

準結晶の安定性 I : Socolar-Steinhardt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 I: Socolar-Steinhardt type model

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

Abstract — We studied the condition of the atomic radius ratio (r_a) which made the quasicrystalline structure stable. As the model of quasicrystalline structure, we adopted the Socolar-Steinhardt type model which is considered to be one of the most reliable models for 2D binary quasicrystal. The interaction potential assumed here was the Lennard-Jones type and the relaxation was performed by the molecular dynamics method. The relaxed atomistic arrangements and their diffraction patterns were calculated and analyzed by the computer. We found that the condition of the radius ratio (r_a) which kept the quasicrystals stable was $0.5177 \leq r_a \leq 0.7900$.

For the systems with the other atomic radius ratios, the quasicrystal structures were unstable; The initial structures were relaxed into the fcc(111) interstitial solid solution for $r_a=0.2071$, the fcc(111) substitutional solid solution for $r_a=1.0$, the another quasiperiodic structures with the twelve-fold symmetry for $0.3107 \leq r_a \leq 0.4660$, and the fcc(111) crystals with the five twin boundaries for $0.80 \leq r_a \leq 0.9$, respectively.

1. 序 論

準結晶は、1984年にシェヒトマンらによって、液体急冷法により作製されたAl-Mn合金薄帯試料から見出された新しい物質相である⁽¹⁾。準結晶はその名が示す通り、結晶に準じた構造を持つものであり、アモルファスほど不規則ではないが、結晶ほどの規則性も持たない。つまり、アモルファスと結晶の中間的な自由エネルギーを持つ物質相とみなすことができる。その電子線回折パターンをとってみると、鋭いピークが10回対称にでていた⁽²⁾⁽³⁾。回折点が鮮明であることは、何らかの長周期的秩序を準結晶が持っていることを示している。かつ、結晶の許される対称性が2, 3, 4, 6回対称に限られることから、回折パターンが10回対称性を示す準結晶には、結晶のような並進対称性はないことがわかる。準結晶は、結晶とは異なった構造であ

りながら、長距離秩序性を有する構造であると結論される。従来の結晶学の常識を覆したこの物質の構造は、発見直後から精力的に研究され、基本的には以下に述べるような構造をとっていると考えられている。

準結晶は複数の単位構造からなり、かつ並進対称性を持つことなく、空間を埋めつくす構造であると考えられる。一方、準結晶発見の以前から数学者たちによって、2種類以上のユニットで空間を埋めつくす研究が行われてきた。これは全く数学的な命題であり、仮想的な構造であった。しかしながらペンローズによって考えられた、黄金比を持つ2つのひし形を使って空間を埋めつくすペンローズパターンは、シェヒトマンらが見出した合金と同様の5回対称性を示すものであった。よって準結晶の構造は、ペンローズパターンを基礎としているものと考えられる。事実、ペンローズパターンを作るひし形の頂点に原子が存在す

* 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

るものとして計算された回折パターンは実験で得られたものと酷似している。現在、ペンローズのタイル貼りは3次元に拡張され、準結晶を考える際の基本となっている。しかし、その具体的な原子配列が明らかになったわけではなく、このペンローズパターンの上のように原子を配置させるかが未だに論議されているのが現状である。

2次元2元素の準結晶の原子配列モデルは、例えばMinchauらによるもの⁽⁴⁾や、Widomらによるもの⁽⁵⁾など多数提出されている。その中でSocolarとSteinhardtは、Fig.1(a)のようなモデルを考えた⁽⁶⁾。このモデルは、原子半径の小さな原子が大きな原子に必ず5配位になるような配置をとっており、次の論文II⁽⁷⁾でとりあげるHenley-Elser型モデルとともに、妥当性の高いもの

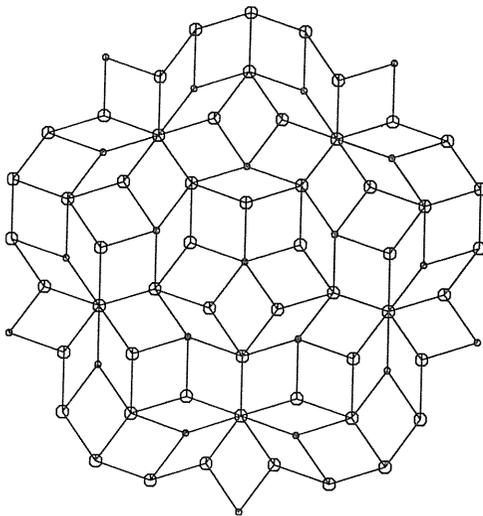
と判断される。Fig.1(b)には(a)の回折像を示した。本論文では、Socolar-Steinhardt型配置をとった2原子系が、どのような原子半径比の条件を満たせば準結晶構造を安定に保ちうるのかを、分子動力学法によるコンピュータシミュレーションにより研究した。

