解説

Al 中の点欠陥の理論計算

山本 良一*

Theoretical calculations of point defects in Al

Ryoichi YAMAMOTO*

1. はじめに

Al-Cu, Al-Zn などの合金を溶体化処理後放置すると時効硬化し GP ゾーンが形成される。その原因は内部で Cu あるいは Zn 原子が移動して溶質原子の集合体を作るためであることは今日、周知の事実となっている。この溶質原子の移動過程は原子空孔によつて媒介され、他の不純物元素の添加によつて大きく影響される。すなわち原子空孔や不純物はこの析出現象と深くかかわっている。したがって金属中の点欠陥の基礎的性質を解明することは実際に材料開発を進める上できわめて重要であろう。とはいえ歴史的には高力アルミニウム合金のほとんどが状態図のみを頼りにすでに1940年頃までに開発されている¹⁾。この辺の事情は材料開発と基礎的学問との関わり合いという古くて新たな問題と結びついている。転位論以前から金属は重要な構造用材料として改良を加えられてきた訳であるが、転位論あるいは広くいつて格子欠陥論無くして今日の金属材料を論じることは到底不可能であろう。基礎的学問は思考の枠組みを与え、材料開発にあつての指針を提供する。

さて金属中の点欠陥については一体どのような知識が求められているのであろうか。言い換えれば何が明らかになれば学問としての点欠陥論は幕を閉じるのであろうか。原子空孔、格子間原子 (self interstitial atom, SIA と略記)、不純物の“形態”がまず問題となる。原子空孔周囲の格子変位、安定な SIA の形状、不純物原子は結晶格子のどういう位置を占めるかを明らかにする必要がある。次にこれらの点欠陥の形成エネルギー、移動の活性化エネルギー、体積変化 (形成および移動に伴う)、あるいはまた点欠陥生成に伴うエントロピー変化 (形成エントロピー)、拡散機構などが明らかにされなければならない。第2のステップとしてこれら点欠陥の集合体 (最も単純なものとして複空孔、原子空孔-不純物原子対、格子間原子-不純物原子対、不純物原子対) の同様な性質が

追求されなければならない。第3に他の格子欠陥、転位、粒界、結晶表面との相互作用、第4にさまざまな条件下、照射損傷下、応力場や電磁場を加えた時の応答などが問題である。

ではこれらの諸性質を実験的に直接測定することは容易であろうか。純金属中の原子空孔の形成エネルギーですら精度よく決定するには多大の労力を要したことは七尾進氏の解説²⁾の示す通りである。格子間原子 (SIA) の安定な形態、原子空孔や SIA の移動エネルギーをめぐることは論争が絶えず、一握りの典型的な金属 (たとえば Cu, Al など) について一応の解決を見たのはまだほんの数年前のことに過ぎないのである³⁾。したがって他の点欠陥集合体について、あるいは2元系合金、さらには多元系実用合金中での点欠陥に関する基礎的知識の蓄積はこれより推して知るべしであつて前途遼遠たるものがある。

それでは点欠陥の基礎的諸性質を理論的に明らかにできないものであろうか。1942年に Huntington-Seitz⁴⁾ は初めて Cu 中の原子の自己拡散が原子空孔機構でおきることを簡単な電子論によつて論じた。すなわち格子欠陥の理論計算にはすでに40年の歴史がある。しかしこれを厳密に行なうことは容易なことではない。なぜなら格子欠陥の問題は本質的に 10^{23} 個のイオンと電子の関与する多体問題であるからである。そのため物理的な考察からさまざまな近似を行ない、点欠陥の諸性質について有用な予言がいくつもなされてきた。たとえば1953年に Huntington⁵⁾ は Cu 中では SIA は〈100〉分裂型が安定であることを示し、後に1960年、Gibson ら⁶⁾ は計算機シミュレーションにより同様の結果を得ている。これは実験に先行すること15年前である。以上見てきたように“点欠陥論”の分野では基礎的性質の確立が著しく遅れているため、一層実験と理論の相補的な性格が強いといつてよいであろう。

本稿の目的は Al 中の点欠陥について最新の理論的成

* 東京大学工学部(東京都)。Faculty of Engineering, University of Tokyo (Tokyo).

果を紹介するのではなくて、点欠陥についての理論的考察がどのような過程を経て改良に改良を重ねられてきたかという点について簡単に論ずることにある。もち論この分野は非常に広大で十分な議論を行なうことは筆者の力量をもつてしては不可能である。他のすぐれた解説^{6)~8)}を参照していただきたい。

次章では点欠陥の基礎的性質とバルク金属の性質の間に存在する相関関係について述べ、さらにこれを一歩進めて簡単な弾性論、電子論による取り扱い、また原子間二体力を用いた計算機シミュレーションについてその考え方および適用の限界といったものについて議論する。第3章では理想的な理論計算の可能性について考察する。第4章で擬似ポテンシャルを用いた方法について述べ、その最も単純なやり方で原子空孔の形成エネルギー、移動エネルギー、点欠陥相互作用エネルギーの表式を導く。第6章では格子欠陥の振動状態について議論する。

