

特別講演

□第183回春季講演大会学術功績賞受賞記念
特別講演 (2022年3月16日)

量子化学的アプローチによる Fe-C マルテンサイト中における 原子間相互作用の起源の解明

Elucidation of the Origin of Atomic Interactions in
Fe-C Martensite by the Approach of Quantum Chemistry



*脚注に略歴

大塚秀幸

Hideyuki Ohtsuka

物質・材料研究機構
エネルギー・環境材料研究拠点 液体水素材料研究センター
磁気冷凍システムグループ 特別研究員 (名誉研究員)

1 はじめに

このたびこのような栄誉ある賞を頂き、大変光栄に思います。振り返ってみれば多くの方々にお世話になり、そのお陰様と感謝しております。今後も微力ながら鉄鋼材料研究に貢献したいと思います。

定年まであと10年を少し切った頃から第一原理計算を始めた。本格的に計算を始めたいと長年に渡って思い続けてきたがちょうど機が熟したところで始めた。計算をやろうと思った理由はいくつもある。学部学生として初めて卒業研究を始めたとき、直接指導して頂いた梅本実先生 (豊橋技術科学大学名誉教授) からは研究は実験と理論 (計算) の両方をやるべきと教えられ、そのような方針で学生時代を過ごしたこと (梅本先生は最近セメントタイトの力学的特性についてレビューをまとめられ、第一原理計算を用いた研究についてお手伝いさせて頂く機会があった^{1,2)}。ご一読頂ければ幸いです)。金属材料技術研究所 (現物質・材料研究機構) に就職して最初の研究テーマでは梶原節夫室長の指導のもと、新規組成の鉄系形状記憶合金を開発する目的で軸比を大きくするための合金設計を行い、50種類ほどの合金を作成して目標を達成した³⁾ が合金を作成しなくても計算である程度目星をつけられないものかと思ったこと (その後第一原理計算を始めてから最初のテーマとして軸比の計算をした)。計算を始める前は相変態に及ぼす磁場効果の研究をしていた⁴⁻⁷⁾ が、それまで格子系の研究を主としたので電子系の研究が不可欠であ

ると感じたこと、さらに具体的な課題として、オーステナイトの磁場中における磁化の温度変化を計算で求めたいと思ったこと。また析出物などを中心として鉄鋼材料に関する第一原理計算の研究も増えてきており、多くの優秀なソフトも開発されて計算をするのが容易になったこと、などが計算を始めた理由である。計算を進めていく過程では津崎兼彰先生 (現物質・材料研究機構フェロー) に熱く深く丁寧な議論をして頂き、大変お世話になった。

2 結合性・反結合性と量子化学による Fe-C 中原子間相互作用の解析

原子間相互作用は組織形成を支配し、機械的性質を決める重要な因子であるが、これを第一原理計算により求める研究が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。第一原理計算により原子の最安定位置・最安定構造とエネルギーが求まるが、さらにもう一步突っ込んで、なぜそうなるのか、すなわちなぜそこが最安定位置になるのか、と考えることは重要である。そこで、量子化学的アプローチ、すなわち化学結合に着目した解析を行うことにより原子間相互作用の起源を解明することを目的として研究を行ってきた。ここでは鉄鋼材料の中でも重要な Fe-C マルテンサイトを対象としてまず軸比を第一原理計算により求め¹¹⁻¹³⁾、BCC-Fe 中における Fe-C、C-C 相互作用について量子化学的な解析を行い、その起源について考察した結果^{9,10)} について紹介する。

* 1987年3月に京都大学大学院工学研究科博士後期課程を修了し工学博士を取得、同年4月科学技術庁金属材料技術研究所 (現物質・材料研究機構) に入所した。1992年主任研究員、2002年主幹研究員、2006年主席研究員、2020年3月定年退官。2020年4月より現職。

