

第一原理からの作動温度における材料特性の 計算へのアプローチ



研究ノート

吉 矢 真 人*

Approaches to Calculations of Materials Properties
at Operating Temperature from First Principles

Key Words : First Principles Calculations; Grain Boundaries and Interfaces;
Thermal Conductivity; Thermal Expansion; Molecular Dynamics

はじめに

計算的アプローチが実験・理論に加えて第3のアプローチと言われて久しい。昨今ではデータ科学に基づく第4のアプローチが現れている。計算機ハードウェアの飛躍的発達やそれに伴う計算ソフトウェアの整備・進化により科学・技術における計算への敷居は劇的に低くなり、昨今では誰もが計算に一度は触れている状態といっても過言ではなく、この傾向は今後ますます加速していくものと容易に推察される。

筆者の研究グループではこれまで材料特性に関する理論計算を主として行っている。計算だけに閉じた計算は少なくとも材料科学・工学に於いては展開が難しいことから、実験研究者との協働による計算アプローチを主としている¹⁾。そこでは、単に実験結果の解釈を試みるのみならず、理論計算や計算機実験と我々が呼ぶアプローチにて、材料に関して、何を・どのように作ればいいかを実験パートナーに提案することでフィードバックをかけ、それを循環的に行っている。材料の特性と聞けば単独材料あるいは複合材料で発現する目的特性のみを思い浮かべることが多いが、材料プロセッシングにて材料組織形成を司るのもまた材料の特性である。例えば学部教科書レベルでは、自由エネルギー差、界面エネルギー、拡散係数、熱伝導度などが挙げられる。

材料特性の理論計算と聞くと、物性理論などを思い浮かべるかもしれない。物性理論は数々の先駆者により少しずつ積み上げられてきたもので重要であることは言うまでもない。一方で、新しい材料の為には先駆者という巨人の肩に乗り少し先を見るだけでは不十分と筆者は考えており、上述の現代の計算的アプローチの飛躍的進歩の基ではこれまでに無い大きな飛躍を示さねば先人たちに申し訳が立たない。第一原理計算による材料特性の理論計算では、それらの既存の物性理論は用いていないことに注意する必要がある。本稿での理論計算の「理論」とは物性理論ではなく、根本理論すなわち例えば第一原理、つまり量子力学となる。古典近似が成り立つ範囲では古典力学でも構わない。重要なことは結果を左右する理論自体を用いていないことである。

本稿で紹介する計算的アプローチの観点からは、筆者らが用いた計算法は第一原理計算に基づいたものであるが、それを直接用いたものに留まらない。いずれにしても電子・原子レベルから特性発現のメカニズムを明らかにするとともに、そのメカニズムレベルで修正を加えて特性の改善を図る方法である。そこでは特性の理論計算のみならず、特性の支配因子を明らかにする計算機実験も重要となる。計算機実験とは、計算において材料モデルが過度に単純化・理想化されているという欠点を逆手に取り、実験のみでは実施困難な、特定の因子のみを選択的に系統的に変化させ、その特性の起源を見出す計算機の中での実験のことである。

本稿では材料の基底状態ではなく、実際の作動温度・プロセス温度などの有限温度での材料特性やその起源を探る試みを簡潔に紹介する。その為には既存手法や商用計算パッケージを与えられるがままに使うのでは十分ではなく、何をどのように計算するかに最大の注意を払う必要がある。これらの事前考



* Masato YOSHIYA

1971年9月生まれ
京都大学大学院 工学研究科 材料工学
専攻博士課程 (2000年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科
マテリアル生産科学専攻 教授
博士(工学) 専門/計算材料科学
TEL : 06-6879-7473
FAX : 06-6879-7474
E-mail : yoshiya@mat.eng.osaka-u.ac.jp

察も含めて、熱伝導率を中心に熱膨張係数を併せて、結果よりもそのアプローチを中心に解説する。

材料の作動温度特性へのアプローチ

タービン翼などの航空機エンジン材料は、航空機が空港にて駐機中には室温程度、離陸時には1000℃以上、高度1万メートル以上の巡航中では外気温は-50℃まで、非常に大きな幅の熱の履歴を経験し、熱疲労そして破壊の原因となる。タービン翼をこの熱から保護するための遮熱コーティングや耐環境コーティングでは、タービン翼材料を熱から守るために低熱伝導度が求められ、またタービン翼材料との熱膨張係数の差を最小にすることが必然的に求められる。この材料が経験する環境を第一原理計算に直接全て取り込むのは実際的には不可能である。その為、適切な問題設定が必要になる。本稿では的を絞り、低熱伝導化に焦点を当て熱膨張係数にも触れる。

