挿入原子法による 結晶粒界計算

関

彰*

1. 緒 言

計算機を用いた大規模科学技術計算，すなわち，計算物理手法⁽¹⁾⁽²⁾によって界面や粒界の構造やさまざまな物性が計算され多くの有益な知見⁽³⁾⁽⁴⁾が得られている．特に最近では，バンド計算や分子軌道計算，その中でも，経験パラメータを必要としない第一原理計算⁽²⁾⁽⁵⁾が注目されている．しかしながら，材料は原子のマクロな集団であり，多数の原子を取り扱わなければならないので，計算機の能力が向上した現在においても第一原理計算を適用できる問題は限られている．一方，経験的ポテンシャルを用いた構造計算⁽⁶⁾は原子数が数千から数万個の系を扱うことができ，取り扱いの簡便さもある．従来より盛んに粒界の計算に適用されてきた．モースポテンシャル，レナード＝ジョーンズポテンシャルといった二体間力ポテンシャルを用いた静力学あるいは分子動力学計算が行われ界面構造などが調べられた⁽⁷⁾⁽⁸⁾．しかし，二体間力には理論的な裏付けがあるわけではなく，また実際にも立方晶の弾性定数の間に現実の金属ではほとんど観察されない $C_{12}=C_{44}$ が成り立つ(コーシーの矛盾)という問題をもっている⁽⁹⁾．

ここで述べる挿入原子法(Embedded Atom Method, EAM)⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾は与えられた原子配列をもつ系の全ポテンシャルエネルギーを計算する半経験的な方法であり，静力学法，分子動力学法，モンテカルロ法と組み合わせて用いる点では従来の二体間力を用いた方法と同じである．EAMは第一原理計算法ではないが従来の二体間力に比較すると，コーシ

ーの矛盾が克服され実験値の再現性の点で優れている一方で，プログラム開発の容易さ，計算の手軽さなどは従来の二体間力ポテンシャルを用いた場合と同等である．計算の対象になるのは主に金属であるがシリコンなどの共有結合性を持った原子に対してもポテンシャル形が提案されている⁽¹³⁾．系の全エネルギーを計算することにより，安定な原子配列や化学組成を求めることができ，結晶粒界⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾の他，材料のさまざまな物性，すなわち点欠陥⁽¹⁸⁾，表面の構造緩和⁽¹⁹⁾，表面偏析⁽²⁰⁾，異相界面構造⁽²¹⁾などが計算されている．

ここではEAMの概要と粒界，特に，粒界偏析に適用した例について述べる．

2. シミュレーション方法

(1) EAM ポテンシャル

挿入原子法は1983年DawとBaskes⁽¹⁰⁾により提案された．この方法では遍歴電子による金属の凝集エネルギーは電子の海の中に原子を1個埋め込んだときのエネルギー変化と見なす(これが本手法が挿入原子法と呼ばれる由縁である)．この描像の理論的な裏付けは局所密度汎関数理論である⁽²²⁾⁽²³⁾．またFinnisとSinclairは同様の式を強結合近似より導いた⁽²⁴⁾．全エネルギー E_{tot} はこれに核間のクーロン反発エネルギーを加えたものになる．

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

ここで F_i は i 番目の原子の位置での挿入エネルギーで，周囲の原子からの寄与による電子密度である $\rho_{h,i}$ の関数であ

* 住友金属工業(株)総合研究開発センタ副主任研究員(〒660 尼崎市扶桑町1-8)

Computer Simulations of Grain Boundaries by Embedded Atom Method; Akira Seki
(Research and Development Center, Sumitomo Metal Industries, Limited, Amagasaki)

Keywords: *embedded atom method, two body potential, many body potential, Monte Carlo simulation, grain boundary, solute atom segregation*
1992年9月2日受理

る。 ϕ_{ij} は i と j 番目の原子の核間に働く静電二体間ポテンシャルで、 R_{ij} はその間の距離である。 $\rho_{h,i}$ は

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(R_{ij}) \quad (2)$$

と書ける。ここで $\rho^a(r)$ は孤立原子の外殻電子密度で、ふつう孤立原子の原子軌道計算により求めるが結晶の第一原理バンド計算から求める場合もある。

式(1)で示されるように、EAMポテンシャルは二体間ポテンシャルにもう一つの項(以下では n 体項という)が付加された形をしている。 F_i , ϕ_{ij} は格子定数や弾性係数、昇華エネルギーなどの複数の物性値にフィッティングすることによって決められる⁽¹⁸⁾⁽²⁵⁾。二体間力に比べてパラメーターの自由度が大きく、フィッティングは容易である。

