Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造 金属間化合物の相安定化機構 (I) —相安定の基礎—

水谷 宇一郎*

1.1 Hume-Rothery 則の歴史

よく知られているように、Hume-Rothery 則は 2 元系合金相の安定化に関して 3 つの経験則を含んでいる。(1)原子のサイズ効果では、合金を形成するために 2 種類の構成元素の原子寸法比が 1 に近いこと。例えば Goldschmidt 半径比が 0.8–1.2 の間に入ること^{†1}、(2) 2 種類の構成元素の電気陰性度に大きな差があると固溶体の範囲が狭まる^{†2}、(3) 特定の結晶構造を持つ合金相は特定の電子濃度で生成しやすいことを指す。本稿では特に断らない限り、(3)の電子濃度に関する経験則を Hume-Rothery 則と呼んで話を進めることにする。

Hume-Rothery 則に関する研究の歴史から振り返ってみよう。1926 年、Hume-Rothery⁽³⁾は、貴金属 Cu に多価金属を添加して得られる Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn 合金系において bcc 構造の β 相がそれぞれ Cu₃Zn, Cu₃Al, Cu₃Sn で生成し 1 原子あたりの平均の価電子数 e/a が常に $3/2 = 1.5$ になっていることを指摘した。この研究に端を発し、貴金属 Cu, Ag, Au の 1 次固溶体である fcc 構造の α 相の最大固溶限は $e/a = 1.4$, bcc 構造の β 相は $e/a = 3/2$, 単位胞に 52 個の原子を含む立方晶 γ 相は $e/a = 21/13$, hcp 構造の ϵ 相は $e/a = 7/4$ を中心に生成することが 1920 年代後半に確立した⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。Mott and Jones は 1936 年に出版した電子論の教科書⁽⁷⁾の中で自由電子模型に基づいてその理論的解釈を与えた。特定の

構造は逆格子空間にその構造に特有な Brillouin zone を形成する。そして Pauli の原理に従う電子はその e/a の大きさに比例した Fermi 球を同じ空間に作る。Fermi 球が Brillouin zone に接する時に電子系のエネルギーが下がりその金属間化合物が安定化するという理論である。

Mott and Jones が採用した自由電子模型は現実離れていると思う方もあろうが、特定の電子濃度で特定の相が安定化する機構を論じた理論としてキーポイントをついていたことが本稿を読み進むにつれて理解されるであろう。1940 年代から 50 年代には Hume-Rothery の後継者である Raynor が中心となり 3 元合金系も含めて生成範囲が特定の e/a 依存性を示すいわゆる Hume-Rothery 合金系の存在が次々に明らかになった⁽²⁾。1960–1980 年代には、格子定数⁽⁸⁾、電子比熱係数⁽⁹⁾、陽電子消滅角相関曲線⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾などの種々の物性の e/a 依存性が測定され、Hume-Rothery 合金の電子構造、特に高濃度合金相の Fermi 面の実験的決定と Fermi 面と Brillouin zone の相互作用 (以降 FsBz と略す) の議論に興味の中心が移った。

1984 年に Al-Mn 合金系において準結晶が発見された⁽¹²⁾。1988 年には、Tsai らが Hume-Rothery 則を最大限に利用して Al-Cu-TM (TM = Fe, Ru, Os) 系などで熱的に安定な準結晶を発見した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。1989 年、Fujiwara⁽¹⁵⁾は Al-Mn 準結晶を模して単位胞に 138 個の原子を含むいわゆる近似結晶の電子構造を LMTO 法で計算しフェルミ準位に擬ギャップ^{†3}が

* 財団法人豊田理化学研究所フェロー (〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1)

The Hume-Rothery Electron Concentration Rule and Phase Stability Mechanism of Structurally Complex Intermetallic Compounds (I) —Fundamentals of Phase Stability—; Uichiro Mizutani (Toyota Physical & Chemical Research Institute, Nagakute, Aichi)

Keywords: Hume-Rothery, Hume-Rothery electron concentration rule, gamma-brass, quasicrystals, approximants, first-principles band calculations, phase stability

