

第2部 構造のシミュレーション

Simulation of structure

5. 原子の間に働く力 (1) – 原子間ポテンシャル –

Interatomic forces (1) - interatomic potential -

物質あるいは材料の特性は構造によって決まります。物質の構造を実験的に推定する方法としては、

- (i) X線回折
- (ii) 電子顕微鏡, 電子回折

が代表的ですが、いずれも少し大掛かりな装置を必要とします。また、測定やデータの解析にも時間がかかりますが、実際には、測定に適した試料を準備するために時間や手間がかかります。コンピュータを使って構造を予測することができれば、役に立ちます。

物質の化学組成がわかっている場合に、最も安定な分子構造あるいは結晶構造は一義的に決まります。絶対零度では、もっともエネルギーの低い構造が安定な構造です。同じ化学組成で（実際には）安定な構造が2種類以上存在する場合もありますが、逆にそのすべてを推定することも原理的には可能なはずですが、常温常圧で用いられる材料は、絶対零度で安定な構造と同じだったり、近い構造をとることが普通です。高温での構造やダイナミクスなどはモンテカルロシミュレーションや分子動力学計算という方法で計算されますが、これらについては後で扱うことにします。まず手始めに、主に無機化合物を対象として、化学組成がわかっているときに、熱力学的に（絶対零度で）安定な結晶構造を推定する方法について学びます。

物質の安定な構造は、概ね「原子の間に働く力」によって決まります。異なる原子の間に引き合う力が強く働けば近くに配置され、引き合う力の弱い場合には比較的離れて配置されることになるでしょう。 ([補足 5.A](#))

構造のシミュレーションをするためには、この「原子の間に働く力」をうまくモデル化できれば良いことになります。ただし、実際のモデルでは、「力」の代わりに「エネルギー」あるいは「ポテンシャル」が用いられることに注意してください。

5-1 ポテンシャルとは？ What is Potential ?

一般的に「ポテンシャル」は「潜在能力」という意味合いで用いられますが、ここでは「ポテンシャル・エネルギー」あるいは「位置エネルギー」という意味で使います。

物質は結合エネルギーにより安定化して特定の構造をとります。全体のエネルギーは主に個々の原子の間の結合エネルギーの和として表されます。ただし、有限の温度では、原子が熱振動により運動をしているので、その運動エネルギーを無視することはできません。このことについては、後で学ぶことにします。ここでは「ポテンシャル」とは「ポテンシャル・エネルギー」のことであり、「全体のエネルギー」のうちで「運動エネルギー以外の部分」と考えることにします。

「原子の間にはたらく力」についての話なのに、どうして「力」ではなく「ポテンシャル」という「エネルギーのうちの一部」のような概念が使われるのでしょうか？実際には色々な理由があるでしょうけれど、そのうちの一つに、「そうすると数式の数が少なくコンパクトになり、楽になる」ということがあります。

複数の粒子があり、その粒子の間に、お互い引き合う力や反発し合う力が働いているような系について考えます。これらの粒子の間に働く力は、粒子の種類や、帯電している場合にはその電荷、磁性を持つ場合にはその磁化の大きさや方向などの影響を受けるでしょう。この粒子が「原子」の場合には、「原子の種類（元素）と位置」によってどのような力が働くかが決まります。

N 個の原子にそれぞれ $i = 1, 2, 3, \dots, N$ と番号が付けられているとして、 i 番目の原子がどのような原子であるかは知っているとし、 i 番目の原子の位置は、三次元の位置ベクトル

$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$ で表されます。この系のポテンシャル・エネルギーは原子の位置だけで決ま

ります（[補足 5.1.A](#)）。これを $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$ と表すことにします（「 Φ 」はギリシャ文字の大文字で「ファイ」と読みます）。

この時に i 番目の原子が受ける力の大きさと方向が、三次元のベクトル $\mathbf{f}_i = \begin{pmatrix} f_{i,x} \\ f_{i,y} \\ f_{i,z} \end{pmatrix}$ で表さ

れるとすると、この力とポテンシャルの間には

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.1.1)$$

の関係があります。式 [\(5.1.1\)](#) の中の記号「 ∇ 」はナブラ nabra と呼ばれる記号で、「微分演算子」のうちの一つである**グラディエント** (gradient, 勾配) を表します

[\(補足 5.1.B\)](#)。

$$\nabla = \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} \quad (5.1.2)$$

