

準結晶の安定性II：Henley-Elser型モデル

菅谷桂子*, 篠嶋 妥**, 市村 稔**, 今林 守**

(昭和63年 8月30日受理)

Stability of the quasicrystal structure II : Henley-Elser type model

Keiko SUGAYA*, Yasushi SASAJIMA**, Minoru ICHIMURA**, Mamoru IMABAYASHI**

Abstract — In the previous report (hereafter called as paper I), we studied the stability of the Socolar-Steinhardt type model and found that quasicrystal structure was kept stable if the atomic radius ratio (r_a) was $0.5177 \leq r_a \leq 0.7900$. In this case, the calculated diffraction patterns were rather difused and lost self-similarity although they showed the ten-fold symmetry.

In this paper, the stability of Henley-Elser type model was studied. The relaxed atomistic arrangements and their diffraction patterns were calculated and analyzed as the same method as in paper I. Compared with Socolar-Steinhardt type model, Henley-Elser type model kept the Penrose's tiles unstrained and its diffraction pattern showed the sharp spots with the ten-fold symmetry and self-similarity. This model can be adopted to the structural analysis of the stable quasicrystals such as Al-Cu-Li and Al-Cu-Fe.

1. 序 論

論文 I でも述べたように、準結晶構造は元来、結晶とアモルファスとの中間的な構造秩序と自由エネルギーを有する準安定相として、1984年に発見されたのであった⁽¹⁾。当然その作製方法は、アモルファスの延長線上にあってアモルファスよりもやや冷却速度を遅くした合金薄帯中に見出されるものとされた。Al-Mn系はその代表であって、発見後しばらくは、この液体急冷法によって、これと同系統の試料が作製され、構造および物性の研究が進められた⁽²⁾。ところが、1985年、Al-Li-Cu系合金において、過飽和固溶体の析出相もまた、準結晶と同じ正二十面体対称性を有することが報告され、安定な析出物でも準結晶として分類されうるものがあることがわかった⁽³⁾。さらにこの析出相と同じ元素の組成(ほぼ、 Al_6CuLi_3)の試料を直接鋳こんでも、

安定な準結晶が生成し、準結晶の構成単位である三十面体をファセットに持つ、デンドライトが観察された⁽⁴⁾。融点直下でも安定に存在しうる準結晶相が見出されたことにより、準結晶の成因、成長機構に関する認識を新たにせざるを得なくなったが、この安定な準結晶は液体急冷法よりも良質の試料が得やすいので、現在研究の主流になりつつある。

液相から固相へ構造が変わる際、基本的にはまず数十から数百個の原子からなる核が生成し、それが成長してゆくと考えられる。この程度の大きさの核は、結晶よりもむしろ正二十面体対称性をもつ構造の方がエネルギー的に安定であることが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。通常の場合この核は大きく成長できず、バルク結晶と同じ対称性をもつ構造に変わるが、アモルファスの場合は冷却速度が非常に早いためこの核がこわれるような大きさまで成長せず、正二十面体対称性をもつクラス

* 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻(日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学工学部 金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

ターのランダムなネットワークを形成する。準結晶の場合は、最初に形成された正二十面体クラスターが、系のエネルギーを高めることなくうまく集合・凝集して、ついには長周期秩序を持つに到るのだと解釈できよう。この特殊な条件を満たす系だけが、準結晶を生成すると考えられる。この条件を具体的に明らかにするためには、まず現実の準結晶の構造を良く説明する原子配列モデルを構築することが必要である。その有力なモデルとしては論文 I でとりあげた Socolar-Steinhardt 型と、本論文で扱う Henley-Elser 型があげられる。前者は、原子半径の小さな原子の配位数が常に 5 であるという制約のもとで考えられたペンローズパターンであり、後者はペンローズパターンを 2 種類の原子で、できる限り密にパッキングするという立場で考えられたモデルである。安定性という立場から言えば、後者の方が Al-Cu-Li 型の原子配列モデルとして妥当性が高いと思われる。本論文は Henley-Elser 型 2 次元 2 元系準結晶モデルの安定性を、論文 I と同様の手法により、動力学的に研究したものである。

