

材料数理学としてのクラスター変分法*

毛利 哲夫**

1. はじめに

離散格子から連続媒体に至るまで、計算材料科学にはモンテカルロ法、分子動力学法、有限要素法などを始めとして数多の手法がある。問題に応じて、「適材適所」これらの手法を使い分け、より精確に、より効率よく問題を解くことが計算材料科学に期待されることである。そして、多くの手法に習熟しながら、スパコンから PC 迄の計算機を使い分け、可視化手法を援用し、通常の実験では届かないところを明らかにする、あるいは、観える(視える)ようにするところに計算材料科学の役割が望まれている。一方、計算物質科学を構成する計算物理学や計算分子科学が、その背後に物性論や量子化学の長い歴史を有し、紙と鉛筆で問題を解く、どうしても解けないところに数値計算を行うという伝統の上に成り立ってきたのに対し、材料科学においては元より理論材料科学などというものは存在しておらず、理論を具体化し、実証・検証するという動機が希薄な中で、計算ありきの風潮がいつの間にか助長されていることに一抹の不安を拭えないでいる。材料科学で扱う対象は、極めて非一様な媒体であり、それゆえにスケール間での非線形性が強く、そして、多くは非平衡状態にある。そこには物性科学や分子科学とは異質の難しさがある。原理原則の集積の仕方さえも曖昧模糊としており、統一的であるよりも統合的であることに重点が置かれる。現実の問題を解くときにこれは大切なことであるが、一方において学問の発展を考えると、学理の整合的な集積の上に計算が遂行されることが必要である。表題の材料数理学とは、強度や相変態、組織等、材料科学に固有の問題の背後にある数理を系統化したいという筆者の思いを造語にしたものであり、計算材料科学はその延長線上に存在すると考えてい

る。本稿では、材料数理学の強力な理論であるクラスター変分法を取り上げ、離散格子から連続体に至る相安定性・相平衡・相変態が如何に統一的に論じ得るかを示したい。

2. クラスター変分法

クラスター変分法(Cluster Variation Method; CVM)⁽¹⁾は故菊池良一先生(図1)によって相互作用をする多粒子系の統計力学的手法として開発された。これが材料科学の分野で注目を集めたのは、1973年に van Baal⁽²⁾によって平衡状態図の計算に応用されてからである。その後、故 de Fontaine(図2)、Sanchez(図3)、といった菊池先生の協同研究者の精力的な努力と、多量の変数を扱うに十分な計算機の進展と軌を一にして CVM は発展を遂げた。

極簡単に言えば、CVM はエントロピーの近似法とってよからう。合金中における原子はランダムに配列しているのではなく、原子間の相互作用力の下で最も安定な配列をしている。注意すべきは、原子の配列は原子間の相互作用力以上に遠くまで(あるいは、大きく)広がっているということ



図1 菊池良一先生。
(オンラインカラー)

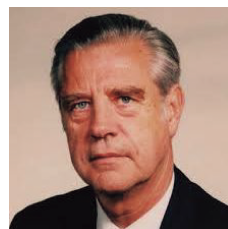


図2 Professor D. de
Fontaine. (オンライン
カラー)



図3 Professor J.
M. Sanchez. (オン
ラインカラー)

* 2022年3月15日、オンラインにおける日本金属学会第170回春期講演大会にて講演。

** 北海道大学；名誉教授，JST(科学技術振興機構)；シニアフェロー(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

Cluster Variation Method as a Powerful Tool for Theoretical and Computational Materials Science; Tetsuo Mohri>(*Professor Emeritus, Hokkaido University, Sapporo & Senior Fellow, Japan Science and Technology Agency, Tokyo)

Keywords: cluster variation method, path probability method, phase field method, cluster expansion method, continuous displacement cluster variation method, first-principles cluster variation method, first-principles phase field method

2021年11月26日受理[doi:10.2320/materia.61.265]

ある。図4は、一次元の原子配列を示したものである。いま、原子間の相互作用力が最近接対に限定されていること、異種原子間の相互作用力が同種原子間のそれよりもはるかに大きい(絶対値が大きい)ことを仮定すると、図に示すように一次元の規則配列ができる(ここではA-B二元系を仮定し、白丸をA原子、黒丸をB原子とする)。ここで、 n 番目の格子点は何故B原子があるかを考えてみると、直接には、 $n-1$ 番目の格子点にA原子が存在しており、この原子から受ける異種原子間の相互作用力のためであると考えることができる。それでは、何故、 $n-1$ 番目にA原子があるのか?それは $n-2$ 番目の格子点にB原子が存在したからである。では、何故 $n-2$ 番目にB原子があるのか…この議論を続けていくと、とりもなおさず1番目の格子点にA原子があったことに帰着する。原子間の相互作用力を最近接対に限定したことを考えると、原子の配列の影響は原子間相互作用以遠にまで及んでいることがわかる。これを配列の相関、あるいは原子間相関という。(より厳密には、一次元系 Ising model の相関は指数関数的に減少することを容易に示すことができる。)原子間相互作用(interaction)と原子間相関(correlation)の関連を図5に模式的に示した。原子間相関、即ち、配列の自由度を書き表す際には、原子間相互作用力の及ぶ範囲以上にこれを考慮する必要があることがわかっていく。この配列の自由度こそがエントロピーである。原子間の相関は元来、無限大に及んでおり、従って、これを有限の大きさで書き表すのは近似である。CVM ではエントロピー項中の最大クラスターを basic cluster と称しており、これが最大限考慮し得る原子間相関であるが、図6に示すように basic cluster はヒエラルキー構造を構成しており、basic cluster のサイズが大

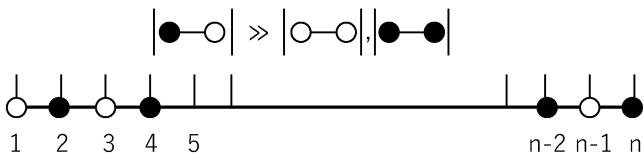


図4 A-B二元合金の一次元規則配列。1. 異種原子間相互作用エネルギーが同種原子間のそれよりもはるかに大きいこと、但し、2. 相互作用は最近接にしか及ばない、という2点を仮定する。

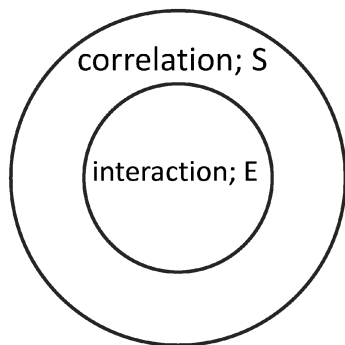


図5 原子間相互作用エネルギー(E)と原子間相関(S)の空間的広がり模式的図。

きければ大きいほど近似がよくなる。

図7(a)⁽³⁾に四面体近似⁽⁴⁾の、そして(b)⁽⁵⁾に一番近似度の低い点近似(Bragg-Williams近似⁽⁶⁾, point approximationとも称する)の平衡状態図を示した。これはfccの不規則相とL1₂(1:3及び3:1)規則相、L1₀規則相(1:1)の相平衡を算出したものであり、プロトタイプとしてはCu-Au系が対応する。共に原子間相互作用力は最近接対に限定されている(厳密には⁽³⁾小さな多体力が含まれている)。同一のエネルギーでも、basic clusterの大きな四面体近似が相境界線の正しい形状を与えていることがわかっていく。但し、「相境界線の形状」は主観的なものであるため、変態次数や変態温度を正確に比較する必要がある。いくつかの規則相と相分離に対して、CVMの各近似から得られる相変態点と厳密解の比較が文献(7)になされているが、basic clusterの大きさに応じて変態温度が厳密値に近づいていくことを確認できる。

