

論 文

原子間力第1及び第2微係数と弾性定数

高谷 眞 弓,* 加賀屋 弘 子,* 相 馬 俊 信*

First-and Second-Derivatives of Interatomic
Potential and Elastic Constants

by

Mayumi TAKAYA†, Hiroko KAGAYA† and Toshinobu SOMA†

Using the first- and second-derivatives of the effective interatomic potential in the microscopic electronic theory, the interatomic force constants are calculated for practical material Al with low density and for alkali metal K with high density. The interatomic force constants so obtained are in good agreement with those derived from fitting the experimental phonon spectra and give a set of important data for the binding forces of solids. Dynamical elastic constants are also calculated using the long-wave phonon method and are also compared with observed data from ultrasonic pulse method. The compressibility problem, proposed by Brovman and Kagan, is that the lattice dynamical method in terms of second-order perturbation based on the pseudopotential does not give the self-consistent results for calculation of the elastic constants accompanied by a volume change. This problem is studied quantitatively and is shown to be important for Al and K. Consequently, the obtained data of the elastic constants C_{11} , C_{12} and bulk modulus B related to volume change are in good agreement with the observed data in spite of introducing no adjustable parameter. Then, in quasi-harmonic approximation considering temperature- and pressure-dependence of the lattice constant, the temperature and pressure effect on the elastic constants are calculated. The obtained data are consistent with the qualitative tendency of observed data and are useful in studying the mechanical and thermal properties of these materials.

Key Words : interatomic force constants, elastic constants, long-wave phonon method, Al, K

1. 序論

原子間の結合力(原子間力と略す)は材料の種々の物性値を算出する際の基本となる。以前の論文¹⁾で微視的電子論の立場から導入された2体原子間力ポテンシャルを基に, 原子間の相対距離や体積の関数として原子間力微係数を定量的に算出する際の問題点を明ら

平成11年2月22日受付

* 秋田大学工学資源学部情報工学科
〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

† Department of Computer Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuencho, Akita 010-8502, Japan

かにし、減衰振動形の数値積分の取れん性を検討した。単純化された最近接間に相互作用を持つ1次元モデルで考えると、原子間力に相当する位置エネルギー $U(x)$ は、非調和近似で次式で与えられる。

$$U(x) = bx^2 + sx^3 + tx^4 \quad (1)$$

ここで b , s 及び t は2次, 3次及び4次のバネ定数又は力定数である。 x は機械的性質の弾性的場合にはひずみによる変位を、又、熱的性質の熱物性的場合には熱振動の変位を表す。この場合、平均の変位 $\langle x \rangle$ は統計平均により、ボルツマン定数 k , 絶対温度 T を用いて次式で与えられる²⁾。

$$\langle x \rangle = -\frac{3s}{4b^2} kT \quad (2)$$

フックの法則の範囲内での調和近似では $s = t = 0$ となり、 $\langle x \rangle = 0$ となり熱膨張を生じない。従って、(1)式のように非調和項を加えることによって始めて熱膨張が生ずること、また、そのことが格子定数の変化を生み、弾性定数の温度・圧縮依存性がもたらされる²⁾。

実際の材料中では原子間力は3次元的に、又、最近接間の他に第2近接以降にも長距離的に複雑に相互作用が働いている。本論文では微視的電子論の立場から導入された2体原子間ポテンシャルの第1及び第2微係数を用いて状態方程式とともに機械的性質の基本である弾性定数を定量的に算出する。格子動力学的方法の長波長極限から求められる動的弾性定数には克服しなければならない2つの定量的問題が存在する。1つは格子力学法での原子間力定数の総和に対する長距離性、則ち、収束性の問題である。今1つはBrovmanとKaganによって提唱された“圧縮率問題³⁾”と呼ばれるもので従来定量的に考慮されていない。後者は要約すると擬ポテンシャルによる2次の摂動展開法で2体原子間力ポテンシャルを定式化した場合、格子動力学的手法によって算出された動的弾性定数の中で体積変化を伴うものは不十分な結果を与えるというものである。この“圧縮率問題”の定量的影響を考慮した後、弾性定数の大気圧下の実験値との比較検討がなされる。更に、準調和近似により弾性定数の温度並びに圧力効果が算出される。原子間力第1並びに第2微係数のみを用いる調和近似では熱膨張や弾性定数の温度・圧縮依存性が生じない。しかし、準調和近似では格子定数の温度・圧縮依存性を導入することにより、弾性定数の温度・圧縮依存性を算出することが可能である。数値

解析の対象としては以前の研究¹⁾と同様に、実用性が大きくかつ電子論的には低密度材料であるAlと実用的には原子炉関連材料であるが電子論的には高密度材料に属すアルカリ金属材料を代表してKを選択する。

2. 格子動力学的方法による弾性定数

擬ポテンシャルを用いた2次の摂動論での距離 r だけ離れた2体原子間力ポテンシャル $\Phi_{\text{eff}}(r)$ は、次式で与えられる^{3,4,5)}。

$$\Phi_{\text{eff}}(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin(qr)}{dq} \quad (3)$$