2. Henley-Elser 型モデルの原子配置

Henley-Elser 型モデルは、Socolar-Steinhardt 型モデルと同様に、ペンローズパターンを基本とした 2 次元 2 元系準結晶の原子配列モデルである。具体的な構造は、以下に述べる手順により作られる⁽⁷⁾。

ペンローズパターンのすべての頂点上に同種の原子を配置しようとする、Fig.1 に示した頂点における原子は、他の原子と重なってしまう。そこで、この原子をとり除き新たに小さな原子をその空隙に配置することによって、原子が密にパッキングした準結晶構造を作ること考える。まず、ペンローズパターンからはみ

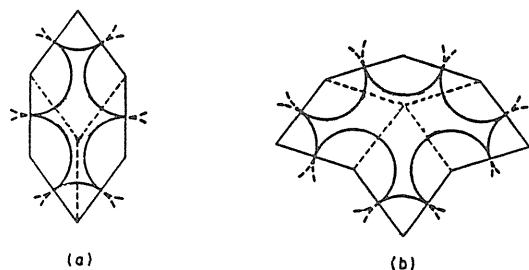


Fig. 1 The sites for small atoms in the Penrose pattern. Circles represents the large atoms.

だした原子をとり除くと、Fig.2 のようになる。Henley らは、Fig.1(b) で示したサイトには、この空隙を最密に埋めるような大きさの原子を 2 つ挿入し、Fig.1(a) のサイトにも、(b) に挿入した原子と同じ大きさのものを挿入するモデルを考えた。これを Henley-Elser 型モデ

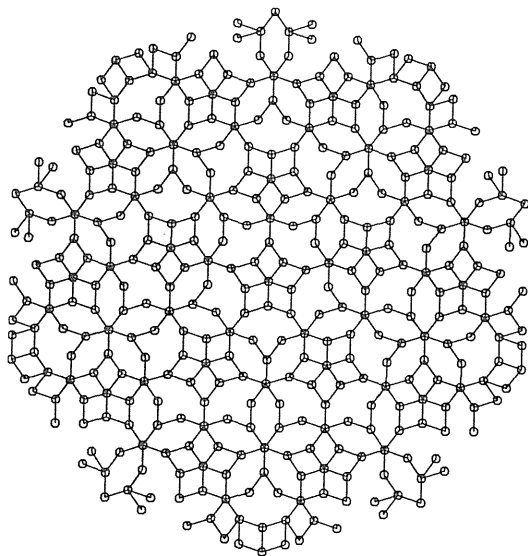


Fig. 2 The atomistic arrangements of the large atoms of the Henley-Elser model.

ル・タイプ A と呼ぶことにする。原子の挿入位置は次のようにした。まず Fig.1(a) の空隙に入れる 1 個の原子については、Fig.3 の線分 DJ と線分 HK の交点に挿入し、(b) の空隙に入れる 2 個の原子については、線分 AE と BF の交点に 1 つと、線分 AD と CG の交点に 1 つ挿入した。原子の直径は、この空隙を最密に埋めるように、大きな原子の半径を 2 つ含んでいる線分 AE から、大きな原子の直径をひいた値とした。そのときの大きな原子に対する小さな原子の半径比 (原子半径比) は 0.54 であった。このようにして作った Henley-Elser 型モデル・タイプ A を Fig.4 に示す。

また、Henley-Elser 型モデルの改良型として、Fig.1 (b) の空隙をより密に埋めるために、タイプ A に挿入した原子より小さい原子を 3 つ挿入するモデルを考えた。これをタイプ B とする。タイプ B の原子の挿入位置は下記のようにした。Fig.1(a) の空隙に入れる 1 個の原子については、タイプ A と同様に、Fig.5 の線分 DH と EI の交点に挿入した。Fig.1(b) の空隙に挿入する 3 つの原

