

材料デザイン学 第 12 回

研究手法 1/理論・実験・計算を使った研究手法

岸田 逸平

Last-modified: 2016/10/12 22:25:32.

目次

1	開発コストの低減	2
2	「当たりをつける」ことの重要性	2
3	実験と理論	3
3.1	1800 年ころの電池の化学の話	3
3.1.1	これまでの講義に出てきた実験事実と理論の例	5
3.2	実験と理論の関係	5
4	計算	6
5	最適条件の探索	8
5.1	例題: 鉄鋼の強度を最高にする	8
6	まとめ	14
6.1	前回小レポート講評	14
6.2	今回小レポート課題	15

1 開発コストの低減

これまでの授業では、機械的特性や電気的特性、光学的特性といった具体的な性質について、その機能の発現機構とその改善について扱ってきた。今回から3回は、様々な分野で適用できる研究開発における方法論について論じていく。

今回は「実験・理論・計算」という3つの研究・開発の代表的な手法について述べ、どの方法がどういう局面で有効かについて学ぶ。手段を上手く選ぶことでコストを抑えた効率的な開発が可能になる。実際の研究・開発においては様々な制限があり特定の方法しか選べないことも多々あるが、それぞれの方法を組み合わせて最適な戦略で成果に結び付けるのが理想である。

2 「当たりをつける」ことの重要性

無策でやる場合 前回の小レポートでは LiCoO_2 に替わる電極材料を開発する指針を立ててもらった (Fig. 1)。幾人かが、単純に「替わる材料を探す」と述べていた。単純に「替わる材料を探す」と述べている以上、何の絞り込みも行わないことを意味するのだろう。さあ、それにはどれくらいの労力がかかるだろう。彼らは風車に挑むドンキホーテよりも分の悪い、絶望的な戦いをしなければならない。

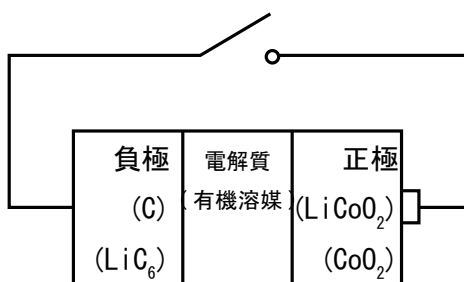


図1 (fig20160108a)

この世界に存在する全ての物質の集合はどのくらいの数か。103種類の元素の組み合わせだけでも $2^{103} \sim 10^{31}$ 程度のオーダーになるし、組成の比率や構造も考えればさらに桁違いの数に膨れ上がる。これはさすがに無茶な仮定での数だが、Chemical Abstracts 誌での化合物番号 (CAS 登録番号) が付与された物質の数は約3000万種ある。「人類がまだ手にしていない物質が最適解だった」ということもありうるので、3000万というのは最低限

の数と見て良いだろう。さあ 3000 万のうち、君が運良く最適な 1 個に当たる確率はどれくらいのものか。君が仮に天才的な技術を持っていて、1 日平均 10 個の物質を合成し、評価できたとしよう。それでも 1 万年程度の時間がかかるという絶望的な数字だ。

絞り込む LiCoO_2 に対して Co を置換する、という戦略を思い付いた人はそれよりずっと良い位置にいる。そこそこの見込みがあり、精々 100 個の物質を調べれば良いことになる。さらに、Co 原子の化学的性質に注目して典型元素を省いた遷移元素や、同周期で近い位置にある Fe, Ni、あるいは同族元素 (周期表の縦の列) への絞り込みを思い付いた人はもっと良い。

あらゆる物質が等しい重みで期待されるのではない。見込みの高低に基いた重みで優先順位を付けるべきだ。勿論、絞り込みによって低い優先順位を付けられたもので高い性能を発揮することも十分にありうる。なので完全に棄却するのはマズい。しかし人間に払えるリソースは常に有限であるため、その手の線引きが常に必要になる。

3 実験と理論

では、どうやって当たりを付けていくか。当たり前だが、調べるべき対象の評価値は未知数である。もし誰かがやったものなら、その成果を調べれば良い。だがその場合はその誰かがやった成果であって君の成果ではない。調べるべき物質は、常に未知のものなのだ。未知のものに対する予測を成しうるのが科学だ。古来、科学は実験と理論を両輪として技術の進歩を支えてきた。

「未知のものに対する予測を為し、最善のものを選ぶ指針を立てる」。このことが研究開発における「デザイン」であり、これを材料に適用したものが「材料デザイン」と言える。

