

原子間ポテンシャルと材料の性質  
Interatomic potential and material properties

Yuzo Nakamura  
Department of Mechanical Engineering  
Kagoshima University

材料の性質の支配因子

- ( 1 ) 結晶の結合様式
- ( 2 ) 結晶構造
- ( 3 ) 格子欠陥
  - 1 ) 点欠陥
    - 空孔、自己格子間原子
    - 置換型不純物原子、格子間不純物原子
    - フレンケル欠陥、ショットキー欠陥
  - 2 ) 転位 ( 線欠陥 )
  - 3 ) 面欠陥
    - 表面、結晶粒界、異相界面、磁区
  - 4 ) 体積欠陥
    - 空隙、介在物、き裂
  - 5 ) 電子的欠陥
- ( 4 ) 組織
  - 単結晶、多結晶 ( 結晶粒径、集合状態 )、転位組織
  - 第 2 相組織、複合組織

## 結合様式

### 1次結合（強い結合）

#### イオン結合

アルカリハライド、NaCl、HF

イオン結合性セラミック材料 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>

#### 共有結合

気体分子 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、HI

半導体 C（ダイヤモンド）、Si、Ge

グラファイト底面のC-C結合

高分子主鎖のC-C、C-H結合

共有性セラミック材料 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>

#### 金属結合

面心立方晶 Al、Cu、Ag、Ni、Au

体心立方晶 Fe、Cr、Mo、V、Nb、W

最密六方晶 Mg、Ti、Zn、Zr

### 2次結合（弱い結合）

#### ファンデルワール結合（分子結合）

不活性原子（Ne、Ar、Kr）の固体

等極性炭化水素（CH<sub>4</sub>）の固体

高分子主鎖間の結合

#### 水素結合

氷（H<sub>2</sub>O）

水和物（A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、セメント）

生体構成要素（蛋白質、核酸）

課題1：結合様式に関するまとめをレポート1枚で提出

Ionic bond (イオン結合)

First ionization energy (第1イオン化エネルギー)

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-, H(\text{Na}^+) = I = 5.14 \text{ eV} (495.8 \text{ kJ/mol})$

Electron affinity (電子親和力)

$\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-, H(\text{Cl}^-) = -A = -3.62 \text{ eV} (-349.0 \text{ kJ/mol})$

(1 eV = 1.602 × 10<sup>-19</sup> J)

$\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-, H(\text{Na}^+) + H(\text{Cl}^-) = I - A = 1.52 \text{ eV}$

Electron  
1.52 eVのエネルギーが必要

Cation (陽イオン)                      Anion (陰イオン)

Ionic bond (イオン結合)