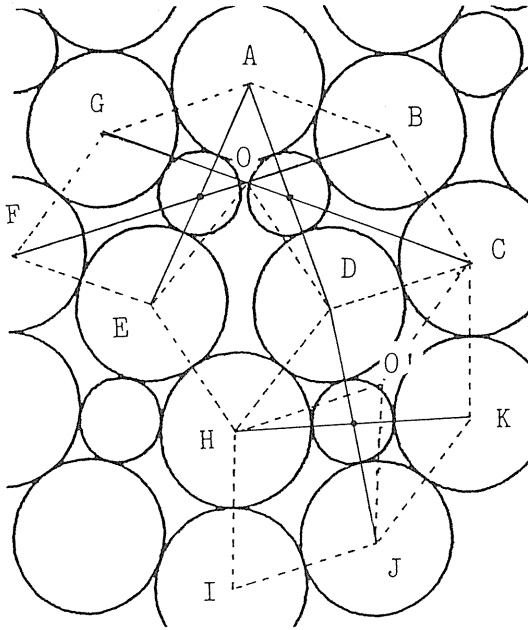


Fig. 3 The inserted positions of the small atoms (Type A).

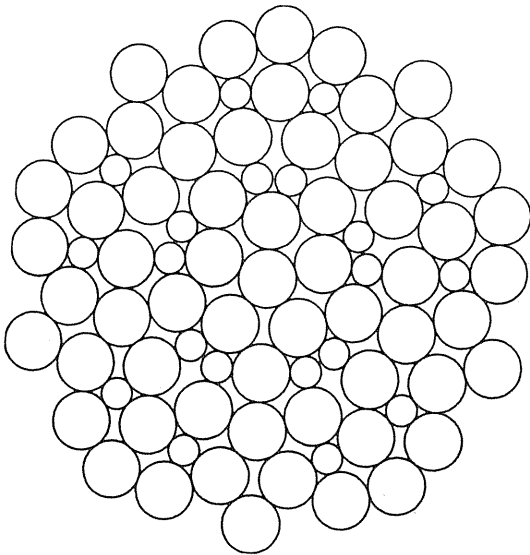


Fig. 4 The initial structure of Henley-Elser model, Type A.

子については, Fig.5の線分AEと線分OBの交点に1つ, 線分AEとODの交点に1つ, 線分CGとOFの交点に1つ挿入した。この3つの小さな原子で空隙を最も密

に埋めるとすると, そのときの原子半径比は, 0.4490であった。タイプBをFig.6に示す。タイプBは, 3個の原子をFig.1(b)に挿入するため, (a)の空隙はタイプAに比べて大きくなってしまいが, 全体的に見ると, タイプBの方がより密な構造になっている。

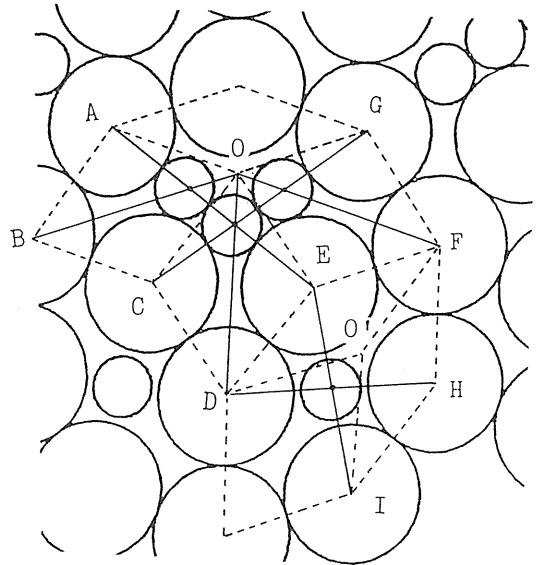


Fig. 5 The inserted positions of the small atoms (Type B).

