合金平衡状態図の第一原理計算

毛 利 哲 雄*

1. は じ め に

平衡状態図の理論計算に関する本格的な解説は、これまでも本誌上で2回程掲載されてきたが奇しくもその二つがこれまでの状態図研究の世界の二つの潮流を代表しているようである。その一つは1972年の長谷部、西沢の論文⁽¹⁾であり、他の一つは1983年の山内、菊池のもの⁽²⁾である。恐らく前者の論文がでた当時の金属学の一般常識にあっては、状態図は実験で作成するものであってコンピュータで“算出”するようなものではなかったに相違ない。しかし、Hillert, Kubaschewski, Kaufman といった碩学は早くから、熱力学原理にのっとって状態図を計算する手法の開発を強力に推進しており前著は具体的な数値計算法やプログラム例と共にわが国にこの分野の発展を紹介したものである。この論文で筆者の興味をひくのは著者らがその結論において「…計算のみによって状態図が構成されるようになるためにはまだまだ基礎的データが不足しており、これまでに行われてきたよりもさらに多くの実験研究が必要…」というふうに逆に実験の重要性を指摘している点である。つまり、あくまで実験値を併用してできるだけシンプルなモデルの下、多元系や半導体等広範囲の状態図計算に応用し得る手法の確立を目指していることがわかる。今や彼らはその名もCALPHAD (Computer calculation of Phase Diagram)と称する世界的な計算状態図研究者集団を組織しつつあるが今なお信頼し得る熱力学データベースの構築をおし進めていることにこの手法のPhilosophyが象徴されているよう。

さて、上述のような計算状態図の手法が主として熱化

学者、無機化学者そして冶金物理化学者たちによって形成されてきたのに対し、状態図は統計物理学の相転移の分野における研究対象として古くから多くの物理学者の関与を促してきた。そこでは未知の合金系や未知の濃度域温度域の状態図を導き出すこともさることながら、原子間相互作用力の性質(二体, 多体)やその及ぶ範囲が相境界線のトポロジーや変態次数あるいは種々出現する臨界点挙動に与える影響ということに興味を持たれてきた。そしてrenormalization group theory⁽³⁾やMonte Carlo法⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾等多くの手法が発展させられてきたが後著の対象であるクラスタ変分法⁽⁷⁾(cluster variation method以降CVM)は1973年のvan Baalの具体的な計算⁽⁸⁾以降、物理的厳密性と数値計算への適用性を兼ね備えた有力な手法として状態図計算に大きくクローズアップされ、Sanchez, de Fontaineらを中心としたグループによって鋭意発展させられてきた⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。いうまでもなく相変態に際し個々の原子は独立に振舞うのではなく相互に影響を及ぼしあっている。ある格子点にある原子が存在することと別の格子点にある原子が存在することとは独立な事象ではなく両者には相関が存在する。このような位置の相関が原子配列を表現するわけであるがCVMではでき得る限り広範な相関をexplicitに自由エネルギーに取り入れていこうとするものである。従って、配列のエントロピー項が従来汎用されてきたBragg-Williams近似⁽¹⁴⁾に比較して大いに厳密正確となり、厳密な表式を用いることで、多数の粒子がおりなす複雑な異相平衡の背後にあって何が本質的な役割を演じるのかその物理的起源を明らかにしようとしてきたわけである。

さて、このような状態図研究の外にあって固体物性論、電子論の分野では1970年代、凝集エネルギー、安定結晶構造、弾性定数といった基礎物性値を構成元素の原子番号のみから求める非経験的計算が発展しつつあり、さらにCoherent Potential近似法⁽¹⁵⁾の開発によってバンド計算は従来の周期的な系からランダム系へと拡張されていた。こうした電子論の充実は合金系の内部エネルギーを任意の原子配列について厳密に導出すること

* 北海道大学助教授；工学部金属工学科
First-Principles Calculation of a Phase Diagram;
Tetsuo Mohri (Faculty of Eng., Hokkaido Univ., Sapporo)

Keywords: phase diagram, first-principles calculation, cluster variation method, cluster expansion method, noble-metal alloys, band calculation

1988年12月21日受理

を可能ならしめ、バンド計算から原子間相互作用力を抽出する数々の手法が提唱されてきた。こうして、一方における CVM を中心とした統計力学サイドでの状態図計算の充実と、他方における電子論の高精度化という状況の下で、両者のドッキングによる相の自由エネルギーひいては平衡状態図の第一原理計算実行の気運の高まりはごく自然な流れとして生じてきたといえよう。これは 1980 年代中頃からこの数年にかけてのことである。従って、この分野では多くの計算が熱力学屋、統計力学屋と電子論屋の共同研究によってなされている。まだ第一原理計算は揺籃期にあり状態図研究の主潮をしめるには至っていないがここでは主として我々がこれまで行ってきた貴金属 2 元系合金の第一原理計算⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾に焦点を絞って解説を試みることにする。CVM そのものについては既に山内、菊池の論文に詳述されているので本稿では必要最小限の記述のみにとどめる。また、CVM は Diffuse Intensity⁽²¹⁾, Short Range Order Hardening⁽²²⁾, Inverse CVM 等種々の分野に応用されているが、これらの紹介は別の機会に譲ることにしここでは状態図の計算のみに限定する。以下問題点をより明らかにする為、第一原理計算の詳細に入るまでに prototype model, pheomenological model を概観することから始めたい。

