

計算材料科学

—量子力学と熱統計力学の基礎—

- 工学研究科・材料工学専攻
- 助教授 西谷滋人
- <http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/users/bob/Introductions/index.html>

Outline

- Tiの用途
- 材料設計の指針(状態図)
- 計算材料学
 - 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。
- 見えないものを視る

クイズ(電子とフォノン)

- 圧力の定義？
- 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>

アインシュタインの比熱式

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単一の振動数 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

$$C_v = 3Rf_E(\theta_E/T)$$

という形で与えられる. $f_E(x)$, θ_E は

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

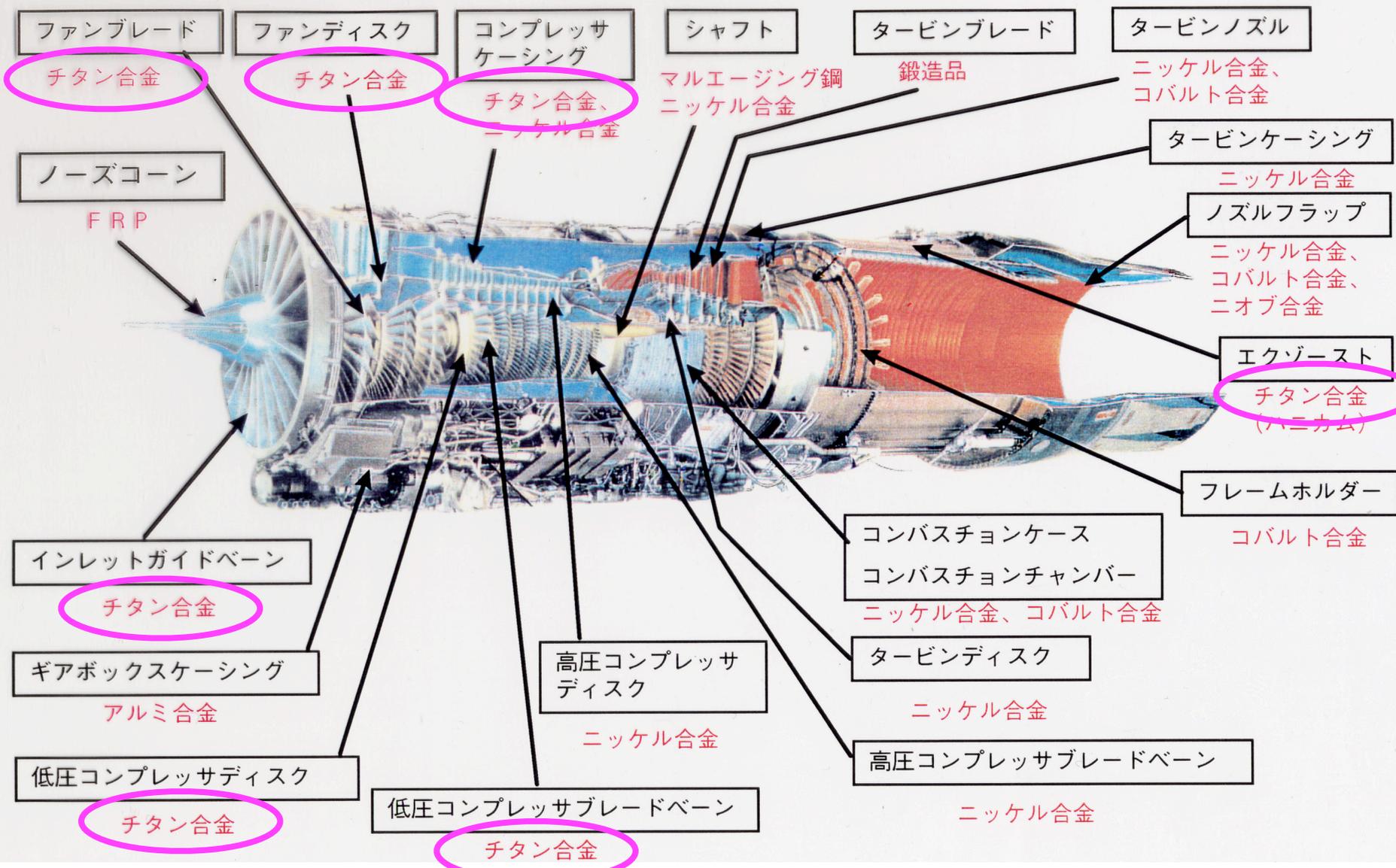
で与えられ, それぞれアインシュタイン関数, アインシュタインの特性温度とよぶ.

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.jp
- 打ち上げ費用190億円
- 開発費2000億円

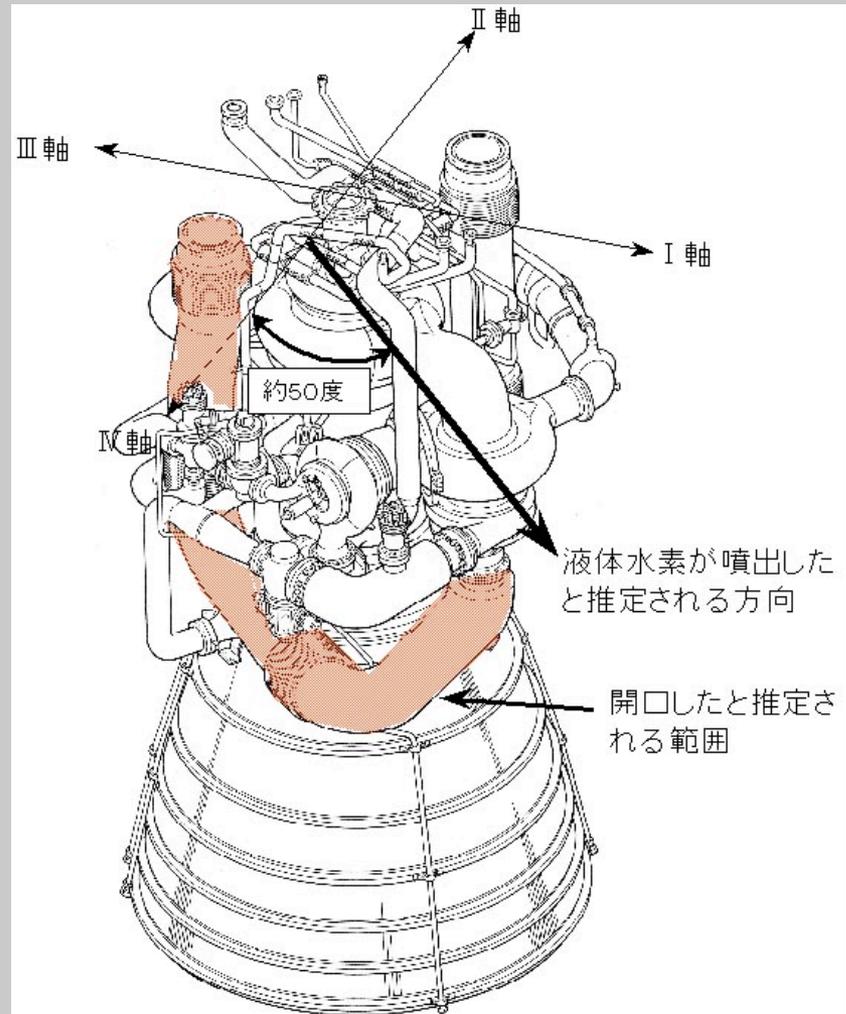


図5 液体水素入口配管破損推定箇所

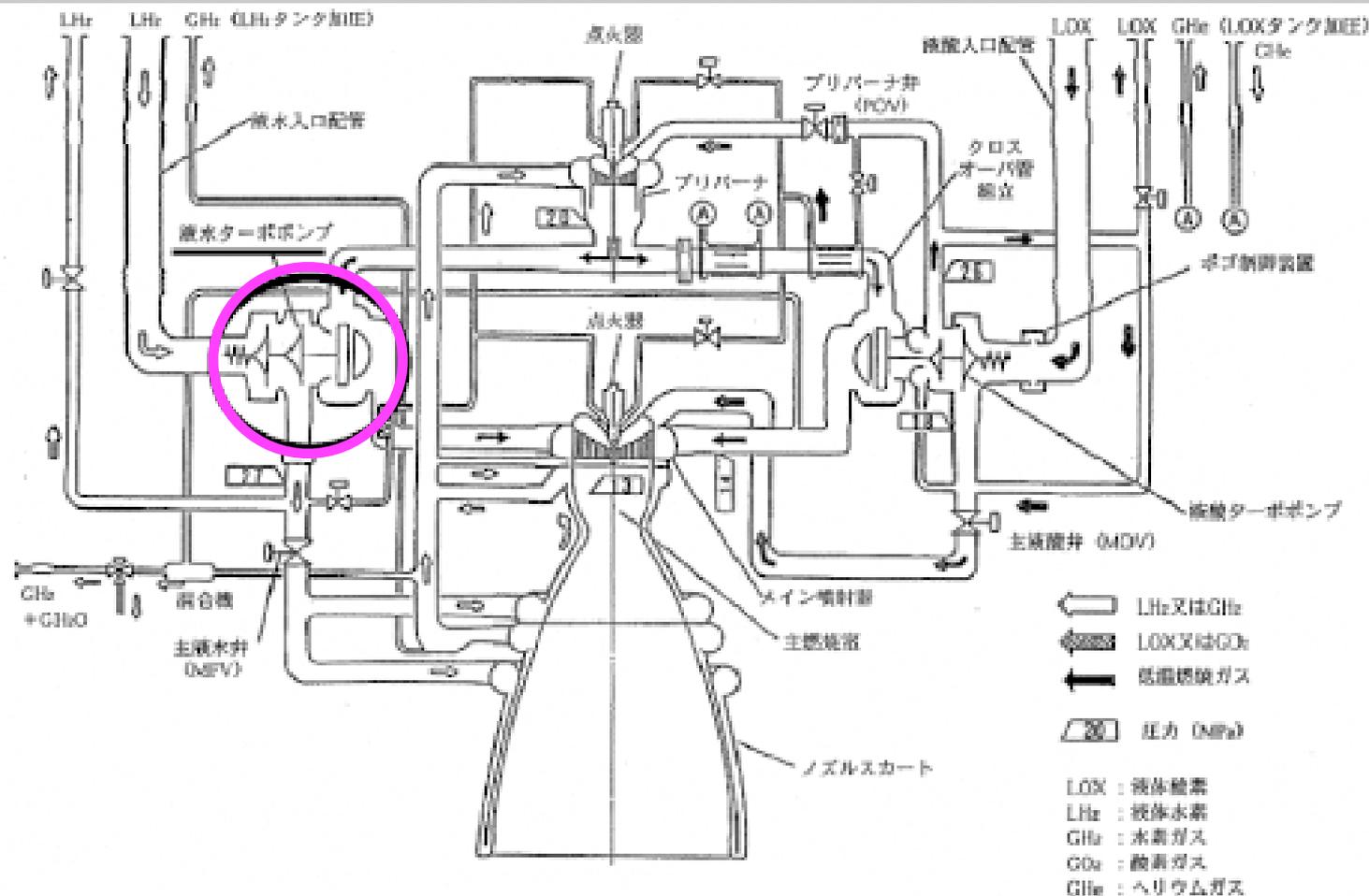
場所:



[Empty search box]



関連サイト



H-IIロケットエンジンLE-7

場所:



[Empty text box]