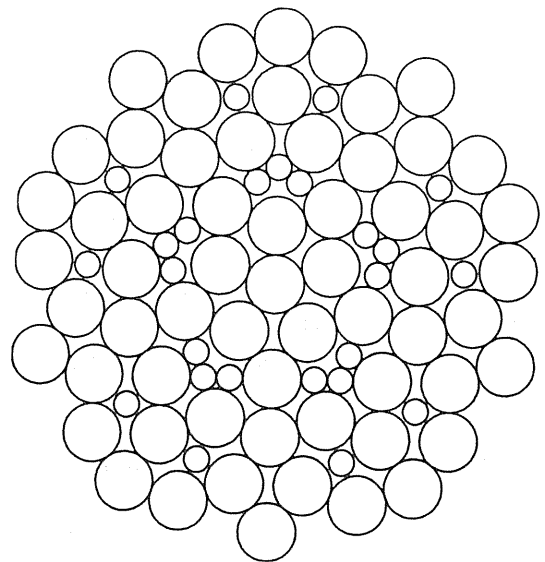


Fig. 6 The initial structure of Henley-Elser model, Type B.

これら2つのモデル、タイプA、Bの各々について分子動力学法による緩和を行い、安定性を調べた。

なお、緩和方法、及び回折パターンの計算方法は、論文Iと同様であるので、ここでは省略する。

3. 結果及び考察

Henley-Elser型モデル・タイプA、タイプBの各々に

ついて緩和を行った。タイプAは、Socolar-Steinhardt型モデルと同様に800stepまで緩和を行ったが、タイプBについては1500stepまで行った。これは、緩和を行ってポテンシャルエネルギーが、最小の一定値をとり続ける状態を安定な相として得る必要があるが、タイプBはFig.7から明らかなように、1200stepまでポテンシャルエネルギーが一定値をとる状態に達しなかったためである。

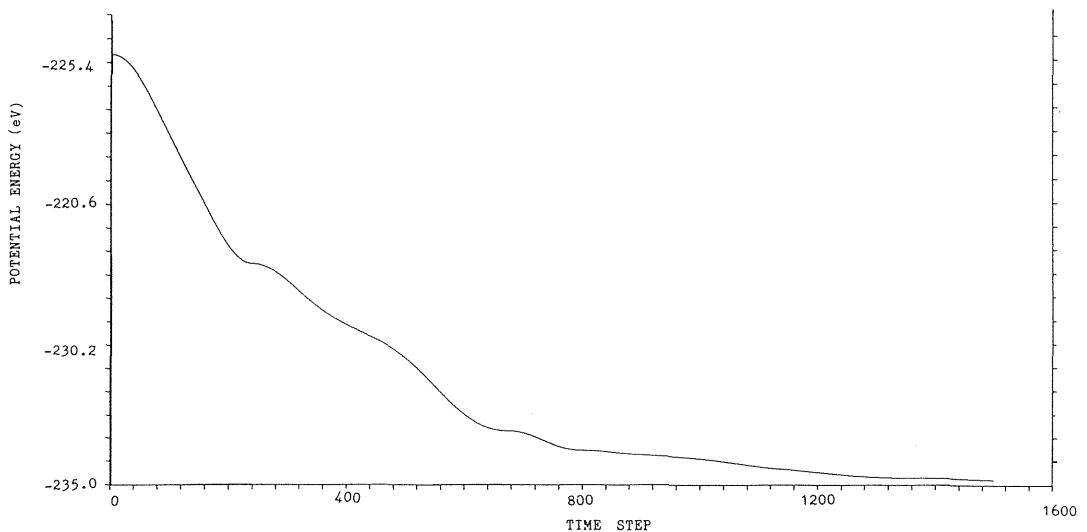


Fig. 7 Changes of the potential energy for Type B.

