

1. 格子エネルギーとは

格子エネルギーは、イオン結晶をそれを構成するイオン（相互作用のないガス状のイオン）に解離するのに要するエネルギーとして定義される。格子エネルギーは熱力学的にはイオン結晶の生成エンタルピーや溶解エンタルピーなどに関係するばかりでなく、イオン結晶の融点などとも密接な関係を示す。

NaCl 型、ZnS（閃亜鉛鉱）型など、イオン間距離が正確に格子定数と関係しているようなイオン結晶では、結晶のポテンシャルエネルギーはイオン間距離の関数として次のような単純な関係式で表すことができる。

$$E = E_c + E_r = \frac{N_A M q_+ q_-}{4\pi\epsilon_0 r} + E_r(r) \quad (1)$$

$$\because q_+ = eZ_+, q_- = eZ_-$$

N_A : Avogadro number

M : Madelung constant

r : nearest neighbouring distance between cation and anion

$E_r(r)$: function for repulsion interaction energy

ここで、 E_c は静電（クーロン）相互作用による項、 E_r は量子力学的な電子雲の重なりによって生じる近接相互作用の反発交互作用の項である。格子エネルギーは平衡状態におけるポテンシャルエネルギーの極小値の絶対値として表すことができる。すなわち、

$$U = - \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_{r=r_e} \quad (2)$$

E_r の格子エネルギー全体に及ぼす割合は高々10%程度であるので、格子エネルギーの大部分はクーロン相互作用から成り立っている。上記の式で表すことができる単純結晶では、マードルング定数 M は幾何学的な考えにより結晶型ごとに求めることができるので、格子エネルギーは、従って、近接相互作用の E_r を除くと、格子定数と構成イオンの価数だけで決定することができる。

これに対して、一般的なイオン結晶では、陽イオンと陰イオンとの距離は格子定数に対して単純な関係ではないので上記の式は使えない。イオン結晶のポテンシャルエネルギーを求める一般式は次式で与えることができる。

$$E = E_c + E_r = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + E_r(r) \quad (3)$$

$$(\because i \neq j, q_i = eZ_i)$$

ここで、 E_r については種々の式が提案されている。たとえば、

$$\text{Lennard - Jones type} \quad E_r = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (4)$$

$$\text{Born type} \quad E_r = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (5)$$

$$\text{Born - Mayer type} \quad E_r = A \exp \left(- \frac{r}{\rho} \right) \quad (6)$$

$$\text{Two - body ions model} \quad E_r = (b_i + b_j) \exp \left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j} \right) \quad (7)$$

が提案されている。LatEnergy では最後の完全イオン性 2 体ポテンシャルを採用している。

静電ポテンシャル E_c を求める方法として、Fourier 法、Ewald 法などがある。LatEnergy ではこの 2 つの方法で E_c を求めている。

2. Ewald 法による静電ポテンシャル(Madelung)エネルギーの計算

結晶は三次元的な周期性をもっており、その最小単位が単位胞である。イオン結晶におけるクーロン相互作用は長距離相互作用の典型であるため、それを計算するためには単位胞だけを考慮しては求めることができない。そのため、単位胞の外側に同じ規則性をもつ多数の単位胞を隣接したレプリカセルを作る必要がある。全体のセルを基本セルという。各荷電粒子の相互作用は単位胞内は勿論、単位胞間についても考慮しなければならない。従って、基本セルはできるだけ大きく設定することが望ましいが、静電ポテンシャルだけを求める場合には周期的境界条件によりフーリエ展開するのであまり大きく採る必要はない。

エバルトの方法は、この基本セルを用いて長距離クーロン相互作用を正確に計算する方法である。クーロン相互作用は次式で与えられる。

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{L}|}$$

$$(\because i \neq j, q_i = e z_i)$$

ここで、 N は基本セル内の荷電粒子の数、 $\mathbf{L}$ はレプリカセルの位置を示すベクトルを表している。この和は、系全体の電気的中性 ($\sum q_i = 0$) が満足されないときは発散することに注意。また $4\pi\epsilon_0$ が省略されていることに注意。モル当たりの E は、 $E = E_c N_A / N$ で与えられる。

