

軽元素材料の特性を予測する電子的記述子を発見

—情報駆動型の材料開発に道筋—

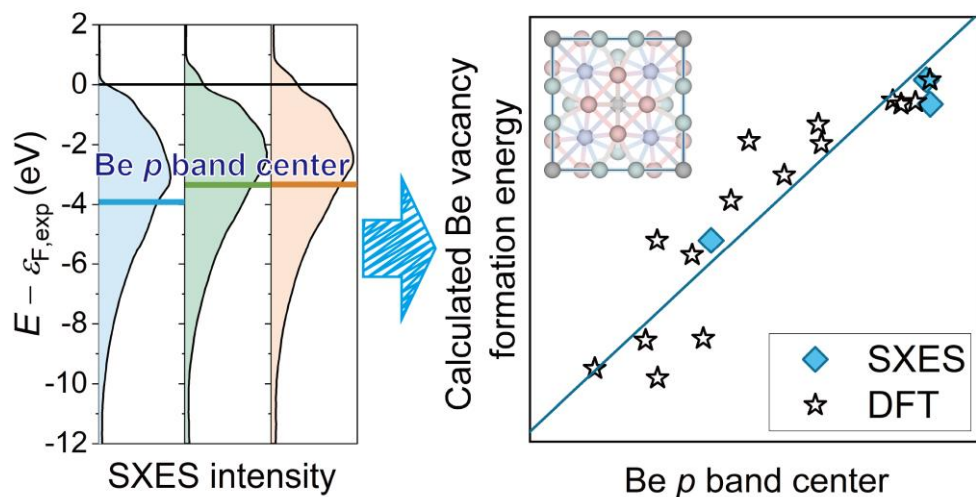
概要

ベリリウム (Be) は原子番号 4 番の軽金属で、高融点、高剛性、高熱伝導など優れた性能をもっていることが知られており、将来的な非炭素電源として期待される核融合炉では、燃料生産の効率化のためにベリリウムを主成分とする金属間化合物が使われます。

京都大学エネルギー理工学研究所の向井啓祐 助教、東北大学の笠田竜太 教授、量子科学技術研究開発機構の金宰煥 博士と中道勝 同博士らの共同研究グループは、軽元素のベリリウム (Be) を主成分とする金属間化合物の空孔生成や水素固溶に相関を持つ電子的記述子^{*1}を明らかにしました。

材料を効率的に探索する手法として、近年マテリアルズインフォマティクスが注目を集めています。材料探索において材料の特性と強い相関を持った記述子が重要となりますが、軽元素を主成分とする Be の化合物に対して有効な記述子はこれまでに明らかにされていませんでした。本研究では Be 金属間化合物 42 種を対象に密度汎関数理論に基づく第一原理計算^{*2}を実施し、空孔生成や水素固溶に相関を持つ記述子を探索しました。この結果、占有 p バンド中心がこれらの特性と強い相関を持つことを明らかにし、本記述子は高い精度で実験的に評価できることを示しました。本研究成果から、情報駆動型の材料開発により、目的の物性と資源量のバランスを考えた材料設計を行うことで、核融合用のベリリウム機能材料の開発を加速させられると期待されます。今後の研究では様々な物性と強く関連した記述子の探索を進め、高機能なベリリウム化合物の開発に貢献したいと考えています。

本研究成果は 2022 年 10 月 13 日 (現地時刻) に、金属材料工学分野で最も権威のある国際学術誌『*Acta Materialia*』にオンライン掲載されました。



電子的電子的記述子 (Be 占有 p バンド中心) の実験的評価と空孔生成エネルギーとの関係

1. 背景

ベリリウム (Be) は原子番号 4 番の軽金属で、高熔点、高剛性、高熱伝導など優れた性能をもっていることが知られています。将来的な非炭素電源として期待される核融合炉では、燃料生産を効率的に行うための中性子増倍材^{※3}として、ベリリウムを主成分とする金属間化合物 (ベリライド) が使用されます。本材料は極限環境で使用されるため、化学的に安定で中性子照射に強く、水素同位体を放出しやすい特性等が求められます。

触媒化学の分野では d バンド中心 (d 軌道のエネルギー準位の中心位置) が化学的反応性を決定する電子的記述子として広く知られており、ある値で触媒活性が最大となる "Volcano plot" が得られるため、これを指針とした材料開発が行われてきました。このように特性と関連性の高い記述子が発見されると、データベースを活用した情報駆動型の材料開発が可能になり、新規材料の開発を大幅に効率化することができます。しかしながら、 d 電子を持たない Be が主成分となる化合物の場合、どのような記述子が材料特性と関係性を持つのかはこれまで明らかにされていませんでした。

