マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と原子化エネルギーによる化学結合の解析

森　永　正　彦*

Local Lattice Strains around Alloying Elements in Magnesium and Analysis of the Chemical Bond Using Atomization Energy

Masahiko MORINAGA*

*森永正彦　フェロー

Local lattice strains introduced by a variety of substitutional alloying elements, M, in hcp Mg metal, are calculated using the pseudopotential method. The calculated local strains of the Mg lattice are found to vary significantly with M. The strains are large when M's are the 3*d* transition elements, but small when M's are the rare earth elements. Such local lattice strains around M are first analyzed using the atomization energies of M, ΔE_M, and the neighboring Mg, ΔE_{Mg}. There is a general trend that ΔE_M is negative for those M atoms (e.g., Ca, Sr) which expand the local Mg lattice, whereas ΔE_M is positive for those M atoms (e.g., Fe, Mn) which contract the local Mg lattice. This trend is understood by the electron density change around M as a result of the charge transfer between M and Mg atoms. The atomization energy, ΔE_{Mg} of the first-nearest-neighbor Mg atoms from M is about 1.1 eV, and scarcely changes with M, despite the charge transfer between M and Mg atoms. The value is, however, still larger than the ΔE_{Mg} value of about 0.8 eV for the rest of Mg atoms locating in the region beyond the second-nearest-neighbors from M. This means that the electron density is higher near the first-nearest-neighbor Mg atoms, as compared with the rest of Mg atoms. As a whole, these results are probably interpreted as due to the electron screening which works to modify the electron density distribution over the Mg lattice so as to moderate the influence of the M atom doped in a nearly free electron-like Mg metal.

1．は　じ　め　に

マグネシウムはほぼ自由電子的に振る舞う軽金属（比重1.74）であり，その結晶格子は最密六方格子である．一般構造用合金（例：Mg-Al-Zn合金（AZ91））の外に，希土類元素を含む耐熱性合金（例：Mg-Zn-Nd-Zr合金（EZ33A），Mg-Th-Zr合金）があり[1,2]，典型元素，遷移元素，希土類元素など，いろいろな種類の合金元素が使われている．分子軌道法による合金設計への試みもある[1,3]．最近，長周期積層構造を持つ高強度合金（例：$Mg_{97}Zn_1Y_2$合金[4]）が発見され，新しい合金開発への期待が高まっている．

また，マグネシウムの水素化物（MgH_2）は，水素容量が7.6 mass%と高いため水素貯蔵の候補材料として注目されている[5]．しかし，MgH_2の生成熱は–74 kJ/mol H_2と高く，比較的安定な水素化物であるため，脱水素化反応，$MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$が進行する温度が，約573 Kと高いことが実用上の問題である[5]．このため，これまでマグネシウムに種々な合金元素を添加して，脱水素化温度を423 K以下に下げることが試みられてきたが，残念ながら未だ成功していない．安心・安全な水素利用社会の実現に向けて，水素貯蔵材料の開発が望まれている．新しい材料開発ためには，マグネシウムの中の合金元素の特徴を再評価し，基礎的な立場から理解することが必要である．

本研究の目的は，マグネシウム中の種々の置換型合金元素の近傍の格子歪量を電子論の計算から決定することにある．合金固溶体の格子歪の問題は，古くからの金属学の重要な問題の一つであり，格子歪の場は，例えば転位，原子空孔との弾性的相互作用を通して，種々な物性（例：強度，原子拡散）に影響を及ぼす[6–8]．格子歪に対する現象論的な取り組み[9]，Eshelby理論による弾性論の取扱い[10]，第一原理の計算[11]などがこれまで報告されている．この外，Phase field法では，弾性歪エネルギーを自由エネルギーの中に組み入れて，材料中のミクロ組織の経時変化を取り扱っている[12]．

2016年2月18日　受理
*豊田理化学研究所フェロー
名古屋大学名誉教授，Ph.D.
専門分野：材料科学，量子材料設計，水素機能材料

本研究では，原子化エネルギー[13–15]の解析を格子歪の問題に適用し，格子歪を引き起こす化学結合を理解することを目指している．すなわち，エネルギー密度解析[16,17]を用いて，電子系の全エネルギーを物質中の構成原子に分配して，各構成原子の「原子化エネルギー」（物質中の構成原子を気体のようなバラバラな状態にするのに要するエネルギー）を求める．本解析を通して，従来の全エネルギー解析のみでは不明であった「構成原子の顔」が見えてくるので，個々の原子の特徴や化学結合への役割を理解できる．この方法を用いて，これまで水素化物，酸化物などの種々の化合物[18–23]の問題を取り扱ってきている．本研究では，原子化エネルギー法を合金の問題へ初めて適用する．

2．計　算　方　法

2.1. 局所格子歪量の計算

Fig.1に示すように，hcp Mgの単位格子を3×3×2個積み重ね，合計36個の原子からなるスーパーセルを作成する．その中の一つのMg原子を合金元素Mで置換し，平面波基底擬ポテンシャル法[24]を用いて，周期的境界条件のもとで構造最適化を行う．すなわち，CASTEPコード[24]を使用して，一般化勾配近似（GGA）[25,26]のもと，密度汎関数法（DFT）[27]による計算を行う．このとき，Vanderbiltのウルトラソフト擬ポテンシャルを使う[28]．平面波基底のcutoffエネルギーとして，Mが典型元素（例：Li, Ca, Snなど）や遷移元素（例：Ti, Mn, Fe）では，380 eVを選んでいる．一方，希土類元素では，cutoffエネルギーを400～480 eVにまで上げて計算している．例えば，Gdでは400 eV，Ndでは440 eV，Euでは480 eVを選んでいる．いずれの場合も，以下の収束条件を採用している（全エネルギー：5×10^{-6} eV/atom，最大の力：1×10^{-2} eV/Å，最大の応力：2×10^{-2} GPa，最大の変位：5×10^{-4}Å）．また，**k**点はMonkhorst, Packにより考案されたメッシュに従って生成させている[29]．本計算の**k**点のグリッドサイズは3×3×2である．

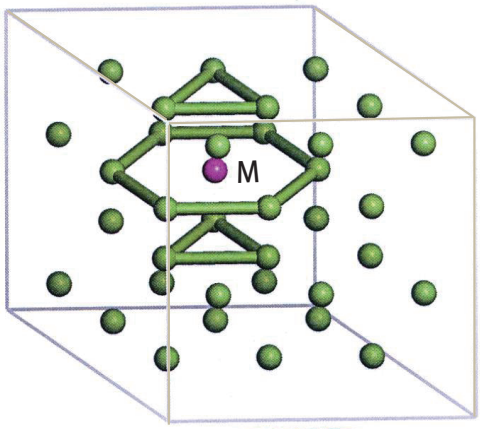

Fig.1 Supercell used for the calculation, where the positions of only the 12 first-nearest-neighbor Mg atoms from a central alloying element M are optimized, while leaving the positions of the other Mg atoms unchanged.

