

# 複雑な構造をもつ金属間化合物における動的柔軟性 Dynamical Flexibility in Complex Intermetallic Compound

物理学専攻

Department of physics

今澤 健太

Kenta Imazawa

## 1. 結晶における動的柔軟性

1980年代に初めて発見された準結晶という構造は、その回折図形が Bragg ピークの集合でありながら周期構造には許されない回転対称性を有する非周期長距離秩序構造である。準結晶の構造は、高次元結晶の考え方を応用することで記述することができ、準結晶の組成付近に生じる近似結晶もまた、高次元結晶に線形フェイズ歪みを導入することで準結晶と関連付けることができる。熱力学的に安定な2元系正20面体準結晶 Cd-Yb[1]は、1/1 近似結晶である Cd<sub>6</sub>Yb において相転移が観測されている[2]。この相転移は、秩序-無秩序型であることが示唆され、近似結晶を構成する Tsai クラスターの中心部に存在する正20面体対称をもたない Cd 正4面体の挙動によるものと考えられた。Cd<sub>6</sub>Yb と同型構造をもつ一連の金属間化合物 Cd<sub>6</sub>M (M = Ca, Y など) および Zn<sub>6</sub>Sc が存在するが、ほとんどの金属間化合物に同様の相転移が観測されている。相転移が 150 K 付近で生じる Zn<sub>6</sub>Sc 近似結晶について行われた詳細な X 線回折実験[3]では、150 K 以下の低温相で Tsai クラスター中心部の Zn 正4面体が規則的な配向秩序をもつことが明らかにされた。また、Zn<sub>6</sub>Sc の 150 K 以上の高温相の構造も準弾性中性子散乱実験データの解析により調べられ、準弾性散乱データが離れたサイト間の原子の jump モデルとよく一致しており、実験データをよく再現するポテンシャルを用いた古典分子動力学シミュレーションでは、Zn 正4面体の4原子が一体となって回転し、異なる方向へ再配向している様子が確認された[4]。このような原子の集団回転運動は動的柔軟性と名付けられた。

150 K 以上という比較的低温で複数の金属原子が一体となって回転する現象が、近似結晶という複雑な構造の中に隠されていたことは大変興味深い。本研究では、中心部に複数の非整数占有率のサイトがある Mackay クラスターを含む実験構造に着目し、新たな動的柔軟性の可能性を探索する。構造モデルとして、Al-Cu-Fe 1/1 近似結晶モデルを用いて、2種類の分子シミュレーション手法から、その動的構造について解析を行った。

## 2. 構造モデル

本研究に用いた Al-Cu-Fe 1/1 近似結晶の構造モデルは、図1に示した立方晶の頂点および体心に位置する2種の特徴的な原子クラスターから構成される（それぞれのクラスターを、クラスターa、クラスターbとする）。クラスターは、正20面体対称の多面体がシェル状に重なった構造をしており、特に、クラスターaの第3シェルまでの55原子を Mackay クラスター、また、Mackay クラスターの中心部の正20面体が立方体に置き換わったクラスターbの構造を pseudo-Mackay クラスターとよぶ。

本構造モデルは、Al-Cu-Ru 1/1 近似結晶の実験構造モデル[5]をもとにしている。実験構造モデルでは、両クラスター中心の Ru 原子のまわりの構造に乱れがあり、複数の非整数占有率のサイトを含む。本構造モデルでは、クラスターaに12個の Al 原子の正20面体、クラスターbに8個の Al 原子の立方体を仮定し、シミュレーションを行っている。なお、実験構造モデルにおける Ru を Fe に置き換えているが、同型構造と考えられる正20面体準結晶 Al-Cu-Fe および Al-Cu-Ru が見出されていることや価電子数と原子数の比  $e/a$  が一定の値の範囲なら同じ結晶構造をもつとされる Hume-Rothery 則が正20面体準結晶においても有効にはたらくことを考慮すると、Ru を同族元素 Fe で置換しても同型の構造をもつと考えて全く非合理ではない。

