物理工学総論 28/4/04 京大

物理工学総論(計算材料学)

ー量子力学と熱統計力学の基礎ー

- 関西学院大学　理工学部　情報科学科　教授
  西谷滋人

- http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/Lectures/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3*R*(*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3*N*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

$$C_{\mathrm{v}} = 3Rf_{\mathrm{E}}\left(\theta_{\mathrm{E}}/T\right)$$

という形で与えられる．$f_{\mathrm{E}}(x)$，Θ_{E}は

$$f_{\mathrm{E}}(x) = x^2 e^x \left(e^x - 1\right)^{-2}, \theta_{\mathrm{E}} = h\nu/k$$

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)

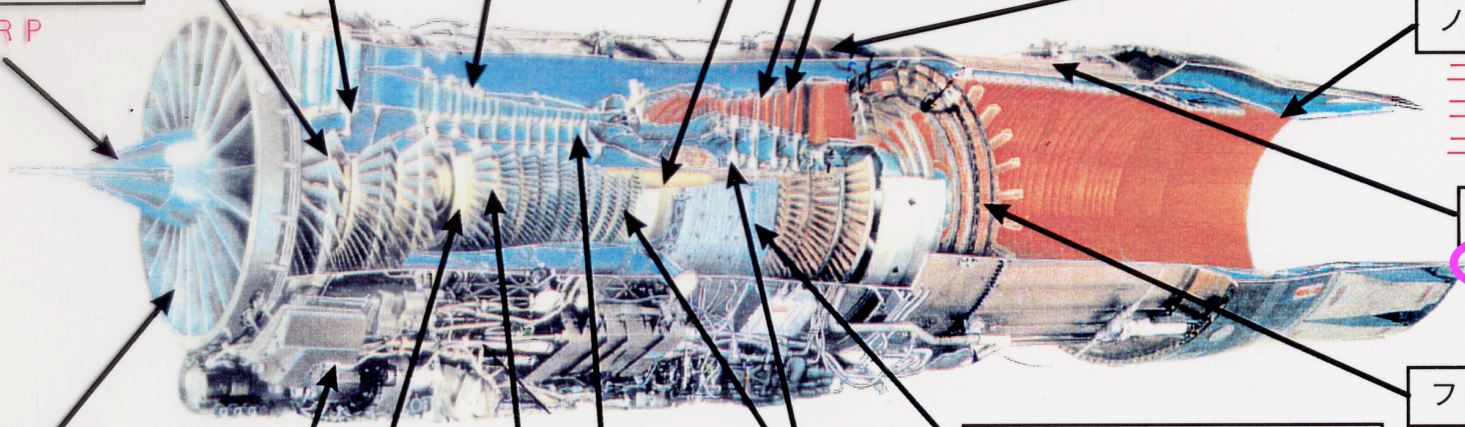
- 航空機部品
- ロケット部品(H-IIA)
- 自転車,眼鏡のフレーム,
  時計,ラップトップパソコン
- 生体材料(人工骨,人口歯)

E0504

IHI

ジェットエンジンと材料

村上晃一氏(58年卒)提供



- ファンブレード — チタン合金
- ファンディスク — チタン合金
- コンプレッサケーシング — チタン合金、ニッケル合金
- シャフト — マルエージング鋼、ニッケル合金
- タービンブレード — 鍛造品
- タービンノズル — ニッケル合金、コバルト合金
- タービンケーシング — ニッケル合金
- ノズルフラップ — ニッケル合金、コバルト合金、ニオブ合金
- エクゾースト — チタン合金（ハニカム）
- フレームホルダー — コバルト合金
- コンバスチョンケース / コンバスチョンチャンバー — ニッケル合金、コバルト合金
- タービンディスク — ニッケル合金
- 高圧コンプレッサブレードベーン — ニッケル合金
- 高圧コンプレッサディスク — ニッケル合金
- 低圧コンプレッサブレードベーン — チタン合金
- 低圧コンプレッサディスク — チタン合金
- ギアボックスケーシング — アルミ合金
- インレットガイドベーン — チタン合金
- ノーズコーン — FRP

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.jpg
- 打ち上げ費用190億円
- 開発費2000億円

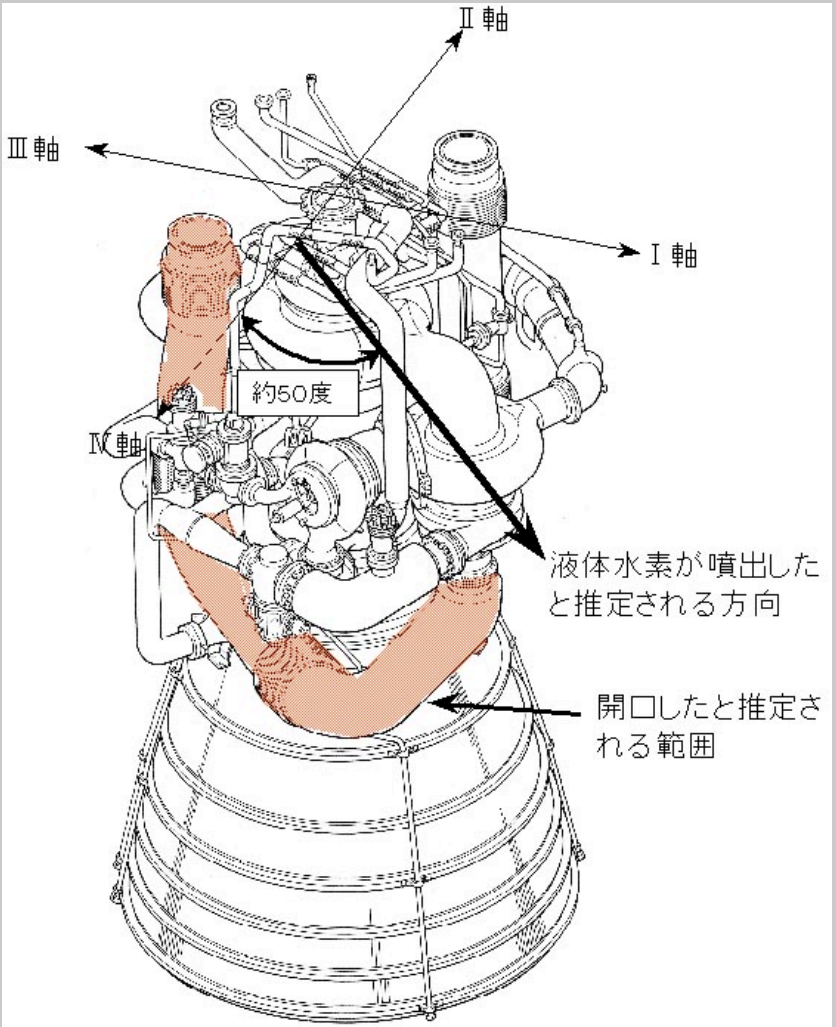
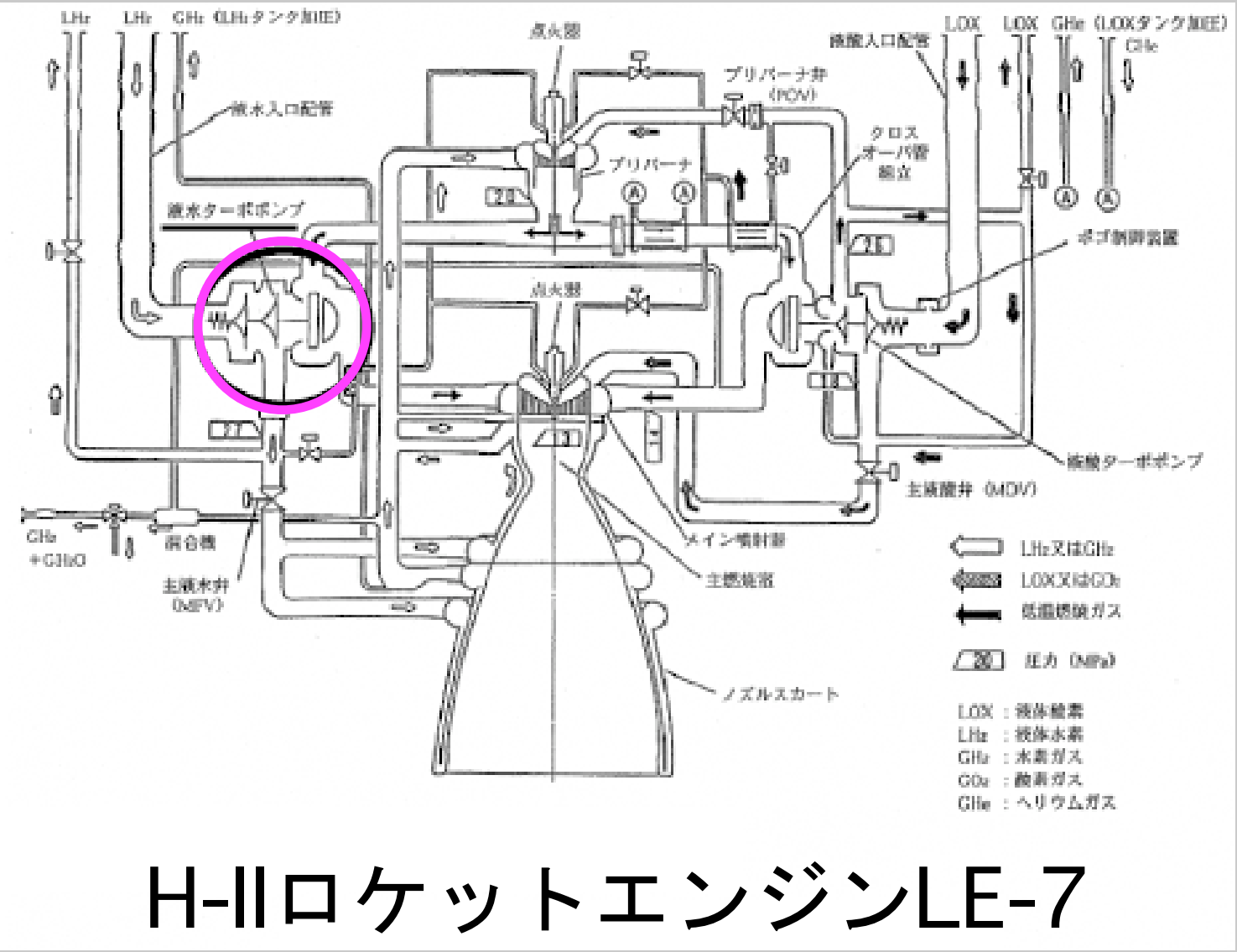


