

ニューマテリアル・デザイン

—量子力学と熱統計力学の基礎—

- 西谷滋人
- [http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/
NewMaterialDesign/index.html](http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/NewMaterialDesign/index.html)



Outline

- Tiの用途
- 材料設計の指針(状態図)
- 計算材料科学
 - 量子力学
 - 熱統計力学
- 難しい数学・計算や、単なる知識はコンピュータが請け負ってくれる。
- 見えないものを観る



クイズ(電子とフォノン)

- 壓力の定義?
- 比熱の定義?
 - 石, 金属, 木の温感の違いは
- 量子効果?
- 共有結合, イオン結合, 金属結合の違い?
- 巡回セールスマン問題
- アインシュタイン結晶(模型)?
- [http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/users/bob/
Introductions/index.html](http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/users/bob/Introductions/index.html)

AINSHU TAINの比熱式

理化学辞典(第5版, 岩波書店)

- 固体の定積モル比熱が低温で0に近づき, デュロン-プティの法則による値 $3R$ (R は気体定数)からずれることを説明するために, アインシュタイン(1907)が提出した比熱式.
- N 個の同種の原子からなる結晶の格子振動を簡単に单一の振動数 ν をもつ $3N$ 個の調和振動子の集まりとみなし, その熱振動を量子統計力学によって取り扱えば, 定積モル比熱は

$$C_v = 3R f_E(\theta_E/T)$$

という形で与えられる. $f_E(x)$, θ_E は

$$f_E(x) = x^2 e^x (e^x - 1)^{-2}, \theta_E = h\nu/k$$

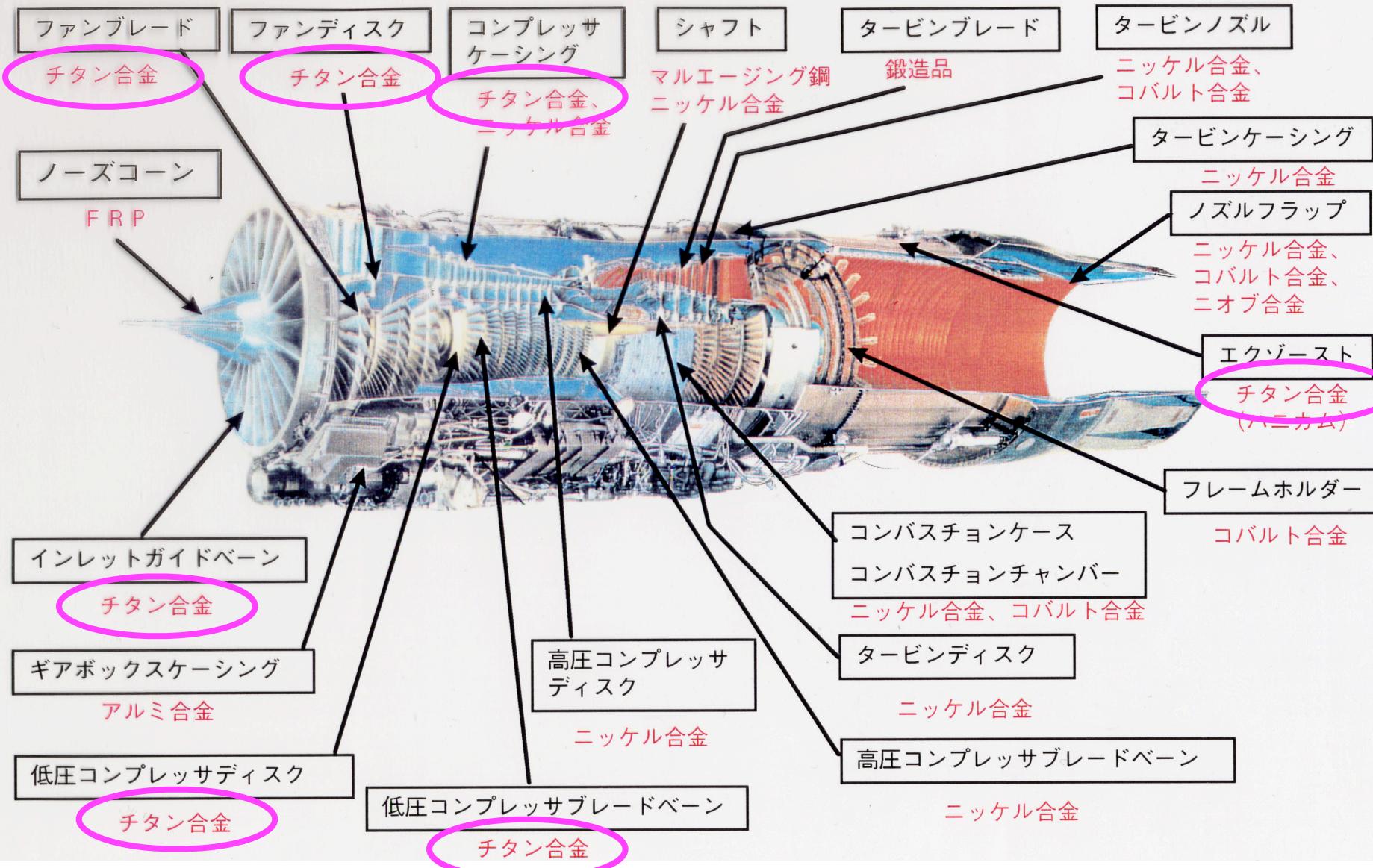
で与えられ, それぞれアインシュタイン関数, アインシュタインの特性温度とよぶ.

Ti(チタニウムってどんな金属)

- 航空機部品
- ロケット部品(H-IIA)
- 自転車,眼鏡のフレーム,
時計,ラップトップパソコン
- 生体材料(人工骨,人口歯)

ジェットエンジンと材料

村上晃一氏(58年卒)提供





H-IIロケット8号機エンジンLE-7の破損状況

- [http://www.nasda.go.jp/
Home/Press/Press-p/
199912/
h28_991207_f05_j.pg](http://www.nasda.go.jp/Home/Press/Press-p/199912/h28_991207_f05_j.pg)
- 打ち上げ費用190億円
- 開発費2000億円

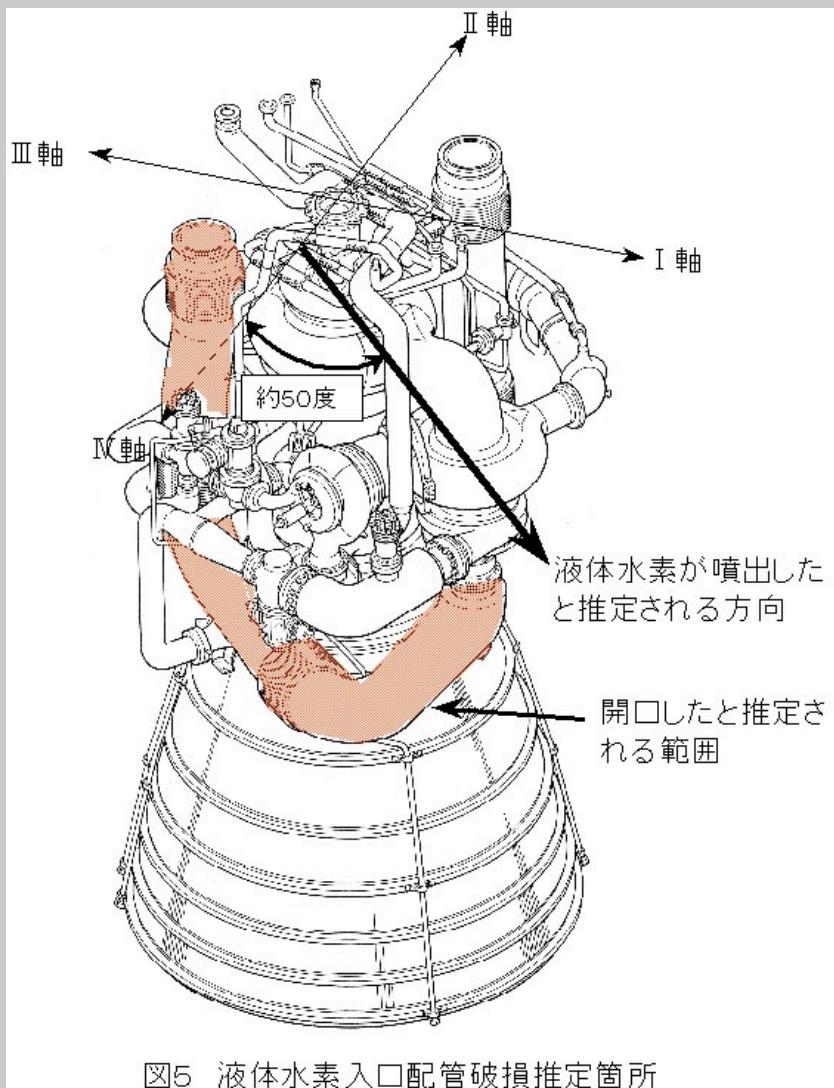
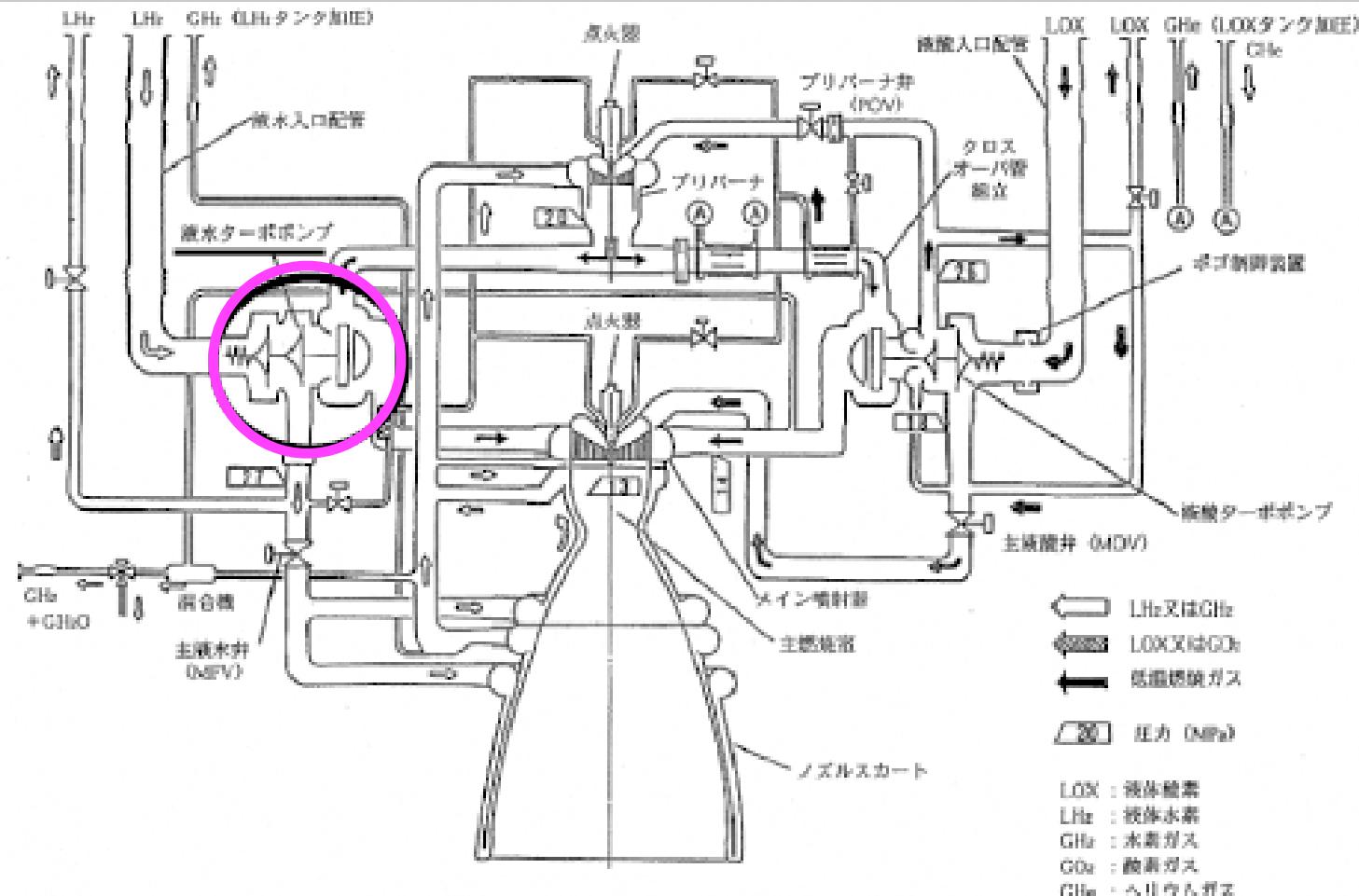


