

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289227

研究課題名(和文) 自由度変換の大規模クラスター変分法計算

研究課題名(英文) Applications of Cluster Variation Method to various internal freedom of alloys

研究代表者

毛利 哲夫 (Mohri, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・特任教授

研究者番号：20182157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,100,000円

研究成果の概要(和文)：原子配列や、原子変位、磁気スピン、電子分布など、物質・合金には多様な内部自由度があり、かかる自由度の励起・遷移が多彩な材料特性の発現を担っている。しかし、種々の自由度が競合・共存する系に対して、多岐にわたる自由度を効率的に最適化し、高精度の自由エネルギーを求めることには理論上大きな困難が伴う。本研究では、クラスター変分法を用いて、原子変位、磁気スピンの自由度を配列の自由度に変換する手法を提案し、Ni(fcc)の有限温度磁性の計算、Ni3Al-L12規則相の急熱・急冷に伴う長距離規則度の緩和過程の計算、二次元正方格子を対象にして連続変位クラスター変分法へ多体相互作用を取り入れる計算等を実行した。

研究成果の概要(英文)：In an alloy, various internal freedoms such as atomic configuration, atomic displacement, magnetic spin configuration etc exist, and their excitations as well as evolution plays key roles for emerging various functional and structural properties. It is, however, quite a difficult task to describe an accurate free energy of a system with multiple internal freedoms. In the present studies, we developed efficient method based on (Continuous Displacement) Cluster Variation Method to convert internal freedom of alloys to configurational freedom of atomic species which is the central concern of conventional Cluster Variation Method. Among various results, finite temperature magnetism of fcc-Ni, order-order relaxation process associated with quenching operation on Ni3Al and displacive phase transition on a two-dimensional square lattice are emphasized.

研究分野：計算材料科学、材料数理学

キーワード：有限温度磁性 規則相の緩和過程 変位型相変態

1. 研究開始当初の背景

多くの合金系では構成元素の原子サイズが異なる為に、局所的な格子変位が生じており、元のBravais格子の対称性が保存されていない。局所変位とは、Bravais格子からの原子の変位であるが、熱力学的には、このような変位が生じるのは、合金系がより低いエネルギー状態へ緩和をはかるためと解釈される。つまり、Bravais格子から外れた位置への原子変位という自由度が与えられたことによって、より低い自由エネルギー状態を実現する。

局所変位は合金の内部自由度の一つにすぎず、原子配列や、原子変位、磁気スピン、電子分布など、物質・合金には多様な内部自由度があり、かかる自由度の励起・遷移が多様な材料特性の発現を担っている。これらの自由度が最適化されたところに平衡状態があるが、種々の自由度が競合・共存する系に対して、多岐にわたる自由度を効率的に最適化し、高精度の自由エネルギーを求めることには理論上大きな困難が伴う。そして、このような系では、通常合金の自由エネルギー公式は正当性を欠くために相平衡状態図を始め、多くの熱力学量や物性量の精度の高い計算が困難である。本研究では、代表的な内部自由度として磁気スピン、局所変位、原子の集団変位の問題を取り上げ、これらを統一的に取り扱うことのできる自由エネルギー公式を開発し、理論計算を行うこととした。

2. 研究の目的

合金の自由エネルギーの高精度の記述法としてクラスター変分法 (Cluster Variation Method; 以下CVM) が用いられてきた。CVMでは、基本クラスターのサイズを増大させればさせる程、配列の自由エネルギーが厳密な値に近づくことが保証されている。しかし、従来のCVMは局所緩和の効果を取り込んでいないために、自由エネルギーは依然として励起状態のものである。これを改善するべ

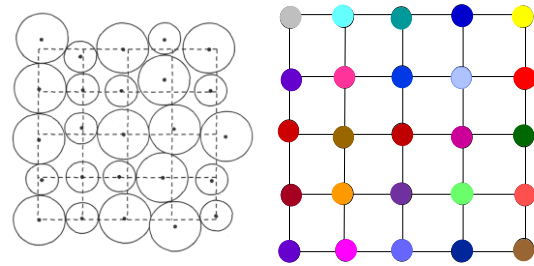


図1 局所的に乱れた格子(左図)をrigidな格子上の多元系合金(右図)に置き換える。

く、局所変位を陽に取り入れる為に、連続変位クラスター変分法(Continuous Displacement Cluster Variation Method; 以下CDCVM)なる手法が開発された。CDCVMでは、局所変位を陽に扱うのではなく、図1に示すように、(超)多元系合金の自由エネルギーに置き換える。つまり、(局所)変位の自由度を配列の自由度に変換する。かかる変位自由度の配列自由度への変換は、他の内部自由度に対しても可能である。本研究では、CDCVMを基本にして、合金の広範な内部自由度を記述する自由エネルギー公式を開発し、1に述べた(i)局所原子変位と相平衡、(ii)磁気スピンと磁性、(iii)原子の集団変位による変位型相変態という3つの自由度を取り扱うことが最終目的である。

