

金属酸化物の不完全結晶と気体酸素の間の 化学平衡に関する統計力学的理論の一方法

Statistical Mechanics of the Chemical Equilibrium between
Imperfect Crystals of Metal-Oxides and Oxygen Gas Phase

岸 高 寿*

Hisashi Kishitaka

Synopsis :

The chemical equilibrium between the crystal of nonstoichiometric oxide of metal, which has fixed valence, and the oxygen gas, is analysed by the statistical mechanical treatment, in consideration of lattice defects and the behaviour of the additive electron and hole.

The equations, that express the equilibrium pressure of the oxygen gas as a function of the excess ratio of the oxygen in the crystals, and the temperature, are introduced.

The results of the numerical calculations for MgO , CaO and BaO , which have the crystal structure of $NaCl$ type, are illustrated.

1. 緒 言

高温において金属酸化物と化学的な平衡状態にある気体酸素の圧力は、金属酸化物の高温における各種の反応を検討する場合に重要な意味をもつものである。

しかし比較的に安定な金属酸化物において、その値は非常に小さい場合が多くその実測は困難である。このような場合その値は熱力学的な計算によって求められるが、熱力学的な取扱いは結晶の不完全性についての原子的機構を取り入れることがむずかしいので、それによって得られる平衡酸素圧の値は必ずしも実際の値に一致するとは限らない。

この論文においては統計力学の方法により、一定の原子価をもった金属の非化学量論的な組成の

酸化物の結晶について、空格子点の不規則配列および正孔または付加電子の存在を考慮して、それと化学的な平衡状態にある気体酸素の圧力の計算を行なった。

2 価および 3 価の 2 種類の原子価をもった鉄イオンより構成されている非化学量論的な組成をもった酸化鉄の平衡酸素圧については、鉄イオンの結晶内における不規則配列の考えによる統計力学的な取扱いが、すでに竹内ら¹⁾によって報告されている。

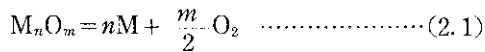
2. 非化学量論的な金属酸化物について

非化学量論的な組成の金属酸化物について、酸素との間の化学反応およびその不完全結晶としての構造について考えてみる。

* 技術研究所粉体研究室室長

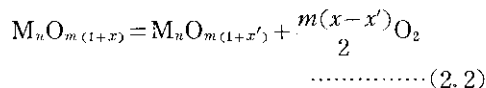
2.1 化学反応式

金属および金属酸化物と酸素との間の化学反応式は、金属酸化物として化学量論的な組成をもったもののみを考える場合にはつぎのように表わされる。



ここに、M は金属元素を表わす記号、 $n:m$ は金属酸化物の化学量論的な組成比である。

つぎに金属酸化物として非化学量論的な組成をもったものを考え、その結晶体より酸素が離脱してもその組成比が変化するだけで金属単体を生じないものとすれば、つぎのような反応式が得られる。

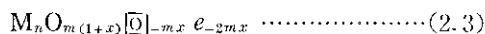


ここに x および x' は非化学量論的な組成の金属酸化物において、一定量の金属についてそれに化学量論的な組成比で結合すべき酸素の量に対する過剰酸素の量の比率である。その絶対値は 1 より十分に小さく、その符号が正の場合は酸素過剰型の化合物を、負の場合は酸素不足型の化合物を表わすものとする。

2.2 不完全結晶の構成

つぎに非化学量論的な組成をもった金属酸化物の構成を表わす化学式を、結晶の不完全因子としての格子欠陥、付加電子および正孔を含めて書き表わすことを考えてみよう。

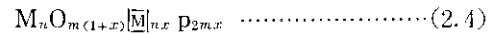
まず酸素不足型の不完全結晶については、結晶全体の組成が均一であるとすれば、酸素の不足分に対応して結晶内の酸素イオンの格子点に格子欠陥が生じ、それが統計的に分布するという構造が考えられる。そうして結晶全体を電気的に中性に保つために、1 個の酸素イオンの不足に対応して 2 個の付加電子が存在しなければならない。したがってこのような不完全結晶はいわゆる n 型であり、その化学式はイオンの熱運動による格子欠陥の生成を無視すれば、つぎのように書くことができる。



$\square$: 酸素イオンの格子欠陥

e : 付加電子

つぎに、酸素過剰型の不完全結晶については、過剰酸素の存在による金属の不足分に対応して結晶内の金属イオンの格子点に格子欠陥が生じ、それが結晶内に統計的に分布するという構造が考えられる。また結晶全体を電気的に中性に保つために 1 個の酸素イオンの過剰に対応して 2 個の正孔が存在しなければならない。したがってこの場合の不完全結晶はいわゆる p 型であり、その化学式はつぎのように書くことができる。



$\square$: 金属イオンの格子欠陥

p : 正孔

2.3 不完全結晶の構造

つぎに非化学量論的な組成をもった結晶における不完全因子としての格子欠陥、付加電子および正孔の存在状態について考えてみよう。

結晶の温度が十分に高い場合には、このような不完全因子は結晶粒子の内部を熱運動によって移動し、統計的な分布をするものと考えられる。しかしこの不完全因子の存在状態は非常に多様で、それについて直接に統計力学的な状態和を求めることは困難なので、経験的な物理的条件を考え、出現する確率が相対的に小さいと考えられる状態は、はじめから除外して近似的に計算を進めることにする。

つぎにその物理的条件についてのべることにする。

(1) 温度範囲

この理論計算が対象とする温度範囲は、結晶の不完全因子が移動するのに必要な励起エネルギーが得られるのに十分な高温で、しかも結晶格子の崩壊が起る融点よりも相当に低い温度に限られるものとする。

(2) 格子欠陥の状態

一般的には格子欠陥は、それが熱運動によって移動しうるような温度においては、それぞれの生成エネルギーおよび相互作用のエネルギーの大きさに応じて生成および統計的な分布をするのであるが、ここではイオンの熱運動による格子欠陥の生成を無視し、イオンの不足による格子欠陥のみが単独のものとして存在し、かつその結晶中における濃度は十分に小さく、その相互作用は全く無

視できるものとする。

(3) 付加電子および正孔の状態

ここでは熱励起による付加電子および正孔の生成は無視するものとし、付加電子は結晶中における酸素の不足によって、また正孔は酸素の過剰によってのみ生成するものとする。

そうして付加電子の一部は酸素イオンの不足によって生じた格子欠陥に最大 2 個まで捕えられ、残りは伝導帯の最低エネルギー準位に入るものとする。

また正孔の一部は酸素イオンの過剰によって生じた金属イオンの格子欠陥の周囲の酸素イオンの P 準位に、その相互のポテンシャルエネルギーが最小になるような配置で、最大 $2m/n$ 個まで捕えられ、のこりは他の酸素イオンの P 準位に入るものとする。