まず、タイプAについて考察する。Fig.8に0および800stepにおける原子配置を、Fig.9にそれらに対応する回折パターンを示した。Fig.8に示した原子配置図に注目すると、挿入した2個の小さな原子を囲む大きな原子の配置に変化が見られるのがわかる。0stepでは、2個の小さな原子の周りを囲む大きな原子の数は5個であり、5配位的な構造をとっている。それに対して、緩和後の800stepでは6個の原子がとり囲んでおり、6配位的な構造に変化している。しかしながらFig.9に表した回折パターンを見ると、鋭いピークが同心円状に10個対称に見られることから、明らかに緩和後も準結晶構造を保っていると言える。かつ、Henley-Elser型モデルタイプAは、Socolar-Steinhardt型モデルと比較して、回折ピークが鋭く、はるかに良く10回対称性を示している。従ってHenley-Elser型モデルは、2次元2元系準結晶モデルとしてSocolar-Steinhardt型モ

デルよりも安定性が高いと言える。

次にタイプBについて考察する。Fig.10に0、600、1500stepの原子配置図を示し、Fig.11に対応する回折パターンを表した。Fig.10から明らかなように、緩和を行っても原子配列は、ほとんど変化が見られなかった。つまり3個の小さな原子を挿入した周りの大きな原子の数である配位数は、緩和後も緩和前と変わらず5配位であった。原子配置図から見ると、タイプBの方がより安定性の高いモデルと言える。またFig.10の600stepでは、中心の原子とそれを囲む5つの原子が離れており、0、1500stepの両方で密に接していることから、原子は平衡点のまわりで振動していることがわかった。そしてFig.11に示した回折パターンも、0stepから1500stepまでほとんど同じ形状を示し、かつ10回対称性を示す鋭い回折ピークを示した。

緩和後の原子配置図、回折パターンから、タイプA、

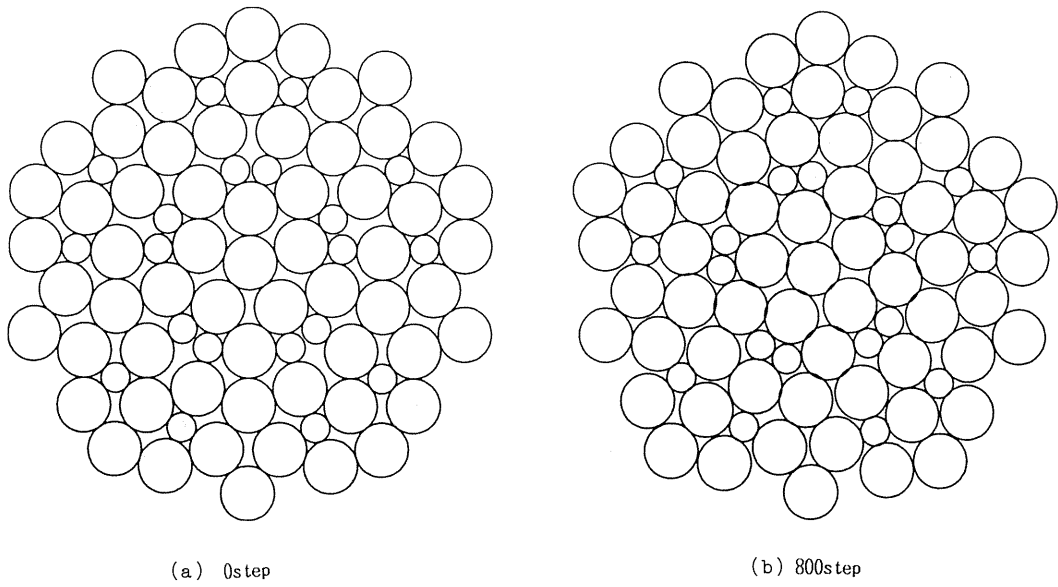


Fig. 8 The relaxed atomic structure for Type A at (a) 0step and (b) 800step.