CVMのエントロピー公式として、不規則相に対する点近似(pt)、対近似(Bethe近似⁽⁸⁾, pair)と四面体近似(tetra)を下に記した。

$$S_{pt} = k_B \cdot \ln \frac{N!}{\prod_i (N x_i!)} \quad (1)$$

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

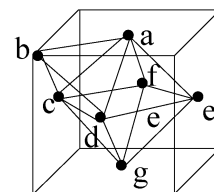
$$S_{tetra} = k_B \cdot \ln \frac{(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij}!)^6 \cdot N!}{(\prod_i (N \cdot x_i!)^5 \cdot (\prod_{i,j,k,l} (N \cdot \omega_{ijkl}!)^2} \quad (3)$$

N は全格子点数、 x_i はある格子点に原子種*i*を見出す確率で点確率と称するが、格子点中の*i*原子濃度と等価である。同様に、 y_{ij} は*i-j*最近接原子対の対確率(対濃度)、 w_{ijkl} は最近接四面体上に*i, j, k, l*種の原子配列を見出す四面体確率

Bragg-Williams 近似=点近似

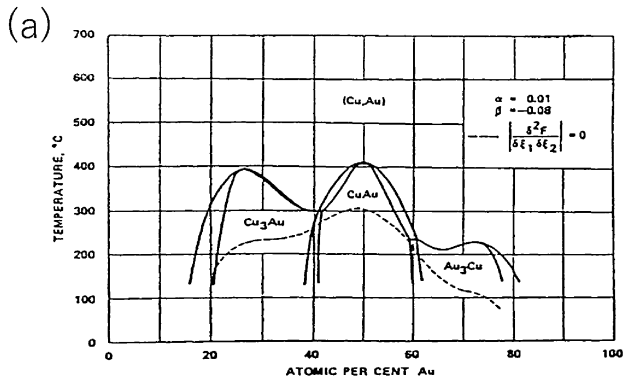
Bethe 近似=対近似

四面体近似

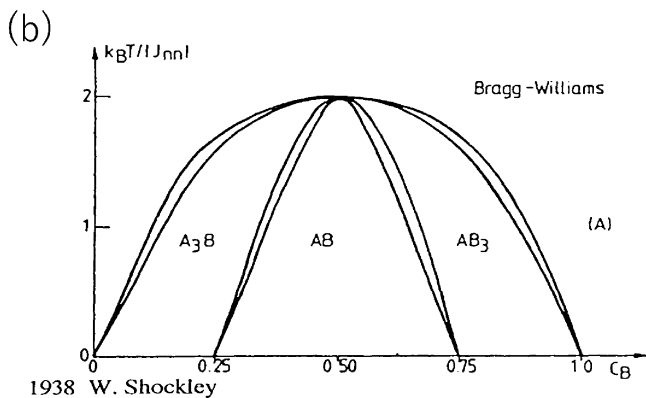


四面体-八面体近似

図6 fcc格子における basic cluster.



1979 R. Kikuchi & D. de Fontaine



1938 W. Shockley

図7 不規則-L1₀-L1₂規則相 相平衡状態図。(a)⁽³⁾四面体近似(CVM), (b)⁽⁵⁾ Bragg-Williams 近似.

(四面体濃度)である。これらを配列変数(あるいは, クラスター確率, クラスター濃度)と称する。又, ω は最近接格子点数(配位数)の1/2である。これらの式をみると, 点近似では配列変数は濃度 x_i のみであるが, 対近似や四面体近似では対濃度 y_{ij} や四面体濃度 w_{ijkl} を含む。つまり単一格子点以上の配列の相関が考慮されている。平衡状態を求めるためにはこれらの配列変数によって自由エネルギーの最小化を行う必要がある。従って, 配列変数が増えれば増えるほど極小化は数学的に煩雑になる。一般に配列変数は規格化条件や幾何学条件⁽⁹⁾によって関連付けられており, 相互に独立ではない。

これに対して, 相関関数⁽⁷⁾⁽⁹⁾は後の6章で詳述する配列空間(thermodynamic configuration space)の中で, 相互に直交する独立変数を形成する。 n 個の格子点で構成されるクラスター上の点 p に対して, $\sigma(p)$ なる変数(厳密にはスピン演算子⁽⁹⁾と称される演算子である)を割り当て, p が A(B)原子で占有されているなら $\sigma(p)$ に +1(-1)を与えると,

$$\xi_n(p_1, p_2, \dots, p_n) = \frac{\sum_{p_1} \sum_{p_2} \dots \sum_{p_n} \sigma(p_1) \cdot \sigma(p_2) \dots \sigma(p_n)}{N(n)} \quad (4)$$

が n 体相関関数を定義する。 $N(n)$ は n 体クラスターの個数である。そして, m 個の格子点でできた m 体クラスターのクラスター濃度は1体から m 体までの相関関数 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m$ の線形結合によって書き表すことができる。このように

原子配列はクラスター濃度と相関関数の双方で表現でき, 従って, 式(1)~式(3)までのエントロピー公式は, $S_{pt}(\xi_1), S_{pair}(\xi_1, \xi_2), S_{tetra}(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4)$ のようにシンボリックに書くこともできる。

3. 経路確率法

図8を見てみよう。これが図中①の格子点の周囲に12個の最近接格子点を含む fcc 格子であることはすぐにわかる。さて, 拡散の問題を論じるときに, フィックの法則が多用される。フィックの第2法則では濃度の時間変化は

$$\frac{dx_i}{dt} = D \cdot \nabla^2 x_i \quad (5)$$

と書かれる。 D は拡散係数であり, 又, CVM との関連を明らかにするために i 原子の濃度を x_i と表記したが, 2元系に対しては多くの教科書で c と記されている。式(5)は図8の中心①における原子 i の存在確率の時間変化を表しているが, 周囲の原子の影響はどのように考慮すればよいのだろうか? 当然, 上式(5)は点確率の時間変化のみを記述するものであり, 周囲の原子の影響は考慮できないが, 例えば図中の四面体クラスター(①②③④)のクラスター濃度の時間変化 $w_{ijkl}(t)$ を記述できれば周囲の原子配列の影響を考慮することができる。つまり, フィックの法則を Bragg-Williams 近似と考えるなら, このようなクラスター濃度の時間変化を考慮するのは CVM の時間領域への拡張, 即ち, kinetics version とみることができる。これが経路確率法⁽¹⁰⁾ (Path Probability Method; PPM)である。