図5 液体水素入口配管破損推定箇所



H-IIロケットエンジンLE-7

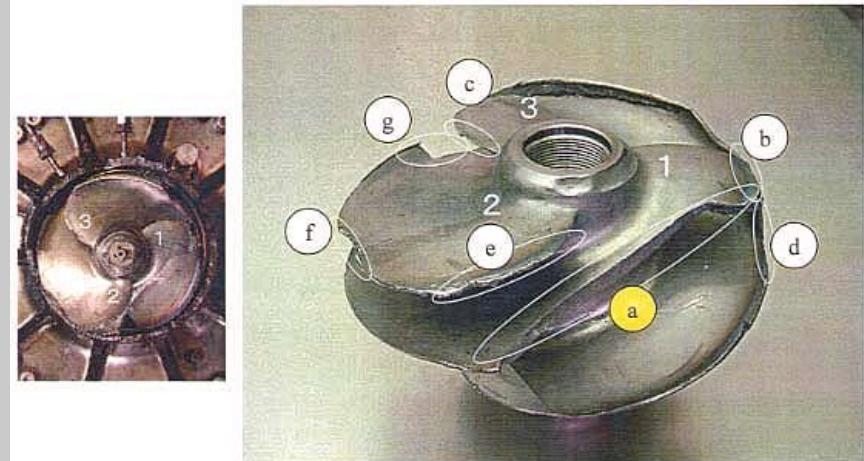
TPインデューサ翼の破損状況

インデューサ欠損部の1つの破面 (a2破面: [写真2.1参照](#))が、疲労破壊であると判断された。疲労破面に特有に見られるストライエーション等の破面観察結果から、金属材料技術研究所では変動応力範囲と破断繰り返し数を以下のように算定した。

変動応力範囲: 数百 MPa

破断繰り返し数: 105回程度

http://yyy.tksc.nasda.go.jp/Home/Press/Press-p/200003/h28_000317_f01_j.jpg



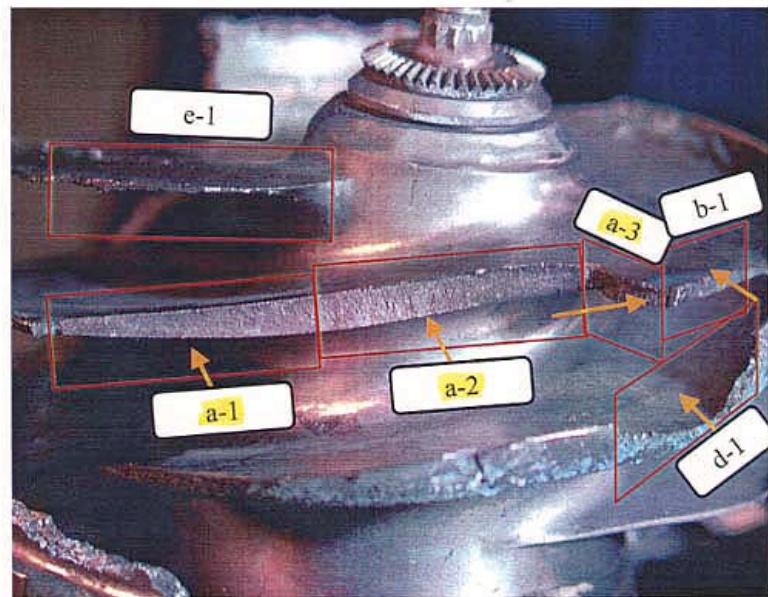


写真2.1 FTPインデューサ翼 破面



密度, 融点

- Mg (1.74) 649K
- Al (2.70) 660K
- Ti (4.5) 1670K
- Fe (7.86) 1536K
- Cu (8.93) 1083K
- Au (18.86) 1063K

材料設計の指針

- 実験データ
- 知識データ
- 周期律表
- 状態図

周期表

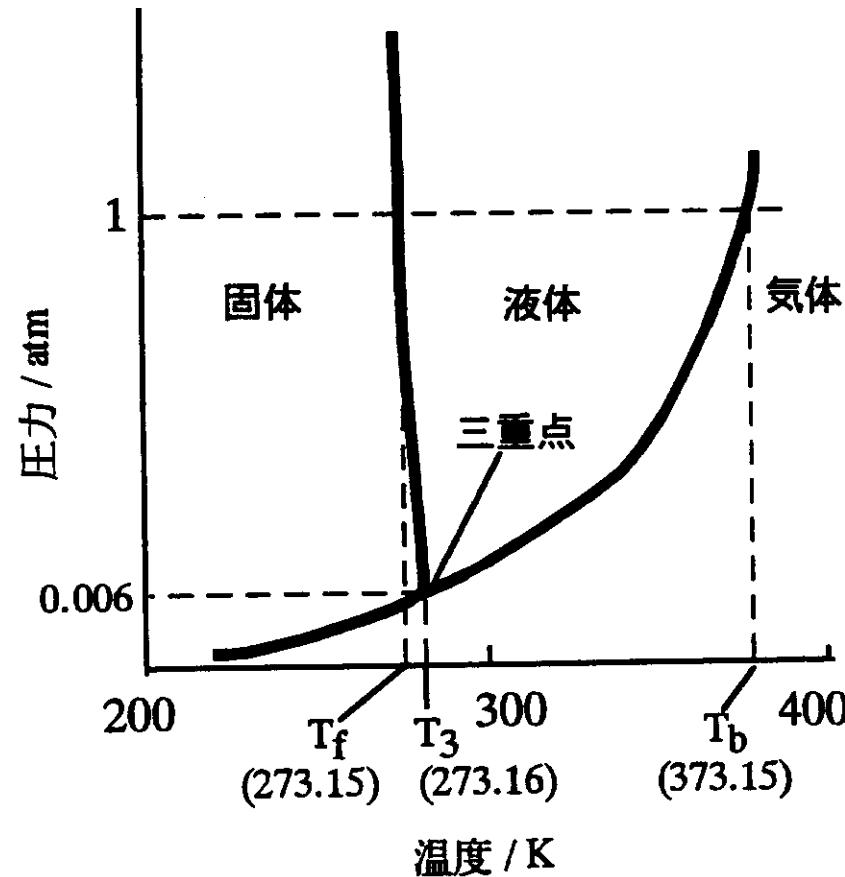
(基底状態の中性原子の外殻電子配置)

原子およびイオンの電子配置を示す記号についてはすべての初步的な原子物理学の教科書において述べられている。文字 s , p , d …は軌道角モーメント $0, 1, 2, \dots$ をもつている電子を示す。文字の左側の数字は軌道の主量子数を示す。右肩上の数字はその軌道の電子数を示す。

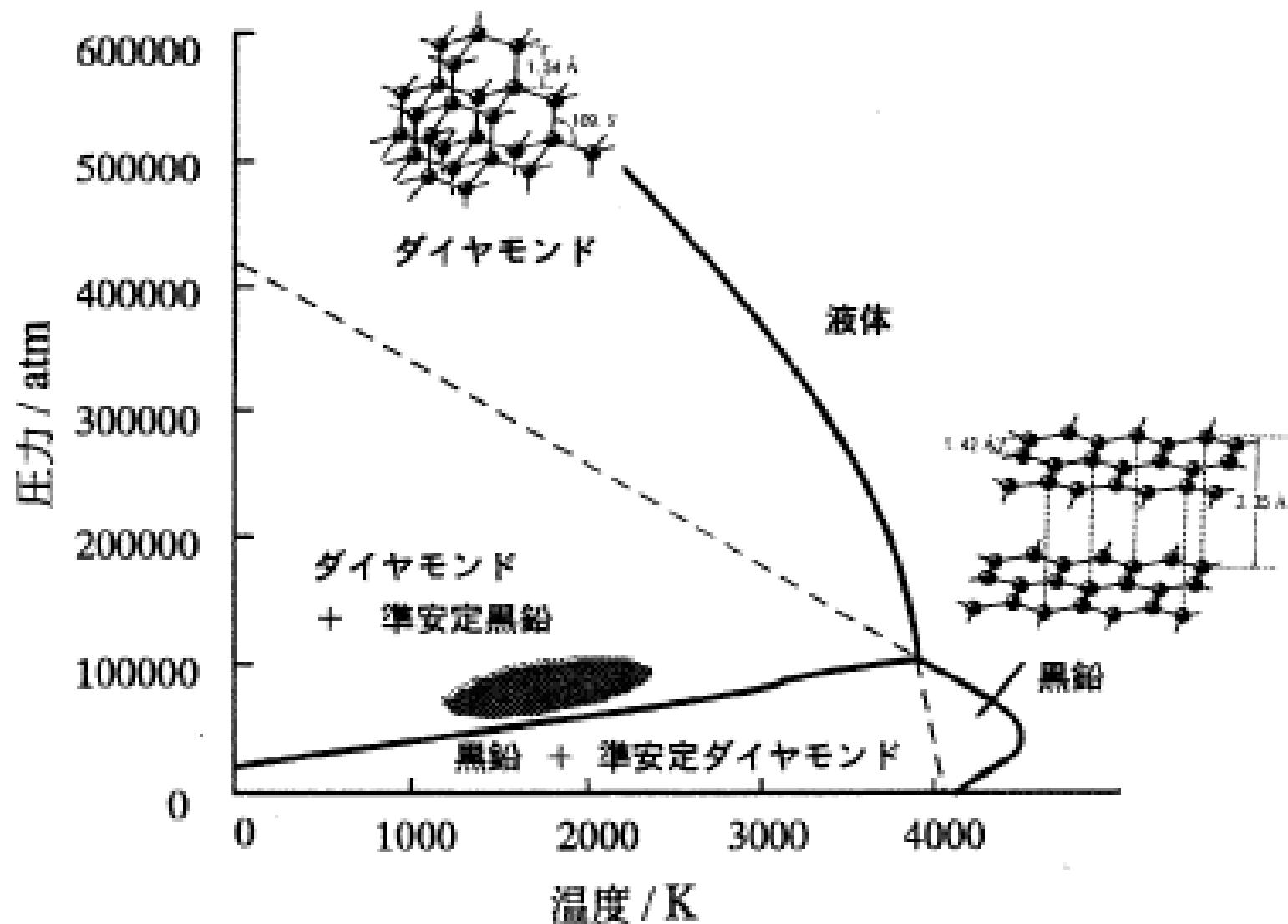
H¹	He²
1s	1s²
Li³	Be⁴
2s	2s²
Na¹¹	Mg¹²
3s	3s²
K¹⁹	Ca²⁰
4s	Sc²¹
4s²	Ti²²
4s²	V²³
Cr²⁴	Cr²⁴
Mn²⁵	Mn²⁵
Fe²⁶	Fe²⁶
Co²⁷	Co²⁷
Ni²⁸	Ni²⁸
Cu²⁹	Cu²⁹
Zn³⁰	Zn³⁰
4s²	Ga³¹
4s²	Ge³²
4s²	As³³
4s²	Se³⁴
4s²	Br³⁵
4s²	Kr³⁶
Rb³⁷	Sr³⁸
5s	Y³⁹
5s²	Zr⁴⁰
5s²	Nb⁴¹
5s²	Mo⁴²
5s²	Tc⁴³
5s²	Ru⁴⁴
5s²	Rh⁴⁵
5s²	Pd⁴⁶
5s²	Ag⁴⁷
5s²	Cd⁴⁸
5s²	In⁴⁹
5s²	Sn⁵⁰
5s²	Sb⁵¹
5s²	Te⁵²
5s²	I⁵³
5s²	Xe⁵⁴
Cs⁵⁵	Ba⁵⁶
6s	La⁵⁷
6s²	Hf⁷²
6s²	Ta⁷³
6s²	W⁷⁴
6s²	Re⁷⁵
6s²	Os⁷⁶
6s²	Ir⁷⁷
6s²	Pt⁷⁸
6s²	Au⁷⁹
6s²	Hg⁸⁰
6s²	Tl⁸¹
6s²	Pb⁸²
6s²	Bi⁸³
6s²	Po⁸⁴
6s²	At⁸⁵
6s²	Rn⁸⁶
Fr⁸⁷	Ra⁸⁸
7s	Ac⁸⁹
7s²	6d
7s²	7s²
6s²	Ce⁵⁸
6s²	Pr⁵⁹
6s²	Nd⁶⁰
6s²	Pm⁶¹
6s²	Sm⁶²
6s²	Eu⁶³
6s²	Gd⁶⁴
6s²	Tb⁶⁵
6s²	Dy⁶⁶
6s²	Ho⁶⁷
6s²	Er⁶⁸
6s²	Tm⁶⁹
6s²	Yb⁷⁰
6s²	Lu⁷¹
Th⁹⁰	Pa⁹¹
-	U⁹²
6d²	Np⁹³
7s²	Pu⁹⁴
6d	Am⁹⁵
6d	Cm⁹⁶
6d	Bk⁹⁷
6d	Cf⁹⁸
6d	Es⁹⁹
6d	Fm¹⁰⁰
6d	Md¹⁰¹
6d	No¹⁰²
6d	Lr¹⁰³