この原子間力ポテンシャル $\Phi_{\text{eff}}(r)$ を用いて動径方向力定率 $K_r(r)$, 接線方向力定数 $K_t(r)$ は、原子間力ポテンシャルの第1並びに第2微係数³⁾を用いて次式で表される。

$$K_r(r) = \frac{d^2 \Phi_{\text{eff}}(r)}{dr^2} = \frac{2Z^2 e^2}{r^3} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi r} \int_0^\infty F(q) \times \left\{ \frac{2\sin(qr)}{qr^2} - \frac{2\cos(qr)}{r} - q\sin(qr) \right\} dq \quad (4)$$

$$K_t(r) = \frac{1}{r} \frac{d \Phi_{\text{eff}}(r)}{dr} = -\frac{Z^2 e^2}{r^3} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi r^2} \int_0^\infty F(q) \times \left\{ \cos(qr) - \frac{\sin(qr)}{qr} \right\} dq \quad (5)$$

(4)式及び(5)式の $K_r(r)$, $K_t(r)$ を用いて、原子間距離 r での原子間力定数 $K_{\alpha\beta}(r)$ をテンソル量として、次式で表すことができる。

$$K_{\alpha\beta}(r) = \frac{d^2 \Phi_{\text{eff}}(r)}{dr_\alpha dr_\beta} = \left(\delta_{\alpha,\beta} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) K_r(r) + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} K_t(r) \quad (6)$$

室温 (298K) でのAlと低温 (5K) でのK材料に対して得られた動径方向力定数 K_r 並びに接線方向力定数 K_t は、f.c.c. と b.c.c. 構造の第1～第5近接原子間距離に対して Table 1 及び 2 に与えられる。計算値に対する H, K-L, S-S-T-L, V-S と表示された種々のモデルは誘電関数 $\epsilon(q)$ 中の値電子間の交換効果を示す $f(q)$ に対する各種近似を示す^{3,4,5)}。この $f(q)$ の選択による差違は計算値の精度を表すものとみなされる。Table 3 及び 4 には Table 1 及び 2 の K_r , K_t を用いて得られたAl及びK材料の力定数テンソル $K_{\alpha\beta}$ を同様に第5近接までで示す。原子間力定数は直接的

Table 1 Calculated values of the radial K_r and tangential force constants K_t ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) of Al for various models

neigh- bour	type of atoms	no. of atoms	K_r				K_t			
			H	K-L	S-S-T-L	V-S	H	K-L	S-S-T-L	V-S
1	(1, 1, 0) a/2	12	20895	19483	18395	19116	-1133	-1027	-664	-846
2	(2, 0, 0) a/2	6	962	1325	990	1092	-19	-79	-74	-81
3	(2, 1, 1) a/2	24	-660	-620	-547	-539	49	45	40	39
4	(2, 2, 0) a/2	12	78	94	87	88	-19	-22	-22	-22
5	(3, 1, 0) a/2	24	156	183	183	180	10	10	10	9

Table 2 Calculated values of the radial K_r and tangential force constants K_t ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) of K for various models

neigh- bour	type of atoms	no. of atoms	K_r				K_t			
			H	K-L	S-S-T-L	V-S	H	K-L	S-S-T-L	V-S
1	(1, 1, 1) a/2	8	3118	3015	3047	2911	-264	-231	-252	-186
2	(2, 0, 0) a/2	6	850	741	780	642	16	29	17	55
3	(2, 2, 0) a/2	12	-133	-126	-118	-150	11	5	3	4
4	(3, 1, 1) a/2	24	-8	13	17	20	0.6	-1.5	-2.3	-3.2
5	(2, 2, 2) a/2	8	2	20	23	29	0.5	-0.7	-1.3	-2.0

Table 3 Calculated values of the interatomic force constants $K_{\alpha\beta}$ ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) of Al for various models

neigh- bour	type of atoms	$(K_{\alpha\beta})$				cal.				
						H	K-L	S-S-T-L	V-S	exp. ⁶⁾
1	(1, 1, 0) a/2	K_{xx}	K_{xy}	0	K_{xx}	9880	9228	8865	9134	10107
		K_{xy}	K_{xx}	0	K_{xy}	11014	10225	9529	9981	11444
		0	0	K_{zz}	K_{zz}	-1133	-1027	-664	-846	-1337
2	(2, 0, 0) a/2	K_{xx}	0	0	K_{xx}	962	1325	990	1092	2452
		0	K_{yy}	0	K_{yy}	19	-79	-74	-81	-529
		0	0	K_{yy}						
3	(2, 1, 1) a/2	K_{xx}	K_{xy}	K_{xy}	K_{xx}	-424	-398	-351	-346	-625
		K_{xy}	K_{yy}	K_{yz}	K_{xy}	-236	-222	-195	-193	-296
		K_{xy}	K_{yz}	K_{yy}	K_{yy}	-69	-65	-57	-56	-182
				K_{yz}	K_{yz}	-118	-111	-97	-96	-148
4	(2, 2, 0) a/2	K_{xx}	K_{xy}	0	K_{xx}	29	35	32	33	271
		K_{xy}	K_{xx}	0	K_{xy}	48	58	55	55	-50
		0	0	K_{zz}	K_{zz}	-19	-22	-22	-22	321
5	(3, 1, 0) a/2	K_{xx}	K_{xy}	0	K_{xx}	141	166	165	163	461
		K_{xy}	K_{yy}	0	K_{xy}	43	51	51	51	88
		0	0	K_{zz}	K_{yy}	24	27	27	26	227
				K_{zz}	K_{zz}	10	10	9	9	198

