

展望

量子力学を応用した材料設計の将来

足立裕彦 京都大学大学院 工学研究科 教授
Hirohiko Adachi

Prospective of Quantum Mechanical Approach to Materials Design

1 はじめに

最近量子力学による電子状態計算を、材料開発に利用しようという声が大きくなっている。しかし現在までの材料開発は、実験データの積み重ねなどの経験的なやり方に頼っていて、理論計算が本当に役に立つと思っている材料屋は大変少ない。そこでまず、将来量子力学計算が材料開発に本当に役に立つのだろうか、という質問に答えなければならぬだろう。答えはイエスであるが、問題はどの程度近い将来にどのような役に立つのかということであろう。この点に的確に答えるのは難しいが、その前に現在セラミックスや金属の材料研究に、電子状態計算がどのように利用されているのかを紹介してみよう。

2 量子力学計算とは

我々が実際に材料として使おうとしている物質の性質のほとんどが、その物質の電子状態で決まるので、原理的には電子状態が理解できればそれが役に立たないわけではない。しかし電子の世界はミクロの世界なので、量子力学で扱わなければならない。電子状態の大本の理論は、1926年にすでにシュレディンガーの波動方程式として確立されているので、問題はこれをいかに解くかということになる。

この方程式は古典力学のエネルギー保存則、すなわち全エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和になるという式に対応している(図1参照)。従ってこの方程式を解くと電子のエネルギーが求められる。さらにこの方程式は波動方程式なので電子の波動関数が得られる。つまり電子のエネルギーと波動関数が得られることになる。この電子は波動関数で表される軌道を運動していると考えるので、エネルギーというのは電子軌道のエネルギーのことになる。また波動関数の2乗がその位置での存在確率、すなわち電子密度ということになる。これはまた電子雲と

いう電子の言葉で表すことが出来る。

それでは軌道電子のエネルギーと波動関数がわかれば、どのような役に立つのであろうか。まず軌道エネルギーであるが、これは各軌道電子のエネルギーレベルということになるので、いろいろな分光学的情報が得られる。たとえばESCAやX線、可視・紫外分光といった電子遷移に関するスペクトルのピークエネルギーが計算できる。また固体の場合はエネルギーバンドやバンドギャップが求められる。さらに各電子のエネルギーの和から系全体のエネルギーが分かり、物質の安定性などに関する知見が得られることになる。

つぎに波動関数であるが、これは2乗すれば電子密度なので、電子密度の空間分布がわかる。これを分析することにより、物質中各原子のイオン性や原子間の共有結合性などの情報が得られる。また電子はスピンを持っているので、スピン密度の空間分布が分かり、磁気的性質に関する知見が得られる。さらに波動関数を用いて種々の物性値を計算することが出来るが、たとえば分光スペクトルのピーク位置は、上に述べたように軌道エネルギーから分かるが、ピーク強度は波動関数を用いて計算できる。

このように電子状態の計算からいろいろなことが分かるのであるが、計算がなされたとしても、実際にはこれらの情報のほんの一部しか利用されていない。物質は原子の集まりで出来ていて、その電子状態は原子の電子状態から変化しているが、周りの環境の効果を十分取り込んだものになっている。したがって電子状態計算から得られるデータは、材料研究にとって計り知れないほどの情報を含んでいるのである。後で述べるように軌道エネルギー一つとってみても大変有用なパラメータになる。

つぎに電子状態の計算をどのように行うのかを簡単に述べてみる。シュレディンガー方程式は偏微分方程式で、実際の物質ではポテンシャルが複雑になり、これを厳密に解くことは不可能である。したがってどのような理論でも多くの

近似をして解くわけで、そのため多くの近似法が提案されている。ここで紹介する研究は、筆者らが開発したDV- $X\alpha$ 分子軌道法¹⁾という方法を用いている。この方法は元々分子の電子状態を計算する方法である。しかし固体でも液体でも、原子のまわりの環境をうまく取り入れられるように原子の塊（クラスター）を考え、それを用いて近似的に計算を行うのである。このような方法をクラスターモデルと呼ぶ。またポテンシャルはスレーターが提案した $X\alpha$ 交換ポテンシャルを用いることで、数値計算の時間が大幅に短縮され、しかも十分正確な計算を行うことが出来る。

