

分子軌道法による合金設計*

森 永 正 彦**

1. はじめに

「合金設計」は、今では言い古されて陳腐な感じがする言葉になっているが、筆者が研究を始めた1980年代初頭には、たいへん新鮮な響きがあった。歴史的にみれば、1964年に米国において、ニッケル合金中の有害脆化相の生成予測法として PHACOMP⁽¹⁾⁽²⁾が開発され、合金設計 (alloy design) という言葉が使われた。しかし当時、誰もが合金設計などできそうもないと思っており、専ら試行錯誤の実験に頼って合金開発が行われていた。マテリアルズ・インフォマティクス⁽³⁾の重要性が謳われている昨今とは隔世の感がある。

筆者は、それまで X 線散漫散乱を測定し、酸化物(例：酸化バナジウム, 安定化ジルコニア)の局所イオン配列を調べる研究に従事していた⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。当時、DV-X α 分子軌道法を使ってジルコニアの電子構造⁽⁷⁾の計算を始めていたこともあり、「分子軌道法による合金設計」の看板を掲げ、この未知の分野に足を踏み入れた。

本稿では、まず合金設計理論について概観する。次に電子密度分布に関する物質共通のユニバーサルな関係を取り上げる。その後、物質の化学結合の特徴を構成原子の原子化エネルギーを用いて表現し、材料設計へ応用する研究を説明する。

2. 合金設計理論

(1) 合金パラメータ

金属、合金の種々の物理的、化学的性質は、それに含まれている電子の振舞いと密接に関係している。実用合金は多くの合金元素が含まれている多成分合金である。このような複雑系ともいえる合金の電子状態を正確に知ることは難しいし、合金元素の種類と組成の組み合わせは限りなく多いた

め、それがわかったところで合金設計にはあまり意味を持たない。

むしろ、個々の合金元素が、母金属中で示す個性を表すパラメータを合金設計に用いる方が実際的である。しかし、永い金属学の歴史にも関わらず、合金効果を表すパラメータはなかった。そのため、純金属のパラメータ(例：価電子数(e/a), 原子半径, 電気陰性度)を用いて、合金の性質を評価してきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。合金系が変わっても同じ元素には同じパラメータ値を使うので、この方法で合金の性質を評価することは難しい。この問題を解決するために、合金パラメータを分子軌道計算によって求めることから研究を始めた。

分子軌道計算には、DV-X α クラスタ法を用いた。これはバンド計算法と違い、合金元素の周りの局所電子状態を調べるのに適した第一原理の計算法である。クラスタ法の詳細については、論文⁽¹⁰⁾や書籍⁽¹¹⁾があるので、説明は省略する。

私達の身の回りには、Fe 合金や Ti 合金などの遷移金属の合金が多い。遷移金属の化学結合には、 d 電子が関与している。用途によってパラメータが異なるのは当然のことであるが、構造用遷移金属材料の設計には、二つの合金パラメータが有用である⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。

一つは合金元素 M と母金属 X の間の結合次数 (Bond Order, Bo で略称) である。図 1 (a) に示すように、これは 2 つの電子雲の重なり度合いを示すパラメータである。合金元素 M と母金属 X がともに遷移金属の場合には、それら原子の $d-d$ 電子間の共有結合が重要である。 Bo が大きいほど、M-X 原子間の化学結合は強い。

もう一つは、 d 軌道エネルギーレベル (Md で略称) である。例えば、図 1 (b) のように M 原子と X 原子が分子を作る場合、M 原子の d 軌道と X 原子の d 軌道から、低いエネルギーの結合性のレベルと高いエネルギーの反結合性のレベルが現れる。図のように、もし結合前の自由原子 M の d 軌

* 2015年3月18日、東京大学駒場 I キャンパスにおける本会第156回春期講演大会において講演

** 公益財団法人豊田理化学研究所フェロー、名古屋大学名誉教授(〒480-1192 長久手市横道41-1)

Alloy Design Based on Molecular Orbital Method; Masahiko Morinaga (Toyota Physical & Chemical Research Institute, Nagakute)
Keywords: alloy design, molecular orbital method, atomization energy, hydrogen storage, catalyst, metal hydride, metal oxide, hydrocarbon

2015年11月19日受理 [doi:10.2320/materia.54.207]

道のレベルがXのそれより高いと、電子はできるだけエネルギーの低い方へ移ろうとするので、MからXへの電荷移行が起こる。このとき電子をはき出したM原子の有効電荷は正になり、電子をもらったX原子のそれは負になる。このように、エネルギーレベルは、電子の流れる方向を決めるという意味で、電気陰性度と関係がある。電子をもらうX原子の方が電気陰性度は高く、そのd軌道エネルギーレベル(Md)は低い。

また、Mdは原子半径とも相関がある。原子半径が大きければ、d軌道の平均半径も大きい。そのとき、中心にある原子核とd電子の間の平均距離が長くなるので、それらの間に働くクーロン引力は弱まる。その結果、原子半径の増加とともにd軌道エネルギーレベルは高くなる。

Bo, Mdは電子パラメータであり、元素の周期表の周期性がこれらの値に反映している。いろいろな物性は周期表に従って変わるので、元素の周期性を反映しているこれらパラメータは、物性評価に恰好なパラメータである。さらに、これらは2次元の周期表の特徴を表すために必要な二つのパラメータである。一つのパラメータでは、周期表を表現できない。

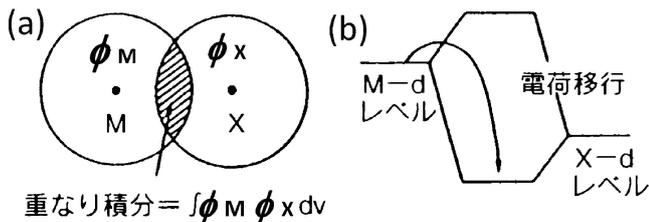


図1 合金パラメータ, (a) 結合次数, Bo と (b) d軌道エネルギーレベル, Md . (a)において ϕ_M, ϕ_X はそれぞれM, Xの原子軌道であり, Bo はそれらの間の重なり積分に比例する。

(2) ニッケル合金の分子軌道計算

Ni基耐熱合金は、ジェットエンジンや各種ガスタービンの構造部材に使われる重要な合金である。本合金は、Ni母相(γ 相)中に析出するNi₃Al相(γ' 相)により強化されている⁽¹⁵⁾。

Ni₃Alは図2(a)に示すように、L1₂型の結晶構造を有する⁽¹²⁾。Al原子を中心にとれば、図2(b)のように中心の原子は、第1近接位置の12個のNi原子と第2近接位置の6個のAl原子によって囲まれている。計算には、この(MNi₁₂Al₆)クラスターを用いた。中心のAl原子と置換する合金元素Mとして、3d, 4dおよび5d遷移金属を選んだ。合金元素Mは、12個のNi原子に囲まれているので、Mはfcc Niの中にあるときとよく似た環境にある。原子間距離は格子定数から決めた。純Ni₃Alのクラスター計算で求めた電子の状態密度は、バンド計算の結果と似ている⁽¹²⁾。

図3にクラスターのレベル構造の計算結果を示す⁽¹²⁾。合金元素Mが入ると、点線で示すようなM原子のdレベル(e_g と t_{2g})がフェルミ準位より上に現れる。これらのレベル

