解 説

拡張ヒュッケル法のアルミニウム合金への適用

山本 悟*

Application of extended Hückel method to aluminum alloys

Satoru YAMAMOTO*

1. はじめに

金属材料と言え、まずそれがどのような性質・機能をもっているかが問題となる。これらの物性を理解しようと思えば、その材料の組織・構造を理解しなければならない。組織・構造を理解しようとするれば、それは結合に基づく必要がある。さらに材料の性質をより望ましいものに変えようとするれば、反応が問題となる。こうして、筆者の金属理解のキーワードは結合、構造、物性、反応¹⁾となる。そしてそれを根本法則に基づく数学的理論体系とすることである。本解説は拡張ヒュッケル法のアルミニウム合金への適用であるが、その内容は、アルミニウム合金の結合、構造、物性、反応の拡張ヒュッケル法による解明ということになる。

2. 拡張ヒュッケル法による計算

2.1 拡張ヒュッケル法

拡張ヒュッケル法は、系が分子や結晶などの大きな系である場合によく使われる半経験的な分子軌道法の一つであって、有機化合物や金属錯体に適用されて、多くの成果をあげている。詳しいことは専門の参考書^{2),3)}を参照してもらおうとして、ここでは簡単にその要旨を紹介しておく。

拡張ヒュッケル法では、分子軌道をその分子の構成原子の原子価電子の原子軌道、すなわち原子価軌道(valence atomic orbital)の1次結合で表す。

$$\psi_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} \chi_r \quad (1)$$

たとえば、水素原子はその1s軌道、炭素原子では2s, 2p_x, 2p_y, 2p_zの4個の原子軌道を考慮する。

いま、1電子ハミルトニアンを h とすると、 r 番目の原子軌道 χ_r のクーロン積分 H_{rr} 、交換積分 H_{rs} ($r \neq s$)は次のように定義される。

$$H_{rr} = \int \chi_r h \chi_r d\tau$$

$$H_{rs} = \int \chi_r h \chi_s d\tau \quad (r \neq s) \quad (2)$$

さらに、変分法によって次の永年方程式が得られる。

$$|H_{rs} - ES_{rs}| = 0 \quad (3)$$

ここで S_{rs} は重なり積分の値であり、拡張ヒュッケル法では単純分子軌道法と異なって、すべての S_{rs} を無視しない。 H_{rr} , H_{rs} は次のように評価する。

$$H_{rr} = -I_r$$

$$H_{rs} = (K/2) S_{rs} (H_{rr} + H_{ss}) \quad (4)$$

ここで、 I_r は r 番目の原子価軌道の原子価状態のイオン化ポテンシャルの値であり、 K は定数で、ホフマン(Hoffmann)は $K=1.75$ が妥当であるとしている。また重なり積分 S_{rs} はスレーター軌道を用いて計算している。クーロン積分の評価法では、 p_x , p_y , p_z はすべて同一の値をとり、 σ 電子、 π 電子あるいは孤立電子の区別はしない。また、永年方程式における重なり積分を無視しないため、電子密度、結合次数はマリケン(Mulliken)の提唱に従って population と名づけられ、次のように定義される。

Atomic orbital population

$$N_r = 2 \sum_j^{\text{occ}} \sum_s^{\text{occ}} c_{jr} c_{js} s_{rs} = \sum_s N_{rs} / 2$$

$$\text{Atomic population } M_X = \sum_r^{\text{on } X} N_r$$

$$\text{Atomic orbital bond population } N_{rs} = 4 \sum_j^{\text{occ}} c_{jr} c_{js} s_{rs}$$

$$\text{Atomic bond population } N_{XY} = \sum_r^{\text{on } X} \sum_s^{\text{on } Y} N_{rs} \quad (5)$$

上式で $\sum_j^{\text{occ}}$ は被占軌道すべてについての総和、 $\sum_j^{\text{on } X}$ は X 原子に属するすべての原子価軌道についての総和を意味する。規格化の条件は

$$\sum_s \sum_r c_{ir} c_{is} s_{rs} = 1 \quad (6)$$

と定義されているので、 M_X をすべての原子について総

* 京都大学工学部冶金学教室(京都市)。Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto-shi, Kyoto).