2. 研究手法・成果

既存の Be 金属間化合物 42 種類を対象に密度汎関数理論に基づく第一原理計算を実施し、空孔生成エネルギー、水素の固溶エネルギーを計算しました。また、電子で満たされた軌道の中心位置を「占有バンド中心」と定義し、各原子の各軌道に射影した部分状態密度からバンド中心を計算しました。軟 X 線発光分光器を用い、4 種類のベリリウム化合物 (Be, Be_{12}Ti , Be_{12}V , Be_{13}Zr) から発生する Be- K 線の発光スペクトルの分析を行いました。

ある元素を Be に添加して金属間化合物化すると、六方最密構造から別の結晶構造に変わると同時に、電子構造にも大きな変化が生じます。例えば Be_{12}X (X: 前期遷移金属) の場合、遷移金属の d 軌道との混成によって Be の占有 p バンド中心は右 (高エネルギー側) にシフトします (図 1)。様々な記述子と空孔生成エネルギーの関係を調べた結果、この占有 p バンド中心は Be の空孔生成エネルギーと強い相関を持つことを明らかにしました (図 2)。回帰式の当てはまりの良さ示す決定係数 R^2 は 0.85 でした。また、軟 X 線発光分光法により評価された占有 p バンド中心は第一原理計算の結果とよく一致しており、本記述子は高い精度で実験的に評価できることを示しました。

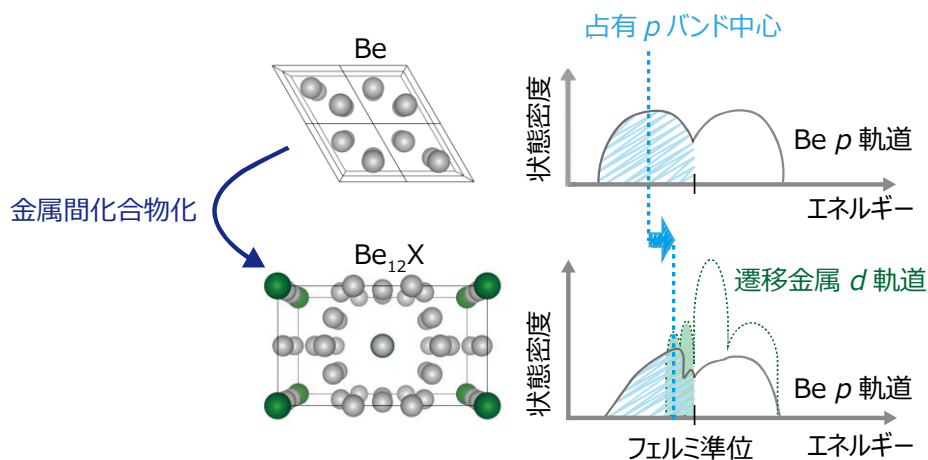


図 1 金属間化合物化による結晶構造と電子構造の変化 (X が前期遷移金属の場合)

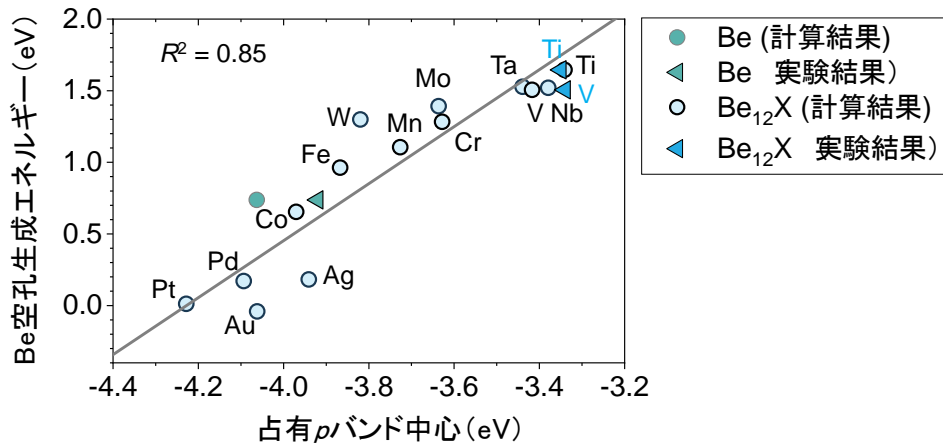


図2 Be₁₂Xにおける占有 *p* バンド中心と Be 空孔生成エネルギーの関係

Be₁₂X における 3 種類の水素固溶位置 (i1~3 サイト) を対象に、これらの記述子と水素の固溶エネルギーとの相関を調べました。この結果、占有 *p* バンド中心は水素固溶エネルギーとも相関を持ち、バンド中心が高エネルギー側にシフトするほど、水素の固溶エネルギーが小さくなる傾向が示されました (図3)。また、ある程度高エネルギー側にシフトすると、それ以上水素の固溶エネルギーが変化しないことがわかりました。これは、占有 *p* バンド中心が高エネルギー側にシフトするほど、水素の反結合性軌道への電子充填が減り、水素との結びつきが相対的に強くなることが理由であると考えられます。

