

# 金[110]傾角粒界原子振動状態の計算機シミュレーション

Computer Simulations of the Atomic Vibrations at the [110] Tilt Boundary of Gold

橋本 稔\*・石田 洋一\*・山本良一\*\*・堂山昌男\*\*  
 Minoru HASHIMOTO Yoichi ISHIDA, Ryoichi YAMAOTO and Masao DOYAMA

## 1. はじめに

近年計算機シミュレーションによる粒界構造の研究が精力的にすすめられてきた。<sup>1)~3)</sup> 私たちが前報<sup>4)</sup>で示したように金  $\Sigma=11$  傾角粒界については計算機シミュレーションで得られた原子配列に非常に近い構造が電顕格子像で実際に観察されている。このような粒界原子配列がどのような物性を示すかを評価することが計算機シミュレーションの次の課題である。その第一歩として本報においては、前報<sup>4)</sup>での計算結果を用いて金  $\Sigma=11$  傾角粒界における各原子の振動状態密度を計算し、粒界の熱振動状態を解析する。これは粒界の熱的諸性質を解析するうえで基本になる知見であり、最近メスバウアー効果により実験的にも解析がすすめられている。<sup>5)</sup>

## 2. 計算方法

使用したポテンシャルは前報<sup>4)</sup>と同じ金の Morse ポテンシャルである。このポテンシャルを用いてフォノンの分散曲線を計算してみると、Fig.1 に示すように経験的二体力ではあるが実験結果<sup>6)</sup>をよく再現することができた。

粒界近傍の各原子の局所的振動状態密度は次のように表すことができる。

$$g(\omega) = \frac{2M\omega}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(\omega^2 + i0^+) \quad (\alpha = x, y, z) \quad (1)$$

ここで、最大角振動数を  $\omega_{\max}$  とすると、

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3 \quad (2)$$

に規格化している。(1)式のグリーン関数を計算するために Haydock<sup>7)</sup> らによってつくられた連分数展開法を用いた。まず  $|1\rangle$  を出発の状態ベクトルとして、着目す

\* 東京大学生産技術研究所

\*\* 東京大学工学部金属材料科学科

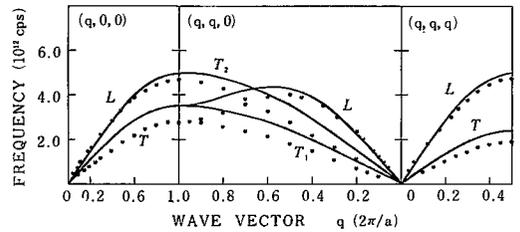


Fig.1 金のフォノン分散曲線：実験値は Lynn ら<sup>6)</sup> のものを示した。

る原子の変位ベクトル  $|0\rangle$  をとる。

$$|1\rangle = |0\rangle \quad (3)$$

$|2\rangle$  はダイナミカルマトリックスを  $D$  として次の関係を満たすように求める。

$$|2\rangle = D|1\rangle - a_1|1\rangle \quad (4)$$

ここで  $|2\rangle$  が  $|1\rangle$  と直交するように  $a_1$  を決める。 $n \geq 1$  に対しては  $|n\rangle$  は  $r < n$  なるすべての  $|r\rangle$  に直交するように決められる。

$$|n+1\rangle = D|n\rangle - a_n|n\rangle - b_{n-1}|n-1\rangle \quad (5)$$

(5)式より  $a_n, b_{n-1}$  は次式で表される。

$$a_n = \frac{\langle n|D|n\rangle}{\langle n|n\rangle} \quad (6)$$

$$b_{n-1} = \frac{\langle n|n\rangle}{\langle n-1|n-1\rangle} \quad (7)$$

$a_n, b_{n-1}$  を用いると  $D$  は三角対角行列  $D_{TD}$  に変換できる。

$$G_{00}(\omega^2) = \langle 0| \frac{1}{\omega^2 I - D} |0\rangle = \langle 0| \frac{1}{\omega^2 I - D_{TD}} |0\rangle \quad (8)$$