2. Prototype 状態図

系の熱力学関数として Helmholtz の自由エネルギー F をとるとそれは内部エネルギー E とエントロピー S の和として書き表せる。さらに合金系の内部エネルギーを対相互作用エネルギーの和として記述するなら

$$E = \sum v_i^{(2)} \xi_i^{(2)} \quad (1)$$

ここで $v_i^{(2)}$ は i -th nearest neighbor の対相互作用エネルギー (effective pair interaction) で superfix の (2) は対であることを明示する。また $\xi_i^{(2)}$ は i -th nearest neighbor の対相関関数であり原子対の存在確率を示すものである。つまり短範囲規則度である。CVM をもとにしたこれまでの取扱いでは原子間相互作用エネルギーを外部パラメータとして与え、エントロピー項において広範な原子間相関を導入することに重点があった。このようなエネルギー項をパラメータ化した初期の計算を、最終目標のより現実的なエネルギー表式を用いる第一原理計算に対するヒナ型という意味で prototype の名を称する。

Prototype model の状態図計算は、ある与えられた $\{v_i^{(2)}\}$ の下、各濃度で最も安定な原子配列を求めるところからスタートする。これを ground state analysis と称する。つまり内部エネルギー項のみで最も安定な原子配列を求めるわけである。勿論これはどのような大きさのまたどのような種類の相互作用力を導入するかに大きく依存する。例えば遠隔対の相互作用力を考慮に入れば長周期的な構造が出現するはずであるし多体力を導入

すれば unit cell の原子配列は複雑になるはずである。我々がこれまで考慮したのは第二近接対までの相互作用エネルギーであるが、fcc-base では $v_2^{(2)}/v_1^{(2)}$ ($v_1^{(2)}$ は常に正) の比と濃度に応じて 9 種類の規則相が安定化されることが示される⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾。そして次のステップではこれら ground state で安定化された規則相と不規則相について、有限温度での自由エネルギーを計算することになる。ここで大切なことはエントロピー項においてできるだけ広範な相関、少なくとも相互作用エネルギーで考慮した対を含むような相関を導入する必要があるということである。相互作用より大きい相関とは相互作用力を第二近接対まで考慮している本研究ではエントロピー項

$$S = S(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{\max}) \quad (2)$$

において

$$\xi_{\max} \in \xi_2^{(2)} \quad (3)$$

を要請しているということである。つまりエントロピー項ではエネルギー項よりも大きな相関を導入することが望ましい。しかしどの程度のクラスターをとってどの程度まで相関を考慮すれば充分かという CVM の収束性についての解析的な criterion というものは筆者の知る限り存在しない。勿論大きなクラスターを導入することにことはないがこれは同時に変分変数の増大化を招来する為実際の取り扱いが著しく困難になる。fcc では最近接対相互作用力を導入したなら Tetrahedron 近似を、第二近接対相互作用力まで導入するなら Tetrahedron-Octahedron 近似をとというのが一応の目安ではある。

系の平衡条件はいうまでもなく

$$\frac{\partial F}{\partial \xi_i} = 0 \quad (4)$$

である。これを独立な相関関数 $\{\xi_i\}$ につき連立して解くことにより平衡状態での自由エネルギーと相関関数が求まり、各相の自由エネルギーを比較すれば異相平衡すなわち状態図が算出できる。これまでに我々は計 7 種類の相互作用エネルギー比 $v_2^{(2)}/v_1^{(2)}$ に対して計算を行った。図 1⁽¹²⁾⁽¹³⁾ にその一例を示す。これは第二近接相互作用力が 0 の場合の $L1_0$ - $L1_2$ -disorder 状態図であり、点線が Monte Carlo Simulation の結果、破線が Tetrahedron 近似 (以下 T) そして実線がそれより一つ大きな Tetrahedron-Octahedron 近似 (以下 T-O) である。Monte Carlo Simulation は本質的にコンピューター実験でありモデルの枠組に拘束されない最も客観的な結果を与えることが予想され真の状態図の目安になる。そこで T と T-O の結果を比べれば明らかに T-O の方が真の状態図に近く特に stoichiometry で顕著である。原子間相互作用力が同じであっても大きなクラスターをとり広範な相関を導入した方が状態図が正確になることがわかう。注意すべきは、この種の計算では原子間相互作用力を遠隔対まで取り入れる程状態図が正確になると

図1 $L1_0(AB)-L1_2(A_3B)$ -disorder 平衡状態図. T は Tetrahedron (四面体) 近似, T-O は Tetrahedron-Octahedron (四面体-八面体) 近似であり MC は Monte Carlo Simulation を表す. 縦軸の温度は最近接対相互作用力で規格化してあり横軸の濃度は50%までをプロットしてある⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

