

# スピノーダルオーダーリングの 第一原理計算

毛利 哲夫\*

## 1. 諸 言

一般に、合金の相平衡の第一原理計算とは相平衡状態図の第一原理計算を指しており、そこで問題にされるのは、変態温度や相境界線の実験結果との一致/不一致である。多くの相平衡に関する計算は自由エネルギーの最小値を求める平衡状態図の計算に終始しているが、一本の信頼し得る自由エネルギーは系の豊饒な情報を含んでおり、二階微分をとることにより系の安定性の情報をも抽出し得る。但し、この場合の安定/不安定とは、他の相(競合相)との間での相対的(relative)な安定性ではなく、揺らぎに対する単相のintrinsicな安定性である。

いま、内部エネルギーを  $U$  とし、これがエントロピー  $S$  や体積  $V$ 、粒子数  $N$  のような示量変数の関数で与えられるとき、 $U=U(S, V, N)$  を fundamental equation<sup>(1)</sup> といい、系の熱力学性質を全てこの一本の方程式から導くことができる。例えば、 $T, p, \mu$  を、それぞれ温度、圧力、化学ポテンシャルとしたとき、これらは  $\partial U/\partial S=T, \partial U/\partial V=-p, \partial U/\partial N=\mu$  のように一階微分から導かれる。言うまでもなく、これらは平衡状態の議論である。これに対して、二階微分を考えてみることにする。 $\partial^2 U/\partial S^2=\partial T/\partial S$  であるが、この値が正であるとは、熱( $S$ )が流入すると系の温度が上昇することを意味する。同様に、 $\partial^2 U/\partial V^2=-\partial p/\partial V$  であるが、これが正のとき、系に圧力が加わると体積が減少することがわかる。熱の流入(流出)に対して系の温度が下(上)がったり、圧力の印加(除荷)に対して系の体積が増大(減少)すれば系は不安定となる。我々の日常ではこのようなことは起こらない。このように、これらの熱力学関数の二階微分量は系に加わる一般的な力に対する安定性を示すものであり、 $\partial^2 U/\partial S^2$  は熱的安定性の、そして  $\partial^2 U/\partial V^2$  は機械的安定性の目安を与える。

さて、自由エネルギー  $F$  を濃度  $x$  の関数とすると、二階微分  $F''$  は濃度  $x$  の揺らぎに対する系の安定性の指標を与え、 $F''=0$  はスピノーダル分解の条件であることはよく知られている。 $F$  を濃度  $x$  のみの単価関数とすると数学的に取り扱い

やすいが、系の原子配列は決して濃度のみの関数では書き表すことはできない。例えば二元系合金を例にとったとき、同一の濃度であっても原子間相互作用エネルギーにより系は相分離や規則相、固溶体など異なった原子配列をとり、これらを濃度  $x$  のみで区別できないことは自明である。多様な原子配列を区別するためには、隣接する原子の情報、第二近接にある原子の情報、さらに離れた位置にある原子の情報、さらには、多種多様なクラスター上の原子配列の情報を表現する必要がある。そして、これらの原子配列の情報は、一般には相関関数  $\xi_{i,j}$ <sup>(2)-(6)</sup> を用いて書き表すと便利である。ここで、 $i$  は原子対(二体クラスター)、三体クラスター等のクラスターを区別し、 $j$  は、同じ  $i$  個の原子からできているクラスターの異なった形状や距離を区別するものとする。例えば、 $\xi_{2,1}$  は最近接対クラスターであり、 $\xi_{2,2}$  は第二近接対クラスター、 $\xi_{3,1}$  は正三角形の三体クラスター、 $\xi_{3,2}$  を二等辺三角形の三体クラスター…のように定義する。

このとき、系の自由エネルギーは、

$$F=F(\xi_1, \xi_{2,1}, \xi_{2,2}, \xi_{2,3}, \dots, \xi_{3,1}, \xi_{3,2}, \dots) \quad (1)$$

のように相関関数の多価関数として記述できる。ここで  $\xi_i$  は一体の相関関数(点相関関数)であるが、これは濃度と等価である。さらに、下付き記号の煩雑な記述を避ける為に、 $\xi_{2,1}$  を  $\xi_2$ 、 $\xi_{2,2}$  を  $\xi_3$ 、 $\xi_{2,3}$  を  $\xi_4$ …というように通し番号で記述すると、式(1)はさらに、

$$F=F(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \dots, \xi_n, \xi_{n+1}, \dots)=F(\{\xi_j\}) \quad (2)$$