PPM が CVM を時間領域へ拡張したものであることは次の経路確率関数(Path Probability Function), $P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$, の定式化からもわかる。ここで P_1 は

$$P_1 = (\theta \cdot \Delta t)^N \cdot (X_{1,1}^a + X_{1,1}^b + X_{1,1}^c + X_{1,1}^d)^{1/2} \cdot (1 - \theta \cdot \Delta t)^N \cdot (X_{1,1}^a + X_{1,1}^b + X_{1,1}^c + X_{1,1}^d)^{1/2} \quad (6)$$

と与えられ, θ は spin flip probability で, 単位時間に up

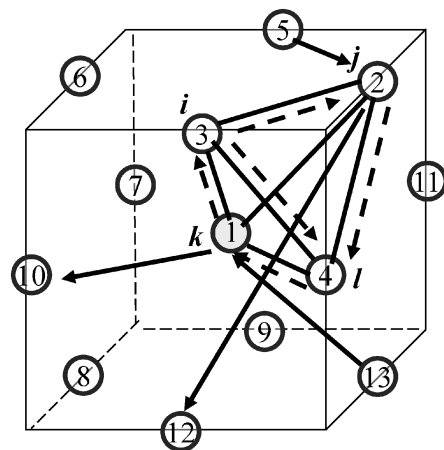


図8 fcc 格子中の四面体クラスター(①②③④)における原子の移動パス。破線は四面体クラスター内での, 実線矢印は四面体クラスターから(へ)のいくつかのパスの模式図。

(down)-スピンの down(up)-スピンに向きを変える頻度、 $X_{i,j}(t, t+\Delta t)$ は無限小時間 Δt の間に、時刻 t における配列 i が j に変化する時間遷移を記している。但し、上式では i と j は up-と down-スピンに対して、それぞれ、1 と -1 をとることを仮定している。つまり、上式の右辺第一項(第二項)は全格子点(全格子点数は N)でスピンの反転する(反転しない)確率を表している。 P_2 は、

$$P_2 = \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \quad (7)$$

と書くことができるが、全系におけるスピンのフリップに伴う内部エネルギーの変化、 ΔE 、に対する熱活性化確率である。最後に P_3 は

$P_3 =$

$$\frac{\left\{ \prod_{i,j,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{\alpha\alpha})! \right\} \left\{ \prod_{i,j,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{\alpha\beta})! \right\}^4 \left\{ \prod_{i,j,kl} (N \cdot Y_{ij,kl}^{\beta\beta})! \right\}}{\left\{ \prod_{i,j} (N \cdot X_{i,j}^{\alpha})! \right\}^5 \left\{ \prod_{i,j} (N \cdot X_{i,j}^{\beta})! \right\}^5 \left\{ \prod_{ijkl,mnop} (N \cdot W_{ijkl,mnop}^{\alpha\alpha\beta\beta})! \right\}^2} \quad (8)$$

と与えられる。 $Y_{ij,kl}$ と $W_{ijkl,mnop}$ は $X_{i,j}$ について記したように、それぞれ最近接対と最近接四面体上の配列の t から $t+\Delta t$ における時間遷移を表す。又、下付き文字が原子種を区別するのに対し、上付き文字が副格子を表しており、上式は $L1_0$ 規則相に対して定式化したものである。これらの $X_{i,j}$, $Y_{ij,kl}$, $W_{ijkl,mnop}$ を path variable(総称して A と表す)と称している。

PPM において重要なのは P_3 項(8)であり、式(3)の CVM エントロピー項と非常によく似た形をしていることに気づく。つまり、CVM のエントロピーが配列自由度を表現しているのに対して、 P_3 は配列の時間変化の自由度を表現している。さらに、経路確率関数の対数をとれば、まさしく、これが平衡系に対する熱力学関数(自由エネルギー)と同様な形をしていることがわかる。即ち、平衡状態を求めるには自由エネルギーをクラスター濃度で最小化するが、ある平衡状態への最も確からしい遷移経路は経路確率関数を path variable $\{A\}$ によって最大化することで

$$\frac{\partial P[\{A\}]}{\partial \{A\}} = 0 \quad (9)$$

から求めることができる。

注意すべき点を二つ述べる。一つは、上の定式化はスピン系⁽¹¹⁾について行ったが、合金系の素過程は原子の位置交換であり、これには直接交換⁽¹²⁾、空孔媒介型があり、 P_1 項と P_3 項がそれぞれで異なるということである。多くの合金系において一般的なのは空孔媒介型であるが、原子種以外に空孔を考慮する必要があること、さらに、図8に示すような原子移動(四面体クラスター内の経路を破線で、四面体クラスターに(から)流入(流出)する経路の一部を実線で示した)の経路が煩雑になることから、定式化自体が極めて困難である。詳細を記すだけの紙数がないが、後に述べる連続変位クラスター変分法の考え方を援用して、配列経路の自由度を多粒子系の原子配列に置換することで空孔媒介型の計算が可能

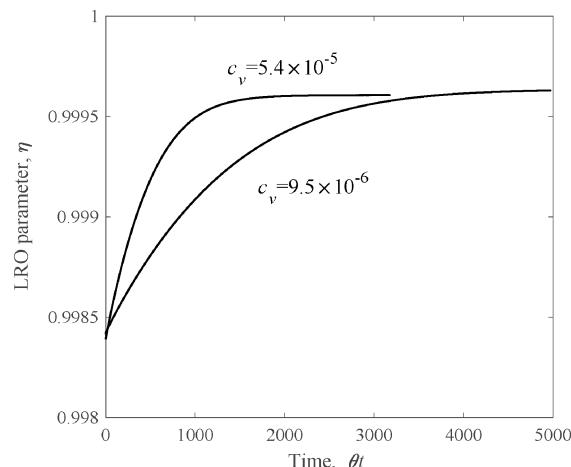


図9 Ni_3Al の γ' 規則相の安定領域において、1273 K から 1073 K に急冷-保持した場合の規則-規則緩和挙動(長距離規則度)の経路確率法による計算。 c_v は空孔濃度を意味し、 5.4×10^{-5} と 9.5×10^{-6} はそれぞれ、1273 K および 1073 K の平衡空孔濃度で CVM により独立に算出した⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾。

となった⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。二つ目は、PPM には自由エネルギー関数が陽には用いられていないことである。このことは、PPM が near-equilibrium のみならず、far-from-equilibrium の相変態や拡散過程に適用できることを示唆している。

計算結果の一例を図9⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾に示した。これは Ni_3Al の γ' の安定領域において、1273 K から 1073 K に急冷して保持したときの長距離規則度の時間変化を示している。長距離規則度 η は以下のように定義をした。

$$\eta = \frac{x_{\text{Al}}^{\alpha} - x_{\text{Al}}^{\beta} + x_{\text{Ni}}^{\alpha} - x_{\text{Ni}}^{\beta}}{2} \quad (10)$$

