

セラミックス系材料の知的設計法(2)

—— シミュレーション法とその応用 ——

Intelligent Methods for Material Design of Ceramics (2)

—— Simulation Methods and their Applications ——

安井 至*

Itaru YASUI

材料の特性を原子分子レベルから説明するには、一般に膨大な計算を伴う各種シミュレーション法が使用される。近年のコンピュータの能力の急激な向上によって、これらシミュレーション法を材料設計法のひとつとして真剣に検討する必然性が出てきた。ここでは、まずシミュレーション法全体の概要を簡単に説明し、その後、分子動力学を中心とする方法論が、セラミックスの分野でどのように応用されつつあるかを解説する。

1. はじめに

セラミックスを対象とした分野では、一般にシミュレーション法と呼ばれる方法論には次のようなものがある。

- (1) マクロレベルでのシミュレーション法
 - 有限要素法
 - 差分法
- (2) 原子分子レベルでのシミュレーション法¹⁾
 - 分子力学法
 - 分子動力学法
 - モンテカルロ法
- (3) 電子レベルでのシミュレーション法¹⁾
 - 各種分子軌道法
 - 各種バンド計算法
- (4) 上記(2), (3)の合体したもの
 - 第一原理分子動力学法
 - Car-Parrinello 法²⁾

これらの方法論は、いずれもコンピュータの計算能力に依存した方法論であり、実用的な計算を行うためには、膨大なコンピュータのハードウェア資源と計算時間を要するために、研究レベルでは行われていたものの、材料設計のための方法論として考えるには時期尚早の感が強かった。

しかし、最近ではスーパーコンピュータを使用しなくても、比較的手軽に購入できるワークステーションを利用して、上記(4)を除くものに関しては、なんとか実用的なレベルに近い計算が行えるようになってきた。材料設計は本来実用を前提とした概念であるから、いくら理論的に可能であってもコストパフォーマンスが伴わなければ

利用されない性格のものである。たとえば、多くの候補物質から最適なものを選択することを考えたとき、実際に作って測定する手間とコストと信頼性、計算によって推定する手間とコストと信頼性、この両者の競争になり、計算をすることがコスト高であれば利用されない、主としてコンピュータハードウェアの進歩によって、近い将来コスト的にもなんとか実用レベルになるのではないかとの予測がなされるようになった訳である。

本稿では、このような背景を踏まえて、セラミックス系を対象としたこれらの方法論とその応用について述べるとともに、当研究室における分子動力学を用いた検討の結果を示してみたい。

2. 方法論の概要と実例

2-1. マクロレベルの方法論

(1) 有限要素法

有限要素法が材料設計に直接的に使われるという例はあまり多くない。やはり本質的に有限要素法は、形状の設計に適したものであるからだろう。ごく少数の材料設計的な応用が見られるにすぎない。

(2) 差分法

差分法はかなり古典的な方法論であるが、微分方程式を解く必要がある場合には考慮に値する。この方法の特徴は、材料合成過程と物性との関係を記述できる可能性があることである。

ここで差分法を利用した解析例を示す³⁾。イオン交換法によって屈折率の高い部分をガラス基板上に形成し、そこを光導波路やマイクロレンズとして利用することが行われている。特にマイクロレンズとしての応用を考えると、イオン交換時におけるガラスの体積変化がレンズ特性に大きな影響を与える。そこで、イオン交換条件を