実際の計算は、コンピューターの力を借りなければとうてい出来ないほど大きな計算であるが、最近パソコンでも計算スピードも機能も驚くほど向上している。一時代前のスーパーコンピューターを凌ぐほど高性能のものが出回っていて、筆者の研究室でも最近パソコンが主流になりつつある。

DV- $X\alpha$ クラスター法による電子状態計算は、第一原理によるので計算にパラメータを必要としない。実際の計算を実行するのに必要なのは、クラスター中の原子の種類と個数、そしてその位置の座標だけである。したがって重要なことは、当面の問題に最適なクラスターモデルをいかに作るかということと、計算結果のアウトプットをいかにうまく利用するかということになる。ここに材料屋のセンスが必要になってくるのである。

3 電子状態計算を用いた材料設計例

3.1 窒化ケイ素系セラミックスの固溶性と固溶効果²⁾

それでは実際の材料研究に、DV- $X\alpha$ 法を応用した例をいくつか紹介してみよう。まずセラミックエンジン材など、高温構造材料として開発研究がすすめられている窒化ケイ素系セラミックスを取り上げてみる。窒化ケイ素 (Si_3N_4) 系セラミックス、サイアロン ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x$) はセラミックエンジンなどの、高温構造材として開発研究が盛んである。一般にセラミックスは非常に硬くて高温で安定であるが、脆くまた加工しにくい難点があり、機械的性質をコントロールすることが材料設計の一つのポイントである。純度の高い β -サイアロンを用いた実験によれば、SiにAlが、NにOが置換すると格子のソフトニングが起こり、機械的強度が低下する。しかし非常に硬い窒化ケイ素とアルミ酸化物が固溶するのに、どうして柔らかくなるのかわからない。そこでDV- $X\alpha$ 分子軌道法で β -サイアロンのクラスターモデルについて電子状態計算を行ってみる（図2参照）。その結果得られる電子密度の解析を行うと、原子間の共有結合力がわかる。SiとNとの原子間の共有結合は元来

大変強いが、AlやOが置換すると共有結合が弱くなるということが計算からわかり、これが実際の機械的強度の低下の原因になっていることがわかる。

それでは他の元素が固溶したときはどうなるであろうか。クラスターモデルでSiをAlで置換したのと同様のやり方で、置換する元素を周期表にしたがって次々変えて計算することが出来る。置換元素XとNとの共有結合度の計算値をプロットし、実験から得られる結果とを対比させることが出来る。その結果次のようなことがわかった。 Si_3N_4 にほとんど固溶しないような元素ではX-N共有結合度が負の値（反結合的であることを意味する）をとる。この場合XがSiに置換したとすると、格子が非常に不安定になってしまうのである。またXが固溶して固溶効果（格子の軟化）を示すような元素の場合は、X-N共有結合度が比較的小きな値をとる。さらに固溶しても固溶効果を示さない元素は、共有結合度はSi-Nと同様に大きい値をとる。このように計算で得られた原子間共有結合度から、固溶性および固溶効果が予測できるのである。実際いろいろな元素を β - Si_3N_4 に固溶させ、その固溶度と固溶効果を実験で調べようとする、大変な労力、時間、費用が必要になる。しかしクラスターモデルの計算で、簡単に固溶性が評価出来るのである。

