

科学技術におけるデータベースの役割(12)

Role of Databases for Science and Technology (12)

馬場 哲也*、藤田 絵梨奈*、徐 一斌*

Tetsuya Baba, Erina Fujita, Yibin Xu

1. 物質・材料と原子

物質・材料は原子から構成され、原子は原子核と電子よりなる。有機化合物においては炭素・水素・酸素原子の比率が高く窒素やそれ以外の元素の比率は低い、有機分子の分子量はメタン、エタンでは 10 のオーダーでありウィルスのタンパク質では数億に至る。有機化合物は炭素の共有結合が骨格の大半を形成しており、化合物の性質は分子構造により決定される。

無機化合物においても分子を形成し（水、二酸化炭素、アンモニアなど）、低温になると分子が規則的に配列して分子結晶を形成する場合がある。一方、固体無機材料においては巨視的（アボガドロ数 6×10^{23} 程度）の個数の原子が凝集して形成されている共有結合結晶や金属結晶、陽イオンと陰イオンがクーロン力で凝集したイオン結晶（塩化ナトリウム、NaCl、など）が大半を占めている[1]。また、それらの液相の配列が熱力学的に非平衡状態のまま固定化された非晶質（ガラス・アモルファス）状態が発現することもある[2]。

2. 有機化合物のインフォマティクス

有機化合物は、構成元素の種類が炭素・水素・酸素・窒素などを含む 10 種類以下であることが多く、それらが共有結合でつながった「分子」の性質が重要である。化合物命名法、化学組成、構造記述法、ID、などが有機化学の発展と不即不離に整備されていたため、有機化合物にインフォマティクスを適用する研究の進展と普及が先行している[3]。

有機化合物は炭素・水素・酸素・窒素などの相互の結合の全体がグラフ表示される。このグラフは SMILES (simplified molecular input line entry system) 記法により表現される。SMILES を解析することにより構造式が得られる。分子軌道法の数値計算技術の発展により、構造式から分子に種々の性質を数値化するオープンソースソフトウェアが公開されている[4]。これらの数値・ベクトルは分子の記述子と呼ばれ、化合物の薬効・毒性をはじめとする実験に基づくデータセットとの統計解析により、有機化合物の構造と活性・物性との相関が検証されている[3]。

3. 無機化合物のインフォマティクス

3.1 インフォマティクスの無機化合物固体への適用

材料インフォマティクス（無機化合物固体インフォマティクス）は、前記の「有機化合物インフォマティクスの知見の多様な元素が空間的に凝集した無機固体材料への拡張」とみなすと敷居が低く見える。しかし、特徴を最適に表現する記述子は有機化合物と無機化合物結晶でかなり異なっている。まず、構成元素の種類が有機化合物では炭素・水素・酸素・窒素など 10 以下であることが多いのに対して、無機化合物を構成する元素全体は 100 種類以上あるうえ、化学結合も共有結合に加えて金属結合、イオン結合など多様である。

金属、2 種類以上の元素イオンよりなる化合物・半導体などの単結晶は整数比の各元素の原子が規則的に配列している。これらは立方晶、六方晶などの結晶構造に分類され、空間群により記述される[5]。

原子の配列は X 線解析により実測され、数 10 万種類の結晶の組成、構造、X 線回析スペクトル、格子定数、原子座標がデータベース化され、(ICSD、Pauling file、AtomWork[6]など) 材料科学技術の基盤となっている。

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
情報統合型物質・材料研究拠点
〒305-0044 丁目 茨城県つくば市並木 1-1-1
Research and Service Division of Materials Data and Integrated System (MaDIS), National Institute for Materials Science, NIMS
1-1-1, namiki Tsukuba, Ibaraki 305-0047, JAPAN
E-mail: BABA.Tetsuya@nims.go.jp

3.2 無機化合物の記述子

無機化合物構成元素の種類は 100 のオーダーである。有機化合物分子と異なり、無機化合物結晶やガラスはアボガドロ数 (6×10^{23}) 以上のオーダーの原子で構成される。無機化合物固体に関しても元素組成とともに、その空間的配列を記述子により表現する必要があるが、有機化合物インフォマティクスで用いられた炭素骨格をグラフ理論で表す方法は有効ではない。無機材料に最適な構造の表現法を見出す必要がある。

3.3 素励起・準粒子と記述子

無機化合物では関与する元素数が多く、その組合せの数が膨大であるため、多数の記述子が必要となる。一方、合成法や化学変化を想定せず、液化や気化などの相変化を考えない場合に限定した条件においては、多様な元素の組み合わせの無機化合物結晶やガラスの物性に関しても固体物理学による普遍的な理解が進展している[7]。

