

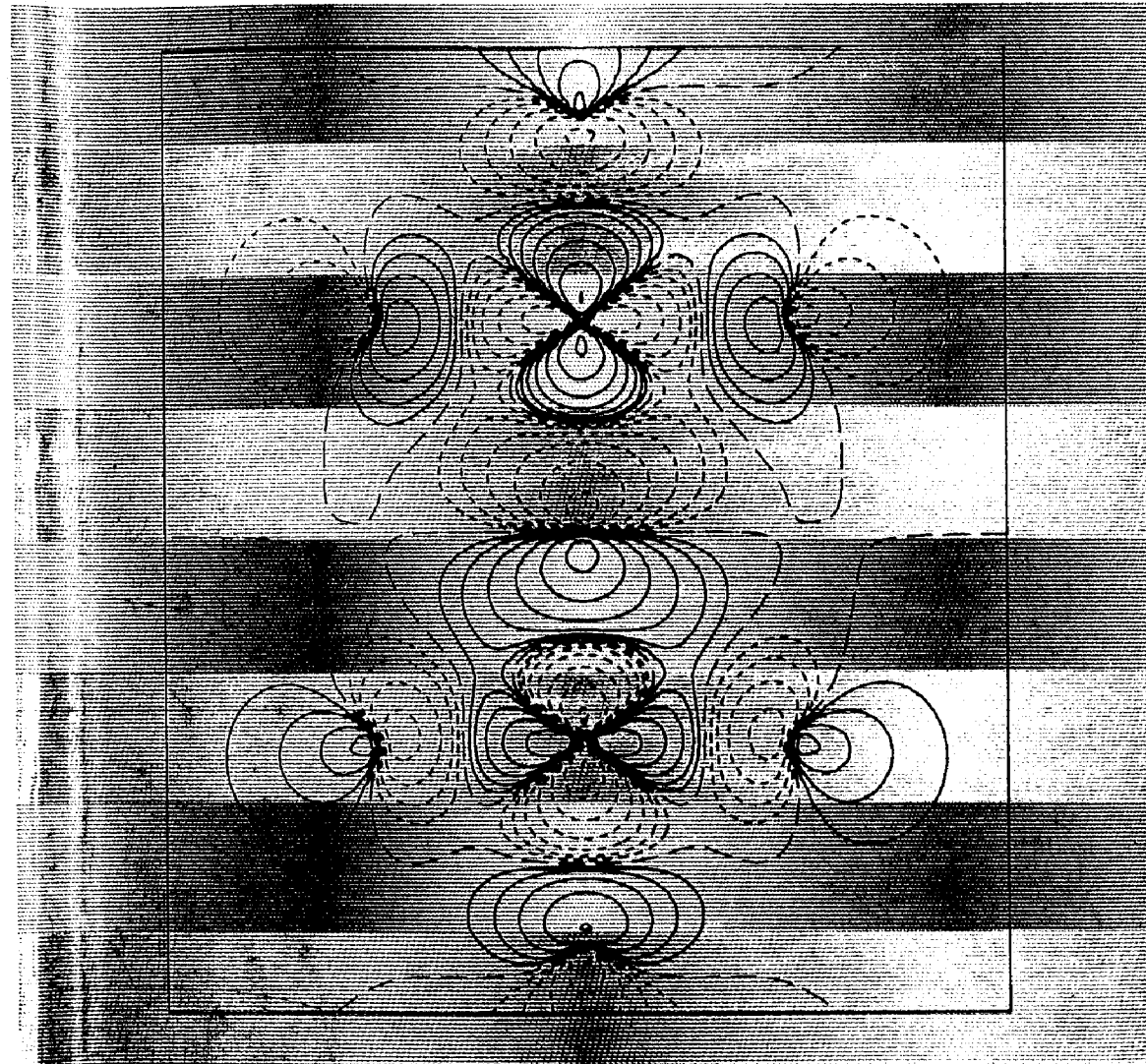
量子材料化学入門

—DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ—

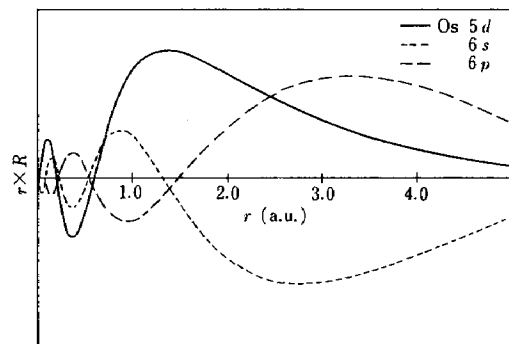
足立裕彦著

量子材料化学入門

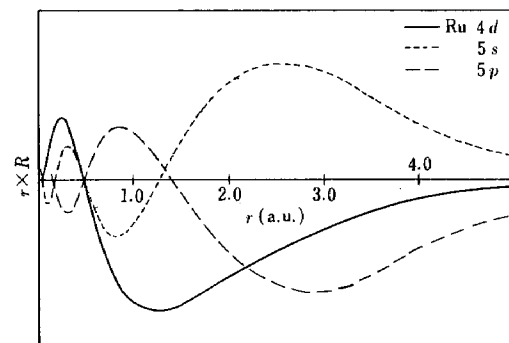
足立裕彦著



三共出版



(a)



(b)

図 2-8 4d, 5d 遷移金属原子の軌道
(a) Os, (b) Ru

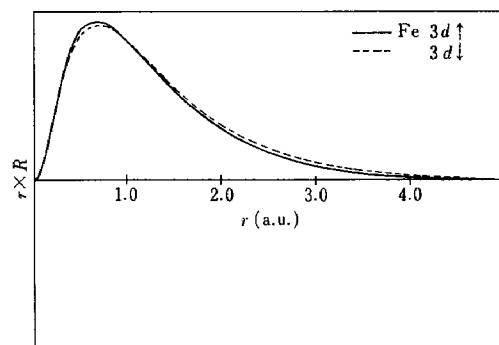


図 2-9 Fe^{3+} イオンの 3d スピン軌道

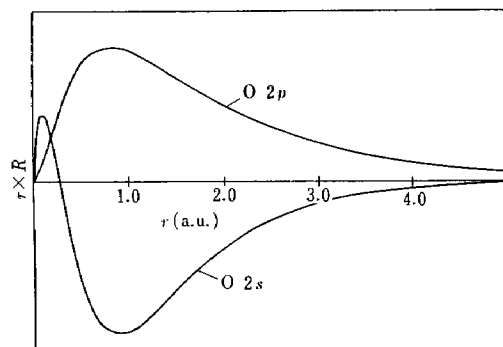
やスピン密度の空間分布に反映するので大変重要になる。

実際の分子中では原子間で電子の移行が起こるので、各原子の近傍でのポテンシャルは孤立原子のポテンシャルと比べて変化している。これに対応してその原子軌道も変化する。例えばリチウムの場合について調べてみる。孤立した中性原子では軌道半径の平均値 $\langle r \rangle$ は 2s 軌道については $\langle r \rangle_{2s} = 3.92 \text{ a.u.}$ であるが、LiF 分子では電荷移行が起こり、 $\text{Li}^{+0.75}$ 程度の部分的なイオンになる。この電荷をもつイオンのポテンシャルで波動関数を計算すると $\langle r \rangle_{2s} = 2.92 \text{ a.u.}$ になる。したがって基底関数には分子中の原子のポテンシャルに対して求められた原子軌道関数を用いるのが最適である。数値的な原子軌道でもイオン性の大きい分子の計算に、中性原子の波動関数を用いるのは適当でない。

