原子対相互作用モデルに基づく 2元合金の規則格子の解析

金 森 順 次 郎*

1. はじめに

合金の規則格子の形成を、原子対間の相互作用を仮定して論じようとするアプローチは古くからとられている。簡単な規則格子、たとえばFeAlのように体心立方格子の体心位置にAl、隅の位置にFeがあるような構造では、Fe原子とAl原子が最隣接位置にくる方が、同種原子が隣り合うよりもエネルギーが低いと考えるとその形成を理解することができる。しかし、もっと複雑な構造たとえば後に述べるMn₂Au₅型の構造を、原子対間の相互作用から理解することは容易でない。複雑な規則格子が形成されるためには、最隣接の原子対間の相互作用だけではなく、もっと遠く離れた原子対間の相互作用を考えなければならないであろう。この小論は、たとえば4番目の距離にある原子対間のエネルギーまで考慮したとき、最隣接の原子対から始まる4種類の相互作用がどのような条件を満たしたとき、どのような規則格子が形成されるかという問題を数学的に取扱うのを目的としている。原子対間の相互作用の物理的起源には立入らないことをあらかじめお断りしておくたい。

またこの議論では、原子の種類の違いを無視したときの原子配列は、1つの格子たとえば面心立方格子と与えられるものと仮定している。したがって面心立方格子に基礎をおいたCu₃Au, TiAl₃, Ni₄Mo, Mn₂Au₅, Pt₂Mo等のタイプの規則格子の相互関連を調べるのが目的であって、異なる基本格子をもつ相の出現条件を論じるものではない。さらに規則格子生成は、対称性の低下に伴う格子変形も重要な働きをする筈であるが、以下の議論では、原子対相互作用は一応濃度や規則格子生成によって変化しないものと仮定しておく。実際の規則格子の出現条件にはこれらの因子を考えることが必要であることはいうまでもないが、しかしいずれにせよ原子対相互作用が変化しないとすれば、何が期待されるかをまず明かにする必要がある。このような角度からの議論があまり

なされていないようであるので、規則格子生成の条件を理解するための第1歩として以下の考察を試みたことを強調しておきたい。結論の一例として、Pd-V系ではPd₃V(TiAl₃型)とPd₂V(Pt₂Mo型)が見出されているが、このときPd₅V₂(Mn₂Au₅型)がもし原子対相互作用が変化しなければ必ず存在する筈であるということが証明される。

問題を定式化するために、出発点となるモデルを定義しておく。AB2種の金属間の合金を考え、A金属の濃度を x 、B金属の濃度を $1-x$ とする。上にも断ったように、1つの格子たとえば面心立方格子上にA原子、B原子が分布するものとする。以下では2つの規則格子相が混合して存在する場合も含めてあらゆる原子配置を考える。いま1つの格子点について、その周囲の格子点を着目している格子点からの距離によって分類し、第1近接格子点、第2近接格子点、…第 k 近接格子点とグループ別にする。原子対相互作用は距離だけの関数であるとすると、第 k 近接格子点にある原子と着目している格子点にある原子は、原子の種類によって、 V_k^{AA}, V_k^{AB} あるいは V_k^{BB} の相互作用エネルギーをもつ。いま

$$V_k = V_k^{AA} + V_k^{BB} - 2V_k^{AB} \quad (1)$$

によって V_k を定義すると、ある原子配列の全エネルギー E は、よく知られているように、

$$E = \sum_k V_k p_k + (\text{濃度 } x \text{ だけの関数}) \quad (2)$$

とあらわすことができる。ここで p_k は第 k 近接格子点にあるAA原子対の総数である。もちろんAA原子対のかわりにBB原子対を考えてもよいが、以下の話ではAA原子対とし、A原子の濃度 x は $0 \leq x \leq 1/2$ の範囲に限る。 $x > 1/2$ は、A原子とB原子の役割を入れかえればよいので改めて論じる必要はない。式(2)の第2項は、 x の1次式であって相図に影響を与えないので省略する。