のように書き表される。但し、温度や圧力は一定ということ仮定しており、上の自由エネルギー式に陽には記述していないことを再度述べておく。

では、このような相関関数  $\{\xi_j\}$  に関する自由エネルギーの二階微分  $\partial^2 F/\partial \xi_i \cdot \partial \xi_j$  やその逆数が物理的にどのような意味を持つのか?これが本稿の主題であり、スピノーダルオーダーリング<sup>(7)-(10)</sup>なる概念を導く。そして、相境界線に加えてスピノーダルオーダーリング線や散漫散乱強度などを第一原理から算出する。筆者は、Fe-Ni、Fe-Pd、Fe-Pt系を中心に  $L1_0$ -disorder に関する相平衡<sup>(11)-(14)</sup>、スピノーダルオーダーリング、散漫散乱強度の第一原理計算を進めてきたが、特に Fe-Pt系<sup>(15)</sup>を中心にして計算結果を紹介する。

\* 東北大学金属材料研究所教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)  
First-principles Calculation for Spinodal Ordering; Tetsuo Mohri (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: spinodal ordering, cluster variation method, diffuse intensity scattering, concentration wave, ordering wave  
2014年5月17日受理[doi:10.2320/materia.53.394]

まずスピノーダルオーダーリングの計算に先立って、相平衡の第一原理計算を行うが、これについては既に多くの文献で詳述<sup>(11)-(16)</sup>しており、ここでは詳細は述べない。クラスター展開法<sup>(17)</sup>で内部エネルギーを記述し、クラスター展開の基になる規則相(および純金属)の全エネルギー(あるいは生成エネルギー)は原子間距離の関数として spin-polarized FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) 法<sup>(18)</sup>によって求め、さらに温度依存性を導入する為に準調和近似の範囲で Debye-Grüneisen 理論<sup>(19)</sup>を用いた。又、エントロピーにはクラスター変分法 (Cluster Variation Method; 以下 CVM)<sup>(5)(20)(21)</sup>の四面体近似式 (tetrahedron approximation)<sup>(22)</sup>を用いた。与えられた温度  $T$  の下で、自由エネルギーを相関関数  $\{\xi_m\}$  と原子間距離  $r$  によって極小化することにより系の平衡状態を決定した。

## 2. スピノーダルオーダーリングの第一原理計算

系の原子配列や位置の情報を得るのに散乱実験が用いられることが多い。特に固溶体の原子配列の揺らぎに関する情報は、散乱因子の平均値からのズレを介して、以下のように短範囲散漫散乱強度から導くことが可能である。

一般に固溶体からの全散乱強度は

$$I = \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)) \quad (3)$$

と与えられる<sup>(23)(24)</sup>。ここで、 $f_p(f_q)$  と  $\mathbf{r}_p(\mathbf{r}_q)$  は格子点  $p(q)$  に存在する原子の原子散乱因子である。原子の位置  $\mathbf{r}_p(\mathbf{r}_q)$  が Bravais 格子点のベクトル  $\mathbf{R}_p(\mathbf{R}_q)$  とそれからのズレ  $\delta_p(\delta_q)$  の和として

$$\mathbf{r}_p = \mathbf{R}_p + \delta_p \quad (\mathbf{r}_q = \mathbf{R}_q + \delta_q) \quad (4)$$

と与えることができる。式(4)を式(3)に代入し、指数関数項を第二項まで展開すると、 $I$ は

$$\begin{aligned} I = & \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \\ & + i \cdot \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)) \\ & - \frac{1}{2} \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot [\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)]^2 \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで第二項と第三項は、原子の局所変位のフーリエ変換を表しており、局所変位に伴う散乱強度を与える。

これに対して、Bravais 格子点上の原子配列に関する揺らぎは第一項を介して以下のように解析可能である。即ち、原子散乱因子は全格子点における平均値と各格子点における平均値からのズレの和として

$$f_p = \langle f_p \rangle + \Delta f_p \quad (6)$$

のように書き表すことができる。 $\langle \rangle$  は全格子点にわたる平均値を意味し、右辺第一項が平均値、第二項が揺らぎ(ズレ)である。ここで式(6)を(5)に代入すると、

$$I = N |\langle f_p \rangle|^2 \sum_q \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q))$$

$$\begin{aligned} & + N \sum_q \langle \Delta f_p \cdot \Delta f_q \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \\ & + i \cdot \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)) \\ & - \frac{1}{2} \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot [\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)]^2 \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \end{aligned} \quad (7)$$

