

## 組織の全自由エネルギーの評価法(1)

Basis and Application of Computational Phase Transformations and Microstructure Evolutions-2 Evaluation of Total Free Energy in Microstructure (1)

> 小山敏幸 Toshiyuki Koyama

独立行政法人 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 主任研究員



前回の発展方程式の導出にて説明したように、組織形成を 記述する発展方程式の基本は、組織の有する全自由エネルギ ーである。したがって、この全自由エネルギーが必要十分な 精度で記述できることが、組織形成を解析する上において、 最も重要なポイントとなる。したがって、本稿と次回では、 組織の有する全自由エネルギーの評価法について説明する。 まず今回は化学的自由エネルギーと勾配エネルギーについて 解説する。

## ● 化学的自由エネルギー

ここでは組織形成に関係する化学的自由エネルギーで最も 大切な、平衡状態図計算に用いられる合金の化学的自由エネ ルギーの定式化について説明する。特に近年、計算による状 態図構築の分野が大きく発展しており、化学的自由エネルギ ーに関する熱力学的データベースも充実し、工学的に実用段 階に入りつつある。この熱力学的データベースの最も定番と なっている方法論がCALPHAD法<sup>1)</sup>とよばれる状態図の熱 力学データベース構築法である。そこで以下では、現在、平 衡状態図の計算分野でスタンダードとなったCALPHAD法 について具体的に説明する。

まず、A-B2元系における不規則固溶体 α 相の化学的自由 エネルギーは、

$$G_c^a(c_B, T) = {}^{0}G_A^a(T)c_A + {}^{0}G_B^a(T)c_B + L_{A,BCACB} + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \cdots (1)$$

と表現される。 $c_i$ はi成分の濃度 (2元系であるので $c_A + c_B =$ 1)、Rは気体定数、Tは絶対温度、 ${}^{o}G_i^{\circ}(T)$ は純成分iの標準 自由エネルギー、および $L_{A,B}$ は原子間相互作用パラメータ である。 ${}^{o}G_i^{\circ}(T)$ は全ての元素について、温度の関数として データベース化され、文献2)にまとめられている。通常の 正則溶体近似では、 $L_{A,B}$ は組成に依存しない定数とされる が、実際の合金では、 $L_{A,B}$ は組成と温度の展開式で表現さ れ、CALPHAD法では $L_{A,B}$ を

$$L_{A,B}(c_B, T) = L_{A,B}^{(0)}(T) + L_{A,B}^{(1)}(T) (c_A - c_B) + L_{A,B}^{(2)}(T) (c_A - c_B)^2 + \cdots \qquad \cdots \cdots \cdots (2)$$

の形式に表現する方法が採用され、展開係数 $L_{A,B}^{(i)}(T)$ が温度の関数としてデータベース化されている。なお ( $c_A - c_B$ ) について、元素名のアルファベットの若い方をAに取る約束 になっている。

固溶体が磁性相である場合には、式(1)にさらに磁気過 剰自由エネルギー $G_{mag}$ が加算される<sup>3)</sup>。 $G_{mag}$ は、

にて与えられ、 $\beta_0$ はボーア磁子で規格化された1原子当たりの磁化の強さ、 $\tau$ はキュリー温度*Tc*で規格化された温度  $\tau \equiv T/Tc$ で、 $g(\tau)$ は、

$$g(\tau) \equiv 1 - \frac{1}{D} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right.$$
$$\left. \times \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, \quad (\tau \le 1)$$
$$g(\tau) \equiv -\frac{1}{D} \left( \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \quad (\tau > 1)$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1\right) \dots (4)$$

にて定義される。固溶体がbcc構造の場合、p = 0.40であり、 それ以外の構造ではp = 0.28となる。

個々の合金系の特徴は全て $\beta_0 \ge T_c$ に反映される。つまり、

*β*<sub>0</sub>と*Tc*は組成の関数として表現され、例えばA-B-C3元合 金では、

 $T_{C}(c_{A}, c_{B}, c_{C}) = T_{ACA} + T_{BCB} + T_{CCC} + T_{AB} c_{ACB}$  $+ T_{BC} c_{BCC} + T_{CA} c_{CCA} + T_{ABC} c_{ACBCC}$  $\beta_{0}(c_{A}, c_{B}, c_{C}) = \beta_{ACA} + \beta_{BCC} + \beta_{CCC} + \beta_{AB} c_{ACB}$  $+ \beta_{BC} c_{BCC} + \beta_{CA} c_{CCA} + \beta_{ABC} c_{ACBCC}$ (5)

