

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560662

研究課題名（和文）バナジウム－水素系における規則－不規則変態のクラスター変分法による解析

研究課題名（英文）Analysis of order-disorder transition in V-H system by the cluster variation method

研究代表者

小野寺 秀博（ONODERA HIDEHIRO）

独立行政法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・NIMS 特別研究員

研究者番号：20354144

研究成果の概要（和文）：体心正方晶に関して、八面体近似のクラスター変分法による配置エントロピーの定式化を行った。水素貯蔵合金の基本系であるバナジウム(V)-水素(H)系における $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 構造転移（規則－不規則変態）の解析に適用し、 β_1 構造の安定性が第三近接及び第四近接相互作用（ v_3, v_4 ）によって支配されており、負で大きな値となるほど安定化することがわかった。また、 $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ の明確な2相領域が存在し、極めて二次に近い一次相転移であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The configurational entropy formula of the Cluster Variation Method in the octahedron approximation for the bcc structure has been derived, and the CVM has been applied to the analysis on the order-disorder transition in the V-H system. It has been confirmed that both the third and fourth nearest neighbor pair interactions, v_3 and v_4 , stabilize the ordered phase and strongly affect the transition. The narrow width of the two phase region show that the order-disorder transition is the first order, but is extremely close to the second order.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：水素貯蔵合金、V-H系、規則－不規則変態、クラスター変分法、侵入型八面体サイト、bcc八面体近似、第三近接相互作用

1. 研究開始当初の背景

バナジウム－水素（V-H）系は水素の固溶範囲が広く、V基水素貯蔵合金の基本系として重要である。 β_1 構造は化学量論組成である V_2H を中心とした幅広い組成領域で存在し、HはBCCの八面体格子間サイトのうち、特定の O_{2f} サイトを占有する規則構造をとり、BCT構造となっている（図1参照）。約450K

以上の温度では、Hは O_{2f} と O_{2c} の両サイトをランダムに占有する不規則構造の β_2 構造となる。この $\beta_1 - \beta_2$ 相転移、及び両相における水素の配置は水素貯蔵合金の特性に大きな影響を及ぼす重要な因子である。浅野らは温度上昇に伴う格子定数の変化が $\beta_1 - \beta_2$ 相転移温度近傍で連続的に変化することから二次の相変態と考えられることを報告してい

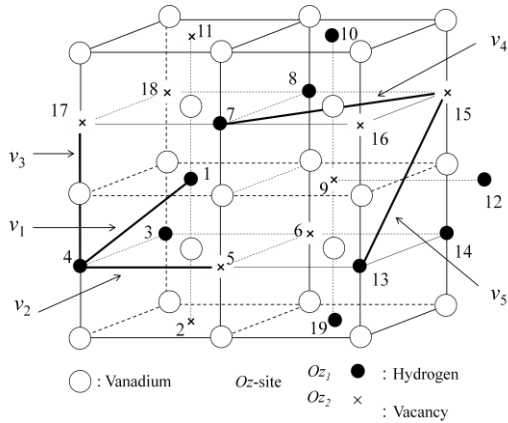


図1 BCC 構造の母格子バナジウム (○) と八面体進入型 O_z サイト。 O_z サイトは二つのサブサイト、 O_{z1} (●) と O_{z2} (×) からなる。 v_i は第 i 近接有効相互作用を表す。

るが、水素の配置などの理論的な解明は十分ではない。クラスター変分法 (CVM)

は規則-不規則相転移挙動の解明に関して、最も強力な理論的手法であり、これまで、FCC や BCC 構造における規則-不規則相転移に関して、化学的な原子間の相互作用の観点からの挙動解明に大きく貢献してきた。従って、クラスター変分法を用いて V-H 系における $\beta_1 - \beta_2$ 相転移挙動及び両相における水素の配置を明らかにすることは、V-H 系を基本とする水素貯蔵合金を設計するための基礎的な知見として極めて重要である。

2. 研究の目的

体心正方晶の侵入型八面体サイト (O_{z1} と O_{z2} サイト) に関するクラスター変分法の八面体近似による配置エントロピーの定式化を行い、V-H 系の $\beta_1 - \beta_2$ 相転移の解析を行うことにより機構の解明を目指すと共に、H-H 結合の相互作用の影響を明らかにする。V-H 系は BCC 型水素貯蔵合金の基本系であり、水素のオーダーリング機構を解明することにより材料設計、材料開発の基盤確立に貢献することを目的とする。