α と β は、それぞれ、 γ' 相の Al と Ni の優先サイトを表す。この計算では、空孔濃度を予め CVM を用いて算出した急冷前と急冷後の平衡濃度 5.4×10^{-5} (1273 K) および 9.5×10^{-6} (1073 K) に固定した。いずれの場合も長時間極限で、CVM を用いて独立に算出した 1073 K の η の平衡値に収束することや、空孔濃度の高い方が緩和時間の短くなることを確認した。

但し、この計算では、単一原子の隣接空孔位置へのジャンプの活性化エネルギーを陽に見積もっていない。従って、時間軸(横軸)に絶対値を導入することはできない。フォノン計算や電子状態計算からの入力が必要であり今後の課題である。しかし、相変態の原子過程に対する第一原理 kinetics 計算が実行可能な段階にあることがわかってきた。

4. 連続変位クラスター変分法

通常の CVM は変形の不能(rigid)な、もしくは変形が一樣な膨張収縮のみに限定される格子を仮定している。従って、大きな(小さな)原子の周囲での膨張(収縮)のような格子の局所変位の効果が考慮されていない。つまり、計算結果は未だ完全に平衡状態に達しておらず、励起状態にある。特に、大

きさの異なる原子が不規則に配列する不規則相では、この効果を取り入れないと自由エネルギーが過大に評価されることになり、規則-不規則変態の変態温度は過剰に見積もられる(不規則相の自由エネルギーが過大に評価されるために不安定となる。)という問題が生じる。格子の局所緩和を取り入れる計算は古くから Kanzaki⁽¹⁶⁾や Khachaturyan⁽¹⁷⁾によって試みられており、局所緩和のエネルギーを結晶の様な変形に要する弾性エネルギーから分離して、

$$E_{\text{local}} = - \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathbf{f}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot \Delta c(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} A_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot v_i(\mathbf{r}) \cdot v_j(\mathbf{r}') \quad (11)$$

と与えている。ここで、 $\mathbf{f}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は \mathbf{r}' 点にある溶質原子が \mathbf{r} 点にある母相原子に及ぼす力、即ち Kanzaki force であり、 $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} 点における母相原子の局所変位、即ち Bravais 格子点からのずれである。又、 $\Delta c(\mathbf{r}')$ は \mathbf{r}' 点における溶質原子の平均存在確率(平均濃度)からのズレを、そして $A_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は Born-von Karman tensor で、これをフーリエ変換したものが dynamical matrix である。Khachaturyan は上式をフーリエ変換して、 \mathbf{k} -空間での elastic Hamiltonian を導出し局所変位を求めているが、Bravais 格子点の周囲での原子分布によるエントロピー変化を陽には考慮していない。

格子点周囲の変位自由度をエントロピーとして取り入れることは極めて難しい問題である。Kikuchi はこの問題に対して、図10⁽¹⁵⁾に示すように、格子点周囲にいくつかの候補点(quasi lattice point; 擬格子点)を準備し、それぞれを別の原子種とみなして、各擬格子点に変位した原子をその点に割り当てられた原子種があたかも Bravais 格子点にあるかのように取り扱うことで、変位の自由度を多元系粒子の配列の自由度に置き替えるという手法を提案した。これが連続変位クラスター変分法(Continuous Displacement Cluster Variation Method; CDCVM)⁽¹⁸⁾である。

単純のため、通常 rigid な格子における対近似を考え、新たに $L(X) = X \cdot \ln X - X$ を導入すると、エントロピー式(2)は

$$S_{\text{pair}} = k_B \cdot \left\{ (2\omega - 1) \cdot \sum_i L(x_i) - \omega \sum_{i,j} L(y_{ij}) + (\omega - 1) \right\} \quad (12)$$

と書き直すことができる。これに対して、CDCVM の対近似のエントロピー項は

$$S_{\text{pair}}^{\text{CDCVM}} = \frac{2\omega - 1}{2} \left(\sum_i \int d\mathbf{r}_i \cdot L(f_i(\mathbf{r}_i)) + \sum_j \int d\mathbf{r}_j \cdot L(f_j(\mathbf{r}_j)) \right) - \omega \sum_i \sum_j \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \cdot L(g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)) - (\omega - 1) \quad (13)$$

である。上式(13)の右辺第1項が

$$\frac{2\omega - 1}{2} \left\{ \sum_i \int d\mathbf{r}_i \cdot L(f_i(\mathbf{r}_i)) + \sum_j \int d\mathbf{r}_j \cdot L(f_j(\mathbf{r}_j)) \right\} = (2\omega - 1) \cdot \sum_i \int d\mathbf{r}_i \cdot L(f_i(\mathbf{r}_i)) \quad (14)$$

であることを考えると、式(12)と(13)を比較したとき、離散格子点上の点確率 x_i が擬格子点 \mathbf{r}_i における点分布関数

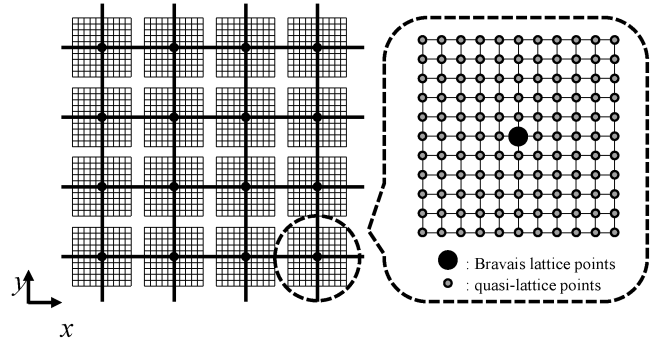


図10 二次元正方格子における通常の Bravais 格子(太線)とそれぞれの格子点の周囲の擬格子点⁽¹⁵⁾。

$f_i(\mathbf{r}_i)$ に、そして対確率 y_{ij} が対分布関数 $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ に、クラスター濃度が連続体の分布関数に置き換えられていることがわかる。

エネルギー項についてはこれまで言及しなかったが、 \mathbf{r} 点の i 原子と \mathbf{r}' 点の j 原子間に対相互作用エネルギー $\phi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ を仮定した場合、CDCVM の内部エネルギーは

$$E^{\text{CDCVM}} = \omega \cdot \sum_i \sum_j \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \cdot \phi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \cdot g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (15)$$

と書ける。これを式(13)と組み合わせると自由エネルギーはシンボリックに

$$\Phi = E^{\text{CDCVM}} - T \cdot S_{\text{pair}}^{\text{CDCVM}} \quad (16)$$

と書き表すことができ、対分布関数で最小化

$$\frac{\partial \Phi}{\partial g_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} = 0 \quad (17)$$

を行うことで平衡状態を導くことができる。但し、格子の対称性を考慮した条件式を Lagrange multiplier として Φ に導入することが極めて重要であることを断っておく。

CDCVM を用いた計算結果の一例を記すと、二次元正方格子の規則-不規則変態点が、図11⁽¹⁹⁾に示すように CDCVM では通常 CVM よりも減少していることがわかる。これ

