

卒業論文

Fe と 3d 遷移金属における相互作用の  
第一原理計算

関西学院大学 理工学部 情報科学科

3675 前田 宰志

2007年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概要

bcc 鉄に 3d 遷移金属が希薄固溶した際の原子半径は固溶前と比べ、異なる値をとることが実験結果によって明らかにされており、これを有効原子半径と呼ぶ。bcc 鉄の原子半径と 3d 遷移金属の有効原子半径との半径差は、格子配列に歪みを与え、その結果として、硬度などの物性に大きな影響を与えることとなる。

本研究では、bcc 鉄に各 3d 遷移金属を希薄固溶した際の結晶が持つエネルギーを、VASP を用いた第一原理計算プログラムによって計算する。求めたエネルギーと体積との関係を E-V(Energy-Volume) 曲線に表し、曲線が与える情報をもとに、各金属結晶の物性予測を試みる。そこで、計算結果によって出された固溶元素の有効原子半径の値が実験結果との値にどれだけ近似できるかを検証する。また、有効原子半径の値と各エネルギーの関係を調査するとともに、体積弾性率を用いた硬度も曲線から求めることによって、第一原理計算による物性予測が精度の高いものであるかについて検証する。

研究を進めていく前段階として、結晶の格子配列は物性に大きく関わってくる、すなわち配列の歪みから硬度に変化が生じることを示した。

そして、VASP を使用した計算をおこなうにあたって、MedeA というソフトを使用し、結晶モデルを構築した。結晶モデルは、16 原子で構成された Fe 原子のうち 1 原子を各 3d 元素で固溶した bcc 構造のものとした、さらに、各元素の純粋状態の結晶モデルの計算もおこなった。

実際に、計算によって E-V 曲線を再現することにより、実験によって作成された有効原子半径の図を再現した。求めた有効原子半径は、多少の誤差はあったものの、実験結果を再現するものとなっていた。この計算結果による各 3d 遷移金属の有効原子半径の傾向は、偏析極限、希薄極限を用いて表した凝集エネルギーから解釈することができた。また、硬度の目安となる体積弾性率(bulk modulus)も、E-V 曲線から計算によって求めることができた。固溶モデルの体積弾性率に関しても、その傾向は凝集エネルギーの変化から予測されるものであった。

この研究を通して、Fe-3d 系の金属結晶の物性値を、第一原理計算を用いた計算機シミュレーションで精度よく求めることができた。

## 目次

1.はじめに	5
1-1 金属材料学について	5
1-2 本研究の目的	5
2.理論	7
2-1 原子半径差と格子配列	7
2-2 硬度と転位	7
2-3 部分モル容積と有効原子半径	9
2-4 凝集エネルギー	10
2-5 体積弾性率(bulk modulus)	10
3.計算手法	12
3-1 VASP による第一原理計算	12
3-2 MedeA を併用した格子モデルの作成	12
3-3 その他の計算ファイルの説明	13
4.結果	15
4-1 エネルギー-体積曲線	15
4-2 部分モル容積と有効原子半径	17
4-3 凝集エネルギー	20
4-4 硬度	23
5.考察	25
6.まとめ	26
7.参考文献	27
8.謝辞	28
9.付録	29

A. VASP の計算ファイルのソース . . . . .	29
B. Maple Script . . . . .	33
C. 全計算結果のデータ . . . . .	50
D. 各元素の E-V 曲線及びその 1 次微分 . . . . .	52

## 1.はじめに

### 1-1 金属材料学について

20世紀初頭から約40年ほどの間、状態図の研究が金属材料学の主流を占めていた。当時の金属材料の改良と開発は、主として合金法によってなされ、状態図が合金法のただ一つのよりどころであった。合金化をすることによって、結晶内に歪みを作り、機械的強度を向上させることができる。産業界において、合金の強度を向上させることの効果は計り知れないものがあり、熱処理前は比較的加工がし易いことも多大な寄与をする。その中でも、鉄合金は鋼（はがね）という総称として知られ、幅広い産業に大量に用いられるそこで、本研究では、Fe系ナノメタルについて注目したいと思う。鉄という元素は、人間にとって最も利用価値のある元素であると同時に、産業革命以後は産業の中核をなす材料であり、「産業の米」などとも呼ばれている。これらのことからわかる通り、Fe系合金において計算機を用いた物性予測が可能となる恩恵は計りしれない。

### 1-2 本研究の目的

Fe中に置換固溶した原子は、格子に歪みを与え、マトリックスの硬度を変化させる。この量は、転位の動きを通じて、材料全体の強度に影響する。このように、固溶した原子の有効原子半径は材料設計において非常に有用な基礎データである。

Fe中に固溶する原子の、固溶前と固溶後の原子半径は図1のように計測されている。同じ内殻構造を持つ3d遷移金属系列のTi, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Znは比較的原子半径が近い。他の4d,5d等の遷移金属系列の際立った系統的な傾向に比べるとそれほど系統的な傾向を見いだせない。

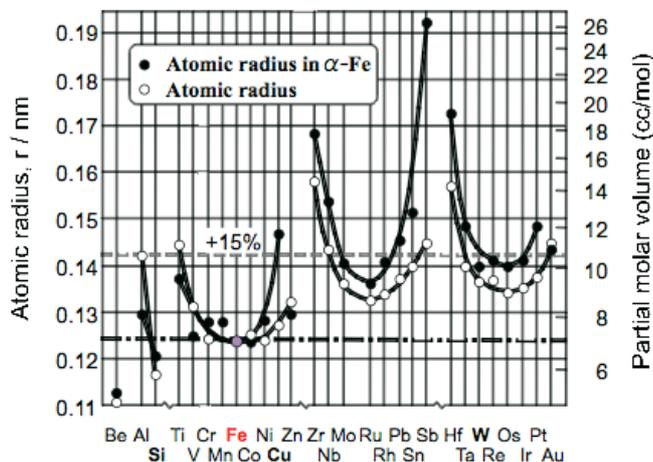


図 1: 純粋状態と bcc 鉄への固溶状態の各元素の半径.

近年の第一原理計算法の発展に伴い、格子の歪みの様子や、マトリックスの硬度変化は容易に計算できるようになってきた。このような物性予測の第一段階のプロセスは、第一原理計算による物性のシミュレーションを行う部分であり、密度汎関数法に基づく有効ポテンシャルを用いて電子状態を決定し、物性予測を行っている。本研究では VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)という第一原理計算プログラムを用いて、実際に bcc 鉄に 3d 遷移金属の Ti から Zn までを固溶させることを考える。これらの 2 元合金の全エネルギーを計算し、得られた値を用いて、その体積-エネルギー曲線を求めた。この曲線から、原子半径を求め、Fe 中に固溶する原子の固溶前と固溶後の原子半径がどのような挙動を示すかを求めた。さらに Fe-3d 遷移金属系合金における凝集エネルギー、硬度を求め、その系統的な変化から有効原子半径の振る舞いの説明を試みる。

そして、計算機を用いた物性予測の研究を通して、第一原理計算の有用性を検証していく。

## 2.理論

### 2-1 原子半径差と格子配列

物性予測をしていく上で、結晶モデルの格子配列は非常に重要である。2元合金において、下地となる元素と固溶する元素との原子半径差( $\Delta R$ )が小さい場合は、図2の左図のような2次元の格子配列で表すと、変化はなく、きれいな配列をしている。しかしながら、主元素と固溶元素との原子半径差( $\Delta R$ )が大きい場合は、図1の右図のようなふるまいを見せる。格子中でおこるこの「歪み」は、合金の硬度などの性質に大きく関わってくる。

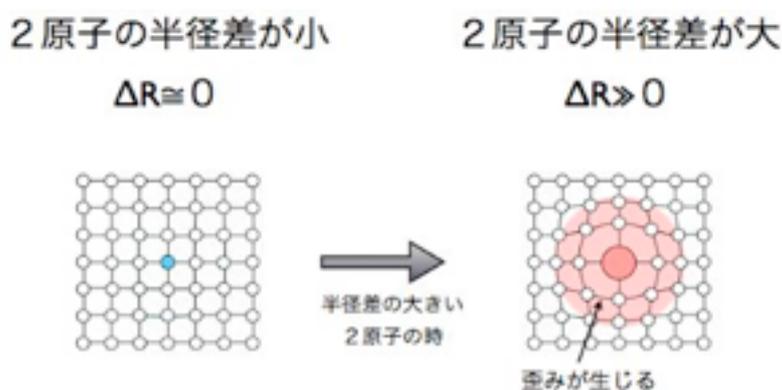


図 2: 格子原子と異なった原子が置換した際の、原子半径差による格子の歪みの模式図.

### 2-2 硬度と転位

金属材料学において、硬度はそのものの性質を表すものとして、非常に役立つ要素である。材料の硬度を説明するために、転位と結晶に働く相互作用について説明しておく。結晶に力を加えて変形すると、結晶はそれに応えて同等の力を返す。これを変形応力という。加えた変形量「歪」に対する応力は図3のような応力歪曲線を示す。

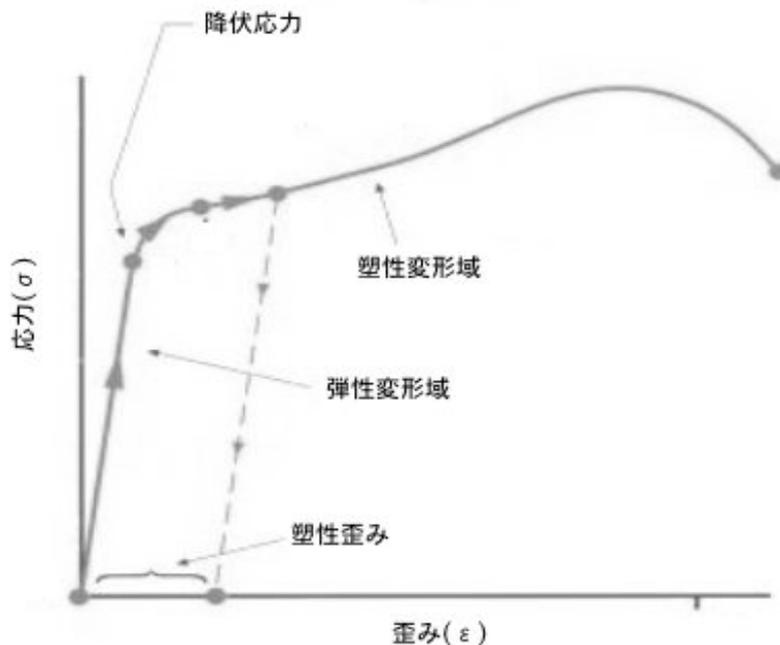


図3: 応力-歪曲線.