2. 現象論的考察と計算機シミュレーション

原子空孔は熱平衡状態で存在するため、金属のバルクの性質との間にさまざまな経験的關係の存在することが知られている。たとえば

$$Q_{SD} \sim 0.0015 T_m \text{ eV}^{9)}$$

$$E_{IV}^F \sim \frac{1}{3} E_b$$

$$E_{IV}^F / T_m \sim 8.33 \times 10^{-4} \text{ eV/K}^{10)}$$

$$\Delta H_m / E_{IV}^F \sim 7.66 \times 10^{22} \text{ 10)}$$

のような関係式が得られている。ここで Q_{SD} は原子の自己拡散の活性化エネルギー、 T_m は融点 ($^{\circ}\text{K}$)、 ΔH_m は融解の潜熱、 E_{IV}^F は原子空孔の形成エネルギーである。金属中の最近接原子との間にだけボンドエネルギー E_b を仮定すると、空孔形成に伴うエネルギー収支から fcc 格子について(2)式が容易に導ける。(3)式は原子空孔の形成エネルギーが金属の融点に比例することを意味している。また(4)式は Gorecki¹⁰⁾ により、融解が金属中の原子空孔濃度がある一定値に達した時におこるとして導出された。後に Couchman-Reynolds¹¹⁾ は Richards の規則 $\Delta S_m \sim 2 \text{ cal/gr} \cdot \text{atom} \cdot \text{K}$ を使って、

$$\Delta H_m / E_{IV}^F = (T_m / E_{IV}^F) \Delta S_m$$

よりこの関係式を説明した。

橋口¹²⁾ は1965年頃までに得られた Al中の溶質原子-原子空孔結合エネルギー、 E_{VI}^B を整理して、電気的相互作用部分 (原子価の差に比例)、弾性相互作用部分 (原子半径の差に比例)、定数項の和で表現した。後に堂山¹³⁾ は二元合金における固溶限 (C_L) と当時の実験データ、 E_{VI}^B との関係を調べ、その結果不純物の Al に対する固溶限が小さい程空孔と結合した時のエネルギー利得が大きくなる

ことが期待されるので、 E_{VI}^B は、

$$E_{VI}^B \approx -0.088 (\log C_L - 1)$$

と表現できることを示した。さらに E_{VI}^B は不純物の溶解熱に比例するとした。当時の Al 中の E_{VI}^B の値はほとんどが急冷実験によって求められたもので、現在他の測定手段 (不純物拡散、陽電子消滅法) によって得られている値 ($E_{VI}^B \leq 0.1 \text{ eV}^{23,15)}$ に比べてかなり大きい。式(6)の数値そのものはおくとしてもその考え方は物理的に妥当であると思われる。簡単な電子論によっても E_{VI}^B を評価することができる。Lazarus¹⁶⁾ は不純物原子の過剰電荷 $\Delta Z_I \cdot e = (Z_I - Z_H)e$ が溶媒金属の伝導電子によってしやへいされるとそのしやへいポテンシャルは

$$\phi(r) = \frac{\alpha \cdot \Delta Z_I e}{r} \exp(-qr)$$

と表わされることを示した。 q は溶媒金属の電子密度に依存するしやへい定数、 α も定数である。これより溶媒金属の原子価を Z_H とすると、原子空孔の有効電荷は $-Z_H e$ とおけるので、原子空孔-不純物相互作用エネルギーは、

$$\phi_{VI}(r) = -\frac{\alpha Z_H \cdot \Delta Z_I e^2}{r} \exp(-qr)$$

と表現される。Worster-March¹⁶⁾ は Al 中の +1 価の不純物周囲のしやへいポテンシャルを詳細に計算した。図1にその結果を示す。図中の矢印は Al 中の最近接原子間距離を示している、これより Al 中の E_{VI}^B の値は小さいことが予想される。

さて Fumi¹⁷⁾ は原子空孔を作る時に一番大きな影響を受けるのは伝導電子のエネルギーだと考えて、

$$E_{IV}^F \sim \frac{1}{6} Z E_F$$

を導いた。ここで Z は金属の原子価、 E_F はフェルミエネルギーである。一方金属の融点 T_m 、デバイ温度 θ_D の間には以下のような関係式が成立する。

$$\frac{T_m}{M V^{2/3} \theta_D^3} = \text{定数}$$

$$\theta_D = \frac{v_s}{V^{1/3}} \cdot \frac{h_B}{k} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

$$v_s = \left(\frac{Zm}{3M} \right)^{1/2} v_F$$

ここで M = 原子質量、 V = 原子容、 θ_D = デバイ温度、 v_s = 音速、 m = 電子質量、 v_F = 電子のフェルミ速度、 k_B と h はそれぞれ Boltzman 定数およびプランク定数である。式(10)は有名な Lindemann の融解公式¹⁸⁾である。これは有限温度 T における原子の熱振動の“平均振幅”

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{9h^2 T}{M k_B \theta_D^2}}$$