最初に，純マグネシウムの格子定数を最適化し，a = 3.2137 Å，c=5.1628 Å（c/a=1.6065）と決定している．その後の計算では，この格子定数は変えずに，Fig.1に示す合金元素Mの最近接位置にある12個のMg原子のみ，その位置を緩和させて局所格子歪量を決定する．Fig.1では，この12個のMg原子をスティックでつないで，他のMg原子と区別している．計算には周期的境界条件を用いているので，12個の各Mg原子はその最近接位置を他のMg原子によって囲まれている．

2.2. 全エネルギー計算とエネルギー密度解析

次に，周期境界条件のもとで上記の最適構造の電子構造を，Kohn-Shamタイプの密度汎関数法（DFT）[27]のもとでGaussian03[30]を用いて計算し，全エネルギーを求める．汎関数として，Slater交換項[31]，Becke（B88）交換項[32]，Vosko-Wilk-Nusair（VWN）相関項[33]，Lee-Yang-Parr（LYP）相関項[34]を含むBLYPを用いた．そのとき，各元素に対して以下のように修正したガウス型基底関数を適用した．Ahlrichs pVDZ基底関数[35]で最外殻の**s**軌道関数を取り除いたものをFe, Znに，さらにダブルゼータクラスに組み立てたものをMgに用いる．6-31G基底関数[36,37]で最外殻の*sp*軌道関数を取り除いたものをCu, Caに用いる．Huzinaga基底関数[38]で最外殻の*s*軌道関数を取り除いたものをAg, Zr, Yに用いる．s6-31基底関数[39]で最外殻の*sp*軌道関数を取り除いたものをMnに用いる．3-21G基底関数[40]で最外殻の*sp*軌道関数を取り除き，次に広がった*sp*軌道関数を縮約から外したものをSrに用いる．cc-pVDZ基底関数[41]で最外殻の*s*軌道関数を取り除き，ダブルゼータクラスに組み立てたものをLiに用いる．6-31+G*基底関数[42]で最外殻の*sp*軌道関数を取り除いたものをAlに用いる．

最後に，エネルギー密度解析（Energy Density Analysis, EDA）[16,17]を行い，全エネルギーを構成原子それぞれの原子エネルギー密度に分配する．EDAによれば，例えば，物質中のA原子の原子エネルギー密度は，次式で与えられる[16]．

$$E_A = E^A_{NN} + T^A_S + E^A_{Ne} + E^A_{CLB} + E^A_{XC}. \qquad (1)$$

ここで，$E^A_{NN}, T^A_S, E^A_{Ne}, E^A_{CLB}$および$E^A_{XC}$は，それぞれ核間反発エネルギー密度，相互作用のない電子の運動エネルギー密度，核—電子間引力エネルギー密度，電子間クーロン反発エネルギー密度，および交換—相関エネルギー密度である．これらの各項は，Mullikenのポピュレーション解析[43]とほぼ類似の方法で計算される[16,17]．

2.3. 原子化エネルギー

原子エネルギー密度から原子化エネルギーを求める．構造最適化した格子歪構造の全エネルギーを計算し，そ

れを，エネルギー密度解析[16,17]により，M, Mgの原子エネルギー密度，E_M^{MMg}，E_{Mg}^{MMg}に分配する．そして，次式からM，Mgの原子化エネルギーΔE_M, ΔE_{Mg}を求める．

$$\Delta E_M \equiv E_M^{atom} - E_M^{MMg},\ \Delta E_{Mg} \equiv E_{Mg}^{atom} - E_{Mg}^{MMg}. \qquad (2)$$

ここで，E_M^{atom}, E_{Mg}^{atom}はそれぞれM, Mgの孤立中性原子のエネルギーである．原子化エネルギーの値から，格子歪と化学結合の関係を調べ，各種合金元素の特徴を理解する．

Mullikenのポピュレーション解析[43]が電子密度に関する解析であるのに対して，エネルギー密度解析[16,17]は，合金中の各原子がもつエネルギーの解析である．原子化エネルギーの値は，電子密度分布によって敏感に変わり，原子の化学結合状態を表している．

3．合金元素近傍のMg原子の局所格子歪

3.1．合金元素の周りのMg原子の局所格子歪

局所格子歪の計算例をFig.2に示す．これらは，合金元素Mが（a）Mnと（b）Caの結果である．hcp Mg結晶の**a**軸と**c**軸の座標系を用いて，合金元素Mに最近接する12個のMg原子の局所格子歪の大きさを表している．Mは真中の6角形の中心にあり，その面上の6個のMg原子の**a**軸方向の歪Δa_1と**c**軸方向の歪Δc_1を示す．ただし，対称性より$\Delta c_1=0$である．さらに，上下の三角形上に3個ずつあるMg原子の**a**軸方向の歪Δa_2と**c**軸方向の歪Δc_2を表している．

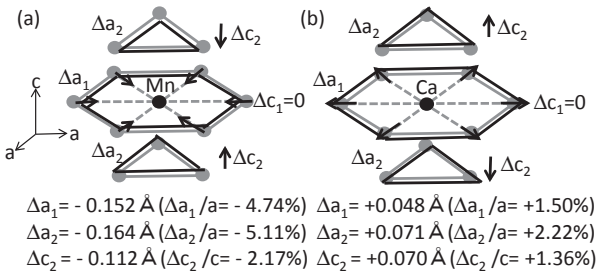

Fig.2 Calculated local lattice strains around alloying element, (a) Mn and (b) Ca.