歪が小さい直線的に応答する領域を弾性変形域、それ以上の変形を加えた領域を塑性変形域と呼ぶ。その限界を降伏応力あるいは降伏強度と呼ぶ。弾性域では変形は格子の相対的配慮はそのままであるので、加重を除けば元に戻る。しかし、塑性域では、変形がズレによって起こるために、除加重しても永久変形がのこる。つまり、弾性変形域の傾きが大きければ硬い、小さければ軟らかい金属となる。また、領域を長くすれば（降伏応力までの距離が長ければ）、金属の強度は強くなる。このズレをおこす原因が転位である。転位(dislocation)は材料力学の用語で、結晶中に含まれる、線上の結晶欠陥のことである。転位には刃状転位や、らせん転位、2つが混合した混合転位がある。刃状転位は転位のない結晶に余分面を無理矢理押し込んだ形の結晶欠陥である。らせん転位は転位線に対して平行に結晶面がずれているものをいう。外力などによって、転位近傍の原子が再配置されることによって転位の位置が移動し材料が変形するため、変形に要する力は原子間の結合力から理論的に計算される力よりも小さく、金属の硬さ（変形のしにくさ）は転位の動きやすさが決めている。転位と溶質原子の相互作用が固溶体においての変形挙動を支配している。転位は溶質原子の近くにとどまっている。転位の動きやすさを支配する機構としては、

- ①転位が固着した原子から離れる際の抵抗

## ②転位が溶質原子を引きずる際の抵抗

のどちらが優勢であるかという結論は決着がついていない。

いずれにせよ、固溶原子が母相とどのように結びついているかが上記の抵抗を支配している。従って、2-1, 2-2 で述べたような原子配置での結合の硬度、エネルギーは上記の機構を解明する上で重要な情報を与える。

## 2-3 部分モル容積と有効原子半径

物性に影響を及ぼすものとして、原子の大きさは重要な役割を担っているということがわかった。一般的に、原子の大きさを代表する数値にはいくつかの定義がある。最も単純な値は原子の体積を表すモル容積で、原子1個あたりの体積にアボガドロ数をかけて、[cc / mol]で与えられる。この容積を格子モデルに置き換えて、再近接原子間距離を求めることによって、有効原子半径が求まる。本研究における有効原子半径は、Feに固溶した際の3d元素の原子半径を指す。

bcc 構造の Fe に 3d 遷移金属を固溶させた際の原子半径(有効原子半径)と 3d 本来の原子半径を計測した実験データを図 4 に示した。

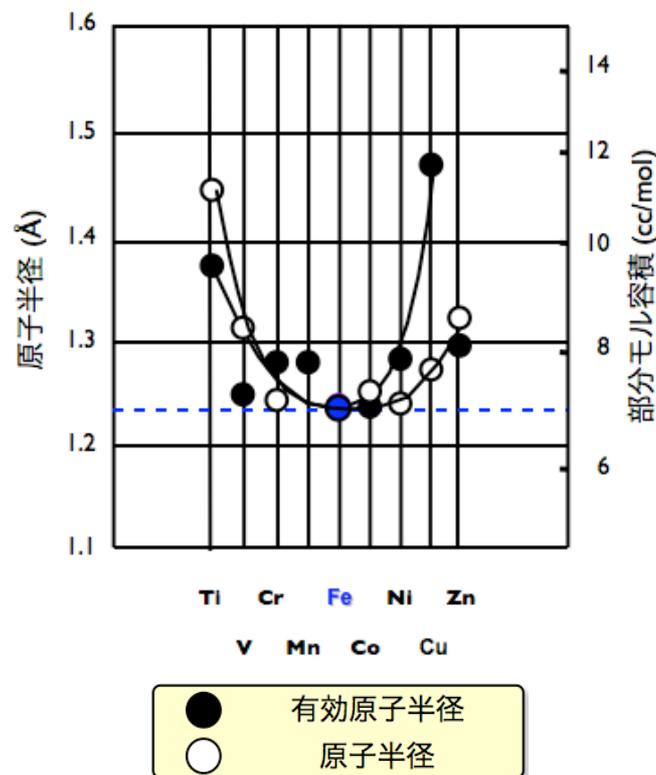


図 4: bcc Fe に 3d 遷移元素が固溶した場合の有効原子半径.

縦軸に大きさをとったこの図において, 3d 元素群は同じ内殻構造を持ち, Ti ~ Zn の原子半径が近いこともあり, 際立った特徴を見いだすことはできない. しかし, 詳しく見るとより系統的な振る舞いをしていることがわかる. Fe 付近の V ~ Ni は固溶前も後もほとんど同じである. Ti は固溶前では原子半径が大きい, 固溶することで有効原子半径は小さくなる. 一方, Cu は固溶前はほぼ同じ原子半径にもかかわらず, 固溶後はかなり大きくなる傾向を示している. ところが Zn にはこのような傾向は見られない.

#### 2-4 凝集エネルギー

2-3 で示した, 固溶前と固溶後で原子半径が変化するのは理由があり, それは固体をつくる原子は, 固体の環境を好んでいるからである. これが凝集エネルギー (cohesive energy) の起源である. 凝集エネルギーとは, 固体状態にある構成原子を互いに無限に離して相互作用のない孤立原子にするのに必要なエネルギーであり, 正の値をとる. 負の値をとる結合エネルギーの絶対値に等しい. これらの振る舞いは, 固体においても 2 原子分子の結合, 反結合準位の電子占有数と同様に理解することができる. 固体では,

$$Eb = \sum_i E_i n_i \quad (3.2)$$

で示された分子のエネルギー準位と占有数の積の和である結合エネルギー  $Eb$  は, エネルギー準位  $E$  と電子状態密度  $n(E)$  の積の積分で

$$Eb = \sum_i E_i n_i = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (3.3)$$

と求められる. 積分範囲はバンドの底あるいは  $-\infty$  から  $E_F$  までである. この項は, 固体バンド構造によるエネルギーであることから, バンドエネルギーとよばれる. 凝集エネルギーが原子の大きさを変化させる要因であると言える.

#### 2-5 体積弾性率(bulk modulus)

また凝集エネルギーは, 結晶そのものの硬度にも大きく関わっているという

ことも事実である。本研究において固体の硬度を表現するものとして、体積弾性率を用いた。体積弾性率と硬度には相関があり、系の変形にともなうエネルギー変化が固体の等方的な硬さを表す。体積弾性率が大きい場合、その物質は硬い場合が多い。体積弾性率は以下の式で表すことができる。

$$B_{BM} = \frac{1}{2}\beta \frac{d^2}{d\delta^2} \left( \frac{E}{\Omega} \right) \quad (3.1)$$

この式において  $\beta$  は  $2/9$  として定数で与えられており、 $\Omega$  は原子 1 個あたりの体積で表されている。さらに  $B_{BM}$  が GPa 単位で与えられる場合は、 $eV/\text{\AA}^3$  への単位換算係数 160.218 で割っておく必要がある。

本研究において、体積弾性率は E-V 曲線を用いて表すことが可能であるので、体積弾性率の点からもエネルギーとの関連を検証することは意義深い。

### 3.計算手法

#### 3-1VASP による第一原理計算

本研究の主となる要素は、第一原理計算を用いたエネルギー計算である。そのエネルギー計算にはVASPを使う。VASPはWien工科大学のHafner教授が主導して開発した、平面波・擬ポテンシャル法（ならびにPAW法）による第一原理計算バンド計算プログラムである。平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う。密度汎関数については、下に少し述べておくこととする。

平面波を使用している利点として、その系の原子にかかる力の計算を精確かつ高速に行える点が挙げられ、そのことから VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている。また、擬ポテンシャル法により、内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算量を軽減する。内殻電子の取り扱いについては、擬ポテンシャル法の他に、全電子計算 PAW 法を採用しており、擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく、精度を上げることに成功している。

#### 3-1-1 密度汎関数法

密度汎関数理論に基づいた方法で電子系のエネルギーを求める方法を言う。密度汎関数理論とは、与えられた系が縮退のない基底状態を持っている場合、その基底状態が波動関数を用いなくても電子密度を用いて表現できるという理論である。この原理により、基底状態における任意の物理量は電子密度の汎関数で表すことができる。

#### 3-2MedeA を併用した格子モデルの作成

本研究では、VASP をより効率よく使用するために、入力ファイルを簡単に生成する GUI を備えた MedeA というソフトウェアを格子モデルの構築用として一部利用している。今回、エネルギー計算の基準となる金属結晶はすべて体心立方構造(bcc)のものであるとした。これは、Fe の金属結晶は bcc 構造が再安定という理由からである。他の原子の安定状態は bcc 構造ではないのだが、Fe 中に含まれた場合の原子の変化を抽出するためにも bcc 構造で統一することが好ましい。

また、エネルギー計算において、純粋状態と固溶状態の2種類の状態を計算する必要がある。純粋状態はbcc構造の単位胞である2原子からなるモデルを用いた。一方で固溶状態の総原子数は16原子とした。15原子のFe原子と中心を他の金属に置換したモデルを用いた。bcc構造1格子辺りに含まれる原子の数は2個であるので、3次元にわたり(2×2×2)のスーパーセルを用意することにより、16の原子数を持つ格子モデルを再現できる。

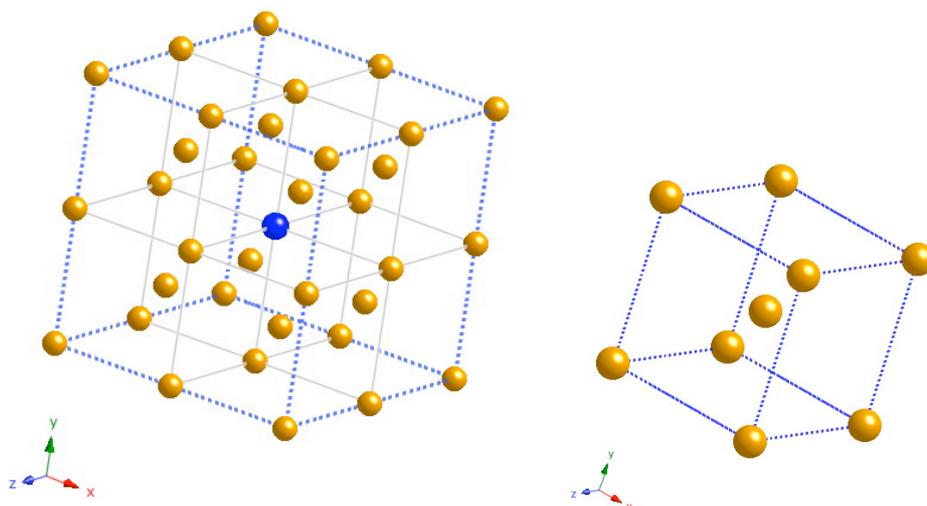


図5: 計算対象となる格子モデルの図.  
(左図は固溶状態, 右図は純粋状態)

計算精度を上げるためにはできるだけ大きなユニットセルを用いることが望まれるが、計算時間の制約からこのような小さなモデルを用いている。

### 3-3 その他の計算ファイルの説明

VASPの計算を実行するためには、MedeAで作成したモデル以外にも各ファイルを用意しなければならない。それぞれのファイルがどのような入力を担当かを簡単に記しておく。詳しくは、附録を参照せよ。

#### INCAR

計算を制御するための入力パラメーターが収められているファイル。

VASP の中心となるファイルで、VASP をどのように何をさせるか決めるものである。このファイルを扱うときにはエラーや失敗の元となるので気をつけなければならない。

## KPOINTS

計算に使用される K 点を指定するためのファイル。

## autocalc

外部緩和における計算を自動でできるシェルスクリプト。

## POSCAR

計算モデルの格子定数と原子座標が収められている。

## POTCAR

計算に使用されている各元素のポテンシャルが収められている。大きなファイルなので、閲覧する際は head や grep を使ったほうがよい。

## res.energy

自動化で計算した際の計算結果が出力されていく。

## 4.結果

### 4-1 エネルギー-体積曲線

3章で設定した条件下のもと、実際に各3d遷移金属に対して計算を行うことができた。計算結果によって得られた各ポイント(体積)と全体エネルギーを2次元の曲線上に表すために、最小二次近似法を用いてfittingを行い、 $x$ と $y$ の関数に変換する。今回この関数は5次とした(附録C参照)。ここでは例として、Fe16原子のものと、Fe15Cu1のものを図示した。

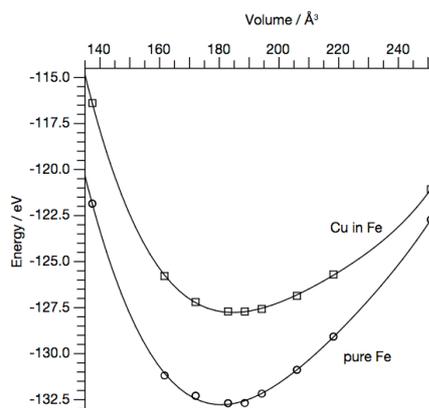


図6: 純粋状態の鉄とCu原子が固溶した状態のエネルギー-体積曲線.