3. 研究の方法

H は O_z 進入型サイトに存在しており、母相の V との相互作用は位置によって変わらないので、V-H 系の $\beta_1 - \beta_2$ 相転移は、BCC 構造をとる O_z 進入型サイトにおける水素-空孔 (H-Va) 系の規則-不規則相転移と見なせる。森谷らは BCC 構造の規則構造に関する基底構造解析を行い、 β_1 構造の安定化には第三近接及び第四近接相互作用を考慮する必要があることを明らかにしている。そこで、本研究では、BCC 構造の第 5 近接 (BCC の第三近接に相当) までを考慮できる八面体近似のクラスター変分方を定式化し、解析に用いた。

また、同時にモンテカルロシミュレーション (MC) により $\beta_1 - \beta_2$ 相転移温度、長範囲及び短範囲規則度の解析を行い、CVM の結果と比較した。

4. 研究成果

(1) BCC 構造の八面体近似による配置エントロピーの定式化

八面体を最大クラスターとする、BCC 構造の CVM による配置のエントロピーを Barker の方法に基づいて求めた。

$$S = Nk_B \{ \sum_i L(x_i) - 4 \sum_{ij} L(y_{ij}) + 6 \sum_{ijkl} L(z_{ijkl}) - 3 \sum_{ijklmn} L(w_{ijklmn}) \}, \quad (1)$$

ここで、 x_i , y_{ij} , z_{ijkl} , 及び w_{ijklmn} は、図 2 における点 1 上に i 原子を見出す点確率、(1,2) 上に (i, j) の原子対配列を見出す確率、(1,2,3,6) 上に (i, j, k, l) の配列を見出す四面体確率、(1, 2, 3, 4, 5, 6) 上の (i, j, k, l, m, n) 配列を見出す八面体確率を表す。関数 $L(x)$ は $L(x) = x \ln x - x$ である。

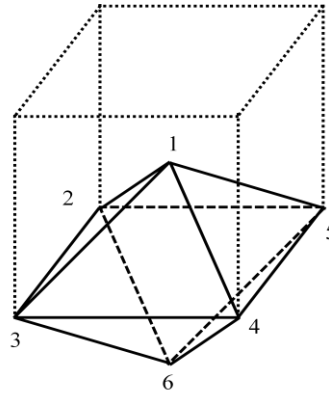


図2 BCC 構造中の八面体クラスター

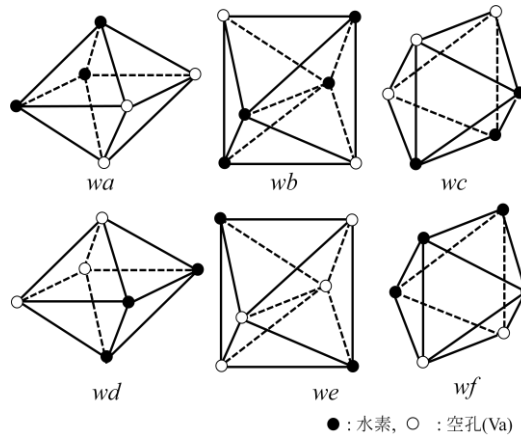


図3 BCC 構造における基本八面体クラスター

図1の β_1 構造(BCT)の場合、図3に示した以下の6種類の八面体クラスターが必要となる。 wa (1, 2, 3, 4, 5, 6), wb (7, 8, 1, 9, 10, 11), wc (12, 9, 13, 14, 15, 16), wd (1, 11, 8, 7, 17, 18), we (5, 6, 2, 19, 9, 1), wf (1, 9, 7, 8, 6, 5)で、数字は図1の Oz_1 サイトを表す。