*東京大学生産技術研究所 付属先端素材開発研究センター

***** ION EXCHANGE *****

Now time = 8000 sec

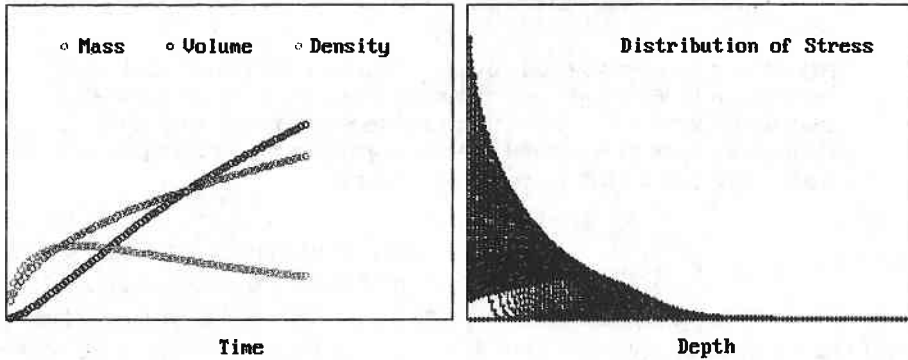


図1 光導波路生成のためのイオン交換プロセスシミュレータの出力例

変更したときにイオン分布，応力の分布，応力が緩和することによる体積の増加を考慮した微分方程式や差分法によって数値的に解いた。図1に最も簡単な場合を示す。これは一次拡散モデルであり，板状のガラスの一つの表面をカリウムイオンを含む熔融塩（多くの場合硝酸カリウム）で処理した場合を想定している。すなわち，ガラス中のナトリウムイオンが熔融塩中のカリウムイオンと相互拡散によって交換するケースである。ナトリウムイオンとカリウムイオンのイオン半径の相違に基づき，応力が発生するが，ガラスの粘性のために徐々に緩和して体積膨張をもたらすことになる。図1に見られるように，時間の経過とともに，カリウムイオンがガラス内部へ進入し，応力，体積，密度が変化していくようすが示されている。特に，密度は一旦増加した後，減少することが示されており，これは実験結果とも一致している。このような計算を2次元へ拡張することも比較的容易であり，3次元の計算も不可能ではない。この種の計算はマイクロレンズの設計には有効に利用できるものと思われる。

2-2. 原子分子レベルでのシミュレーション

(1) 分子力学法

この方法論の対象は主として有機分子であり，セラミックス分野においてこの方法論が活用された例はない。

(2) 分子動力学法

分子動力学法は，ニュートンの運動方程式の数値解法であり，その歴史はかなり古く，計算機が実用になると

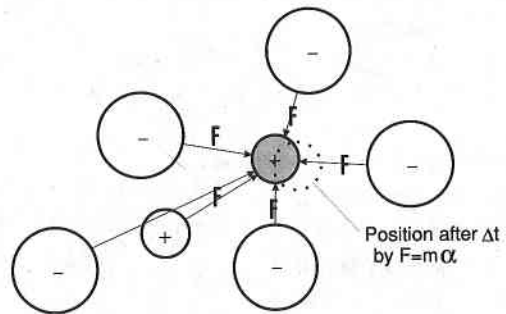


図2 分子動力学法概念図。基本は，ニュートンの運動方程式の数値解であり，それぞれの原子に作用する力を算出し，微小タイムステップ後の位置を計算する。

同時にいくつかの試みがなされている。その概念図を図2に示す。すなわち，あるイオンに作用する他のイオンからの力を合成して力 F を求め，そのイオンの質量 m と力 F を用いて微小時間 Δt 秒後のそのイオンの位置を算出する方法である。したがって，分子動力学が与える結果は，イオンの位置とその時間変化である。この計算を行う際には，いくつかの熱力学的な条件を仮定することができる。一般的に使用されるのは， N （粒子数）- V （体積）- T （温度）一定の条件であるが，これ以外にも， N - P （圧力）- T 一定の条件， N - E （内部エネルギー）- T などのアンサンブルについての計算が可能である。これらの条件を変化させながら，原子位置の時

表1 分子動力学法によって算出される物性値

構造情報
原子配置から求められるものすべて
具体例
動径分布曲線, 短距離秩序, 結合角分布など
動的性質
原子位置の変化から計算できるものすべて
具体例
拡散係数, イオン伝導度, 振動スペクトル (赤外, ラマン) など
静的性質
外的条件の変化に伴う原子位置の変化から計算できるものすべて
具体例
圧縮率, 熱膨張係数など

間変化とその系の熱力学量を計算することによって、各種の物性情報を得ることができる。どのような物性値を出すことができるかを表1にまとめた。

分子動力学による計算にはが原子間に作用するポテンシャルを入力する必要があるが、それ以外のデータは特に必要としない。ポテンシャルが結果を支配する唯一の要因である。原子間ポテンシャルは、ある種のものについては圧縮率などから計算され、また、実際に分子動力学計算を行って検証がなされているが、多くのものについては、未知である。そこで、経験的にあるポテンシャルを決め、それを使用した分子動力学計算の結果と実際の観察される数値・物性との比較によって、そのポテンシャルの有意性を確認する手続きが不可欠である。われわれの研究室では、以前から非晶質の構造情報を中性子線回折・X線回折によって得て、その情報と分子動力学から算出される構造とが一致していることを確認することによって、ポテンシャルの検証を行っている。この方法で完全な検証が行われていると考えている訳ではなく、他の物性の比較なども併用すべきことが最近の研究からわかっている。しかし、分子動力学によって再現される構造が正しいことは実験との比較によって常に確認すべきことである。

