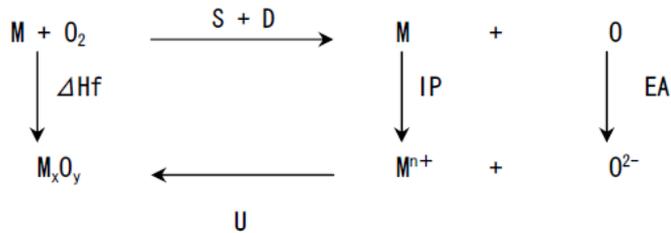


結晶構造からの熱力学計算（ボルン・ハーバーサイクル）

ボルン・ハーバーサイクルにより金属酸化物の熱力学量を計算する。（例：TiO）



- S: 金属の原子化エネルギー
- D: 酸素分子の解離
- IP: 金属のイオン化エネルギー
- EA: 電子親和力
- U: 格子エネルギー

求める ΔHf は $\text{S} + \text{D} + \text{IP} + \text{EA} + \text{U}$ で求められる。

(i) TiO 結晶

- ・ S(金属の原子化エネルギー)

$$\text{Ti (s)} = \text{Ti} + 470.0 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (1)$$

- ・ D(解離エネルギー) 半経験的分子軌道法(MOPAC2002)で計算

$$1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{O (g)} + 248.89 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (2)$$

- ・ IP (Ti のイオン化エネルギー) ²⁾

$$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 1968.6 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (3)$$

- ・ EA (電子親和力) ²⁾

$$\text{O} = \text{O}^{2-} - 719.48 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (4)$$

・ 格子エネルギーの計算

TiO の結晶は Fm-3m (No. 225) $a=4.1770$ 、Madelung 定数は 1.748 $r_0=2.0885 \text{ \AA}$
 格子エネルギーUは

$$U = \frac{e^2 Z_i Z_j A N}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right) \dots \dots \dots (5)$$

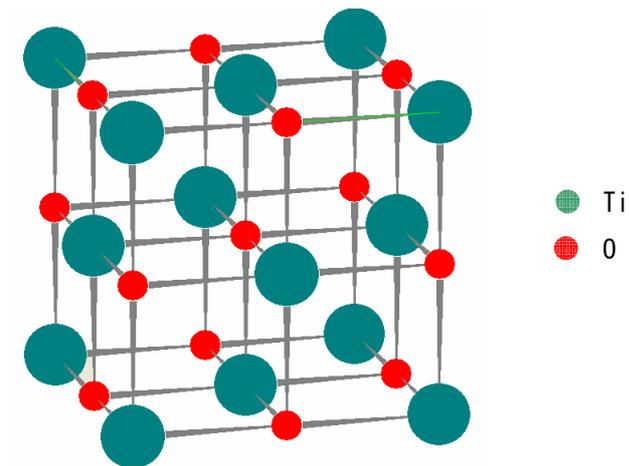
- e: 電荷
- Z: 価数
- A: マーデルング定数
- N: アボガドロ数
- ρ : 定数 0.35
- r_e : 平衡距離

電荷は第一原理計算で計算を行い、電荷を見積る。以上のデータを入力すると

$$\text{Ti}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{TiO} + U \quad U = -2303.03 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (6)$$

となる。
求める熱力学方程式は

$$\text{Ti} + 1/2 \text{O}_2 = \text{TiO} - 583.89 \text{ kJ/mol} \quad \dots \dots \dots (7)$$



TiO 結晶