3.2 実用合金の設計³⁾

次に電子状態計算を実用合金設計に応用した例を紹介してみよう。ここでは、高温で高強度が要求されるジェット・エンジンやガスタービンの材料などに使用される、耐熱性の超合金を取り上げてみる。Ni基超合金は母相Ni (γ) 相に金属間化合物 Ni_3Al (γ' 相) が析出して、これが材料を強化する。さらに材料特性を向上させるため、10~15種類の合金元素が添加されている。しかし、ある元素の添加量が固溶限を越えると、別の金属間化合物の σ 相が析出して、材料が脆化し特性が低下する。この σ 相が析出するかしないかは超合金の特性に重大な影響を及ぼし、これを予測することが材料設計で最も重要になる。計算ではまず合金を表すクラスターモデルを考える（31頁図3参照）。DV- $X\alpha$ 法で電子状態を計算して価電子レベルを求める。次に添加元素となる原子Mをクラスターの中心原子と置き換えて計算を行うと、その原子に局在した合金レベル（Mdレベル）が現れる。このMdレベルは原子番号とともに低下するようなものである。このMd値を、実験から得られている経験と対比させてみると、元素の固溶性と相関があることがわかったのである。多元系の合金の場合は、 Md_i を元素iのMd値、 X_i をそのモル分率として平均のMd値、 $\overline{\text{Md}} = \sum X_i \text{Md}_i$ を求める。このMd値を用いると、 σ 相の析出する相境界を予測できることが分かった。たとえば、実験的に知られてい

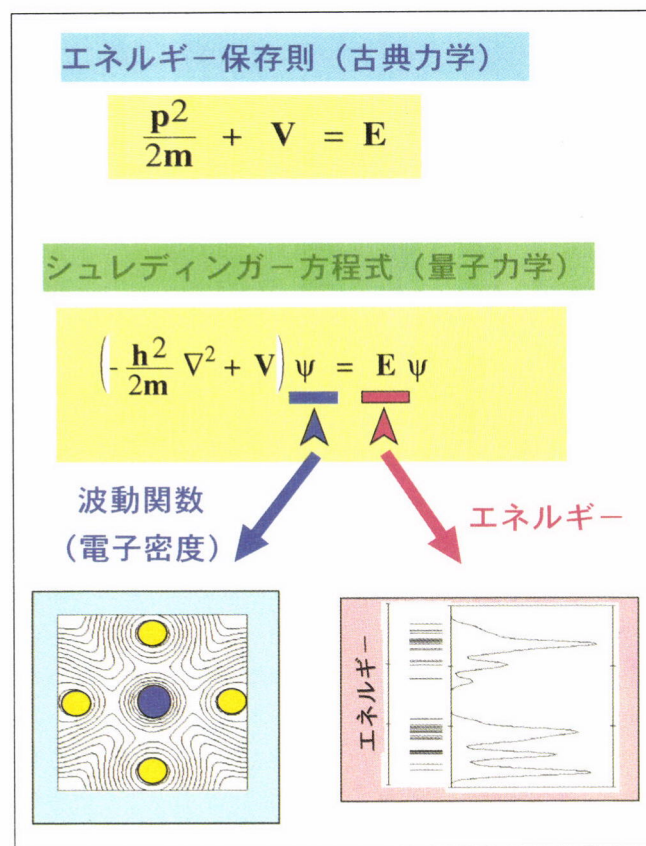
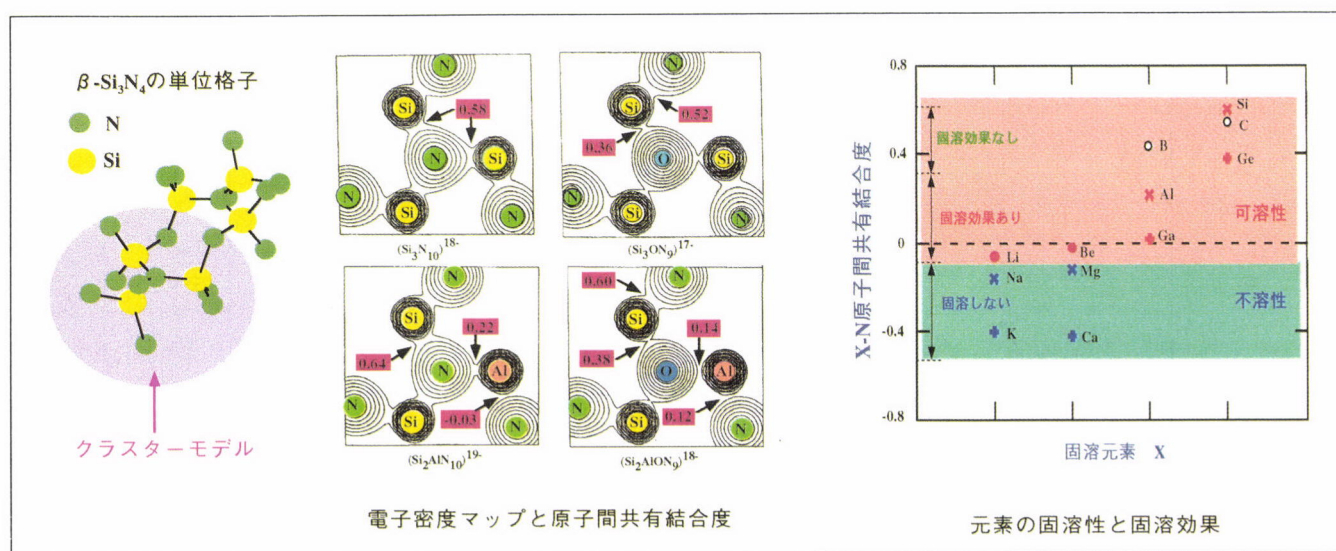