Table 4 Calculated values of the interatomic force constants $K_{\alpha\beta}$ ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) of K for various models

neigh- bour	type of atoms	$(K_{\alpha\beta})$	cal.						
			H	K-L	S-S-T-L	V-S	exp. ⁷⁾		
1	(1, 1, 1) a/2	K_{xx} K_{xy} K_{xy} K_{xx}	863	850	847	846	786		
		K_{xy} K_{xx} K_{xy} K_{xy}	1127	1082	1099	1032	895		
		K_{xy} K_{xy} K_{xx}							
2	(2, 0, 0) a/2	K_{xx} 0 0 K_{xx}	850	741	780	642	432		
		0 K_{yy} 0 K_{yy}	16	30	17	55	29		
		0 0 K_{yy}							
3	(2, 2, 0) a/2	K_{xx} K_{xy} 0 K_{xx}	-61	-60	-57	-73	-41		
		K_{xy} K_{xx} 0 K_{xy}	-72	-66	-60	-77	-54		
		0 0 K_{zz} K_{zz}	11	5	3	4	12		
4	(3, 1, 1) a/2	K_{xx} K_{xy} K_{xy} K_{xx}	-6.8	10.8	13.5	16.2	2		
		K_{xy} K_{yy} K_{yz} K_{xy}	-2.5	4.1	5.2	6.4	1.8		
		K_{xy} K_{yz} K_{yy} K_{yy}	-0.2	-0.2	-0.6	-1.1	-4		
						K_{yz}	-0.8	1.3	1.7
5	(2, 2, 2) a/2	K_{xx} K_{xy} K_{xy} K_{xx}	3.2	18.8	20.8	25.4	6		
		K_{xy} K_{xx} K_{xy} K_{xy}	0.6	7.0	8.3	10.5	4		
		K_{xy} K_{xy} K_{xx}							

観測量ではないが、Table 3 及び 4 中の実験値は中性子回折実験によって得られたフォノン分散曲線を再現させる手続きで適合されたデータ^{6,7)}を示す。計算値は各モデルにより若干変動しているがこの適合データとの一致は良く、我々の得た力定数は、Al 及び K 材料の結合力に対する適切な情報を与えていることがわかる。

第 n 近接原子間距離 $r_n = |\vec{r}_n|$, $\vec{r}_n = (x_n, y_n, z_n)$ での原子間力定数テンソル $K_{\alpha\beta}^n$ を用いて、格子動力学的方法の長波長極限から動的弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} は原子間力の総和により、Al 材料の f.c.c. 構造並びに K 材料の b.c.c. 構造に対して次式で与えられる⁸⁾。

f.c.c. 構造

$$C_{11} = \frac{2}{3a^3} \sum_n N(n) (x_n^2 k_{xx}^n + y_n^2 k_{yy}^n + z_n^2 k_{zz}^n) \quad (7)$$

$$C_{44} = \frac{1}{3a^3} \sum_n N(n) \{ (y_n^2 + z_n^2) k_{xx}^n + (z_n^2 + x_n^2) k_{yy}^n + (x_n^2 + y_n^2) k_{zz}^n \} \quad (8)$$

$$C_{12} + C_{44} = \frac{4}{3a^3} \sum_n N(n) (y_n z_n k_{yz}^n + z_n x_n k_{zx}^n + x_n y_n k_{xy}^n) \quad (9)$$

b.c.c. 構造

$$C_{11} = \frac{1}{3a^3} \sum_n N(n) (x_n^2 k_{xx}^n + y_n^2 k_{yy}^n + z_n^2 k_{zz}^n) \quad (10)$$

$$C_{44} = \frac{1}{6a^3} \sum_n N(n) \{ (y_n^2 + z_n^2) k_{xx}^n + (z_n^2 + x_n^2) k_{yy}^n + (x_n^2 + y_n^2) k_{zz}^n \} \quad (11)$$

$$C_{12} + C_{44} = \frac{2}{3a^3} \sum_n N(n) (y_n z_n k_{yz}^n + z_n x_n k_{zx}^n + x_n y_n k_{xy}^n) \quad (12)$$

