



入門講座

第一原理計算の統計熱力学

毛利哲雄
Tetsuo Mohri

北海道大学 大学院工学研究科
物質工学専攻 教授

Statistical Thermodynamics of First-principles Calculation

1 はじめに

編集委員会より第一原理計算について平易な解説記事を書くようにとの依頼を受けた。第一原理計算とは、一切の実験データやフィッティングのパラメータを用いずに、構成元素の原子番号のみを入力することにより、物性量や熱力学量を計算する手法をいう。従って、これを実行するためには、よく確立された原理と、その原理から導かれる方程式群、そしてそれらを解くための数値計算手法及び高速・大容量の計算機が必要である。よく確立された原理とは量子力学と統計力学に基づくものであり、方程式群とはその多くが非線形のものであり、数値計算手法とは優に10桁を越える精度を要求するものでありetc. etc…これらを平易に解説することなど至難の業である。

これまでに合金の熱力学量を対象とした第一原理計算の解説を幾つか書いてきた¹⁻⁵⁾が、その多くは極初歩的な理論の説明と結果の羅列に終始していた。第一原理計算の定義は上述の通りであるし、現段階では熱力学量の第一原理計算に関する限り、既存の実験データをいかに再現し得るか、再現するために必要な手法上の問題点は何かに力点が置かれており、特筆すべき新しい知見やデータ値が得られているわけではない。従って、これまでと同じ結果を羅列するよりも本稿では少し理論の詳細を論じたいと思う。畢竟、第一原理計算とは「手法」なのであり、これを理解するためには理論の詳細に入らざるを得まい。

上で熱力学量の第一原理計算の土台に量子力学と統計力学があると述べた。前者は電子論の全エネルギー計算、バンド計算をさす。これに対して後者は有限温度を論じる際のエントロピー計算をさす。エネルギー計算はこれだけでも極めて大きな題材であり、また私自身が専門家ではない。従って本稿では、後者のエントロピー計算と、さらに両者を自由エネルギーに結合する際に必要な理論手法について

述べることにする。最後に、最近我々が行っている相変態を対象にした第一原理計算⁶⁾について述べて具体例とする。本稿を書くに当たって自著のいくつか^{7,8)}を参考にして、いることを最初に記しておく。

2 古典論からModern Theoryへ

熱力学量を理論的に算出することは既に半世紀以上もの昔から試みられている。その際に我々が用いてきた自由エネルギー表式の代表例は、一格子点あたり

$$F = E - T \cdot S \dots\dots\dots (1)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{n_{\max}} Z_n \cdot e_{ij}^{(n)} \cdot y_{ij}^{(n)} + T k_B \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln x_i \dots\dots\dots (2)$$

で与えられるものである。ここで、 Z_n は第 n 近接格子点数、 T は温度、 x_i は i -原子の濃度、 $e_{ij}^{(n)}$ と $y_{ij}^{(n)}$ はそれぞれ第 n 近接の i - j 原子対の相互作用エネルギーと、 i - j 原子対を見出す確率であり対確率(pair probability)という。また、 $n_{\max}$ は内部エネルギーを対近似で書く場合にどの遠隔対までを考慮するかを示しているが、最も単純な場合には $n_{\max}=1$ 、即ち最近接対で打ち切る。また、断らない限り上の式に現れる i, j, l 等の原子を表わす文字は1がA原子を2がB原子に対応することを約束しておく。これらの式(1)(2)は材料科学の基本として、どの教室でも教え、教えられてきたものである。昨今の多くの熱力学データベースの多くもこの式を基本にしており、付加項がいかに複雑なものであれ、それらは単なる補成項に過ぎない。上の自由エネルギー式に基づく合金の理論を古典論と呼ぶことにしよう。

それでは、一体このような古典論にどのような問題があり、Modern Theoryの中核にある第一原理計算は古典論とどのように異なっているのだろうか？ これに対する最も簡単な答えは、古典論では「原子の広範囲の相互作用と相関」を考慮していないのに対して、第一原理計算を始め

とするModern Theoryの諸手法ではこれを陽に考慮しているといつてよからう。

図1⁹⁾を見てみよう。これは単純な一次元格子を示したものである。いま、①原子間に働く相互作用が異種原子対のみに限定されており、さらに②その相互作用力は最近接格子点間のみにしか働かないものとする。このときA原子(○)が格子点の $i=1$ を占有するなら、①、②に述べた異種原子対間の最近接相互作用力によって格子点 $i=2$ にはB原子(●)がやってくるはずである。さらにこのB原子からの相互作用力によって $i=3$ はA原子が占有しetc. etcとなり、最終的に一次元の規則配列が形成される。これを逆に考えてみよう。何故、格子点 $i=n$ をB原子が占有しているのであろうか？ 直接の答えは $i=n-1$ をA原子が占めているからである。それでは何故 $i=n-1$ をA原子が占有しているのか？ それは $i=n-2$ をB原子が占有しているからである。それでは何故 $i=n-2$ をetc etcというように考えていくと、結局、原子間相互作用エネルギーは最近接にしか及んでいないにもかかわらず、 $i=n$ にB原子があるのはこれよりもはるかに離れた $i=1$ をA原子が占有していたからであることに気づく。一次元格子に対して相変態の問題を論じるのは注意が必要なのでこれ以上厳密な議論はしないが、この単純な例は、原子配列というものは直接原子間に働く相互作用力よりもはるか遠方まで相互に影響を及ぼしながら決定されているということである。この原子配列の相互の影響を原子間相関という。従って、配列の自由度(配列の場合の数)を考慮する際にはできるだけ広範囲の原子間相関を取り入れる必要があるが、このことは「エントロピー(配列の場合の数)項の記述に際しては、相互作用エネルギー項で仮定されているよりも広範囲にわたる原子間相関を考慮せねばならない」ということに等価である。

このことを念頭においてもう一度式(1)と(2)にもどってみる。エントロピー項は濃度のみの関数で書かれているが、濃度 x_i とはある任意の格子点に i -原子を見つける確率であり、その隣接位置に何があるかという情報は担っていない。これに対してエネルギー項は対相互作用エネルギーの近似の下で書かれており隣接格子点にわたる情報が考慮されている。このことは上の太字で述べたことと全く逆の立場にあり、自由エネルギー公式そのものがconsistentになって



図1 一次元格子モデル

○はA原子を●はB原子を表す。 i は格子点の番号である。

いないことを示唆している。この矛盾をいかに解消していくかが本稿で議論する中心眼目であるが、その前に合金系において、一体、原子間相互作用エネルギーはどの程度の距離まで及んでいるかについて論じておこう。

一般に組織形成の駆動力となる弾性相互作用エネルギーは極めて遠方まで及ぶ長距離力である。これに対して、相安定性の議論において我々が対象にする規則相を始めとする原子配列の安定性を保証しているエネルギーは化学エネルギーである。格子定数が大きく、長周期を有する規則相には遠隔対までの相互作用が働いているであろうし、また、複雑で対称性に欠ける相には多体の相互作用エネルギーが働いていそうである。しかし、これらの化学エネルギーの及ぶ範囲は、弾性エネルギーに比べればはるかに短距離、即ち格子定数の高々数倍程度で減衰する。