2.1 結合性と反結合性

原子間相互作用の起源のひとつとして非常に重要なものに結合性・反結合性軌道の形成があるので、まず基礎的なことから説明する¹⁴⁻¹⁶⁾。図1に簡単な例として水素分子イオンの場合を例として示す。水素分子イオンは、水素の原子核2個、電子1個できている。一般に2つの原子が近づくとエネルギーの低い結合性とエネルギーの高い反結合性の軌道ができる。図1 (a) は軌道のエネルギー準位を模式的に示し、縦軸はエネルギーである。 E_f はフェルミエネルギー、 E_- は反結合性軌道のエネルギー準位、 E_{1s} は水素原子の1s軌道のエネルギー準位、 E_+ は結合性軌道のエネルギー準位をそれぞれ示す。一般に $(E_- - E_{1s})$ は $(E_{1s} - E_+)$ より大きい。反結合性軌道では、(b) に示すように2つの原子の波動関数の位相は逆で、(c) の電子密度の等高線で示すように原子と原子の中間部分では電子が存在しない、或いは電子密度が低い部分が存在する。その結果2つの原子核どうしの反発により原子間には斥力が働くことになる。一方結合性軌道の場合には (d) に示すように2つの原子の波動関数の位相は同じで、(e) に示すように原子と原子の中間部分の電子密度が高く、電子が2つの原子核を結びつけるように作用し、原子間には引力が働くことになる。このような結合性・反結合性軌道のエネルギーや波動関数を計算により求めることができるが、水素分子イオンの場合にはシュレーディンガー方程式とLCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似を用いて簡単な数式で求めることができ、基礎的な計算原理を理解するのに役立つので簡単に説明する。LCAO 近似は、ある分子の波動関数は構成原子の波動関数の線形結合で表せるという単純な近似で

あるが有効であり、実際にもよく使われている。水素分子イオンの波動関数 ψ は、LCAO 近似を用いて

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad \dots\dots\dots (1)$$

と書ける。ただし、 c_A 、 c_B は定数、 ϕ_A 、 ϕ_B は水素原子の原子軌道である。また一般に、ハミルトニアン H に対する固有関数 ψ_0 (波動関数) と固有値 E_0 (エネルギー) の間には

$$H\psi_0 = E_0\psi_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

という関係が成り立ち、

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad \dots\dots\dots (3)$$

である。一方、任意の関数 ϕ を用いて同じような値

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad \dots\dots\dots (4)$$

を求めると、変分原理から必ず $E \geq E_0$ となる。何らかの関数、すなわち試行関数と呼ばれるものを選んで E を求め、さらにその関数を変えてなるべく E が小さくなるようにすると、最も真の値 E_0 に近いエネルギーと波動関数を求めることができる。式 (1) を試行関数とすると、最も真の値に近い E の値は、 c_A と c_B を変えた時に得られる最小の E であるので、エネルギー E を c_A や c_B で微分したものがゼロになる条件から、

$$c_A(\alpha - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$c_A(\beta - ES) + c_B(\alpha - E) = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