と表される。<sup>\*</sup> $T_i$ は純成分iのキュリー温度、<sup>\*</sup> $\beta_i$ は純成分iの 1原子当たりの磁化の強さである。組成の係数の値が各合金 系に対してデータベース化されているので、 $G_{mag}$ は組成と 温度の関数となる。

以上は、不規則固溶体における化学的自由エネルギーの表 現であるが、規則相や侵入型原子が関与する不規則固溶体の 化学的自由エネルギー式の表現には副格子モデル<sup>1)</sup>が使用さ れる。副格子モデルはその名が示すとおり、元の結晶構造を、 複数のサブ格子(これが副格子と呼ばれる所以)に分解し、 それぞれの副格子は不規則固溶体相と近似して、かつ副格子 間の相互作用を考慮する化学的自由エネルギー表現法であ る。侵入型固溶体の場合には、侵入位置が1つの副格子とみ なされる。

副格子の状態を記述する変数は個々の副格子における溶質 濃度 $y_i^*$ である。つまり、副格子sにおけるi原子のサイト占 有率 $y_i^*$ が、 $y_i^* = n_i^*/N^*$ にて定義される。 $N^*$ は副格子sにおけ る全サイト数であり、 $n_i^*$ は副格子s上に存在するi原子の数 である。また侵入型位置を副格子sと見なした場合、侵入型 位置におけるi原子の占有率は、

 $y_i^s = n_i^s / (n_{Va}^s + \sum_i n_j^s)$ 

と表される。n<sup>i</sup><sup>i</sup><sup>i</sup>は侵入型位置における空孔数で(ここでは 侵入原子が占有していない侵入サイトを空孔とみなしてい る)、n<sup>i</sup><sup>i</sup>は侵入している原子数である。また全体の結晶にお ける*i*成分の濃度は、以上から、

 $x_i = \sum_{s} N^s y_i^s / \sum_{s} N^s (1 - y_{Va}^s)$ 

にて与えられる。

具体例として、Fe-Cr-C3元系を考えてみよう。結晶格子 はbccとし、副格子としては、bcc母格子とその侵入型位置 を考慮する。したがって、副格子としての表記は、(Cr, Fe)1 (C, Va)3と表現される。左右の括弧がそれぞれbcc格子 I お よび侵入位置の副格子 II を意味し、括弧の添え字1と3は、 bcc格子点1個につき、侵入型位置3個が存在することを意 味する。括弧内はその副格子に属する元素名で、空孔をVa と表現した。この場合の混合の化学的自由エネルギーは、

と表現される。<sup>0</sup>*G*<sup>*ii*</sup>*ij*は、副格子 I と II が、それぞれ全て*i*成 分と*j*成分で満たされている状態の化学的自由エネルギーで ある(添え字の":"は副格子を分ける記号を意味する)。し たがって、<sup>0</sup>*G*<sup>*ii*</sup>*ij*が関与する始めの4項は、いわば化学量論組 成の化合物の自由エネルギーを、副格子濃度で重みつき平均 した量となっている。2段目は原子配置のエントロピーに起 因するエネルギー項で、係数の1/4と3/4は副格子 I と II の全サイト数の比率である。残りの項は原子間相互作用パラ メータに関係する項である。まず中括弧内を見ると例えば、

$$y_{Cr}^{I} y_{Fe}^{I} \sum_{i} L_{(Cr, Fe):Va}^{(j)} (y_{Cr}^{I} - y_{Fe}^{I})^{j}$$