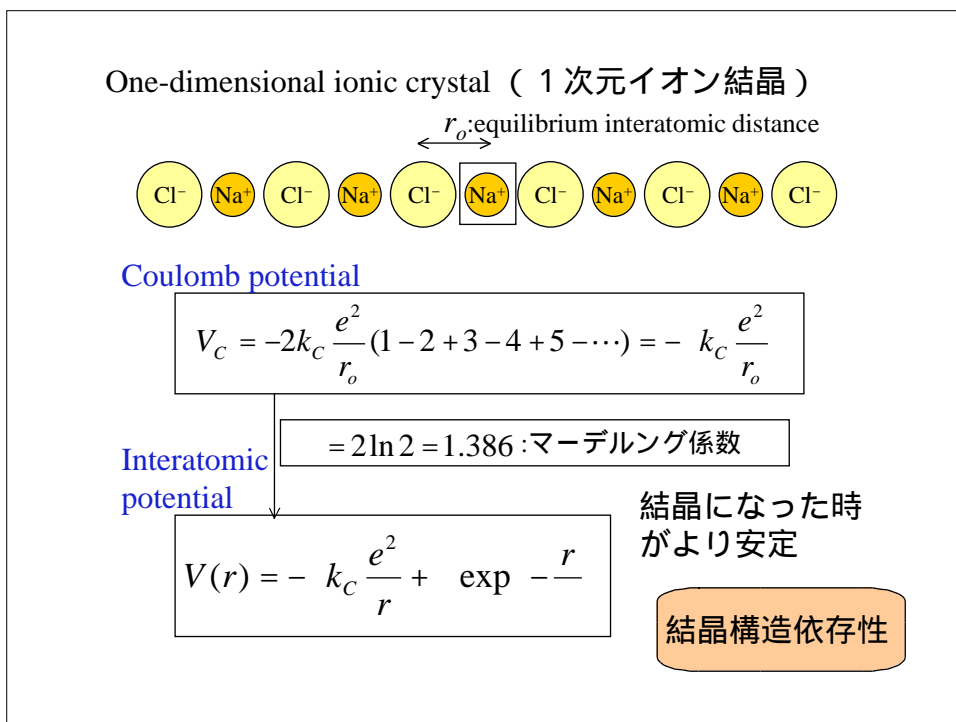
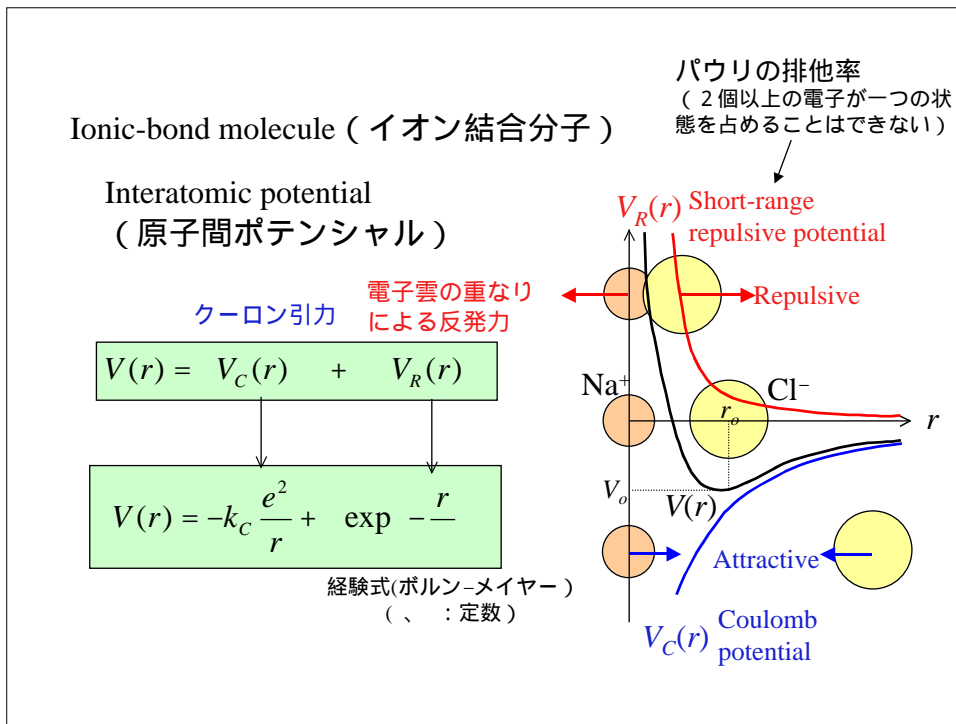
Coulomb potential (クーロンポテンシャル)