3.1 1800 年ころの電池の化学の話

一つ、作り話をしよう。

西暦 1800 年 ころを想定しよう。導線で繋いだ異種金属板を酸の中に入れると、金属板間に電圧が生じることが分かった (Fig. 2)。金属の組み合わせを変えると電圧の値や向きが変わることも分かった。そこで電圧を最大化したいと考えた。さあ、君が科学者ならどうするだろうか。

まずやるべきことは、様々な種類の金属の組み合わせで実験し、電圧を測定することだろう。これが実験による研究プロセスである。

ある程度の数の実験をこなした時点で、同種の金属でも相手によってはプラスになったり

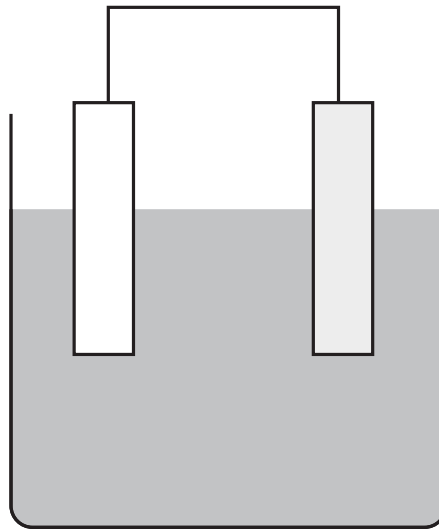


図 2 (fig20160108b)

マイナスになったりすることが分かってきた。どうやら、プラスになり易い金属とマイナスになり易い金属があるようだ。そこで、一つの仮説が立てられた。金属ごとにプラスもしくはマイナスになり易い性質があり、その力の比較でどちらがプラスになるか決まると考えたらどうだろうか。

さらに詳細に実験結果を検討したところ、この仮説は十分な説得力を持つことが分かった。この時、この仮説は理論と呼ぶに十分な強度を持った。もう分かるだろう。これは現在「イオン化傾向」と呼ばれているものだ。

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, (H₂), Cu, Hg, Ag, Pt, Au

イオン化傾向という理論的背景に従えば、イオン化傾向の差が大きな組み合わせを使うことでより高い電圧が得られることが予測される。この時点で、より高い電圧の電池を開発するのに有用な指針が得られている。また、「高い電圧」だけでなく、任意の電圧を構成する指針も得られたことになる。

理論の限界と新しい理論 イオン化傾向を用いることで、ある程度の説明ができるようになったが、さらに研究を進めていくうちにそれだけでは説明できない現象がいずれ発見されることになる。たとえば、化合物を使った電池にはこの理論だけでは力不足である。このような障害にぶちあたった時にはまた仮説を立て、検証実験を行い、より説明能力の高い新たな理論を構築していく。これが科学の進歩のサイクルである。(Fig. 3) 実験と理論は、科学

における古典的かつ一般的な研究手法である。これらは交互に行われ、サイクルをなす。このサイクルが回るうちに新しい技術が生まれ、我々の生活を豊かにしていくことになる。

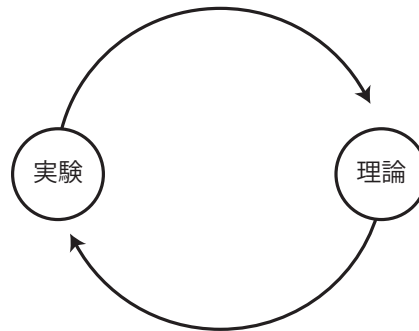


図 3 (fig20150121a) 実験と理論の進展サイクル。

3.1.1 これまでの講義に出てきた実験事実と理論の例

- (第 02 回) 強度と _____ 運動モデル
- (第 03 回) 破壊と _____ 伝播モデル
- (第 04 回) 複合材料の弾性と _____ モデル
- (第 05 回) 複合材料の破壊と _____ 支配・ _____ 支配のモデル
- (第 07 回) イオン伝導と空孔過程モデル
- (第 08 回) 電極物質の電位による整理
- (第 09 回) 半導体と電子の量子力学

「(第 08 回) 電極物質の電位モデル」は、§3.1 で挙げた電圧のイオン化傾向モデルを化合物にも適用できるように より精細にしたものと言える。

3.2 実験と理論の関係

実験 実験に基いた研究というものは、数値を出して終わりというわけでは決してない。必ず基となる理論・仮説を立て、これに対して結果がどれだけ一致するか、一致しない部分はどのような要素に因るのかといった考察が必要になる。