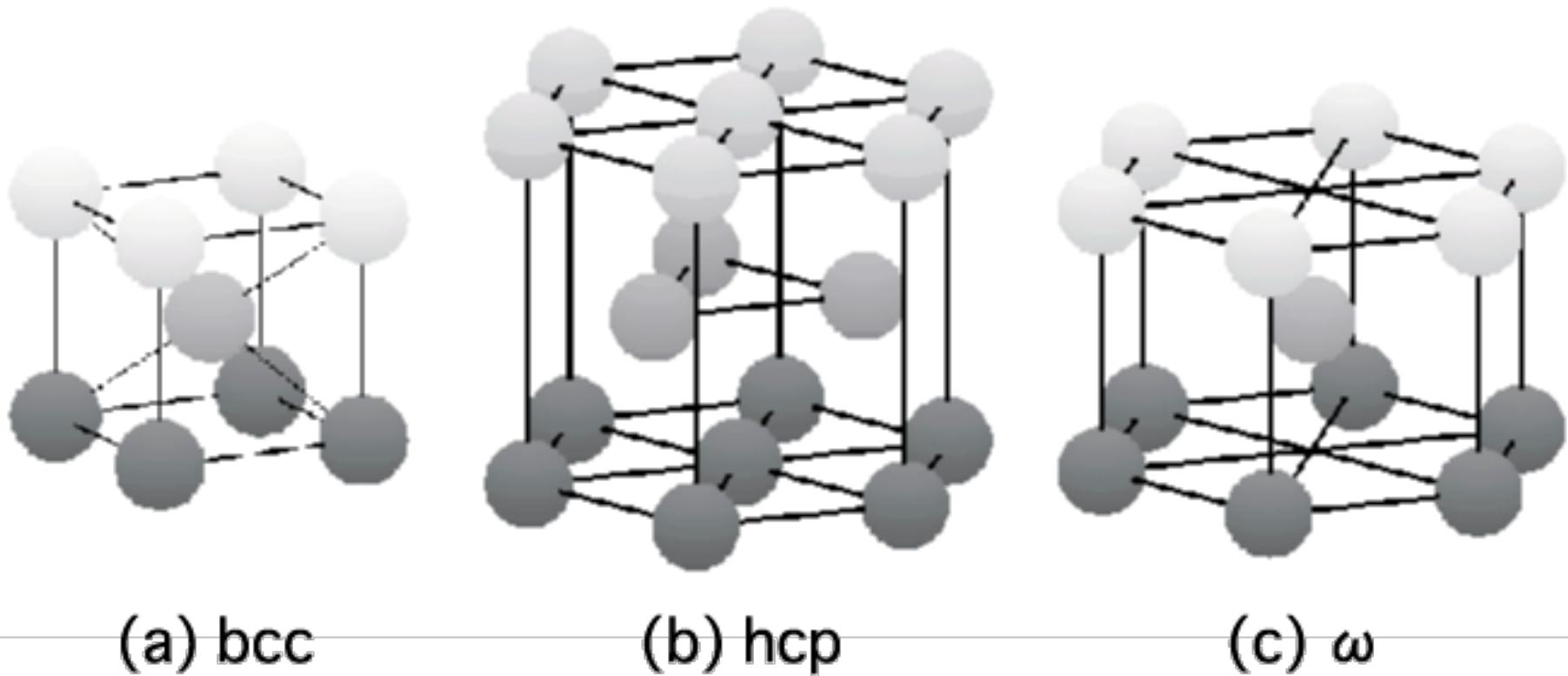
状態図(水)



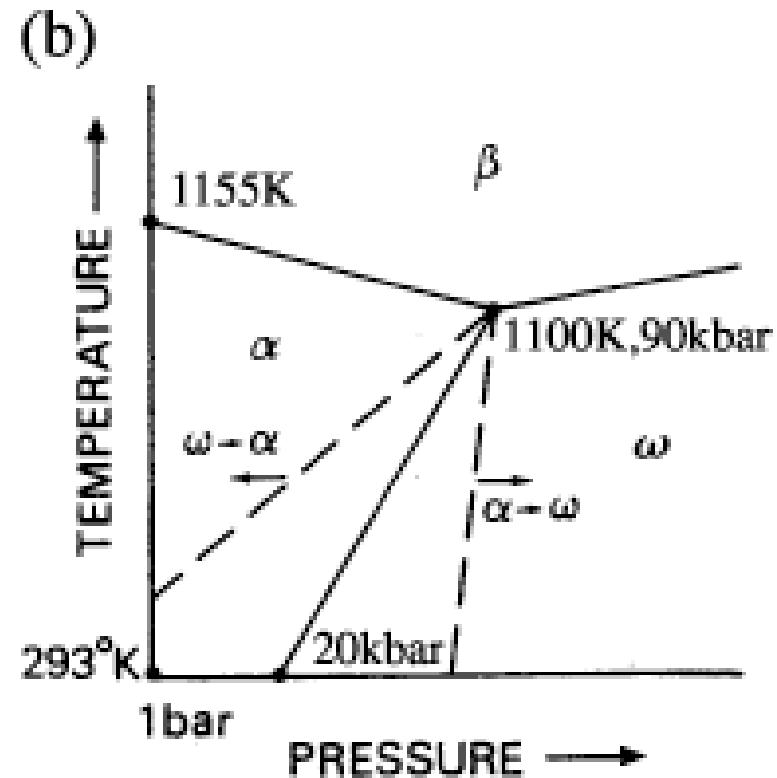
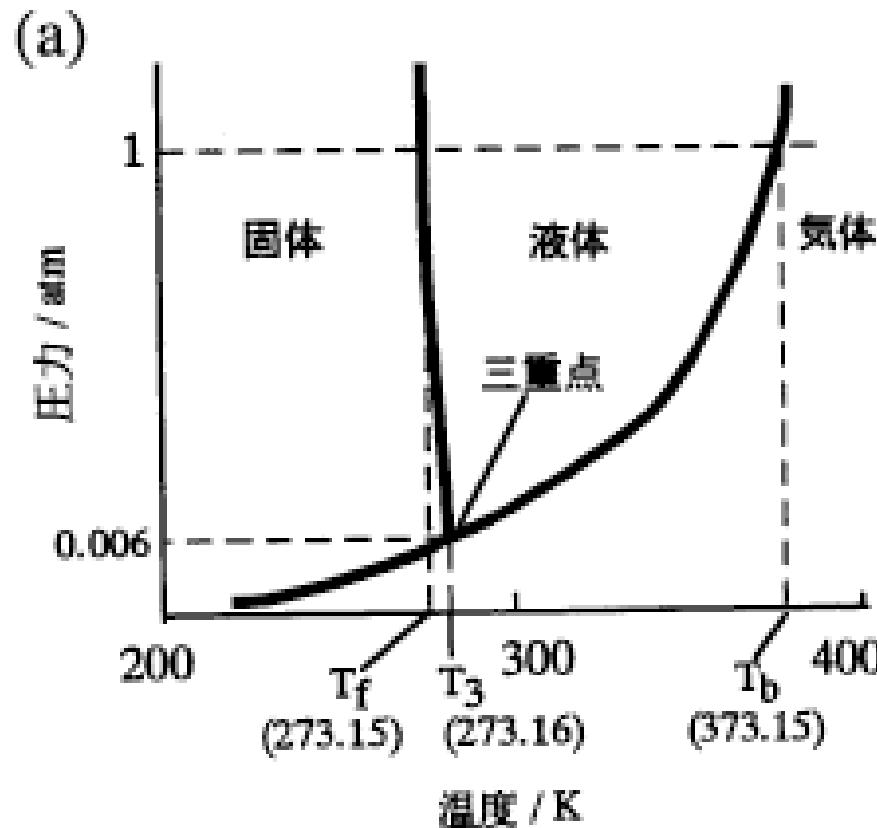
状態図(炭素) - 同素体 -