配置のエントロピーは、これらの基本クラスターに加え、12種類の四面体クラスター、3種類の最近接対クラスター、2種類の点クラスターを用いて、次式で表される。

$$S = Nk_B \{ (1/2) \sum_{ijklmn} [L(wa_{ijklmn}^{abaabb}) + L(wb_{ijklmn}^{aaabab}) + L(wc_{ijklmn}^{abaabb}) + L(wd_{ijklmn}^{bbbaba}) + L(we_{ijklmn}^{abaabb}) + L(wf_{ijklmn}^{abaabb})] - (1/2) \sum_{ijkl} [L(za_{ijkl}^{abaa}) + L(zb_{ijkl}^{abab}) + L(zc_{ijkl}^{abba}) + L(zd_{ijkl}^{abbb}) + L(ze_{ijkl}^{abba}) + L(zf_{ijkl}^{abbb}) + L(zg_{ijkl}^{abaa}) + L(zh_{ijkl}^{abab}) + L(zi_{ijkl}^{abba}) + L(zj_{ijkl}^{abbb}) + L(zk_{ijkl}^{abba}) + L(zl_{ijkl}^{abbb})] + \sum_{ij} [L(ya_{ij}^{aa}) + 2L(yb_{ij}^{ab}) + L(yc_{ij}^{bb})] - (1/2) \sum_i [L(x_i^a) + L(x_i^b)] \} \quad (2)$$

ここで、 x_i^p は p 副格子上の i 原子濃度、 y_{ij}^{pq} は p, q 上の最近接 $i-j$ 対確率、 z_{ijkl}^{pqrs} と w_{ijklmn}^{pqrst} は、同様に四面体と八面体の確率を表す。 a と b は、 H (O_{z1}) 及び空孔 (O_{z2}) を表す。

(2) 自由エネルギーモデル

系のエネルギー項は、最近接から第5近接までの対相互作用の総和で下記のように表した。

$$E = (1/2) \sum_k \omega_k v_k (\xi_2^{(k)} - 1), \quad (3)$$

ここで、 ω_k, v_k 及び $\xi_2^{(k)}$ は配位数、第 k 近接の有効原子対相互作用及び対相関関数を表す。

$$v_k = (1/4) \{ e_{11}^{(k)} + e_{22}^{(k)} - e_{12}^{(k)} - e_{21}^{(k)} \} \quad (4)$$

$$\xi_2^{(k)} = y_{11}^{(k)} + y_{22}^{(k)} - y_{12}^{(k)} - y_{21}^{(k)} \quad (5)$$

ここで、 $e_{ij}^{(k)}$ と $y_{ij}^{(k)}$ は第 k 近接 $i-j$ 原子対の結合エネルギーと存在確率を表す。

平衡状態における H と空孔 (Va) の配置は、下記のグランドポテンシャル (Ω) を、温度 (T) と化学ポテンシャル (μ_i) 一定のもとで、極小化する6種類の八面体クラスターの確率変数 (w_{ijklmn}^{pqrst}) から求められる。

$$\Omega = E - TS - (\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \quad (6)$$

但し、各確率変数は下記の規格化条件を満たす。

$$\sum_{ijkl} wa_{ijklmn}^{abaabb} = 1, \sum_{ijkl} wb_{ijklmn}^{aaabab} = 1, \dots, \sum_{ijkl} wf_{ijklmn}^{abaabb} = 1. \quad (7)$$

各四面体確率、対確率、点確率(濃度)等は下記の関係式から求められる。

$$za_{ijkl}^{abaa} = \sum_{mn} wa_{ijklmn}^{abaabb} = \sum_{mn} wb_{ikmjn}^{aaabab}, \text{ etc.}, \quad (8a)$$

$$ya_{ij}^{aa} = \sum_{klmn} wa_{ijklmn}^{abaabb} = \sum_{mn} wa_{ikljmn}^{abaabb}, \text{ etc.}, \quad (8b)$$

$$x_i^a = \sum_{jklmn} wa_{ijklmn}^{abaabb}, \text{ etc.} \quad (8c)$$

β_2 構造に相当する不規則状態については、 $a(O_{z1})$ と $b(O_{z2})$ の副格子を等価として扱うことで求められる。

(3) β_1 - β_2 相転移に及ぼす第三近接 (v_3) 及び第四近接相互作用 (v_4) の影響

森谷と井野は β_1 構造の安定化には第三近接 (v_3) 及び第四近接相互作用 (v_4) が必要であることを基底状態解析から明らかにしている。 β_1 構造の第三近接及び第四近接対は $H-Va$ の異種原子対であり、異種原子間の引力相互作用と考えられる。そこで、本研究では、 $v_1=v_2=v_5=0$ のもとで、 β_1 - β_2 相転移に及ぼす v_3 及び v_4 の影響について検討した。