受理日:平成6年7月13日

和をとると、考慮した分子中の原子価電子の総数に等しい。原子 p のエネルギーは

$$E_p = \sum_r^{on p} n_r I_r \quad (7)$$

ここで総和は原子 p の原子軌道すべてについてとる。 n_r は原子軌道 χ_r を占める電子の数である。こうして分子の形成エネルギー ΔH は

$$\Delta H = E - \sum_p E_p = 2 \sum_j^{occ} E_j - \sum_p E_p \quad (8)$$

で与えられる。

2.2 拡張ヒュッケル法の特徴

拡張ヒュッケル法^{2),3)}の特徴を DV-X α 法と対比しながら述べると次のようになる。まず、両者はともに分子軌道法であるが、拡張ヒュッケル法は半経験的な方法であり、パラメータとして軌道指数とイオン化ポテンシャルが必要である。軌道指数^{4)~6)}については原子番号80の水銀まで、イオン化ポテンシャル^{7)~9)}については原子番号49のインジウムまでの元素が使えるようになっている。これに対して DV-X α 法は第一原理から計算するものであり、このような経験的なパラメータは必要としない。拡張ヒュッケル法のインプットデータはクラスターを構成する原子の座標のみであるが、DV-X α 法では原子の座標の他に、必ずしも必要というわけではないが、多くの場合、計算を容易にするためのクラスターの対称性についての情報を使用する。扱える最大原子数は、計算時間の制限から現状では拡張ヒュッケル法では数百個、DV-X α 法では百個といったところが限界である。計算精度は拡張ヒュッケル法はあまりよくないが DV-X α 法はかなりよい。これらを総合すると小さいクラスターを扱う場合には DV-X α 法の方が適しており、大きなクラスターを扱う場合には拡張ヒュッケル法の方が適しているといえる。分子軌道 (MO)、軌道エネルギー、さらに各種の population は両方法とも計算できる。全エネルギーだけは現状では拡張ヒュッケル法でだけ計算され、DV-X α 法ではほとんど計算されていない。本解説のように G.P. ゾーンの形状、合金組成を問題とし、安定性を議論するような場合にはかなり大きな数の原子を扱い、全エネルギーを必要とするので、DV-X α 法より拡張ヒュッケル法の方が適しているといえる。しかし、計算精度があまりよくないので、大きな傾向の半定量的な議論に限定して用いるべきである。

2.3 拡張ヒュッケル法と結合、構造、物性、反応

結合、構造、物性、反応の諸側面は、後に明らかになるように、次のように解明される。まず、結合性 (共有結合、金属結合、静電結合、分子結合) は atomic bond population, atomic population によって判定ができる。構造は、凝集エネルギーの大小にもとづいて理解できる。

物性は全エネルギー (凝集エネルギー) と population との組合わせによって説明できる。さらに反応性 (安定性) の問題は全エネルギー (凝集エネルギー) とエネルギーの揺らぎとを駆使することにより解明できる。

凝集エネルギーは計算で直接求める全エネルギーから孤立原子のエネルギーの和を差し引くことによって求めることができる。孤立原子のエネルギー自体は各電子のイオン化エネルギーの和として求められる。

エネルギーの揺らぎは基底状態において、電子の詰まっている最もエネルギーの高い軌道 (HOMO) のエネルギーを基準にして、電子が詰まっていない空軌道すべての軌道エネルギーの標準偏差として評価した。ただし、電子の励起される確率はギブス分布に従うものとする^{10),11)}。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle \\ \langle E_n \rangle &= \sum_n E_n \exp(-E_n/kT) / \left(\sum_n \exp(-E_n/kT) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

凝集エネルギーが系の静的な安定性を表しているのに対し、このように定義されるエネルギーの揺らぎ (ΔE) は、後に考察するように、電子の励起されやすさ、すなわち反応性 (活動度)^{12),13)}を表しているものであると考えられる。

3. アルミニウム合金の結合、構造、物性、反応

3.1 Mulliken の各種 population による結合性の判定

atomic population はその原子に所属する電子数を表すが、本解説では孤立中性原子における電子数からの差が示してある。atomic population が Al より小さい元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属であり、それ以外のほとんどの元素では atomic population が Al より大きくなっているが、これらは Pauling の電気陰性度の大小によく対応している。

atomic bond population は、化学における伝統的な概念である結合次数を Mulliken が拡張したものである。この大小によって、共有結合性の強さを判定できる。これら二つの population を組合わせると、原子間の局所的な結合性を判定することができる。その判定法はつぎのようなものである¹⁴⁾。まず、凝集エネルギーの比較的大きな四種類の結合は次のように判定できる。