ここで a は格子定数、 $N(n)$ は第 n 近接原子数を示す。

(7) - (12) 式を用いて動的弾性定数を算出する際には原子間の総和に対する長距離性、即ち、級数和の収束性に注意を払う必要がある。Fig. 1 (a), (b) には Al と K 材料に対して算出された弾性定数と計算で考慮された最も遠い原子間距離の次数との相関を示す。Al 材料に対して力定数の長距離性が顕著である。尚、Fig. 1 では価電子間の交換効果を示す因子 $f(q)$ に対して H 近似^{1,4,5)} に対する結果を代表的に示したが、他のモデルに対しても力の長距離性の傾向は同様である。

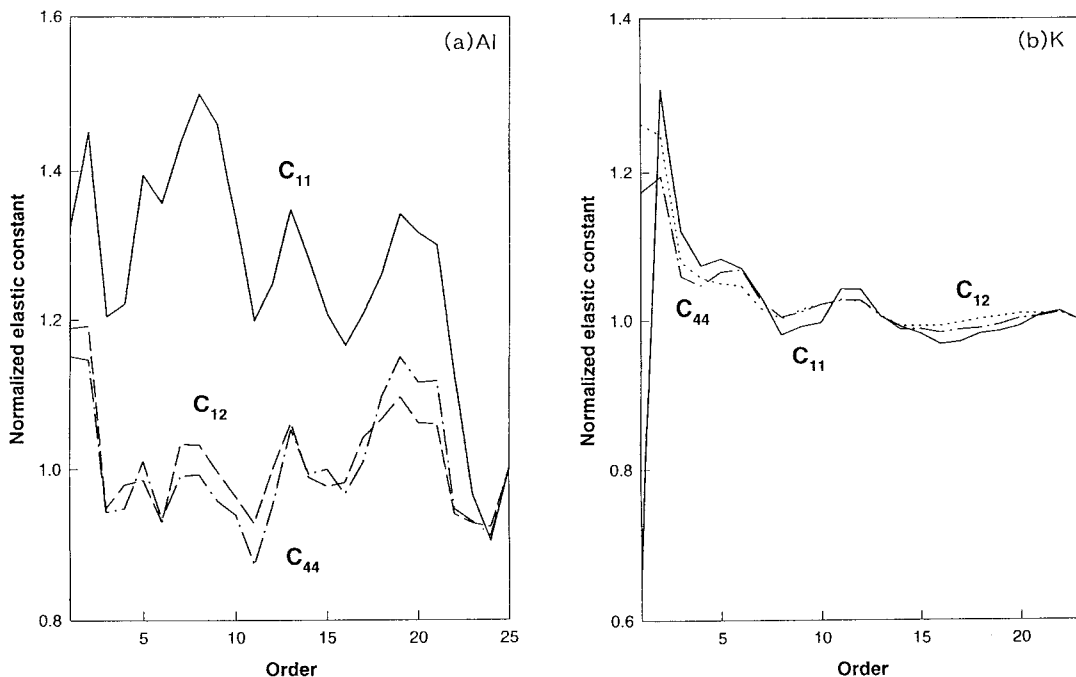


Fig. 1 The dependence of dynamical elastic constants on the order of the most distant atomic neighbours taken into the calculation for (a)Al and (b)K. The results are normalized to the data up to the twenty-fifth and twenty-three neighbour.

Table 5 及び 6 に各モデルに対して得られた動的弾性定数の計算値を Al 及び K 材料に対して超音波パル法による観測値⁹⁾とともに示す。尚、原子間力の総和に対する収束性による相対誤差は各弾性定数に対して最大約 5% である。又、体積弾性率 B 及び剪断率 C' は、

弾性定数 C_{11} , C_{12} を用いて次式で与えられる。

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (13)$$

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (14)$$

Table 5 及び 6 中の各弾性定数の計算値は各モデルによって若干幅があるが何らパラメータ適合を行わない

Table 5 Obtained dynamical elastic constants $(C_{11})_D$, $(C_{12})_D$, $(C_{44})_D$, $(C')_D$ and bulk modulus $(B)_D$ of Al at 298K for various models in the dynamical second-order treatment (in 10^{12} dyn \cdot cm $^{-2}$)

	cal.				obs. ⁹⁾
	H	K-L	S-S-T-L	V-S	
$(C_{11})_D$	0.905	0.875	0.833	0.880	1.068
$(C_{12})_D$	0.551	0.522	0.465	0.506	0.607
$(C_{44})_D$	0.375	0.348	0.356	0.359	0.282
$(B)_D$	0.669	0.640	0.588	0.631	0.761
$(C')_D$	0.197	0.177	0.184	0.187	0.230

Table 6 Obtained dynamical elastic constants $(C_{11})_D$, $(C_{12})_D$, $(C_{44})_D$, $(C')_D$ and bulk modulus $(B)_D$ of K at 5K for various models in dynamical second-order treatment (in 10^{11} dyn \cdot cm $^{-2}$)

	cal.				obs. ⁹⁾
	H	K-L	S-S-T-L	V-S	
$(C_{11})_D$	0.502	0.531	0.571	0.505	0.416
$(C_{12})_D$	0.422	0.414	0.450	0.373	0.341
$(C_{44})_D$	0.282	0.303	0.303	0.309	0.286
$(B)_D$	0.449	0.453	0.499	0.418	0.366
$(C')_D$	0.040	0.058	0.060	0.065	0.038