図1 量子力学における電子のエネルギーと波動関数

図2 β -サイアロンの電子状態計算と固溶性の予測

る三元系状態図に適用してみると、全てについて相境界が正確に予測できることがわかった。実用の超合金についても、その組成がわかっているのので、 $\overline{Md}$ 値が算出できる。これをプロットすると、 $\overline{Md}$ 値が0.915を境にして、 $\overline{Md}$ がそれ以下の合金では σ 相の析出が認められず、それ以上の合金では析出していることがわかる。電子状態計算から、どの元素をどれだけ添加すれば $\overline{Md}$ 値がいくらになるのかすぐわかるので、 σ 相析出の予測が簡単にできることになる。また計算から得られるエネルギーレベル図から、電気抵抗などの物性値の予測も行うことができる。

電子状態計算から求まるパラメータとして、セラミックスのところでも用いた原子間共有結合度の平均値 ($\overline{Bo}$) も大変有効である。たとえば材料の強度、高温での安定性さらに耐食性などの予測を行うことができる。しかしこれらのパラメータを単独で使うより、二つのパラメータを組み合わせるとさらに有効になる。縦軸、横軸に $\overline{Bo}$ と $\overline{Md}$ をとると、材料特性の $\overline{Md}$ - $\overline{Bo}$ マップを描くことができる。たとえば上に挙げた超合金の組成が分かっているので、それを $\overline{Md}$ - $\overline{Bo}$ 上にプロットすることができる(図4参照)。超合金の材料特性として0.2%耐力が公表されているので、その値の分布を調べてみると、高強度の超合金は $\overline{Md}$ が0.98、 $\overline{Bo}$ が0.67近傍に集まっていることがわかる。またそれを頂点とする等耐力線を描くことができる。前にも述べたように、計算からどの元素をどれだけ添加すれば、 $\overline{Md}$ - $\overline{Bo}$ 上をどの様に動くかという合金ベクトルがわかっている。した

がって、特性を向上させるためにはどの元素をどれだけ添加すればよいのか、このマップを用いれば簡単にわかることになる。実際にこの理論を用いてTUT92などの実用合金が設計され、クリープ破断寿命、クリープ破断伸び、耐食性、密度などの特性で最高性能を示すことが確かめられている⁴⁾。このようなDV-X α 法による電子状態計算を用いた、「量子合金設計理論」(図5)は超合金のみでなく種々のチタン合金、アルミニウム合金、高クロム・フェライト鋼また水素吸蔵合金などの実用合金の設計にも応用されている。