(2) ポテンシャル形の導出⁽¹¹⁾

まず完全結晶の単体金属のポテンシャルの形を求めることから始める。この場合 $F=F_i$, $\phi=\phi_{ij}$, $\rho=\rho_j^a$ とおける。 a^m を与えられた結晶の近接原子距離とし、平衡電子密度 $\bar{\rho}$ と平衡ポテンシャル $\bar{\phi}$ をそれぞれ、 $\bar{\rho} = \sum_m \rho(a^m)$, $\bar{\phi} = \sum_m \phi(a^m)$ と定義する。ここで m は近接原子に対する添字である。

E_{tot} の座標に関する1次微分がゼロの条件(平衡条件)からは格子定数が求められる。

$$A_{ij} + F'(\bar{\rho}) V_{ij} = 0 \quad (3)$$

ここで、

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m \phi'_m a_i^m a_j^m / a^m$$

$$V_{ij} = \sum_m \rho'_m a_i^m a_j^m / a^m$$

なお、 a_i^m は座標ベクトルの i 成分である。

平衡状態での弾性定数 C_{ijkl} は E_{tot} の2次微分で与えられる。

$$C_{ijkl} = (B_{ijkl} + F'(\bar{\rho}) W_{ijkl} + F''(\bar{\rho}) V_{ij} V_{kl}) / \Omega_0 \quad (4)$$

ここで Ω_0 は1原子当たりの容積で、

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_m (\phi''_m - \phi'_m / a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2$$

$$W_{ijkl} = \sum_m (\rho''_m - \rho'_m / a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2$$

である。立方晶の場合は独立な定数は3個であり、それらは

$$C_{11} = (B_{11} + F'(\bar{\rho}) W_{11} + F''(\bar{\rho}) (V_{11})^2) / \Omega_0$$

$$C_{12} = (B_{12} + F'(\bar{\rho}) W_{12} + F''(\bar{\rho}) (V_{11})^2) / \Omega_0 \quad (5)$$

$$C_{44} = (B_{12} + F'(\bar{\rho}) W_{12}) / \Omega_0$$

のようになる。

また昇華エネルギーは

$$E_s = - \left(F(\bar{\rho}) + \frac{1}{2} \bar{\phi} \right) \quad (6)$$

で与えられ、空孔形成エネルギーは

$$E_{\text{IV}}^F = - \frac{1}{2} \bar{\phi} + \sum_m (F(\bar{\rho} - \rho_m) - F(\bar{\rho})) + E_{\text{relax}} \quad (7)$$

で表せる。ここで E_{relax} は空孔のまわりの格子緩和の効果である。式(3)~(7)が単体金属の F と ϕ を決めるために使われる。

式(3)と(5)から二体ポテンシャル項と n 体項の役割がわかる。二体ポテンシャル項を無視すると式(3)から $F'(\bar{\rho})=0$ となり、式(5)より $C_{11}=C_{12}$, $C_{44}=0$ が得られる。これは明らかに現実の材料では見られない。一方、 n 体項を除くと、すなわち二体項だけを考慮すると、 $F=0$ となって、 $C_{12}=C_{44}$ が成立する。これも一般には正しくない関係であり、二体間力を用いる場合のコーシーの矛盾として知られている。

合金を扱う場合は、 F は純金属のものをそのまま使えばよい。二体間力に対しては異種原子間同士の二体間力 ϕ_{AB} を求める必要がある。 ϕ_{AB} は、純金属の ϕ を

$$\phi = Z(r)^2 / r \quad (8)$$

とおいて、

$$\phi_{AB} = Z_A(r) Z_B(r) / r \quad (9)$$

として計算する。すなわち幾何平均とする。

(3) モンテカルロシミュレーション法

挿入原子法ポテンシャルと組み合わせて用いられるシミュレーション法には、ニュートン方程式を積分して原子の動きを時間を追って追跡する分子動力学法、熱平衡状態を統計的手法によって求めるモンテカルロ(MC)法の2種類がある⁽⁶⁾。この中でMC法は熱平衡状態を求める手法であり、構造緩和の他、局所的な平衡化学組成も計算できるので、界面構造、粒界偏析の計算に使える。ここでは粒界偏析シミュレーションで用いたMC法について述べる。