の意味があり、「三次元の座標」を変数に持つスカラー関数に作用して、三次元の関数を返す働きがあります。ベクトルの性格を持つので、ベクトル微分演算子と呼ばれることもあります。

式(5.1.2)で使われている「 ∂ 」の記号は、「偏微分」を表し、「 $\partial/\partial x$ 」は「 y と z は固定して x で微分する」ことを意味します。一粒子の場合であれば、

$$\nabla \Phi(x, y, z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x} \\ \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial y} \\ \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (5.1.3)$$

の関係があり、この粒子の受ける力 \mathbf{f} は、

$$\mathbf{f} = -\nabla \Phi(x, y, z) = \begin{pmatrix} -\frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x} \\ -\frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial y} \\ -\frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (5.1.4)$$

と表されます。

式(5.1.1), (5.1.4)の右辺には負符号のついていることに注意してください。これは「勾配」が「坂道を『登る』方向」に正の値をとるのに対して、力を受けるのは「坂道を『くだる』方向」であることに対応します。



Fig. 5.1.1 どちらの方向にどれだけ力を受け、加速するか？質量が m 、重力加速度が g 、傾斜が角度 θ で表されるとする。

[Fig. 5.1.1](#) に示す問題の場合、ポテンシャルは

$$\Phi(x, y, z) = \begin{cases} mgz & [z = -x \tan \theta, y = 0] \\ \infty & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (5.1.5)$$

と表すことができるでしょう。しかし、式 (5.1.5) のままの形で解くのは難しそうです。

軌道の接線方向を表すベクトルが $\mathbf{u}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ 0 \\ -\sin \theta \end{pmatrix}$ 、それと垂直な方向が $\mathbf{u}_{\perp} = \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix}$ と表されることから、

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (5.1.6)$$

と表すことにすれば、

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \cos \theta + z' \sin \theta \\ y' \\ -x' \sin \theta + z' \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.1.7)$$

の関係も成立します。式 (5.1.6) のように行列 $\begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$ を 3次元座標を表す列ベ

クトル $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ に左側からかける操作は、y 軸の正方向から見て時計回りに θ 回転させるこ

とと同じことであり、行列 $\begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$ を左側からかける操作は、y 軸の正方向か

ら見て反時計回りに θ 回転させることと同じことです。逆に、現実の系の位置が変わらな

いとすれば、座標 $\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$ を $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ の代わりに使うことは、元の座標系を y 軸の正方向から見

て反時計回りに θ 回転させた座標系を使うということと同じです。

式 (5.1.7) の変換を用いれば、式 (5.1.5) は以下のように書き直せます。

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, z) &= \begin{cases} mg(-x' \sin \theta + z' \cos \theta) & [z' = 0, y' = 0] \\ \infty & [\text{otherwise}] \end{cases} \\ &= \begin{cases} -mgx' \sin \theta & [z' = 0, y' = 0] \\ \infty & [\text{otherwise}] \end{cases} \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

となり、一次元の問題になります。ややトリッキーな考え方かもしれませんが、 z' 方向には動けないことを前提とすれば、この方向に沿ったポテンシャルは、事実上無視しても構わないはずです。式 (5.1.8) から

$$\frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x'} = -mg \sin \theta \quad (5.1.9)$$

ですが、式 (5.1.6) から

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x} &= \frac{dx'}{dx} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x'} = \frac{d(x \cos \theta - z \sin \theta)}{dx} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x'} \\ &= \cos \theta (-mg \sin \theta) = -mg \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (5.1.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial z} &= \frac{dx'}{dz} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x'} = \frac{d(x \cos \theta - z \sin \theta)}{dz} \frac{\partial \Phi(x, y, z)}{\partial x'} \\ &= (-\sin \theta) (-mg \sin \theta) = mg \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (5.1.11)$$

となり、式 (5.1.4) を当てはめれば、

$$\mathbf{f} = -\nabla \Phi(x, y, z) = -\begin{pmatrix} -mg \sin \theta \cos \theta \\ 0 \\ mg \sin^2 \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} mg \sin \theta \cos \theta \\ 0 \\ -mg \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5.1.12)$$

となります。

[Fig. 5.1.1](#) を見れば， x 軸に沿って正の方向， z 軸に沿って負の方向へ加速することになりそうですが，式 [\(5.1.12\)](#) の結果は，これとつじつまが合っています。