以下の話では V_k はある有限の値の k までは零でないが、それ以上遠い格子点間には相互作用はないものとする。このように有限の範囲だけの相互作用を考えると、全エネルギーの最低値 E_g は、 x の関数として、図1に示すような折れ線になることが期待される。折れ目の濃度

* 大阪大学教授；理学部

Analysis of Ordered Structures of Binary Alloys in the Pairwise Interaction Model; Junjiro Kanamori(Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka)

図1 基底状態のエネルギー E_g とA原子の濃度 x との関係。

$x = x_1, x_2, x_3, \dots$ で規則格子が出現し、その中間の濃度では隣接する2つの折れ目での規則格子の2相混合が最低エネルギーの状態になる。ただしこの話では2相が混在するときの境界エネルギーは無視している。 E_g と x がこのような関係になることは、第2節以下でいくつかの場合に数学的に厳密に証明されることであるが、簡単にその理由を説明しておく。

例として $V_k > 0 (k \leq n), V_k = 0 (k > n)$ の場合を考えよう。濃度 x が小さいときは、 $k \leq n$ のAA原子対を作らないようにA原子を配置して行けば、最低エネルギーの状態になることは明かである。しかし、 $k \leq n$ のAA原子対を作らないという条件は、 $x > x_1$ ではどうしても $V_k > 0$ の原子対を生ずるある限界濃度 x_1 までしか満すことはできない筈である。この値 x_1 が E_g 対 x の曲線の最初の折れ目に相当する。つぎに $x > x_1$ では最もエネルギーを低くするように $k \leq n$ の内の適当な近接格子点にA原子を配置して行くことで基底状態が決まる。しかしこれにも限界があり、ある濃度 $x = x_2$ 以上では、さらに V_k の大きいAA原子対を作らないとA原子を配置できないことになる。このようにして、 E_g 対 x の曲線は一般に折れ線となる。

問題はどのようにして、折れ目 $x_1, x_2, x_3, \dots$ と、対応する構造を求めるかということである。ここでこの問題に対する従来の研究を述べておきたい。直接に2元合金を対象として、面心立方格子と体心立方格子で $k=1, 2$ のみの相互作用を仮定して、規則格子を求める1つの方法を提案したのは、Allen と Cahn⁽¹⁾ である。彼らは計算機を用いて数学的に厳密に E_g 対 x の曲線を求める1つの方法を考えたが、面心立方格子で $V_1 > 2V_2 > 0$ の場合、 $1/4 < x < 1/2$ で基底状態を決定することができなかった。一方これよりも大分前に、筆者はイジング模型の磁化過程の問題で、すでに面心立方格子について、 V_1, V_2 の全域にわたって基底状態を決定していた⁽²⁾。イジングスピン系と2元合金系は数学的に全く同等で、磁場に平行なスピンはB原子、反平行なスピンはA原子に対応し、磁場が化学ポテンシャルに対応している。筆者は次節に説明する幾何学的不等式を用いる方法を、用い

たが、この方法は計算機を必要としないもので、解析的に V_1, V_2 のすべての値について E_g 対 x の曲線を厳密に決定することができる。Allen と Cahn⁽¹⁾ の論文を読んだことが動機となって、種々の規則格子の出現条件をこの方法で決定しようとする本研究を始めた次第である。

この問題については、たとえば規則格子の単位胞の大きさをある大きさに制限して、その範囲で可能な構造をすべて比較することで基底状態を求めるなどの近似的な方法があるが、面心立方格子などの場合筆者の方法で求めた規則格子の中には、かなり大きな単位胞のものが有り単位胞の大きさを制限することは危険である。筆者の方法は、その後鎔木によって非常に改良され、かなり複雑な場合でも取扱うことができるようになった⁽³⁾。鎔木と筆者は、金属表面の吸着原子の規則配列の問題にこの方法を適用して成果を収めている⁽⁴⁾。

