格子力学と微視力学の関係

by T.Koyama

１．変数設定

p	：格子点の位置ベクトル
(p_1, p_2, p_3)	：pの成分
$\mathbf{x}(p)$	：標準格子（歪んでいない基準の格子）の位置ベクトル
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	：unit cell の並進ベクトル（格子の基本ベクトル）
W	：eigen 歪分だけ歪ませた場合の弾性歪エネルギー
$f_i(p)$	：eigen 歪分だけ歪ませた時にかかる力
$u_i(p)$	：変位ベクトルの i 成分
$\varphi_{ij}(p, p')$	：相互作用エネルギー
c	：A 原子(溶媒)の平均組成（AB２元系不規則相固溶体）
$q(p)$	：p位置に溶質原子が存在する場合、$q(p) = (1-c)$ p位置に溶媒原子が存在する場合：$q(p) = (0-c) = -c$
$\varphi(p, p')$	：solute C.P.'s (C.P.'s:coupling parameters)
$\varphi_i(p, p')$	：solute-lattice C.P.'s
$\varphi_{ij}(p, p')$	：lattice C.P.'s
v	：unit cell の体積
L^3	：考慮している領域(立方体形状)内の unit cell 数
V	：考慮している領域(立方体形状)の体積
z	：unit cell 内の原子数
N	：考慮している領域(立方体形状)の全原子数
$Q(h)$	：$q(p)$をフーリエ変換した時の振幅成分
$U_i(h)$	：$u_i(p)$をフーリエ変換した時の振幅成分
$\mathbf{k}(h)$	：波数ベクトル
$\mathbf{b}_\alpha$	：逆格子の並進ベクトル
h	：逆格子ベクトルの成分
m_α	：整数
$u_{i,j}$	：変形勾配
ε_{ij}	：拘束歪
e_{ij}	：弾性歪
η_{ij}	：stress free strain
η	：格子ミスマッチ
Ω	：$\Omega = v / z = V / N$ にて定義される変数

2．格子力学

原子振動(格子振動)や原子サイズの違いに基づく原子レベルでの力学を格子力学と呼ぶ。まず、原子の変位場$u_i(p)$の２次項まで考慮した場合の格子変形に起因するエネルギーFは式(1)のように与えられる。

$$F = W + \sum_p f_i(p)u_i(p) + \frac{1}{2}\sum_{p,p'} \varphi_{ij}(p,p')u_i(p)u_j(p') \tag{1}$$

pは格子点の位置ベクトルで、pの成分を(p_1, p_2, p_3)とする。Wは eigen 歪分だけ格子を歪ませせる場合の弾性エネルギーで、連続体における議論である Eshelby サイクルの初期エネルギーに相当する。$f_i(p)$は eigen 歪分だけ歪ませた時にかかる力で、Wに対応するだけ変形した後の、反発力(作用反作用力)である。$f_i(p)$は式(2)にて定義される。

$$-f_i(p) = -\frac{\partial F}{\partial u_i(p)} \tag{2}$$

$\varphi_{ij}(p,p')$は、変位場$u_i(p)$と$u_j(p')$の相互作用によるエネルギー増分の係数で、式(3)にて定義される。

$$\varphi_{ij}(p,p') = \frac{\partial^2 F}{\partial u_i(p)\partial u_j(p')} \tag{3}$$

さて、ここで原子の位置ベクトルを定義しよう。原子の標準位置として、歪んでいない基準の格子を考え、その格子点位置ベクトルを$\mathbf{x}(p)$とする。unit cell の並進ベクトル（格子の基本ベクトル）を$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$とすれば、

$$\mathbf{x}(p) = p_\alpha \mathbf{a}_\alpha \tag{4}$$

にて与えられる。

議論を単純にするために、AB２元系不規則相固溶体を考え、A 原子(溶媒)の平均組成をc と置く。ここで、溶質および溶媒原子の格子点における存在確率を表す変数$q(p)$を、次のように定義する。

p位置に溶質原子が存在する場合：$q(p) = (1-c)$
p位置に溶媒原子が存在する場合：$q(p) = (0-c) = -c$

$q(p)$と$u_i(p)$を独立変数とみなし、Fを展開すると、Fは式(5)の形式にても表現できる。

$$F = \frac{1}{2}\sum_{p,p'}\left\{\varphi(p,p')q(p)q(p') + 2\varphi_i(p,p')u_i(p)q(p') + \varphi_{ij}(p,p')u_i(p)u_j(p')\right\} \tag{5}$$