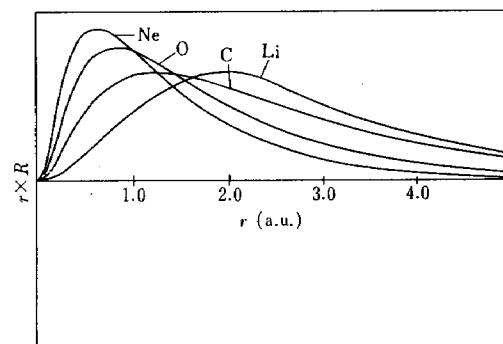
2.6 原子軌道のエネルギー準位

原子軌道準位は分子軌道の形成の際に重要になるので、簡単に述べておく。1.4 節で述べたように、 $X\alpha$ 法では軌道エネルギーは電気陰性度の意味をもつ。したがって原子軌道の準位がどの位置にあるかということは、重要な意味をもち、原子軌道間の相互作用および電荷移行に大きく影響する。図 2-10 に原子番号が 35 までの原子について外殻軌道のエネルギー準位をプロットした。各軌道準位は原子番号とともに低下していくことがわかる。遷移元素では外殻の 3d, 4s, 4p 準位とも変化がゆるやかである。3d 準位は徐々に低下していくが、4s および 4p 準位はほとんど変化しない。ただし詳細には、電子配置によって軌道エネルギーは少し変化する。

またこの図には示されていないが、常磁性原子では上向きスピンの軌道と下向きスピンの軌道とでは交換ポテンシャルの違いによって準位が分裂する。この分裂の大きさは、特に遷移金属イオンの場合に重要になってくる。さらに原子番号が大きくなると、相対論の効果が軌道準位に顕著に現われる。相対論的効果は軌道準位のシフトおよびスピン-軌道結合による準位の分裂として現われ、一般に内殻軌道で大きい。原子番号が 50 を越えるあたりから外殻軌道にも影響が見られるようになる。



(a)



(b)

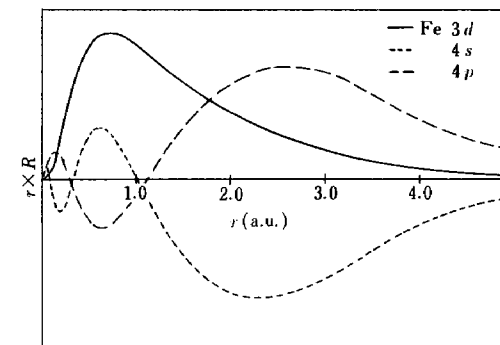
図 2-6 原子軌道関数

(a) O 原子軌道

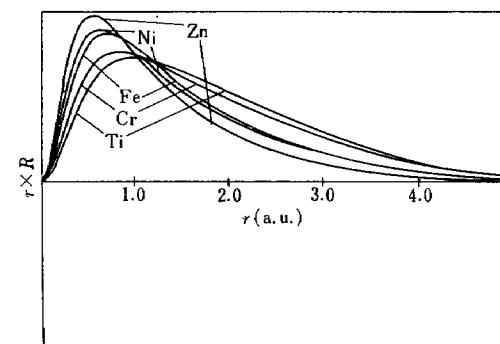
(b) 第 2 周期元素の 2p 軌道

も大きく変化する。図 2-7(b) は 3d 軌道の変化を示している。原子番号が大きくなると、図に示すように軌道が収縮していく。

遷移金属でも周期が変わると、d 軌道の拡がりが増える。図 2-8 に Fe と同族の Ru(a) および Os(b) の波動関数を示したが、3d, 4d, 5d 元素と変るに従って軌道の半径が大きくなっていくことがわかる。遷移金属元素は化合物中では常磁性イオンとして存在するケースが多い。また金属中でも磁気モーメントをもち強磁性を示すケースが多い。このような場合、上向きスピンの電子と下向きスピンの電子では作用するポテンシャルが異なる。Xα 法では式 (1-66) に示



(a)



(b)

図 2-7 原子軌道関数

(a) Fe 原子軌道

(b) 3d 遷移元素の 3d 軌道

すように交換ポテンシャルが上向きおよび下向きスピンの電子密度に依存するので、スピン分極する場合は式 (1-66) で各スピンに対するポテンシャルが容易に計算でき、スピン分極の分子軌道計算に用いることができる。この場合は当然基底関数も上向きスピンと下向きスピンの異なる。図 2-9 に一例として Fe³⁺ イオンの上向きおよび下向きスピンに対する 3d 軌道関数を示した。このイオンの電子配置は 3d⁵ であるが、フントの法則に従って 5 個の 3d 電子はすべて上向きスピンをもつ場合の波動関数である。両スピン軌道の違いは大きくはないが、はっきりと違いが見られる。この違いはエネルギー準位の違い