が単位格子の平均半径 $r_s = \left(\frac{3}{4\pi} V \right)^{1/3}$ の一定比率に達した

図1 Worster と March(16) によつて計算された Al 中の単位正電荷のしゃへいポテンシャル。図中の矢印は最近接原子位置を示している。

時に結晶は融解するという関係を示している。比率 x_m

$$x_m = \sqrt{\frac{9h^2 T_m}{Mk_B \Theta_D^2}} / r_s \quad (14)$$

は結晶形に依存し、fcc で0.07, bccで0.11程度の値である^{19), 20)}。式(11)はデバイ温度を、式(12)は金属中の音速を与えている²¹⁾。式(9), (11), (12)から容易に

$$\Theta_D = \text{定数} \cdot \frac{(E_F^V)^{1/2}}{V^{1/3} M^{1/2}} \quad (15)$$

なる関係が導出される。これは Mukherjee の関係式²²⁾と呼ばれている。式(15)はデバイ温度と原子空孔の形成エネルギーとの関係を与えている。Mukherjee の関係式と Lindemann の融解公式を比較してみると、直ちに空孔形成エネルギー E_F^V は融点 T_m に比例するという関係式(3)が結論される。一方 Flynn²³⁾ は空孔の移動エネルギー E_M^V を弾性論を使って

$$E_M^V = \delta^2 \cdot C \cdot V \quad (16)$$

と表現した。ここで δ は結晶構造によつて決まる因子、 V は原子容、 C は 0°K における弾性定数の平均値で、

$$\frac{15}{2C} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{1}{C_{44}} \quad (17)$$

で与えられる。Schultz²⁴⁾ は遷移金属中の E_M^V をこの式によつて計算し実験値とよく一致する値を得ている。

さて以上のような関係式は非常に直観的でわかりやすい。しかし点欠陥の形態、すなわち原子配列やクラスターを議論するには不適當である。そこでもう一歩突っ込んでこれらの量を詳しく研究するために、原子間に有効二体力を仮定して大型計算機によりシミュレートする方法がある。有効二体力としてはふつう中心力が用いられ、原子間に作用する力の大きさは2原子間の距離のみの関数である。この手法の要点は次の通りである。まず計算機内に約3,000個程度の格子点を含む微結晶を考

その中央にシミュレートしようとする格子欠陥を作る。格子欠陥周囲の原子は当然のことながら周囲の原子から余分の力を受ける。そこで格子欠陥近傍の原子を力の方向に変化させて逐次的に計算機内で緩和させる。その際、格子欠陥に近い原子は1個、1個独立に動かすが、遠方の原子は弾性解に従つて動かすなどの工夫をする。このようにして格子欠陥近傍の原子配列、形成エネルギー、結合エネルギー等が計算される。この方法の問題点はまず第一に原子間力の妥当性にある、(1)金属結合の本質は伝導電子にもとづく体積力にあるのだから全エネルギーを単純に二体ポテンシャルの和で置き換えられない、(2)二体力で近似するとしても、原子の最安定配列を定めるポテンシャルをどのように決めるべきか、ポテンシャルの形をあらかじめ仮定して完全結晶の弾性定数やフォノン分散曲線などを再現するように決めるやり方で良いのかどうか、完全結晶の状態を再現しても格子の局部的に乱れた格子欠陥に使用できるのかどうかかわからない、第二に方法自体の問題がある。つまり逐次近似的に最安定配置を求めるときに局所的なポテンシャル・極小位置で収束してしまわないかどうか、その判定基準を考える必要がある。第三に格子欠陥形成に伴う電子の再分布によるエネルギー変化をこの方法では考慮することができない。しかしこの20年以上にわたる計算機シミュレーションについての研究の歴史を回顧すれば、照射損傷の動的過程、チャネリング、格子欠陥の振動状態および移動過程、格子欠陥の形態やエネルギーなど豊富な知見が計算機シミュレーションによつてもたらされたことは特筆に値する。計算機シミュレーションは多体系の物性を研究する上で今後も重要な手法の一つであることは確言してよいものと思われる。

さて、マクロな物性値を用いず元素の原子番号を唯一の入力データとしたような点欠陥の基礎的性質を計算する理想的な計算方法といったものは考えられるだろうか。次章でこの問題について簡単に考察してみる。

3. 第一原理的計算の可能性

実は格子欠陥の問題を第一原理的に、言い換えればマクロな物性値を仮定することなく解くことは可能である。1939年に Feynman²⁵⁾ は系の電子分布がわかれば任意の原子(正確には原子核)に作用する力を計算できることを示した。1964年になつて Hohenberg-Kohn²⁶⁾ は不均一系電子気体について論じ、系の基底状態のエネルギー(最低のエネルギー)は電子密度分布 $n(\vec{r})$ の汎関数、 $E = E[n(\vec{r})]$ であることを示した。したがつて任意の原子配列についてその電子密度分布 $n(\vec{r})$ を計算するうまい方法がありさえすれば“格子欠陥の問題”は“計算機使用料”の問題に帰着してしまう。原子やイオンなどの

ような簡単な系については $n(\vec{r})$ をセルフコンシステントに決める方法が存在する^{27), 28)}。結晶固体へ応用する場合には KKR 法などのバンド理論と結び付ける必要がある。理想的な第一原理的計算は以下の手順で進むことになる。格子欠陥周囲の任意の原子配列についてその時の電子密度分布 $n(\vec{r})$ を系のエネルギー E が最小になるように決める。もつと詳しく言えば $n(\vec{r})$ の初期値(初期分布)を与えると電子に作用するポテンシャルが計算されるので、このポテンシャルの下で Schrödinger 方程式を解いて系のエネルギーと各電子の波動関数を求める。新たに計算した $n'(\vec{r})$ がポテンシャルを計算するのに使用した電子密度分布 $n(\vec{r})$ と近似的に一致するまでこの操作を続ける訳である。次にこうして求めた $n(\vec{r})$ から各原子に作用する力を Feynman の定理によつて計算する。各原子をその原子に作用する力の方向にわずかに動かして新たな原子配列とする。この手続きを格子変位が十分収束するまで繰り返して行なえばよい訳である。この夢のような計算は簡単な系以外行なわれていない。その主たる理由は実空間をメッシュに切り、その各点での電子密度 $n(\vec{r})$ を変分のパラメータとするため対称性の悪い系の場合には計算時間が恐るべきものとなるからである。しかし超高速コンピュータの実用化と共にこの方法が格子欠陥の問題に本格的に適用されるのも時間の問題であろう。