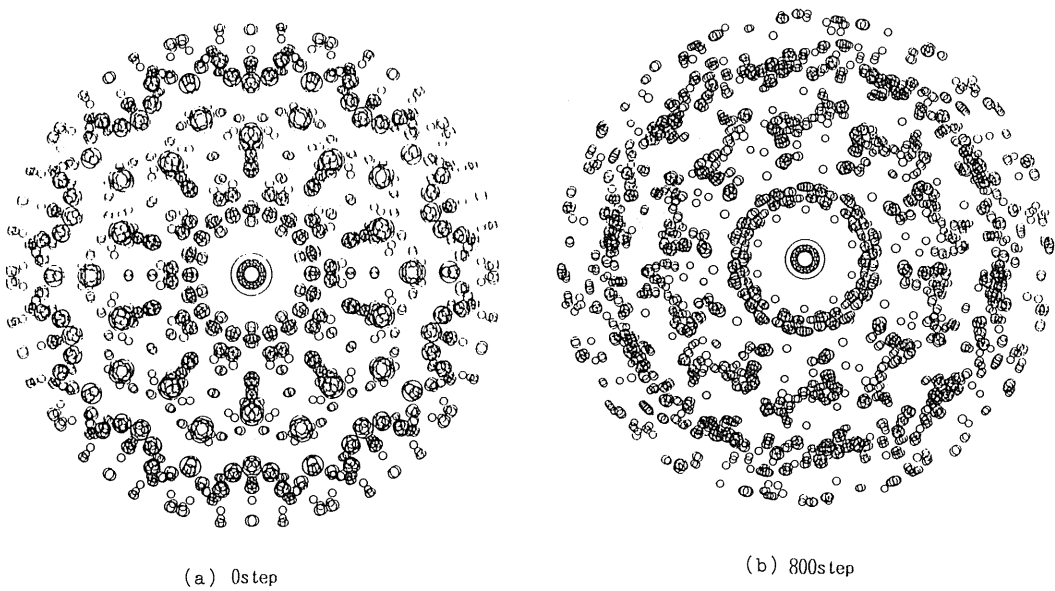


Fig. 9 The diffraction patterns for Type A. The same structures as in Fig. 8 were utilized for the calculation.

