

## 第3章 計算材料科学

### 3-1 イントロダクション

構造材料は強さを求めて石器，青銅器，鉄器と文明とともに徐々に進化してきました．現在は機能材料のSiなどの半導体が現代文明の特徴的な材料としてとりあげられたりしますが，アルミニウム (Al), チタン (Ti) などの軽い金属材料や，カーボンファイバー，セラミックスなども重要な材料として研究が盛んに続けられています．

たとえば，Ti合金やニッケル，コバルト基超合金などがジェットエンジンや宇宙ロケットで使われています．また，最近では非常に軽くて強いマグネシウム合金がノート型PCのフレームや外装材料の主流となっています．この章では近年最も注目を集めている材料の一つであるTi合金を対象として見ていきます．Ti合金は，比重が小さく，強度が高く，耐熱性に優れており，人体適合性が高いため，よく目にする自転車や眼鏡のフレーム等だけでなくジェットエンジンから，人工骨，ノート型PCの外装など広い用途に利用されています．Ti合金をはじめとする金属材料はロットのばらつきが少なく信頼性が高いのが特徴の一つですが，過信すると致命的な事故につながります．最近の有名な例としてはH-IIロケット8号機の打ち上げ失敗です．これは第一段エンジンLE-7の液体水素系のTi-5Al-2.5Sn製タービンブレードが一次破損箇所であったことが解明されています(図3-1参照)．破損の原因は，はっきりとはわかっていません．部材のスペック不足，異常なキャビテーション発生，異物の混入などが候補に上がっています．分かっているのは，回収したタービンブレードには典型的な疲労破壊の跡があり，その部材がまず吹き飛んでエンジン全体が壊れたということです．この例からも分かるとおり，より強く，より信頼できる構造材料の開発は，情報化社会がすすんだ現代においても，もっとも重要なニーズの一つなのです．

金属材料に限らず，これら高度な材料を開発するうえで重要となるデータのの一つが状態図です．材料をマクロに見たときにその物質がどのような状態にあるかを表す量を状態量と言います．なじみのある状態量は温度，圧力，体積などです．図3-2(a)はおなじみの水の圧力-温度図で，液体や気体の存在範囲を示した“状態”図になっています．Tiでもこれと同じ種類の状態図が描けます(図3-2(b))．Tiの場合は固体状態でいろいろな結晶構造をとります(図3-3参照)．その結晶構造の違いを示すため， $\alpha$ -hcp,  $\beta$ -bcc,  $\omega$ 相が記されています．材料研究ではこのような状態図をもとに物質のある温度での状態を求め，加工熱処理を施すことによって，いろいろな特性をもった材料の開発を進めていきます．

では，このような状態図はどのようにして求められるのでしょうか？ ごく最近までは実験だけしか頼るものではありませんでした．しかし，ここ10年ほどで量子力学と熱力学に基づいて計算によって状態図を描く道が開かれつつあります．マクロな物性を支配する原子の集団的振る舞いを記述す



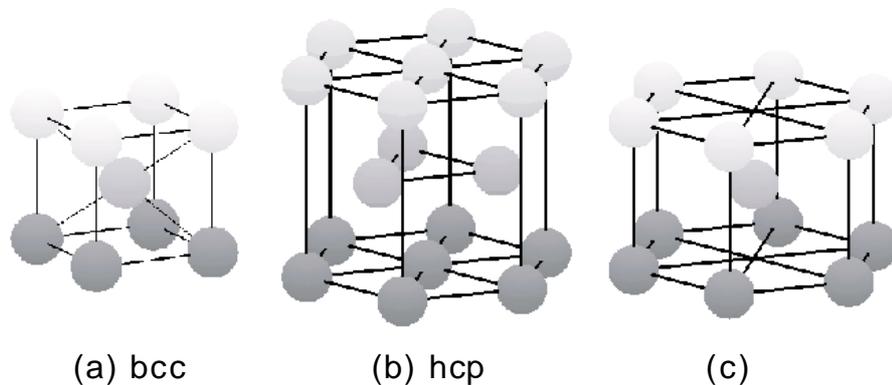


図 3-3 bcc, hcp および  $\omega$  結晶の構造 .