4. 擬似ポテンシャル法

Na や Al のような単純金属については擬似ポテンシャル法^{29), 30)} と呼ばれる巧妙な方法があり 格子欠陥の問題へも応用されている。単純金属中の価電子は原子核による強い引力とコア電子からの斥力とがうまく具合に相殺し合つてイオン付近でも実質的に弱いポテンシャルを受けていると見なすことができる。したがつて電子系の全エネルギーを計算する際に摂動論を用いることができる。イオンポテンシャルについては線型しやへいを受けるものとし、電子系のエネルギーについては 2 次の摂動項まで考慮する。0°K における系の一原子あたりの全エネルギーは次式で表現される²⁹⁾。ここで原子配列は完全結晶に制限されず任意でよい。これがこの方法の最大の長所である。

$$E_T = E_{fe} + E_s = E_{fe} + E_{es} + E_{bs} \quad (18)$$

ここで

$$E_{fe} = Z_H \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - (0.115 - 0.031 \log r_s) \right\} + \sum_k \langle \vec{k} | w_H | \vec{k} \rangle \quad (\text{Ryd./ion}) \quad (19)$$

$$E_{es} = \frac{Z_H^2 e^2}{2} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{q \neq 0} \left(\frac{4\pi}{\Omega_H} \right) |s(\vec{q})|^2 \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} - \frac{2\sqrt{\eta}}{\sqrt{\pi}} \right\} \quad (\eta \text{ は収束因子}) \quad (20)$$

$$E_{bs} = \sum_{q \neq 0} |s(\vec{q})|^2 F_{HH}(q) \quad (21)$$

E_{fe} は自由電子気体のエネルギーに擬似ポテンシャル $W_H(\vec{r})$ による一次の摂動エネルギー (式(19)の右辺の最後の項) を加えたもので、これは全系の体積に依存している。ここで添字 H は溶媒金属の意味で不純物 (I) と区別するために用いる。 E_{es} はイオン系の静電エネルギーである。 $S(\vec{q})$ は構造因子と呼ばれ次式で定義される。

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (22)$$

$\vec{r}_j$ は j 番目のイオンの位置ベクトル、 N はイオンの総数である。完全結晶の場合には q_0 を逆格子ベクトルとして

$$S(\vec{q}) = \begin{cases} 1 & \vec{q} = \vec{q}_0 \\ 0 & \vec{q} \neq \vec{q}_0 \end{cases} \quad (23)$$

であるから静電エネルギーは

$$E_{es} = -\frac{\alpha Z_H^{5/3}}{r_s} (\text{Ryd./ion}) \quad (24)$$

と書き表わされる。 α は面心立方格子の場合 1.79172 である。バンド構造エネルギー E_{bs} は、電子系の擬似ポテンシャルによる 2 次の摂動項で、エネルギー波数特性量 $F_{HH}(\vec{q})$ と構造因子 $S(\vec{q})$ とから計算できる。 $F_{HH}(\vec{q})$ は次式で与えられる。

$$F_{HH}(\vec{q}) = w_H^2(q) \chi_H(q) \epsilon_H(q) \quad (25)$$

$$\chi_H(q) = -\frac{1}{2} Z_H \left(\frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \left(\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \right) \quad (26)$$

$$\epsilon_H(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega_H q^2} [1 - f(q)] \chi_H(q) \quad (27)$$

$\epsilon_H(q)$ はいわゆる誘電関数、 $f(q)$ は電子間の多体相関効果を取り入れる因子である。たとえば次のような近似式がある。

$$(1) \text{ RPA (位相無秩序近似)}^{30)} \quad f(q) = 0 \quad (28)$$

$$(2) \text{ Hubbard 近似}^{31)}$$

$$f(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_F^2 + \frac{1}{2})} \quad (29)$$

$$k_s^2 = \frac{2k_F}{\pi} \quad (30)$$

$$(3) \text{ SSTL (Singwi ら}^{32)} \text{ による)}$$

$$f(q) = A(1 - e^{-B(k_F)^2}) \quad (31)$$

Al については $A=0.9048$, $B=0.3363$ と与えられている。

$E_s = E_{es} + E_{bs}$ はイオン配列のみに依存する項で構造イオン項と呼ばれている。 $|S(\vec{q})|^2$ を変形して E_s を書き直せば、構造イオン項は次式のような二体力の和で書けることが確かめられる

$$\phi_{HH}(R) = \frac{Z_H^2 e^2}{R} + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty dq \cdot \frac{q}{R} \sin qR \cdot F_{HH}(q) \quad (32)$$