ここで、

$\varphi(p,p')$　：solute C.P.'s (C.P.'s:coupling parameters)
$\varphi_i(p,p')$　：solute-lattice C.P.'s

$\varphi_{ij}(p,p')$　：lattice C.P.'s
と呼ばれる変数で、格子力学において非常に重要なパラメータである。式(1)との対応関係から、

$$W = \frac{1}{2}\sum_{p,p'}\varphi(p,p')q(p)q(p') \tag{6}$$

$$-f_i(p) = -\sum_{p'}\varphi_i(p,p')q(p') \tag{7}$$

である。また、$\varphi(p,p')$、$\varphi_i(p,p')$および$\varphi_{ij}(p,p')$については、結晶の対称性から次のような関係が成立しなくてはならない。

$$\begin{aligned}
&\varphi(p,p') = \varphi(p'-p) = \varphi(p-p') \\
&\varphi_i(p,p') = \varphi_i(p'-p) = -\varphi_i(p-p') \\
&\varphi_{ij}(p,p') = \varphi_{ij}(p'-p) = \varphi_{ij}(p-p')
\end{aligned} \tag{8}$$

unit cell の体積を v とし、今考慮している領域(立方体形状)内に L^3 個 unit cell が存在するとすると、全体の体積は

$$V = vL^3 \tag{9}$$

と与えられる。また、unit cell 内の原子数を z とすると、全体の原子数は、

$$N = zL^3 \tag{10}$$

となる。結晶の並進性より、

$$q(p+Ln) = q(p) \tag{11}$$

$$u_i(p+Ln) = u_i(p) \tag{12}$$

が成立する。
　格子力学の常套手段として、$q(p)$と$u_i(p)$をフーリエ波にて表現しよう。

$$q(p) = \sum_{h\in R} Q(h)\exp\{i\mathbf{k}(h)\cdot\mathbf{x}(p)\} \tag{13}$$

$$u_i(p) = \sum_{h\in R} U_i(h)\exp\{i\mathbf{k}(h)\cdot\mathbf{x}(p)\} \tag{14}$$

$Q(h)$は$q(p)$をフーリエ変換した時の振幅成分であり、$U_i(h)$は$u_i(p)$をフーリエ変換した時の振幅成分である。$\mathbf{k}(h)$は波数ベクトルで、

$$\mathbf{k}(h) = 2\pi h_\alpha \mathbf{b}_\alpha \tag{15}$$

にて与えられる。$\mathbf{b}_\alpha$ は逆格子の並進ベクトルで、実格子の並進ベクトルと

$$\mathbf{b}_\alpha \cdot \mathbf{a}_\beta = \delta_{\alpha\beta} \tag{16}$$

の関係にある。$\alpha = 1,2,3$および$\beta = 1,2,3$である。hは逆格子ベクトルの成分h_αで、

$$h_\alpha = \frac{m_\alpha}{L} \tag{17}$$

にて与えられる。m_αは整数である。式(13)(14)の逆変換より、

$$Q(h) = \frac{1}{N} \sum_{p \in D} q(p) \exp\{-i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}(p)\} \tag{18}$$

$$U_i(h) = \frac{1}{N} \sum_{p \in D} u_i(p) \exp\{-i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}(p)\} \tag{19}$$

である。ここで、記号 D は実空間における領域を意味している。
さて、式(13)(14)を式(5)に代入し整理すると、F はフーリエ空間にて以下のように表現される。

$$F = \frac{N}{2} \sum_{h \in R} \{\Phi(h) Q^*(h) Q(h) + 2\Phi_i(h) U_i^*(h) Q(h) + \Phi_{ij}(h) U_i^*(h) U_j(h)\} \tag{20}$$

$$\Phi(h) = \sum_p \varphi(p) \exp\{i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}(p)\} \tag{21}$$

i

$$\Phi_i(h) = \sum_p \varphi_i(p) \exp\{i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}(p)\} \tag{22}$$

$$\Phi_{ij}(h) = \sum_p \varphi_{ij}(p) \exp\{i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}(p)\} \tag{23}$$

さらに、結晶の対称性（式(8)の性質）から

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(h) &= \Phi_{ij}(-h) = \Phi_{ji}(h) \\ \Phi_i(h) &= -\Phi_i(-h) \\ \Phi(h) &= \Phi(-h) \end{aligned} \tag{24}$$