Tiに現れる(a) bcc, (b) hcp, (c) ω 格子

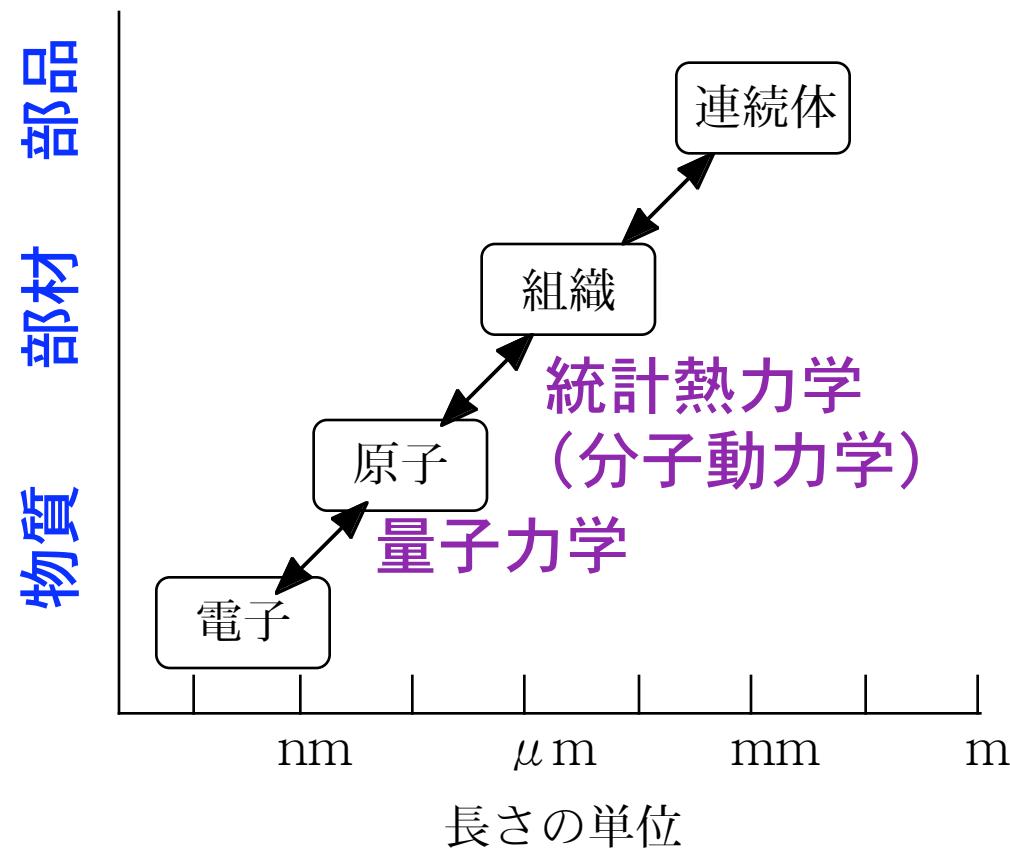


状態図 (a) 水, (b) Ti



計算材料学

○ 量子力学と 熱統計力学



量子力学

- シュレディンガーエルミット方程式の導出
- 化学結合の起源
- ばねモデル
- Tiの第一原理計算結果



前期量子論

- 黒体輻射, 光電効果, コンプトン散乱
- 波動一粒子の二重性 (duality)
(de Broglie, 1923)
 - 電子線回折 (1927
Davisson & Germer)
 - 物質波
 - Schrödinger方程式
(1926)

de Broglieの関係式

$$k = p/\hbar$$

k : 波数

p : 運動量

$$\hbar = h / 2\pi$$

h : Planck定数



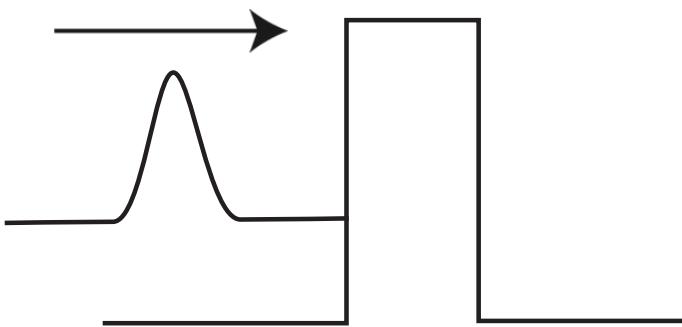
Schrödinger方程式

■導出(テキストp.32を参照して各自トライ)

$$H \psi = \varepsilon \psi$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

トンネル効果



簡単な例(一次元調和振動子)

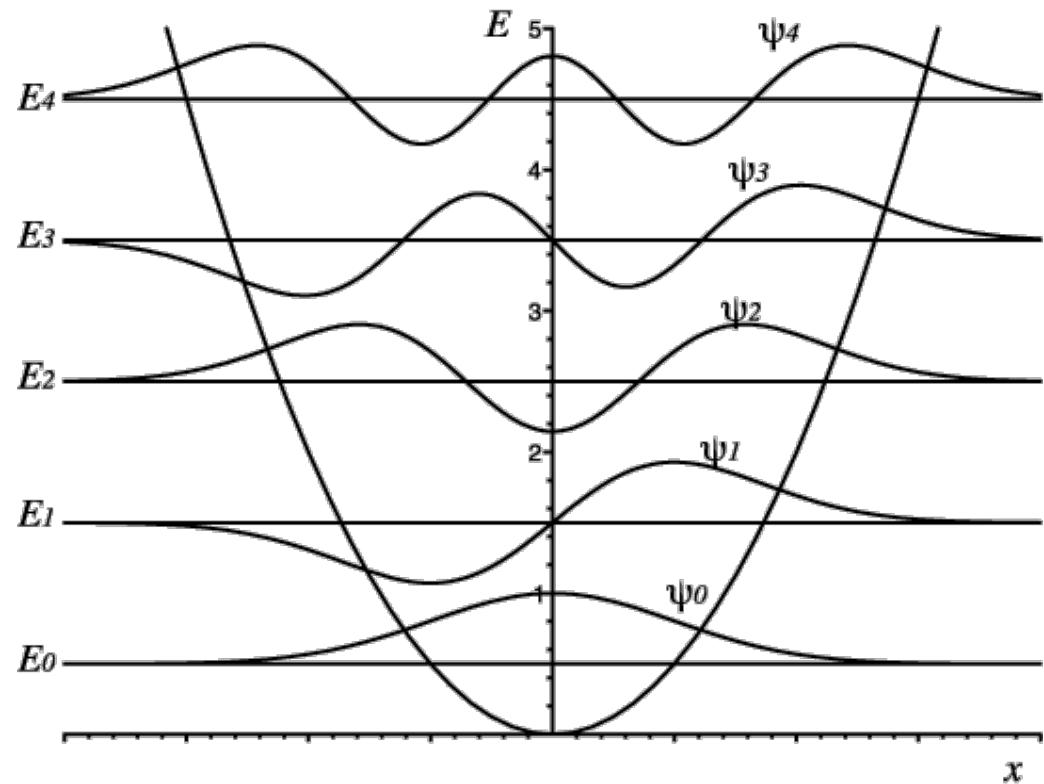
■ ポテンシャル

$$V = \frac{K}{2} x^2$$

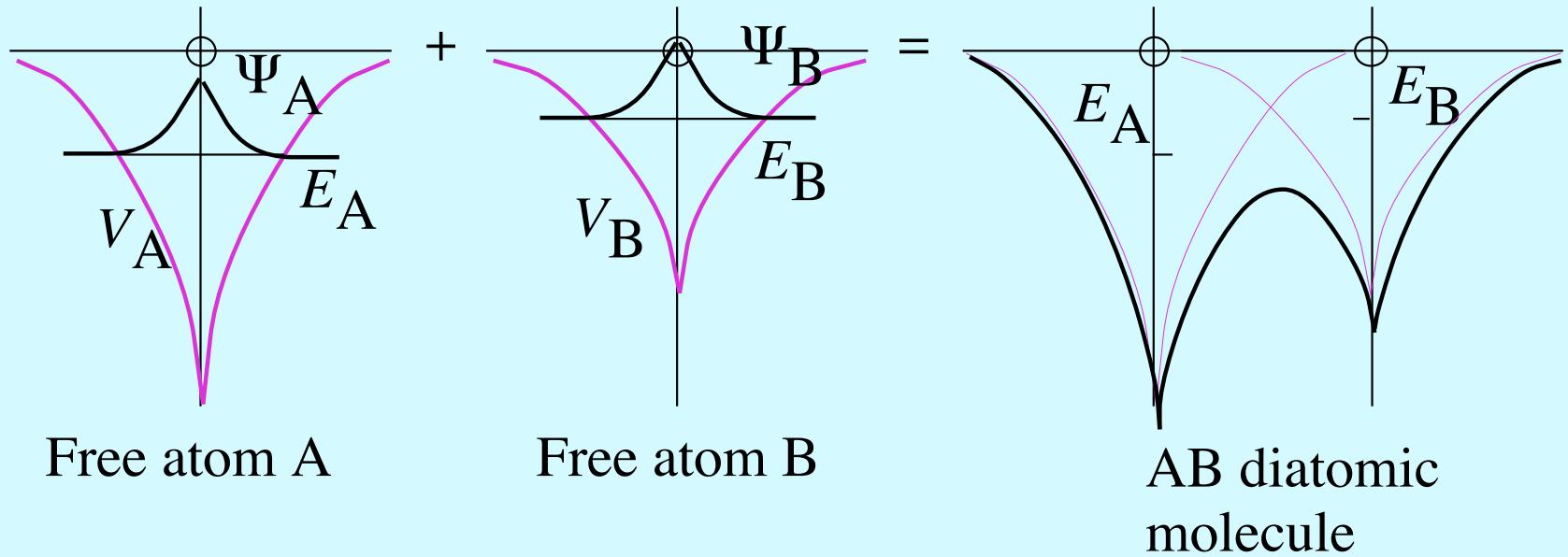
■ エネルギー準位

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$



化学結合の起源(ポテンシャルと準位)



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AB}$$

$$H \Psi_{AB} = \epsilon \Psi_{AB}$$

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

- Linear Combination of Atomic Orbitals
原子軌道の線形結合

固有値, 永年方程式の解

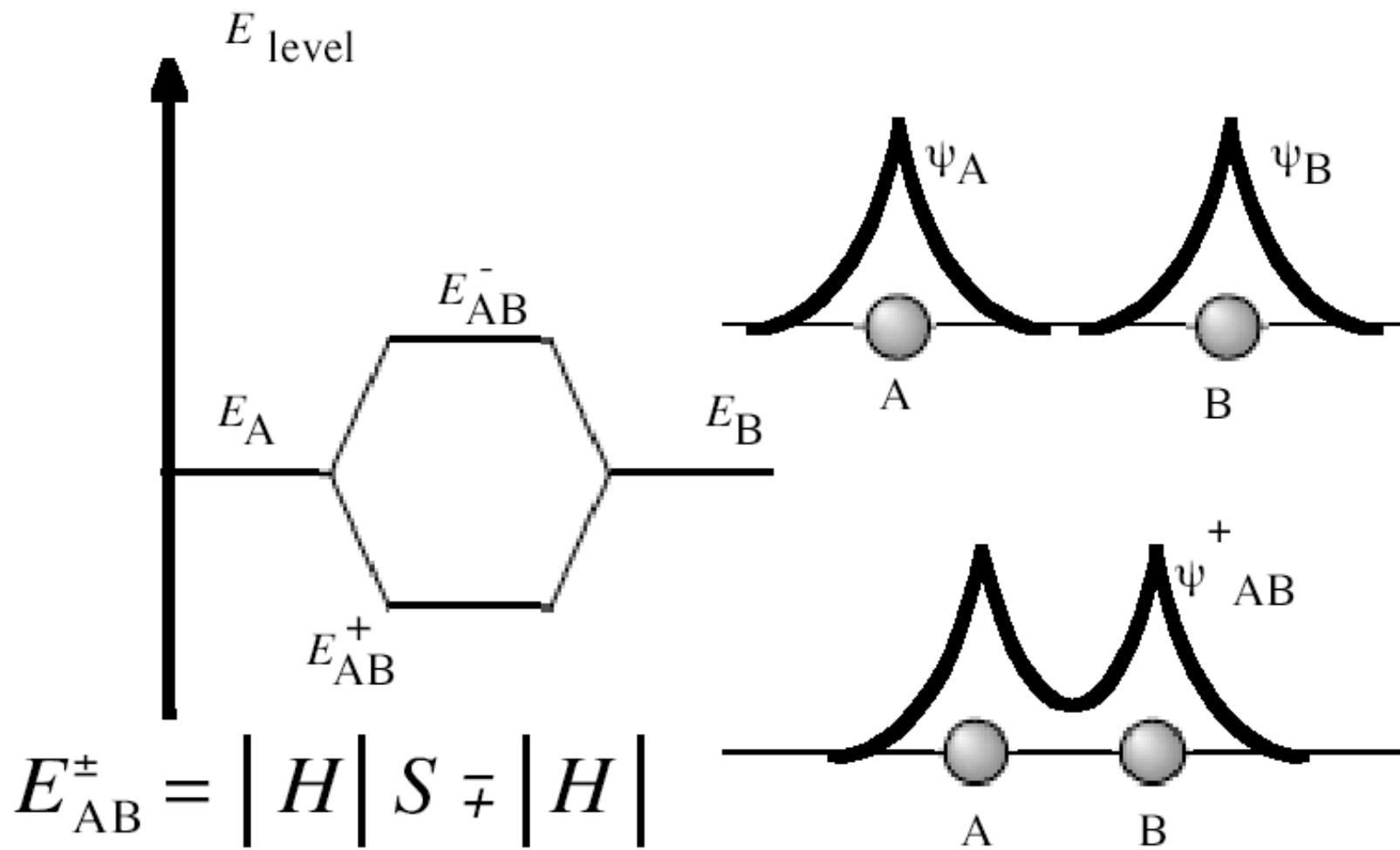
$$(H - E)(c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

$$H_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha H \varphi_\beta d\mathbf{r}$$

$$S_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha \varphi_\beta d\mathbf{r}$$

