

連続変位クラスター変分法に基づく散漫散乱強度の計算

学位論文内容の要旨

固溶体合金中のゆらぎには、大別して濃度ゆらぎと原子位置のゆらぎが存在するが、これらのゆらぎは共に散乱実験の際に散漫散乱を与える。前者の濃度ゆらぎは短範囲規則散漫散乱を生じ、これに対する理論的研究としては、Krivogratz-Clapp-Moss の公式が良く知られているが、近年、相平衡や相安定性の優れた計算手法であるクラスター変分法に基づく研究も行われ、原子配列の広い相関を考慮し得ることで計算精度が飛躍的に向上するなど大きな成果が報告されている。一方、後者の位置のゆらぎとしては、動的な熱振動が一般的であるが、構成原子のサイズ差に伴う静的な原子の局所変位に起因した散漫散乱も観測される。局所変位による散漫散乱は比較的大きな寄与を示すにも関わらず、これまでに理論的な研究はほとんどなされていない。また、従来のクラスター変分法も、一様な膨張及び収縮変形のみが許された格子を対象にしているため、局所的な原子変位を考慮し得ない。これに対して、昨今の発展が顕著である連続変位クラスター変分法は、原子の局所変位を導入することが可能であり、相平衡の計算において長足の進歩が期待されている。本研究では、連続変位クラスター変分法を用いることで、2次元正方格子を有する2元合金の散漫散乱強度の計算を、短範囲規則散漫散乱だけでなく、局所変位による散漫散乱の効果も考慮して行うことを目的としている。

本論文は7章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は緒言であり、本論文の合金中の揺らぎと相平衡を概括し、本論文の位置付けと目的について述べている。

第2章では計算理論を詳述している。連続変位クラスター変分法の計算を行う為に、原子が局所的に変位し得る位置をあらかじめ設定し、Lennard-Jones type potential に基づく対相互作用近似で内部エネルギーを、また、クラスター変分法の対近似でエントロピー項を記述している。短範囲規則散漫散乱強度は一般に Warren-Cowley の短範囲規則度のフーリエ変換により求められるが、クラスター変分法の範疇では、これを、自由エネルギーの相関関数による2階微分により導出することができることを示した。さらに、局所変位による散漫散

乱強度の計算では、連続変位クラスター変分法により得られた実空間の局所変位量を、一般的な回折強度式に代入することが妥当であることを論じている。

第3章では、通常のクラスター変分法と連続変位クラスター変分法を用いて規則-不規則変態の平衡状態図を作成し、散漫散乱強度の計算の対象とする相領域を特定している。両手法共に、2次元の正方格子における規則-不規則変態として2次変態を導くこと、さらに、連続変位クラスター変分法による相境界線は通常のクラスター変分法のそれよりも低温度側に位置することを示した。

第4章では、通常のクラスター変分法を用いて、2次元正方格子上の2元合金に対する短範囲規則散漫散乱強度の議論を展開している。1:1組成における短範囲規則散漫散乱のピークは波数ベクトル $(1/2, 1/2)$ において出現し、さらに、不安定温度の計算から、1:1組成付近での規則-不規則変態が2次変態であることを確認している。

第5章は本論文の中核であり、連続変位クラスター変分法を用いて、実空間での局所変位を算出し、短範囲規則と局所変位による散漫散乱強度の両者の計算を行っている。ある固定された原子に対する最近接原子の位置の分布の計算から、異種原子対が同種原子対よりも優先することを示し、ポテンシャルの形状と対分布の相関について論じている。短範囲規則による散漫散乱強度のピークは、前章で論じた通常のクラスター変分法と同様に $(1/2, 1/2)$ において出現したが、ピーク強度は一般に低くなる。これを、局所変位の導入による不規則相の安定化の効果として論じている。さらに、変位による散漫散乱強度の成分を、局所変位の1次の項、2次の項及び高次項の寄与に分離し、散乱強度の絶対値と分布、Bragg 反射との位置関係やその緩和の効果について詳細な議論を行っている。

第6章では、局所変位の効果を、別種の原子による短範囲散漫散乱強度として導出する可能性について定量的な議論を展開している。多元系に対する相関関数と揺らぎの理論を詳述し、又、具体的な計算から、局所変位の寄与に起因する非等方的な分布を再現した。

