BASIC による 金属

菊 池 修*

パーソナルコンピュータが入手しやすくなったことに加えて、BASIC 言語によるプログラミングが容易であるため、パソコン利用が研究教育の各方面で盛んになっている。このたび「BASIC による金属」について「かいせつ」する機会を得たが、パソコン利用について解説するためにはパソコンの演算速度と図形表示能力を十分に駆使して、書物では記述できない事柄やパソコンを利用して初めて表現可能となる事柄を取り上げて説明を加えることが必要であろう。しかしながら、このためには金属に関する専門知識が要求され、筆者には手が届かない。そこで金属に関連する教科書など⁽¹⁾⁻⁽³⁾にでている2,3の事柄を取り上げ、それについてパソコン利用例を示すことにする。プログラムはBASICでかかれ、パソコンはFM-16 β を使用した。ここで示す程度の内容は市販されているどのパソコンでも実行可能であろう。

合金の構造のステレオ視

物体を左右の眼で見た図を別々に描いて並べ、それぞれの眼で同時に見ることにより物体を立体的に見ることができる。これをステレオ視といい、最近の学術雑誌において分子構造や結晶構造を表示するためにしばしば使用されている。これはパソコンを使っても容易に描くことができ、ここでは合金の結晶構造を例にとってステレオ視図を描くことにする。

金属の結晶構造の1つに体心立方構造(body-centered cubic, bcc)がある。bccの結晶格子の位

置が別の種類の金属に置き代ったのが置換型合金である。銅と亜鉛の1:1合金はこのbcc構造を基本としている。bcc構造の格子点は同じ大きさの2つの単位立方格子に分けることができ、それぞれの格子に銅と亜鉛原子が存在する規則構造をつくる(図1)。

図1 bcc構造を基本とする置換型合金の1:1規則構造。大きめの灰色球と小さめの黒色球が異なる原子種。

この合金の単位胞をいくつか連ねた図が図2である。左側の図を左眼で、右側の図を右眼で見ると結晶構造を立体的に見ることができる。白スキの円を銅原子、ぬりつぶした円を亜鉛原子とみればよい。これらの図は透視図として描いてあるが、これを描くためには視点を左眼と右眼に置いて2枚の図を描いてもよいが、図2では視点を固定して物体を5°回転して描いた図を第2の図としてある。

プログラムにはbcc単立胞の座標が入っていて、それを平行移動して格子点の座標を求めている。物体を見る方向を変えることができ、また表示する大きさも指示できる。更にBASICプログラムを工夫すること、構造に関するデータを加えること等によってbcc構造以外のfcc, hcp構造、ま

* 筑波大学教授；化学系
Metals with BASIC Language; Osamu Kikuchi (Dept. of Chemistry, The Univ. of Tsukuba, Sakura-mura, Ibaraki)
Keywords: personal computer, Beginner's all-purpose symbolic instruction code(BASIC), graphic display, crystal lattice, electron distribution, energy bands
1985年9月28日受理

図2 置換型合金の構造のステレオ視図。

た、合金の規則構造、不規則構造など種々の構造表示が可能となる。なお図1はball-stick分子モデルのプログラム⁽⁴⁾を使用して描いた図である。

フェルミ・ディラック分布関数

長さ L の立方体の箱の中の自由電子として金属電子を考えると、そのエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n^2 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

となる。これは不連続な値であるが、 L が巨視的な程度に大きい場合には準連続的になる。金属中の自由電子の数を N とすると、 N 個の電子は2個ずつエネルギーの低い方から順に $N/2$ 番目までの準位を占有する。最後の電子が占有する準位が最高のエネルギーをもつことになるが、これをフェルミ・エネルギー、 E_F 、とよぶ。 $E \leq E_F$ の準位は電子に占有され、 $E > E_F$ の準位は空である。この電子の占有状況は、図3に示すエネルギー占有確率 $f(E)$ によって表わされる。絶対温度 $T > 0$ の場合(図3(b))には $E = E_F$ 付近の電子の分布が変化するため、 $T = 0$ で長方形であった形がくずれてくる。温度 T 、エネルギー E と f との関係はフェルミ・ディラックの分布関数によって表わされる。

$$f(T, E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2)$$

立方体中の自由電子のエネルギーが E から $E + \Delta E$ の間にある準位の数を $D(E) \Delta E$ とすると、状態密度関数 $D(E)$ は次の式となる。

図3 フェルミ・ディラックの分布関数。(a) $T = 0 \text{ K}$, (b) $T > 0 \text{ K}$

$$D(E) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (3)$$

したがって自由電子の分布は次式で与えられる。

$$f(E, T) \times D(E) \quad (4)$$

式(2)および(4)は E と T 2変数の関数であるので、 E と T を平面上の2座標軸にとり、関数値を平面に垂直な第3の座標軸にとって図示すると関数変化を理解しやすい3次元図となる。図4が式(2)、図5が式(4)を表わしたものである。

これらの図は次のように描いた。まず E, T 2変数に対して網目状の 41×31 点を取り、その点で関数値を計算する。次に網目状の点で計算されたデータを3次的に描くプログラムを用いる。このプログラムでは図は手前側から描いていく。画面の横軸の各ドットに対して、すでに線が描かれ

図4 フェルミ・ディラックの分布関数を T と E について表わした図.

