

結晶構造と対ポテンシャル

九大理 吉 田 健

自然にはさまざまな構造の結晶がある。その構造は構成要素（原子、イオン、分子等）間の相互作用の性格と、構成要素に大きさがあるための packing の工合の両方から定まっているように考えられる。おおまかに言えば、単純な分子結晶や金属では分子やイオン間の相互作用は中心力とみなせて、packing density が高い fcc, hcp, bcc の構造をとる。イオン結晶ではクーロン力によって正負のイオンが交互に並ぶと同時に packing の効果があつて NaCl 型、CsCl 型あるいは ZnS 型の構造になる。共有結合結晶では方向性のある結合によってダイヤモンドのような open な構造をとる。

一方、同じ物質でも圧力を加えていくと構造の違う結晶への相転移が多様に起る。これは加圧によって相互作用の性格が変わったり、構成要素の有効な大きさが変化することに由来する。しかしその電子論的研究はまだ不十分である。

ここでは、加圧によって原子間には斥力だけが有効に働いていると仮定する。この場合、たとえ中心力ではあつても、fcc や bcc ばかりでなく sc やダイヤモンド構造のような一見常識とは反する構造さえも現われ得ることを簡単な計算で示す。

絶対零度で静止格子を考え、その格子点を \mathbf{R}_j とする。対ポテンシャルを

$$\varphi(r) = \epsilon \phi(r/r_0)$$

とすると、ひとつの原子が平衡位置から \mathbf{r} だけ変位したときの全ポテンシャルエネルギーは

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{j (\neq 0)} \varphi(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|)$$

である。以下、長さ、エネルギーの単位をそれぞれ r_0 , ϵ にとり、格子は fcc, bcc, sc, ダイヤモンドに限る。 $U(\mathbf{r})$ を展開して、

$$U(\mathbf{r}) = U(0) + (1/2) K t^2 + \dots$$

とすると、静止格子エネルギーは

$$E = (1/2)U(0) = (1/2)\sum_i z_i \phi(d_i)$$

Einstein 振動子の力の定数は

$$K = (1/3)\sum_i z_i [\phi''(d_i) + 2\phi'(d_i)/d_i]$$

である。 z_i は i 番目の近接格子点の個数、 d_i はその距離である。圧力 P 、圧縮率 χ は

$$P = -\frac{\partial E}{\partial v} = -\frac{1}{6v}\sum_i z_i \phi'(d_i)d_i$$

$$\chi = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P} = 18v/\sum_i z_i [\phi''(d_i)d_i^2 - 2\phi'(d_i)d_i]$$

で与えられる。 v は一原子当りの体積で、

$$d_i = c_i d_i = c_i (v/c)^{\frac{1}{3}}$$

とおくと、 z_i, c_i, c は格子の geometry によって決まる定数である。 $\phi(r)$ としては斥力だけを考えるが、単調減少 [$\phi'(r) < 0$] で convex [$\phi''(r) > 0$] であるとする。このとき $P > 0$ 、 $\chi > 0$ で熱力学的安定条件は満たされる。ここでは、

$$\phi(r) = \exp [a(1-r) - b(1-r)^\ell \ln r]$$

とする。このポテンシャルは融点極大を示し得るもので、¹⁾ $r \ll 1$ では $\phi \sim 1/r^b$ 、 $r \sim 1$ では $\phi \sim e^{a(1-r)}$ 、 $r \gg 1$ では $1/r^b$ より短距離な力である。ここでは、 $b = 6$ 、 $\ell = 2$ とする。このとき $a > 1.8$ で ϕ は上の条件を満たす。 a が大きいほどポテンシャルはかたい。

体積を小さくし、圧力を増していったとき、 E が最低となる構造をさがす。 $a = 7.0$ では fcc がいつも最低である。 a を小さくすると、表に示すように種々の構造が現われる。化学ポテンシャル ($T=0$ だからエンタルピーに等しい) が等しいという条件から異なる結晶構造をもつ固相間の相転移の圧力、その点での両相の体積、エネルギーを求