が成り立つ。
ここで、平衡方程式を導入する。すなわち、

$$\frac{\partial F}{\partial U_i^*(h)} = 0 \tag{25}$$

式(20)を式(25)に代入することにより、

$$\Phi_{nj}(h)U_j(h) = -\Phi_n(h)Q(h) \tag{26}$$

を得る。式(26)は平衡方程式のフーリエ表現である。これより、$\Phi_{ij}(h)$の逆行列を$\tilde{\Phi}_{ij}(h)$とすると、

$$U_i(h) = -\tilde{\Phi}_{ij}(h)\Phi_j(h)Q(h) \tag{27}$$

および

$$\Phi_{nj}(h)U_i^*(h)U_j(h) = -\Phi_i(h)U_i^*(h)Q(h) \tag{28}$$

が成立する。式(27)(28)を式(20)に代入し整理すると、

$$F = \frac{N}{2}\sum_{h \in R} F(h)Q^*(h)Q(h) \tag{29}$$

$$F(h) = \Phi(h) - \Phi_i(h)\tilde{\Phi}_{ij}(h)\Phi_j^*(h) \tag{30}$$

となる。注意すべき点は、$F(h)$がhの方向のみの関数ではなく、その絶対値にも依存している点である。

３．微視力学

　格子力学における議論と同様にして、連続体の微視力学の基本式を導く。勿論、これは、格子力学における長波長近似に相当する。まず、格子力学との相違点は、当然ながら連続体であるので、位置ベクトルが連続変数となる点である。したがって、 $\mathbf{x}(p)$ は単に $\mathbf{x}$ と書かれる。これより、格子力学における式(13)(14)は、

$$q(\mathbf{x}) = \sum_{h \in R} Q(h) \exp\{i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}\} \tag{31}$$

$$u_i(\mathbf{x}) = \sum_{h \in R} U_i(h) \exp\{i\mathbf{k}(h) \cdot \mathbf{x}\} \tag{32}$$

にて与えられる。変位場が連続体になったので、変形勾配 $u_{i,j}$ 、ひいては拘束歪 ε_{ij} 、弾性歪 e_{ij} を定義できる。すなわち、

$$u_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \tag{33}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(u_{i,j} + u_{j,i}\right) \tag{34}$$

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \eta_{ij} q \tag{35}$$

である。η_{ij} は stress free strain で、$e_{ij} = 0$ の場合の拘束歪および q をそれぞれ $\hat{\varepsilon}_{ij}, \hat{q}$ とすると、

$$\eta_{ij} = \frac{\hat{\varepsilon}_{ij}}{\hat{q}} \tag{36}$$

にて定義される。これは初期エネルギー W を与える歪場に相当する。特に立方晶の場合には、

$$\eta_{ij} = \delta_{ij} \eta \tag{37}$$

$$\eta = \frac{1}{a}\left(\frac{da}{dc}\right) \tag{38}$$

と表され、また式(38)の η は格子ミスマッチと呼ばれる。a は格子定数である。

　連続体における弾性エネルギーは、通常の微小歪理論に基づき、弾性歪の２次のこうまで考慮した形式にて、

$$F = \frac{1}{2} \int_D c_{ijkl} e_{ij} e_{kl} d^3\mathbf{x} \tag{39}$$

と与えられる。式(35)を式(39)に代入し整理する。

$$F = \frac{1}{2}\int_D c_{ijkl}(\eta_{ij}\eta_{kl}q^2 - 2u_{i,j}\eta_{kl}q + u_{i,j}u_{k,l})d^3\mathbf{x} \tag{40}$$

式(32)より、

$$u_{i,j}(\mathbf{x}) = i\sum_{h\in R} U_i(h)k_j \exp\{i\mathbf{k}(h)\cdot\mathbf{x}\} \tag{41}$$

であり、また連続体の場合、

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} = 2\pi h_\alpha p_\alpha = k_j x_j \tag{42}$$

であるので、式(41)(42)を式(40)に代入することにより、F は、

$$F = \frac{V}{2}\sum_{h\in R} c_{ijkl}\left\{\eta_{ij}\eta_{kl}Q^*(h)Q(h) + 2ik_j\eta_{kl}U_i^*(h)Q(h) + k_j k_l U_i^*(h)U_j(h)\right\} \tag{43}$$

にて与えられる。連続体における平衡方程式は、

$$G_{ik}(\mathbf{k})U_j(h) = -ic_{ijkl}k_j\eta_{kl}Q(h) \tag{44}$$

$$G_{ik}(\mathbf{k}) = c_{ijkl}k_j k_l \tag{45}$$

であり、$G_{ik}(\mathbf{k})$ の逆行列を $G_{ik}^{-1}(\mathbf{k})$ とすると、

$$U_j(h) = -ic_{ijkl}\eta_{kl}k_j G_{ik}^{-1}(\mathbf{k})Q(h) \tag{46}$$

および

$$G_{ik}(\mathbf{k})U_i^*(h)U_j(h) = -ic_{ijkl}k_j\eta_{kl}U_i^*(h)Q(h) \tag{47}$$