と書きなおすことができる。ここで  $N$  は全格子点数である。式(5)の第1項が式(7)の最初の2つの項に分離され、第一項は Bragg 反射を、第二項は原子配列の揺らぎに伴う散漫散乱強度を与えることが分かる。この第二項こそが短範囲散漫散乱強度である。このような定式化によって、原子配列の揺らぎと散乱強度の関連を把握することができよう。

しかし、我々の目的は結晶学的な立場ではなく、自由エネルギーを介して相平衡、揺らぎ、そして散漫散乱強度を統一的に論じることである。そこでもう一度、自由エネルギー式(2)に戻る。いま、不規則相中の平衡状態における一様な原子配列に何らかの要因で揺らぎが生じたとする。前節に記したように原子配列は一般に相関関数  $\xi_i$  で表すことができるので、ある格子点  $p$  におけるこのような揺らぎを  $\Delta \xi_i(p)$  と書くことにする。相関関数に平衡状態からの揺らぎが生じると、これに応じて系の自由エネルギーにも揺らぎが生じる。この揺らぎは、緒言で述べたように二階微分項で与えられるので

$$\delta F = F - F_0 \cong \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \sum_{p,p'} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \cdot \partial \xi_j} \Delta \xi_i(p) \cdot \Delta \xi_j(p') \quad (8)$$

と書き表すことができる<sup>(7)-(10)(25)</sup>。ここで、 $F_0$  は系の一様な平衡状態、即ち、揺らぎのない状態である。 $p'$  は  $p$  と同じく格子点を表す。このような揺らぎに対して上の二階微分量が正であるなら復元力が働くために系は安定であり、逆に負であるなら揺らぎは増幅されて系は不安定となる。これは濃度揺らぎがスピノーダル分解を駆動する場合と同じであるが、自由エネルギーは式(1)や(2)に示すように、一価関数ではなく、相関関数の多価関数となっている。このような場合には、実空間の離散格子点で議論するよりも不規則相の並進対称性を考慮して、フーリエ変換を行って  $\mathbf{k}$ -空間で議論するほうが見通しがよい。上式(8)の  $\delta F$  のフーリエ変換を  $FT(\delta F)$  と書くと、

$$FT(\delta F) = \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \sum_{\mathbf{k}} f_{i'}(\mathbf{k}) \cdot \Delta X_i^*(\mathbf{k}) \cdot \Delta X_i(\mathbf{k}) \quad (9)$$

である。ここで  $f_{i'}(\mathbf{k})$  と  $\Delta X_i(\mathbf{k})$  は、それぞれ、式(8)の  $\partial^2 F / \partial \xi_i \cdot \partial \xi_j$  と  $\Delta \xi_i(p)$  のフーリエ変換である。また、 $\Delta X_i^*(\mathbf{k})$  は  $\Delta X_i(\mathbf{k})$  の共役複素数を表す。二階微分行列  $f_{i'}(\mathbf{k})$  のエルミート性を用いるとこれを対角化することができ、

$$FT(\delta F) = \sum_l \sum_{\mathbf{k}} A_l(\mathbf{k}) \cdot |\Delta Z_l(\mathbf{k})|^2 \quad (10)$$

のように固有値  $A_l(\mathbf{k})$  を抽出できる。 $|\Delta Z_l(\mathbf{k})|^2$  は固有ベクトルであり、以下に述べる規則波の振幅を与える。

