コンピュータの材料科学への応用*

堂 山 昌 男**

1. はじめに

材料の歴史は古く、人類の文明は材料と深い係わり合いがある。太古から人類は沢山の材料を使って来ている。石器時代、青銅器時代、鉄器時代と変り、20世紀になってプラスチック、半導体、ファインセラミックス、複合材料と一つの材料が全体を支配するのではなく、各々の機能の長所を生かして多様化して来ている。

あと10年に迫った21世紀の材料とはどういうものであろうか？ やはり高度化した機能の材料であろう。知能材料という言葉が出て来ている。

Tammann(1861-1938)以後近代科学の様相をなした金属学は物理学、化学、応用化学、機械工学、電子工学などの知識を入れ、物性物理学をツールとして、金属のみでなく、半導体、セラミックス、高分子と一緒に材料科学工学へと脱皮した。材料の開発も盲滅法行なうのではなく、科学ののっとなって行なおうとするものである。

先端技術の行き詰りを解決するものは材料だと言われる。計算機の発達にともない、計算機による材料設計が最近注目を浴びている。

科学技術庁は5年に一度「技術予測」を行なっている。昭和62年に行なわれた物質・材料・加工分野の注目領域としても(1)原子・分子レベルでの解明と制御、(2)計算機科学による物質の設計・合成、(3)ソフト的デバイスへの展開が上げられている⁽¹⁾。

普通われわれが物質というときには、原子、分子の種類がその性質を決める場合が多く、より理学的である。材料は人類が利用できるもので、物質よりは複雑でより工学的である。原子、分子の種類のみでなく、その分布、配列が性質を決めるものが多い。結晶構造、結晶粒

の大きさ、方位、多相と実際の材料の性質を計算するのは非常に複雑である。

昔は手計算によったが、コンピュータが出現して、もっぱらこれに頼るようになって来た。コンピュータの高速化とメモリーの巨大化につれ、コンピュータの応用も変ってき

た。単に膨大な計算が速くできるという以外に、コンピュータを用いた実験、シミュレーションが盛んになってきている。構造体は古典力学を用いた構造力学、塑性力学、船舶、航空機は流体力学、構造力学を応用し、巨大な風洞や、水槽は最後の手段として使われ、シミュレーションによる実験が盛んである。電子回路の設計にも計算機が大幅に取入れられている。化学の分野でも分子力学、分子動力学などが取入れられ、分子設計の分野でCAMD(Computer Aided Molecular Design)が盛んである。物理の分野でも定式化した式について、実際の問題ではその解を解析的に得られる場合もあるが、多くの複雑な場合は数値計算により解を得、問題を把握できる。実験的にはできにくいほど高速の変形、実際には直接観察がしにくい原子の振動などがシミュレーションにより行なわれてきている。これがグラフィックスにより画面にプロットされることにより、数の羅列のみでなく、ビジュアルな理解の助けとなる。コンピュータは単なる計算機能のみでなく、データベースや、人工知能として用いられ、材料、物質、薬品の設計にまで応用されている。次世代、第5世代のコンピュータとして「考えるコンピュータ」が議論されている。

2. 純 金 属

金属の価電子は比較的ゆるやかにイオンに結びつき、イオンからイオンへとかなりの速度で走っている。すなわち、伝導電子である。伝導電子の取扱い方に二つある。一つは完全に自由な電子から補正していく方法と、もう一つは伝導電子がかなりイオンに固く束縛されてい

* 1990年4月4日、東京工業大学における第106回本会大会において講演

** 東京大学名誉教授、名古屋大学教授；工学部材料機能工学科、西東京科学大学教授；物質工学科
Computer Applications to Materials Research; Masao Doyama (Professor Emeritus of The University of Tokyo, Nagoya University, Nagoya, The Nishi Tokyo University, Uenohara, Yamanashi)
Keywords: computer, materials, research, materials science, computer simulation
1990年1月17日受理

てイオンからイオンへ飛び移る確率から取扱う方法である。Na, Zn, Al のような金属は前者に属し, Fe, Ni のような金属は後者に属する。

実際には 1 cm^3 の中に伝導電子は 10^{24} 個もある。電子同士, 原子核同士, 電子と原子核同士の間にクーロン相互作用が働いている。全部の電子を取扱うわけにはいなく, かなりの近似を導入しなければならない。原子核は静止しているものとして取扱うのが断熱近似である。通常は 10^{24} 個の電子, 原子核全体を取扱わず, その中の代表電子を 1 個取って来て先ず伝導電子と伝導電子の相互作用を無視して取扱い, 後に電子と電子の相互作用を考慮に入れようとするのが 1 電子模型である。電子間相互作用は注目している電子に対し, 他の電子からの相互作用を「ならして」平均的な場に置き換える。多電子系の基底状態は 1 電子密度 $n(r)$ によって一義的に決ると考えられる密度汎関数法が最近多く使われる。