関連サイト

FTP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

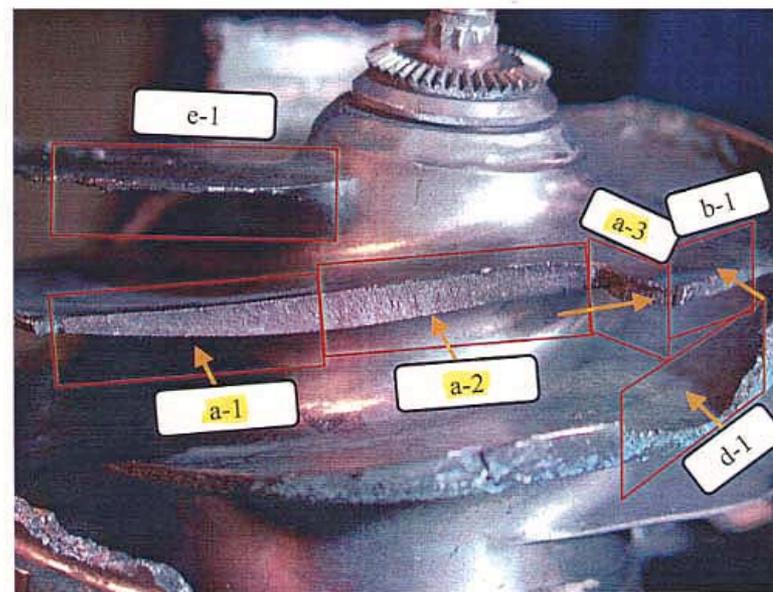
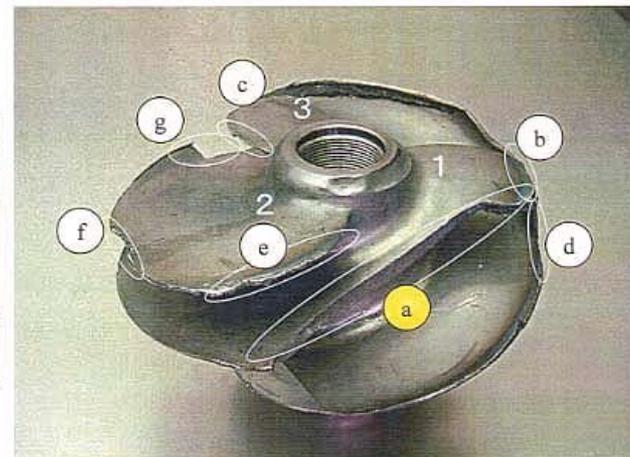


写真2.1 FTPインデューサ翼 破面

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

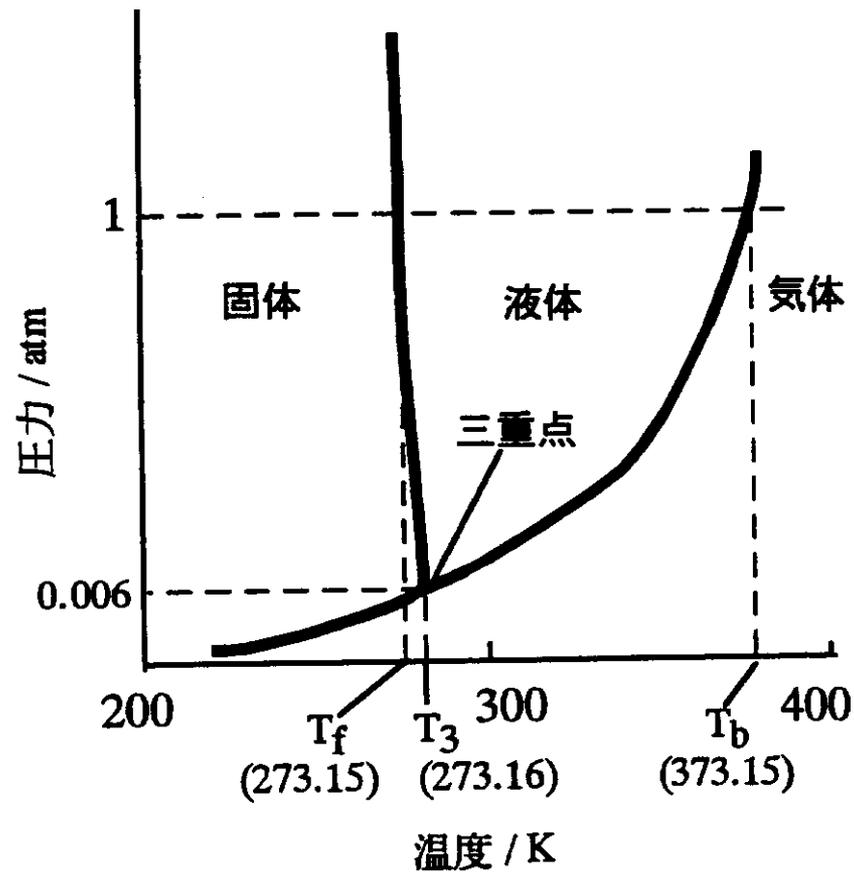
(基底状態の中性原子の外殻電子配置)

原子およびイオンの電子配置を示す記号については、すべての初歩的な原子物理学の教科書において述べられている。文字 $s, p, d \dots$ は l を単位とする軌道角モーメント $0, 1, 2, \dots$ をもっている電子を示す。文字の左側の数字は軌道の主量子数を示す。右肩の数字はその軌道の電子数を示す。

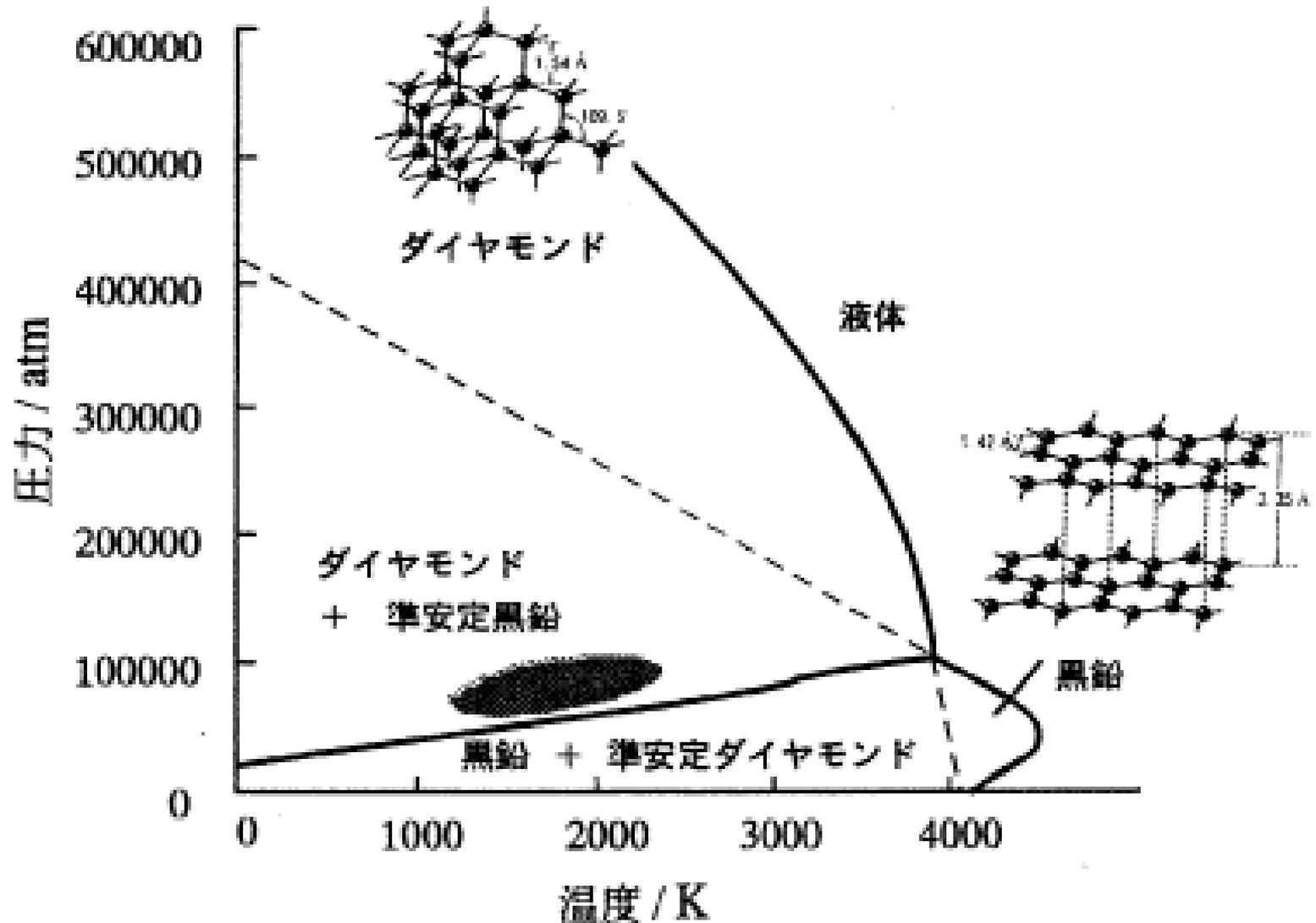
H ¹ 1s																	He ² 1s ²																												
Li ³ 2s	Be ⁴ 2s ²															B ⁵ 2s ² 2p	C ⁶ 2s ² 2p ²	N ⁷ 2s ² 2p ³	O ⁸ 2s ² 2p ⁴	F ⁹ 2s ² 2p ⁵	Ne ¹⁰ 2s ² 2p ⁶																								
Na ¹¹ 3s	Mg ¹² 3s ²															Al ¹³ 3s ² 3p	Si ¹⁴ 3s ² 3p ²	P ¹⁵ 3s ² 3p ³	S ¹⁶ 3s ² 3p ⁴	Cl ¹⁷ 3s ² 3p ⁵	Ar ¹⁸ 3s ² 3p ⁶																								
K ¹⁹ 4s	Ca ²⁰ 4s ²	Sc ²¹ 3d	Ti ²² 3d ²	V ²³ 3d ³	Cr ²⁴ 3d ⁵	Mn ²⁵ 3d ⁵	Fe ²⁶ 3d ⁶	Co ²⁷ 3d ⁷	Ni ²⁸ 3d ⁸	Cu ²⁹ 3d ¹⁰	Zn ³⁰ 3d ¹⁰	Ga ³¹ 4s ² 4p	Ge ³² 4s ² 4p ²	As ³³ 4s ² 4p ³	Se ³⁴ 4s ² 4p ⁴	Br ³⁵ 4s ² 4p ⁵	Kr ³⁶ 4s ² 4p ⁶																												
Rb ³⁷ 5s	Sr ³⁸ 5s ²	Y ³⁹ 4d	Zr ⁴⁰ 4d ²	Nb ⁴¹ 4d ⁴	Mo ⁴² 4d ⁵	Tc ⁴³ 4d ⁵	Ru ⁴⁴ 4d ⁶	Rh ⁴⁵ 4d ⁷	Pd ⁴⁶ 4d ⁸	Ag ⁴⁷ 4d ¹⁰	Cd ⁴⁸ 4d ¹⁰	In ⁴⁹ 5s ² 5p	Sn ⁵⁰ 5s ² 5p ²	Sb ⁵¹ 5s ² 5p ³	Te ⁵² 5s ² 5p ⁴	I ⁵³ 5s ² 5p ⁵	Xe ⁵⁴ 5s ² 5p ⁶																												
Cs ⁵⁵ 6s	Ba ⁵⁶ 6s ²	La ⁵⁷ 5d	Hf ⁷² 4f ¹⁴ 5d ²	Ta ⁷³ 5d ³	W ⁷⁴ 5d ⁴	Re ⁷⁵ 5d ⁵	Os ⁷⁶ 5d ⁶	Ir ⁷⁷ 5d ⁷	Pt ⁷⁸ 5d ⁹	Au ⁷⁹ 5d ¹⁰	Hg ⁸⁰ 5d ¹⁰	Tl ⁸¹ 6s ² 6p	Pb ⁸² 6s ² 6p ²	Bi ⁸³ 6s ² 6p ³	Po ⁸⁴ 6s ² 6p ⁴	At ⁸⁵ 6s ² 6p ⁵	Rn ⁸⁶ 6s ² 6p ⁶																												
Fr ⁸⁷ 7s	Ra ⁸⁸ 7s ²	Ac ⁸⁹ 6d	<table border="1"> <tr> <td>Ce⁵⁸ 4f²</td> <td>Pr⁵⁹ 4f³</td> <td>Nd⁶⁰ 4f⁴</td> <td>Pm⁶¹ 4f⁵</td> <td>Sm⁶² 4f⁶</td> <td>Eu⁶³ 4f⁷</td> <td>Gd⁶⁴ 4f⁷</td> <td>Tb⁶⁵ 4f⁹</td> <td>Dy⁶⁶ 4f¹⁰</td> <td>Ho⁶⁷ 4f¹¹</td> <td>Er⁶⁸ 4f¹²</td> <td>Tm⁶⁹ 4f¹³</td> <td>Yb⁷⁰ 4f¹⁴</td> <td>Lu⁷¹ 4f¹⁴</td> </tr> <tr> <td>Th⁹⁰ 6d²</td> <td>Pa⁹¹ 5f²</td> <td>U⁹² 5f³</td> <td>Np⁹³ 5f⁴</td> <td>Pu⁹⁴ 5f⁶</td> <td>Am⁹⁵ 5f⁷</td> <td>Cm⁹⁶ 5f⁷</td> <td>Bk⁹⁷ 6d</td> <td>Cf⁹⁸ 7s²</td> <td>Es⁹⁹ 7s²</td> <td>Fm¹⁰⁰ 7s²</td> <td>Md¹⁰¹ 7s²</td> <td>No¹⁰² 7s²</td> <td>Lr¹⁰³ 7s²</td> </tr> </table>															Ce ⁵⁸ 4f ²	Pr ⁵⁹ 4f ³	Nd ⁶⁰ 4f ⁴	Pm ⁶¹ 4f ⁵	Sm ⁶² 4f ⁶	Eu ⁶³ 4f ⁷	Gd ⁶⁴ 4f ⁷	Tb ⁶⁵ 4f ⁹	Dy ⁶⁶ 4f ¹⁰	Ho ⁶⁷ 4f ¹¹	Er ⁶⁸ 4f ¹²	Tm ⁶⁹ 4f ¹³	Yb ⁷⁰ 4f ¹⁴	Lu ⁷¹ 4f ¹⁴	Th ⁹⁰ 6d ²	Pa ⁹¹ 5f ²	U ⁹² 5f ³	Np ⁹³ 5f ⁴	Pu ⁹⁴ 5f ⁶	Am ⁹⁵ 5f ⁷	Cm ⁹⁶ 5f ⁷	Bk ⁹⁷ 6d	Cf ⁹⁸ 7s ²	Es ⁹⁹ 7s ²	Fm ¹⁰⁰ 7s ²	Md ¹⁰¹ 7s ²	No ¹⁰² 7s ²	Lr ¹⁰³ 7s ²
Ce ⁵⁸ 4f ²	Pr ⁵⁹ 4f ³	Nd ⁶⁰ 4f ⁴	Pm ⁶¹ 4f ⁵	Sm ⁶² 4f ⁶	Eu ⁶³ 4f ⁷	Gd ⁶⁴ 4f ⁷	Tb ⁶⁵ 4f ⁹	Dy ⁶⁶ 4f ¹⁰	Ho ⁶⁷ 4f ¹¹	Er ⁶⁸ 4f ¹²	Tm ⁶⁹ 4f ¹³	Yb ⁷⁰ 4f ¹⁴	Lu ⁷¹ 4f ¹⁴																																
Th ⁹⁰ 6d ²	Pa ⁹¹ 5f ²	U ⁹² 5f ³	Np ⁹³ 5f ⁴	Pu ⁹⁴ 5f ⁶	Am ⁹⁵ 5f ⁷	Cm ⁹⁶ 5f ⁷	Bk ⁹⁷ 6d	Cf ⁹⁸ 7s ²	Es ⁹⁹ 7s ²	Fm ¹⁰⁰ 7s ²	Md ¹⁰¹ 7s ²	No ¹⁰² 7s ²	Lr ¹⁰³ 7s ²																																