固体物理学の基本概念に準粒子(quasiparticle)・素励起(elementary excitation)がある[8]。固体の結晶やガラス構造を(真空に対応する)所与の空間とみなし、その空間内に伝導電子やフォノン(量子化された格子振動)が存在するという描像である。例えば結晶中の電子は並進状態の視点からは Bloch 関数 [9]、局在状態の視点からは Wannier 関数[10]により表現され、真空中の自由電子の挙動とは異なっている。

この描像においては準粒子・素励起は固体を構成するは元素の組み合わせの種類によらず共通的に取り扱うことができ、伝導電子やフォノンの性質(分布・スペクトルなどを含む)を無機化合物の記述子として用いることが自然である。さらに準粒子(伝導電子・フォノン)の散乱やエネルギー緩和に関する記述子の導入が有効であると考えられる。

4. 物質・材料の巨視的性質

4.1 固体の物性と温度

固体材料に求められる力学的性質、熱的性質は通常は人間が認識する時間・空間スケールの巨視的現象であり、例えば材料強度は引っ張り試験・曲げ試験など巨視的な装置により測定される。その測定結果は材料の弾性特性であれば応力と歪、熱伝導率であれば温度勾配と熱流密度の関係として観測される。

物質・材料の巨視的性質は固体の物性は温度に対する依存性によって本質的な違いがある。密度、生成エ

ンタルピー、弾性係数、音速などは絶対温度での値が基準となる。一方、比熱容量の値は絶対零度では0になり、有限温度で初めて有意な値となる。熱伝導率、電気伝導率などの輸送性質は絶対零度では不純物や結晶欠陥などの不完全性により決定され、物質固有の値は温度が高い領域で発現する。Grimvall は固体物理学の視点から熱物性値を体系的に理解するための優れた教科書を執筆している[11]。

以下には上記の3種の範疇に属する物性値について例を挙げて説明する。

4.2 絶対温度での値が基準となる物性(カテゴリー1)

固相にある物体の形状・体積は基本的な属性であり、質量を体積により除して得られる密度は絶対温度での値を普遍的な基準値と考えることができる。密度は温度上昇とともに変化し、その変化率が体積膨張率となる。等方的な物体において体積膨張率は線膨張率の3倍となり、金属では図1(銅の例)に示されるように絶対零度から室温までの温度変化による密度の低下は1%程度である。

ヤング率などの弾性係数、弾性係数と密度によって定まる音速も絶対零度での値が基準となり、温度による変化は後述の比熱容量や熱伝導率よりはるかに小さい。

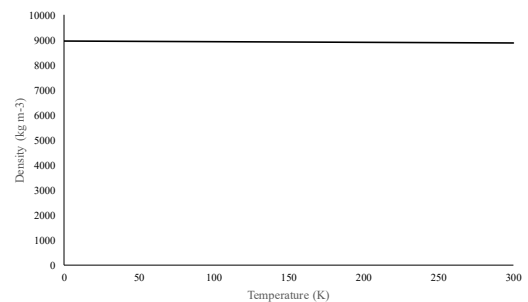


図1 無機化合物固体密度の典型的温度変化(減少率は小さいが、変化は線形ではなく曲線的)

この範疇に属する物性値は密度汎関数法に基づく計算により絶対零度での値が計算可能であり[12]、有機化合物インフォマティクスの記述子の場合と同様、計算理論とそのプログラムの専門家でなくても、公開されたアプリケーションプログラムの活用により入手できる状況に向けた取り組みが進められている。

4.3 有限温度でのみ定義される物性(カテゴリー2)

理想気体の比熱容量は温度に依存しないが、固体の比熱容量は図2(銀の例)に示されるように温度が低下すると減少し、絶対0度では0に収束する。この温度変化は量子力学を固体物理学に適用することにより Einstein と Debye により解明された[13]。

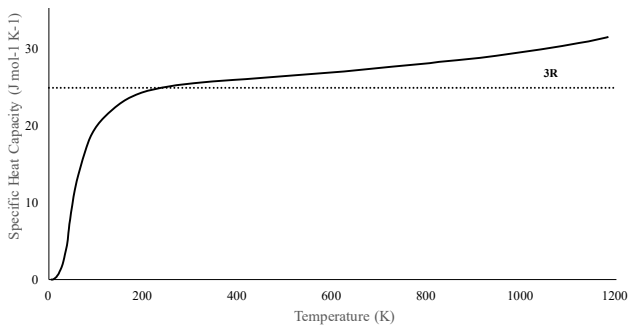


図2 無機化合物固体の比熱容量の温度変化

「前項に述べた密度の温度変化率」である熱膨張率も同様の挙動を示し、これらの量を構造や他の記述子との相関を考察する場合には、その量の温度依存性に対応する特性温度（比熱容量では Debye 温度）により規格化した無次元温度の導入が有効である。この無次元温度を横軸とした表示によれば、単体金属元素の比熱容量は種類によらず図2の曲線に沿って変化する。Debye 温度より十分高い温度では気体定数の3倍 ($3R$) に漸近し Dulong-Petit 則が成立する[14]。