図5　液体水素入口配管破損推定箇所

場所：
関連サイト



H-IIロケットエンジンLE-7

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

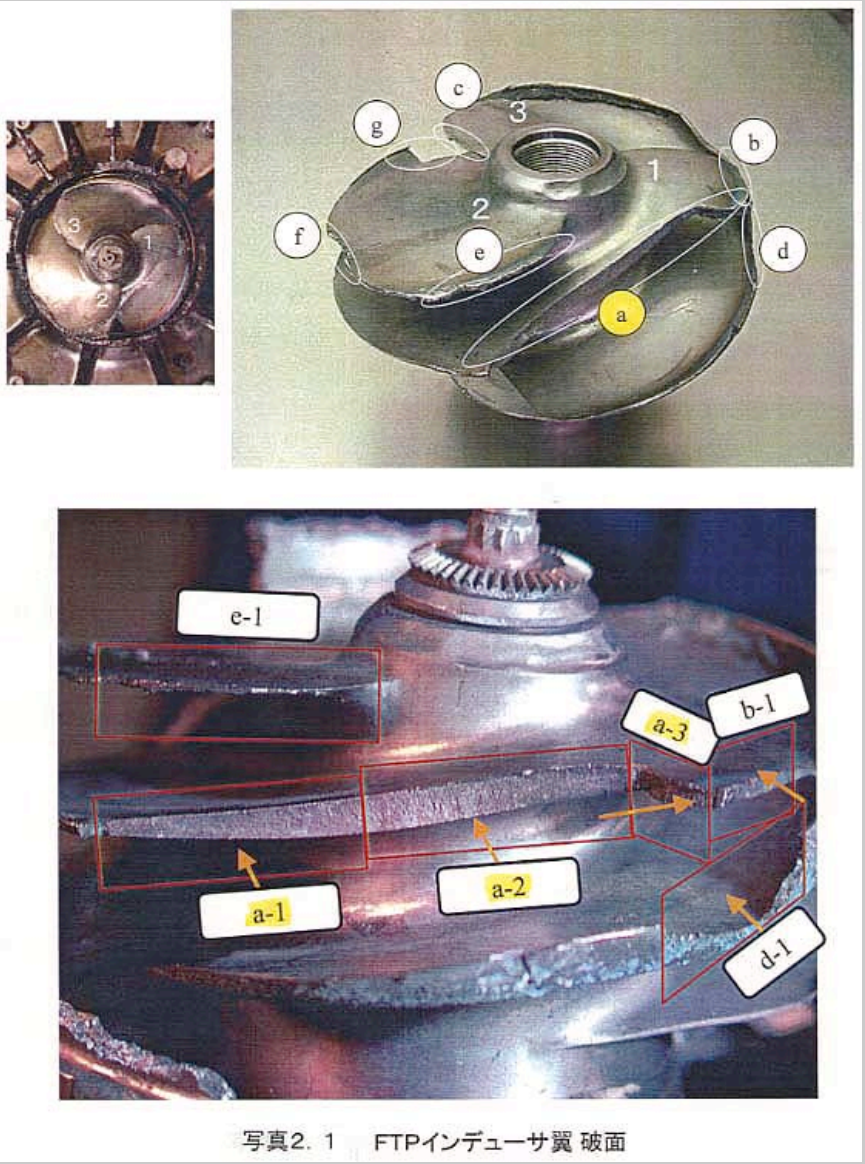


写真2. 1　FTPインデューサ翼 破面

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

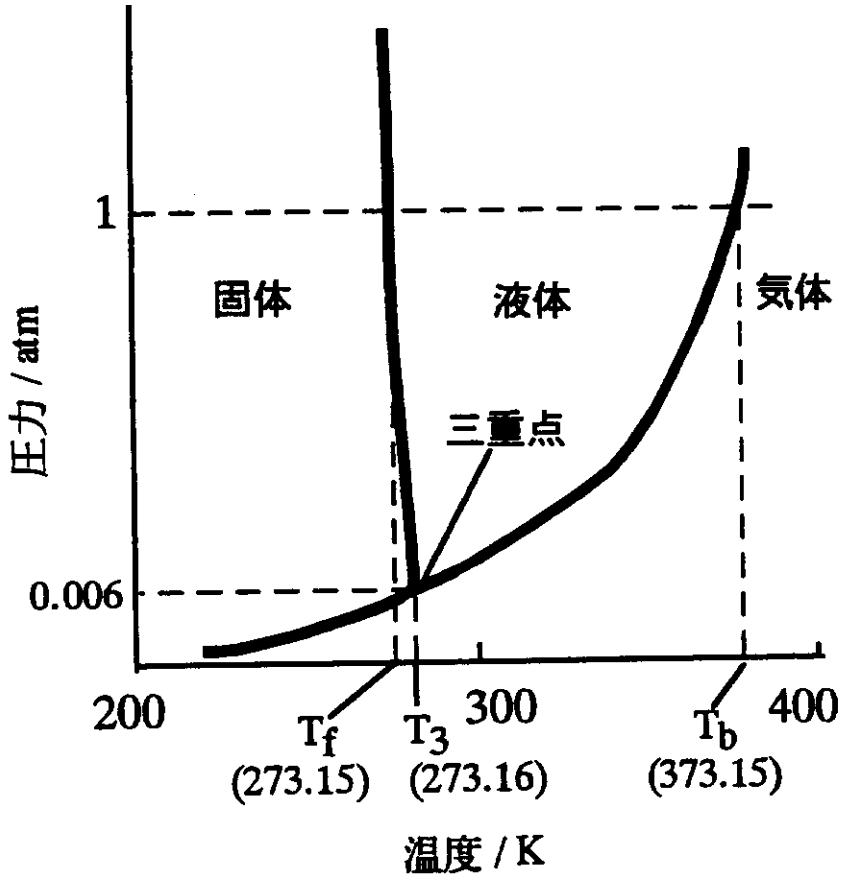
（基底状態の中性原子の外殻電子配置）

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…は$\hbar$を単位とする軌道角モーメント0,1,2,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．右肩上の数字はその軌道の電子数を示す．

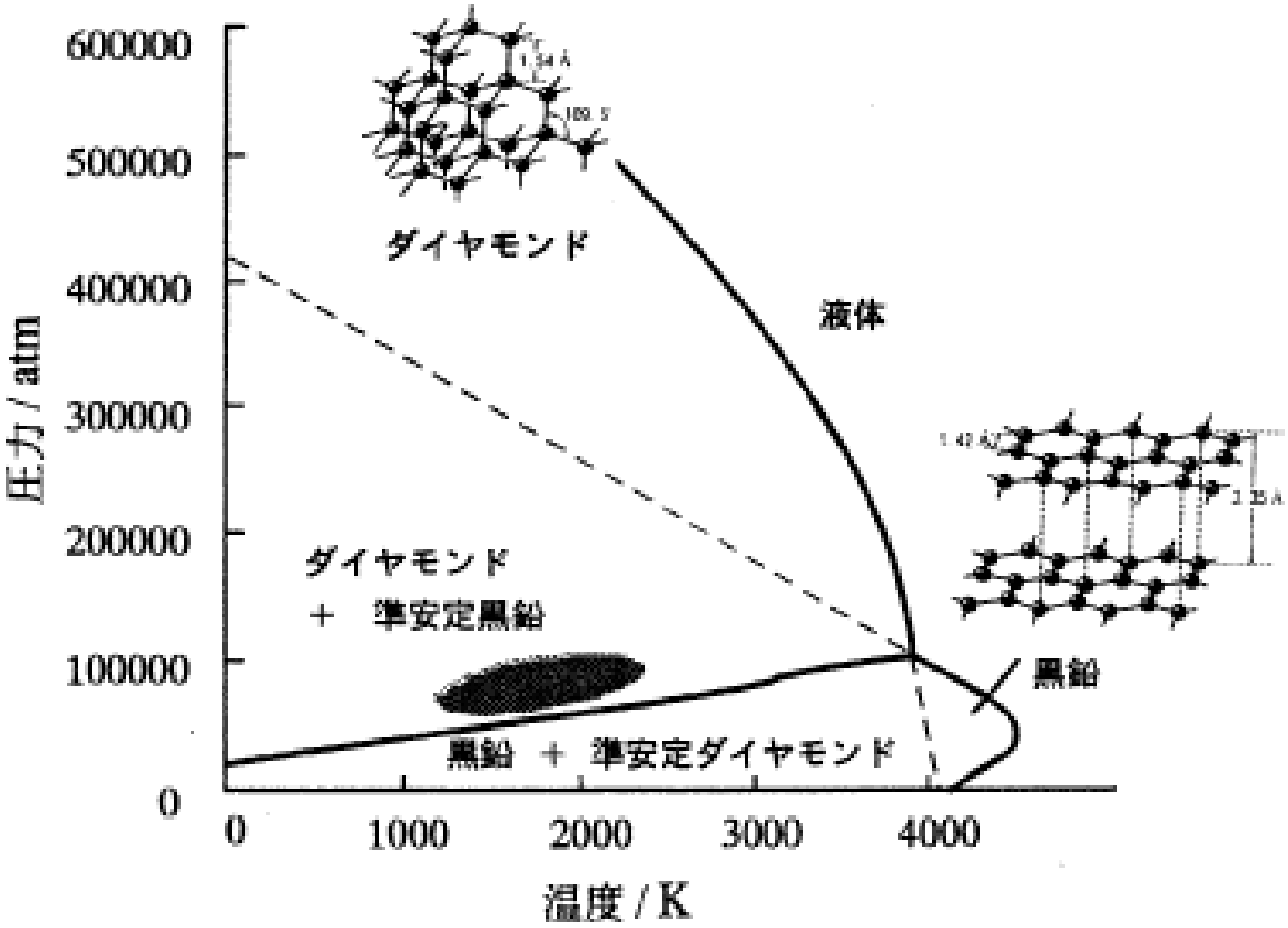
H^{1} $1s$																	He^{2} $1s^2$
Li^{3} $2s$	Be^{4} $2s^2$											B^{5} $2s^22p$	C^{6} $2s^22p^2$	N^{7} $2s^22p^3$	O^{8} $2s^22p^4$	F^{9} $2s^22p^5$	Ne^{10} $2s^22p^6$
Na^{11} $3s$	Mg^{12} $3s^2$											Al^{13} $3s^23p$	Si^{14} $3s^23p^2$	P^{15} $3s^23p^3$	S^{16} $3s^23p^4$	Cl^{17} $3s^23p^5$	Ar^{18} $3s^23p^6$
K^{19} $4s$	Ca^{20} $4s^2$	Sc^{21} $3d$ $4s^2$	Ti^{22} $3d^2$ $4s^2$	V^{23} $3d^3$ $4s^2$	Cr^{24} $3d^5$ $4s$	Mn^{25} $3d^5$ $4s^2$	Fe^{26} $3d^6$ $4s^2$	Co^{27} $3d^7$ $4s^2$	Ni^{28} $3d^8$ $4s^2$	Cu^{29} $3d^{10}$ $4s$	Zn^{30} $3d^{10}$ $4s^2$	Ga^{31} $4s^24p$	Ge^{32} $4s^24p^2$	As^{33} $4s^24p^3$	Se^{34} $4s^24p^4$	Br^{35} $4s^24p^5$	Kr^{36} $4s^24p^6$
Rb^{37} $5s$	Sr^{38} $5s^2$	Y^{39} $4d$ $5s^2$	Zr^{40} $4d^2$ $5s^2$	Nb^{41} $4d^4$ $5s$	Mo^{42} $4d^5$ $5s$	Tc^{43} $4d^6$ $5s$	Ru^{44} $4d^7$ $5s$	Rh^{45} $4d^8$ $5s$	Pd^{46} $4d^{10}$ –	Ag^{47} $4d^{10}$ $5s$	Cd^{48} $4d^{10}$ $5s^2$	In^{49} $5s^25p$	Sn^{50} $5s^25p^2$	Sb^{51} $5s^25p^3$	Te^{52} $5s^25p^4$	I^{53} $5s^25p^5$	Xe^{54} $5s^25p^6$
Cs^{55} $6s$	Ba^{56} $6s^2$	La^{57} $5d$ $6s^2$	Hf^{72} $4f^{14}$ $5d^2$ $6s^2$	Ta^{73} $5d^3$ $6s^2$	W^{74} $5d^4$ $6s^2$	Re^{75} $5d^5$ $6s^2$	Os^{76} $5d^6$ $6s^2$	Ir^{77} $5d^9$ –	Pt^{78} $5d^9$ $6s$	Au^{79} $5d^{10}$ $6s$	Hg^{80} $5d^{10}$ $6s^2$	Tl^{81} $6s^26p$	Pb^{82} $6s^26p^2$	Bi^{83} $6s^26p^3$	Po^{84} $6s^26p^4$	At^{85} $6s^26p^5$	Rn^{86} $6s^26p^6$
Fr^{87} $7s$	Ra^{88} $7s^2$	Ac^{89} $6d$ $7s^2$															

Ce^{58} $4f^2$ $6s^2$	Pr^{59} $4f^3$ $6s^2$	Nd^{60} $4f^4$ $6s^2$	Pm^{61} $4f^5$ $6s^2$	Sm^{62} $4f^6$ $6s^2$	Eu^{63} $4f^7$ $6s^2$	Gd^{64} $4f^7$ $5d$ $6s^2$	Tb^{65} $4f^8$ $5d$ $6s^2$	Dy^{66} $4f^{10}$ $6s^2$	Ho^{67} $4f^{11}$ $6s^2$	Er^{68} $4f^{12}$ $6s^2$	Tm^{69} $4f^{13}$ $6s^2$	Yb^{70} $4f^{14}$ $6s^2$	Lu^{71} $4f^{14}$ $5d$ $6s^2$
Th^{90} – $6d^2$ $7s^2$	Pa^{91} $5f^2$ $6d$ $7s^2$	U^{92} $5f^3$ $6d$ $7s^2$	Np^{93} $5f^4$ $7s^2$	Pu^{94} $5f^6$ $7s^2$	Am^{95} $5f^7$ $7s^2$	Cm^{96} $5f^7$ $6d$ $7s^2$	Bk^{97}	Cf^{98}	Es^{99}	Fm^{100}	Md^{101}	No^{102}	Lr^{103}

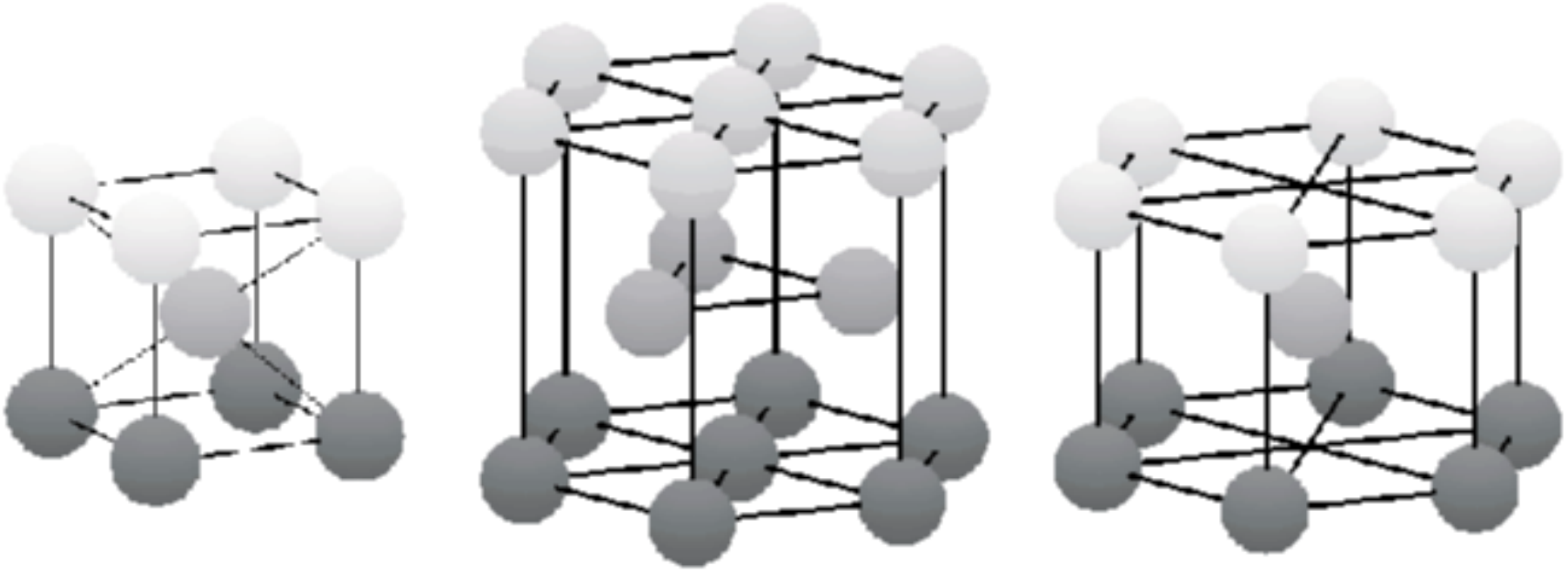
状態図(水)


1
固体
液体
気体
三重点
圧力 / atm
0.006
200
300
400
T_f
(273.15)
T_3
(273.16)
T_b
(373.15)
温度 / K