†1 原子のサイズ効果に関して Egami and Waseda⁽¹⁾の理論がある。彼らは弾性論に基づき A-B 2 元系において固溶体生成限界濃度 c_{min}^B は $c_{min}^B \times (v_B - v_A) / v_A = 0.1$ を満たすことを導き、アモルファス相の形成は c_{min}^B よりも高い組成域で得られると提唱した。ここに v_A と v_B はそれぞれ A, B 1 原子あたりの体積でありその比は原子サイズ効果を表わしている。

†2 例えば、Raynor⁽²⁾は Mg-X (X = Si, Ge, Sn, Pb) 系の Mg 側に存在する 1 次固溶体の生成範囲を例に挙げている。これらの系の Mg 1 次固溶体の生成範囲はその隣りに現れる蛍石構造の Mg₂X (X = Si, Ge, Sn, Pb) 化合物相の安定性に依存する。Raynor は Mg₂X 化合物の融点 (Mg₂Si: 1085°C, Mg₂Pb: 550°C) が高い程その生成の自由エネルギーが低くその結果 Mg 1 次固溶体の範囲が狭まることを指摘し、その安定性は Mg と X 原子間の電気陰性度の差を反映していると述べている。Pauling の電気陰性度は Mg = 1.31 に対して、X は Si = 1.90, Pb = 2.33 であり X は Mg より常に大きな値を持つ。そのため、Mg はより正に X はより負に帯電する。しかし、その差は Mg-Si の 0.59 に比べて Mg-Pb は 1.02 とより大きく、融点の差を説明する程の定量性はない。

†3 1969 年、Mott⁽¹⁶⁾は高压高温下における水銀の金属-絶縁体転移を議論する際にフェルミ準位に生ずる状態密度 (DOS) のくびれ構造を擬ギャップと命名した。

2005 年 12 月 7 日受理

存在することを示し、それが準結晶の相安定化に貢献する可能性を指摘した。その後、多くの準結晶、近似結晶について実験とバンド計算が行われ、このような複雑構造物質群はフェルミ準位に擬ギャップを持つという共通の特徴を持つことが次第に明らかになっていった。

1990年から2000年にかけて準結晶の擬ギャップの成因機構に関する研究が大いに進展した。その結論は隣接する原子の波動関数の軌道混成によるというものであった。準結晶は単位胞が無限に大きいので第一原理のバンド計算は不可能である。6次元空間から3次元空間への射影法により準結晶格子、そして準結晶とはほぼ同じ局所構造を有するいわゆる近似結晶格子を作り出すことができる。準結晶の発見前に複雑な構造の金属間化合物として位置づけられていたいくつかの結晶が実は近似結晶であることが確かめられ、さらに準結晶の近くの組成に新しい近似結晶が次々に発見されてきた。

周期性の保証と単位胞内の原子位置の詳細な情報を必要とするバンド計算は単位胞に140~160個の原子を含む近似結晶について行われてきた。単位胞内の原子数がこのように極めて多い場合に対しても、第一原理のバンド計算が効率よく行えたのはLMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation の略)法のおかげであった。Fujiwaraに続きその後多くの近似結晶について行われたバンド計算は全てLMTO法であった。次稿で紹介するように、LMTO法は結晶内電子の波動関数をマフィンティン球の内と外で計算して得られる部分波の線形結合で与える。そのおかげで、原子間の波動関数の混成の程度を調べるには大変都合がよい。一方、実験研究では光電子分光や軟X線分光法により準結晶の価電子帯の詳細な測定が行われた。例えば、上述のAl-Mn準結晶の場合、Al-3p/Mn-3dの軌道混成により擬ギャップが生成するという実験結果の解釈はLMTO法によるバンド計算でサポートされてきた。我々もLMTO法を用いて多くの近似結晶の電子構造を計算し電子輸送現象の解釈を行ってきたが、この立場に立つ限りなぜ特定の構造が特定の e/a で安定化するかというHume-Rothery則の裏に潜む物理を明らかにすることはできなかった。