熱力学は 19 世紀までにその基礎がほぼ確立していました . 一方 , ミクロな原子・電子レベルの振る舞いは 20 世紀に入って量子力学によってはじめて人間が理解できるようになりました . 本章ではミクロな原子の振る舞いからはじめて , マクロな熱力学の基礎へむかって話を進めていきます .

## 3-2 量子力学

高校で原子の周りには電子が飛び回っているというモデルを習ったでしょう . あるいは窒素原子が 2 個集まると外側の電子が軌道を共有して共有結合を作るということも知っているでしょう . このような電子の振る舞いを記述するのが量子力学で , これを支配する方程式がシュレーディンガー (Schrödinger) 方程式です . この Schrödinger 方程式を精確に解いて , 原子の種類だけから電子構造を求め , いろいろな物性を予測する計算を第一原理計算といいます . 量子力学の計算は非常に高い精度が要求される複雑なものです . まずは Schrödinger 方程式の導出と簡単な問題の解を見ておきましょう .

### (a) Schrödinger 方程式の簡単な導出

19 世紀の末に , 古典物理学でほぼ統合された宇宙が描けそうに見えました . 宇宙は点粒子から成る物質と電磁波からなる輻射とからなると考えられ , それぞれは ニュートン (Newton) の運動法則とマクスウェル (Maxwell) の基礎方程式で記述され , 両者はローレンツ (Lorentz) の法則で結びつけられていました . これと重力によって宇宙を構成するすべての点粒子は Newton の運動方程式にしたがって記述できそうでした . しかし , 黒体輻射 , 光電効果 , コンプトン (Compton) 散乱などの実験結果はこの古典的方程式では記述できないことが分かってきました . そして , ド・ブロイ (de Broglie) が波動-粒子の二重性の原理を提案しました . その後 , 電子はまさに波でも粒子でもなく , 両者の性質を兼ね備えた “ もの ” (物質波) であることが電子線回折によって明らかにされました . では古典力学の Newton の運動方程式に相当する方程式はどのような形をしているのでしょうか

か． Schrödinger は波の方程式と de Broglie の関係を組み合わせて Schrödinger 方程式を提案しました．

### 時間に依存しない Schrödinger 方程式の導出

(位相) 速度  $v$  で空間を伝わる波の方程式は

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0 \quad (1)$$

で与えられます．ここで，

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2)$$

は Laplacian と呼ばれる演算子で，波の関数  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  を空間に関して二次の偏微分をとることを意味します．角振動数  $\omega$  が決まっている場合は，

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

とおくと， $\psi(\mathbf{r})$  に対する方程式として

$$\nabla^2 \psi + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (4)$$

が得られます． $\omega/v = k$  とおくと

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (5)$$

となります． $k$  は波数ですから，運動量  $p$  との間には de Broglie の関係式  $p = \hbar k$  があります．ここで  $\hbar = h/2\pi$  で  $h$  は Planck 定数です．したがって上の式は

$$\nabla^2 \psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6)$$

となります．ところでエネルギー  $\epsilon$  は運動エネルギーと位置エネルギー  $V(\mathbf{r})$  の和として

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (7)$$

のように表されます． $m$  は質量です．これを变形して  $p^2 = 2m\{\epsilon - V(\mathbf{r})\}$  として上の式に代入すると

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{\epsilon - V(\mathbf{r})\} \psi = 0 \quad (8)$$

が得られます．

### 時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi = \epsilon\psi \quad (9)$$

が一般的な形です．

上の記述ではいかにも方程式を導出したように思えるかもしれませんが，実はそうではありません．ふつうの波動方程式に de Broglie の関係式を適当に組み合わせて，それらしい形の式を出しただけです．これが電子の従うべき方程式であつたらいいなと提案しただけなのです．Schrödinger は彼の方程式を水素原子の問題などに適用し，その解が実験結果と合致することを示しました．これらの積み重ねによって，Schrödinger 方程式は物質波の運動を記述する方程式であることが認められてきたのです．