3. 統計力学的理論

前章でのべたような条件のもとで、金属酸化物の不完全結晶と気体酸素との間の化学平衡について統計力学的な理論により、その平衡酸素圧の計算式を求めてみよう。

3.1 気体酸素分子の化学ポテンシャル

理想気体としての酸素分子 1 個当りの化学ポテンシャル $\mu_{O_2}(G)$ は、原子状態の酸素を基準とすればつぎの式によって与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_{O_2}(G) &= kT \ln \left(\frac{n_{O_2}}{V} \right) + kT \ln \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{O_2}kT} \right)^{3/2} \right. \\ &\quad \cdot \left. \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_{O_2}}{kT} \right) \right\} \left(\frac{\hbar^2}{kT I_{O_2}} \right) g_s \right] + \frac{\hbar\omega_{O_2}}{2} + \varepsilon_{O_2} \\ &= kT \ln P_{O_2} + kT \ln \zeta + \frac{\hbar\omega_{O_2}}{2} + \varepsilon_{O_2} \cdots \cdots (3.1) \end{aligned}$$

$$\zeta = \frac{N^{5/2} h^5 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_{O_2}}{kT} \right) \right\}}{16(\pi kT)^{7/2} [O]^{5/2} d_{O_2}^3} \cdots \cdots (3.2)$$

n_{O_2} : 気体を構成する酸素分子の数

V : 気体の容積

m_{O_2} : 酸素分子の重量

k : ボルツマンの定数

h : プランクの定数

$\hbar$: h の 2π 分の 1

ω_{O_2} : 酸素分子の原子間の固有角振動数

ν_{O_2} : 酸素分子の原子間の固有振動数

I_{O_2} : 酸素分子の慣性率

g_s : 酸素分子の基底状態の全スピン多重度
(ここでは 1 とした)

P_{O_2} : 気体酸素の圧力

N : アボガドロ数

$[O]$: 酸素の原子量

d_{O_2} : 酸素分子における原子間隔

ε_{O_2} : 2 個の酸素原子から酸素分子をつくるのに必要な最小エネルギー

3.2 結晶の自由エネルギー

ここでは金属酸化物の不完全結晶の自由エネルギーを統計力学の方法によって求めてみる。

それにはまず結晶粒子のエネルギー固有値を求め、それを用いて統計的な状態和を計算し、その自然対数に $-kT$ を乗ずればよい。

3.2.1 エネルギー固有値

金属酸化物の不完全結晶の量子力学的定常状態におけるエネルギー固有値 ε は、前章にのべた条件のもとではつぎの式で表わされる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) + n_M U_M + n_{OX} U_{OX} \\ &\quad + n_{VM} U_{VM} + n_{VOX} U_{VOX} + n_{e1} U_{e1} + n_{e2} U_{e2} \\ &\quad + n_p U_p + n_{p1} U_{p1} + n_{p2} U_{p2} + \cdots \cdots + \\ &\quad n_{p2m/n} U_{p2m/n} + \frac{1}{2m_c} \sum_{j=1}^{n_c} \left(p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2 \right) \\ &\quad + n_c V_c \cdots \cdots (3.3) \end{aligned}$$

ω_{α} : 結晶粒子を構成する格子の α 番目の振動の自由度における固有振動数

n_{α} : 結晶粒子を構成する格子の α 番目の振動の自由度における量子数

n_M : 結晶粒子に含まれる金属イオンの数

n_{OX} : 結晶粒子に含まれる酸素イオンの数

n_{VM} : 結晶粒子中に存在する、正孔を捕えていない金属イオンの格子欠陥の数

n_{VOX} : 結晶粒子中に存在する、付加電子を捕えていない酸素イオンの格子欠陥の数

n_{ej} : 結晶粒子中に存在する、 j 個の付加電子を捕えた酸素イオンの格子欠陥の数

n_p : 結晶粒子中において、金属イオンの格子欠陥に隣接していない酸素イオンの

P 準位に生じた正孔の数

n_{pj} : 結晶粒子中に存在する, j 個の正孔を捕えた金属イオンの格子欠陥の数

n_c : 結晶粒子中において伝導帯に入っている付加電子の数

U_M : 完全結晶における金属イオン 1 個当りの格子エネルギー

U_{OX} : 完全結晶における酸素イオン 1 個当りの格子エネルギー

U_{VM} : 金属イオンの格子点に 1 個の格子欠陥をつくるのに必要な最小エネルギー

U_{VOX} : 酸素イオンの格子点に 1 個の格子欠陥をつくるのに必要な最小エネルギー

U_{ej} : 酸素イオンの格子点に j 個の付加電子を捕えた格子欠陥をつくるのに必要な最小エネルギー

U_p : 電子 1 個を結晶粒子中の格子欠陥に隣接していない酸素イオンの P 準位より結晶外の無限遠点にまで移動させるのに必要な最小エネルギー

U_{pj} : 金属イオンの格子点に j 個の正孔を捕えた格子欠陥をつくるのに必要な最小エネルギー

V_c : 結晶内電子の伝導帯の最低エネルギー準位のエネルギー値

m_e^* : 伝導帯電子の相当質量

$p'_{xj}, p'_{yj}, p'_{zj}$: j 番目の伝導帯電子の運動量の直交座標における各成分の固有値

結晶粒子が N' 個の分子 $M_nO_{m(1+x)}$ を含むものとすれば(3.3)式の係数 n_M, n_{OX} ……と, (2.3)式および(2.4)式に用いられた記号との間につぎのような関係式が成立する。

まず n 型の不完全結晶についてつぎの各式が

$$n_M = nN' \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

$$n_{OX} = m(1+x)N' \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

$$n_{VOX} = -mxN' - n_{c1} - n_{c2} \quad \dots\dots\dots(3.6)$$

$$n_{c1} + 2n_{c2} + n_c = -2mxN' \quad \dots\dots\dots(3.7)$$

また p 型の不完全結晶については(3.4)式および(3.5)式のほかにつぎの式が成立する。

$$n_{VM} = nN' - \sum_{j=1}^{2m/n} n_{pj} \quad \dots\dots\dots(3.8)$$

$$n_p + \sum_{j=1}^{2m/n} jn_{pj} = 2mxN' \quad \dots\dots\dots(3.9)$$

3.2.2 自由エネルギー

一般に結晶粒子の自由エネルギー F は, そのエネルギー固有値 ε を用いて, つぎの式で表わされる。

$$F = -kT \ln \sum_{\varepsilon} G(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad \dots\dots(3.10)$$

ここに $G(\varepsilon)$ は ε なるエネルギー固有値をもつ固有状態の多重度である。

(3.10)式に(3.3)式で表わされるエネルギー固有値を代入すればつぎの各式が得られる。

$$F = F_0 + n_M U_M + n_{OX} U_{OX} + F' \quad \dots\dots\dots(3.11)$$

ここにおいて F_0 は結晶の格子振動による自由エネルギーで, デバイ近似の方法によりつぎのように表わされる。

$$F_0 = 9(n_M + n_{OX})kT \left[\left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} u^2 \ln \{ 1 - \exp(-u) \} du + \frac{1}{8} \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \dots\dots\dots(3.12)$$