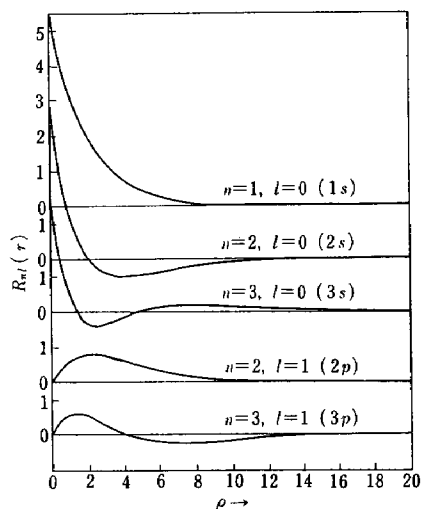


図 2-4 関数 R_{nl} の ρ に対する変化 ($\rho = \frac{2Z}{n}r$)

2.5 基底関数の動径成分

一般の多電子原子の場合はシュレディンガー方程式を解析的に解けないので、原子軌道は数値的な関数で表わさなければならない。このような原子軌道を用いると通常のやり方では原子積分が困難になる。しかし STO や GTO といった解析関数をいくつか結合することによって、原子軌道を近似的に表わすことができるので、通常の分子軌道法ではこれらの関数を用いる。スレーターは動径関数 R_{nl} の近似として簡単な指数関数 (STO) を用い原子の性質を定性的に求めた。この関数は

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^n e^{-\zeta r} \quad (2-26)$$

で表わされる。ここで指数係数は $\zeta = Z^*/n^*$ で与えられる。 Z^* は有効核電荷で、核電荷の遮蔽定数を S とすると $Z^* = Z - S$ で求められる。また n^* は有効主量子数で、水素様原子の場合の $\zeta = Z/n$ に対応する。図 2-5 に炭素原子の場合について、シュレディンガー方程式を解いて得られた $2s$ および $2p$ 軌道と $n=2$ の STO とを比較してみた。この図からもわかるように、STO は波動関数の節

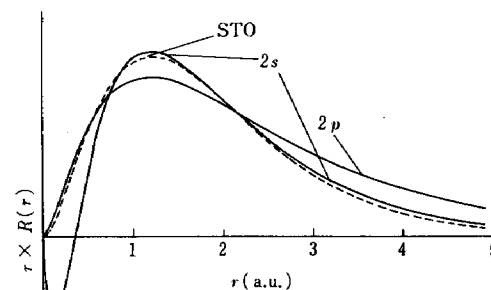


図 2-5 炭素の原子軌道関数とスレーター軌道関数

がなく、また互い直交していないことなど、原子軌道としての性質をもたない関数である。

DV- $X\alpha$ 法では、原子積分の際の数学的な制約を受けないので LCAO の基底関数としては最適な原子軌道関数を用いることができる。実際の計算は角度成分が表 2-2 の球面調和関数になるので、式 (2-24) を数値的に解いて動径成分を求めればよいことになる。

図 2-6 および 2-7 に実際に計算された原子軌道の動径関数をいくつかの例について示す。第 2 周期元素では $2s$ および $2p$ 軌道が分子軌道の形成に重要になる。図 2-6(a) に O 原子の波動関数を示したが、これらの外殻軌道は原子番号とともに軌道が収縮する。図 2-6(b) はこの様子を示したものであるが、この変化は原子半径の変化と対応している。図 2-7 には $3d$ 遷移元素の軌道関数を示した。(a) は Fe 原子の波動関数で最外殻電子は $4s$ 電子である。しかし遷移元素では d 電子が化学的にはきわめて重要な役目を果たすので、 d 電子の挙動を正確に表現することが不可欠である。また $4p$ 軌道は励起準位であるが、 $4s$ 準位とエネルギーが近いので基底関数に含めるのが望ましい。最外殻の $4s$ 電子は内側の $3d$ 電子によって遮蔽されているので、 $4s$ 軌道の拡がりの変化よりも $3d$ 軌道の変化の方が顕著である。ただし陽イオンになると $4s$ 、 $4p$ 軌道の半径