状態図(水)



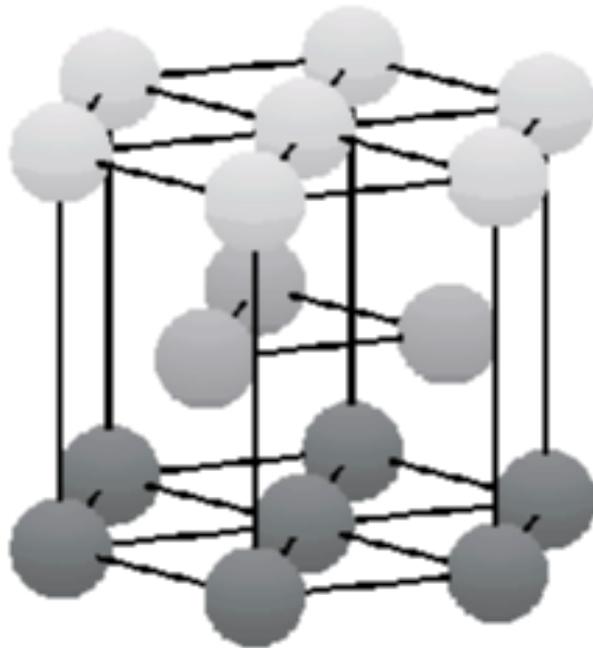
状態図(炭素) -同素体-



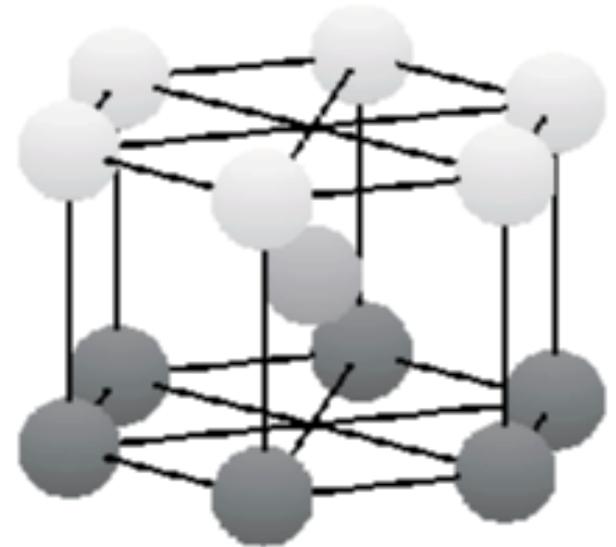
Tiに現れる(a) bcc, (b) hcp, (c) ω 格子



(a) bcc

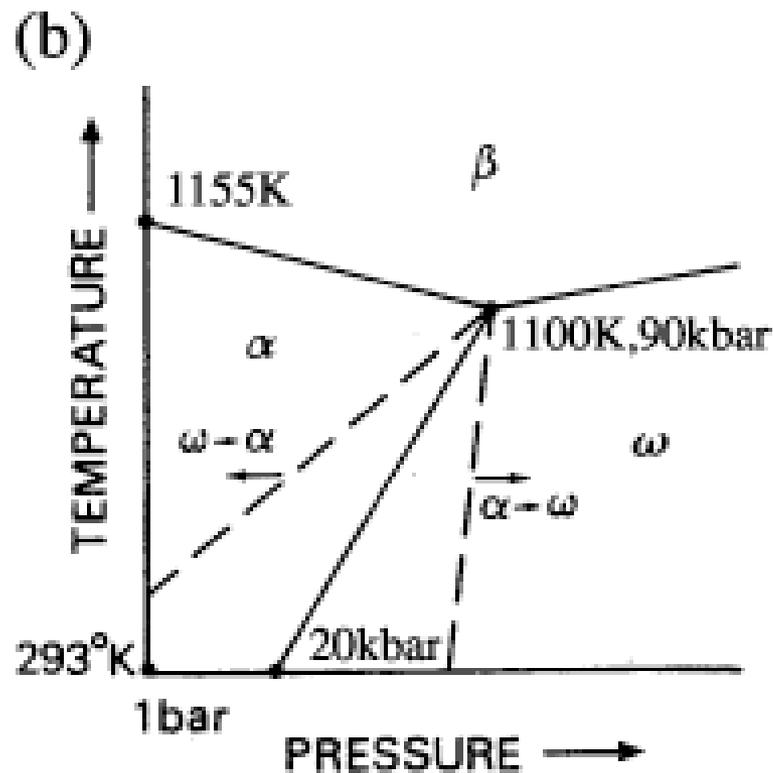
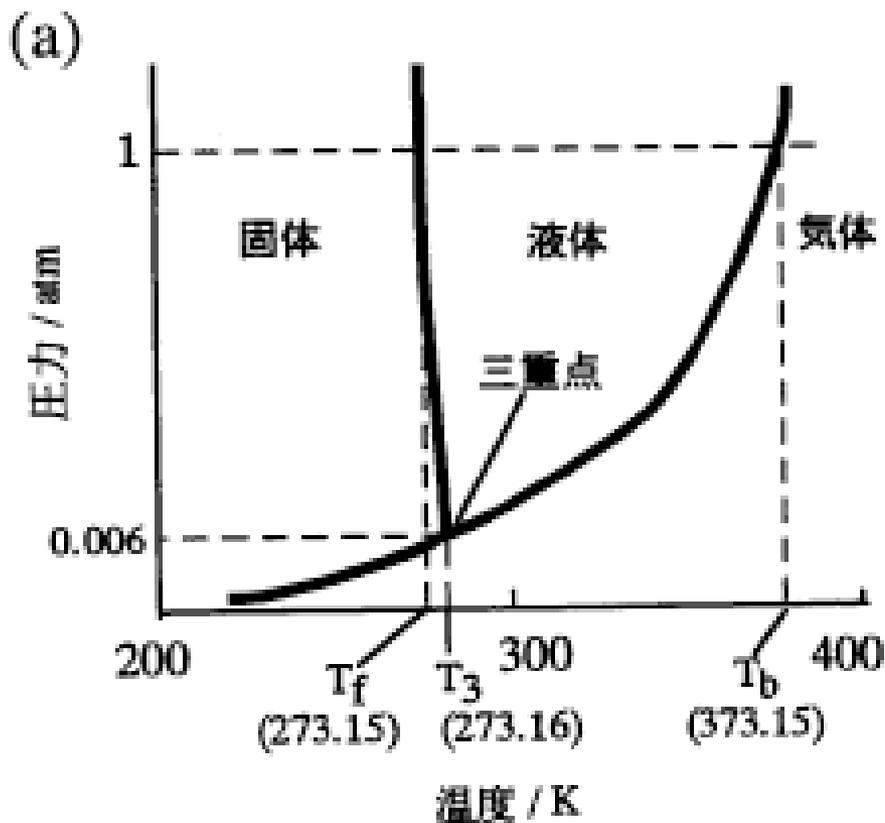