共有結合性 ; atomic bond population が正で大かつ atomic population が中性

金属結合性 ; atomic bond population が正で小かつ atomic population が中性

静電結合性 ; atomic bond population がゼロないし負

かつ atomic population が正と負

分子結合性; atomic bond population がゼロかつ atomic population が中性

さらに,

反結合性; atomic bond population が負かつ atomic population が中性

最後の反結合性の凝集エネルギーはもちろん負あるいはゼロである。現実にはこのように理想的な結合は存在せず, これらの結合性の混じったものとなる。

3.2 アルミニウム合金における固溶, 不溶, 化合物形成

全率固溶を示すすべての二元系について凝集エネルギーおよび population を計算すると次のような共通した特徴が認められた¹⁵⁾。全率固溶のようによく溶け合う二元素はその結合性が互によく似ている。結合性の類似は凝集エネルギーおよび population の類似に対応する。全率固溶系の結合性は金属結合性が共有結合性である。凝集エネルギーは系の組成とともに直線的に変化する。このような固溶性についての結論に基づくと, Al 合金の固溶性, 不溶性, 化合物形成性が問題にできる。まず, 元素は次の四種類に分類することができよう¹⁴⁾。

- (1) Al 原子と化合物を作るのみで相互固溶性を示さない元素
- (2) Al 原子と化合物を作るが相互固溶性を示す元素
- (3) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性のみを示す元素
- (4) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性も示さない元素

atomic bond population と atomic population とを使って, 図 1 のように整理すると, 2 本の水平線と 2 本の垂直線によって大体区分されることからわかるように, 同じ型に属する元素同士は群れをなしてかたまることがわかる。Al より atomic bond population がはるかに小さい元素は, 不溶元素となり, 左下に集まる。Al より atomic bond population がやや小さい元素は, Al との atomic population の差が大きい場合のみ, 化合物を形成する。Al と atomic bond population が似た元素の挙動は sp 電子系と sd 電子系とで異なる。固溶型の元素は Al との atomic population の差が小さな sp 電子系に限定されるようである。atomic population の差が大きくなると化合物を形成する傾向がでてくる。こうして, 次のようにまとめられる。

- (1) Al 原子と化合物を作るのみで相互固溶性を示さない元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線から大きく偏倚, (b)結合性は静電結合か共有結合, (c)C, N, P, As, O, S, Se, F, Cl, Br, H, Ca, Sr などが属する。
- (2) Al 原子と化合物を作るが相互固溶性を示す元素

図 1 Mulliken の population による溶質原子の分類

は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線からやや偏倚, (b)結合性は(静電結合+共有結合性)に金属結合性の加わったもの, (c)Li, Be, B, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Tc, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag などが属する。

(3) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性のみを示す元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線的, (b)結合性は金属結合かこれに共有結合あるいは静電結合の加わったもの, (c)Mg, Zn, Cd, Ga, In, Si, Ge, Sn などが属する。ただし Mg は安定な化合物は作らないが Al との間に中間相は存在するので特殊な元素といえる。

(4) Al 原子と化合物を作らず, 相互固溶性も示さない元素は, (a)凝集エネルギーの組成変化が直線から偏倚, (b)結合性は反結合性, (c)Na, K などが属する。

これらの事実を理解する過去の理論的な試みとしては, まず, 合金の固溶性, 不溶性に関しては, 原子半径に注目した Hume Rothery の法則や森永等¹⁶⁾の Md 値(d 電子の占める分子軌道のもつエネルギーを組成で平均した値)による固溶限の評価などがある。化合物形成傾向については, 共有原子価, 電気陰性度に注目した Hume Rothery や Pauling の理論がある。これらは, 互いに相補的な視点を提供するものであろう。

3.3 アルミニウム合金と安定性

凝集エネルギー, エネルギーの揺らぎの計算結果から, 安定性を判定することができる。まず, 図 2 に示すように全率固溶系では凝集エネルギーは組成に対して直線的に変化している。対応するエネルギーの揺らぎも多