電子が自由に走りまわるといことはイオンとの相互作用ポテンシャルを無視するということであり, ポテンシャルが平坦であると考ええる。ポテンシャルが平らなところを通る波は球面波(または平面波)である。しかし, イオンの近傍は電子の感ずるポテンシャルは平らでない。これを補正するのに幾つかの方法が考案されている。

結晶した純物質, あるいは金属間化合物中ではブロッホの定理が使える。電子の状態は第 1 ブリルアンゾーンに還元することができる。

Slater の提唱した APW 法, Korringar らの KKR 法が使われてきた。APW 法 KKR 法は原子核近傍で球対称のポテンシャル(Muffin-Tin, MT)を考える。APW 法は MT 球外ではポテンシャルは一定とし, 多くの平面波を用いる。KKR では MT 球外は球面波とする。しかし, ハミルトニアン基底関数についての行列要素が固有エネルギーに依存し, 標準的固有値問題でなくなってしまう。線形バンド理論は⁽²⁾基底関数のエネルギー依存を取り除き, 実用上のエネルギー範囲内で MT 球内での波動関数の振舞には 2 個の波動関数の線形結合でよく表現できることを示した。これを用い, APW 法は LAPW(Linear Augmented Plane Wave)法へ, KKR 法は LMTO(Linear Muffin-Tin Orbital)法へ変化した。Herring の開発した OPW 法は擬似ポテンシャル法へ変化した。MT 球内の関数として 2 個の波動関数の線形結合をとり, LMTO 法ではウイグナー・サイツ球の外を球面波, LAPW 法で MT 球の外を平面波で包絡する。LAPW 法は APW 法に比べて大次元行列を取扱わなければならないのでスーパーコンピュータが適している。シリコン, ゲルマニウムなどの原子密度の小さいものには MT 球内での球対称からのズレと MT 外のポテンシャルの変動を取入れ APW 法を拡張した FLAPW(Full-potential Linear Augmented Plane

Wave)法を用いる。この計算にもスーパーコンピュータが必要である。GaAs-AlAs 超格子, Si 中の遷移金属不純物, BN, 固体表面などの計算に応用されている⁽³⁾⁽⁴⁾。NCP(Norm Conserving Pseudo Potential)法は内殻電子は陽には取入れられない価電子の働きが浮き彫りにされる⁽⁵⁾。LMTO に似た ASW(Augmented Spherical Wave)法も開発されている⁽⁶⁾。

3. 合 金, 材 料

以上は純金属, 金属間化合物の計算であるが通常の材料はこのように原子の配列が規則正しいもののみではない。むしろ異なる原子が結晶格子点上にランダムに並んだ合金結晶が普通である。こうなると計算も簡単には出来ない。実際の材料としては単結晶は例外であり, 通常は多結晶からなる。結晶粒の並び方もランダムなものから方向性のあるものなどいろいろある。単位胞のみの性質が材料全体を表わすとは限らない。また, 材料は単相からなる場合は稀で, 多くの相からなっている場合が多い。現在までの原子的立場からの多結晶の物理量の計算, シミュレーションは非常に少ないのが現状である。金属材料の場合は何と何の元素をどれだけの比で混ぜるかということはもちろん重要であるが, 合金元素がどのように分布しているか, どういう相が出ているか, 結晶粒の結晶構造はどうか, 結晶粒の大きさはどうか, それらの結晶方向の分布はどうか, など大切な要素である。

4. 静 力 学

凝集体中の原子は互いに相互作用し合っている。周囲の原子から受ける力の合力の方向に原子は動き, 系のエネルギーを安定な方向に向け, 力の釣り合いがもたれるまで動く。時間の感覚は入っていない。ある原子を中心として切捨て半径 r_c の中にある原子からだけ力を受けるものと仮定してこの原子にかかる合力を計算する。