4 将来の展望

以上取り上げたのは電子状態計算を材料研究にうまく応用した例である。しかしこれらの研究でも、計算から得られる情報のほんの一部を利用したものにすぎない。将来人類が生き延びていくため、材料開発は限りなく続けなければならない。そのための研究手段として量子力学による電子状態計算は、限りない可能性を秘めていると考えられる。現在材料研究においても、量子力学計算の必要性が少しずつ認められるようになってきているが、まだまだ十分ではない。この理論手段を有効に利用するためには、コンピューター技術を含めて計算技術の開発と改良を限りなく進めていく必要がある。

しかし基本的に必要なことは、大学あるいは大学院の材

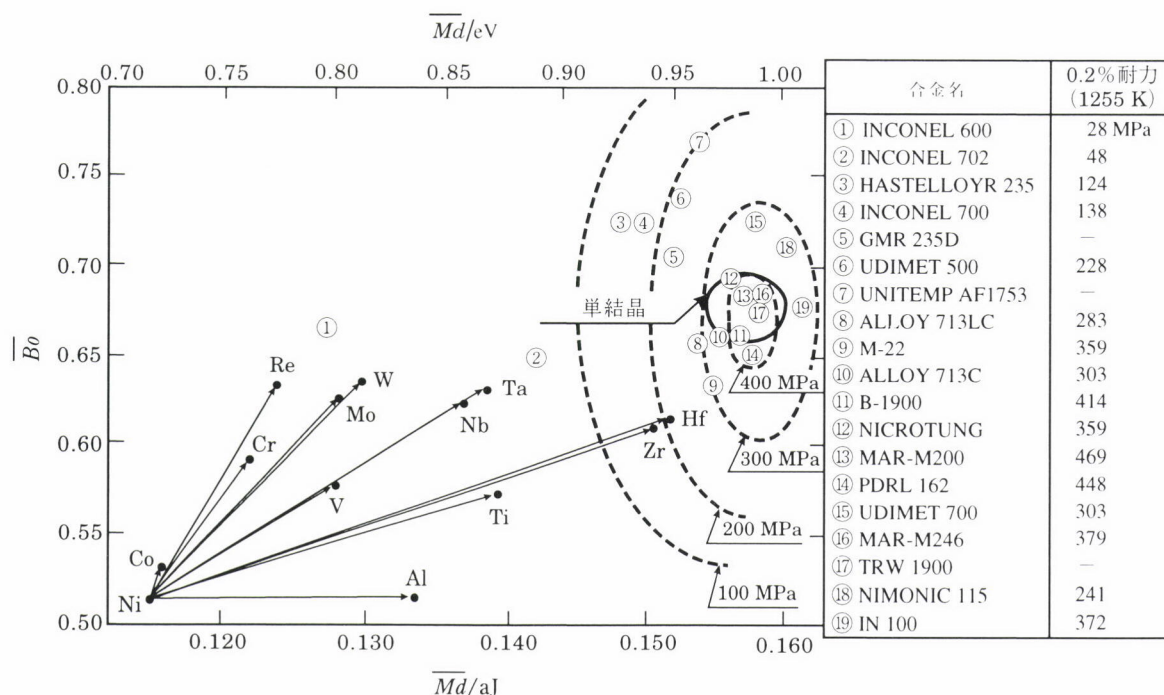


図4 普通鋳造ニッケル合金の $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ 図上での位置と等耐力線。ベクトルはNi-10mol%M2元合金の位置