2. 計算方法

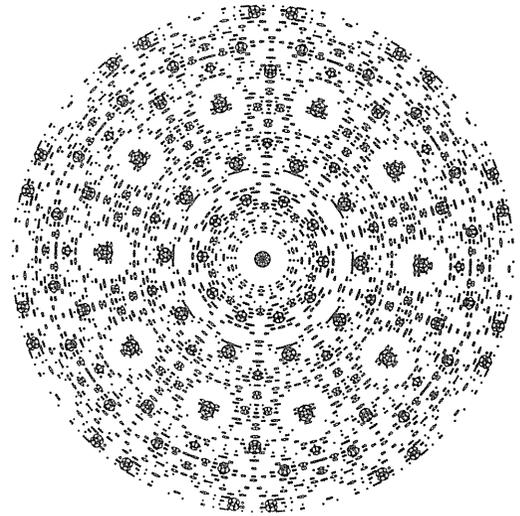
2.1 原子配列とモデルポテンシャル

Fig.1のようにSocolar-Steinhardtの説に従って、ペンローズパターンの上に2種類の原子を配置した。粒子間相互作用は(1)式で表されるようなレナードジョーンズ・ポテンシャルを用いた。

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$



(a) Atomistic arrangement; The atoms sit at the vertices of the Penrose's tiles. Small and large circles represent the small and large atoms, respectively.



(b) Diffraction pattern.

Fig. 1 Socolar-Steinhardt type model

但し、 r は2粒子間の距離、 ϵ 、 σ はともにポテンシャルパラメータでふつう凝集エネルギーや、結晶格子定数等を再現するように定められる。 ϵ はエネルギー、 σ は距離の次元を持つ。このポテンシャルを用いる理由は、比較的単純な式で2粒子間相互作用を表すことができるからである。本研究ではAとBの2種類の原子を想定しているため、A-A、B-B、A-Bの3種類の相

相互作用を決定しなければならない。本研究では原子半径比のみに着目しているため、原子間の平衡距離を支配するパラメータである σ のみを変化させ、 ϵ については総ての相互作用で一定となると仮定した。また2原子系のとき、平衡距離は

$$r^* = 2^{1/6} \cdot \sigma \quad (2)$$

となることから, 原子Aを規準として原子半径 r_a となる原子BのB-B間相互作用を表すポテンシャルパラメータ σ_{BB} は, A-A間のポテンシャルパラメータ σ_{AA} を用いて

$$\sigma_{BB} = r_a \sigma_{AA}^{1/6} \quad (3)$$

と定められる。先に述べたように, 今回は原子半径比のみに着目しているので σ_{AA} の詳細な値は問題ではない。ここでは便宜上, fcc(111)構造で第5近接原子まで相互作用を考えたとき, Alの格子定数2.864 [Å]と1原子当りの凝集エネルギー3.39 [eV/atom]を再現するように値を定めた。これにより $\sigma_{AA} = 0.5290$ [Å], $\epsilon = 1.008$ [eV]となった。なお, A-B間相互作用 σ_{AB} は, σ_{AA} と σ_{BB} の相加平均をとった。原子半径比は, 5配位となる値 $r_a = 0.7013$ を中心に, 上限は6配位をとる1.0, 下限は4配位をとる値0.414の $\frac{1}{2}$ である0.2070とした。この範囲で様々な原子半径比をもつ2原子系について, Fig.1の準結晶の配列を初期構造として分子動力学法で緩和し, この構造が安定に保たれるかどうかを調べた。

2.2 分子動力学法

分子動力学法とは, ある原子の集団をエネルギー的に最も安定な状態になるように, 粒子間相互作用からニュートン方程式を数値的に解き, 各原子を動かしていく方法である。本研究では, 0 [K]においてポテンシャルエネルギーが極小をとる配置のみに着目し, 圧力, 温度に対する条件は課さなかった。すなわち孤立系で緩和を行った。緩和を始めると, 系の各原子はより安定な方向に動きはじめるので, 系のポテンシャルエネルギーは減少していく。全系のポテンシャルエネルギーは安定な構造をとった時点で極小をとり, 今度は増加をはじめ。これは各原子が速度を持っているためにその平衡点から離れていくためである。そしてそのまま緩和を続けると, 求めるべき局所安定な構造から遠ざかってしまう。そこでこの安定な構造への収束を早めるために, 全系のポテンシャルエネルギーが極小を超えたところで, 全運動エネルギーをとり去るという操作を行った。この操作をクエンチと呼ぶ。

着目している粒子のx方向のニュートン方程式は

$$\begin{aligned} F_x(t) &= ma_x = m\ddot{x} \\ &\simeq m \frac{v_x(t + \Delta t/2) - v_x(t - \Delta t/2)}{\Delta t} \end{aligned} \quad (4)$$

と書くことができる。(4)式から

$$v_x(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_x(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{m} F_x(t) \quad (5)$$

と変形できる。ここで Δt は差分化した時間であって1 stepと呼ぶ。 F_x は, 原子配置がわかればレナードジョーンズポテンシャルの勾配から求めることができるので, 時刻 $(t - \Delta t/2)$ における速度から, $(t + \Delta t/2)$ における速度を求めることができる。(5)式で求めた速度は時刻 $t \sim t + \Delta t$ における平均の速度であるから, これを用いて

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v_x(t + \Delta t/2) \cdot \Delta t \quad (6)$$