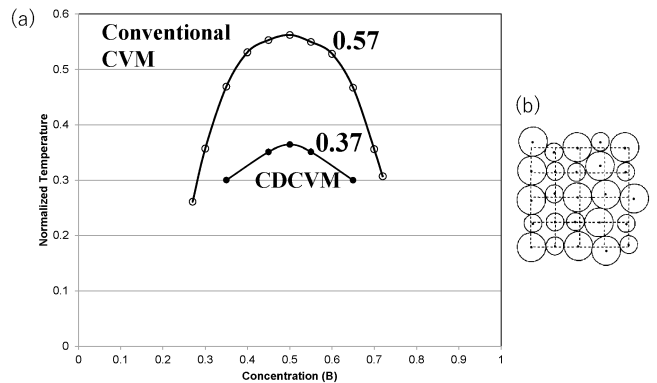


図11 (a) 二次元正方格子の規則-不規則平衡状態⁽¹⁹⁾。上の相境界線は通常 CVM による計算結果、下は連続変位 CVM (CDCVM) による結果。1 : 1 組成における変態温度(A-A の対相互作用エネルギーで規格化)は前者では0.57、後者は0.37である。(b) 不規則相における原子の局所的な変位の模式図。

は、局所緩和を許すことによって、(b)図に示すように大きさの異なる原子が相互に混合しやすくなるが、この効果は不規則相において顕著であり、従って不規則相が規則相よりも安定化するためである。

CDCVM の意義は、単に相変態の温度を厳密に評価し得るというだけではなく、合金の内部自由度を配列の自由度に変換する点にある。内部自由度として、局所変位を取り上げたが、これは一つの応用例と考えることができよう。これ以外に、磁性合金の磁気スピンも内部自由度⁽¹⁵⁾であり、また、変位型相変態を生じる原子の集団変位⁽²⁰⁾も一例である。これらについての総合報告は文献(15)に詳しい。

5. フーリエ空間のクラスター変分法

図12を見てみよう。規則-不規則相変態は、実空間中での原子配列の時間変化過程と捉えることができると同時に、不規則相中のある方向へある波長で進行していく波の励起・増幅・伝播の過程と考えることができる。そして、この方向と波長が低温領域における規則相を特徴づけている。このような波の描像は k -空間、即ちフーリエ空間で表現するのがわかりやすい。不規則相中の波を濃度波あるいは、特に規則相の生成に関わる波を規則波と称したときに、規則波の励起による規則-不規則相変態は、不規則相中に励起する規則波による自由エネルギーの変動を定式化することで解析できる。

$$\delta F = F - F_0 = \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_{p,p'} f_{ll'}(p, p') \delta \xi_l \cdot \delta \xi_{l'} \quad (18)$$

ここで $\delta \xi_l$ は平衡状態の格子点 p における相関関数 $\xi_l^{(eq)}$ の揺らぎ $\xi_l(p) - \xi_l^{(eq)}$ を示す。この揺らぎにより系の自由エネルギー F は一様な不規則相(揺らぎのない)の自由エネルギー F_0 から δF だけ変動し、 $f_{ll'}(p, p')$ は δF の2階微分を示す。不規則相の並進対称性を考慮すると、式(18)は以下のようにフーリエ変換することができる。

$$F_T\{\delta F\} = \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_k F_{ll'}(\mathbf{k}) \cdot \delta X_l^*(\mathbf{k}) \cdot \delta X_{l'}(\mathbf{k}) \quad (19)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_l \sum_k A_l(\mathbf{k}) |\delta Z_l(\mathbf{k})|^2 \quad (20)$$

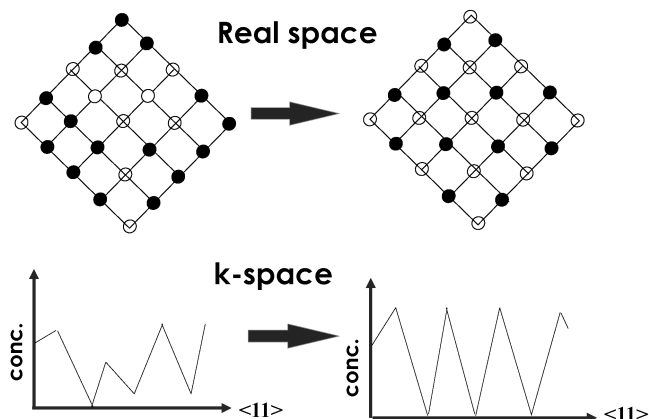


図12 不規則相の規則化過程の実空間と波数空間の模式図。

但し、 $F_{ll'}(\mathbf{k})$ と $\delta X_l(\mathbf{k})$ は、 $f_{ll'}(p, p')$ および $\delta \xi_l$ をフーリエ変換したものであり、 $F_{ll'}(\mathbf{k})$ のエルミート性を用いて式(20)のように対角化を行って固有値 $A_l(\mathbf{k})$ を抽出した。

高温の不規則相中ではすべての固有値が正であるが、温度が下がるとある固有値 $A_n(\mathbf{k}_0)$ が負になる。あるいは行列値 $Det.F_{ll'} | (\mathbf{k}_0, c, T_0) | = 0$ が消滅する。このような負の固有値に対応する波 \mathbf{k}_0 の励起によって2階微分は負になるが、これはまさしく系の安定性の自発的な消滅を意味する。これがスピノーダルオーダーリング⁽²¹⁾⁽²²⁾であり、波長が無大の波に対する安定性の消滅が相分離に対する不安定性の励起、即ちスピノーダル分解である。後者は自由エネルギーの点近似式、即ち濃度に関する2階微分の消滅条件を考慮すればよいが、前者は規則波を取り扱うためにクラスター確率のフーリエ変換を必要とする。数学的にフーリエ変換が可能であるためには並進対称性が保証されている必要があるが、不規則相では濃度(存在確率)の並進対称性は保たれるものの、クラスター濃度の並進対称性を保障するためにはクラスターの取り方に工夫が必要である。例えば、単一の最近接四面体では空間を覆いつくすことはできない。最近接四面体が2つ連結したクラスターが必要である。このことは実空間の平衡状態の計算に四面体近似を用いても、 k -空間のそれには単一の四面体クラスターでは不十分であることを意味する⁽²²⁾。

自由エネルギーの2階微分の消滅するものが2次相変態と考えるのは誤解であることを注意しておく。2階微分は安定性の目安であり、相変態の条件は1階微分により与えられる(この消滅条件が相境界線を決定する)。従って、1階微分と2階微分の消滅条件が一致するところで系は安定性を消失して相変態が自発的に起こり、これが2次相変態である。相境界線と2階微分の消滅条件が一致しない場合は変態は1次変態である。

図13⁽²³⁾に計算結果の一例を示した。これはFe-Niのdisorder-L1₀相境界線(実線)とスピノーダルオーダーリング線(破線)の第一原理計算であるが、濃度50%ではスピノーダルオーダーリング線は相境界線のはるか下に位置しており、L1₀変態が1次変態であることを示している。一方、下向きの矢印で示したNi濃度60%近傍では、二つの線が一致しており、不規則-L1₀変態が2次変態として生起する。