各原子から及ぼされる力をどうとるかが大問題である。原子 i と原子 j の間の一番簡単な相互作用は原子 i と原子 j の間の距離のみの関数であり, 力は両原子を結ぶ直線に向いている場合, すなわち 2 体力の場合である。一般にはこの対相互作用ポテンシャルはこの対を囲む原子の配列に関係している。この相互作用を第 1 原理から計算することは可能であるが, 一つ一つの原子配列について莫大な計算が必要となる。3 体力の計算もなされているが, 3 体を扱ったからといって理想的ではない。

この方面で問題になるのは原子間ポテンシャルである。純物質でもポテンシャルの決め方に問題があるので, 異種原子間の相互作用ポテンシャルを周囲の環境,

距離の関数として求めることは容易ではない。途中にポテンシャルの山があると準安定状態の原子配置で止ってしまう。すなわち、活性化過程を取入れられない。このため、静的な問題を取扱う周期的境界条件の使える場合、使えない場合にも次に述べる分子動力学法が用いられることが多い。

5. 分子動力学

凝集系中の各原子に働く周囲の原子からの合力を計算するのは静力学の場合と同じであるが、この各原子に働く合力から各原子の加速度、速度、位置をニュートンの運動方程式により時々刻々計算する。微分方程式を差分方程式に直し、時刻 t における各原子の加速度、速度、位置から時刻 $t+\Delta t$ の各原子の加速度、速度、位置が計算できる。計算機を使った分子動力学の最初の計算は著者の知る限り1969年 Vineyard らによる照射損傷中に各原子がどう変位するかを計算したのが最初と思われる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。Gibson ら⁽⁹⁾は銅結晶中の放射線損傷で $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 方向へのはじき出しのエネルギーを計算し $\langle 100 \rangle$ 方向が一番小さく、 $\langle 110 \rangle$ がこれに次ぎ、 $\langle 111 \rangle$ は非常に高いという結果を得ている。Erginsoy ら⁽¹⁰⁾は鉄の小さな単結晶中の1個の原子に運動量を与えて、その後の結晶全体の原子の移動を時々刻々求めたものである。はじき出しのエネルギーは $\langle 100 \rangle$ 方向に一番低く、 $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ はその倍くらいであることを見出している。収斂衝突(focusing collision)や連鎖衝突(chain)を一見して納得させることが出来た。図1はチャンネルリングの様子がよく示されている⁽¹⁰⁾。

この方法は後に溶融希ガス⁽¹¹⁾、溶融金属、ハロゲン化アルカリ金属や珪酸塩ガラス⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾等に広く応用さ

れ、周期的境界条件を用いて、統計的な量、例えば、構造的物性として2体分布関数、構造因子、熱力学的性質として状態方程式、熱膨張率、エンタルピー、定圧比熱、定容比熱、体積圧縮率、動力学的性質として、速度自己相関関数、振動スペクトル、輸送現象的性質として拡散係数、粘性などが計算されている。

固体原子の振動は 10^{13} s^{-1} 程度の振動であるので、差分法の時間きざみを通常 10^{-15} s 程度に取る。100万ステップ行なっても全時間が 10^{-9} s 程度と短い。液体金属のシミュレーションとして金属原子が瞬間、瞬間どう移動するかを計算し、統計的な量を計算する。液体金属の温度を下げることにより(運動エネルギーを取り去る)急冷することが出来、最近応用が広がっている。非晶質金属、合金のシミュレーションが出来る。原子の並び方によるボロノイ多面体の体積分布、ボロノイ多面体の種類の分類、頻度などが計算できる。

超微粒子が最近注目を浴びている。超微粒子は原子、分子の数が少ないので有効ポテンシャルを用いた分子動力学とか、ab initio 分子動力学を用いて計算が可能である。3体相互作用とかab initio 分子動力学を用いてSiの超微粒子の動力学的なゆらぎの計算が得られている。

6. モンテカルロ法

一般には乱数表を用いて数値計算を行なう。第1は原子分子相互間あるいは外部から各粒子に作用する力に確率的要素がある場合、第2は統計力学の正準分布の標本集団を作るのに応用されている。

7. 有効ポテンシャル

第1原理からの原子間相互ポテンシャルの計算も行なわれているが、現象論的相互ポテンシャル計算としては

(1) Born-Mayer ポテンシャル

金属中のイオン-イオン間の反発ポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}) = A \exp \{-\alpha(r_{ij} - r_0)\}$$

により与えられる。

(2) Morse ポテンシャル

$$\phi(r_{ij}) = D[\exp \{-2\alpha(r_{ij} - r_0)\} - 2 \exp \{-\alpha(r_{ij} - r_0)\}]$$