Ω_H は溶媒金属の原子容である。

すなわち第一項はイオン間の直接的クーロン相互作用、第二項は伝導電子を媒介する間接的相互作用を表わしている。 R が大きい所で式(32)は

$$\phi_{HH}(R) \rightarrow \frac{1}{R^3} \cos(2k_F R + \phi) \quad (33)$$

の形になることが知られている。これはフリーデル振動と呼ばれイオンのしやへい電荷がやはり長距離振動することに由来している。ここで k_F はフェルミ波数である。

Harrison²⁸⁾ は系の体積変化と原子空孔周囲の格子変位を無視して次式を得た。

$$E_{1V}^F = -\frac{2}{3} E_{es} + \frac{\Omega_H}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 F_{HH}(q) dq \\ + \frac{1}{3} \sum_{q_0 \neq 0} \bar{q}_0 \frac{\partial F_{HH}(q_0)}{\partial q_0} \quad (34)$$

この式の中に現われる E_{es} は完全結晶についてのイオン系の静電エネルギーである。同様の近似の下に Du-Charne-Weaver³³⁾ は拡散原子がサドルポイント (SPC) と平衡位置 (EC) にある時の系の構造エネルギーを計算し空孔の移動エネルギーの表式を得た。

$$E_{1V}^M = Z_H^2 e^2 \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{4\pi}{\Omega_H} \right) \sum_{q_0 \neq 0} \frac{e^{-q_0^2/4\eta}}{q_0^6} \right. \\ \times (\cos \bar{q}_0 \cdot \bar{R}' - \cos \bar{q}_0 \cdot \bar{R}) \\ + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left(1 + \frac{\sin qR}{qR} - \frac{\sin qR'}{qR'} \right. \\ \left. - \frac{\sin q |\bar{R}' - \bar{R}|}{q |\bar{R}' - \bar{R}|} \right) e^{-q^2/4\eta} dq \Big] \\ + \left[2 \sum_{q_0 \neq 0} F_{HH}(q_0) (\cos \bar{q}_0 \cdot \bar{R}' - \cos \bar{q}_0 \cdot \bar{R}) \right. \\ + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty \left(1 + \frac{\sin qR}{qR} - \frac{\sin qR'}{qR'} - \frac{\sin q |\bar{R} - \bar{R}'|}{q |\bar{R} - \bar{R}'|} \right) \\ \left. \times q^2 F_{HH}(q) dq \right] \quad (35)$$

ここで $\bar{R}$, $\bar{R}'$ は拡散原子の EC, SPC における位置ベクトルである。式(35)の第1項はイオン間の静電エネルギーの変化分, ΔE_{es} , 第2項はバンド構造エネルギーの変化分, ΔE_{bs} , を表わしている。静電エネルギーは移動する原子がもとの格子点にいるよりも活性化されたより対称性の良い位置 (SPC) にいる方がエネルギー的に有利であるから, $\Delta E_{es} < 0$ である。一方バンド構造エネルギーの変化分 ΔE_{bs} は, 格子の乱れの効果を考えるとエネルギー的に不利であるから $\Delta E_{bs} > 0$ である。 $E_{1V}^M = \Delta E_{es} + \Delta E_{bs}$ として計算される訳である。

同様の近似の下に筆者ら³⁴⁾ は原子空孔対, 原子空孔-不純物対, 不純物(A)-不純物(B)対の相互作用エネルギーを以下のように導いた。

$$\text{原子空孔対 } \phi_{VV}(R) = \phi_{HH}(R) \quad (36)$$

原子空孔-不純物対

$$\phi_{VA}(R) = -\frac{Z_H \cdot \Delta Z_A}{R} e^2 \\ + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty dq \cdot \frac{q}{R} \sin qR \cdot (F_{HH}(q) - F_{HA}(q)) \quad (37)$$

不純物原子対

$$\phi_{AB}(R) = \frac{\Delta Z_A \cdot \Delta Z_B \cdot e^2}{R} \\ + \frac{\Omega_H}{\pi^2} \int_0^\infty dq \cdot \frac{q}{R} \sin qR \\ \cdot (F_{HH}(q) + F_{AB}(q) - F_{HA}(q) - F_{HB}(q)) \quad (38)$$

である。ここで

$$\Delta Z_A = Z_A - Z_H, \Delta Z_B = Z_B - Z_H \quad (39)$$

$$F_{HA}(q) = W_A(q) W_A(q) \chi_H(q) \varepsilon_H(q) \quad (40)$$

$$F_{AB}(q) = W_A(q) W_B(q) \chi_H(q) \varepsilon_H(q) \quad (41)$$

のように定義した。原子空孔対の相互作用エネルギーはまさに原子間の有効二体力に等しくこれは予想通りの結果である。格子変位や体積変化を無視しているので自明な結果ともいえる。

さて実際に数値計算を行なうためには適当な擬似ポテンシャルを選ばなければならない。擬似ポテンシャルは本来演算子としての性質をもっているため、これを正確に計算するのは大変面倒である。Ashcroft³⁵⁾ は半径 R_c 内のイオンコア内部では電子に及ぼす引力と斥力が完全に相殺し合い零であると仮定し、イオンポテンシャルを特徴づける唯一のパラメータ R_c を金属の Fermi 面のデータか電気抵抗値を再現するように決定した。イオンが電子に及ぼすポテンシャルはこの場合

$$v_H(r) = \begin{cases} -\frac{Z_H e^2}{r} & r > R_c \\ 0 & r \leq R_c \end{cases} \quad (42)$$