ここで大切なことは、これまでの我々の物理的な描像は離散格子点での原子の配列を考えていたのであるが、原子配列

の情報を担う相関関数をフーリエ変換するということは、原子配列に波動の概念を導入することに等価である。すぐ後に述べるように、一つの規則相はある特定の結晶方向に一定の波長と濃度振幅をもって存在する波と考えることができる。さらに、明快な周期性を持たずとも、結晶の中に何らかの原因で一様な濃度から変動が生じた場合にはこれをフーリエ波の重ね合わせで書き表すことができる。これが濃度波であり、上述のように一定の波長と濃度振幅をもって規則相を記述し得る特別な濃度波を規則波と称す。そして、このような描像では離散格子上の不規則-規則変態とは、結晶格子の特定の方向に特定の波長で進行していく規則波の励起-増幅-伝播の過程として捉えなおすことができ、この波の励起過程に対する安定性を示すのが固有値  $A_l(\mathbf{k})$  である。高温状態の不規則相(固溶体)では全ての固有値は正であり、揺らぎに対して自由エネルギーは増大する為に復元力が働き系は安定である。これに対して温度が下がると固有値の一つが負になり ( $A_0(\mathbf{k}_0) < 0$ )、系はこの負の固有値に対する波動ベクトル  $\mathbf{k}_0$  の励起と増幅に対して不安定となる。そして、この波動が伝播することで系の中に  $\mathbf{k}_0$  で特徴付けられる規則的な原子配列が生じる。規則波と規則相の関連性は紙面の都合で詳述できないが、special points<sup>(26)(27)</sup>の概念に基づいて論じる必要があること、さらに、原子対有効相互作用エネルギーに基づく「基底状態の解析」<sup>(28)-(30)</sup>と密に関連していることを指摘しておく。

ここまで述べてきたことをまとめると、系が自発的に安定性を消失する(揺らぎに対する不安定性)条件は、自由エネルギーの二階微分の行列の固有値が負になる条件から求めることができ、

$$|f_{ll}(T_s, \mathbf{k}_0, C)| = 0 \quad (11)$$

を満たす最大の温度  $T_s$  がスピノーダルオーダーリング温度<sup>(7)-(10)(15)</sup>である。

又、紙面の関係上詳細は省略するが、自由エネルギーの二階微分の行列の逆行列

$$I(\mathbf{k}) = \frac{k_B \cdot T}{N} f_{11}^{-1}(\mathbf{k}) \quad (12)$$

は、式(7)第二項の短範囲散漫散乱強度  $I(\mathbf{k})$  (Short Range Order Diffuse Intensity: 以降 SROI と略す) を与える<sup>(8)-(10)(15)</sup>。上式(11)と(12)は、スピノーダルオーダーリングの温度に近づくと散漫散乱強度が  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  の点において発散することを示している。SROI は実験との比較において重要である。

### 3. 計算結果

まず、Fe-Pt系に対して計算した disorder- $L1_0$  状態図を、図1<sup>(15)</sup>に実線で再現した。50%における変態温度( $T_t$ )の実験値 1600 K を我々の第一原理計算では 1610 K というように極めて高い精度で再現した。平衡状態図の計算精度については本稿の目的ではないので詳述しないが、格子振動の効果を Debye-Grüneisen model を介して導入していること

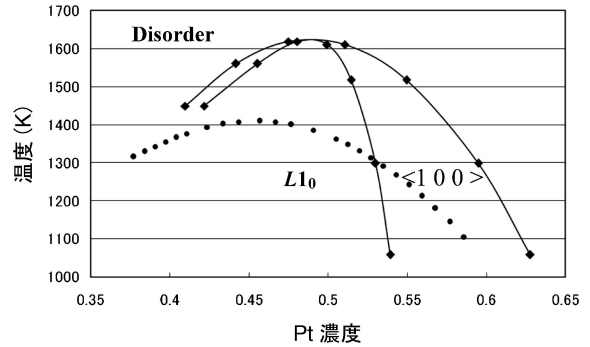


図1 Fe-Pt系の disorder- $L1_0$  相境界線(実線)と  $\langle 100 \rangle$  スピノーダルオーダーリング線(点線)<sup>(15)</sup>。

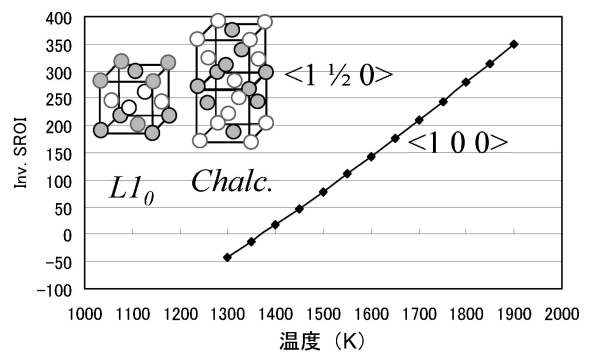


図2 濃度50%, special point  $(1,0,0)$  と  $(1, 1/2, 0)$  における短範囲散漫散乱強度の逆数の温度依存性。縦軸の Inv. SROI は Inverse Short Rang Order Diffuse Intensity の略である。単位は任意である<sup>(15)</sup>。