にも拘わらず観測値との一致は良好である。しかし、AlとKの双方とも体積変化を伴う弾性定数 C_{11} , C_{12} , B の計算値については観測値との差異がみられる。

3. 圧縮率問題の影響

一般に弾性定数を求めるには次の2つの方法がある。1つは一樣変形法による静的取扱いであり、今1つは格子動力学的方法の長波長極限である。理論的には静的取扱いでは原子は断熱近似の範囲内で格子点に静止しているが、動力学的方法では原子は格子点の回りで変位している。一般的に弾性定数を求めるこの2つの方法は本質的に同等であることが示されている¹⁰⁾。しかしながら Brovman と Kagen³⁾ は擬ポテンシャルによる2次の摂動論でどのような事情が起こるかを明らかにした。要点は以下の通りである。静的取扱いでは原子配置に依存しない価電子から成る電子気体からの寄与もあるが、動力学的方法では原子配置に依存しない項は含まれない。従って、擬ポテンシャルによる2次の摂動論の枠内では2つの方法は同じ結果をもたらさず、動的取扱いでは長波長極限のため、擬ポテンシャルの3次と4次の項の1部が考慮される必要があるという点である。静的取扱いでは系のエネルギーは体積に3種類の形で依存する。第1に直接的結晶の体積 Ω_0 、第2に逆格子ベクトル \vec{G} に、第3に価電子の密度 $n_0 (= Z/\Omega_0)$ であるが、この中で動力学的方法では電子密度 n_0 の変化による部分が欠如している。

立方晶系の3個の独立な弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} を弾性変形の立場から体積弾性率 B , 2つの剪断係数 C_{44} , C' で表示する。剪断変形は格子の歪みのみで体積変化を伴わないから静的取扱い(以下Sで表示)と動的取扱い(Dで表示)とで差異を生ぜず同一結果を与える。

$$(C_{44})_s = (C_{44})_D \quad (15)$$

$$(C')_s = (C')_D \quad (16)$$

一方体積弾性率は一樣膨張変形に相当する係数であるから体積変化を伴う。かつ動的取扱いでは電子密度 n_0 を通じての変動部分 ΔB の項が不足する。

$$(B)_s = (B)_D + \Delta B \quad (17)$$

$$\Delta B = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha \neq 0} \left[2n_0 \frac{\partial H(G)}{\partial n_0} + \frac{n_0 G}{3} \frac{\partial^2 H(G)}{\partial G \partial n_0} + \frac{n_0^2}{2} \frac{\partial^2 H(G)}{\partial n_0^2} \right] \quad (18)$$

$$H(G) = \frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 G^2} F(G) \quad (19)$$

(13), (14) 式での定義と (16), (17) 式の結果から C_{11} , C_{12} に対しては2つの取扱いで次なる表式を得る。

$$(C_{11})_s = (C_{11})_D + \Delta B \quad (20)$$

$$(C_{12})_s = (C_{12})_D + \Delta B \quad (21)$$

格子動力学的方法の長波長極限から得る動的弾性定数の中で体積変化に依存する B , C_{11} , C_{12} は“圧縮率問題”の項 ΔB の影響を考慮することが必要である。Table 7 及び 8 に (18) 式の ΔB の寄与を定量的に評価し、補正を加えた B , C_{11} , C_{12} の計算結果を Al 及び K 材料に対して示す。 ΔB の効果は相対的に10数%の寄与を与え、定量的に重要であることが示される。又、各モデルによる計算値の変動は見られるが観測値との一致は大幅に改善され、大気圧下、基準温度のもとでの Al, K 材料の弾性定数の算出が有効であることが明らかになった。

Table 7 Obtained static elastic constants $(C_{11})_s$, $(C_{12})_s$, bulk modulus $(B)_s$ and magnitude of ΔB (in $10^{12} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) of Al at 298K for various models in the self-consistent second-order treatment

	cal.				obs. ⁹⁾
	H	K-L	S-S-T-L	V-S	
ΔB	0.108	0.103	0.095	0.100	—
$(C_{11})_s$	1.013	0.978	0.928	0.980	1.068
$(C_{12})_s$	0.659	0.625	0.560	0.606	0.607
$(B)_s$	0.777	0.743	0.683	0.731	0.761
$ \Delta B/(B)_s $	0.139	0.138	0.139	0.137	—

Table 8 Obtained static elastic constants $(C_{11})_s$, $(C_{12})_s$, bulk modulus $(B)_s$ and magnitude of ΔB (in $10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) of K at 5K for various models in the self-consistent second-order treatment

	cal.				obs. ⁹⁾
	H	K-L	S-S-T-L	V-S	
ΔB	-0.051	-0.050	-0.047	-0.049	—
$(C_{11})_s$	0.451	0.481	0.524	0.456	0.416
$(C_{12})_s$	0.371	0.364	0.403	0.324	0.341
$(B)_s$	0.398	0.403	0.452	0.369	0.366
$ \Delta B/(B)_s $	0.128	0.124	0.103	0.132	—

