研　究　速　報

UDC 548.11/.12：51

対応規則粒界の分岐法則
――方位関係の新しい取扱いと宮沢の分岐則の証明――

Branching Rule of Coincidence Related Grain Boundaries

—New Treatment of Orientation Relationships—

高橋　裕*・宮沢薫一*・森　実*・石田洋一*

Yutaka TAKAHASHI, Kun'ichi MIYAZAWA, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

粒界は2次元的ではあるが，その構造を指定するためには，粒界を構成する2つの結晶粒の方位関係と面を与えねばならず，数学的取扱いはかなりやっかいである．しかし，粒界上の原子の配列の幾何学から粒界の基本的性質のいくつかは定性的に説明されるため，この指針に従った粒界設計・制御の可能性が開けている．また，方位関係に関する法則を考えてみることは理解しやすいという観点からも粒界へのアプローチの第1近似として十分価値がある．

対応粒界は数学的には一般粒界の特別な場合と考えられれるが，現実の多結晶材料でしばしば観察でき，対応格子点とかΣ一値といった概念がこれらの説明に使われる．

従来，対応粒界理論は行列を使ってのみ議論されてきたため，非常に見通しの悪い面も多かった．このため新しい幾何学の構築が必要である．本稿ではこのような面を補う理論を提案し，対応粒界で多結晶を構成する場合に満足せねばならぬ式〔宮沢の分岐則[1]〕を証明する．

2. Cayley 変換

【2-1　2つの結晶粒の方位関係】

2つの結晶1，2に等価な右手系の直交座標系を設定し，この正規直交基底を$B_1=(\overrightarrow{e_1}^{(1)}, \overrightarrow{e_2}^{(1)}, \overrightarrow{e_3}^{(1)})$, $B_2=(\overrightarrow{e_1}^{(2)}, \overrightarrow{e_2}^{(2)}, \overrightarrow{e_3}^{(2)})$とする．このとき，基底$B_2$は

$$B_2=B_1\boldsymbol{T} \qquad (1)$$

と基底B_1の線型結合で表せ，基底変換の行列$\boldsymbol{T}$は正格直交行列〔すなわち，$det\ \boldsymbol{T}=1$なる直交行列〕になる．この行列$\boldsymbol{T}$を与えると2つの結晶粒の方位関係は平行移動の不定さを除いて決まってしまう．

ベクトル$\overrightarrow{r}$を参照格子を結晶1，2にとって

$$\overrightarrow{r}=\sum_{i=1}^{3} r_i^{(j)}\overrightarrow{e_i}^{(j)} \xleftrightarrow[\text{参照格子 } j]{} \boldsymbol{r}^{(j)}=\begin{bmatrix} r_1^{(j)} \\ r_2^{(j)} \\ r_3^{(j)} \end{bmatrix}$$

と3次元数ベクトルと同一視すると，(1)から

$$\boldsymbol{r}^{(1)}=\boldsymbol{T}\ \boldsymbol{r}^{(2)} \qquad (2)$$

となる．この式は2つの結晶間で数ベクトルを読みかえる式である．

【2-2　Cayley 変換】

n次元の正格直交行の集合を$SO(n,\ \boldsymbol{R})$[n次特殊直交群]，n次元の交代行列の集合を$A(n,\ \boldsymbol{R})$とする．また，n次単位行列を$\boldsymbol{I}$，行列$\boldsymbol{A}$の転置行列を${}^t\boldsymbol{A}$と書くことにする．

$SO(n,\ \boldsymbol{R})$の要素$\boldsymbol{T}$に対して

$$\boldsymbol{X}=(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{T})(\boldsymbol{I}+\boldsymbol{T})^{-1} \qquad (3)$$

なる行列$\boldsymbol{X}$が定義できるとき，$\boldsymbol{X}$は$A(n,\ \boldsymbol{R})$の要素になる．逆に，$A(n,\ \boldsymbol{R})$の要素$\boldsymbol{X}$に対して

$$\boldsymbol{T}=(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{X})(\boldsymbol{I}+\boldsymbol{X})^{-1} \qquad (4)$$

とすると$\boldsymbol{T}$は$SO(n,\ \boldsymbol{R})$の要素になる．しかも，(3)と(4)は互いに逆変換の関係にある．これを'Cayley 変換'という．[2] このことは，$SO(n,\ \boldsymbol{R})$と$A(n,\ \boldsymbol{R})$の間に1対1対応が成り立つことを示す．