ここに θ は結晶のデバイ特性温度である。また(3.11)式の右辺の第 4 項 F' は結晶の不完全性に基づく自由エネルギーで, n 型および p 型の不完全結晶についてそれぞれつぎの式で表わされる。

n 型の場合について

$$\begin{aligned} F' = & -kT \ln \sum \left[\left(\frac{mN'}{-mxN'} \right) \left(\frac{-mxN'}{n_{c1}} \right) \right. \\ & \left(\frac{-mxN' - n_{c1}}{n_{c2}} \right) (2g_{c1})^{n_{c1}} (s_{c2}g_{c2})^{n_{c2}} \\ & \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{kT} (n_{VOX} U_{VOX} + n_{c1} U_{c1} + n_{c2} U_{c2}) \right\} \\ & \cdot \frac{(Z_c)^{n_c}}{n_c!} \left. \right] = -kT \ln \left[\left(\frac{mN'}{-mxN'} \right) \left\{ \frac{(Z_c^*)^2 \xi_{VOX}}{2} \right. \right. \\ & \left. \left. + 2g_{c1} Z_c^* \xi_{c1} + s_{c2} g_{c2} \xi_{c2} \right\}^{-mxN'} \right] \quad \dots\dots(3.13) \end{aligned}$$

ここで(3.13)式の総和は, そのままでは代数的に計算できないので, 伝導電子 1 個当りの状態和 Z_c に含まれている結晶粒子の体積 V の代りにつぎの不等式を満たす有効体積 V^* を適当にえらび, それを用いて新たに Z_c^* を導入し近似的に計算を行なった, すなわち

$$Z_c = V \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{V_c}{kT} \right) \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

$$Z_c^* = V^* \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{V_c}{kT} \right) \quad \dots\dots\dots(3.15)$$

$$V > V^* > \frac{V}{(2mxN'!)^{1/(2mxN')}} \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

g_{e1} : 酸素イオンの格子欠陥に捕えられた 1 個の電子の最低エネルギー準位の軌道多重度

g_{e2} : 酸素イオンの格子欠陥に捕えられた 2 個の電子の最低エネルギー準位の軌道多重度

s_{e2} : 酸素イオンの格子欠陥に捕えられた 2 個の電子の最低エネルギー準位におけるスピン多重度

また ξ_{VOX} , ξ_{e1} , ξ_{e2} はつぎの式で定義される。

$$\xi_{VOX} = \exp\left(-\frac{U_{VOX}}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.17)$$

$$\xi_{e1} = \exp\left(-\frac{U_{e1}}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.18)$$

$$\xi_{e2} = \exp\left(-\frac{U_{e2}}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

つぎに p 型の場合について

$$\begin{aligned} F = & -kT \ln \sum \left[\left(\frac{nN'}{nxN'} \right) \left(\frac{nxN'}{n_{p1}} \right) \left(\frac{nxN' - n_{p1}}{n_{p2}} \right) \dots \right. \\ & \left. \dots \left(\frac{nxN' - \sum_{j=1}^{(2m/n)-1} n_{pj}}{n_{p2m/n}} \right) \left\{ \prod_{j=1}^{2m/n} (2^j g_{pj})^{n_{pj}} \right\} \right. \\ & \left. \exp\left\{ -\frac{1}{kT} \left(n_{VM} U_{VM} + n_p U_p - \sum_{j=1}^{2m/n} n_{pj} U_{pj} \right) \right\} \right. \\ & \left. \left\{ \frac{6(N' - g_{MOX} n_{VM})}{n_p!} \right\}^{n_p} \right] \\ = & -kT \ln \left[\left(\frac{nN'}{nxN'} \right) \left\{ \frac{(N_p^* \xi_p)^{2m/n} \xi_{VM}}{\left(\frac{2m}{n} \right)!} \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{j=1}^{2m/n} \frac{(N_p^* \xi_p)^{(2m/n)-1} 2^j g_{pj} \xi_{pj}}{\left(\frac{2m}{n} - j \right)!} \right\}^{n_{p1}} \right] \quad \dots\dots\dots (3.20) \end{aligned}$$

ここで(3.20)式についても、その総和の計算は困難なので n 型の場合と同様に、格子欠陥に捕えられていない正孔の入り得るエネルギー準位の有効数に相当する値として、つぎの不等式を満たす N_p^* を新たに導入し近似的に計算を行なった。すなわち

$$6(N' - g_{MOX} n_{VM}) > N_p^* > \frac{6(N' - g_{MOX} n_{VM})}{(2mxN'!)^{1/(2mxN')}} \quad \dots\dots\dots (3.21)$$

g_{pj} : 金属イオンの格子欠陥の周囲に捕えられた j 個の正孔の最低エネルギー準位の軌道多重度

g_{MOX} : 金属イオンに対する酸素イオンの配位数

また ξ_{VM} , ξ_p , ξ_{pj} はつぎの式で定義される。

$$\xi_{VM} = \exp\left(-\frac{U_{VM}}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.22)$$

$$\xi_p = \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

$$\xi_{pj} = \exp\left(-\frac{U_{pj}}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3.24)$$

3.3 結晶中の酸素原子の化学ポテンシャル

ここでは前節で求めた自由エネルギーの式を用いて不完全結晶中の酸素原子の化学ポテンシャルを求めてみる。

結晶粒子中の酸素原子 1 個当りの化学ポテンシャル μ_{OX} は、結晶粒子の自由エネルギーを、それに含まれる酸素原子の数 (酸素イオンの数ではないことに注意しなければならない、そのために酸素原子の数の変化にともなって付加電子または正孔の数も変化する) で偏微分することによって得られる。すなわち (3.11), (3.12), (3.13) および (3.20) の各式よりつぎの各式が得られる。

$$\mu_{OX} = \frac{\partial F}{\partial (mxN')} = \mu_0 + U_{OX} + \mu' \quad \dots\dots\dots (3.25)$$

ここにおいて μ_0 は化学ポテンシャルの中で格子振動が寄与する分で、つぎの式で表わされる。

$$\begin{aligned} \mu_0 = & 9kT \left[\left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} u^2 \ln \{1 - \exp(-u)\} du \right. \\ & \left. + \frac{1}{8} \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (3.26) \end{aligned}$$

また μ' は結晶の不完全性が寄与する分で n 型および p 型の不完全結晶について、つぎのように表わされる。

まず n 型の不完全結晶について

$$\begin{aligned} \mu' = & \frac{\partial F'}{\partial (mxN')} = -kT \frac{\partial}{\partial (mxN')} \left\{ \ln \left(\frac{mN'}{mxN'} \right) \right\} \\ & - kT \ln \left\{ \frac{(Z_c^*)^2 \xi_{VOX}}{2} + 2g_{e1} Z_c^* \xi_{e1} + s_{e2} g_{e2} \xi_{e2} \right\} \quad \dots\dots\dots (3.27) \end{aligned}$$