結合, 反結合準位(スペクトル)



化学結合の起源

■ 原子軌道の重なり(相互作用)

- 共有結合
- イオン結合
- 金属結合

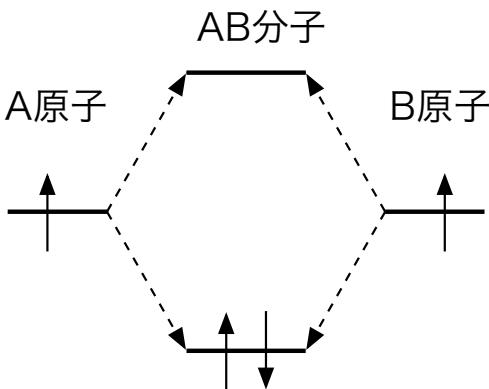
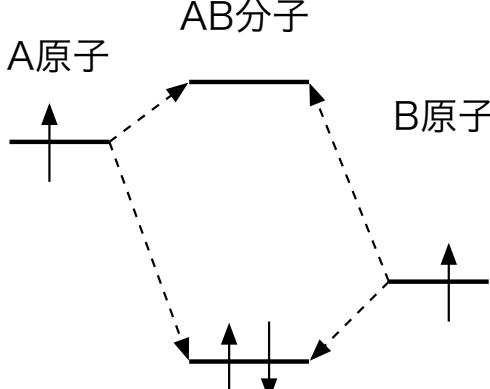
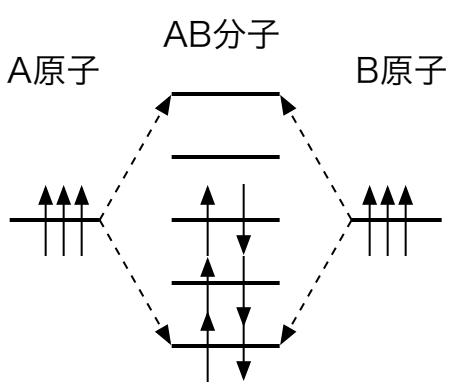
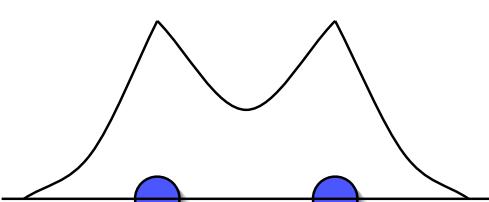
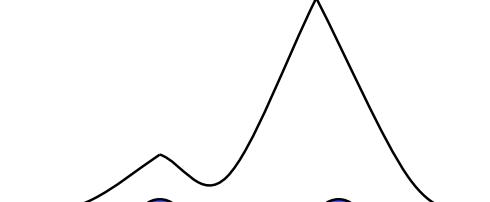
- 不飽和な共有結合

■ その他の相互作用

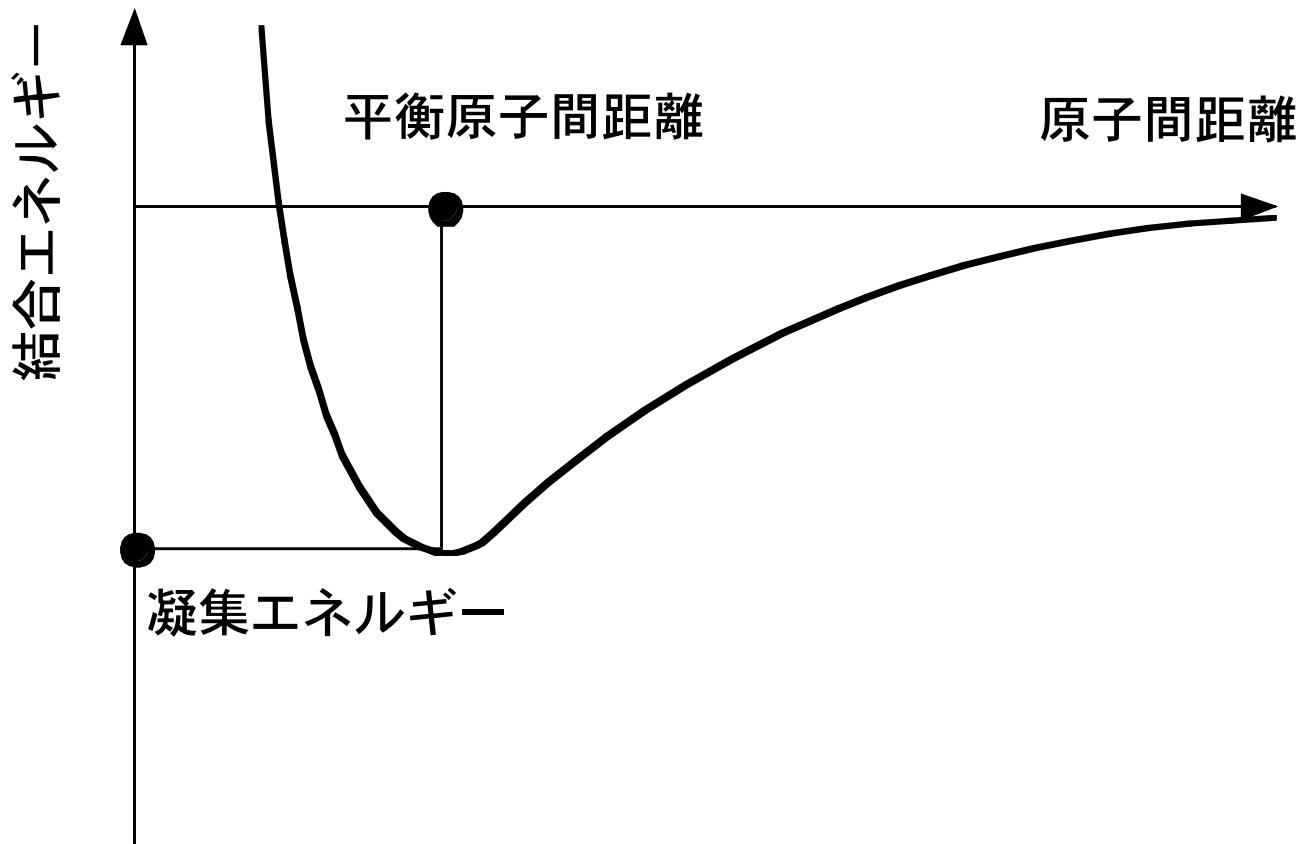
- ファン・デル・ワールス力, 水素結合(揺らぎ)
- 強い, 電磁弱, 重力相互作用(素粒子論)



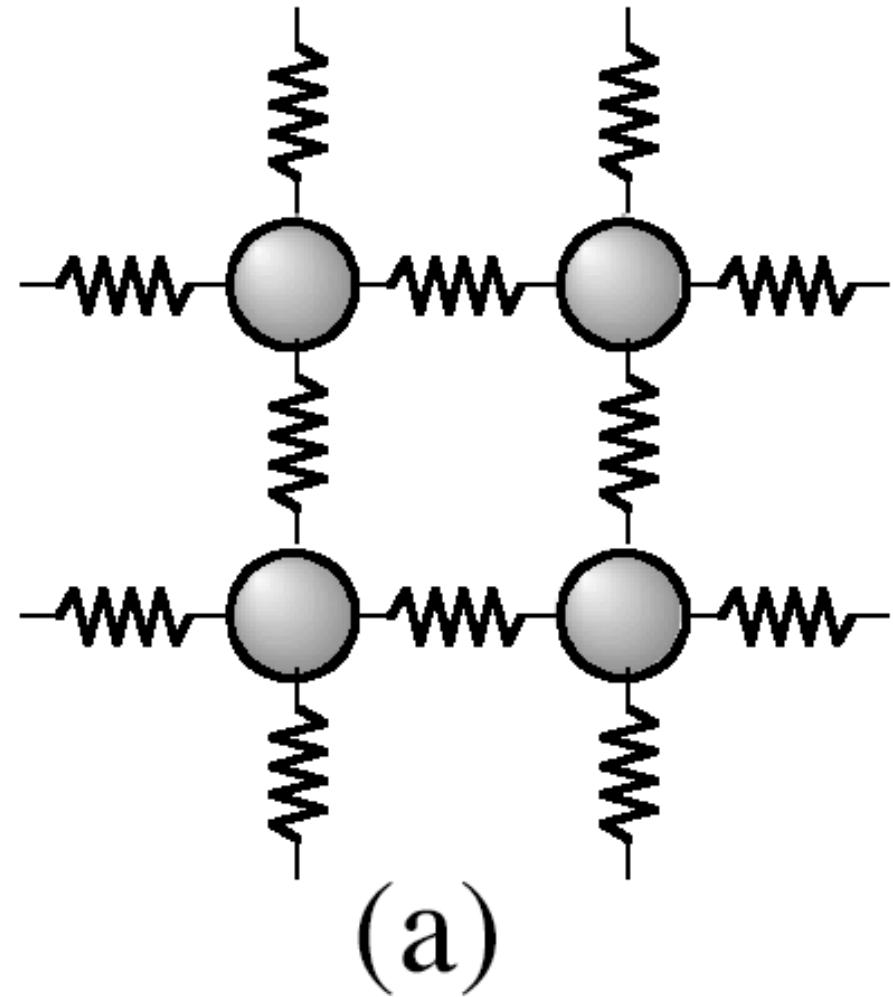
化学結合

	共有結合	イオン結合	金属結合
エネルギー準位			
電子の分布			
二原子の間に局在		片方の原子に局在	非局在(拡張)