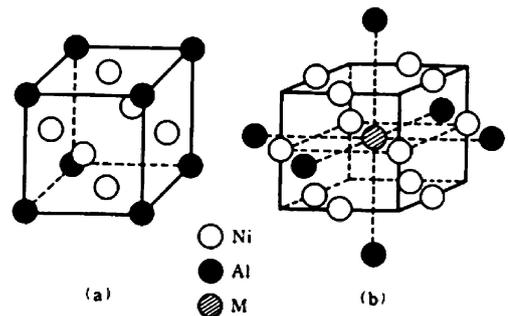


図2 (a) Ni₃Alの結晶構造と (b) クラスター模型。

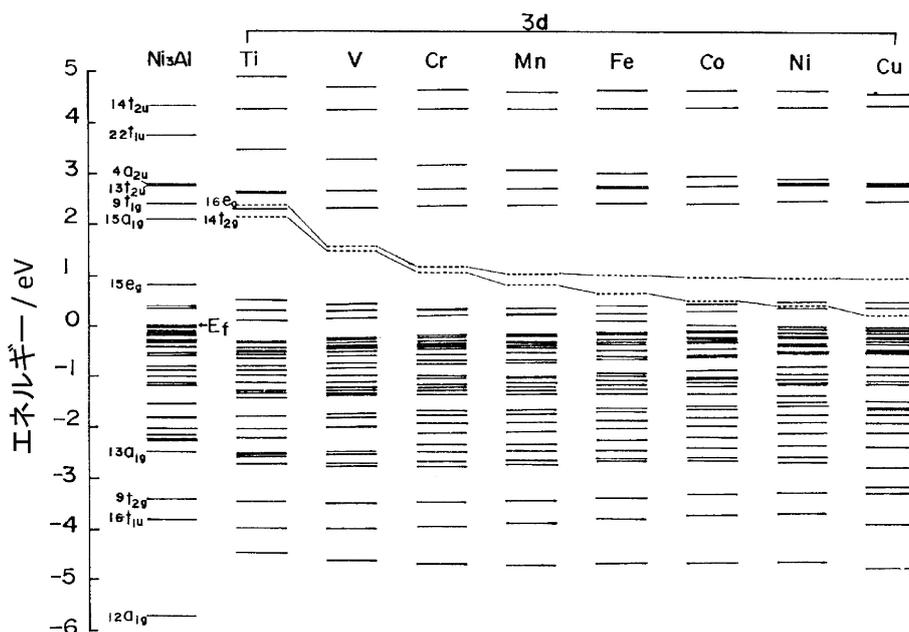


図3 (MNi₁₂Al₆)クラスターのレベル構造。16 e_g と14 t_{2g} が合金元素Mのd軌道レベル。

の高さは、周期表に従って単調に変化している。この e_g レベルと t_{2g} レベルを平均して、 Md レベルと呼ぶ。また、M-Ni 原子の $d-d$ 電子間の結合次数 Bo を、Mulliken のポピュレーション解析⁽¹⁶⁾を用いて求めた。

表 1 に各元素の Md , Bo の値をまとめて示す⁽¹⁷⁾。ただし、 Md の単位は eV であり、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。結合次数 (Bo) の大きさは、6A 族の Cr, Mo, W で最大値を示す。結合次数の大きい元素 (例: Cr, Mo, Ta, W, Re など) が Ni 基超合金の主要合金元素となっている⁽¹⁸⁾。

合金においては、何らかの平均操作が必要である。第一近似として、以下のように単に組成平均をとり平均 \overline{Md} , 平均 \overline{Bo} を定義する⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。

$$\overline{Md} = \sum X_i (Md)_i \quad (1)$$

$$\overline{Bo} = \sum X_i (Bo)_i \quad (2)$$

表 1 Ni 合金の合金元素の Md と Bo の値。

元 素	Md (eV)	Bo
Ti	2.271	1.098
V	1.543	1.141
Cr	1.142	1.278
Mn	0.957	1.001
Fe	0.858	0.857
Co	0.777	0.697
Ni	0.717	0.514
Cu	0.615	0.272
<hr/>		
Zr	2.944	1.479
Nb	2.117	1.594
Mo	1.550	1.611
Tc	1.191	1.535
Ru	1.006	1.314
Rh	0.898	1.068
Pd	0.779	0.751
Ag	0.659	0.391
<hr/>		
Hf	3.020	1.518
Ta	2.224	1.670
W	1.655	1.730
Re	1.267	1.692
Os	1.063	1.500
Ir	0.907	1.256
Pt	0.764	0.920
Au	0.627	0.528
<hr/>		
Al	1.900	0.533
Si	1.900	0.589

ここで、 X_i は合金中の i 原子の原子分率、 $(Md)_i$ と $(Bo)_i$ はそれぞれ i 原子の Md 値と Bo 値 (表 1 参照) である。平均 \overline{Md} は合金元素の d レベルの平均値であるので、合金の d バンドの重心の位置を表す。多成分合金であっても、式 (1), (2) を使えば、組成から合金の平均パラメータ (\overline{Bo} , \overline{Md}) を簡単に計算できる。

(3) New PACOMP と d 電子合金設計

(a) New PHACOMP

合金固溶体の固溶限の問題は、古くからの金属学の大きな問題の一つである。Hume-Rothery, Darken と Gurry による古典的な取り扱いでは、原子半径と電気陰性度の 2 つのパラメータを用いてこれを整理している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし、溶質、溶媒原子がともに遷移金属の場合は難しいとされてきた。

1964 年に、アメリカで開発された PHACOMP⁽¹⁾⁽²⁾ では、電子空孔数 $Nv (= 10.66 - e/a)$ を用いて Ni マトリックス (γ 相) の固溶限を見積り、有害脆化相 (例: σ 相) の生成を予測しようとした。ここで、電子空孔数は、 d バンドの中の電子空孔 (または正孔) の数である。例えば、6A 族の Cr, Mo, W では、 $e/a = 6$ であるので、これらの Nv 値はすべて 4.66 である。しかし、Cr の原子半径は Mo, W に比べて小さい。このように、 Nv には原子半径が反映されていないため、Hume-Rothery, Darken と Gurry らの流れとは異なる。当然のことながら、これでは不満足な予測しかできない。それにもかかわらず、PHACOMP は Ni 基超合金の製造規格として用いられ、脆化相が析出しない合金の組成を設計するために使われてきた。

著者らは 1984 年に New PHACOMP を提案した⁽¹³⁾。これは Md パラメータを用いて、固溶限を予測する方法である。 Md は原子半径、電気陰性度と関係があるのみならず、周りの化学環境を正確に反映したパラメータである。

図 4 (a), (b) に、Ni-Co-Cr および Ni-Cr-Mo 3 元系等温状態図を示す。これらの図の中に $\gamma/(\gamma + \sigma)$ 相境界を等 \overline{Md} 線により表した。簡単のため、図中には \overline{Md} の単位 (eV) は省略している。比較のために、等 \overline{Nv} 線、等 \overline{R} 線も併せて示した。 \overline{Nv} , \overline{R} はそれぞれ電子空孔数、原子半径の組成平均である。Ni 基合金の相境界の予測に使われている $\overline{Nv} = 2.49$ の直線は $\gamma/(\gamma + \sigma)$ 相境界からかなり離れている。一方、等 \overline{R}

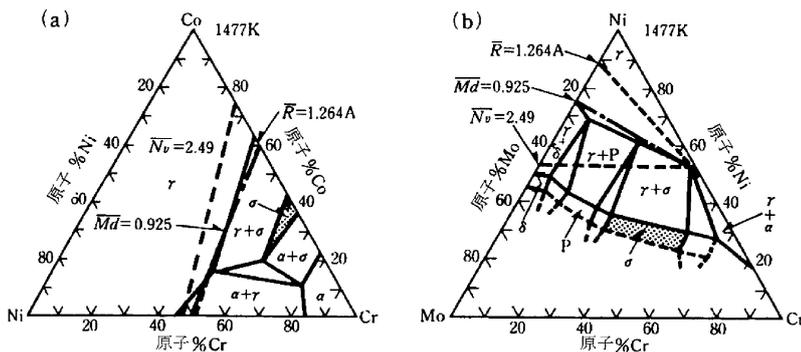


図 4 3 元系等温状態図の $\gamma/(\gamma + \sigma)$ 相境界の予測, (a) Ni-Co-Cr, (b) Ni-Cr-Mo.

