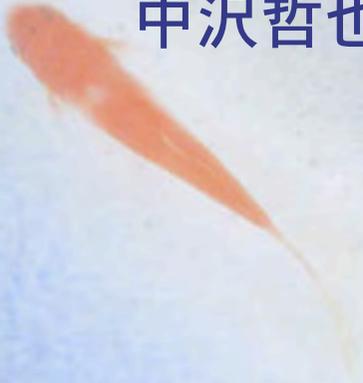


Ab initio calculations of Fe-Ni clusters



中沢哲也, 五十嵐誉廣, 都留智仁, 加治芳行
原子力材料設計評価研究Gr

アブストラクト

本研究では、Fe, Ni, 及びFe-Niクラスターの構造や結合エネルギー等について密度汎関数法を用いて調べた。

これらクラスターの最適化構造や結合エネルギーが示され、電子密度分布や価電子配置とともに議論されている。また、 Fe_n クラスターの結合エネルギーがFe原子のNi原子での連続的な置換によって減少することがわかった。さらに、 $Fe_{n-x}Ni_x$ クラスターの異性体間での全エネルギーの比較はNi原子はFe-Ni混合クラスター内でエネルギー的にクラスタリングしやすいことを示した。この結果からFe基合金等において、Ni原子のクラスタリングによって偏析が生じ、系全体が安定化すると考えられる。

イントロダクション

材料の表面や粒界の組成変化が、材料特性（触媒性能、酸化特性、脆化等）に影響を及ぼすことから、その組成は材料の化学的・物理的特性を決定する重要な因子の一つである。熱や照射によって生じる偏析により表面や粒界の組成は変化し、その結果、材料特性もまた変化する。表面や粒界での不純物原子の偏析は実験的に観察されているが、その偏析で生じる材料特性の変化はまだ十分に理解されていないことから、材料特性の改良や応用には、表面や粒界に関する十分な理解が必要となる。

各種合金の表面や粒界への偏析について実験的・理論的に広く調べられている。Fe基合金においてNiやCrの粒界への偏析が中性子やプロトンの照射によって増進することは実験的によく知られている。この照射誘起偏析によって粒界でのNi濃度は増加し、Cr濃度は減少する。また、照射によって生じる欠陥は材料の機械特性と関係し、その欠陥挙動はNi濃度に依存している。一方、FeNi合金はNi濃度に依存して様々な構造（fcc, bcc, fcc-bcc混合等）をとることが、Fe-Ni超微粒子のX線回折実験から確認されており、構造の複雑性は材料特性にも影響を及ぼす。このようにFe基合金においてNiは興味深い成分原子であり、Fe基合金の表面や粒界の化学的・物理的特性へのNiの影響を調べることは材料特性の改良や理解に必要である。とりわけ表面及び粒界偏析の原子論的理解は重要であり、表面や粒界の構造特性や化学結合特性の原子論的理解にはクラスターを用いた計算化学的手法が有効である。

本研究では、Fe基合金におけるNi偏析やFeNi合金等の構造、結合、電子構造等の特性を理解するためにFe-Niクラスターのab-initio計算をおこなった。はじめに、 Fe_n と Ni_n クラスターの安定構造、結合エネルギー、電子構造について調べた。次に、 Fe_n クラスターの構造安定性や結合エネルギー、電子構造へのFe原子のNi置換の影響について調べた。

サマリー

サイズやNi濃度の異なったFe-Niクラスターの最適化構造や結合エネルギー，電子状態をUB3LYP/LanL2DZ計算により求め，以下の結果を得た。

- Fe₂，Ni₂及びFeNiクラスター：
 - 結合長は金属Feや金属Ni及びFeNi合金の最隣接原子間距離よりそれぞれ短かった。
 - 結合エネルギーは金属Fe，金属Ni及びFeNi合金の結合エネルギーよりそれぞれ小さかった。
 - 短い結合長や小さな結合エネルギーは結合への3d電子（軌道）の関与に起因している。Fe₂結合への3d電子の関与は他のクラスターと比べて最も大きい。
- Fe_n及びNi_nクラスター(n=3-6)：
 - それぞれの結合長は金属Feや金属Niの最隣接原子間距離に近かった。
 - それぞれの結合エネルギーはサイズの増加とともに徐々に増加した。
 - 今回のクラスターサイズの範囲では結合エネルギーは金属Feや金属Niの結合（凝集）エネルギーに収束しなかった。
- Fe_{n-x}Ni_xクラスター：
 - 結合エネルギーはFe原子のNi原子での置換によって徐々に減少した。
 - Fe-Ni混合クラスターの全エネルギーの異性体間での比較からNi原子はFe-Ni混合クラスター内でエネルギー的にクラスタリングしやすい。
 - Fe合金等におけるNi原子の偏析はクラスタリングが引き起こしていると考えられる。