考えるのは必ずしも正しくはないということである. どの遠隔対相互作用力まで導入したかは, ground state analysis を通じて, 考慮すべき規則相を規定するだけである. 計算の正しさは自由エネルギー式が self-consistent であるか否か, すなわち相互作用力で考慮した対を含み得るように配列エントロピーのクラスターが設定されているかどうかにあると言った方がよからう.

prototype model ではできるだけシンプルな描像を用いて, 原子間相互作用力が相境界線の topology や変態次数, 規則相の安定領域に及ぼす影響を探ることを目的としてきた. そして, 原子間相互作用力 $\{v_i\}$ を濃度や原子配列(短範囲規則度)に依存しない一定値と仮定し外部 parameter として与えてきた. これは結局構成元素を区別しないことと等価であり濃度50%を軸にして左右完全に対称な状態図を生むことになる. さらに温度軸を絶対値として与えることができず図1で示すように最近接対相互作用エネルギー $v_1^{(2)}$ で normalize された軸を用いなければならない. これらはきわめて非現実的である. 従って, より現実的な状態図を描いていくためにエネルギー項を改良し原子配列や濃度に依存した原子間相互作用力を導入するということに prototype model 以後の方向性があった. 第一原理計算では原子間相互作用力をバンド計算で求めるという方法をとるが, それに先だって, 実験データを併用することで相互作用エネルギーに濃度依存性を導入する phenomenological な手法が発展させられた. まずこの方法について概観を加えたい.

3. Phenomenological Calculation

Phenomenological な計算とは合金の原子間相互作用力に既知の potential 型を仮定しその係数項や指数項を実験値から fix しようというものである. ここではその代表例として Lennard-Jones type Potential を用いる計算を紹介する. 一般に, r 離れた i 原子と j 原子の間に働く Lennard-Jones Potential は

$$e_{ij}(r) = e_{ij}^0 \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^m - \left(\frac{m}{n} \right) \left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^n \right] \quad (5)$$

のように与えられる. つまり式(5)の意味するところは, 原子間の相互作用力は右辺第1項の斥力項と第2項の引力項の和として与えられ, $m > n$ であるから, 斥力は r が小さいときすなわち原子核が接近したときに, また引力は原子が離れたときに支配的となるということである. Lennard-Jones Potential を定める為には, 2元合金の場合 $e_{AA}^0, e_{BB}^0, e_{AB}^0, r_{AA}^0, r_{BB}^0, r_{AB}^0$ というふうに6個 parameter を決定する必要があるがこれらは低温における(理論的には絶対零度)純金属 A, B の凝集エネルギーと格子定数, 一つの規則相の生成エネルギーと格子定数から決定することが可能である. こうして格子定数の濃度依存性を通じて相互作用力に間接的に濃度依存性を導入することができる.

$$e_{ij}(r) = e_{ij}(r(c)) = \hat{e}_{ij}(c) \quad (6)$$

エントロピー項は tetrahedron 近似を用いるが, 注意すべきは熱力学関数(prototype model と区別する意味で g を用いる)は上式を通じて格子定数もしくは体積(V)の関数にもなっている. 従って, 系の平衡条件を求めるためには熱力学関数を $\{\xi_i\}$ のみならず V に関しても最小化をはかる必要がある.

$$\frac{\partial g}{\partial \{\xi_i\}} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial g}{\partial V} = -P \quad (8)$$

こうして系の平衡状態における短範囲規則度(相関関数)に加え平衡体積が求まることになる. 図2は最初はこの手法を用いて Ni-Al 系の γ/γ' 相境界線の計算を行った Sanchez らの結果⁽²⁷⁾であるがきわめて実験状態図の再現性はよい. これ以外にも Cu-Au, Au-Pd の状態図や熱力学量⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾あるいは第3元素の γ/γ' 相境界線に与える影響を調べた計算⁽³¹⁾があるがいずれも実験値をよく再現もしくは予想し得る. ただし, ここでは prototype model から一歩進み原子間相互作用 potential に濃度依存性を導入する為にはいかなる計算過程が要求されるかを探ってみたにすぎず, 本計算の成功は現実の合金系の原子間相互作用力が Lennard-Jones Potential で表現し得ることを意味するものではない.

図2 Ni-Al の γ/γ' 相境界線⁽²⁷⁾. 実線は Lennard-Jones potential と CVM の Tetrahedron 近似から求めた計算結果であり破線は実験.

4. 第一原理計算

phenomenological な計算は実験結果をかなりの程度再現するものの上述したように合金の原子間相互作用力が Lennard-Jones Potential で表現できるという保証は何処にもない. 第一原理計算はこれをより厳密なバンド計算で置き換え, 凝集機構の電子論的起源にまで言及していこうとするものである. ところで, 10年程前迄は純金属の結晶構造を電子論で予想することには甚だ困難が伴った. 合金挙動を決める混合のエネルギーは結晶構造を決める凝集エネルギーよりも 1-2 オーダー低く状態図のトポロジーに深く関わる規則相の生成エネルギーはさらに 1-2 オーダー低いところに位する. 合金の内部エネルギーを求める為にはきわめて精緻な計算が要求されることが容易にわらう. このような計算が可能になったのは固体物理学における基礎理論の発展はいうまでもなく, 理論の要請する基礎方程式群を高精度高速度に収束ならしめる種々の数値算法の進展と昨今のスーパーコンピュータの発展に負うところが大きい.