後述するように、第4ないし第5近接格子点までの相互作用を考慮するときは、 V_k のすべての値について厳密に E_g 対 x の曲線と対応する規則格子を決定することは難しい。不等式の方法に若干推測を交えて解析を進めているのが現状である。以下で面心立方格子で V_1 が正で、 $|V_2|, |V_3|, |V_4|$ に比べて大きい場合について現在までに得られた結果を記したい。この場合を選んだ理由は、よく知られている規則格子は大体この場合に属するからである。なお体心立方格子、単純立方格子および面心立方でも V_1 が必ずしも大きくない場合も同様な議論ができるが紙面の都合で省略することを付記しておきたい。

2. 不等式と折れ目

面心立方格子の場合、式(2)で定義した p_1 と p_2 について、つぎの不等式が存在する。

$$2p_1 + p_2 \geq 0 \text{ for } x \leq 1/6, N(6x-1) \text{ for } 1/6 \leq x \leq 1/3 \\ N(12x-3) \text{ for } 1/3 \leq x \leq 1/2 \quad (3)$$

$$p_1 \geq 0 \text{ for } x \leq 1/4, N(4x-1) \text{ for } 1/4 \leq x \leq 1/2 \quad (4)$$

$$-p_1 + p_2 \geq -3Nx \quad (5)$$

$$-p_2 \geq 3Nx (N \text{ 格子点の総数}) \quad (6)$$

これらの不等式の導き方については文献(3)を参照されたく、一般的な定理によって直ちに書き下すことができることだけを述べておく。不等式(3),(4)の右辺は $x=1/6, 1/4, 1/3$ でその x 依存性が変化するのが特徴である。これらの不等式の特徴は、これらの x の値で等号を満足する規則配列が存在することであるが、不等式を導くさいには、規則配列を念頭におく必要は全く無い。むしろ等号を仮定して、それから決る p_1, p_2 等の値から等号を満足する配列を作って行く。これらの不等式と基底状態のエネルギー E_g との関係は、たとえば $V_1 > 2V_2 > 0$ の場合

図2 (a) $S(0,0,4,1;1/6)$ および他の構造記号の説明は本文参照, (b) Pt_2Mo 型とそれと同じ p_1, p_2, p_3, p_4 をもつもう 1 つの構造. ここで大きい円は $(0,0,1)$ 面の原子, 小さい円は $(0,0,\pm 1/2)$ 面の原子をあらわし, 黒丸は $[001]$ 方向のすべての原子が A 原子を意味する. 半分だけ斜線を施した円は, $[001]$ 方向で 1 つおきに A 原子が占めることを示し, 右半分斜線と左半分斜線では A 原子の占める位置が $[001]$ 方向で 1 格子間隔ずれていて同じ (001) 面にないことを示す. 白丸は B 原子の占める位置である. 線は単位胞を示す. 以下とくに断わらない限り同じ記号を用いる. なお $x=1/4$ と $1/2$ での構造は図 4 参照.

図3 V_1 - V_2 平面で規則構造の出現する領域. 本文で議論した領域は斜線の領域 II である. 他は I では Cu_3Au 型と $CuAu$ I 型, III は $S(0,0,4,1;1/6)$, $S(3/2,0,5,3/2;1/3)$, (構造は文献(2)を見られたい), および $CuPt$ 型, IV では $CuPt$ 型のみ, V では規則格子は出現しない.

