

二元系無機化合物の結晶構造の分析と設計手法の提案

2007年9月提出

指導教員 岩田 修一 教授

人間環境学専攻 56874 星田 航

Crystal structure plays a key important role in the field of material design and development. Due to the close relationship between crystal structure and material properties, it is to be studied from various aspects, in which various classifiers for crystal structure are proposed to apply for perfect crystals. However, these classifiers cannot be used to classify crystals of defects and dynamic phase change. In order to overcome this shortage which is a key to design materials, it is necessary to develop a new classifier to comprise the classification of defect crystals. In this research, a new classifier, which is based on graph theory to consider the atomic connection (not including the atomic position), is proposed. By this new classifier, the dynamics of crystal structure for the perfect and crystals of defects can be described well. It is predicted that this new classifier can be applied to classify the defect crystals, which implies a possibility to control and consequently design materials of defects.

Key words: Crystal Structure, Notation Systems, Graph theory, Topology

1. 緒言

新材料の設計開発において材料がどのような内部組織・構造なのかということは材料の特性、特に構造に敏感な特性と密接にかかわっている。結晶の内部組織・構造には同位体組成、スピン構造、電子構造、分子構造、結晶構造、ミクロ組織、集合組織、マクロ組織、短距離・長距離秩序性などの分類・視点があり、階層的かつ多様な記述がなされている。そういった構造—特性相関として議論される。結晶構造は幾何学、群論、第一原理、熱・統計力学など多面的な視点から記述されていて、材料設計の基点となる重要な情報のひとつである。そのため、本研究における機軸として構造を考えた。関連情報としては温度、圧力、成分比といった構造パラメータを変数に結晶構造情報をまとめた状態図、構造マップ、回折データ等があり材料設計への活用が広く研究されている。

19世紀中頃から構造—特性相関の利用を考えた研究が始まった。20世紀後半にはデータベースの充実に伴い規則性、不規則性の検討を行い結晶構造の性質を調べる様々な研究が本格化した。代表例に構造マップの研究がある。2種類の擬ポテンシャル半径を座標軸にとり結晶構造型の分類を行った Zunger^[1]や AB 合金化合物の結晶構造を分類するために QSD (Quantum Structure Diagram) を提案した Villars^[2]らの研究がそれにあたる。そのような研究では旧来の Prototype 法(代表的な化合物名を使う手法)や、ST(Strukturbericht)法(化

学組成による)、Pearson symbol 等の命名法や空間群等の古典幾何学的な分類法が使われている。しかし現在では ZrO_2 のような格子欠陥を持つことにより様々な有用な特性を持つ材料が存在する。このような格子欠陥を持つような材料をこれまでの表記法では扱うことはできない。さらに格子欠陥が発生する時のダイナミックな構造変化の表記をすることもできない。

そこで本研究では構造のダイナミックな変化や格子欠陥の存在などを意識して、位相幾何学的な手法を基にした内部構造記述の手法を提案する。

2. グラフ理論による構造表記法

結晶構造は原子の位置と原子同士の結合によって作られている。しかし、前述のとおりほとんどの構造表記法は結晶内の原子の位置のみによって表記されている。1980年代に入ってから位相幾何学的な視点を導入した AET(Atomic Environment Type)といった分類法が提案されている。だが、これも格子欠陥を含むような構造を表記できない。格子欠陥や、ダイナミックな構造の変化においては、これまでの表記法では扱われない格子上に無い原子の存在も考える必要があるからである。

そこで原子の結合関係による表記法を考案した。原子の結合を表記するためにグラフ理論を用いる。グラフとは p 個の点(nodes)と node 同士を結ぶ線(edges)によって構成されるものである。グラフでは node の位置や edge の長

さは情報として扱わず、node 間の edge の存在を情報として扱う。結晶構造をグラフで表記するときには各原子を node として考えた。原子間に結合が存在している場合は対応する node 間に edge が存在するものとする。

原子の構造情報は結晶基盤データベース LPF(Linus Pauling File)^[3]の情報を用いた。結合は近接原子が結合しているものとして扱う。グラフ表記の対象となる範囲は LPF における単位格子内とした。

結晶構造の一つである CsCl 構造(Fig.2.1)をグラフとして表記した場合を Fig.2.2 に載せる。Fig.2.2 の円が原子に対応しており、線が原子同士の結合を示している。

また、PbCl 型構造の US_2 (Fig.2.3)のグラフによる表記を行ったところ Fig.2.4 のようになった。

しかし格子のとり方は一意ではないため、異なる格子によって違うグラフができてしまう。また当然のことながら原子の結合は単位格子内で完結しているわけではない。グラフによる構造の表記法を完成させるためにはグラフにする範囲を決定しなければいけない。そこで単位格子の外部までの結合を考えてグラフを作成したものが Fig.2.5 である。