のように, $t + \Delta t$ における粒子の位置座標を求めることができる。この新たに求めた原子配置と速度から(5), (6)式を再び用いて次のステップの原子配置が求められる。このようにして, 複雑な構造をとる粒子系の安定な配置とそれに到る各粒子系の軌跡が計算される。また, 緩和は1 stepを 10^{-16} 秒程度として800stepまで行った。

2.3 回折パターンの計算方法

回折パターンを描くためには, 回折強度を計算する必要がある。回折強度は, 散乱振幅の絶対値の2乗に比例するので, 散乱振幅を計算すればよい。散乱振幅は次式により計算される。

$$F(\vec{q}) = \sum_j f_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (7)$$

但し f_j , \vec{r}_j は, j番目の原子の各々, 原子散乱因子と位置座標, \vec{q} は散乱ベクトルである。回折パターンを得るには, \vec{q} を2次元空間でふらせて $|F(\vec{q})|^2$ のマップを作れば良い。 f_j は正確には原子番号と \vec{q} の関数であるが, 各原子により一定値になると仮定し, $f_A : f_B = 13 : 25$ として計算した。

2.4 ポロノイ多角形による構造解析

ポロノイ多角形とは, 各原子の近接原子への線分の垂直2等分線によって作られる最小面積の多角形のことである。この多角形の角数や面積の統計をとることにより, 得られた構造が結晶あるいはアモルファスに近いのか, それとも全く別の相であるのかが定量的に評価される。本研究では, 緩和前と緩和後においてポロノイ多角形の角数分布を調べ, 構造変化の有無を検討した。

3. 結果及び考察

緩和後の原子配置、及び回折パターンをFig.2に示した。 $r_a=1.0$ の系はFig.2(a)から明らかなようにfcc(111)置換型固溶体になり、回折パターンは6回対称を示した。つまり準結晶相から結晶相に変化した。緩和過程の詳細は文献(7)を参照されたい。 $r_a=0.9$ の系では、Fig.2(b)からわかるように5回対称軸を有し、各々の領域で六角形構造をとっていることから5回双晶と考えられる。 $r_a=0.8$ の系では、結晶と非結晶の中間的な構造をとり、12回対称な回折パターンを示していることから、この付近の原子半径比が、結晶相から準結晶相への構造変化を起こす半径比と言える(Fig.2(c))。原子半径比が $r_a=0.790\sim 0.5177$ の系では、原子配置が0stepとほとんど同じ形を保ち、回折パターンが鋭いピークを同心円状に10個持つことから、準結晶構造を安定に存在させることができると言える(Fig.2(d)~(g))。この系の中で特に $r_a=0.5610$ の系が、原子配置の歪み、及び回折ピークの散漫さの度合いが最も少ないことから、最も安定な準結晶構造をとる原子半径比と言える。最密に5配位となるような原子半径比0.7013より、この値の80%の値である0.5610の方がより安定な構造をとるのは次のような理由のためだと考えられる。まずSocolarとSteinhardtが5配位と考えたペンローズのサイトをFig.3に示した。Fig.3(a)は、5配位とみなすよりは4配位と考える方がむしろ自然である。そのた

め、ここに5配位をとる原子を挿入すると歪みが大きくなってしまふ。従って、その80%ぐらいの値が、2次元2元系Socolar-Steinhardt型モデルを最も安定に存在させることができたと考えられる。タイルに歪みが生じる別の原因としては、原子配置の端の部分の影響が考えられる。つまり76個という小さな系でのシミュレーションだったので、端の部分が占める割合が大きく、それが影響を与えている可能性もある。そこで、476個に原子を増して最も安定な原子半径比 $r_a=0.5610$ で緩和を行ってみたが、76個の系と同様な結果を示した。原子の個数を増しても、原子配置、回折パターンに全く影響を与えなかったことから、端による影響はないといえる。 $r_a=0.4622\sim 0.3107$ の系では、原子配置が歪み、回折パターンは12回対称性を示していることから、準結晶相が消失してしまったことがわかる(Fig.2(h)~(j))。しかしながらこの12回対称性というのは、結晶に許される対称性ではないことからペンローズパターンとは違った準周期的構造をとっている可能性がある。Fig.4に新関らが考えた12回対称な2次元準格子モデルを示したが⁽⁸⁾、図中の3種類のタイルを、Fig.2(h)~(j)の原子配置図から歪んだ形ではあるが見出せることは興味深い。またこの新関らによる準格子構造は、Ni-Cr超微粒子で実際に存在することが明らかにされている⁽⁹⁾。 $r_a=0.2071$ の系では、Fig.2(k)からわかるようにfcc(111)侵入型固溶体になっている。以上の結果をまとめてTable.1に示す。