5-2 ペアポテンシャル Pair potential

原子の間に働く「力」をモデル化するためのもっとも単純なモデルが「ペアポテンシャル pair potential」です。ペアポテンシャルは，2つの原子の間の距離だけに依存するポテンシャル関数で，原子間距離 r の関数， $V_2(r)$ と表されます（ここで2という添字を付けているのは，二体ポテンシャルという意味をはっきりさせるためで，あまり深い意味はありません）。本当は，原子の間に働くポテンシャルのすべてがペアポテンシャルで表されるわけではないことに注意する必要がありますが，それでも実際上かなり役に立つモデルです。

ペアポテンシャルを使うことを前提として，結晶全体のエネルギー Φ_P は，すべての原子ペアの間に働くポテンシャルの和で表されると考えます。つまり，全部で N 個の原子がある場合，結晶全体のエネルギーが

$$\Phi_P = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V_2(r_{ij}) \quad (5.2.1)$$

と表されるとします。ここで， r_{ij} は i 番目の原子と j 番目の原子の間の距離を意味します。

ペアポテンシャルのモデルは，純金属や合金，アルカリ金属塩，アルカリ土類金属塩，酸化物などのイオン結合をする無機化合物の原子間相互作用を比較的よく再現できます（逆に共有結合性結晶，有機化合物などでは単純にペアポテンシャルで構造のモデル化するのは難しいのが普通です）。

分子性結晶では，分子の形を決める分子内の相互作用はペアポテンシャルで単純には表されないのですが，分子の形そのものを固定して考えれば，分子の間に働く力は，分子を構成する原子の間のペアポテンシャルの和として計算すれば良い例の多いことが知られています。

ここでは代表的なペアポテンシャルであるレナード・ジョーンズ Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルとボルン・マイヤ・ハギンス Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャルとを紹介します。実際の構造シミュレーションや分子動力学計算では，分子性結晶の分子間相互作用には LJ ポテンシャル，無機物質には BMH ポテンシャルの使われることが多い傾向があります。

原子の間には引力と反発力（斥力）がはたらくので，隣り合う原子はこれらがちょうど釣り合う位置をとろうとして，原子の種類によって大体決まった間隔をとります。引力の原因には

共有結合, 金属結合

イオン結合 (静電クーロン力, 電荷が異符号の場合)

ファンデルワールス力

があります。反発力 (斥力) の原因には

静電クーロン力 (電荷が同符号の場合)

交換斥力 (説明が難しい。『別のものが同時に同じ場所にいられないこと』
という説明の仕方がある)

があります。

原子間に働く力の強さ f と二体ポテンシャル $V_2(r)$ の間には,

$$f = \frac{dV_2(r)}{dr} \quad (5.2.2)$$

の関係があります。ここで r は原子の間の距離を意味するとします。この場合, この式で表される f は「引力の強さ」を表します。

本来は「原子の位置」も「力」も 3次元のベクトルで表されます。これらをあらわに表現するためには, 二つの原子の位置を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とし, 二体ポテンシャルを

$$V_2(r) = V_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (5.2.3)$$

と表現します。一つ目の原子の受ける力が

$$\mathbf{f}_1 = -\nabla_1 V_2(r) \quad (5.2.4)$$

二つ目の原子が受ける力が

$$\mathbf{f}_2 = -\nabla_2 V_2(r) \quad (5.2.5)$$

と表されることは, 式 (5.1.1) の通りです。

ところで,

$$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (5.2.6)$$

から

$$\frac{\partial r}{\partial x_1} = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \quad (5.2.7)$$

なので, 例えば一つ目の原子が受ける力の x 成分は

$$f_{1x} = -\frac{\partial V_2(r)}{\partial x_1} = -\frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{dV_2(r)}{dr} = -\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \frac{dV_2(r)}{dr} \quad (5.2.8)$$

のようになります。dV₂(r)/dr が簡単に計算できる場合には、式 (5.2.8) の通りに計算すれば良いのですが、コンピュータで数値微分 (4章, 4-3節) をすることにすれば、その必要がなくなります。なにか十分に小さい数値「Δx₁」を使って、

$$-\frac{\partial V_2(r)}{\partial x_1} \approx -\frac{V_2(x_1 + \Delta x_1, y_1, z_1, \dots) - V_2(x_1, y_1, z_1, \dots)}{\Delta x_1} \quad (5.2.9)$$

