

## Bond valence sum とは

Pauling は、イオン結晶中で各イオンがもっている電荷(形式電荷) $q_i$ は配位している結合ごとに割り振ることができると考え、これを Bond valence と名づけた。

$$v_i = \frac{q_i}{n_i} \quad \because \left( \begin{array}{l} v_i : \text{bond valence} \\ q_i : \text{formal charge} \\ n_i : \text{coordination number} \end{array} \right) \quad (1)$$

その後、Brown と Altermatt はこの考え方を一般のイオン結晶に更に拡張して Bond valence sum という考え方を提案した。

$$BV = \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{r_0 - r_i}{B}\right) \quad \because \left( \begin{array}{l} BV : \text{bond valence sum} \\ r_0 : \text{parameter for the bond} \\ r_i : \text{distance of the bond} \\ B : 0.37 \\ n : \text{number of the nearest bonds} \end{array} \right) \quad (2)$$

Bond valence sum は陽イオンの実効的な電荷とみなすことができ、単純な考え方ではあるが、イオン結晶を評価する上で極めて有効な考え方となっている。式中の  $B$  値は多数の無機化合物の構造解析データに基づいて決定された値で、当初はイオン対の組み合わせによらない定数値(0.37)であるとされたが、最近ではより精度を高めるためにこれも各結合に割り振られるパラメータとして取り扱われている。BondVal もこれを考慮している。 $r_0$  はイオン対の組み合わせごとに決定されたパラメータで、Brown と Altermatt の表をはじめとする多くのデータがリストアップされている。