図2 Si-Ge 二元系における組成変化に伴う凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎの変化。表現 $\text{Ge}_x\text{-Si}_{71-x}$ は71個の原子からなるクラスター中の x 個が Ge 原子であることを意味する

少の変動はあるが特に際立った極値は存在しない。

Al-Co 系は、化合物ほどではないが、AlCo で示される組成の近くで、その構成要素のいずれよりも融点の高い安定な中間相を形成する¹⁷⁾。この系の計算結果¹⁸⁾を図3に示す。AlCo の組成の近くで凝集エネルギーは、両端の純物質の凝集エネルギーを結ぶ直線から最も正に偏倚し、エネルギーの揺らぎの方も小さな極小を示し、安定化の兆しを見せている。図4、図5および図6はそれぞれ Al-H 系、Al-F 系、Al-O 系についての同様な計算結果である。これらの場合、エネルギーの揺らぎに鋭い極小値が認められる。凝集エネルギーの方も対応する組成のところで大きく直線から正に偏倚する。それらの組成はほぼ化合物 AlH_3 , AlF_3 , Al_2O_3 に対応する。このように安定な化合物が存在する場合にはその相当組成のところで凝集エネルギーは極大、エネルギーの揺らぎは極小を示す。以上で述べた AlCo, AlH_3 , Al_2O_3 , AlF_3 の結合性と計算結果とを併せ考慮すると、金属結合性に静電結合性に加わるほど、凝集エネルギーは大きく、エネルギーの揺らぎは小さくなることがわかる。

4. Al 合金の時効・析出性

4.1 G.P. ゾーンの形状・方位・組成

Al-Cu 系および Al-Ag 系は時効硬化性を示す代表的

図3 Al-αCo 二元系における組成変化に伴う凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎの変化。表現 $\alpha\text{Co}_x\text{-Al}_{57-x}$ は57個の原子からなるクラスター中の x 個が Co 原子であることを意味する

図4 Al-H 二元系における組成変化に伴う凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎの変化。表現 $\text{Al}_{55-x}\text{-H}_x$ は55個の原子からなるクラスター中の x 個が H 原子であることを意味する

な合金系である。したがってその析出過程は詳しく研究^{19)~21)}されている。その結果つぎのようなことがわかっている。Al-Cu 系では組成100%Cuの板状 G.P. ゾーンが{100}面上に形成される。Al-Ag 系では716 K 以上では組成30%Ag, 716 K 以下では、55~60%Agの球状

図5 Al-F 二元系における組成変化に伴う凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎの変化。表現 $Al_{55-x}F_x$ は55個の原子からなるクラスター中の x 個が F 原子であることを意味する

図6 Al-O 二元系における組成変化に伴う凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎの変化。表現 $Al_{55-x}O_x$ は55個の原子からなるクラスター中の x 個が O 原子であることを意味する

G.P. ゾーンが形成される。ここではその G.P. ゾーンの形成に関係した計算結果^{18),22)}を示そう。この場合特別に全原子数141個 (128個の Al 原子と13個の Cu, Zn あるいは Ag 原子) のクラスターを用いた。そうして純 Al, Al-Cu 系および Al-Ag 系の過飽和固溶体, G.P. ゾーン生成の各状態に対応するモデルのもとに凝集エネルギーおよびエネルギーの揺らぎを計算した。それらの結果を凝集エネルギーについては図7および図8に、エネルギーの揺らぎについては図9および図10に示す。なお、これらの図において、Sph. は Spherical (G.P. ゾーンが球形) を、Rand. は Random (ランダムな固溶体)

図7 Al-Cu 合金系の G.P. ゾーンの形状、組成の変化に伴う凝集エネルギーの変化。表現 $Al_{128}Cu_{13}$ はクラスターが128個の Al 原子と13個の Cu 原子から成立つことを意味する

図8 Al-Ag 合金系の G.P. ゾーンの形状、組成の変化に伴う凝集エネルギーの変化。表現 $Al_{128}Ag_{13}$ はクラスターが128個の Al 原子と13個の Ag 原子から成立つことを意味する

図9 Al-Cu 合金系の G.P. ゾーンの形状、組成の変化に伴うエネルギーの揺らぎの変化

を、また、13/43などは G.P. ゾーンの組成を表す。まず、凝集エネルギーを尺度として、安定性を比較すると、純 Al, 過飽和固溶体, G.P. ゾーンの生成した状態の順に後者ほど安定化している^{14),22)}。これらは、合金化による安定化と析出による安定化を反映している。一方、エネルギーの揺らぎを尺度として安定性を比較すると、Al-Cu 系では、過飽和固溶体, {100} 面上の G.P.