この Schrödinger 方程式は物質波を表す方程式として原子サイズの“もの”の運動を記述するには不可欠な方程式です．ここでは，原子の一次元調和振動子を考え，Schrödinger 方程式に適用し

てみます．ポテンシャル  $V$  はあらわに  $V = K/2x^2$  ですが，古典的に得られる角振動数  $\omega = \sqrt{K/m}$  を用いて書くと

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{m\omega^2}{2}x^2\psi = 0 \tag{10}$$

です．ここで次元を仮定しているので偏微分が全微分記号に変わっています．これは厳密に解けます (例えば小出昭一郎 [1]2 章を見よ)．古典的には系は連続したエネルギーを取ることができますが，量子力学で問題を解くと系はとびとびのエネルギー

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots \tag{11}$$

しかとれません．

図 3-4 には，それに対応した波動関数が記されています．これらをそれぞれ固有値 (あるいはエネルギー準位)，固有関数と呼びます．

上で見てきたように，電子や原子などの運動を記述する量子力学では，このように系がとりうるエネルギーがとびとびになるというのが特徴です．また，固有関数の二乗が物質波の存在確率を表すと解釈されます．それは古典的な場合と異なりポテンシャルの枠から染み出しています．

量子力学を用いて電子系のエネルギーを計算することによって，原子同士の結合力を精確に求めることが出来ます．まずは原子間の相互作用の基本的な考え方を化学結合的な視点にたって量子力学からどのように理解できるかを見ておきましょう．

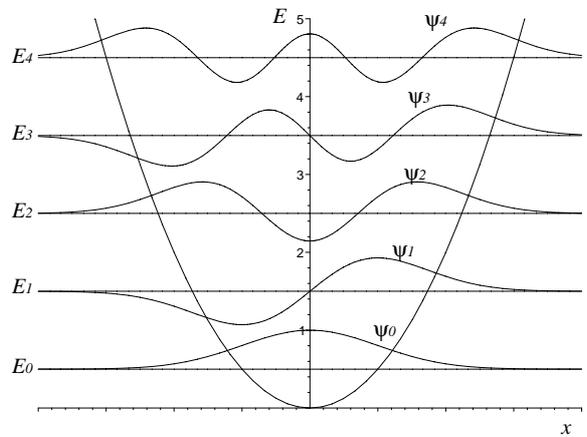


図 3-4 一次元調和振動子のポテンシャル  $V = K/2x^2$ ，固有値  $E_n$ ，および固有関数  $\psi_n$ ．

### (b) ばねモデル

図 3-5(a) は，原子の球対称ポテンシャルにより原子の周りの電子が示す，原子軌道 ( $\psi_A, \psi_B$ ) とそのエネルギー準位 ( $E_A, E_B$ ) の模式図です．この 2 原子同士を近づけてくると電子の波動関数は重なり合い，あらたな軌道とそれに対応した準位を作ります [2]．これを一般に結合準位  $E^+$  と反結合準位  $E^-$  と呼びます．電子がそれぞれ一個しかない場合には，遠く離れた自由原子でのエネルギー準位と近づくとつれて下がってくる結合軌道のエネルギー準位との差が，分子の原子間の結合力となるわけです．このエネルギーの変化を模式的に記したのが図 3-5(b) です．2 原子が十分離れた距離でのエネルギーを基準としてゼロとすると，2 原子を近づけてくると結合準位の低下に伴ってある距離までエネルギーは下がっていきます．近づきすぎると電子同士が重なり反発する力が強くなり，エネルギーは急激に上昇します．

固体でもこの 2 原子分子と同じ，結合エネルギーの距離依存性が求められます．エネルギーが最も低い距離が平衡原子間距離，エネルギー値を凝集エネルギーといいます．また，このエネルギー曲