バンド計算が与えるのは系の全エネルギーであり原子間相互作用力ではない. 従って, 全エネルギーから相互作用力を抽出し自由エネルギー計算と連結する為のインターフェイスが必要となる. 現在この一連の手法として対照的な二つの方法が用いられている. 一つは, 完全ランダムな固溶体のエネルギーを算出して対相関関数に関して摂動展開を加える Generalized Perturbation Method⁽³²⁾ といわれるものであり, 他の一つは完全規則相や純金属の全エネルギーから出発して多体相関関数に関して展開を行う Cluster Expansion Method⁽³³⁾ である. 前者は遷移金属 2 元系合金に対して Sigli らが初めて第一原理計算を実行した⁽³⁴⁾ ときに用いた手法である

が, 筆者の知る限り体積依存を explicit に導入することはできず構成元素のサイズが似た系にしか適用できない. ここでは, 筆者らが用いている後者の Cluster Expansion Method について少し詳しく言及する. が, 全エネルギーを求める為のバンド計算についてはここでは立ち入らない.

一般に原子間相互作用力に伴う系の内部エネルギー (全エネルギー) は

$$E^{(n)}(a) = \sum v_i(a) \xi_i^{(n)} \quad (9)$$

のように与えることができる. ここで (n) はある特別な原子配列 (相) を表し i は point, pair, triangle, tetrahedron... 等結晶格子を構成する種々の原子クラスターを示している. v_i はそのクラスターの有する effective interaction energy, そして $\xi_i^{(n)}$ は (n) という原子配列に対する i -クラスターの相関関数でありクラスター上の原子配列の情報, より具体的には配列の確率を与えるものである. また a は格子定数である. 上式の意味するのは系の内部エネルギーは各クラスターからの寄与の和で与えられるというものであり前式 (1) と等価であるが, ここでは原子間相互作用力を二体には限定せずまた格子定数依存もとり入れた. ところで, 相関関数は変分変数であり, いままでみてきたように (式 (4)) 自由エネルギーを極小化することによって optimize されるいわば未知数である. しかし, 完全規則相や純金属では原子配列は一義的に決まっており相関関数 $\{\xi_i^{(n)}\}$ も前もって計算しておくことが可能である. その一例を表 1 に示した. 従って, m 個の $\{v_i\}$ が必要ならバンド計算によって m 個の純金属と完全規則相のエネルギー $E^{(n)}$ ($n=A, A_3B, AB$, etc, etc) を求めれば matrix inversion によってこれらを抽出することができるわけである.

$$v_i(a) = \sum \{\xi_i^{(n)}\}^{-1} E^{(n)} \quad (10)$$

ここで注意すべきことは仮定した完全規則相は必ずしもその系において安定に存在するものである必要はない. いかなる原子配列であれその構造をとったときの全エネルギーには原子間相互作用力の情報が含まれてくる. 我々は通常 $L1_0$ (AB), $L1_2$ (A_3B, AB_3) そして fcc (A, B) の 5 種類の相についてバンド計算を実行し計 5 個の effec-

表 1 いろいろな相に対する i 体の相関関数 ξ_i の計算値.

$n \backslash i$	ξ_0	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4
A (fcc)	1	1	1	1	1
A_3B ($L1_2$)	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1
AB ($L1_0$)	1	0	$-\frac{1}{3}$	0	1
AB ($L1_1$)	1	0	0	0	-1
AB_3 ($L1_2$)	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1
B (fcc)	1	-1	1	-1	1

tive interaction energy を求めている。Cu-Au 系に対する一例を図 3 に示した⁽¹⁶⁾。図 3(a) は 5 種類の相に対し全エネルギーを格子定数 a の関数として算出したものであり左から Cu (fcc), Cu_3Au (L1_2), CuAu (L1_0), CuAu_3 (L1_2), Au (fcc) である。ただし、ここでのエネルギーの基準は両純金属 (Cu, Au) の凝集エネルギーの濃度平均 (segregation limit) にとっている。そして図 3(b) は式 (10) を用いて導出した effective interaction energy $\{v_i\}$ の格子定数 (a) 依存である。effective interaction energy $v_i(a)$ は通常対相互作用エネルギー e_{ij} と次式のような関係のあることが示される。

$$v_0 \propto e_{AA} + 2e_{AB} + e_{BB} \quad (11)$$

$$v_1 \propto e_{AA} - e_{BB} \quad (12)$$

$$v_2 \propto e_{AA} + e_{BB} - 2e_{AB} \quad (13)$$

すなわち v_2 とはいわゆる相互作用パラメータ、 v_1 は両純金属の凝集エネルギーの差、そして v_0 は少し考えてみると 50% 不規則相のエネルギーであることがわかる。ところで、注意すべきは上の展開式 (9) では有限のクラスターで打ち切ったことによってそれより大きなクラス