$$\left. \begin{aligned} y_{00} &: s, \quad y_{11} : p_x, \quad y_{10} : p_z, \quad y_{1-1} : p_y \\ y_{22} &: d_{x^2-y^2}, \quad y_{21} : d_{xz}, \quad y_{20} : d_{3z^2-r^2}, \quad y_{2-1} : d_{yz}, \quad y_{2-2} : d_{xy} \\ y_{33} &: f_{x(x^2-3y^2)}, \quad y_{32} : f_{z(x^2-y^2)}, \quad y_{31} : f_{x(5z^2-r^2)}, \quad y_{30} : f_{z(5x^2-3r^2)} \\ y_{31} &: f_{y(5z^2-r^2)}, \quad y_{3-2} : f_{xyz}, \quad y_{3-3} : f_{y(3x^2-y^2)} \end{aligned} \right\} \quad (2-23)$$

これらの関数を模式的に図で示すと図 2-3 のようになる。

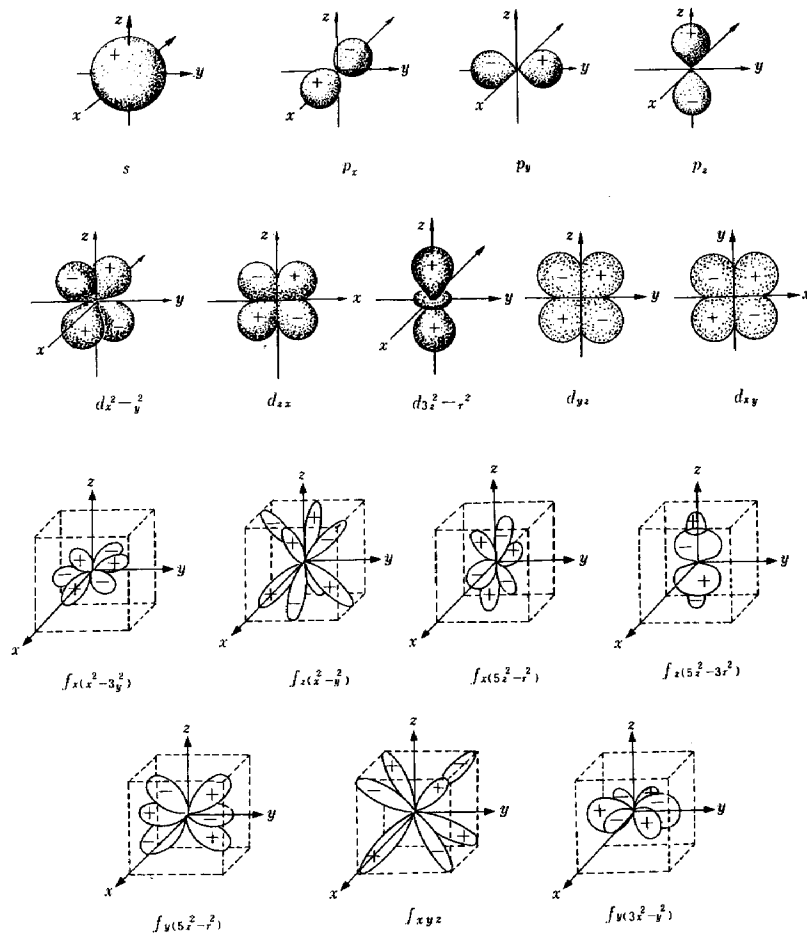


図 2-3 原子軌道

動径関数 $R_{nl}(r)$ はシュレディンガーの動径方程式*

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V_{\text{eff}}^v(r) \right\} R(r) = \epsilon R(r) \quad (2-24)$$

を解いて得られる。ここで V_{eff}^v は

$$V_{\text{eff}}^v(r_1) = V^v(r_{1v}) + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r_{1v}^2} \quad (2-25)$$

である。式 (2-24) の微分方程式は電子がただ 1 つだけの場合 (H , He^+ , Li^{2+} ...) は解析的に解くことができ、その解はラゲール陪関数で表わされる。この関数は $\zeta = Z/n$ とすると、 r の大きいところで $\exp(-\zeta r)$ の指数関数的な減衰を示す r の多項式で、具体的な形を表 2-3 に示しておく。またそのうちいくつかを図 2-4 にプロットして示した。