4. 準調和近似による弾性定数の温度・圧縮依存性

前節までの動力学的方法の長波長極限と圧縮率問題の影響を考慮した取扱いで Al 及び K 材料の大気圧下、基準温度での弾性定数を計算し観測値との良い一致を見た。原子間力第 1 及び第 2 微係数のみを考慮する調和近似では熱膨張がなく、弾性定数も温度や圧縮依存性を待たない。しかし現実には熱膨張¹¹⁾や状態方程式^{5, 12)}のデータにより Al 及び K 材料の格子定数の温度・圧縮依存性の情報が得られている。調和近似の範囲内で格子定数の温度・圧縮依存性を導入することは非調和効果の一部を実質考慮することに対応し、準調和近似と呼ばれる。弾性定数の温度効果による変動は小さいので基準温度からの相対的差として、又、圧縮効果による変動は大きいので大気圧下での値で規格化して算出する。この様にして、大気圧下・基準温度での弾性定数の観測値を基に圧縮下や高温下での提唱値を解析的に予測することが可能となる。

計算された弾性定数を絶対零度及び 300K からの相対的差 $\Delta C_{ij}(T)$ として次式で定義する。

$$\Delta C_{ij}(T) = \begin{cases} C_{ij}(T) - C_{ij}(T = 0\text{K}), & T \leq 300\text{K} \\ C_{ij}(T) - C_{ij}(T = 300\text{K}), & T > 300\text{K} \end{cases} \quad (22)$$

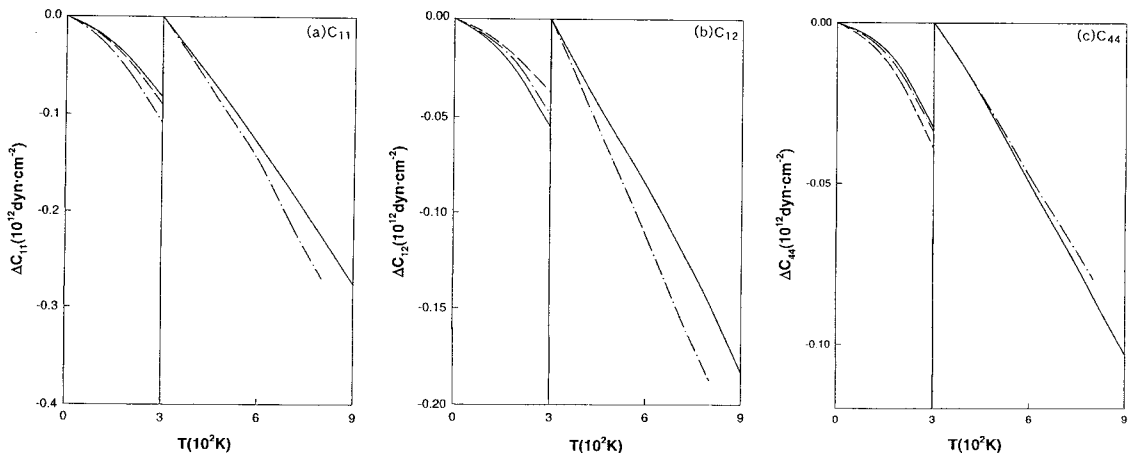


Fig. 2 The shift of the elastic constants $\Delta C_{ij}(T)$ for Al. Full lines correspond to the present data and, broken and chain lines the interpolated curve of the experimental data^{9, 13)}. (a) C_{11} , (b) C_{12} and (c) C_{44} .

Al 材料の温度依存性に対する結果を Fig. 2 (a) ~ (c) に示す。又、K 材料の融点は 336.65K とかなり低いので室温までの温度依存性の結果を C_{11} , C_{12} , C_{44} の 3 つをまとめて Fig. 3 に示す。いずれも観測値^{9, 13)}の内挿曲線との良好な対応を与える。Table 9 には $\Delta C_{ij}(T = 300\text{K})$ と $\Delta C_{ij}(T = 900\text{K})$ の計算値を各モデル間の変動を考慮して示す。各モデルによる弾性定数の絶対値には変動が見られたが基準温度からの相対的差としての変動分はかなり減少することがわかる。

Fig. 4 に 298K での Al 材料の、又、Fig. 5 に 5K での K 材料の弾性定数を大気圧下で規格した値 $C_{ij}(\Omega)/C_{ij}(\Omega_0)$ を示す。圧縮体積比 Ω/Ω_0 の圧力 P への換算は状態方程式のデータ^{5, 12)}によりなされる。Fig. 4 及び 5 中には、各モデルによる計算値の変動幅を代表圧縮体積比に対して示してある。弾性定数の圧力微係数 dC_{ij}/dP は、低温では次の様に与えられる。

$$\frac{dC_{ij}}{dP} = -\frac{\Omega}{B} \frac{dC_{ij}}{d\Omega} \quad (23)$$

ここでは、大気圧下 ($P \approx 0$) での圧力微係数を次式で近似することにより算出した。

$$\frac{dC_{ij}}{dP} \approx -\frac{\Omega_0}{B} \left. \frac{dC_{ij}}{d\Omega} \right|_{P=0} \quad (24)$$