3. 研究の方法

上述のように、連続変位クラスター変分法では原子の局所変位の自由度を(超)多元系合金の配列の自由度に置き換える。つまり、Bravais格子点の周囲に原子が変位し得る付加的な格子点(準格子点と称す)を導入し、異なった準格子点には異なった原子種を割り当てる。そして、ある準格子点に変位した原子を、その準格子点に割り当てられた原子種があたかもBravais格子点に存在するかのように取り扱う。つまり、格子の局所変位をBravais格子上の(超)多元系の相平衡の問題として

取り扱うことに特徴がある。

かかるCDCVMの考え方を磁性の問題に適用するときには、スピンの、配向と大きさに応じて異なる原子種を割り当て、強磁性-常磁性変態をスピンの正味のモーメントが有限の値から消失していく過程として扱う。磁気長距離規則度を合金の配列における規則度と同様にして定義する。

集団変位についても同様である。例えば、 ZrO_2 における立方晶-正方晶転移は、Zrの面心立方格子内の立方格子上の酸素が交互に上下に変位することで駆動されることが知られている。これを扱うために、上方向へ変位する酸素と下方向へ変位する酸素を異なる原子種とみなして定式化を行う。上下方向に変位した原子種の数差は二元合金の長距離秩序に相当するために、長距離規則度が消滅する温度を変態温度として同定することができる。

このように、各々の自由度を異なる原子種に置換することで、原子配列のエントロピーの問題にマッピングすることになる。一方、自由エネルギーを構成する内部エネルギーに関しては、原子間相互作用力を第一原理計算によって算出する以外に、現象論的にLennard-Jonesポテンシャルにフィッティングしたり、もしくはパラメータとして割り当てた。

4. 研究成果

(i)局所原子変位と相平衡

まずCDCVMによる局所変位の導入についてチェックを行った。図2の左に示すのは有限温度におけるfcc格子のBravais格子点周囲の原子分布を示す。(主な発表論文③)

Lennard-Jones potentialを用いた計算であるが格子点周囲の原子分布がGaussian形状をしていることを示している。また、図2の右図は変位(displacement)と短範囲規則(SRO)による散漫散乱強度の計算結果である。いずれも妥当な結果が得られている。

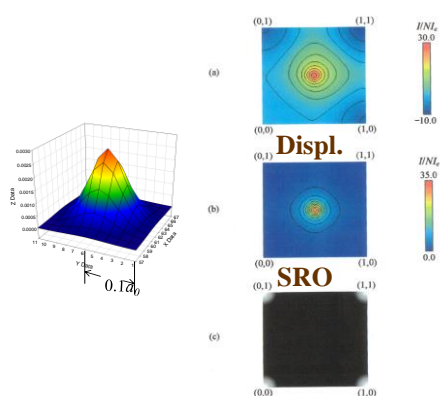


図2 fcc 格子の(100)面の中心原子原子の変位の分布(左図)と、これに伴う散漫散乱強度(右上図)及び短範囲規則散漫散乱強度。

(ii)磁気スピンと磁性

次にNi(fcc)の有限温度磁性の計算を行った。図3に示すように計7種類の磁気モーメントを7種類の原子種に対応させた。つまり、磁気モーメントの配向の自由度を原子配列の自由度に置き換えたわけである。異なる配向を持つNiの原子間相互作用エネルギーは、強磁性配列や反強磁性配列に対して、VASPを用いた第一原理計算で求めた。fccの有限温度磁性は難しいとされているが、本研究では、実験結

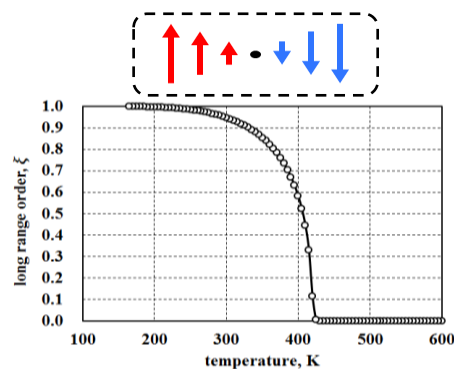


図3 磁気長距離規則度(縦軸)の温度(横軸)依存性。温度の単位はK。

果と200K程度の誤差範囲でキュリー温度を求めることができた。スピンのcollinearな配列しか考慮していないことを考えると、本計算は第一段階の計算としては極めて良い結果を与えたといえる。

(iii) 原子の集団変位による変位型相変態

2次元正方格子を対象にして連続変位クラスター変分法へ多体相互作用を取り入れる計算を行った。(発表論文②) ここでは3に述べたように、 ZrO_2 の立方晶-正方晶変態のように相変態が酸素原子の上下方向への集団変位によって駆動されるケースを想定した。変位の自由度を配列の自由度に変換するのが目的である。

通常のマルテンサイト変態を始めとして変位型相変態が1次か2次かについては多くの議論があるが、本研究では、原子間相互作用のみならず、原子間相関の空間の広がりによっても変化し得ることを示した。図4に示すのは上方向と下方向へ変位している原子数(分率)の温度依存性を表しているが、低温で分極していた原子数が、高温では同数となる。