(b) hcp



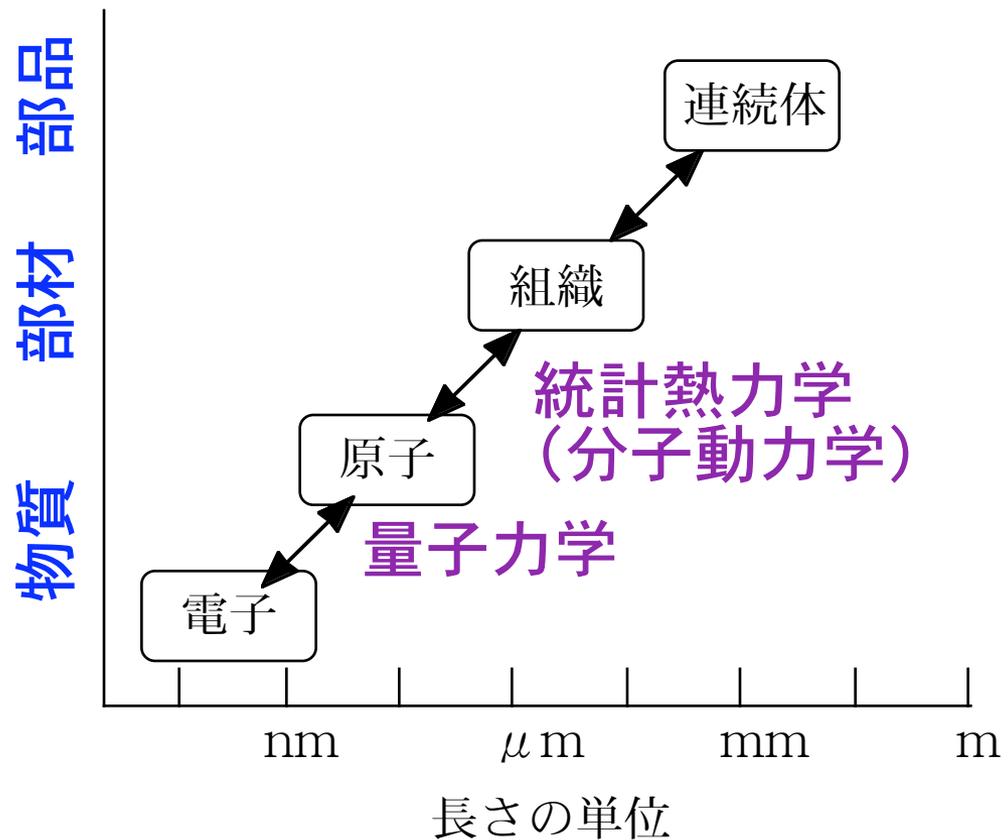
(c) ω

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

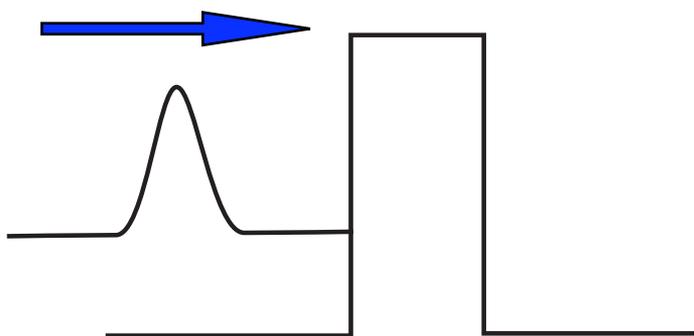
Schrödinger方程式

- 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



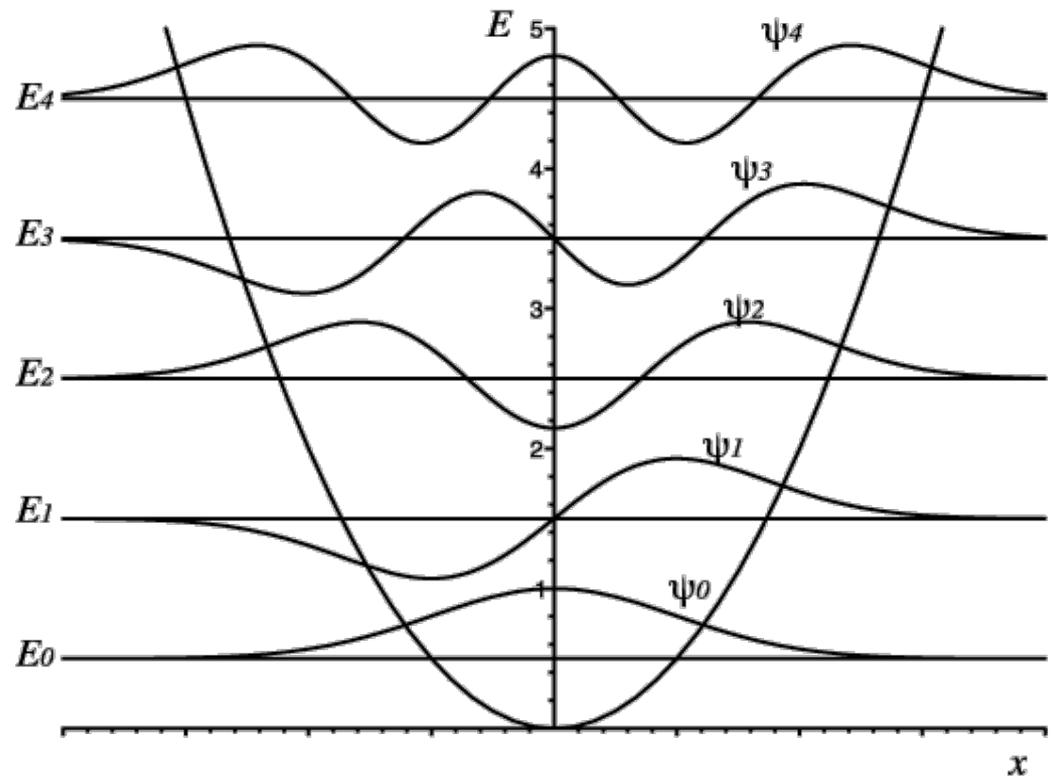
簡単な例(一次元調和振動子)

■ ポテンシャル

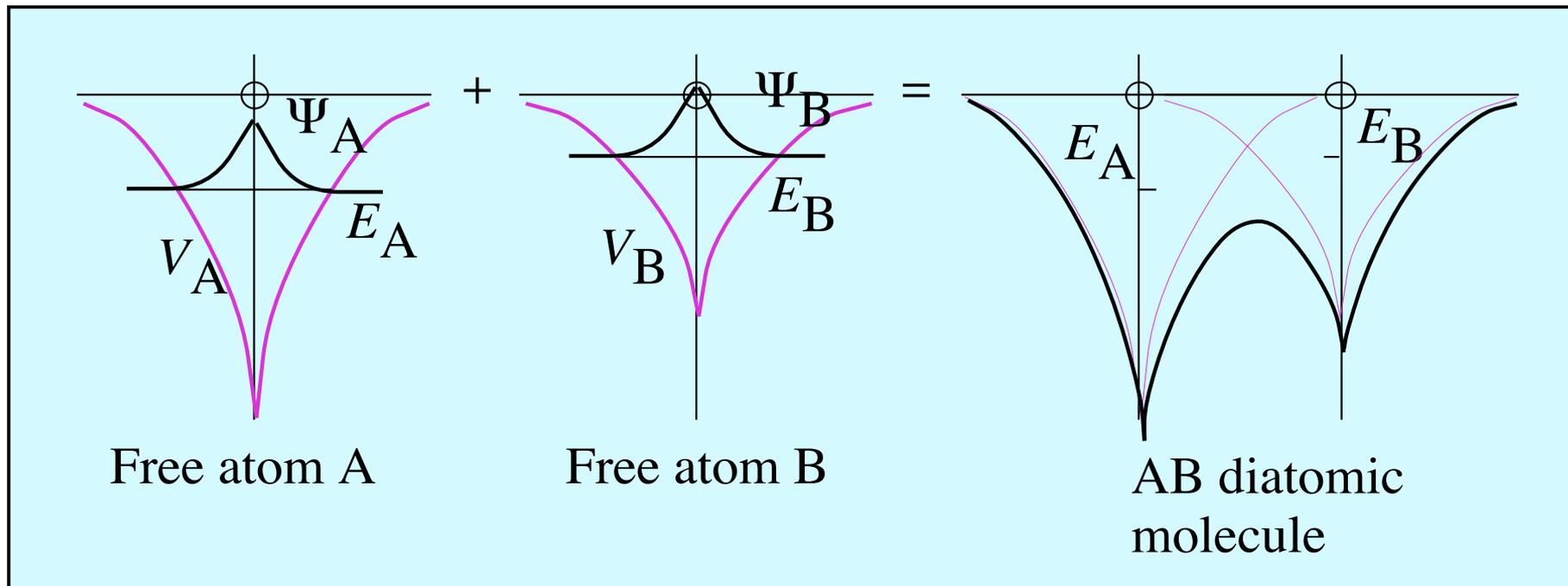
$$V = \frac{K}{2} x^2$$

■ 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

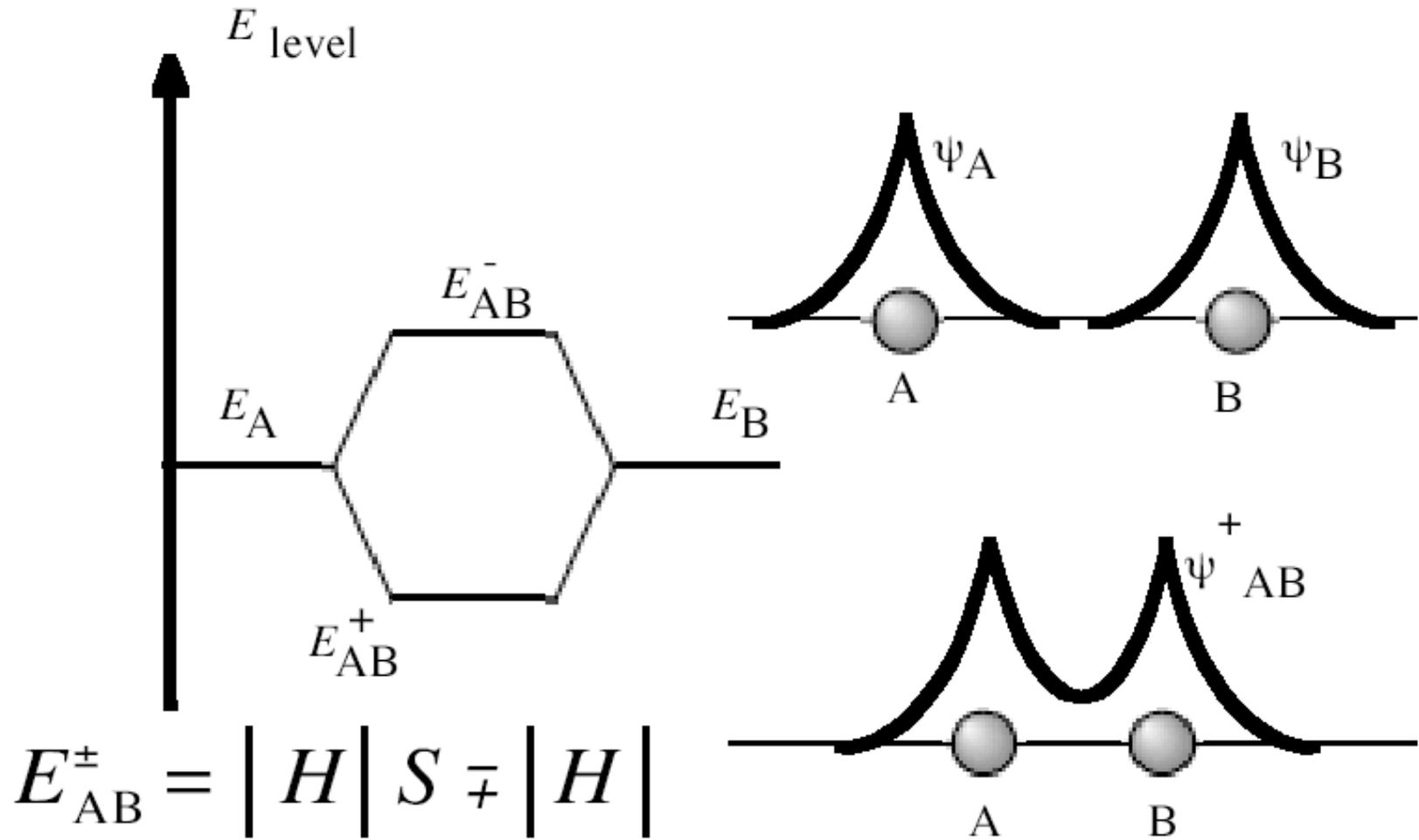
$$(H - E)(c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) = 0$$

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

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

$$S_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha \varphi_\beta \mathbf{dr}$$