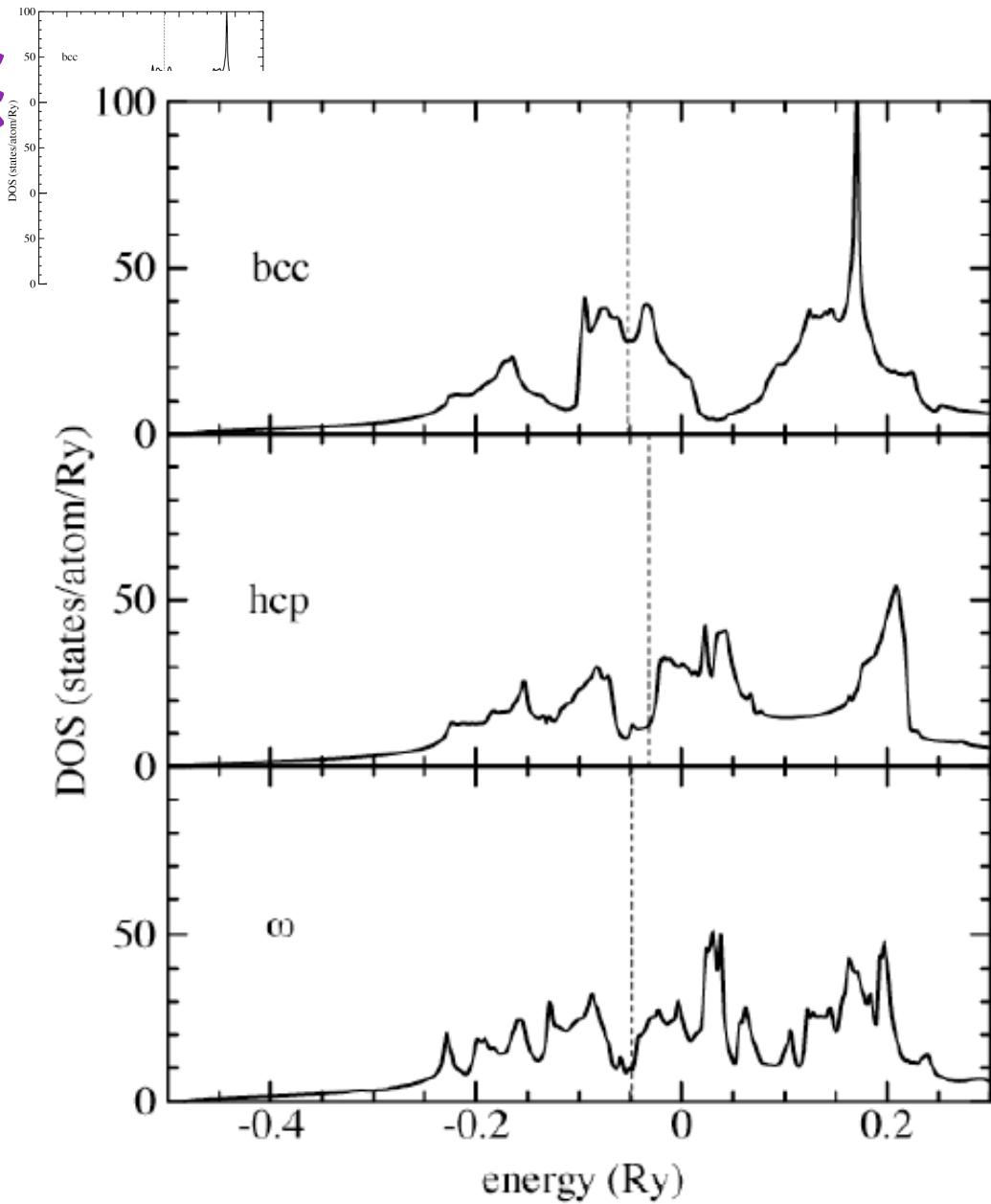
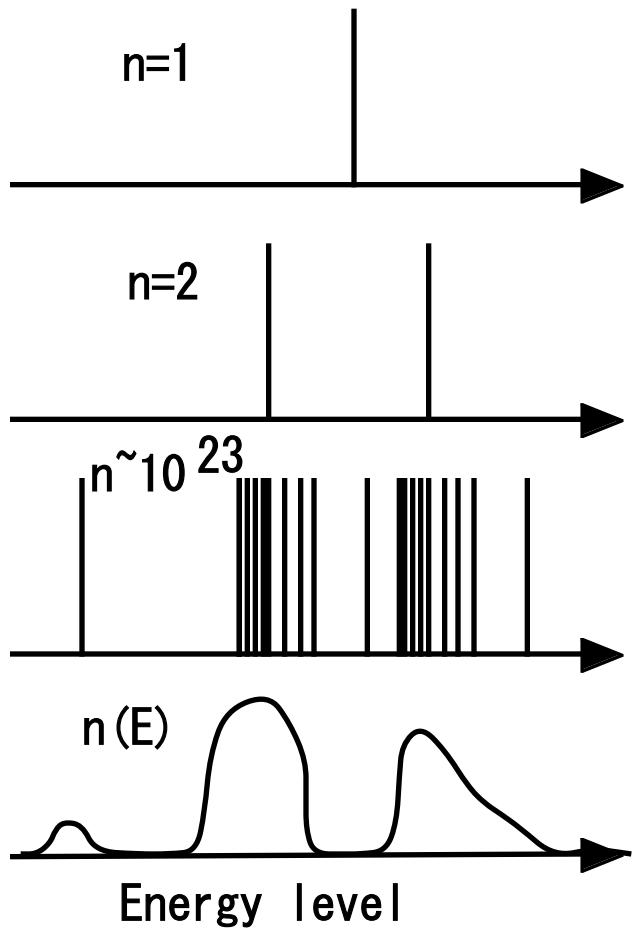
結合準位の距離依存性



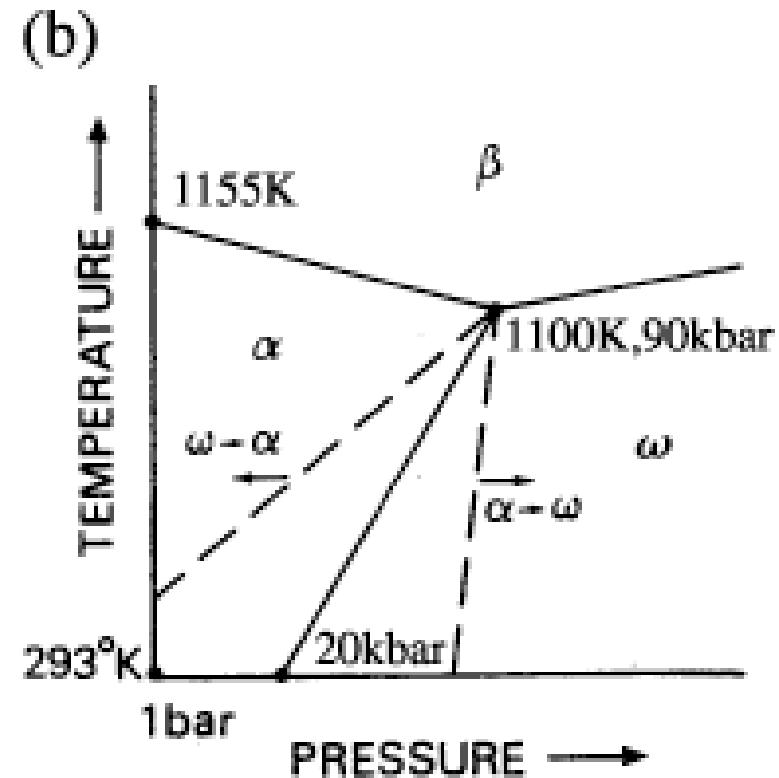
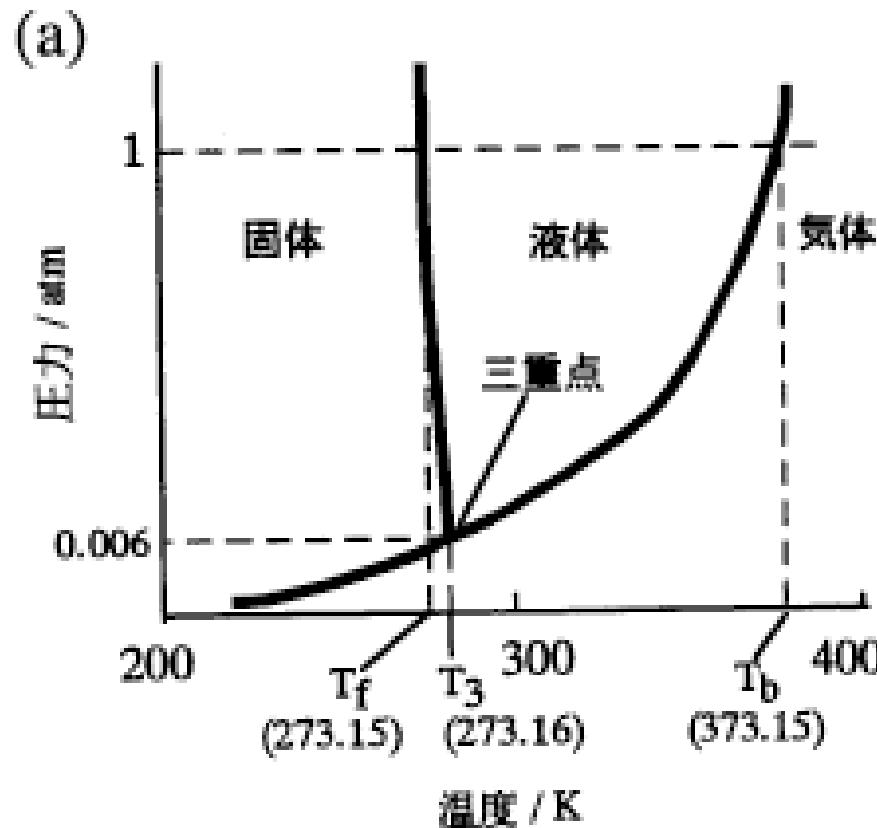
ばねモデル