β_1 - β_2 相転移温度の H 濃度変化の実験値を最もよく再現できる相互作用エネルギーの値として、 $v_3=1.0$, $v_4=0.64$ kJ/mol, が得られた。 β_1 - β_2 相転移温度のピーク値 (T_c) の(実験値、約 450 K)は、 $H-Va$ (空孔)系で 0.5 mole fraction に相当する $\mu=0.0$ の一定値で求めら

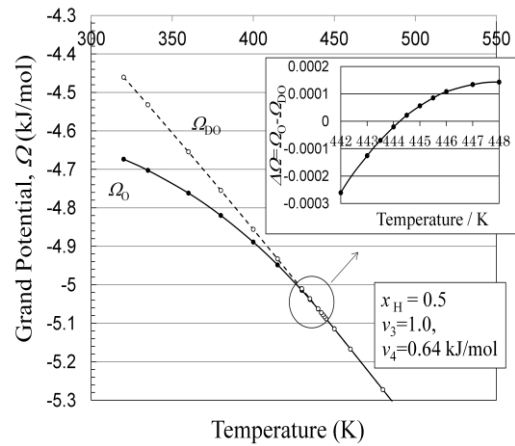


図4 β_1 規則相及び β_2 不規則相のグランドポテンシャルの温度変化。 $\mu=0.0$, $v_3=1.0$, $v_4=0.64$, $v_1=v_2=v_5=0.0$ kJ/mol。

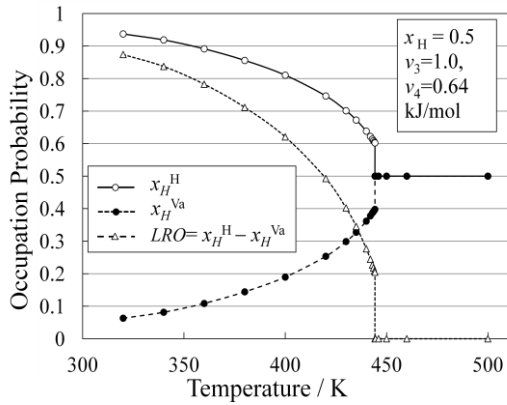


図 5 H サイト及び空孔サイトにおける H 濃度 (x_H^H 、 x_H^{Va})、及び長範囲規則度 ($LRO = x_H^H - x_H^{Va}$) の温度変化

れる。両相のグランドポテンシャルの交点として得られた β_1 - β_2 相転移温度は図4に示す様に 444 K であった。温度上昇とともに β_1 規則相のグランドポテンシャルは、 β_2 不規則相のグランドポテンシャルに徐々に近づき、転移温度で一致する二次の相転移のように見える。しかし、図4の挿入図に示すように、両グランドポテンシャルの差を拡大して見ると、明確な交差が認められ、明らかに1次の相転移であることがわかった。

図5に、グランドポテンシャルの極小化から得られたHサイト及び空孔サイトにおけるH濃度 (x_H^H 、 x_H^{Va})、及び長範囲規則度 ($LRO = x_H^H - x_H^{Va}$) の温度変化を示す。低温域では、HはHサイトを優先的に占有し、温度の上昇とともに x_H^H と x_H^{Va} は次第に近づき、最終的に相転移温度で全体組成 (H-Va系における) の 0.5 mole fraction に一致する。

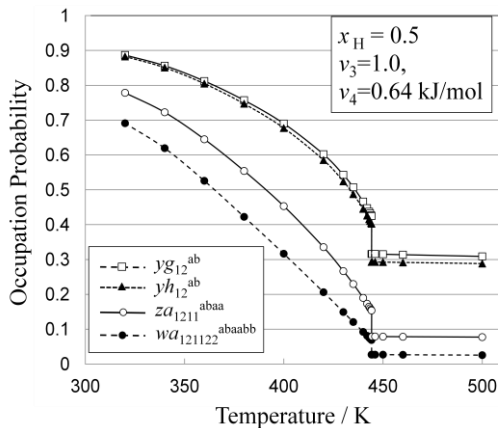


図 6 $x_H=0.5(m=0.0)$ における、第三近接対確率 (y_{g12}^{ab})、第四近接対確率 (y_{h12}^{ab})、四面体確率 (z_{a1211}^{abaa})、八面体確率 ($w_{a121122}^{abaabb}$) の温度変化。添え字の1と2はHと空孔(Va)を表す。