図10 Al-Ag 合金系の G.P. ゾーンの形状、組成の変化に伴うエネルギーの揺らぎの変化

ゾーンの生成した状態、純 Al の順で、また Al-Ag 系では、過飽和固溶体、純 Al、{100} 面上の G.P. ゾーンの生成した状態の順で後ほど安定化している。これらは、純 Al にはなかった析出性、つまり過飽和状態という合金系独特の新たな不安定性を捉えている。さらに析出の進行とともに析出の駆動力の低下する事実をよく反映している。

つぎに、色々な G.P. ゾーンのモデルの安定性を凝集エネルギーで比較すると、Al-Cu 系では{100}面に形成された Cu の濃度が100%の G.P. ゾーンが最も安定、Al-Ag 系では Ag の濃度が13/43 (約30 at%) の球形の G.P. ゾーンが最も安定であった。これらは実験結果に対応している。一方、エネルギーの揺らぎで比較すると、Al-Cu 系では{100}面に形成された Cu の濃度が100%の G.P. ゾーンが最も安定、Al-Ag 系では{100}面に形成された Ag の濃度が100%の G.P. ゾーンが最も安定という計算結果となっている。このことは Al-Ag 系の球状 G.P. ゾーンは静的には安定化しているものの動的にはまだ不安定であることを意味している。つまり、G.P. ゾーンが形成されると、過飽和固溶体に比べるとかなり安定化はしているもののまだ最終的に安定なものではなく、平衡相の形成でさらに安定化すべく反応性を残していることを意味する。また、Al-Cu 系については{100}面に形成された Cu の濃度が100%の G.P. ゾーンが、凝集エネルギーでみても、エネルギーの揺らぎでみても最も安定であったが、これは偶然であってこれが最終的な安定状態であることを意味しない。平衡相の生成によってさらに安定化するのである。一般に反応は不安定な状態から安定な状態に向かって変化し、G.P. ゾーンもまたその可能な安定化への道を通して平衡相に向かうはずである。その際これらの計算結果はつぎのようなことを示唆する。Al-Cu 系については平衡相の形成に向けて板状のままの形態である可能性が強いのに対して、Al-Ag 系においては、球状 G.P. ゾーンから板状に

表1 Al-Cu 合金における時効速度、G.P. ゾーンの形成に及ぼす添加元素の影響。実験結果のまとめ

I A II A III A IV A V A VI A VII A VIII										I B II B III B IV B V B VI B VII B						
Li	Be											B	C	N	O	F
●	●	○ 時効を遅らす △ 影響なし														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
△		● G.P.ゾーン抑制—時効促進											△			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
			○	△		○	○		○		△	△	●			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
				○						△	●	●	●	△		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
					△						△	△	△	△		

変わる可能性が強いものと思われる²⁰⁾。平衡相はここで計算した G.P. ゾーンとはもちろん別の相である。したがって、このような示唆はあくまでも示唆にすぎない。この示唆を確認するには直接平衡相について計算する必要がある。しかし、そのような計算をしなくても、その時間的な先行者の持つ可能性からある程度予想できるであろう。

こうして、エネルギーの高低(凝集エネルギーの大小)とエネルギーの揺らぎとはともに安定性の尺度であるが、それらは同じ安定性を表すものではなく、その物理的意味は異なる。すなわち、エネルギーの高低は静的安定性、エネルギーの揺らぎは動的安定性(反応の起こりやすさ)の尺度として有効である。このように凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎが物質の安定性の異なった捉え方になっているのは、その定義を思い起こせば明らかである。凝集エネルギーは電子の詰まった占有軌道に注目しているのに対して、エネルギーの揺らぎは電子の詰まっていない非占有軌道に注目している。したがって、これらは安定性を別の側面から相補的に捉えているのである。