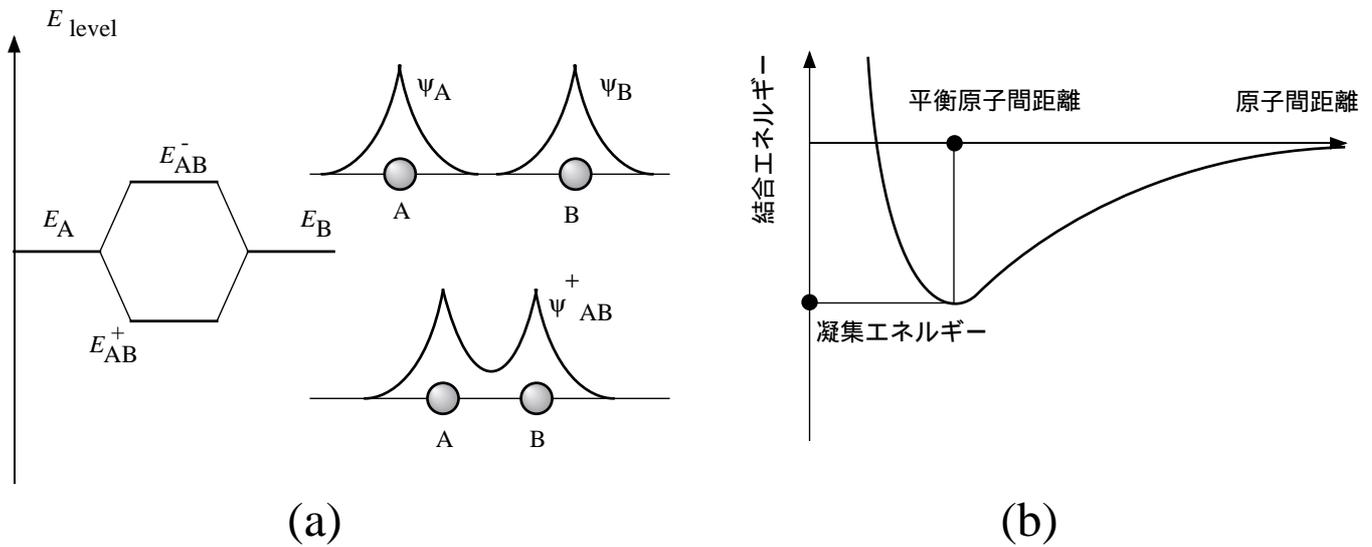


図 3 - 5 2 原子分子の (a) エネルギー準位図と波動関数，(b) 2 原子分子の結合エネルギーの距離依存性．

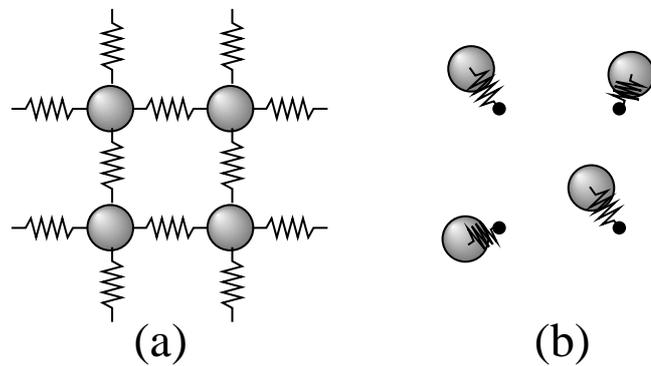


図 3 - 6 (a) ばねモデルと (b) Einstein モデル．

線の 2 次微分から固さが求められます．この辺りの曲率はほぼ 2 次曲線で近似できます．このような事実からもっとも単純な固体のモデルとして図 3 - 6(a) に示したばねモデルが得られます．注意して欲しいのは，それぞれのばねは自然長にあり，たとえどれか一つのばねを切ったとしてもどっかへ引っ張られたりはしないということです．