$r$ だけ離れた点電荷 $q_1, q_2$ 間の静電ポテンシャル

$V_C = k_C \frac{q_1 q_2}{r}$

$k_C = 8.988 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$

$V_C = -k_C \frac{e^2}{r}$



NaCl

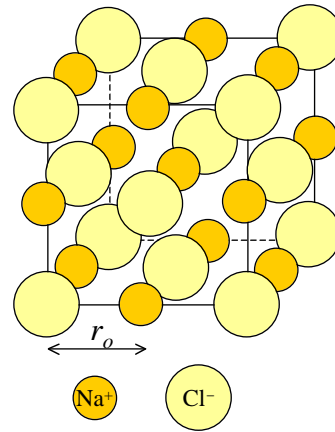
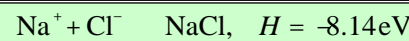
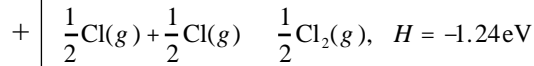
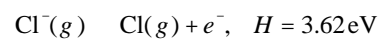
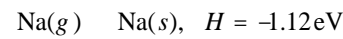
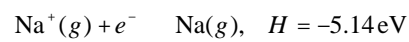
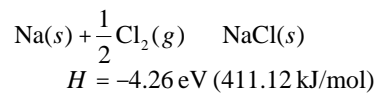
マードルグ定数 = 1.7476

平衡原子間距離  $r_o = 0.282 \text{ nm}$

融点  $T_m = 1074 \text{ K}$

体積弾性率  $K = 24 \text{ GPa}$

生成エンタルピー



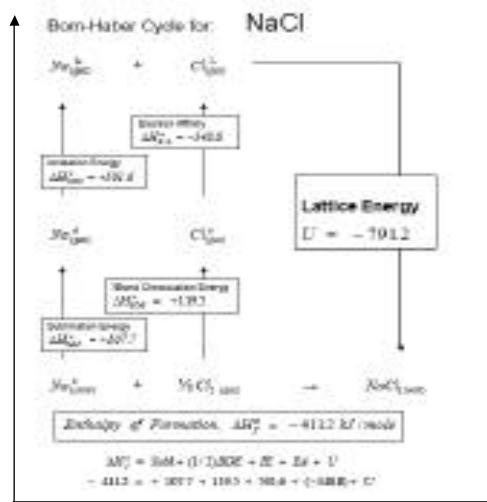
イオン対の凝集エネルギー

$$E_{coh} = 8.14 \text{ eV}$$

生成エネルギーの計算

ボルン・ハーバー  
サイクル

エネルギー



反応過程

### フィッティングパラメータの決定

物性値から原子間ポテンシャルのパラメータを決めることができる

1) equilibrium interatomic distance (平衡原子間距離) → ポテンシャル最小

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = k_C \frac{e^2}{r_0^2} - \exp -\frac{r_0}{r_0} = 0 \longrightarrow \exp -\frac{r_0}{r_0} = k_C \frac{e^2}{r_0 r_0}$$

2) cohesive energy (凝集エネルギー)

$$V(r_0) = -k_C \frac{e^2}{r_0} + \exp -\frac{r_0}{r_0} = -k_C \frac{e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{r_0} \right) = -E_{coh}$$

$$= r_0 \left( 1 - \frac{E_{coh} r_0}{k_C e^2} \right)$$

$$= k_C \frac{e^2}{r_0 r_0} \exp \frac{r_0}{r_0}$$

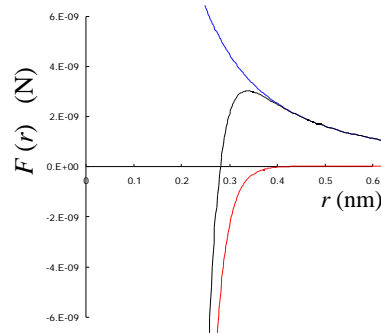
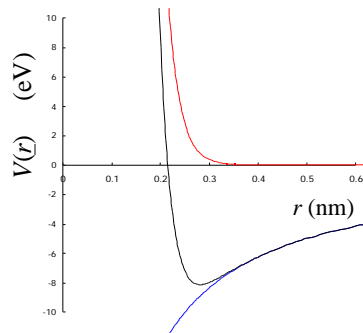
Material	$r_0$ (nm)	$E_{coh}$ (eV)		(nm)	(eV)
NaCl	0.282	7.19	1.7476	0.0244	$79.6 \times 10^3$

原子間ポテンシャル

$$V(r) = -k_C \frac{e^2}{r} + \exp -\frac{r}{r_0}$$

原子間力 (interatomic force)

$$F(r) = \frac{dV}{dr} = k_C \frac{e^2}{r^2} - \exp -\frac{r}{r_0}$$



弾性係数 ( elastic modulus )