を計算すれば良いだけです。実際にどこまで小さい数値を使えるかは、処理系によって変わります (4章, 4-1節)。二体ポテンシャルそのものであれば式 (5.2.8) を使うのでも苦にならないかもしれませんが、ポテンシャルを表す式が複雑で、正確に微分を求めることが難しい場合には「数値微分」を使うのが実践的で有効です。

5-3 レナード・ジョーンズ ポテンシャル Lennard-Jones potential

レナード-ジョーンズ Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルは主にファンデルワールス力と交換斥力 (反発力) とをモデル化するもので、以下の式で表現されます。

$$\phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (5.3.1)$$

ポテンシャルの形は原子の種類によって異なり、式 (5.3.1) で i, j はそれぞれ原子の種類を表します。原子の組が決まれば、 σ_{ij} と ϵ_{ij} が決まります。 σ_{ij} は原子の大きさ (平均的な原子間距離: 2つの原子の半径の和) に対応するパラメータで、 ϵ_{ij} は力の強さ (ポテンシャルの大きさ) を表すパラメータです。また 12 乗の項が反発力、6 乗の項がファンデルワールス引力を表しています。「ファンデルワールス・ポテンシャルが距離の -6 乗に比例する」ことは、「ファンデルワールス力は距離の -7 乗に比例する」ことと同じことであることに注意してください。

イオン性結晶の場合や分子内での電荷の偏りの影響を考慮するためには、クーロン・ポテンシャルと組み合わせて用いられます。この場合、ポテンシャルは

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (5.3.2)$$

と表されます。式 (5.3.2) の第 1 項がクーロン・ポテンシャルを表し、 Z_i と Z_j はイオンの価数、 e は素電荷 (電気素量, 陽子 1 個の持つ電荷で $e = 1.602\,176\,62 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 は「真空の誘電率」 ($\epsilon_0 = 8.854\,187\,8128(13) \times 10^{-12}$ F m⁻¹) です。クーロン・ポテンシャルは距離の -1 乗に比例し、クーロン力は距離の -2 乗に比例します (クーロンの法則)。

LJ ポテンシャルで、ファンデルワールス引力項が距離 r の -6 乗に比例するとしていることには特別な意味があります。このことについては、後で説明します。

一方で、反発項を距離の -12 乗に比例するようにしていることには、特別な意味はありません。距離をゼロに近づけた時にポテンシャルが無限大に発散するようにつじつまを合わせているだけと思って間違いありません。反発項が距離の -12 乗に比例するようにすると反発力の効き方が実際より強めに出る傾向があるので、最近では反発項に例えば距離の -9 乗に比例する形を使うことも多いようです。

式 (5.3.1) に戻り、LJ ポテンシャルの距離 r による微分を求めれば、

$$\frac{d\phi_{ij}(r)}{dr} = \frac{24\epsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{13} \left[-2 + \left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right)^6\right] \quad (5.3.3)$$

となり、原子間距離が平衡原子間距離 $r_{\text{eq}} = 2^{1/6}\sigma_{ij}$

$$r = r_{\text{eq}} = 2^{1/6}\sigma_{ij} = 1.122\,46\,\sigma_{ij} \quad (5.3.4)$$

となる時に、LJ ポテンシャルは極小値

$$\phi(r_{\text{eq}}) = -\epsilon_{ij} \quad (5.3.5)$$

をとることがわかります。

異種の原子が混ざっている場合でも、例えば有機化合物で分子の間の相互作用を計算する場合に、炭素 C、水素 H、酸素 O、窒素 N などの組み合わせの場合、適当な $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ の値が提案されています。異なる元素の組み合わせで適当な $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ の値が知られていない場合には、以下の式で表される「ローレンツ-ベルテロ Lorentz-Berthelot の組み合わせ法則」を用いることができるとされています。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (5.3.6)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (5.3.7)$$

ローレンツ-ベルテロの法則では、原子間距離に対応する σ_{ij} には算術平均 arithmetic average, ポテンシャルの大きさに対応する ϵ_{ij} には幾何平均 geometric average (相乗平均) を用いる形をしています。平均原子間距離として算術平均を用いるのは、「原子間距離が、原子の持つ半径の和で表される」と仮定することと同じことです (この仮定は良くないという説も少なくありません)。