粒界偏析シミュレーション用のMC法アルゴリズムはMetropolis⁽²⁶⁾に基づいている。温度 T 、圧力一定のもとで $A_c B_{1-c}$ の組成の合金の構造緩和と局所的化学組成が求められる。本MCシミュレーションの1ステップは次の操作よりなる。これを1モンテカルロステップあるいは1MCステップと呼ぶ。

① ランダム変数を発生させて系から原子を1個ピックアップする。

② 別途発生させたランダム変数にしたがってその原子の位置を最大0.01 nm、3次元的にずらす(構造緩和)。

③ さらにその原子を化学ポテンシャル $\mu_A(\mu_B)$ のリザーバーの原子(同種あるいは異種)と交換する(組成変化)。

④ 系全体の大きさをランダム変数にしたがって変化させる(圧力一定)。

⑤ 上の操作でできた新しい原子配列の全ポテンシャルエネルギーをEAMポテンシャルから計算する。

⑥ この配列がエネルギー的に有利であればそれを新しい構造として採用し操作①にもどりステップを繰り返す。一方エネルギー的に不利と判断されればこの構造を棄却し元の構造にもどり再び操作①にもどりステップを繰り返す。この操

図1 モンテカルロシミュレーションの概要.

作は, 詳しくは, 次に定義する ΔP に基づいて行われる. すなわち,

$$\Delta P = \frac{P_{\text{new}}}{P_{\text{old}}} \quad (10)$$

$$P = \exp \left[- \left(\frac{E_{\text{tot}} - \mu_A N_A - \mu_B N_B}{k_B T} \right) \right]$$

$\Delta P > 1$ のとき新しい構造は採用され次のステップに進む. $\Delta P < 1$ のときは確率 ΔP にしたがって新しい構造の採否が決められる. これは詳細均衡の成立のために必要である.

①~⑥の操作を自由エネルギーが最小になる構造が得られるまで繰り返せばよい. これらの一連の操作の概略を図1に示す.

3. シミュレーション結果

(1) Pt-1 原子% Au 合金の平衡状態図⁽¹⁶⁾

Foiles と Daw は EAM で Ni-Al 合金の平衡状態図を計算し, 実験で得た平衡状態図によく対応した結果を得た⁽²⁷⁾.

図2に Pt-Au 合金の平衡状態図を示す⁽²⁸⁾. この系は大きな溶解度ギャップを持つ(図中の $\alpha_1 + \alpha_2$ の領域)ことが特徴である. Pt-Au 合金で原子数500個の単結晶(FCC 単結晶 $5 \times 5 \times 5$)で MC シミュレーションを行った. なお端の効果を取り除くため3次元の周期境界条件を課した. 図3は $T=850, 1550, 1900$ K で, Au と Pt の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu = \mu_{\text{Au}} - \mu_{\text{Pt}}$ を変化させて合金組成を計算しプロットしたものである. 純 Pt と純 Au の間の領域に平坦な領域が存在する. 特に, 850 K で曲線の傾きがほとんどゼロになっており溶解度ギャップに対応している. すなわち図2の平衡状態図に矛盾しない結果が得られ, この場合も, Ni-Al 系同様, EAM ポテンシャルの信頼性が示された.

(2) Pt-1 原子% Au 合金の粒界構造⁽¹⁶⁾

ここでは MC による粒界構造計算(原子数4880個)につい

図2 Pt-Au の平衡状態図⁽²⁸⁾.

図3 Pt-Au 合金での $\Delta\mu = \mu_{\text{Au}} - \mu_{\text{Pt}}$ と Au 濃度の関係 (MC シミュレーション).

て述べる. 図4は Pt-1 原子% Au 合金の $\Sigma 61[001]$ ねじれ粒界(ねじれ角 10.4°)の界面をはさむ2枚の(002)面(●と○で区別)の, 界面に垂直な方向からの投影である. すなわち界面はこの二面の中間にあることになる. 図4(a)は構造緩和前の構造で, 図4(b), (c), (d)はそれぞれ 850 K での $10^6, 3 \times 10^6, 10^7$ MC ステップ後のスナップショットである. これには構造緩和の他に熱振動の効果が入っているためそのための乱れが見れる. 界面は完全結晶の領域とそれを区切る格子整合のよくない領域に分けられる. 図の(a)から(d)に至る間にステップ数とともに整合性の悪い領域が, 直交した粒界転位のネットワークへと変化して行く様子がわかる. また

図4 Pt-1 原子%Au 合金の $\Sigma 61[001]$ 粒界の MC シミュレーション結果. 粒界面をはさむ 2 枚の (002) 面上の原子配列を示す (上の面上の原子: ●, 下の面上の原子: ○). (a) 格子緩和前, (b) 10^6 MC ステップ後, (c) 3×10^6 MC ステップ後, (d) 10^7 MC ステップ後.