ターのエネルギーが算出した $\{v_i\}$ に繰り込まれてくる (renormalize) ことである。従って、求めた $\{v_i\}$ は $v_0 > v_1 > v_2 > v_3 \dots$ というふうに大きなクラスターに対して 0 に収束すべきである。これが Cluster Expansion Method の成否の鍵となる。上の図 3(b) を見てみると確かに 3 体 (v_3) や 4 体 (v_4) のエネルギーは小さくなっていくことがわかった。

(1) 相安定性

このような完全規則相や純金属の内部エネルギーそして effective interaction energy から各合金系に対し次の 3 種類の情報を得ることができる。その一つは純金属の凝集エネルギーの濃度平均としてのいわゆる segregation limit のエネルギーであり、もう一つは規則相の生成エネルギー、そして残る一つは完全ランダム固溶体の混合エネルギーである。完全にランダムな状態では n 体相関関数が一体相関関数の単純な n 乗積で与えられることに着目すれば上で求めた $\{v_i\}$ を下式のように用いてランダム固溶体のエネルギーも求まることになる。

$$\begin{aligned} E^{(\text{random})} &= \sum v_i \xi_i^{(\text{random})} \\ &= \sum v_i \xi_i^1 \\ &= \sum v_i (1 - 2C)^i \end{aligned} \quad (14)$$

C は濃度であり 2 行目から 3 行目にかけては point correlation と濃度との定義式を用いたにすぎない。これらを Cu, Ag, Au の二つから構成される貴金属 2 元系合金に対して適用した結果を図 4⁽¹⁶⁾ に示した。各々横軸は濃度、縦軸はエネルギーでありその基準 (エネルギー 0) は segregation limit にとっている。これを見ると、Cu-Au では規則相のエネルギーが最も低く従って規則相が生じるであろうこと、Cu-Ag では segregation のエネルギーが最も低く従って相分離が起こるであろう事、そして最後に Ag-Au では Cu-Au と同様に規則相のエネルギーが最も低くなるものの一樣固溶体とのエネルギー差は小さく有限の温度ではエントロピーの効果によって一樣固溶体が安定化されるであろう事などを予測できる。そして、これらの予想は正しく現実の状態図に実現されている。このように、高精度のエネルギー計算によって状態図の可能なタイプを限定することができる。

状態図の第一原理計算のもう一つのメリットはバンド計算によって相安定性の物理的起源について知見をうるることができることである。例えば、Cu, Au, Ag はただ一つの元素をいれかえるだけで規則-不規則型 (Cu-Au)、相分離型 (Ag-Cu)、一樣固溶体型 (Ag-Au) というふうに著しく異なった相変態挙動をとるが、この物理的起源がどこにあるのかという問題に答え得るのは電子論において他には無い。ここでは Cu-Au と Cu-Ag についての考察を紹介しよう。図 3(a) と Cu-Ag に対する同様な計算結果図 5 に着目する。Cu-Au では三つの規則相の生成エネルギーが負であるのに対し Cu-Ag では正であり、

図 3 (a) Cu-Au 系の生成エネルギー曲線。左より Cu (fcc), Cu_3Au (L1_2), CuAu (L1_0), CuAu_3 (L1_2), Au (fcc)。エネルギーの基準は Cu と Au の凝集エネルギーの濃度平均 (segregation limit) にとっている。
(b) Cu-Au 系の effective interaction energy. $\{v_i\}$ は i 体の相互作用力を表す。 v_3, v_4 のスケールが他と異なることに注意。

図 4 (a) Cu-Au 系における segregation limit を基準にしての規則相の生成エネルギー(黒丸: 左から Cu_3Au , CuAu , CuAu_3)とランダム固溶体の混合エネルギー(実線)の比較.
(b) Cu-Ag 系.
(c) Ag-Au 系.

図 5 Cu-Ag 系の生成エネルギー曲線. 内容は Cu-Au 系に対する図 3(a)と同様.

前者では規則不規則型が後者では相分離型が帰結されるということについては図 4 でも述べた通りである. いま問題とするのは何故に前者は負であり後者は正であるかという点である. この問題を取り扱うために 1:1 規則相 ($L1_0$) のみに焦点を絞ることにする. そして, それぞれの生成エネルギー曲線が放物線形状をしていることに着目し平衡格子定数 a_0 のまわりで展開する.

$$\Delta E(a) = E_c + B(a - a_0)^2 \quad (15)$$

このとき B は bulk modulus に直接比例する量, E_c は凝集力に対する純粋な chemical な効果であり図から CuAu では $-35 \text{ mRyd}^\dagger$, CuAg では 15 mRyd を読み取ることができる. 上式はまた,

$$\Delta E(a) = E_c + 1/4B(\Delta a + 2(a - a_A))^2 \quad (16)$$

$$\Delta a = a_B - a_A \quad (17)$$

というように書き直すこともできる. a_A , a_B はともに構成元素の原子サイズであるから上式は構成元素の size mismatch Δa が大きければ大きいほど $L1_0$ 相の生成エネルギーは正の方向に偏奇し従って segregation を安定化させることになる(エネルギーの基準は segregation

$\dagger 1 \text{ Ryd} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$.