このような流れの中で、我々はFsBz相互作用をより直接的に引き出せ、安定相の e/a 依存性を論ずることが可能な第一原理のバンド計算法としてFLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Wave の略)法が最適であることに気づき、この数年間はHume-Rothery則の物理をFLAPW法とLMTO法を併用して研究してきた。そのおかげでHume-Rothery則に関係する複雑構造化合物の相安定化機構の本質とその多様性が認識されるようになってきた。本入門講座はHume-Rothery則の物理について以下のような組み立てで連載する計画である。この連載が若い研究者を刺激し彼らからさらに新しいサイエンスが生まれる芽になってくれればと願っている。

(1回目) 相安定の基礎に関して勉強する。物質の凝集エネルギー、生成のエンタルピーなどの概念を復習し、フェルミ準位に生成する擬ギャップからどの程度のエネルギー利得が生まれその構造の安定化に寄与するかを調べる。また、フェルミ準位に擬ギャップを形成しその物質を安定化させる機構が働いているいくつかの例を紹介し、自然は色々な仕組で

擬ギャップを作り相の安定化を図っていることを学ぶ。

(2~3回目) 第一原理のバンド計算手法として広く知られているLMTO-ASA法とFLAPW法をできるだけ平易に解説し、LMTO-ASA法は軌道混成効果を、FLAPW法はFsBz相互作用を抽出するのにより直接的である理由を読み取っていただくつもりである。

(4~5回目) 複雑電子化合物として単位胞に52個の原子を含む γ 相合金と130個以上の原子を含む近似結晶を取り上げ、Hume-Rothery則の裏に潜む物理を議論する。

1・2 凝集エネルギー

固体あるいは液体の凝集エネルギー (cohesive energy) とはその状態から構成元素をばらばらにして中性の自由原子の状態にするのに要するエネルギーであり、周期律表の元素についてその値を表1・1に示す^{t4} (17)。融点が最も高いWは最も大きな値837 kJ/molを持ち、アルカリ金属は小さくNaで108 kJ/molである。また、Ar結晶はわずか7.7 kJ/molである。我々にとって金属結合や共有結合の元素が重要となるが、表1・1からMg=148, Al=322, Si=448, Ti=469, Fe=414, Cu=338, Ag=286, Au=365, Bi=208 kJ/molであり、これらの元素は150~400 kJ/mol程度の値を持つ。Arのような希ガス原子は閉殻構造を持つので電気的に中性である。2個のAr原子が近づくと電気的雙極子モーメントが誘起し、両原子間に引力が生まれる。このvan der Waals-London相互作用でその小さな凝集エネルギーは説明されている。

固体の代表的な結合形態にはイオン結合、共有結合そして金属結合がある。理想的なイオン結晶の凝集エネルギーは電荷の符号が異なるイオンの集団の静電エネルギーを足し合わせることで求められる。いわゆるMadelungエネルギーの計算である。静電的な相互作用であるため波動関数の重なりすなわち軌道混成がなくてもこの凝集エネルギーが生まれる点の特徴である。しかし、実際のイオン結晶ではこのような理想状態ではなく、最外殻電子の軌道混成が存在しバンドを作ることは言うまでもない。Gellat *et al.* (1983) (18)はLMTO法でイオン結合性と共有結合性がそれぞれ強い化合物としてPdF, PdBr, PdLiの電子構造を計算しイオン結合の特徴をわかりやすく論じている。

共有結合および金属結合の場合には最外殻電子の波動関数が他の原子のそれと混成し中性原子の際に縮退していた軌道準位が分裂してエネルギーバンドを作り、元の軌道準位よりも低いエネルギーを持つ状態を電子が占めることで凝集エネルギーが生まれる。孤立原子や孤立イオンの静電相互作用で基本的な議論が済んだイオン結晶のように古典的にポテンシャルエネルギーを計算しても意味がない。周期的なイオンポテンシャルの配列の下で軌道混成した価電子のエネルギー準位をきちんと計算する必要がある。いわゆるバンド構造を計算することで凝集エネルギーを見積もる方法が最も望ましい。