Table 10 に Al と K 材料に対して得られた弾性定数の圧力微係数の計算値を圧縮下での超音波法による観測値^{14, 15)}と比較して示す。弾性定数への圧縮効果は大

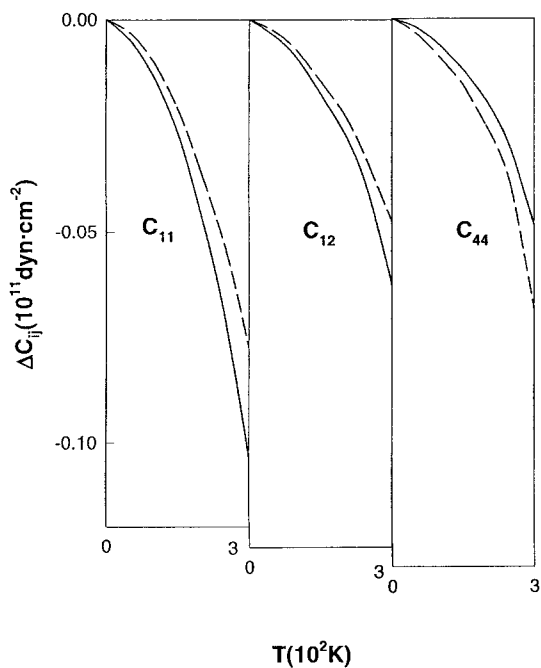


Fig. 3 The shift of the elastic constants $\Delta C_{ij}(T)$ for K. Full lines correspond to the present data and broken lines the interpolated curve of the experimental data⁹⁾.

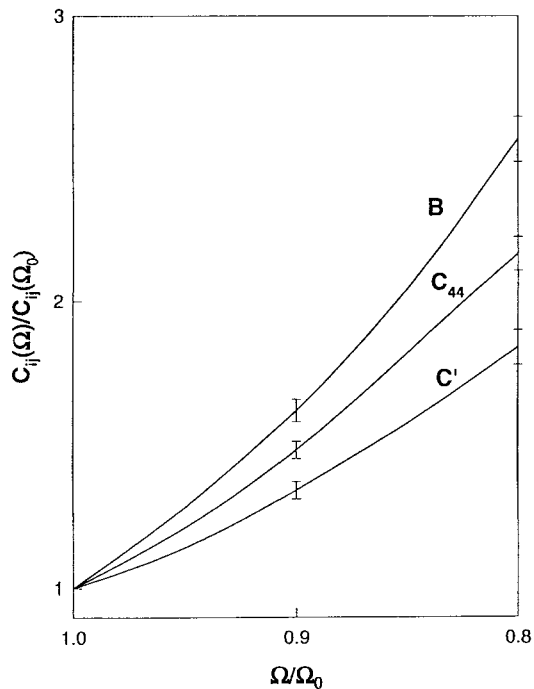


Fig. 4 The normalized elastic constants $C_{ij}(\Omega)/C_{ij}(\Omega_0)$ of Al at 298K as a function of the volume strain. The vertical arrows at $\Omega/\Omega_0 = 0.9$ and 0.8 correspond to the variation of the calculated values due to various models.

Table 9 Difference of elastic constants $\Delta C_{ij}(T = 300\text{K})$, of $\Delta C_{ij}(T = 900\text{K})$ of Al (in $10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) and $\Delta C_{ij}(T = 300\text{K})$ of K (in $10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$)

	Al		K
	$\Delta C_{ij}(T = 300\text{K})$	$\Delta C_{ij}(T = 900\text{K})$	$\Delta C_{ij}(T = 300\text{K})$
C_{11}	$-0.081 \sim -0.084$	$-0.272 \sim -0.276$	$-0.105 \sim -0.111$
C_{12}	$-0.054 \sim -0.055$	$-0.176 \sim -0.185$	$-0.063 \sim -0.069$
C_{44}	$-0.031 \sim -0.032$	$-0.102 \sim -0.108$	$-0.048 \sim -0.049$
B	$-0.063 \sim -0.064$	$-0.204 \sim -0.208$	$-0.077 \sim -0.083$
C'	$-0.014 \sim -0.015$	$-0.044 \sim -0.048$	$-0.020 \sim -0.022$