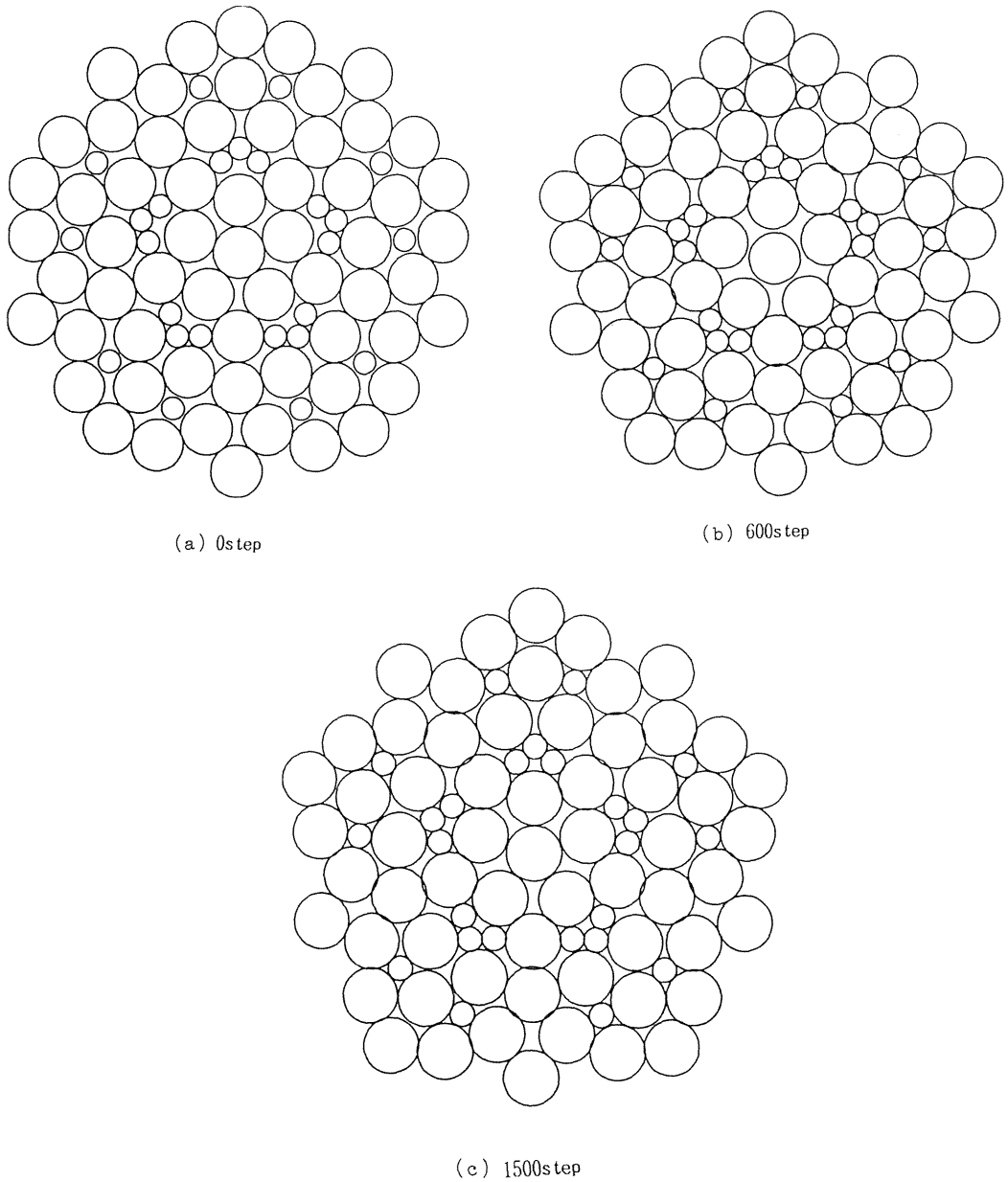


Fig. 10 The relaxed atomic structure for Type B at (a) 0step, (b) 600step and (c) 1500step.