が精度の上昇につながっており、これが、積年の課題である格子の局所緩和が導入されていないことから生じる不規則相の過剰安定化に対する回避策の一つである<sup>(31)(32)</sup>ことを述べておく。

式(12)は、

$$N \cdot f_{11}(\mathbf{k}) = \frac{k_B \cdot T}{I(\mathbf{k})} \quad (13)$$

と変形できるが、図2<sup>(15)</sup>に、 $k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$ の温度依存性を2つの special points に対応する規則波  $\mathbf{k}_{\langle 100 \rangle}$  と  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 0 \rangle}$  に対してプロットした。濃度は50%である。両者は縮退しており一本の曲線で表されるが、0に向かって減衰(強度  $I(k)$  は発散)していることがわかる。これは不規則相中に生じた無数の濃度波の中で、系は  $\mathbf{k}_{\langle 100 \rangle}$  と  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 0 \rangle}$  の励起に対して不安定となり、 $k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$  が0になる  $T = 1400$  K より温度が低下すると  $L1_0$  規則相へと自発的に変態していくこと示している。ここには示さないが、他の規則波  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle}$  や濃度波  $\mathbf{k}_{\langle 0 0 0 \rangle}$  に対して同様な温度依存性を求めると、スピノーダルオーダーリング温度  $T_s$  に向かって非単調な変化や増大をする。

他の濃度でも  $T - k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$  のプロットによってスピノーダルオーダーリング温度を決定することができる。これを結ぶ

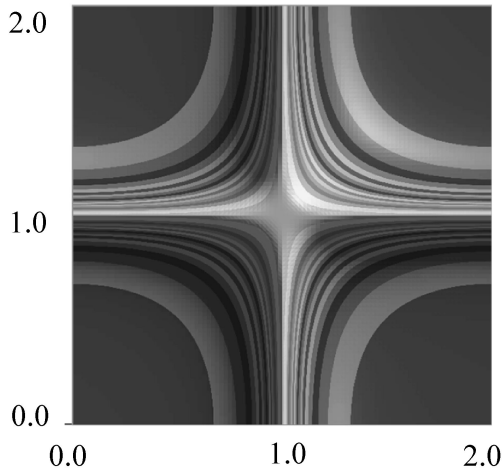


図3 温度 1650 K における k-空間(001)面上における短範囲散漫散乱強度分布<sup>(15)</sup>.

と図1の状態図中に点線のような $\langle 100 \rangle$ スピノーダルオーダーリングの軌跡を書き表すことが可能となる. これの物理的意味は以下のようなものである. 相境界線とスピノーダルオーダーリング線の間で急冷された不規則相は核発生-成長機構により disorder- $L1_0$  規則変態を行うのに対し, スピノーダルオーダーリング線よりも下の温度に持ちこたされた不規則相は,  $\langle 100 \rangle$ 規則波の励起-増幅-伝播の過程によって自発的に  $L1_0$  規則相の形成に至る. 自発的とは, 核発生のエネルギー障壁が存在しないということである.

又, スピノーダルオーダーリングの温度と変態温度の相対差から, 規則-不規則変態の変態次数に言及することができる. 即ち, この二つの温度差が大きいときには変態は一次 (strongly first order) であり, 接近してくると二次変態的になり (weakly second order), そして, 一致したときにエネルギー障壁なしに進行する二次変態となり, 変態点は臨界点 (critical temperature) と称される. 実際, 長距離規則度の温度依存性を計算すると, 変態点で急激な変化が生じていることを確認できる<sup>(15)</sup>. これに対して, Fe-Ni の Ni60 at% では, 低 Ni 側での 2 相共存 (disorder +  $L1_0$ ) の相境界線が単一の相境界線に収斂して 2 相共存状態が消滅する. このとき, スピノーダルオーダーリング線も相境界線に一致し, 二次変態であることを追証する<sup>(33)</sup>.

図2に示したのは単に special point に対する強度分布のみであるが, これを全 k-空間に拡張したものが短範囲散漫散乱強度である. 図3<sup>(15)</sup>に, Fe-Pt 系の濃度50%に対する温度 1650 K での k-空間の(001)面上における散漫散乱強度の計算結果を示した. 最大強度が, (1,0,0) から (1, 1/2, 0) に  $\langle 010 \rangle$  方向に沿って出現することがわかる. この意味は原著論文<sup>(15)</sup>に詳しい.