にとつてある.). これは相分離に対する弾性エネルギーの寄与である. ところで Cu, Ag, Au の格子定数を比べてみると Ag, Au はほぼ同じ ($0.408 \sim 0.409 \text{ nm}$) で Cu のみがきわめて小さい (0.361 nm). 従って弾性エネルギーの効果のみを考慮するのであれば Cu-Au も Cu-Ag も共に Δa は大きく相分離型でなければならない. しかし現実には Cu-Au は規則不規則型である. これを解く鍵は図 6 の CuAu ($L1_0$) と CuAg ($L1_0$) の状態密度曲線 (DOS) にある. 図から直ちに我々は次の事実が気が付く. それは CuAg (図 6(b)) がこれといった顕著な構造

図 6 (a) CuAu ($L1_0$) 規則相の状態密度曲線.
(b) CuAg ($L1_0$) 規則相の状態密度曲線.

を持たないのに対し CuAu (図 6(a)) ではフェルミレベル近傍で dip が生じていることである。一般にフェルミレベルに dip が存在するとエネルギーに得が生じ, dip を持たない場合 (この場合は CuAg) に対して構造が安定化される。図からエネルギーの得として 50 mRyd を読みとることができるが, これは CuAu は dip の存在によって CuAg に比して 50 mRyd だけ規則相が安定化されているということの意味する。そこでこの値を前述の CuAg の生成エネルギー 15 mRyd (図 5) から差し引くと -35 mRyd というまさしく CuAu の生成エネルギー (図 3(a)) を再現することができ上の一連の説明に対し定量的な証左を与えることができる。さらに Ag と Au の Wigner Seitz 球内の電子数を計算すると約 0.06 個の電子が Au から Ag へ移動し, Ag の方が Au より電子親和力が大となるがこれは従来から化合物の相安定性の議論に用いられてきた Miedema 則⁽³⁵⁾とは逆である。貴金属 2 元素系の相安定性を支配しているのは DOS のフェルミレベルにおける構造効果であり従来の Miedema の説明は正しくないことがわらう。本稿では取り扱わないが, これ以外にも Au や Pt のような重い原子核に対する相対論的效果が凝集力に与える寄与等を明確に示すことができる。このように第一原理計算は, なぜ溶けるのか? なぜ規則相を作るのか? なぜ分離するのかといった合金挙動の根本問題に対して物理的起源を与えてくれる。

(2) 第一原理計算による状態図

上述したようなエネルギー計算から求めた原子間相互作用力を内部エネルギー項とし, エントロピー項を CVM を用いて算出すれば有限温度下での系の自由エネルギーが求まる。この間の CVM については前掲の山内, 菊池の論文に詳しい。ただし, ここでは phenomenological model と同様, 自由エネルギーは相関関数のみの関数ではなく体積の関数にもなっている為に $\{\xi\}$ と V による二重の minimization (もしくは optimization) が必要である (式 (7) と (8))。こうしてある温度, 濃度 (実際には共役変数である化学ポテンシャル) の下での平衡格子定数, 自由エネルギー, 短範囲規則度 (相関関数) が求まることになる。このプロセスを各規則相と不規則相に適用し自由エネルギーを比較すれば規則不規則状態図を得ることができる。

ところで, 自由エネルギーの 1 階微分は系の平衡条件を与えるが, それが安定平衡であるか不安定平衡であるかを知る為にはさらに 2 階微分までとる必要がある。例えば, F の ξ_i に関する 2 階微分はよく知られた Spinodal Ordering⁽³⁶⁾ の criterion を提供し濃度に関する 2 階微分は chemical stability すなわち spinodal 分解の条件を提供する。同様にもう一つの変数である体積に関する 2 階微分あるいは圧力 (P) の体積 (V) に関する 1 階

微分は mechanical stability⁽³⁷⁾ の criterion を提供してくれる。例えば, pressure-volume 曲線が単調減少の挙動をとるときには, 圧力が 0 となる, つまり力の均衡する体積から膨張したときには負の圧力が, そして逆に収縮したときには正の圧力が働き共に結晶を平衡体積へ復元しようとする。これはまさしく熱力学の Le-Chatlier 則であり $\partial P / \partial V < 0$ なる条件こそが mechanical stability の criterion に他ならない。これに対して P - V 曲線が非単調で三つの零点 ($P(V_1) = P(V_2) = P(V_3) = 0$; $V_1 < V_2 < V_3$) を有するときには, 中央付近では mechanical stability の criterion は破れ, 生じた体積ゆらぎはますます増大されていくことになる。そして最終的に二つの零点に対応する二つの体積 (V_1 と V_3) へ相分離が生じてしまう。このような弾性エネルギーの大きな寄与による相分離は構成元素の原子サイズの差が大きい場合に顕著であり Cu-Ag 系の相分離はこの効果の典型である。そして分離した 2 相の自由エネルギーが等しくなる体積を求