一方で、ローレンツ-ベルテロ則で、ポテンシャルの大きさを表すパラメータ ϵ_{ij} に幾何平均を用いる根拠は、必ずしもはつきりとしたものではありません。ただし、例えばかりに一方の原子が希ガスのようにほとんど相互作用を持たない原子の場合に、別の原子と組み合わせても、やはりほとんど相互作用を持たないでしょうから、「算術平均的なポテンシャル」を持つのではなく、「幾何平均的なポテンシャル」しか持たないことにしないとつじつまが合わないことになるでしょう。また、原子の間に働く相互作用が、クーロン力

と同じようにそれぞれの原子の持つ「特性値」（電荷，分極率など）の積に比例するはずだとすれば，確かにそれぞれの原子の持つ特性パラメータの幾何平均をとることが適切ということになるでしょう。

5-4 ボルン・マイヤ・ハギンス ポテンシャル

Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル

ボルン-マイヤ-ハギンス Born-Mayer-Huggins (BMH) (Born-Mayer-Huggins-Tosi-Fumi) ポテンシャルはイオン結合を持つ物質に用いられることの多い原子間ポテンシャルのモデルです ([補足 5.4.A](#))。関数の形は以下の式で表されます (*e.g.* Ohtaki *et al.*, [1988](#))。

$$\phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (5.4.1)$$

式 (5.4.1) の第 1 項はクーロン項，第 2 項は Born-Mayer 斥力項，第 3 項は双極子-双極子分散項，第 4 項は双極子-四重極子分散項と呼ばれます。 Z_i はイオンの電荷数（価数）， A_{ij} はポーリング因子 Pauling factor， b は反発パラメータ repulsive parameter， σ_i はイオン半径 ionic radius， ρ はソフトネスパラメータ hardness parameter と呼ばれます

([補足 5.4.B](#))。 C_{ij} は双極子-双極子分散相互作用のパラメータ， D_{ij} は双極子-四重極子分散相互作用のパラメータです。

ポーリング因子は次式で定義されます。

$$A_{ij} = 1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \quad (5.4.2)$$

ここで n_i は最外殻の電子数です。ポーリング因子は陽イオンでは斥力を大きめに，陰イオンでは斥力を小さめにする働きがあります。

C_{ij} , D_{ij} には以下の式を使い，分極率の実験値から見積もられるとされています。

$$C_{ij} = \frac{3\alpha_i \alpha_j E_i E_j}{2(E_i + E_j)} \quad (5.4.3)$$

$$D_{ij} = \frac{9C_{ij}}{4e^2} \left(\frac{\alpha_i E_i}{N_i} + \frac{\alpha_j E_j}{N_j} \right) \quad (5.4.4)$$

ここで N_i はイオンの全電子数， E_i は第一イオン化エネルギーであり，分極率 α_i と以下の関係を持ちます。

$$\alpha_i = \frac{N_i e^2 h^2}{m E_i^2} \quad (5.4.5)$$

未知数 b , ρ , σ_i は結晶の圧縮率，膨張率などの実験値を使って決定するとされます。

補足

(補足 5.A) 密度汎関数理論計算によるエネルギー計算 (←)

原子の配置を決めて、エネルギーが最低になるような電子密度を計算する密度汎関数理論計算 (density functional theory calculation; DFT calculation) は第一原理計算 (first-principle calculation) と呼ばれ、このような計算で構造のシミュレーションの行われる場合も、分子動力学計算 (molecular dynamics calculation) と組み合わせて有限温度での構造のシミュレーションの行われる場合もありますが、この授業では取り上げません。

第一原理分子動力学計算として用いられる場合には、擬ポテンシャル (pseudo-potential) を用いることで計算効率の向上が図られます。交換相関相互作用をどのように近似・モデル化するかには多様な提案があります。密度汎関数理論計算の提案された当初は局所密度近似 (local density approximation; LDA) が提案されましたが、一般化勾配近似 (generalized gradient approximation; GGA) の方が正確な結果が導かれる傾向はあります。

(補足 5.1.A) ポテンシャルと位置エネルギー (←)