エネルギーの体積依存性を求めた曲線、いわゆるE-V曲線こそ、第一原理計算の基本ながら重要な情報を与えてくれる。x軸座標に体積をとり、y軸座標にエネルギーをとっている。y軸座標は下にいくほどエネルギーが低くなっている。この図より、各固溶元素とFe元素との結合のし易さを測ることができる。無限遠ではお互いが相互作用せず、エネルギー準位としてゼロにとる。そこから距離を近づける(体積を小さくすると)、お互いが引き寄せ合う。さらに、近づけすぎると急激に反発が強くなる。この特徴的な振る舞いは、2原子間の結合を支配する二つの重要な構成要素を示している。引力と折力(反発の力)がちょうどつり合った位置で、2原子は平衡を保つ。この曲線においては、頂点の位置にあたる位置が平衡状態であるので、x座標が各結晶における最安定時の体積となり、y座標が結合エネルギー(純粋状態の場合は凝集エネルギー)となる。頂点が右方向にいくほど、安定時の体積は大きくなる。この曲線を1次微分することによって、最安定時の体積の値はもっと見やすくなる。つまり、y軸との切片が最安定時の体積となる。

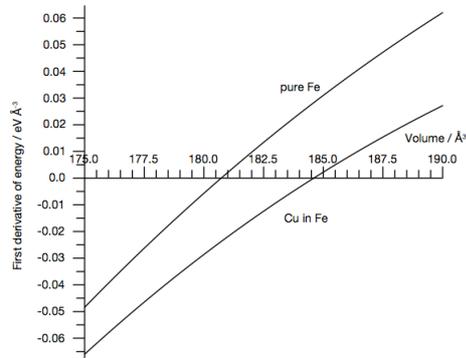


図7: 図6の曲線を1次微分したグラフ.

純 Fe モデルと Cu 固溶モデルを比べると, Cu が固溶することによって体積は膨張しており, 体積弾性率は減少している. このようなエネルギー-体積曲線を各 3d 元素について実現することにより, 各 3d 元素が固溶した際の結合エネルギー, 最安定体積を求めることができる. 図 8 に示したものが, 各元素の純粋状態と固溶状態における最安定体積である.

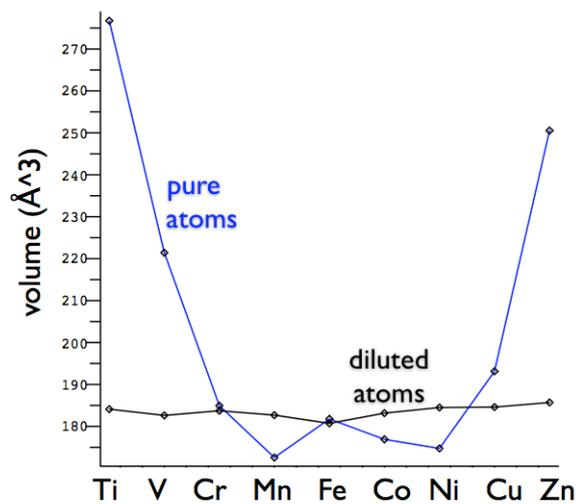


図 8: 各固溶元素の純粋状態と固溶状態での最安定体積グラフ.

このように、E-V 曲線から安定体積を求めることができ、この値が各元素の部分モル容積や有効原子半径の情報を与えてくれる。4-2 では、実際に安定体積からの、部分モル容積と有効原子半径を求める。

#### 4-2 有効原子半径と部分モル容積

第一原理計算一つを使用するだけで、結晶構造において重要な要素となる原子の大きさを求めるところまでやってくることができた。以下に有効原子半径の値の算出方法を示す。有効原子半径は部分モル容積から求められる。部分モル容積の導出から順を追って説明する。

##### 4-2-1 部分モル容積の導出

16原子で構成された鉄の体積を $V(Fe)$ とする。計算で出力された再安定時として得た体積 $V(XinFe)$ は、Fe15原子と固溶元素から構成されたものであるので、全体の体積からFe15原子分の体積を取り除けば、固溶元素単体の体積 $X$ が求まる。

$$X = V(XinFe) - \frac{15}{16}V(Fe) \quad (4.1)$$

得られた体積 $X$ の単位はÅ(オングストローム)で表されているので、cc(立方センチメートル)への単位変換をおこなうと、

$$1\text{Å}^3 = (10^{-8})^3[\text{cc}] \quad (4.2)$$

と表すことができ、先ほど得られた $X$ を、

$$X\text{Å}^3 = X^{-24}[\text{cc}] \quad (4.3)$$

と変換することができる。この値に1molあたりのアボガドロ数( $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ )をかけることで部分モル容積 $V_c$ を求めることができる。

$$V_c = X^{-24}[\text{cc}] \times 6.02 \times 10^{23}[\text{mol}] \quad (4.4)$$

$$V_c = X \times 6.02 \times 10^{-1}[\text{cc/mol}] \quad (4.5)$$

$$V_c = 0.602 \times X[\text{cc/mol}] \quad (4.6)$$

同様に、pure元素においても部分モル容積(モル容積)を求めることにより、固溶前と固溶後での3d遷移元素の部分モル容積の比較を下図に示すことができた。

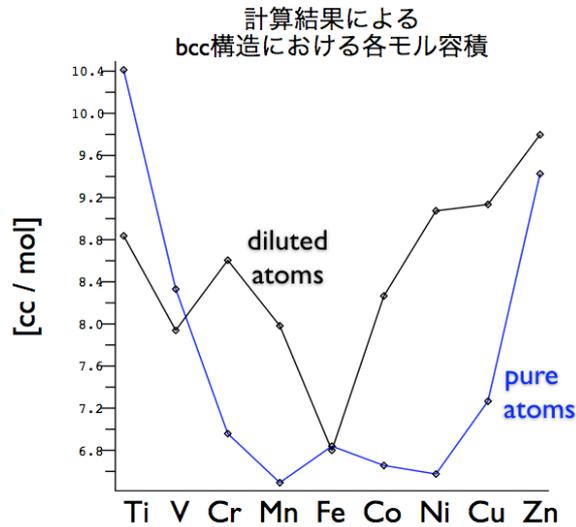


図 9: 計算結果による 3d 遷移元素の純粋状態と固溶状態の部分モル容積.

#### 4-2-2 有効原子半径の導出

上記の各部分モル容積から有効原子半径を求めていく. この際, 歪みの影響を全て固溶原子が担っていると仮定する. 得られた部分モル容積を2倍することによって, bcc構造における基本単位格子の立方体  $VX$  を再現することができ, この立方体の3乗根をとることによって, 1辺あたりの格子定数  $a$  が求まる.

$$VX = Vc \times 2 \quad (4.7)$$

$$a = (VX)^{1/3} \quad (4.8)$$

次に格子を(1,1,0)面で切る. こうして隣接原子間距離に変換することによって有効原子半径  $R$  を求める. 立方体の対角線は  $(a \times \sqrt{3})$  で表すことができる. この対角線上に2原子が含まれているので, 4原子で割ることによって, 原子半径を算出することができる.

$$R = a \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (4.9)$$

$$R = \sqrt[3]{VX} \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (4.10)$$

$$R = \sqrt[3]{Vc \times 2} \times \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (4.11)$$

pure原子においても同様の算出方法で原子半径を求めることによって、当初の目的である3d遷移元素の原子半径とbcc Feに固溶した際の有効原子半径の図を、第一原理計算を用いて再現することができた。

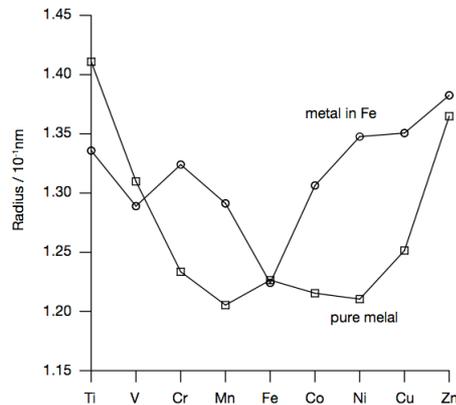


図 10: 計算結果による純粋状態の原子半径及び有効原子半径.

こうして得られた純金属モデルの原子半径は、実験的に得られている図 1 中の原子半径と傾向だけでなく細かな値までよく一致している。しかし、純 Zn は相当に大きく出ている。これは、Zn が他の元素に比べて 3d バンドが深く沈んでいるため他の遷移金属とちがひ、安定な hcp 構造との差が大きく出ているためと考えられる。一方固溶金属モデルから得られた有効原子半径は、一見するとそれほど一致はよくないように見える。しかし、有効原子半径を実験的に求めることの難しさを考慮すると、誤差は純金属よりも大きく取るべきである。そうしてみるとここでも Zn をのぞけば、よい一致を示していることが認められる。図 4 の実験値と図 10 の計算値をより比べ易くするために、図 11 に並べて示すことにする。

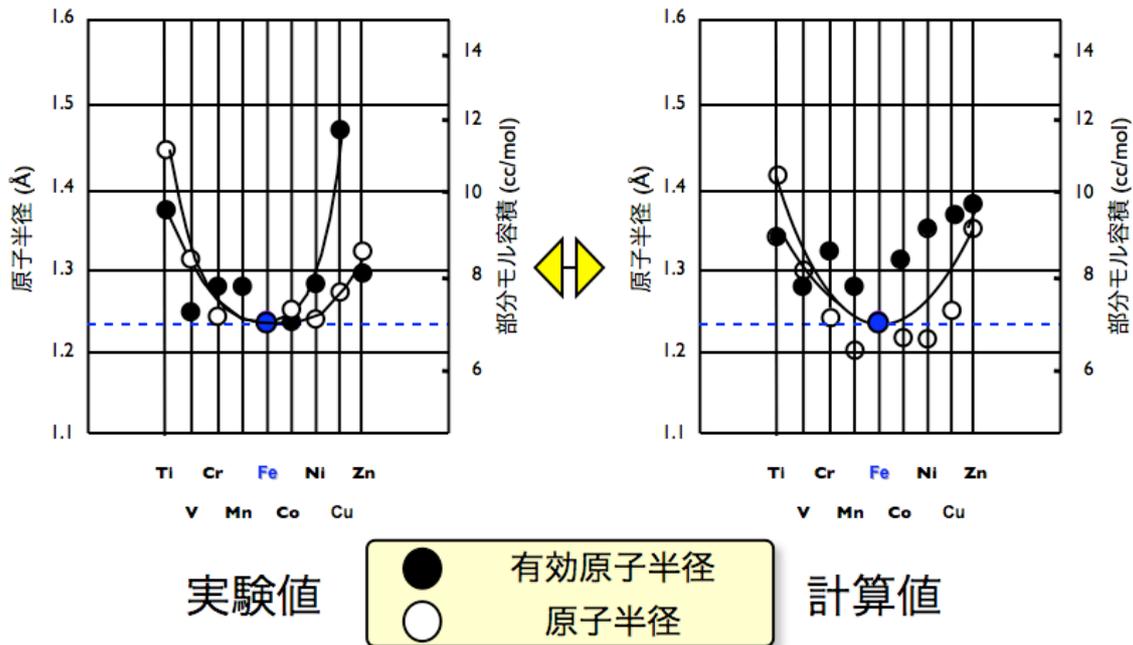


図 11: 実験値と計算値の比較図.