$G_{00}(\omega^2)$  は  $(\omega^2 I - D_{TD})$  行列の逆行列の  $(1, 1)$  成分であ

研究速報  
 るから  $a_n, b_{n-1}$  を使って次のような連分数で表される。

$$G_{00}(\omega^2) = \frac{1}{(\omega^2 - a_1) - \frac{b_1}{(\omega^2 - a_2) - \frac{b_2}{\dots - \frac{b_{n-1}}{(\omega^2 - a_n) - \frac{b_n}{C_{n+1}/C_{n+2}}}}} \quad (9)$$

ここで、

$$C_n \equiv \begin{vmatrix} \omega^2 - a_n & -b_n^{1/2} & 0 \\ -b_n^{1/2} & \omega^2 - a_{n+1} & \\ 0 & & \dots \end{vmatrix}$$

である。(6), (7)式より  $a_n, a_{n-1}$  を計算し, (9)式より  $G_{00}(\omega^2)$  が求まる.  $a_n, b_n$  を15次まで求めて計算した.

### 3. 結果および考察

Fig. 2に原子配列と対応させて, 各原子の振動状態密度スペクトルが示してある. 鏡面对称の位置にある原子のスペクトルは等しいと考えられる. A, B, C, D原子のスペクトルはバルクのそれと大きく異なっている. 最稠密面である(111)面上にあるA, C原子は  $2.5 \times 10^{12}$  cpsのところ共通の共鳴モードが存在している. A原子のスペクトルにはバルクの高振動数側のモードがほとんど消えている. こ

れはA原子のまわりの原子が, バルクの最近接原子よりも離れたところにあるためと考えられる. もし一般的に粒界における原子の密度がバルクのそれより低下しているならば, このような共鳴モードがどんな粒界にも存在し, 粒界の熱的性質を特長づけているものと考えられる. A, C原子のスペクトルのX, Y, Z成分(Fig. 2(a))をFig. 3(a)~(c)に示した. これより, 共鳴モードがY, Z方向の振動であることがわかる. つまりA原子は(110)面内でゆっくりと大きな振幅で振動している. このことはコロイド結晶の  $\Sigma=7$  対応粒界においてその界

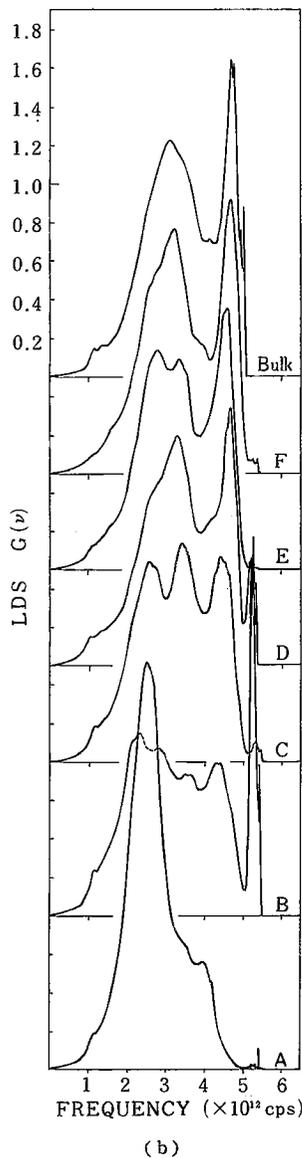
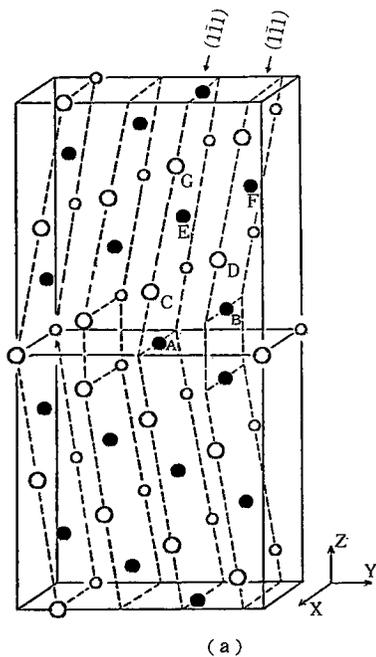