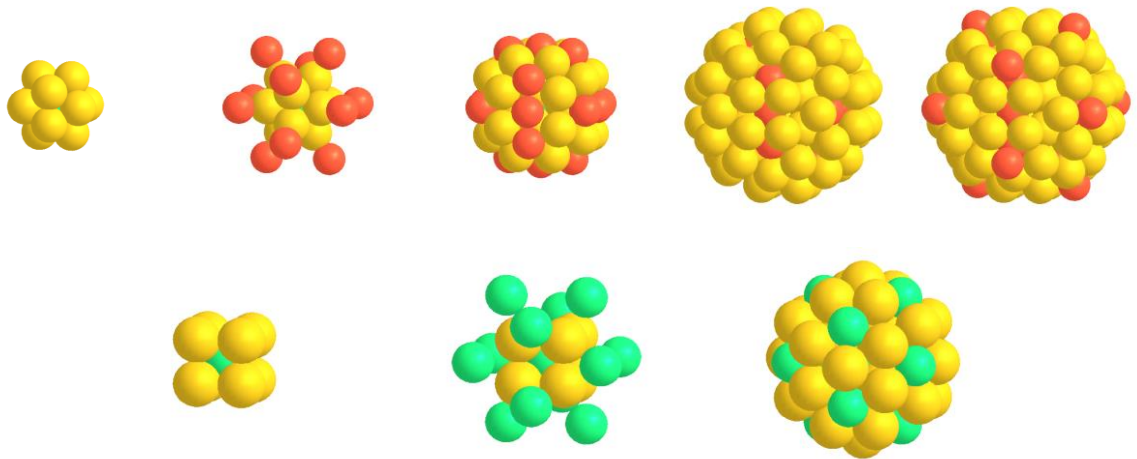


図 1 : 立方晶の頂点に配置されたクラスターa (上) と立方晶の体心に配置されたクラスターb (下)

### 3. 第一原理分子動力学シミュレーション

上述の Al-Cu-Fe 1/1 近似結晶の構造モデルについて緩和計算を行うと、クラスターb の中心部の Al 立方体 (以下、立方体を形成する 8 個の Al を 8Al と略記する) に構造変化が生じた。緩和後、8Al は外殻の Fe 正 20 面体 (Ico Fe) の 5 回軸に直交する面で正方形を形成した。5 回軸から見ると、手前側と奥側に原子が  $45^\circ$  ずつ互い違いに配置されており、5 回軸と直交する 3 回軸から見ると、上下に互い違いに重なった正方形の上部と下部に隙間が生じている。それぞれの原子の位置関係についてみていくと、8Al が形成する 4 角形は正確には正方形ではなく、Ico Fe の 5 回対称に配置された Fe 原子の影響で歪んでいる。また、クラスター中心の Fe 原子が立方晶の体心から  $0.13 \text{ \AA}$  ずれて配置していることがわかった。

次に、温度 100 K の第一原理分子動力学シミュレーションを実施した結果を示す。図 3 に、緩和計算において特徴的な構造変化を示した Al8 および外殻の Ico Fe の原子軌跡と Al8 の回転角の時間発展を示した。Fe 原子は、100 K の熱エネルギーにより安定な位置のまわりを振動しているが、その軌跡は図中の Fe 原子のサイズ内 ( $0.3 \text{ \AA}$ ) に収まっている。一方、Al 原子は Fe 原子と比べて大きな変位が見られた。8Al が感じるポテンシャルは浅く、100 K の温度でもある定まった位置に束縛されることなく比較的自由に原子が動くことができると考えられる。特に、中心の Fe と外殻の Ico Fe の中点に近い Al 原子の揺らぎは小さく、中点から離れた Al 原子は揺らぎが大きい傾向がある。したがって、Al8 にとっては外殻の Ico Fe に接している方が安定であるといえる。また、8Al の回転角の時間発展は  $+5^\circ \sim +10^\circ$  および  $0^\circ \sim -10^\circ$  の角度範囲を揺らいでおり、1 つの決まった角度のまわりを揺らいでいるわけではない。この 2 つの回転角は、正方形に配置された Al8 と正 5 角形に配置された Ico Fe の対称性の違いから生じていると考えられる。