密度汎関数理論によれば、正しい電子密度が求めれば原理的には全ての特性が求まり、正しい電子密度は全電子系のエネルギーが最小となる時に得られることが証明されている。この時、原子核の位置である原子座標については著者が知る限り明示的に述べられていないが、原子核も含めた全エネルギーが最小となる原子配置が基底状態と見做すのが自然であり、それはある初期原子配置から全電子エネルギーを最小にする電子密度を求め、各原子にかかる力を計算して移動させて再度電子状態計算を繰り返し行い、原子にかかる力が0になった状態を基底状態と考えるのが自然であろう。このことを拡大解釈すればその過程も密度汎関数法に拡張的に含まれており、原子位置が変化した際には正しい全エネルギーと電子密度が求められていると見做して良いと思われる。例えばこれを応用して、平衡位置に対する原子間結合の収縮・伸展のエネルギー依存性から種々の弾性定数が得られる。

固体の熱伝導はフォノン、すなわち原子の集団振動が担う(本稿では高温での輻射は除外する)。原子数が千個未満の単結晶の熱伝導度は、今日では格子動力学法と第一原理計算を組み合わせた第一原理格子動力学法により、温度の関数として容易に求めることが出来る。熱膨張をも取り入れた場合には擬調和近似に近似を広げることで、数倍~数桁は計算

時間が長くなるものの計算可能である。他方、粒界・界面などの格子欠陥が入った実材料については、フォノンの平均自由行程が長い為、更に数桁多い原子数の巨大構造モデルを取り扱う必要があり、第一原理計算のみでは数値誤差の蓄積や計算時間の観点から現実的ではない。そこで前段落に述べた観点から多数の第一原理計算を繰り返すことで古典力場を作製し、古典分子動力学法により熱伝導度の計算のみならず伝熱経路の解析まで行った。この古典力場は原子間ポテンシャルや経験的ポテンシャルと呼ばれて来たが、昨今は第一原理計算から抽出することが標準的であり、また人工ニューラルネットワークの手法と合わせて高精度力場を求める試みも盛んになりつつある²⁾。いずれにしても古典力場は第一原理計算の結果を情報圧縮しているため完璧ではあり得ず、実験にて標準サンプルを用い装置のアライメントを行うように、目的特性に関して既知の材料の特性の再現度や問題点を事前把握する必要がある。

他方、本稿では紙面の都合上から詳細は割愛するが、熱膨張係数は金属材料にて 10^{-5} [K⁻¹]、セラミックス材料にて 10^{-6} [K⁻¹]程度である。最近接原子間距離を仮に3Åとすると、100Kあたりで 0.3×10^{-15} [m] = 0.3 [fm]程度の非常に小さな変化となる。つまり非常に精度の高い計算が必要となる為、第一原理計算にて行う必要がある。具体的には上述の第一原理格子動力学法や第一原理計算で分子動力学法を行う第一原理分子動力学法によるアプローチが必要となる。

結晶構造内包界面による熱伝導率変化のメカニズム

熱伝導の計算には、筆者らが独自に開発した摂動分子動力学法^{3),4)}と言う方法を用いた。分子動力学法には他にも広く知られる熱伝導率の計算法があるが、この手法は熱伝導率の値のみならず、その空間的経路やその値を支配する因子の解析が容易なことから材料科学・工学に最適な手法だと考えている。図1に3種の層状酸化物の面内方向の局所熱伝導度マップを示す。Na_{0.5}CoO₂やCa₃Co₄O₉は優れた熱電変換材料特性が1997年頃にわが国で相次いで初めて見出されたが、電子的特性の起源は盛んに議論されているものの、結果としての低熱伝導の起源は巨視的熱伝導からの類推程度にとどまっていた。計算の結果として得られた熱伝導度は実験値によく