(Fig. 4)

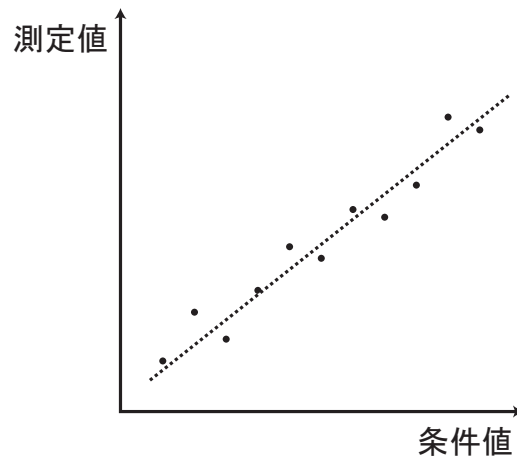


図4 (fig20160108c) 条件値ごとに、測定値が得られたとする。点線のような傾向が見えるが、これはどのような仕組みに因るものだろうか。また、点線とは多少のズレがあるが、このズレが何に起因しているのだろうか。

理論 実験によって得られたデータはあくまで個別のデータであり、このままでは個別の各論としてしか使えない。たとえば大砲の弾の飛距離 (Fig. 5(b)) が実験結果として得られたとしよう。まず実験結果は点の集合であるため、任意の飛距離を出したければ、この間を補完する必要があるが、これは実験だけではできない。

これらの物体の運動を記述するために、ニュートンはニュートン力学を作り上げた。ニュートン力学によって射出角と飛距離が従うべき関数を導くことができるし、同じ理論で天体の運行も説明できるようになった。

4 計算

実験・理論の2つが古来より科学の大きな柱であったが、20世紀後半以降に計算機が発明され、計算という科学手法が現れた。近年の計算機の急速な発展に伴って、計算が第三の手法として重視されつつある。

実験の代替 科学の進歩に伴い、実験・理論だけでは対応できない問題が浮上してきた。実際に実験することが不可能もしくは困難な系の問題に対して、実験の代替として計算が使われることが多い。