合金元素Mの近傍では，図中の矢印の方向にMg原子が変位するので，真中の6角形は小さくなったり（$\Delta a_1<0$），大きくなったりする（$\Delta a_1>0$）．また，上下の三角形上のMg原子の**c**軸方向の変位は，矢印で示すように，互いに反対方向に起こる．**c**軸方向の歪Δc_2は，真中の6角形が小さくなるときは縮み（$\Delta c_2<0$），大きくなるときは伸びる（$\Delta c_2>0$）．同様に，**a**軸方向の歪Δa_2も，6角形が小さくなるときは縮み（$\Delta a_2<0$），大きくなるときは伸びる（$\Delta a_2>0$）．Mnは前者（$\Delta a_1<0, \Delta a_2<0, \Delta c_2<0$）であり，Caは後者（$\Delta a_1>0, \Delta a_2>0, \Delta c_2>0$）である．中心の合金元素Mが変わっても，歪み方は，例外なくこの2つのうちのどちらかのタイプになる．

各種合金元素Mの近傍のMg原子の歪量の計算結果を，Table 1にまとめる．ここでは，上記の最適化した格子定数a, cを使って，$\Delta a_1/a$，$\Delta a_2/a$および$\Delta c_2/c$を％単

Table 1 Calculated local strains of the first-nearest-neighbor Mg atoms from alloying element M, and the M-Mg bond distances, d_1 and d_2, in a distorted lattice.

M	$\Delta a_1/a$(%)	$\Delta a_2/a$(%)	$\Delta c_2/c$(%)	d_1(Å)	d_2(Å)	M	$\Delta a_1/a$(%)	$\Delta a_2/a$(%)	$\Delta c_2/c$(%)	d_1(Å)	d_2(Å)
Li	−0.53	−1.05	−0.59	3.197	3.143	La	2.06	2.62	1.62	3.280	3.275
Be	−2.30	−3.44	−1.60	3.140	3.074	Ce	1.40	1.79	1.49	3.259	3.263
Al	−0.76	−1.88	−1.11	3.189	3.112	Pr	1.46	1.61	1.01	3.261	3.239
Si	−1.26	−2.80	−1.34	3.173	3.092	Nd	1.58	1.67	1.00	3.264	3.239
Ca	1.50	2.22	1.36	3.262	3.260	Pm	1.38	1.59	1.20	3.258	3.244
Sc	−0.15	−0.35	−0.10	3.209	3.171	Sm	1.52	1.46	0.97	3.263	3.236
Ti	−1.76	−2.52	−1.28	3.157	3.098	Eu	1.36	1.42	1.23	3.257	3.246
V	−3.09	−3.69	−1.67	3.114	3.069	Gd	1.41	2.41	1.37	3.259	3.262
Cr	−4.01	−4.58	−1.98	3.085	3.047	Tb	0.97	2.61	1.32	3.245	3.263
Mn	−4.74	−5.11	−2.17	3.061	3.033	Dy	1.05	1.34	1.29	3.247	3.247
Fe	−5.24	−5.41	−2.29	3.045	3.025	Ho	0.99	1.53	1.23	3.246	3.247
Co	−4.90	−5.01	−2.10	3.056	3.037	Er	1.62	2.61	1.26	3.266	3.260
Ni	−4.11	−4.45	−1.88	3.082	3.052	Tm	1.08	1.25	0.66	3.248	3.220
Cu	−2.55	3.53	−1.56	3.132	3.076	Yb	1.14	1.47	1.02	3.250	3.238
Zn	−1.18	−2.35	−1.21	3.176	3.103	Lu	0.40	0.48	0.80	3.227	3.217
Ga	−0.67	−1.94	−0.31	3.192	3.111	Hg	−0.51	−1.11	−0.64	3.198	3.140
Ge	−0.74	−2.17	−1.13	3.190	3.108	Tl	0.46	0.81	0.64	3.228	3.215
Sr	2.48	3.38	1.77	3.293	3.290	Pb	1.02	1.60	1.02	3.246	3.239
Y	0.96	1.43	1.04	3.245	3.238	Bi	1.03	0.98	1.06	3.247	3.234
Zr	−0.76	−0.87	−0.53	3.189	3.147	Ac	1.27	1.49	1.30	3.255	3.250
Ag	−1.63	−2.44	−1.23	3.161	3.101	Th	1.60	2.08	1.12	3.265	3.249
Cd	−0.29	−0.51	−0.36	3.204	3.159	Pa	0.06	0.41	0.67	3.216	3.212
In	0.21	0.05	0.08	3.220	3.183	U	0.58	0.66	1.06	3.232	3.231
Sn	0.33	0.14	0.16	3.224	3.187	Np	0.62	0.48	1.07	3.234	3.234
Sb	0.34	0.01	0.75	3.225	3.210	Pu	0.72	0.38	0.56	3.237	3.207
Ba	3.18	3.99	2.12	3.316	3.311						

位で表している．この外，合金元素Mと6角形上のMg原子間のM-Mg結合距離d_1，Mと上下の三角形上のMg原子間のM-Mg結合距離d_2も併せて表中にまとめている．純Mg金属の軸比は，最密六方晶の理想的な軸比c/a＝1.633より小さく，d_1=3.214 Å d_2=3.179 Åである．合金元素Mにより局所格子歪が導入されるので，このd_1，d_2の値も変化する（Fig.9参照）．

比較のために，Fig.3に合金元素Mに対する格子歪量を棒グラフで表す．横軸の合金元素Mは，原子番号の順に並べている（以下の図でも同様である）．Fig.3の縦軸は，**a**軸方向の歪量の平均値$\Delta a/a=[\Delta a_1/a+\Delta a_2/a]/2$（%）と**c**軸方向の歪量$\Delta c/c=2\Delta c_2/c$（%）の和（$\Delta a/a+\Delta c/c$）である．Fig.2の中で矢印で示したように，上と下の三角形上のMg原子は，互いに反対の**c**軸の方向に変位する．従って，**c**軸方向の格子長さの変化量$\Delta c/c$としては，それらは2倍に働くので，$\Delta c_2/c$を2倍している．Fig.3から明らかのように，局所格子歪量は3*d*遷移元素（例：Mn, Fe）では負で，希土類元素（例：Nd, Th）では正である．すなわち，M近傍のMg格子は3*d*遷移元素では収縮するが，希土類元素では膨張する．希土類元素では，縦軸の歪量はLaを除けばすべてが5%以下であり，あまり大きくない．一方，3*d*遷移元素では歪量は大きく，Feでは約–10%にも及んでいる．