Girifalco と Weizer⁽¹⁵⁾は定数を格子定数、弾性定数、凝集エネルギーから求めた(図2)。これらは均一の膨張とか収縮に対する定数である。すなわち、原子 i と原子 j の距離が $(2)^{1/3} = 1.26$ 倍になれば伝導度電子濃度が半分になる条件下でのポテンシャルである。結晶あるいは凝固相で原子間距離が1.26倍になったからといって伝導電

図1 放射線損傷の計算例。(100)面内に6.4 aJ(40 eV)を与えた時の原子軌道、大きな円は原子の初めの位置で小さな点は下の面の初めの位置である。A点に原子空孔が出来、Dに分裂型格子間原子が出来るのがわかる。

図2 アルミニウム中の原子間2体相互作用ポテンシャル。Aは凝集エネルギーを用いたモース・ポテンシャル。Bは原子空孔形成エネルギーが正しく求まるようなモース・ポテンシャル。Cは擬ポテンシャルから求めたもの(Harrisonらによる)。DはJohnsonらが溶融アルミニウムより実験的に得たもの。

子濃度が半分には減らない。著者らは世界で初めて凝集エネルギーの代りに原子空孔形成エネルギーが正しくできるように定数をきめた。

(3) Lenard-Jones ポテンシャル

希ガスの原子間の相互作用は瞬間的に原子に誘発される電気双極子-双極子の間の相互作用である。希ガス原子間のポテンシャルはLenard-Jonesポテンシャル

$$\phi(r_{ij}) = -\epsilon / (n-6) \left[n(r_0/r_{ij})^6 - 6(r_0/r_{ij})^n \right] \quad n > 6$$

により表わされる。

(4) Buckingham ポテンシャル

希ガスの原子間のポテンシャルのうち引力はLenard-Jonesポテンシャルの引力、反発力はBorn-Mayer的な指数関数的なポテンシャルがBuckinghamポテンシャルである。

$$\phi(r_{ij}) = A \exp \{ -\alpha(r_{ij} - r_0) \} - \epsilon(r_0/r_{ij})^6$$

(5) その他のポテンシャル

その他多項式によるポテンシャルなどが使われている。

この他密度汎関数法による挿入原子法(embedded-atom method)も開発され⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾不純物、表面、その他の結晶欠陥に応用されている。

大きな疑問は完全結晶から求めた有効ポテンシャルを完全結晶でないものに使ってよいかということである。乱れた系は完全結晶と比べて電子の再分布が行なわれるが、これによる影響をどう取り入れるかなどである。イオンの位置が与えられた場合に電子の波動関数(各点での電子密度)を仮定の時間を導入して系のエネルギーを最低にする波動関数を計算して、各イオン力の方向に動かし、再び電子の波動関数を計算するという方法がab initio分子動力学法として開発されている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。将来この方法は太に利用されると思われるが、開発されてから数年を経るが現在までのところまだ応用例は少ない。イオンを動かす度に電子の波動関数を計算するという計算量がかかなりあるためと思われる。アモルファス・シリコン中の構造、フォノンスペクトル、電子的性質⁽²⁰⁾、Ge(100)面の構造⁽²¹⁾⁽²²⁾、 $\Sigma=5(100)$ トゥイスト境界⁽²³⁾の計算などが行なわれている。

8. そ の 他

Ni基耐熱合金では有害脆化相である σ 相の生成予測として、PHACOMP(Phase COMPUtation)がある。山崎ら⁽²⁴⁾は設計のプログラムを開発し、実験と理論を巧に組合わせている。湯川、森永⁽²⁵⁾はクラスター理論を用いてこの合金開発に役立てている。チタニウム合金にもこれらの方法を応用している。

半導体として2元化合物の混晶の格子定数やバンドの禁制帯の計算を例えば $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の組成依存性をコヒーレントポテンシャル近似と結合軌道モデルを用いて計算されている。ヘテロ接合についての自己無撞着な計算が行なわれている⁽²⁶⁾。その他多くの計算がなされている。

量子デバイス、デバイス、プロセスのシミュレーション、ULSIのプロセス設計、キャリア輸送の計算も行なわれている。

有機化合物は分子の性質が材料全体の性質に直結するものが多い。また、種々の基の性質がわかっているものも多く、これらの組合わせの性質が予想できるものがある。

あるベースとなる化合物(母核化合物)についてその部分構造を少しずつ変えた類縁化合物合成しながらより有用な薬物を作る方法をリード・オブティマイゼーションとよんでいる。一つの薬品を製品化するまでには10数年の歳月と数十億円から数百億円の研究開発費が必要であるといわれている。