(c), (d) で構造がほとんど変化していないことは, 3×10^6 ステップではほぼ熱平衡状態が得られることを示している. なおステップは実際の時間とはなんら対応しないことを付け加えておく. 転位ネットワークは間隔が約 1.5 nm, 転位の Burgers ベクトルは $(a/2)\langle 011 \rangle$ である (a は格子定数). Bollmann の O-格子理論⁽²⁹⁾によれば, ねじれ角 θ の $[001]$ ねじれ粒界は Burgers ベクトル ($\mathbf{b}$) が $(a/2)\langle 011 \rangle$ の直交する 1 次転位網で記述される. 転位網の間隔 d は θ の関数として以下の式で与えられる.

$$d = \frac{|\mathbf{b}|}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \frac{\frac{a}{2}}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (11)$$

この式から $\Sigma 61$ 粒界の場合の転位網間隔として 1.58 nm が得られるが, これはシミュレーションの結果の 1.5 nm に極めて近い.

(3) Pt-1 原子%Au 合金の粒界偏析⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

粒界についての計算ではその構造と並んで, 一般にバルクの組成とは異なるはずの粒界近傍での局所的な化学組成も興味の対象となっている (粒界偏析現象).

Pt-1 原子%Au 合金の FCC 結晶の $[001]$ ねじれ粒界を含む双結晶をモデル粒界として偏析の計算を行った. 粒界構造の影響を調べるためにねじれ角 θ を $0^\circ \sim 45^\circ$ の間で変化させた. θ の値は 5.0 と $10.4, 16.3, 22.6, 28.1, 33.9, 41.1, 43.6^\circ$ とした. これらは $\Sigma 265, 61, 25, 13, 17, 289, 5, 73, 29$ の対応 (CSL) 粒界に対応する. 対応粒界を選んだのは 3 次元の周期境界条件を採用するためである. 双結晶の大きさは粒界面に平行な (002) 原子面が 20 枚である. θ のそれぞれの値に対して原子数が約 5000 個になるように 1 原子面当たりの対応格子の数を決めた.

上記の一連のねじれ粒界について, 850 K で MC シミュレーションを行った. 図 5 は 1 枚毎の界面に平行な (002) 面上での Au 濃度の, 粒界面に垂直な軸に沿った分布である. 粒界の位置は矢印で示している. 粒界が 2 個所にあるのは周期境界条件のためである. この図から明らかなことは, 計算したすべての粒界で Au が粒界面をはさむ両側の 2 枚の (002) 面に濃化していることである. 特にねじれ角の大きい大角粒界についてこの傾向は顕著で, 界面から 2 枚以上離れた面で Au 濃度はバルクの濃度まで急激に落ちている. このように粒界偏析が界面近傍の原子オーダーの距離の範囲内に限られていることはアトムプローブなどの実験によっても

図5 Pt-1 原子%Au 合金での粒界面に垂直な軸に沿った原子面毎の Au の分布(MC シミュレーション, $T=850$ K).

確認されている⁽³⁰⁾.

ここで界面をはさむ両側の 2 枚の原子面上の固溶原子の濃度とバルクのそれとの比を偏析度 S と定義する. この定義は偏析がおもに界面に接する二面で起こっていることから, 各粒界の偏析の程度を記述するのに適当と考えられる.

図 6 は 6 種類の粒界についてのアレニウスプロットである. 各粒界について 850~1900 K の温度範囲で次の方程式が成り立っている.

$$\ln S = D + \frac{Q}{k_B T} \quad (12)$$

ここで D は定数で Q は見かけの活性化エネルギーである. これは Langmuir-McLean の粒界偏析の温度依存性を表す古典的な関係式である⁽³¹⁾. この関係が成り立つことは, また

図6 Pt-1 原子%Au 合金の各 θ に対するアレニウスプロット(MC シミュレーション).

850~1900 K の温度範囲で粒界はその構造が変化せず融点 ($T_m=2042$ K)直下まで存在し, 融点で突然消滅することを示している.

構造の影響を図 7 に示す. 温度を固定した場合, 各温度で S は $\theta < 30^\circ$ の範囲でねじれ角 θ とともに単調に増加する. $\theta > 30^\circ$ では S は飽和し, ほぼ一定値を取る. Σ 値依存性は見られず. 整合性のよい粒界として知られる $\Sigma 5$ 粒界に特異なことは見られなかった. この結果は粒界偏析に関しての従来からの考え, すなわち整合性のよい粒界では一般粒界に比較して偏析が起こりにくいという考えとは一致しない.