多電子原子の場合、ポテンシャルに電子間反発の項が含まれて複雑になるので式 (2-24) を解析的に解くことができなくなる。しかし数値計算でこれを解き、十分な精度の数値解として R_{nl} を求めることは可能である。こうして得られた動径関数の定性的な形は水素の原子軌道とよく似ていて、ただその広がり方が違う関数になる。

表 2-3 水素様動径関数

$R_{10}(r) = Z^{3/2} \cdot 2e^{-\rho/2}$
$R_{20}(r) = 1/2 \sqrt{2} \cdot Z^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
$R_{21}(r) = 1/2 \sqrt{6} \cdot Z^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
$R_{30}(r) = 1/9 \sqrt{3} \cdot Z^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
$R_{31}(r) = 1/9 \sqrt{6} \cdot Z^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
$R_{32}(r) = 1/9 \sqrt{30} \cdot Z^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$
$R_{40}(r) = 1/96 \cdot Z^{3/2} (24 - 36\rho^2 + 12\rho^3 - \rho^4) e^{-\rho/2}$
$R_{41}(r) = 1/32 \sqrt{15} \cdot Z^{3/2} (20 - 10\rho + \rho^2) \rho e^{-\rho/2}$
$R_{42}(r) = 1/96 \sqrt{5} \cdot Z^{3/2} (6 - \rho) \rho^2 e^{-\rho/2}$
$R_{43}(r) = 1/96 \sqrt{35} \cdot Z^{3/2} \rho^3 e^{-\rho/2}$

$$\rho = 2\zeta r$$

* シュレディンガー方程式の変数分離は付録 C を参照。

表 2-1 Spherical harmonics

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(i\phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x+iy}{r}$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(-i\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x-iy}{r}$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(2i\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x+iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x+iy)}{r^2}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x-iy)}{r^2}$$

$$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(-2i\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x-iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{33} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta \exp(3i\phi) = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \frac{(x+iy)^3}{r^3}$$

$$Y_{32} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \exp(2i\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{z(x+iy)^2}{r^3}$$

$$Y_{31} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5\cos^2 \theta - 1) \sin \theta \exp(i\phi) = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \frac{(5z^2 - r^2)(x+iy)}{r^3}$$

$$Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{64\pi}} \cos \theta (5\cos^2 \theta - 3) = \sqrt{\frac{7}{64\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$$

$$Y_{3-1} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5\cos^2 \theta - 1) \sin \theta \exp(-i\phi) = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \frac{(5z^2 - r^2)(x-iy)}{r^3}$$

$$Y_{3-2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta \exp(-2i\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{z(x-iy)^2}{r^3}$$

$$Y_{3-3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta \exp(-3i\phi) = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \frac{(x-iy)^3}{r^3}$$

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 \cdot |R(r)|^2 dr$$

表 2-2 Real spherical harmonics

$$y_{00} = Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3}$$

$$y_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad \left(\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right)$$

$$y_{10} = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad \left\{ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right\}$$

$$y_{1-1} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1}) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \quad \left\{ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right\}$$

$$y_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$y_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1}) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}$$

$$y_{20} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$y_{2-1} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1}) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$y_{2-2} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

$$y_{33} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{33} - Y_{3-3}) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \sin^3 \theta \cos \phi (\cos^2 \phi - 3\sin^2 \phi) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3}$$

$$y_{32} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{32} + Y_{3-2}) = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3}$$

$$y_{31} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{31} - Y_{3-1}) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \sin \theta \cos \phi (5\cos^2 \theta - 1) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \frac{x(5z^2 - r^2)}{r^3}$$

$$y_{30} = Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cos \theta (5\cos^2 \theta - 3) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$$

$$y_{3-1} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{31} + Y_{3-1}) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \sin \theta \cos \phi (5\cos^2 \theta - 1) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \frac{y(5z^2 - r^2)}{r^3}$$

$$y_{3-2} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{32} - Y_{3-2}) = \sqrt{\frac{105}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin \phi \cos \phi = \sqrt{\frac{105}{4\pi}} \frac{xyz}{r^3}$$

$$y_{3-3} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{33} + Y_{3-3}) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \sin^3 \theta \sin \phi (3\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3}$$