(3) 分子動力学法の応用例

それでは、当研究室で行った分子動力学を用いた研究の実例を示そう。ホウ酸系ガラスの熱膨張率は、ガラスの組成変化と直線的な関係に無い場合が多い。図3にPbO-B₂O₃の熱膨張率がPbO量によって変化するようすを示す。PbO含量が0のときには、かなり高い熱膨張率があったものが、PbOの添加とともに徐々に減少し、PbO量約25モル%のときに最小値を示し、その後PbOを添加していくにしたがって、徐々に増加する。このような傾向を分子動力学によって再現可能かどうかを検討した⁴⁾。まず、適正なポテンシャルを使用する必

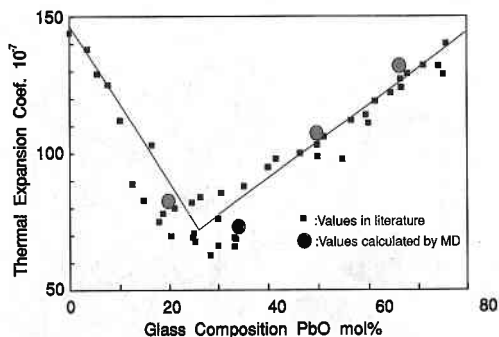


図3 PbO-B₂O₃系ガラスの熱膨張率の組成依存性。PbO量約25モル%程度のところで極小値を持つことを示している。

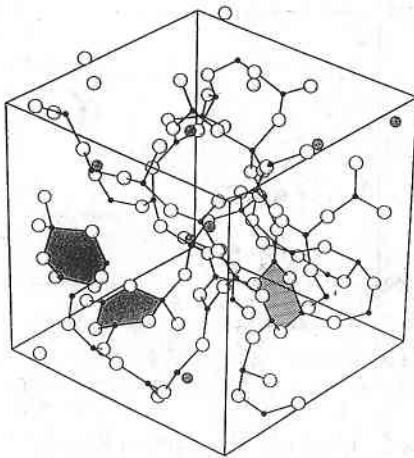
要がある。B原子は、ガラス中では酸素イオンを3ないし4個配位して平面三角形あるいは正四面体構造を作っているものと考えられている。さらに、これらの平面三角形あるいは四面体が結合して、マクロアニオンと呼ばれる特殊にリング構造をもった構造を形成していることが、ラマン分光法、赤外吸収スペクトルなどからわかっている。一般の分子動力学では、ポテンシャルは2個の原子間に作用する力のみが表現できる2体ポテンシャルを使用する。しかし、2体ポテンシャルを使用した計算では、上述の特殊なリング構造を再現することはできないことが知られている。その理由は、2体ポテンシャルでは結合角を規制することができず、したがって、六員環を形成するときの結合条件であるO-B-O=120°、B-O-B=120°が表現できないことにある。すなわち、これらの結合角をとったときにエネルギー的に有利になるようなポテンシャルを用いる必要がある。このようなポテンシャルは、3つの原子にかかわるポテンシャルであるために3体ポテンシャルと呼ばれる。通常、有機分子を対象とする3体ポテンシャルでは、結合の理想角と現在の結合角との差の二乗をポテンシャルとして加えることによって、3体ポテンシャルを表現している。しかし、今回の試みでは、さらに結合角の寄与をよりシャープにした形、すなわち、結合の理想角と結合角の差の1.5乗をポテンシャルに加えることによってリングが再現できることがわかった。すなわち、

$$\phi = k(\theta - \theta_0)^{1.5} \quad \theta_0: \text{理想角} \quad (1)$$

という角度項を考慮する必要があることが結論された。

図4は、このポテンシャルを使用して再現したPbO-4B₂O₃ガラスの原子配置である。また、図5はこの構造から算出した中性子とX線の動径分布曲線と観測値との比較を示している。このように、まずまず良好な一致を示しており、使用したポテンシャルの妥当性を示している。