線は(a)では相境界に沿っているが、(b)では離れている。これらに比べ、等 \overline{Md} 線は、(a)、(b)とも相境界に近い。

約30個を超える種々の3元系状態図を調べた結果、等 \overline{Md} 線により各種相境界が表せることが分かった⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾。 $\gamma/(\gamma + \sigma)$ 相境界を表す \overline{Md} の温度変化は、次の式で近似できる⁽¹³⁾。

$$\overline{Md} = 6.25 \times 10^{-5} T + 0.834 \quad (3)$$

ここで、 T は絶対温度(K)である。上式の温度係数は、熱エネルギー $kT = 8.62 \times 10^{-5} T$ (eV) の係数に近い。ただし k はボルツマン定数である。

3元系状態図のみならず、多成分の実用合金の脆下相の生成も予測できる⁽¹³⁾⁽¹⁸⁾。このNew PHACOMPは、世界に広まっている⁽²⁵⁾。

(b) d 電子合金設計

図5は、19種の鋳造Ni基超合金の \overline{Bo} 、 \overline{Md} 値を組成から計算して、 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図上にプロットしたものである⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。1255 Kでの0.2%耐力の等強度線も点線を使って表している。図中に影を付けた小さな領域は、0.2%耐力が最も高いところである。ここでは0.2%耐力のみならず、高温クリープ強度も高い。単結晶合金もこの領域内にあり、ここが合金設計のターゲット領域である。この領域内の合金は、脆化相の生成限界ぎりぎりまで合金元素が添加されていて、強化相である γ' 相の体積率は約60%と高い⁽²⁷⁾。

また、図5の中に合金ベクトルを表している。これは純Niの位置とNi-10 mol%M合金の位置を矢印で結んだものである。Niに合金元素Mを入れると、矢印の方向に沿って合金の位置が移動する。合金ベクトルの方向は、合金元素Mの族番号が同じであれば、ほぼ同じである。例えば、4A族のTi, Zr, Hfのベクトルの方向はそろっている。5A族のV, Nb, Taでも、6A族のCr, Mo, Wでも方向はほぼそろっている。これは \overline{Md} 、 \overline{Bo} がともに周期表に従って変化するためである。

最近のNi基単結晶超合金にはReが約6 mass%も入っている⁽²⁵⁾。Reは強度と耐食性をともに増加させる唯一の元素なので、その添加量を増やしてきた。ターゲット領域を不変

に保つためには、Reを増やすと、他の元素を減らす必要がある。合金ベクトルの方向がReに最も近い元素はCrなので、Cr量を減らすことが考えられる。実際、Re量の増加とCr量の減少が、ニッケル基単結晶超合金の発展の歴史である。最近では、Re量の増加によるNi母相(γ 相)の相安定性の低下を抑えるため、 \overline{Md} 値が比較的小さなRu(表1参照)を添加している⁽²⁵⁾。

(4) 合金設計例

(a) ニッケル基超合金

上記のような考え方をもとに、数種の発電用ガスタービン合金を設計した⁽²⁶⁾⁻⁽³²⁾。例えば、図6(a)に、単結晶動翼(高さ約170 mm)の写真を示す。これはRe含有量が約5 mass%の第3世代の合金である。この開発合金は第2世代の単結晶合金CMSX-4に比べて、耐用温度が約20 K高く、高温耐食性、耐酸化性に優れている⁽³²⁾。

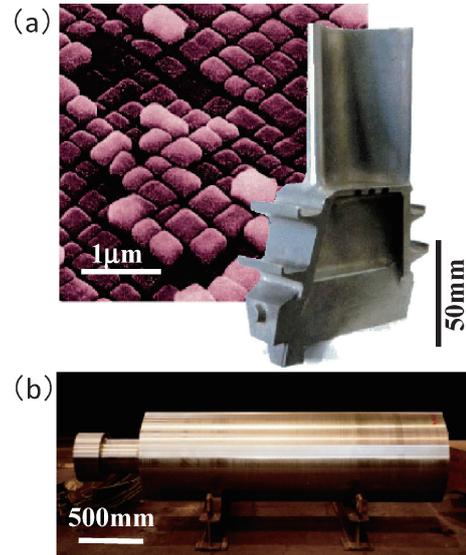


図6 (a) 発電用Ni基単結晶動翼と(b) 10トンの蒸気タービン・ロータ用高クロムフェライト鋼。

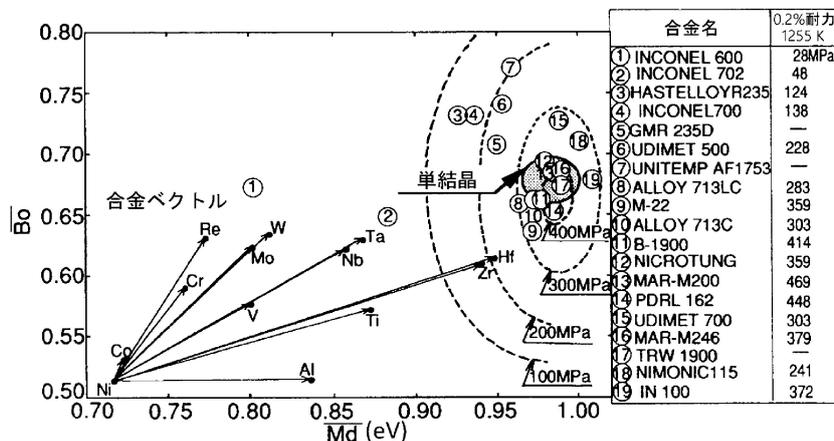


図5 鋳造Ni基超合金の $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図と合金ベクトル。

(b) 高クロムフェライト系耐熱鋼

bcc Fe 合金クラスターを用いて分子軌道計算を行い、合金元素の Md 値と Bo 値を決定した⁽³³⁾。図 7 は合金ベクトル図である。Cr, Mo, W などのフェライト生成元素の合金ベクトルは、純 Fe の位置を起点として右上方に向かっている。一方、オーステナイト生成元素(Co, Ni, Cu, Mn)の合金ベクトルは、Mn を除き左下方に向かっている。Mn のベクトルの大きさは小さく、純 Fe 近傍にある。

高クロムフェライト鋼では、 δ フェライト相が析出すると高温強度が劣化する。図 8 は、1323 K で焼準した鋼中に存在する δ フェライト相の体積率を \overline{Md} で整理した結果である⁽³⁴⁾。オーステナイト生成元素(Ni, Co)を含めぬ鋼では、 δ フェライト相が生成しない臨界 \overline{Md} 値は約 0.852 (eV) であ