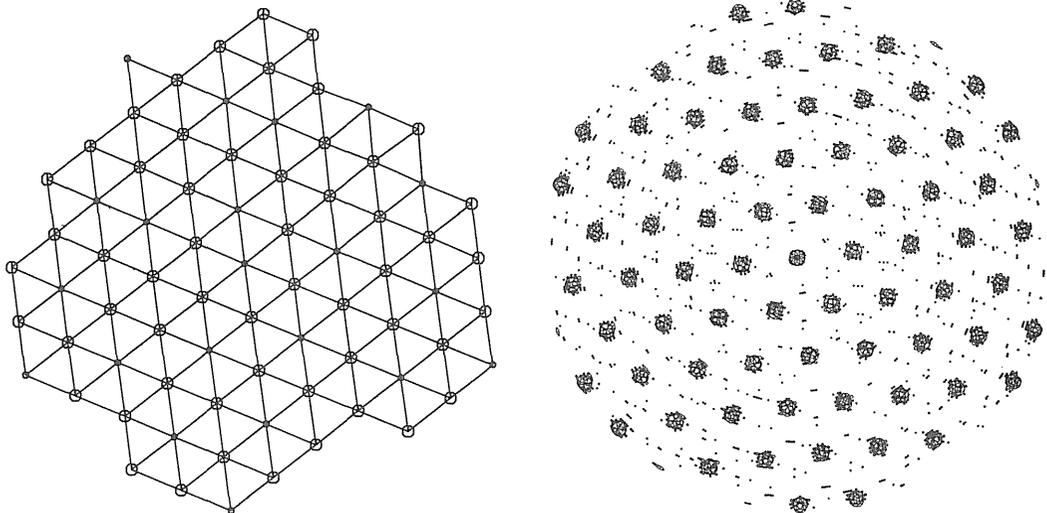


Fig. 2 The relaxed structures of the 2D Penrose patterns and their diffraction patterns.
(a) $r_a=1.0$; Substitutional solid solution.

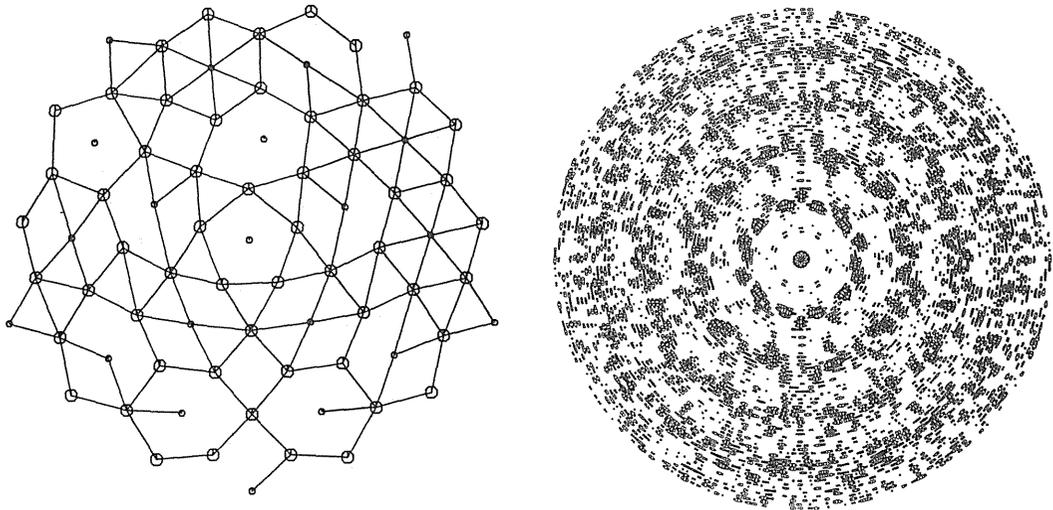


Fig. 2(b) $r_a=0.9$; The fcc (111) crystal with the five twin boundaries.
 Solid lines represent the nearest neighbour bondings of which distance is within the range of 0.9 to 1.1, where the distance is measured by the equilibrium lattice constant of fcc (111) structure.