計算によって得られた固溶前・後の原子半径は、Zn をのぞけば定量的に実験結果と一致しているとみなせる。ではその挙動を 3d 遷移金属の若い番号から詳しくみていこう。Ti は純金属では Fe にくらべて相当大的な半径である。ところが Fe に固溶すると有効原子半径は半分程度に減少する。V も純金属では大きな半径である。しかし、Ti と違って Fe に固溶してもそれほどその半径を変えない。Mn, Cr は純状態では Fe と半径が変わらないが、固溶すると大きくなる。この傾向は、Fe よりも族番号の大きな Co, Ni, Cu と移っても変わらず、固溶すると大きくなる。ではこの傾向は、凝集エネルギーを使って解釈するとどうなるだろうか。

#### 4-3 凝集エネルギー

純金属モデルを固溶金属モデルと直接比べるのは難しい。そこでよく用いられる偏析極限(segregation limit)を用いる。これは、純金属モデルと純Feとのモデル原子数の比を取った平均値あるいは内挿値である。

#### 4-3-1 偏析極限(segregation limit)

自由エネルギーは、モルあたりの示強変数にかえて議論することが通常行われる。多元系でのモルあたりの自由エネルギーを $G$ とする。単相A, Bの自由エネルギーを $G_A$ ,  $G_B$ としよう。A, B原子が混合して1 molの溶体をつくるとする。A, B原子の組成を $X_A$ ,  $X_B$ とすると、自由エネルギーがこの2点を結んだ直線するとき、すなわち

$$G_s = X_A \times G_A + X_B \times G_B \quad (4.12)$$

は、2相が完全に分離した状態とみなせる。このような状態は偏析極限(segregation limit)と呼ばれる。自由エネルギー変化はここからのズレ( $G - G_s$ )で測られる。

本研究において、Fe15原子に各元素を固溶した時の結合エネルギーが $G$ にあてはまる。そして鉄と各3d遷移元素の組成を15:1で構成したエネルギーが $G_s$ にあてはまる。偏析極限と希薄極限のイメージ図と偏析極限と固溶金属モデルの全エネルギーをそれぞれ図12,13に示す。

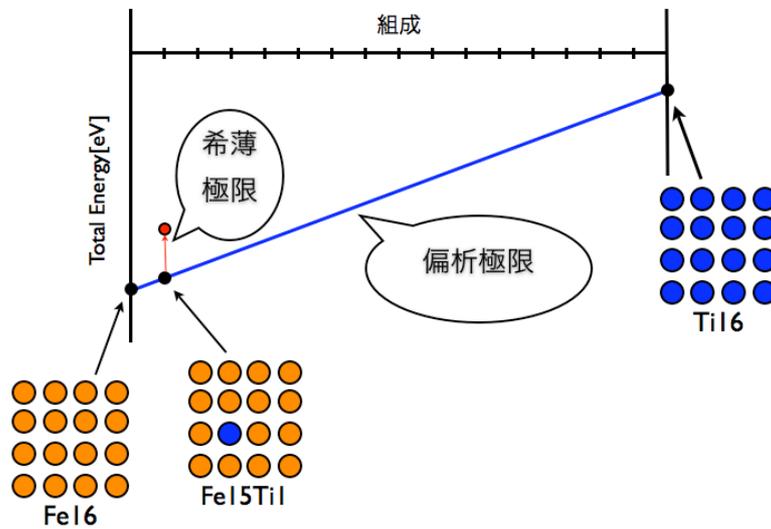


図12: 偏析極限と希薄極限のイメージ図.

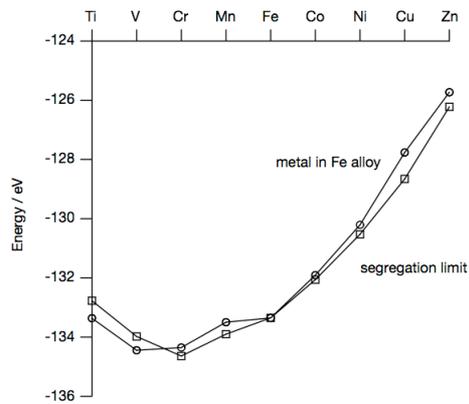


図13: 偏析極限と固溶金属モデルの全エネルギー図.

これだけではまだ傾向が読み取りにくいので、この2つのエネルギーの差をとる。これは希薄極限(dilution limit)に相当する。これにより、Fe中に金属元素が希薄極限で固溶した場合の生成エネルギー、つまり希薄固溶エンタルピーに相当する値( $\Delta H$ )を得ることができる。

$$\Delta H = G - G_s$$

そして各希薄固溶エンタルピーに相当する値を図14に示す。ただし、実測される希薄極限では、偏析極限はbcc以外の安定構造がとられるので、その値はここで得られた値からずれている。

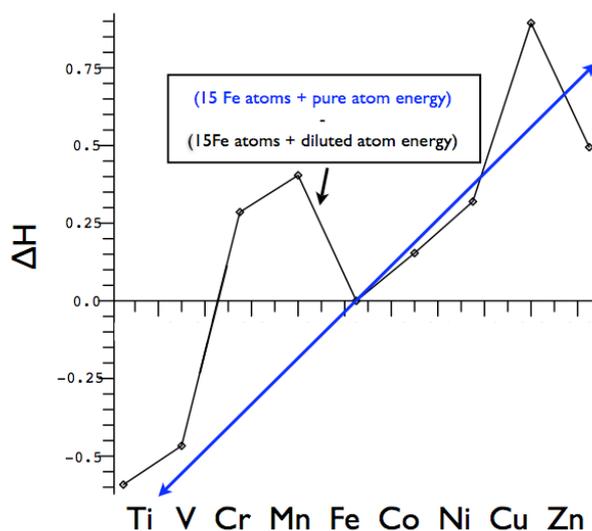


図14: 希薄固溶エンタルピー図

この傾向と図 10 で得られた純金属と固溶金属の原子半径差には負の相関があることが読み取れる。つまり、純金属よりも固溶金属が小さくなる Ti, V は希薄固溶エンタルピーは負であり、他の純金属よりも固溶金属が大きくなる元素では正の値をとる。これは定性的には当たり前で、希薄固溶エンタルピーが正、すなわち原子同士が退けあう傾向のある原子同士は半径が大きくなる。逆も同様である。このような原理は、古くから提唱されてきたが、第一原理計算によって簡単に示すことが可能となった。逆に、原子半径差から固溶エンタルピーを修正するという手法が、生成エンタルピー予測で有名な Miedema 理論においてとられている。

#### 4-4 硬度

硬度に関しても同様の傾向が見られる。E-V曲線におけるVあたる部分を体積ではなく格子定数(体積(1/3)/2)に変更して、格子定数-エネルギー曲線において示した図において体積弾性率で表した硬度を求めることができる。エネルギーがもっとも低い距離を平衡原子間距離、エネルギー値が凝集エネルギーであ

る。この結合エネルギー曲線の2次微分(曲率)から硬度を表す体積弾性率(bulk modulus)が求まる。図15に純金属モデルと固溶モデルの体積弾性率を示した。

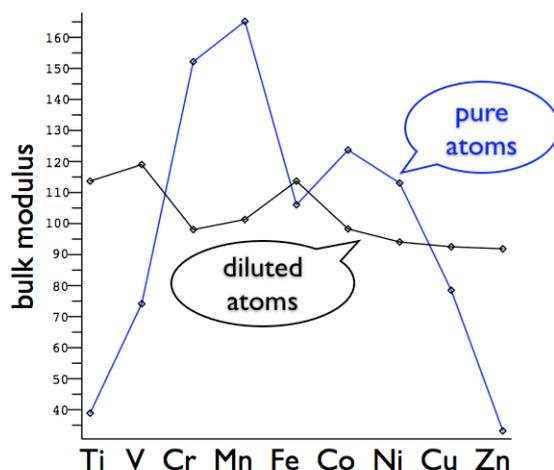


図 15: 純粋状態と固溶状態における各元素の体積弾性率.

純金属モデルで得られた傾向に余り関係なく、希薄固溶エンタルピーの変化と逆向きの動きをしている。すなわち、希薄固溶エンタルピーが正の元素は固溶モデルの硬度が減少し、逆に希薄固溶エンタルピーが負の元素は硬度が上昇している。硬度は、単純なバネモデルの考察から分かる通り、エンタルピーや半径のような部分モル量が成立しにくい。van de Walle らが化合物において指摘している通り、強く結合した原子間力は硬く、逆に弱い結合では原子間力は柔らかくなる。このような関係が、希薄固溶エンタルピーとその硬度にも成立していることが確認できる。

## 5. 考察

本研究を通して、第一原理計算を用いた計算機シミュレーションで、Feに3d遷移金属を希薄固溶した際のE-V曲線を再現することによって、各結晶の物性値を示すことができた。その中で、有効原子半径を検証した結果は、実験値に近似しているということが証明されたのではないだろうか。また、凝集エネルギーの変化から、この計算結果を解釈することによって、より信頼性のあるデータとして証明できた。さらには、体積弾性率の視点からとらえた場合においても、エネルギー変化から予測される事象をとらえることができ、第一原理計算を用いた物性予測の有用性を示すことができたのではないだろうか。

しかしながら、この研究にはいくつかの課題も残されているというのも事実である。一つに計算を進めていく段階で、多少の計算誤差が生まれてきてしまうということがある。同じ元素で同じ条件であっても、原子数の比とエネルギーの比とが精確に揃わないという事実は今後改善していくことが望ましい。ナノ領域における研究だけあって、人間の目に直接届かない現象をとらえることは非常に価値が高いことである。物性値を精確に割り出すためには、エネルギーの計算ポイントを増やすこと、原子数を多くすることなどして、よりいっそうの計算時間を費やしていくことで改善されるのではないだろう。

いずれにせよ本研究において、bccFeに3d遷移金属を希薄固溶した際の物性予測を、第一原理計算を用いたエネルギー計算で素早く精度よく達成できたことは、非常に意義があるものとなったのではないだろうか。

また、鉄鋼材料において長年蓄積されたデータベースと、それとは別の視点から調査した第一原理計算を利用した知識ベースとを組み合わせることによって、今後の材料設計が多いに進展することを期待したい。そして、将来において第一原理計算を主とする計算機シミュレーションが材料開発の有力な手法の一つになることを願いたい。

## 6. まとめ

bcc 鉄に各 3d 遷移金属を希薄固溶した場合のエネルギー変化を第一原理計算で算出した。この際、Fe16 原子のうち、1 原子を 3d 元素に置換したものを固溶モデルとし、さらに各 3d 元素 2 原子の純粋状態モデルも計算対象とした。それら体積ごとのエネルギーを最小二乗近似法により、5 次の関数曲線にフィッティングすることによってそれぞれの E-V(Energy-Volume)曲線を作成した。得られた曲線に関して、固溶モデルにおける再安定時体積の Fe15 原子分の体積を抜き取り、3d 元素 1 原子分の体積を抽出した。その体積をさらに 2 倍することにより、固溶状態における各 3d 元素の bcc 構造を再現した。これを(1,1,0)平面で切り、隣接原子間距離を用いることにより、有効原子半径を求めた。また、純粋状態モデルは、安定時体積から、隣接原子間距離を用いてそれぞれの原子半径を求めた。これにより、計算結果のみによって原子半径と有効原子半径を求めることができた。これらを実験値と比べると、Zn においては、本来の原子半径の時点から、すでに実験値よりかなり大きな値をとっていたが、これは、Zn が他の元素に比べて 3d バンドが深く沈んでいるため他の遷移金属とちがひ、安定な hcp 構造との差が大きく出ているためと考えられる。しかしながら、Ti の有効原子半径が大幅に現象しているところ、V が固溶後も半径を変えないところ、Mn,Cr,Co,Ni,Cu においては、有効原子半径が大きくなるころなど、定量的に一致している部分が数多く見られた。これを偏析極限、希薄極限を用いた凝集エネルギーで解釈した。この傾向と、純粋状態と固溶状態の原子半径差には負の相関があることが読み取れた。

硬度は、各 3d 元素における格子定数-Energy 曲線を 2 次微分した係数を用いて定義式にあてはめることによって、体積弾性率で表した。硬度に関しても、同じく凝集エネルギーで解釈すると、希薄固溶エンタルピーの変化と逆向きの動きをしているということがわかった。希薄固溶エンタルピーが正の元素は固溶モデルの硬度が減少し、逆に希薄固溶エンタルピーが負の元素は硬度が上昇しているということがわかった。

このように、第一原理計算で求めた凝集エネルギーを用いて原子半径差、硬度の関係を示すことができた。

## 7. 参考文献

- 1) 加藤雅治／熊井真次／尾中 晋「材料強度学」(朝倉書店 1999)
- 2) 西沢泰二「日本金属学会会報」1973, 194.
- 3) 西谷滋人「固体物理の基礎」(森北出版株式会社 2006)
- 4) 西谷滋人／青木正人／武藤俊介「21 世紀の格子欠陥研究に残された課題」(吉岡書店 2003)
- 5) A. van de Walle and G. Ceder, Rev. Mod. Phys., 74 (2002), 11.
- 6) F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M.Mattens, A.R. Miedema, and A.K.Niessen, “Cohesion in Metals,” (North Holland,1988).
- 7) G. Kresse and J.Hafner, Phys. Rev. B, 47(1993), RC558. G.Kresse, Thesis, Technische Universitat Wien 1993. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci., 6(1996), 15. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, 54 (1996), 11169.
- 8) Medea, Materials Design 社製ソフト.