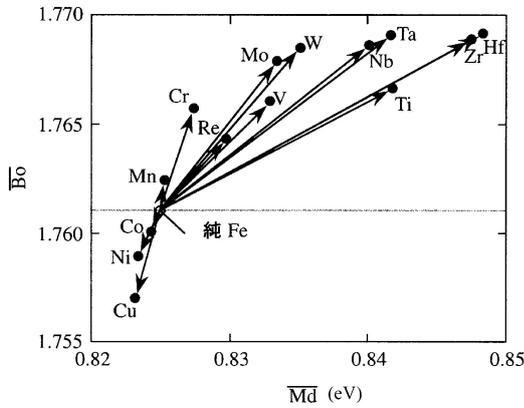


図 7 bcc Fe 合金の合金ベクトル。

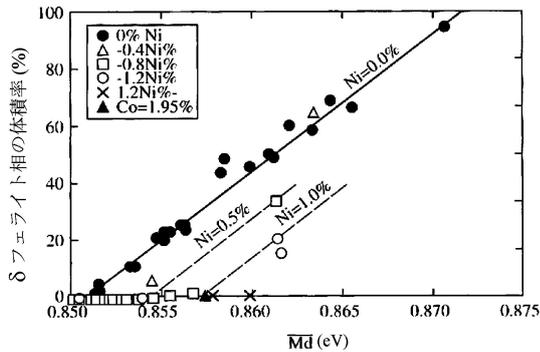


図 8 δ フェライト相の体積率の \overline{Md} による予測。

る。しかし、Ni や Co が含まれていると、臨界 \overline{Md} 値が上昇する。例えば 1 mass% Ni があると臨界 \overline{Md} 値は約 0.857 (eV) になる。このようにオーステナイト生成元素を少量入れば、フェライト生成元素をさらに添加する余裕ができ、鋼の一層の強化が図れる。

このような考えのもと、Co を添加して高クロムフェライト系耐熱鋼を開発した⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾。図 6(b) は 10 トンの蒸気タービン・ロータ (直径 640 mm, 長さ 2270 mm) の写真である。温度 923 K (650°C), 応力 157 MPa のもとでの高温クリープ寿命は約 4,000 時間 (14.4 Ms) であり、現用ロータ材に比べて数倍長い⁽³⁸⁾。

高クロムフェライト鋼の 923 K (650°C), 低応力下での長時間クリープ強度は、8.5~9.0 mass% Cr のとき最大になる⁽³⁶⁾⁽³⁹⁾。また、Re を 0.2~0.5 mass% 入れると、クリープ強度が著しく増大する⁽³⁷⁾。この外、ボイラー用耐熱鋼では、硫黄(S)を 50 ppm 程度残留していると、耐水蒸気酸化特性が改善する⁽⁴⁰⁾。

(c) チタン合金

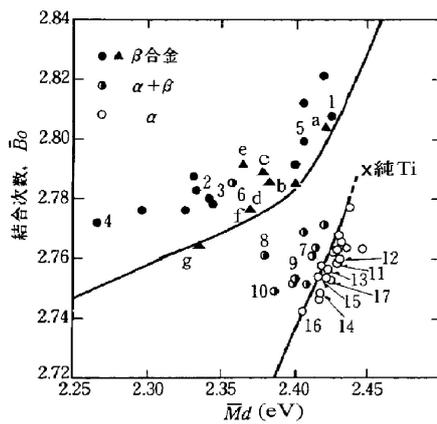
チタン合金の Bo , Md 値を、bcc Ti クラスタと hcp Ti クラスタを用いて計算した⁽⁴¹⁾。それらの値はあまり結晶構造に敏感ではない。表 2 に、bcc Ti の Bo と Md の値を示す⁽⁴²⁾。

実用チタン合金は、 α 型、 $\alpha + \beta$ 型および β 型合金に分類される。図 9 に、在来の主要チタン合金約 40 種の \overline{Bo} , \overline{Md} による分類結果を示す⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾。併せて、高温の β 相が室温でも準安定に残留する各種 Ti-M 2 元系合金の結果も記号(a)-(g)で示す。図 9 の $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図の中で、これら合金が明瞭に分離している。例えば、最も代表的なチタン合金である Ti-6Al-4V は No.9 であり、 $\alpha + \beta$ 領域の中ほどにある。たとえ未知の合金でも組成から \overline{Bo} 値と \overline{Md} 値を計算し、図 9 と比較すれば、それがどのタイプの合金であるか分かる。また、複雑になるため図 9 には表していないが、マルテンサイト相の生成領域、すべり変形と双晶変形の起こる領域も $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図中に指定できる⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾。このような $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図は、合金開発のためのロードマップの一つとして普及している。

これまでに高温用 α 型合金⁽⁴³⁾、高強度 β 型合金⁽⁴⁴⁾、高耐食性合金⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾を開発している。生体用チタン合金⁽⁴⁸⁾も開発されており、この方法は現在も低弾性率合金の開発に利用されている⁽⁴⁹⁾。ゴムメタル⁽⁵⁰⁾は、 \overline{Bo} が 2.87, \overline{Md} が 2.46

表 2 bcc Ti 中の合金元素の Bo と Md の値。

3d	Bo	Md (eV)	4d	Bo	Md (eV)	5d	Bo	Md (eV)	非遷移金属	Bo	Md (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.980	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			



1. Ti-4.5 Sn-11.5 Mo-6 Zr (Beta III)
 2. Ti-3 Al-8 V-4 Zr-4 Mo-6 Cr (Beta C)
 3. Ti-3 Al-8 V-8 Mo-2 Fe (8-8-2-3)
 4. Ti-3 Al-13 V-11 Cr (13-11-3)
 5. Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al
 6. Ti-8 Mn (8 Mn)
 7. Ti-6 Al-6 Mo-2 Sn-4 Zr (6-2-4-6)
 8. Ti-5 Al-2 Sn-2 Zr-4 Mo-4 Cr (Ti-17)
 9. Ti-6 Al-4 V (6-4)
 10. Ti-6 Al-6 V-2 Sn (6-6-2)
 11. Ti-2.25 Al-11 Sn-5 Zr-1 Mo-0.2 Si (IMI-679)
 12. Ti-6 Al-0.5 Mo-5 Zr-0.2 Si (IMI-685)
 13. Ti-6 Al-2 Mo-2 Sn-4 Zr (6-2-4-2)
 14. Ti-5 Al-6 Sn-2 Zr-1 Mo-0.2 Si (5621 S)
 15. Ti-5 Al-2.5 Sn (A-110)
 16. Ti-8 Al-1 V-1 Mo (8-1-1)
 17. Ti-5.5 Al-3.5 Sn-3 Zr-0.3 Mo-1 Nb-0.3 Si (IMI-829)
- Ti-M (mass%) (a) M=Mo(10%), (b) Fe(4%), (c) Cr(8%), (d) Mn(6%), (e) V(15%), (f) Co(6%), (g) Ni(8%)

図9 実用チタン合金の α , $\alpha+\beta$, β 型合金への分類.

(eV)のときのみ現れる. 最近, 形状記憶効果も議論されている⁽⁵¹⁾.

(d) その他の合金

分子軌道計算を基に, 以下の金属材料を研究してきた⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾.

- (i) 金属間化合物(例: 金属間化合物 TiAl の延性化⁽⁵⁴⁾, 結晶構造マップの作成⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾など)
- (ii) 遷移金属の合金(例: 原子力用 Zr 合金⁽⁵⁷⁾, Nb 合金⁽⁵⁸⁾, Mo 合金⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾の設計, Cr 合金⁽⁶⁰⁾の脆性改善など)
- (iii) 典型金属の合金(例: Al 合金⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾, Mg 合金⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾および Zn 合金⁽⁶⁵⁾の機械的性質の評価と設計など)

3. 電子密度分布にみられる物質共通のユニバーサルな関係

長年の電子状態の計算結果を整理し, 電子密度分布についての物質共通のユニバーサルな関係を見出している⁽⁶⁶⁾. 図10の挿入図(例: MgO, Al₂O₃)に示すように, 最近接原子間の電子密度が最小値 ρ_{\min} を取る位置を r_{\min} (原子半径またはイオン半径) と定義する. 例えば MgO の場合, 酸素の r_{\min} (O) は約 0.12 nm であり, マグネシウムの r_{\min} (Mg) は約 0.09 nm である. 図10に, $\log(\rho_{\min}/Z^3)$ と $2(Z/n)r_{\min}$ (ただし, Z: 原子番号, n: 主量子数) を両軸にとり, いろいろな物質の計算結果をプロットした. 両軸の座標は水素様原子の電子の動径分布関数の形から導出した. 図10に示すように気体・液体・固体を問わず, あらゆる物質が一つの曲線上にのる. $y = \log(\rho_{\min}/Z^3)$, $x = 2(Z/n)r_{\min}$ とおくと, その曲線は次式で表される.