格子歪量の計算値を実測値と比較することは簡単ではないが，ここでは，Mg-1 mol%M合金の格子定数の実験値と比較する．ただし，Mg固溶体中のCaの最大固溶量は0.44 mol%であり[44]，1 mol%以下であるが，格子定数の実験値を1 mol%まで外挿している．同様にMg固溶体中のMnの最大固溶量は0.996 mol%であるが[44]，1 mol%まで外挿している．Fig.4に示すように，横軸の格子定数の実験値の（a）$\Delta a/a$と（b）$\Delta c/c$[45,46]は，縦軸の格子歪量の計算値の（a）$\Delta a_1/a$, $\Delta a_2/a$と（b）$\Delta c/c$に比べて一桁以上も小さい．すなわち，大きな格子歪は合金元素の近傍のみに限られていて，合金結晶全体の平均値である格子定数とは一桁以上も異なっている．しかし，変化の仕方を見る限り，計算値は実験値と比較的良く対応している．

3.2. 合金元素近傍のMg原子の局所格子歪によるエネルギーの利得

合金元素Mの近傍にあるMg原子が局所的に歪むことによって，合金はエネルギー的に得をする．種々な合金元素Mに対するエネルギーの利得の結果をFig.5にまとめる．これは無歪状態の全エネルギーと歪状態の全エネルギーの差をとったものである．このエネルギー利得は，Fig.3に示した正または負の局所格子歪が大きな合金元素において大きい．最も大きなFeのエネルギー利得は0.0153 eV/atomである．これを熱換算すれば約177 Kになり，この歪量を解放するには温度を200度程度上げる必要がある．一方，希土類元素は遷移元素に比べてエネルギー利得はさほど大きくない．また，アクチノイド系の元素はランタノイド系の元素に比べて小さい．

Fig.6では，縦軸にエネルギー利得をとり，横軸にMgの原子半径r_{Mg}とMの原子半径r_Mの差を表すパラメータ$|(r_M-r_{Mg})/r_{Mg}|$（%）をとっている．マグネシウム固溶体に1 mol%以上固溶する合金元素Mは，図中の左下の原点近くの小さな領域に固まって存在する．ただし，例外もあり，Sb, Uはほとんど固溶しない元素であるが，この領域内にある．

プロットの全体の様子を見ると，Fe, Coなどの遷移元素のグループとBa, Srなどの典型元素のグループが，Fig.6の中で分離している．このように，エネルギー利得（および格子歪量）と合金元素Mの原子サイズとの

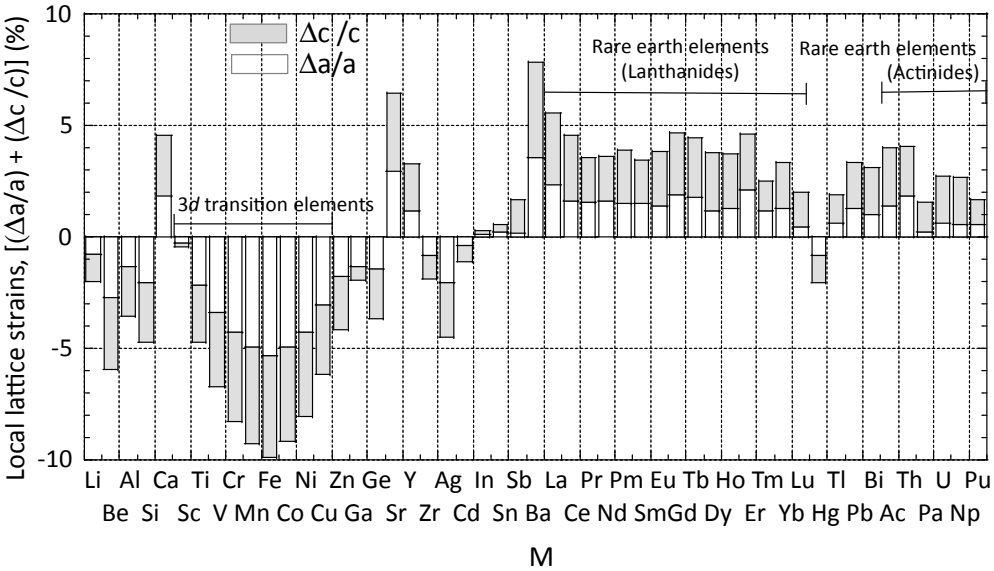

Fig.3 Local lattice strains, (Δa /a) + (Δc /c), around a variety of alloying elements in Mg metal.

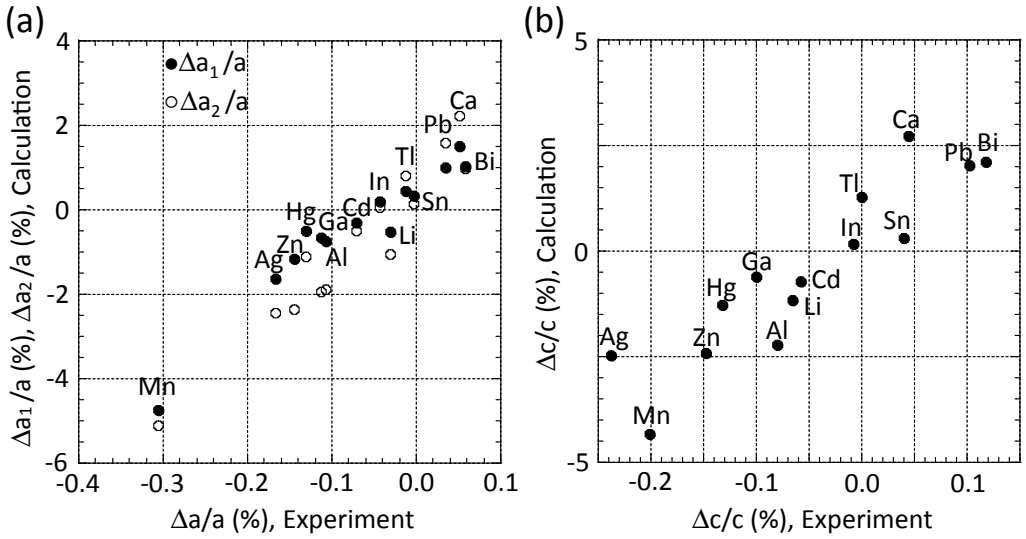

Fig.4 Comparison of calculated local strains with the experimental valuesof lattice parameters for Mg-1 mol%M alloys, (a) Δa/a and (b) Δc/c.

