

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06704

研究課題名(和文)空間的拘束から構築する多元系合金の物理量と構造の革新的計算手法

研究課題名(英文) Establishment of innovative calculation method for physical properties in multicomponent alloys from spacial constraint

研究代表者

弓削 是貴 (YUGE, Koretaka)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70512862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、系に課された空間的拘束の条件の観点から、熱力学的平衡状態にある結晶性固体の性質を記述できる新規の基礎学理を構築し、多元系合金の物理量の温度依存性について、現行手法の効率を凌駕する第一原理に基づいた計算手法の確立を目指した。その結果、平衡状態の原子スケールでの構造や自由エネルギーの温度依存性を特徴付ける、温度・相互作用に依存しない特殊な微視的状态の集合を明らかにし、これを第一原理に適用することで多元系合金の原子配置の短範囲の規則化を構成元素の幾何学的情報から体系的に整理できることや、観測した構造から多体相互作用を逆予測する際の安定性の条件などの解明に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の最大の学術的意義は、従来の古典統計力学では平衡状態の巨視的な性質に主要な寄与をする微視的状态は温度・相互作用に依存するために先験的に知ることはできない、という考えに対して空間的拘束の役割を定量的に解明することでパラダイムシフトを起こし、主要な微視的状态を拘束条件のみに依存した形で先験的に知ることができると明らかにした点にある。その結果、従来手法で行っていた試行錯誤的なサンプリングを行うことなく、構成元素や多体相互作用が変化しても空間的拘束の条件に固有の特殊な微視的状态の集合のみについて物理量を計算することで、熱力学的平衡状態の性質を体系的・包括的に予測できる計算手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：The present research focuses on spacial constraint on constituent particles of given systems, developing new theoretical approach enabling to describe physical properties for crystalline solids in thermodynamic equilibrium: We establish new calculation methodology with much higher efficiency that existing methods for predicting temperature-dependence of physical properties in multicomponent alloys.

Consequently, we elucidate a set of a few specially-selected microscopic states independent of energy and of temperature, which can characterize temperature dependence of microscopic states and/or free energy for thermodynamically equilibrium states. By applying these states to first-principles calculations, we find (i) that Short-range ordering for ternary, quaternary and quinary systems can be systematically characterized only by geometric information about constituent elements, and (ii) condition for performing stable inverse-prediction from measured structure to many-body interactions.

研究分野：統計力学

キーワード：空間的拘束 配位空間の幾何学 非線型離散系

## 1. 研究開始当初の背景

合理的な合金材料設計を行うためには、熱力学的平衡状態での物理量・構造を精確に予測することが本質的に重要であり、実験面から予測困難な系に対しては、経験的パラメータを用いない第一原理からのアプローチが特に有用である。クラスター展開法や機械学習に基づく近年の予測手法の進展は目覚ましく、合金バルクに加えて表面や界面などより複雑な系への適用も可能になってきている。一方で従来手法の拡張・改良はやや飽和傾向であり、例えば構成元素数の増加に伴って扱う自由度の数や第一原理の計算量は指数関数的に増大し、特に4元系以上の多元系合金では物性を様々な構成元素や組成に対して網羅的に予測し、その傾向を体系的に理解することは困難な状況であった。

この問題のブレークスルーには合金の熱力学的平衡状態の性質を新規な視点で捉え、そこに潜む普遍的性質を解明・応用することが必須であると考えられる。我々は近年、相転移温度以上の十分高温において、合金の原子配置の短範囲の規則化(SRO)の温度依存性が、温度・相互作用に依存せず、系に課された空間的拘束の条件のみに依存する特殊な原子配置の情報でよく特徴付けられることを明らかにした。以上から、平衡状態の性質に対する空間的拘束の役割を明らかにし、これを定式化できれば上記の問題を本質的に克服できる可能性が示唆される。

## 2. 研究の目的

本研究では、多元系合金の熱力学的平衡状態の様々な性質に対する、系に課された空間的拘束の様々な役割を解明し、物理量や構造の予測に対して現行の第一原理計算手法の効率を凌駕しうる新規の理論計算手法を開発し、現実の系に応用してその体系的な理解を目指すことを目的とした。具体的には、原子配置分布の幾何学的情報に着目した、平衡状態の性質と空間的拘束の間の基本的関係の定式化、統計力学平均を多体相互作用で決まる **Potential Energy Surface (PES)** の集合から平衡状態の構造の集合への写像とみたときの写像の安定性の定式化と応用、組成依存性を含めた定式化や低温域への拡張、ハイエントロピー合金への応用、表面・界面などバルクと平衡する局所系への理論拡張に必要な基礎の確立などである。

## 3. 研究の方法

本研究では、基本的に熱力学的平衡状態の系の内部エネルギーなどの力学変数や、自由エネルギーなどの純熱力学変数に主要な寄与をする微視的状态を、従来のようにボルツマン因子を通して温度・相互作用に依存する形からこれらに依存しないという条件のもとで明らかにする必要がある。そのため、相互作用を与える前の原子配置分布(配位空間状態密度: CDOS)の幾何学的情報に着目した定式化を進め、得られた特殊な微視的状态の物理的解釈や、第一原理への適用による現実の合金系の平衡状態の性質の予測への応用へ繋げる。

