

用語解説(18)

『基礎理論(2)』

Extended Hückel Theory (EHT, 拡張ヒュッケル理論)

分子や固体中の1電子状態を研究するための半経験的方法の1つである。1電子の分子軌道を原子軌道(AO)の線型結合(LCAO)で表現した場合、原子軌道間の重なり積分や多中心積分を含むハミルトニアン行列要素が必要になる。半経験的方法では、これらの値を完全には計算せず、実験結果を再現するようなパラメータとして決める。ヒュッケルはベンゼン分子の π 電子系を、異なる原子軌道間の重なり積分は0、またハミルトニアン行列要素は同じ原子軌道間の値(クーロン積分)、となりあう軌道間の値(共鳴積分)のみ考えるという近似で研究した。これがヒュッケル理論である。その後、 π 電子のみでなく原子上のすべての価電子を取り扱えるような理論の拡張がホフマンによってなされ、メタンなどの飽和化合物も研究されるようになった。これを拡張ヒュッケル理論という。表面への原子吸着への応用については、たとえば文献2)を見られたい。(石田)

- 1) R. Hoffman: J. Chem. Phys. 36, 2179 (1962); 36, 2189 (1962); 40, 2474 (1963).
- 2) A. J. Bennett et al.: Surf. Sci. 24, 191 (1971).

Gaussian Type Orbital (GTO, ガウス型軌道)

原子の原子軌道(AO)の動径成分としてガウス関数 $\exp(-ar^2)$ を用いた軌道をガウス型軌道という。他に軌道関数の動径成分として、 $\exp(-ar)$ の型を用いるスレーター型軌道関数や数値的に Schrödinger 方程式を解いたニューメリカル軌道関数を用いることもあるが、これらでは多中心の分子積分を行うのが困難である。ガウス型軌道の特色は、2つの異なる点に中心をもつガウス型軌道の積が別の点に中心を持つガウス型軌道で表されるということである。従って多中心の分子積分を容易にそして解析的に計算することができる。一方その欠点は、1つの原子軌道を表すのに比較的多くのガウス型軌道の線型結合が必要になるということである。たとえば水素の1s軌道は原点に尖点を持っているが、ガウス型軌道では原点は滑らかであり、従って α の大きいガウス型軌道を重ね合わせないとこれを表現することはできない。ガウス型軌道の略記法として、たとえばGTO(3s, 2p, 1d)は1原子に対して、s, p, dにそれぞれ3, 2, 1個のガウス型軌道を用いることを意味している。(石田)

Lennard-Jones Potential (LJ, レナード・ジョンスポテンシャル)

閉殻原子、分子間の相互作用エネルギーは、電子間に働くPauliの排他律に基づく短距離の反発項と、長距離の引力分散エネルギーの項の和で表わされる。特に、後者は、 $-A/r^6$ の形を一般にとる事が知られている。この和を、二つのパラメータ ϵ, σ を用いた経験的な式

$$U(R) = 4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$$

R =原子(分子)間距離
 で表わして、分子間力が重要な役割を果たすいろいろな問題へ応用されている。このポテンシャルは通常表記の名でひろく知られている。表面科学の分野では、吸着原子(分子)と表面の間の相互作用ポテンシャルとしてこのポテンシャルを用い、脱離速度の計算等に利用されている。(藤川)

- 1) N. H. March: "Chemical Bonds Outside Metal Surfaces" (Plenum, 1986).
- 2) H. J. Kreuzer and Z. W. Gortel: "Physisorption Kinetics" (Springer, 1985).

Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO, 原子軌道の線型結合)

分子や固体内の近似的な1電子状態を記述する波動関数の基底として、構成原子の原子軌道(AO)の線型結合をとる方法がLCAO法である。多原子系においても電子のポテンシャルは各原子付近では孤立原子のそれと大きくは変わらないから、原子軌道は各原子付近で多原子系の電子の波動関数の近似として優れている。そこで原子軌道の線型結合を取り、多原子系の電子の波動関数を近似あるいはその変分関数として使うというのがLCAOの考え方である。LCAOの大きな利点は、平面波表示などと較べて著しく少ない数の基底で1電子スペクトルを良く再現できるということである。またその物理的解釈も容易である。こうしてたとえば、金属中でs, p, d原子軌道の線型結合から作られた基底が主に寄与する1電子状態がs, p, dバンドなどと呼ばれる。各原子軌道は孤立原子のそれである必要はなく、多原子系のポテンシャルを各原子の回りで球平均して、それを用いて原子軌道を計算しなおすことによって、より精度の高い基底が得られる。(石田)

- 1) 藤永 茂: "分子軌道法" (岩波, 1980).