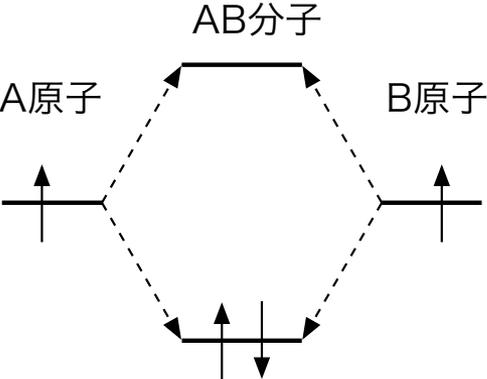
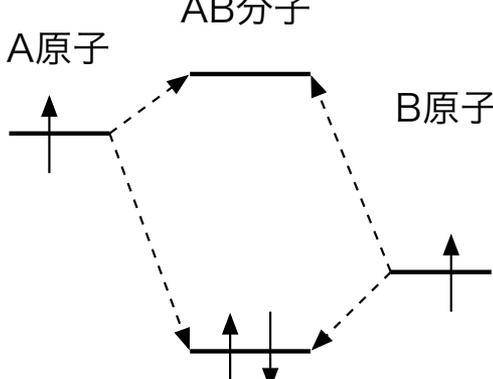
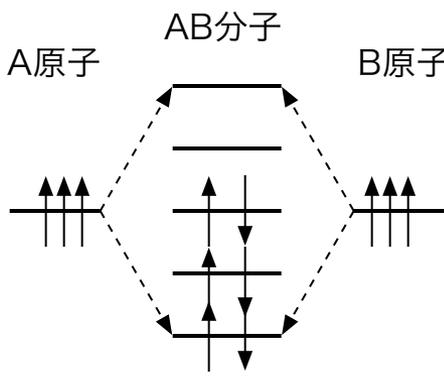
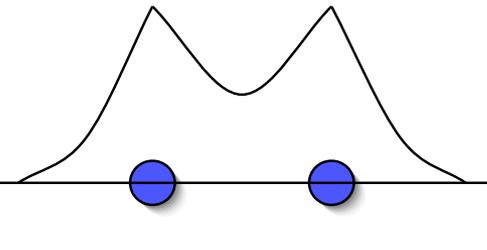
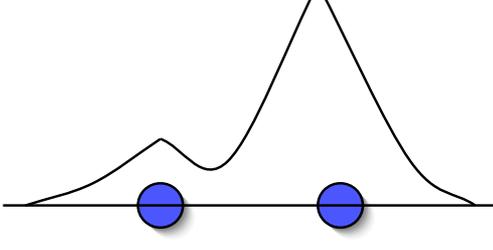
結合,反結合準位(スペクトル)



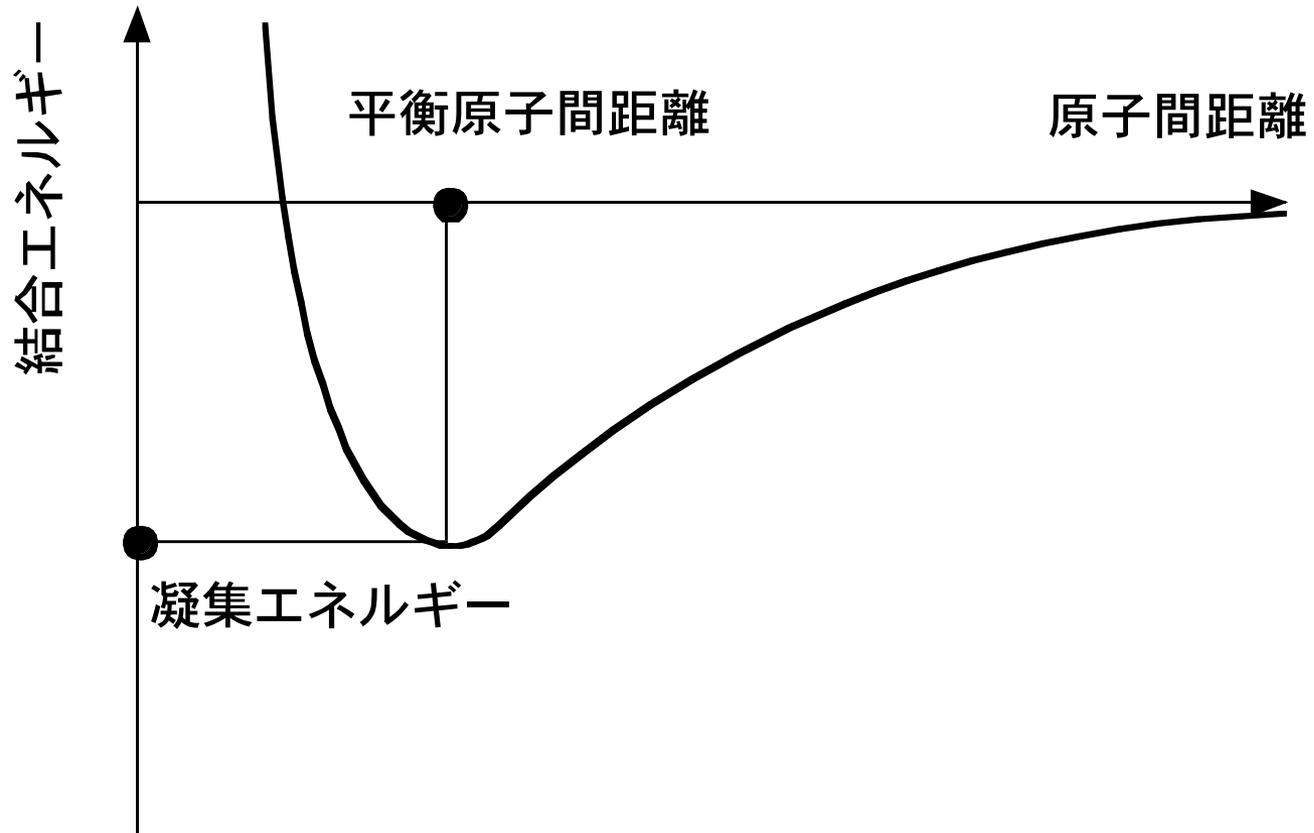
化学結合の起源

- 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・ワールスカ,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

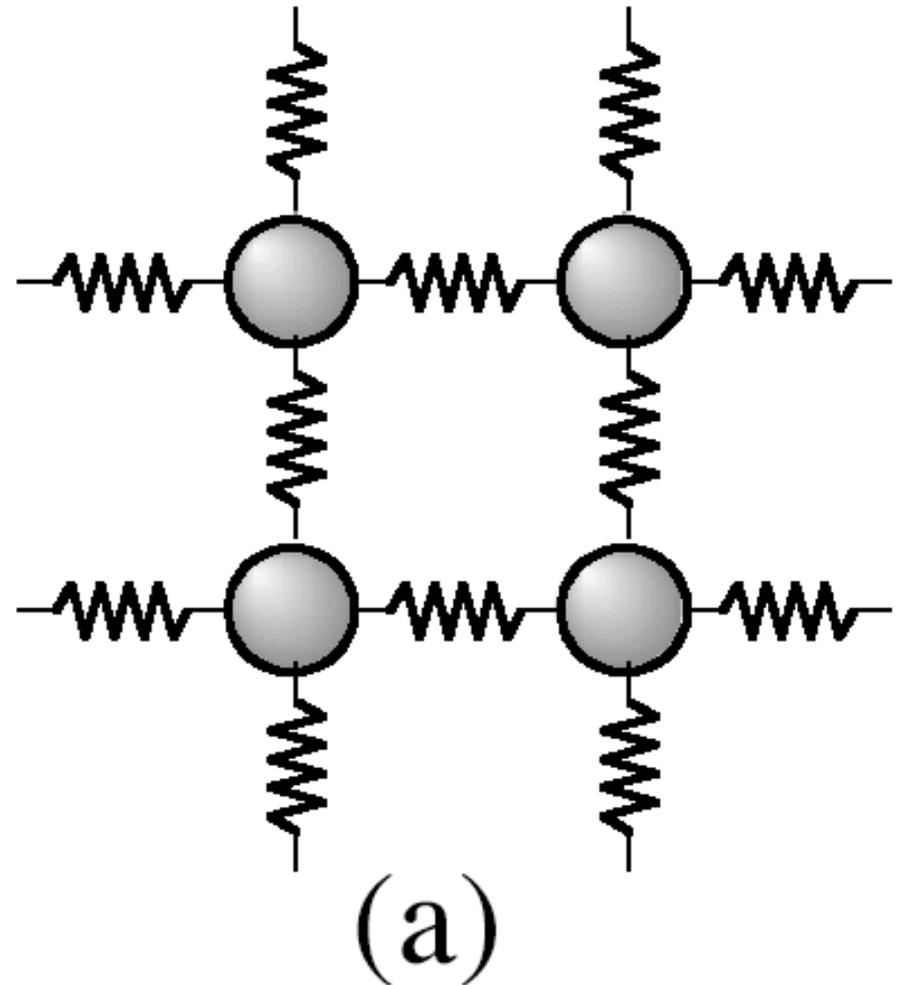
	共有結合	イオン結合	金属結合
エネルギー準位			
電子の分布			
	二原子の間に局在	片方の原子に局在	非局在(拡張)