## 8. 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始，多大なるご指導及び御教示を賜りました関西学院大学理工学部情報科学科教授西谷滋人先生に深く感謝の意を示すと共に，厚く御礼申し上げます。

また，計算手法や各種装置の使用法など，研究を進めていくうえで直接のご指導を頂いた，関西学院大学院大学理工学研究科情報科学専攻修士一回の西川篤史氏，坂本憲氏，竹田諒平氏，関西学院大学理工学部物理学科の石井英樹氏に心から感謝いたします。

最後に，それぞれ別の研究内容ではありましたが，菅野卓也君，大久保宏樹君をはじめとする関西学院大学理工学部情報科学科西谷研究室の皆さんに心からの謝意を表します。

## 9. 付録

### 付録 A. VASP の計算ファイルのソース

#### ソース A-1 KPOINTS ファイル

Automatic mesh

0

Monkhorst Pack

4 4 4

0. 0. 0.

---

#### ソース A-2 INCAR ファイル

# SCF input for VASP

# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword

SYSTEM = Cu3.56 (VASP)

PREC = Medium

NELM = 100

NELMIN = 2

EDIFF = 1.0e-05

ISPIN = 2

ICHARG = 2

LWAVE = .FALSE.

LCHARG = .TRUE.

ISMear = 0

SIGMA = 0.1

IALGO = 48

LREAL = .FALSE.

IBRION = 2

ISIF = 2

NFREE = 2

NSW = 10

ソース A-3 POSCAR ファイル

A-3-1. Fe16 原子

Fe

1.05

```
5.73400000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 5.73400000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 5.73400000
```

16

Direct

```
0.00000000 0.00000000 0.00000000
0.50000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 0.50000000 0.00000000
0.50000000 0.50000000 0.00000000

0.00000000 0.00000000 0.50000000
0.50000000 0.00000000 0.50000000
0.00000000 0.50000000 0.50000000
0.50000000 0.50000000 0.50000000

0.25000000 0.25000000 0.25000000
0.75000000 0.25000000 0.25000000
0.25000000 0.75000000 0.25000000
0.75000000 0.75000000 0.25000000

0.25000000 0.25000000 0.75000000
0.75000000 0.25000000 0.75000000
0.25000000 0.75000000 0.75000000
0.75000000 0.75000000 0.75000000
```

A-3-2. Fe15XX1 原子

Fe

1.03

```
5.73400000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 5.73400000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 5.73400000
```

15 1

Selective dynamics

Direct

```
0.00000000 0.00000000 0.00000000 T T T
0.50000000 0.00000000 0.00000000 T T T
0.00000000 0.50000000 0.00000000 T T T
0.50000000 0.50000000 0.00000000 T T T
0.00000000 0.00000000 0.50000000 T T T
0.50000000 0.00000000 0.50000000 T T T
0.00000000 0.50000000 0.50000000 T T T
0.50000000 0.50000000 0.50000000 T T T
0.25000000 0.25000000 0.25000000 T T T
0.75000000 0.25000000 0.25000000 T T T
0.25000000 0.75000000 0.25000000 T T T
0.75000000 0.75000000 0.25000000 T T T
0.25000000 0.25000000 0.75000000 T T T
0.75000000 0.25000000 0.75000000 T T T
0.25000000 0.75000000 0.75000000 T T T
0.75000000 0.75000000 0.75000000 T T T
```

A-3-3. 純粋 2 原子

A-3-3-1. Ti ファイル

Ti\_bcc2(VASP)

1.1

```
3.2029470867629590 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.2029470867629590 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 3.2029470867629590
```

2

## 付録 B. Maple Script

```
> restart;
> with(Maplets[Examples]):
Warning, the protected name LinearAlgebra has been redefined and
unprotected
エネルギー値をとってくる。
> file1:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Ti1":
> file2:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15V1":
> file3:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Cr1":
> file4:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Mn1":
> file5:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe16":
> file6:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Co1":
> file7:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Ni1":
> file8:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Cu1":
> file9:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 16 atoms
(c)/Fe15Zn1":
> for m from 1 to 9 do
> M1[m]:=readdata(file1||m);
> end do:
> M1:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
> 206.0083103, 218.2433217, 250.9291534, -118.42409, -131.00714,
-132.66329,
```

```

>
>     -133.29323, -133.30429, -133.13492, -132.38879, -131.24253,
-126.62726]:
> M2:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103, 218.2433217, 250.9291534, -119.72142, -132.32330,
-133.84190,
>
>     -134.36251, -134.33186, -134.12190, -133.29915, -132.03505,
-127.17832]:
> M3:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103, 218.2433217, 250.9291534, -122.78245, -132.38738,
-133.82223,
>
>     -134.31325, -134.28224, -134.07778, -133.26066, -131.97585,
-127.17564]:
> M4:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103, 218.2433217, 250.9291534, -122.38922, -131.73467,
-133.03703,
>
>     -133.37502, -133.24380, -133.19789, -132.38017, -130.54969,
-125.63808]:
> M5:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103, 218.2433217, 250.9291534, -121.85049, -131.18688,
-132.28820,

```

```

>
>     -132.69335,  -132.68418,  -132.16989,  -130.87813,  -129.07633,
-122.71768]:
> M6:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103,  218.2433217,  250.9291534,  -120.62792,  -130.03214,
-131.43072,
>
>     -131.87639,  -131.82122,  -131.59842,  -130.73491,  -129.45761,
-124.56479]:
> M7:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103,  218.2433217,  250.9291534,  -118.95153,  -128.21079,
-129.62794,
>
>     -130.16868,  -130.15366,  -129.98753,  -129.21298,  -127.95119,
-123.09370]:
> M8:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103,  218.2433217,  250.9291534,  -116.38632,  -125.78619,
-127.19709,
>
>     -127.70571,  -127.71115,  -127.57215,  -126.86217,  -125.69831,
-121.06769]:
> M9:=[137.4360277, 161.6381539, 172.0633082, 182.9273528, 188.5267869,
194.2393371,
>
>     206.0083103,  218.2433217,  250.9291534,  -113.88832,  -123.52859,
-125.09338,

```

```

>
>      -125.67602, -125.68676, -125.56243, -124.91752, -123.78609,
-119.28117]:
>
> for m from 1 to 9 do
> Tllm:=[]:
> Tllm:=[seq([Mllm[i],Mllm[i+9]],i=1..9)];
> end do:
> with(plots):
Warning, the name changecoords has been redefined
> for m from 1 to 9 do
> pllm1:=pointplot(Tllm):
> end do:
> with(stats):
> with(linalg):
Warning, the protected names norm and trace have been redefined and
unprotected
en=安定時におけるエネルギー。
> V:=[];
> for m from 1 to 9 do
> data:=convert(transpose(Tllm),listlist);
> fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data):
> f:=unapply(rhs(fit1),x);
> d1:=unapply(diff(f(x),x),x);
> allm:=fsolve(d1(x)=0,x=175..190);
> enllm:=f(allm);
> V:=[op(V),[m,allm]];
> end do:
> V;

```

□

```
[[1, 184.1068744], [2, 182.6164938], [3, 183.7230906], [4, 182.6882318],
```

[5, 180.7240142], [6, 183.1590798], [7, 184.5018876], [8, 184.6030970],

[9, 185.7029986]]

固溶する 3d 遷移金属の体積と部分モル容積。

```
> Fe15:=a5*15/16;
```

```
> a:=6.02*10^23/10^24;#アボガドロ数 / A^3->cc
```

```
> VM:=[];VC:=[];
```

```
> for m from 1 to 9 do
```

```
> V|m:=a|m-Fe15;
```

```
> VM:=[op(VM),[m,V|m]]; 
```

```
> Vc|m:=V|m*a;
```

```
> VC:=[op(VC),[m,Vc|m]]; 
```

```
> end do:
```

```
> VM;
```

```
> VC;
```

```
>
```

169.4287633

0.6020000000

□

□

[[1, 14.6781111], [2, 13.1877305], [3, 14.2943273], [4, 13.2594685],

[5, 11.2952509], [6, 13.7303165], [7, 15.0731243], [8, 15.1743337],

[9, 16.2742353]]

[[1, 8.836222882], [2, 7.939013761], [3, 8.605185035], [4, 7.982200037],

[5, 6.799741042], [6, 8.265650533], [7, 9.074020829], [8, 9.134948887],

[9, 9.797089651]]

```
> file11:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Ti2":
```

```

> file12:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/V2":
> file13:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Cr2":
> file14:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Mn2":
> file15:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Fe2":
> file16:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Co2":
> file17:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Ni2":
> file18:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Cu2":
> file19:="/Users/maedatadayuki/Desktop/final energy of 2 atoms/Zn2":
> for m from 1 to 9 do
> MM|m:=readdata(file1||m);
> end do:
> MM:=[23.95393246, 28.17215754, 32.85861792, 38.03795757, 43.73482045,
-13.857315,
>
> -15.061197, -15.489050, -15.454284, -15.046732]:
> MM:=[18.04960677, 21.22809548, 24.75940572, 28.66210705, 32.95476901,
-14.898244,
>
> -16.940113, -17.783406, -17.910100, -17.492017]:
> MM:=[16.38695596, 19.27265620, 22.47867759, 26.02187915, 29.91911987,
-16.112154,
>
> -18.452894, -19.228002, -19.010407, -18.239873]:
> MM:=[15.63514799, 18.38845680, 21.44739093, 24.82803593, 28.54647733,
-15.331922,
>
> -17.266682, -17.766943, -17.554973, -16.822533]:
> MM:=[16.26580340, 19.13016899, 22.31248752, 25.82949337, 29.69792089,
-14.604853,
>
> -16.168977, -16.662884, -16.498707, -15.992049]:
> MM:=[16.02995446, 18.85278766, 21.98896359, 25.45497398, 29.26731054,

```

```

-12.006037,
>
> -13.659881, -14.085354, -13.870826, -13.268339]:
> MM:=[15.97199280, 18.78461910, 21.90945514, 25.36293301, 29.16148479,
-9.1705646,
>
> -10.643616, -11.022840, -10.793047, -10.233129]:
> MM:=[17.22699242, 20.26062088, 23.63099097, 27.35582592, 31.45284898,
-5.5843459,
>
> -6.8873893, -7.2790196, -7.1648946, -6.7747598]:
> MM:=[20.30667047, 23.88262222, 27.85551505, 32.24624061, 37.07569053,
-0.48785865,
>
> -1.7981009, -2.3281129, -2.4089387, -2.2140722]:
>
> for m from 1 to 9 do
> TT|m:=[]:
> TT|m:=[seq([MM|m[i],MM|m[i+5]],i=1..5)];
> end do:
>
> with(plots):
> for m from 1 to 9 do
> ppl|m1:=pointplot(TT|m):
> end do:
> with(stats):
> with(linalg):
Warning, these names have been redefined: anova, describe, fit, importdata,
random, statevalf, statplots, transform
2 原子における最安定時の体積とそれを8倍したもの. ep=安定時における2原
子のエネルギー。
> VP:=[];VP2:=[];

```

```

> for m from 1 to 9 do
> data1:=convert(transpose(TT|m),listlist);
> fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data1):
> ff:=unapply(rhs(fit1),x);
> d2:=unapply(diff(ff(x),x),x);
> aal|m:=fsolve(d2(x)=0,x=21..35);
> ep|m:=ff(aal|m);
> VP:=[op(VP),[m,aal|m]]:VP2:=[op(VP2),[m,aal|m*8]];
> end do:
> VP;VP2;

```

□

□

[1, 34.59197691], [2, 27.67746552], [3, 23.11772073], [4, 21.57173314],

[5, 22.72156145], [6, 22.11280173], [7, 21.84327449], [8, 24.14107856],

[9, 31.31665812]]