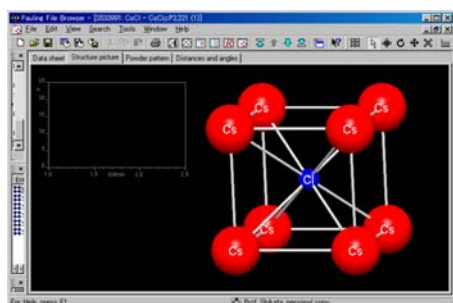


Fig.2.1 CsCl type structure

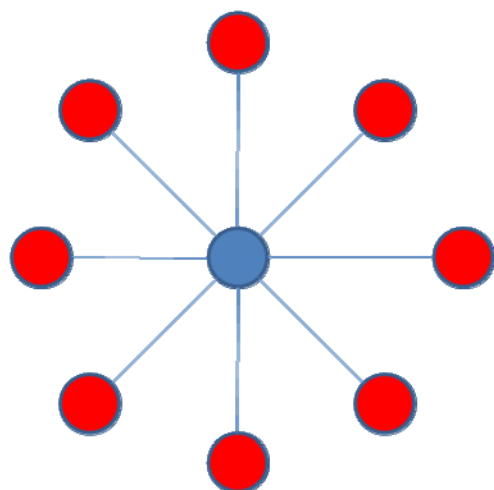


Fig.2.2 graph of CsCl type structure

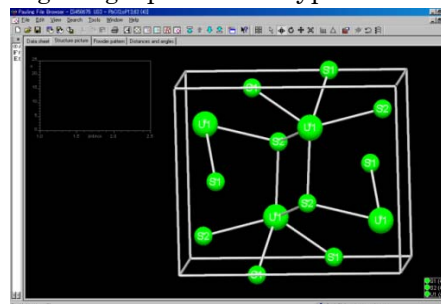


Fig.2.3 US_2 (PbCl type structure)

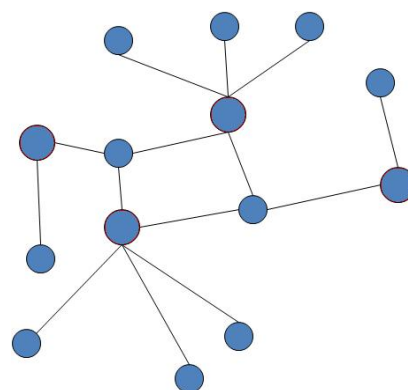


Fig.2.4 US_2 (Graph of PbCl type structure)

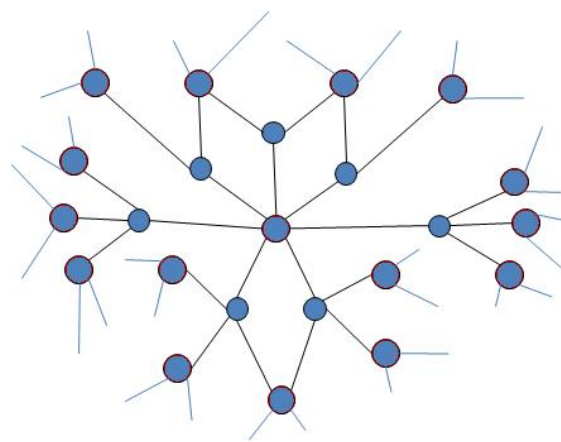


Fig.2.5 US_2 (Graph of PbCl type structure)

Fig.2.5 は Fig.2.4 とかなり違った形になり、また結合という条件によってグラフの範囲を決定したため外部に無限に広がったグラフとして表現される。

このように構造全体を表現するためには、巨大すぎるグラフが出来上がる。しかし、構造の表記において構造情報を表す役には立たなくなる。

一般論としてはグラフの node が多くなることによって場合の数は爆発的に大きくなる (Table.2.1)。しかし、本研究ではこれまで提

案したグラフが有効に活用できる事例について具体的に考えてみた。

P(原子(node)の数)グラフの総計	
3	4
4	11
5	34
10	12005168
11	1018997864
12	165091172592

Table.2.1 Number of graph

3. グラフによる構造変化の抽出

前章のグラフを用いた構造表記を基にして構造の変化を調べた。特に MD(分子動力学法)による計算結果から構造の変化の抽出を試みた。対象とした計算は倉持⁴⁾らによる CaF_2 構造 (Fig.3.1) を持つ UO_2 に関する計算結果を用いた。MD には第一原理的なものから、二体原子間のポテンシャルを基にした古典的なニュートンの法則によるものまである。今回の解析に用いたのは後者であり、原子間の結合は結果にあらわれない。そこで原子間力に影響を与えるパラメータである原子間距離によって結合の有無を判断することにした。6×6×6 個の単位格子の UO_2 を 5% の Xe によって置換したものを対象とした。今回の計算結果は 0.001 秒ごとの計算から 0.01 秒ごとの原子位置を抽出した時系列データである。圧力 0.000Gpa における、500K の場合と 3000K の場合の計算の結果を用いた。その計算における構造変化の過程をグラフより調べ、この手法による有効性を評価した。問題はこの計算の間のいつどこから構造変化が始まったかを調べることである。具体的には 6×6×6 UO_2 単位格子内の構造変化の様子を、edge 数の変移により明らかにすることとした。