$E = V_1 p_1 + V_2 p_2 = (V_1 - 2V_2)p_1 + V_2(2p_1 + p_2)$ (7)と書くと明かになる. 式(7)から $V_1 > 2V_2 > 0$ の場合, 不等式(3)と(4)から, E の最低値は, $x=1/6, 1/4, 1/3, 1/2$ で折れ目をもつ折れ線で与えられることがわかる. ここで後のために, 規則配列を示す記号を定義する. $S(n_1, n_2, \dots; x)$ は, A 原子 1 個当たりの平均の第 1 近接原子対の数 n_1 第 2 近接原子対の数 $n_2, \dots$ と A 原子の濃度 x で定義される構造を示す. たとえば $S(0, 2, 4, 2; 1/4)$ は Al_3Ti 型, $S(0, 3, 0, 6; 1/4)$ は Cu_3Au 型である. これらは実際には p_1, p_2 と x を指定すればユニークに決定される構造であるが, $S(1, 1, 6, 1; 1/3)$ は Pt_2Mo 型と もう 1 つの構造とが第 4 近接原子対までの範囲では一致している. これらを区別するのは第 5 近接原子対で Pt_2Mo 型は $S(1, 1, 6, 1, 2; 1/3)$ であり, もう 1 つの構造は $S(1, 1, 6, 1, 3; 1/3)$ である. このような例は他にもあるが, 簡単のため大抵の場合 1 つの構造のみを示してある. 図 2 に示した $S(0, 0, 4, 1; 1/6)$ と Pt_2Mo 型とが $V_1 > 2V_2 > 0$ の場合(図 3 参照), x が $1/6$ と $1/3$ で出現する規則配列である. 図 4 の左半分が同じ場合に x が $1/4$ と $1/2$ で出現する規則配列である.

上記の V_1, V_2 のみを考える例では, 式(3), (4)の右辺の x 依存性から E_g 対 x の曲線に折れ目が出現した. 不等式は全く格子の幾何学的条件で決まるものであるから, 規則構造の出現は相互作用の及ぶ範囲と格子の幾何学および相互作用定数の大小で決まるといってよい. 最後の相互作用の大小という条件は, たとえば上記の例で, もし $V_1 < 2V_2$ であれば, $x=1/4$ は $E_g - x$ の曲線の折れ目にならない(このとき不等式(4)は不要で, p_2 はいつでも零に保たれる)ことから明かであろう. 相互作用の範囲を広げると, $E_g - x$ の曲線の折れ目が現われる条件は複雑となり, 不等式の右辺の x 依存性の変化だけからは必ずしも決らない. 2 つの不等式が存在し, ある x を境いにして, 一方が他よりもよき条件を

$p_k (k=1, 2, \dots)$ に与える場合があると, そのような x が E_g-x 曲線の折れ目となる場合がある(後述の例を参照のこと). 次節で面心立方格子で, 第 4 近接原子対間の相互作用まで考えた場合を論じる. ここまで相互作用を広げる理由は, よく知られた Ni_4Mo 型⁽⁵⁾や Mn_2Au_5 型⁽⁶⁾が V_1, V_2 だけを考えた場合には出現しないからである. 実はこの場合は, Ni_4Mo 型 ($x=1/5$ に相当する)は, $S(0, 0, 4, 1; 1/6)$ と $S(0, 2, 4, 2; 1/4)$ (Al_3Ti 型)の 2 相混合の構造と V_1, V_2 だけを考える範囲では同じエネルギーをもっているために, $x=1/5$ が折れ目にならない. Mn_2Au_5 型も同様である. しかし V_4 まで考えるとこれらの構造が出現する. またここでは論じないが体心立方格子の場合, Si_2Mo 型 ($x=1/3$ に相当)の構造は V_1, V_2 のみを考えるときには基底状態にはならない. V_3 を考えに入れ, ある程度の大きさを与えてはじめて出現することが示される.

3. 面心立方格子, $V_1 \gg |V_2| + |V_3|$ の場合

第 1 近接原子対の V_1 は, 通常他の V_k に比べて大きく, しかも正であると考えられる. 面心立方格子の場合例外は CuPt 型の場合であるが, ここでは節の題目に示

図 4 $x=1/2$ と $1/4$ での規則格子, $V_1 \gg |V_2| + |V_3|$ を仮定している. $V_2 - 4V_3 + 4V_4$ の正負(図では $V_4 > 0$ を仮定, $V_4 < 0$ でもかまわない)によって, 2 つの場合に分れる.