^{t4} 凝集エネルギー、生成の自由エネルギー、生成のエンタルピーの単位には kJ/mol の他に cal/mol さらに eV/atom が使われている。1 eV/atom = 96.44 kJ/mol である。本稿では kJ/mol を用いた。

Li 159	Be 322	表1 周期表元素の凝集エネルギー.										B 561	C 711	N 477	O 251	F 84	Ne 2.1
Na 108	Mg 148											Al 322	Si 448	P 332	S 277	Cl 135	Ar 7.7
K 91	Ca 176	Sc 379	Ti 469	V 511	Cr 396	Mn 288	Fe 414	Co 424	Ni 428	Cu 338	Zn 130	Ga 269	Ga 374	As 289	Se 206	Br 118	Kr 11
Rb 83	Sr 164	Y 423	Zr 610	Nb 720	Mo 658	Tc	Ru 639	Rh 555	Pd 380	Ag 286	Cd 112	In 247	Sn 301	Sb 259	Te 193	I 107	Xe 15
Cs 80	Ba 179	La 434	Hf 611	Ta 781	W 837	Re 782	Os 783	Ir 670	Pt 565	Au 365	Hg 67	Tl 181	Pb 197	Bi 208	Po 144	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce 460	Pr 373	Nd 323	Pm	Sm 203	Eu 174	Gd 399	Tb 393	Dy 297	Ho 293	Er 322	Tm 247	Yb 151	Lu 427	
			Th 572	Pa 527	U 522	Np 440	Pu 385	Am 251	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw	

0 K の固体からばらばらの中性原子を形成するに要するエネルギーを表わす。アンダーラインの値は 298.15 K あるいは融点がある。298.15 K 以下の場合には融点における値。単位は kJ/mole である。文献(17)より単位を変更して引用。

この段階で金属結合について復習しておこう⁽¹⁹⁾。正電荷を持つイオンが周期的に配列したポテンシャルの中をその電荷を打ち消して中性を保証するだけの負電荷を担う自由電子ガスが均一な密度で分布する状況をその出発点とする。このような配置で1原子あたりの静電エネルギーは例えば bcc 構造の場合に

$$\varepsilon_0 = -\frac{2348}{(r_s/a_0)} \text{ kJ/mol} \quad (1.1)$$

で与えられる⁽²⁰⁾。ここに r_s は1電子が空間を平均的に占める球の半径であり、Bohr 半径 $a_0 (= 0.0529 \text{ nm})$ で無次元化している。Na の場合、 $r_s/a_0 = 3.91$ を代入すると $\varepsilon_0 = -600 \text{ kJ/mol}$ を得る^{†5}。このポテンシャルエネルギーに相当する寄与を引き出す別の方法として Wigner-Seitz 法⁽²¹⁾がよく知られている。結晶内を伝播する電子は格子の周期性を反映して Bloch 波 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ で記述される。ここに $\mathbf{k}$ は Bloch 状態を指定する量子化された波数ベクトルであり、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ ($\mathbf{R}$: 格子ベクトル) を満たす周期関数である。 $\mathbf{k} = 0$ はバンドを形成する最低準位の状態である。Wigner-Seitz 法ではこの最低準位に注目する。この時、波動関数は $\phi_0(\mathbf{r}) = u_0(\mathbf{r})$ となり格子と同じ対称性を持つことになる。Na 金属を例にとろう。その bcc 格子を Wigner-Seitz セルに分割すると対称性から各セルの表面で $u_0(\mathbf{r})$ の傾きの法線成分はゼロとならねばならない。Wigner and Seitz は多面体の原子セルを球で近似しその表面で $du_0(r)/dr = 0$ の境界条件の下で Schrödinger 方程式を解いた。自由原子の波動関数では無限遠方でこの条件が満たされる。こうして自由原子とバンドの底の電子とのエネルギー差が r の関数で求まる。その結果を図1.1に $\varepsilon_0(r)$ として示す。