金属やセラミックスなどの固体は共有結合的な分子とは違うと主張する賢明な学生もいるでしょう．金属は不飽和な共有結合と考えることが出来ます．セラミックスでは確かに共有結合ではなく，それぞれの原子位置での電子数の変化に起因するイオン結合が結合を担っています．その場合でも平衡原子位置の近くでのポテンシャルエネルギーは 2 次曲線で近似できます．実際に Ti の場合に平

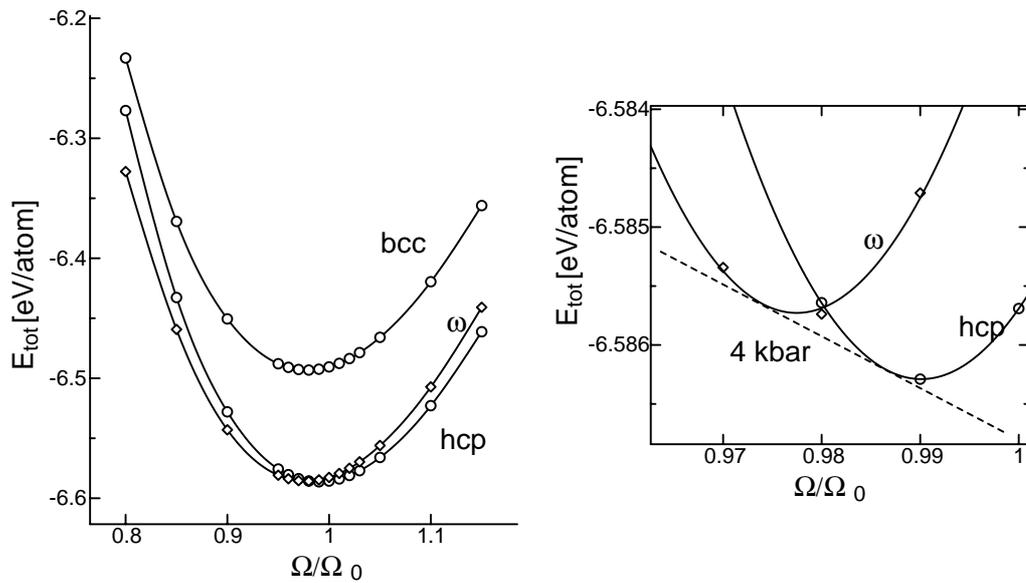


図 3-7 Ti の bcc, hcp,  $\omega$  相の結合エネルギーの体積依存性の第一原理計算 .

平衡位置のまわりでのエネルギー変化がどうなっているか、第一原理計算の結果を見ておきましょう .

### (c) Ti の第一原理計算

Schrödinger 方程式のポテンシャル  $V$ , 波動関数  $\psi$  を忠実に計算することによって全系のエネルギーを精確に求めることが可能となります . 図 3-7 は実際に精度の高い第一原理計算を用いて求めた, Ti の bcc, hcp,  $\omega$  相のエネルギーの体積依存性です . 先程図 3-3 に示した結晶構造を組み立てて, 格子を等方的に収縮させて, それぞれの体積でエネルギーを計算しています . 右の図はその hcp の周りを拡大した図です . hcp 相と  $\omega$  相の共存する圧力は図の共通接線の傾きから  $p = -dE/dV$  で求められます . 図 2(b) の Ti の状態図と見比べてください . 状態図から予測されるように ,

- hcp 構造が最安定構造
- bcc 構造は hcp 構造よりエネルギーが高い
- 圧力を上げる (体積を下げる) と  $\omega$  相が安定となる

ということが読み取れます .