(2.27) 式の 2 行目の第 1 項については $x \ll 1$ お

よび $mxN' \gg 1$ とすれば、その近似値がつぎの式で求められる。

$$\frac{\partial}{\partial(mxN')} \left\{ \ln \left(\frac{mN'}{-mxN'} \right) \right\} = \ln(-x) \dots\dots (3.28)$$

また、ここでつぎの式によって Z_c を定義する。

$$Z_c = \frac{(Z_c^*)^2 \xi_{VOX}}{2} + 2g_{c1} Z_c^* \xi_{c1} + S_{c2} g_{c2} \xi_{c2} \dots\dots\dots (3.29)$$

(3.28)式と(3.29)式より μ' についてつぎの式が得られる。

$$\mu' = kT \ln \left(\frac{Z_c}{-x} \right) \dots\dots\dots (3.30)$$

つぎに p 型の不完全結晶について

$$\begin{aligned} \mu' &= \frac{\partial F'}{\partial(mxN')} = \frac{n}{m} \frac{\partial F'}{\partial(nxN')} \\ &= \frac{n}{m} \left[-kT \frac{\partial}{\partial(nxN')} \left\{ \ln \left(\frac{nN'}{nxN'} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + kT \ln \left\{ \frac{(N_p^* \xi_p)^{2m/n} \xi_{VM}}{\left(\frac{2m}{n} \right)!} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{j=1}^{2m/n} \frac{(N_p^* \xi_p)^{(2m/n)-1} 2^j g_{pj} \xi_{pj}}{\left(\frac{2m}{n} - 1 \right)!} \right\} \right] \dots\dots (3.31) \end{aligned}$$

(3.31)式の3行目の [] 内の第1項についても(3.28)式の場合と同様に、その近似値がつぎの式で求められる。

$$\frac{\partial}{\partial(nxN')} \left\{ \ln \left(\frac{nN'}{nxN'} \right) \right\} = -\ln x \dots\dots\dots (3.32)$$

また(3.29)式の場合と同様に、ここでつぎの式によって Z_p を定義する。

$$\begin{aligned} Z_p &= \frac{(N_p^* \xi_p)^{2m/n} \xi_{VM}}{\left(\frac{2m}{n} \right)!} \\ &\quad + \sum_{j=1}^{2m/n} \frac{(N_p^* \xi_p)^{(2m/n)-1} 2^j g_{pj} \xi_{pj}}{\left(\frac{2m}{n} - 1 \right)!} \dots\dots (3.33) \end{aligned}$$

(3.32)式と(3.33)式より μ' についてつぎの式が得られる。

$$\mu' = kT \ln \left(\frac{x}{Z_p} \right)^{n/m} \dots\dots\dots (3.34)$$

(3.26)～(3.34)の各式を用いて(3.25)式を書き換えればつぎの各式が得られる。

まず n 型の不完全結晶について

$$\mu_{OX} = \mu_0 + U_{OX} + kT \ln \left(\frac{Z_c}{-x} \right) \dots\dots\dots (3.35)$$

また p 型の不完全結晶について

$$\mu_{OX} = \mu_0 + U_{OX} + \frac{nkT}{m} \ln \frac{x}{Z_p} \dots\dots\dots (3.36)$$

3.4 酸素解離圧

金属酸化物の不完全結晶と気体酸素が熱力学的な平衡状態にあるとすれば、その両者における酸素原子の化学ポテンシャルは等しくなければならぬ。したがってつぎの式が成立する。

$$\mu_{O_2}(G) + 2E = 2\mu_{OX} \dots\dots\dots (3.37)$$

ここに E は酸素原子が2個の電子と結合して2価の酸素イオンをつくる場合の電子親和力である。(3.37)式の左辺に $2E$ を加えたのは、気体中の酸素分子も結晶中の酸素と同様に2個の酸素イオンからそれぞれ2個ずつの電子を取り去ることによって構成されたようにするためである。

つぎに(3.1)式と(3.35)式を(3.37)式に代入すれば、 n 型の不完全結晶についてつぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} kT \ln P_{O_2} \zeta + \frac{h\nu_{O_2}}{2} + \varepsilon_{O_2} + 2E \\ = 2\mu_0 + 2U_{OX} + 2kT \ln \left(\frac{Z_c}{-x} \right) \dots\dots\dots (3.38) \end{aligned}$$

また(3.1)式と(3.36)式を(3.37)式に代入すれば、 p 型の不完全結晶についてつぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} kT \ln P_{O_2} \zeta + \frac{h\nu_{O_2}}{2} + \varepsilon_{O_2} + 2E \\ = 2\mu_0 + 2U_{OX} + \frac{2nkT}{m} \ln \frac{x}{Z_p} \dots\dots\dots (3.39) \end{aligned}$$

(3.38)式および(3.39)式を P_{O_2} について整理すれば、金属酸化物の n 型および p 型の不完全結晶について、それと熱力学的な平衡状態にある気体酸素の圧力、いわゆる酸素解離圧を表わす式がつぎのように得られる。

まず n 型の不完全結晶について

$$\begin{aligned} P_{O_2} = \frac{Z_c^2}{x^2 \zeta} \exp \left\{ \frac{1}{kT} \right. \\ \left. \left(2\mu_0 + 2U_{OX} - \frac{h\nu_{O_2}}{2} - \varepsilon_{O_2} - 2E \right) \right\} \dots\dots (3.40) \end{aligned}$$

また p 型の不完全結晶について

$$P_{O_2} = \frac{x^{2n/m}}{Z_p^{2n/m}} \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left(2\mu_n + 2U_{OX} - \frac{h\nu_{O_2}}{2} - \varepsilon_{O_2} - 2E \right) \right\} \quad \dots\dots\dots(3.41)$$

4. 計算例

一定の原子価をもつと考えられる金属の酸化物の例としてNaCl型の結晶構造をもつMgO, CaOおよびBaOをとり, すでに知られている物性値を用い(3.40)式および(3.41)式により, それらの化合物が非化学量論的な組成をもつ場合の酸素解離圧を計算してみることにする。

4.1 格子振動についての計算

結晶中の原子(イオン)1個当りの格子振動に関する化学ポテンシャル μ_n は(3.26)式によって求められるが, この計算を行なうには対象とする結晶のデバイの特性温度を知らなければならない。そこでさきのべた金属酸化物についてその比熱の値よりデバイの特性温度を求めると^{29, 30}, Table 1 のようになる。