濃度50%においては、不規則相を相変態点とスピノーダルオーダーリング温度の間の温度域に急冷した場合には、L1₀規則相の核発生-核成長の過程で規則化が進行し、スピノーダルオーダーリング温度よりも下の温度では、無限小の規則波の揺らぎにより、L1₀規則波が励起・増幅・伝播することにより規則相への変態が生じる。また、濃度60%で温度420 Kの相変態点直上(矢印)で計算した短範囲規則散漫散乱強度⁽²²⁾を図中に示した。これは $F_{ll'}(\mathbf{k})$ の逆行列から求まるものであり、散乱実験の結果と比較することができる。又、Brillouin zoneの積分強度は自己相関関数に外ならず、一定値に保たれるはずであるが、クラスター変分法にせよ、Bragg-Williams近似にせよ、近似式を用いると低温になると発散する。この発散現象は高近似式になるほど抑制される

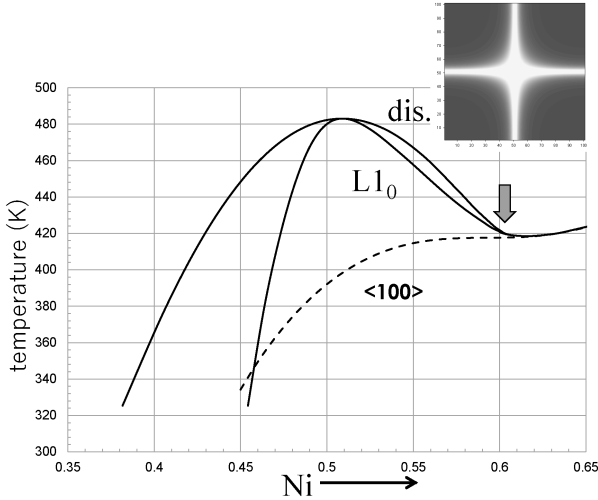


図13 実線はFe-Ni系のdisorder-L1₀相境界線、破線は<100>スピノダルオーダーリング線、右上の挿入図は440 K、60 at%での短範囲規則散漫散乱強度。これらは全て、一本の第一原理CVM自由エネルギー式から算出した結果である⁽²³⁾。

のでこれが近似度の目安になる⁽²²⁾。

6. variable 基底のクラスター展開とクラスター変分法

クラスター展開法(Cluster Expansion Method; CEM)は、規則相の全エネルギーからクラスター有効相互作用力を導出する手法として、CVMのような統計力学的手法と電子状態計算を組み合わせて相平衡や熱力学量の第一原理計算を行う際に汎用されている。エネルギーのクラスター展開は

$$E^{(m)} = \sum_j^{j_{\max}} v_j \cdot \xi_j^{(m)} \quad (21)$$

と書き表されるが、ここで $E^{(m)}$ はある相 m のエネルギーであり、 v_j がクラスター j の有効相互作用エネルギー、 $\xi_j^{(m)}$ は相 m におけるクラスター j の相関関数である。相関関数は既に式(4)で定義した。上式(21)で $E^{(m)}$ は電子状態計算などから得られる既知の量、また電子状態計算は絶対零度を対象とするために相 m の原子配列は一義的に決まっておき、相関関数 $\xi_j^{(m)}$ も既知の量である。従って、有効相互作用エネルギー v_j は以下のように求めることができる。

$$v_j = \sum_m \{ \xi_j^{(m)} \}^{-1} \cdot E^{(m)} \quad (22)$$

CEMでは複数の相に対してエネルギーを計算するために $E^{(m)}$ はベクトルであり、相 m 中の複数のクラスター j (エネルギー計算の対象とする相と同じ数にするのが一般的である)の原子配列を相関関数で考慮するために $\{ \xi_j^{(m)} \}$ は行列である。式(21)(22)はいわゆるConnolly-Williamsのクラスター展開法⁽²⁴⁾といわれるものである。

CEMは、展開の基底、相関関数の直交性と完備性の厳密な議論の上に成り立っており、数理的側面はSanchez-Ducastelle-Gratias(SDG)の論文⁽²⁵⁾に詳述されている。Connolly-WilliamsのCEMを始めとする大部分のCEMの展開

の基底は式(4)で導入したスピン変数 σ である(注意; σ は ± 1 をとることが前提にされているが、どのような数値でも構わない。)が、これを上の論文ではSDG基底と称している。

これに対してSanchezがvariable基底に対するCEM⁽²⁶⁾(Variable Basis CEM; VBCE)を提唱した。このvariable基底は単一格子点に対しては

$$\varphi^\mu(\sigma) = \frac{\sigma - \tanh \mu}{\sqrt{1 - (\tanh \mu)^2}} \quad (23)$$

で与えられる。 μ は化学ポテンシャルであり、これを適宜与えることによって基底(基底関数)が変化する。これがvariable基底の由来である。そして、 $\mu=0$ のとき、 $\varphi^\mu(\sigma) = \sigma$ となってSDG基底に一致することがわかる。複数個の格子点で形成されるクラスター α に対する基底は $\varphi^\mu(\sigma)$ の積として、

$$\phi_\alpha^\mu(\sigma) = \prod_{p \in \alpha} \varphi^\mu(\sigma_p) \quad (24)$$

のように与える。ここで α はクラスターを、 p は格子点を表す。いま、 α と β の二つのクラスターに対して、基底関数の配列に関する平均をとると、

$$\langle \phi_\alpha^\mu \phi_\beta^\mu \rangle = \sum_\sigma \kappa_N^\mu[\xi_1(\sigma)] \cdot \phi_\alpha^\mu(\sigma_\alpha) \cdot \phi_\beta^\mu(\sigma_\beta) = \delta_{\alpha,\beta} \quad (25)$$

となることが確認できる。ただし、

$$\kappa_N^\mu[\xi_1(\sigma)] = \left[\frac{e^{\mu \xi_1}}{2 \cosh \mu} \right]^N \quad (26)$$

であり、 ξ_1 は点相関関数である。この式(25)がまさしく配列空間(configurational space)における基底の直交性(orthogonality)を与えている。次に、同一のクラスター α 上の原子配列 σ_α と σ'_α に対して

$$\sum_\alpha \phi_\alpha^\mu(\sigma_\alpha) \cdot \phi_\alpha^\mu(\sigma'_\alpha) = \frac{\delta_{\sigma_\alpha, \sigma'_\alpha}}{\kappa_N^\mu[\xi_1(\sigma)]} \quad (27)$$

が成り立っていることも容易に確認できる。これが空間の完備性(completeness)である。この両者が成り立っているが故にクラスター展開が可能になるのである。例えば、配列 σ に依存するある物理量 $f(\sigma)$ は

$$f(\sigma) = \sum_\alpha j_\alpha^\mu \cdot \phi_\alpha^\mu(\sigma) \quad (28)$$

と展開することができるが、 $f(\sigma)$ が全エネルギーであれば j_α^μ はクラスター α の有効相互作用エネルギーであり、基底 $\phi_\alpha^\mu(\sigma)$ の直交性により、

$$j_\alpha^\mu = \langle f, \phi_\alpha^\mu \rangle_\mu \quad (29)$$

となる。また、異なる基底 ϕ_α^μ と ϕ_β^μ の変換式は

$$\phi_\alpha^\mu(\sigma) = \sum_\beta \langle \phi_\alpha^\mu \cdot \phi_\beta^\mu \rangle_\mu \cdot \phi_\beta^\mu(\sigma_\beta) \quad (30)$$