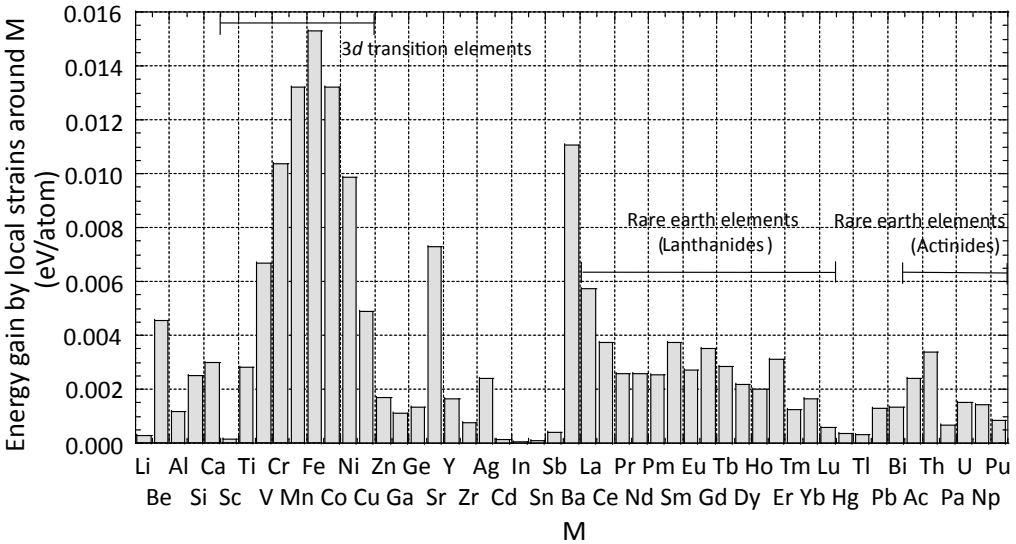

Fig.5 Energy gain by local strains around M.

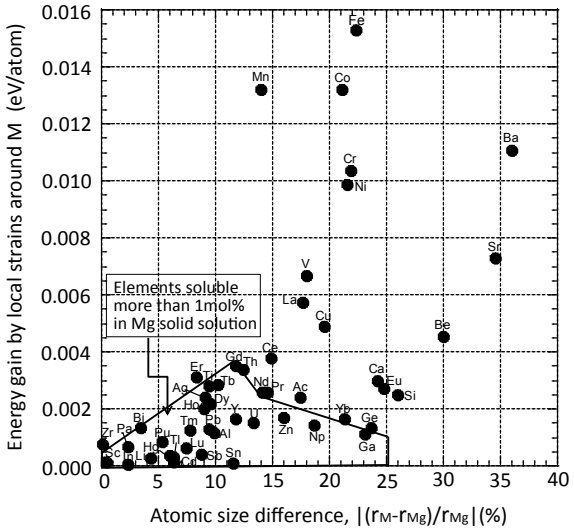

Fig.6 Energy gain vs. atomic size difference between M and Mg.

相関は必ずしも良くない．従って，局所域の格子歪の成り立ちを理解するためには，M-Mg原子間の化学結合について調べる必要がある．

4．局所格子歪と原子化エネルギー

4.1. 格子緩和前後の原子化エネルギーの変化

純Mg金属の原子化エネルギーを計算し，ΔE_{Mg}=0.800 eVを得ている．この値は純Mg金属の凝集エネルギーの値の1.51 eV[47]に比べて少し小さい．

次に，格子緩和前後のMおよびMgの原子化エネルギーの変化を調べる．一例として，Fig.7に（a）Caと（b）Feの計算結果を示す．これらの図において，便宜上，真中の六角形上の6個のMg原子をMg1，上下の三角形上の6個のMg原子をMg2，残りの23個のMg原子をMg3と表している．

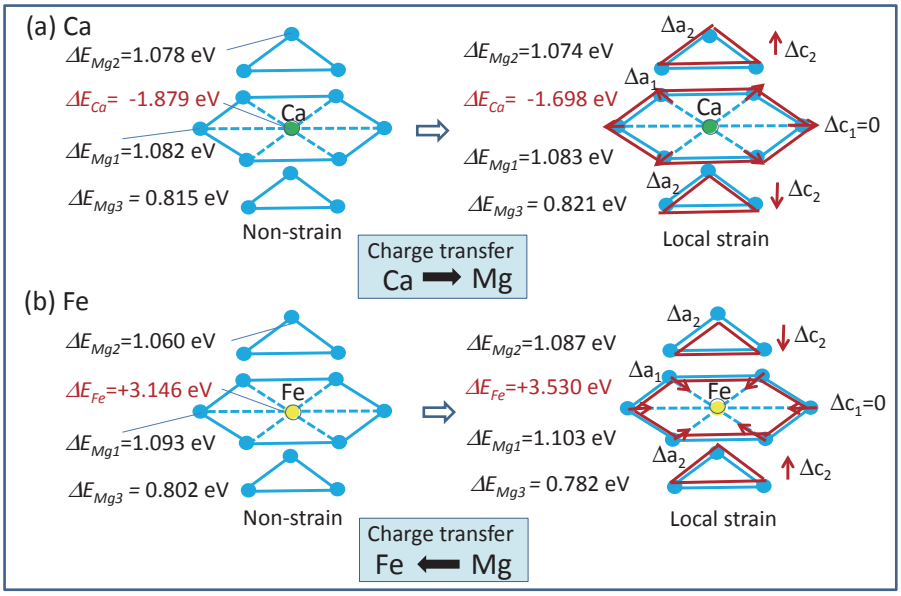

Fig.7 Atomization energy change before and after lattice relaxation around (a) Ca and (b) Fe.