となりフーリエ変換して

$$v_H(q) = -\frac{4\pi Z_H \cdot e^2}{\Omega_H q^2} \cos(qR_c) \quad (43)$$

である。これより擬似ポテンシャルのフーリエ成分は伝導電子によるしやへいの効果を取り入れて

$$W_H(q) = v_H(q) / \varepsilon_H(q) \quad (44)$$

によつて計算される。一方不純物の擬似ポテンシャルは純金属の場合のそれを $W_A^0(q)$ として,

$$W_A(q) = \frac{\Omega_A \varepsilon_A(q)}{\Omega_H \varepsilon_H(q)} W_A^0(q) \quad (45)$$

とおけば良い近似になっていることが知られている。

高井ら³⁶⁾ は ϕ_{VV} , ϕ_{VA} , ϕ_{AB} を詳細に計算した。その結果の一部を図2から図7に示す。図2はAl中の原子間二体力であるとともに原子空孔対の結合エネルギーを表わ

図2 Al中の有効二体力

図3 Al中の原子空孔とZn原子の相互作用ポテンシャル

している。明らかに電子間の多体相関効果の取り方によって結果は大きく変化している。多体相関を取り入れる近似として Hubbard 近似を用いると E_F^B の値は 0.1 eV 以下となり実験とよく対応する。また Al 中の Zn-Zn, Cu-Cu の相互作用ポテンシャルを用いるとそれぞれ球状, (100)面に板状に析出した溶質原子の集合体が安定であることが導ける。

以上述べたのは擬似ポテンシャル法による最も簡単な取り扱いであつてさまざまに改良の余地がある。格子変位や体積膨張を計算し、擬似ポテンシャルの取り方を変えて結果の信頼性を確かめなければならない。これを行なうには構造イオン項 E_s ばかりでなく E_{fe} も含めた全エネルギー E_T を格子欠陥周囲の原子の座標を変化させて最小にすることが必要である。Ho³⁷⁾ は Na 中の原子空孔について初めて詳細な計算を行なった。Popovic³⁸⁾

図4 Al中の原子空孔とCu原子との相互作用ポテンシャル

図5 Al中のZn原子とZn原子との相互作用ポテンシャル。曲線(2)のポテンシャルを用いると、Al中のZn原子の微小集合体の安定な形は球状であることが導びける。

はAl中の原子空孔について E_{IV}^F を, Rao³⁹⁾ は E_{IV}^F を計算とし電子間の多体相関を適切に考慮するならば一応実験値良く合う結果が得られると述べている。しかし Evans-Finnis⁴⁰⁾ は Al のような多価金属の場合、原子空孔 ($-3e$ の電荷をもつと見なせる) を線型しやへい理論によって取り扱うのは適当でなく、擬似ポテンシャルや多体相関効果 $f(q)$ の組み合わせを変えると物理的におかしい答えが得られてしまうことを指摘した。最近 Jacucci⁴¹⁾ は現在最善と考えられる擬似ポテンシャルを使って Al 中の E_{IV}^F を計算したところ 0.05 eV という実験値に比べて著しく小さな値を得ている。これは他の分野でもありがちなことで近似を向上させたために計算結果と実験との一致が悪くなった例である。この不一致の原因として①原子空孔を作ることによる局所的な電荷の再分布, ②体積膨張に伴う表面増加の影響, ③空孔周囲のイ

図6 Al中のCu原子とCu原子との相互作用ポテンシャル。曲線(2)のポテンシャルによつていろいろな面に板状に析出したCu原子集合体を考えると(100)面に析出した場合が最も安定であることが言える。

図7 Al中のZn原子とMg原子との相互作用ポテンシャル

オン間相互作用が電子再分布に伴つて変化することなどがあげられる。Jacucciら⁴¹⁾はこの内③の効果最も大きくAl中の原子空孔形成を考察する場合には三体力も適切に取り入れる必要があるとしている。もち論、擬似ポテンシャル法を用いると原子配列の変化に伴う電子分布の変化を最低次で取り入れているのであるがそれが充分でないというのである。以上のように、現代の最も進んだ理論をもつてしても信頼するに足る結果を得ることはなかなか困難である。最後にAl中の原子空孔周囲の電荷分布について触れよう。図8はこれまでの代表的結

図8 Al中の原子空孔周囲の電荷密度分布

- a) Gupta-Siegel⁴²⁾による計算結果
- b) ジェリウム・モデル⁴⁸⁾
- c) Dederichs-Zeller⁴³⁾KKP法(セルフコンシステントでない)
- d) Dederichs-Zeller KKP法(セルフコンシステント)

果を示している。曲線aはGupta-Siegelら⁴²⁾による結果、bはジェリウム・モデルを用いた結果⁴⁸⁾、dがDederichs-Zeller⁴³⁾のKKR法と不均一系電子論を組み合わせた方法による最新の結果である。原子空孔位置の電子密度はほとんど零であるのが注目される。ただしこれらの計算はすべて格子変位を考慮しておらず、電荷分布と格子変位を同時にセルフ・コンシステントに決めるというのが次の研究課題である。Dederichs-Zeller⁴³⁾はすでにカードにして約6,000枚にも及ぶプログラムを開発し計算に取りかかっているのでその成果が期待される。しかし理論計算も実験以上に大変になったものだというのが筆者の偽らざる感想である。