今回用いたクラスターのサイズが相対的に小さいにもかかわらず，得られた結果は過去の理論及び実験研究の結果とよく一致していた。

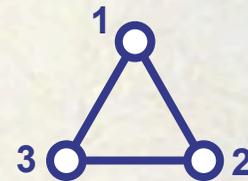
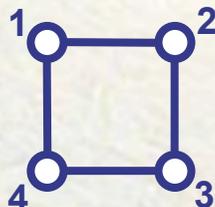
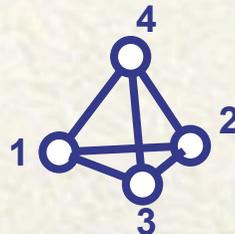
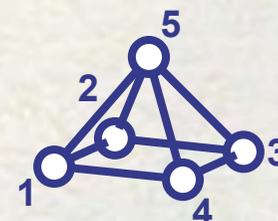
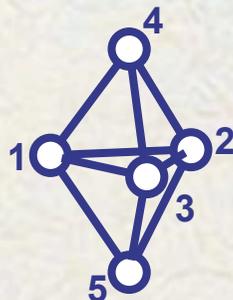
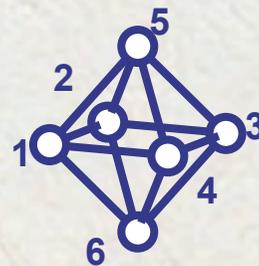
計算手法

- 理論 : DFT-UB3LYP
- 基底関数 : LanL2DZ
- 計算コード : Gaussian03
- クラスタ : $\text{Fe}_n, \text{Ni}_n, \text{Fe}_{n-x}\text{Ni}_x$ ($2 \leq n \leq 6, 1 \leq x \leq 6$)
- 結合エネルギー (E_b)

$$E_b = \frac{E_{cluster} - (n-x)E_{Fe}^{at} - xE_{Ni}^{at}}{n}$$

- Natural population 解析 : 電子状態の解析等

クラスターモデル: Fe_n , Ni_n

 $M_2 (D_{\infty h})$  $M_3 (D_{\infty h})$  $M_3 (D_{3h})$  $M_4 (D_{4h})$  $M_4 (T_d)$  $M_5 (C_{4v})$  $M_5 (D_{3h})$  $M_6 (D_{4h})$

結合長及び結合エネルギー等 ～ Fe₂, Ni₂, FeNiクラスター ～

Cluster	P.G.	This work			Other calculations			Experiments	
		R _e	E _b	M	R _e	E _b	M	R _e	E _b
Fe ₂	D _{∞h}	2.15	0.64	9	2.22, 2.06	1.42, 1.78	9	2.02, 1.87	0.39, 0.57, 0.65
					2.06, 1.98, 1.96, 2.10, 2.02	0.79, 2.03, 1.42, 1.73, 1.88	7		
Ni ₂	D _{∞h}	2.38	0.80	3	2.05, 2.10, 2.14, 2.00, 2.21, 2.12	1.82, 2.83, 1.61, 1.39, 1.44	3	2.15	1.02, 1.18
					2.18-2.22,	1.28-1.35,			
					2.26, 2.23, 2.29	0.94, 1.05, 0.85	1		
FeNi	C _{∞v}	2.34	1.04	3	2.06	1.39	6		
					2.46	1.18	5		
					2.08	1.39	4		

R_e:結合長(Å), E_b:結合エネルギー(eV/atom), M:スピン多重度

Natural population解析

～ Fe₂, Ni₂, FeNi クラスタ～

Cluster	Atom	Natural charge	Configuration
Fe ₂	Fe(1,2)	0.00	[core]4s ^{1.47} 3d ^{6.45} 4p ^{0.05} 5s ^{0.02} 4d ^{0.01}
Ni ₂	Ni(1,2)	0.00	[core]4s ^{0.97} 3d ^{9.01} 4p ^{0.02}
FeNi	Fe	0.06	[core]4s ^{1.00} 3d ^{6.91} 4p ^{0.02}
	Ni	-0.06	[core]4s ^{1.11} 3d ^{8.92} 4p ^{0.02}

結果: Fe₂, Ni₂, FeNiクラスター

- Fe₂, Ni₂及びFeNiクラスターに関して以下の結果を得た.
 - Fe₂, Ni₂クラスターに関して求めた結合長, 結合エネルギーはこれらクラスターの実験値とよく一致していた.
 - 金属Fe, 金属Ni, FeNi合金の最隣接原子間距離や結合(凝集)エネルギーと比べてそれぞれの値は小さかった.
 - 最隣接原子間距離(実験値): 金属Fe(2.48 Å), 金属Ni(2.49 Å), FeNi合金(2.5 Å)
 - 結合(凝集)エネルギー: 金属Fe(4.28eV/atom), 金属Ni(4.45eV/atom)
- FeNi合金 (一)
 - 金属Fe, 金属Ni, FeNi合金の実験値と比べて, クラスターに対して得られた短い結合長や小さい結合エネルギーは結合への3d電子(軌道)の寄与に起因している. 特に, Fe₂結合への3d電子の関与は他のクラスターと比べてより大きい.