Fig.7(a)は，歪が正で大きく，局所Mg格子を膨張させる合金元素Caの結果である．図の左側の格子緩和前の歪のない状態では，ΔE_{Ca}=–1.879 eV, ΔE_{Mg1}=1.082 eV, ΔE_{Mg2}=1.078 eVであるが，右側の格子緩和後の歪のある状態では，ΔE_{Ca}=–1.698 eV, ΔE_{Mg1}=1.083 eV, ΔE_{Mg2}=1.074 eVになる．このように，格子緩和によりCaの原子化エネルギーは変わるが，Caの第一近接位置にある12個のMgの原子化エネルギーの変化はたいへん小さい．一方，Caから遠く離れた位置にある残りのMgの原子化エネルギーは，格子緩和前は，ΔE_{Mg3}=0.815 eV，格子緩和後はΔE_{Mg3}=0.821 eVであり，やはりその変化は小さく，純Mgの計算値であるΔE_{Mg}=0.800 eVと同程度の値である．

一方，Fig.7(b)は，歪が負で大きく，局所Mg格子を最も収縮させる合金元素であるFeの結果である．図の左側の格子緩和前の歪のない状態では，ΔE_{Fe}=+3.146 eV, ΔE_{Mg1}=1.093 eV, ΔE_{Mg2}=1.060 eVであるが，右側の格子緩和後の歪のある状態では，ΔE_{Fe}=+3.530 eV, ΔE_{Mg1}=1.103 eV, ΔE_{Mg2}=1.087 eVになる．この場合も，格子緩和によりFeの原子化エネルギーは変わるが，Feの第一近接位置にある12個のMgの原子化エネルギーの変化はたいへん小さい．Feから遠く離れた位置にある残りのMgの原子化エネルギーは，格子緩和前は，ΔE_{Mg3}=0.802 eV，格子緩和後はΔE_{Mg3}=0.782 eVであり，やはりその変化は小さい．

4.2.　合金元素Mの原子化エネルギーと電荷移行

Fig.7(a)の小さな四角括弧の中に表しているように，歪が正で大きなCaの場合には，CaからMgの方向に電荷移行が起こる．Caの原子半径はr=1.974 Å，電気陰性度はϕ=1.00であり，Mgの原子半径はr=1.599 Å，電気陰性度はϕ=1.31であるので，電子がCaからMgの方へ移動すると予想される．その結果，Ca原子近傍の電子密度が低くなり，Ca原子核と電子間のクーロン引力によるエネルギーが，孤立自由原子のCaに比べて低下するので，(2)式に従って，ΔE_{Ca}は負の値をとる．通常，(1)式の中の核—電子間引力エネルギー密度（E^{A}_{Ne}）が最も大きく，電荷移行によってこれが変化するので，原子化エネルギーの値が変わる．

一方，Fig.7(b)の小さな四角括弧の中に表しているように，歪が負で大きなFeの場合には，Feの原子半径はr=1.241 Å，電気陰性度はϕ=1.83であるので電荷移行はMgからFeの方向に起こる．電子がMgからFeの方へ移動するので，Fe原子近傍の電子密度が高くなる．その結果，Fe原子核と電子間のクーロン引力によるエネルギーが，孤立自由原子のFeに比べて上昇するので，(2)式に従って，ΔE_{Fe}は正の値をとる．

上で述べたように，合金元素Mの原子化エネルギーは，格子緩和前後で変化する．MがCaの場合，格子緩和前の歪のない状態ではΔE_{Ca}=–1.879 eV，格子緩和後の歪のある状態ではΔE_{Ca}=–1.698 eVであり，歪が導入されると負の値が小さくなり，Ca原子近傍の電子密度の低下が抑えられている．これは歪むことによりCa原子近傍の局所Mg格子が膨張し，Ca原子と近接するMg原子との距離が少し遠ざかり，CaからMgへの電子の移動が抑えられるからである．これと同様な傾向は，Caのように歪が正であるSr, Yでも見られる．

一方，Feの場合，格子緩和前の歪のない状態ではΔE_{Fe}=+3.146 eV，格子緩和後の歪のある状態ではΔE_{Fe}=+3.530 eVであり，歪が導入されると正の値が大きくなり，Fe原子近傍の電子密度が上昇している．これは歪む

ことによりFe原子近傍の局所Mg格子が収縮し，Fe原子と近接するMg原子との距離が少し近づき，MgからFeへの電子の移動が促進されるからである．これと同様な傾向は，Feのように歪が負であるMn, Cuでも見られる．

格子歪と電荷移行の関係を確認するために，Fig.8に，格子歪量Δa/a, Δc/cと合金元素Mの原子化エネルギーΔE_Mの関係を示す．ここで，横軸にとったΔE_Mは，(a)では格子歪がある状態での計算結果であり，一方，(b)では格子歪がない仮想状態の計算結果である．いずれの場合でも，歪が正でMg格子を膨張させる合金元素M（例：Sr, Ca）では，ΔE_Mは負で大きい．逆に，歪が負でMg格子を収縮させる合金元素M（例：Fe, Mn）では，ΔE_Mは正で大きい．このように，格子歪は電荷移行と関係している．電荷移行を通してM-Mg原子間で電子密度の調整が行われ，局所格子歪が導入されている．

4.3. Mgの原子化エネルギー

電荷移行の方向により，合金元素Mの第一近接位置にあるMgの原子化エネルギーΔE_{Mg1}, ΔE_{Mg2}も増減するはずであるが，Fig.7に示したように，その値はCa, Feの場合とも約1.1 eV程度であり，Mによってほとんど変化しない．これは，ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムにおいて，合金元素Mに近接するMg原子には，周囲のMg原子から電子が流入（または流出）して，その電子密度分布をあまり変えないように結晶全体で調整されているためであると考えられる．

さらに，合金元素Mの第一近接位置にあるMg原子のΔE_{Mg1}, ΔE_{Mg2}の約1.1 eV値は，離れた位置にある残りのMg原子のΔE_{Mg3}値の約0.8 eVに比べれば少し大きい．このことは，合金元素Mから遠く離れた位置にあるMg原子に比べて，第一近接位置にあるMg原子の近傍には，電子密度が少し高いことを意味している．すなわち，Mの第一近接位置にあるMg原子の近傍に電子密度を少し高めて，M原子の電荷，サイズの影響を結晶全体に広がることを遮蔽している．このように，ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムの特徴が，原子化エネルギーの中に如実に現れている．