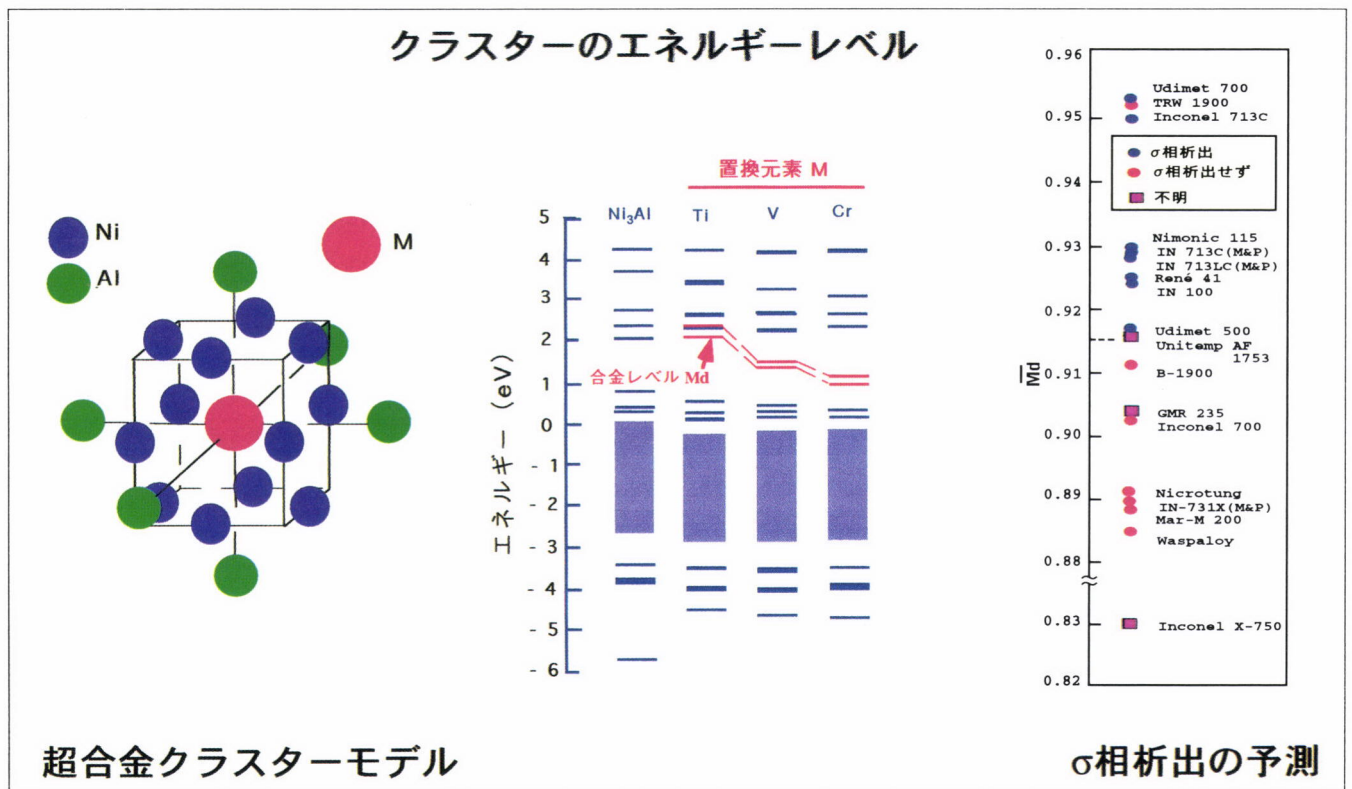
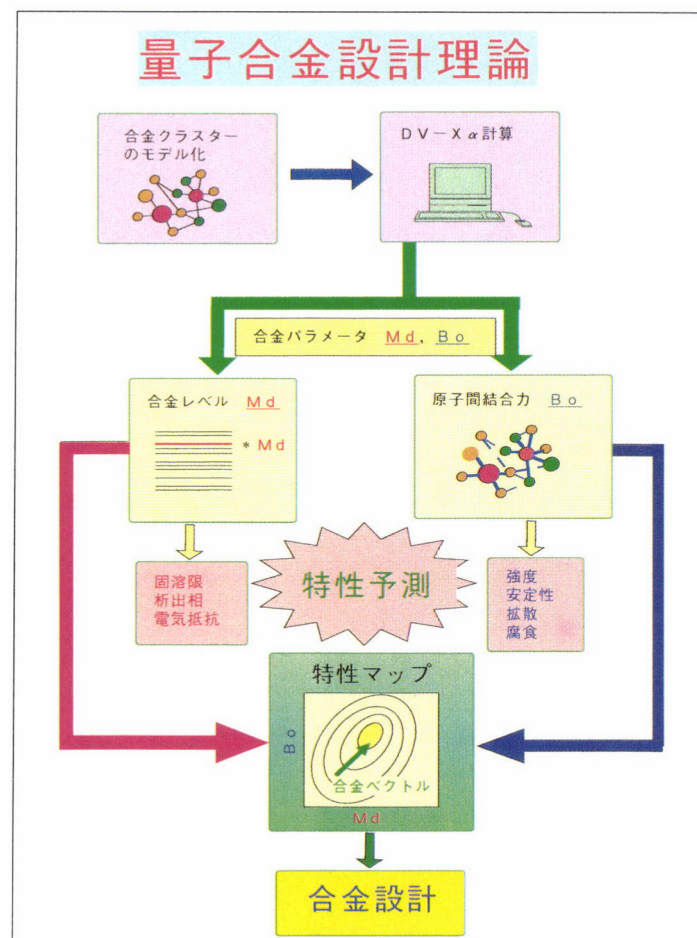
図3 Ni基超合金における σ 相析出の予測