Local Density of States (LDOS, 局所状態密度)

電子のエネルギーの固有状態の、ある場所 r での振幅の2乗がどの様なエネルギー領域に分布しているかを示す。エネルギー ϵ_n を持った電子固有関数を $|n\rangle$ とすると、ある場所 r での局所状態密度(LDOS)は

$$\rho(r, \epsilon) = \sum_n \langle r | n \rangle \langle n | \delta(\epsilon - \epsilon_n)$$

と定義される。 $\rho(r, \epsilon)$ を全空間で積分したものが状態密度であり、また $\rho(r, \epsilon)$ をフェルミレベルまで ϵ で積分したものが各点 r での電子密度となる。局所状態密度は表面に局在した表面状態を調べるのに有用である。 r を表面から内部へと進ませていくと対応する $\rho(r, \epsilon)$ の表面状態によるピークは減衰していく。こうして表面状態とバルクの状態とが区別できる。(石田)

Molecular Orbital (MO, 分子軌道)

N 個の電子を含む系の電子波動関数を $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ とする。 $x_i (i=1, \dots, N)$ は i 番目の電子の空間、スピン座標をまとめて表わしている。 Ψ を近似的に求める際、1電子関数 ϕ_1, \dots, ϕ_N から成る行列式(Slater行列式)を使う場合が多い。これをHartree-Fockの近似と呼ぶ。 Ψ を作る素材、 $\{\phi_i\}$ を、考えている系が原子であるとき、原子軌道、分子であるときは分子軌道、結晶であれば結晶軌道と呼ぶ。分子軌道を計算する際、それらが構成原子の原子軌道(AO)の重ね合わせで作られるというLCAO近似が良く用いられるが、そのAOの選択の範囲内でMOを直接求める方法をab initio分子軌道法と呼び、いくつかの2電子積分を近似的に評価する半経験的方法(CNDO, INDO法等)と区別されている。Hartree-Fockの近似では少し大きな系になると膨大な数の2電子積分が必要になるので、固体表面をクラスターでモデル化して研究する場

TECHNICAL TERMS (18)

合などは、密度汎関数法に基礎を置いた X_σ 法が便利である²⁾。Hartree-Fock 方程式は非線形であるため、その解として対称性を破った MO が現われることがある。例えば、CDW (Charge Density Wave, 電荷密度波: 本誌 8 巻 6 号 p. 86 参照), SDW (Spin Density Wave, スピン密度波) が生じる時もあり、低次元物質、化学反応の理解において重要な役割を果たしている³⁾。(藤川)

- 1) 藤永 茂: “分子軌道法” (岩波, 1980).
- 2) 菅野 暁, 足立裕彦, 塚田捷訳: “スレーター分子軌道計算” (東大出版, 1982).
- 3) H. Fukutome: Prog. Theor. Phys. 52, 115, 1766 (1974).

Self-Consistent Field (SCF, つじつまの合う場, 又は自己無撞着場)

D. R. Hartree が 1928 年に原子核のまわりを運動する電子に関して研究した際に導入したよび方である。この考えは同じ頃分子や結晶内の電子の問題にも Mulliken や Bloch らによっても適用されていた。現在はこれらすべてに対して同じ語が用いられている。 N 個の電子が核によりつくられる電場内を運動しているとき、この運動は $3N$ 次元の多体問題となり、 N が極めて少ないとき以外は厳密解を見出すことは困難である。そこで、“1 つの電子は他の $N-1$ 個の電子がつくる電荷を平均した電場の中を運動する”もののみなして 3 次元の問題におきかえる。まず適当なポテンシャル (空間電荷) を仮定して Schrödinger 方程式より 1 電子軌道関数を計算する。さらに、このように計算された電子の軌道が最初仮定した空間電荷と等しい電荷密度をつくらなければならないと考える。そして仮定した空間電荷と等しくなるまで計算をくり返す。このようにしてできる電場が SCF である。現在 SCF 近似といえばほと

んど Hartree-Fock 近似をさすともてよい。なお、上のようにくり返し計算により SCF が必ずえられる、即ち、収束するとは限らない。一般にくり返しの方法と出発点にえらぶ軌道に依存する。分子軌道としては 1951 年 Roothaan により提案された LCAO 法 (LCAO-MO-SCF 法) が広く用いられている。(宮崎)

Slater-Type Orbital (STO, スレーター型軌道)

多電子系の原子軌道を 1 電子近似で記述する関数の 1 つとして Slater により 1930 年提案されたスレーター軌道およびその後提案された類似の軌道関数の総称である。原子番号 Z の原子の軌道の動径部分を

$$r^{n^*-1} \exp\{-\mu/a_0 r\}$$

$$(\mu = (Z-s)/n^*)$$

で表わし、 μ 値、即ち、 s (シャヘイ定数) と n^* (有効主量子数) をいわゆるスレーター則によって決定するものをスレーター軌道といい、これに対し、 μ 値をスレーター則によらないで決定する関数をスレーター型軌道とよぶ。スレーター則では、電子を

$$1s/2s, 2p/3s, 3p/3d/4s, 4p/$$

のごとき群に分ける。同じ群の他電子 1 個当り $s=0.35$ (但し、 $1s$ の場合 $s=0.30$)、主量子数が 1 つ小さい電子 1 個当り $s=0.85$ 、それより内側では $s=1.00$ などとする。これによれば、例えば、炭素原子では、 $\mu_{1s}, \mu_{2s} (= \mu_{2p})$ 値はそれぞれ $5.7 (= 6.0 - 0.3)$ および $1.65 (= (6 - 0.35 \times 3 - 0.85 \times 2)/2)$ となる。なお、 n^* は主量子数 3 以下では主量子数に一致する。一般に、分子の非経験的計算にはガウス型軌道が積分計算が容易であることからより広く使用されているが、STO も基底関数の数がより少なくすむなどの利点があるといわれている。(宮崎)