

ガラス合金生成モデルとしてのマグネシウムクラスターの理論計算

(東北大金研) 高橋まさえ・福原幹夫・川添良幸・井上明久

【背景】金属ガラスの多彩な有用性が唱われている中、その生成機構は、いまだ明らかになっていない。我々は、最近、ガラス合金生成のための電子則を調べ[1]、ガラス合金では、価電子濃度が、ポーリングが定義した金属結晶中の値とわずかに異なっていることを見出した。本研究では、すでに報告されている多数の金属ガラスから、まず、マグネシウム基合金を選び、電荷のかたよりに着目して、ガラス合金生成機構解明を目指した。モデルとなるマグネシウムクラスターおよび電子を注入した結晶について、その構造と安定性を、第一原理計算を用いて調べた。マグネシウム基合金は多くの合金の中でも高いガラス生成能を誇り、実際、厚さ 5 mm 以上の完璧な非晶質試料の作製が可能である。理論的には、多くのマグネシウムクラスターに関する研究がすでに行われているが、それらは、主に中性クラスターについてであり、その興味はサイズ依存非金属・金属転移であった。また、アニオン性マグネシウムクラスターの研究はモノアニオンに限られている。

【方法】クラスターの計算は Gaussian 03 を用いて行った。密度汎関数法の相関関数は B3LYP、基底関数は、Mg と Cu には 6-311+G(d)、Y には LANL2DZ を使って構造最適化を行った。すべての最適化構造について振動子近似の範囲内で、虚の振動数がないことを確認した。高精度エネルギー計算には CBS-QB3 と G2B3 を用いた。結晶の計算は密度汎関数理論の枠内で実行し、平面波基底と norm-conserving ポテンシャルを使用し、相関関数には PW91 を用いた。k メッシュは $4 \times 4 \times 2$ 、平面波のカットオフは 200 eV とした。電子を注入した系の計算では、周期境界条件によって引き起こされる見せかけの相互作用を補正し、計算を収束させた。

【結果と考察】

1. モデル構築

すでに報告のあるマグネシウム基合金の組成比から、最小限のモデルクラスターとして Mg_3 , Mg_4 , Mg_7 , Mg_{17} を調べることにした。先に報告したわれわれの電子則ではマグネシウムの価電子は 2.4 と算定された。これは 0.4 電子分だけ負に帯電していることを意味する。過剰の多価クラスターを除外し、最終的に Mg_3^- , Mg_4^- , Mg_7^- , Mg_7^{2-} , Mg_7^{3-} , Mg_{17}^- , Mg_{17}^{2-} , Mg_{17}^{3-} の 8 通りのクラスターをモデルに選んだ。

2. アニオン性マグネシウムクラスター

図 1 に最適化された構造を示す。各クラスターは、それぞれ多くの構造異性体が考えられるが、ここでは、結晶構造から初期構造を切り出した。構造最適化した Mg_7 と Mg_{17} クラスターの電荷分布を調べたところ、負電荷はクラスターの中心に集まっていることがわかった。

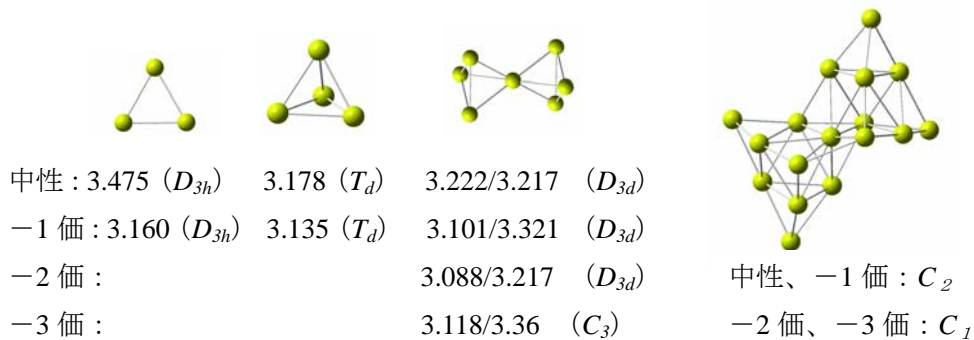


図 1. 中性およびアニオン性クラスターの最適化構造 (B3LYP/6-311+G(d))

3. 銅とイットリウムを添加したマグネシウムクラスター

合金の添加剤としてよく用いられる銅とイットリウムを含むマグネシウムクラスターを構築し、銅とイットリウムの合金生成における役割について調べた。実験で得られている合金と同じ組成比の $Mg_{17}CuY_2$ およびイットリウムの役割を明らかにするために銅のみを添加した $Mg_{17}Cu_3$ について計算した (図 2)。銅

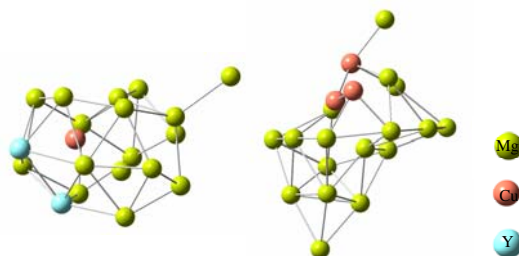


図 2. $Mg_{17}CuY_2$ および $Mg_{17}Cu_3$ の最適化構造

とイットリウムは負電荷の集中している中心付近に置いた。構造最適化したところ、 $Mg_{17}Cu_3$ では銅はマグネシウムクラスターの表面に付着するのに対し、イットリウムとともに加えると銅はクラスターの中心に侵入し、クラスター構造は大きく変形することがわかった。

4. 電子を注入したマグネシウム結晶

16 個の Mg 原子を含む $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセルに 4 電子注入し、構造最適化および格子緩和を行った。電子注入により、セルの体積は 350 \AA^3 から 537 \AA^3 に膨張した。膨張は主に c 軸方向に起こり、平均格子定数増加は 15% であった。これは、添加物に使用されるイットリウム結晶の六方最密構造の格子定数が、同じく六方最密構造のマグネシウム結晶の格子定数に比べ 10~14% 大きいことと対応しており興味深い。

【結論】

ガラス合金の生成過程は非平衡過程であり、理論的取り扱いはきわめて困難なのが現状である。本研究は、反応前の結晶と反応後の非晶質の電子状態を第一原理により比較検討することで、何らかの足がかりを得ようと試みた。本研究で得られた電荷の偏りによって生じる添加物の攻撃サイトの特定、クラスターレベルでの添加物の振る舞い、電子注入による結晶膨張などは、新規ガラス合金作製に有益なヒントを与えるものと期待される。

【参考文献】

[1] M. Fukuhara, M. Takahashi, Y. Kawazoe, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 073114.