以上は主として原子的取扱であるが、マクロな取扱いとしては有限要素法がある。1次弾性論のみでなく、塑性変形も考え、変形の大きいところは要素が自動的に小さくなるプログラムも開発されている。しかし、結晶粒の大きさに要素がなった場合、まわりの結晶粒の束縛や

結晶方位による応力-歪曲線をどう取入れていくか、変形速度の違いによる応力-歪曲線の違い、変形中の回復、クリープなどを取扱う問題など奥が深い。

セラミックス、ガラス、合金、ポリマー、有機材料、薬品、蛋白質、生体材料、半導体、複合材料、材料の寿命予測、毒物学、材料プロセス、シミュレーション、合成、化学反応過程、化学運動論、有機反応機構、発光反応、精製、凝固、結晶成長、ニアネットシェイピング、焼結、押出し、流れ分析、新規プロセス、合成設計、熱応力分析、状態図、相の安定性、ヘテロ構造への応用も盛んである。

9. 材料科学への応用例

計算機の材料科学への応用は莫大である。この論文では著者の関係論文から幾つか例をあげることにした。

(1) 運動方程式

図3⁽²⁷⁾に急冷中の原子空孔-不純物原子対形成を示した。高温では原子空孔がかなりの速さで動き回り、原子空孔-不純物原子対が形成されたり、かなりの頻度で原子空孔-不純物原子対が壊れ原子空孔が不純物から離れ、原子空孔、不純物原子、原子空孔-不純物原子対の間の濃度平衡が成立している。急冷中に温度が下がると、原子空孔の動きが遅くなり、原子空孔-不純物原子対の形成が熱平衡からずれ、原子空孔は凍結される。シンクに行く原子空孔があっても運動方程式は

$$dC_v/dt = -\alpha_{vi} C_v C_i + \beta_{vi} C_{vi} \quad (1)$$

$$dC_{vi}/dt = dC_i/dt = \alpha_{vi} C_v C_i - \beta_{vi} C_{vi} \quad (2)$$

ここで C_v , C_{vi} , C_i はそれぞれ原子空孔、原子空孔-不純物原子対、原子空孔と結びついていない不純物原子の濃度である。面心立方格子で置換型不純物原子の場合

図3 アルミニウム希薄合金(0.1原子%)を 3×10^4 K/s で急冷中の原子空孔-不純物原子対の生成。

$$\alpha_{vi} = 84 v_v \exp(-E_V^M/kT) \quad (3)$$

$$\beta_{vi} = 7 v_v \exp[-(E_V^M + B_{vi})/kT] \quad (4)$$

このような運動方程式を解くことは、原子空孔クラスター、格子間原子クラスター、ボイドの形成などに応用されている。ここで、原子空孔のシンクがあるとき、シンクの近くと、遠くでは非平衡状態での計算であるので、実際は場所の関数である。

(2) 静力学

図4は面心立方格子、図5は体心立方格子中の可能な格子間原子配列である。計算によると、このうち面心立方格子では[100]分裂、体心立方格子では[110]分裂格子間原子のみが安定であることが計算で示されている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。面心立方格子が移動するときに、[100]方向に直線的に移動するのではなく、[010]または[010]方向に90°回転して移動することも計算機による結果で得られている。これらの計算結果が正しいことが実験的に

図4 面心立方格子中の格子間原子。

図5 体心立方格子中の格子間原子。(a)<100>分裂型、(b)<110>分裂型、(c)<111>分裂型、(d)活性化クラウドアイアン型、(e)八面体型、(f)四面体型。

示されたのは計算の後20年近くを要した⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。原子空孔がクラスターを作った場合に4原子空孔が(111)面に最隣接に並べば潰れ、正四面体に並べば潰れないこともわかった⁽³²⁾。