最後に第一 Brillouin zone における積分強度の温度依存性について言及する. 積分強度は自己相関関数に等しく, 従って, 濃度が一定のときには積分強度は温度によらず一定の値に保たれる. しかし, いかなる自由エネルギーも近似を用いているために積分強度は保存されず, スピノーダルオーダリ

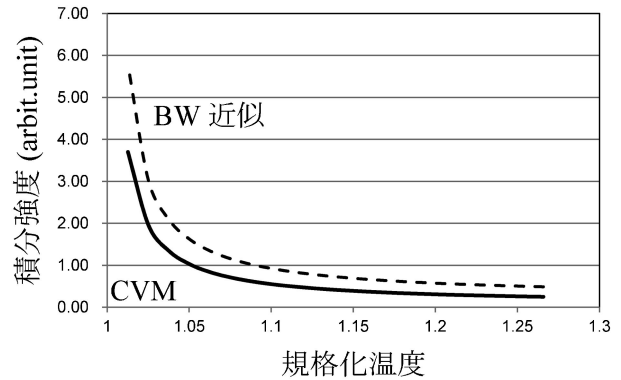


図4 積分強度の温度依存性の CVM と Bragg-Williams 近似(BW)の比較. 濃度は50%<sup>(33)</sup>.

ングの温度に向かって徐々に発散する. この発散がどの程度まで抑えられるかが自由エネルギーの信頼性の目安になるといいが, 図4<sup>(33)</sup>に示すのは Fe-Ni 系の50%における計算結果である. 温度軸はスピノーダルオーダーリング温度で規格化してある. Bragg-Williams 近似<sup>(34)</sup>と比較すると, CVM では明らかに発散が抑えられていることが確認できる. 又, CVM においても四面体近似から, さらに四面体-八面体近似<sup>(2)-(4)</sup>に近似度を増大すると, より低温まで発散が抑えられる<sup>(9)</sup>. このように積分強度の温度依存性を計算することで, 用いた自由エネルギーの信頼性の目安を得ることができる.

#### 4. 今後のスピノーダルオーダーリングの第一原理計算に向けて

さて, スピノーダルオーダーリングの熱力学的な意味については上の概説に示したとおりであるが, kinetics や dynamics の観点ではどのような意義を持つのであろうか? 図5 (a)と (b)<sup>(35)(36)</sup>に示したのは濃度50%において, 不規則相を disorder- $L1_0$  よりも低い二つの温度に急冷し, 保持したときの長距離規則度の時間変化の計算結果である. この計算は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; 以下 PPM)<sup>(37)</sup>を用いたものであり, 四面体近似の計算であるが, 電子状態の第一原理計算の結果は導入されていない. 従って, 温度は最近接対有効相互作用エネルギー  $v_{2,1}$  で規格化されており, 変態温度は  $k_B \cdot T_t / v_{2,1} = 1.89$ , スピノーダルオーダーリング温度は  $k_B \cdot T_s / v_{2,1} = 1.63$  である. 又, (a)に対応するのは規格化温度1.80で, 相境界線とスピノーダルオーダーリング線の間で位置し, もう一つの (b)は1.60で, スピノーダルオーダーリング温度よりも低い温度である. (a)では, 急冷後の時間0に, 付加的な化学ポテンシャルを印加することによって長距離規則度に揺らぎを与えている. (a)には二本の時間依存性が示されているが, 揺らぎが小さい場合には時間と共に系の長距離規則度は0に減衰し, ある臨界値以上の揺らぎが与えられた時に長距離規則度は増幅し, 有限の値に向かって増大して飽和することが

