9.
- (27) Zhenyu Li, Jinlong Yang, J. G. Hou and Qingshi Zhu: *Phys. Rev. B*, **65**(2002), 100507-1-4.
- (28) J. Q. Li, L. Li, F. M. Liu, C. Dong, J. Y. Xiang and Z. X. Zhao: *Phys. Rev. B*, **65**(2002), 132505-1-3.
- (29) 例えば, DV-X α 法: 小和田善之, 田中 功, 中松博英, 水野正隆: はじめての電子状態計算, 三共出版, (1998), FLAPW法: <http://www.wien2k.at/> など.