と与えることができるため、 j_α^μ は基底変換に伴って

$$j_\alpha^\mu = \sum_{\beta \ni \alpha} \Gamma_{\alpha\beta}^{\mu\mu'} j_\beta^{\mu'} \quad (31)$$

と変換される。但し、

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{\mu\mu'} = \frac{[\cosh \mu]^{n_\alpha} (\tanh \mu' - \tanh \mu)^{(n_\alpha - n_\beta)}}{[\cosh \mu']^{n_\beta}} \quad (32)$$

である。又、 $n_\alpha(n_\beta)$ はクラスター $\alpha(\beta)$ に含まれる格子点数である。

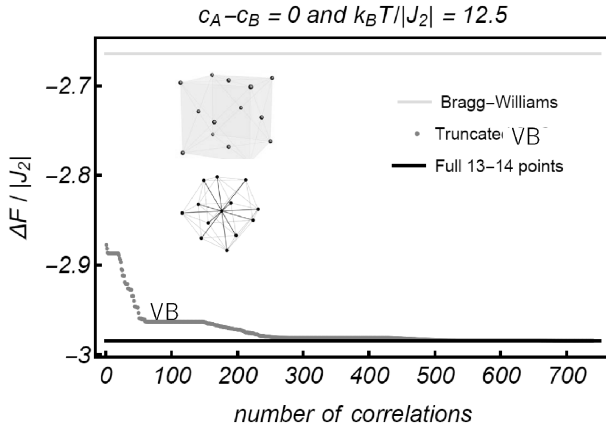


図14 13-14点クラスター(図中の挿入図)を用いた濃度50%, 温度12.5(対相互作用エネルギーで規格化)のイジングモデルに対する生成自由エネルギーの計算結果. 比較のため, Bragg-Williams 近似(一番上の直線)と完全な13-14点クラスター CVM の結果(一番下の黒い直線)も示す. VB は完全な13-14点クラスター(総計741の独立変数を含む)から相関関数の数を truncate した(打ち切った)本計算結果で, 用いた相関関数の個数を横軸に示す(27).

かかる基底の変換の応用例の一つ取り上げる. VBCE では式(23)における $\tanh \mu$ を点相関関数 $\xi_i = \langle \sigma_p \rangle$ と等値するので自由エネルギーの独立変数は一つ減少する. さらに, 詳細は原著論文にゆだねるが, SDG から VBCE への基底変換と CVM と組み合わせたときにクラスター展開の truncation (式(21)の j_{\max} よりも小さな cluster で展開を打ち切る)を行って自由エネルギーの独立変数を減らすことができ, 極小化の操作が極めて簡単になる. 図14(27)に示したのはクラスター変分法の面心立方格子に13-14点近似(basic cluster を図中に示した)を用いた場合の truncation の比較である. 13-14点近似は741個の独立変数を含むクラスターであるが, 図に示すように, 僅かに数十個の変数で打ち切っても完全な13-14点近似計算(741個の独立変数全てを用いて極小化を行う)の結果の約90%に達する. これは高近似の CVM の計算効率を図る上で極めて重要である.

7. 第一原理フェーズフィールド法

フェーズフィールド法(28)は内部組織の計算において極めて強力な手法である. その起源は以下の Cahn-Hilliard 方程式(29)と Allen-Cahn 方程式(30)である.

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta F_{\text{chem}}}{\delta \eta_i} \right) \quad (33)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = - \sum_j L_{ij} \frac{\delta F_{\text{chem}}}{\delta \eta_j} \quad (34)$$

ここで η_i は i 番目の field variable と呼ばれる変数で, Cahn-Hilliard 方程式では保存量を取り扱うために濃度が典型例である. これに対して Allen-Cahn 方程式は非保存量に対する時間発展方程式であり, field variable として長距離規則度などが対象となる. M は mobility, L_{ij} は relaxation

constant, そして F_{chem} は化学自由エネルギーで

$$F_{\text{chem}} = \int \left(f_0[\{\eta_i\}] + \sum_i \kappa_i (\nabla \eta_i)^2 \right) dV \quad (35)$$

と与えられ, $f_0[\{\eta_i\}]$ は一様系の自由エネルギー, κ_i は勾配エネルギー係数 (gradient energy coefficient) であり, 一般には一定の値を与える. いうまでもなく, 一様系の自由エネルギー $f_0[\{\eta_i\}]$ が平衡状態図計算に用いられるものであり, これまでの章で議論してきた自由エネルギーも $f_0[\{\eta_i\}]$ である. 上式(35)の積分内第2項は一様媒質中に濃度や規則度の揺らぎが生じたときのエネルギー変化であり, 濃度や規則度の空間勾配の2乗として与えられることが導かれる.

第一原理フェーズフィールド計算を行うためには, CVM や CEM を援用して自由エネルギー $f_0[\{\eta_i\}]$ を第一原理から記述すればよいが, 内部組織は原子スケールよりも大きなスケール域で定義されているものであり, 離散格子上的第一原理自由エネルギーを単に空間平均をとってスケールアップするだけでは第一原理フェーズフィールド計算を実現できない. 空間スケールの変化に対して分配関数を不変に保つような適切な粗視化が必須である.

図15(31)に示すように結晶を粗視化領域に分割し, 各粗視化領域を表す座標系 $\{R_n\}$ と, 各粗視化領域内の原子面を表す座標系 $\{r_m\}$ を導入する. そして, 相関関数を $\xi_i(R_n + r_m)$ のように位置の関数として書き表し, これを粗視化領域の中心座標の周囲に Taylor 展開を施す.

$$\xi_i(R_n + r_m) \cong \xi_i(R_n) + r_m \cdot \nabla \xi_i(R_n) + \frac{1}{2} (r_m)^2 \cdot \nabla^2 \xi_i(R_n) \quad (36)$$

このとき, 全系の自由エネルギー F は各粗視化領域 n の各格子面 m からの寄与の和として,

$$F \cong \sum_{n,m} f_{\text{CVM}}(r_m, \{\xi_i(R_n)\}, \{\nabla \xi_i(R_n)\}, \{\nabla^2 \xi_i(R_n)\}) \quad (37)$$

と書ける. 次に, F を一様系の周囲に

$$F \cong \sum_n \left\{ \sum_m f_{\text{CVM}}(\{\xi_i(R_n)\}) + \sum_{m,i} \frac{\partial f_{\text{CVM}}}{\partial (\nabla \xi_i)} \Big|_0 \times (\nabla \xi_i) + \sum_{m,i} \frac{\partial f_{\text{CVM}}}{\partial (\nabla^2 \xi_i)} \Big|_0 (\nabla^2 \xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{m,i,i'} \frac{\partial^2 f_{\text{CVM}}}{\partial (\nabla \xi_i) \partial (\nabla \xi_{i'})} \Big|_0 (\nabla \xi_i) (\nabla \xi_{i'}) \right\} \quad (38)$$

のように展開を施す. ここで一様系とは相関関数の空間勾配

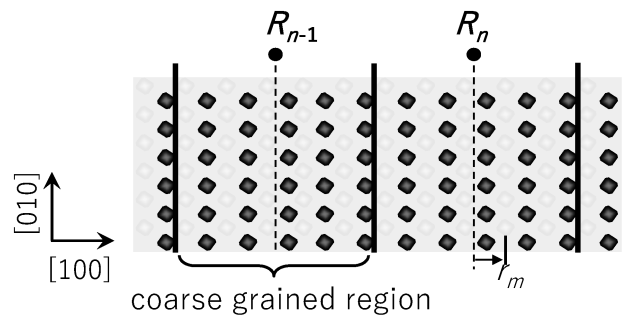


図15 粗視化に用いる2つの座標系. R は結晶中の粗視化領域, r は粗視化領域内の原子面を示す座標系(31).