Fig 2  $\Sigma=11$  傾角粒界の(a)原子配列と(b)個々の原子の振動スペクトル

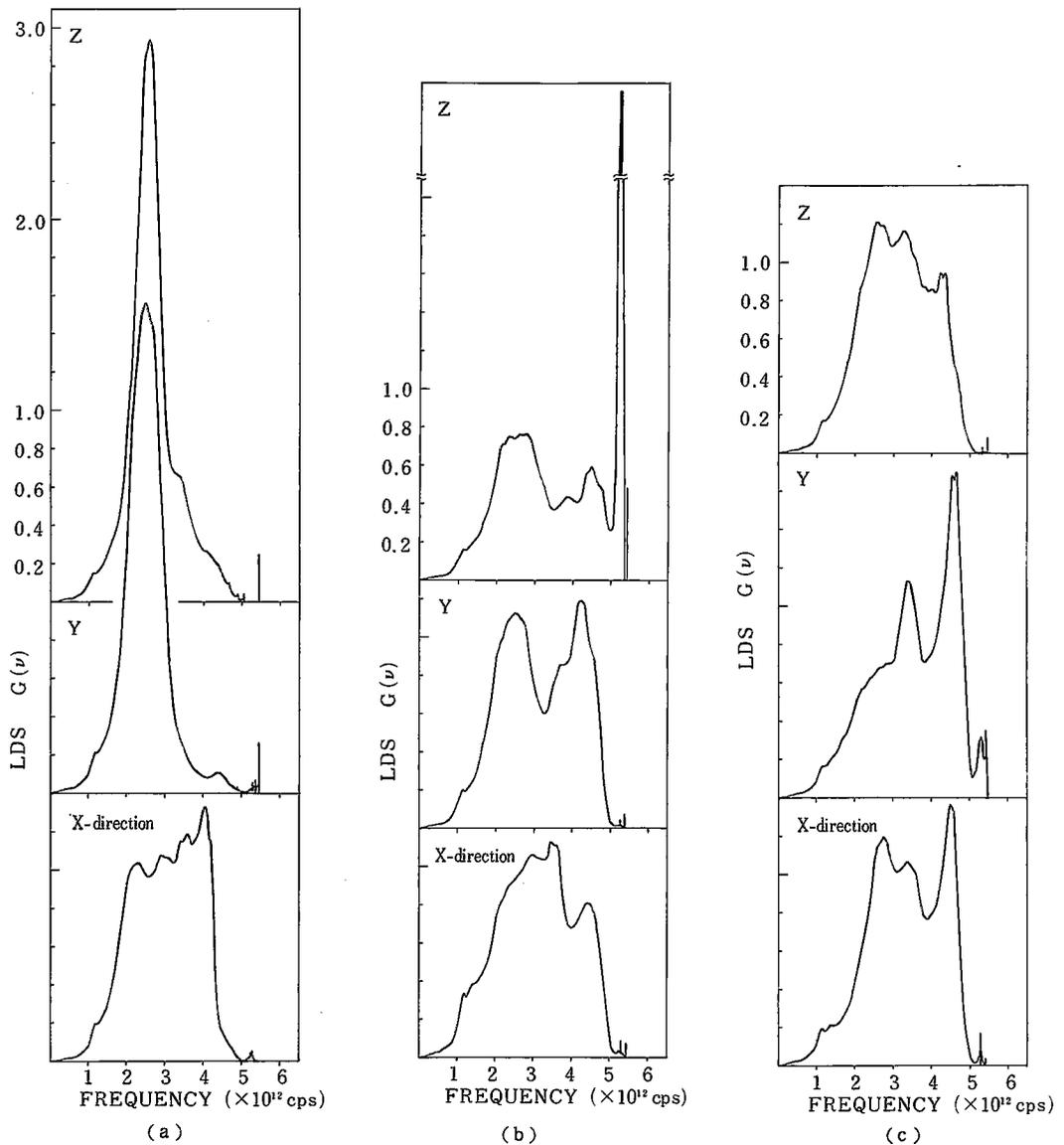


Fig. 3 Fig. 2の(a)A,(b)B,(c)C原子の振動スペクトルのX,Y,Z成分それぞれ著しい異方性がみられる。

面のコロイド粒子が大きな振幅でブラウン運動しているという石田ら<sup>8)</sup>の観察結果と一致している。これとは逆に、(111)面上にあるB, D原子は局在モードを持っている。特にB原子に顕著で、粒界面に関して鏡面対称の位置にある原子との距離が接近しているためにこのような局在モードを示すものと考えられる。Fig. 3 (b)よりわかるように、この局在モードは粒界面に垂直なZ方向のモードである。またB原子のX成分スペクトルがバルクと異なって低振動数側のモードが多くなっていることは重要である。X方向はY方向と比べ最も短い周期で原