5. 点欠陥の格子振動

前章までは点欠陥の格子変位、形成や移動の活性化エネルギーの計算方法について考察してきた。この章では点欠陥の格子振動について考えてみよう。外力 $F_i^m(t)$ の下での原子移動の運動方程式は次のように書ける。

$$M^m \frac{d^2}{dt^2} u_i^m(t) + \sum_{nj} \Phi_{ij}^{mn} u_j^n(t) = F_i^m(t) \quad (46)$$

ここで、 M^m =m番目の原子の質量、 $u_i^m(t)$ =m番目の原子の i (=x, y, z)方向の変位成分、 Φ_{ij}^{mn} =力定数、 $F_i^m(t)$ =m番目の原子の i 方向に作用する力の成分である。この運動方程式の解は行列表示で次のように表現できる。

$$\underline{u}(\omega) = G(\omega) \underline{F}(\omega), \underline{u}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \underline{u}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (47)$$

$$G(\omega) = \frac{1}{\Phi - M(\omega + i\eta)^2} \quad (\eta \rightarrow +0) \quad (48)$$

の形で求まる。外力が存在しない場合には、

$$(\Phi - M\omega^2)\underline{u} = 0 \quad (49)$$

が成立する。系の固有振動数、固有ベクトルを $\omega_a, \underline{e}(a)$

図9 原子空孔周囲の原子振動状態密度⁴⁶⁾，横軸は振動数(10^{12} Hz 単位)，縦軸は状態密度(10^{-12} sec 単位である)。(a) Cu 中の原子空孔，(b) BCC-Fe 中の原子空孔

とすると Green 行列は次式によって与えられる。

$$G_{ij}^{mn}(\omega) = \frac{1}{M^m M^n} \sum_{\alpha} \frac{e_i^m(\alpha) e_j^n(\alpha)}{\omega_{\alpha}^2 - (\omega + i\eta)^2} \quad (50)$$

が得られる。原子 m の i 方向の振動状態密度 $g_i^m(\omega)$ は次式で定義される。

$$g_i^m(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} g_{ii}^{mm}(\omega) = \sum_{\alpha} |e_i^m(\alpha)|^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (51)$$

式(56)の i は x, y, z 方向を意味しているが，もつと一般に方向 $\hat{i}$ について，

$$g_{\hat{i}}^m(\omega) = \sum_{\alpha} |\langle \hat{i} | e^m(\alpha) \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (52)$$

のように定義できる。これは系の α 番目の固有モードの第 m 成分 $e^m(\alpha)$ (これはベクトルである) の $\hat{i}$ 方向への射影の絶対値の二乗で重みをつけた振動スペクトルである。したがって $\hat{i}_1, \hat{i}_2, \hat{i}_3$ を任意の正規直交系とすると原子 m の全振動状態密度 $g^m(\omega)$ は

$$g^m(\omega) = \sum_{i=\hat{i}_1, \hat{i}_2, \hat{i}_3} g_{\hat{i}}^m(\omega) \quad (53)$$

で与えられる。原子1個の振動の自由度は3であるので

$$\int_0^{\infty} d\omega g^m(\omega) = 3 \text{ modes/atom} \quad (54)$$

が成り立っている。完全結晶の場合には $g^m(\omega)$ は m に依存せず同一でフォノンスペクトルに他ならない。立方晶の場合には $g_{\hat{i}}^m(\omega)$ は方向 $\hat{i}$ に依存せず，原子の熱振動は等方的である。もし点欠陥が存在すると周囲の原子の振動状態は著しく影響を受けることが予想される。点欠陥周囲の局所的振動状態密度が計算できれば，点欠陥の格子振動について豊富な知見を得ることができる。すなわち原子の平均自乗振幅，振動エントロピー，比熱などが容易に計算できるからである⁴⁴⁾。 $g_{\hat{i}}^m(\omega)$ を計算するには力定数行列 Φ が与えられていて，なおかつグリーン行列 G を求めなくてはならない。この難問は計算機シミュレーションの結果と連分展開法⁴⁵⁾と呼ばれる巧妙な方

法を組み合わせることで解決された。図 9 に筆者ら⁴⁰⁾の計算した Cu および Fe 中の原子空孔周囲の $g^{\pi}(\omega)$ ($i = \langle 111 \rangle$ 方向)を示した。原子空孔の第 1 近接原子の振動状態が大きな影響を受け低振動数側に幅の広い共鳴モードが存在することがわかる。空孔位置から離れるに従って $g^{\pi}(\omega)$ はバルクのフォノン・スペクトルに近づいていく。この方法は他の点欠陥や点欠陥集合体へも適用可能であり現在精力的に研究がなされている⁴⁷⁾。特に格子間原子 (SIA) の格子振動については Dederichs グループの詳細な研究があるがここでは割愛しよう。