4.4. M-Mg原子間の結合距離の合金元素による変化

局所格子歪に及ぼす化学結合の様子が分かったので，次にFig.9に，M原子と第一近接位置にある12個のMg原子間のM-Mg結合距離d_1, d_2を図示する．挿入図に示すように，d_1は中心にある合金元素Mと六角形上のMgの原子間距離であり，d_2はMと上下の三角形上のMgの原子間距離である．先に述べたように，純Mg金属では$d_1>d_2$である．しかし，Mが希土類元素Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Npなどでは，$d_1 \leqq d_2$であり結合距離が逆転している．逆転しないまでも，例えば，Yでは○印のd_1と●印のd_2が接近しており，Mg格子の異方性が減少している．

また，Fig.10(a), (b)に示すように，M-Mg結合距離d_1, d_2もMの原子化エネルギーΔE_Mと相関がある．d_1, d_2はともにΔE_Mが増えると短くなる傾向があり，Fig.8とよく似ている．

このように，原子化エネルギーを用いて，合金元素M近傍の局所格子歪やM-Mg原子間の結合距離の成り立ちを理解できる．

5．お　わ　り　に

マグネシウム中の種々の合金元素近傍に生じる局所格子歪の大きさを，擬ポテンシャル法を用いて評価するとともに，合金の問題に原子化エネルギー法を初めて適用した．

（1）合金元素M近傍のMg原子の局所格子歪の大きさは，合金元素によって大きく異なる．

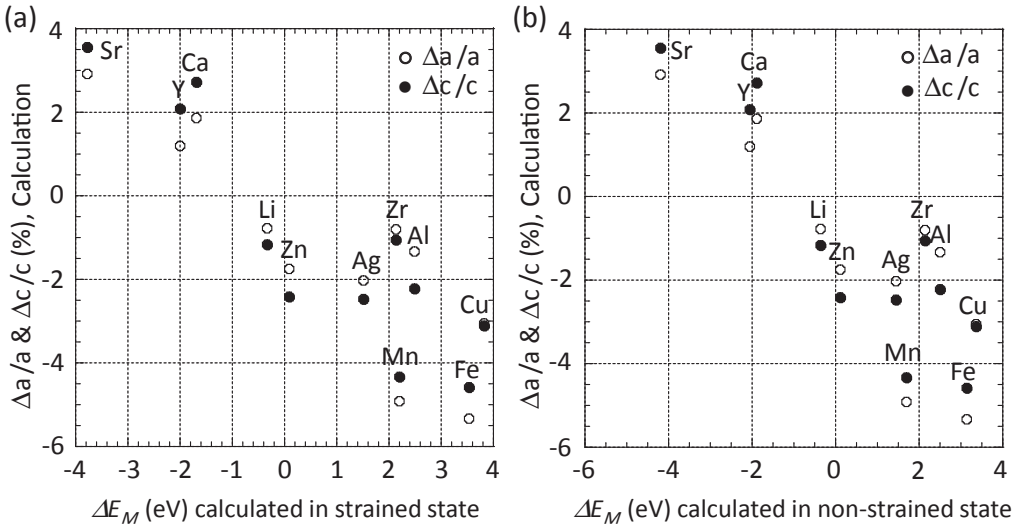

Fig.8 Correlation of local lattice strains with atomization energies of M, ΔE_M, which are calculated in (a) strained state and (b) non-strained state.

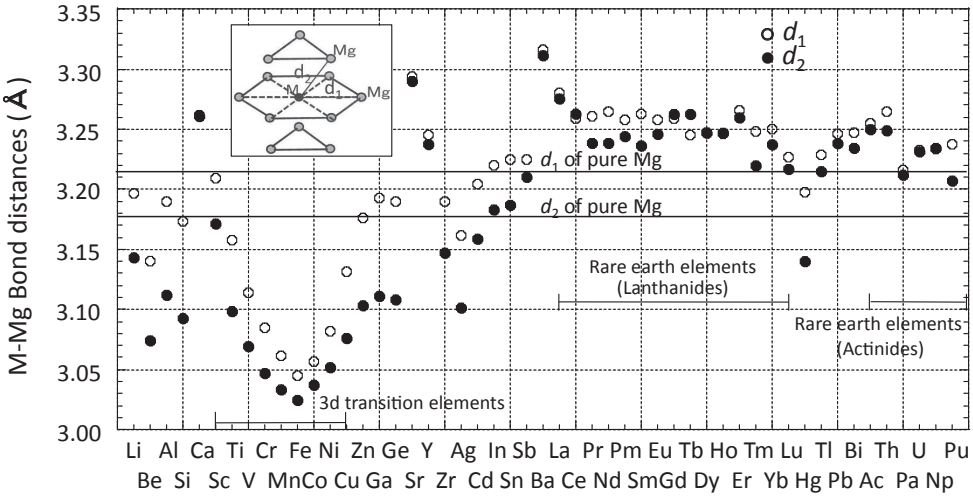

Fig.9 Change in the M-Mg bond distances, d_1 and d_2, with alloying elements, M.