$$y = -5.29 \log(1.01 + 0.285x) \quad (4)$$

4. 原子化エネルギーによる材料設計

最近, 物質の化学結合を「エネルギースケール」で表現する研究に取り組んでいる⁽⁶⁷⁾. すなわち, エネルギー密度解

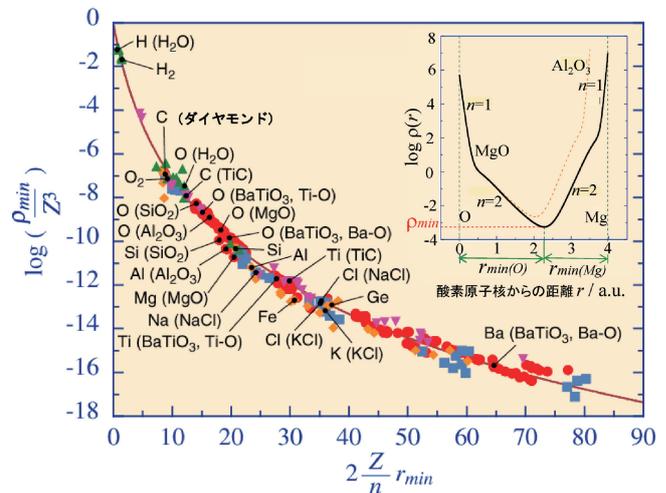


図10 電子密度分布にみられる物質共通のユニバーサルな関係. 挿入図の横軸の単位, 1 a.u. = 0.0529 nm.

析⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾を用いて, 電子系の全エネルギーを物質中の構成原子に分配して, 各構成原子の「原子化エネルギー」(物質中の構成原子を気体のようなバラバラな状態にするのに要するエネルギー)を求める. 本解析を通して, 従来の全エネルギー計算のみでは不明であった「構成原子の顔」が見えてくるので, 材料設計に応用できる. これを水素貯蔵材料⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾に適用する.

(1) 原子化エネルギーの定義

解析結果を示す前に, まず原子化エネルギーを定義する. 例えば, 2成分系の金属水素化物 MH では, 金属 M, 水素 H の原子化エネルギー, $\Delta E_M, \Delta E_H$ を, 孤立中性原子の M, H のエネルギー $E_M^{\text{atom}}, E_H^{\text{atom}}$ を用いて, 次式で定義する⁽⁷²⁾.

$$\Delta E_M = E_M^{\text{atom}} - E_M^{\text{hydride}} \quad (5)$$

$$\Delta E_H = E_H^{\text{atom}} - E_H^{\text{hydride}} \quad (6)$$

ここで, E_M^{hydride} と E_H^{hydride} はそれぞれ, 水素化物中の M

とHの原子エネルギー密度である。Gaussian03を使って計算した全エネルギーを、エネルギー密度解析⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾を用いて、この E_M^{hydride} と E_H^{hydride} の2つに分け、上式から ΔE_M , ΔE_H を求める。

3成分系の金属水素化物(M1M2)H_nでは、 ΔE_M は $(\Delta E_{M1} + \Delta E_{M2})/n$ と定義する。これは水素原子1個当たりの、2つの金属原子M1, M2の平均の原子化エネルギーである。

このとき、水素原子1個当たりの凝集エネルギー E_{coh} は、次式で与えられる。

$$\Delta E_M + \Delta E_H = E_{\text{coh}} \quad (7)$$

このように、 ΔE_M と ΔE_H は E_{coh} の成分である。それぞれの原子化エネルギーの値から、水素化物形成へのM原子とH原子の寄与を知ることができる。このような構成原子の情報は、従来の全エネルギー計算のみでは得られない。

今、 $y = \Delta E_H$, $x = \Delta E_M$ と置くと、 $y = -x + E_{\text{coh}}$ となる。したがって、 E_{coh} はこの直線とy軸($x=0$)の交点で表される。

さらに、炭化水素C_mH_nでは、C, Hの原子化エネルギー、 ΔE_C , ΔE_H を次式で定義する。

$$\Delta E_C = (E_C^{\text{atom}} - E_C^{\text{hydrocarbon}}) \times (m/n) \quad (8)$$

$$\Delta E_H = E_H^{\text{atom}} - E_H^{\text{hydrocarbon}} \quad (9)$$

ここで、 ΔE_C は水素1原子当たりの炭素原子の平均の原子化エネルギーである。簡単のため、以下では炭化水素の状態が固相、液相、気相に関係なく、 ΔE_H と ΔE_C の和を凝集エネルギー E_{coh} と呼ぶことにする。

(2) 水素化物への適用

この方法を水素貯蔵候補材料である金属系、無機系、有機系の水素化物に適用し、これらを一枚の「原子化エネルギー図」の中で整理した⁽⁷²⁾。図11に示すように、縦軸は、水素化物中の水素の原子化エネルギー ΔE_H であり、横軸は金属の原子化エネルギー ΔE_M である。ただし、有機系(炭化水素)では、横軸を炭素の原子化エネルギー ΔE_C に読み替える。

多様な化学結合を持つこれら全ての水素化物を、この一枚の図の中で比較できる。例えば、金属系水素化物はこの図の上方にあり、水素の持つエネルギー ΔE_H が大きい。下方に、無機系(錯体系)水素化物があり、有機系(炭化水素)もその近くにある。この中の有機系(炭化水素)と金属系について、もう少し詳しく説明する。

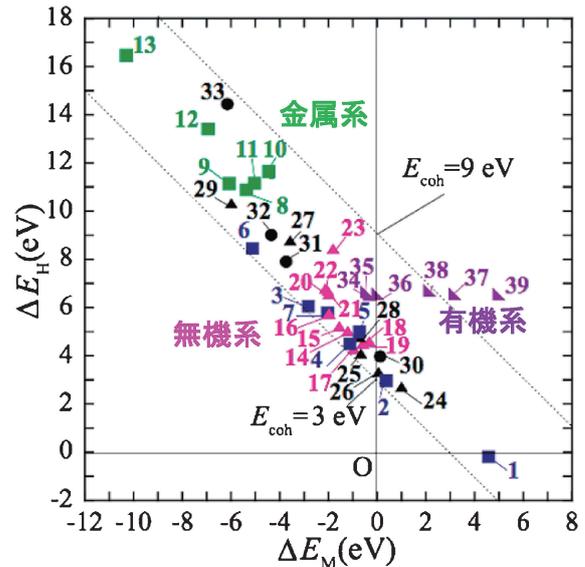
(a) 炭化水素(C_mH_n)

図12は、いろいろな炭化水素C_mH_nの計算結果である⁽⁷²⁾。炭素と水素の原子化エネルギー(ΔE_C , ΔE_H)を縦軸にとり、炭素と水素の成分比(m/n)を横軸にとっている。

炭素の原子化エネルギー ΔE_C は m/n とともに直線的に変化し、 ΔE_C は次式で表される。

$$\Delta E_C(\text{eV}) = 7.46 \times (m/n) - 4.46 \quad (10)$$

式(8)によれば、 ΔE_C と m/n の直線の傾きは、 $E_C^{\text{atom}} - E_C^{\text{hydrocarbon}}$ であり、それは炭化水素の種類に関係なく、約7.46 eVである。一方、水素の原子化エネルギー $\Delta E_H = E_H^{\text{atom}} - E_H^{\text{hydrocarbon}}$ は、約6.76 eVであり、 m/n 比が変わっても変化しない。これらの和をとると、水素1原子当たりの