となっており、これは、副格子 I 内でのCr 原子とFe 原子の 相互作用を表している。総和の部分が先の式(2)の形式に なっている( $j=0,1,2,\cdots$ )。展開係数 $L^{(j)}_{(Cr,Fe):Va}$ は温度の関 数として状態図の熱力学的データベースにデータ化されてい る。添え字の(Cr,Fe):Vaは、副格子 I 内でCrとFeが存在 し、副格子 II は全てVaであることを意味している。この相 互作用項は1つの副格子内のみでの相互作用であるが、式(6) では、これを外側の副格子濃度で重みつき平均して、全体の 原子間の相互作用を定式化している。

なお、Fe-C2元系では、 $y_{cr}^{l}=0$ ,  $y_{Fe}^{l}=1$ とすれば良いので、

$$G_{c} = y_{Va}^{II} {}^{0}G_{Fe;Va}^{a} + y_{C}^{II} {}^{0}G_{Fe;C}^{a} + \frac{3}{4} RT(y_{C}^{II} \ln y_{C}^{II} + y_{Va}^{II} \ln y_{Va}^{II}) + y_{C}^{II} y_{Va}^{II} \sum_{j} L_{Fe;(C, Va)}^{(j)} (y_{C}^{II} - y_{Va}^{II})^{j} \cdots (7)$$

となる。この自由エネルギー表記は、侵入型位置の副格子に おける、C-Va擬2元系の固溶体の自由エネルギー表記に形 式的に等しい。注意すべき点は、この場合、母格子のbccは 全てFe原子で占有されている点である。つまり式 (7) の化 学的自由エネルギーは、Fe 原子1 モル当たりの自由エネル ギーであり、Fe-C2元系1 モル当たりの自由エネルギーでは ない。Fe-C2元系1 モル当たりの自由エネルギーに換算する には、式(7)右辺に $x_{Fe}=1-xc$ をかければよい。なお磁気 過剰自由エネルギーも考慮する場合には、単純に式(3)を 加算すればよい。

副格子モデルに基づく化学的自由エネルギー表記は、始め に副格子のとり方とそれぞれの副格子に属する元素の選定、 すなわち、(Cr, Fe)1(C, Va)3の形式をどのように設定するか から始まる。これが決まると、その形式に合わせて式の形は 自動的に定式化される。さらに、式(6)のように表現した 場合、このエネルギーは、(Cr, Fe)1(C, Va)3を1つの化合物 分子と見なして、その分子1モルのエネルギーであることに 注意する必要がある(原子1モルではない)。

ところで、実際に副格子モデルを利用して、規則相の化学 的自由エネルギー $G_e^{ord}$ を計算する場合、注意する点がある。 実際の計算では、規則相の化学的自由エネルギー $G_e^{ord}$ は、不 規則相の化学的自由エネルギー $G_e^{dis}(x_i)$ に、規則化の過剰エ ネルギーを加算する形式

$$G_{c}^{ord} = G_{c}^{ois}(x_{i}) + \{G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II}) - G_{c}^{ord}(x_{i})\} \quad \dots \dots \dots \dots (8)$$

にて計算される<sup>4)</sup>。 $G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II})$ は副格子モデルに基づく自 由エネルギーで、 $G_{c}^{ord}(x_{i})$ は関数 $G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II})$ において強制 的に $y_{i}^{I} = y_{i}^{II} = x_{i}$ と置き不規則状態にした自由エネルギーであ る。一見、式(8)の定義は無意味のように見える。本来  $G_{c}^{dis}(x_{i}) = G_{c}^{ord}(x_{i})$ であるはずで、 $G_{c}^{ord} = G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II})$ となって、 副格子モデルの自由エネルギー $G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II})$ のみから $G_{c}^{ord}$ は 計算されると考えるのが自然である。しかし多くの場合、現 実の熱力学的データベースにおいて、 $G_{c}^{dis}(x_{i}) = G_{c}^{ord}(x_{i})$ が満 足されない。これは通常、 $G_{c}^{dis}(x_{i}) \geq G_{c}^{ord}(y_{i}^{I}, y_{i}^{II})$ の熱力学的 データが異なる研究者によって評価されているからである。 つまり $G_{c}^{dis}(x_{i}) \geq G_{c}^{ord}(x_{i})$ の間には少なからず数値誤差が出 てしまう。平衡状態図の化学的自由エネルギー計算において、 まず不規則相の自由エネルギーを共通基盤に考える慣習にな っているので、したがって、式(8)の形式が採用されたわ けである。