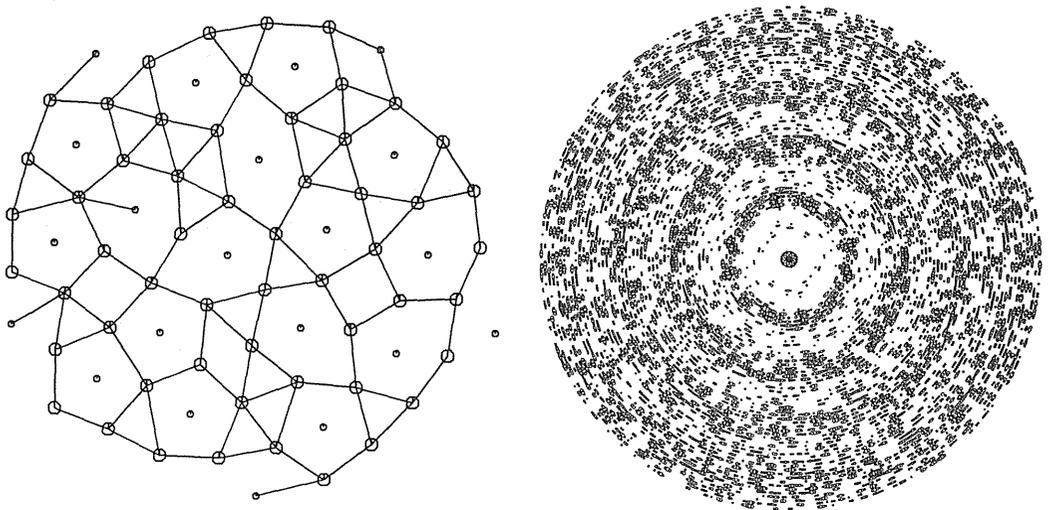
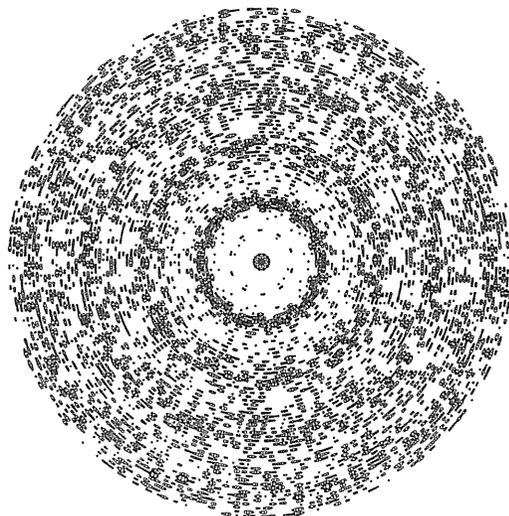
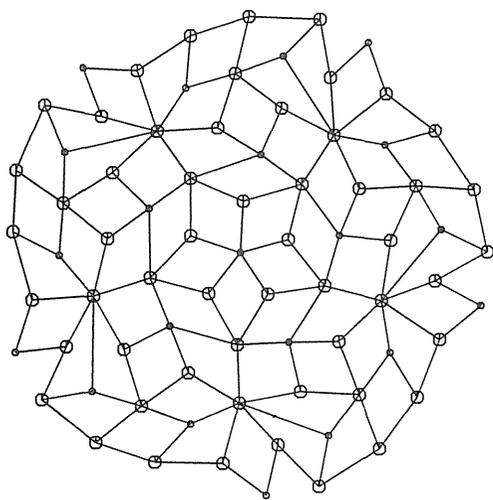
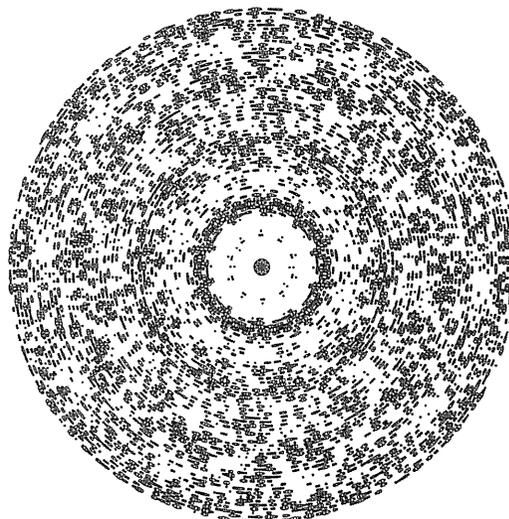
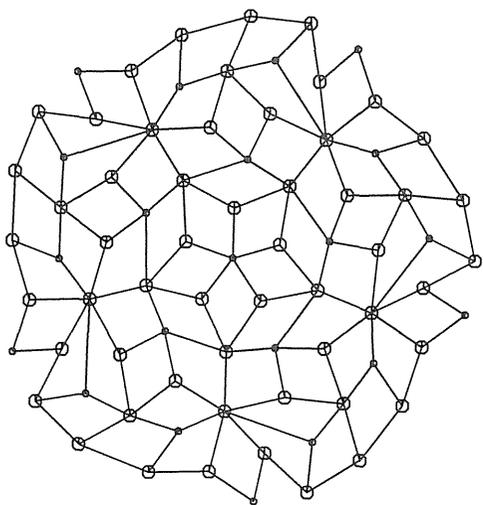


Fig. 2(c) $r_a=0.8$; The fcc (111) crystal with the five twin boundaries.

Fig. 2(d) $r_a=0.79$; Quasicrystal structure.Fig. 2(e) $r_a=0.7013$; Quasicrystal structure.

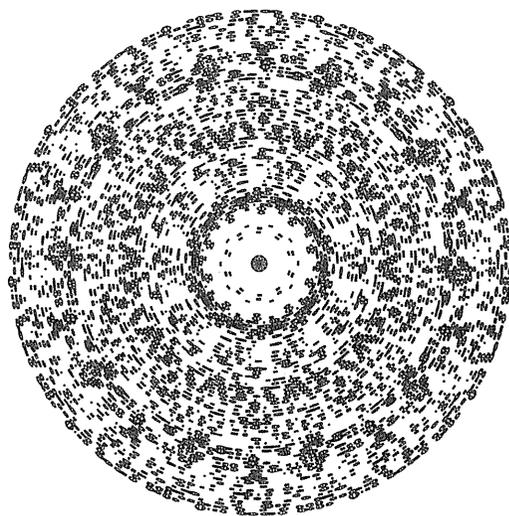
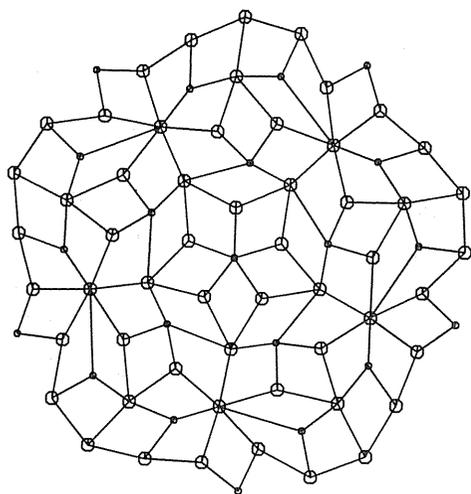


Fig. 2(f) $r_a=0.5610$; Quasicrystal structure.