した場合のみを考えよう. このとき, p_1 は常に最小値をとらせることが必要であるから, 不等式(4)の等号がいつでも成立すると考える. この等号の成立の条件は, 不等式を導くさいの議論から, $1/4 \leq x \leq 1/2$ では, 互いに

$$\text{fcc } V_1 \gg |V_2| + |V_3|, V_4 > 0 \quad x \geq 1/4$$

図 5 図に示した条件の場合の V_2-V_3 平面での相図. 表 1 に各領域で出現する構造を○で示した. 斜線を施した領域は複雑でここに示した規則格子以外に図 7, 図 8 に示す規則格子が出現する.

図 6 Pt_2Mo 型, Mn_2Au_5 型等の出現領域. $V_4 > 0$ が条件である. $-4V_4, 2V_4, 5V_4, 13V_4/2$ は図 5 の VI~X の領域の境界をあらわす.

$$\text{fcc } V_1 \gg |V_2| + |V_3| \quad x = 1/3$$

$$V_4 > 0$$

図 7 図に示す条件の下での $x=1/3$ での規則格子の出現領域, I では $S(1, 1, 6, 1; 1/3)$ (Pt_2Mo), II は $S(1, 3/2, 11/2, 1; 1/3)$, III では $S(1, 2, 4, 2; 1/3)$, IV では $S(1, 5/2, 2, 4; 1/3)$ で他の領域では $x=1/3$ で規則格子は出現しない. 図 9 に一部の構造の例を示した.

- I $S(8/5, 9/5, 32/5, 8/5; 5/12)$ fcc $V_1 \gg |V_2| + |V_3|, V_4 > 0$
 II $S(8/5, 2, 28/5, 2; 5/12)$
 III $S(5/3, 2, 16/3, 8/3; 3/7)$
 IV $S(9/5, 2, 6, 14/5; 5/11)$

図8 図7に示したもの以外に図5の斜線を施した領域に出現する規則格子の領域. 図9に一部の構造を説明してある.

図9 図5, 7, 8に出現する規則格子の構造の例. 紙面の都合上省いたものもある, なお $S(4/3, 4/3, 16/3, 10/3; 3/8)$ は図14に示してある.

第1近接点の関係にある4つの格子点を作る正4面体が必ず1コまたは2コのA原子を含み, A原子が0または3あるいは4コ含む正4面体が存在しないことである. このことは構造を考える上で大きい助けとなる. 解析の詳細を記すことはできないので以下結果の要点を述べることにする.

ϕ_1 について上記の条件を課すことは, 式(4)から $x=1/4$ と $1/2$ は必ず折れ目となることを意味する. $x=1/4$ と $1/2$ では, 厳密につぎのことが証明される. V_2, V_3, V_4 の符号にかかわらず $A \equiv V_2 - 4V_3 + 4V_4$ の符号によって, $x=1/4$ では $S(0, 2, 4, 2; 1/4)$ (Al_3Ti 型)か $S(0, 3, 0, 6; 1/4)$ (Cu_3Au 型)のいずれかが, また $x=1/2$ では $S(2, 2, 8, 2; 1/2)$ か $S(2, 3, 4, 6; 1/2)$ (CuAu I 型)のいずれかが出現する. 図4に示すように, さき書いた規則構造が $A > 0$ で, 後の方が $A < 0$ に対応している.

これで解析は $1/4 \leq x \leq 1/2$ と $x \leq 1/4$ の2つの場合に分けて進めることができる. 図5 10, 13 および表1~3に解析の結果を示したが, $x \approx 1/4, 1/2$ では事態は大変複雑で多くの規則構造が出現する. これらの大部分は不

図 10 図に示す条件の下での $x < 1/4$ の相図. 表 2 に出現する規則格子を示した. 斜線の領域は複雑で隣接領域の規則格子の他に, 表 2 の註にある規則格子が出現する.