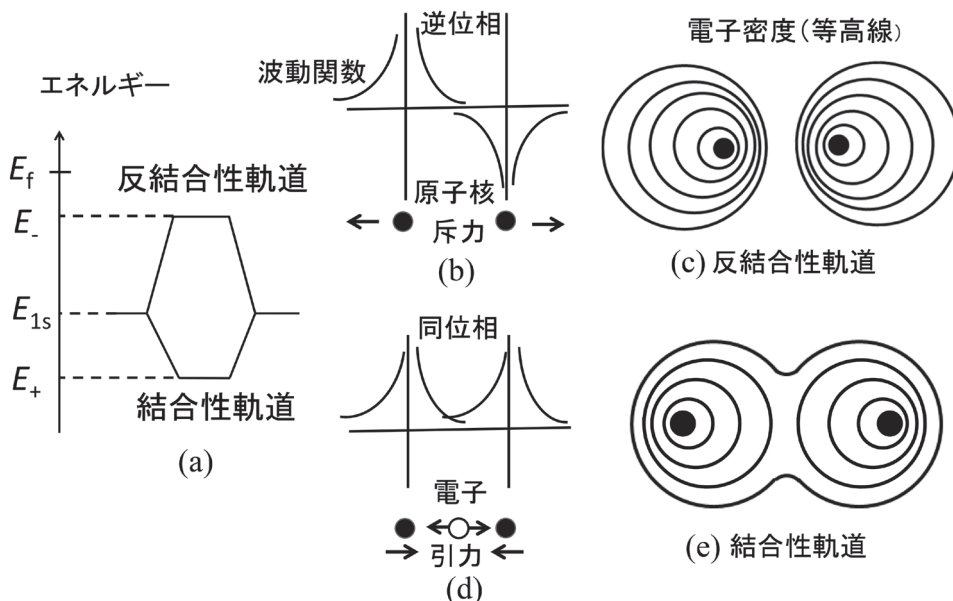


図1 結合性・反結合性軌道形成の模式図

という連立方程式を解けばよいことになる。この連立方程式が意味のある解をもつためには、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

となる必要がある。この式を永年方程式といい、これを解けば結合性・反結合性軌道のエネルギーと波動関数が求まる。ここで、

$$\alpha = \int \phi_A^* H \phi_A d\tau \quad (8)$$

で、クーロン積分と呼ばれる。これは、結合していない原子すなわち単独で存在する原子のエネルギーを表す¹⁶⁾。

$$\beta = \int \phi_B^* H \phi_A d\tau \quad (9)$$

で、共鳴積分と呼ばれる。これは、結合に関与する原子の軌道が相互作用してエネルギーがどれだけ安定化するかを表す¹⁶⁾。

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau \quad (10)$$

で、重なり積分と呼ばれる。これは、2つの原子軌道の空間的な重なりを表す¹⁶⁾。

以上、3つのパラメータを用いて結合性、反結合性軌道のエネルギー E_1, E_2 と波動関数 ψ_1, ψ_2 はそれぞれ以下のようになる。

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\phi_A + \phi_B) \quad (11)$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\phi_A - \phi_B) \quad (12)$$

このように水素分子イオンの結合性・反結合性軌道のエネルギーと波動関数が求まる。また、重なり積分と軌道間距離の関係を図2に示す。図2 (a) は2つの同位相のs軌道の重なり積分 S と軌道間距離 R の関係を模式的に示すもので、プラス