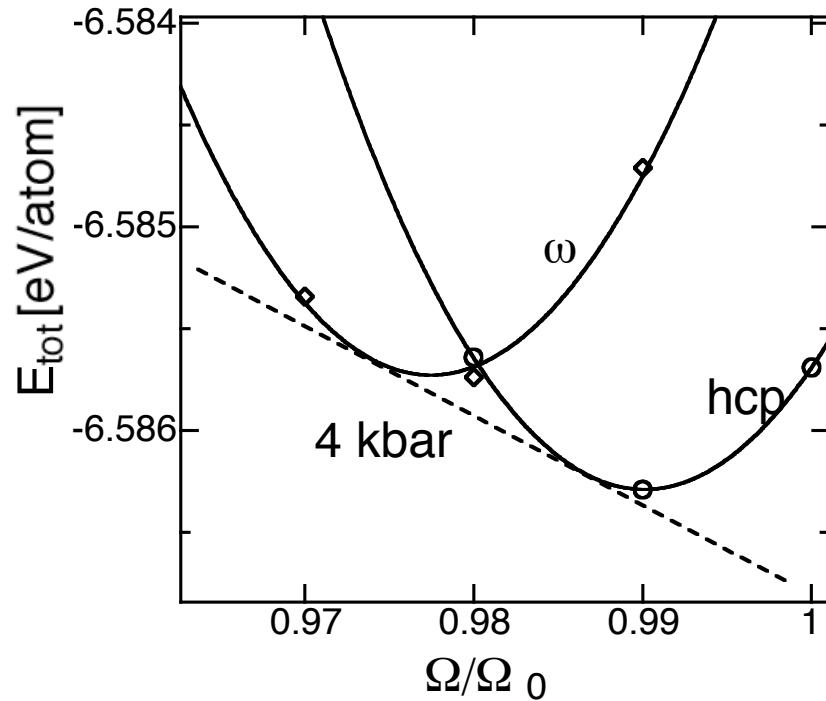
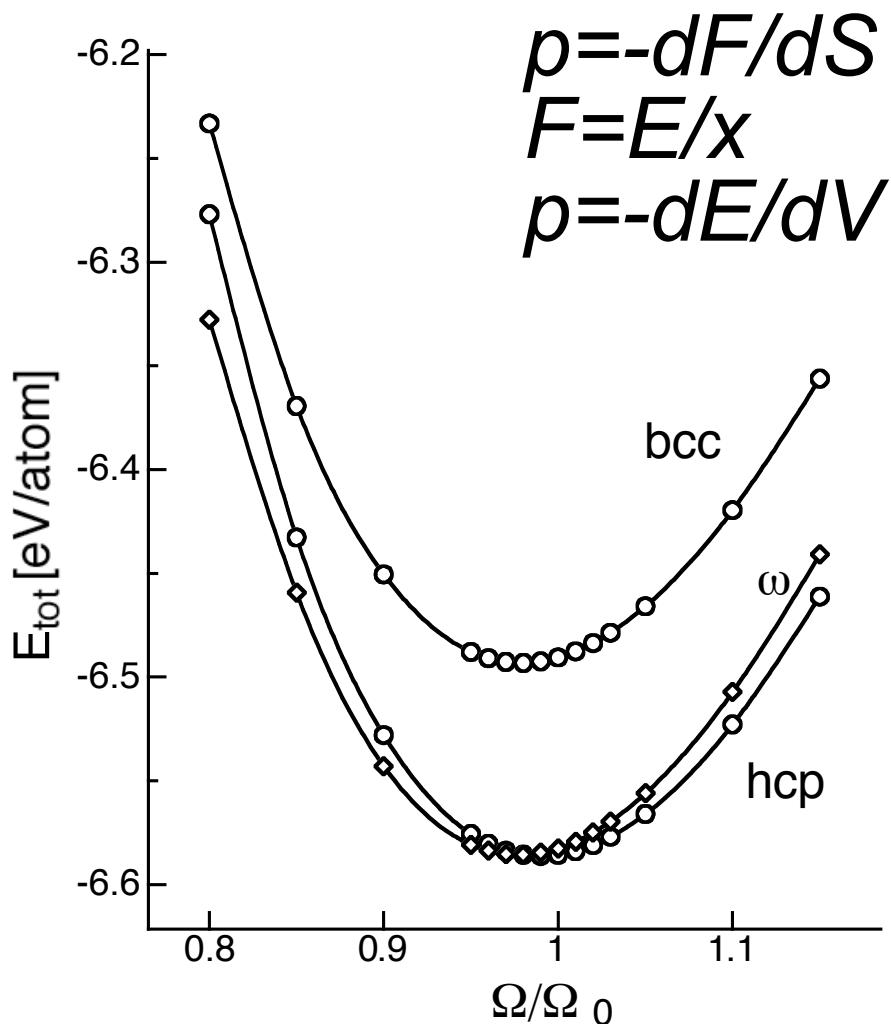
Tiの電子状態



状態図 (a) 水, (b) Ti



Tiの結合エネルギーの体積依存



熱統計力学

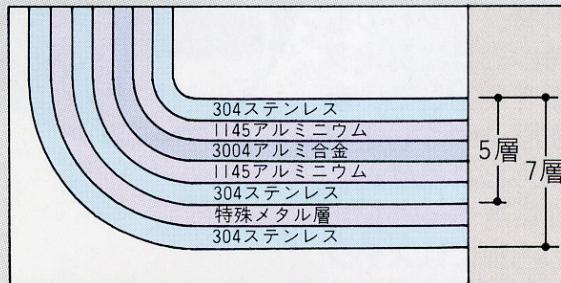
- 热伝導, 热容量
- 分子動力学
- アインシュタインモデル
- 比熱

熱伝導、熱容量

- 石、金属、木の温感の違いは？？
- ビタクラフト

ビタクラフトセブンシリーズ

“多層構造ナベのパイオニア”ビタクラフト社の自信作、画期的な7層構造です。電磁調理器にも使って、さらに便利になりました。(マグネットスイッチ機構の電磁調理器には使用できません。)



外側の特殊メタルが電磁調理器に反応し、熱を効率よく内側の5層構造へ伝えます。



●片手ナベ2.9L No.7435

(内径21.0cm／深さ8.0cm／本体の厚さ2.5mm)
煮物、焼き物、揚げ物からジャム、ケーキづくりまで守備範囲の広いタイプです。ごはんなら3～4カップ分です。



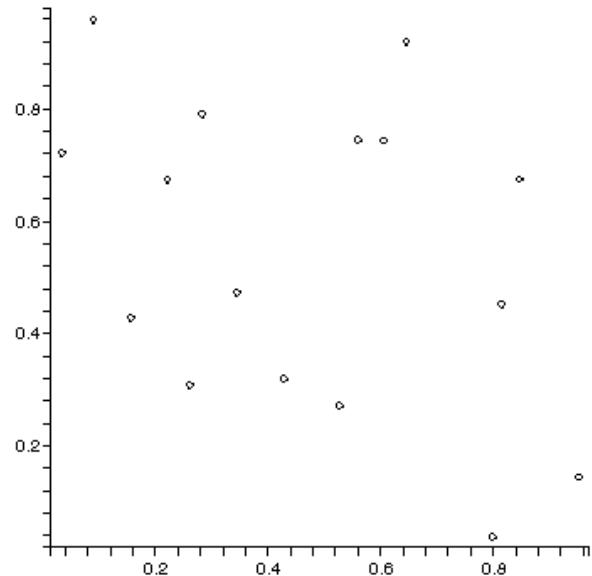
KWANSEI GAKUIN

モンテカルロ(MC)シミュレーション

- 初期状態から少しのエネルギー差を仮定して、出現する可能性の高い状態を次々と生成させていく
- 位相空間
- 応用（焼きなまし法）
 - 巡回セールスマン 問題
 - CPU配置、配線

simulated annealing(1)

- 巡回セールスマン問題は最適化問題の代表例.
- 巡回セールスマン問題とは,ある街から出発していくつかの街を次々とめぐって元の街に戻ってくる最短の経路を求める問題.
- simulated annealing法(焼きなまし法)は金属の熱処理からの類推で付けられた呼び名.

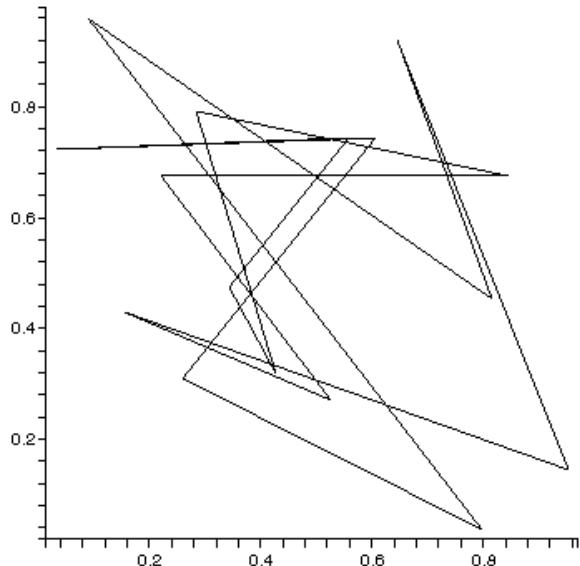


simulated annealing(2)

■ アルゴリズム

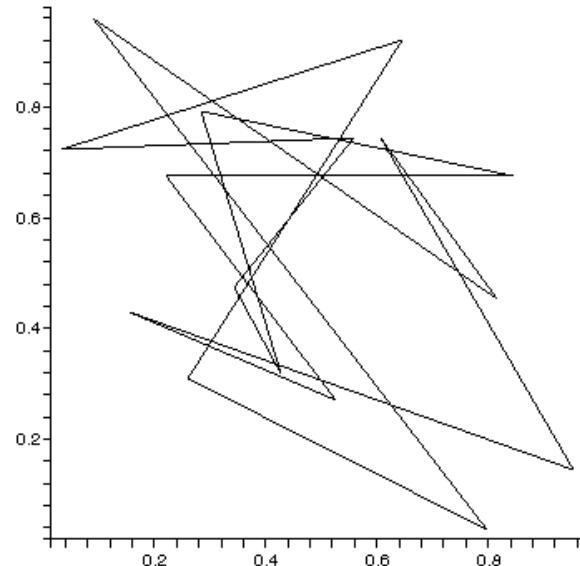
1. 配置 a を仮定し $E(a)$ を求める.
2. a からすこし違った配置 $a + \delta a$ を作る.
3. $\Delta E = E(a + \delta a) - E(a)$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.
6. 手順2以下を適当な回数繰り返す.

$$\mathbf{a} = [1, 2, 3, 4, \textcolor{blue}{5}, 6, 7, 8, 9, \textcolor{blue}{10}, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 1]$$



$$E(\mathbf{a}) = 9.6013$$

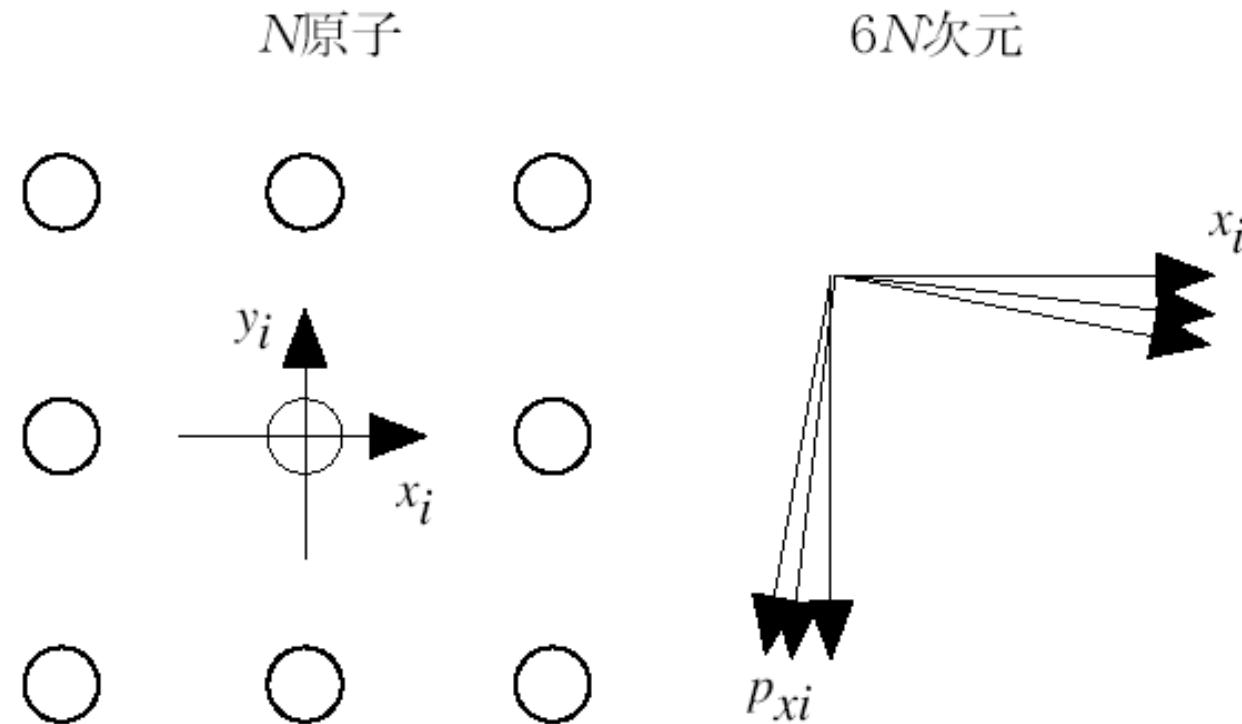
$$\mathbf{a} + \delta\mathbf{a} = [1, 2, 3, 4, \textcolor{magenta}{10}, 6, 7, 8, 9, \textcolor{magenta}{5}, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 1]$$