4.4 温度変化が大きい物性（カテゴリー3）

熱伝導率は図3に示されるようにカテゴリー1に属する密度やカテゴリー2に属する比熱容量と比較して多様で複雑な温度依存性を示す。図3中の金属 (Metal) は銀の例を示しており、純金属の熱伝導率はこの例のように温度が上昇してもあまり変化しない。

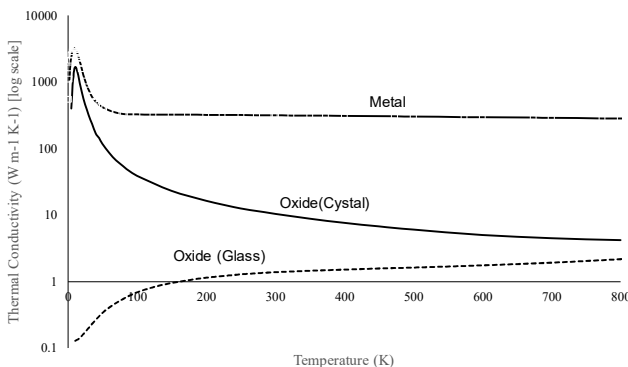


図3 無機化合物固体の熱伝導率（対数表示）の温度変化

酸化物(Oxide)は酸化珪素(SiO_2)を示しており、結晶 (Crystal) とガラス (Glass) では熱伝導率の大きさ・温度変化とも全く異なっている。すなわち同一組成の物質であってもその結晶構造やガラス構造など原子の配置によって値の大きさも温度依存性も大きく異なる。これらの物性は非平衡統計力学によって理解される輸送性質であり、熱伝導率をインフォマティクスにより考察するためには、構造や不純物の分布を的確に表現する記述子の開発が不可欠である。

5. 結論

無機化合物の種類、物性は多様であり、普遍的・包括的なインフォマティクスのアプローチを提示することは容易ではない。探求したい材料の物性データを把握しカテゴリーを認識することが出発点となる

無機化合物固体では密度や音速のように絶対零度での値が基準となる物性値に加えて、比熱容量や熱伝導率のように温度とともに変化する物性値の考察が重要である。後者の物性値に対しては、有機化合物インフォマティクスにおいて主要な役割を果たしている「分子に対応する記述子」だけでは十分ではない。多様な元素からなる無機化合物固体にインフォマティクスを適用するためには、固体物理学の重要概念である準粒子・素励起（伝導電子、フォノン）に対応する記述子を導入し、実験的に求められた温度依存性を有する巨視的物性との統計解析が重要である。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) のイノベーションハブ構築支援事業の「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MI²I)」から支援を受けて実施した。

参考文献

- [1] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, (訳：田中勝久 etc.), 無機化学 (上), 第六版, (東京化学同人, 2016), pp.38-135
- [2] [1]の (下), pp. 795-797.
- [3] B. A. Bunin, B. Siesel, G. Morales, J. Bajorath, "Chemoinformatics: Theory, Practice, & Products", Springer Netherlands, 2007.
- [4] <https://www.rdkit.org/>
- [5] 梶谷剛, 結晶構造学 (基礎編), (アグネ技術センター, 2015), pp. 7-54.
- [6] AtomWork, <https://crystdb.nims.go.jp/>.
- [7] C. Kittel, "Introduction to solid state physics, 8th Edition", Wiley, 2004.
- [8] 中島貞雄, 豊沢豊, 阿部龍蔵, 物性II (素励起の物理) (岩波書店, 1978) .
- [9] R. M. Martin, (訳：寺倉清之 etc.), 物質の電子状態 (上), (丸善出版, 2012), pp.106 -140.
- [10] R. M. Martin, (訳：寺倉清之 etc.), 物質の電子状態 (下), (丸善出版, 2012), pp.267 -287.
- [11] G. Grimvall, "Thermophysical Properties of Materials, Enlarged and revised edition", North-Holland, Elsevier, 1999.
- [12] [8]の pp.165 -259.
- [13] [10]の pp.79-111.
- [14] T. Baba, E. Fujita, Y. Xu, "Investigation of Debye formula and Dulong-Petit law by specific heat capacity dataset", Proc. 39th Japan Symp. on Thermophys. Prop., (2018, Nagoya).

[Received October 21, 2019]