ただし，$\boldsymbol{T}\in SO(n,\ \boldsymbol{R})$に対して

$$det(\boldsymbol{I}+\boldsymbol{T})=0 \qquad (5)$$

なるとき，(3)が定義できないため

$$P(n,\ \boldsymbol{R})=\{\boldsymbol{T}\in SO(n,\ \boldsymbol{R})|det(\boldsymbol{I}+\boldsymbol{T})=0\} \qquad (6)$$

なる超平面を除いた集合$SO(n,\ \boldsymbol{R})\backslash P(n,\ \boldsymbol{R})$と1対1対応するといった方が厳密である．

このことは行列の要素を有理数$\boldsymbol{Q}$に限定した場合にも成り立つ．つまり，Cayley 変換により$A(n,\ \boldsymbol{Q})$と$SO(n,\ \boldsymbol{Q})\backslash P(n,\ \boldsymbol{Q})$は1対1対応する．このことは対応方位関係を表すときに関係する．

【2-3　3次元の場合の Cayley 変換】

実際に3次元の場合に(3)，(4)を計算して

$$\boldsymbol{X}=\begin{bmatrix} 0 & z & -y \\ -z & 0 & x \\ y & -x & 0 \end{bmatrix}\in A(3,\ \boldsymbol{R}) \qquad (7)$$

に対して

* 東京大学生産技術研究所　第4部

$$T=\frac{1}{1+x^2+y^2+z^2}\begin{bmatrix}1+x^2-y^2-z^2 & 2(-z+xy) & 2(y+xz)\\ 2(z+yx) & 1-x^2+y^2-z^2 & 2(-x+yz)\\ 2(-y+zx) & 2(x+zy) & 1-x^2-y^2+z^2\end{bmatrix}$$
$$\in SO(3,\ \boldsymbol{R}) \qquad (8)$$

が対応する．(8)の行列を標準化して，回転軸 $\boldsymbol{c}$ は

$$\boldsymbol{c}={}^t(x,\ y,\ z) \qquad (9)$$

回転角 $\theta(0\leq\theta<\pi)$ は

$$\tan(\theta/2)=\sqrt{x^2+y^2+z^2} \qquad (10)$$

であることがわかる．ただし，回転角は回転軸に対して右ネジの方向にとるものとする．

【2-4 対応方位関係を表す行列】

対応方位関係を考える場合，2結晶の間の変換行列 $\boldsymbol{T}$ の各要素は有理数に限定される〔すなわち $\boldsymbol{T}\in SO(3,\ \boldsymbol{Q})$〕．ところが，$\boldsymbol{T}\in SO(3,\ \boldsymbol{Q})$であるため Cayley 変換で対応する交代行列 $\boldsymbol{X}$ の各要素は有理数である．したがって，(7)の $x,\ y,\ z$ に対して適当な整数 $n,\ n_1,\ n_2,\ n_3$ が存在して

$$(x,\ y,\ z)=(n_1/n,\ n_2/n,\ n_3/n) \qquad (11)$$

と表せる．ここで，

$$(n,\ n_1,\ n_2,\ n_3)=1 \qquad (12)$$

なる条件を付けても一般性を失わない．ただし，$(m_1,\ m_2,\ \cdots\cdots)$は $m_1,\ m_2\cdots\cdots$の最大公約数を表すものとする．(8)を(11)で書き換えて

$$T=\frac{1}{n^2+n_1^2+n_2^2+n_3^2}\begin{bmatrix}n^2+n_1^2-n_2^2-n_3^2 & 2(-nn_3+n_1n_2) & 2(nn_2+n_1n_3)\\ 2(nn_3+n_2n_1) & n^2-n_1^2+n_2^2-n_3^2 & 2(-nn_1+n_2n_3)\\ 2(-nn_2+n_3n_1) & 2(nn_1+n_3n_2) & n^2-n_1^2-n_2^2+n_3^2\end{bmatrix} \qquad (13)$$

となる．(9)(10)よりこの行列の回転軸，回転角は

$$\boldsymbol{c}={}^t(n_1,\ n_2,\ n_3) \qquad (14)$$

$$\tan(\theta/2)=\sqrt{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)/n^2} \qquad (15)$$

である．以下，(13)の行列表現と4つの整数パラメーター$(n,\ n_1,\ n_2,\ n_3)$が議論の中心となる．

【2-5 半回転を表わす行列】

【2-2】で超平面 $P(n,\ \boldsymbol{R})$を除くことを注意したが，3次元の場合は任意の軸のまわりの180°回転を除いたことに相当する．〔(10)参照 これを半回転 (half-turn) という〕ところが，(13)において

$$n=0 \qquad (16)$$

を許すと，これは$(n_1,\ n_2,\ n_3)$軸まわりの180°回転を表す．したがって

$$(n,\ n_1,\ n_2,\ n_3)\in{}^{\#}\boldsymbol{Z}^4 \qquad (17)$$

とすると，対応方位関係を表す行列〔つまり $SO(3,\ \boldsymbol{Q})$〕は全て表現されることになる．ここで ${}^{\#}\boldsymbol{Z}^4$ は $\boldsymbol{Z}^4$ から零元を除いた集合である．