いま、図2に基底状態の解析図(ground state diagram)³²⁾と呼ばれるものを示した。ここでいう基底状態とは絶対零度の状態であり(即ちエントロピーの影響がない)、基底状態の解析¹⁰⁻¹²⁾とは、ある対象とする(規則)相を安定化させるためにどのような種類の(対、多体)そしてどの程度の大きさの相互作用エネルギーが必要かをlinear programming等の手法で解析したものである。図に示したのは面心立方品の1:1組成において、最近接対($\nu_{2,1}$)と第二近接対($\nu_{2,2}$)の相互作用エネルギーのみで安定化される3種類の規則相である。縦軸の α は $\nu_{2,2}$ に対する $\nu_{2,1}$ の比である。ここで $\nu_{2,n}$ は第 n -近接対の対有効相互作用エネルギーとよばれ

$$\nu_{2,n} = \frac{e_{AA}^{(n)} + e_{BB}^{(n)}}{2} - e_{AB}^{(n)} \dots\dots\dots (3)$$

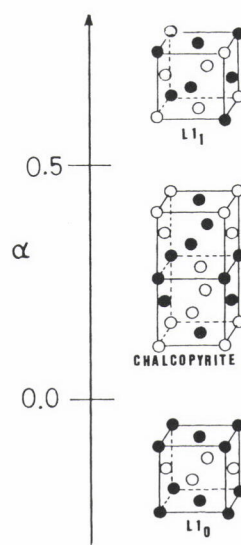


図2 1:1組成におけるfcc格子系に対する基底状態の解析図³²⁾ 縦軸の α は $\nu_{2,2}/\nu_{2,1}$ で定義され、 $\alpha < 0.0$ では $L1_0$ が、 $0.0 < \alpha < 0.5$ ではChalcopyriteが、 $0.5 < \alpha$ では $L1_1$ が最も安定な構造である。

として定義されるものである。

これ以外にも、1:3組成で出現する $L1_2$ や $D0_{22}$ 相を始め対称性のよい規則相の多くを安定化するには、第一近接対と第二近接対の相互作用エネルギーが必須である。従って上述(太字)したことを敷衍すれば、これらの規則相の有限温度での相安定性を論じるには、少なくともエントロピー項において第二近接対の相関を考慮しなければならない。さらに、このような基底状態の解析は対象とする相を安定化させるための必要条件を与えるものでありであり、個々の合金系に対しての十分条件ではない。個々の合金系においてはより以遠の対相互作用エネルギーや、対以外の多体相互作用エネルギーも働いている。大きな相関を導入する必然性にはこと欠かない。

それでは広範な原子間相関をエントロピー項に考慮するためにはどのようにすればよいのか？ これを系統的に定式化する手法にクラスター変分法¹³⁾がある。

3 クラスター変分法

本節では式(2)中のエントロピー項よりも一歩進んで原子対の相関までを考慮した対近似式を導く。この導出過程を通してクラスター変分法の意義を読みとっていただければ幸いである。まず最初に式(2)に示したBragg-Williams近似式をフォーマルに導いてみよう。

同一の条件で定義された系(system)の集まりを考える。同一の条件とは温度や圧力等の熱力学量が等しいということであり、このような集まりのことをアンサンブル(ensemble)と呼ぶことがある。いまA原子とB原子の含まれる大きな箱(reservoir)から原子を一つずつ取り出して、一つの原子からなる系をつくることにする。これを L 回繰り返すと図3⁸⁾に示すように L 個の一原子系からなるアンサンブルができる。アンサンブル内のA原子とB原子の濃度が x_A, x_B であることを指定すると、 L 個の一原子系からなるアンサンブルをつくる「場合の数」 W_{pt} は

$$W_{pt} = \frac{L!}{\prod_i (Lx_i)!} = \frac{L!}{\{Point\}_L} \quad \dots\dots\dots (4)$$

であることがわかる。ここで、第2項の分母の $\prod_i (Lx_i)!$ は今後何度も出現するので $\{Point\}_L$ と書いた⁷⁾。下付きの L はアンサンブルが L 個の系からできていることを示している。同様の考え方を N 個の原子でつくられる系に拡張してみよう。これは図4⁸⁾に記したアンサンブル中の各原子列を独立に考えることに相当するので、 L 個のアンサンブルをつくる「場合の数」は、式(4)を N 乗すればよく

$$W = (W_{pt})^N = \left(\frac{L!}{\{Point\}_L} \right)^N \quad \dots\dots\dots (5)$$

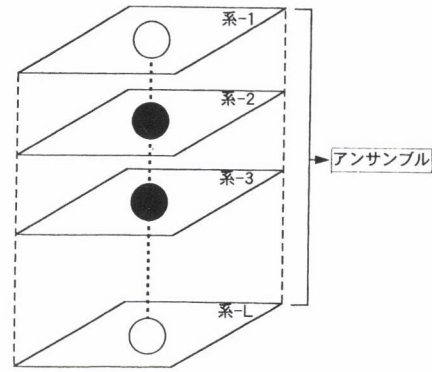


図3 一つの系が一つの原子から構成されるとき(一原子系)の総計 L 個のアンサンブル。

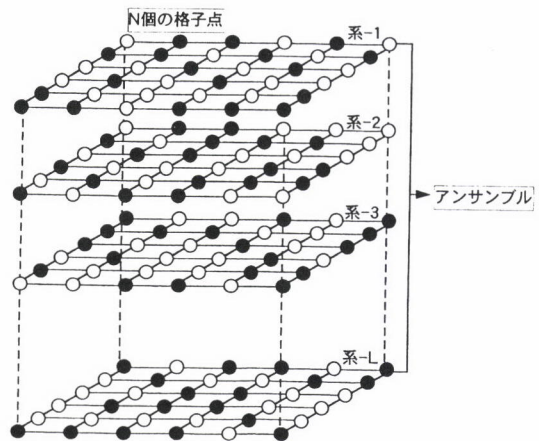


図4 一つの系が N 個の原子から構成されるとき(N 原子系)の総計 L 個のアンサンブル。

である。

ところで、 N や L が大きな数のときは、上の式で N と L を置き換えてもよいことが知られており、

$$\left(\frac{L!}{\{Point\}_L} \right)^N = \left(\frac{N!}{\{Point\}_N} \right)^L \quad \dots\dots\dots (6)$$

が成り立つので、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{\{Point\}_N} \right)^L \\ &= k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{\prod_i (Nx_i)!} \right)^L \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

となる。これは L 個の系に対するエントロピーであるから、 N_i を i -原子の総数として、一つの系当たりのエントロピーは

$$\begin{aligned} S_{pt} &= \frac{S}{L} = \frac{1}{L} \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{\{Point\}_N} \right)^L \\ &= k_B \cdot \ln \frac{N!}{\prod_i (Nx_i)!} = k_B \cdot \ln \frac{N!}{\prod_i (N_i)!} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

となり、これにStirlingの近似式 $\ln x! \cong x \ln x - x$ を用いると、一格子点当たりのエントロピーとして

$$\frac{S_{pt}}{N} = -k_B \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) = -k_B \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad \cdots (9)$$