図5 新しい量子合金設計理論

料工学コースにおける専門教育のカリキュラムに、量子力学を十分取り入れることであると考えている。現在材料工学では熱力学が基礎理論の一つになっているが、少なくとも量子力学もその程度に普及されなければならない。現在はまだそのための教師が基本的に不足している。また民間企業における材料研究のために、量子力学計算を実際に応用できる人材を一人でも多く育てることが重要である。しかし、そのような研究者を送り出すことができる大学の研究室は、極めて少ないのが現状である。

このような問題を解決するには、比較的長時間たとえば10年以上の時間が必要ではないかと思われる。しかしそれと同時に、いますぐにでもやらなければならない問題もあると思われる。その一つは、大学の研究室と民間企業との共同研究をもっと積極的に進めることである。そのためには、お互いが将来のことをよく考え、広い視野に立って理解し合うことが必要である。以上のような条件が満たされてはじめて、将来の展望という青写真が見えてくるのではないかと考えている。

5 おわりに

本当の意味で材料開発を目指した量子力学計算は、まだほんの一握りにすぎない。実際に実用材料の開発に量子力学を使える人材は、理論屋がそれを材料研究に応用するという形ではなく、理論を使えるようになった材料屋の中から、生まれてくるのではないかと考えている。量子力学計

算が、材料工学において実用的な学問になるには、少数の優れた研究者によってではなく、多数の材料研究者が量子力学計算をマスターして、はじめて実現すると思っている。そのためにはまずは土俵づくりをはじめなければならない。もちろん同時に力士も育てなければならないが、土俵ができてはじめて相撲が取れるのである。それがいつ実現されるのかはよくわからないが、その暁には筆者が考えているのではないかと考えている。

将来の展望というより現状の紹介と願いという文章になってしまったが、まずは量子力学による電子状態計算を応用した材料研究の一端をご理解いただければ大変幸せである。

参考文献

- (1) 足立裕彦：「量子材料化学入門—DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ」，三共出版，1991
- (2) I. Tanaka, S. Nasu, H. Adachi, Y. Miyamoto and K. Niihara: Acta. Metall. Mater. 40(1992), p.1995.
I. Tanaka, K. Niihara, S. Nasu and H. Adachi: J. Amer. Cer. Soc. 78(1993), p.2833
- (3) 森永正彦，湯川夏夫，足立裕彦：日本金属学会会報，23(1984)，p.911
- (4) 森永正彦，村田純教，江崎尚和：日本金属学会会報，31(1992)，p.599

(1997年1月10日受付)