厳密には、ポテンシャルは「位置エネルギー」と「全く同じ」というわけではありません。運動する荷電粒子は、磁場からも力 (ローレンツ力 Lorentz force) を受けるからです。運動する荷電粒子が磁場から受ける力は「ベクトルポテンシャル vector potential」を使って表されます。一般的には時刻 t に粒子が受ける力 $\mathbf{f}(t)$ は、スカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r}, t)$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ とを使って、

$$\mathbf{f}(t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.A.1)$$

のように表されます。式 (5.1.A.1) の中で「 \times 」の記号は外積・ベクトル積・クロス積・交叉積 cross product, vector product などと呼ばれるベクトル演算を意味します (補足 5.1.A.1)。

時刻 t に位置 $\mathbf{r}(t)$ にあり、速度 $\mathbf{v}(t)$ で運動する電荷 q を持つ粒子が電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ と磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ から受ける力は、

$$\mathbf{f}(t) = q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + q\mathbf{v}(t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.A.2)$$

と表されます。また、

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (5.1.A.3)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.A.4)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \quad (5.1.A.5)$$

の関係から、電磁気的なポテンシャルを力学的なポテンシャルに読み替えれば、式 (5.1.A.2)–(5.1.A.5) から式 (5.1.A.1) が導かれます。 (←)

(補足 5.1.A.1) 内積と外積, 直積 (←)

英語の dot product (scalar product, inner product) に相当する操作は、日本語では「ドット積 (スカラー積, 内積)」, 中国語では「点积 (数量积, 标量积, 内积)」と翻訳されますが、英語の cross product (vector product) に相当する操作が、日本語では「クロス積 (交叉積, 外積)」と翻訳され、中国語では「叉積 (向

量積)」と翻訳されます。英語の outer product (direct product) に相当する操作は、日本語では「直積」と翻訳され、中国語では「直積」と翻訳されます。 (←)

(補足 5.1.B) ナブラとデル, グラディエント (←)

ナブラ nabla とデル Del は「 ∇ 」の「記号」を表す言葉で、この記号「 ∇ 」は数式の中で勾配 gradient をとることを意味するという関係があります。ナブラ nabla はヘブライ語で^{たてごと}豎琴 harp を意味する言葉であり、「 ∇ 」の記号が豎琴 harp の形と似ているのでそのように呼ばれるようになったとされています。

「 ∇ 」の代わりに「grad」と書かれる場合もあります。また「 $\nabla \cdot$ 」の記号は勾配との内積 inner product をとることを意味し、発散 divergence とよばれ「div」と書かれることがあり、「 $\nabla \times$ 」の記号は勾配との外積 cross product (ベクトル積 vector product) をとることを意味し、回転 rotation あるいはカール curl とよばれ「rot」あるいは「curl」と書かれることがあります。「 $\nabla \cdot \nabla$ 」は普通「 Δ 」と書かれラプラシアン Laplacian と呼ばれます。 (←)

(補足 5.4.A) Born-Mayer-Huggins ポテンシャルの別名 (←)

Tosi と Fumi は、このポテンシャルモデル (BMH ポテンシャル) の定式化に重要な貢献をしたようです (Fumi & Tosi, 1964; Tosi & Fumi, 1964)。単に Tosi-Fumi ポテンシャルと呼ばれることも、Born-Mayer-Huggins-Tosi-Fumi ポテンシャル、Born-Mayer-Huggins-Fumi-Tosi ポテンシャルと呼ばれることもあります。 (←)

(補足 5.4.B) ソフトネスパラメータ (←)

Fumi & Tosi の論文 (Fumi & Tosi, 1964; Toshi & Fumi, 1964) には、このパラメータは hardness parameter と書かれているのですが、このパラメータは、値の大きい方が「やわらかい」ことを意味するので、日本語では「ソフトネスパラメータ」と呼ぶのでかまいません。 (←)

参考文献 5

Fumi, F. G. & Tosi, M. P. (1964). "Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-type Alkali Halides – I, The Huggins-Mayer and Pauling Forms," *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 31–43. [doi: [10.1016/0022-3697\(64\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90159-3)]

Tosi, M. P. & Fumi, F. G. (1964). "Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-type Alkali Halides – II, The Generalized Huggins-Mayer Form," *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 45–52. [doi: [10.1016/0022-3697\(64\)90160-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-X)]

Ohtaki, H., Fukushima, N, Hayakawa, E. & Okada I. (1988). "Dissolution Process of Sodium Chloride Crystal in Water," *Pure & App. Chem.*, **60**, 1221–1324. [doi: [10.1351/pac198860081321](https://doi.org/10.1351/pac198860081321)]