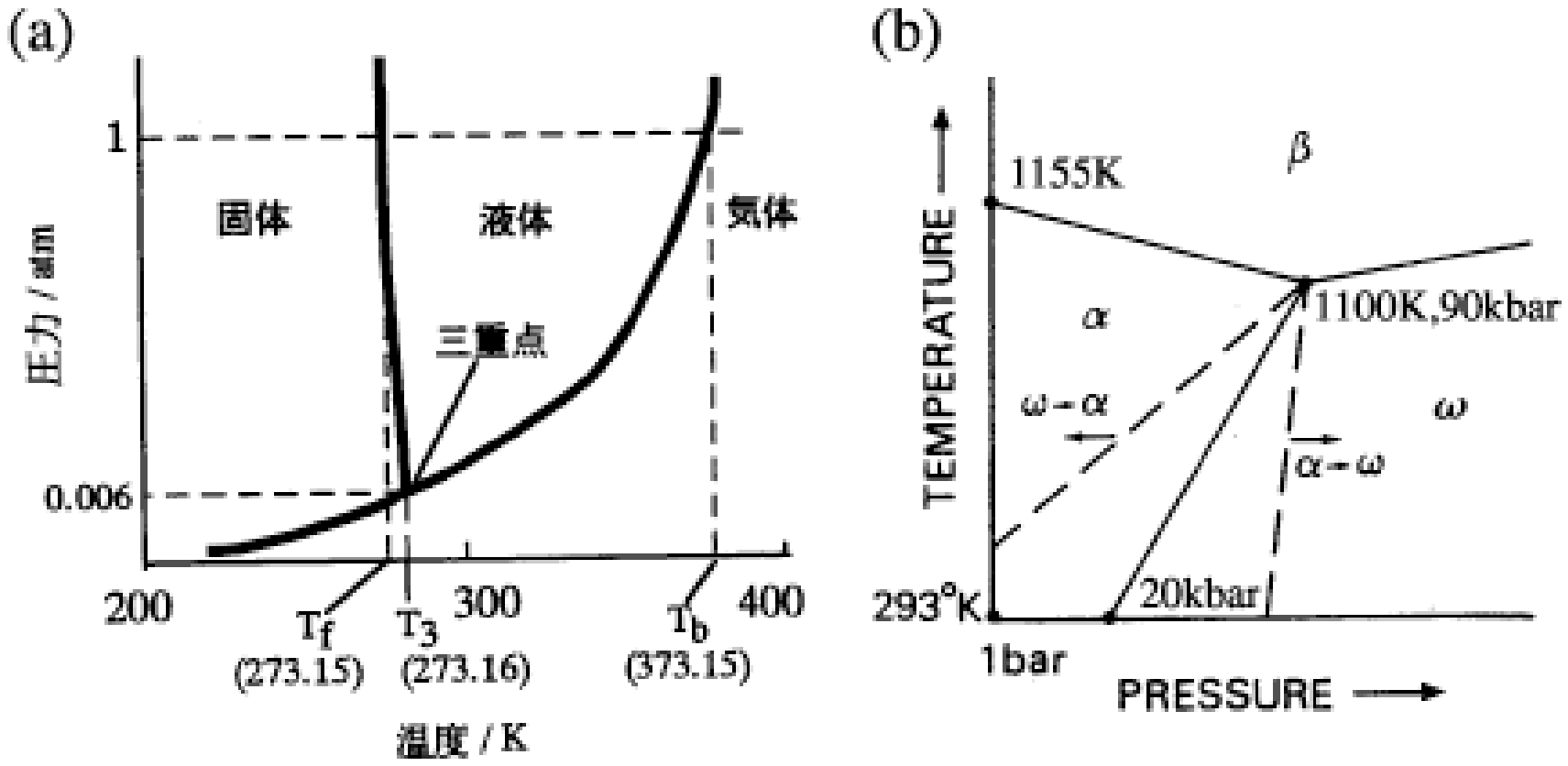
状態図(炭素) -同素体-


600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
圧力 / atm
0
1000
2000
3000
4000
温度 / K
ダイヤモンド
液体
ダイヤモンド
＋　準安定黒鉛
黒鉛
黒鉛　＋　準安定ダイヤモンド

Tiに現れる(a) bcc, (b) hcp, (c) ω格子

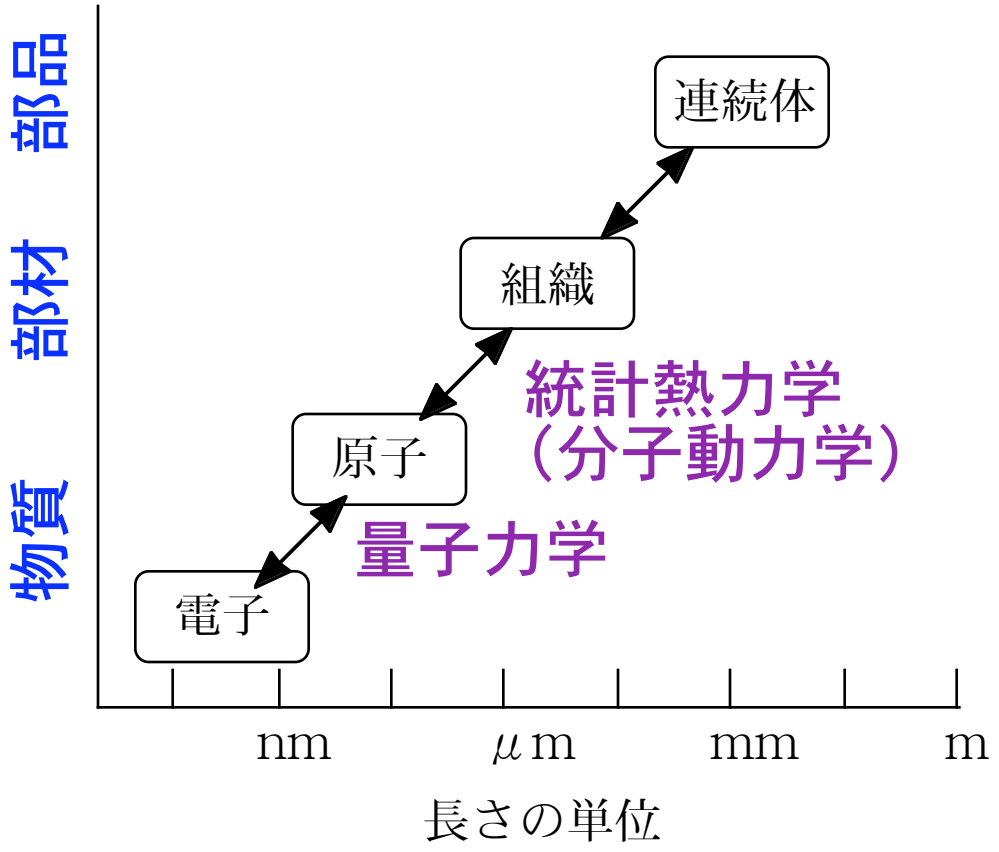


状態図 (a) 水，(b) Ti


(a)
1
0.006
固体
液体
気体
三重点
圧力 / atm
200
300
400
T_f
(273.15)
T_3
(273.16)
T_b
(373.15)
温度 / K
(b)
1155K
β
1100K,90kbar
α
ω－α
ω
α－ω
TEMPERATURE
293°K
20kbar
1bar
PRESSURE

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
- 第一原理計算でTiの状態図を描く.

前期量子論

- 黒体輻射，光電効果，コンプトン散乱
- 波動ー粒子の二重性(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

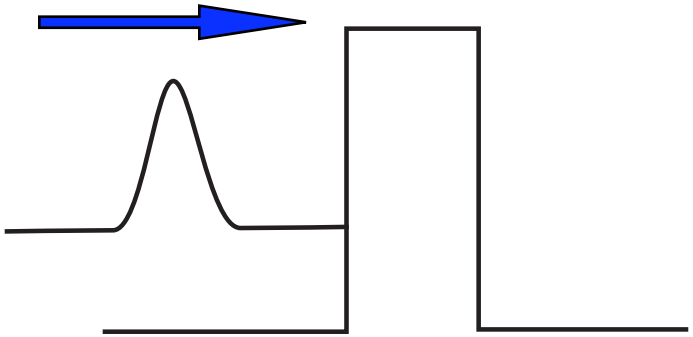
Schrödinger方程式

- 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)

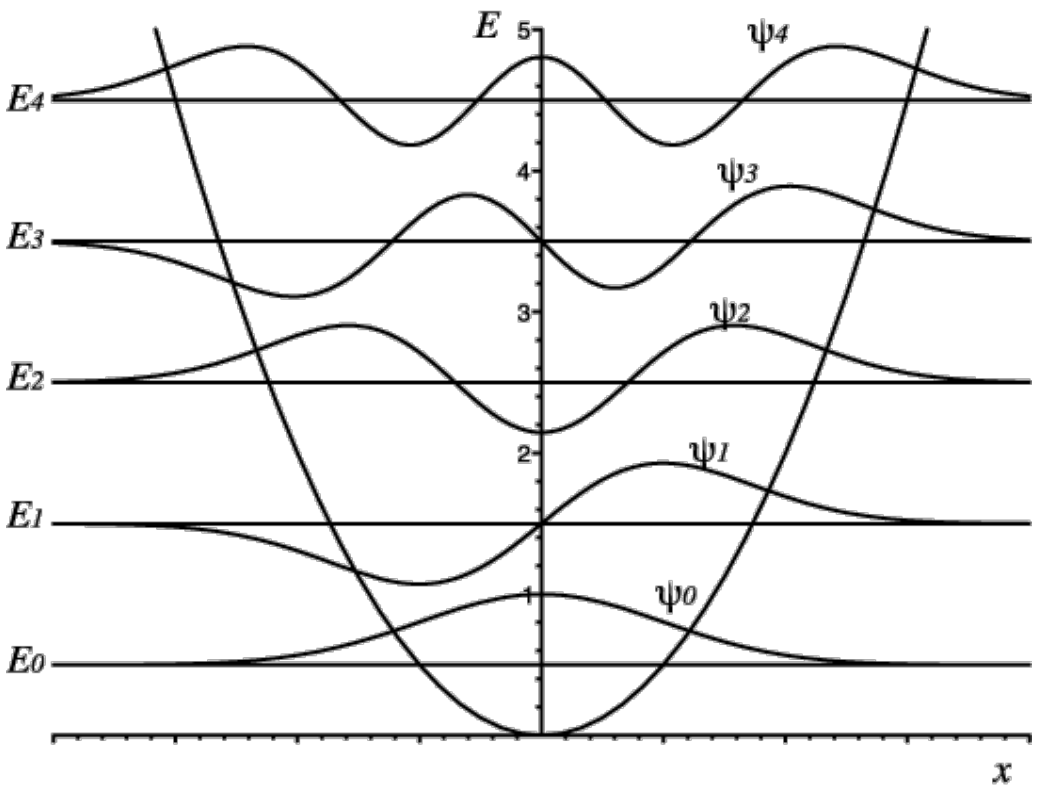
- ポテンシャル

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

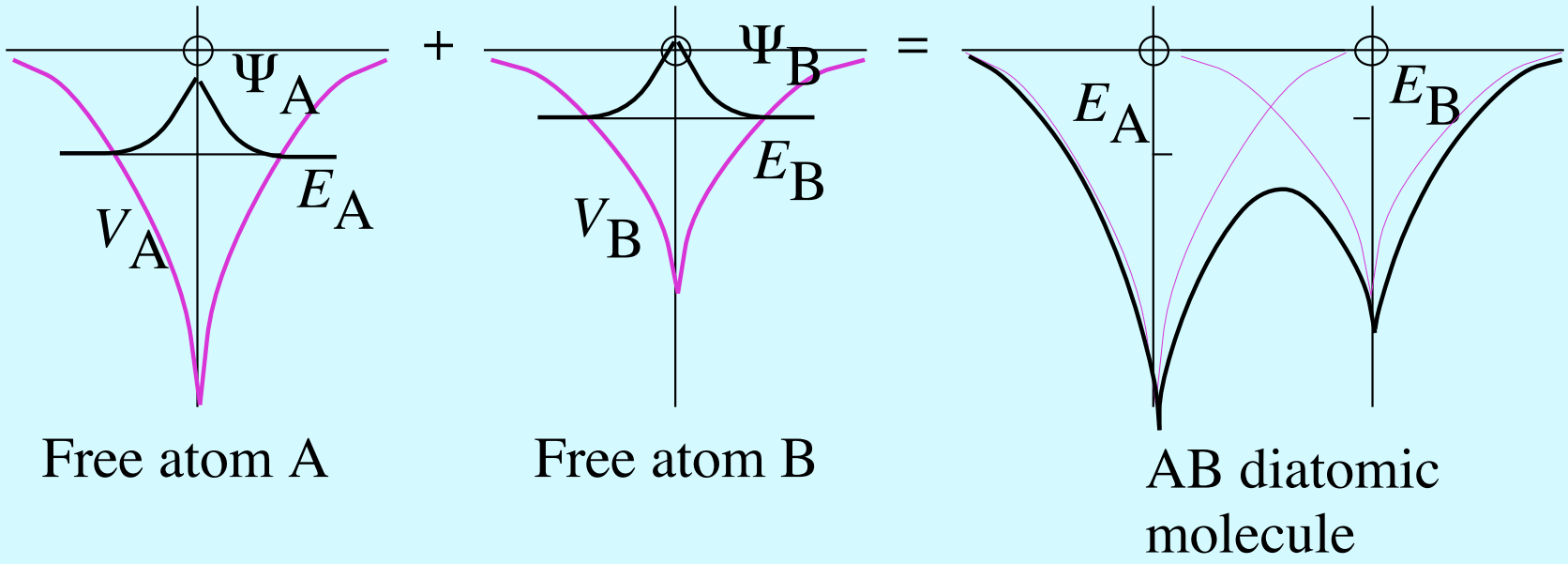
- エネルギー準位

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

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



化学結合の起源(ポテンシャルと準位)



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

$$H\,\psi_{AB} = \varepsilon\,\psi_{AB}$$

$$\psi_{AB} = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

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

固有値,永年方程式の解

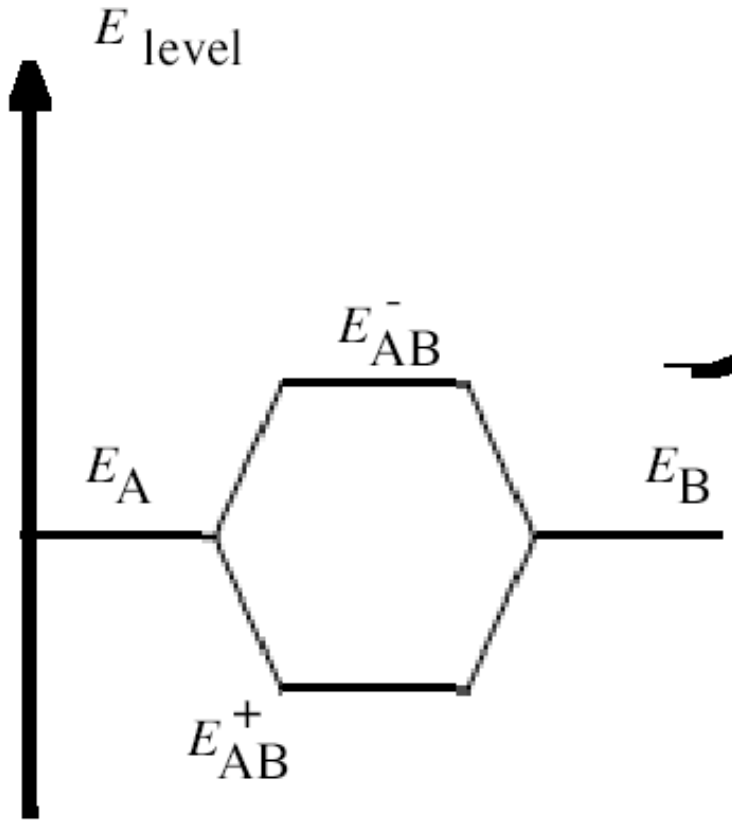
$$(H - E)(c_{\mathrm{A}}\varphi_{\mathrm{A}} + c_{\mathrm{B}}\varphi_{\mathrm{B}}) = 0$$