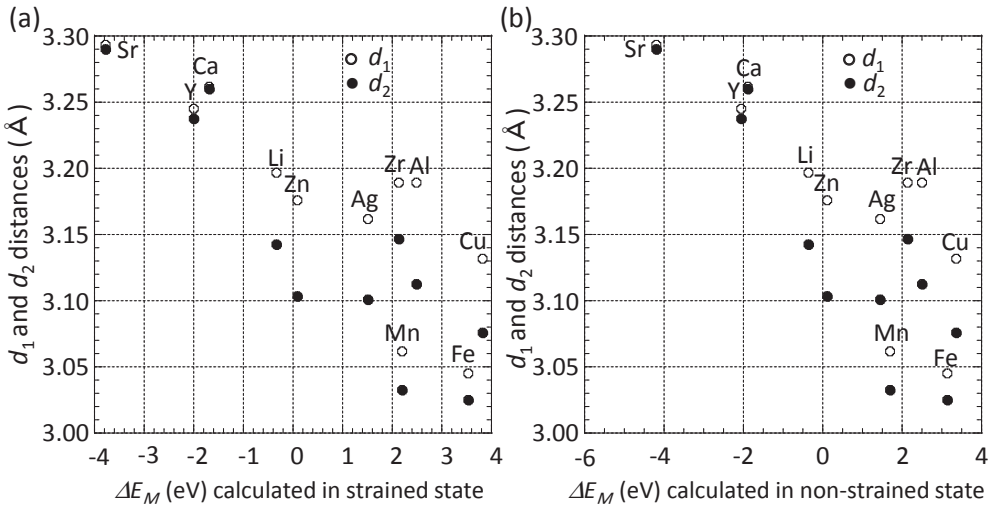

Fig.10 Correlation of the M-Mg bond distances, d_1 and d_2, with atomization energies of M, ΔE_M, which are calculated in (a) strained state and (b) non-strained state.

局所格子歪は，一般に3*d*遷移元素では負で大きく，希土類元素では正で小さい．

（2）合金元素MとMgの原子化エネルギーを計算した．ほぼ自由電子的な振る舞いをする金属マグネシウムにおいては，M-Mg原子間の電荷移行により，結晶内の電子密度分布が調整されている．金属マグネシウム中のほぼ自由な電子は，合金元素Mの電荷，サイズの影響を巧妙に遮蔽して，M近傍に局所格子歪を形成している．

本研究で得られた計算情報は，材料開発に有用である．例えば，優れた機械的性質をもつMg-Y-Zn合金[48]には，合金元素として局所格子歪が正のYと負のZnが含まれている．Y, Zn両原子は弾性的相互作用を及ぼし合って規則的に配列し，長周期積層構造を形成するのかもしれない．また，局所格子歪が正で歪量が比較的小さな希土類元素は，水素貯蔵用マグネシウム合金[5]に有用な元素かもしれない．

本研究を通して，原子化エネルギー法が化合物の問題だけではなく，合金の問題にも有用であることが分かった．この方法を合金の諸問題に適用することが今後，期待される．

謝　辞

本研究は，名古屋大学の吉野正人先生，湯川 宏先生，長岡技術科学大学の本間智之先生，鎌土重晴先生，早稲田大学の石川敦之先生，中井浩巳先生のご協力を得て行われました．厚くお礼を申し上げます．本研究はJSPS科研費25420695の助成を受けて行われました．

文　　献

1) 日本マグネシウム協会編，「マグネシウム技術便覧」，カロス出版，東京，2000年5月．
2) A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark (editors), *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio (1988).

3) R. Ninomiya, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Kubota, *J. Alloys and Compounds*, **215** (1994), 315-323.
4) Y. Kawamura and M. Yamasaki, *Materials Transactions,* **48**(11) (2007), 2986-2992.
5) 森永正彦，*まてりあ*，**54**(5) (2015), 207-217.
6) A. H. Cottrell, *Report of a Conference on Strength of Solids,* Phys. Soc., London, (1948), pp.30-38.
7) R. L. Fleischer, *Acta Metall.*, **11** (1963), 203-209.
8) H. Z. Borchers and P. Dropmann, *Z. Metallkd.*, **63** (1972), 137-140.
9) H. W. King, *J. Mater. Sci.,* **1** (1966), 79-90.
10) J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954), 255-261.
11) T. Uesugi and K. Higashi, *Computational Materials Science,* **67** (2013), 1-10.
12) 小野寺秀博，阿部太一，下野昌人，小山敏幸，*鉄と鋼*，**100** (2014), 1207-1219.
13) 森永正彦，*豊田研究報告*，**67** (2014), 51-61.
14) 森永正彦，*豊田研究報告*，**68** (2015), 35-47.
15) M. Morinaga, *Materials Transactions,* **57**(3) (2016), 213-226.
16) H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002), 73-79.
17) H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.*, **438** (2007), 132-138.
18) H. Yukawa and M. Morinaga, *Adv. Quantum Chem.*, **37** (2001), 193-212.
19) Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Acta Materialia,* **55** (2007), 6673-6680.
20) Y. Shinzato, Y. Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *J. Phys. Chem. Solids*, **72** (2011), 853-861.
21) H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Int. J Quant. Chem.,* **109** (2009), 2793-2800.
22) H. Hirate, H. Sawai, H. Yukawa and M. Morinaga, *Int. J. Quant. Chem.*, **111** (2011), 2251-2257.
23) M. Morinaga, H. Yukawa and H. Nakai, *The DV-Xa Molecular-Orbital Calculation Method*, Eds T. Ishii *et al.*, Springer (2015), pp.183-213.
24) V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatsukaya and R. H. Nodes, *Int. J. Quant. Chem.*, **77** (2000), 895-910.
25) J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 16533-16539.
26) J. P. Perdew, J. A. Chevanry, S. H. Vosko, K. A. Jakson. M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46** (1992), 6671-6687.
27) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133-1138.
28) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 7892-7895.
29) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188-5192.
30) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefano, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D .J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C. 02, Gaussian. Inc., Wallingford CT (2004).
31) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951), 385-390.
32) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988), 3098-3100.
33) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.,* **58** (1980), 1200-1211.
34) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785-789.
35) A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 2571-2577.
36) W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 2257-2261.
37) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 1223-1229.
38) S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzioandzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis sets for Molecular Calculation*, Elsevier, New York (1984).
39) D. Feller, *J. Comput. Chem.*, **17**(13) (1996), 1571-1586.
40) K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, **8**(6) (1987), 861-879 and 880-893.
41) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 1007-1023.
42) R. Krishnam, J.S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 650-654.
43) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 1833-1840.
44) H. Okamoto, Desk Handbook, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2nd edition, ASM International, Materials Park, Ohio (2010).
45) R.S. Busk, *J. Met.*, **2** (1950), 1460-1464.
46) D. Hardie and R.N. *Parkins, Philos. Mag.*, **4** (1959), 815-825.
47) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition, John-Wiley, New York (1976).
48) Y. M. Zhu, A. J. Morton and J. F. Nie, *Acta Materialia,* **58** (2010), 2936-2947.