4.2 Al-Cu 系の G.P. ゾーンに対する添加元素の影響

Al-Cu 合金の時効現象に対する添加元素の影響についての実験結果¹⁹⁾を表1に示す。これに対応するものとして G.P. ゾーン中に添加元素を含有させた場合の計算結果を図11に示す。これらを比較すると、白丸の時効速度を遅らせる Ti, Mn, Fe, Ni, Mo については、いずれもエネルギーは低くなっており、黒丸の G.P. ゾーンの析出を妨げる Ge, Cd, In, Sn については、いずれもエネルギーは高くなっている。

G.P. ゾーン中に添加元素を含有させた場合の揺らぎの計算結果を図12に示す。表1と比較すると、白丸の時

図11 Al-Cu 合金系の G.P. ゾーンのエネルギーの添加元素による変化

効速度を遅らせる Ti, Mn, Fe, Ni, Mo については、揺らぎは小さくなっており、黒丸の G.P. ゾーンの析出を妨げる Ge, Cd, In, Sn については、揺らぎは大きくなっている。このように分子軌道法による計算により有効な計算結果が得られる。

5. 拡張ヒュッケル法—その新しい視点と今後の展望

筆者が金属の分野における研究の実態について強く感じることがある。それは金属の分野では、事実についての知識は驚くほど豊富であるが、理論は非常に遅れているということである。それで、私は金属の専門家として事実について知っていても、理解しているとは言えないのではないかと自戒している。

本解説ではまず、Mulliken の population によって結合性が判定できることを確認した。結合性の判定が経験によらず、純粋に計算だけで判定できるのである。アルミニウム合金の固溶、不溶、化合物の形成については豊富な実験事実が状態図、多くの規格、ハンドブックとして蓄積されている。拡張ヒュッケル法による計算によれば、これらが実験によらずに判定できそうである。アルミニウム合金の各相の安定性は凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎによって評価できる。G.P. ゾーンの形状・方位・組成についても検討できる。従来 G.P. ゾーンの形状に限って言えば、溶媒原子と溶質原子との原子半径の差が大きく、ミスフィットが大きければ板状というように説明されてきた。このことは本解説の立場からすれば、次のように理解される。すなわち、原子半径差によって G.P. ゾーンの形状がある程度説明されるのは、原子半径が原子間の結合をある程度反映しているからであろう。しかし、板状 G.P. ゾーンの方位関係やゾーン組成に関しては、積極的な説明はされてこなかった。し

図12 Al-Cu 合金系の G.P. ゾーンのエネルギーの揺らぎの添加元素による変化

たがって、このような考え方には限界がある。これに対して、拡張ヒュッケル法で計算される物理量に基づけば、G.P. ゾーンの形状はもちろん、板状 G.P. ゾーンの方位関係・ゾーン組成、さらには G.P. ゾーンの存在（安定性）までも統一的に説明する可能性が出てきた。これは、原子半径差による G.P. ゾーンの理解をさらに徹底させ、原子間の結合に基づいて G.P. ゾーンを理解しようとの立場に立ったためということができよう。また、G.P. ゾーンに対する添加元素の影響については、従来主として原子空孔との相互作用を通して説明されてきた。これに対して本計算の結果は添加元素の存在そのものが G.P. ゾーンの安定性に影響していることを示唆している。したがって、G.P. ゾーンに対する添加元素の影響の理解の仕方の新しい視点を提供している。

読者の中には、では、その他のアルミニウム合金の物性たとえば強度や耐食性などについてはどのように理解するのかといった疑問を持たれる方もおられるであろう。たとえば、固溶体硬化をどのように理解できるであろうか？

固溶した場合に合金元素の示す硬化能と結合性との関係は、結合の本性から、その結合性が、共有結合性（周期律表で短周期の元素や IV, V, VI 族の元素は共有結合性が大きい）、共有結合性＋静電結合性であれば、硬化能は大であり、結合性が金属結合性、分子結合性であれば、硬化能は小であると推定されよう。Al に固溶した場合、硬化能を持つ元素は、Cu, Mg, Zn, Si, Li などである^{19), 23)}。これらの元素は、Al に固溶した場合、atomic bond population が比較的大かつ atomic population も比較的大（共有結合性＋静電結合性）であることによって硬化能が大なのである。つまり硬化能をもつ合金元素はその合金の基調となる金属結合性に共有結合性や静電結