[1, 276.7358153], [2, 221.4197242], [3, 184.9417658], [4, 172.5738651],

[5, 181.7724916], [6, 176.9024138], [7, 174.7461959], [8, 193.1286285],

[9, 250.5332650]]

#注意#ここで (Fe16 原子のエネルギー)=(Fe2 原子のエネルギーに 8 倍した  
もの)となるはずだが、計算誤差が生じているため、修正している。

```

> en5:=ep5*8;

```

-133.3509726

pure 原子の部分モル容積。

```

> VCP:=[];
> for m from 1 to 9 do
> Vcp|m:=aal|m/2*a;
> VCP:=[op(VCP),[m,Vcp|m]];

```

> end do:

> VCP;

□

[[1, 10.41218505], [2, 8.330917120], [3, 6.958433940], [4, 6.493091675],

[5, 6.839189995], [6, 6.655953320], [7, 6.574825620], [8, 7.266464645],

[9, 9.426314095]]

体積

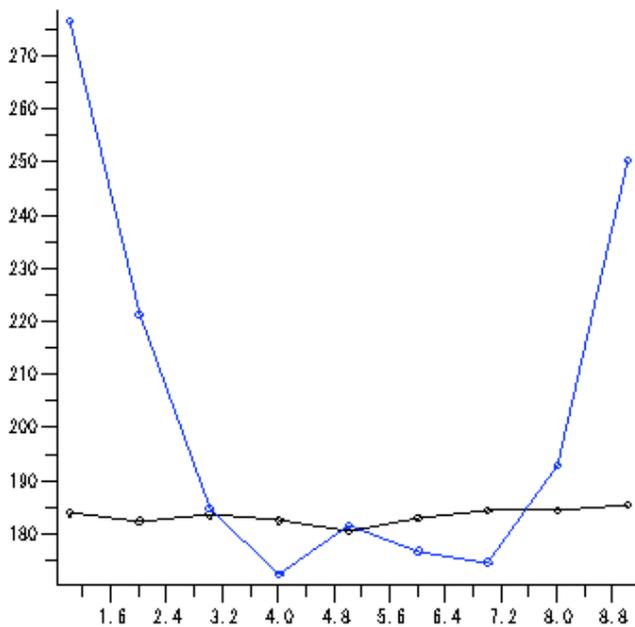
> p1:=pointplot(V):

> p3:=pointplot(VP2, color=blue):

> p2:=pointplot(V,connect=true):

> p4:=pointplot(VP2,connect=true, color=blue):

> display(p1,p2,p3,p4);



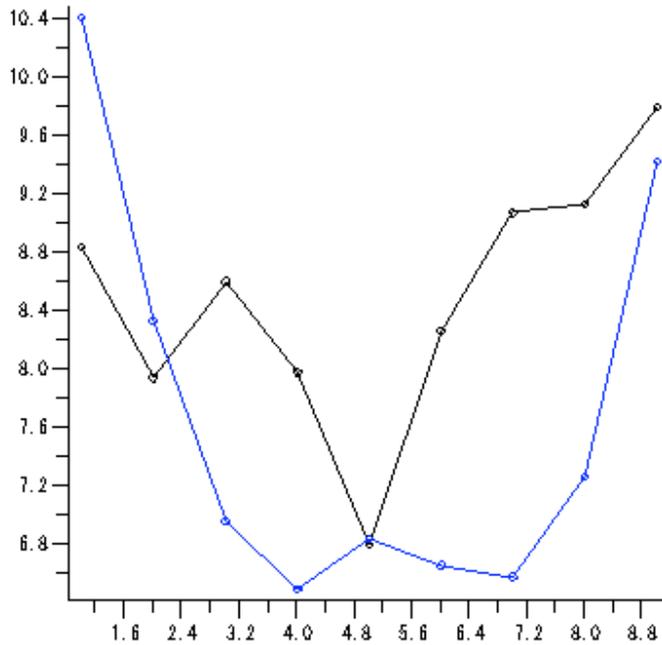
部分モル容積。

> p1:=pointplot(VC):

> p3:=pointplot(VCP, color=blue):

> p2:=pointplot(VC,connect=true):

```
> p4:=pointplot(VCP,connect=true, color=blue):
> display(p1,p2,p3,p4);
```



有効原子半径と bcc 構造における純粋な原子半径。

```
> R:=[];
> RP:=[];
> for m from 1 to 9 do
> r||m:=evalf((V||m*2)^(1/3)*sqrt(3)/4);
> R:=[op(R),[m,r||m]];
> rp||m:=evalf((a||m)^(1/3)*sqrt(3)/4);
> RP:=[op(RP),[m,rp||m]];
> end do:
> R;
> RP;
```

□

□

[[1, 1.335777196], [2, 1.288943822], [3, 1.324032185], [4, 1.291276776],

[5, 1.224078478], [6, 1.306383894], [7, 1.347653970], [8, 1.350663545],

```

[9, 1.382539342]]
[[1, 1.410887645], [2, 1.309813339], [3, 1.233527891], [4, 1.205393881],

[5, 1.226441094], [6, 1.215388791], [7, 1.210430571], [8, 1.251467357],

[9, 1.364873620]]

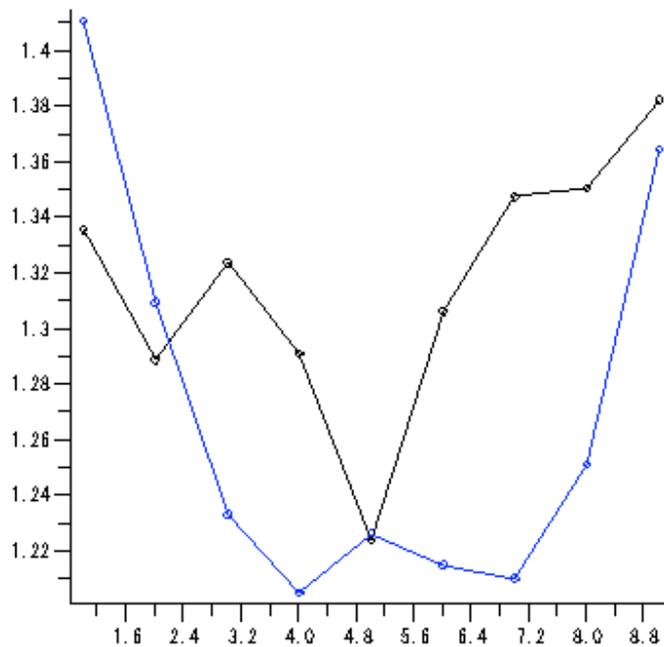
```

### 原子半径

```

> p5:=pointplot(R):
> p6:=pointplot(RP, color=blue):
> p7:=pointplot(R,connect=true):
> p8:=pointplot(RP,connect=true, color=blue):
> display(p5,p6,p7,p8);

```



bulk modulus

```

> for m from 1 to 9 do
> U[m]:=[]:
> U[m]:=[seq([evalf(MI[m][i])^(1/3)/2,MI[m][i+9]],i=1..9)];
> end do:

```

```

> with(plots):
> for m from 1 to 9 do
> sllm1:=pointplot(Ullm):
> end do:
> with(stats):
> with(linalg):
Warning, these names have been redefined: anova, describe, fit, importdata,
random, statevalf, statplots, transform

```

安定時の格子定数と硬度。

```

> BM:=[];
> for m from 1 to 9 do
> data2:=convert(transpose(Ullm),listlist);
> fit2:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data2):
> h:=unapply(rhs(fit2),x);
> e:=unapply(diff(h(x),x),x);
> ddd:=unapply(diff(e(x),x),x);
> jllm:=fsolve(e(x)=0,x=2.82..2.865);
> bmlm:=ddd(jllm);
> Nbmllm:=bmlm*2/9/allm*160.218*2;
> BM:=[op(BM),[m,Nbmllm]];
> end do:
> BM;

```

□

```
[[1, 113.6774706], [2, 118.9969866], [3, 98.03778292], [4, 101.3112951],
```

```
[5, 113.6813152], [6, 98.25596139], [7, 94.05472506], [8, 92.50437010],
```

```
[9, 91.86253751]]
```

```

> for m from 1 to 9 do
> Uullm:=readdata(file1llm);
> end do:

```

```

> for m from 1 to 9 do
> UUllm:=[]:
> UUllm:=[seq([evalf(MMllm[i])^(1/3),MMllm[i+5]*8),i=1..5)];
> end do:
>
> with(plots):
> for m from 1 to 9 do
> wllm1:=pointplot(UUllm):
> end do:
> with(stats):
> with(linalg):
Warning, these names have been redefined: anova, describe, fit, importdata,
random, statevalf, statplots, transform
> BMP:=[];
> for m from 1 to 9 do
> data3:=convert(transpose(UUllm),listlist);
> fit3:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data3):
> k:=unapply(rhs(fit3),x);
> d3:=unapply(diff(k(x),x),x);
> dddd:=unapply(diff(d3(x),x),x);
> jjllm:=fsolve(d3(x)=0,x=2..3.4);
> bmpllm:=dddd(jjllm);
> Nbmpllm:=bmpllm*2/9/(aal m*8)*160.218*2;
> BMP:=[op(BMP),[m,Nbmpllm]];
> end do:
> BMP;

```

□

[[1, 38.89454853], [2, 74.14323673], [3, 152.1734960], [4, 165.1613443],

[5, 106.0398226], [6, 123.7068554], [7, 113.0357771], [8, 78.51309839],

```
[9, 33.19731899]]
```

```
bulk modulus
```

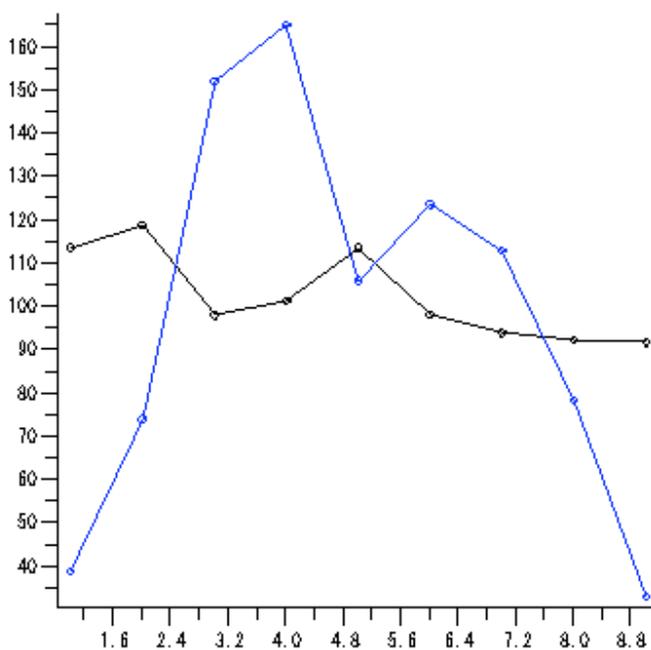
```
> p9:=pointplot(BM):
```

```
> p10:=pointplot(BMP, color=blue):
```

```
> p11:=pointplot(BM,connect=true):
```

```
> p12:=pointplot(BMP,connect=true, color=blue):
```

```
> display(p9,p10,p11,p12);
```



```
> E:=[];
```

```
> for m from 1 to 9 do
```

```
> #if(m=5) then
```

```
> #E:=[op(E),[m,(ep1|m/2)+(ep5*15/2)]];
```

```
> #else
```

```
> E:=[op(E),[m,en1|m]];
```

```
> #end if
```

```
> end do:
```

```
> E;
```

```
> EP:=[];
```

```
> for m from 1 to 9 do
```

```

> EP:=[op(EP),[m,(ep|lm/2)+(ep5*15/2)]];
> end do:
> EP;

      []
[[1, -133.3626024], [2, -134.4453413], [3, -134.3526539], [4,
-133.4972675],

      [5, -133.3509726], [6, -131.9064057], [7, -130.2078691], [8,
-127.7635452],

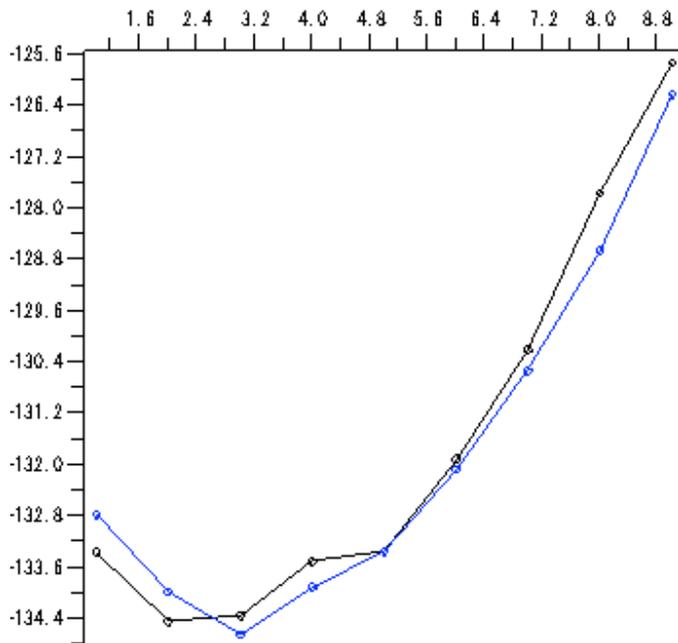
      [9, -125.7285693]]

      []
[[1, -132.7707213], [2, -133.9785948], [3, -134.6382972], [4,
-133.9013829],

      [5, -133.3509726], [6, -132.0602083], [7, -130.5273790], [8,
-128.6580428],

      [9, -126.2232277]]
total energy
> p13:=pointplot(E):
> p14:=pointplot(EP, color=blue):
> p15:=pointplot(E,connect=true):
> p16:=pointplot(EP,connect=true, color=blue):
> display(p13,p14,p15,p16);

