340 物質・材料データベースを用いた規則性の抽出

Investigation of Regularity from a Comprehensive Material Database

○ 茂木厚史 (東大)、岡伸人 (東大)、金田保則 (東大)、陳迎 (東大)、岩田修一 (東大)

Atsushi MOTOKI, Nobuto OKA, Yasunori KANETA, Ying CHEN, Shuichi IWATA
School of Engineering, The University of Tokyo

1. はじめに

近年、過去の研究の膨大な蓄積と情報技術の進歩により様々な大規模材料データベースが開発・整備されつつある。材料設計においてこのようなデータベースを用い、効率よく新材料を発見する事を可能とする様な材料設計環境の実現が強く望まれている。また同時に新材料発見のための手法の開発も望まれているが、その中で、材料データ群中に隠されている規則性の発見やその利用が重要であると考えられている。

Villars 等は二元系化合物の構成元素と結晶構造との関係をマップにより示した^[1]。これは先に述べた隠された規則性の発見を目的としたものである。彼らは大量の二元系化合物の結晶構造データのうち特に数の多い 1:1 の成分組成を持つ AB 化合物に着目し、その構成元素と結晶構造との関係について解析を行った。マップの軸としては Mendeleev Number(MN)の最大値や比を用いた。MN とは性質が似かよった元素ができるだけ近くに並ぶように周期律表の各元素を並べなおし順序付けを行った際の番号である^[2]。これにより、同族の元素には、連続した番号が割り振られる。また彼等は結晶構造の分類として AET (Atomic Environment Type) を用いた。AET とは結晶中のある原子を中心とし、その周りの近接原子の配位構造に対応するものである^[3]。この AET を用いることにより、原子配置パターンの規則性抽出成功した^[4]。

しかし、彼らの研究は 1:1 の成分組成でさらに各化合物には 1 種類の AET しか存在しない結晶構造(Single AET)のみを扱っており、その他の組成や結晶構造に対して、彼らの手法による分類・マップ作成が有効であるかは不明である。今回、我々は 1:3 の組成を持つ化合物を対象とし、Villars 等と同様に MN と AET を用いたマップ表現による規則性探索を行う。これにより、1:1 の Single AET のみならず、幅広い物質群に対し、上記の様なマップ表現による規則性探索が有効であるかどうかを明らかにするのが本研究の目的である。

2. 方法

今回我々は、材料データベース (DB)として、Pauling File (PF)を用いる^[5]。PF とは過去 100 年に亘る物質・材料の基礎性質に関するデータを格納したデータベースと、そのデータを閲覧・検索するためのツール群からなるデータシステムである。2003 年現在、この DB (Binary Editon) には二元系の合金、金属間化合物、無

機材料の状態図、結晶構造、物性値などのデータが格納されている大規模材料データベースである。その中に約 28,000 件の結晶構造に関するエントリーが格納されている。

規則性の探索は、PF に格納されているデータから 1:3 化合物の結晶構造データを抽出して行う。抽出された二元系の個々の物質には、結晶学上異なるサイトが複数存在するにもかかわらず、1 種類の AET しか含んでいない構造を持っているものがある(Single AET)。例えば、Cu₃Au 型構造は 1a,3c という 2 つのサイトを含んでいるが、どちらのサイトも同じ 12-b という AET である (Fig1)。これを Single AET と呼ぶ。同様に 2 種の AET を含む結晶構造を Double AET と呼び、Cr₃Si 型構造はその代表例である。1:3 の組成を持つ化合物は PF から 1622 件抽出できた。このうち 604 件が Single AET, 441 件が Double AET, 464 件が Triple AET であった (最大 Octuple)。今回は特にデータ数の多い Single AET に注目することにする。

Table 1,2 は Single AET と Double AET に対してデータ数の多い上位 5 つの結晶構造型を抜き出したものである。さらに代表的な図を Fig. 1 に示す。今回我々は Table 1 に示したデータに対して規則性探索を試みる事にする。

Table 1. The number of phases for 5 most common AETs in Single AET.