なお，$n=0$ であることと半回転であることは必要十分条件である．

3. Σ-値

対応粒界を特徴づける値として Σ-値がある．立方晶の場合，対応方位を表す行列 $\boldsymbol{T}$ を

$$\boldsymbol{T}=1/N\ (Z_{ij})\quad N\in\boldsymbol{N}\ Z_{ij}\in\boldsymbol{Z} \qquad (18)$$
$$(N,\ Z_{ij}\ \ 1\leq i,\ j\leq3)=1$$

と既約な形で表すと，Σ-値は N である．[3](18)と(13)を比較して，$(n^2+n_1^2+n_2^2+n_3^2)$の部分が Σ-値に相当するが，(13)が既約な形ではない場合が存在する．したがって，(13)を

$$\boldsymbol{T}=1/m\ (m_{ij}) \qquad (19)$$

と略記しておいて

$$d=(m,\ m_{ij}\ \ 1\leq i,\ j\leq3) \qquad (20)$$

とすると，最大公約数 d で$(n^2+n_1^2+n_2^2+n_3^2)$を割ったものが Σ-値である．

ところが，(12)の条件をつけておくと Euclid 互除法[4]から

$$d\mid4 \qquad (21)$$

なることが示される．ここで，$n|m$ は n が m を割り切ることを示す．したがって，d は1, 2, 4のいずれかである．

実際に $n,\ n_1,\ n_2,\ n_3$ の奇偶性で場合分けをし，$m\ \ m_{ij}$ を4を法として調べると

$$\Sigma=(n^2+n_1{}^2+n_2^2+n_3^2)/2^{\alpha}$$
$$\Sigma：奇数\qquad \alpha：0,\ 1,\ 2 \qquad (22)$$

となる．

この式から$[hkl]$軸まわりの回転の Σ-値は

$$\Sigma=\{n^2+m^2(h^2+k^2+l^2)\}/2^{\alpha}$$
$$n\geq0\quad m>0\quad (n,\ m)=1 \qquad (23)$$

である．[0°回転は除く] 特に，180°回転の場合は

$$\Sigma=(h^2+k^2+l^2)/2^{\alpha}$$
$$\alpha=0,\ 1 \qquad (24)$$

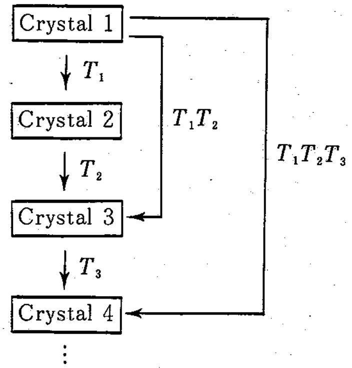
である．[5]

4. Hamilton の4元数と同形定理

【4-1 3つ以上の結晶粒の方位関係】

結晶1から2，結晶2から3への変換を $\boldsymbol{T}_1$, $\boldsymbol{T}_2$ とすると結晶1から3への変換は $\boldsymbol{T}_1\boldsymbol{T}_2$ と積で表せる．また，結晶1から2への変換を $\boldsymbol{T}$ とすると，結晶2から1への変換は $\boldsymbol{T}^{-1}$ と逆行列で表せる．(図1)このように，行列表現

研 究 速 報



$$\text{Crystal 1} \underset{T^{-1}(={}^tT)}{\overset{T}{\rightleftarrows}} \text{Crystal 2}$$

図1　多結晶における行列演算

の多結晶における演算は，積と逆行列をとる操作で表せる．これをさきほどの4つのパラメーターで表現する．

【4-2　Hamilton の4元数】

この場合，'Hamilton の4元数' という概念を導入しておくのが便利である．定義を述べると，4つの実数の順序組 $z=(a,\ b,\ c,\ d)$に対して和・スカラー倍は数ベクトルと同様に定義して，積を

$$\begin{aligned}(a,\ b,\ c,\ d)&(a',\ b',\ c',\ d')\\ =(&aa'-bb'-cc'-dd',\\ &ab'+ba'+cd'-dc',\\ &ac'+ca'+db'-bd',\\ &ad'+da'+bc'-cb')\end{aligned} \tag{25}$$