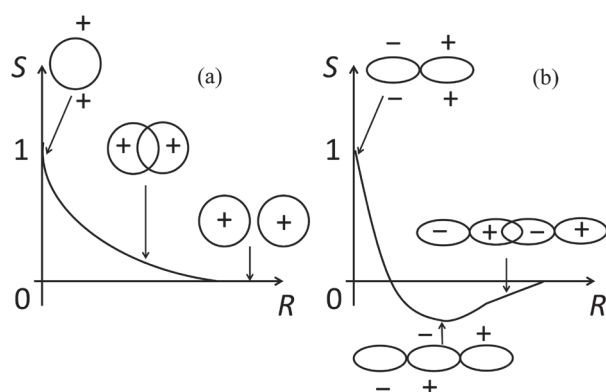


図2 重なり積分 S の距離 R 依存性

やマイナスは各波動関数の位相を示す。2つの軌道が離れて重なりがない場合、 S はゼロである。 R が小さくなる、すなわち2つの軌道が近づくと重なりが生じて S の値は正で増加する。この場合位相が同じなので図1 (d) に示す場合に対応し、結合性軌道が形成される。さらに近づいて完全に一致すると S は1になる。図2 (b) は2つの異なる位相のp軌道の重なり積分 S と軌道間距離の関係を模式的に示すもので、2つの軌道が近づいて重なりが生じてくると今度は位相が異なるため S の値は負で軌道が近づくとともに減少していく。これは図1 (b) に対応する場合で反結合性軌道が形成される。プラスとマイナスの位相のp軌道が完全に重なったときに S は最小になり、その後さらに近づくと同位相の重なりが生じてくるため S の値は増加し、やがて2つのp軌道が完全に重なると S は1になる。すなわち、 S の正負で結合性か反結合性かを判断できる。重なり積分の値を直接求めることは難しいが、状態密度 (density of states, DOS) からある程度重なりの有無を判断できる。次に結合性・反結合性軌道の形成メカニズムについて説明する。図3は水素とヘリウムのエネルギー準位を模式的に示すもので、矢印は電子を表す。水素分子の場合、2個の原子が近づくと軌道間相互作用によって結合性・反結合性軌道が形成され、2個の電子はいずれも結合性軌道に入って水素分子全体のエネルギーは水素原子が単独で存在する場合より低下して安定に存在する。一方、2個のヘリウム原子の場合には全部で4個ある電子のうち、2個は結合性軌道に、残りの2個は反結合性軌道に入る。図1でも述べたが、結合性軌道に電子が入って安定化する分よりも反結合性軌道に電子が入って不安定化する分の方が大きいので全体としてエネルギーは単独原子として存在する場合よりも高くなる。従ってヘリウムは分子を形成せず、単独原子の気体となる。このように、結合性軌道、反結合性軌道の順に電子が入っていくので、結合に関与する電子の数が充分にないと反結合性軌道に電子が入らない。また、反結合性軌道がフェルミエネルギーより高い順位に形成されると基底状態ではそこに電子が入ることはない。従って反結合性軌道に電子が存在する条件は、充分な数の電子があること、反結合性軌道の順位がフェ

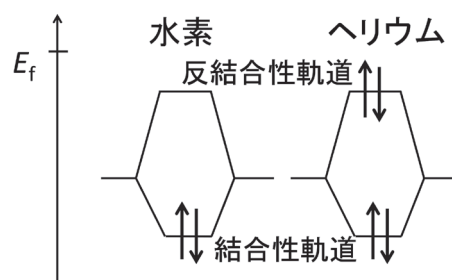


図3 水素とヘリウムの原子軌道と分子軌道のエネルギー

ルミエネルギー以下であること、が挙げられる。この例はきわめて単純な例であるが、実際の金属の場合には生成する軌道も混成軌道なども含めるとかなり複雑であるが、基本的にはこの例のように理解できる。結合性・反結合性の有無や程度を評価する指標として、COHPがある。COHPは、Crystal Orbital Hamilton Populationの略で、R.Dronskowskiらが開発したフリーソフト、Lobster¹⁷⁾により求めることができる。COHPは基本的には状態密度であるが、クーロン積分と共鳴積分を合わせたハミルトン行列で重みを付けた状態密度であり、化学結合が形成されることによりどれだけ軌道が安定化または不安定化するか、という度合いを示す。

2.2 Fe-C系合金における軸比とFe-C・C-C相互作用

前節で説明した基礎的事項を元にしてFe-C合金におけるFe-CおよびC-C相互作用について解析・考察する。図4中央に示す(a)のグラフはFe₅₄C₂の形成エンタルピーと2つの炭素原子間の距離の関係を示している^{11,12)}。Fe-Cマルテンサイトの軸比を第一原理計算で求めるため、Fe₅₄C₂を対象としてCはO-siteに入れてすべてのC原子の配置に対して形成エンタルピーを求め、エネルギーが最低になるとき(グラフの一番右にある、円で囲まれた赤い点)の軸比の値をFe₅₄C₂の軸比とした。計算で求めた軸比の値と実験値はよく一致する。形成エンタルピーは、

$$\frac{[E(\text{Fe}_{54}\text{C}_2) - \{54E(\text{Fe}) + 2E(\text{C})\}]}{54 + 2} \dots\dots\dots (13)$$