2成分水素化物		3成分水素化物	
1. NaH	8. TiH ₂	▲ 錯体系	▲ ペロプスカイト系
2. MgH ₂	9. VH ₂	14. LiAlH ₄	24. NaMgH ₃
3. AlH ₃	10. NiH	15. NaAlH ₄	25. KMgH ₃
4. KH	11. ZrH ₂	16. KAlH ₄	26. RbMgH ₃
5. CaH ₂	12. NbH ₂	17. Mg(AlH ₄) ₂	27. CaNiH ₃
6. RbH ₂	13. PdH	18. Li ₂ AlH ₇	28. RbCaH ₃
7. SrH ₂		19. Na ₂ AlH ₇	29. SrPdH ₃
		20. LiBH ₄	● 金属系
		21. NaBH ₄	30. Mg ₂ FeH ₆
		22. KBH ₄	31. Mg ₂ CoH ₅
		23. LiNH ₂	32. Mg ₂ NiH ₄
			33. TiFeH ₃
▲ 炭化水素			
34. C ₂ H ₂	37. C ₆ H ₆		
35. C ₆ H ₁₂	38. C ₆ H ₆ CH ₃		
36. C ₁₀ H ₁₈	39. C ₁₀ H ₈		

図11 水素貯蔵候補材料の原子化エネルギー図。

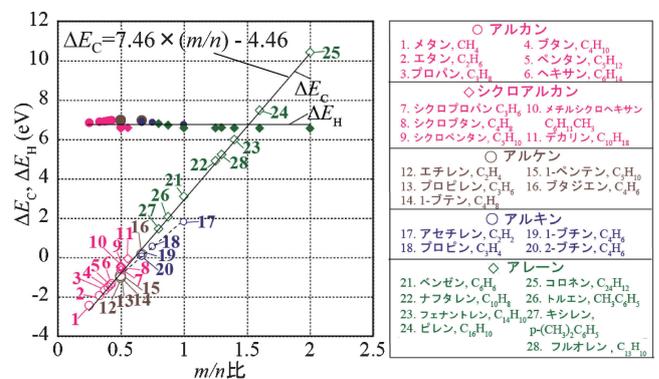


図12 炭化水素C_mH_nの原子化エネルギー ΔE_C , ΔE_H と組成比 m/n の関係。

凝集エネルギーが求まり、それは次式で表される。

$$E_{\text{coh}}(\text{eV}) = 7.46 \times (m/n) + 2.30 \quad (11)$$

このようにC_mH_nの化学的な安定性は、 m/n 比のみに依存する。

(b) 金属系水素化物

図13に、種々の金属系水素化物の ΔE_H と ΔE_M の計算値を両軸にとりプロットした⁽⁷²⁾。化学結合状態が似ている水素化物同士は、図中で互いに近い位置に存在する。例えば、遷移金属元素の水素化物(例: PdH, NiH, ■記号)は、典型元素の水素化物(例: NaH, MgH₂, □記号)より、 ΔE_H が

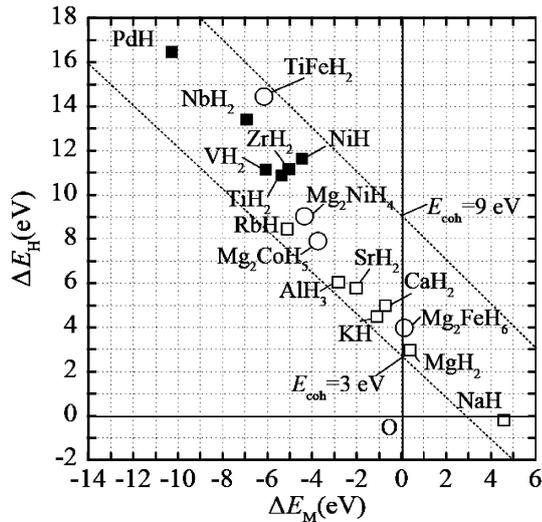


図13 金属系水素化物の原子化エネルギー図.

高い位置にある. 遷移金属元素は典型元素よりも水素原子と強く相互作用し, 水素の状態を安定にしている.

3成分水素化物(M_1M_2) H_n において, もし M_2 が遷移金属原子であり, 水素原子が M_2 原子の近くに存在すれば, M_2 -H 原子間の相互作用が重要となる. 例えば, $TiFeH_2$ では M_2 原子は Fe であり, Fe-H 原子間の相互作用が大きい. Mg_2NiH_4 では M_2 原子は Ni であり, Ni-H 原子間の相互作用が大きい.

このことは図13からも予想される. Mg_2NiH_4 (○記号)の位置は, MgH_2 よりも NiH に近い. しかし, Mg_2NiH_4 の ΔE_H の値は NiH に比べて小さい. このように, Mg_2NiH_4 中の水素原子の状態は, Mg 原子があることによって不安定化している. 一方, $TiFeH_2$ (○記号)では, その ΔE_H の値は TiH_2 に比べて大きい. $TiFeH_2$ 中の水素原子の状態は, Ti 原子よりも Fe 原子が近くにいるときの方が安定化している. $TiFeH_2$ は, 図13の中の全ての水素化物の中で凝集エネルギー (8.3 eV) が最も大きい. 室温で水素を吸収・放出する $TiFeH_2$ において, 化学結合が最も強いことは興味深い.

水素化物 $TiFeH_2$, Mg_2NiH_4 は, 金属間化合物 $TiFe$, Mg_2Ni を水素化することによって得られる. 水素化物生成に対する各金属原子の役割を理解するために, 水素化前の $TiFe$, Mg_2Ni で計算した ΔE_{M1} ($M_1 = Ti$ または Mg) と ΔE_{M2} ($M_2 = Fe$ または Ni) の値を, 水素化後の $TiFeH_2$, Mg_2NiH_4 で計算した値と一緒に, 図14にプロットしている⁽⁷²⁾. いずれの場合でも水素化前には, 縦軸の ΔE_{M2} の値は正で大きい, 横軸の ΔE_{M1} の値は負である. 水素化後には, 図中の矢印で示すように, ΔE_{M1} , ΔE_{M2} は共に減少する. 減少量は ΔE_{M1} に比べ, ΔE_{M2} の方が顕著である. 水素化物の中では, 水素原子は M_2 原子の近傍に存在するので, 水素化前の M_2 原子のエネルギーの大半は, 水素化後に水素原子の方へ移行している. その結果, ΔE_H は $TiFeH_2$ では 14.4 eV, Mg_2NiH_4 では 9.0 eV になり, 水素は著しく安定化している.

また, 水素化前の金属間化合物, $TiFe$, Mg_2Ni の ΔE_{M1} と

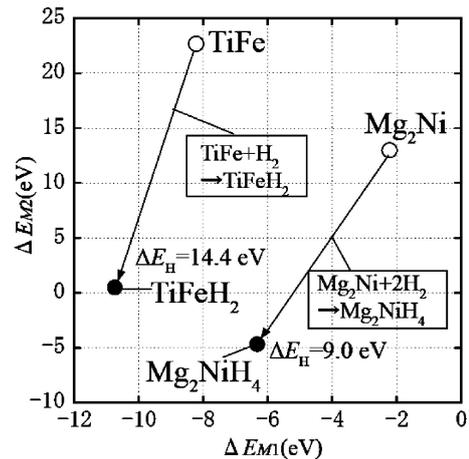


図14 金属間化合物の水素化反応にともなう金属原子 M_1 , M_2 の原子化エネルギーの変化.