- 気象・天文分野。そもそも実験が不可能か、極めて困難

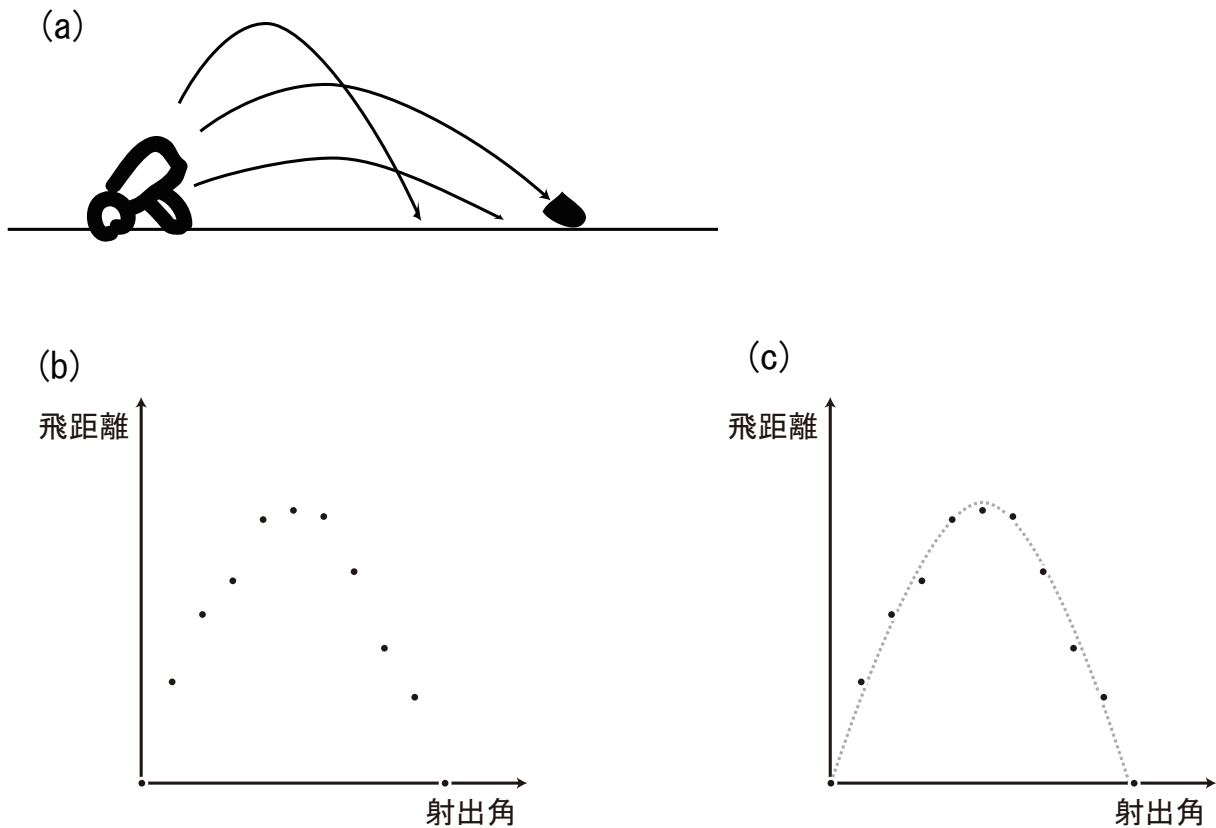


図5 (fig20110713b)

- 流体力学。物質の流れを観測するのが困難。
- 物質科学。原子レベルのミクロな現象は観測が困難。

計算は、実験に比べれば低コストである。^{*1}たとえば電池正極物質の評価では、実験では1年に100個評価できればいい方というところが、計算では1~2桁多くの物質の評価も可能になる。そこで、実際の実験を行うまえに、候補のスクリーニングのために計算を用いる手法が有効である。実験するのが困難な量の物質群から、容易な量まで削減するのに利用するわけである。

この観点では、計算は実験に先立つ物として存在している。また計算は定められたルールに従って演算を行う。そのルールとは既に確立された理論であるから、計算は理論から実験に向かうプロセスの間に位置することになる。(Fig. 6)

^{*1} 実験の方が低コストな対象では一般に実験が行われるため、それ以外の部分では当然とも言えるが。

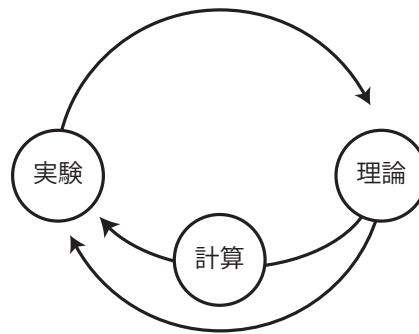


図 6 (fig20150121b)

5 最適条件の探索

実験を使おうと、計算を使おうと、研究開発は最終的に最適な条件値の組み合わせを導くことに収束することが多い。広大な条件値空間のどこかに埋まる最適値を掘り出すようなものだ。こういう場合にどう戦略を立てるべきかを考える。

遺跡の発掘の問題 君が野心に燃える若き考古学者だったとしよう。綿密な事前調査の結果、人類の歴史観を塗り替えるような偉大な遺跡が目の前の 100m 四方 (= 10000m²) の土地のどこかに埋まっている可能性が高いことをつきとめた (Fig. 7(a))。しかし契約した工期の関係から 1000m² しか掘り返せない。(Fig. 7(b))。工期を過ぎれば発掘権が他人に渡ってしまい、自分が偉大な遺跡の発見者としての名誉に浴することができない。さて、どのように掘るべきか？

地中に埋まった遺跡を探す場合には、絨毯爆撃的に発掘していてもなかなか見つからない。まず溝状に地面を掘り、何かに当たればそこから周囲を広げていくという方法がある。

5.1 例題: 鉄鋼の強度を最高にする

炭素鋼を急冷すると強度が上がる。この際の冷却の条件によって鋼の強度が変化する。そこで鋼の強度を最高にする条件を求めたいという要求が生じる。ひとまず実験からのアプローチを考えよう。実験からは、以下のような条件を振り、最適条件を探すという手段がある。