Structure Type	AET(single)	Number of Phases
Cu ₃ Au	12-b	278
Mg ₃ Cd	12-d	71
Cu	12-b	47
BiF ₃	14-b	42
W	14-b	26

Table 2. The number of phases for 5 most common AETs in Double AET

Structure Type	AET(double)	Number of Phases
Cr ₃ Si	12-a, 14-a	66
BiI ₃	2#a, 6-a	33
FeF ₃	2#a, 6-a	33
AlCl ₃	2#a, 6-a	32
UCl ₃	3#a, 9-a	29

3. 結果・考察

Fig.2 は Table1 で挙げた各結晶構造に対する AET を、 x, y 軸が MN からなるマトリックスに表示したものであり、元素 AB_3 に対して x 軸（横方向）が B の元素、 y 軸（縦方向）が A の元素を表している。また対応する (A,B) にはそれぞれの化合物における AET をマークしている。

まず、 AB_3 の B に着目すると周期律表で、9 族、10 族、13 族、14 族に 12-b、12 族に 14-d、1 族、2 族に 12-d の各 AET が頻繁に現れている。次に AB_3 の A に着目すると周期律表で、3 族、4 族、5 族、13 族に 12-b、2 族、3 族に 14-b、8 族、15 族に 12-d の AET がそれぞれ頻繁に現れている。

1:1 の元素で、軸が MN に対しての 12-b、12-d、14-b の AET を持つマトリックスを表示すると Fig.3 のように表される。Fig.2 と Fig.3 を比較すると、Fig.2 では 12-b の AET が、Fig.3 では 14-b の AET が頻繁に現れることがわかる。

1:3 の化合物では、single AET に含まれる化合物の数は 1:3 化合物全体の 4 割程度であり、Table 1 の 3 種類の AET の合計は single AET の約 8 割である。この状況は、1:1 の化合物に比べ、1:3 の化合物は特定の構造への集中の度合いが高いと言える。

さらに、1:3 の化合物では、成分比の大きいほうの原子によりその AET が決められている傾向が大きい。これは、MN の小さい元素に対しても成り立っている。このことは、Villars 等が 1:1 化合物に対して用いた MN の最大値を一方の軸としたマッピングが、この 1:3 化合物に対しては有効でないことを示している。

また、今回詳細は述べなかったが MN が 5~50 程度の領域に、化合物がほとんど存在しないのも、1:3 の特徴である。

今回取り上げた 3 種類の AET(12-b, 12-d, 14-b)において、1:1 化合物では 14-b という AET が主に実現されていたが、1:3 化合物では 12-b が主に実現されており、これら 2 種の化合物の AET マップを統一的に理解することは難しい。しかしながら、1:3 化合物においてもこれまでの 1:1 化合物同様、各 AET がマップ上にそれなりの領域を持って出現している。すなわち、1:1 の場合と類似の軸変換を行うことにより、より明確な規則性の発見・提示が行える可能性はある。

4. まとめ

今回、1:3 化合物を対象とした AET マップを作成することにより、AET と構成元素の関係をマップ上での領域として示し、そこに成分比の大きな方の元素により構造が支配されていることを示した。マップの詳細については 1:1 化合物との相違点も見られるが、MN を軸の基本としたこのようなマップ作成が、規則性探索の一つの手法として有効であるといえる。

Fig. 1. Typical AET structure's: (a) 12-a, (b) 12-b, (c) 14-a and (d) 14-b.

Fig. 2. AET Matrix (3 most common AETs) of single AET in 1:3 stoichiometry compounds (AB_3). The origin is in the up-left corner. The vertical and horizontal axis are MN of A-atom and B-atom, respectively.

Fig. 3. AET Matrix of single AET in 1:1 stoichiometry compounds (AB) for 3 AETs same as in Fig. 1. The definition of axes is also same as in Fig. 2

参考文献

- [1] P. Villars, K. Cenzual, J. Daams, Y. Chen, S. Iwata, J. Compounds, 2003, in print.
- [2] D.G. Pettifor, Solid State Commun., 51, pp.31-34, 1984.
- [3] P. Villars, F. Hulliger, J. Less-Common Met., 132, pp.289-315, 1987.
- [4] 陳迎等, 物質材料データベース PAULING FILE に基づいた二元系化合物原子配置パターンの規則性の抽出, 第 11 回情報知識学会研究報告会概要集, 2003.
- [5] P. Villars, M. Berndt, S. Iwata et al., PAULING FILE CD-ROM, Binares Edition, 2002. URL: <http://www.paulingfile.ch>.