Table 1 Debye's characteristic temperature

Materials	Characteristic temperature °K
MgO	700
CaO	560
BaO	310

また結晶中の原子(イオン)の1原子当り当りの格子振動の化学ポテンシャル $\bar{\mu}_n$ は(3.26)式を書き換えたつぎの式によって求められる。

$$\bar{\mu}_n = 9RT \left[\left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} u^2 \ln \{ 1 - \exp(-u) \} du + \frac{1}{8} \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \dots\dots\dots(4.1)$$

Table 1 のデバイ特性温度を用い, (4.1)式によ

って $\bar{\mu}_n$ を計算した結果をTable 2に示す。

4.2 格子エネルギーについての計算

金属酸化物の完全な結晶中の金属および酸素の原子(イオン)1当量当りの格子エネルギー $\bar{U}_M$ および $\bar{U}_{OX}$ は, 分子(M_nO_m)1mol当りの格子エネルギー $\bar{U}_L$ よりつぎの式によって求められる。

$$\bar{U}_M = \frac{\bar{U}_L}{2n} \quad \dots\dots\dots(4.2)$$

$$\bar{U}_{OX} = \frac{\bar{U}_L}{2m} \quad \dots\dots\dots(4.3)$$

さらに $\bar{U}_L$ はいわゆるBorn Harbarの熱サイ

Table 2 Chemical potential by lattice vibration (kcal/mol)

Materials	Temperature °C				
	600	800	1,000	1,200	1,400
MgO	-2.79	-4.76	-6.99	-9.43	-11.99
CaO	-3.78	-6.21	-8.64	-11.40	-14.07
BaO	-7.11	-10.21	-13.18	-16.81	-20.81

クルにより, つぎの式を用いて計算することができる。

$$-\bar{U}_L = -Q + n\bar{I} - m\bar{E} + nS + \frac{m}{2}D \quad \dots\dots\dots(4.4)$$

Q : 金属酸化物の生成熱 (kcal/mol)

$\bar{I}$: 金属原子の1当量当りのイオン化エネルギー (kcal/mol)

$\bar{E}$: 酸素原子の1当量当りの電子親和力 (kcal/mol)

S : 金属ガスの生成熱 (kcal/mol)

D : 酸素分子の1mol当りの解離熱 (kcal/mol)

$\bar{U}_L$, $\bar{U}_M$ および $\bar{U}_{OX}$ についての計算の結果をTable 3に示す。

Table 3 Lattice energy calculated by Born Harbar heat cycle, $\bar{U}_L$, $\bar{U}_M$, $\bar{U}_{OX}$ (kcal/mol)

Materials	Q	$n \times \bar{I}$	$m \times \bar{E}$	$n \times S$	$\frac{m}{2} \times D$	$\bar{U}_L$	$\bar{U}_M$	$\bar{U}_{OX}$
MgO	-143.84	522.89	-152.89	35.90	58.60	-914.12	-457.06	-457.06
CaO	-151.90	414.60	-152.89	46.04	58.60	-824.03	-412.02	-412.02
BaO	-133.40	350.77	-152.89	41.96	58.60	-737.62	-368.81	-368.81

4.3 静電的エネルギーの計算

結晶中の分子 (M_nO_m) 1個当りの静電ポテンシャルエネルギー $U_{\varepsilon l}$ は結晶格子の型によって定まる Marderung 定数および格子定数を用い、つぎの式によって計算することができる。

$$-U_{\varepsilon l} = \frac{A_{Ro} e^2}{R_0} \quad (4.5)$$

A_{Ro} : Marderung 定数

e : 電子の電荷

R_0 : 結晶中の正負のイオン間の最小間隔

また結晶中の正負のイオンの格子点における電子1個当りの静電ポテンシャルエネルギー V_{eM} , V_{eOX} は $U_{\varepsilon l}$ を用いて近似的につぎの式で表わされる。

$$V_{eM} = -\frac{U_{\varepsilon l}}{2m} \quad (4.6)$$

$$V_{eOX} = \frac{U_{\varepsilon l}}{2m} \quad (4.7)$$

$U_{\varepsilon l}$, V_{eM} および V_{eOX} についての計算の結果を Table 4 に示す。

4.4 格子欠陥の生成エネルギーの計算

ここでは結晶中の金属イオンまたは酸素イオンの格子点に生じた単独の格子欠陥の生成エネルギーを計算してみる。⁴⁾

まず酸素イオンの格子欠陥について、その生成エネルギーは、結晶を構成するイオンをそれぞれ移動させて酸素イオンの存在すべき位置に1個の空格子点をつくるために必要な最小エネルギーに、その空格子点に生じた $2e$ なる値をもつ仮空の正電荷と、それによって誘起され双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたもので、近似的に表わされるからつぎの式が得られる。

$$U_{VOX} = -U_{OX} + \frac{4}{1 + \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}\right)^2} \cdot \left[\left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{OXM}} + \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{VOX} \alpha_{OX}}{a_{VOX}^3} \right)^2 - \frac{g_{VOX} \alpha_{OX}}{a_{VOX}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{VOX}} \right] \quad (4.8)$$

$$D_1 = \frac{2a_{OXM}^2 r_M}{g_{OXM} \alpha_M} \quad (4.9)$$

$$D_2 = \frac{2a_{VOX}^2 r_{OX}}{g_{VOX} \alpha_{OX}} \quad (4.10)$$

a_{OXM} : 酸素イオンと金属イオンの間の最小距離

a_{VOX} : 酸素イオンと酸素イオンの間の最小距離

r_M : 金属イオンの半径

r_{OX} : 酸素イオンの半径

α_M : 金属イオンの分極率

α_{OX} : 酸素イオンの分極率

g_{OXM} : 酸素イオンに対する金属イオンの配位数

g_{VOX} : 酸素イオンに対する酸素イオンの配位数

(4.8) 式における誘起双極子に関する項の導入法については付録を参照されたい。

また金属イオンの格子欠陥についても (4.10) 式の場合と同様の考えからつぎの式が得られる。

$$U_{VM} = -U_M + \frac{\left(\frac{2m}{n}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{D_3}\right)^2} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{MOX} \alpha_{OX}}{a_{MOX}^3} \right)^2 - \frac{g_{MOX} \alpha_{OX}}{a_{MOX}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{MOX}} \quad (4.11)$$

$$D_3 = \frac{2a_{MOX}^2 r_{OX}}{g_{MOX} \alpha_{OX}} \quad (4.12)$$

Table 4 Electrostatic lattice energy calculated by Marderung equation

Materials	Crystal type	a_0 Å	A_{Ro}	R_0 Å	$\bar{U}_{\varepsilon l}$ erg/molecule	$\bar{U}_{\varepsilon l}$ kcal/mol	$N \times V_{eM}$ kcal/mol	$N \times V_{eOX}$ kcal/mol
MgO	NaCl	4.213	6.9902	2.107	-76.532×10^{-12}	-1101.6	550.8	-550.8
CaO	NaCl	4.799	6.9902	2.399	-67.217×10^{-12}	-967.5	483.8	-483.8
BaO	NaCl	5.539	6.9902	2.769	-58.235×10^{-12}	-838.2	419.1	-419.1

a_0 : Lattice constant

A_{Ro} : Marderung constant

R_0 : Minimum interval of anion and cation

ここに g_{MOX} は金属イオンに対する酸素イオンの配位数である。

U_{VOX} および U_{VM} の計算の結果を Table 5 に示す。

Table 5 The calculated formation energy of vacancy (kcal/mol)