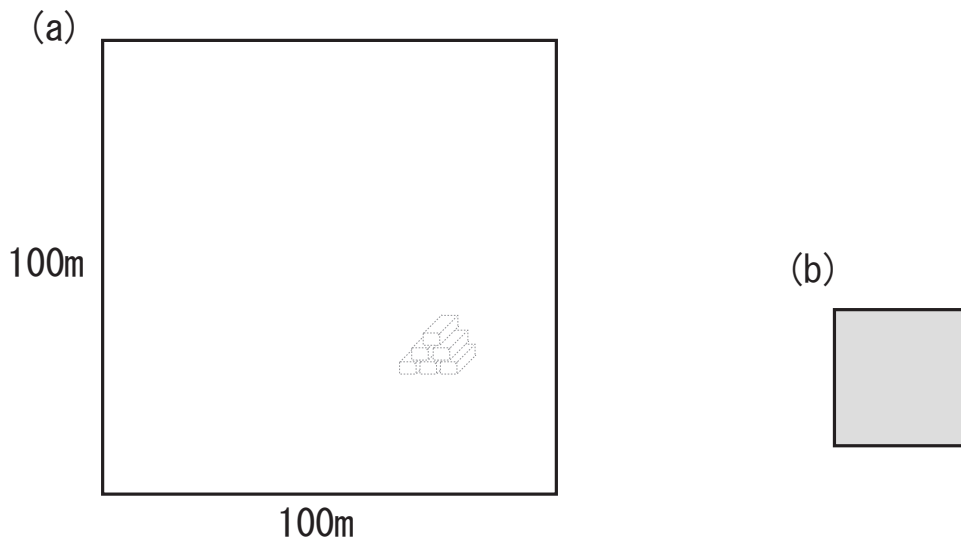


図 7 (fig20160108d)

- C の濃度
- 熱処理温度

他にも条件はあるかもしれないが、とりあえずこの 2 種類の条件が、強度に最も大きな影響を与えると当たりをつけたわけだ。

材料開発は対象の現象に影響を与える条件の最適化問題として見做せることが多い。この場合には、C の濃度・熱処理温度の 2 つの次元で張られる 2 次元空間を考え、この空間中で最高性能を出す条件を導くことだと思えば良い。性能評価に 1 次元が追加されるので、合計で 3 次元空間で考えるとイメージし易い (Fig. 8(a))。ただし評価値は未知数であるため、この関数の形状は明らかになっていない。実験をする度に 1 点ずつ評価値が明らかになっていくわけである (Fig. 8(b))。

全数検査 た例えば君が、Table 1 の範囲の中に最適条件が含まれると考えたとする。真っ向から全数検査を行うと、何点の実験が必要になるだろうか？ (Fig. 9)

Table 1 の例だと $71 \times 66 = 4686$ 点の実験が必要になる。1 点の実験に 1 時間程度かかるとして試算すると、4686 時間 195 日 程度の時間がかかることになる。このくらいなら可能と思うかもしれないが、現実の問題はたかが 2 つのパラメータの最適化で済まないことの方が多い。たとえば冷却する水の水温や、C 以外の添加元素の影響を考慮する必要もありうる。各パラメータの刻みがこの数で足りているという保証もない。たとえば 4 つのパラメータを 100 点刻みで走査するなどとなれば、 10^8 点の実験が必要になり、これはおそら