```



```
> deltaH:=[];
> for m from 1 to 9 do
> deltaH:=[op(deltaH),[m,en|lm-((ep|lm/2)+(ep5*15/2))]];
> end do;
> deltaH;
```

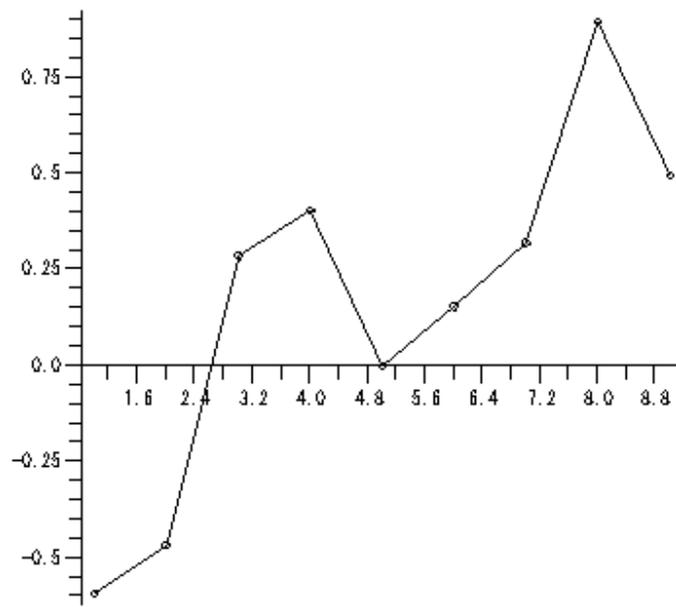
□

[[1, -0.5918811], [2, -0.4667465], [3, 0.2856433], [4, 0.4041154], [5, 0.],

[6, 0.1538026], [7, 0.3195099], [8, 0.8944976], [9, 0.4946584]]

ΔH

```
> p17:=pointplot(deltaH):
> p18:=pointplot(deltaH,connect=true):
> display(p17,p18);
```



>

付録 C. 全計算結果のデータ

1. 固溶状態における各 16 原子の体積とエネルギー.

		Total energy [eV]				
		Fe15Ti1	Fe15V1	Fe15Cr1	Fe15Mn1	Fe16
体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	137.4360277	-118.42409	-119.72142	-122.78245	-122.38922	-121.85049
	161.6381539	-131.00714	-132.32330	-132.38738	-131.73467	-131.18688
	172.0633082	-132.66329	-133.84190	-133.82223	-133.03703	-132.28820
	182.9273528	-133.29323	-134.36251	-134.31325	-133.37502	-132.69335
	188.5267869	-133.30429	-134.33186	-134.28224	-133.24380	-132.68418
	194.2393371	-133.13492	-134.12190	-134.07778	-133.19789	-132.16989
	206.0083103	-132.38879	-133.29915	-133.26066	-132.38017	-130.87813
	218.2433217	-131.24253	-132.03505	-131.97585	-130.54969	-129.07633
	250.9291534	-126.62726	-127.17832	-127.17564	-125.63808	-122.71768

Total energy [eV]			
Fe15Co1	Fe15Ni1	Fe15Cu1	Fe15Zn1
-120.62792	-118.95153	-116.38632	-113.88832
-130.03214	-128.21079	-125.78619	-123.52859
-131.43072	-129.62794	-127.19709	-125.09338
-131.87639	-130.16868	-127.70571	-125.67602
-131.82122	-130.15366	-127.71115	-125.68676
-131.59842	-129.98753	-127.57215	-125.56243
-130.73491	-129.21298	-126.86217	-124.91752
-129.45761	-127.95119	-125.69831	-123.78609
-124.56479	-123.09370	-121.06769	-119.28117

表 C-1. 各 3d 遷移金属の固溶状態における体積とエネルギー値.

2. 純粋状態における各 2 原子の体積とエネルギー

Ti		V		Cr	
体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]
23.95393246	-13.857315	18.04960677	-14.898244	16.38695596	-16.112154
28.17215754	-15.061197	21.22809548	-16.940113	19.27265620	-18.452894
32.85861792	-15.489050	24.75940572	-17.783406	22.47867759	-19.228002
38.03795757	-15.454284	28.66210705	-17.910100	26.02187915	-19.010407
43.73482045	-15.046732	32.95476901	-17.492017	29.91911987	-18.239873

Mn		Fe		Co	
体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]
15.63514799	-15.331922	16.26580340	-14.604853	16.02995446	-12.006037
18.38845680	-17.266682	19.13016899	-16.168977	18.85278766	-13.659881
21.44739093	-17.766943	22.31248752	-16.662884	21.98896359	-14.085354
24.82803593	-17.554973	25.82949337	-16.498707	25.45497398	-13.870826
28.54647733	-16.822533	29.69792089	-15.992049	29.26731054	-13.268339

Ni		Cu		Zn	
体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	Total energy [eV]
15.97199280	-9.1705646	17.22699242	-5.5843459	20.30667047	-0.48785865
18.78461910	-10.643616	20.26062088	-6.8873893	23.88262222	-1.7981009
21.90945514	-11.022840	23.63099097	-7.2790196	27.85551505	-2.3281129
25.36293301	-10.793047	27.35582592	-7.1648946	32.24624061	-2.4089387
29.16148479	-10.233129	31.45284898	-6.7747598	37.07569053	-2.2140722

表 C-2. 純粋状態における各 3d 遷移元素の体積とエネルギー値.

付録 D. 各元素の E-V 曲線及びその 1 次微分

D-1. Ti

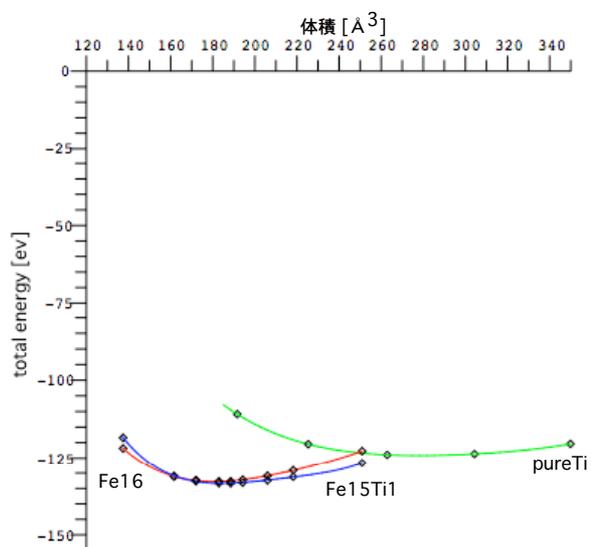


図 D-1-1: Ti の Energy-Volume 曲線.

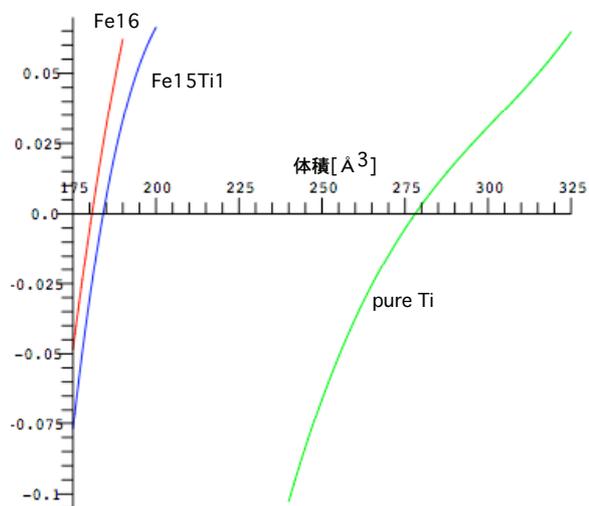


図 D-1-2: Ti の一次微分曲線.

D-2. V

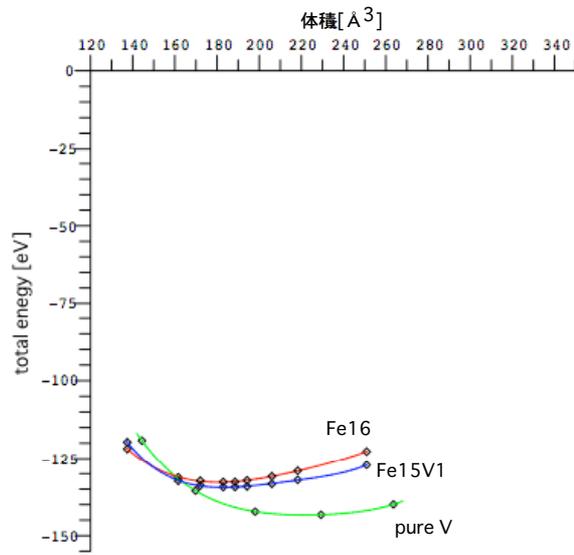


図 D-2-1: V の Energy-Volume 曲線.

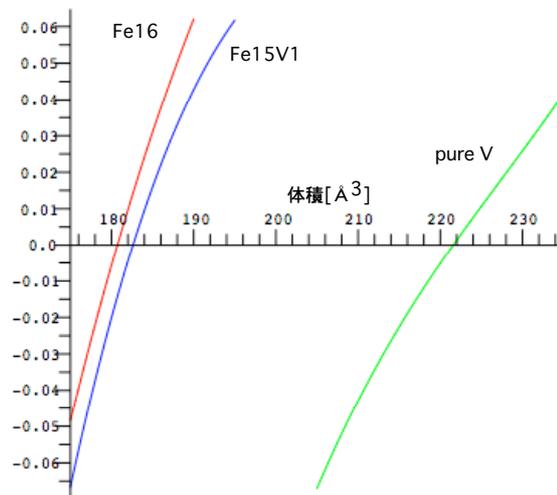


図 D-2-2: V の一次微分曲線.