$x \ll r$

応力  $\frac{F}{r_o^2}$  ひずみ  $\frac{x}{r_o}$

フックの法則 ( Hooke ' s law )

$\sigma = E \epsilon$   $E$  : ヤング率

$F = kx$   $k$  : ばね係数

$k = \left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_o} = -2 k_C \frac{e^2}{r_o^3} + \frac{1}{2} \exp -\frac{r_o}{r}$

$E = \frac{k}{r_o}$

$E = -2 k_C \frac{e^2}{r_o^4} + \frac{1}{2} \frac{\exp -\frac{r_o}{r_o}}{r_o}$

$E = k_C \frac{e^2}{r_o^4} \frac{r_o}{r_o} - 2$

interatomic force

$E = k_C \frac{e^2}{r_o^4} \frac{r_o}{r_o} - 2 \longrightarrow$  予想値  $E = 608 \text{ GPa}$   $\longleftrightarrow$  実際の値  $E_{\text{NaCl}} = 40 \text{ GPa}$

何故このような大きな食い違いが生じるか ???

原子間ポテンシャルがよくない ???

課題 2 : NaClについて、以下のポテンシャルの定数A、 $n$ を求め、原子間ポテンシャルと原子間力を図に示しなさい。また、このポテンシャルではヤング率は良い値となるか評価しなさい。

$V(r) = - k_C \frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^n}$   $r_o = 0.282 \text{ nm}$   
 $E_{\text{coh}} = 8.14 \text{ eV}$   
 $E_{\text{NaCl}} = 40 \text{ GPa}$

弾性挙動の非線形性  
理想強度 ( ideal strength )

$$\left. \frac{dF}{dr} \right|_{r=r_{max}} = -2 \frac{k_c e^2}{r_{max}^3} + \frac{1}{2} \exp -\frac{r_{max}}{r_0} = 0$$

NaCl

Theoretical

$$\frac{F_{max}}{r_o^2} = \frac{3.02 \times 10^{-9} N}{(0.282 \times 10^{-9} m)^2} = 38 \text{ GPa}$$

$$E = 608 \text{ GPa}$$

$$\frac{\frac{max}{E}}{\frac{1}{16}}$$

Glass fiber

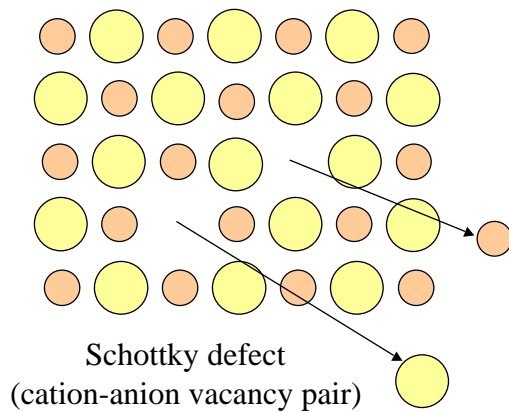
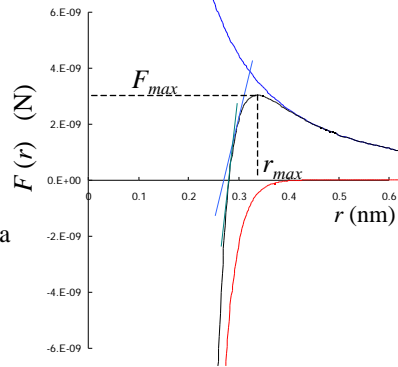
$$\frac{\frac{fracture}{E}}{\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}}$$

原子間力をsin関数で近似したときには

$$\frac{\frac{max}{E}}{\frac{1}{6}}$$

→ 戸谷先生

interatomic force



これまでの計算

Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>をばらばらにして取り出すエネルギーを凝集エネルギー  $E_{coh} = 8.14 \text{ eV}$  とした。

陽イオンと陰イオンの空孔対 ( ショットキー欠陥 ) の形成エネルギー  $E_f = 2.30 \text{ eV}$