

用語解説(17)

『基礎理論(1)』

Atomic Orbital (AO, 原子軌道)

原子内の1個の電子の運動を記述する軌道関数のことで、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f などがある。水素のような1電子原子の場合には Schrödinger 方程式の正しい固有関数であるが、多電子原子では他電子の影響を中心対称なポテンシャルの形でとりいれた一体近似の波動方程式の固有関数である。1, 2, 3... は主量子数 (n) であり、s, p, d, f ... は方位量子数 (l) がそれぞれ 0, 1, 2, 3 であることを表わす。また、各 l には磁気量子数 (m) が異なる $2l+1$ 個の状態が存在し、さらにスピン磁気量子数の2つの値に対応した2つの状態をとる。なお、化学結合を問題にする場合には、上記軌道のかわりに、異なる m の軌道の1次結合である p_x, p_y, p_z や $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ など方向性のある軌道を用いる。他の原子との共有結合や結晶場中や固体表面上の原子軌道を局在化モデルにより議論する場合には、 sp^3 (正四面体) や d^2sp^3 (正八面体) などいくつかの s, p, d 軌道の混成軌道で AO を表現する。非局在化モデルでは有機分子や固体表面など原子集合体の分子軌道 (MO) を各構成原子の原子軌道の1次結合で近似する LCAO-MO 法が汎用されている。(宮本)

- 1) 米沢貞次郎: "三訂量子化学入門" (化学同人, 1983).
- 2) 吉田郷弘: "触媒講座" 2 (講談社, 1985) p. 105.

Binding Energy (BE, 束縛エネルギー), Bond Energy (BE, 結合エネルギー)

固体や分子内の電子は種々の深さの量子化されたエネルギー準位に束縛されているが、真空単位からはかった束縛エネルギー (E_b^V) は、注目する単位にある電子を無限遠の静止状態にもたらしめるために必要なエネルギーとして定義される。同様に、Fermi 単位基準の束縛エネルギー (E_b^F) は、注目電子を Fermi 単位にもたらしめるに要するエネルギーであり、試料の仕事関数を ϕ_s とすると、 $E_b^V = E_b^F + \phi_s$ の関係がある。実験的には、光電子分光法 (XPS, UPS) において、照射光子のエネルギーを $h\nu$, 放出光電子の運動エネルギーを E_k , 分光装置の仕事関数を ϕ_p とすると、 $E_b^F = h\nu - E_k - \phi_p$ の関係により求まる。

結合エネルギーは、分子を構成する各原子間の結合の強さを表わす尺度の一つで、分子を個々の原子 (基底状態) に解離するのに必要なエネルギーを、各結合に割り当てた値である。たとえば O-H 結合エネルギーは、 $H_2O \rightarrow H + OH (499 \text{ kJ mol}^{-1})$ と $OH \rightarrow O + H (427 \text{ kJ mol}^{-1})$ の平均として 463 kJ mol^{-1} と求められる。なお、499 および 427 kJ mol^{-1} は、それぞれ H_2O および OH の結合解離エネルギーであり、結合エネルギーとは区別されている。(宮本)

- 1) 染野 楓, 安盛岩雄: "表面分析" (講談社, 1976).

Charge Density Wave (CDW, 電荷密度波)

低次元物質では、ある温度以下で、互いに強く結合しあった電子密子の波と格子歪みの波が大きい振幅で現れる。この電荷密度の波と格子歪みの波の混成波の状態を電荷密度波という。

電荷密度波の波長が格子周期の簡単な倍数とならない場合を、不整合な電荷密度波 (incommensurate CDW) と呼び、両者が簡単な比となる場合と整合性のある電荷密度波 (commensurate CDW) と言う。

例えば TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) に代表される1次元金属では、パイエルス転移温度以下では電荷密度波が発生し、半導体 (絶縁体) への転移が起こる。(八百)

Cluster Valence Molecular Orbital (CVMO, クラスタ原子価分子軌道)

多核金属錯体の安定性を論ずるために Lauer により提案されたものでフロンティア分子軌道と類似性がある。 $Fe_3(CO)_{12}$ を例にとると、これは三角形 Fe クラスタに CO が12個配位したものと考える。まず、 Fe_3 クラスタの MO を計算 (Lauer はすべて拡張ヒュッケル法で行っている) すると、3d, 4s, 5p からなる27個 ($(5(3d)+1(4s)+3(5p)) \times 3$) の MO のうち、3個の軌道エネルギーはもとの原子軌道のどれよりも高く反結合軌道を形成する。残りの24個が安定な軌道で CVMO とよび、CVMO が電子で満たされると錯体は安定と考える。 $Fe_3(CO)_{12}$ では、 Fe_3 クラスタからの24 ($=8 \times 3$) 個の電子と CO の 5σ の24 ($=2 \times 12$) 個の合計48個の電子が上の24個の CVMO を満たすことになり安定化する。この CVMO の数は金属クラスタの原子数と形によって変わるために、結晶面をクラスタでおきかえて考えれば、表面構造により CVMO のエネルギーおよび数に変化が生じる。また、配位子を表面吸着子とみなせば、種々の表面での吸着子の安定性を論ずることができる。Lauer は (111) と (100) の CVMO としてそれぞれ 5.98, 6.21 eV をえて、表面への応用を試みている。(宮崎)

- 1) J. W. Lauer: J. Am. Chem. Soc. 101, 2604 (1979).