結合準位の距離依存性

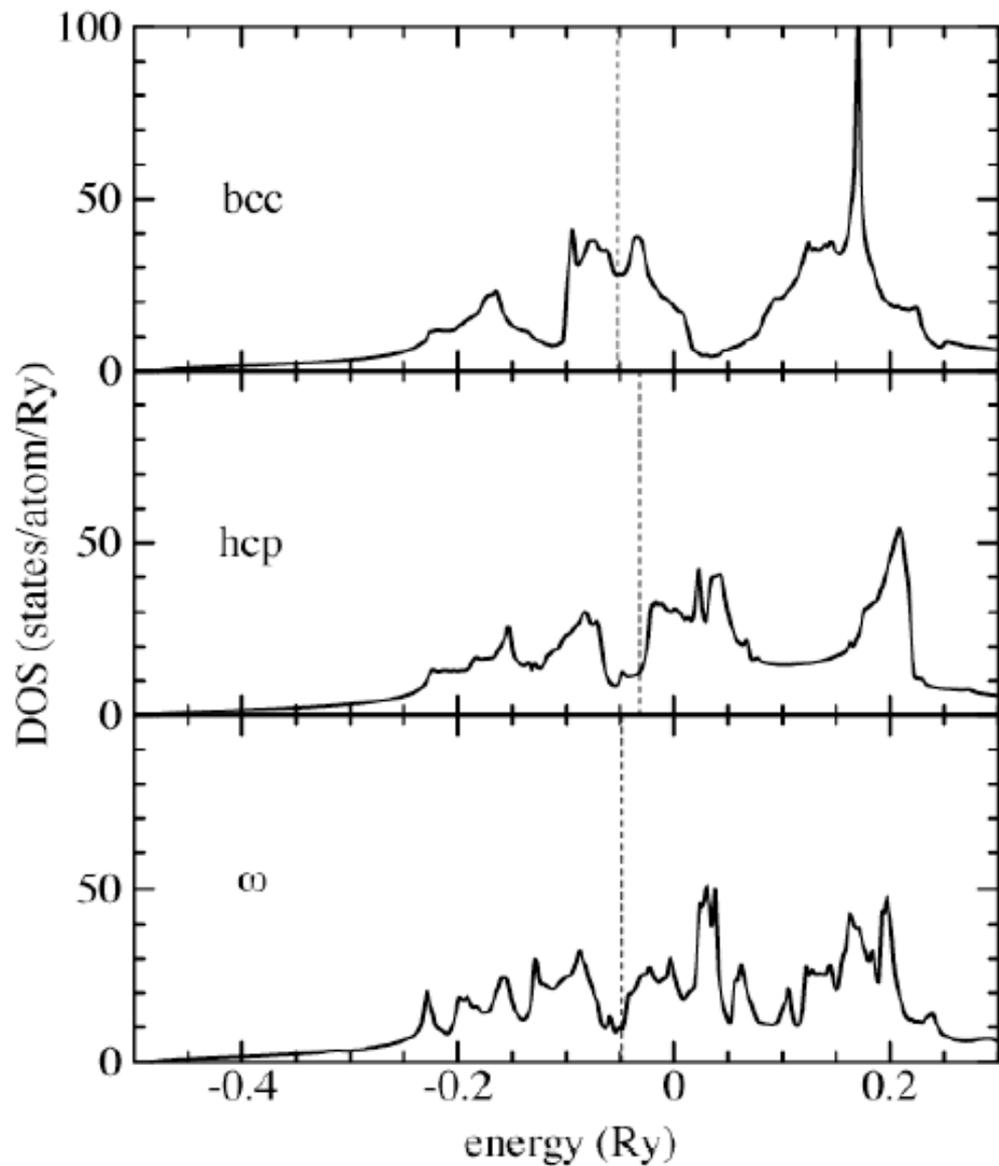
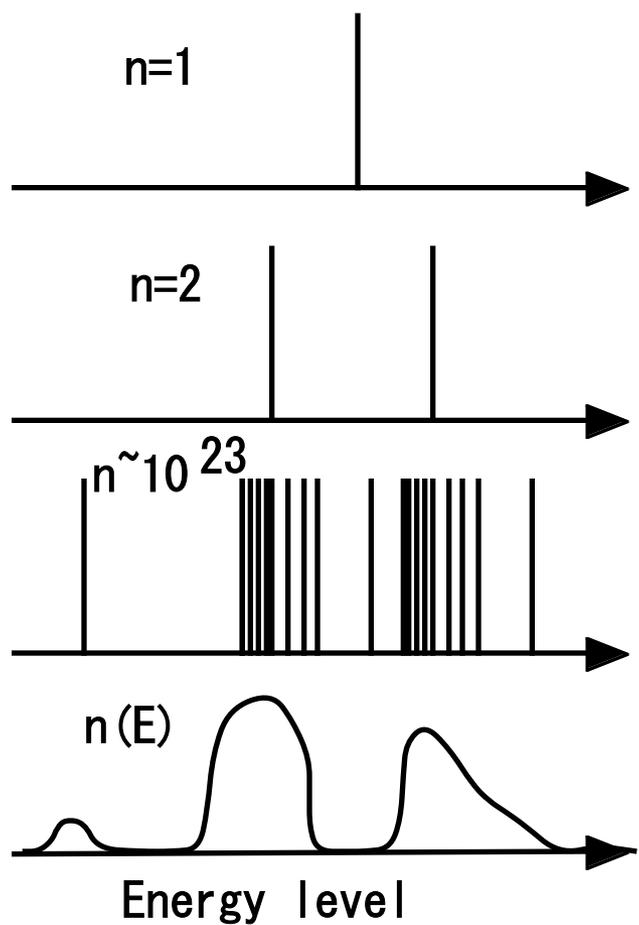


(b)

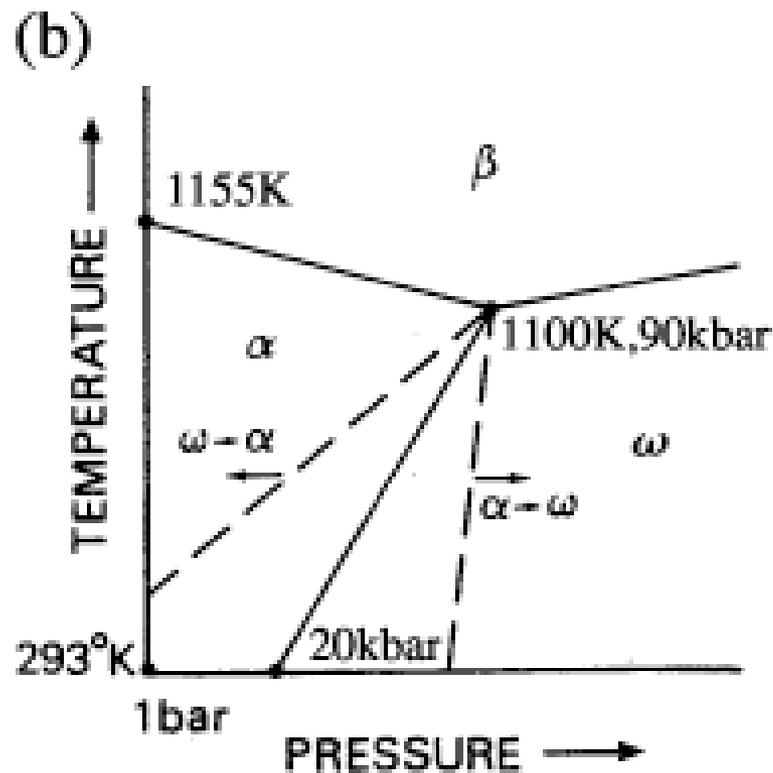
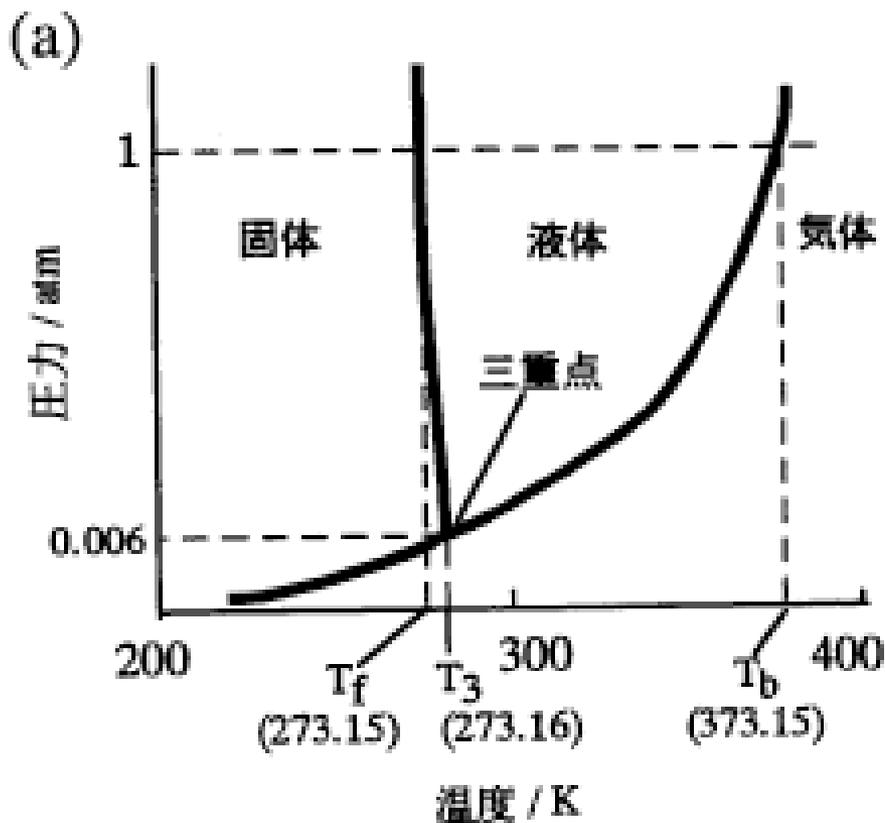
ばねモデル



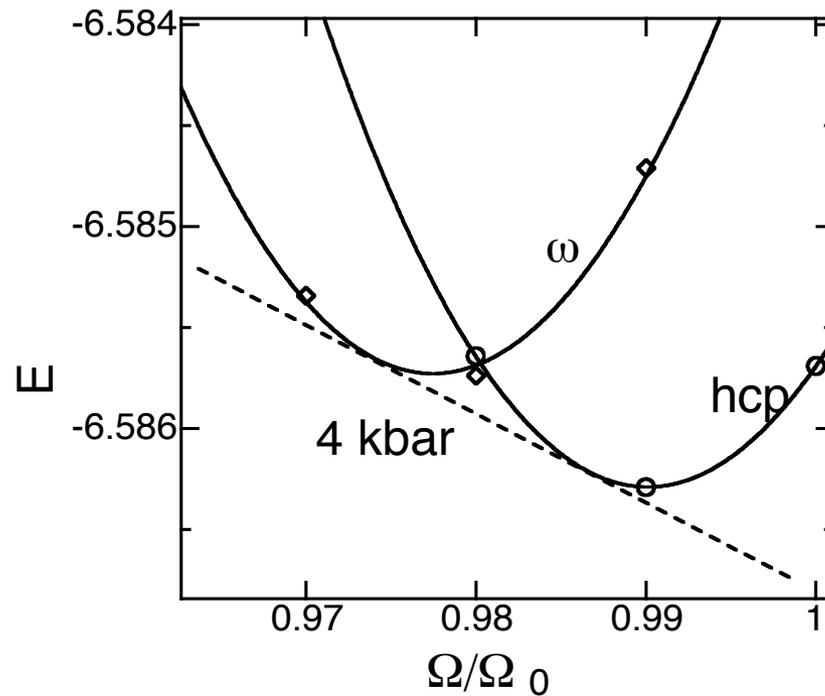
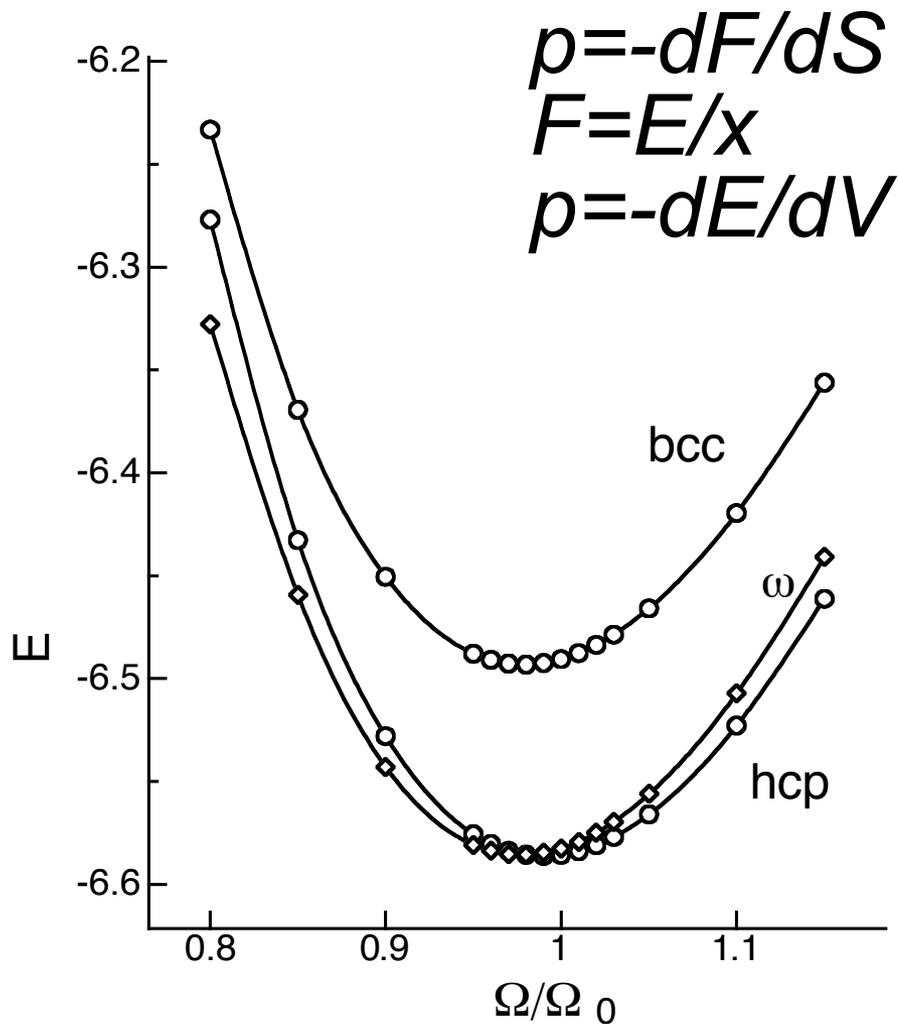
Tiの電子状態