を導くことができる。これが式(2)のエントロピー項であり「点近似式」ともいう。(式(4)や(8)の下付き文字 pt は point の略であり、“点”近似を示唆している。)この式の導出過程でアンサンブル中の各原子列が独立に振る舞うことを仮定したが、これは剛体球のように原子間に相互作用のない場合に対応する。従って、内部エネルギーが $E=0$ となるような場合には正しい。しかし、これまでに見てきたように原子間には相互作用エネルギーが働いているため、合金系にこれを適用することはできない。そこで対近似に対して上のアンサンブルの考え方を拡張してみよう。

図5⁸⁾のような格子点対のアンサンブルを考える。 i - j 対の対濃度 y_{ij} が与えられたとき、 L 個の二原子系(原子対)からなるアンサンブルをつくる「場合の数」 W_{pair} を求めてみよう。これは

$$W_{pair} = \frac{L!}{\prod_{i,j} (L \cdot y_{ij})!} = \frac{L!}{\{Pair\}_L} \quad \cdots (10)$$

と書ける。上式では $\prod_{i,j} (L \cdot y_{ij})!$ を $\{Pair\}_L$ と書いた。次に原子対の左側と右側の点を独立に考えると、それぞれは図3と等価となり、左側の列においてアンサンブルをつくる「場合の数」 W_{LeftPt} は式(4)に等しいので、

$$W_{LeftPt} = \frac{L!}{\prod_i (Lx_i)!} = \frac{L!}{\{LeftPoint\}_L} \quad \cdots (11)$$

である。同様に右側の列に対しても、

$$W_{RightPt} = \frac{L!}{\prod_j (Lx_j)!} = \frac{L!}{\{RightPoint\}_L} \quad \cdots (12)$$

となる。上の二つの式では左側と右側の区別を分かり易くするために Pt を $LeftPt$ と $RightPt$ と記した。これらの二つの積をとって「場合の数」を求めると、これは二つの列が

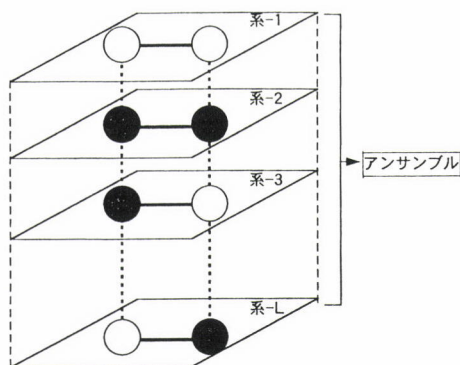


図5 一つの系が二つの原子から構成されるとき(二原子系)の総計 L 個のアンサンブル。

独立にふるまう場合(独立事象)に相当し、式(10)で与えられる W_{pair} に等しくなる保証はない。即ちあらかじめ与えられた対濃度 y_{ij} を再現し得る保証がない。従って補正を行う必要がある。即ち、

$$W_{pair} = W_{LeftPt} \cdot W_{RightPt} \cdot G_{pair} \quad \cdots (13)$$

である。この補正項 G_{pair} のことを対クラスターに対する相関補正因子とよぶ。そして、式(10)、(11)及び(12)を式(13)に代入すれば相関補正因子は

$$G_{pair} = \frac{(\{Point\}_L)^2}{L! \{Pair\}_L} \quad \cdots (14)$$

と求まる。

点近似の式(4)を N 個の原子系に拡張して式(9)を導いたのと同じように、二原子系のアンサンブルを N 個の系に拡張して対近似式を導いてみよう。最近接原子数 Z の半分を ω とすると、 N 個の原子からつくられる結晶中には $N \cdot \omega$ 個の原子対が含まれることになる。まず、図4のように個々の原子列を独立と考えると、「場合の数」として式(5)と同じものが導かれるが、原子対の濃度が与えられている場合には個々の原子列を独立に扱うことができないために、各原子列に対して式(14)で導いた相関補正を ω 回施さねばならない。従って、「場合の数」は、

$$W = (W_{pt})^N \cdot (G_{pair})^{N\omega} \quad \cdots (15)$$

となる。上式に式(5)と(14)を代入してエントロピーを計算すると

$$\begin{aligned} S &= k_B \cdot \ln \left(\frac{L!}{\{Point\}_L} \right)^N \left(\frac{(\{Point\}_L)^2}{L! \{Pair\}_L} \right)^{N\omega} \\ &= k_B \cdot \ln \left(\frac{(\{Point\}_L)^{2\omega-1}}{(L!)^{\omega-1} (\{Pair\}_L)^\omega} \right)^N \quad \cdots (16) \end{aligned}$$

であるが、式(6)が $\{Pair\}$ を含む場合にも成り立つことに注意すると、一つの系当たりのエントロピーとして

$$S_{pair} = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^{2\omega-1}}{(N!)^{\omega-1} \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^\omega} \quad \cdots (17)$$

が求められる。ここで着目すべき点は、エントロピー項が点確率のみならず対確率を用いて書き表されたということである。

上では格子点(point cluster)のみの相関から原子対(pair cluster)相関を考慮した場合に議論を拡張していった。エントロピー公式に含まれる最大のクラスターをbasic clusterといい、これを用いてクラスター変分法の近似度を表わす。従って式(8)の S_{pt} は点近似式(point approximation)とも呼ばれ、式(17)の S_{pair} は対クラスターをbasic clusterとするので対近似式(pair approximation)とよばれている。前述のように、実際の合金系の原子間相互作用エネルギーが遠隔対や多体に及んでいることを考慮すると

議論をもっと大きなクラスターに拡張しなければならないが、これ以上の議論に興味ある読者は原著^{7,8,13)}を参照にされたい。ここでは面心立方晶の最近接対でつくられる四面体クラスター(tetrahedron)をbasic clusterとする四面体近似式(tetrahedron approximation)と、さらに進んでbasic clusterとして四面体と八面体を組み合わせたものを用いる四面体-八面体近似(Tetrahedron-Octahedron approximation)式を示す。

$$S_{tetra} = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6 \cdot N!}{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^5 \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2} \dots (18)$$

$$S_{TO} = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j,k} (N \cdot z_{ijk})! \right)^8 \cdot \left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)}{\left(\prod_{i,j,k,l,m,n} (N \cdot v_{ijklm})! \right) \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2 \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6} \dots (19)$$

エントロピー S_{tetra} と S_{TO} の下付文字はtetrahedron(四面体)及びTetrahedron-Octahedron(四面体-八面体)の略である。また、これらの式中における z_{ijk} 、 w_{ijkl} 及び v_{ijklm} はそれぞれ正三角形、正四面体及び八面体クラスターの濃度を表している。

上の四面体近似のエントロピー式(18)を見ると、最大クラスターである四面体には最近接対が含まれることになる。従って、このエントロピー公式は最近接対の内部エネルギー公式と組み合わせて自由エネルギーを書き表すことができる。式(1)(2)において $n_{\max}=1$ である。自由エネルギー式を陽に書き表せば

$$F = \frac{1}{2} \cdot N \cdot Z_1 \cdot \sum_{i,j} e_{ij}^{(1)} \cdot y_{ij} - T \cdot k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6 \cdot N!}{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^5 \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2} \dots (20)$$