(3) 転 位

図6⁽³³⁾は面心立方格子中の刃状転位芯近傍の原子配列である。Burgers vectorは $(a/2)[110]$ (a は格子定数)である。図7⁽³³⁾は $[111]$ 面に投影した図である。この計算の行なわれた当時は転位芯では結晶は溶けているとか、空洞になっていると言われた時代である。この計算で完全転位(刃状, らせんとも)活性化エネルギーなしで2本の部分転位とそれらを繋ぐ積層欠陥に分かれることを示した⁽³³⁾。また1次弾性論によると半径 r 以内の歪エネルギーは

$$E = A \log r + B = A \log(r/r_0) \quad (5)$$

と書けるが、1次弾性論からは B は決らない。原子的計算では B を決めることができる。 r_0 は銅の場合完全刃状転位で0.13 nm, 完全らせん転位で0.10 nm⁽³⁴⁾であることが示された。GilmanはComment on Solids⁽³⁵⁾に著者らの計算を批判し「2体ポテンシャル」のような実在的でないポテンシャルを使った計算は信用できない。こんな奴も計算機も他の職を探すべきだとまで言い放った。しかし、その後の四半世紀にわたるこの方面の発展は彼の批判が全く当を得ていなかったということを証明している。しかし、著者はたとえ日本に帰国するという事情が出来たにせよ彼の批判により失望したことは事実であった。このような計算はVitekら⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾により体心立方中の転位に応用され、 $(a/2)[111]$ らせん転位が三つの等価な $[112]$ 方向に広がっており、このため体心立方格子中のらせん転位は高いパイエルス力を示す原因であるとした。山口ら⁽³⁸⁾は2体原子間ポテンシャルにより金属間化合物中の転位に応用されている。神藤・増田らは⁽³⁹⁾ α -Fe中の $(a/2)\langle 111 \rangle$ らせん転位の応力下で

図7 刃状転位をすべり面に垂直の方向から見た図。黒の三角はすべり面直上の(111)面。白丸はすべり面直下の(111)面⁽³³⁾。

の芯構造を強結合電子論を用いて計算している。Si中の転位芯構造、キンク対の計算はKeatingポテンシャルを用いて行なわれている⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。結合軌道模型を用いた電子論によっても計算がなされている⁽⁴²⁾。転位芯の電子状態と構造を自己無撞着に決定する方法がある⁽⁴³⁾。イオン結晶中の転位は黒沢の論文⁽⁴⁴⁾の昔から行なわれているが、長距離クーロンエネルギーを考慮するため、特殊な境界条件が用いられている⁽⁴⁵⁾。

(4) 分子動力学

(i) 超急冷

運動エネルギーを一部づつ取り除くことにより、融体の急冷がシミュレートできる。しかし、前にも述べたように、シミュレートできる全時間は 10^{-9} s程度であるので、非常に速い急冷速度となる。急冷中の動径分布関数をプロットすると、急冷中に次第に第2ピークに肩が出てきて、急冷後アモルファスが出来ていることがわかる(図8)⁽⁴⁶⁾。

非晶質金属のシミュレーションも行なわれている。典

図6 完全刃状転位を $\{112\}$ 面に投影した図⁽³³⁾。

図8 2体分布関数. 液体(a)より超急冷したもの, (b), (c), (d)と温度が低くなる⁽⁴⁶⁾.

典型的な動径分布関数は第2ピークに肩が出来ることであろう. 結晶のウイグナー・サイツ胞に相当するものがVoronoi多面体である. 非晶質では各原子のVoronoi多面体は異なるので, 統計的には表に分類される.

(ii) 引張り変形

小さな非結晶の鉄を引張った結果⁽⁴⁷⁾を図9に示す. 試料の歪エネルギーと公称伸びは図10に示す. エネルギーが直線的に上昇している部分では弾性的な変形であり, 図11に示したような各原子の動きとなる. 急にエネルギーが緩和した部分で引張り方向に45°に近い平面を境としてすべりが起こっているのがわかる.

図9 アモルファス鉄の引張り試料. (a) 大きさ, (b) 原子配列.

図10 公称伸びと1モル当りの平均エネルギー, E , と変形中の平均原子変位 $\langle |u| \rangle_n$ ⁽⁴⁷⁾.

図11 (a) 公称伸び2.6%→6.2%(弾性変形)中の変位を (y, z) 面に投影したもの. (b) 公称伸び6.2%→7.5%(塑性変形)中の変位を (y, z) 面に投影したもの⁽⁴⁷⁾.

ノッチのある鉄のウイスカー(図12)をスーパーコンピュータの中で引張った⁽⁴⁸⁾. ノッチの先端から変形が起り, 組成変形が始まり, 遂に切断されるまでの原子の動きを[001]面に投影した(図13). 途中応力下で六方晶が発生したが, この相は引張り応力のある間のみ見られた. 応力-歪曲線はウイスカーの引張り実験のように非常に鋭い降伏点がみられた.

図12 (a) 公称伸び6.4%, (b)6.8%, (c)Aに双晶が見える, (d)ネッキングが見える, (e)切断寸前, (f)切断直後⁽⁴⁸⁾.