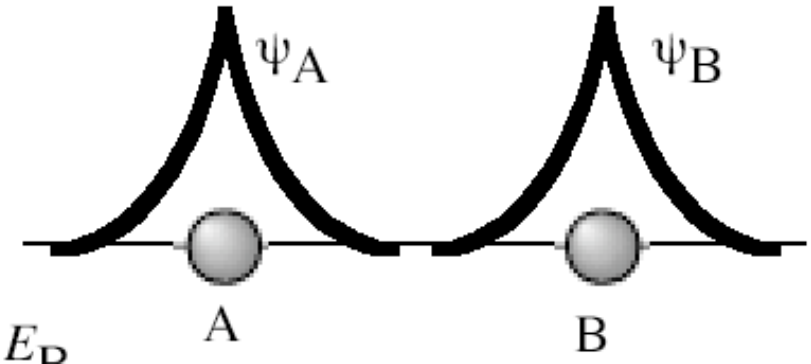
$$\begin{pmatrix} H_{\mathrm{AA}} - E & H_{\mathrm{AB}} - ES_{\mathrm{AB}} \\ H_{\mathrm{BA}} - ES_{\mathrm{BA}} & H_{\mathrm{BB}} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} = 0$$

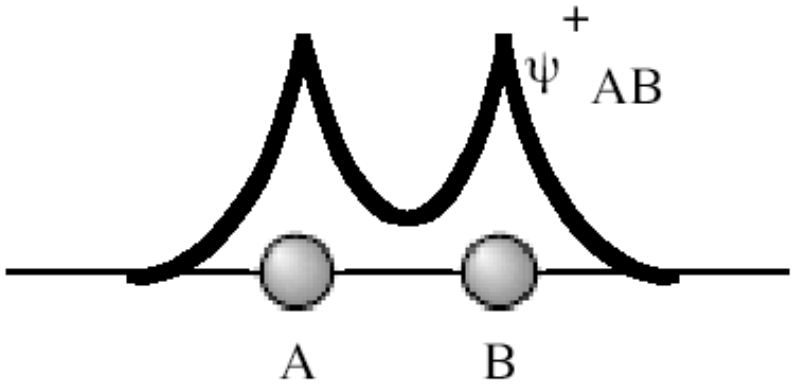
$$H_{\alpha\beta} = \int \varphi_{\alpha} H \varphi_{\beta} \mathrm{d}\mathbf{r}$$

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

結合,反結合準位(スペクトル)





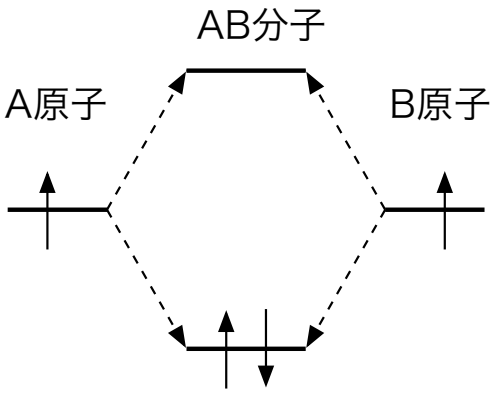
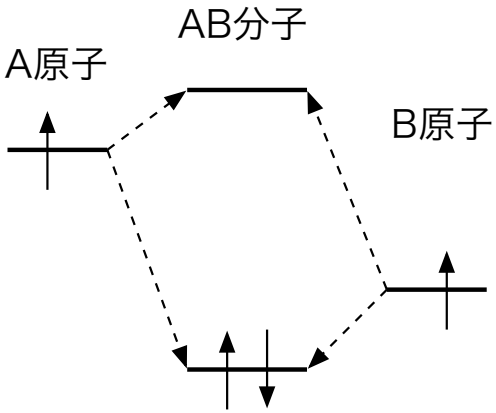
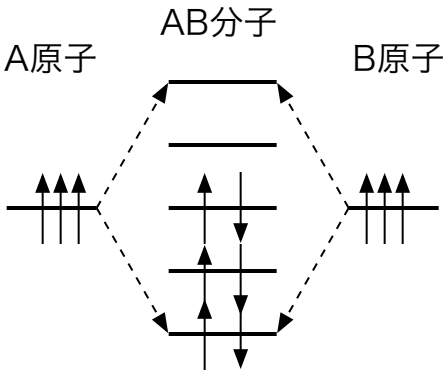
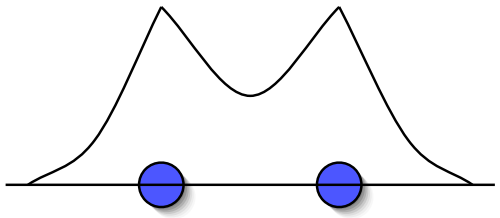
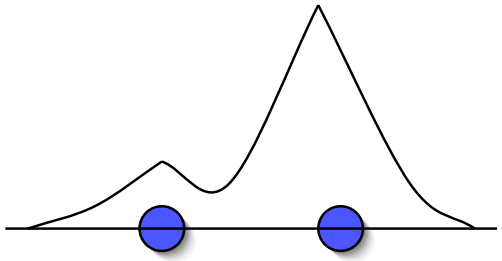


$$E^{\pm}_{AB} = |H| S \mp |H|$$

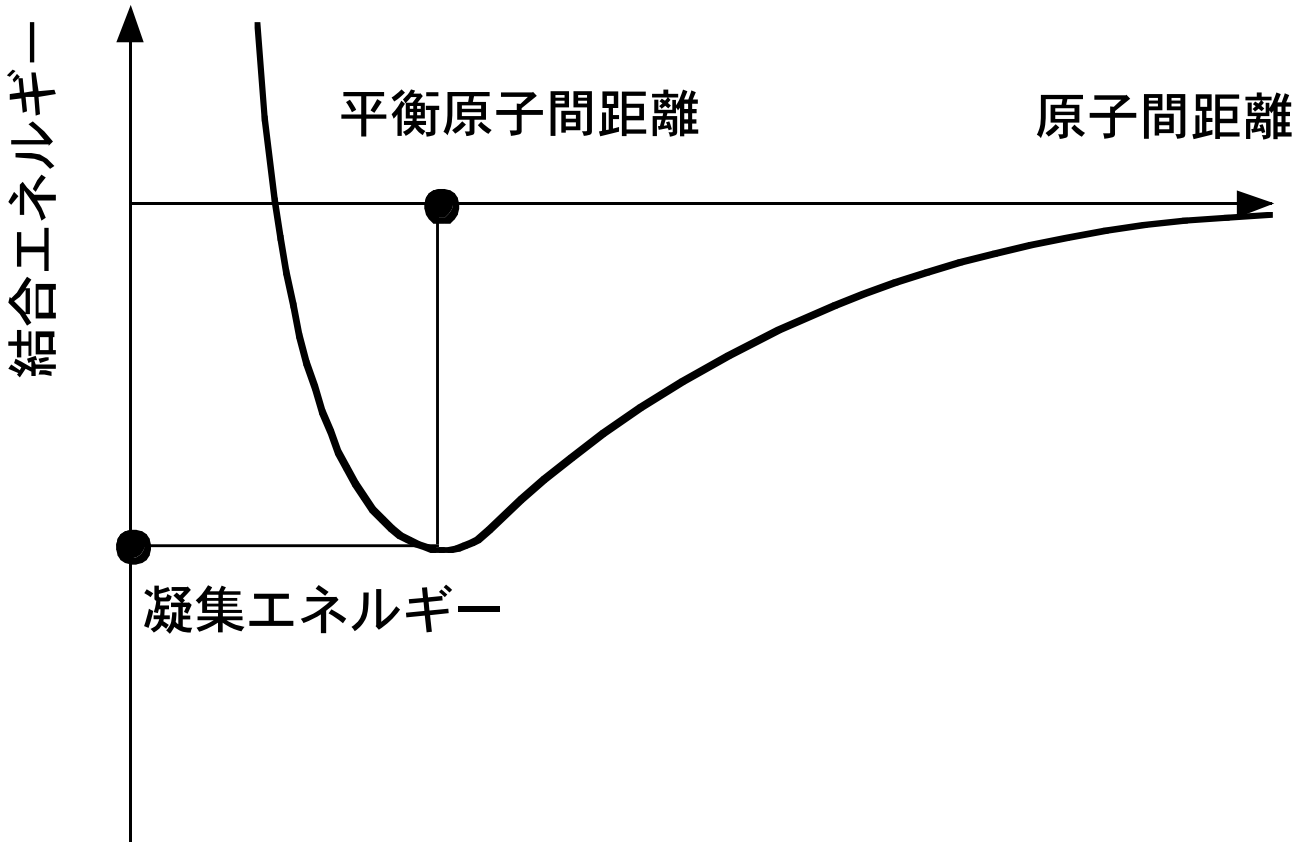
化学結合の起源

- 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

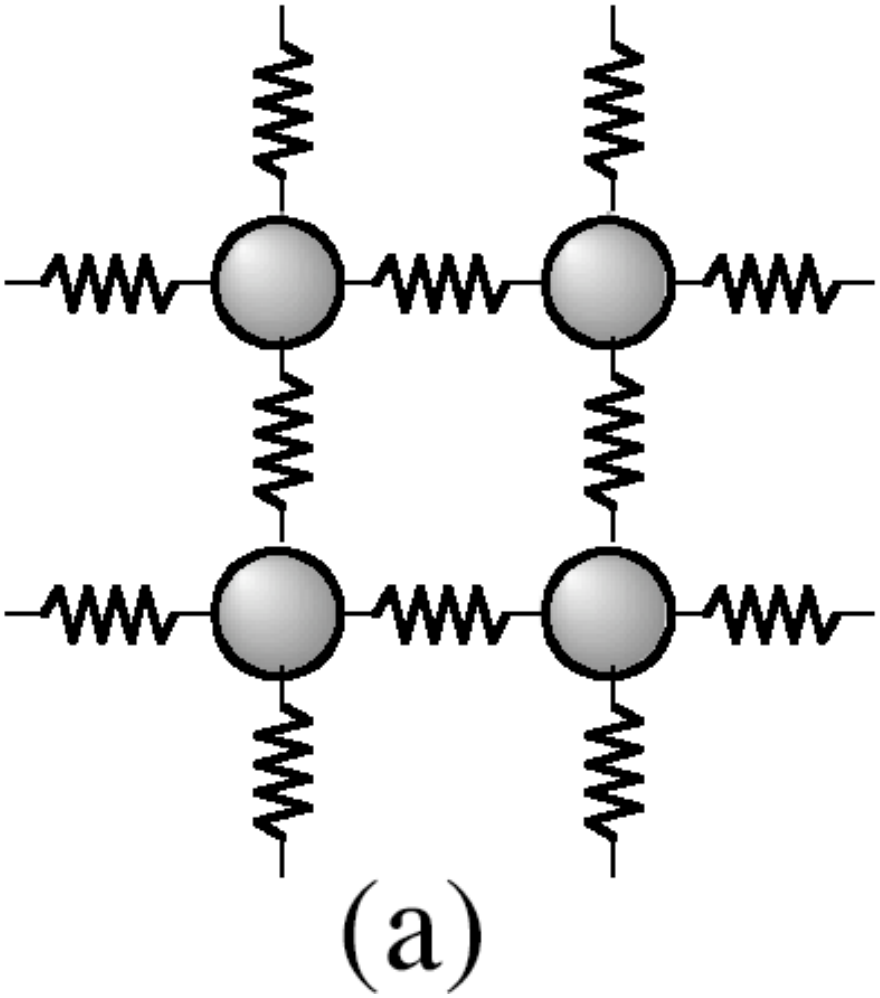
	共有結合	イオン結合	金属結合
エネルギー準位			
電子の分布			
	二原子の間に局在	片方の原子に局在	非局在(拡張)