となる。しかし、最近接対の相互作用しか考慮し得ないために $\nu_{2,2}=0$ となり、図2に示したような規則相に対しては $L1_0$ 相とchalcopyrite相がエネルギー的に区別し得ないばかりか $L1_1$ 相も取り扱うことができない。即ち、最近接対の相互作用エネルギーのみでは多くの規則相がエネルギー的に縮退してしまう。これを防ぐには第二近接対の相互作用エネルギーの導入が不可欠であり、エントロピー項にもう一つ大きなクラスターが必要になる。これが四面体-八面体近似であるが、八面体には三本の第二近接対の含まれていることが容易にわらう。式(1)(2)において $n_{\max}=2$ とすることができるのである。四面体-八面体近似^{14,15)}における自由エネルギー式を陽に記述すると

$$F = \frac{1}{2} \cdot N \cdot \left(Z_1 \cdot \sum_{i,j} e_{ij}^{(1)} \cdot y_{ij}^{(1)} + Z_2 \cdot \sum_{i,j} e_{ij}^{(2)} \cdot y_{ij}^{(2)} \right) - T \cdot k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j,k} (N \cdot z_{ijk})! \right)^8 \cdot \left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)}{\left(\prod_{i,j,k,l,m,n} (N \cdot v_{ijklm})! \right) \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2 \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6} \dots (21)$$

のようになる。

ひとたび自由エネルギー式を定式化すればこれらを微分極小化することで自由エネルギーの平衡値を始め平衡状態の情報を得ることができるが、ここで問題となるのは一体どのような変数によって微分極小化を行うかである。点確率、対確率、多体確率などを総称してクラスター濃度(cluster concentration)あるいはクラスター確率(cluster probability)というが、これらは独立な変数ではない。例えば、点確率と対確率には

$$\sum_i x_i = 1 \dots (22)$$

$$\sum_{i,j} y_{ij} = 1 \dots (23)$$

なる規格化条件がある。さらに異なる大きさのクラスター濃度の間にも例えば

$$x_i = \sum_j y_{ij} = \sum_{j,k} z_{ijk} = \dots etc \dots (24)$$

の関係が成り立っている。これらを幾何学的関係式(geometrical relation)あるいは「縮小の式」とよぶ。

従って、自由エネルギーの微分極小化をクラスター濃度で行うにはこれらの拘束条件を導入する必要があり必ずしも見通しのよいものではない。これに対して、配列変数を、クラスター濃度ではなく独立な変数を用いて書き表わす方法がある。このような独立変数が相関関数^{7,8,14-16)}といわれるものである。相関関数の意義はこれにとどまらず、むしろ、1980年代まで別途の発展を遂げてきたエネルギー計算とエントロピー計算を、スーパーコンピュータ上に第一原理計算として融合する際のインターフェースの役割を演じたことにあってよからう。相関関数について以下に記す。

4 相関関数

幾つかの変数と演算子を定義する。最初のものは、スピン変数(spin variable)といわれるものであり

$$\sigma(p) = \begin{cases} +1 & p \text{ 点に } A \\ -1 & p \text{ 点に } B \end{cases} \text{ 原子があるとき } \dots (25)$$

と定義される。これ以後の議論ではクラスター濃度 x_i 、 y_{ij} 、 z_{ijk} ……に関しても下付文字 $i, j, k, \dots$ はA原子とB原子

にそれぞれ+1と-1(あるいは $\bar{1}$)を割り当てる。次に占有演算子(occupation operator) $\Gamma_i(p)$ を以下のように定義する。

$$\Gamma_i(p) = \frac{1}{2}(1 + i \cdot \sigma(p)) \quad (26)$$

この式の意味するところは、原子 i を指定したとき、これが p 点にあれば $\Gamma_i(p)$ は 1 を、なければ 0 を与えることである。例えば、 i として A 原子を指定すると、式(26)は

$$\Gamma_1(p) = \frac{1}{2}(1 + \sigma(p)) \quad (27)$$

となるが、もし p 点に A 原子があればスピン変数の定義式(25)より $\sigma(p) = 1$ であるから上式 $\Gamma_i(p)$ は 1 となる。もし A 原子がなければ、B 原子があるので $\sigma(p) = -1$ となり $\Gamma_i(p) = 0$ である。

N 個の格子点でできた合金中の A 原子と B 原子の総数を N_1 、 $N_{\bar{1}}$ とすると

$$N = N_1 + N_{\bar{1}} \quad (28)$$

であり A 原子の濃度は

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \quad (29)$$

であるが、これを上で定義した占有演算子を用いて表現してみよう。以後、格子点総数 N を $N(1)$ と書くことにする。(1) は点クラスターを意味する。 $N(1)$ 個の格子点それぞれについて占有演算子を演算すると A 原子の総数は

$$\sum_{p=1}^{N(1)} \Gamma_1(p) = N_1 \quad (30)$$

であり、従って式(29)に代入すると

$$x_1 = \frac{1}{N(1)} \sum_{p=1}^{N(1)} \Gamma_1(p) \quad (31)$$

と書ける。これに式(27)を代入すると

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{N(1)} \sum_{p=1}^{N(1)} \Gamma_1(p) = \frac{1}{N(1)} \sum_p \frac{1}{2}(1 + \sigma(p)) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sum_p \sigma(p)}{N(1)} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

となる。ここで右辺の括弧の中の第二項を

$$\xi_1 = \frac{\sum_p \sigma(p)}{N(1)} \quad (33)$$

と書き表し、これを点相関関数(point correlation function)とよぶことにすると、式(29)の A 原子濃度は ξ_1 を用いて

$$x_1 = \frac{1}{2}(1 + \xi_1) \quad (34)$$

となることがわかう。同様に B 原子濃度は

$$x_{\bar{1}} = \frac{1}{2}(1 - \xi_1) \quad (35)$$

であり、まとめると

$$x_i = \frac{1}{2}(1 + i \cdot \xi_1) \quad (36)$$

と書ける。

式(25)と(33)にもとづくと、点相関関数 ξ_1 は純金属 A に対しては +1 を、また純金属 B に対しては -1 をとり、この間 B (A) 原子濃度に応じて連続的に変化をする。即ち、二つの点確率 x_i が単一の変数 ξ_1 のみで書き表せることになる。点相関関数は濃度(点確率)を記述する際の独立変数である。

次に i - j 対の濃度 y_{ij} (対確率)を考えてみる。合金中の最近接対の総数を $N(2)$ 、 i - j 対の総数を N_{ij} とすると、

$$y_{ij} = \frac{N_{ij}}{N(2)} \quad (37)$$

である。式(30)と同じ考え方に基づいて占有演算子を用いて N_{ij} を書き表すと、

$$N_{ij} = \sum_{p=1}^{N(1)} \sum_{p'} \Gamma_i(p) \cdot \Gamma_j(p') \quad (38)$$

であることが容易に確かめられよう。但し p' は p の最近接格子点を表す。上式の占有演算子に式(26)を考慮して式(37)に代入すると

$$\begin{aligned} y_{ij} &= \frac{1}{N(2)} \cdot \sum_{p=1}^{N(1)} \sum_{p'} \frac{1}{2^2} (1 + i \cdot \sigma(p)) \cdot (1 + j \cdot \sigma(p')) = \frac{1}{2^2} \cdot \\ &\quad \left(1 + i \cdot \frac{\sum_p \sigma(p)}{N(1)} + j \cdot \frac{\sum_{p'} \sigma(p')}{N(1)} + i \cdot j \cdot \frac{\sum_p \sum_{p'} \sigma(p) \cdot \sigma(p')}{N(2)} \right) \end{aligned} \quad (39)$$