Conduction Band (CB, 伝導帯), Valence Band (VB, 価電子帯)

孤立した原子に束縛された電子は離散的なエネルギー準位を持つが、固体のように原子の凝集した系では、外殻の価電子の重なり合いにより、結晶全帯に広がった電子状態をとり、電子はある幅を持ったエネルギー帯——エネルギー帯 (Energy Band) と呼ぶ——を形成する。各エネルギー帯の間にはエネルギー準位の存在しない領域——禁制帯 (Forbidden Band)——がある。結晶内電子はフェルミ分布に従ってこのエネルギー帯を占有するが、その占有の仕方は物質や結晶構造で異なってくる。絶対零度において電子が占有している最高のエネルギー準位をフェルミ準位 (Fermi Level) と呼ぶが、フェルミ準位が禁制帯の中にある場合にはエネルギー帯は完全に電子が満たされたエネルギー帯——これを価電子帯という——と電子をまったく含まないエネルギー帯——伝導帯という——に分けられる。なお価電子帯と伝導帯の最小エネルギー幅を禁制帯幅又はエネルギーギャップ (Energy Gap) といい、固体の特性を決める重要なパラメータである。(八百)

Crystal Field Surface Orbital (CFSO, 結晶場表面軌道)

遷移金属やそのイオンの5個の縮重したd軌道はまわりの配位子 (イオン) の電場の影響を受けると、3つの縮重した t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 軌道および2つに縮重した e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) に分裂する (結晶場・配位子場理論)。fcc 金属内の1原子は12個の最近接原子によって囲まれ、その外側に6個の第2近接原子によって囲まれている。一方、 t_{2g} 軌道にはおのおの4個の軌道の lobe (軌道の広がりが方向) があるので合計 $12 (=3 \times 4)$ の

TECHNICAL TERMS (17)

lobe が存在する。 t_{2g} 軌道の一つの軌道は他の2つの軌道に対して直角で、かつ、一つの軌道内の4個の lobe は一平面内にあり互いに 90° の角をなしている。したがって、fcc 金属では t_{2g} はちょうど12個の最近原子の方向に向いていることになる。同様に、 e_g 軌道の lobe は第2近接原子に向っており、孤立性(局在性)の強い軌道になっている。この様な金属を(100)面で切断すると表面には 45° の角度で t_{2g} が突き出し、垂直に e_g の lobe が突き出ることになる。(110) や (111) 面では異なった角度でこれらの軌道が突き出ている。この様な考えにもとづいて表面に存在するとみられる軌道を CFSO といい、最初、Bond により CO や C_2H_4 の化学吸着・触媒反応に適用され、後に他の人々 (W. H. Weinberg など) にも用いられた。

(宮崎)

- 1) 触媒学会編：“触媒講座 2” 第5章。

Density of States (DOS, 状態密度)

単位エネルギー領域あたりの量子状態の数を状態密度と呼ぶ。即ち、エネルギーの値が小さい区間 ($E, E+dE$) の中に存在する量子状態の数を $4N$ とすれば、 $4N/dE=D(E)$ が状態密度である。例えば自由電子ガスの単位体積あたりの状態密度はスピンの自由度が2であることを考慮して

$$D(E)dE = \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

で与えられ $E^{1/2}$ に比例する。半導体超格子系の電子は2次元電子系を形成するが、この場合は $D(E) \propto E^0$ となる。一方、量子細線や、磁場中の電子は1次元電子系となるが、 $D(E) \propto E^{-1/2}$

となり、量子箱中の電子は0次元電子系となり、 $D(E) \propto \delta(E - E_n)$ と δ -関数的になる。(八百)

Electron Affinity (EA, 電子親和力)

電子親和力は、中性の気体状原子に電子を加えたときに放出されるエネルギーとして定義される。言いかえれば、陰イオンから電子を取り去るのに必要なエネルギーと言うこともできる。従って、このエネルギーが大きい程、その原子は、陰イオンになりやすい。同様に原子団や分子に対する電子親和力が定義される。ほとんどの原子では、電子1個を加えたときの放出エネルギー (1次の電子親和力) は正であるが、形成された陰イオンにさらに電子1個を加えたときの放出エネルギー (2次の電子親和力) は、加えられる電子と陰イオンの反発により負の値をとる。すなわち、 O^{2-} 、 S^{2-} などの多価陰イオンは、真空中では不安定である。電子親和力は、その定義から推定されるように、原子の電子を束縛する程度を示す有効核荷電と原子の大きさに依存し、その値は、ハロゲン原子および酸素族原子では大きく、ヘリウム族のような閉殻電子構造をとる原子では小さい。電子親和力の値を精密かつ直接的に求めることは難しく、Born-Harber サイクルなどを用いて間接的に求められる。

(武井)

- 1) J. E. Huheey: “無機化学” 小玉・中沢訳 (東京化学同人, 1984).
2) E. C. M. Chen, W. E. Wentworth: J. Chem. Educ. 52, 486 (1975).