図5 式(4)で表わされる自由電子の状態密度 $f \times D$.

ている縦軸方向の範囲を記憶しておき、その範囲には新たに線を引かないようにする。こうして隠された部分の処理をしている。

BASIC でかかれたプログラムを用いて FM-16 β パソコンで図4を描くのに約3分を要する。大型計算機の X-Y プロッターを用いる作図より速く、手軽に作図できる。精巧さがあまり要求されない作図にはパソコンがすぐれていることは議論の余地がない。

エネルギーバンド

1 個の金属原子に次々と原子を加えていき、1 次元で無限にのびた結晶をつくり上げていく。こ

図6 エネルギー α の 2 個の軌道の相互作用によってできる 2 個の軌道。

のとき電子に許されるエネルギー準位がどのように変化していくか調べる。原子が 2 個の場合、図6に示すように 2 つのエネルギー準位ができる。その値は金属の原子軌道のエネルギーを α 、原子軌道間の相互作用エネルギーを $\beta (< 0)$ とすると $\alpha \pm \beta$ である。エネルギー間隔 $|2\beta|$ の間に 2 個

のエネルギー準位が存在する。原子を n 個連ねると n 個のエネルギー準位ができる。このエネルギーはヒュッケル分子軌道法を用いる共役炭化水素の π 軌道エネルギーの計算と同様にして得られる。

$$E_k = \alpha + 2 \cos\left(\frac{k\pi}{n+1}\right)\beta \quad (5)$$

($k=1, 2, 3, \dots, n$)

n を変えてエネルギー変化を図 7 に示した。 n の増加と共に許されるエネルギー準位の幅が増加してくるのがよくわかるが、 $n \rightarrow \infty$ でもその幅は無限に大きくはならない。式 (5) からわかるようにその幅は $|4\beta|$ で、この中に極めて多く (金属中の原子数のオーダー) の準位が入ってエネルギーバンドをつくっている。

金属原子はいろいろな種類の原子軌道をもつ。エネルギーの低い内殻の軌道 (Li の場合の $1s$ 軌道) にある電子は各原子の周囲に局在している。一方、エネルギーの高い原子価軌道はお互いに相互作用してエネルギーバンドをつくる。2 種類の軌道から 2 個のエネルギーバンドができる場合、原子軌道エネルギーの差 $E_2 - E_1$ と各エネルギー

図 7 原子の数と軌道のてきかた。

図 8 2 種類の原子軌道からできる 2 つのエネルギーバンド。

バンドの幅 $|4\beta_1|$ と $|4\beta_2|$ の大小によって 2 つのエネルギーバンドが重なる場合もでてくる (図 8)。

BASIC プログラムは $4E, \beta_1, \beta_2$ の値を与えると 2 つのエネルギーバンドを描く。 β_1, β_2 は隣接する金属原子が接近すると値が大きくなる。 $4E, \beta_1, \beta_2$ を変えて図を描けば、条件によってどの様にエネルギーバンドが変化するか理解できる。実際の金属に応用し、電子数も考慮に入ればエネルギーバンドと電子占有の状態が表示できる。

化学教育におけるパソコン利用

昨年の 8 月末に東京で第 8 回化学教育国際会議が開催された。「コンピュータ時代の化学教育」が 1 つのテーマとなり、そのなかでパソコンを用いるデモンストレーションとして 18 件の研究発表が行なわれた⁽⁵⁾。(1) 分子構造の表示、(2) 実験のシミュレーション、(3) 実験データ処理と理論計算、などであった。分子構造表示は分子モデルに代る方法としてパソコン利用でよく取上げられている。姫路工大の中野が開発したプログラムは主要部分がアセンブリ言語でかかれており、30 原子の分子の space-filling モデルを 30 秒程で表示できる。実験シミュレーションはまさしく「ドライラボ」で、化学実験をパソコンで行なう。ウイスコンシン大学の McKelvey のプログラムには酸-塩基滴定、紫外吸収スペクトル実験などが含まれていた。理論計算には分子軌道計算が含まれていた。このように化学教育におけるパソコン利用法が探究されているが、それが授業において、また実験において有効に利用されるにはもう少し時間がかかるようだ。

化学でも金属の分野でも同じであるが、パソコンによる表示が学生の理解を助けるようになり、また現象の理解のしかた、考え方に変化を与えるようになろう。一方現象の表現の仕方によっては学生に誤解を与える可能性が出てくることに注意することも必要である。

文 献

- (1) 日本金属学会：金属物性入門，丸善，(1977)。
- (2) 安達健五：金属の自由電子模型，金属の電子論 1，安達健五監修，アグネ，(1969)，13。
- (3) クールソン：化学結合論，関，千原，鈴木訳，岩波，(1954)，294。
- (4) 菊池 修：BASIC による化学，共立出版，(1984)。
- (5) 第 8 回化学教育国際会議要旨集，(1985)。