しかし, Ti 状態図の特徴である bcc 構造が高温で得られるということはこの図からは予測できません . 電子構造計算だけからでは高温の結晶格子の安定性を予測することは困難なのです . こういふと, 電子構造計算は役立たずかということそんなことは決してありません . 基底状態と呼ばれる温度が 0K の安定な構造や力学的性質を予測することが出来ます . また, このような電子構造計算は,

材料の特性を知るうえで重要な格子欠陥の振る舞いを調べる強力な道具です．実際に，表面や界面の精密な電子構造を元に，電気，磁気，光学，および機械的物性を利用した機能材料の計算機材料設計や，その研究開発がコンピュータの飛躍的な能力向上によってこの10年で急激に進んでいます [3, 4]．

### 3-3 熱統計力学

基底状態での原子間の相互作用を記述するモデルが求まったとして， $10^{23}$  個もの原子集団の有限温度の振る舞いはどのように記述すればいいのでしょうか？ ちょっと考えると不可能なように思えてきます．原子集団の運動を統計的に記述する学問が熱統計力学です．大規模な原子集団のシミュレーションでも古典的な Newton 方程式に当てはめて決定論的に原子の有限温度での振る舞いが計算でき，この手法を分子動力学法と呼びます．この分野の発展には，巨大な系の長時間の振る舞いをシミュレートする必要があり，計算機能力の向上が大きく寄与しています．しかしそれだけではなく，その基礎方程式に加えられた工夫に重要な意味がありました．この工夫は現在慶応大学におられる能勢博士の貢献をたたえて，能勢-フーバー (Hoover) 力学と呼ばれることがあります．この分野には教科書が多くありますのでそちらを参照してください [5]．

ここではもう一つの柱である確率論的に計算するモンテカルロ (Monte Carlo) シミュレーションによって熱的な物性の基本となる比熱の計算を見ておきます．そのもっとも基本となる考えは位相空間という概念です．

$N$  個の同種粒子からなる粒子系が，ある瞬間にどのような状態にあるのかは， $N$  粒子の運動量ベクトルと位置ベクトルをすべて指定することによって定まります．各々のベクトルは3成分からなるので，合計  $6N$  個の成分を持ちます． $N$  粒子系の状態はこの  $6N$  次元の空間の一点として表されることになり，この  $6N$  次元の空間を位相空間あるいは 空間とよびます．

有限温度の物理量を計算するという事は，この位相空間に対応した物理量の平均を求めることに他なりません．位相空間のすべてに対応する状態で物理量を計算し，その平均を取ることは一見もっとも単純で確実に思えます．しかし，数原子の集団においてもこのような状態はとんでもない数に膨れ上がり，現実的ではありません．そこで，提案された修正 Monte Carlo 法は，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使える方法です．アルゴリズムは以下のとおりです．

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.  $\Delta E > 0$  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。

十分な試行回数を得られれば，原子集団は平衡状態に近づいて行くことが保証されています．こうして，効率良く状態数を求めることによって，エネルギーの平均値や揺らぎを求めることが出来るのです．この確率論に基づいた Monte Carlo シミュレーションは自然を対象とする物理や生物の世界をはじめ，経済や政治，情報の世界でも利用されています．

有限温度の物性でもっとも基礎となる量の一つが比熱です．熱容量 (比熱) は物質をある温度で微小温度上げるのに必要な熱量です．固体の比熱が高温ではほぼ  $3R$  ( $R$ : 気体定数) になることは京大工学部の物理工学科を受験した学生はよく知っているでしょう (数年は)．これにはデュロン-プティ (Dulong-Petit) の法則という名が付いています．このもっとも単純な導出はエネルギーの等分配則からできます．しかし現実の結晶では温度の低下とともに比熱はゼロに近づいて行きます．このような振る舞いを記述する最も単純なモデルはアインシュタイン (Einstein) モデルと呼ばれています．あの Einstein 博士の直観から生まれたものです．

Einstein モデルは先程のばねモデルを少し修正します．原子は周りの原子から受ける力によって平衡位置にあり，有限温度ではそのまわりで揺らいでいます．これを見直して，原子を平衡位置にばねで固定してしまうというのが Einstein モデルです (図 3-6(b))．こういった相互作用の焼き直しは物理でよくやるトリックの一つです．先程，図 3-4 で示した一次元の調和振動子がこのモデルに対応します．このようなポテンシャルのもとで Monte Carlo 法を実行して求めたエネルギーは図 3-8 に示したようになります．