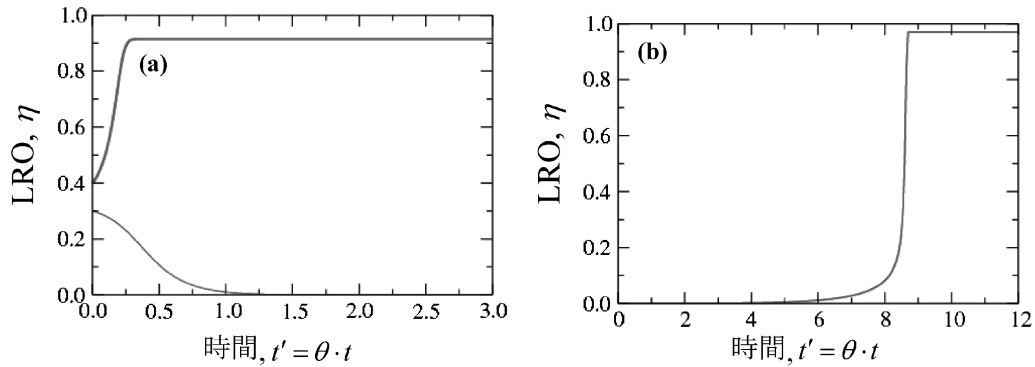


図5 規格化温度1.80(a)と1.60(b)における長距離規則度の時間依存性の経路確率法に依る計算. 横軸の時間は spin flipping probability で規格化している. 変態温度は1.89, スピノードルオーダーリング温度は1.63である<sup>(35)(36)</sup>.

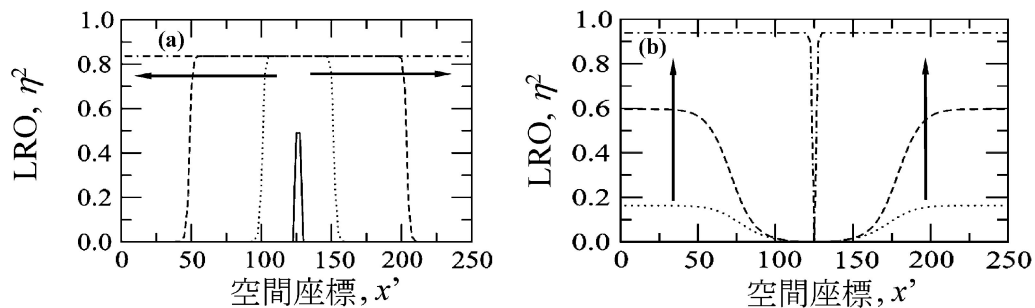


図6 フェーズフィールド法によるスピノードルオーダーリングよりも高い温度((a))と低い温度((b))での長距離規則度(2乗値)の時間・空間発展過程の計算<sup>(38)</sup>.

わかる. この飽和値は, CVM を用いて温度1.80に対して独立に計算した平衡状態の値であることを確認している. これに対して, 図(b)では揺らぎが存在しなくとも長距離規則度は増幅し, 温度1.60の平衡値に収束することを示している. つまり, これらの計算結果は, 前述した核生成による disorder- $L1_0$  変態(図(a))とスピノードルオーダーリングによるそれ(図(b))を, kinetics の立場から明らかにしたものである.

次に, フェーズフィールド法(Phase Field Method; 以下PFM)と組み合わせることで, 空間的な長距離規則度の発展過程を計算した結果<sup>(38)</sup>を図6の(a)と(b)に示す. それぞれの矢印の方向が時間発展の方向に対応する. 核生成過程では, (a)に示すように局所的に長距離規則度の高い部分が生成され, それが時間と共に空間に広がって行くのに対し, スピノードルオーダーリング(図(b))では, 空間的に一様に規則化が進行していく様子がわかる.

このように, スピノードルオーダーリングの kinetics や dynamics は, 明らかに核生成による規則化とは異なった時間発展過程を示す. スピノードルオーダーリングの材料開発への応用は筆者の知る限り未踏の状態である. 今後の展開が期待される. 但し, 上に記したように, PPM や PFM の計算には電子状態の計算は導入されていない. 又, kinetics を論じる場合には, スピンフリッピング, 直接交換, 空孔機構等の原子拡散の素過程に応じて計算結果は影響を受ける. 時間軸

に絶対値を与えるためにも, 素過程の理論<sup>(39)</sup>の拡張が必須である. これは今後に残された課題である.

さらに, 原子変位の揺らぎによる散漫散乱は式(7)の第三項, 第四項で与えられることを述べた. 既に, 連続変位クラスタ変分法(Continuous Displacement CVM; CDCVM)<sup>(40)</sup>と組み合わせ, 算出した局所変位を上式に導入することで原子変位による散漫散乱スペクトルの計算を遂行している<sup>(41)</sup>. しかし, CDCVM では, 異なった位置に局所変位した原子を, Bravais 格子点上に存在する異なった原子種として捉え, rigid な格子(但し, 一様な変形は許す)上の(超)多元系の原子配列の問題に還元することが可能である. このことは, 変位による揺らぎを(超)多元系におけるスピノードルオーダーリング, 散漫散乱の問題に還元できることを意味しており, 濃度波, 規則波に加えて, 新たに格子波の概念に到達する. 今後の理論の進展が待たれる.