ここではまず、スピノーダル分解理論<sup>5)</sup>において、濃度勾 配エネルギーがどのように導かれるかについて説明する。ま ず濃度勾配エネルギーの物理的意味について図1の濃度プロ ファイルの模式図を用いて考えてみよう。通常の化学的自由 エネルギーは濃度のみの関数である。しかし、スピノーダル 分解のように空間的に非常に急峻な濃度変動が生じる場合に は、化学的自由エネルギーに過剰項(濃度勾配がない単相状 態の化学的自由エネルギーからのずれ)が発生する。例えば 図1の(A)の位置では3つの異なる濃度プロファイルが交差 しており、いずれの濃度プロファイルでも、交差点では濃度 はcoであるので、通常の化学的自由エネルギーのみでは3つ の濃度プロファイルにおいて、(A) 点でエネルギー的な差は ないことになる。しかしナノメートルオーダーの急峻な濃度 勾配や曲率を有する界面部分では、原子の結合種の数 (A-A 対やA-B対等の本数)や界面部分の原子間距離(原子サイズ の相違による)が、濃度プロファイル形状に依存して若干変 化しており、この効果によって内部エネルギーに平均場の化 学的自由エネルギーからのずれが生じる。したがって、この ような急峻な濃度プロファイルを有する不均一系における化 学的自由エネルギーの評価では、濃度以外に濃度プロファイ ル形状の情報である濃度勾配や濃度の曲率等も独立変数とし て、化学的自由エネルギー表現に取り込む必要がある。この 濃度場の空間的な不均一に起因するエネルギー変化量がスピ ノーダル分解理論における濃度勾配エネルギーである。

具体的に濃度勾配エネルギー式を導出してみよう。いま A-B2元系を考え、B成分組成をcと置く。相変態では、cは 時間tと位置 $\mathbf{r}$ の関数である。濃度勾配 $\nabla c$ と曲率 $\nabla^2 c$ を独立 変数としているので、化学的自由エネルギー関数を、 $\nabla c$ と  $\nabla^2 c$ にて多変数テイラー展開して、

$$G_{c}(c, \nabla c, \nabla^{2}c) = G_{c}(c, 0, 0) + K_{0}(c) (\nabla c) + K_{1}(c) (\nabla^{2}c) + K_{2}(c) (\nabla c)^{2} + K_{3}(c) (\nabla^{2}c)^{2} + K_{4}(c) (\nabla c) (\nabla^{2}c) + \cdots \cong G_{c}(c, 0, 0) + K_{0}(c) (\nabla c) + K_{1}(c) (\nabla^{2}c) + K_{2}(c) (\nabla c)^{2} \cdots (9)$$

を得る。ただし最後のところで高次項は省略した。したがっ て、上式の表現が、濃度プロファイル形状まで考慮した濃度 不均一系における化学的自由エネルギー(正確には場所の関 数であるので、エネルギー密度)である。

さてここで図1のように、1次元 (x方向:ここから変数x





が空間座標になるので注意)の任意形状の濃度プロファイル を想定し、位置 $x_0$ におけるエネルギーについて考えてみよ う。位置 $x_0$ のエネルギーは式 (9) より $G_c$  { $c(x_0)$ ,  $\nabla c(x_0)$ ,  $\nabla^2 c(x_0)$ }である。ここで、 $x_0$ を中心に左右反転の座標変換 を関数 $G_c$ に施してみよう(これは同じ場所を裏からながめた 場合に相当する)。この場合、位置 $x_0$ のエネルギーは $G_c$  { $c(x_0)$ ,  $-\nabla c(x_0)$ ,  $\nabla^2 c(x_0)$ }となる。エネルギーは座標変換に対し て不変でなくてはならないので、物理的に、

$$G_{c} \{ c(x_{0}), \nabla c(x_{0}), \nabla^{2} c(x_{0}) \}$$
  
=  $G_{c} \{ c(x_{0}), -\nabla c(x_{0}), \nabla^{2} c(x_{0}) \}$  .....(10)