等式によってその存在が厳密に証明されているものであるが, 残念ながら V_2 - V_3 平面のいくつかの領域では, 完全な証明が得られなかった. 解析の詳細は省いて, その一端とそれから得られる結論のみを以下に記す.

V_4 まで考えたときのような x の値で規則構造が実現するかという問題をまず論じる. 一般に V_2, V_3, V_4 の内負の値をとるものが多い程解析は比較的簡単でたとえば $V_4 > 0$ ならば $-4V_4 > V_2$, $V_4 < 0$ ならば $V_2 < 0$ の場合, 上述の $x = 1/4$ と $1/2$ の構造のみが出現する. 逆に最も複雑なのはすべての V が正の場合である. $x > 1/4$ の場合

$$ap_1 + 4p_2 + 2p_3 + p_4 \geq f(x, a) \quad (8)$$

の形の不等式が存在する. ここで a は 10 または 12 の値をとる. p_1 は式 (4) の等号を満たすと仮定すると, 式 (8) は p_2, p_3, p_4 についての不等式となる. a の値とそれに応じた $f(x, a)$ を調べて, p_2, p_3, p_4 の下限について最もきびしい制限を与えるようにすると, $x = 1/4, 2/7, 1/3, 2/5, 5/11, 1/2$ が折れ目を与えることがわかる. このとき, $5/11$ は $2/5$ と $1/2$ の間で場合によってより強い制限を与える不等式が別に存在するので, 出現しないこともある. $V_4 > V_3 > 0, V_2 > 0$ では, 図 9 に示した Mn_2Au_5 型 ($S(1/2, 3/2, 5, 1; 2/7)$), 図 2 (b) の Pt_2Mo 型 ($x = 1/3$), 図 9 の $S(3/2, 3/2, 6, 3/2; 2/5)$ が出現する. V_3 が大きくなるとこれに $x = 3/7, 5/11$ に新しい規則配列が加わる. さらに V_3 が大きくなって $V_2 - 4V_3 + 4V_4 < 0$ の領域に入ると, $CuAuI$ あるいは Cu_3Au に類似した構造 (4 つの単純立方格子のいずれか 2 つに A 原子が偏在する構

図 11 図 10 および表 2 に出現する規則格子の構造の例. 図 2 (a) も見られたい.

図 12 Ni_4Mo 型等の出現領域.

造) が $5/16, 3/8, 7/16$ に出現し, 上記の Mn_2Au_5, Pt_2Mo 等は存在しなくなる.

$x < 1/4$ では, V_2, V_3, V_4 が正で V_3 が比較的小さい

図 13 $V_4 < 0$ の場合の相図. 表 3 に各領域で出現する規則格子を示す.

表 1 $fcc, V_1 \gg |V_2| + |V_3|, V_4 > 0, x \geq 1/4$ での規則格子*

	I	II	III	IV	V
$S(0, 2, 4, 2; 1/4)$	○	○	○	○	○
$S(2, 2, 8, 2; 1/2)$	○	○	○	○	○
$S(1/2, 3/2, 5, 1; 2/7)$			○	○	○
$S(1, 1, 6, 1; 1/3)$			○	○	○
$S(4/3, 4/3, 16/3, 10/3; 3/8)$				○	○
$S(3/2, 3/2, 6, 3/2; 2/5)$				○	○
	VI	VII	VIII	IX	X
$S(0, 3, 0, 6; 1/4)$	○	○	○	○	○
$S(2, 3, 4, 6; 1/2)$	○	○	○	○	○
$S(4/5, 12/5, 8/5, 24/5; 5/16)$	○	○	○	○	○
$S(1, 5/2, 2, 4; 1/3)$	○	○	○	○	○
$S(4/3, 2, 8/3, 6; 3/8)$	○	○	○	○	○
$S(4/3, 7/3, 8/3, 13/3; 3/8)$	○	○	○	○	○
$S(3/2, 5/2, 3, 4; 2/5)$	○	○	○	○	○
$S(12/7, 18/7, 24/7, 36/7; 7/16)$	○	○	○	○	○

* この他に図 7, 図 8 に説明する規則格子が出現する.