相転移温度において急激な不連続変化が認められるが、これも1次の相転移であることの証拠である。

より大きなクラスターの確率を図6に示す。低温になるほど規則度は上昇し、第三近接対確率 (y_{g12}^{ab})、第四近接対確率 (y_{h12}^{ab})、四面体確率 (z_{a1211}^{abaa})、八面体確率 ($w_{a121122}^{abaabb}$) は大きくなる。これらの確率は温度の上昇とともに次第に減少し、転移温度 (444 K) 以上では不規則相における値と一致する。 y_{g12}^{ab} と y_{h12}^{ab} の値はランダムな配置での値 (0.25) より大きくなっているが、これは、原子間相互作用 (この場合は異種原子間の引力) に起因して生じた短範囲規則配列に他ならない。

(4) β_1/β_2 相境界

β_1 相と β_2 相の $\Omega - \mu$ 曲線の交点が両相の平衡状態を表す。400 K の温度、 $v_3=1.0$ 、 $v_4=0.64$ 、及び $v_1=v_2=v_5=0.0$ kJ/mol の場合、両相の $\Omega - \mu$ 曲線は明確に交差しており、一次の相転移であることを示しているが、平衡する両相の濃度差は 0.0026 mole fraction と極めて小さい。この2相領域の組成幅は温度の低下とともに広がるが、170 K で 0.0065 mole fraction 程度である。図5に示したLROの温度依存性、及び極めて狭い2相共存領域は、 β_1 - β_2 相転移が一次の相転移ではあるが極めて二次に近いことを示している。このため、熱分析や講師定数の測定からは二次の相転移と判断されたものと考えられる。

$\beta_1/(\beta_1 + \beta_2)$ 相境界に及ぼす v_3 と v_4 の影響を図7に示す。 v_4 が0.64から0.6に減少すると相転移のピーク温度は444 Kから427 Kに低下するが相境界の形状はほとんど変化しない。異なった v_3 と v_4 の組み合わせでも同一の相転移のピーク温度が得られるが、 v_4 が大きくなるとやや β_1 単相領域の幅が狭くなる。従って、 $v_3=1.0$ 、 $v_4=0.64$ 、及び $v_1=v_2=v_5=0.0$

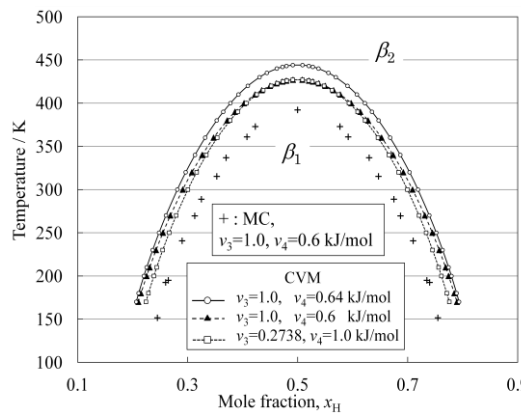


図 7 CVM計算で得られる $\beta_1/(\beta_1 + \beta_2)$ 相境界に及ぼす v_3 と v_4 の影響。モンテカルロ計算結果についても示した。

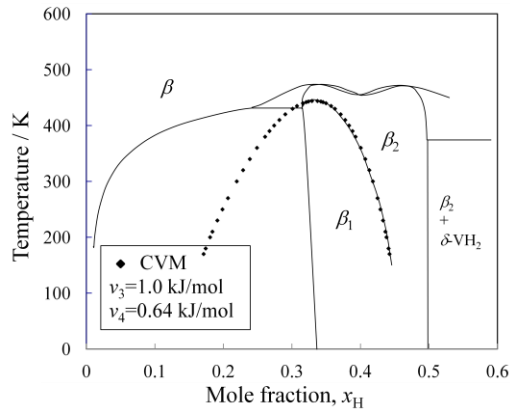


図 8 $v_3=1.0$, $v_4=0.64$, $v_1=v_2=v_5=0.0$ kJ/mol での $\beta_1/(\beta_1+\beta_2)$ 相境界の CVM による計算結果と V-H 二元系の実験状態図との比較。

kJ/mol の組み合わせは、実験で得られた相境界を再現する最適値の有力な候補と考えられる。図 7 は H-Va (空孔) 二元系であるが、V-H 二元系に変換して実験状態図と比較したのが図 8 である。実験状態図の β_1/β_2 相境界をよく再現している。