合性を付加する元素である。耐食性の問題は腐食物質の存在下におけるアルミニウム合金の安定性の問題である。したがって、それらの検討には腐食物質を含む系の凝集エネルギー、エネルギーの揺らぎを計算してその安定性を評価すればよい。このように拡張ヒュッケル法に基づく計算は合金理解の新しい視点としての可能性をもっているといえる。したがって、今後さらに大きくより一般的なモデルに基づいて計算を行い、この立場をさらに発展させる必要がある。

6. おわりに

分子軌道法の一つである拡張ヒュッケル法をアルミニウム合金へ適用し、次のような結果を得た。

- (1) まず, atomic bond population, atomic population によって共有結合, 金属結合, 静電結合, 分子結合などの結合性の判定ができる。
- (2) Al 合金における合金元素の固溶性, 不溶性, 化合物形成性の傾向を判定することができる。
- (3) Al 合金の安定性について次のような結果を得た。
 - (a) 全率固溶系では凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎは組成に対して, 直線的に変化するだけであるが, 化合物生成系ではこれら両者は化合物に相当する組成のところで極値をもつ。
 - (b) Al-Cu 系, Al-Ag 系の G.P. ゾーンの形状・方位・組成, さらに Al-Cu 系に対する添加元素の影響について凝集エネルギー, エネルギーの揺らぎを計算し, 実験事実と対応のある結果を得た。
 - (c) 凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎとは物質の安定性の評価に有効な量であり, 前者は静的安定性の尺度, 後者は動的安定性(反応性)の尺度である。
 - (4) 拡張ヒュッケル法に基づく結合, 構造, 物性, 反応の解明は合金理解の新しい視点としての可能性をもっている。したがって, さらに大きくより一般的なモデルに基づいて計算を行い, この立場をさらに発展させる必要がある。

参 考 文 献

- 1) 山本 悟, 田辺晃生: 新しい材料科学, 昭和堂, (1990), 6.
- 2) 米澤貞次郎, 永田親義: 三訂量子化学入門 (上) (下), 化学同人, (1983), 83, 349.
- 3) 時田澄男, 富永信秀: BASIC による分子軌道計算入門, 共立出版, (1987), 1.
- 4) E. Clementi and D. L. Raimondi: J. Chem. Phys. **38** (1963), 2686.
- 5) J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell and W. F. Edgell: J. Chem. Phys., **36** (1962), 1057.
- 6) E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. Reinhardt: J. Chem. Phys., **47** (1968), 1300.
- 7) H. Basch and H. B. Gray: Theoret. Chim. Acta, **4** (1966), 367.
- 8) H. Basch, A. Viste and H. B. Gray: Theoret. Chim. Acta, **3** (1965), 458.
- 9) C. J. Ballhausen and H. B. Gray: Molecular Orbital Theory, Benjamin, Inc., New York, (1965), 92.
- 10) ランダウ・リフシッツ: 統計物理学, 岩波書店, (1972), 98.
- 11) A. メシア著, 小出昭一郎, 田村次郎訳: 量子力学 I, 東京図書, (1971), 140.
- 12) 並木美喜雄: 不確定性原理, 共立出版, (1982), 138.
- 13) S. Yamamoto: Z. Phys. Chemie, **270** (1989), 17.
- 14) 山本 悟, 若林利幸, 小林久芳: 日本金属学会誌, **57** (1993), 1367.
- 15) 山本 悟, 若林利幸, 小林久芳: 日本金属学会誌, **57** (1994), 117.
- 16) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Phil. Mag., A, **51** (1985), pp 223-252.
- 17) Max Hansen: Constitution of binary systems—Metallurgy and metallurgical engineering series (1958).
- 18) 山本 悟, 若林利幸, 小林久芳: 日本金属学会誌, 投稿中.
- 19) L. F. Mondolfo: Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, (1976).
- 20) 幸田成康: 合金の析出, 丸善, (1974), 55.
- 21) 長村光造, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 537.
- 22) 山本 悟, 水野正隆, 小林久芳: 日本金属学会誌, **57** (1993), 402.
- 23) アルミニウムハンドブック, (社)軽金属協会, (1978), 26.