めて表に示した。ポテンシャルのかたさ a と種々の結晶構造の現われ方の関係 $P \leq 10$ の場合について図に示した。

表 1

a	両相の 結晶構造	相転移の 圧力	体積		エネルギー	
			低圧相	高圧相	低圧相	高圧相
2.1	FCC-BCC	0.6362	3.071	3.027	0.4936	0.5220
	BCC-DIA	1.6339	2.1579	1.7348	1.4488	2.1402
	DIA-FCC	7.288	1.0097	0.8761	4.790	5.764
	FCC-BCC	14.572	0.6516	0.6465	8.064	8.139
	BCC-FCC	52.74	0.3820	0.3804	15.665	15.747
2.3	FCC-BCC	0.6311	2.995	2.953	0.4810	0.5072
	BCC-SC	1.7466	2.0438	1.8161	1.5125	1.9103
	SC-DIA	1.9947	1.7146	1.6103	2.100	2.308
	DIA-FCC	7.050	1.0167	0.8954	4.624	5.479
	FCC-BCC	15.911	0.6296	0.6254	8.271	8.338
	BCC-FCC	54.32	0.3788	0.3775	15.745	15.818
2.5	FCC-BCC	0.6290	2.919	2.880	0.4708	0.4952
	BCC-SC	1.8633	1.9407	1.7468	1.5713	1.9327
	SC-DIA	2.765	1.4763	1.4302	2.547	2.675
	DIA-SC	5.769	1.0947	1.0653	4.032	4.202
	SC-FCC	7.114	0.9650	0.8976	4.845	5.324
	FCC-BCC	17.536	0.6069	0.6036	8.542	8.601
	BCC-FCC	55.58	0.3775	0.3763	15.784	15.849
2.7	FCC-BCC	0.6301	2.843	2.807	0.4629	0.4856
	BCC-SC	2.013	1.8356	1.6738	1.6497	1.9753
	SC-FCC	7.174	0.9606	0.9007	4.742	5.171
	FCC-BCC	19.571	0.5829	0.5804	8.900	8.951
	BCC-FCC	56.30	0.3784	0.3774	15.747	15.804

表1のつづき

a	両相の 結晶構造	相転移の 圧力	体積		エネルギー	
			低圧相	高圧相	低圧相	高圧相
3.3	FCC-BCC	0.6542	2.614	2.586	0.4534	0.4719
	BCC-SC	2.851	1.4894	1.4179	2.104	2.308
	SC-FCC	6.640	0.9956	0.9580	4.162	4.412
	FCC-BCC	32.03	0.4884	0.4878	11.181	11.200
	BCC-FCC	50.01	0.4089	0.4085	14.363	14.384
3.5	FCC-BCC	0.6702	2.538	2.512	0.4551	0.4725
	BCC-SC	3.484	1.3411	1.3014	2.450	2.588
	SC-FCC	5.962	1.0431	1.0169	3.770	3.926
3.7	FCC-BCC	0.6911	2.461	2.437	0.4595	0.4758
	BCC-FCC	4.731	1.1523	1.1433	3.095	3.137
5.0	FCC-BCC	1.0320	1.9417	1.9310	0.5868	0.5979
	BCC-FCC	6.228	1.0308	1.0272	3.085	3.108

$K > 0$ はその構造が安定であるための必要条件であり，表に示した領域ではすべて満たされている。しかし，たとえば $a = 2.1$ のとき，fcc の K は $P = 2.65 \sim 5.22$ で bcc の K は $P = 3.04 \sim 5.74$ で，ダイヤモンドの K は $P = 0.365 \sim 0.676$ で負となり，それらの領域でそれぞれの構造は不安定である。しかし安定性の議論を P ， χ ， K だけで行うのは不十分である。少なくとも長波長弾性横波に対する安定条件，²⁾ さらには短波長モードの安定性も調べなければならない。また，Lindemann criterion によれば， K の圧力による変化は融解とも関係してくる。¹⁾ これらをいまくわしく調べつつある。