大きく、かつ各モデル間による計算値にも若干の変動が見られるが観測値との一致は良好であることが見られる。

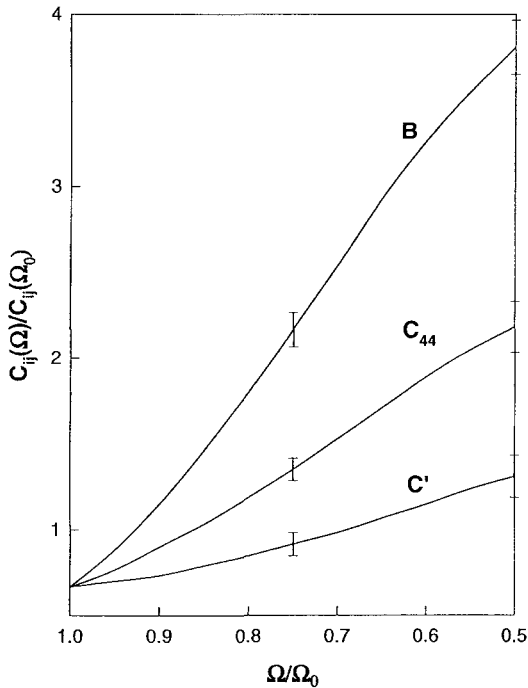


Fig. 5 The normalized elastic constants $C_{ij}(\Omega)/C_{ij}(\Omega_0)$ of K at 5K as a function of the volume strain.

5. 結論

得られた結論は次の通りである。

(1) 格子動力学的方法の長波長極限から原子間力第1及び第2微係数を基に動径方向、接線方向力定数並びに力定数テンソルを算出し、Al及びK材料に対する適切な結合力を提示した。

(2) 近接原子間距離に対する力定数テンソルから動的弾性定数を求める際には、原子間の総和に対する長距離性の考慮が必要であり、Al材料では顕著な長距離性がみられた。

(3) 算出された動的弾性定数は、体積変化を伴わない剪断定数に対しては、観測値との良好な一致を示した。体積変化を伴う弾性定数には、圧縮率問題による電子密度の変化分による補正項の寄与が重要である。

(4) 原子間力第1及び第2微係数のみを考慮する調和近似の範囲内で、格子定数の温度・圧縮依存性を導入することにより、非調和効果の一部を実質取り入れることが出来る。これは準調和近似と呼ばれる。

(5) 準調和近似により算出された弾性定数の温度・圧縮依存性は、観測値の傾向との良好な一致を示した。温度効果は基準温度からの相対的差として、又、圧縮効果は大気圧下の値で規格化して算出することにより、大気圧下・基準温度での弾性定数の観測値を基に圧縮下や高温下での解析的予測値を提唱出来た。

本数値解析に際しては東北大学大型計算機センターのACOS 3900システムを利用した。

Table 10 The pressure derivatives of elastic stiffness constants of Al and K near absolute zero temperature and near zero pressure for various models

	Al				Obs. ¹⁴⁾	K				Obs. ¹⁵⁾
	H	K-L	S-S-T-L	V-S		H	K-L	S-S-T-L	V-S	
dC_{11}/dP	6.42	6.80	7.05	6.96	6.94	3.37	3.53	3.58	3.56	4.30
dC_{12}/dP	4.10	4.26	4.19	4.20	3.64	3.02	3.15	3.16	3.15	3.80
dC_{44}/dP	2.56	2.73	3.02	2.83	2.25	0.971	0.977	0.986	0.980	1.62
dB/dP	4.85	5.11	5.14	5.12	4.74	3.14	3.28	3.30	3.29	3.97
dC'/dP	1.18	1.27	1.43	1.38	1.65	0.178	0.187	0.211	0.203	0.251

References

- 1) 佐藤眞弓, 加賀屋弘子, 相馬俊信, 素材物性学雑誌, 第8巻, 第2号, 72頁 (1995).
- 2) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4th ed., Chap. 6, John Wiley & Sons, New York, (1974).
- 3) E. G. Brovman and Yu Kagen, Sov. Phys.-JETP, 30,721 (1970).
- 4) T. Soma, Physica 97B, 76 (1979).
- 5) T. Soma, Y. Konno and H. Matsuo Kagaya, phys. stat. sol. (b) 117, 743 (1983).
- 6) G. Gilat and R. M. Nicklow, Phys. Rev. 143, 487 (1966).
- 7) R. A. Cowley, A. D. B. Woods and G. Dolling, Phys. Rev. 150, 487 (1966).
- 8) G. L. Squires, Ark. Fys. 25, 21 (1963).
- 9) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4th ed., Chap. 4, John Wiley & Sons, New York, (1974).
- 10) D. C. Wallace, Rev. Mod. Phys. 37, 57 (1965).
- 11) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12 (1975) and Vol. 13 (1977), Thermal Expansion, IFI/Plenum, New York.
- 12) T. Soma, J. Phys. F 10, 1401 (1980).
- 13) P. M. Sutton, Phys. Rev. 91, 816 (1953).
- 14) P. S. Ho and A. L. Ruoff, J. appl. Phys. 40, 3151 (1969).
- 15) P. A. Smith and C. S. Smith, J. Phys. Chem. Solids 26, 279 (1965).