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

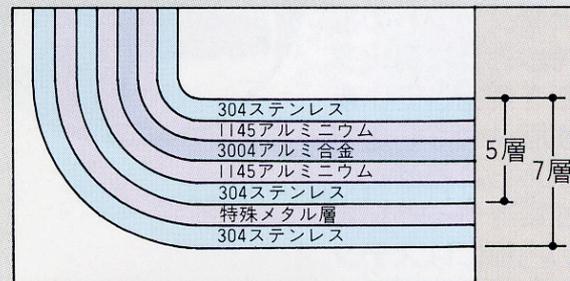
- 熱伝導, 熱容量
- 分子動力学
- アインシュタインモデル
- 比熱

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。電磁調理器にも使えて、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2.9Q 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。

分子動力学

-
- Newtonの運動方程式
 - Lagrange力学
Hamilton力学
 - Nose-Hoover力学
 - ナノメタルの変形

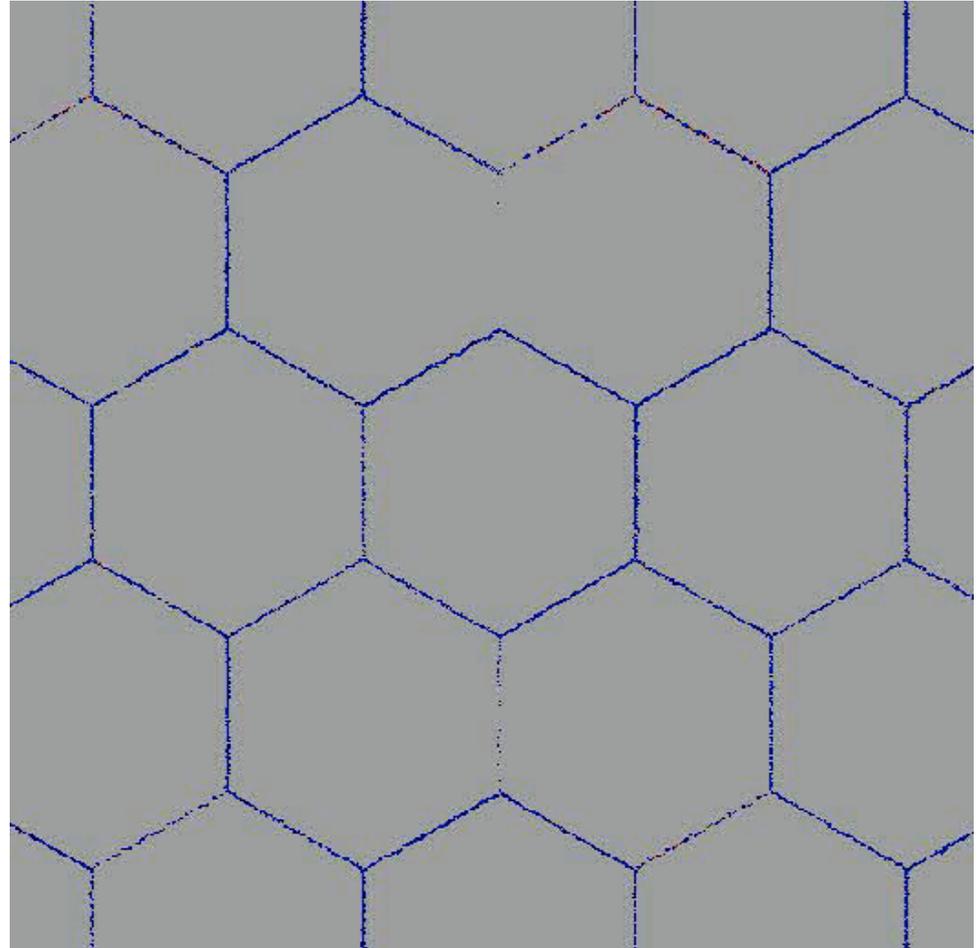
ナノメタルの変形シミュレーション

金沢大・工・下川智嗣先生,
阪大・工・中谷彰宏先生提供

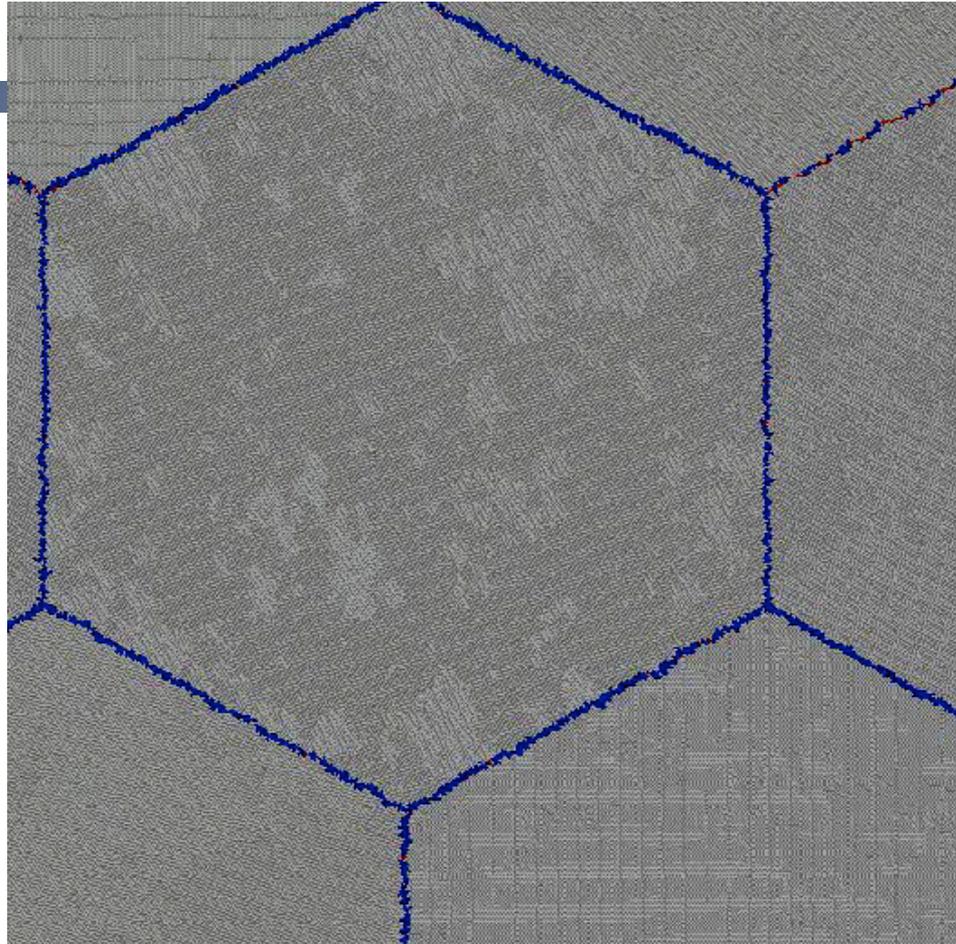
原子数：約300万(3M, 3×10^6)

計算時間：

Pentium4(3GHz)x約40日



ナノメタルの変形シミュレーション

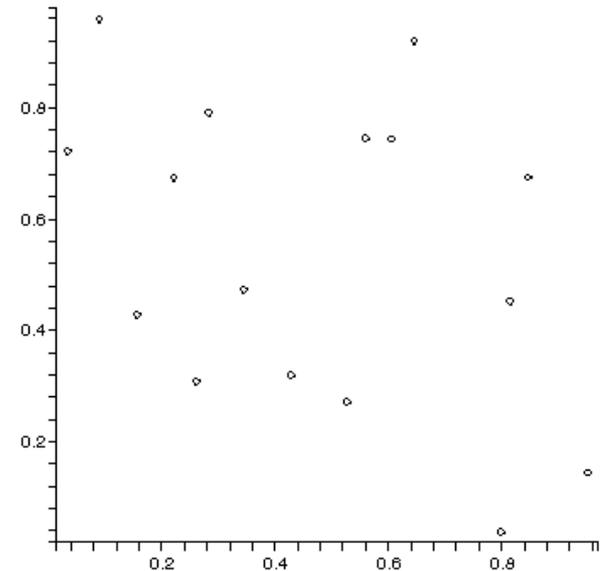


モンテカルロ(MC)シミュレーション

- 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.

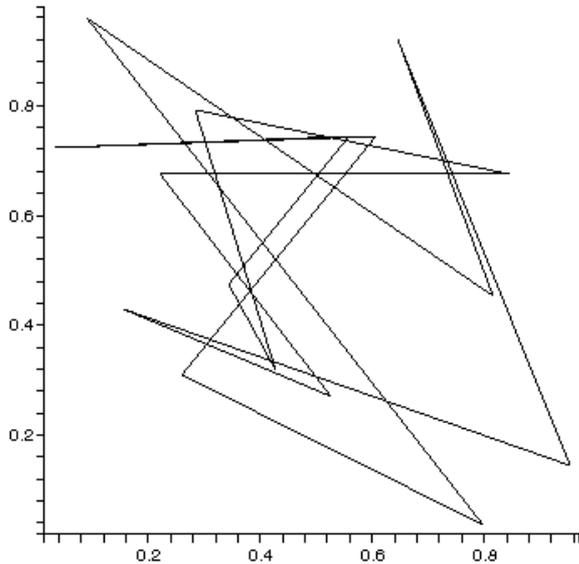


simulated annealing(2)

■ アルゴリズム

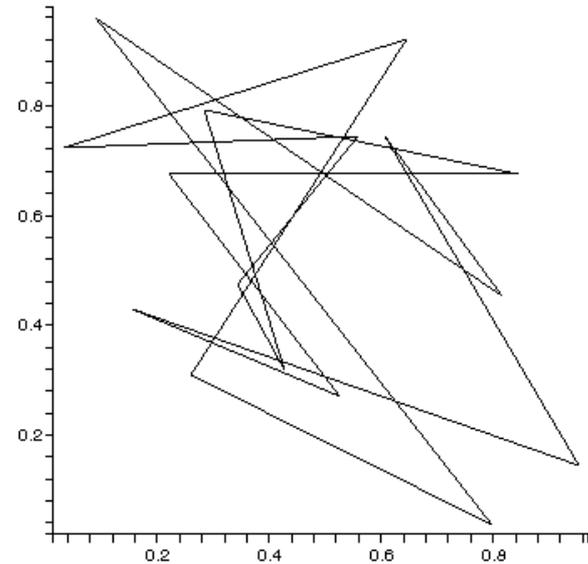
1. 配置 a を仮定し $E(a)$ を求める.
2. a からすこし違った配置 $a + \delta a$ を作る.
3. $\Delta E = E(a + \delta a) - E(a)$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.
6. 手順2以下を適当な回数繰り返す.