さて、このようにして得られた構造からどのようにし



⊙ = Pb ● = B ○ = O

図4 3体ポテンシャルを使用して再現した PbO · 4B₂O₃ ガラス中の原子配置

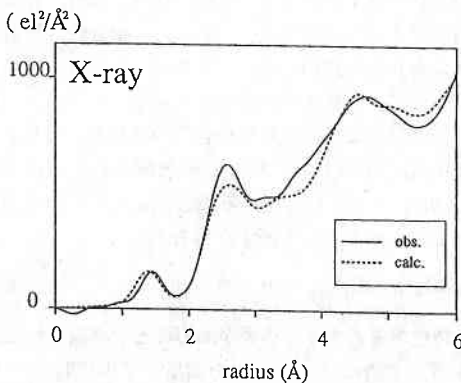
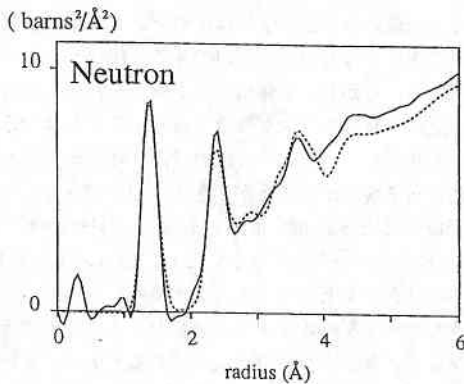


図5 図4に示す原子配置に基づいて算出した動径分布曲線と観測値との比較。良好な一致を示している。

て熱膨張係数を出すかであるが、今回の計算ではN-V-Tアンサンブルを使用しており、熱膨張率の定義式として次式の後半を使用することになる。

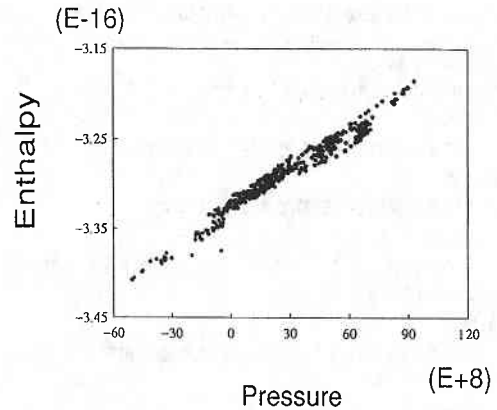


図6 熱膨張率を算出する際に利用する H-P プロットの様子。H: エンタルピー, P: 圧力。正の相関を有することがわかる。

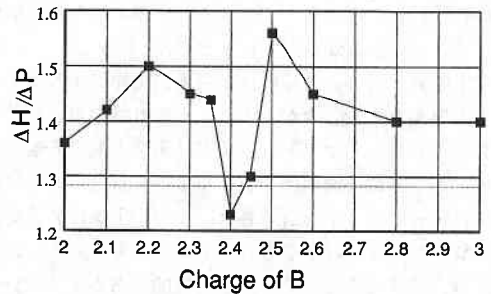


図7 ホウ素イオンの電荷と算出された膨張係数の値。適切な選択をしないと、膨張係数が負の値をとる。

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[1 - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

ここでは、H はエンタルピー、P は圧力である。P の算出は、ビリアル定理を用いる。すなわち、

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_j \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (3)$$

である。

H と P とをプロットしてその勾配を求め、それを(2)式に代入して熱膨張率 α を算出する。図6 に H-P のプロットの一例を示す。

このような計算を行った結果、熱膨張率 α に関しては、B の電荷がきわめてセンシティブであることが判明した。図7に示すように、B の電荷を適切に選択しないと、膨張率は負の値となってしまった。これは、ポテンシャルの膨張係数への影響がかなり大きく、構造が適切に再現されていることだけではポテンシャルの可否の判断ができないことを意味している。すなわち、構造によるポテンシャルのチェックは、必要十分条件を与えるの

ではなく、単に必要な条件であることになる。このようにして求めた適切な膨張係数を与える B の電荷を見ると、PbO 量が増大して熱膨張係数が増大する領域では、B の電荷が徐々に大きくなる、すなわち、結合の性格が共有結合性からイオン結合性へと変化しつつあることを示している。一般に、共有結合性の結晶とイオン結合性の結晶との熱膨張率を比較すると、共有結合性のものが低く、イオン性のものが高い値を示す。この領域での熱膨張係数の変化はこの傾向と一致しており、結合の性質の変化が熱膨張係数の変化として測定されているものと判断できる。一方、PbO 量が少ない領域での熱膨張係数の急激な減少は、ガラスを構成しているネットワークの構造が変化することによるものと考えられる。すなわち、純粋な B₂O₃ ガラスの場合には、ボロキソリングを構造中に持つために、2 次元的な平面構造が部分的に存在しているものと考えられている。このような平面が重なったときには、その平面と平面はファンデアワールス結合によってのみ結合していると考えられ、この弱い結合が高い熱膨張率の原因であると思われる。PbO を添加することによって、B の配位が 3 配位構造から 4 配位構造に変化するため、2 次元的な構造が四面体によって架橋され、いわば 2 次元構造から 3 次元構造に近い形に変化する。熱膨張は結合距離が伸びることによって起こるが、もっとも結合が弱い部分の伸びが全体の膨張を支配すると考えられるので、架橋によって結合が強化されれば熱膨張率は減少する。すなわち、結合の性質の変化とガラスのネットワーク構造の次元の変化によって、熱膨張率が変化することがわかった。