となる。右辺の括弧の中の第 2 項と第 3 項は式(33)の定義から点相関関数 ξ_1 であり、不規則相のように p 点と p' 点を区別し得ないときには両者を加えると $(i+j) \cdot \xi_1$ となる。第 4 項は対相関関数とよばれるものであり ξ_2 と書く。即ち

$$\xi_2 = \frac{\sum_p \sum_{p'} \sigma(p) \cdot \sigma(p')}{N(2)} \quad (40)$$

である。従って、最終的に

$$y_{ij} = \frac{1}{2^2} \{ 1 + (i+j) \cdot \xi_1 + i \cdot j \cdot \xi_2 \} \quad (41)$$

が導ける。

上の式(41)は 4 個の対濃度 (y_{AA} , y_{AB} , y_{BA} , y_{BB}) が 2 個の独立な変数、点相関関数 ξ_1 と対相関関数 ξ_2 のみで書き表されたことを示している。クラスター濃度で書き表すと点クラスターに対して 2 個、対クラスターに対して 4 個の総計 6 個の変数が必要であったが、これが 2 個の変数のみで書き表すことができたわけである。濃度 1:1 組成の完全分離状態を考えると、式(40)より対相関関数 ξ_2 の値は +1 であるが、交互に A 原子と B 原子の繰り返す完全規則相の場合には -1 となる。このように、点相関関数が濃度の情報を与えるのに対して対相関関数は(最近接対の)配列の情

報を与える。また、式(36)と(41)が規格化条件(式(22)及び(23))や幾何学的関係式(式(24))を満足していることは容易に確かめられよう。

これらの相関関数の考え方は、大きなクラスターに対するクラスター濃度に容易に拡張することができる。例として四面体クラスターを考えると

$$w_{ijkl} = \frac{1}{2^4} \{1 + (i+j+k+l) \cdot \xi_1 + (i \cdot j + i \cdot k + i \cdot l + j \cdot k + j \cdot l + k \cdot l) \cdot \xi_2 + (i \cdot j \cdot k + i \cdot j \cdot l + i \cdot k \cdot l + j \cdot k \cdot l) \cdot \xi_3 + i \cdot j \cdot k \cdot l \cdot \xi_4\} \cdots (42)$$

であり、 ξ_3 と ξ_4 は三体と四体の相関関数である。

既に述べたように、これまでの議論ではクラスターを構成する全ての格子点が等価であることを仮定しており、これは不規則相に対応する。一方、規則相を考えると、A原子とB原子が優先的に占める格子点は区別し得ることがわかる。これら区別し得る格子点のそれぞれで構成される新たな格子は副格子(sub-lattice)と呼ばれる。A原子が優先的に入る格子を α 副格子、B原子が優先的に入る格子を β 副格子と名付けると、不規則相の場合には濃度が単一の変数 x_i のみで表されたのに対して、それぞれの副格子に対する濃度 x_i^α と x_i^β を個々に定義する必要がある。これに対応して点相関関数も ξ_1^α と ξ_1^β の二種類の区別が必要になる。これは大きなクラスターに対しても同様であるが、これ以上の議論は原著^{7,8)}にゆだねる。

前節で導いた四面体近似の自由エネルギー式(20)に式(36)(41)(42)を代入して、自由エネルギーを相関関数の関数として書き表すと、形式的に

$$F = F(T, \{e_{ij}\}; \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) = E(\{e_{ij}\}; \xi_1, \xi_2) - T \cdot S(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) \cdots (43)$$

のように表現できる。セミコロン；の意味は、この左側の量(温度 T と一連の原子間相互作用エネルギー $\{e_{ij}\}$)は既知の量であることを意味する。同様に四面体-八面体近似の場合には

$$F(T, \{e_{ij}^{(1)}\}, \{e_{ij}^{(2)}\}; \xi_1, \xi_{2,1}, \xi_{2,2}, \xi_{3,1}, \xi_{3,2}, \xi_{4,1}, \xi_{4,2}, \xi_{4,3}, \xi_5, \xi_6) = E(\{e_{ij}^{(1)}\}, \{e_{ij}^{(2)}\}; \xi_1, \xi_{2,1}, \xi_{2,2}) - T \cdot S(\xi_1, \xi_{2,1}, \xi_{2,2}, \xi_{3,1}, \xi_{3,2}, \xi_{4,1}, \xi_{4,2}, \xi_{4,3}, \xi_5, \xi_6) \cdots (44)$$

となる。ここで、式(44)における $\xi_{l,m}$ の下付文字 l は l -点クラスターを意味しており、 m はタイプを区別する。

いうまでもなく自由エネルギーの最小値が求めれば、与えられた温度 T と原子間相互作用エネルギー $e_{AA}^{(n)}, e_{AB}^{(n)}, e_{BB}^{(n)}$ の下での最も安定な原子配列が得られることになる。この極小値を求める計算としてKikuchiによって開発された自然逐次法(Natural Iteration Method)¹⁷⁾を用いると、独立変数を特定せずに極小値の計算を行うことができ、また、初期値のいかにかかわらず収束することが示されている。しかし大きなbasic clusterを用いる場合には必ずしも便利

ではない。これに対して、上の相関関数は独立変数であるから、自由エネルギーの極小値を求める計算は

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \xi_m} \right|_{T, \{e_{ij}\}, \{\xi_k\}_{k \neq m}} = 0 \cdots (45)$$

のように書き表すことができる。

それでは式(43)-(45)で既知とした原子間の相互作用エネルギー $\{e_{ij}\}$ はどのようにして求められるのであろうか？ここでは対相互作用エネルギーのみならず、多体相互作用をも含むクラスター有効相互作用エネルギー(effective cluster interaction energy)について論じる。但し、エネルギー計算にはバンド計算を中心とした最近の目覚ましい発展があり、これに負うところが大きい。この分野の発展について記すのは本稿の目的ではない。いろいろな原子配列に対する全エネルギーが高い精度で算出されるということを前提として、これを自由エネルギーの中にいかに取り入れて行くかについてのみ記すことにする。この代表的な手法が以下に記すクラスター展開法^{7,8,16,18)}である。

5 クラスター展開

相関関数は独立な配列変数を構成することをみた。相関関数を基底軸とする空間のことを配列空間(configurational space)と呼ぶことがあるが、配列の関与する物理量はこのような空間中で一次結合のかたちで展開可能であることがわかっている¹⁶⁾。これをクラスター展開という。ここではエネルギーのクラスター展開を考えてみる。

A-B二元系合金が、ある配列 $\{\xi\}$ をとったときのエネルギーを $E(\{\xi\})$ と書き表すことにする。ここで $\{\xi\}$ は $\{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k, \dots\}$ のように相関関数の組を表す。従って $\{\xi\} = \{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k, \dots\}$ は k -体クラスターの相関関数 ξ_k を成分とするベクトル量である。そしてエネルギー $E(\{\xi\})$ のクラスター展開は

$$E(\{\xi\}) = \sum_k v_k \cdot \xi_k \cdots (46)$$

となる。係数項の v_k を k -体クラスターに対する有効相互作用エネルギーとよぶ。

このようなクラスター展開はいろいろな相に適用することができ、対象とする相を m で表示すると、式(46)は

$$E^{(m)}(\{\xi\}) = \sum_k v_k \cdot \xi_k^{(m)} \cdots (47)$$

のようになる。同じ k -体クラスターであっても相が異なれば原子配列は異なり、従って相関関数の値も異なることを $\xi_k^{(m)}$ の m で区別した。これに対して有効相互作用エネルギーは合金系のように依存するものであり相 m への依存性はないことを銘記すべきである。