で求めた。ただし、 E は第一原理計算により求めた全エネルギーである。また図4(a)中の括弧内の数字は、このスケールでは1点に見えるが数字の数だけ異なるデータが存在することを示す。このグラフは軸比の値を示すのみならず、2つのC原子の配置により形成エンタルピーがどのように変化するかも示している。形成エンタルピーは正で炭素原子同士が最も近づく場合(グラフの一番左にある、円で囲まれた青い点)に原子間の反発が最大になる、ということが分かる。図中の点線(約18.3 meV)付近を境にしてほぼ高エネルギー側に青い点、低エネルギー側に赤い点が分布している。青い点の場合には図4(b)に示すように2つのFe-C-Feのペアは垂直で、軸比の計算値は実測値と一致しない。一方赤い点の場合には図4(c)に示すように2つのFe-C-Feのペアは平行で軸比の計算値は実測値とよく一致し、ペアが平行になる方がエネルギーは低くなることが分かる。このような平行なペアの存在は、Fe-Cマルテンサイト中ではすべての炭素原子は過飽和に固溶してBCC-FeのO-siteに存在し、C原子はc軸に配向して存在し、Cは規則化することを示している。Forsらは、形成エンタルピーは、mechanicalなものとはchemicalなものに分けられると考えた¹⁸⁾。mechanicalなものは第一原理