第7章は本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 教 授 石 井 邦 宣

副 査 教 授 高 橋 平七郎

副 査 教 授 石 政 勉

学 位 論 文 題 名

連続変位クラスター変分法に基づく散漫散乱強度の計算

固溶体合金中のゆらぎには、大別して濃度ゆらぎと原子位置のゆらぎが存在するが、これらのゆらぎは共に散乱実験の際に散漫散乱を与える。前者の濃度ゆらぎは短範囲規則散漫散乱を生じ、これに対する理論的研究としては、Krivogratz-Clapp-Moss の公式が良く知られているが、近年、相平衡や相安定性の優れた計算手法であるクラスター変分法に基づく研究も行われ、原子配列の広い相関を考慮し得ることで計算精度が飛躍的に向上するなど大きな成果が報告されている。一方、後者の位置のゆらぎとしては、動的な熱振動が一般的であるが、構成原子のサイズ差に伴う静的な原子の局所変位に起因した散漫散乱も観測される。局所変位による散漫散乱は比較的大きな寄与を示すにも関わらず、これまでに理論的な研究はほとんどなされていない。また、従来のクラスター変分法も、一様な膨張及び収縮変形のみが許された格子を対象にしているため、局所的な原子変位を考慮し得ない。これに対して、昨今の発展が顕著である連続変位クラスター変分法は、原子の局所変位を導入することが可能であり、相平衡の計算において長足の進歩が期待されている。本研究では、連続変位クラスター変分法を用いることで、2次元正方格子を有する2元合金の散漫散乱強度の計算を、短範囲規則の効果のみならず、局所変位の効果も考慮して行うことを目的としている。本論文は7章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は緒言であり、本論文の合金中の揺らぎと相平衡を概括し、本論文の位置付けと目的について述べている。

第2章では計算理論を詳述している。連続変位クラスター変分法の計算を行う為に、原子が局所的に変位し得る位置をあらかじめ設定し、Lennard-Jones type potential に基づく対相互作用近似で内部エネルギーを、また、クラスター変分法の対近似でエントロピー項を記述している。短範囲規則散漫散乱強度は一般に Warren-Cowley の短範囲規則度のフーリエ変換により求められるが、クラスター変分法の範疇では、これを、自由エネルギーの相関関数による2階微分により導出することができを示した。さらに、局所変位による散漫散乱強度の計算では、連続変位クラスター変分法により得られた実空間の局所変位量を、一般的な回折強度式に代入することが妥当であることを論じている。

第3章では、通常のクラスター変分法と連続変位クラスター変分法を用いて規則-不規則変態の平衡状態図を作成し、散漫散乱強度の計算の対象とする相領域を特定している。両手法共に、2次元の正方格子における規則-不規則変態として2次変態を導くこと、さらに、連続変位クラスター変分法による相境界線は通常のクラスター変分法のそれよりも

低温度側に位置することを示した。

第4章では、通常のクラスター変分法を用いて、2次元正方格子上的2元合金に対する短範囲規則散漫散乱強度の議論を展開している。1:1組成における短範囲規則散漫散乱のピークは波数ベクトル $(1/2, 1/2)$ において出現し、さらに、不安定温度の計算から、1:1組成付近での規則-不規則変態が2次変態であることを確認している。

第5章は本論文の中核であり、連続変位クラスター変分法を用いて、実空間での局所変位を算出し、短範囲規則と局所変位による散漫散乱強度の両者の計算を行っている。ある固定された原子に対する最近接原子の位置の分布の計算から、異種原子対が同種原子対よりも優先することを示し、ポテンシャルの形状と対分布の相関について論じている。短範囲規則による散漫散乱強度のピークは、前章で論じた通常のクラスター変分法と同様に $(1/2, 1/2)$ において出現したが、ピーク強度は一般に低くなる。これを、局所変位の導入による不規則相の安定化の効果として論じている。さらに、変位による散漫散乱強度の成分を、局所変位の1次の項、2次の項及び高次項の寄与に分離し、散乱強度の絶対値と分布、Bragg反射との位置関係やその緩和の効果について詳細な議論を行っている。

第6章では、局所変位の効果を、別種の原子による短範囲散漫散乱強度として導出する可能性について定量的な議論を展開している。多元系に対する相関関数と揺らぎの理論を詳述し、又、具体的な計算から、局所変位の寄与に起因する非等方的な分布を再現した。

第7章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、連続変位クラスター変分法を用いることで、散漫散乱強度の理論的取扱について新知見を得たものであり、材料科学と材料物性工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。