一例として上式を5つの相に対して適用すると $E^{(m)}$ と v_k はベクトル、 $\xi_k^{(m)}$ は行列となり、

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{v} \quad \dots\dots\dots (48)$$

もしくは

$$\begin{pmatrix} E^{(1)} \\ E^{(2)} \\ E^{(3)} \\ E^{(4)} \\ E^{(5)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_0^{(1)} & \xi_1^{(1)} & \xi_2^{(1)} & \xi_3^{(1)} & \xi_4^{(1)} \\ \xi_0^{(2)} & \xi_1^{(2)} & \xi_2^{(2)} & \xi_3^{(2)} & \xi_4^{(2)} \\ \xi_0^{(3)} & \xi_1^{(3)} & \xi_2^{(3)} & \xi_3^{(3)} & \xi_4^{(3)} \\ \xi_0^{(4)} & \xi_1^{(4)} & \xi_2^{(4)} & \xi_3^{(4)} & \xi_4^{(4)} \\ \xi_0^{(5)} & \xi_1^{(5)} & \xi_2^{(5)} & \xi_3^{(5)} & \xi_4^{(5)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_0 \\ v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (49)$$

のように書くことができる。 l 行 n 列の行列成分と v_k の l 行成分がそれぞれ $\xi_n^{(l)}$ 及び v_l ではなく、 $\xi_{n-1}^{(l)}$ 及び v_{l-1} となっている。これは行列の第一列を、成分の全てが1になる *null cluster*といわれるクラスターに対応させるためである。即ち $\xi_0^{(m)}=1$ である。その理由は本書の枠組みを越えるのでここでは述べない。むしろ具体的な議論を試みよう。

上の $m=1,2,3,4,5$ に対応する相をそれぞれ $A(fcc)$, $A_3B(L1_2)$, $AB(L1_0)$, $A_3B(L1_2)$, $B(fcc)$ として相関関数の行列を求めてみる。これらの相は全て面心立方格子を有している。それぞれの相の最近接四面体クラスター上の原子配列に着目すると、格子点が全部で $N(1)=4$ 個あり、この4つの点に対して定義式(33)に基づいて点相関関数を計算すると $A(fcc)$ に対しては $\xi_1^{(1)}=(1+1+1+1)/4=1$ 、 $A_3B(L1_2)$ に対しては $\xi_1^{(2)}=(1+1+1-1)/4=1/2$ 、同様に $AB(L1_0)$, $A_3B(L1_2)$, $B(fcc)$ に対して $\xi_1^{(3)}$, $\xi_1^{(4)}$, $\xi_1^{(5)}$ がそれぞれ0, $-1/2$, -1 となることがわかる。対相関関数についても $N(2)=6$ として式(40)より同様に計算できる。 $N(3)=4$, $N(4)=2$ を用いて三体や四体の相関関数も同じように求めることができる。計算結果を以下の行列に示した。

$$\begin{pmatrix} \xi_0^{(1)} & \xi_1^{(1)} & \xi_2^{(1)} & \xi_3^{(1)} & \xi_4^{(1)} \\ \xi_0^{(2)} & \xi_1^{(2)} & \xi_2^{(2)} & \xi_3^{(2)} & \xi_4^{(2)} \\ \xi_0^{(3)} & \xi_1^{(3)} & \xi_2^{(3)} & \xi_3^{(3)} & \xi_4^{(3)} \\ \xi_0^{(4)} & \xi_1^{(4)} & \xi_2^{(4)} & \xi_3^{(4)} & \xi_4^{(4)} \\ \xi_0^{(5)} & \xi_1^{(5)} & \xi_2^{(5)} & \xi_3^{(5)} & \xi_4^{(5)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1/2 & 0 & -1/2 & -1 \\ 1 & 0 & -1/3 & 0 & 1 \\ 1 & -1/2 & 0 & 1/2 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (50)$$

さて内部エネルギーが式(46)で与えられることに注意すると、式(43)に示した四面体近似の自由エネルギー式は $\{e_{ij}^{(n)}\}$ の代わりに有効相互作用エネルギー $\{v_k\}$ を用いて

$$\begin{aligned} F &= F(T, \{v_k\}; \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) \\ &= E(\{v_k\}; \xi_1, \xi_2) - T \cdot S(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4) \quad \dots\dots\dots (51) \end{aligned}$$

のように表現できる。より一般的には

$$\begin{aligned} F &= F(T, \{v_k\}; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{\max}) \\ &= E(\{v_k\}; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{\max}) - T \cdot S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{\max}) \quad \dots\dots\dots (52) \end{aligned}$$

となるが、四面体-八面体近似の式(44)に対しては $E_{\max}$ が第二近接対クラスターに、また、 $S_{\max}$ が正八面体クラスターになることはいうまでもない。従って、式(45)に述べ

た系の平衡状態を求める微分極小化演算を行うためには、 $\{e_{ij}\}$ に代わって対象とする合金系の有効相互作用エネルギー $\{v_k\}$ をあらかじめ算出しておかねばならない。

有効相互作用エネルギーは実験、計算を含めていろいろな方法により求めることが可能であるが、非常に強力な方法の一つに上式(47)(式(48)(49))にもとづいて電子論による全エネルギー計算と組み合わせる手法がある。即ち、いくつかの規則相を対象にして全エネルギー計算を行う。従って、式(48)の左辺が既知となる。一方、規則相では原子配列が一義的に決定されているので、式(50)のように相関関数の行列も既知である。従って $\mathbf{E}$ と $\{\boldsymbol{\xi}\}$ を知ることにより、原子間有効相互作用エネルギー v を逆行列計算により求めることができる。

$$\mathbf{v} = \{\boldsymbol{\xi}\}^{-1} \cdot \mathbf{E} \quad \dots\dots\dots (53)$$

この手法はConnolly-Williamsのクラスター展開法¹⁸⁾として、合金の熱力学量や相平衡状態図の計算に広く用いられている。

式(50)の $\xi_k^{(m)}$ を導く過程で、下付き文字の k が0を除いてクラスターの種類を表わしていたことを思い出してもらいたい。同じ下付き文字 k を有する v_k は k -体クラスターに対する有効相互作用エネルギーを意味する。従って、式(49)に基づいてクラスター展開を行ったときには点($k=1$)、最近接対($k=2$)、最近接三角形($k=3$)、最近接四面体($k=4$)の有効相互作用エネルギーが求まる。第二近接対を始めとするもっと大きなクラスターのエネルギーを知りたいときには、上式(48)において多くの規則相を対象にして全エネルギー計算を行えば良い。即ちベクトル $\mathbf{E}$ の成分を多くとればよい。このとき、必ずしも自然界に安定に存在する規則相のみを対象にする必要はない。ベクトル $\mathbf{E}$ に安定には存在しない仮定の規則相 m' の全エネルギーを入れてもかまわない。この場合には抽出された原子間有効相互作用エネルギー v に規則相 m' が安定に存在しない理由が反映されることになる。現実には存在しない相も対象にできるという点が第一原理計算の大きな利点である。