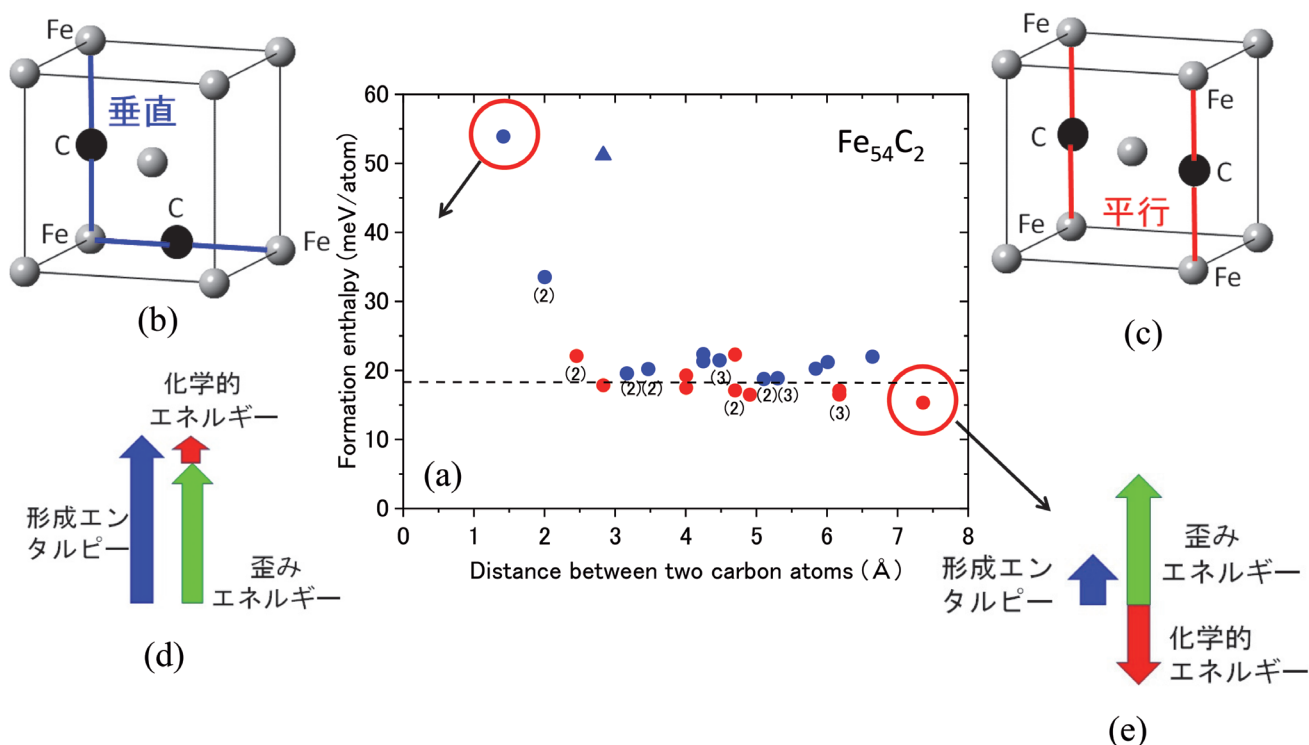


図4 Fe₅₄C₂における形成エンタルピーと2つの炭素原子間距離の関係とエネルギーの内訳^{11,12)}

計算により求めることができ、Fe原子54個にC原子2個をO-siteに入れて構造緩和した後、C原子2個を取り除き、歪んだままのFe格子のエネルギーを求め、ここから歪みのないbcc-Fe格子のエネルギーを引いたものであり、ここでは歪みエネルギーと呼ぶ。chemicalなものも第一原理計算で求めることができ、形成エンタルピーから歪みエネルギーを引いて求められ、ここでは化学的エネルギーと呼び、原子間の化学結合の状態により決まるエネルギーであると考え。すなわち、形成エンタルピーは歪みエネルギーと化学的エネルギーの和で表される。図4 (d) は、C原子が最接近する場合の各エネルギーの割合を示し、形成エンタルピーは正で大きく、歪みエネルギーも大きい。化学的エネルギーは正で小さい。図4 (e) はC原子がスーパーセル内で最も離れ、全エネルギーが最低になる場合の各エネルギーの割合を示し、形成エンタルピーは正で(d)より小さいが歪みエネルギーは(d)とほぼ同程度、化学的エネルギーは負になる。のちほど図5でCOHPによる解析結果で示すように、Cが最接近する(d)ではC-C相互作用は反発で、化学的エネルギーが正になる原因は反結合性が生じるためであり、Cが最も離れる(e)で化学的エネルギーが負になる原因は、Cとその近接Fe原子間に生じる結合性のためであり、C-C間は離れて相互作用は小さくなる。このように、歪みエネルギーは両者であまり差はないが化学的エネルギーは大きく変化し、その結果形成エンタルピーにも大きな差が生じる。すなわちC-C相互作用はC原子間の距離に依存し、歪みの効果のみならず、化学的エネルギーすなわち化学結合の効果により決まることになる。

化学結合の効果に着目してさらに解析を行った。まず Fe_{54}C_2 におけるCOHPの計算を元にしてC-CやFe-C原子

間の化学結合について解析した。図5はC原子が最接近する場合のC-C間の、そして(b)はC原子が最も離れるときのFe-C(Cとその最近接Fe原子)間のそれぞれのCOHPの解析結果を示す。縦軸はエネルギー、ゼロの点をフェルミエネルギーとする。横軸は-COHPで、マイナスを付けるのは単なる習慣であり物理的に意味は無い。赤がアップスピン、青がダウンスピンで、横軸の正方向にあるデータは結合性を、負方向にあるデータは反結合性を示す。(a) C-Cの場合、結合性に加え、反結合性が見られる。この反結合性が、化学的エネルギーが正になり、C-C間に反発が生じる原因の一つであると考え。一方(b) Fe-Cの場合にはすべて結合性であり、化学的エネルギーが負になる原因であると考え。化学結合について解析する場合、すべての結合についてCOHPを計算し、系全体として化学結合がどのように変化するかを総合的に判断する必要があるが、ここでは、C-CとFe-Cの結合がそれぞれの構造において主たる変化を担うと考えた。次にC-Cが最接近する場合の結合について考える。この場合、p軌道とp軌道の相互作用となる。図6(a)に示すように互いに最接近する位置にC原子が存在する。このときのp軌道の模式図は(b)のようになり、p軌道とp軌道に重なりが生じる。p軌道は見やすいように細長い楕円形で描いてある。図6(c)に示すように、 p_x と p_x は σ 結合と呼ばれる強い結合を形成する。一方 p_y と p_y 、 p_z と p_z は π 結合と呼ばれる弱い結合を形成する。これらの化学結合についてのCOHP解析結果から、 p_x と p_x の σ 結合では結合性のみが観察される一方、 p_y と p_y 、 p_z と p_z の π 結合では結合性と反結合性の両方が見られた。すなわち、図5(a)で示したC-C間の反結合性の起源は π 結合にあることが分かる。また、 σ 結合と π 結合の結合性