さて、このような計算が果たして材料設計、あるいはその一部と言えるのだろうか。今回の計算からわかったことは、原子間ポテンシャルがかなり精密にわかっていないと、熱膨張率を算出することができないことである。したがって、材料設計を行うためには、正確な原子間ポテンシャルを記述したデータベースが必要であることになる。今回の研究の対象となったホウ酸系ガラスは、ポテンシャルがかなり複雑で、また、結合の性質の組成による変化が激しいため構造単位まで変わってしまう系として知られている。シリケート系では、結合の性質の変化もそれほど激しくはなく構造単位は Si を中心とする四面体のみであるから、それほど正確でない原子間ポテンシャルパラメータを用いた場合でも有意な数字が得られるものと思われる。したがって、このような検討を続けることによって、少なくとも、酸化ガラスの熱膨張率は分子動力学を使って設計が可能になるだろうと考えている。

分子動力学の応用は、単に物性の算出や構造の算出に止まらず、合成過程の再現や反応過程の理解といった分野にも広がっている。たとえば、水分子の存在化でのガ

容易



困難

非晶質の構造の再現
非晶質薄膜の構造の再現
反応や相転移などの原子レベルでの再現
結晶質材料の欠陥構造の予測
物性値の相対的比較
物性値の絶対値の算出

図 8 分子動力学法の適用分野がどのように進展するかを予想したもの。容易な部分から順次適用されるものと思われる。

ラス網目の切断のようすを原子レベルで理解することや⁵⁾、圧力によるシリカの相転移現象の解明⁶⁾といった数多くの応用がある。計算の精度あるいは結果の信頼性といった面からみても、物性値の正確な再現に比べるとむしろ容易である。金属分野におけるさまざまな応用に関しては、本号の後半に山本研究室による研究例が記述されているのでご参照願いたい。

分子動力学法のまとめとして、この方法が材料設計に今後どのように応用されていくか、将来展望を述べてみたい。分子動力学法は、これまで述べてきたように、多くの可能性を有する方法論である。この方法の応用として、容易なものから困難なものへレベル別に並べてみると図 8 のようになる。

この表を作成するとき判断基準としたのは、どの程度正確なポテンシャルを使う必要があるか、どの程度正確な計算を行う必要があるかといったことであり、いわば、計算の確度が尺度となっている。

筆者の予測によれば、今後、このような順番で分子動力学の応用が行われるものと思われる。その際、材料設計使うという意識を持てば、先に述べたように、原子間パラメータを必要な精度を持つように求め、さらにそれらのデータベースを構築する必要があるだろう。

(4) モンテカルロ法

モンテカルロ法とは、乱数を利用する数学的シミュレーション一般を意味することが多い。材料のシミュレーション法としてモンテカルロ法では、メトロポリスの方法と呼ばれる方法を採用することが普通である。この方法の概要を詳しく述べる余裕はないが、この方法を用いることによって、シミュレーションの質としては、分子動力学と同様のものになる。唯一の相違点は、モンテカルロ法では絶対的な時間の尺度を計算に組み込むことが困難であるために、時間の要素を有する物性の予測は困難であることである。もちろん、なんらかの工夫によって、まったく不可能という訳ではない。

モンテカルロ法を材料設計に使用することを考えると、分子動力学法に比較したときの計算効率の悪さを上回るなんらかのメリットが必要のように思える。それにはモ

ンテカルロ法独自の特徴である複雑な状況を記述できることを活かした応用を考えるとということになるだろう。セラミックスを対象とした材料設計の分野でどのような具体例があるかについては、今後の検討を待つ必要があるが、セラミックスにとって重要な粒界の取り扱いではモンテカルロ法の利点が認められる⁷⁾。このような不連続な条件下の現象解明ではモンテカルロ法を検討すべきであろう。