で定義する．4元数全体の集合を $\boldsymbol{H}$ とすると，$\boldsymbol{H}$ は体になる．$\boldsymbol{H}$ から零元を除いた集合を

$$^{\#}\boldsymbol{H}=\{z\in\boldsymbol{H}|z\neq\boldsymbol{0}\} \tag{26}$$

とすると群になる．これを4元数群といい，乗法の交換法則の成り立たない非可換群である．

また，$z=(a,\ b,\ c,\ d)$の共役元を

$$\bar{z}=(a,\ -b,\ -c,\ -d) \tag{27}$$

で，長さを

$$|z|=\sqrt{a^2+b^2+c^2+d^2} \tag{28}$$

で定義すると

$$\overline{z_1z_2}=\overline{z_2}\ \overline{z_1} \tag{29}$$

$$|\bar{z}|=|z| \tag{30}$$

$$|z_1z_2|=|z_1||z_2| \tag{31}$$

の公式が成り立つ．(31)を Euler の恒等式という．

【4-3　同形定理】

(13)を4元数群 $^{\#}\boldsymbol{H}$ から特殊直交群$SO(3,\ \boldsymbol{R})$への写像とみなし

$$^{\#}\boldsymbol{H}\ni z\longrightarrow \boldsymbol{T}(z)\in SO(3,\ \boldsymbol{R}) \tag{32}$$

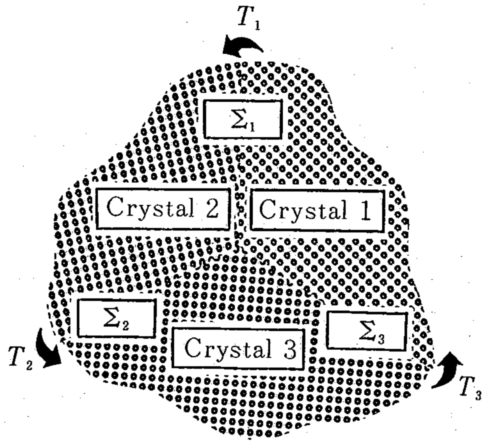


図2　結晶1，2，3と粒界3重線

と書くと，この写像は全射である．さらに，任意の z に対して

$$\boldsymbol{T}(\alpha z)=\boldsymbol{T}(z)\qquad {}^{\forall}\alpha\neq 0 \tag{33}$$

より，4元数のスカラー倍を無視して，z と αzを同一視すると，この写像は全単射になる．〔このことはスカラー倍で $^{\#}\boldsymbol{H}$ の同値関係を定義しておくと，4元数の類と直交行列が1対1対応することを示す〕

4元数という概念を導入したのは以下の2つの定理が成り立つからである．

$$\boldsymbol{T}(z_1)\boldsymbol{T}(z_2)=\boldsymbol{T}(z_1z_2) \tag{34}$$

$$(\boldsymbol{T}(z))^{-1}=\boldsymbol{T}(\bar{z}) \tag{35}$$

(34)の意味することは

$$z_1\longrightarrow \boldsymbol{T}_1\quad z_2\longrightarrow \boldsymbol{T}_2 \text{ なら } z_1z_2\longrightarrow \boldsymbol{T}_1\boldsymbol{T}_2$$

ということである．すなわち，直交行列の乗法は4元数の乗法におきかわる．これを「同形定理」[6] という．また，(35)の意味することは

$$z\longrightarrow \boldsymbol{T} \text{ なら } \bar{z}\longrightarrow \boldsymbol{T}^{-1}$$

ということであり，逆行列をとる操作は4元数では共役元をとることに相当する．

したがって，【4-1】で述べた行列上の演算は全て4元数上の演算に置き換えて議論することができる．

5．粒界3重線上の Σ 一値に関する分岐則 (宮沢の分岐則) の証明

粒界3重線上の Σ-値を Σ_1, Σ_2, Σ_3 それぞれの変換を $\boldsymbol{T}_1$, $\boldsymbol{T}_2$, $\boldsymbol{T}_3$ とする．(図2) このとき，任意の2つの Σ-値の積は他の1つで割り切れ，しかもその商が平方数になる．