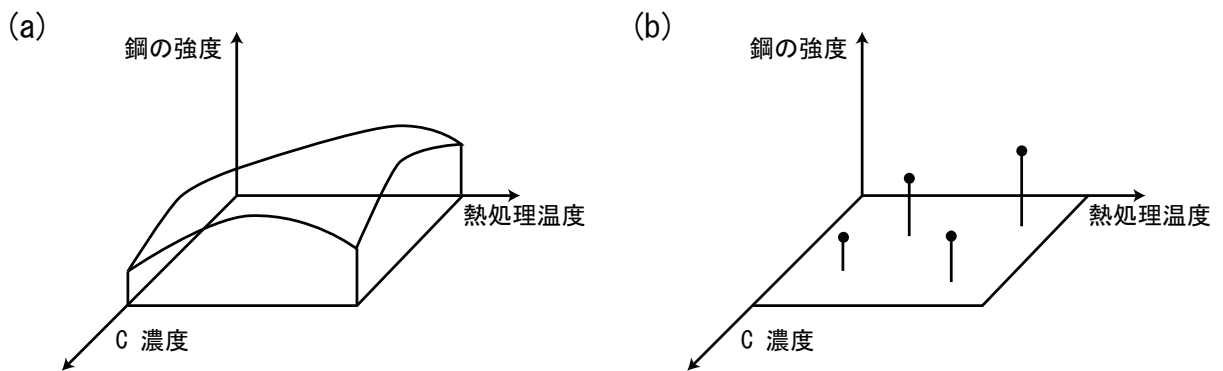


図 8 (fig20150122a) 作成条件と強度の 3 次元表示の模式図。(a) 真の関数形状。(b) 4 点の実験値で分かること。

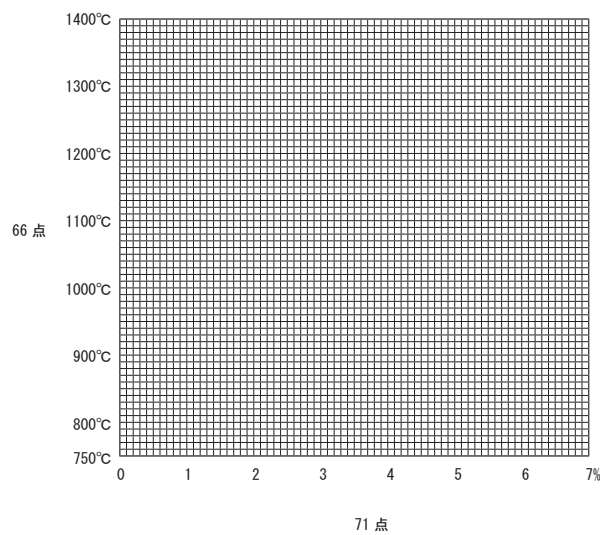


図 9 (fig20160108e)

表 1 (table20111005b) 開発に振る条件の例。

	下限値	上限値	刻み	点数
C の濃度	0 %	7 %	0.1%	71
熱処理温度	750[]	1400[]	10[]	66

く人間に実行可能な数ではあるまい。このように、条件を全数検索しようというアプローチは容易に破綻することが分かるだろう。

条件ごとに最適化 例えば、最初に焼き入れで硬化するという現象が観察された条件が C 濃度 1.0 %、熱処理温度 1000 だったとする (Fig. 10(a))。この条件を起点とし、このうち 1 つの条件を固定して残りの 1 つの条件だけを値を振って実験を行うことで、それぞれの条件の最適値を 1 つずつ求めていく。

1. 熱処理温度 1000 で固定し、C 濃度を 0.0 ~ 7.0 % の 71 点振って最適な C 濃度を求める。(求めた最適値を仮に 0.8 % としよう。)
2. C 濃度 0.8 % で固定し、熱処理温度を 750 ~ 1400 の 66 点で振って最適な熱処理温度を求める。(求めた最適値を仮に 1230 としよう。)

以上の手順での実験点数は何点になるだろうか？

$71 + 66 = 137$ 点。桁違いに負荷が軽くなることが分かるだろう。ただし、以上の方法で求めた最適値は本当の最適値とは限らない点に注意が必要である。たとえば手順 1. で求めた最適値 0.8 % は熱処理温度 1000 に対しての最適値であり、熱処理温度 1230 に対しての最適値ではない。求めた最適条件の値をより高精度にするために、上記 1. ~ 2. の手順を数回繰り返すことも有効だろう。上記の手順を仮に 3 回繰り返したとしても実験点数は $148 * 3 = 444$ 点、すなわち同じオーダーでおさまり、やはり全数検査より桁違いにラクである。

二分探索的な手法 前述の手順の 1. で、71 点も実験するのは正直億劫だ。もっと効率的にやる方法を考える。

1. 両端の点 (0 %, 7 %) での評価値を求める。
2. 中央付近の点 (3.5 %) での評価値を求める。
3. 3 つの点のうち最大の値を示した点付近で領域をさらに 2 分割し、それらの点 (1.75 %, 5.25 % 付近) での評価値を求める。
4. 要求精度 0.1 % 以上の精度になるまで以上の手順を繰り返す。

(Fig. 11)

さて、必要な実験点数はおおよそ何点か？ここではあまり厳密には考えず、1 点取るごとに範囲が半分になると考える。すると二分探索と同様になり、 $1/(2^n) < 71$ となる n は 7 となる。1 ステップごとに 2 点の実験を行うので、 $2n = 14$ 程度と求められる。おおよそ 20 回以下程度のオーダーで求められることになる。対数で効いてくるので、点数が大きくなる