項 $\nabla \xi_i, \nabla^2 \xi_i$ が消滅する状態である。これをさらに整理すると

$$F = \frac{1}{L} \int \left\{ N' \cdot f_{\text{CVM}}[\{\xi_i\}] + \sum_{i,i'} \kappa_{i,i'} (\nabla \xi_i) \cdot (\nabla \xi_{i'}) \right\} \quad (39)$$

と書き換えられるが、ここで大切なことは、エネルギー勾配係数はもはや定数ではなく、 $\kappa_{i,i'} = \kappa_{i,i'}(T, r_m, \alpha, \{J\})$ のように、温度 T 、座標 r_m 、クラスター相互作用エネルギー $\{J\}$ の関数になることである。この定式化に対して、CVM の対近似に基づいて Kikuchi-Cahn⁽³²⁾ が先駆的な貢献をしたが、大野⁽³¹⁾ により四面体近似 CVM へと一般化された。

粗視化に際して、相関関数を $\xi_i(R_n + r_m)$ のように位置の関数として書き表したが、結晶をある方向から見た場合、注目している結晶面より前にも後ろにも結晶面が存在する。この面上やこれらの複数の面にわたるクラスターの相関関数を書き表すためには、着目している結晶面の面間距離を a として $\xi_i(R_n + r_m + h(a))$ と書くのが厳密である。 $h(a)$ は一般に a の分数である⁽³¹⁾。

図16⁽³³⁾ に計算結果の一例を示した。これは濃度50%の Fe-Pd 系不規則相を、規則相の安定な880 K に急冷・保持したときの $L1_0$ 規則相の時間発展過程を計算したものである。CVM の四面体近似の自由エネルギー $f_0[\{\eta_i\}]$ に、電子状態計算から導いたクラスター有効相互作用エネルギー⁽³⁴⁾ を導入し、一切の補正パラメータを用いることなく、Fe と Pd の原子番号26と46から導いた計算結果である。黒い部分が不規則相、白い部分が $L1_0$ 規則相であり、逆位相境界 (Anti Phase Boundary) の形成されていく様子がわかる。APB は $[100]$ 方向に強い異方性を有しているが、原著論文⁽³¹⁾⁽³³⁾ ではこれが最近接対相互作用エネルギーの効果であることを示した。特筆すべきは、図中に示すように結晶方位や単位長さのスケールを一義的に決定し得たことである。但し、時間は緩和係数で規格化している。時間の絶対値を定めるためには経路確率法を用いることが有用と思われる⁽³⁵⁾。又、本計算に先立って、不規則- $L1_0$ 相平衡状態図も $f_0[\{\eta_i\}]$ を相関関数 $\{\eta_i\}$ で微分極小化することで第一原理から導いており⁽³⁴⁾、変態温度の誤差が10 K 以下であったことを補足しておく。現在、より詳細な考察を Fe-Pt 系に対して試みている。又、内部組織の形成には弾性エネルギーの寄与が極めて大きい、これは長距離力であり本計算の範疇では取り扱わないが、 F にこれを導入することで化学エネルギーと弾性エネルギーの協調・競合する相変態を取り扱うこと

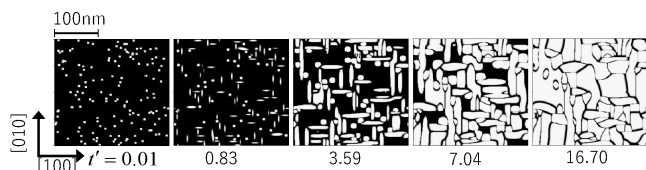


図16 Fe-Pd 系の濃度50%の不規則相を880 K ($L1_0$ 規則相の安定域)まで急冷し、時効したときの規則化過程の第一原理フェーズフィールド計算。黒い部分は不規則相もしくは逆位相境界を、明るい部分は $L1_0$ 規則相を示す。結晶方位と単位長さが一義的に決定されていることに注意。但し、時間は緩和係数で規格化してある⁽³³⁾。

が可能である。

8. 材料強度学

離散格子上の相安定性・相平衡から原子 kinetics, 相変態、そして連続媒体上での内部組織形成へ、クラスター変分法の本の自由エネルギー表式からこれらが統一的に導き出されることを記した。厳密な理論が帰結する一本の数式には豊饒な情報が凝集されている。このような理論を構築し、異分野との間に共通の数理を介して連関を探りながら統一的な描像を結ぶこと、これが材料数理学であり、これを材料科学固有の問題に精緻なシミュレーションによって視覚化・具象化すること、これが計算材料科学であると定義したい。

本稿では相変態論を対象にしたが、材料科学におけるもう一つの大きな分野は強度学であり、筆者の元々の問題意識も強度学・転位論にあった。その大きな契機は学生時代に Morris 先生(図17)の転位運動の一連の論文を読んだことにある。点状の障害物がランダムに存在するすべり面上を運動する単一転位の挙動と、臨界剪断応力には Friedel 統計⁽³⁶⁾ なる関係があり、障害物濃度 c に対して臨界剪断応力が $c^{1/2}$ 則に従うことが知られていた。1970年代、直接、これを計算機シミュレーションによって検証することが複数のグループでしのぎを削って行われたが、これが材料科学における計算機シミュレーションの先駆けの一つであったと思われる。しかし、Morris ら⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ のアプローチは、Poisson 分布、branching process などの確率論に基づく緻密な議論を先行させ、極限まで数理を抽象化した上で、紙と鉛筆の尽きるころに初めてコンピューターシミュレーションで具象化を行うというものであり、材料科学にこのような研究者のいることに筆者は大きな夢を感じた。Morris は Khachaturyan と共に相変態の理論構築にも大きな寄与をしたが、彼の材料強度学に対するアプローチは、材料数理学、計算材料科学のあるべき姿を教えてくれる。強度学に関する材料数理学を別の機会に紹介できればと思う。多くの先駆者の足跡の上に若い人々が更なる材料数理学の構築を目指すことを願って本稿を閉じる。最後に、2章から7章までの内容は文献(15)、(39)に詳述していることを付記する。



図17 Professor J. W. Morris, Jr. (オンラインカラー)