比熱 ( $C$ ) は定義からエネルギーの温度微分，つまり

$$C = dE/dT \quad (12)$$

で求まることが分かります．つまりこの図の傾きになります．厳密に Einstein モデルで低温でのエネルギー準位がとびとびになる量子効果を取り入れて求めたエネルギーの温度依存は図の破線で示したような関数となります．低温で大きな違いがあります．そしてこの違いが低温での比熱の振る舞いの違いを支配しているのです．これはモンテカルロ法では古典極限しか計算しておらず，Einstein モデルに取り込まれている低温での量子効果が入っていないためです．より厳密なモデルでも高温では自由度が  $3N$  の固体の比熱は正しく  $3R$  に近づいていくことが分かります．

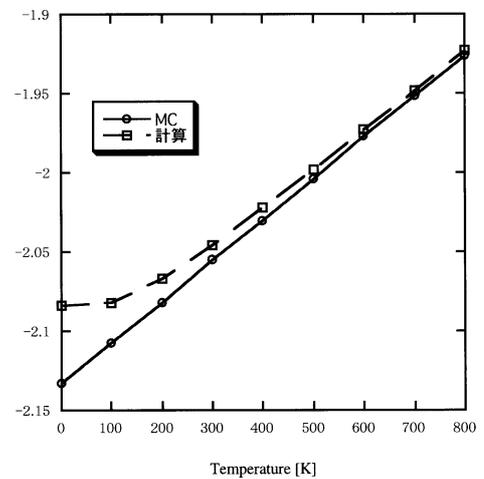


図 3-8 内部エネルギーの Monte Carlo シミュレーションと Einstein モデルの計算結果．

### 3-4 Open questions

さて，このような金属に共通の熱的な性質の記述で 2 節で残しておいた Ti の bcc 構造が高温で安定になる原因は分かるでしょうか．賢明な学生さんは，Einstein モデルでは原子の構造に関係なく

熱的な振る舞いが一定であることに気がついているでしょう。Ti の個性を表す bcc 構造の安定性にはここでは無視した非調和効果が重要な役割を担っていることが分かっています。しかし、Ti が高温で bcc 構造をとるという結果は精確には計算で再現されていません。このような 2 つの相がある温度で構造が変わる現象を相変態と言いますが、この分野はいまだに多くの未解明な機構が残っています。また、相変態を利用して組織を制御するということが実際にものづくりの現場ではおこなわれていますが、そのミクロな理論の構築はいまだに完成していません。さらにその組織から機械的性質を予測する領域は手付かずの状態です。このように計算材料科学は有望な研究分野ですがまだまだ未踏の領域が残っています。多くの若い頭脳に挑戦してもらえれば幸いです。

ここで紹介した内容は熱力学、熱統計力学、固体物理学、量子無機材料学などの講義科目で詳しく扱われています。計算材料科学では実際に式を解いて答えを出す必要があります。現在では、複雑な数式も計算機で扱えるようになってきました。メディアセンターのサテライト演習室には数式処理ソフトがインストールされていますので一度触ってみてください [6]。

## 参考文献

- [1] “量子力学”，小出昭一郎著（裳華房，昭和 44 年）。
- [2] “分子・固体の結合と構造”，David Pettifor 著，青木正人，西谷滋人訳（技報堂出版，1997）。
- [3] “量子材料学の初歩”，足立裕彦，田中功著（三共出版，1998）。
- [4] “機能材料の基礎知識”，神藤欣一著（産業図書，1995）。
- [5] “計算統計力学”，Wm. G. Hoover 著，小竹進監訳，志田晃一郎訳（森北出版，1999）。
- [6] “利用の手引き-Maple 編-”，西谷滋人著（京都大学大型計算機センター，2001）。