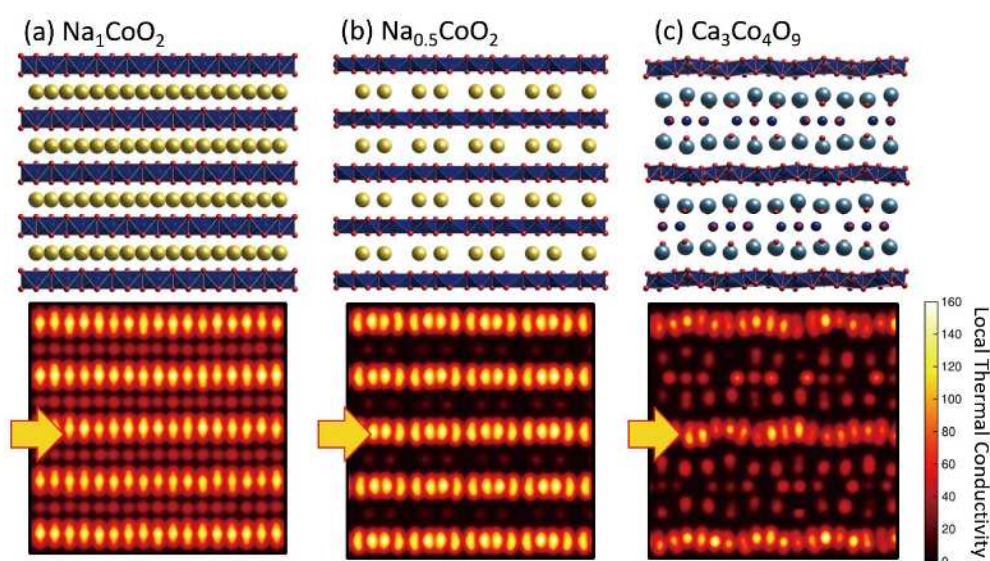


図1 3種の層状酸化物の安定原子配置（上）と局所熱伝導度（下）。Ref. [10]の元データより再構成。

一致していたが⁹⁾、前述の事前の第一原理計算によりそれは過大評価と因子と過小評価の因子が相殺した結果であることが分かっており、計算結果への影響は同じでこれら3種の相対比較で無視できるため、議論に影響を与えないことが分かっている。ここで注目すべきは、熱伝導率の値のみならず、その経路、そしてその熱伝導率が変化するメカニズムも明らかになっている点である。例えば、3種の酸化物ではいずれも青色多面体で表した CoO_2 層が熱伝導を担っているが、 Na_1CoO_2 では点欠陥が無いために全体的に高熱伝導となっているものの、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ では点欠陥が隣接 Na 層に Na 空孔が導入されるため Na 層の局所熱伝導率が低いのは予測通りとしても、その結果として CoO_2 層の局所熱伝導率も低下していることが分かる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ では隣接層の影響は大きくなるが、これは CoO_2 層が隣接層との構造ミスフィットの為に生じているのみならず、隣接層との動的フォノン相互作用が原因であることが計算機実験からわかった。実際、構造ミスフィットの一部を大きくすると熱伝導率は逆に上昇することが計算機実験から確かめられている⁴⁾。更に、紙面の都合上詳説は避けるが熱伝導率の低下の原因とされるフォノンの非調和性についても、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ と $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ では異なり、これらの多結晶構造の化合物でも熱伝導率制御の方法は、メカニズムレベルで少なくとも2つはあることになる¹⁰⁾。