$$E(\mathbf{a}) = 9.5595$$

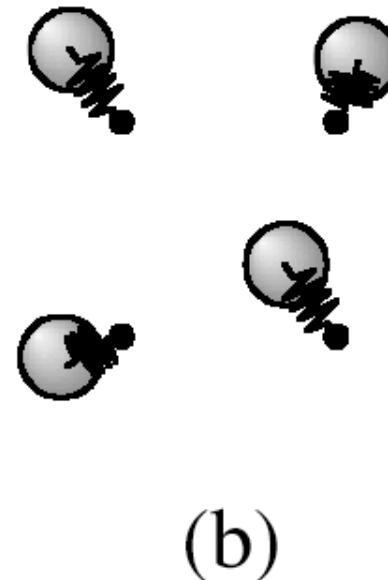
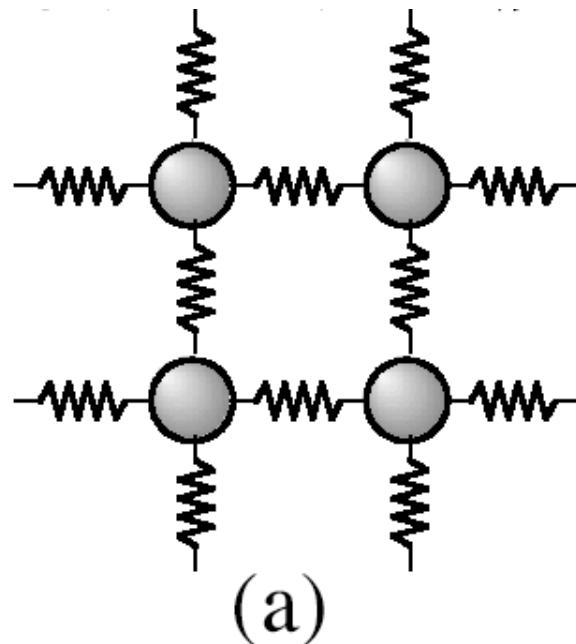
1. 配置 \mathbf{a} を仮定し $E(\mathbf{a})$ を求める.
2. \mathbf{a} からすこし違った配置 $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ を作る.
3. $\Delta E = E(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) - E(\mathbf{a})$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ でも新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.

位相空間



AINSHUTAIN MODEL

■ ポテンシャルの焼き直し



簡単な例(一次元調和振動子)

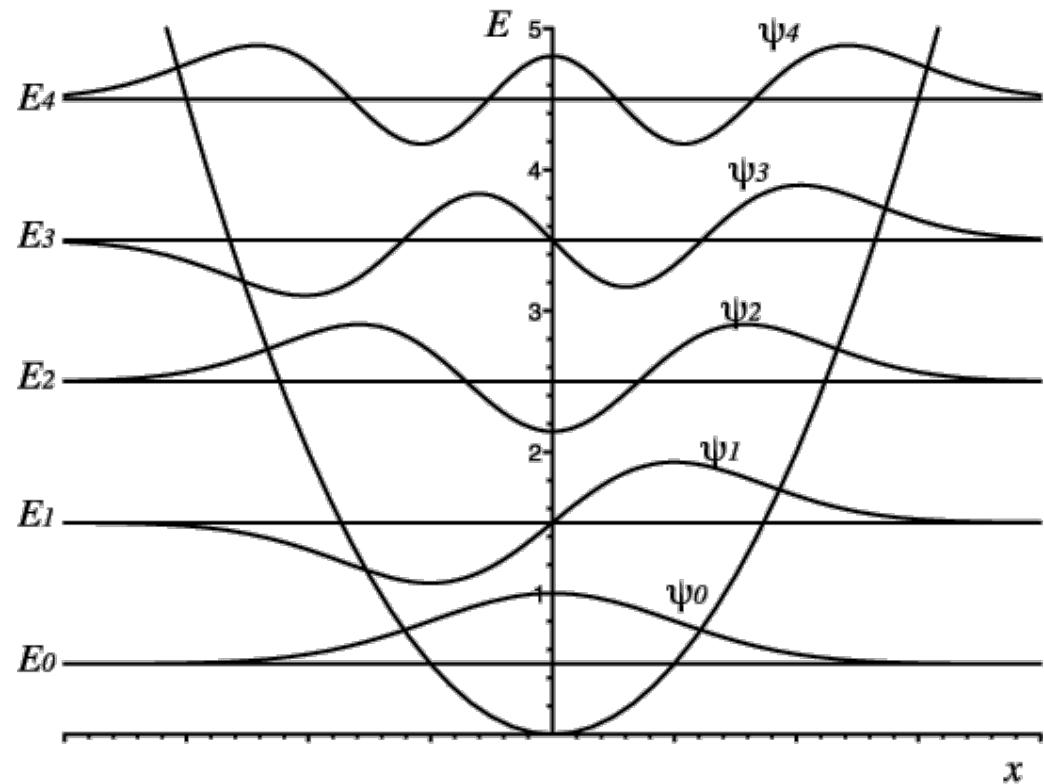
■ ポテンシャル

$$V = \frac{K}{2} x^2$$

■ エネルギー準位

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$



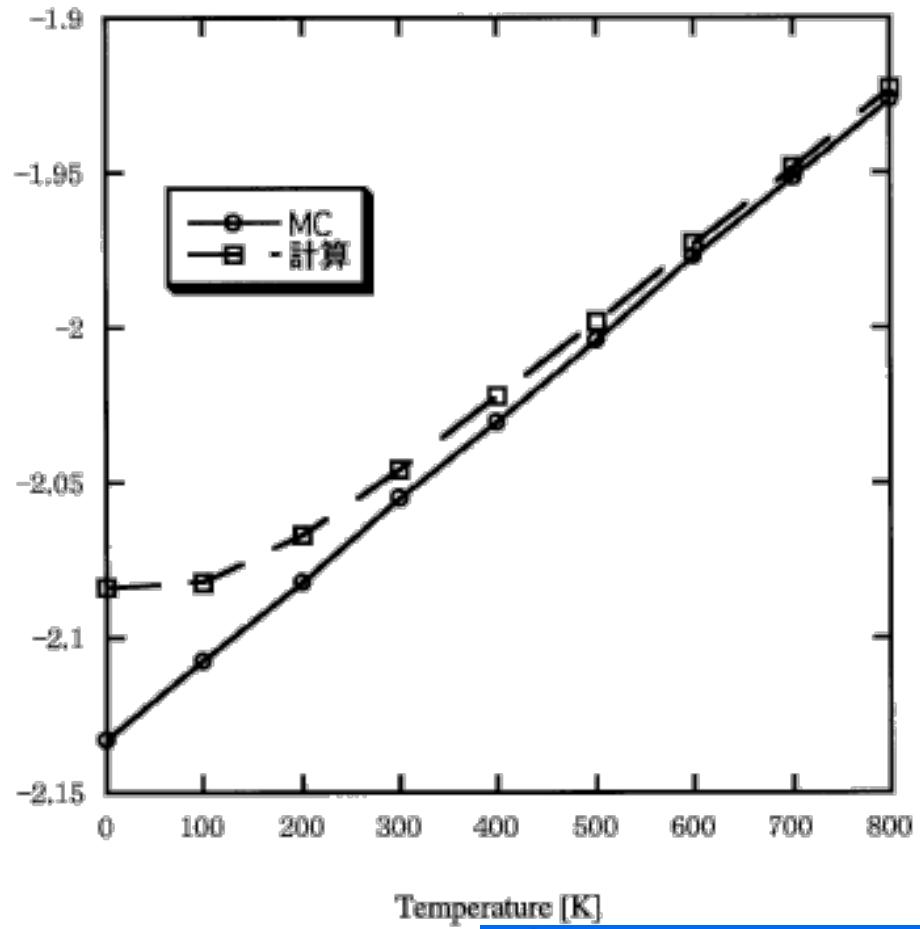
Energy計算

$$E = 3N\langle n \rangle \hbar\omega$$

$$= \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Energy [eV/atom]



Einsteinモデルの計算結果

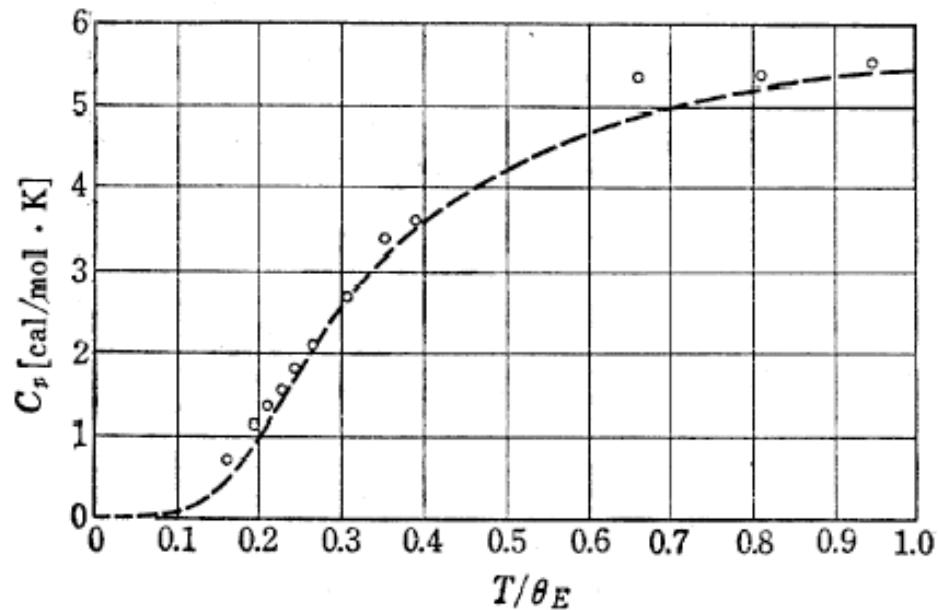
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

Diamond($\theta_E=1320K$)



$C_V = 3Nk_B$
Dulong-Petitの法則

AINSHU TAINの比熱式

理化学辞典(第5版, 岩波書店)

- 固体の定積モル比熱が低温で0に近づき, デュロン-プティの法則による値 $3R$ (R は気体定数)からずれることを説明するために, アインシュタイン(1907)が提出した比熱式.
- N 個の同種の原子からなる結晶の格子振動を簡単に单一の振動数 ν をもつ $3N$ 個の調和振動子の集まりとみなし, その熱振動を量子統計力学によって取り扱えば, 定積モル比熱は

$$C_v = 3R f_E(\theta_E/T)$$

という形で与えられる. $f_E(x)$, θ_E は

$$f_E(x) = x^2 e^x (e^x - 1)^{-2}, \theta_E = h\nu/k$$

で与えられ, それぞれアインシュタイン関数, アインシュタインの特性温度とよぶ.

残された課題

- bcc-Tiの安定性
- 相変態
- 組織形成
- 機械的性質

ニューマテで目指すもの

- 難しい数学・計算や、単なる知識はコンピュータが請け負ってくれる。
 - WEB, 電子辞書, Maple
- 見えないものを見る
 - 電子, 熱
 - エレクトロン, フォノン
 - 量子力学, 熱統計力学
- 物性物理, 固体物理