ΔE_{M2} の値は大きく違っている. このことは化合物を形成するとき, 電子密度分布が大きく変化し, M_1 - M_2 原子間に強い化学結合状態を作っていることを示唆している. さらに, 水素化後に水素原子が配位する M_2 金属原子は大きなエネルギーをもっている. このことは水素化前の化合物において, 既にそのエネルギーの大半を水素に渡す準備が整っていることを表している. その結果, 化合物の組成をえることなく, 水素が M_2 金属原子の近傍に配位し, 水素吸蔵反応がスムーズに進行する. このように, 原子化エネルギーの解析を通して, 水素化物形成に対する金属元素の役割を理解できる⁽⁷²⁾.

(3) 脱水素化反応触媒への応用

原子化エネルギーの応用として, 脱水素化反応の触媒である金属酸化物を解析する⁽⁷³⁾. マグネシウム水素化物 (MgH_2) は, 水素容量が 7.6 mass% と高いため水素貯蔵の候補材料として注目されている. しかし, MgH_2 の生成熱は $-74 \text{ kJ/mol } H_2$ と高く, 比較的安定な水素化物であるため, 脱水素化温度が約 573 K と高い. その脱水素化反応 ($MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$) は非常にゆっくり進む. しかし, 遷移金属酸化物 (例: Nb_2O_5) を添加すると, これが触媒として働き, 脱水素化反応を著しく促進させる⁽⁷⁴⁾. この酸化物触媒の問題を原子化エネルギーによって取り扱うことができる.

(a) 2成分系金属酸化物の原子化エネルギー図

まず触媒である 2成分系酸化物 M_xO_y の原子化エネルギーを求める. 酸化物 M_xO_y において, M , O の孤立中性原子のエネルギー E_M^{atom} , E_O^{atom} を用いて, M , O の原子化エネルギー ΔE_M , ΔE_O を次式で定義する.

$$\Delta E_M = (E_M^{\text{atom}} - E_M^{\text{oxide}}) \times (x/y) \quad (12)$$

$$\Delta E_O = E_O^{\text{atom}} - E_O^{\text{oxide}} \quad (13)$$

ここで, E_M^{oxide} , E_O^{oxide} は, それぞれ M , O の原子エネルギー密度である. 式(12)の (x/y) は, M の原子化エネルギー ΔE_M を, 酸素 1 原子当たりの値に換算するための係数である.

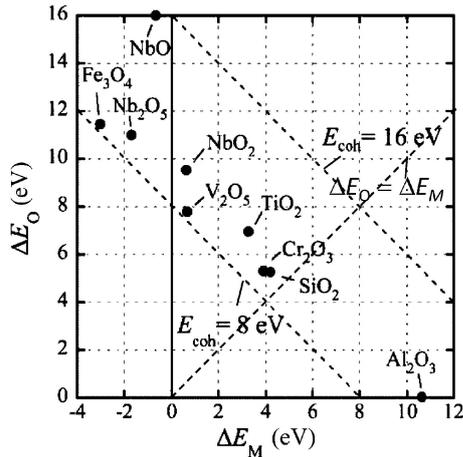


図15 2成分金属酸化物の原子化エネルギー図.

図15は、金属酸化物の原子化エネルギー図である⁽⁷⁵⁾。凝集エネルギー E_{coh} は、例えば、 NbO_2 (10.1 eV)と Al_2O_3 (10.7 eV)では、ほぼ同じ大きさであるが、これらの原子化エネルギー図上の位置は大変違っている。すなわち、 NbO_2 は ΔE_O が大きく、 ΔE_M が小さい。このことは、 NbO_2 ではO原子の凝集エネルギーへの寄与が大きいことを意味している。一方、 Al_2O_3 の場合は、 ΔE_O の値はほぼ零であり、代わって ΔE_M の値が大きい。言い換えれば、 Al_2O_3 では、O原子よりも金属原子M(=Al)の方が凝集エネルギーへの寄与が大きい。このように、 NbO_2 のような遷移金属の酸化物では $\Delta E_O > \Delta E_M$ であるが、 Al_2O_3 では $\Delta E_O < \Delta E_M$ である。後述するように、この違いが触媒活性に現れる。

(b) 触媒活性の定量的な解析

酸化物触媒を各1 mol%添加した時の MgH_2 の573 Kでの脱水素化反応速度の実験値が報告されている⁽⁷⁴⁾。いろいろな酸化物の中で、 Nb_2O_5 が最も触媒活性が高い。

式(12)、(13)からも明らかのように、原子化エネルギーは酸素1原子当たりの値として定義している。しかし、触媒の M_xO_y は、実験ではmol単位で添加されている。そこで、原子化エネルギーの値をmol単位の値に直す必要がある。そのため、 ΔE_O と ΔE_M のそれぞれに M_xO_y のO原子の数 y を掛けて、 $y \times \Delta E_O (= (E_O^{atom} - E_O^{oxide}) \times y)$ と $y \times \Delta E_M (= (E_M^{atom} - E_M^{oxide}) \times x)$ と表す。

図16は、脱水素化反応速度の実験値⁽⁷⁴⁾を、 $y \times \Delta E_O$ に対してプロットした図である⁽⁷³⁾。大きな $y \times \Delta E_O$ 値を持つ酸化物ほど MgH_2 の脱水素化速度が高いことが分かる。一方、ここには示していないが、 $y \times \Delta E_M$ と脱水素化反応速度の間には、明確な相関は見られない⁽⁷³⁾。

4.(2)(b)において説明したように、TiFe、 Mg_2Ni の水素化過程において、原子化エネルギーが大きな原子(Fe, Ni)ほど、小さな原子(Ti, Mg)に比べ水素原子と強く相互作用する。その結果、水素化後、水素原子はTiFeH₂中ではFe原子、 Mg_2NiH_4 中ではNi原子の近くに配位する。これと同様に金属酸化物においても、大きな原子化エネルギーをもつ原子の

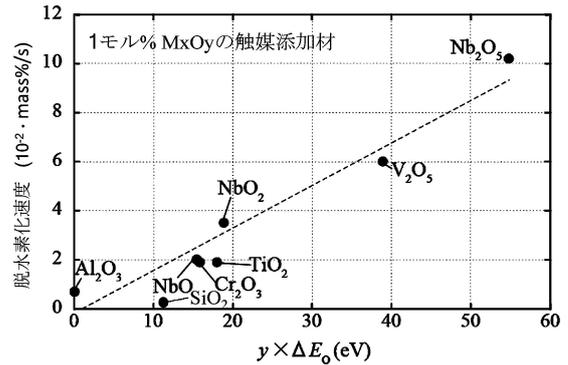


図16 化学式 M_xO_y 当りに酸化物イオンが持つエネルギー(= $y \times \Delta E_O$)による MgH_2 の脱水素化速度の評価。

方が、 MgH_2 中の水素原子と強く相互作用すると考えられる。先に述べたように、遷移金属の酸化物では酸素の原子化エネルギーが大きい。したがって、図16のように、金属酸化物中で大きな $y \times \Delta E_O$ 値をもつ酸素原子(酸化物イオン)が、 MgH_2 中の水素原子と強く相互作用する可能性が高い。一方、 Al_2O_3 のように酸素の原子化エネルギーが小さい酸化物の触媒活性は低い。このように、大きな $y \times \Delta E_O$ 値を持つ酸化物ほど、強いO-H相互作用が働き、 MgH_2 が不安定になり、酸化物の触媒活性が高まる⁽⁷³⁾。酸化物 M_xO_y の触媒活性元素はOであり、Mではない。Mが変われば ΔE_O の値が変わるので、触媒活性が変化するのである。

実験からO-H相互作用が働いていることを確かめている⁽⁷⁶⁾。すなわち、1 mol% Nb_2O_5 触媒を添加した MgH_2 を用いて、脱水素化過程においてFT-IRスペクトルを測定し、O-H基の存在を実証した。このように、原子化エネルギーを使って触媒効果を定量的に評価できる。