ときは, Ni_4Mo 型 ($S(0, 1, 4, 0; 1/5)$) と $S(0, 0, 4, 1; 1/6)$ が広く存在する構造である. より x が小さくなると多くの構造が出現し, とくに $x=2/27$ ($S(0, 0, 0, 0; 2/27)$) は, 第 4 近接原子対までには AA 原子対が全くないようにして得られる最大の x の値に対応している. x が小さいときの解析は不等式で完全に証明するのは難しくかなり推測に頼っている. $V_4 < 0$ の場合は比較的簡単であるが, Ni_4Mo, Pt_2Mo, Mn_2Au_5 型は出現しない.

図 14 図 13 および表 3 での規則格子の構造の例.

表 2 $fcc, V_1 \gg |V_2| + |V_3|, V_4 > 0, x \leq 1/4$ での規則格子*

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
$S(0, 0, 0, 0; 2/27)$						○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
$S(0, 0, 0, 1; 1/12)$																		
$S(0, 1, 0, 0; 1/9)$						○	○						○	○	○	○		
$S(0, 0, 2, 0; 1/9)$																		
$S(0, 1, 0, 1; 1/8)$				○	○	○	○		○				○	○	○			
$S(0, 0, 3, 0; 1/8)$																		
$S(0, 0, 2, 1; 1/8)$																		
$S(0, 0, 0, 6; 1/8)$																		
$S(0, 0, 4, 1; 1/6)$			○		○		○	○	○	○			○	○	○	○	○	
$S(0, 2, 0, 2; 1/6)$																		
$S(0, 2, 0, 4; 3/16)$			○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○				
$S(0, 1, 4, 0; 1/5)$																		
$S(0, 2, 4, 2; 1/4)$	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○
$S(0, 3, 0, 6; 1/4)$																		

* ここに示したものの以外に $S(0, 1, 2, 1; 1/6)$, $S(0, 2, 1, 3; 1/5)$ が図 10 の斜線領域の一部に出現する.

表 3 $fcc, V_1 \gg |V_2| + |V_3|, V_4 < 0$ での規則格子

	I	II	III	III'	IV	V
$S(0, 0, 0, 6; 1/8)$			○	○	○	
$S(0, 0, 4, 1; 1/6)^*$		○	○	○		
$S(0, 2, 4, 2; 1/4)$	○	○	○	○		
$S(1, 1, 6, 3/2; 1/3)^{**}$		○	○	○		
$S(4/3, 4/3, 16/3, 10/3; 3/8)$		○	○	○		
$S(2, 2, 8, 2; 1/2)$	○	○	○	○		
$S(0, 3, 0, 6; 1/4)$					○	○
$S(4/3, 2, 8/3, 6; 3/8)$					○	
$S(2, 3, 4, 6; 1/2)$					○	○