図 8 は $\theta=5.0^\circ$ のねじれ粒界での Au の分布の 3 次元表示である. ピークの高さは, 粒界をはさむ 2 枚の (002) 面上の着目した位置での単位面積当たりの Au の濃度である(単位: Au atoms $\cdot$ nm $^{-2}$). Au の分布に山と谷がある. 山はバースベクトル $\mathbf{b}=(a/2)\langle 110 \rangle$ を持つ直行する 2 本の 1 次粒界転位網の芯の部分に対応し, 一方, 谷はそのミスフィット

図7 Pt-1 原子%Au 合金の各温度での偏析度 S と $\sin(\theta/2)$ の関係(MC シミュレーション).

図8 Pt-1 原子%Au 合金の $\Sigma 265$ ($\theta=5.0^\circ$) 粒界の界面上の Au 原子の分布(MC シミュレーション).

の間の整合性のよい領域に対応している。これは、粒界偏析が粒界面で一様に生じるのではないことを示唆する結果である。

(4) Pt-3 原子%Ni 合金の混合粒界での偏析⁽¹⁵⁾

Pt-3 原子%Ni 合金の界面方位が結晶粒 1 に対して $(202)_1$ 、結晶粒 2 に対しては $(10, -6, 8)_2$ の $\Sigma 5$ 混合粒界の偏析シミュレーションを行った。図 9 に粒界面に平行な面に沿っての Ni 原子の分布を示す。粒界付近で Ni 原子の偏析が起こっている。ピークの所の濃度はバルクの濃度に対し約 50 倍になっている。また非対称の粒界構造のため Ni 原子の分布も非対称になっている。さらに界面付近の原子分布を詳細に見ると結晶粒 2 の側の濃度が振動していることがわかる。濃度の振動は表面偏析ではすでに報告されている⁽³²⁾。

(5) 各種二元希薄 FCC 合金での偏析⁽³³⁾

合金の構成元素の種類によって偏析挙動が異なることが予想される。またどのような合金組成のとき偏析が起こり易いがあるいは起こりにくいかなんというようなことも興味ある問題である。

Pt-1 原子%Au, Pt-1 原子%Ni, Ni-1 原子%Pt, Ni-1 原子%Cu, Cu-1 原子%Ni 合金について 1000 K で MC シミュレーションを行った。モデル双結晶は 4900 個の原子からなり、界面に平行な 20 枚の (002) 原子面を含む。界面は 7×7 個の $\Sigma 5$ 対応粒界の単位胞からなる。すでに述べた計算と同様に周期境界条件を用いた。

図 10 にシミュレーションの結果を示す。図は界面に平行な (002) 面を横軸にして縦軸に各 (002) 面上での溶質原子の濃度をプロットしたものである。各合金ともに界面をはさむ 2 枚の原子面でのみ偏析が起こっている。粒界に近接する原子面上での濃度が、Pt-1%Au 合金の場合は 2.9%, Ni-1%Pt では 8.7%, Pt-1%Ni では 2.6%, Ni-1%Cu 合金では 3.1% になっており粒界偏析が起こっている。一方、Cu-1%Ni 合金だけは溶質原子の欠乏が生じており、界面で 0.58% になっている。このように合金元素の種類と組み合わせによって偏析挙動が大きく異なる。

図 9 Pt-3 原子%Ni 合金の MC シミュレーション結果。 $\Sigma 5$ 混合粒界近傍での Ni 原子の分布を示す。

図 10 各種二元合金の粒界に平行な (002) 原子面上での溶質原子濃度 (●: MC シミュレーション結果, 実線: 熱力学モデルによる結果)。

シミュレーションの欠点はその結果から偏析特性に影響を与える個々の因子を分離して抽出することが難しいことである。そこで $\Sigma 5[001]$ ねじれ粒界の偏析モデルを提案した。

$$\frac{c_1}{1-c_1} = \frac{c_B}{1-c_B} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \{ (\tau - V)(Z-4) + V((Z+8)c_1 + 8c_2 - 20c_B) + \Delta H_{se} \} \right]$$

$$\frac{c_p}{1-c_p} = \frac{c_B}{1-c_B} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \{ V(8c_p + 8c_{p+1} + 4c_{p-1} - 20c_B) \} \right] \quad (p \geq 2) \quad (13)$$