結晶粒界と熱伝導率の相関・制御指針

以上は層状の結晶構造を持つ材料の例であったが、層状構造を結晶構造内ナノ界面と見做せば、同様のアプローチにて材料組織のうち熱伝導に大きな影響を与える粒界・界面にもすぐさま適用できる。言うまでもなく粒界では原子配置が粒内と異なり、結果として元素偏析なども生じる¹¹⁾。粒界と言えば粒界エネルギーがすぐに思いつくであろう。粒界エネルギーは結晶粒同士の方角差から生じる幾何学的拘束の為に原子間距離の変化や配位数の変化が生じ、そのエネルギー上昇の総和が粒界エネルギーとして表される。そのため、粒界を跨ぐ熱伝導は粒界エネルギーと大きな相関があると考えるのが自然であろう。しかしながら、OがFCC副格子を組み八面体侵入サイトにMgが配置されたMgOの多数の粒界に関して、結果としての熱伝導率と粒界エネルギーを含む様々な特徴を網羅的にデータ科学的に調べた結果、粒界エネルギーと熱伝導率の相関は決して高くなく、図2に示すように同一回転軸の場合には大きく分けて(I)、(II)の2つに分類されることが分かった。これらはそれぞれ小傾角粒界と大傾角粒界に対応する。また、粒界面上で熱伝導が遮断されるというよりは、むしろ粒界の存在により粒界近傍の広い領域で局所熱伝導度が下がっていることが図から見て取れる。更に、小傾角粒界の場合には方位差を大きくすれば熱伝導を大幅に減少させることが出来るのに対し、大傾角粒界の場合には方位差を大き

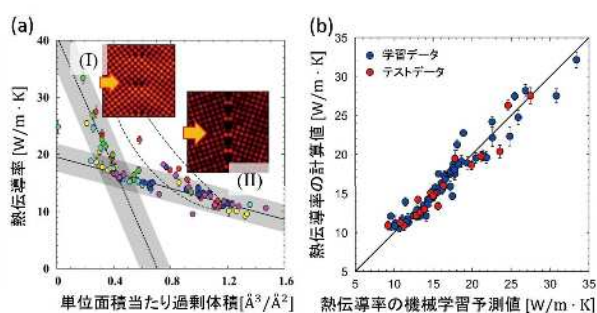


図2 様々な方位差の結晶粒界と熱伝導の相関関係 (a)、及び機械学習の結果の熱伝導率の予測値と分子動力学法による計算値の相関(b)。Ref. [12]およびRef. [13]の元データより再構成。

くしても熱伝導度の抑制は僅かであることが分かった¹²⁾。機械学習により更に構造-特性相関を材料科学・工学にすぐさま活かせるクラスタリング分類及びシンプルな線形回帰で行った結果、粒界近傍の局所構造と熱伝導率の関係を明らかにすることが出来た¹³⁾。これら得られた知見は、材料組織を制御することで多結晶体の実材料の熱伝導率を制御することに道を拓いたことのみならず、鑄造・鍛造・加工・熱処理など材料プロセスにおける温度分布制御にも道を拓いたことになると考えている。

おわりに

本稿では既存の物性理論を用いる必要が無い第一原理からの計算手法にて、実際に材料が用いられる、あるいは作られる温度での基礎特性の例として熱伝導率および熱膨張係数を採り上げ、そのアプローチの仕方を主として紹介した。材料科学・工学における計算的アプローチは当然これらに留まらず、非平衡熱力学を基にしたフェーズフィールド法やよりマ

クロな有限要素法による力学特性の計算や伝熱の計算から計算流体動力学など多彩な方法がありそれらの重要性は言うまでもないが、本稿で紹介したアプローチはそれらの計算の入力値として用いることが出来る。スケールを跨いで相互連携することで材料に必要とされる要求仕様からの逆問題解析にも用いることが出来るようになる。また、計算的アプローチでは入力パラメータに入れた因子しか考慮されていないため、先端計測や材料プロセッシング等の実験研究との相補的連携、また解析理論による演繹的考察や補完などが重要であることは言うまでもないであろう。

参考文献

- 1) H. Yasuda, et al., *Nature Commun.*, **10** (2019) 3183.
- 2) A. Seko, et al., *Phys. Rev. B*, **99** (2019) 214108.
- 3) M. Yoshiya, et al., *Mol. Simulat.*, **30** (2004) 953.
- 4) S. Fujii, et al., *J. Electron. Mater.*, **45** (2016) 1217.
- 5) I. Terasaki, et al., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) R12685.
- 6) S. Li, et al., *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 1659.
- 7) W. Koshibae, et al., *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 6869.
- 8) D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 13397.
- 9) M. Tada, et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35** (2010) 205.
- 10) S. Fujii, et al., *Sci. Rep.*, **8** (2018) 11152.
- 11) B. Feng, et al., *Nature Commun.*, **7** (2016) 11079.
- 12) S. Fujii, et al., *Acta Mater.*, **171** (2019) 154.
- 13) S. Fujii, et al., *Nature Commun.*, **11** (2020) 1854.