Materials	$N \times U_{VM}$	$N \times U_{VOX}$
MgO	352.06	389.94
CaO	303.52	341.66
BaO	273.97	298.77

4.5 伝導電子、および付加電子を捕えた格子欠陥の生成エネルギーの計算

結晶中の伝導電子、および付加電子を捕えた格子欠陥の生成エネルギーはつぎの方法で近似的に求められる。

伝導電子の生成エネルギーすなわち伝導帯の最低エネルギー準位 V_c は、それが金属イオンの閉殻の外側の最低準位に結晶場による補正をほどこしたもので近似されるとすれば、その値は金属イオンの格子点における電子1個当りのMarderungのポテンシャルエネルギー V_{cM} からその金属イオンの最終イオン化エネルギー I_n を差引いたものにその電子の電荷とそれによって誘起された双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたもので表わされるから、つぎの式が得られる。

$$V_c = V_{cM} - I_n + \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{D_3}\right)^2} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{MOX} \alpha_{OX}}{a_{OXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{MOX} \alpha_{OX}}{a_{OXM}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{OXM}} \quad (4.13)$$

つぎに1個の付加電子を捕えた酸素イオンの格子欠陥の生成エネルギー U_{e1} は、分極のない単独の空格子点の生成エネルギーに酸素イオンの格子点における電子1個当りのMarderungのポテンシャルエネルギー V_{eOX} と、その空格子点における $2e$ なる架空の正電荷と捕えられた1個の電子の電荷との和としての e なる大きさの正電荷と、それによって誘起された双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたもので近似的に表

わされるから、つぎの式が得られる。

$$U_{e1} = -U_{OX} + V_{eOX} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}\right)^2} \cdot \left[\left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{OXM} \alpha_M}{a_{OXM}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{OXM}} + \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{OXOX} \alpha_{OX}}{a_{OXOX}^3} \right)^2 - \frac{g_{OXOX} \alpha_{OX}}{a_{OXOX}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{OXOX}} \right] \quad (4.14)$$

また2個の付加電子を捕えた酸素イオンの格子欠陥の生成エネルギー U_{e2} は、分極のない単独の格子欠陥の生成エネルギーに酸素イオンの格子点における電子2個当りのMarderungのポテンシャルエネルギーおよび捕えられた2個の電子が、この空格子点を中心とする半径 r_{OXE} なる球面上に均等に分布しているものとした場合の、相互の反撥エネルギーを加えたもので近似的に表わされるから、つぎの式が得られる。

$$U_{e2} = -U_{OX} + 2V_{eOX} + \frac{e^2}{r_{OXE}} \quad (4.15)$$

V_c , V_{e1} および U_{e2} の計算の結果を Table 6 に示す。

Table 6 The calculated formation energy of free electron and vacancy with trapped electrons (kcal/mol)

Materials	$N \times V_e$	$N \times U_{e1}$	$N \times U_{e2}$
MgO	177.95	-110.52	-40.81
CaO	182.93	-89.73	48.15
BaO	164.79	-67.80	134.34

ここで r_{OXE} としては、それが2S軌道の半径に近いものとしてBeの原子半径の1/2の値0.55 Åを用いた。

4.6 正孔および正孔を捕えた格子欠陥の生成エネルギーの計算

完全な結晶格子中の酸素イオンのP準位に生じた正孔の生成エネルギー、およびその周囲の酸素イオンのP準位に正孔を捕えた金属イオンの格子欠陥の生成エネルギーは、つぎのような方法で近似的に計算される。

完全な結晶格子中における正孔の生成エネルギー U_p は、1個の酸素イオンの電子親和力 E_1 から酸素イオンの、格子点における電子1個当りの

Marderung のポテンシャルエネルギーを差引き、それに酸素イオンの位置に生じた e なる大きさの架空の正電荷と、それによって誘起された双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたもので近似的に表わされるからつぎの式が得られる。

$$U_p = E_1 - V_{eoX} - \left(1 + \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}\right)^2 \cdot \left[\frac{1}{4} \left(\frac{g_{oXM} \alpha_M}{a_{oXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{oXM} \alpha_M}{a_{oXM}^3} \right] \frac{e^2}{a_{oXM}} \\ + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{g_{oXOX} \alpha_{oX}}{a_{oXOX}^3} \right)^2 - \frac{g_{oXOX} \alpha_{oX}}{a_{oXOX}^3} \right] \frac{e^2}{a_{oXOX}} \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

つぎに j 個の正孔をその周囲の酸素イオンの P 単位にそれぞれ 1 個ずつ捕えた金属イオンの格子欠陥の生成エネルギー U_{pj} は、分極のない単独の空格子点の生成エネルギーに、1 個の酸素イオンの電子親和力から酸素イオンの格子点における電子 1 個当りの Marderung のポテンシャルエネルギーを差引き、それに格子欠陥に生じた $2me/n$ なる大きさの架空の負電荷と空格子点から r_{MH} なる距離に捕えられた 1 個の正孔との間の静電ポテンシャルエネルギーを加えたものの j 倍、および空格子点とその周辺に生じた $\{(2m/n) - j\}e$ なる大きさの架空の正電荷とそれによって誘起された双極子との間の静電ポテンシャルエネルギーおよび双極子相互間の静電ポテンシャルエネルギー、さらに捕えられた j 個の正孔の間の、相互の反撥エネルギー ϕ_{HHj} を加えたもので近似的に表わされるからつぎの式が得られる。

$$U_{pj} = -U_M + j \left\{ E_1 - V_{eoX} - \left(\frac{2m}{n} \right) \frac{e^2}{r_{MH}} \right\} \\ + \left(\frac{2m-j}{n} \right)^2 \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_{MOX} \alpha_{oX}}{a_{oXM}^3} \right)^2 - \frac{g_{MOX} \alpha_{oX}}{a_{oXM}^3} \right\} \frac{e^2}{a_{oXM}} \\ + \phi_{HHj} \dots\dots\dots (4.17)$$

ここで ϕ_{HHj} としては格子欠陥の周囲に捕えられた j 個の正孔の相互の静電ポテンシャルエネルギーの中で最も低い値をとるものとする。

U_p および U_{pj} についての計算の結果を Table 7 に示す。

Table 7 The calculated formation energy of individual hole and vacancy with trapped hole (kcal/mol)