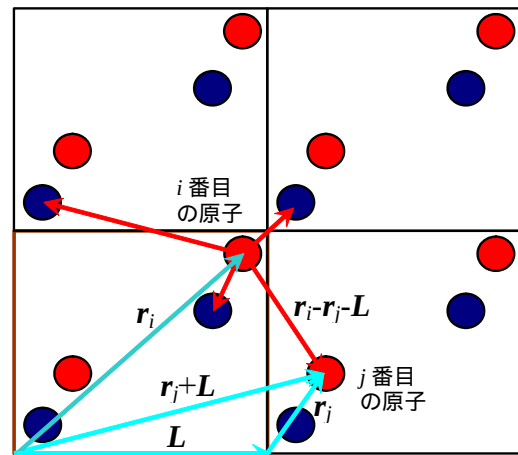


図 レプリカセルからなる基本セル

エバルト法の原理

1. 点電荷と、それと逆符号で同電荷のガウス分布を考え、点電荷 i とその逆符号ガウス分布電荷を除いて、他の全ての点電荷とその逆符号のガウス分布電荷による i における静電ポテンシャルの総和を計算する。(右図の(2)) $\cdots \cdots E_{1i}$

2. 点電荷と同符号同電荷のガウス分布電荷に置き換えた電荷についてのみ静電ポテンシャルの総和を計算する。(右図の(3)) $\cdots \cdots E_{2i}$

3. この中には点電荷 i とそれ自身をガウス分布電荷に置き換えたものの点 i における静電ポテンシャルが含まれているので、それを差し引く。 $\cdots \cdots E_{3i}$

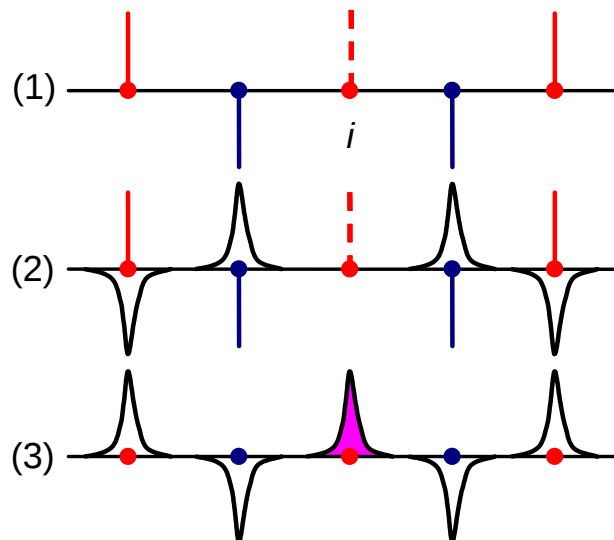


図 Ewald法の原理

(1)求めようとする点電荷

(2)点電荷と、その逆符号で同位置のガウス分布型電荷

(3) 逆符号で同位置のガウス分布型電荷のみ

従って、 i 番目の粒子のクーロンポテンシャル E_i は、 $E_i=E_{1i}+E_{2i}-E_{3i}$ となる。これらポテンシャルの実際の関数は、

$$E_{1i} = q_i \sum_{j=1}^N q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{L}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{L}|}$$

$$\because \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad \alpha : \text{convergence factor}$$

$$\begin{aligned} E_{2i} &= \frac{q_i}{\pi V} \sum_{j=1}^N q_j \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[\exp\left(\frac{-\pi^2 |\mathbf{G}|^2}{\alpha^2}\right) \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \cos(2\pi \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right] \\ &= \frac{q_i}{\pi V} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left\{ \exp\left(\frac{-\pi^2 |\mathbf{G}|^2}{\alpha^2}\right) \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \right. \\ &\quad \left. \bullet \left[\cos(2\pi \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N q_j \cos(2\pi \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j) - \sin(2\pi \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N q_j \sin(2\pi \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j) \right] \right\} \end{aligned}$$

$\because V$: Volume of crystal cell

$\mathbf{n}$: Index of reciprocal vector of crystal cell ((100), (110),)

$\mathbf{G} : (ha^*, kb^*, lc^*)$

$$E_{3i} = \frac{q_i^2 \alpha}{\sqrt{\pi}}$$

ここで、 j に関する総和は、一般化した平行六面体の基本セルでは、

$$r_{\max} = \min\left(\frac{1}{a^*}, \frac{1}{b^*}, \frac{1}{c^*}\right)$$

$r_{\max}$ までの総和において十分収束するように α パラメーターを選ぶ必要がある (Ewald.exe では自動的に適正な α 値が選択される)。 $\mathbf{n}$ はいわゆるミラー指数で、これに関する総和は、

$$r_{\max}^* = |\mathbf{G}| = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^*}$$

の球の内側にある逆格子点について行う。 (hkl) と $(-h-k-l)$ は同じ値を与えるので、球の半分を用いて行い、それを 2 倍する。例えば、 $|\mathbf{n}|^2 = h^2 + k^2 + l^2 \leq 3$ の条件では、総和は、

$$\mathbf{n} = (100), (010), (001), (110), (101), (011), (-110), (-101), (0-11), (111), (-111), (1-11), (11-1)$$

の 13 逆格子点について行う。実際には数百 ~ 数千程度の逆格子点が必要である。