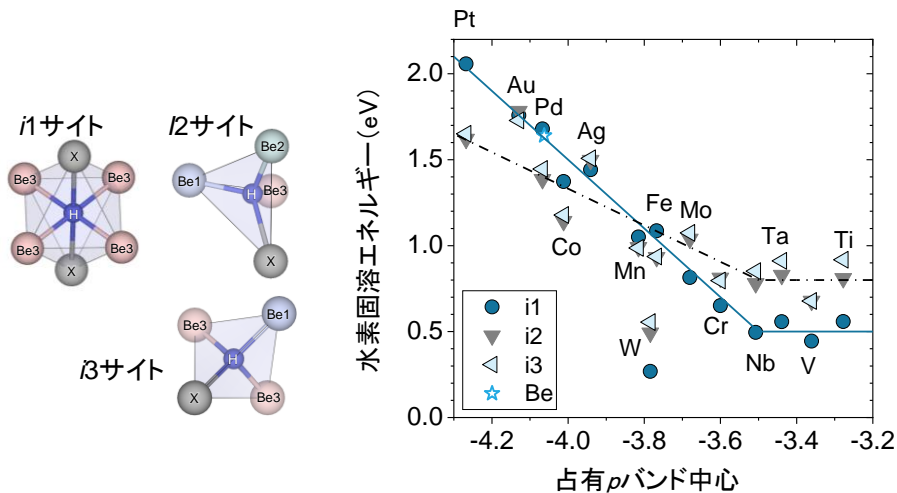


図3 検討した 3 種類の水素の固溶サイト (左)、占有 *p* バンド中心と水素の固溶エネルギーの関係 (右)

3. 波及効果、今後の予定

本研究では密度半関数理論に基づく第一原理計算により、軽元素材料の特性と結びつきの強い電子的記述子を明らかにしました。本記述子はデータベース上のバルクの結晶構造から直ちに計算でき、実験的にも評価可能であるため、材料開発の設計指針として有用であると考えられます。ベリリウムには毒性があり使用施設が限られていることに加え、核融合環境を模擬した実験 (例: 中性子照射試験) には一定の費用と期間を要します。情報駆動型の材料開発により、目的の物性と資源量のバランスを考えた材料設計を行うことで、核融合用のベリリウム機能材料の開発を加速させられると期待されます。今後の研究では様々な物性と強く関連した記述子の探索を進め、高機能なベリリウム化合物の開発に貢献したいと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所と東北大学金属材料研究所、量子科学技術研究開発機構の共同研究であり、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の「共創の場形成支援プログラム(COI-NEXT)(共創分野:育成型)」(JPMJPF2002)、科学研究費補助金・若手研究(20K1442)、京都大学エネルギー理工学研究所・ゼロエミッションエネルギー研究拠点(ZE2022A-36, ZE2021A-42, ZE2020A-35)のサポートを受けて実施されました。

<用語解説>

※1 **電子的記述子**：材料の電子構造の特徴を数値化した変数。データ科学を用いた材料の特性予測において必須の変数で、限られたデータから正しく性能を予測するためには高い精度の記述子が求められます。

※2 **密度汎関数理論に基づく第一原理計算**：多電子系の基底エネルギーなどの物性を電子密度の汎関数として扱う理論に基づき、原子、分子や固体等の多電子系の電子状態や物性をシミュレーションする手法。密度汎関数法計算(DFT計算)とも呼ばれ、物理、化学、材料科学などの分野で広く用いられています。

※3 **中性子増倍材**：中性子を増やす反応(増倍反応)により、炉内で中性子を効率よく増やして燃料生産を促進する材料。従来のBe材料よりも高温での安定性に優れたベリライド(Be金属間化合物)の開発が進められています。核融合原型炉(JA-DEMO)では一炉あたり約500トンが使用されます。

<研究者のコメント>

「水兵リーベ・・・」と覚えた周期表の4番目に現れるベリリウム(Be)。一度は名前を耳にしたことがあっても何に使われるのかあまり知られていない、そんなマイナーな元素ではないでしょうか。電子を4つしか持たない(*d*電子を持たない)ベリリウムの化合物の特性がどのような記述子によって支配されているのか?そんな疑問を持ったことから本研究はスタートしました。グリーントランスフォーメーション(GX)に向けた核融合開発において、本研究で報告された電子的記述子が有望な材料の探索や実験結果の解釈に役に立つことを願っています。(向井啓祐)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Electronic descriptors for vacancy formation and hydrogen solution in Be-rich intermetallics (ベリリウムリッチ金属間化合物の欠陥生成と水素固溶に関する電子的記述子)

著者：Keisuke Mukai, Ryuta Kasada, Jae-Hwan Kim, Masaru Nakamichi

掲載誌：Acta Materialia DOI：<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118428>