(iii) 剪断塑性変形

小さな銅の直方体の上半分に変位を与え塑性変形がおこるか、刃状転位が発生するかを調べた⁽⁴⁹⁾。予想のように最初に第1の半転位が発生し、転位と表面との間は積層欠陥で結ばれていた。さらに変位を増すと第2の半転位が発生し、積層欠陥は第1、第2の転位の間のみとなり、対をなして移動し、結晶外に抜け、塑性変形を残した(図14)。第1の半転位発生に応力が一番大きく、第2の半転位の発生は積層欠陥に引張られている

図14 銅の小試料片に変形を与える(図13)応力。第1の半転位が入る時に応力が一番大きく、積層欠陥に引かれた第2の転位が入る時は多少低い。2本目の転位は1本目より低い応力で入る。クラックがあると転位は低い応力で入る⁽⁴⁹⁾。

図15 銅のフォノン分散曲線(293 K)⁽⁵⁰⁾。

図13 銅の小試料(3次元)の上半分の表面に変位を与えたもの。(a), (d)変位0.4d, (b), (e)変位1.2d, (c), (f)変位2d, (a), (b), (c)はクラックのない試料, (d), (e), (f)はクラックの入った試料⁽⁴⁹⁾。

図16 銅中の原子空孔の最隣接，第2隣接，第3隣接，第4隣接原子のフォノンの振動数と局所状態密度との関係⁽⁵¹⁾。

図17 α -鉄中の $\Sigma=5$ 境界付近の原子配列と各原子についての局所状態密度とフォノン振動数との関係⁽⁵²⁾。

こともあって低い応力で発生した。2本目の刃状転位も1本目と同様に発生したが、応力は1本目に比べて低かった。

(5) 格子振動

図15は純銅におけるフォノンの分散曲線である。実験値と非常によく合っているのがわかる⁽⁵⁰⁾。図16は銅中の原子空孔の最隣接，第2, 3, 4隣接原子のフォノンの振動数と状態密度の関係⁽⁵¹⁾である。図17⁽⁵²⁾は鉄中の粒界の原子構造とフォノンの振動数と状態密度の関係である。図18⁽⁵²⁾は不純物燐が粒界に入ったときの原子構造，フォノンの振動数と状態密度の関係である。

(6) 点欠陥相互作用

擬ポテンシャルを求めて，原子空孔-原子空孔，原子空孔-不純物，不純物-不純物間の相互作用を計算するこ

図18 α -鉄中の $\Sigma=5$ 境界に燐(+)が入ったときの付近の原子配列と各原子についての局所状態密度とフォノン振動数との関係⁽⁵²⁾。

とができる⁽⁵³⁾.

10. お わ り に

コンピュータの計算速度は速くなり、メモリー容量も大型化し、計算能力は非常に改善したものの、問題によってはまだまだともに計算出来ない問題が多い。時には木に竹を接いだような工夫も必要となろう。またここに計算の妙味もあるし、オリジナリティも出て来る。第1原理からの計算だけを強調しすぎでは材料のような複雑な問題を計算機を用いて解決できない。