Materials	$N \times U_p$	$N \times U_{p1}$	$N \times U_{p2}$
MgO	347.42	230.77	198.04
CaO	279.61	230.01	215.28
BaO	214.99	216.47	201.83

ここで r_{MH} として、MgO の場合を基準としたつぎの式で表わされるものを用いた。

$$r_{MH} = a_{oXM} - \frac{r_{oXA} + r_{oX}}{2} - \left(\frac{r_M - r_{Mg}}{2} \right) \quad \dots\dots\dots (4.18)$$

r_{oXA} : 酸素の原子半径 ($d_{C=O} - r_C = 1.13 - 0.67 = 0.46 \text{ \AA}$)

r_{Mg} : Mg^{++} のイオン半径

4.7 酸素解離圧の計算

これまでにのべた計算の結果を用いることにより、金属酸化物としての MgO, CaO および BaO の不完全結晶の酸素解離圧はつぎのようにして求められる。

まず(3.29)式で表わされる付加電子に関する項 Z_n 、および(3.33)式で表わされる正孔に関する項 Z_p は Table 5, 6 および 7 に示された計算の結果よりその最低エネルギー項のみをとれば、近似的につぎの式で表わされる。

$$Z_n = S_{e2} g_{e2} \exp \left(- \frac{NU_{e2}}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (4.19)$$

$$Z_p = 2^{2m/n} g_{p2m/n} \exp \left(- \frac{NU_{p2m/n}}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (4.20)$$

(4.19)式および(4.20)式を、それぞれ(3.40)式および(3.41)式に代入すれば、 n 型および p 型の不完全結晶についてつぎの式が得られる。

n 型の場合

$$P_{O2} = \frac{S_{e2}^2 g_{e2}^2}{x^2 \xi} \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(2\bar{\mu}_0 + 2\bar{U}_{oX} - \frac{N h \nu_{O2}}{2} - N \varepsilon_{O2} - 2\bar{E} - 2NU_{e2} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (4.21)$$

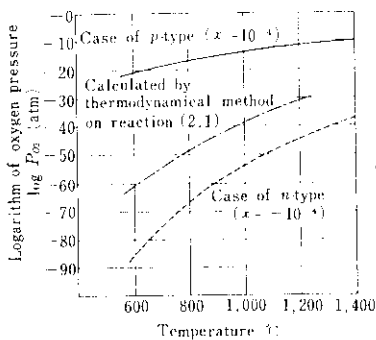


Fig. 1 Logarithm of the calculated equilibrium oxygen pressure vs. temperature on MgO crystal

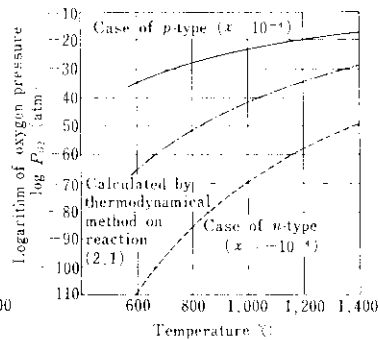


Fig. 2 Logarithm of the calculated equilibrium oxygen pressure vs. temperature on CaO crystal

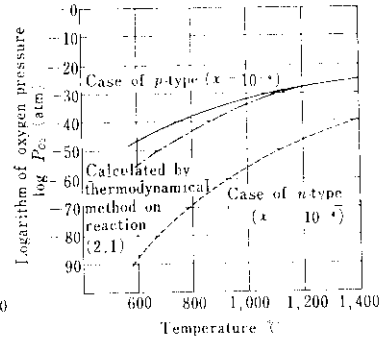


Fig. 3 Logarithm of the calculated equilibrium oxygen pressure vs. temperature on BaO crystal

p 型の場合

$$P_{O_2} = - \frac{16x^{2n/m} g_{p2n/m}^{2n/m}}{\zeta} \exp \left\{ - \frac{1}{RT} \left(2\bar{u}_0 + 2\bar{U}_{OX} - \frac{Nh\nu_{O_2}}{2} - N\epsilon_{O_2} - 2\bar{E} + \frac{2n}{m} NU_{p2n/m} \right) \right\} \quad (4.22)$$

P_{O_2} について $|x|$ が 10^{-4} の場合の計算を (4.21) 式および (4.22) 式を用いて行なった結果を Fig. 1, 2, 3 に示す。

5. 考 察

これまでのにのべた理論にはいくつかの問題点がある。

その 1 つは理論計算の最終結果を表わすところの (3.40), (3.41) の両式が, 酸素過剰率 $x=0$ の点において, 相互に不連続であるということである。このような矛盾を生じた原因は非化学量論的化合物の構造式 (2.3), (2.4) の両式の相互の不連続性にある。したがってこの矛盾を解決するには不完全結晶の構造を n 型, p 型の区別をせずに 1 つの方式で表現することから出発しなければならない。しかしこの方法については統計力学的状態和の計算が, 通常の数値的方法では困難であり新たな解析的方法あるいは別の近似法を考えなければならない。

つぎにこの論文においては割り込みイオンはないものとして計算を進めたが, とくに酸素イオンが不足の場合については金属イオンの割り込みを

考えることも必要であろうと思われる。⁵⁾

また理論式により計算される酸素解離圧の値が格子欠陥の生成エネルギーおよびそこに捕えられた付加電子または正孔のエネルギーの値に大きく影響されるということもわかったが, この論文においてはこのエネルギー値としてきわめて粗い近似値または仮定的な数値を用いているので計算結果の信頼性は低い場合も考えられる。この点を改め各種のエネルギー値を詳しく検討するためには, さらに詳細な量子力学的取扱が必要である。しかしこのような問題点はあるが, ここにのべた考え方は今後の研究のための出発点となり得るものと思う。

付録. イオン分極による補正項の計算

結晶格子点に現われた異常電荷と, その周囲のイオンの分極により誘起された双極子との相互作用のエネルギー ϕ_{pe} はつぎのようにして求められる。

$$\mu_i = \alpha_i E_i \quad (A.1)$$

$$E_i = \frac{\delta e + \rho}{a_i^2} \quad (A.2)$$

$$\rho = - \sum_i \frac{g_i \mu_i}{2r_i} \quad (A.3)$$

$$\therefore \rho = - \sum_i \frac{g_i \alpha_i E_i}{2r_i} = - \sum_i \frac{g_i \alpha_i (\delta e + \rho)}{2r_i a_i^2} \quad (A.4)$$

$$D_i = \frac{2r_i a_i^2}{g_i \alpha_i} \quad (A.5)$$

$$\frac{1}{D} = \sum_i \frac{1}{D_i} \quad \dots\dots\dots (A.6)$$

$$\rho = -(\delta e + \rho) \sum_i \frac{1}{D_i} = -\frac{\delta e + \rho}{D} \quad \dots\dots\dots (A.7)$$