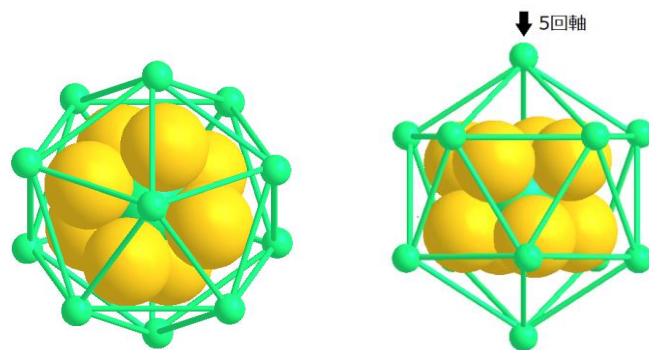


図 2 : 緩和構造 (左) 5 回軸方向からの投影 (右) 5 回軸と直交する 3 回軸からの投影

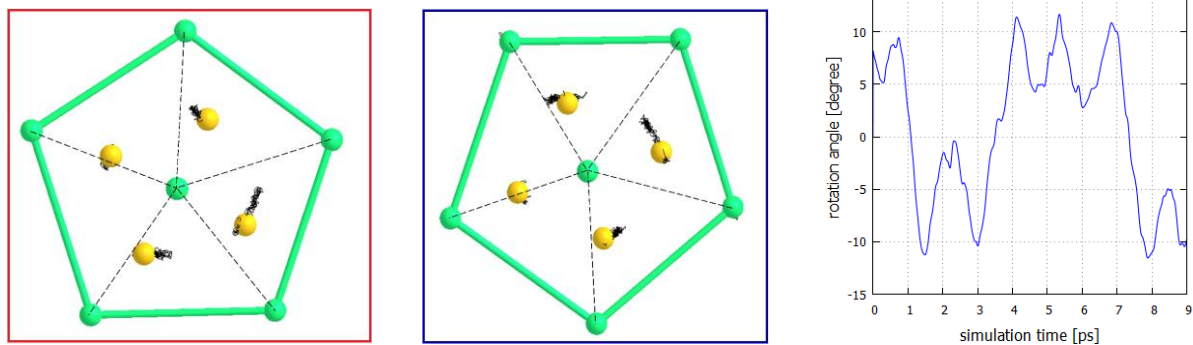


図 3 : 温度 100 K の第一原理分子動力学における原子軌跡と Al8 の回転角の時間発展

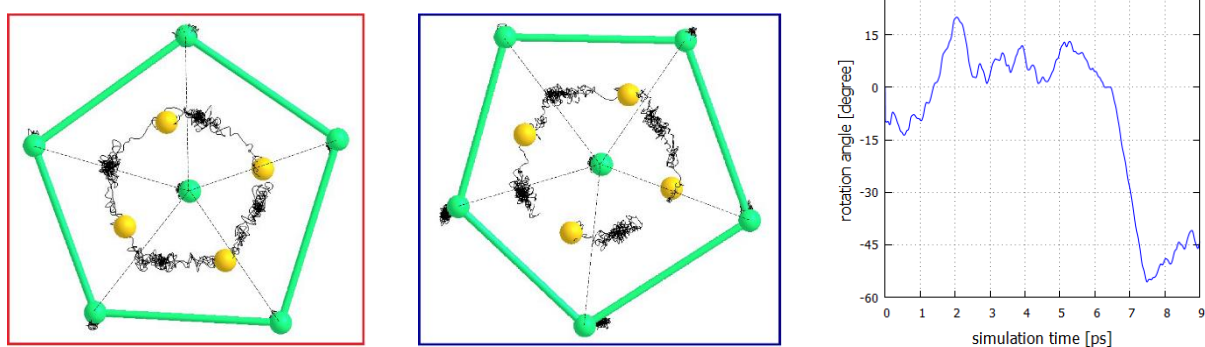


図 4 : 温度 300 K の第一原理分子動力学における原子軌跡と Al8 の回転角の時間発展

100 K の場合と同様に、温度 300 K についても第一原理分子動力学計算を行った。100 K の結果とは異なり、8Al の軌跡は Ico Fe シェル内部に拡がっている。軌跡の形は円よりも正 5 角形に近く、8Al は正方形の配置をとっているが、正 5 角形対称場の影響を受けて運動していることを表している。また、図 4 の回転角の時間発展に示すように、6 ps から 8 ps にかけて回転角に大きな変化が生じ、8Al の原子それぞれが約  $45^\circ$  回転している。これは、8 原子が一体となった回転運動であり、Zn<sub>6</sub>Scに見出された動的柔軟性とは異なるタイプの動的柔軟性であることを示唆する。しかし、第一原理分子動力学計算では、限られた時間範囲内でしかシミュレーションを行うことができず、動的構造についてわずかな情報しか得られない。そこで、Al-Cu-Fe 近似結晶に現れた集団回転運動について、より長時間スケールの洞察を得るために古典分子動力学シミュレーションを実施した。

#### 4. 古典分子動力学シミュレーション

温度 300 K の古典分子動力学シミュレーションの 8Al の動きを図 5 に示す。回転角の時間発展をみていくと、数 ps から数 10 ps の時間スケールで 8 個の Al 原子が一体となって約  $45^\circ$  ずつ非連続的に回転している様子が確認できた。これは、第一原理分子動力学計算で見出されたダイナミクスと同様の変化であり、Al-Cu-Fe 近似結晶における動的柔軟性の存在を決定づける。各セルの軌跡は上下に 2 つの同心リング状の形であるが、回転軸の方向は様々な方向を向いていた。8Al の集団回転における隣接セルとの相関の程度は詳細にはわからないが、本シミュレーションの時間スケールにおいては回転軸がそろおうといった強い相関は見られなかった。