結合準位の距離依存性

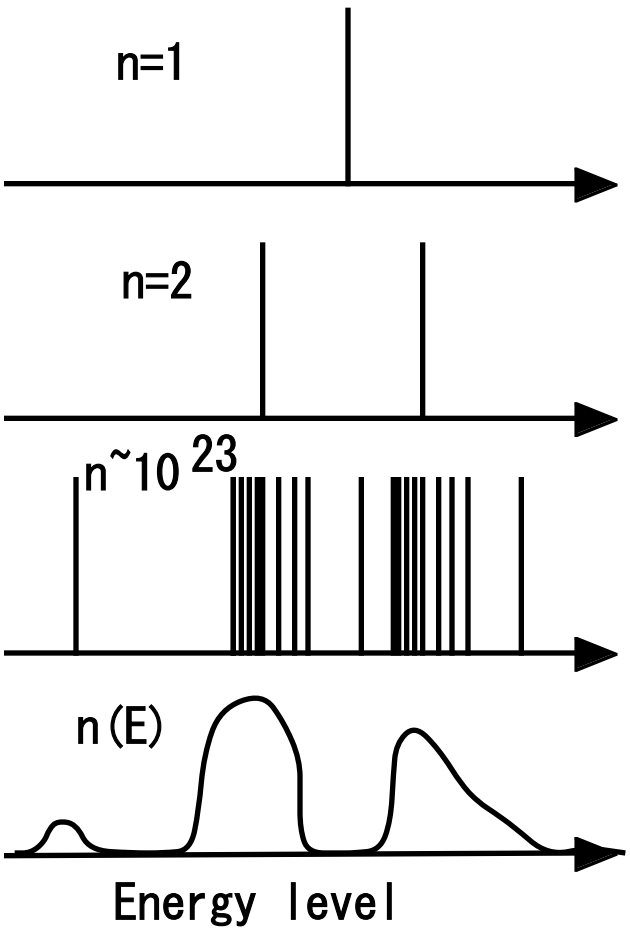


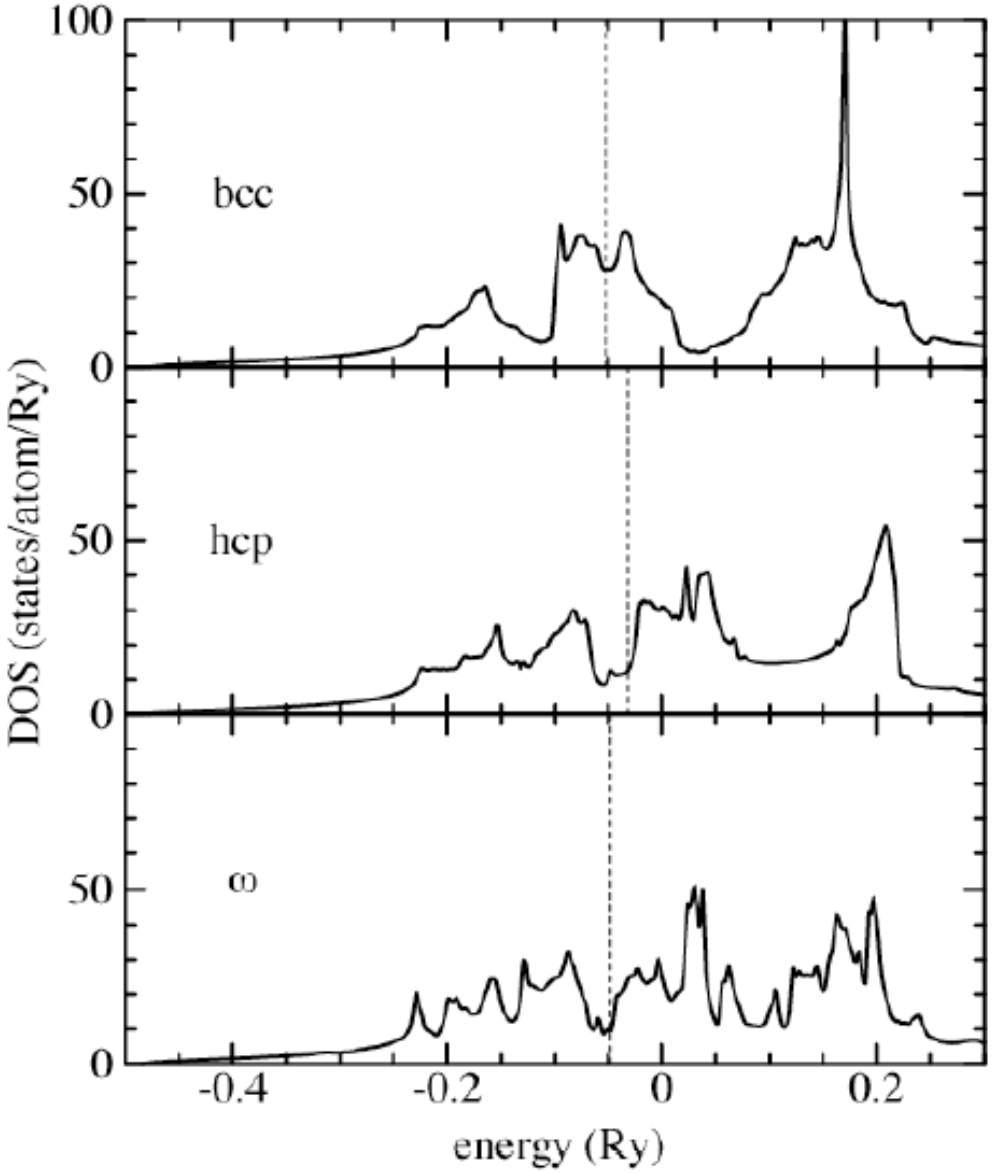
(b)

ばねモデル

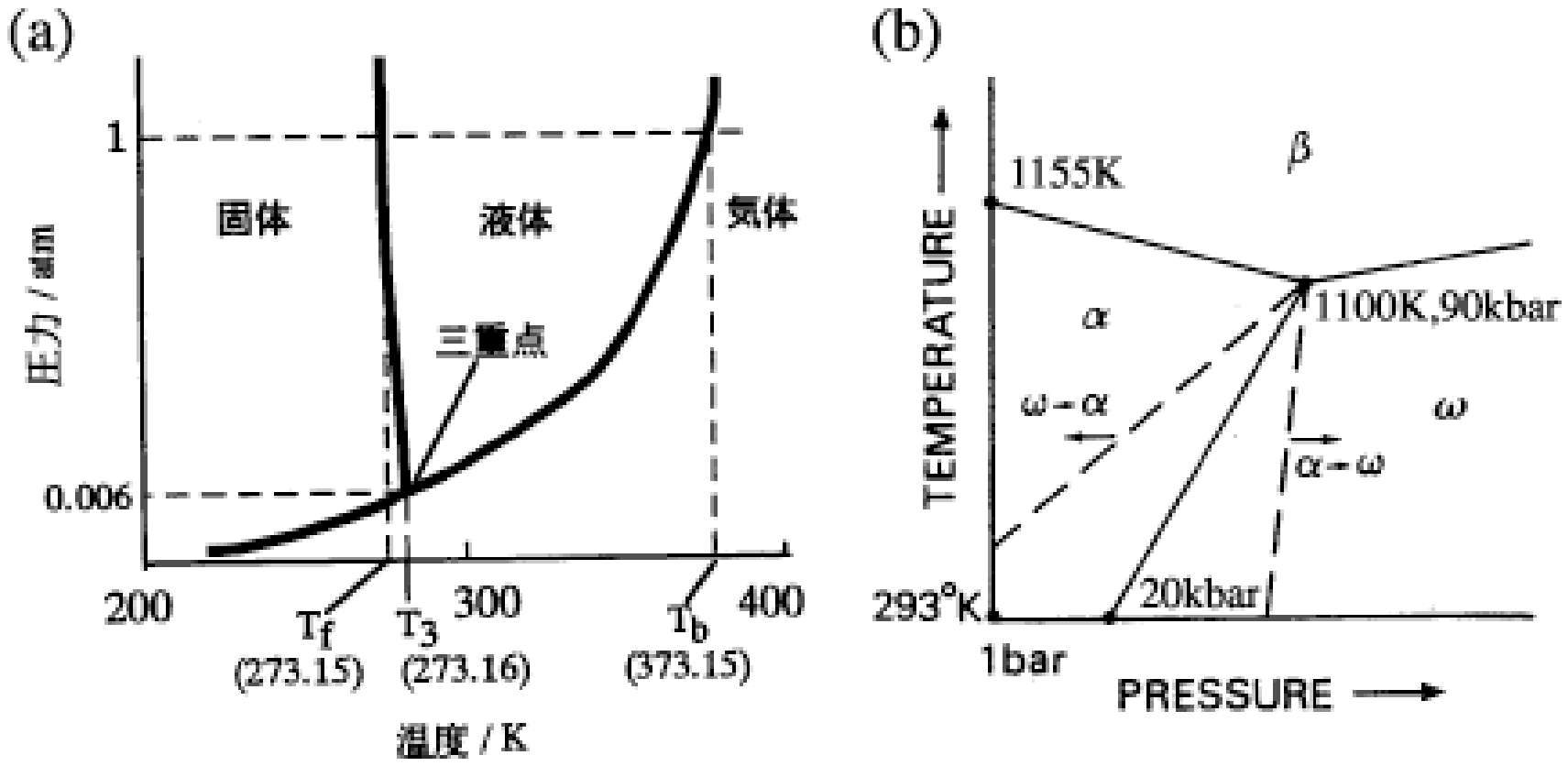


Tiの電子状態


n=1
n=2
n~10 23
n(E)
Energy level

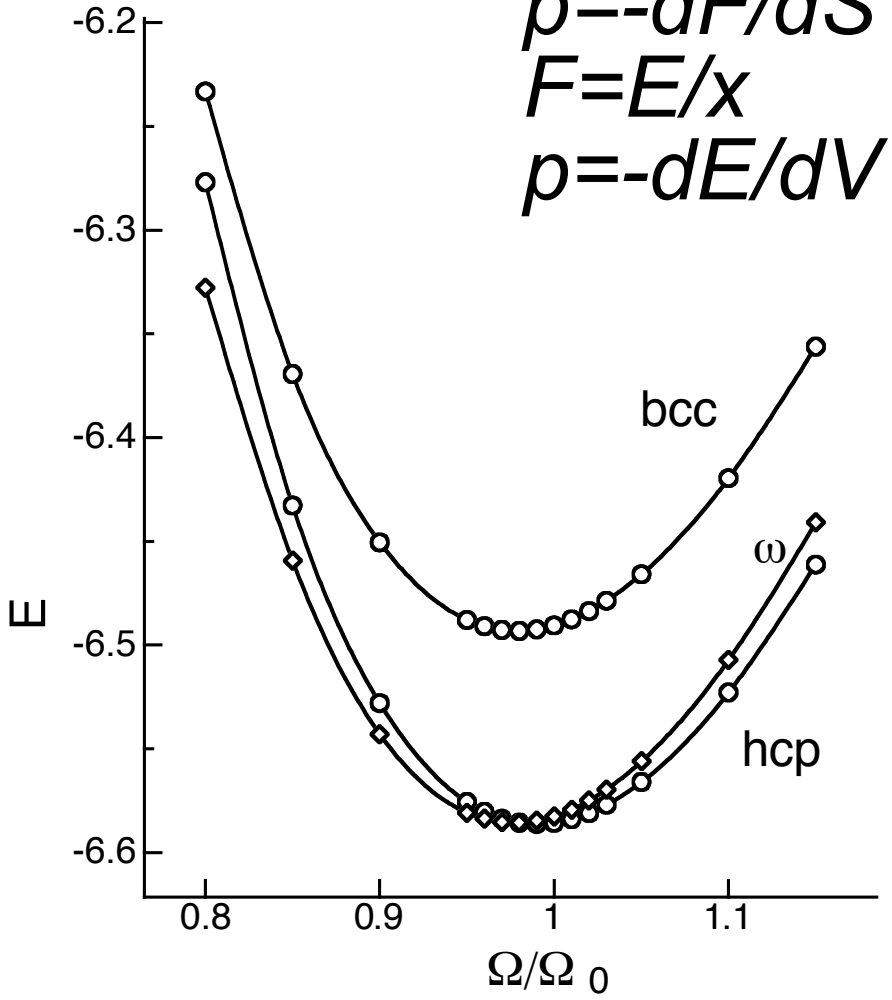

100
50
0
bcc
50
0
hcp
50
0
ω
DOS (states/atom/Ry)
-0.4
-0.2
0
0.2
energy (Ry)

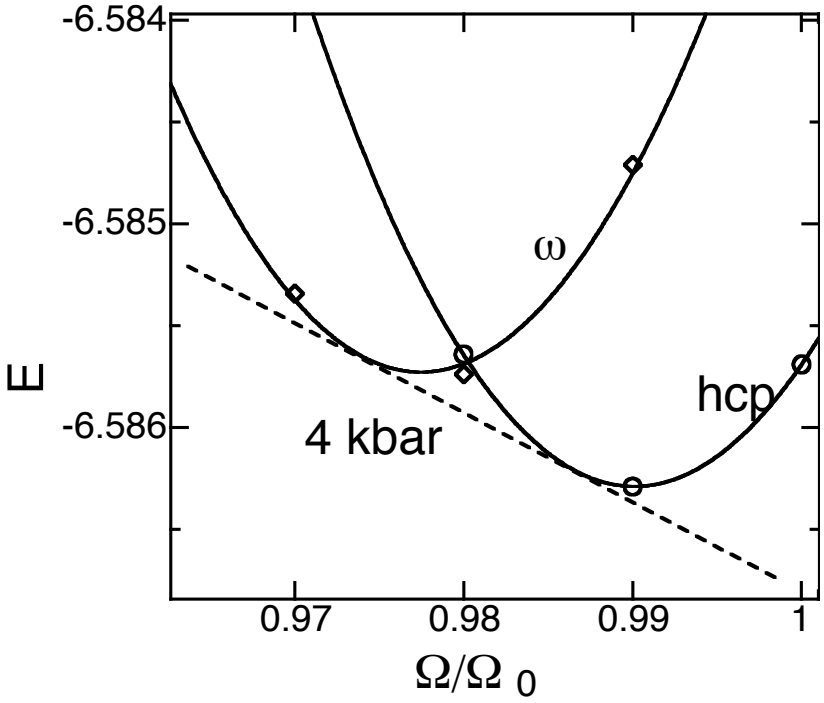
状態図 (a) 水，(b) Ti


(a)
1
0.006
固体
液体
気体
三重点
圧力 / atm
200
300
400
T_f
(273.15)
T_3
(273.16)
T_b
(373.15)
温度 / K
(b)
1155K
β
1100K,90kbar
α
ω－α
ω
α－ω
TEMPERATURE
293°K
20kbar
1bar
PRESSURE