子が配列しており、この方向の振動は他よりも粒界の性質に大きな影響を与えると考えられるからである。このような振動は粒界の存在によりB原子の最近接原子のうちバルクならばあるはずの2つがなくなってB'原子が加わったために、X方向の力定数が低下したためと考えられる。

以上求めた各原子の局所的振動状態密度から次式でデバイパラメーター  $\{\theta_D(n)\}$  ( $n = -2, -1, 1, 2$ ) を計算した。

研究速報

Table I. The Debye parameters,  $\{\theta_D(n)\}$ , of each atom at the  $\Sigma=11$  tilt boundary and of bulk atom in gold

A tomic Sites	$\theta_D(-2)$	$\theta(-1)$	$\theta_D(1)$	$\theta_D(2)$
A	194 (K)	180 (K)	175 (K)	176 (K)
B	202	203	216	222
C	214	207	209	211
D	230	224	227	228
E	199	216	218	219
F	231	224	223	225
Bulk	227	217	217	218

スバウアー不純物の感じるものに相当する。A原子のデバイパラメーターは共鳴モードを持つために  $\theta_D(-2)$  が  $\theta_D(-1)$  よりも 14 (K) 大きくなっている。また  $\theta_D(-2)$  はバルクに比べ 15% 減少している。A~F 原子の  $\theta_D(-2)$  の平均をとると 211 (K) でバルクに比べ約 7% 低い。金の粒界のメスバウアー測定はまだないが、銀 [100] ねじり粒界の  $\Sigma=5$  対応粒界に  $^{119m}\text{Sn}$  を偏析させてメスバウアー測定したもの<sup>9)</sup>がある。その結果では  $\theta_D(-2)$  がバルクに比べ約 10% 減少しており、銀  $\Sigma=5$  ねじり粒界に錫不純物が偏析した場合の結果ではあるが、本研究の結果とよく似ている。

参考文献

- 1) G. C. Hasson, J. B. Guillot, B. Baroux and C. Goux: phys. stat. sol. (a) 2 (1970) 551.
- 2) M. J. Weins, H. Gleiter and B. Chalmers: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2639.
- 3) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek: Acta Metall. 27 (1979) 235.
- 4) 橋本稔, 石田洋一, 山本良一, 堂山昌男: 生産研究 (1980) 7月号.
- 5) H. Ichinose, M. Hashimoto and Y. Ishida: J. de Physique 40 C 2 (1979) 542.
- 6) J. W. Lynn, H. G. Smith and R. M. Nicklow: Phys. Rev. B 8 (1973) 3493.
- 7) R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly: J. Phys. C 5 (1972) 2845.
- 8) Y. Ishida, S. Okamoto, and S. Hachisu: Acta Metall. 26 (1978) 651.
- 9) 市野瀬英喜, 石田洋一, 橋本稔: 日本金属学会秋期講演集 (1979) 198.

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^n g(\omega) d\omega \quad (11)$$

$$\theta_D(n) = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \frac{n+3}{3} \cdot \langle \omega^n \rangle \right]^{1/n} \quad (12)$$

ここで  $\langle \omega^n \rangle$  は角振動数  $\omega$  の  $n$  次のモーメント、 $\hbar$  はプランク定数を  $h$  とすると  $h/2\pi$ 、 $k_B$  はボルツマン定数である。(12)式で定義される  $\{\theta_D(n)\}$  はもしスペクトルがデバイ型をしているものであれば  $n$  によらず一定で、デバイ温度をあたえるものであり、その不一致度はデバイ型からのズレを表すものと考えられる。デバイパラメーターはメスバウアー効果から二次ドップラーシフトと無反跳分率の低温および高温近似式よりデバイ近似を使うことなく測定できる。この計算で得られた金  $\Sigma=11$  対応粒界における各原子のデバイパラメーター  $\{\theta_D(n)\}$  を Table 1 に示した。各原子の  $\{\theta_D(n)\}$  はメ

正 誤 表 (8 月 号)

頁	種 別	正
393	図面の配置	図-2 と 図-3 とを交換する.