1 モルの Na 金属を考えれば、アボガドロ数に等しい伝導電子を扱うことになる。Pauli の原理が作用するため同じ量子状態を2個の電子が占有出来ない。そのためフェルミ球を作り運動エネルギーを増加させる宿命を持つ。自由電子モデルでは1電子あたりの平均の運動エネルギーは

$$\varepsilon_{kin} = \frac{3}{5} E_F = \frac{2903}{(r_s/a_0)^2} \text{ kJ/mol} \quad (1.2)$$

で与えられる⁽²⁰⁾。ここに E_F はフェルミエネルギーである。Na の場合 $\varepsilon_{kin} = 190 \text{ kJ/mol}$ となる。符合が正であるこの運動エネルギーは r_s が小さい程金属結合に不利に働く。図1.1に示すように、(1)と(2)の和が最小になる位置が中性原子のエネルギーより低ければその差が金属の凝集エネルギーとなりその時の r_s が格子定数を定める^{†6}。実際には、電子系の運動エネルギーを色々な機構を働かせて下げることで相の安定化が実現するのである。

共有結合物質では金属結合と同様に隣接する原子の波動関数が混成する結果、中性の自由原子が持つエネルギー準位よりも低いいわゆる結合状態に相当するエネルギーバンドを電子が占めることで得をするエネルギーが凝集エネルギーとなる。この意味で金属結合と本質的な違いはない。例えば、Si は1eV 程度のバンドギャップを持つダイヤモンド構造の半導体であり共有結合の代表的な物質であるが液相は金属である。融解熱は 50 kJ/mol であり表1.1の凝集エネルギーの11%に過ぎない。固相ではダイヤモンド構造を組み4個の最外殻電子を隣りの原子と共有することで電子状態を結合バンドと反結合バンドに分裂させ結合バンドを電子が占有することでダイヤモンド構造を安定化させているが、それに要するエネルギー利得はたかだか 50 kJ/mol 程度である。この事実は金属結合と共有結合の違いによる凝集エネルギーの差は小さく両者の凝集エネルギーに本質的な差がないことを示していると同時に、構造を決めるエネルギー差すなわち相安定化機構に関与するエネルギーは凝集エネルギーの10%程度に過ぎないことを教えている。

以上金属結合、共有結合そしてイオン結合の仕組を勉強した。さらに基礎の勉強が必要な読者は例えば文献⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾を参照されたい。合金の相安定性の議論には、凝集エネルギーではなく生成の自由エネルギー、生成のエントロピー、そして生成のエントロピーが重要となる。次節でこの問題を考

†5 bcc Na の格子定数 $a (= 0.422 \text{ nm})$ とすれば、 $\{4\pi/3\}r_s^3 = a^3/2$ の関係より $r_s = 0.207 \text{ nm}$ を得る。

†6 凝集エネルギーの理論的評価には(1)と(2)に加えて電子-電子相互作用を正しく考慮しなくてはならない⁽²⁰⁾。

えることにする。

1.3 生成の自由エネルギーと生成のエントルピー

一定圧力下で絶対温度 T において量 x_A の成分 A と量 x_B ($=1-x_A$) の成分 B が反応して固溶体 (x_A, x_B) を作る場合、生成の自由エネルギー ΔG_m (formation free energy) あるいは混合の自由エネルギー (free energy of mixing) は

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.3)$$

と表わされる⁽²²⁾。ここに ΔH_m は生成のエントルピー (formation enthalpy) あるいは混合熱 (heat of mixing), ΔS_m は生成のエントロピー (formation entropy) あるいは混合のエントロピー (entropy of mixing) である。A-B 合金を例にとれば、凝集エネルギーと異なり今度は純金属 A, B を基準に測ったエネルギーやエントロピーである。平衡状態図はこれらの熱力学量の温度および組成依存性を調べることで理解できる。与えられた温度、合金組成において ΔG_m が負になれば A, B 単体から合金が生成することになる。図1.2および図1.3はそれぞれ 1173 K における Au-Ni 系および 1625 K における Ni-Pt 系および 1625 K