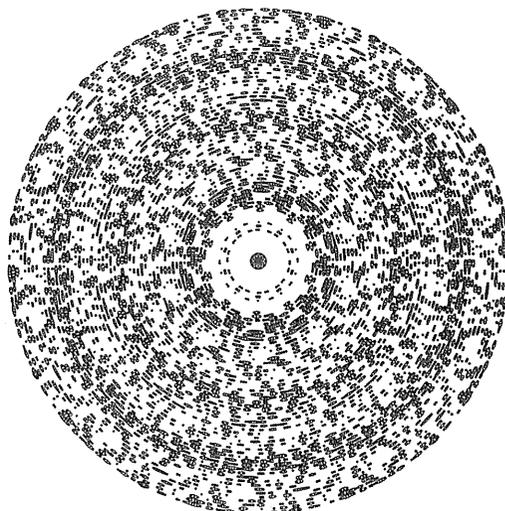
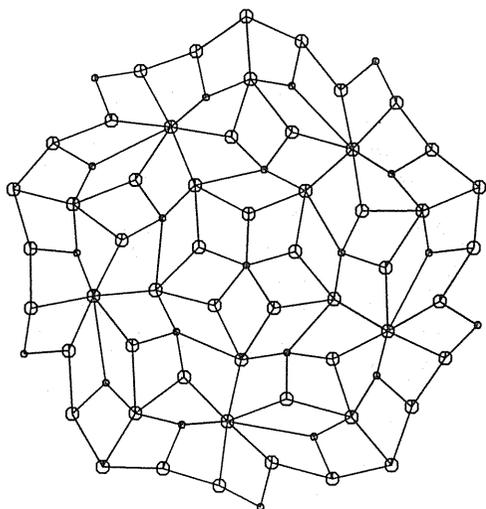


Fig. 2(g) $r_a=0.5177$; Quasicrystal structure.

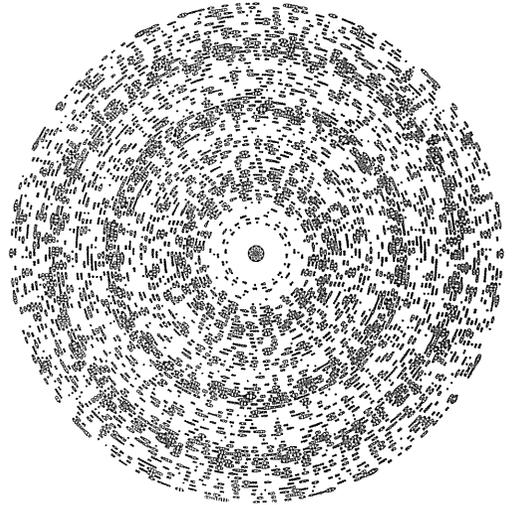
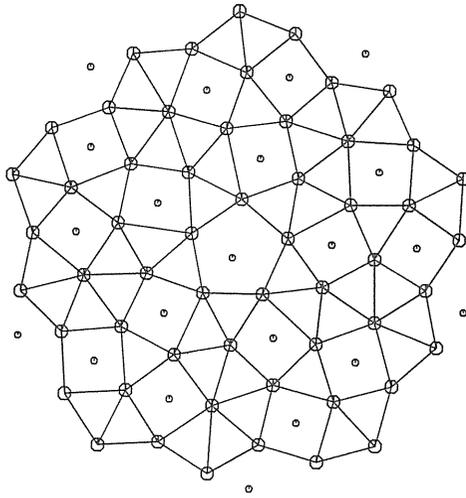


Fig. 2(h) $r_a=0.4660$; Another quasicrystalline structure with the twelve-fold symmetry.