* $S(0, 0, 4, 1; 1/6)$ は $3V_2 - 8V_3 + 10V_4 \geq 0$ の範囲で領域Ⅳの 1 部でも出現する。

** $S(1, 1, 6, 3/2; 1/3)$ は $5V_2 - 16V_3 + 18V_4 \geq 0$ の範囲で領域Ⅳの 1 部でも出現する。

4. む す び

簡単に 2, 3 の議論を述べて本論を終りたい。図 5 以下に示すように、 $V_4 > 0$ の場合、 $V_2 > 0, V_2 - 4V_3 + 4V_4 > 0$ の領域では、 $S(0, 0, 4, 1; 1/6)$, Ni_4Mo 型, Al_3Ti 型, Mn_2Au_5 型, Pt_2Mo 型, $S(2, 2, 8, 2; 1/2)$ がほぼ全域で出現する。これらの規則格子が最も多く見出されている系としては $Mn-Au$ (Au rich) 系があげられる。この系では $MnAu_4$ ⁽⁵⁾, Mn_2Au_5 ⁽⁶⁾ が上記の規則構造に適合している。また $MnAu_3$ ⁽⁷⁾ は、 Al_3Ti 型の面心立方格子の $[111]$ 方向の stacking が ABCABABC... と変調されたものであるとされている。この積層不整の原因はともかくとして、 Cu_3Au 型よりも Al_3Ti 型に近いことは上記の解析と矛盾しない。また $MnAu_2$ は体心立方格子での Si_2Mo 型であるが、これは Pt_2Mo 型に非常に近い構造である。残るものとしては、 $S(2, 2, 8, 2; 1/2)$ があるが、これは正方対称の構造(図 4 参照)で、 $MnAu$ の組成付近で見出されいる規則格子がこれと一致するかどうか興味がある。筆者の知識不足でこれ以上のことは分らないが、ご教示いただければ幸いである。

この他 $Pd-V, Ni-V$ 系⁽⁵⁾で Ni_4Mo 型と Pt_2Mo 型が見出されている。この場合上記の解析によれば、 Mn_2Au_5 型(図 9 参照)が存在する筈である。これらの例が、遷移元素系列の終りの Ni, Pd, Pt および Au と、同系列の真中当りの V, Cr, Mo, W などの 2 元系で見出されて

いるのは、相互作用に何らかの共通点があることを示唆している。

関連した話として、最近 Ni_4Mo についての X 線の散漫散乱の解析から、 Mo が $\{100\}$ 方向に並ぶ傾向があるとされている⁽⁸⁾ ことについて論じたい。もしこれが $V_2 < 0$ を示すものとする、 Ni_4Mo の出現条件が $V_4 > 0, V_2 > -2V_4$ であるから、 $|V_2|$ に比べて同程度あるいはそれ以上の V_4 が存在することになる。 V_4 は面対角線方向で 1 つおいて次の原子との間に働くから、これを作らないようにし、しかも $V_2 < 0$ で第 2 近接原子対を作るためには、どうしても 1 直線に $\{100\}$ 方向に並ぶ傾向が生れる筈である。このようなことについても、上記の解析は役立つ可能性がある。

体心立方、六方最密格子等についての考察は次の機会に譲って、ここではこのような研究は、新しい規則合金の発見にやささかでも役に立てばと思って始めたことを改めて強調しておきたい。現実の規則格子の完全な意味での生成条件には、ここで考えた原子対相互作用以外の多くの因子を考えなければならないことはいうまでもないことである。

最後に種々ご教示をいただいた藤田英一氏および安達健五氏に感謝いたします。

文 献

- (1) S.M.Allen and J.W.Cahn: Acta Met., **20**(1972), 423.
- (2) J.Kanamori: Prog.Theor.Phys., **35**(1966), 16.
- (3) M.Kaburagi and J.Kanamori: Prog. Theor: Phys., **54**(1975).
- (4) M.Kaburagi and J.Kanamori: Jap.J.Appl. Phys.Suppl.2, Part 2(1974), 145.
- (5) Mn_2Au_5 型以外のデータはすべて平林 真, 岩崎博: 「規則格子と規則 - 不規則変態」金属学新書, 金属学会編による。
- (6) Mn_2Au_5 型についての筆者の知識は, K.Inoue, Y.Nakamura, K.Yamamoto and S.Maruyama: J.Phys.Soc.Japan, **24**(1968), 646.
- (7) H.Sato, R.S.Toth and G.Honjo: J.Phys. Chem.Solids, **28**(1967), 137.
- (8) B.Chakravati, E.A.Starke Jr., C.J.Sparks and R.O.Williams: J.Phys.Chem.Solids, **35**(1974), 1317.