でなくてはならない。式 (10) に式 (9) を代入すると、

 $G_{c} \{ c(x_{0}), 0, 0 \} + K_{0} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla c(x_{0}) \}$ +  $K_{1} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla^{2} c(x_{0}) \} + K_{2} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla c(x_{0}) \}^{2}$ =  $G_{c} \{ c(x_{0}), 0, 0 \} - K_{0} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla c(x_{0}) \}$ +  $K_{1} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla^{2} c(x_{0}) \} + K_{2} \{ c(x_{0}) \} \{ - \nabla c(x_{0}) \}^{2}$  $\therefore K_{0} \{ c(x_{0}) \} \{ \nabla c(x_{0}) \} = 0 \rightarrow K_{0} \{ c(x_{0}) \} = 0$ 

となり、任意の位置 $x_0$ において式 (10) が成立するためには、  $K_0(c)$  は恒等的に0でなくてはならないことがわかる。以上 から不均一系の化学的自由エネルギーは、

 $G_c(c, \nabla c, \nabla^2 c) = G_c(c, 0, 0) + K_1(c) (\nabla^2 c) + K_2(c) (\nabla c)^2$ .....(11)

にて与えられる。ここで、*G*<sub>e</sub>(*c*, 0, 0) は濃度勾配や曲率が0 である場合の化学的自由エネルギーであるので、通常の平均 場の化学的自由エネルギーに等しい。したがって、濃度変動 が生じたことに起因する過剰自由エネルギー*E*<sub>surf</sub>は、

$$E_{surf} = \int_{V} [K_{1}(c) (\nabla^{2}c) + K_{2}(c) (\nabla c)^{2}] dV$$
  
= 
$$\int_{V} K_{1}(c) (\nabla^{2}c) dV + \int_{V} K_{2}(c) (\nabla c)^{2} dV$$
....(12)

にて与えられ、これが濃度勾配エネルギーである(実際の界 面エネルギーには界面部分における化学的自由エネルギーの 平均場成分まで含まれているので、勾配エネルギーを界面エ ネルギーと記すのは厳密には間違いであるが、勾配エネルギ ーが界面における主要なエネルギーであるのでEの添え字を surfとしている)。この右辺第1項をガウスの発散定理

$$\int_{V} f \nabla \cdot \mathbf{g} dV = \int_{S} f \mathbf{g} \cdot \mathbf{n} dS - \int_{V} \nabla f \cdot \mathbf{g} dV$$

(1次元では部分積分に相当)を用いて変形すると、

$$\int_{V} K_{1}(c) (\nabla^{2}c) dV = \int_{S} K_{1}(c) \{ (\nabla c) \cdot \mathbf{n} \} dS$$
$$-\int_{V} (\nabla K_{1}) \cdot (\nabla c) dV$$

$$= \int_{S} K_{1}(c) \{ (\nabla c) \cdot \mathbf{n} \} dS - \int_{V} \frac{\partial K_{1}}{\partial c} (\nabla c)^{2} dV$$

となる。nは系の表面における外向き法線ベクトルである。 表面積分項が消えているのは、系の表面全体で積分した値が 統計的に0となる(いまcと $\nabla c$ は独立と考えているので、 個々のcについて、表面位置における $\nabla c$ の法線方向成分 ( $\nabla c$ )・nの総和を計算した場合、統計的に0とすることは物 理的に正しいと考えられる)ことを仮定した結果である。こ れより $E_{surf}$ は最終的に

と変形される。ここで改めて、

と置くことにより濃度勾配エネルギーは、

$$E_{surf} = \int_{V} \kappa(c) \, (\nabla c)^2 dV \quad \dots \qquad (16)$$

となる。 κ(c) は濃度勾配エネルギー係数と呼ばれ、エネル ギーに長さの自乗をかけた次元を持ち、厳密にはこの場合、 濃度の関数であるが、定数と仮定される場合が多い (κ(c) を平均組成の周りで展開し定数項のみを残した場合ととらえ ても良い)。