$$\Sigma_i\Sigma_j/\Sigma_k=d_{ij}^2\quad (i,\ j,\ k:\text{cyclic})$$

$$d_{ij}|\Sigma_i\quad d_{ij}|\Sigma_j \tag{36}$$

この定理は簡単な言い換えがあり，適当な自然数 $\tilde{n}_1$,

$\tilde{n}_2$, $\tilde{n}_3$が存在して

$$\Sigma_i=\tilde{n}_j\tilde{n}_k\quad (i,\ j,\ k:\mathrm{cyclic})\qquad(37)$$

であることと同値である．(36)または(37)より粒界3重線上のΣ-値はでたらめな値がとれず，特定の組合わせしか存在しない．

実際にこの式を証明すると，

$$\boldsymbol{T}_1\boldsymbol{T}_2\boldsymbol{T}_3=\boldsymbol{I}\qquad(38)$$

より，$\boldsymbol{T}_l(1\leq l\leq 3)$を

$$\boldsymbol{T}_l=1/\Sigma_l\ (z_{ij}^{(l)})=1/\Sigma_l\ \boldsymbol{Z}^{(l)}\qquad(39)$$

と既約な形で表しておくと，(38)に代入して

$$1/\Sigma_3\ \boldsymbol{Z}^{(3)}=1/(\Sigma_1\Sigma_2)\ {}^t\boldsymbol{Z}^{(2)}\ {}^t\boldsymbol{Z}^{(1)}\qquad(40)$$

となる．左辺が既約なので

$$\Sigma_3|\Sigma_1\Sigma_2\qquad(41)$$

となる．同様にして

$$\Sigma_i|\Sigma_j\Sigma_k\quad (i,\ j,\ k:\mathrm{cyclc})\qquad(42)$$

が成り立つ．(42)は適当な自然数α, $\tilde{n}_1$, $\tilde{n}_2$, $\tilde{n}_3$が存在して

$$\Sigma_i=\alpha\tilde{n}_j\tilde{n}_k\quad (i,\ j,\ k:\mathrm{cyclic})\qquad(43)$$

であることと同値である．しかも，αが1以外の平方数で割り切れないという条件をつけると，(43)の表現は一意的になる．ここで$\alpha=1$を示せば(37)を示したことになるが，$\alpha=1$であることと$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$が平方数であることは同値である．したがって

$$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3={}^\exists n^2\qquad(44)$$

を示せばこの式の証明は完了したことになる．

実際に，(12)の条件を満足するz_1, z_2, z_3に対して

$$z_1\longrightarrow \boldsymbol{T}_1\quad z_2\longrightarrow \boldsymbol{T}_2\quad z_3\longrightarrow T_3$$

とする．同形定理(34)と(35)より

$$z_3'(=\overline{z_2}\ \overline{z_1})\longrightarrow \boldsymbol{T}_3(=\boldsymbol{T}_2^{-1}\boldsymbol{T}_1^{-1})\qquad(45)$$

であるから，z_3'の4つの要素の最大公約数をd'として

$$z_3=\pm z_3'/d'\qquad(46)$$

となる．後の説明のためd'を

$$d'=2^\gamma d\qquad d:\text{奇数}\qquad(47)$$

と2の因子と奇数因子に分けておく．

(45)よりz_3'の長さをとると，(30)と(31)より

$$|z_3'|^2=|z_1|^2|z_2|^2\qquad(48)$$

となるが，(22)より

$$\Sigma_i=|z_i|^2/2^{\alpha_i}\quad 0\leq{}^\exists\alpha_i\leq 2\qquad(49)$$

であるから，(46)～(49)より

$$d^2\Sigma_3=2^{\alpha_1+\alpha_2-\alpha_3-2\gamma}\Sigma_1\Sigma_2\qquad(50)$$

となる．ここで，d, Σ_1, Σ_2, Σ_3は全て奇数より

$$d^2\Sigma_3=\Sigma_1\Sigma_2\qquad(51)$$

となり，$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$は

$$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3=(d\Sigma_3)^2\qquad(52)$$

と平方数になる．したがって，分岐則(36)または(37)が証明された．

6. 今後の課題

本稿では方位関係を中心に取り扱ったが，最初に述べたように面を与えなければ粒界を決定したことにはならない．しかし粒界の安定性は粒界上の面張力を考慮しなければならず，幾何学のみでは決定できない．したがって今後，面張力の概念を取り入れやすい幾何学の構築が重要な課題である．

(1984年10月30受理)

参考文献

1) 宮沢，石田，森：生産研究 **35**(1983)，470
2) たとえば佐武一郎：線型代数学(1977)，裳華房
3) Grimmer *et al*: Acta Cryst. **A30**(1974)，197
4) たとえば都筑俊郎：群論への入門(1977)，サイエンス社
5) Ranganathan: Acta Cryst. **21**(1966)，197
6) 野沢豊吉：ベクトル・テンソルおよびその応用(2)(1977)，コロナ社