## 文 献

- (1) H. B. Callen: Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (1960).
- (2) J. Sanchez and D. de Fontaine: Phys. Rev. B, **17**(1978), 2926.
- (3) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Acta Metall., **33**(1985), 1171-1185.
- (4) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias: Physica (Utrecht), **128A**(1984), 33.
- (5) 菊池良一, 毛利哲雄: クラスタ変分法, 森北出版株式会社

- 社, (1997).
- (6) 毛利哲雄: 材料システム学, 朝倉書店, (2002).
- (7) D. de Fontaine: Acta Metal., **23**(1975), 553.
- (8) J. M. Sanchez: Physica, **111A**(1982), 200.
- (9) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Acta Metal., **33**(1985), 1463.
- (10) T. Mohri, K. Terakura, S. Takizawa and J. M. Sanchez: Acta Metal., **39**(1991), 493.
- (11) T. Mohri and Y. Chen: Mater. Trans., **43**(2002), 2104-2109.
- (12) T. Mohri and Y. Chen: Mater. Trans., **45**(2004), 1478-1484.
- (13) T. Mohri and Y. Chen: J. Alloy. Compd., **383**(2004), 23-31.
- (14) T. Mohri, Y. Chen and Y. Jufuku: CALPHAD, **33**(2009), 244-249.
- (15) T. Mohri: J. Phase Equilibria Diffus., **32**(2011), 537.
- (16) 毛利哲夫, 陳迎: ふえらむ, **19**(2014), 6.
- (17) J. W. Connolly and A. R. Williams: Phys. Rev. B, **27**(1983), 5169.
- (18) H. J. F. Jansen and A. J. Freeman: Phys. Rev. B, **30**(1984), 561.
- (19) V. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz: Phys. Rev. B, **37**(1988), 790.
- (20) R. Kikuchi: Phys. Rev., **81**(1951), 998.
- (21) T. Mohri: JOM, **65**(2013), 1510-1522.
- (22) R. Kikuchi: J. Chem. Phys., **60**(1974), 1071-1080.
- (23) B. Borie: Acta Cryst., **10**(1957), 89.
- (24) B. Borie and C. J. Sparks, Jr.: Acta Cryst. A, **27**(1971), 198.
- (25) D. de Fontaine: Metall. Trans. A, **12**(1981), 559-566.
- (26) D. de Fontaine: Solid State Phys., **34**(1979), 73-274.
- (27) J. M. Sanchez, D. Gratias and D. de Fontaine: Acta Cryst. A, **38**(1982), 214.
- (28) J. Kanamori and Y. Kakehashi: J. Phys. (Paris), **38**(1977), C7-274.
- (29) M. J. Richard and J. W. Cahn: Acta Metal., **20**(1972), 423.
- (30) J. M. Sanchez and D. de Fontaine: in Structure and Bonding in Crystals, M. O'Keefe and A. Navrotsky (edi.), Vol. II Academic, New York, (1981), 117.
- (31) T. Mohri: Progress of Theoretical Physics, Kyoto, Suppl., No. **115**(1994), 147-164.
- (32) T. Mohri, T. Morita, N. Kiyokane and H. Ishii: J. Phase Equilibria and Diffus., **30**(2009), 553.
- (33) T. Mohri, 投稿中.
- (34) W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. R. Soc. London A, **145**(1934), 699.
- (35) T. Mohri: Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations, ed. by P.E.A. Turchi and A. Gonis, Plenum Press, New York, (1994), 665.
- (36) T. Mohri: Alloy Physics, Chapt. 10, ed. W. Pfeiler, WILEY-VCH, (2007), 525.
- (37) R. Kikuchi: Progress of Theoretical Physics, Kyoto, Suppl., **35**(1966), 1.
- (38) 大野宗一: 北海道大学大学院工学研究科博士論文, (2004), Ph.D dissertation, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (in Japanese).
- (39) M. Ohno and T. Mohri: Mater. Trans., **47**(2006), 2718.
- (40) R. Kikuchi: J. Phase Equil., **19**(1988), 412.
- (41) T. Mohri: Int. J. Comp. Mat. Sci. Eng., **1**(2012), 1250018.



毛利哲夫

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
1982年 カリフォルニア大学 バークレー校 Ph.D コース修了  
1996-2013年 北海道大学 大学院工学研究院 教授  
2013年4月- 現職  
専門分野: 計算材料科学, 材料数理学  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★