

NaCl 型結晶のマーデルング定数の計算

哲猫

2011 年 6 月 11 日

イオン結晶に於いて、陽イオンと陰イオンによる静電引力及び静電斥力によるポテンシャルの総和 U は、結晶の格子間隔から計算することができる。塩化ナトリウムの場合は、単体格子の中心にあるイオンの位置を原点 $(0,0,0)$ 、原点にあるイオンと最近接イオンとの距離を 1 として、原点にあるイオンと $(-1,-1,-1)$ から $(1,1,1)$ までの格子点に位置するイオンとの静電引力と静電斥力によるポテンシャル $U(1)$ は

$$U(1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} M(1)$$

で示すことができる。因みに、 $M(1)=2.133520783$ となる。

同様に、原点にあるイオンと $(-2,-2,-2)$ から $(2,2,2)$ までの格子点にあるイオンとの静電気力によるポテンシャル $U(2)$ は

$$U(2) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} - \frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{3} \right) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} M(2)$$

で示され、 $M(2)=1.516646338$ となる。

同様に、 $M(3), M(4), \dots$ と計算していくと、

$$M(3)=1.912503981$$

$$M(4)=1.619269678$$

$$M(5)=1.852535509$$

.....

$$M(10)=1.692578888$$

となる。

一般に、イオン結晶 (陽イオンと陰イオンが N 組) に於ける静電気力によるポテンシャル U は、最近接イオン間距離を r とすると

$$U = -\frac{Ne^2M}{4\pi\epsilon_0 r}$$

で表され、定数 M はイオン結晶の結晶構造によって決まる定数で、マーデルング定数 (Madelung constant) と呼ばれている。NaCl 型結晶構造のマーデルング定数値は、1.747558 である。

NaCl 型結晶のマーデルング定数は、上記の $M(\infty)$ で与えられるが、これが非常に収束が悪い。 M を求めるには、対称性を利用すれば、計算回数は少なくなるが、ここは敢えてプログラムを単純にする為に、 $(-N, -N, -N)$ から (N, N, N) までの全ての格子点にあるイオンと原点にあるイオンとの引力と斥力によるポテンシャルの合計を単純に求めることにした。つまり、原点からの距離の平方数の偶奇により引力が働くか斥力が働くかが分かるので、配列を使って原点からの距離 (の平方数) をカウントすることで、ポテンシャルを風潰し的に見つけようとすることにした。以下はその Java プログラムである。

```
import java.io.*;
public class chem110610a{
    public static void main(String args[]) throws IOException {
        int Max=30000000;
        int num[]=new int[Max+2];
        int la=100; // M(100) を計算する場合
        int lat=la*la*3+1;
        double val=0.0;
```

```

for(int i=0;i<=(Max+1);i++)
    num[i]=0;
for(int i=-la;i<=la;i++)
    for(int j=-la;j<=la;j++)
        for(int k=-la;k<=la;k++)
            num[(i*i+j*j+k*k)]++;
for(int i=1;i<=lat;i++)
    val=val+(double)num[i]/Math.sqrt((double)i)*Math.pow(-1.0,(double)(i+1));
System.out.println(la);
System.out.println(val);
}
}

```

実際にプログラムを動かすと、次に示すように、なかなか収束して来ないことが分かる。

$M(100)=1.7418198158361105$

$M(200)=1.744685042168415$

$M(500)=1.7464110476421444$

$M(1000)=1.7469875328954672$

$M(3000)=1.7473721766133408$

以上、見たとおり、イオン結晶では、静電気力によるポテンシャルには、実際はかなり長距離に渡って影響することが分かる。