$$\rho = -\frac{\delta e}{1 + D} \quad \dots\dots\dots (A.8)$$

$$\delta e + \rho = -\frac{\delta e}{1 + \frac{1}{D}} \quad \dots\dots\dots (A.9)$$

$$\mu_i = \frac{\alpha_i(\delta e + \rho)}{a_i^2} = \frac{\alpha_i \delta e}{a_i^2 \left(1 + \frac{1}{D}\right)} \quad \dots\dots\dots (A.10)$$

$$\begin{aligned} \therefore \phi_{\mu\nu} &= -\sum_i \frac{g_i \mu_i (\delta e + \rho)}{a_i^2} = -\sum_i \frac{g_i \alpha_i \delta^2 e^2}{a_i^4 \left(1 + \frac{1}{D}\right)^2} \\ &= -\left(1 + \frac{1}{D}\right)^2 \sum_i \left\{ \left(\frac{g_i \alpha_i}{a_i^3} \right) \left(\frac{e^2}{a_i} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (A.11) \end{aligned}$$

e : 電子の電荷の絶対値

δ : 結晶格子点における異常電荷の大きさを電子の電荷の絶対値を単位として表わしたものである

a_i : 異常電荷の周囲の i 番目の種類のイオンの中心と異常電荷の中心との距離

r_i : 異常電荷の周囲の i 番目の種類のイオンの半径

μ_i : 異常電荷の周囲の i 番目の種類のイオンに誘起された双極子の能率(外向きが+)

α_i : 異常電荷の周囲の i 番目の種類のイオンの分極率

g_i : 異常電荷中心に対する i 番目の種類のイオンの配位数

E_i : 異常電荷の周囲の i 番目の種類のイオンの中心における電場強度(外向きが+)

ρ : 異常電荷の周囲に誘起された全電荷

つぎに半径 a_i なる球面上にその半径方向に沿って誘起された2つの双極子の間のポテンシャルエネルギー $\phi_{i\mu\nu}$ は、つぎのようにして求められる。

$$\mu' = e' \Delta a_i \quad \dots\dots\dots (A.12)$$

$$\mu'' = e'' \Delta a_i \quad \dots\dots\dots (A.13)$$

$$d' = \Delta a_i \sin \frac{\theta}{2} \quad \dots\dots\dots (A.14)$$

$$A = a_i \sin \frac{\theta}{2} \quad \dots\dots\dots (A.15)$$

θ : 球面上の2つの双極子の位置の、球の中心に対する開き角

e', e'' : 2つの双極子がそれぞれ Δa_i なる間隔をもった反対符号の電荷で表わされる場合の外側の電荷の大きさ

ここで Δa_i は a_i に比べて十分に小さいとすればつぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi_{i\mu\nu} &= \frac{e' e''}{2(A+d')} + \frac{e' e''}{2A} - \frac{e' e''}{2A+d''} - \frac{e' e''}{2A+d''} \\ &\approx e' e'' \left\{ \frac{(2d')^2}{(2A)^3} - \frac{d'^2}{(2A)^3} - \frac{d''^2}{(2A)^3} \right\} \\ &= 2 \frac{e' e'' d'^2}{(2A)^3} = \frac{e' e'' (\Delta a_i)^2}{4a_i^3 \sin^3 \frac{\theta}{2}} = \frac{\mu' \mu''}{4a_i^3 \sin^3 \frac{\theta}{2}} \quad \dots\dots\dots (A.16) \end{aligned}$$

つぎに誘起された双極子が半径 a_i なる球面上に均等に分布しているものとし、その球面上の2点における球の中心に対する微小な立体角をそれぞれ $d\omega'$, $d\omega''$ とすれば、つぎの関係式が得られる。

$$\mu' = \frac{g_i \mu_i d\omega'}{4\pi} \quad \dots\dots\dots (A.17)$$

$$\mu'' = \frac{g_i \mu_i d\omega''}{4\pi} \quad \dots\dots\dots (A.18)$$

$$\begin{aligned} \phi_{i\mu\nu} &= \frac{g_i^2 \mu_i^2 d\omega' d\omega''}{64\pi^2 a_i^3 \sin^3 \frac{\theta}{2}} = \frac{g_i^2 \mu_i^2 d\omega' \sin \theta \cdot d\theta}{32\pi a_i^3 \sin^3 \frac{\theta}{2}} \\ (0 < \theta < \pi) \quad \dots\dots\dots (A.19) \end{aligned}$$

球面上の全ての双極子間のポテンシャルエネルギー $\phi_{\mu\nu}$ はつぎの式で表わされる。

$$\begin{aligned} \phi_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu'} \sum_{\mu''} \phi_{i\mu'\mu''} \\ &= \frac{g_i^2 \mu_i^2}{64\pi a_i^3} \int_{4\pi} d\omega' \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} \\ &= \frac{g_i^2 \mu_i^2}{4a_i^3} \quad \dots\dots\dots (A.20) \end{aligned}$$

また同一の中心をもつ異なった球面上に分布している双極子間の相互のポテンシャルエネルギーは0であるから、全ての双極子間の相互のポテンシャルエネルギー $\phi_{\mu\nu}$ はつぎの式で表わされる。

$$\phi_{\mu\nu} = \sum_i \phi_{i\mu\nu} = \sum_i \frac{g_i^2 \mu_i^2}{4a_i^3}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\delta^2 e^2}{4\left(1 + \frac{1}{D}\right)^2} \sum_i \frac{g_i^2 \alpha_i^2}{a_i^7} \\
 &= -\frac{\delta^2}{4\left(1 + \frac{1}{D}\right)^2} \sum_i \left\{ \left(\frac{g_i \alpha_i}{a_i^3} \right)^2 \left(\frac{e^2}{a_i} \right) \right\} \quad (\text{A. 21})
 \end{aligned}$$

以上の結果を総合して、誘起双極子に関する全

エネルギー補正值 ϕ はつぎの式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 \phi &= \phi_{pc} + \phi_{pp} \\
 &= \frac{\delta^2}{\left(1 + \frac{1}{D}\right)^2} \sum_i \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{g_i \alpha_i}{a_i^3} \right)^2 - \frac{g_i \alpha_i}{a_i^3} \right\} \left(\frac{e^2}{a_i} \right) \quad \dots\dots\dots (\text{A. 22})
 \end{aligned}$$

参 考 文 献

- 1) 竹内, 古川: 金属学会誌, **19** (1955), 326
- 2) 化学便覧 (基礎編), (1966), 717, 726, [丸善]
- 3) Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Vol. 4, (1967), 51, 103, 252, [The Macmillan Company, New York]
- 4) 落合, 高橋, 高木: イオン結晶論, (1944), 36, 189, [丸善], [原著: N.F.Mott, R.W.Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals, (1940)]
- 5) N.N.Greenwood: Ionic Crystals Lattice Defects and Nonstoichiometry, (1968), 111, [Butterworth & Co. Ltd. London]