が成立する。式(46)(47)を式(43)に代入し整理すると、

$$F = \frac{V}{2}\sum_{h\in R} B(h)Q^*(h)Q(h) = \frac{V}{2}\sum_{h\in R} B(n)Q^*(h)Q(h) \tag{48}$$

$$\begin{aligned} B(h) &= c_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} - c_{ijkl}\eta_{kl}k_j G_{ik}^{-1}(\mathbf{k})k_l\eta_{pq}c_{klpq} \\ &= c_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} - c_{ijkl}\eta_{kl}n_j G_{ik}^{-1}(\mathbf{n})n_l\eta_{pq}c_{klpq} = B(n) \end{aligned} \tag{49}$$

$$G_{ik}(\mathbf{n}) = c_{ijkl}n_j n_l \tag{50}$$

となる。注意すべき点は、$B(h)$ が h の方向のみの関数 $B(n)$ に変わる点である。

４．格子力学と微視力学の関係

格子力学と微視力学に基づき、弾性歪エネルギーが定式化された。格子力学の式(20)を長波長近似が、式(43)に一致しなくてはならない。したがって、長波長近似が仮定できる場合、式(20)(43)を比較し、さらに$\Phi(h)$, $\Phi_i(h)$および $\Phi_{ij}(h)$のテイラー展開において高波数項を省略することにより、

$$
\begin{aligned}
&\Phi(h) \cong \sum_p \varphi(p)\left\{1 + ik_j x_j - \frac{1}{2}k_j k_l x_j x_l\right\} = \Omega c_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} \\
&\therefore \quad \sum_p \varphi(p) = \Omega\, c_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl}
\end{aligned}
\tag{51}
$$

$$
\begin{aligned}
&\Phi_i(h) \cong \sum_p \varphi_i(p)\left\{1 + ik_j x_j - \frac{1}{2}k_j k_l x_j x_l\right\} = i\Omega c_{ijkl}k_j\eta_{kl} \\
&\therefore \quad \sum_p \varphi_i(p)x_j = \Omega\, c_{ijkl}\eta_{kl}
\end{aligned}
\tag{52}
$$

$$
\begin{aligned}
&\Phi_{ik}(h) \cong \sum_p \varphi_{ik}(p)\left\{1 + ik_j x_j - \frac{1}{2}k_j k_l x_j x_l\right\} = \Omega c_{ijkl}k_j k_l \\
&\therefore \quad -\frac{1}{2}\sum_p \varphi_{ik}(p)k_j k_l x_j x_l = \Omega c_{ijkl}k_j k_l \\
&\qquad -\frac{1}{2}\sum_p \varphi_{ik}(p)k_j k_l x_j x_l = \frac{1}{2}\Omega(c_{ijkl}k_j k_l + c_{ilkj}k_l k_j) \\
&\qquad -\sum_p \varphi_{ik}(p)x_j x_l = \Omega(c_{ijkl} + c_{ilkj})
\end{aligned}
\tag{53}
$$

を得る。Ωは$\Omega = v / z = V / N$にて定義される。

特に式(53)の後半の変形は重要である。格子力学側では、j と l の入れ替えは対称であるが、微視力学側では対称ではない。なぜなら$c_{ijkl} \neq c_{ilkj}$であるからである。したがって、式(53)の右辺において、j と l の入れ替えが対称となるように、$c_{ijkl} = (c_{ijkl} + c_{ilkj})/2$と平均化操作を行っている。逆に、格子力学の方に非対称性を導入する場合には、

$$
\begin{aligned}
&-\sum_p \varphi_{ik}(p)x_j x_l = \Omega(c_{ijkl} + c_{ilkj}) \\
&-\sum_p s(ikjl)\varphi_{ik}(p)x_j x_l = \Omega\, s(ikjl)(c_{ijkl} + c_{ilkj}) = 2\Omega\, c_{ijkl} \\
&-\frac{1}{2}\sum_p s(ikjl)\varphi_{ik}(p)x_j x_l = \Omega\, c_{ijkl}
\end{aligned}
\tag{54}
$$

とすれば良い。ここで$s(ikjl)$は

$$
s(ikjl) = \frac{2\,c_{ijkl}}{c_{ijkl} + c_{ilkj}} \tag{55}
$$

にて定義される。なお、式(55)に関して、右辺は $ijkl$ について和は取らない。