結合エネルギー，結合長等 ～ Fe_n クラスタ (n=3-6) ～

Clusters	P.G.	E _b	R _e	Atom	Natural electron configuration	Natural population
Fe ₃	D _{∞h}	1.35	2.41	Fe(1,3)	[core]4s ^{1.41} 3d ^{6.66} 4p ^{0.02} 4d ^{0.01}	-0.11
				Fe(2)	[core]4s ^{1.10} 3d ^{6.58} 4p ^{0.09} 4d ^{0.01}	0.21
	D _{3h}	1.16	2.53	Fe(1)	[core]4s ^{1.25} 3d ^{6.78} 4p ^{0.04} 5s ^{0.02} 4d ^{0.01}	-0.09
				Fe(2,3)	[core]4s ^{1.31} 3d ^{6.54} 4p ^{0.08} 5s ^{0.02} 4d ^{0.01}	0.05
Fe ₄	D _{4h}	1.30	2.33	Fe(1,2,3,4)	[core]4s ^{1.22} 3d ^{6.67} 4p ^{0.08} 5s ^{0.01} 4d ^{0.02}	0.00
	T _d	1.31	2.41	Fe(1,2,3,4)	[core]4s ^{1.14} 3d ^{6.74} 4p ^{0.08} 5s ^{0.02} 4d ^{0.02}	0.00
Fe ₅	D _{3h}	1.64	2.45, 2.50	Fe(1)	[core]4s ^{1.25} 3d ^{6.73} 4p ^{0.09} 5s ^{0.02} 4d ^{0.02}	-0.10
				Fe(2,3)	[core]4s ^{1.27} 3d ^{6.67} 4p ^{0.09} 5s ^{0.02} 4d ^{0.02}	-0.07
				Fe(4,5)	[core]4s ^{1.04} 3d ^{6.76} 4p ^{0.06} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01}	0.13
	C _{4v}	1.72	2.52, 2.56	Fe(1,3)	[core]4s ^{1.21} 3d ^{6.63} 4p ^{0.08} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01}	0.00
				Fe(2,4)	[core]4s ^{1.22} 3d ^{6.72} 4p ^{0.07} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01}	0.00
				Fe(5)	[core]4s ^{1.32} 3d ^{6.62} 4p ^{0.09} 5s ^{0.03} 4d ^{0.02}	0.00
Fe ₆	D _{4h}	1.85	2.43, 2.45	Fe(1,2,3,4)	[core]4s ^{1.09} 3d ^{6.81} 4p ^{0.08} 5s ^{0.01} 4d ^{0.02}	0.00
				Fe(5,6)	[core]4s ^{1.09} 3d ^{6.80} 4p ^{0.08} 5s ^{0.01} 4d ^{0.02}	0.00