図 7 第一原理計算による Cu-Au 系平衡状態図。実験状態図と比べ Cu₃Au の stoichiometry で約 500 K CuAu の stoichiometry で約 300 K 変態温度を overestimate している。逆に規則相相領域は underestimate する。

図 8 第一原理計算による Cu-Ag 系平衡状態図 (実線)。比較の為に破線で Hansen の状態図をプロットした。

図9 第一原理計算によるAg-Au系平衡状態図。Hansenの状態図では低温規則相出現の可能性は示唆されているものの、相や変態温度は特定されていない。

め対応する濃度から固溶限を算出できる。以下結論を急ごう。図7-9にCu-Au, Ag-Au, Ag-Cuの第一原理状態図を示した。Cu-Auは規則-不規則型, Cu-Agは相分離型としてAg-Auは一樣固溶型(低温では規則相が生じる)というそれぞれの系の特徴はよく再現し得るが詳細に至って議論すると多くの問題が残る。その問題点は次の三つに大別し得よう。

- (1) 規則-不規則型(Cu-Au)では変態温度が高すぎる。
- (2) 規則-不規則型(Cu-Au)では規則相の単相領域が狭すぎる。
- (3) 相分離型(Ag-Cu)では固溶限が狭すぎる。

これらは、一見全く別のところに起源を有しているかの如く思われるが、本モデルで仮定した格子の特徴から統一的に説明し得るものである。つまり、式(8)が意味するのは図10に示したような一樣な膨張収縮であり局所的な変形は考慮されていない。しかし実際には、結晶全体で積分したときには消滅しても、局部的には小さな原子の周囲では格子は引張られ、逆に大きな原子の周囲では膨張するような局所歪場が存在するはずである。このような歪を通して結晶は原子サイズの差に伴うエネルギーを緩和しているわけである。従って、この効果を導入せずに一樣な変形を仮定すると内部エネルギーが増大しすぎてしまう。つまり、相分離型のCu-Agでは両サイ

図10 本計算で仮定した一樣に膨張収縮する格子。

ド(固溶領域)において各固溶原子は母相原子と同じサイズ(もしくは同じ原子間距離)をもたざるを得なくなり、この為に原子間相互作用エネルギーが不必要に増大してしまう。また、規則不規則型のCu-Auでは規則相から不規則相に変態が進行するに従って相対的に同種原子対が増大する。

$$A-B \rightarrow (A-A+B-B) \quad (18)$$

増大した同種原子対はそれぞれの純金属に近い原子間距離をとろうとするはずである。しかし、これは空間に非一樣な原子間距離の分布を生ぜしめることになり一樣な膨張収縮しか許さない本計算の格子上では取り扱うことができない。従って、何等かの平均値で与えられるような原子間距離をとらざるを得なくなり、両原子対ともに平衡原子間距離からずれることにより結晶の内部エネルギーの増大を生じることになる。こうして式(18)の反応は進行しなくなり規則相が安定化される、つまり変態点が上昇することになる。さらに原子サイズのmismatchに伴う局所歪はstoichiometryからずればずれるほどはげしくなるはずである。これが単相域が狭くならざるを得ない理由である。こう考えてくると局所緩和の効果がきわめて重要な役割を担っていることがわらう。現段階ではこの効果を完璧に取り入れた計算は誰も成功していない[†]。単にエネルギーのみの問題ではなく局所歪による結合長の変化、非一樣化は結晶の対称性を変える為に従来のtetrahedron近似が適用し得なくなるといった新たな困難を生じる。ちなみにAg-Auでは原子サイズのmismatchは殆んど無く上述のような不都合は避け得るはずである。実際にdisorder phase 900 Kにおける混合のエネルギーの濃度依存性を算出すると図11のように非常に緊密な一致をみる事がわかる。

図11 第一原理計算によるAg-Au系800 Kにおける不規則相の生成エネルギーの濃度依存性。白丸はWhiteら⁽⁴¹⁾の実験値。

[†] Weiら⁽³⁸⁾はパラメータフィッティングする手法を試みている。

5. お わ り に

紙数の都合で本稿は筆者らがすすめてきた貴金属 2 元系合金に焦点を絞らざるを得なかったが我々は遷移金属-貴金属 2 元系についても現在計算を進行させている⁽³⁹⁾。また、閃亜鉛型結晶構造の一方の副格子を fix し他方の副格子のみに着目すれば今までと同じ fcc の議論が適用可能となり III-V 属半導体の状態図も算出できる⁽⁴⁰⁾。さらに bcc では Tetrahedron 近似でも第二近接原子間の相互作用力を必要とするがこれはむしろ前述の Generalized Perturbation Method によって計算がなされている。この3点を最後に指摘しておきたいと思う。