式(52)にもどろう。これまでの合金学における諸手法では、式(1)(2)に代表されるように $E_{\max}$ =pair cluster、 $S_{\max}$ =point clusterとしていた。これに対してModern Theoryの核になる「エントロピー(配列の場合の数)項の記述に際しては、相互作用エネルギー項で仮定されているよりも広範囲にわたる原子間相関を考慮せねばならない」とは、 $E_{\max} \in S_{\max}$ の条件を常に満足させながら、双方を大きなクラスターに拡張して行くことを意味している。これを実現する手法こそが第一原理計算であるといってもよからう。

6 相安定性から相変態の 第一原理計算へ

相変態は相安定性と不可分の関係にある。本稿では両者の厳密な定義は不要であるが、前者には時間発展を含む動的なニュアンスが感じられるのに対して、後者は多分に静的である。相変態の動的な振る舞いは変態点近傍において顕在化されてくるはずである。このような動的な振る舞いの一例として、かつてStrasbourgのグループによってなされた報告¹⁹⁾がある。 Ni_3Pt に対して電気抵抗から求めた緩和時間が、変態点近傍では温度の上昇に伴って増大するPseudo critical slowing down(擬臨界減速現象)と称されるものである。現段階では実験結果の解釈や精度においていくつかの解決しなければならない課題があるが、いずれにしても温度の増大と共に熱活性化頻度が増大するために緩和時間は減少していくべきなのに、変態点近傍においてこれが増大するのは何故であろうか？

この問題は基本的にkineticsの問題であり定量的な計算のためにはkineticsに基づいた議論が必須である。我々のグループでもクラスター変分法を時間領域に拡張した経路確率法(Path Probability Method)²¹⁾を用いた計算²⁰⁾を試みているが、ここではそれには立ち入らないで、これまでに述べてきたクラスター変分法を中心とする第一原理計算の範疇で議論を行う。

変態点近傍での減速の本質を明らかにするために、自由エネルギーの単一の規則度パラメータに関するLandau展開から始めよう²²⁾。

$$G = G_0 + a(T - T^-) \cdot \frac{\xi^2}{2} + b \cdot \frac{\xi^4}{4} + c \cdot \frac{\xi^6}{6} \dots \dots \dots (54)$$

ここで a, b, c は展開係数であり、 ξ の偶数項のみで展開したのは $L1_0$ 相を想定し、議論を1:1組成に限定したためである。また、 T^- はスピノーダル・オーダーリング^{23,24)}(spinodal ordering)の温度である。係数項の a, b, c に対して、 $a > 0$ 、 $b < 0$ 、 $c > 0$ なる値を与えると、上の自由エネルギー式は一次変態の特徴を極めてよく記述する。ここでいう一次変態の特徴とは、変態点において自由エネルギーの山が存在し、これを熱活性化過程を介して乗り越えなければ変態が進行しないこと、また、この山は変態点の上下においても存在するために過冷(super cooling)や過熱(super heating)の現象が生じることである。

この自由エネルギー表式を用いて規則度パラメータに関する二階微分項(susceptibility χ の逆数)を計算すると

$$\chi^{-1} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$$

$$= 4a \cdot \left\{ \left(T_t + \frac{\Delta}{4} \right) - T^- \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\left\{ \left(T_t + \frac{\Delta}{4} \right) - T^- \right\}^{\frac{1}{2}} + \Delta^{\frac{1}{2}} \right] \dots \dots (55)$$

となる。ここで Δ は $\Delta = T^+ - T^-$ と定義される。 T^- は上で述べたスピノーダル・オーダーリングの温度であり、その物理的意味は、過冷却された不規則相が規則度の揺らぎに対して不安定となり自発的規則化が開始する温度である。これに対して、 T^+ は過熱された規則相の自発的不規則化の温度であり、いわばスピノーダル・ディスオーダーリング(spinodal disordering)の温度とってよかろう。別の言い方をすれば上述の自由エネルギーの山の消失する温度である。二次転移に対しては変態(臨界)温度 T_t (T_c)と T^- 及び T^+ は一致するので $\Delta = 0$ であり、 $\Delta \rightarrow 0$ の極限においては上の帯磁率 χ は古典的な臨界指数1を再現することが容易に確認できる。

これに対して、一次変態では Δ が有限の値をもつために、変態点の近傍で帯磁率は

$$\chi \rightarrow \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{3 \cdot \Delta + 8(T_t - T^-)} \dots \dots \dots (56)$$

のようになり、変態点 T_t に近づいても発散しない。しかし、現実の多くの合金系では Δ が $\Delta < T_t/10$ 程度の小さな値であることを考慮すると、 χ は極めて大きな値に漸近していくことがわかる。

自由エネルギーの規則度に関する二階微分とは何であろうか？ それは自由エネルギー曲面の曲率に他ならない。つまり上の帯磁率 χ とは自由エネルギー曲面の曲率の逆数に相当し、これが大きな値に発散していくとき曲率は0に減少していく。即ち自由エネルギー曲面はflatteningをおこす。自由エネルギー曲面は変態の駆動力の目安を与え、これが0に近づいていくことは駆動力が減少していくことを示唆しており、即ち、緩和の減速をもたらすものと考えられる。つまり、二次転移に対するcritical slowing downと同じように、式(56)は一次変態に対してもゆらぎに対する復元力の消失することを示唆している。

上のようなLandau展開に基づく議論は明快ではあるが、単一の規則度パラメータを用いており、自由エネルギーに規則相の対称性を陽に考慮していない。そこで、ここではCu-Au系の1:1組成におけるdisorder- $L1_0$ 規則相の変態を想定して、クラスター変分法と電子論に基づくエネルギー計算を組み合わせた第一原理計算によってこの帯磁率の計算を試みた。

エントロピー項をCluster Variation MethodのTetrahedron(四面体)近似の下で書き表わし、内部エネルギー項を4体クラスターの有効相互作用エネルギーまでクラスター展開して $L1_0$ 規則相の自由エネルギーを書き表すと

$$F^{L_0} = \sum_{i=0}^4 \nu_i(r) \xi_i + T \cdot k_B \cdot \ln$$

$$\frac{\left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij}^{\alpha\alpha})! \right) \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij}^{\alpha\beta})! \right) \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij}^{\beta\beta})! \right) N!}{\left(\prod_i (N \cdot x_i^{\alpha})! \right)^{\frac{5}{2}} \cdot \left(\prod_i (N \cdot x_i^{\beta})! \right)^{\frac{5}{2}} \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})! \right)^2} \dots (57)$$

となる。式(57)のエントロピー項は、不規則相に対する式(18)を格子の対称性を考慮して L_1 相に拡張したものである。この自由エネルギー式の微分極小化を行うと平衡状態の自由エネルギーが求まる。このプロセスを不規則相に対しても実行し、自由エネルギーの比較をするとdisorder- L_1 変態の平衡状態図が求まる²⁵⁻²⁷⁾。本稿では、単に1:1組成のみに着目しているため平衡状態図は示さないが、本計算で算出された変態温度は908Kとなり、実験的に求められている変態温度~650Kと比較すると極めて高く、 L_1 相が過剰に安定化されている。