における Ni-Pt 系の生成の自由エネルギー等熱力学量の組成依存性をそれぞれの状態図と合わせて示す。Au-Ni 系では $\Delta H_m > 0$ であるため、エントロピーの項が効かない低温では $\Delta G_m > 0$ となり二相分離するが、高温になると混合のエントロピーが効いて $\Delta G_m < 0$ となり固溶体を生成する。一方、Ni-Pt 系では $\Delta H_m < 0$ であるため全温度領域で固溶体が生成する。式(1.3)では構成元素単体の組成平均値が基準状態 (reference state) となるため、凝集エネルギーに比べて1桁は小さな量を扱うことに注意しなければならない。例えば、Au, Ni の凝集エネルギーはそれぞれ 365, 428 kJ/mol であるが図1.2および1.3の組成軸の両端ではいずれの熱力学量もゼロとなっている。図1.2では $x=0.5$ 付近で ΔH_m は最大値 11.7 kJ/mol を取る。これは凝集エネルギーのわずか3%に過ぎない。

絶対零度における相安定性を議論する際にはエントロピー項は関与しないので温度依存性がほとんど無視される ΔH_m の評価をすればよいことになる¹⁷。 ΔH_m はこれまで色々な実験手法および理論的な方法で評価されてきたが、その値は $\pm$ 数 kJ/mol から ± 100 kJ/mol を越す場合まで広く分布して

図1.1 金属結合の原理。 $\epsilon_0(r)$ は Wigner-Seitz の方法で導かれた固有エネルギー。 ϵ_{kin} は1電子あたりの平均の運動エネルギー。 (1) と (2) の和が最小の位置が Na 金属の原子間距離であり、 ϵ_c が凝集エネルギーを与える (文献⁽¹⁹⁾)。

図1.2 (a) Au-Ni 系の状態図と (b) 1173 K における生成のエントルピーと自由エネルギー。状態図は H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", (ASM International, OH, 2000), 熱力学量の組成依存性は B. L. Averbach, A. Flinn and M. Cohen, Acta Met., 2(1954) 92より引用。

図1.3 (a) Ni-Pt 系の状態図と (b) 1625 K における生成のエントルピーと自由エネルギー。状態図は H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", (ASM International, OH, 2000), 生成のエントルピーは文献⁽²²⁾より引用。

図1.4 2種類の遷移金属からなる2元合金系において1:1組成の金属間化合物の生成のエントルピー ΔH (kJ/mol) とその状態図に存在する金属間化合物の数。文献⁽²³⁾より。

図1.5 A-B 2元系で1:1金属間化合物の ΔH が0, -37, -75 kJ/molの場合において、中間相の数が1, 3, 5と増加する機構。横軸は元素Bの組成を表す(文献⁽²³⁾)。

いる。最も単純な扱いとして知られる対ポテンシャル法では、A-B 2元合金の ΔH_m は原子対A-A, A-B, B-Bの相互作用のエネルギーを H_{AA} , H_{AB} , H_{BB} とすると

$$\Delta H_m = P_{(AB)} \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right] \quad (1.4)$$

で与えられる⁽²²⁾。ここに $P_{(AB)}$ はA-B原子対の数である。A-B対の相互作用エネルギーがA-A, B-B対の平均値より小さければ $\Delta H_m < 0$ となり固溶体が生成することになる。Miedemaとその協力者は遷移金属を含む2元合金系の生成のエンタルピー ΔH_m を評価するmacroscopic atom (MA)モデルを構築し3d, 4d, 5d-遷移金属が関係するAX 2元合金系において仮想的な化合物 AX_5 , AX_4 , AX_3 , A_3X_5 , A_2X_3 , AX , A_3X_2 , A_5X_3 , A_2X , A_3X , A_5X でその値を計算している⁽²³⁾。このモデルではAおよびX元素の電気陰性度の差とWigner-Seitzセルの境界における電子密度の差の2つをパラメータに用い ΔH_m を求める。Miedemaモデルは ΔH_m の符合は言うに及ばず絶対値までかなり正確な値を与えることから多くの分野で利用されているが、具体的な金属間化合物に対する第一原理のバンド計算ではないのでフェルミ準位に生成する擬ギャップの効果などを論ずる目的には適さない。