第一原理計算とは一切の fitting パラメータを用いずあくまで明解な基礎理論の厳密な積み重ねの上に必要な物理量を求めるという計算であった。このような手法を用いるのは supercomputer を活用して力づくで問題を真っ向から解いてしまうが為ではない。そうではなく、エネルギーもエントロピーも最新鋭の形式を用い最高度の数値演算を行うという妥協の余地の無い計算と実験との比較を通して、基本概念や基礎理論式の欠陥を特定せんが為である。そして、その結果明らかになってきたのが局所緩和という問題である。これはきわめて難しい。第一原理計算は未だ緒についたばかりであり構成元素の原子番号のみから状態図のおおよそのタイプを予測し得るというのが現段階のレベルである。しかし今から10年前一体誰が原子番号のみから状態図が描けると予想したであろうか？変態温度や固溶限の絶対値を再現し得るのも、複雑な規則相を取り扱い得るのもそう遠くない将来必ず可能となるだろう。我々の合金学、材料科学にたいする理解が100%深まったのであれば第一原理計算は当然の帰結ではなかろうか？

本第一原理計算は東京大学物性研究所寺倉グループとの共同研究の成果である。寺倉先生はじめ共同研究者各位に厚く謝意を表したい。

文 献

- (1) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 11 (1972), 879.
- (2) 山内尚雄, 菊池良一: 日本金属学会会報, 22 (1983), 399.
- (3) P. Pfeuty and G. Toulouse: *Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena*, Wiley, New York, (1978).
- (4) M. K. Phani, J. L. Lebowitz and M. H. Kalos: Phys. Rev., B21 (1980), 4027.
- (5) K. Binder, J. L. Lebowitz, M. K. Phani and M. H. Kalos: Acta Metall., 29 (1981), 1655.
- (6) R. A. Bond and D. K. Ross: J. Phys., F12 (1982), 597.
- (7) R. Kikuchi: Phys. Rev., 81 (1951), 988.
- (8) C. M. van Baal: physica Utrecht, 64 (1973), 571.
- (9) J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Phys. Rev., B17 (1978), 2926.
- (10) J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Phys. Rev., B21 (1980), 216.
- (11) J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Phys. Rev., B25 (1982), 1759.
- (12) J. M. Sanchez, D. de Fontaine and W. Teitler: Phys. Rev., B26 (1982), 1465.
- (13) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Acta Metall., 33 (1985), 1171.
- (14) W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. Roy. Soc., A145 (1934), 699.
- (15) J. S. Faulkner: Prog. Matr. Sci., 27 (1982), 1.
- (16) K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri and K. Watanabe: Phys. Rev., B35 (1987), 2169.
- (17) K. Terakura, T. Mohri and T. Oguchi: Tech. Rep. ISSP, Ser. A, No. 1866 (1987)
- (18) T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi and K. Watanabe: Acta Metall., 36 (1988), 547.
- (19) T. Mohri and K. Watanabe: Trans. ISIJ, 28 (1988), 783.
- (20) T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi and K. Watanabe: *Phase Transformation '87*, Ed., by G. W. Lorimer, The Institute of Metals, (1988), 433.
- (21) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Acta Metall., 33 (1985), 1463.
- (22) T. Mohri, D. de Fontaine and J. M. Sanchez: Metall Trans. A, 17A (1986), 189.
- (23) M. J. Richard and J. W. Cahn: Acta Metall., 19 (1971) 1263.
- (24) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., 20 (1972), 423.
- (25) S. M. Allen and J. W. Cahn: Scr. Metall., 7 (1973), 1261.
- (26) J. Kanamori and Y. Kakehashi: J. Phys. Paris, 38 (1977), C7-274.
- (27) J. M. Sanchez, J. R. Barefoot, R. N. Jarrett and J. K. Tien: Acta Metall., 32 (1984), 1519.
- (28) T. Mohri, J. Tsutsumi, K. Terakura and K. Watanabe: Mem. Faculty of Eng., Hokkaido Univ., XVII, (1986), 15.
- (29) T. Mohri, J. Tsutsumi and K. Watanabe: Bull. Faculty of Eng., Hokkaido Univ., 138 (1988), 1.
- (30) T. Mohri, C. Kobayashi and K. Watanabe: Mem. Faculty of Eng., Hokkaido Univ., XVII, (1988), 297.
- (31) M. Enomoto and H. Harada: Metall. Trans. 投稿中.
- (32) F. Ducastelle and F. Gautier: J. Phys., F6 (1976), 2039.
- (33) J. W. Connolly and A. R. Williams: Phys. Rev., B27 (1983), 5169.
- (34) C. Sigli, M. Kosugi and J. M. Sanchez: Phys. Rev. Lett., 57 (1986), 253.
- (35) A. R. Miedema: Philips Tech. Rev., 36 (1976), 217.
- (36) D. de Fontaine: Acta Metall., 23 (1975), 553.
- (37) D. de Fontaine: Metall. Trans. A, 12A (1981), 559.
- (38) S. H. Wei, A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger: Phys. Rev., B36 (1987), 4163.
- (39) S. Takizawa, K. Terakura and T. Mohri: Phys. Rev. B 投稿中.
- (40) A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger: Phys. Rev. Lett., 58 (1986), 492.
- (41) J. L. White, R. L. Orr and R. Hultgren: Acta Metall., 5 (1957), 74.