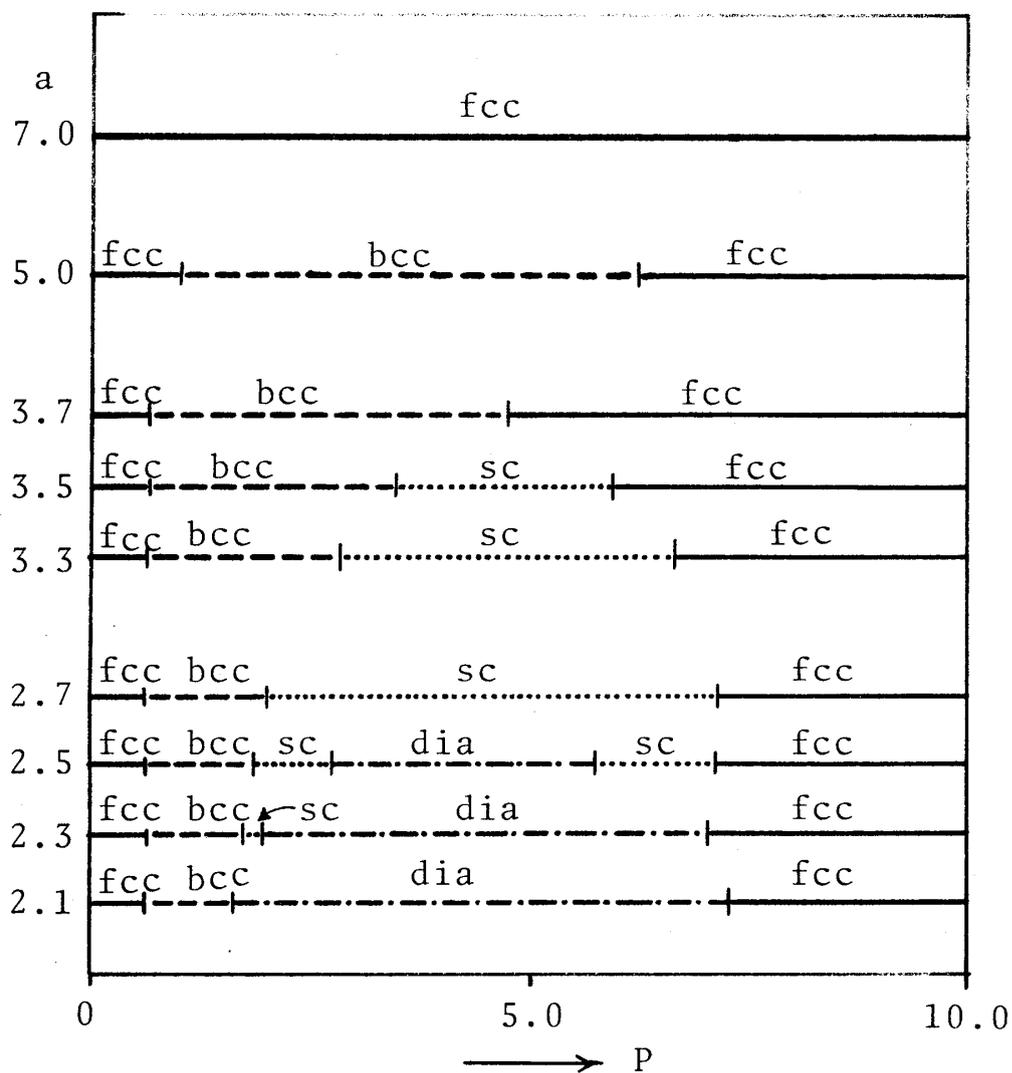


図 1

参 考 文 献

- 1) T. Yoshida and S. Kamakura, Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 822.
- 2) 吉田 健, 鎌倉史郎, 物性研究 Vol. 21 (1974), No. 5, H17.