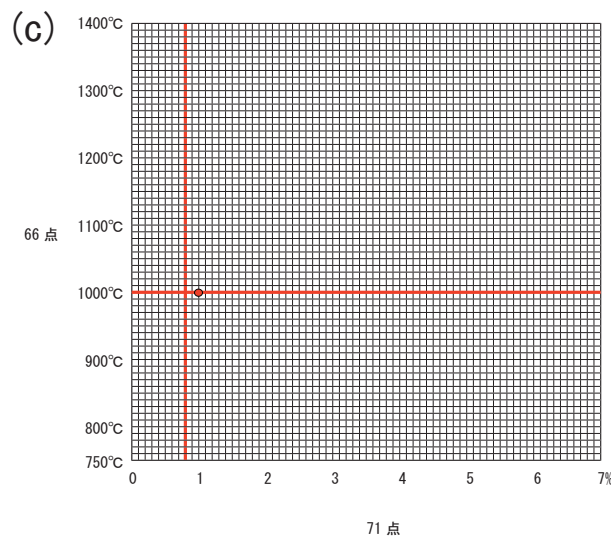
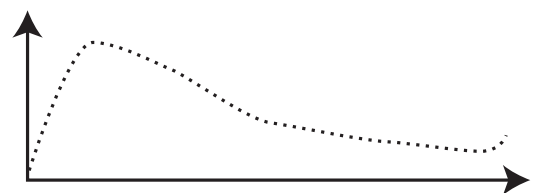
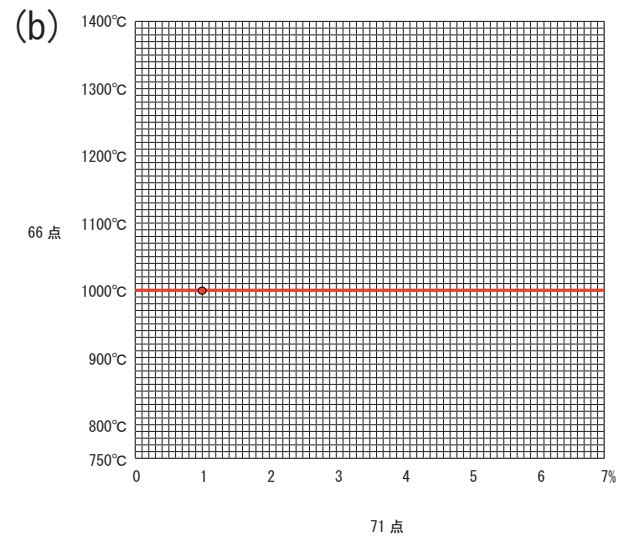
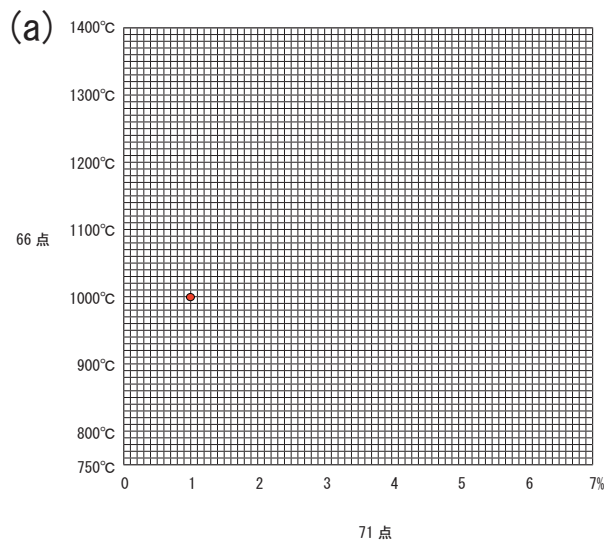


图 10 (fig20160108f)