正 20 面体は 3 つの直交する黄金長方形で表現され、回転軸となる 5 回転軸は黄金長方形の対角線で与えられる。黄金長方形に着目して構造の変化を観察すると、原子構造にある特徴を見出すことができた。図 6 に、3 つの直交する黄金長方形と緩和構造を示す。回転軸をもつ青色の黄金長方形の下部の 4 つの Al 原子は赤色もしくは

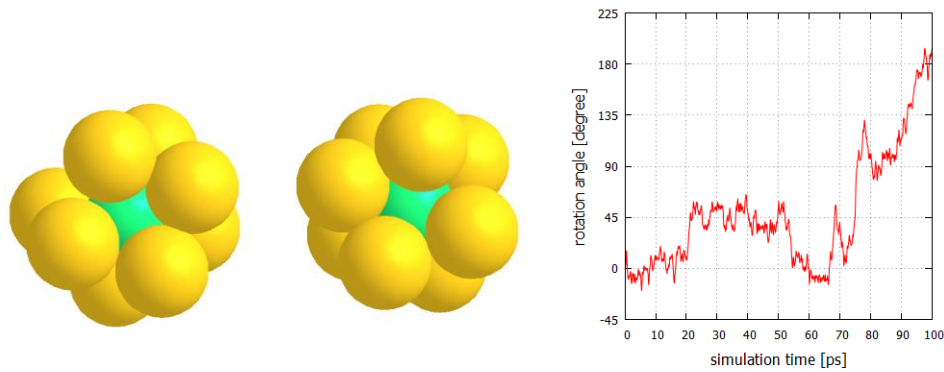


図 5 : 8Al の集団回転と回転角の時間発展

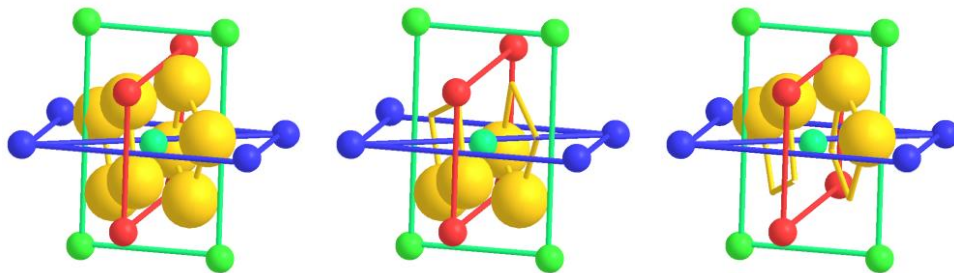


図 6 : 黄金長方形面上の安定原子 (中) と黄金長方形の面上から外れた不安定原子 (右)

は緑色の黄金長方形の面上に存在し、Ico Fe と隣接する安定原子であるが、上部の 4 つの Al 原子は黄金長方形の面上から外れた不安定原子である。このように、Al-Cu-Fe 近似結晶はある面を隔てた安定原子と不安定原子から成り立っており、8Al の  $45^\circ$  ずつの離散的な集団回転運動が、安定原子と不安定原子のスイッチングに対応していることがわかった。

## 5. 結論

本研究では、Al-Cu-Fe 1/1 近似結晶構造において、Mackay クラスタ中心部に存在する 8 つの Al 原子による非連続的な集団回転運動を見出した。これは、Zn<sub>6</sub>Sc における Zn 正 4 面体の回転運動とは異なるタイプの動的柔軟性であり、Mackay クラスタを有する正 20 面体準結晶に対応する近似結晶に見出された初の動的柔軟性といえる。

実験構造モデルにおける Mackay クラスタ中心部の占有確率が低いサイトを、8 個の Al に置き換えるという仮定を行ったため、必ずしも実験的に存在するとはいえないかもしれない。しかし、Mackay クラスタを含む金属間化合物において、未知の動的柔軟性が隠されている可能性を指摘するには十分な根拠といえるだろう。

## 参考文献

- [1] A. P. Tsai, et al., *Nature* **408**, 538 (2000)
- [2] R. Tamura, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L524 (2002)
- [3] T. Ishimasa, et al., *Phil. Mag.* **87**, 206408 (2007)
- [4] H. Euchner, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 415403 (2012)
- [5] K. Sugiyama, et al., *J. Alloys Compd.* **299**, 169 (2000)