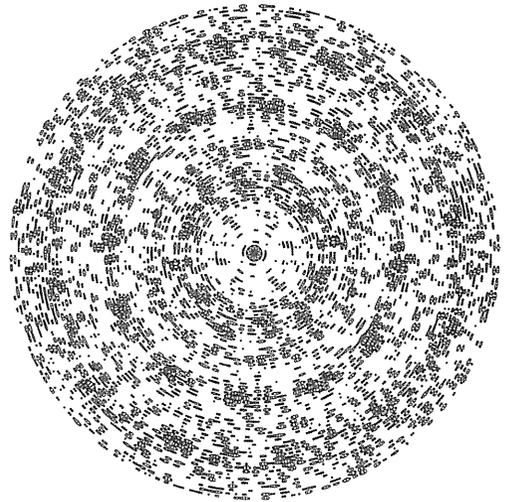
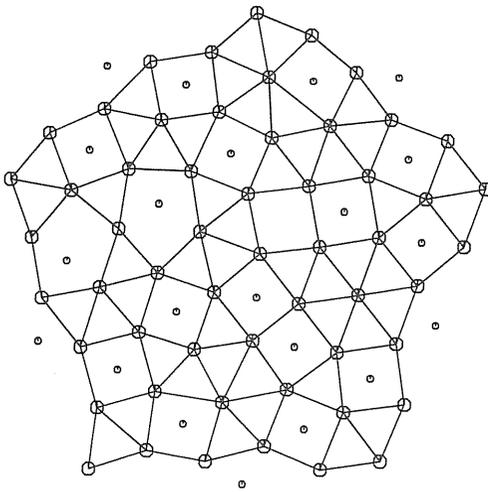


Fig. 2(i) $r_a=0.4142$; Another quasicrystalline structure with the twelve-fold symmetry.

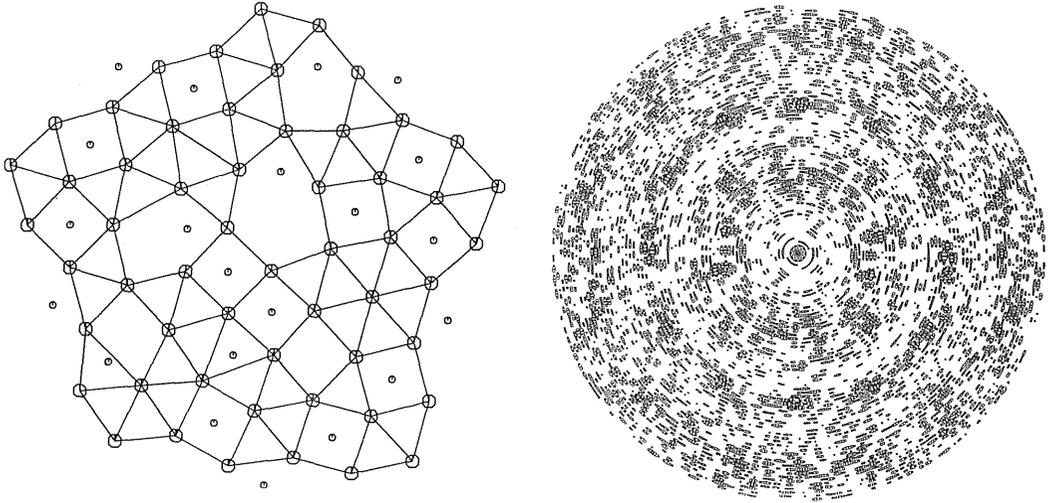


Fig. 2(j) $r_a=0.3107$; Another quasiperiodic structure with the twelve-fold symmetry.

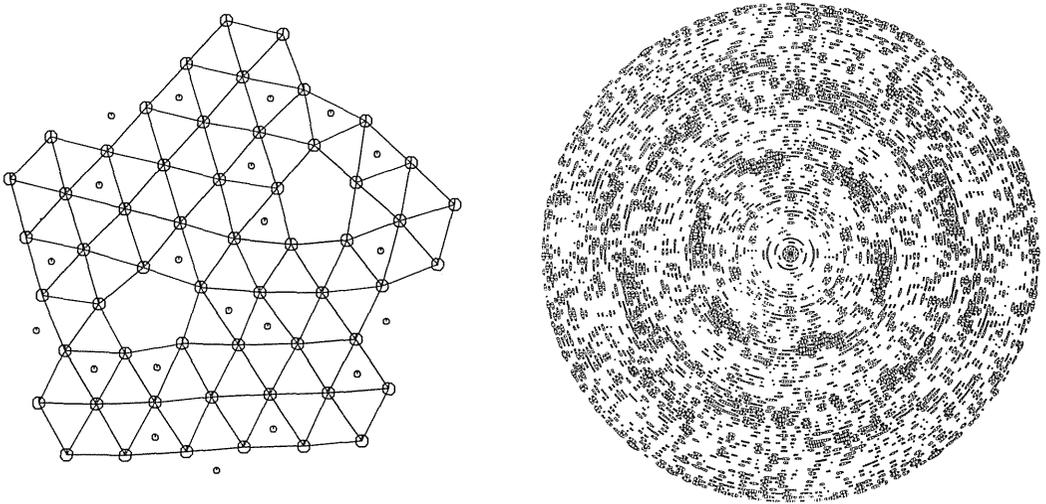


Fig. 2(k) $r_a=0.2071$; Interstitial solid solution.

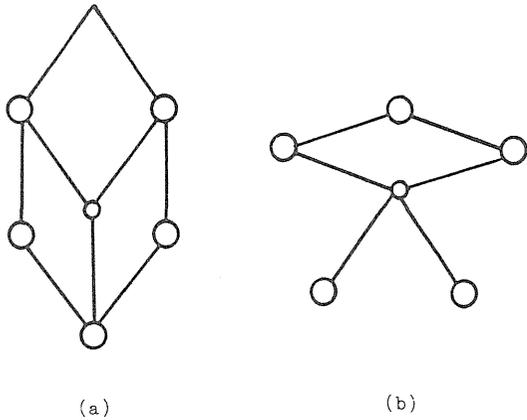


Fig. 3 The local environments of the small atom in the Socolar-Steinhardt model.