$v_3=1.0$, $v_4=0.6$ でのモンテカルロ計算で求めたピーク相転移温度及び $\beta_1/(\beta_1+\beta_2)$ 相境界は、同じパラメータを用いた CVM 計算結果と比べ低温側にシフトしている。MC 計算の結果では、より短範囲規則度が大きくなっており、不規則相の相安定性が増加した結果であるが、その原因の解明には今後の検討を要する。

(5) β_1 - β_2 相転移のエントロピー変化

β_1 - β_2 相転移におけるエントロピー変化は配置エントロピーの変化と見なせる。Watanabe らは V_2H 合金の室温から 550 K までの熱分析によりエントロピー変化として $\Delta S=0.31 R$ (1.0 mol V 当たり、 R は気体定数) の値を報告している。同様の実験に基づく浅野らの報告値は $\Delta S=0.43 R$ である。

$v_3=1.0$, $v_4=0.64$, $v_1=v_2=v_5=0.0$ kJ/mol を用いた CVM 計算で求めた、ピーク相転移温度 (444 K) における β_2 不規則相の配置エントロピーは $0.628 R$ 、300 K における β_1 規則相のそれは $0.172 R$ であった。その差は $0.456 R$ であり、上記実験値との一致は十分と考えられる。

本研究で開発した BCC 構造に対する八面体近似の CVM による配置のエントロピーは、これまで適用された例は無く、第三近接よりも遠距離にある原子間相互作用を考慮するには不可欠の手法であるため、今後広く用いられることが予想される。また、本研究の結果、V 中の進入型固溶 H の規則配列には、八面体格子間サイトにおける H と Va (空孔)

の第三近接と第四近接の相互作用 (BCC 構造では第二近接及び第三近接に相当) が大きく影響していることがわかった。今後、これらの結合に関して、第一原理計算等により定量的な評価を行うことにより、水素吸蔵特性の優れた材料開発のための指針を確立することが重要と思われる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Masato Shimono, Hidehiro Onodera, Icosahedral symmetry, fragility and stability of supercooled liquid state of metallic glasses, *Revue de Metallurgie: Cahiers d'Information Techniques*, 査読有り, Vol. 109, 1(2012), pp.41-46, DOI: 10.1051/meta1/2011077
- ② 小野寺秀博、阿部太一、大出真知子、諏訪嘉宏、小山敏幸、下野昌人、合金設計と計算科学、まてりあ、査読有り、Vol.50, (2011), pp. 3-10.
- ③ Machiko Ode, Naohiko Sasajima, Yoshiro Yamada, Pieter Bloembergen, Hidehiro Onodera, Numerical Prediction of Eutectic Temperature Using a Multi-phase-Field Model, 査読有り, *Int. J. of Thermophysics*, Vol.32, 11-12(2011), pp.2610-2622, DOI: 10.1007/s10765-011-1089-5
- ④ Masato Shimono and Hidehiro Onodera, Molecular Dynamics Study on Structural Relaxation of Metallic Glasses, *Mater. Sci. Forum*, 査読有り, Vol.638-642, (2010), pp. 3325-3330.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 小野寺秀博、下野昌人、 V_2H における規則-不規則変態の八面体近似クラスター変分法による解析、日本金属学会春季講演大会、2013 年 3 月 27-29 日、東京理科大
- ② 小野寺秀博、合金設計と計算科学、第 292 回塑性加工シンポジウム、2011 年 9 月 16 日、キャンパスプラザ京都

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/ONODERA_Hidehiro-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野寺 秀博 (ONODERA HIDEHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・NIMS 特別研究員

研究者番号: 20354144

(2) 研究分担者 (なし)

(3) 連携研究者 (なし)