## 4. 研究成果

### (1) 不規則状態の構造を特徴付ける特殊な微視的状态

まず平衡状態での構造と空間的拘束の条件の関係を明らかにするため、CDOSがガウス分布と異なる分布をとる一般的な場合について、SROの温度依存性を特徴付ける特殊な微視的状态をCDOSの低次モーメントの情報を用いて定式化した。この微視的状态の内部エネルギーを第一原理から計算し、本理論に適用することで基底状態が異なる様々な2元系合金のSROの温度依存性が、特に相転移温度以上の高温域で精度良く予測できることを確認した。また、CDOSの共分散行列が対角になる基底を用いて、イジング系の高温での自由エネルギーを1重積分の積で高効率に計算可能な手法を開発した。

この理論を多元系合金に拡張する場合、一般に多元系では **pair probability** の集合は正規直交基底にならないことに起因する問題があったが、適当な座標変換を選ぶことにより、任意の構成元素数を有する系の平衡状態の構造の温度依存性が、1自由度につき1つの特殊な微視的状态の情報でよく特徴付けられることを明らかにした。

### (2) 合金の安定・準安定構造の新規探索手法: グラフ理論と一般化イジングモデルの融合

多元系合金を古典離散系とした場合、構造を記述する自由度が決まれば合金の基底状態の構造の候補は相互作用と無関係に決まる。これらの構造は、配置多面体という一般化イジングモデル(GIM)の基底関数の値域で決まる高次元多面体の頂点に対応している。多元系合金で自由度

の数が増加に伴い多面体の次元も増加するため、頂点構造を全て探索することが一般的に困難になる。これを避けるには多自由度の系の配置多面体を低次元に射影することになるが、その場合には多くの頂点構造が多面体の内部に埋もれてしまい、探索が困難になる。我々はこの問題を克服するために、グラフ理論で用いられる隣接行列に GIM の基底関数の積の情報を取り込むことで、グラフスペクトルの幾何学的形状を用いて GIM の配置多面体の頂点構造を維持しつつ、内部に埋もれた他の自由度による頂点構造の一部を低次元配置多面体の頂点に付加できる手法を開発し、これにより従来の低次元配置多面体では探索不可能であった安定・準安定構造の一部を高効率に探索可能になった。

### (3) 化学ポテンシャルと組成の関係を特徴付ける特殊な微視的状态

上記までの研究で、熱力学的平衡状態にある不規則状態の構造の温度依存性を特徴付ける特殊な微視的状态を明らかにした一方、平衡状態図の予測や、バルクと部分系との平衡を記述するのに不可欠である自由エネルギーについては理論の拡張が自明では無かった。我々は、これまでの理論を組成一定の系からセミグランドカノニカルアンサンブルによる組成可変の系へと拡張し、合金の等組成付近での平衡組成の化学ポテンシャル依存性の 1 次微分を特徴付ける特殊な微視的状态を温度・相互作用に依存しない形で明らかにし、等組成近傍での自由エネルギーの新しい計算手法の基礎を確立した。これを平衡状態図構築へ展開するためには、高次項の影響を取り入れた定式化と新たな微視的状态の解明が必要であると考えられる。

### (4) 構成元素の幾何学的情報に基づく 2 元系・多元系合金の SRO の傾向の体系的理解

特殊な微視的状态は組成と格子が同じであれば構成元素に依存しないため、これを第一原理に適用し、27 種類の fcc2 元系等組成の合金の SRO の傾向を網羅的に計算した。さらにこの SRO の傾向を理解するために、従来は困難であるとされてきた構成元素の原子半径比からの整理を、構造自由度間の共分散ゆらぎの情報を含んだ微視的状态に基づく新しい原子半径の定義を導入することで、SRO の傾向が構成元素の原子半径比という幾何学的情報で体系的に整理できることを明らかにした。この考えを多元系合金にも応用し、同様に SRO の傾向が新しい定義の原子半径比で体系的に整理できること、SRO の原子半径比依存性は構成元素数に強く依存することを明らかにした。

### (5) 相転移温度近傍の低温域での平衡状態の性質を特徴付ける特殊な微視的状态

これまでに構築した理論を低温域へ拡張するためには、一般的に CDOS の高次モーメントの情報が必要になるため、まず組成一定の合金系における 3~4 次モーメントの組成・原子数依存性を厳密に定式化した。さらに相互作用と相関関数に関する二次形式の、高次モーメントに関する行列を特異値分解することで、低温域での構造の温度依存性を特徴付ける複数の特殊な微視的状态を温度・相互作用に依存しない形で明らかにした。