Tiの結合エネルギーの体積依存

$p=-dF/dS$
$F=E/x$
$p=-dE/dV$





熱統計力学

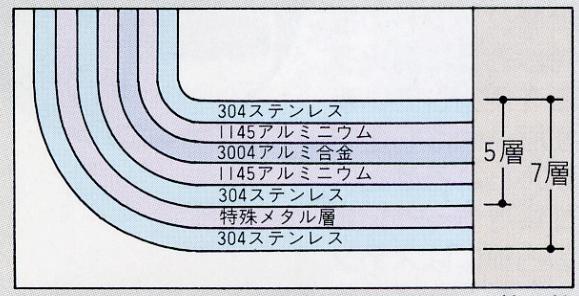
- 熱伝導，熱容量
- 分子動力学
- アインシュタインモデル
- 比熱

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。

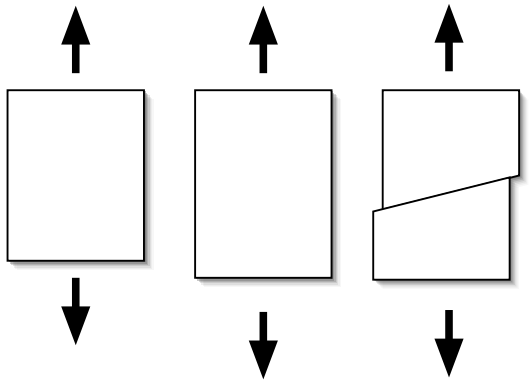
分子動力学

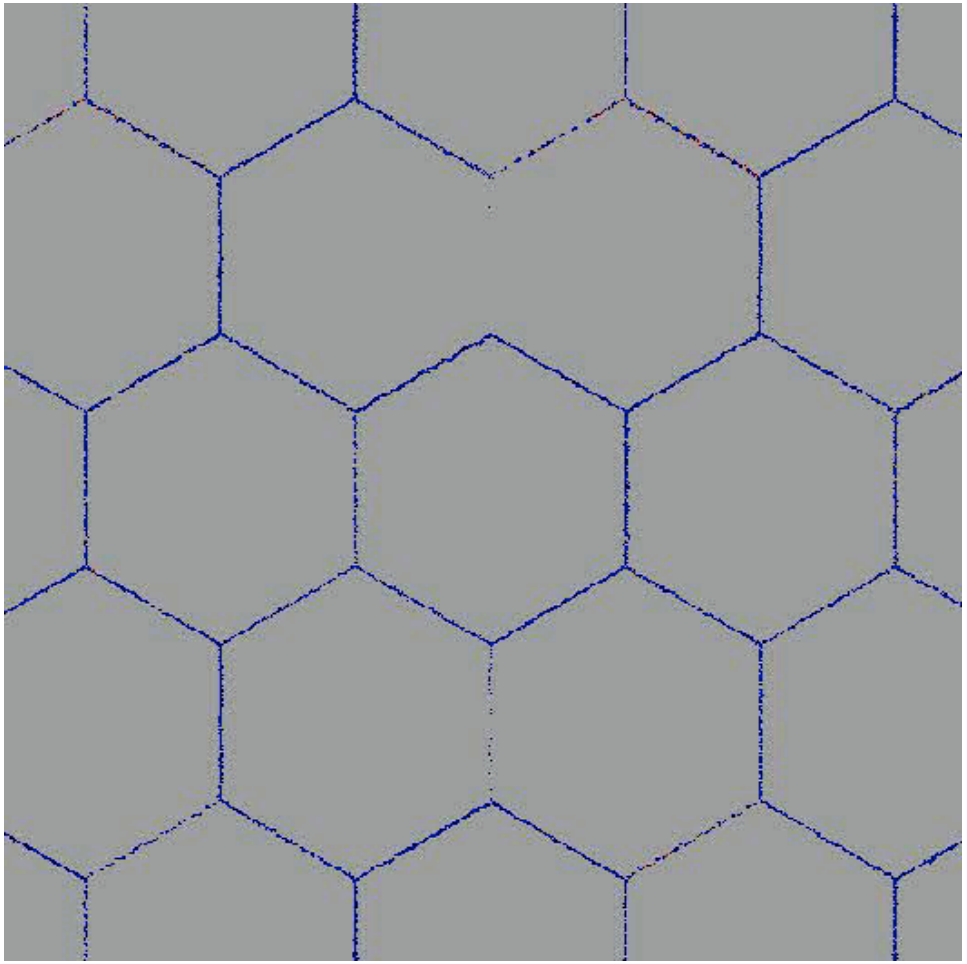
- Newtonの運動方程式
- Lagrange力学
  Hamilton力学
- Nose-Hoover力学
- ナノメタルの変形

ナノメタルの変形シミュレーション

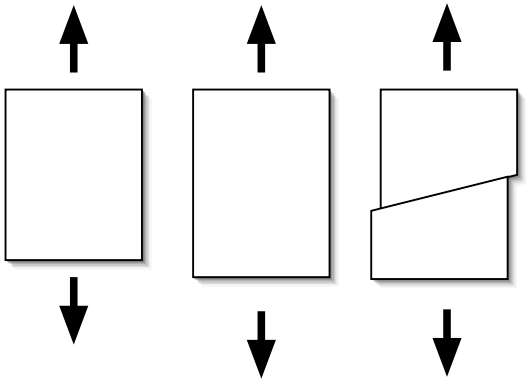
金沢大・工・下川智嗣先生,
阪大・工・中谷彰宏先生提供

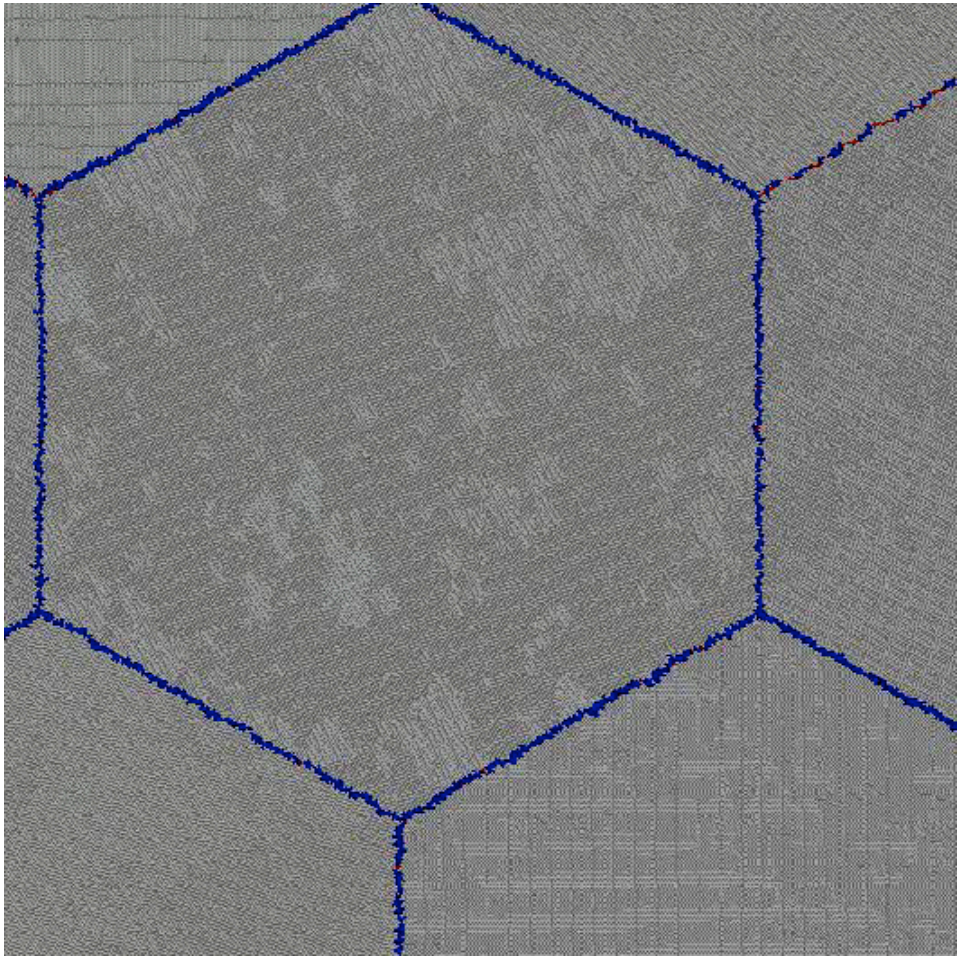
原子数：約300万(3M, 3x10^6)
計算時間：
Pentium4(3GHz)x約40日





ナノメタルの変形シミュレーション



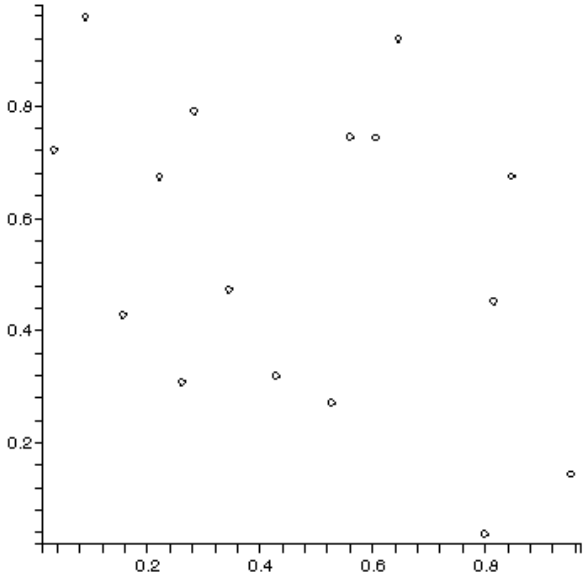


モンテカルロ(MC)シミュレーション

- 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.

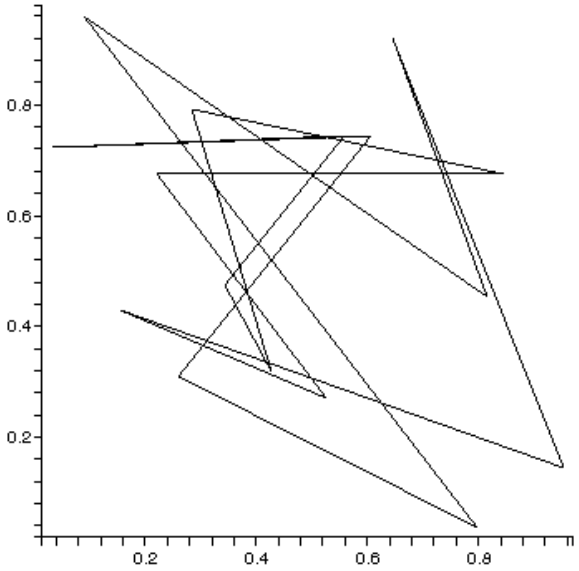


simulated annealing(2)

アルゴリズム

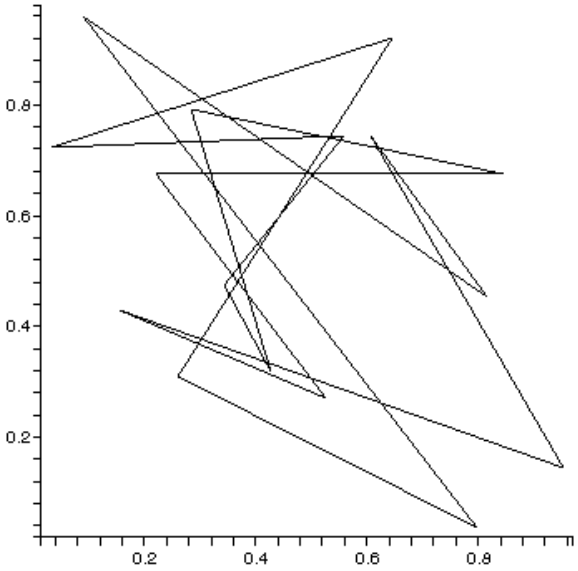
1. 配置 $\boldsymbol{a}$ を仮定し$E(\boldsymbol{a})$ を求める.
2. $\boldsymbol{a}$ からすこし違った配置 $\boldsymbol{a} + \delta\boldsymbol{a}$ を作る.
3. $\Delta E = E(\boldsymbol{a}+\delta\boldsymbol{a}) - E(\boldsymbol{a})$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.
6.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

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



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

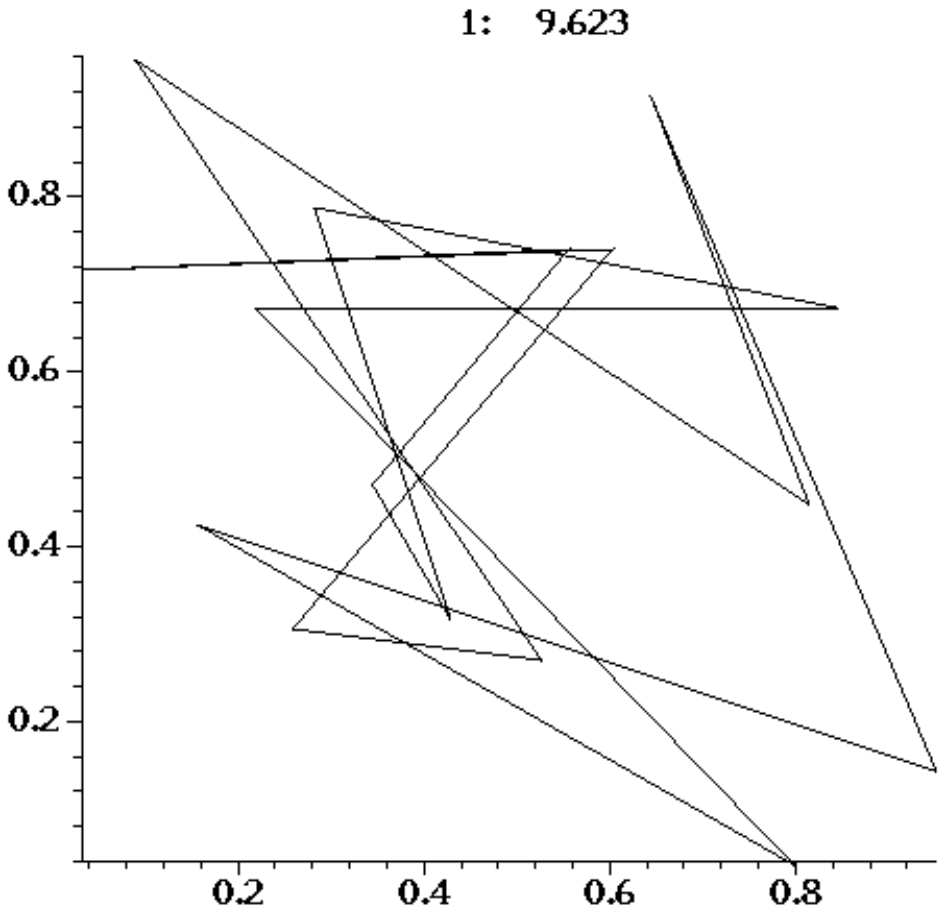
a+δ***a***= [1, 2, 3, 4, 10, 6, 7, 8, 9, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 1]