### D-3. Cr

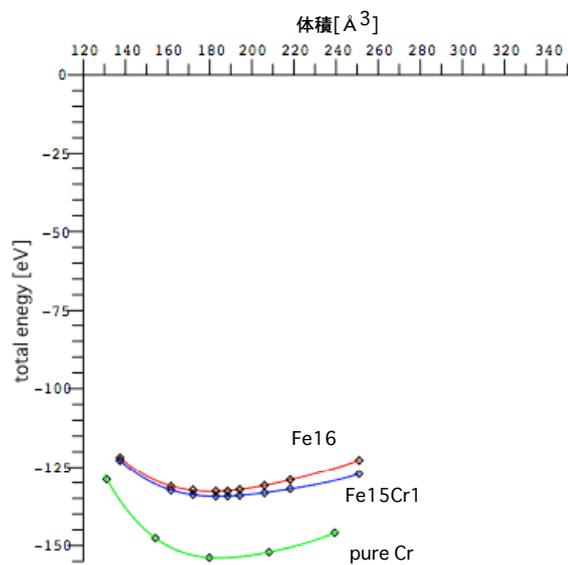


図 D-3-1: Cr の Energy-Volume 曲線.

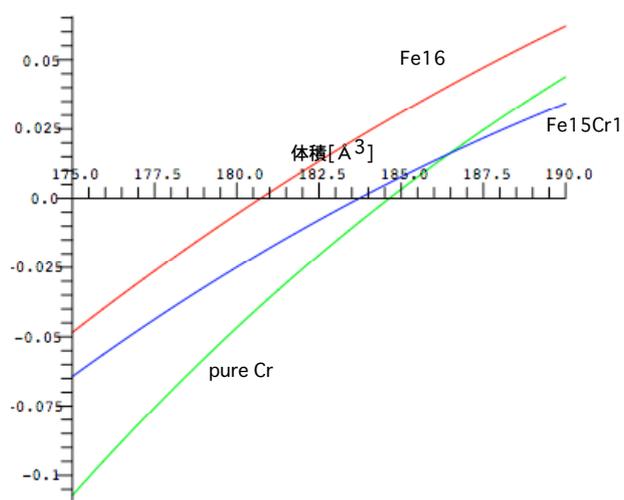


図 D-3-2: Cr の一次微分曲線.

## D-4. Mn

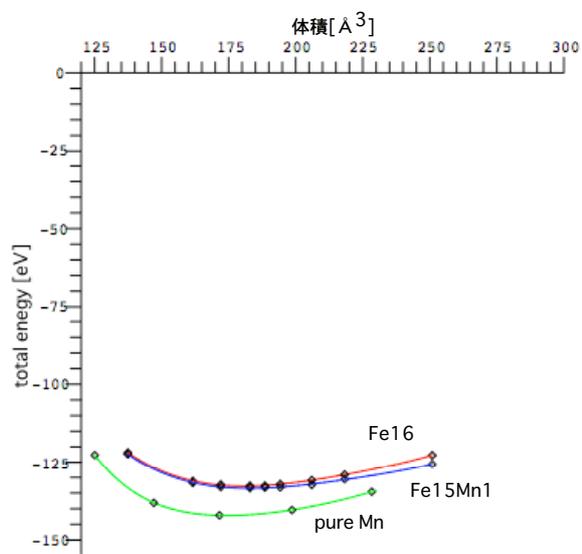


図 D-4-1: Mn の Energy-Volume 曲線.

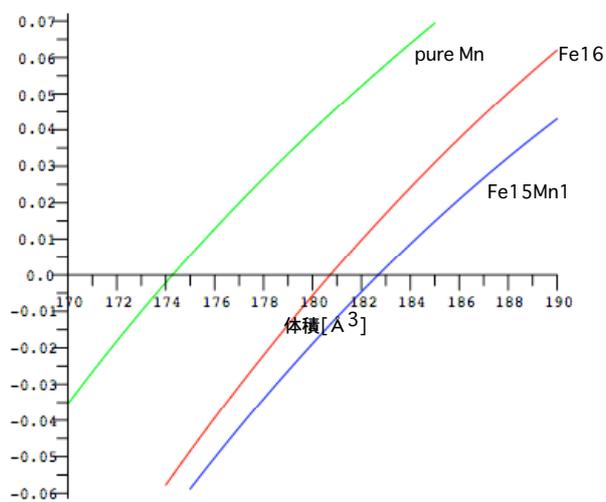


図 D-4-2: Mn の一次微分曲線.

D-5. Co

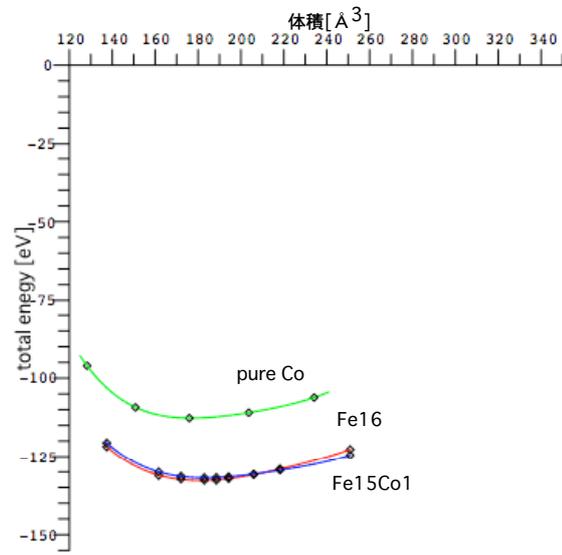


図 D-5-1: Co の Energy-Volume 曲線.

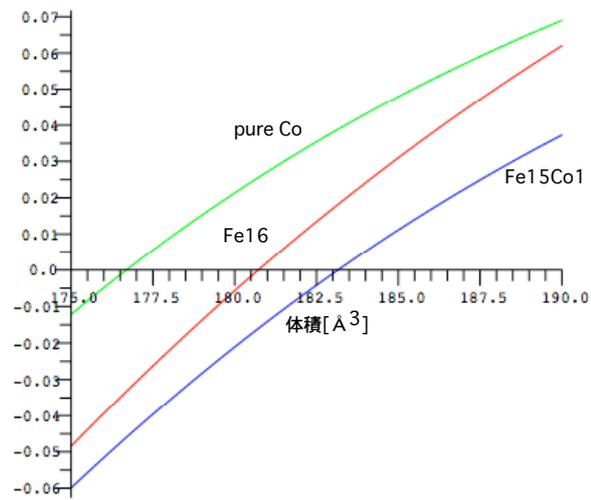


図 D-5-2: Co の一次微分曲線.

D-6. Ni

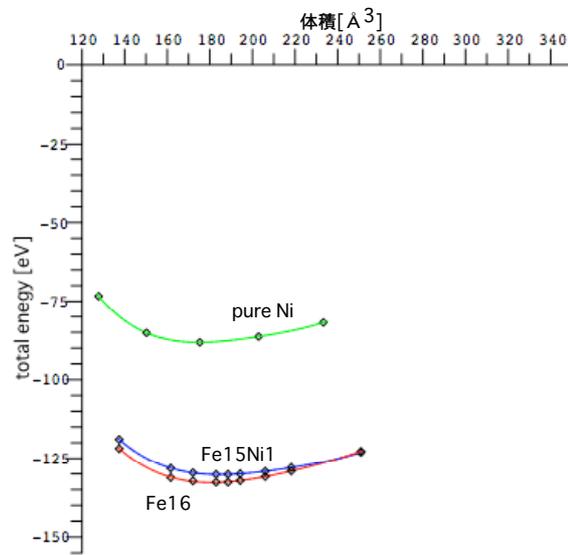


図 D-6-1: Ni の Energy-Volume 曲線.

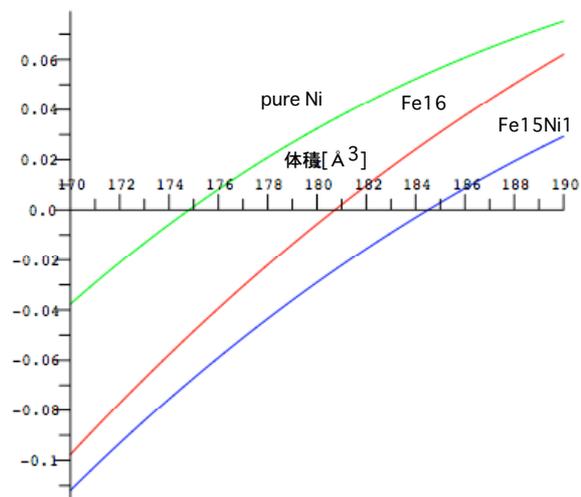


図 D-6-2: Ni の一次微分曲線.

D-7. Cu

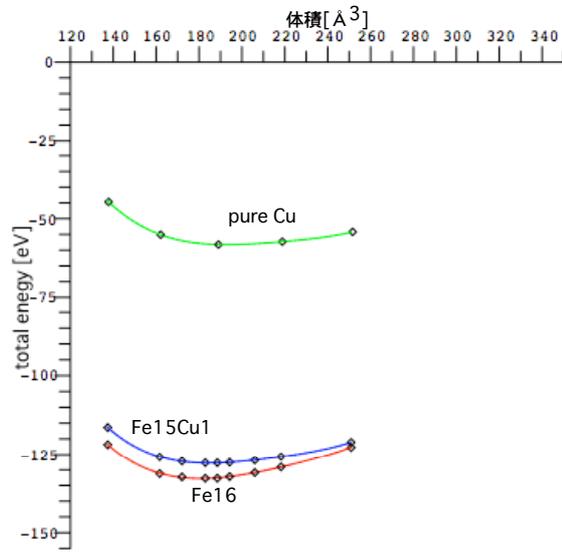


図 D-7-1: Cu の Energy-Volume 曲線.

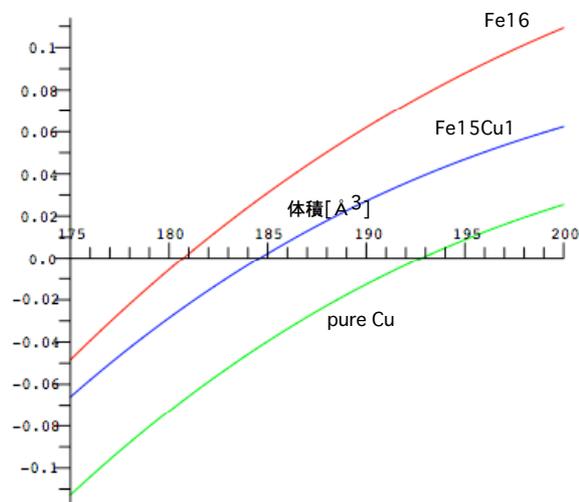


図 D-7-2: Cu の一次微分曲線.

D-8. Zn

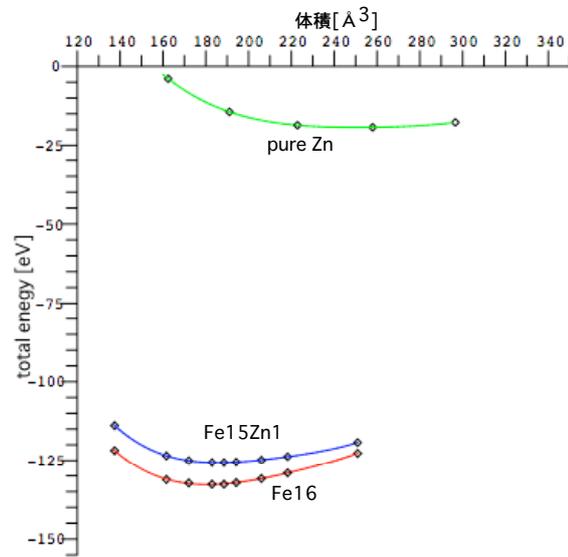


図 D-8-1: Zn の Energy-Volume 曲線.

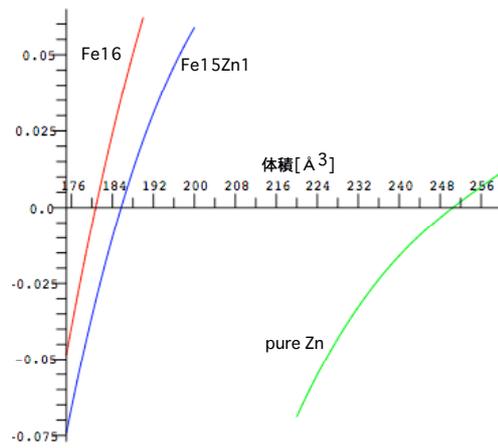


図 D-8-2: Zn の一次微分曲線.