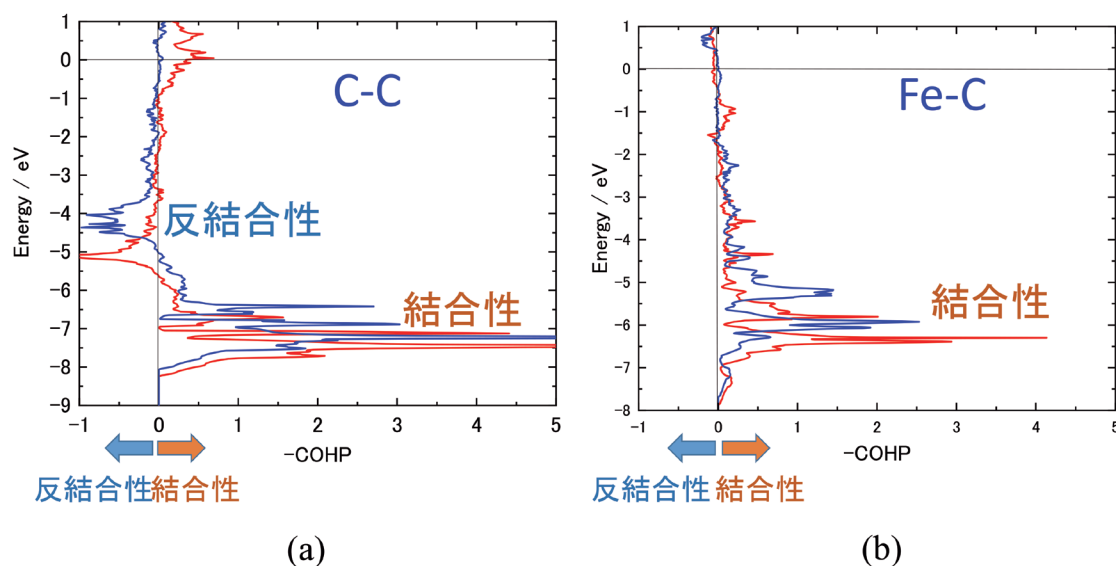


図5 Fe_{54}C_2 におけるC-C間とFe-C間の化学結合のCOHP解析結果

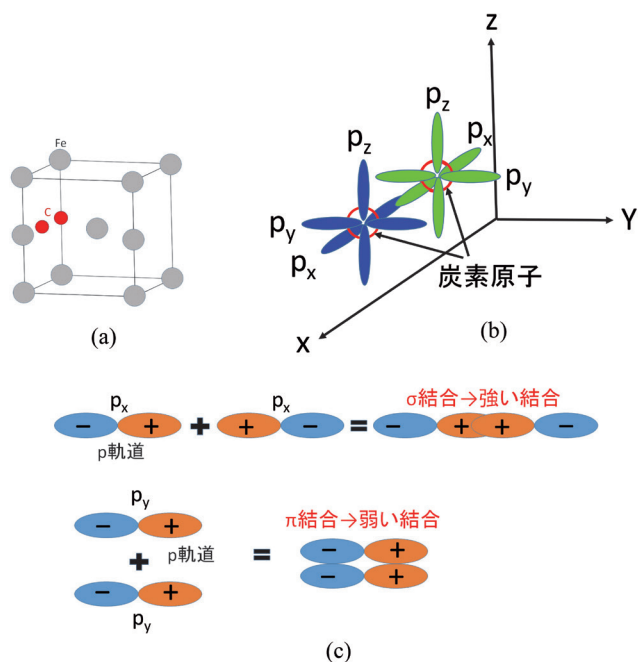


図6 最接近する2つの炭素原子のp軌道とそれらの結合の模式図

軌道と反結合性軌道のおおまかなエネルギー準位はCOHPにより分かり、 σ 結合では結合性と反結合性でエネルギー準位に大きな差があるが、 π 結合ではその差は小さい。これは、一般に軌道の重なりが大きいほど結合性軌道の安定化の度合いと反結合性軌道の不安定化の度合いが強くなり、両軌道間のエネルギー差が大きくなる¹⁹⁾、すなわちより重なり大きい σ 結合の方が両軌道間のエネルギー差が大きくなる、という原理で説明できる。その結果反結合性軌道のエネルギー準位はフェルミエネルギーより高くなるので電子が入らず反結合性は生じない。一方 π 結合の場合は反結合性軌道のエネルギー準位はフェルミエネルギーより低く、電子が入るため反結合性が生じる。

以上のように、化学結合に着目してFe-C合金における原子間相互作用について考察した。C-C間の反発の原因の一つはC-C間の反結合性にあり、さらにその起源はCのp軌道間の π 結合にある。 π 結合は弱い結合で結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー準位の差が小さく、反結合性軌道の準位はフェルミエネルギー以下であるためここに電子が入って反結合性が生じる。Fe-C間では結合性が生じ、化学的エネルギーが負で系の安定化に貢献する。Fe原子とC原子の混成軌道の形成、各原子間の軌道が互いにどのように影響しあうか、結合性・反結合性軌道がどのエネルギー準位にできるか、それはなぜか、などの点は複雑であり今後の重要な検討課題である。

3 おわりに

Fe-C系について量子化学に基づき、化学結合に着目して原子間相互作用の起源を追求した。このような解析と知識を積み重ねることにより、原子間相互作用についてより深く理解できるとともに、原子の組み合わせによる化学結合の違いについての原理原則を見つけ、化学結合と強度の関係を明らかにし、合金設計に活かすことなどが可能になっていくと考える。

参考文献

- 1) 梅本実, 大塚秀幸: 鉄と鋼, 107 (2021), 269.