この外、錯体水素化物 $NaAlH_4$ の分解反応($NaAlH_4 \rightarrow 1/3 Na_3AlH_6 + 2/3 Al + H_2$)は、金属塩化物(例: $TiCl_3$)を添加することにより加速することが知られている⁽⁷⁷⁾。この場合も、原子化エネルギーによる解析は有効である⁽⁷⁸⁾。

(4) 金属化合物の機能設計に向けて

この解析は水素化物や酸化物のみならず、各種の金属化合物の設計にも有用である。金属化合物は、強磁性、強誘電、超伝導、プロトン伝導、水素貯蔵など変化に富む物性を示す興味深い物質群である。例えば、ホウ化物には、超伝導を示す MgB_2 や超強力磁石の $Nd_2Fe_{14}B$ がある。また、鉄系超伝導物質 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ には、酸素、フッ素等の非金属元素が含まれている。このように、「非金属元素」は、新しい機能発現の鍵を握っている。

機能設計のためには、各種の金属化合物(水素化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、酸化物、フッ化物、硫化物等)の化学結合を、同一の原子化エネルギーの視点から捉え直し、各非金属元素X(=H, B, C, N, O, F, S等)の特徴や化合物形成への役割を統一的に理解することが必要である。図17は、そ

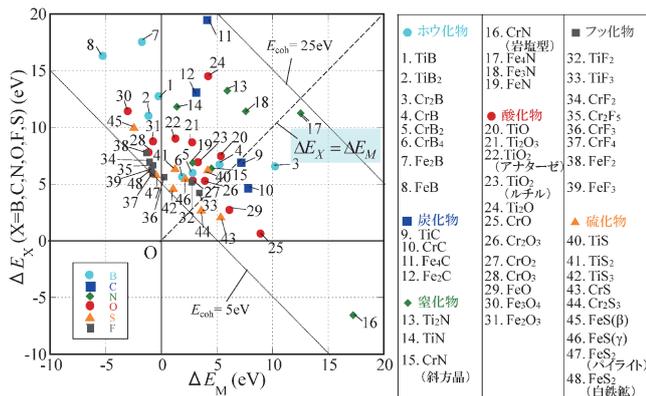


図17 各種の3d遷移金属化合物の原子化エネルギー図。

の最初の試みとして計算を行った3d遷移金属(Ti, Cr, Fe)の各種化合物の原子化エネルギー図である。非金属元素Xが違ってても、1枚の図上でそれらを表せる⁽⁷⁹⁾。例えば、酸化物とフッ化物はよく似た化合物であると理解されているが、原子化エネルギーから見れば、それらは組成に対して正反対の変化をする。原子化エネルギーの解析をさらに進め、非金属元素側から見た量子材料設計の基盤を構築することが今後の課題の一つである。

5. おわりに

電子までさかのぼれば、鉄鋼材料、非鉄材料の区別は最早必要ない。金属、半導体、セラミックス、高分子の分類も意味を持たない。電子レベルからのアプローチは、従来の材料の垣根を越えて、広範な材料に適用できる。合金設計理論や原子化エネルギー法は、材料の基礎的な理解を高め、合理的な「ものづくり」のために有用である。本稿では触れなかったが、CALPHAD法による状態図の計算やPhase field法による微細組織の解析も進歩している⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾。マルチスケール・シミュレーション⁽⁸²⁾やマテリアルズ・インフォマティクス⁽³⁾の取り組みも始まっている。計算材料科学がさらに発展し、材料設計が合理的に行われることを期待している。

恩師の村上陽太郎先生(京都大学)、故 J. B. Cohen 先生(ノースウエスタン大学)に、厚くお礼を申し上げます。故湯川夏夫先生(豊橋技術科学大学)、足立裕彦先生(京都大学)、胡壮麒先生(中国科学院金属研究所)、中井浩巳先生(早稲田大学)のご指導とご支援に感謝いたします。村田純教先生、湯川宏先生、吉野正人先生(名古屋大学)、鎌土重晴先生(長岡技術科学大学)、寺田芳弘先生(東京工業大学)、江崎尚和先生、南部智憲先生(鈴鹿工業高等専門学校)、森下政夫先生(兵庫県立大学)、井上聡先生(沼津工業高等専門学校)、古井光明先生(東京工科大学)、斉藤淳一先生(日本原子力研究開発機構)、松本佳久先生(大分工業高等専門学校)、松木一弘先生(広島大学)、武末尚久先生(福岡大学)、澁谷秀雄先生(久留米工業大学)、原田祥久先生(産業技術総合研究所)、

仲井正昭先生(東北大学)、張濟山先生(北京科技大学)、劉軼先生(上海理工大学)、周震先生(南開大学)、師春生先生(天津大学)、Md. Moniruzzaman 先生(バングラデシュ工業大学)、Mohamed Gepreel 先生(エジプト日本科学技術大学)をはじめ、豊橋技術科学大学と名古屋大学の同僚や研究室の学生・大学院生の皆様のご協力に感謝します。また、共同研究などを通して、企業の多くの研究者の方々のご支援を受けました。厚くお礼を申し上げます。

文 献

- (1) W. J. Boesch and J. S. Slaney: Metal Progress, **86**(1964), 109-111.
- (2) C. S. Barrett: J. Inst. Metals, **100**(1972), 65-73.
- (3) 2014年日本金属学会秋期講演大会(名古屋大学), S7 マテリアルズ・インフォマティクス.
- (4) M. Morinaga and J. B. Cohen: Acta Cryst. A, **35**(1979), 745-756, 975-989.
- (5) M. Morinaga, J. B. Cohen and J. Faber Jr.: Acta Cryst. A, **35**(1979), 789-795.
- (6) M. Morinaga, J. B. Cohen and J. Faber Jr.: Acta Cryst. A, **36**(1980), 520-530.
- (7) M. Morinaga, H. Adachi and M. Tsukada: J. Phys. Chem. Solids, **44**(1983), 301-306.
- (8) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor: Structure of Metals and Alloys, 4th ed., Institute of Metals, London, (1962).
- (9) L. Darken and R.W. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, (1953).
- (10) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., **45**(1978), 875-883.
- (11) 足立裕彦: 量子材料化学入門-DV-X α 法からのアプローチ, 三共出版, (1991).
- (12) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn., **53**(1984), 653-663.
- (13) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Superalloys 1984, ed. by M. Gell et al., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1984), 523-532.
- (14) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **23**(11)(1984), 911-919.
- (15) R. F. Decker: Proc. of Steel Strengthening Mechanism Symposium, May 5-6, 1969, Zürich, Switzerland, (1969), 1-24.
- (16) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., **23**(1955), 1833-1840.
- (17) M. Morinaga, Y. Murata and H. Yukawa: Materials Design Approaches and Experiences, ed. by J.-C. Zhao et al., TMS, Warrendale, Pennsylvania, (2001), 15-27.
- (18) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **23**(1984), 911-919.
- (19) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, **71**(1985), 1441-1451.
- (20) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **27**(1988), 165-172.
- (21) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Philos. Mag. A, **51**(1985), 223-246.
- (22) M. Morinaga, H. Ezaki and H. Adachi: Philos. Mag. A, **51**(1985), 247-252.
- (23) H. Ezaki, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: Philos. Mag. A, **53**(1986), 709-716.
- (24) H. Ezaki, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: Philos. Mag. A, **65**(1992), 1249-1260.
- (25) P. Caron and T. Khan: Materials Design and Experiences, ed. by J.-C. Zhao et al., TMS, Warrendale, Pennsylvania, (2001), 1-14.
- (26) N. Yukawa, M. Morinaga, Y. Murata, H. Ezaki and S. Inoue: Superalloys 1988, eds. D. N. Duhl et al., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1988), 225-234.