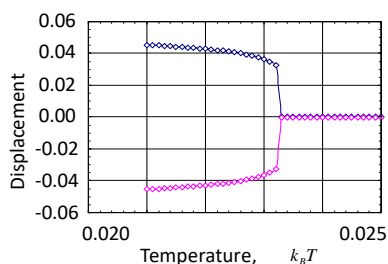


図4 原子の集団変位の温度依存性。0.0が変位のない状態で、青色(赤色)は上(下)方向への変位を表し、横軸は規格化された温度。

この変化は不連続に生起しており1次変態であることを示唆している。しかし、原子間相関を点近似に限定した時には2次変態となる結果が得られている。

(iv) 経路確率法による緩和kinetics

当初、経路確率法は研究の対象に入れていなかったが、経路確率関数を記述するpath variableが原子種とみなせることに気づき、連続変位クラスター変分法の考え方を適用することで、緩和kineticsの計算に長足の進展を遂げることができた。(学会発表③) 計算の対象は、 Ni_3Al の $L1_2$ 規則相の急熱や急冷に伴う長距離規則度の緩和過程に焦点を絞っており、特に、空孔濃度や拡散の活性化エネルギーが緩和時間に及ぼす影響について詳細な検討を試みた。

図5に示すのは Ni_3Al の $L1_2$ 規則相を温度1073Kから1473Kまで急熱して保持した時の長距離規則度の時間変化を示している。長時間極限での長距離規則度が、クラスター変分法を用いて求めた熱平衡値に収束しており、計算が正しく実行できたことが確認できる。

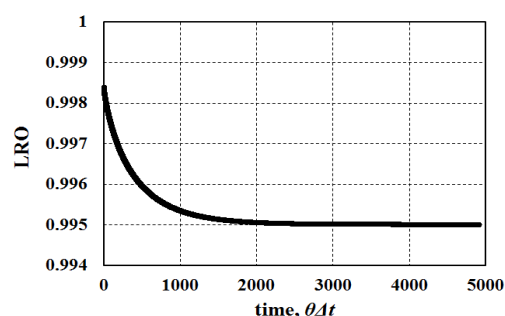


図5 1073K から 1473K に急熱・保持したときの長距離規則度(LRO)の時間変化。長距離規則度は1.0の時に完全規則状態を意味する。急熱緩和であるために、規則度は時間と共に減少する。時間軸は規格化している。長時間極限では一定値に近づくがこの値は1473Kの熱平衡値。

これまで、経路確率法を用いて空孔機構の緩和過程を取り扱うことは、fcc格子の場合にはきわめて困難とされてきたが、この研究において初めて可能となった。

①Ab-Initio Calculations for Solvus Temperatures of Pd-Rich PdRu Alloys: Real-Space Cluster Expansion and Cluster Variation Method
Chang Liu, Mitsuhiro Asato, Nobuhisa Fujima, Toshiharu Hoshino, Ying Chen and Tetsuo Mohri
Materials Transactions, 査読有, **59**, (2018) 338 – 347.

②Modelling of a displacive transformation in two-dimensional system within four-body approximation of Continuous Displacement Cluster Variation Method
Naoya Kiyokane and Tetsuo Mohri
Philosophical Magazim, 査読有, **98** (2018), 1005-1017.

③Cluster Variation Method as a Theoretical Tool for the Study of Phase Transformation
Tetsuo Mohri
METALL. & MAT. TRANS. A, 査読有, **48**(6), (2017), 2753–2770.
DOI: 10.1007/s11661-017-3989-x

④Lattice Statistics and Dynamics within Cluster Variation Method
Yasunori Yamada and Tetsuo Mohri
Materials Trans., 査読有, **57** (2016), 481-487.

⑤ Analysis of Non-Monotonic Temperature Behavior of the Coefficient of Thermal Expansion in Fe-Ni Alloys Studied by First-Principles Cluster Variation Method
Ryo Yamada, Ying Chen and Tetsuo Mohri
Materials Trans., 査読有, **56** (2015), 1501-1504.

[学会発表] (国内; 11 海外; 22 計33件 内
海外招待 : 9)

①Cluster Variation Method Applied to a Phase Transformation
Tetsuo Mohri
TMS2018, March 11-15, 2018, Phoenix, Arizona.

② Conversion of Internal Freedom to Configurational Freedom by Cluster Variation Method
T. Mohri
TMS2017, Feb. 26-March 2, 2017, San Diego, USA.

③Relaxation Kinetics of an Alloy Studied by Path Probability Method
Tetsuo MOHRI and Ryo Yamada
PRICM 9, August 1-5, 2016, Kyoto.

④Cluster Variation Method as a Theoretical Tool for the Study of Phase Transformation
Tetsuo Mohri
PTM2015, June 28-July 3, 2015, Westin Whistler

Resort & Spa, Canada.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

毛利哲夫 (MOHRI, Tetsuo)

東北大学・金属材料研究所・特任教授

研究者番号 : 20182157