彼らは2つの遷移金属の組み合わせからなる2元状態図を調査し、図1.4に示すように、1:1組成の金属間化合物に対する生成のエンタルピーが大きい程その状態図に現れる中間相の数が増えると指摘している⁽²³⁾。図1.5は具体的に $\Delta H_m = 0, -37, -75$ kJ/molの3つの場合について中間相の数が1, 3, 5と増加する機構を説明している。ここで大切な点の一つの相図にいくつかの中間相が存在する場合、中間相間の生成のエンタルピーの差は5~20 kJ/molと小さいことである。

1.4 電子系の運動エネルギーと擬ギャップ構造

1電子あたりの平均の運動エネルギーは式(1.2)でみたよ

^{†7} 熱力学の第3法則によれば、絶対零度でエントロピーはゼロである。したがって、 $\Delta H_m < 0$ で固溶体の生成が可能でも配置のエントロピーが残れば熱力学第3法則と矛盾する。厳密には絶対零度で配置のエントロピーが残るような固溶体は存在できないことになる。

図1.6 (a) 矩形で近似したCuの状態密度(DOS)。フェルミ準位およびDOSの高さには自由電子値を使った。自由電子模型である放物線のDOSに比べ $e/a=1.4$ に相当する数の電子が矩形のDOSに収容される。(b) フェルミ準位に幅 ΔE 、自由電子値の20%の擬ギャップを作り、削った電子を低エネルギー側に一様分布させたDOS。(c) $E=1$ eVの位置に幅 ΔE 、自由電子値の20%の擬ギャップを作り、削った電子を低エネルギー側に一様分布させたDOS。

うに $\epsilon_{kin} = (3/5)E_F$ である。例として1価金属のCuをとれば、自由電子模型による E_F の値は7.0 eVである。これを代入すると $\epsilon_{kin} = 4.2$ eV/atomとなる。この値をmolに換算すると405 kJ/molと極めて大きな値となる。すなわち、電子系はPauliの原理のために極めて大きな運動エネルギーを背負わされていることがわかる。この正の運動エネルギーは金属結合に不利に働くので自然は状況に応じてこのエネルギーを巧みに下げる機構を生み出すのである。

ここまで相安定に関係する色々なエネルギーの大きさを紹介してきた。本稿ではフェルミ準位に擬ギャップを形成することで電子系のエネルギーを下げその構造を安定化させる機構が話題の中心となる。この機構でどの程度のエネルギーの利得が期待されるかを具体的な数字で示すことは重要である。エッセンスをつかみやすくするために図1.6(a)に示すように、矩形の状態密度(Density of Statesを略してDOS)を仮定するがフェルミエネルギーとそこにおけるDOSの大きさにはCuに対して自由電子模型で得られる値 $E_F = 7.0$ eVおよび $N(E_F) = 0.21$ states/eV. atomを使うことにした。フェルミ準位に擬ギャップを形成して安定化している近似結晶やガンマ相合金の場合、第一原理のバンド計算で求まるDOSの値はフェルミ準位で自由電子値の20%程に低下している。このいわゆる擬ギャップのエネルギー幅 ΔE は50~500 meVである。そこで図(b), (c)に示すように、 $E_F = 7.0$ eVとバンドの底から $E = 1.0$ eVにDOSの高さが $0.21 \times 0.2 = 0.042$ states/eV. atomで幅 ΔE が50~500 meVの擬ギャップを仮定し、削り取った電子は低エネルギー側に一様に移動するとし擬ギャップがない場合に比べどれだけのエネルギー利得があるかを計算した^{†8}。

^{†8} $\Delta U = \int_0^{E_F} \{N_0(E) + \Delta N(E)\} E dE + \int_{E_F}^{E_F + \Delta E} N_{pg}(E) E dE - \int_0^{E_F} N_0(E) E dE$ であり、 $N_0(E) = 0.21$ states/eV. atom, $\Delta N(E)$ は擬ギャップ内電子の移動による一様な増加分、 $N_{pg}(E)$ は擬ギャップ内のDOSの大きさであり、0.042 states/eV. atomとした。