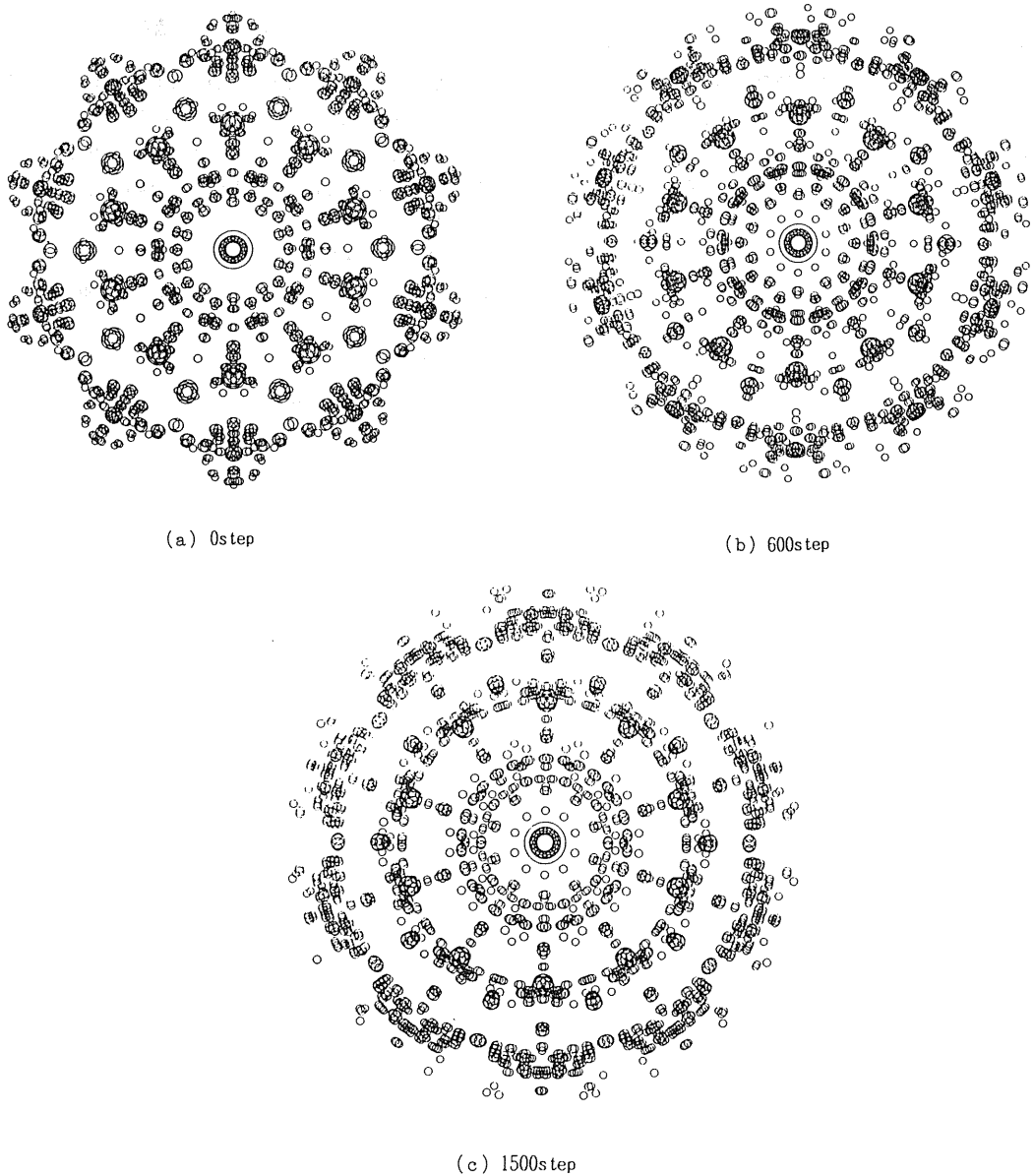


Fig. 11 The diffraction patterns for Type B.
The same structures as in Fig. 10 were utilized for the calculation.

タイプBを比較してみると, 小さな原子の局所構造が, タイプAでは5配位から6配位に変化してしまうが, タイプBで変化しないこと, そして回折パターンが, タイプBでは自己相似性が保たれていることから, タイプBの方が安定な準結晶構造により近いと言える。

4. まとめ

Henley-Elser型モデルのタイプA, タイプBの両方において分子動力学法による緩和を行い, 準結晶構造の安定性を調べた。緩和後, タイプAでは小さな原子の局所構造の変化が生じたが, タイプBでは初期構造を

歪むことなしに保ち続けた。またタイプA, タイプBともに, 回折パターンは鋭く10回対称性を示した。特に, タイプBのそれは, 準結晶の特徴である自己相似性が保たれていた。これらのことから, 安定な準結晶の原子構造を表す2次元2元系モデルとしては, Henley-Elser型モデルが, 極めて妥当なものであることが確認された。

参 考 文 献

- (1) D.Shechtman, I.Blech, D.Gratis and J.W.Cahn ; Phys.Rev.Lett, 53(1984), 1951
- (2) 井野博満, 枝川圭一 ; 軽金属 37(1987), 554
- (3) M.D.Ball and D.J.Lloyd ; Scripta Met. 19 (1985), 1065
- (4) F.W.Gayle ; J.Mater.Res. 2 (1987), 1
- (5) 川村清 ; 超微粒子とは何か(丸善, 1987), P.165
- (6) 篠嶋妥, 市村稔, 今林守 ; 表面(茨城大学工学部表面処理研究室) 17(1988), 45
- (7) C.L.Henley ; Phys.Rev.B 34(1986), 797