ここで1次元の濃度プロファイルを考え、不均一場におけ る内部エネルギー式を具体的に計算することによって、濃度 勾配エネルギー係数を簡単に見積もってみよう。まず濃度場 を

のように展開する。AB2元系を考え、化学的自由エネルギ ー内の内部エネルギー項(平均場)を $E = \Omega c (1-c)$ とする。 Ωは原子間相互作用パラメータである(定数と仮定)。位置xによって濃度cが微小に変化しているとして、この平均場の 内部エネルギーを、

のように修正し、これに式(17)を代入して高次項を省略す

ると、

$$E = \Omega c(x) \{1 - c(x)\} + \frac{1}{8} \Omega \{1 - 2c(x)\} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_x$$

を得る(式の変形において、式(10)の考え方を利用してい る点に注意)。右辺第1項は平均場の内部エネルギーである ので、濃度プロファイル形状に起因する内部エネルギーの過 剰量は第2および3項となる。式(11)との比較から、

$$K_{1}(c) = \frac{1}{8} \Omega \{ 1 - 2c(x) \} (\Delta x)^{2}, K_{2}(c) = \frac{1}{4} \Omega (\Delta x)^{2}$$

であることがわかる。式(15)に代入することにより濃度勾 配エネルギー係数が、

と導かれる。Δxはほぼ原子間距離のオーダーを持つ。原子 間相互作用パラメータΩが濃度に依存する場合には、濃度勾 配エネルギー係数も濃度依存性を有することになる。しかし 通常の解析では定数と仮定される場合が多い。また式(21) の導出過程は非常に理想化した場合かつ1次元を想定してい るので、係数の1/2は実際には若干変化し、通常、この係 数は合金系もしくは結晶構造に依存した変数と置かれる。

なお以上において、内部エネルギー項の過剰項のみについ て取り扱い、化学的自由エネルギーにおけるエントロピー項 については何もふれなかったが、これはエントロピー項につ いても同様に計算すると過剰項は現れないことが確認される からである。(定性的には、エントロピー項は掛け算を足し 算にしてしまうために、ここで議論しているような過剰項は 現れないと言える。)

以上、2元系の濃度場を例に勾配エネルギーの導出につい て説明した。多元系の場合や規則度などの非保存変数に関す る勾配エネルギーも、以上と同様に定式化できる<sup>6)</sup>。通常、 非保存変数siに関する勾配エネルギーは、

$$E_{surf} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \kappa_{sij} |\nabla s_i| \cdot |\nabla s_j|,$$

 $(i=1, 2, 3, \cdots), (j=1, 2, 3, \cdots)$  .....(22)

と表現される。絶対値が現れる理由は、濃度場と異なりsiに は負の値が許されるからである。

## **生** まとめ

以上、CALPHAD法を基本とした化学的自由エネルギー の定式化および勾配エネルギーの導出について説明した。化 学的自由エネルギーの表現形式には、ここで説明した以外に も、クラスター変分法<sup>71</sup>を用いる場合、Landau展開を用い る場合やPhase-field法における表記などがある<sup>60</sup>。勾配エ ネルギーについても、多成分系への拡張や、種類の異なる秩 序変数が混在する場合、また方位依存性が存在する場合など 様々な表現があり、現在も種々の定式化が提案されている<sup>60</sup>。 実際に組織形成の計算を行うに際して、状態図に直結する化 学的自由エネルギー周辺の定量的評価法を理解しておくこと は非常に大切である。

## 参考文献

- 1) N.Saunders and A.P.Miodownik : CALPHAD, Pergamon, (1998)
- 2) A.T.Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 3) M.Hillert and M.Jarl : CALPHAD, 2 (1978), 227.
- 4) I.Ansara, N.Dupin and B.Sundman : CALPHAD, 21 (1997), 535.
- 5) J.E.Hilliard : Phase Transformation, ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- 6) 小山敏幸:まてりあ, 42 (2003), 397.
- 7) 菊池良一,毛利哲雄:クラスター変分法,森北出版, (1997)

(2003年10月2日受付)