ここで

$$\tau = \frac{1}{2} (\epsilon^{AA} - \epsilon^{BB}), \quad V = \frac{1}{2} (\epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB})$$

ΔH_{se} はMcLeanによる溶媒と溶質原子のサイズミスマッチによるエンタルピー項⁽³¹⁾, ϵ^{ij} は原子*i*と*j*の間の対ポテンシャルである。これらの数値は平衡状態図などの実験値より求めた。 c_p は粒界より数えて*p*番目の(002)面上の溶質原子濃度である。式(13)による計算結果を図10に実線で示す。MCシミュレーションの結果と定性的に一致している。合金効果やサイズ効果を取り入れた熱力学モデルの結果とよく一致したことはEAMポテンシャルが信頼できるものであることを示しているものと考えられる。

4. 結 言

EAMの概要とその結晶粒界への適用例について述べた。EAMは分子動力学法やモンテカルロ法などのシミュレーションで用いるポテンシャルを弾性定数、凝集エネルギーなどの実験値から求める方法である。本方法は比較的簡便な方法であるが、得られる結果は実験とよく一致している。プログラミングも容易で、ポテンシャル形もFCC, BCC, HCPの各種金属, Si, Geなどのものが報告されている。実験が困難な場合など材料科学の分野で本方法が有効な問題は数多いと思われる。

文 献

- (1) 田中 實, 山本良一編: 計算物理学と計算化学, 海文堂, (1988).
- (2) 寺倉清之, 浜田典昭: 固体物理, **19**(1984), 448; **20**(1985), 700.
- (3) 香山正憲, 山本良一: 日本金属学会会報, **31**(1992), 86.
- (4) 神藤欣一: 日本金属学会会報, **31**(1992), 159.
- (5) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2741.
- (6) M. P. Allen and D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- (7) M. J. Weins, H. Gleiter and B. Chalmers: J. Appl. Phys., **42**(1971), 2639.

- (8) W. Hahn and H. Gleiter: Acta Metall., **29**(1981), 601.
- (9) P. D. Bristowe and A. Brokman: Scripta Metall., **14**(1980), 1129.
- (10) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 1285.
- (11) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev., **B29**(1984), 6443.
- (12) M. S. Daw: Phys. Rev., **B39**(1989), 7441.
- (13) M. I. Baskes, J. S. Nelson and A. F. Wright: Phys. Rev., **B40**(1989), 6085.
- (14) S. M. Foiles: Phys. Rev., **B40**(1989), 11502.
- (15) S. -M. Kuo, A. Seki, Y. Oh and D. N. Seidman: Phys. Rev. Lett., **65**(1990), 199.
- (16) A. Seki, D. N. Seidman, Y. Oh and S. M. Foiles: Acta Metall. Mater., **39**(1991), 3167.
- (17) A. Seki, D. N. Seidman, Y. Oh and S. M. Foiles: Acta Metall. Mater., **39**(1991), 3179.
- (18) S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw: Phys. Rev., **B33**(1986), 7983.
- (19) M. S. Daw and S. M. Foiles: Phys. Rev. Lett., **59**(1987), 2756.
- (20) S. M. Foiles: Phys. Rev., **B32**(1985), 7685.
- (21) P. Bacher, P. Wynblatt and S. M. Foiles: Acta Metall. Mater., **39**(1991), 2681.
- (22) J. K. Nørskov and N. D. Lang: Phys. Rev., **B21**(1980), 2131.
- (23) M. J. Stott and E. Zaremba: Phys. Rev., **B22**(1980), 1564.
- (24) M. W. Finnis and J. E. Sinclair: Philo. Mag., **A50**(1984), 45.
- (25) D. J. Oh and R. A. Johnson: J. Mater. Res., **3**(1988), 471.
- (26) N. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller: J. Chem. Phys., **21**(1953), 1087.
- (27) S. M. Foiles and M. S. Daw: J. Mater. Res., **2**(1987), 5.
- (28) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 226.
- (29) W. Bollmann: *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, (1970).
- (30) D. N. Seidman: Mat. Sci. Engng., **A137**(1991), 57.
- (31) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, London (1957).
- (32) T. T. Tsong, D. M. Ren and M. Ahmad: Phys. Rev., **B38**(1988), 7428.
- (33) 関 彰: 日本金属学会誌, **56**(1992), 991.

略 語

EAM : embedded atom method, 挿入原子法.
MC : Monte Carlo, モンテカルロ法.