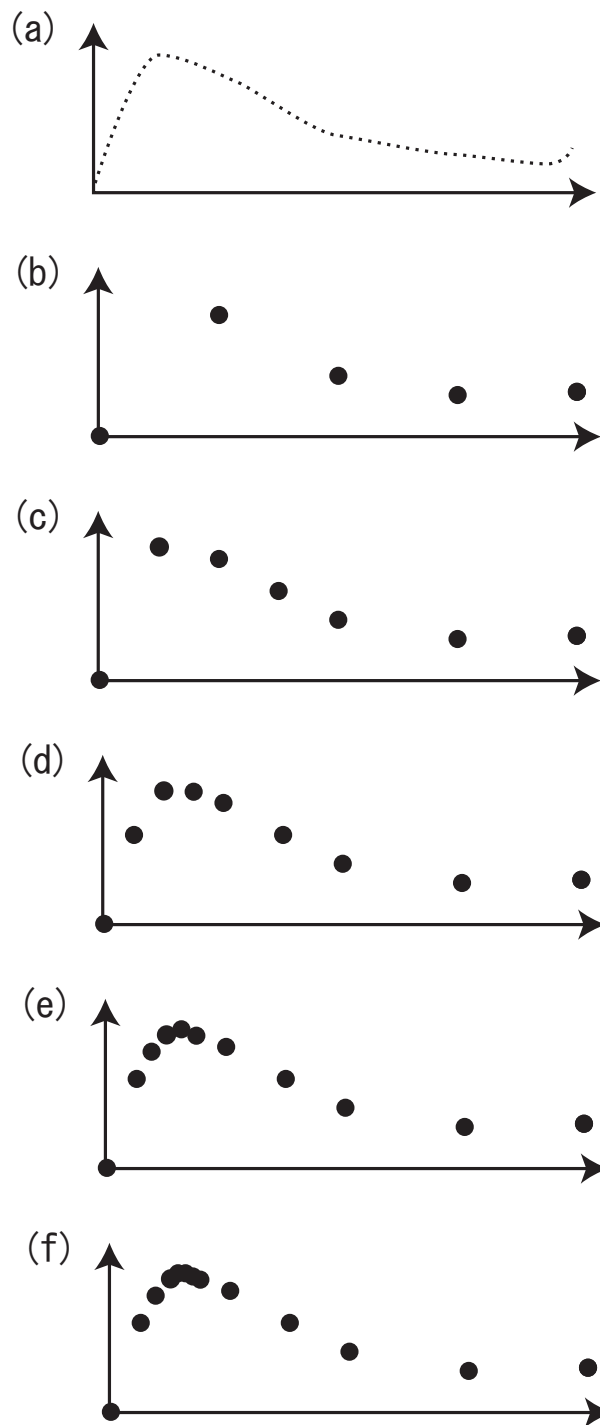


図 11 (fig20160108g) 二分探索的なパラメータ解析。(a) 真の関数形状。(b) 3~5 点程度実験する。(c)~(f) 最高値を挟むように条件を狭めていく。

ほど効果大きい。なお、この方法でもやはり全数走査でないことの弱点があり、複数の極値がある系では問題が生じうる点に注意が必要である。

6 まとめ

- 理論・実験が伝統的な科学の手法。
- 当たりをつける。
- 次元ごとの効率的な探索法
- 二分探索
- 「効率的な手法」の問題点

6.1 前回小レポート講評

元素、物質、といった単語の意味に混乱が見られるものが少なからずあった。たとえば、元素 Co といった場合には LiCoO_2 に含まれる構成要素としての元素であり、物質 Co といった場合には、単体の金属である Co である。

おかしい文の例

「Co に代わる代替素材」 この表現だと Co は素材 物質、すなわち金属ということになる。しかし金属 Co はリチウムイオン電池に使われていない。

「Co に代用でき、価格の安い原子」 Co は元素。1 つ 1 つの原子に注目したときは「Co 原子」。原子 1 つずつを切り売りしている業者を、私は見たことがない。

考え方の例 正極材料 LiCoO_2 をベースとし、Co のみを他の元素に置き換えた物質を考える。

周期表の族は、化学的に似た性質を持つ元素が並んでいる。Co は第 9 族の元素であることから、他の周期の第 9 族元素 (Rh, Ir) が期待できる。

電極材料は Li の挿抜に伴って価数が変化する必要がある。そのため、価数の異なるイオンになる元素がターゲットになる。その多くは遷移元素であることから、典型元素は優先順位が低い。

周期表で下の方にある元素は希少で高価なものが多く、また人体に対する毒性の高いものが多い。この観点から、第 4 周期遷移金属が有望である。

LiCoO_2 と異なる化合物も候補に上がりうる。

6.2 今回小レポート課題

LiCoO₂ に替わるリチウムイオン電池正極材料を開発したい。LiCoO₂ と同じ結晶構造で Co 原子を Fe に置換した材料 LiCo_{1-x}Fe_xO₂ に当たりをつけた。Co に対して Fe を置換する割合 x が条件のパラメータとして機能する。また、焼成条件にも依存すると考えると、温度と時間もパラメータとして考えるべきだろう。条件パラメータについて Table 2 にまとめた。このとき、全数走査での実験点数を求めよ。また、「効率的な手法」の具体的な手順を説明し、その方法において実験点数がどの程度になるかを求めよ。

表 2 (table20140115a) 振る条件。

	下限値	上限値	刻み	点数
Fe の濃度	0[%]	100[%]	1[%]	101
熱処理温度	700[]	1000[]	10[]	31
熱処理時間	1[h]	10[h]	1[h]	10