以上見てきたように素点欠陥である原子空孔、格子間原子 (SIA)、不純物、またそれらの単純な集合体についての理解は相当進んできたものの点欠陥論が幕を閉じるのにはまだ相当の年数がかかりそうである。したがって大きな点欠陥集合体や他の格子欠陥との相互作用を論じる上で理論計算の果たすべき役割もまだまだ大きいものと思われる。Al 中の素点欠陥の性質が実験的に確立されてくるにつれて、新たに考案された近似理論によつて空孔形成エネルギー等を計算し“実験値と比較する”新刀の試し切りの計算”も行なわれるようになってきた。そういう意味で典型的な金属である Al はすべての野心的な固体理論の試金石ともいえる。理論的方法の良し悪しを議論するあまり最新の成果に触れることができず意に満たぬ解説となつてしまった点、読者の御寛容を乞いたいと思う。最後に毎日御議論いただいている筆者の師であり共同研究者でもある堂山昌男先生、長い間共同研究者であつた高井治博士に心から感謝申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 村上陽太郎：極限に挑む金属材料(工業調査会, 1979) p. 123.
- 2) 七尾進：軽金属, **31** (1981), 49.
- 3) H. Ullmaier and W. Schilling: *Physics of Modern Materials 1* (International Atomic Energy Agency Vienna, 1980), 301.
- 4) H. B. Huntington and F. Seitz: *Phys. Rev.*, **61** (1942), 315.
- 5) H. B. Huntington: *Phys. Rev.* **91** (1953), 1092.
- 6) 橋口隆吉：格子欠陥と金属の機械的性質(日本金属学会編, 1967), 91.
- 7) 堂山昌男：日本物理学会誌, **23** (1968), 577.
- 8) 高村仁一：金属の物理的性質(日本物理学会編, 1968), 421.
- 9) C. P. Flynn: *Point Defects and Diffusion* (Clarendon, Oxford 1972), 784.
- 10) T. Górecki: *Z. Metallkde.*, **65** (1974), 426.
- 11) P. R. Couchman and C. L. Reynolds Jr.: *Z. Metallkde.*, **66** (1975), 121.
- 12) 橋口隆吉: *J. Phys. Soc. Japan*, **20** (1965), 625.
- 13) 堂山昌男: *Phys. Lett.* **21** (1966), 395.
- 14) N. H. March and J. S. Rousseau: *Cryst. Latt. Defects*, **2** (1971), 1; 高村仁一：第21回格子欠陥会議予稿集 (1980), p. 13.
- 15) D. Lazarus: *Phys. Rev.*, **93** (1954), 973.
- 16) J. Worster and N. H. March: *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963), 1305.
- 17) F. G. Fumi: *Phil. Mag.*, **46** (1955), 1007.
- 18) F. A. Lindemann: *Physikal. Z.*, **11** (1910), 609.
- 19) A. K. Singh and P. K. Sharma: *Can. J. Phys.*, **46** (1968), 1677.
- 20) J. N. Shapiro: *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 3982.
- 21) J. Bardeen and D. Pines: *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1140.
- 22) K. Mukherjee: *Phil. Mag.*, **12** (1965), 915.
- 23) C. P. Flynn: *Phys. Rev.*, **171** (1968), 682.
- 24) H. Schultz: *Scripta Met.*, **8** (1974), 721.
- 25) R. P. Feynman: *Phys. Rev.*, **56** (1939), 340.
- 26) P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev.*, **136B** (1964), 864.
- 27) W. Kohn and L. J. Sham: *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133.
- 28) W. A. Harrison: *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (Benjamin Inc. 1966).
- 29) V. Heine and D. Weaire: *Solid State Physics*, **24** (1970), 250.
- 30) D. Pines: *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin Inc., 1964).
- 31) J. Hubbard: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A243** (1958), 336; L. J. Sham: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A283** (1965), 33.
- 32) K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi and R. H. Land: *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 1044.
- 33) A. R. DuChame and H. T. Weaver: *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 330.
- 34) 山本良一, 高井治, 堂山昌男: *Phys. Lett.*, **44A** (1973), 105; *Phys. Lett.* **44A** (1973), 329; *J. Phys.*, **F3** (1973), 1524.
- 35) N. W. Ashcroft: *Phys. Lett.*, **23** (1966), 48.
- 36) 高井治, 山本良一, 堂山昌男, 久松敬弘: *Phys. Rev.*, **B10** (1974), 3113.
- 37) P. S. Ho: *Phys. Rev.*, **B7** (1973), 3550.
- 38) Z. D. Popović, J. P. Carbotte, and G. R. Piercy: *J. Phys.*, **F4** (1974), 351.
- 39) P. V. S. Rao: *J. Phys.*, **F5** (1975), 843.
- 40) R. Evans and M. W. Finnis: *J. Phys.*, **F6** (1976), 483.
- 41) G. Jacucci, R. Taylor, A. Tenenbaum and N. van Doan: *J. Phys.*, **F11** (1981), 793.
- 42) R. P. Gupta and R. W. Siegel: *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 1212.
- 43) P. H. Dederichs and R. Zeller, 私信.
- 44) R. D. Hatcher, R. Zeller and P. H. Dederichs: *Phys. Rev.*, **B19** (1979), 5083.
- 45) R. Haydoc, V. Heine and M. J. Kelly: *J. Phys.*, **C5** (1972), 2845, *ibid* **8** (1975), 2591.
- 46) 山本良一, 芳賀孝吉, 堂山昌男: *J. Phys. Soc. Japan*, **48** (1980) 341.
- 47) 橋本稔, 石田洋一, 山本良一, 堂山昌男: *J. Phys.*, **F10** (1981), L1.
- 48) M. Manninen, R. Nieminen, P. Hantojärvi, and J. Arponen: *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 4012.