著者の計算機を用いた計算、シミュレーションは多くの共著者の努力の賜物である。全員の仕事の内容も、名前も上げることが出来なかったが、ご協力に厚く感謝する。

文 献

- (1) 我が国における技術発展の方向に関する調査—技術予測報告書—科学技術庁科学技術政策局(昭和62年), 日本の技術, 未来工学研究所(昭和62年).
- (2) O. K. Andersen: Phys. Rev., **B17**-8(1975), 3060.
- (3) E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman: Phys. Rev., **B24**-2(1981), 864.
- (4) E. Wimmer and A. J. Freeman: Phys. Rev., **B28**-6(1983), 3074.
- (5) M. T. Yin and M. L. Cohen: Phys. Rev., **B26**-10(1982), 5668.
- (6) A. R. Williams, J. Kubler and C. D. Gelatt, Jr: Phys. Rev., **B19**-12(1979), 6094.
- (7) G. H. Vineyard: Discussions Faraday Soc., **31**(1961), 7.
- (8) G. H. Vineyard: J. Phys. Soc. Japan, **18**(1963) Suppl. III, 144.
- (9) J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard: Phys. Rev., **120**(1960), 1229.
- (10) C. Erginsoy, G. H. Vineyard and A. Englert: Phys. Rev., **133**(1964), A595.
- (11) A. Rahman: Phys. Rev., **45**(1966), 2585.
- (12) 河村和孝, 岡田 勲: 日本金属学会会報, **16**(1977), 834.
- (13) 河村和孝, 岡田 勲: 化学の領域, **31**(1977), 842.
- (14) 岡田 勲: 日本金属学会会報, **23**(1984), 600.
- (15) L. A. Girifalco and V. G. Weizer: Phys. Rev., **114**(1959), 687.
- (16) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 1285.
- (17) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev., **B29**(1984), 6443.
- (18) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2471.
- (19) M. C. Payne, J. D. Joanno, D. C. Allan, M. P. Teter and D. H. Vanderbilt: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 2656.
- (20) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 204.
- (21) M. Needels, M. C. Payne and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett., **58**(1987), 1765.
- (22) M. Needels, M. C. Payne and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev., **B**(1988-I), 5543.
- (23) M. C. Payne, P. D. Bristowe and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett., **58**(1987), 1348.
- (24) 山崎道夫: 鉄と鋼, **69**(1983), 17-23.
- (25) 森永正彦, 湯川夏夫: 計算材料科学, 堂山昌男, 山本良一編, 海文堂, (1987).
- (26) W. E. Pickett, S. G. Louie and M. L. Cohen: Phys. Rev., **B17**(1987), 815.
- (27) M. Doyama: Phys. Rev., **148**(1966), 681.
- (28) R. A. Johnson and E. Brown: Phys. Rev., **127**(1962), 446.
- (29) R. A. Johnson, G. J. Dienes and A. C. Damask: Acta Met., **12**(1964), 1215.
- (30) P. Ehrhart, H. -G. Haubold and W. Schilling: Adv. Solid State Phys., **14**(1974), 87.
- (31) K. Hinode, S. Tanigawa and M. Doyama: Radiation Effects, **32**(1977), 73.
- (32) M. Doyama and J. S. Koehler: Phys. Rev., **134**(1964), A522.
- (33) R. M. J. Cotterill and M. Doyama: Phys. Rev., **145**(1966), 465.
- (34) M. Doyama and R. M. J. Cotterill: Phys. Rev., **150**(1966), 448.
- (35) J. J. Gilman: Comments on Solid State Physics, **2**(1969-70), 37.
- (36) V. Vitek: Proc. Roy. Soc., London, **352A**(1976), 109.
- (37) V. Vitek, R. C. Perrin and D. K. Bowen: Phil. Mag., **21**(1970), 1049.
- (38) 山口正治, 馬越佑吉: 日本金属学会会報, **22**(1983), 868.
- (39) K. Masuda: Phil. Mag., **43B**(1981), 1.
- (40) M. Heggge and R. Jones: Microscopy of Semiconducting Materials, Inst. Phys. Conf. Ser., **67**(1983), 45.
- (41) S. Marklund: Solid State Comm., **50**(1984), 185; **54**(1985), 555.
- (42) K. Masuda (Jindo), K. Kojima and T. Hoshino: Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983), 1240.
- (43) H. Veth and H. Teichler: Phil. Mag., **49B**(1984), 371.
- (44) Kurosawa: J. Phys. Soc. Japan, **19**(1964), 2096.
- (45) M. P. Puls: Phil. Mag., **41A**(1980), 353.
- (46) R. Yamamoto, T. Mihara, K. Taira and M. Doyama: Physics Letters, **70A**(1979), 41.
- (47) R. Yamamoto, H. Matsuoka and M. Doyama: physica status solidi, (a) **51**(1979), 163.
- (48) M. Doyama and R. Yamamoto: *Dislocation in Solids*, ed. by H. Suzuki, T. Ninomiya, K. Sumino and S. Takeuchi, University of Tokyo Press, (1985), p. 85.
- (49) M. Doyama and R. Yamamoto: Materials Science forum, **37**(1989), 77.
- (50) F. W. de Wett, R. M. J. Cotterill and M. Doyama: Physics Letters, **23**(1966), 309.
- (51) R. Yamamoto, Haga and M. Doyama: J. Phys., F8(1978), L179.
- (52) M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: Acta Metall., **32**(1984), 1.
- (53) M. Hashimoto, Y. Ishida, S. Wakayama, R. Yamamoto and M. Doyama: Acta Metall., **32**(1984), 13.
- (54) S. Wakayama, M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: Acta Metall., **32**(1984), 21.
- (55) O. Takai, R. Yamamoto, M. Doyama and Y. Hisamatsu: Phys., **B10**(1974), 3113.