この過剰な変態点の見積りは局所緩和の無視という点に集約される。一般に実際の合金においては、大きな(小さな)原子の周囲では格子は膨張(収縮)し内部エネルギー(内部応力)の緩和を行っている。しかし、本計算を含めこれまでに行われている多くの第一原理計算ではこの局所緩和の効果を考慮していない。即ち、結晶全体の対称性が局所的にも保存され、格子の様な膨張や収縮のみが許されることを仮定している。従って、局所緩和を考慮するには、格子が局所的に対称性を保持していないことを定式化する必要がある、エネルギーの計算もエントロピーの計算も大きな壁に直面する。この局所緩和の無視が何故規則相の過剰な安定化につながるかについては原著論文²⁵⁻²⁷⁾を参照にされたいが、いずれにしても第一原理計算を汎用化していくために乗り越えなければならない大きな問題点として指摘しておきたい。同時に、この問題は結晶格子の弾性的・熱的性質と密に関連しており、今回の議論から省いた振動の自由エネルギーの効果をいかに取り入れるかという問題と不可分である。この問題に対し、液体に模した連続体クラスター変分法^{28,29)}という新しい考え方が提唱されていることも附記しておく。

1:1組成に対する帯磁率(もしくはその逆数)の計算結果を図6³⁰⁾に示した。明らかに変態点近傍で増大が見られ擬臨界減速の起こることが示唆される。但し一次変態に対して注意すべきことは、変態点において、競合する二相(disorder及び L_1)の自由エネルギーが等しくなるために、系は基本的に変態の駆動力を消失しており、実験で得られた諸量にはこの効果が累重されているということである。本理論計算を確認するためには、この効果と擬臨界減速の効果を実験的に分離することが必要である。さらに、より厳密な議論のためには、変態点ではなくスピノーダル・ディ

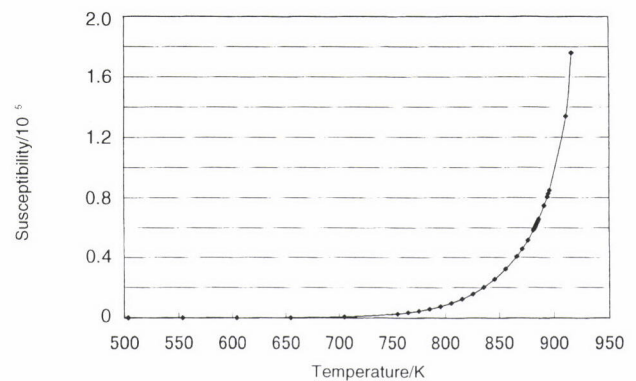


図6 Cu-Au系の1:1組成における変態点近傍でのSusceptibilityの温度依存性³⁰⁾。

スオーダーリングの温度に対する計算³¹⁾と、急熱実験によってスピノーダル・ディスオーダーリング温度を特定することが必要であることを附記しておく。

7 まとめ

本稿では、クラスター変分法と電子論計算を組み合わせた第一原理計算の統計熱力学の基本理論について概説した。相安定性の問題に対しても局所緩和の効果等多くの解決すべき問題が山積していることを指摘したが、それではこの先にどのような第一原理計算があるのだろうか？ 私見では、それは拡散を始めとする時間項を陽に含んだkineticsの第一原理計算ではないかと思われる。相安定性・相変態の第一原理計算では、エネルギー計算の対象は平衡配列に対するものであった。kineticsの計算においては、拡散時の鞍点のエネルギーが新たな問題となってくる。このエネルギーをいかに厳密に計算し得るか、これが第一原理kinetics計算の成否の鍵を握っていると言えよう。

参考文献

- 1) 毛利哲雄：日本金属学会会報, 28 (1989), 268.
- 2) 毛利哲雄, 滝沢 聡：鉄と鋼, 77 (1991) 8, 11.
- 3) 毛利哲雄, 滝沢 聡：日本金属学会会報, 31 (1992) 7, 626.
- 4) 毛利哲雄 等：あたりあ(日本金属学会会報), 33 (1994) 11, 1416.
- 5) 毛利哲雄, 菊池良一：あたりあ, 37 (1998) 8, 659.
- 6) T. Mohri: Solid-Solid Phase Transformations, The Japan Institute of Metals Proceedings Vol.5 (JIMIC-3), ed. by M. Koiwa et al. in printing.
- 7) 菊池良一, 毛利哲雄：クラスター変分法, 森北出版, (1997)

- 8) 相澤龍彦, 毛利哲雄: 材料システム学 マテリアル工学シリーズ 5 巻, 朝倉書店(近日刊行予定).
- 9) 毛利哲雄: 材料開発・設計における状態図の基礎と応用, 日本金属学会 セミナーテキスト, (1994), 1.
- 10) M. J. Richard and J. W. Cahn : *Acta metall.*, 20 (1972), 423.
- 11) S. M. Allen and J. W. Cahn : *Acta metall.*, 20 (1972), 423.
- 12) J. Kanamori and Y. Kakehashi : *J. Phys., Paris*, 38 (1977), 7.
- 13) R. Kikuchi : *Phys. Rev.*, 81 (1951), 998.
- 14) J. M. Sanchez and D. de Fontaine : *Phys. Rev.*, B17 (1978), 2926.
- 15) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine : *Acta metall.*, 33 (1985), 1171.
- 16) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias : *Physica*, 128A (1984), 334.
- 17) R. Kikuchi : *J. Chem. Phys.*, 60 (1974), 1071.
- 18) J. W. D. Connolly and A. R. Williams : *Phys. Rev.*, B27 (1983), 5169.
- 19) C. E. Dahmani, M. C. Cadeville and V. Pierron-Bohnes : *Acta metall.*, 33 (1985), 369.
- 20) T. Mohri and F. Nagata : *Proc. The Third Pacific Rim Intn't Conf. On Advanced Materials and Processing (PRICM 3)*, ed. by M. A. Imam et al., The Minerals, Metals and Materials Society, (1998), 1337.
- 21) R. Kikuchi : *Prog. Theoret. Phys. Kyoto, Suppl.*, 35 (1966), 1.
- 22) V. Sima : *J. Chim. Phys.*, 90 (1993), 451.
- 23) D. de Fontaine : *Acta metall.*, 23 (1975), 553.
- 24) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine : *Acta metall.*, 33 (1985), 1463.
- 25) K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri and K. Watana-be : *Phys. Rev.*, B35 (1987), 2169.
- 26) T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi and K. Watana-be : *Acta metall.*, 36 (1988), 547.
- 27) T. Mohri, K. Terakura, S. Takizawa and J. M. Sanchez : *Acta metall.*, 39 (1991), 493.
- 28) R. Kikuchi and A. Beldjenna : *Physica*, A182 (1992), 617.
- 29) R. Kikuchi : *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998), 412.
- 30) T. Mohri : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, to be published.
- 31) T. Mohri : *Proceedings of 2nd International Alloy Conference*, to be published.
- 32) T. Mohri, C. -S. Oh, S. Takizawa and T. Suzuki : *Intermetallics*, 4 (1996), S3.

(1999年8月10日受付)