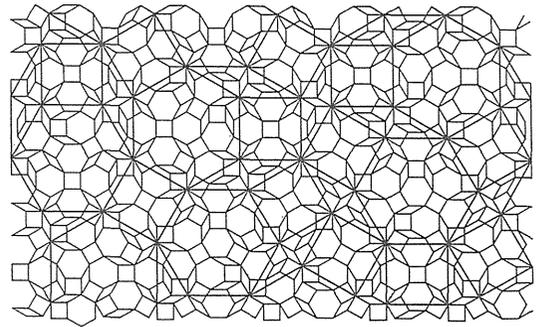


Fig. 4 The quasiperiodic structure with the twelve-fold symmetry proposed by Niizeki⁽⁸⁾.

Table 1 The relaxed structures of the Penrose patterns with various atomic radius ratios.

ra	0.2071	0.3107	0.4142	0.4660	0.5177	0.5610	0.7013	0.7900	
the structure	fcc(111) ; interstitial solid solution		quasilattice with twelve-fold symmetry		the 2D Penrose Pattern				
symmetry in the DP**	six-fold symmetry		twelve-fold symmetry		ten-fold symmetry				
ra	0.8000	0.9000	1.0000						
the structure	multiply twinned crystal			fcc(111) ; substitutional solid solution					
symmetry in the DP**	*ten-fold symmetry			six-fold symmetry					

** DP : diffraction pattern
* hardly noticeable

Table 2 The distributions of the Voronoi polygons. 0step represents the initial structure (Penrose pattern). The numbers in the parentheses show the kinds of polygons.

	<3>	<4>	<5>	<6>	<7>	<8>
0step	-	-	6	15	10	-
1.000	-	-	-	33	-	-
0.9000	-	-	2	29	1	-
0.8000	-	-	6	18	9	-
0.7900	-	-	2	23	6	-
0.7800	-	-	1	25	5	-
0.7700	-	-	1	25	5	-
0.7500	-	-	2	23	6	-
0.7013	-	-	9	15	10	-
0.5610	-	-	11	15	10	-
0.5177	-	-	11	15	10	-
0.4660	-	10	5	9	21	-
0.4142	-	10	2	12	7	-
0.3107	-	4	3	20	11	-
0.2071	-	6	4	11	10	-

次に、幾何学的見地から各原子半径比の系の緩和後の構造を解析してみる。ペンローズパターンと緩和後の構造についてボロノイ多角形分割を行い、その角数分布を計算した。緩和前の初期構造と同様な多角形分布を示せば、その構造は準結晶であると言える。各原子半径比の系における多角形分布をTable.2に示す。ra = 0.5177~0.7900の系では、0stepと同じような多角形分布を示すことから、これらの系は幾何学的観点からも準結晶相であるといえる。

4. まとめ

2次元2元系のSocolar-Steinhardt型モデルを用いて、分子動力学法による緩和を様々な原子半径比(ra)

をもつ系について行った。得られた構造について、回折パターンならびにポロノイ多角形分布を計算した。 $r_a=0.5177\sim 0.7900$ ならば、5回対称な準結晶構造を保つことが明らかになった。しかし回折ピークが散漫になり、準結晶が持つ重要な特徴である自己相似性は失われる。その理由は、彼らのモデルで5配位とみなしたサイトによる歪みが大きいためと考えられる。よってこのモデルでは、4配位となるようなサイトと5配位となるようなサイトに、各々別の原子を挿入する3元系モデルとして考えなければ本来の意味での準結晶は実現できないであろうと考えられる。

参 考 文 献

- (1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn; Phys. Rev. Lett, 53(1984), 1951
- (2) K. Hiraga, M. Watanabe, A. Inoue and K. Masumoto; Sci. Rep. TIRU, A32(1985), 309
- (3) A. L. Mackay; Physica A114(1982), 609
- (4) B. Minchau, K. Y. Szeto, and J. Villain; Phys. Rev. Lett, 58(1987), 1960
- (5) M. Widom, K. J. Strandurg, and R. H. Swendsen; Phys. Rev. Lett, 58(1987), 706
- (6) J. E. S. Socolar, P.J. Steinhardt; Phys. Rev B34(1986), 617
- (7) 菅谷桂子, 篠嶋妥, 市村稔, 今林守; 茨城大学工学部研究集報第36巻, (1988), P191
- (8) Y. Sasajima, T. Miura, M. Ichimura, M. Imabayashi and R. Yamamoto; J. Phys. F: Met. Phys. 17(1987), L53
- (9) N. Niizeki, H. Mitani; J. Phys. A: Math. Gen. 20(1987), L405
- (10) T. Ishimasa, H. U. Nissen and Y. Fukano; Phys. Rev. Lett, 55(1985), 511