結合エネルギー，結合長等 ～ Ni_n クラスタ (n=3-6) ～

Clusters	P.G.	E _b	R _e	Atom	Natural electron configuration	Natural population
Ni ₃	D _{∞h}	0.88	2.38	Ni(1,3)	[core]4s ^{1.00} 3d ^{8.91} 4p ^{0.02}	0.07
				Ni(2)	[core]4s ^{1.10} 3d ^{9.00} 4p ^{0.03}	-0.13
	D _{3h}	1.04	2.42	Ni(1)	[core]4s ^{0.75} 3d ^{8.94} 4p ^{0.06}	0.24
				Ni(2,3)	[core]4s ^{1.16} 3d ^{8.89} 4p ^{0.04} 5s ^{0.02}	-0.12
Ni ₄	D _{4h}	1.14	2.36	Ni(1,3)	[core]4s ^{0.61} 3d ^{9.08} 4p ^{0.03}	0.00
				Ni(2,4)	[core]4s ^{1.43} 3d ^{8.79} 4p ^{0.04} 5s ^{0.01}	0.00
	T _d	1.09	2.34	Ni(1,2,3,4)	[core]4s ^{0.92} 3d ^{9.00} 4p ^{0.06} 5s ^{0.02}	0.00
Ni ₅	D _{3h}	1.37	2.03, 2.47	Ni(1)	[core]4s ^{0.70} 3d ^{9.11} 4p ^{0.07} 5s ^{0.01}	0.00
				Ni(2,3)	[core]4s ^{0.66} 3d ^{9.10} 4p ^{0.08} 5s ^{0.01}	0.00
				Ni(4,5)	[core]4s ^{1.30} 3d ^{8.86} 4p ^{0.04} 5s ^{0.01}	0.00
	C _{4v}	1.34	2.35, 2.37	Ni(1,2,3,4)	[core]4s ^{1.10} 3d ^{8.86} 4p ^{0.05} 5s ^{0.01}	0.00
				Ni(5)	[core]4s ^{1.32} 3d ^{6.62} 4p ^{0.09} 5s ^{0.03} 4d ^{0.02}	0.00
Ni ₆	D _{4h}	1.54	2.52, 2.45	Ni(1,3)	[core]4s ^{1.22} 3d ^{8.75} 4p ^{0.07} 5s ^{0.01}	0.00
				Ni(2,4)	[core]4s ^{0.92} 3d ^{8.94} 4p ^{0.05} 5s ^{0.01}	0.00
				Ni(5,6)	[core]4s ^{1.02} 3d ^{8.93} 4p ^{0.07} 5s ^{0.01}	0.00

結果：Fe_n, Ni_n, Fe_{n-x}Ni_xクラスター

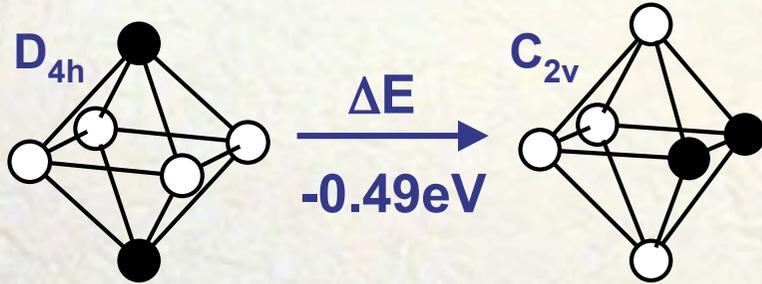
- Fe_n, Ni_nクラスター(n=3-6)に関して以下の結果を得た.
 - 結合長は金属Feや金属Niの最隣接原子間距離にそれぞれ近かった.
 - 結合エネルギーはサイズの増加とともに徐々に増加した.
 - 今回のクラスターサイズの範囲では結合エネルギーは金属Feや金属Niの結合（凝集）エネルギーに収束しなかった.
- Fe_{n-x}Ni_xクラスターに関して以下の結果を得た.
 - 結合エネルギーはFe原子のNi原子での連続的な置換によって徐々に減少した.

Fe-Niクラスターの安定性

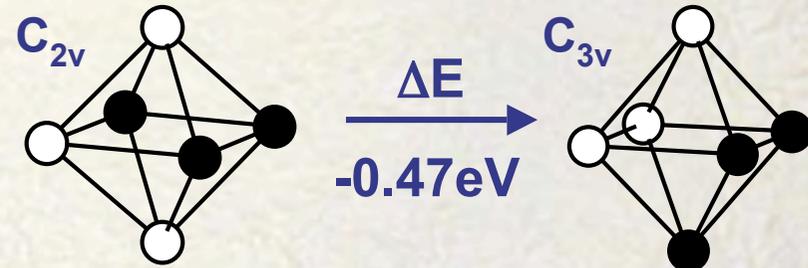
～ Fe_{6-x}Ni_xの場合 ～

[O:Fe, ●:Ni]

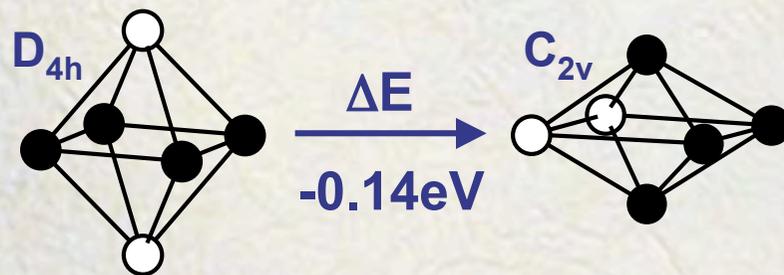
• Fe₄Ni₂



• Fe₃Ni₃



• Fe₂Ni₄



• Ni原子のクラスタリングが異性体間における全エネルギーの低下 (安定化)を生じる.

• NiとFeの相分離 (Niの偏析) が起きやすい.