そこでアルゴリズムを以下に示す。

1.各ステップにおいて全ての原子間の距離を計算する。

2.原子間距離が基準値未満の場合は結合している(edge あり)とし、それ以上の場合は結合していない(edge なし)とする。グラフの隣接行列を作成する。基準として 0.3384nm を用いた。Fig.3.1 を基に O の場合を説明する。 CaF_2 構造の UO_2 結晶において、同種原子(O-O)間の中間地点から、それが結合している異種原子(O-U)間距離が 0.3384nm だからである

Fig.3.1 は O に関して示したが、U に関しても同様である。隣接行列とは node a・node b 間に接続がある場合は 1、無い場合は 0 を(a,b)成分にいった行列である。

3.隣接行列を基に原子ごとの edge 数を算出する。

4.各原子の edge 数の合計をステップごとの変化としてグラフに表す。

5.各原子の edge 数の合計の集計を行う。

MD の結果を解析した結果は次の Table.3.1-3.2 のとおりである。これらは 1 秒ごとの各原子の edge 数を示す。

edge 数	原子の個数			
	経過時間(秒)			
	0	1	2	3
0	5	5	5	6
1	8	8	9	8
2	12	14	14	15
3	27	33	33	33
4	53	45	44	43
5	0	0	0	0
6	2	3	3	4
7	5	7	6	5
8	4	1	2	2

Table.3.1 Number of connections (T =500K)

edge 数	原子の個数			
	経過時間(秒)			
	0	1	2	3
0	5	6	7	5
1	8	14	14	10
2	12	21	32	34
3	27	35	33	39
4	53	30	16	18
5	0	2	7	4
6	2	5	5	2
7	5	3	2	3
8	4	0	0	1

Table.3.2 Number of connections (T =3000K)

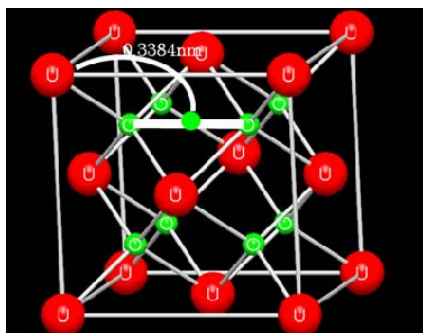
Fig.3.1 UO₂ (CaF₂ type structure)

Table3.1 と 3.2 の edge 数の違いから異なる構造を持っていることが判断できる。また構造の変化を定量的に示すためのグラフの変化を表す関数を定義した。定義は次のようなものである。

$F(g) = A(g) + H$ $g \in G_p$ (G_p : p 個の node を持つグラフ全体の集合) $A(g)$: g の隣接行列 $H \in \{A | A \text{ は対角成分が } 0 \text{ で成分が } 1, 0, -1 \text{ の } p \times p \text{ 対角行列}\}$ ただし、行列 $F(g)$ の行列成分が 1 より大きい場合は 1 に、0 より小さい場合は 0 にする。

上記の定義による関数の表記に行列 H の行和を用いた。行和をまとめたのが以下の表 (Table3.3-3.4) である。

経過時間(秒)			
行和の集計	0→1	1→2	2→3
-2	1	0	0
-1	14	6	6
0	99	106	108
1	2	4	2
2	0	0	0

Table.3.3 Sum of row (T =500K)

経過時間(秒)			
行和の集計	0→1	1→2	2→3
-3	3	0	0
-2	13	10	4
-1	37	30	28

0	54	53	48
1	8	19	28
2	1	3	8
3	0	1	0

Table.3.4 Sum of row (T =3000K)

500K に比べて 3000K のほうが結合を変えている原子の個数が多い。これより構造安定性では 500K のほうが安定していることを定量的に示せた。

4.今後の課題

本研究では、位相幾何学的な構造表記法を結晶構造の表記と構造の変化の過程を示すために使った。本研究による表記法は格子欠陥や構造変化に対する新しいアプローチを可能とする。しかし構造のどの範囲をグラフとするのが最適であるかを考える必要がある。

グラフの関数という新しい概念により構造の、時間・熱・圧力などに対するダイナミックな構造変化を詳細に記述できる。将来的には関数を解析することで構造変化に存在する基本的な数理を明らかにしたい。またグラフ化することによって多くの原子をグラフ化する際の場合の数の爆発 (Table.2.1) を管理するために欠陥や変化の発生を表記分類するための不変量を導きだすことも目標である。

参考文献

- [1] A,Zunger, M.O'keeffe and A.Navrotsky (eds.); "Structure and Bonding in Crystals", Academic Press, New York,1981,73.
- [2] P. Villars; J. Less-Common Met., 92, 1983, 215.
- [3] P. Villars, et al., ed; Pauling File Binaries Edition version 1.0, Tokyo, Japan science and Corporation and Material Phases Data System
- [4] 倉持賢一; 分子銅力学によるセラミック格子不安定性に関する研究, 東京大学工学部システム創成学科卒業論文, 2007