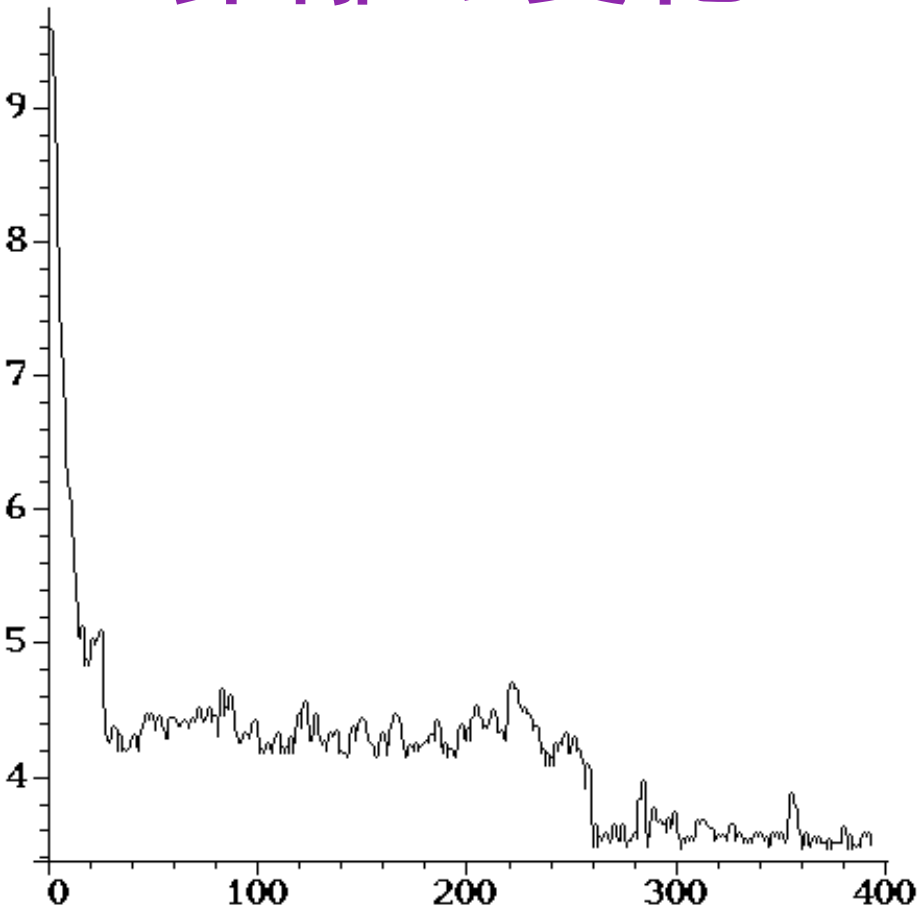
$E(\boldsymbol{a})$=9.5595

1. 配置 $\boldsymbol{a}$ を仮定し$E(\boldsymbol{a})$ を求める.
2. $\boldsymbol{a}$ からすこし違った配置 $\boldsymbol{a} + \delta\boldsymbol{a}$ を作る.
3. $\Delta E = E(\boldsymbol{a} + \delta\boldsymbol{a}) - E(\boldsymbol{a})$ 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.