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



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

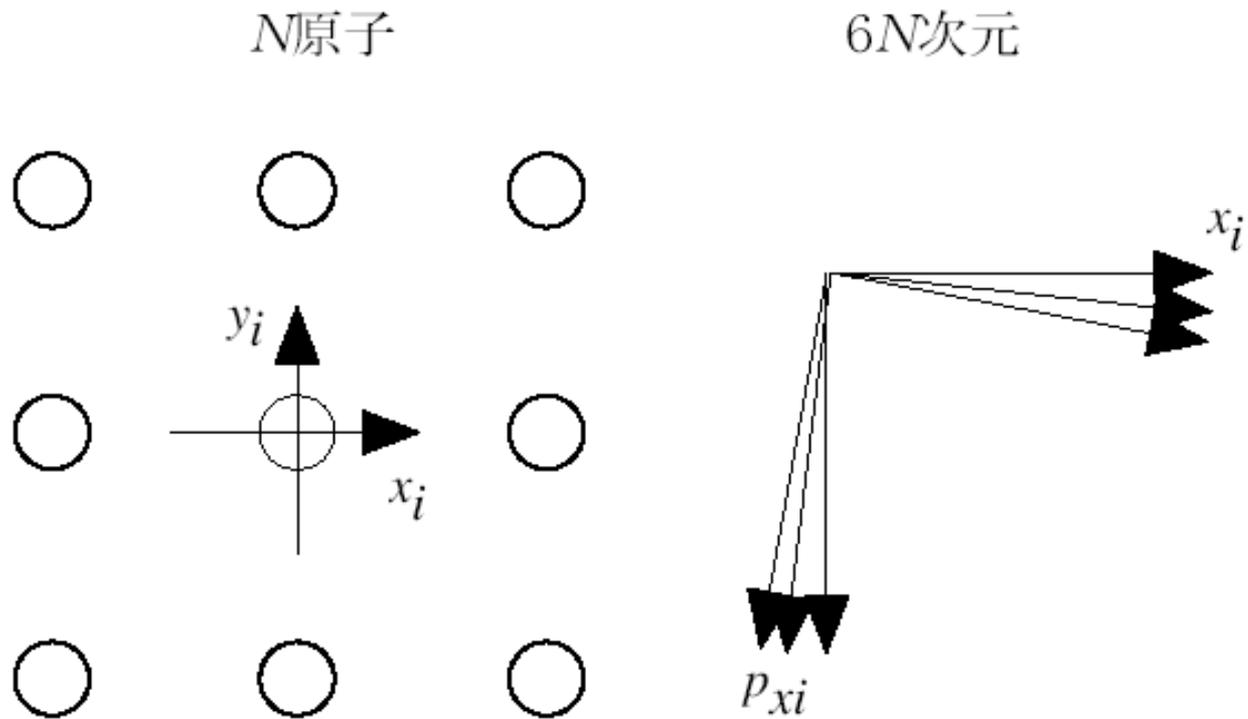
$\mathbf{a} + \delta\mathbf{a} = [1, 2, 3, 4, 10, 6, 7, 8, 9, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 1]$



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

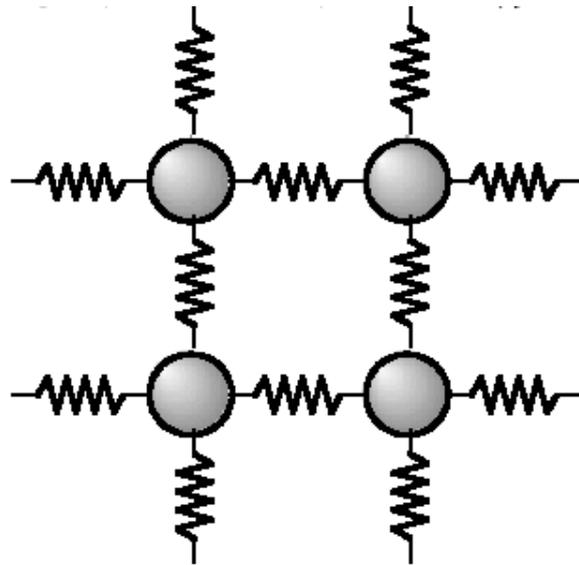
1. 配置 \mathbf{a} を仮定し $E(\mathbf{a})$ を求める.
2. \mathbf{a} からすこし違った配置 $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ を作る.
3. $\Delta E = E(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) - E(\mathbf{a})$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ でも新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.

位相空間

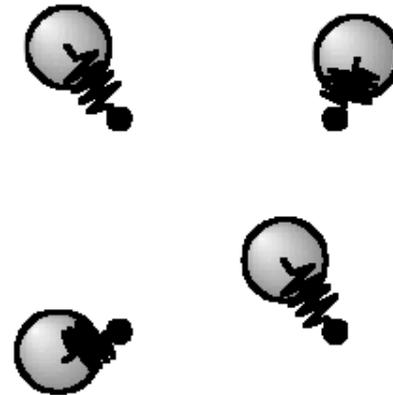


アインシュタインモデル

■ ポテンシャルの焼き直し



(a)



(b)

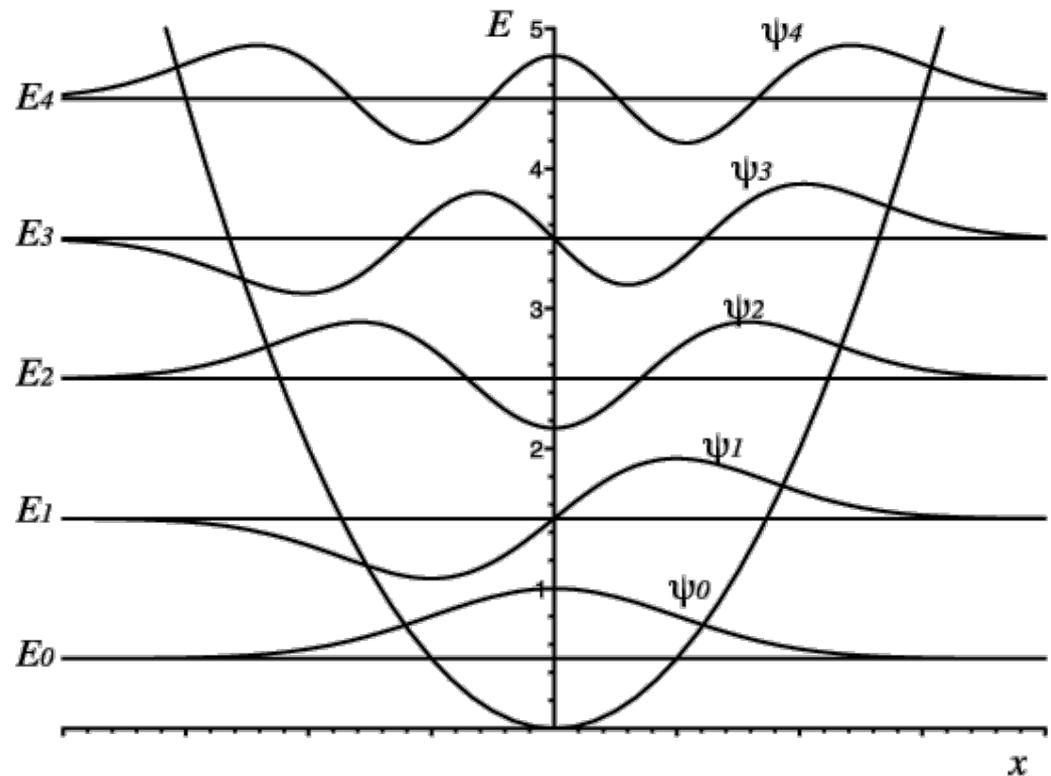
簡単な例(一次元調和振動子)

■ ポテンシャル

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

■ エネルギー準位

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega,$$
$$n = 0, 1, 2, \dots$$

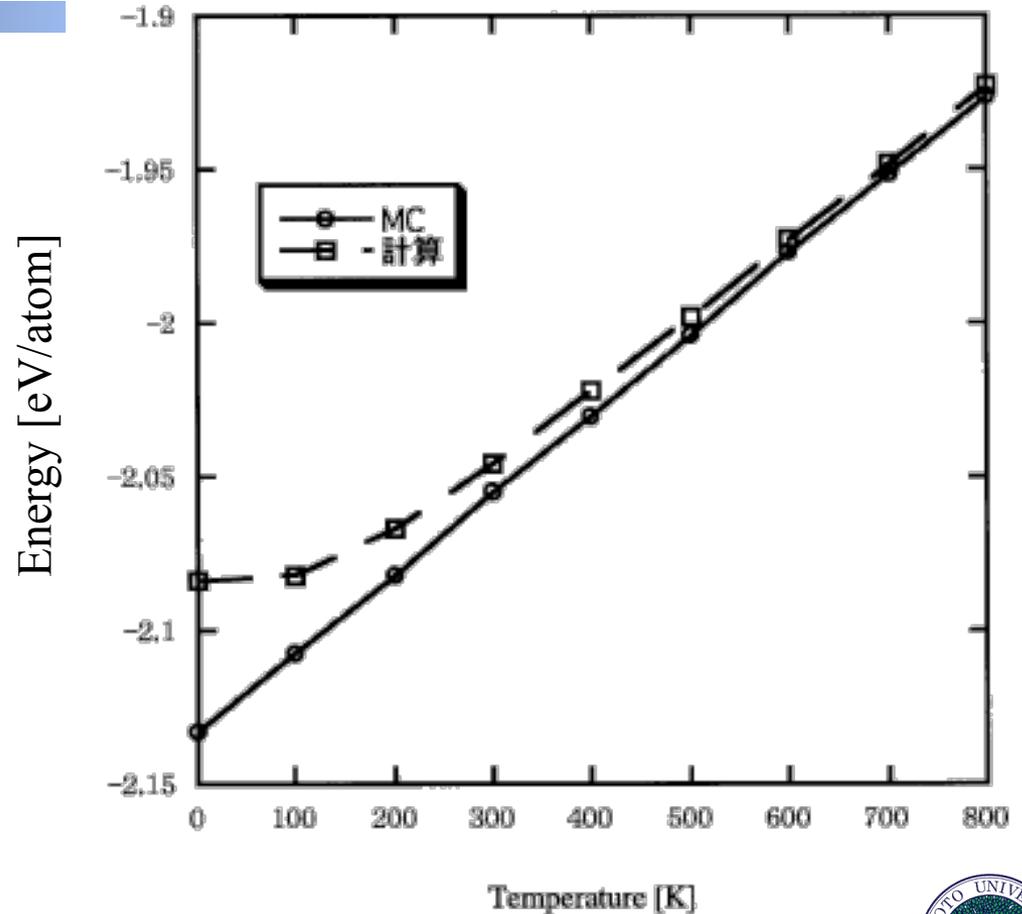


Energy計算

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

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

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



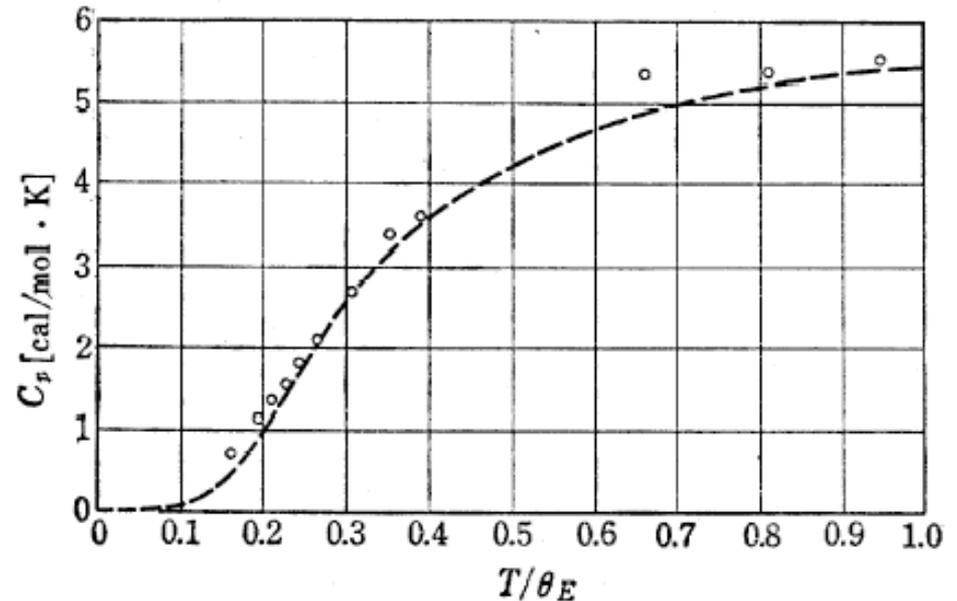
Einsteinモデルの計算結果

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

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

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

Diamond($\theta_E=1320\text{K}$)



$$C_V = 3Nk_B$$

Dulong-Petitの法則

残された課題

- bcc-Tiの安定性
- 相変態
- 組織形成
- 機械的性質

物理工学科の学生に望むこと

- 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
- 見えないものを視る
 - 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