### (6) 熱力学的平衡状態の構造の集合と Potential Energy Surface の集合の対応関係の幾何学的解釈と応用

CDOS の幾何学的情報に着目することで、平衡状態の構造の集合 Q と PES の集合 U の対応関係の定式化を行った。まず、「構造自由度における非調和性: A」という新しい概念のベクトル場を導入することで、与えられた微視的状态に対する統計力学平均の非線型性を温度・相互作用の情報無しに調べることを可能にした。現実の系への応用として、この手法を STM で観察された特殊な長周期積層構造を有する Mg-Y-Zn3 元系合金の 2 次元構造から系の多体相互作用への逆予測に適用し、従来の第一原理計算では説明できなかった系の引力的な相互作用の振る舞いが、マルチスケールの距離に依存した引力・斥力的相互作用に起因することを初めて明らかにし、さらにこの系の平衡状態図の構築にも成功した。さらにこの理論を発展させ、Q-U の超体積対応関係がベクトル場 A の divergence と Jacobian の和の対数で定式化できることを解明し、逆問題の安定性に対する配位空間の幾何学的情報の重要性を確認した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Takeuchi, K. Yuge, S. Tabata, H. Saito, S. Kurokawa and A. Sakai	4. 巻 8
2. 論文標題 Accurate estimation of a phase diagram from a single STM image	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 6841-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-25283-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Yuge	4. 巻 43
2. 論文標題 Extended Configurational Polyhedra Based on Graph Representation for Crystalline Solids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 233-236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.43.233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yuge	4. 巻 87
2. 論文標題 Microscopic Geometry Characterizes Structure/Potential-Energy Correspondence in a Thermodynamic System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 104802-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.104802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Ohta and K. Yuge	4. 巻 88
2. 論文標題 Exact Formulation of Moments for Density of States on Multisite Correlation Function under Constant Composition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 034802-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.034802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tetsuya Taikei, Tetsuya Kishimoto, Kazuhito Takeuchi, and Koretaka Yuge	4. 巻 86
2. 論文標題 Grand Projection State: A Single Microscopic State to Determine Free Energy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114802-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.114802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuhito Takeuchi, Ryohei Tanaka, and Koretaka Yuge	4. 巻 96
2. 論文標題 New Wang-Landau approach to obtain phase diagrams for multicomponent alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 144202-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.144202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koretaka Yuge	4. 巻 87
2. 論文標題 Short-Range-Order for fcc-based Binary Alloys Revisited from Microscopic Geometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044804-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.044804	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Tanaka and K. Yuge	4. 巻 72
2. 論文標題 Thermodynamic stability of Mg-Y-Zn ternary alloys through first-principles	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Intermetallics	6. 最初と最後の頁 25-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.intermet.2016.01.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yuge, T. Kishimoto and K. Takeuchi	4. 巻 41
2. 論文標題 Theoretical study on density of microscopic states in configuration space via Random Matrix	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 213-216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yuge	4. 巻 85
2. 論文標題 Equilibrium Macroscopic Structure Revisited from Spatial Constraint	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 024802-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.85.024802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Takeuchi, T. Ishikawa, R. Tanaka and K. Yuge	4. 巻 57
2. 論文標題 Extension of Structure Integration to Magnetic Systems	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 1667-1670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2016174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yuge, K. Kojima, K. Takeuchi and T. Taikei	4. 巻 41
2. 論文標題 Extension of Configurational Polyhedra to Finite Temperature Property	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 363-366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yuge	4. 巻 86
2. 論文標題 Graph representation for configurational properties of crystalline solids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 024802-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.024802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Taikei , K. Takeuchi and K. Yuge	4. 巻 42
2. 論文標題 Determination of Variance for Configurational Density of States in Crystalline Solids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 81-83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yuge	4. 巻 42
2. 論文標題 Compositional asymmetry of disordered structure: Role of spatial constraint	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 85-87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 統計力学平均の全単射性の崩れ
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 熱力学的平衡状態での多元系合金の構造を特徴付ける特殊な微視的状态
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 配位空間上の幾何学から再構築する統計力学と材料科学への応用
3. 学会等名 第28回 格子欠陥フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大田将之
2. 発表標題 配位空間上の幾何学 と平衡状態の巨視的 性質
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大田将之
2. 発表標題 古典離散系の配位空間状態密度のモーメント厳密解
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 平衡状態の構造から多体系の Potential Energyは一意に決まるか? - 配位空間上の幾何学からの考察 -
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 配位空間上の幾何学から考える 平衡状態の構造と Potential Energyの対応
3. 学会等名 MRS-J
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 弓削是貴
2. 発表標題 古典多体系のPotential Energyと 平衡状態の構造の対応
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 弓削 是貴
2. 発表標題 平衡状態の物理量と空間的拘束
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 弓削 是貴
2. 発表標題 グラフ理論に基づく多元合金の物理量と構造の記述
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Koretaka Yuge
2. 発表標題 First-principles study on thermodynamic stability of Mg-based LPSO phases revisited from short-range order
3. 学会等名 Thermec2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考