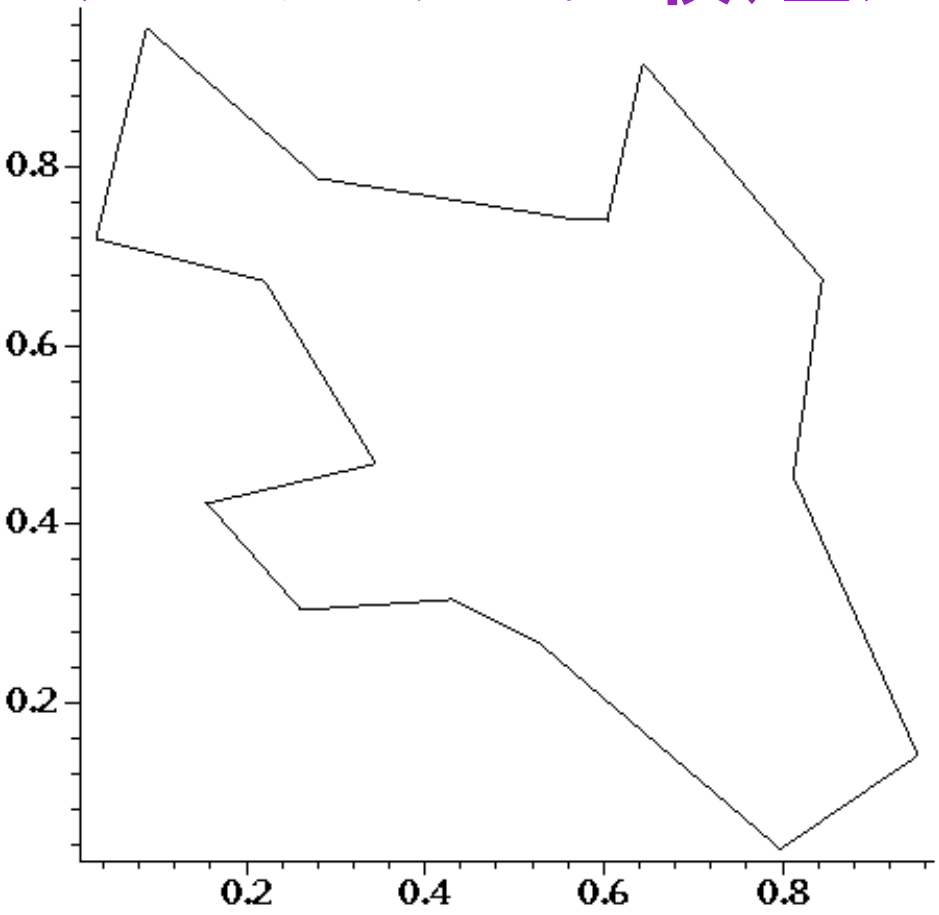
ルートの変更と距離の変化



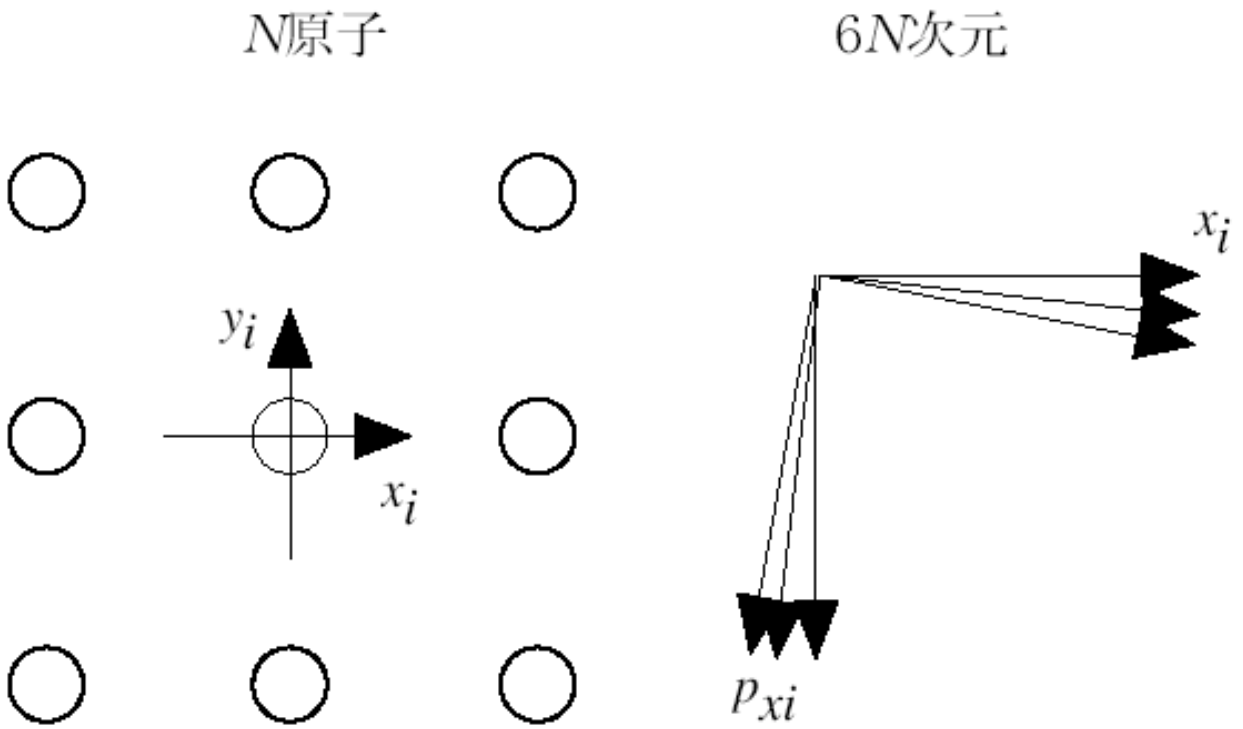
距離の変化

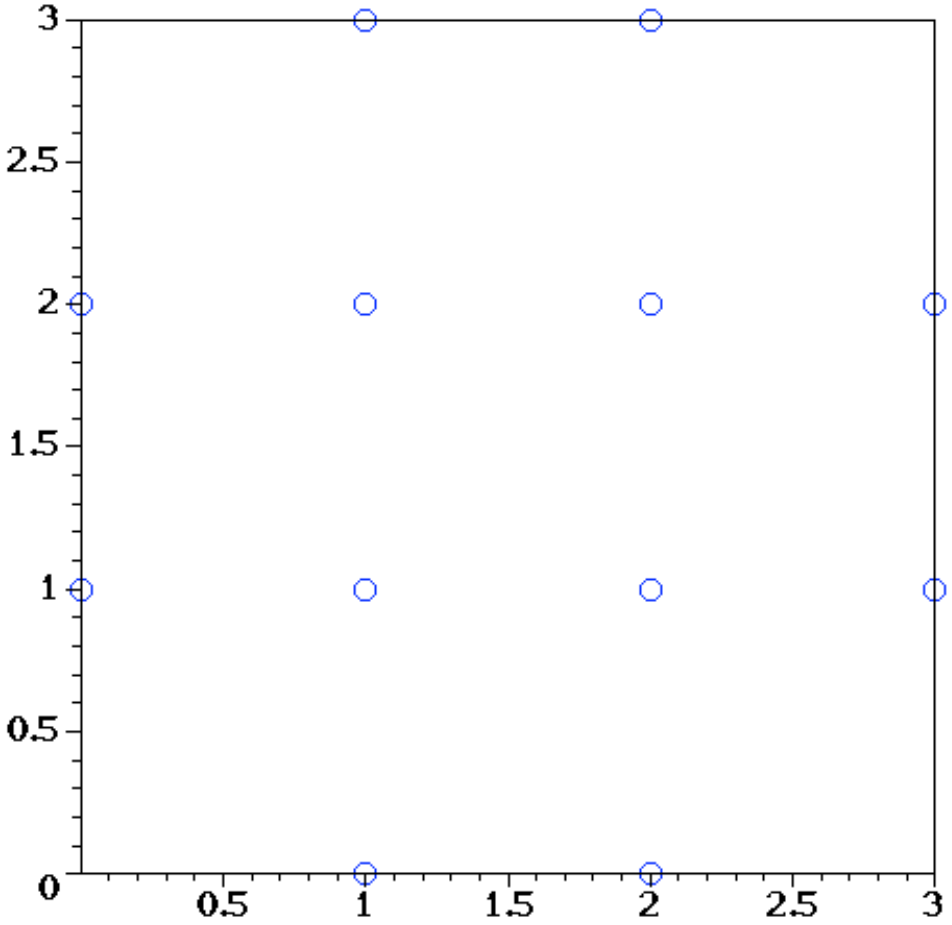


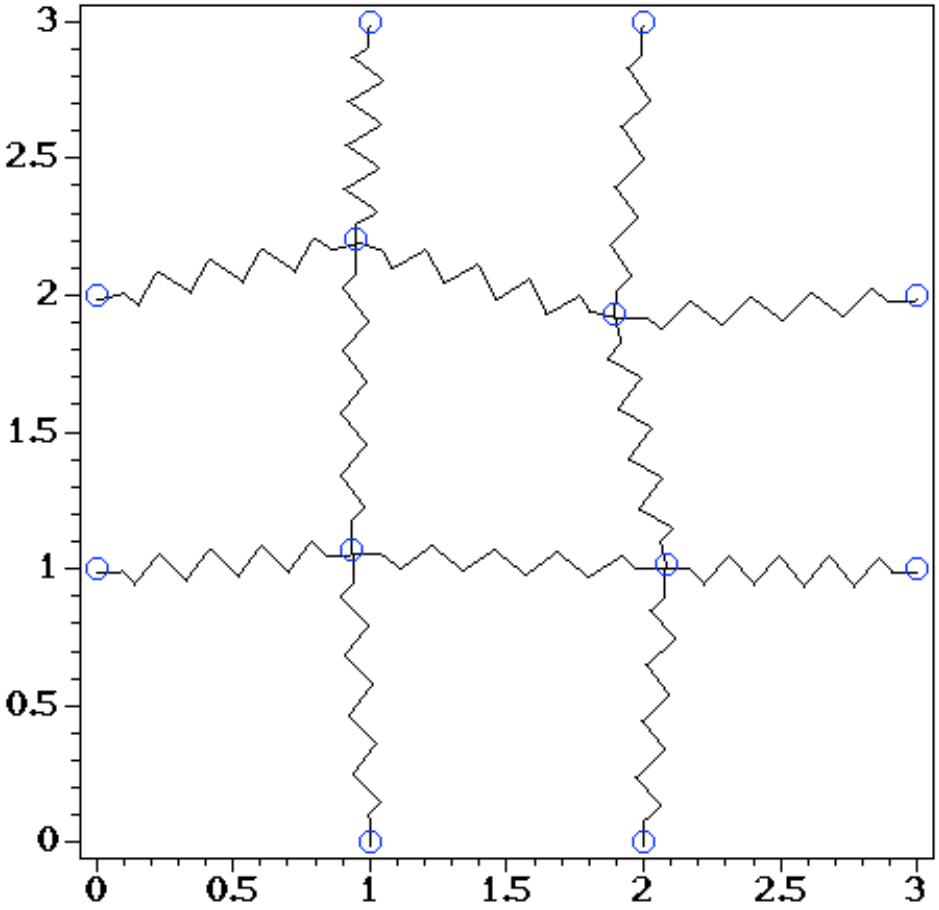
セールスマンの最短ルート

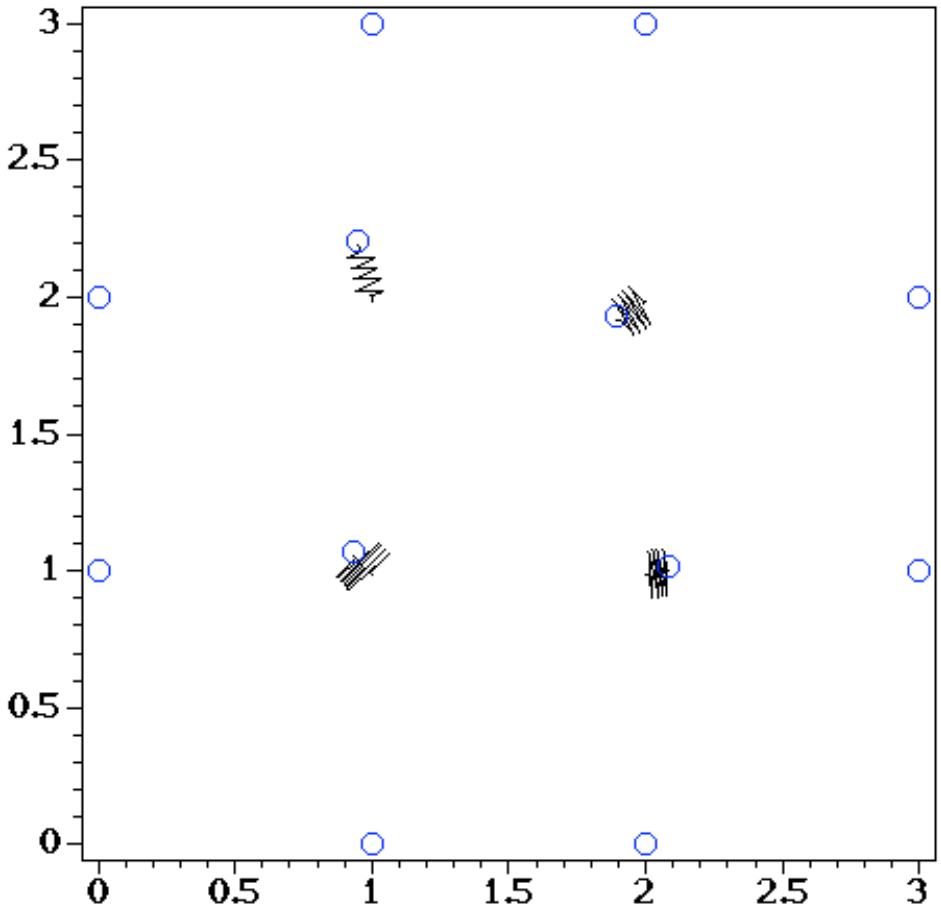


位相空間



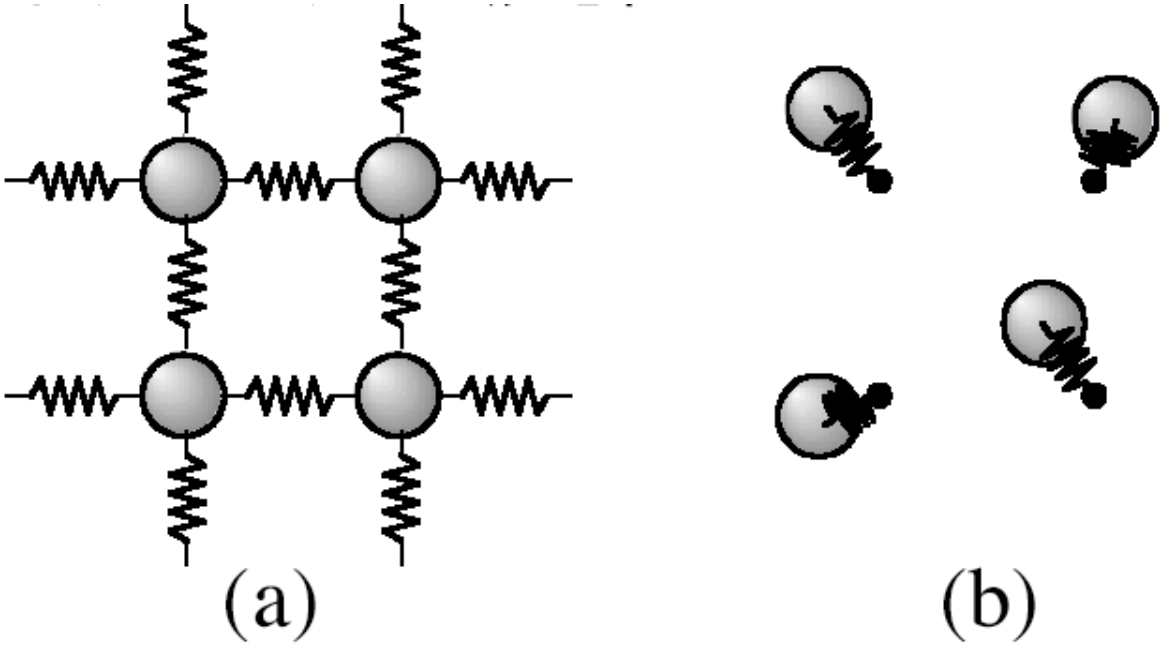

3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

アインシュタインモデル

- ポテンシャルの焼き直し



簡単な例(一次元調和振動子)

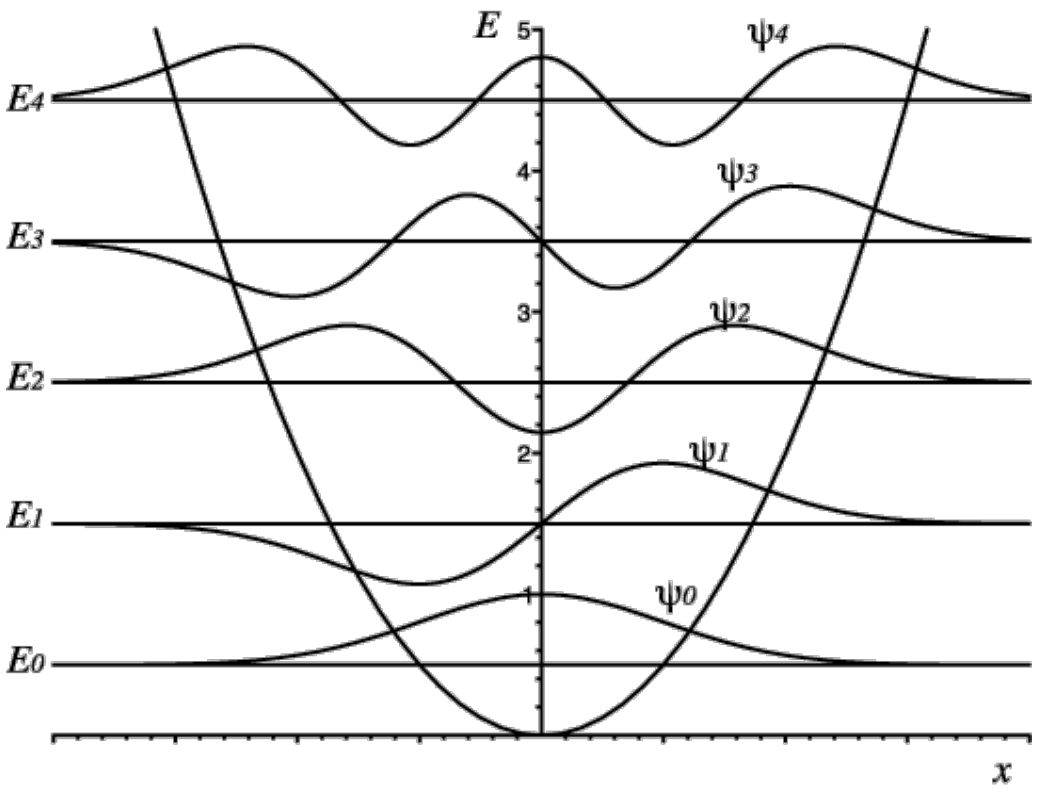
- ポテンシャル

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

- エネルギー準位

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

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

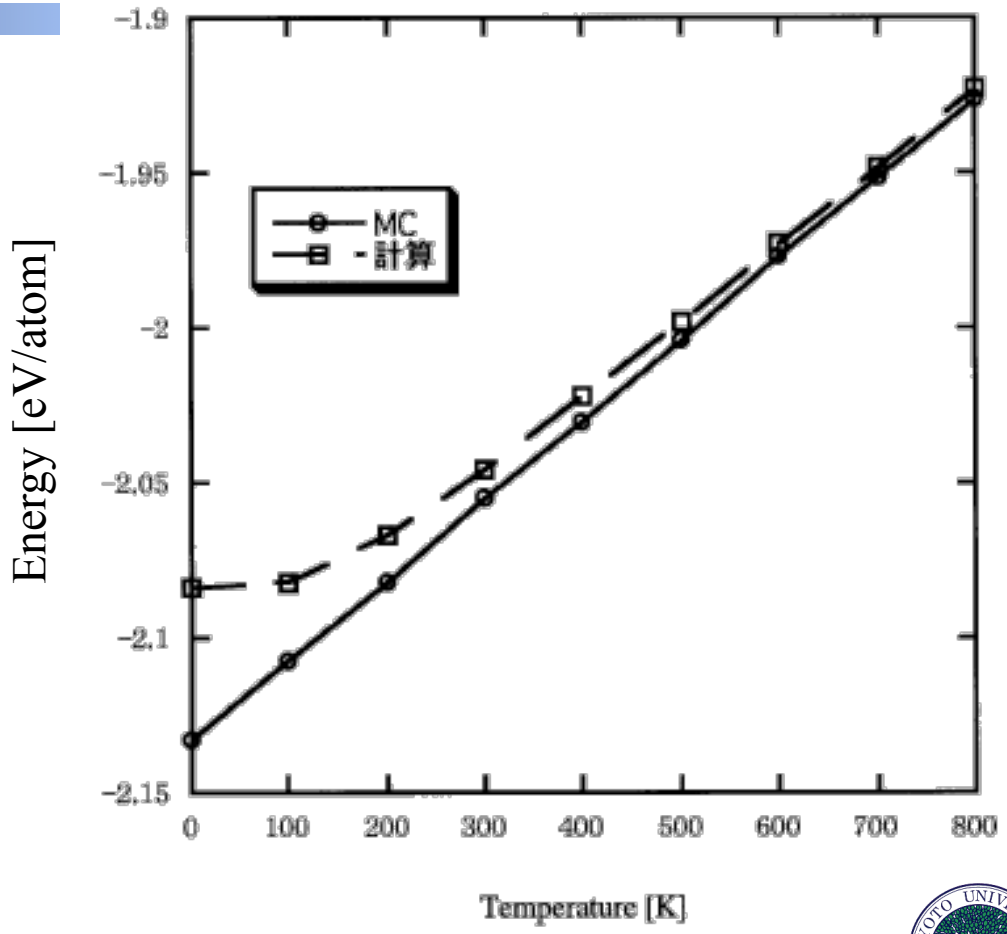


Energy計算

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

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

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



Einsteinモデルの計算結果

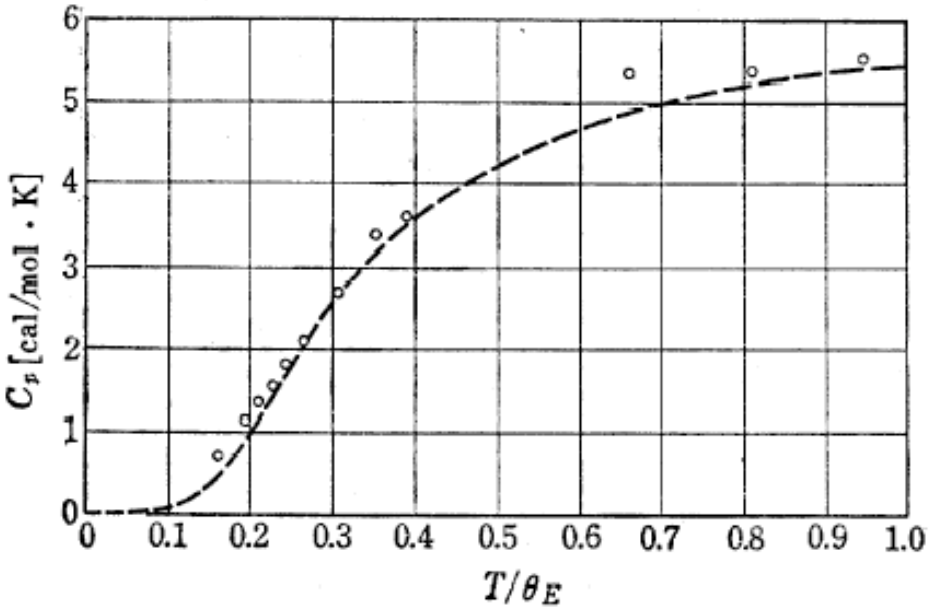
$$C_{\mathrm{V}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$= 3Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}} - 1\right)^2}$$

$$\theta_{\mathrm{E}} = \frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}}$$

$$= 3Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{\theta_{\mathrm{E}}}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_{\mathrm{E}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{\mathrm{E}}}{T}} - 1\right)^2}$$

Diamond(θ_{E}=1320K)



$$C_{\mathrm{v}} = 3Nk_{\mathrm{B}}$$

Dulong-Petitの法則

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3*R*(*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3*N*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

$$C_{\mathrm{v}} = 3Rf_{\mathrm{E}}\left(\theta_{\mathrm{E}}/T\right)$$

という形で与えられる．$f_{\mathrm{E}}(x)$，Θ_{E}は

$$f_{\mathrm{E}}(x) = x^2 e^x \left(e^x - 1\right)^{-2}, \theta_{\mathrm{E}} = h\nu/k$$

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

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

もう一つ

- 数式処理ソフトMaple
  - 数式の変形，難しい関数のプロット，積分，シミュレーション,...
  - 講義資料の作成，論文の数式のフォローなど日常の研究で使用.
- この4月から，すべてのサテライト情報端末で使用できるようになった.
- テキスト利用の手引き（Maple編)(無料)
  - 情報メディアセンターで入手可能
- 5/27に情報メディアセンターで講習会