- 2) M. Umemoto and H. Ohtsuka: ISIJ Int., 62 (2022), 1313.
- 3) H. Ohtsuka and S. Kajiwara: Metall. Trans. A, 25 (1994), 63.
- 4) 大塚秀幸, 許亜: ふえらむ, 5 (2000), 9.
- 5) 大塚秀幸: まてりあ, 40 (2001), 552.
- 6) 大塚秀幸, 榎本正人: ふえらむ, 8 (2003), 149.
- 7) H. Ohtsuka: Sci. Technol. Adv. Mater., 9 (2008), 013004 (1-7).
- 8) 澤田英明, 川上和人, 杉山昌章: 日本金属学会誌, 68 (2004), 977.
- 9) 大塚秀幸, 津崎兼彰: 鉄と鋼, 106 (2020), 331.
- 10) H. Ohtsuka and K. Tsuzaki: ISIJ Int., 61 (2021), 2677.
- 11) 大塚秀幸, V.A. Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 土谷浩一, 佐原亮二, 北澤英明, 中村照美: 鉄と鋼, 100 (2014), 1329.
- 12) H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno, K. Tsuzaki, K. Tsuchiya, R. Sahara, H. Kitazawa and T. Nakamura: ISIJ Int., 55 (2015), 2483.
- 13) 大塚秀幸: ふえらむ, 21 (2016), 656.
- 14) 真船文隆: 量子化学, 化学同人, 京都, (2008), 125.
- 15) 尾上順: 量子論の基礎から学べる量子化学, 近代科学社, 東京, (2012), 134.
- 16) 寺嶋正秀, 馬場正昭, 松本吉泰: 現代物理化学, 化学同人, 京都, (2015), 68.
- 17) <http://schmelting.ac.rwth-aachen.de/cohp/>
- 18) D.H.R. Fors and G. Wahnström: Phys. Rev. B., 77 (2008), 132102.
- 19) 友田修司: 基礎量子化学, 東京大学出版会, 東京, (2007), 73.

(2022年6月6日受付)