(5) 計算手法の発展——第一原理分子動力学

原子間ポテンシャルを正確に記述しようとすると、2 体ポテンシャルでは十分でなく、3 体ポテンシャルを用いる必要があることはすでに述べた。このようなアプローチをさらに進めていくと、ある原子が現在置かれている状況によって、その状況に則した原子間ポテンシャルを使うべきであるとの結論に到達する。この議論の極限に存在する方法論が第一原理分子動力学法である。すなわち、現在の構造に基づき分子軌道法計算などの手法によって、その構造に則した原子間ポテンシャルを計算して、それを用いて次の構造を算出する、という計算手法である。この方法がうまく行けば、反応を伴う計算に対する信頼性が向上することはすぐ理解できる。ところが、分子動力学法も CPU 負荷の高い計算手法であるが、分子軌道法の計算にも相当な CPU 時間を要する。したがって、これらの方法を実用レベルにするには、いかにして計算時間を節約しながら計算精度は保つかということに工夫が必要となる。1985年に提案された Car & Parrinello 法 (CP 法) もこの一つである²⁾。

さて、このようなより精度の高い第一原理分子動力学計算をセラミックス系にどのように応用できるだろうか。私見ではあるが、しばらく時間がかかるように思える。それは、セラミックスの分野においては、酸素イオンを含む複雑な構造をもつ化合物を対象としているが、現状における CP 法ではやや荷が重いように思えるからである。したがって、この方法を積極的に試みる努力とともに、何種類かのポテンシャルを原子配置の状況に則して選択しながら計算するといった方法論を検討すべきであろう。

3. 電子レベルのシミュレーション計算

分子軌道法計算などの電子レベルの計算は、セラミックスの分野においては、ごく少数の利用例があるだけである。その一つは、分子軌道法計算によって分子動力学に用いる正確なポテンシャルを決めようといった目的のものである。これには、小さな分子状の構造 (クラスターモデル) を考え、通常分子軌道法計算を用いる場合が多い。もう一つが、DV-X α 法や Tight-Binding 法が用いられる場合で、このときには、電子状態から、

たとえば電子伝導度の推定といった目的で研究がなされている。例を挙げれば、透明でかつ電気伝導度を有する材料である ITO (In₂O₃-SnO₂ 系固溶体) に変わる材料として、この方法を用いて MgIn₂O₄ が提案されたこともある⁸⁾。しかし、厳密な意味での材料設計というよりは、いまだ物質の探索手法としての要素が多いように思われる。

4. ま と め

セラミックスは金属酸化物を主成分とする材料である。すなわち、結合中に金属原子-酸素原子という結合を持っている。この結合は、それほど単純なものではなく、一般には、イオン結合性と共有結合性の両面を有するとされている。したがって、本稿で述べたような方法論を採用するにしても、計算がやっかいな場合が多い。さらに、セラミックスの製造は、いくら学問的に詰めたところで、最後の部分ではやはりノウハウ的な要素がかなり残っている。したがって、他の材料と比較すると理論的なアプローチが遅れていた。すなわち、セラミックスを対象とする材料設計への知的な方法論も十分検討されたとは言いがたい状況であった。近年になって、やっとセラミックスの材料設計にも知的な方法論を導入すべきとする同志が増えてきた結果、少しは見通しが明るくなってきたように思える。とはいえ、今後の努力が必要な状況であることに間違いはない。幸いにして、金属や有機分子などを対象とする専門家が多い生産研はこのような新しい分野の研究推進に適しており、積極的にこの分野の研究を推進して行きたいと考えている。

(1993年7月28日受理)

参 考 文 献

- 1) 各種単行書を参照のこと。たとえば、
○新材料開発とコンピュータケミストリー、田辺和俊編、化学工業日報、1989
○コンピュータケミストリー、小野修一郎編、丸善、1988
○計算材料科学、堂山昌男・山本良一編、海文堂、1987
○計算物理学と計算化学、田中實・山本良一編、海文堂、1988
- 2) R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55 [22], 2471-2474 (1985)
- 3) 松本広重, 安井 至, 未発表
- 4) I. Yasui, Y. Akasaka, Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., Cincinnati (1993)
- 5) S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. 61, 869 (1988)
- 6) S. Garofalini, J. Non-Cryst. Solids, 120 [1-3], 1-12 (1990)
- 7) J. D. Hodge, J. Am. Ceram. Soc., 74 [4] 823-9 (1991)
- 8) N. Ueda, H. Kawasoe, et al., Appl. Phys. Lett. 61 [16], 1954-55 (1992)