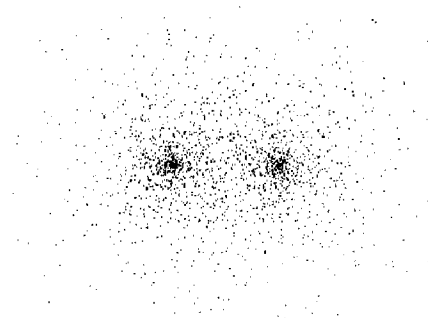


図 2-1 二原子を含む面への DV サンプル点の投影

を用いるので、点の密度が理想的な式 (2-18) からずれる場合は積分誤差が生じる。誤差を小さくするためには N を大きくする必要がある。図 2-2 に積分精度が N にどのように依存するのかを示す。この図は水素原子の $1s$ 軌道の重なり

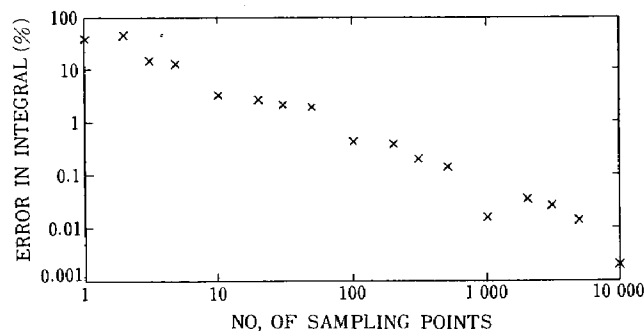


図 2-2 DV 数値積分の誤差 (%) のサンプル点数依存性

り積分を式 (2-9) の数値積分で求めた時の誤差を示す。このような数値積分には必ず誤差が生じる。誤差の大きさはサンプル点の数 N に依存する。実際の数値計算に要する時間は N に比例するので、計算を実行する際は、当面の問題が要求する精度を考えた上で N を決めることが必要となる。だいたい目安であるが、比較的原子番号の小さい原子では 1 原子当り 200~300 のサンプル点をとれば、価電子領域では 0.1 eV 以内の誤差で軌道エネルギーを求めることができる。またサンプル点は各原子に分配されるので、必要なサンプル点の

総数は構成原子の数に比例するようと思われるが、実際には原子数が大きくなってもそれほど N を大きくする必要がないことがわかっている。一般に 4 桁程度の積分精度を得ることはそれほど困難でないが、それ以上の精度を得るにはかなりの計算時間が必要となる。

2.4 原子軌道関数

分子軌道は原子軌道の線型結合で表わすことができると仮定する。そしてこの基底関数を用いて式 (2-9) の行列要素が計算され、そして式 (2-7) を解いて実際の分子軌道が得られる。こうして得られる分子軌道は、用いた原子軌道の線型結合で表わされる範囲以上に正確には求められないので、この基底関数の選び方は大変重要である。

いま述べている方法では、原子の一電子に関するシュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right\} \chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i(r) \quad (2-20)$$

の解 χ_i を基底関数とする。通常分子軌道計算に基底関数に使われるスレーター型関数 (STO) やガウス型関数 (GTO) は、それ自身はシュレディンガー方程式の解ではない。式 (2-20) の χ_i は i 番目の原子軌道関数で、原子のポテンシャル V が球対称とすると、極座標 (r, θ, ϕ) で表わし

$$\chi_i(r) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (2-21)$$

のように動径 r の関数、すなわち動径関数 R_{nl} と角度 $\hat{r} \equiv (\theta, \phi)$ に関する関数 Y_{lm} の積で表わすことができる。ここで n, l, m はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数である、関数 Y_{lm} は球面調和関数として知られていて表 2-1 に示すような形である。 (x, y, z) 座標と極座標 (r, θ, ϕ) との関係は次のようになる。

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (2-22)$$

表 2-1 の球面調和関数は、よく複素関数で表わされるが、実際の数値計算を行ったり、関数の形を理解したりする場合はそれらの線型結合をとって実数型の関数を使う方が便利である。表 2-2 に実数で表わされた球面調和関数が示されている。この関数は $s, p, d, \dots$ 軌道などの原子軌道と次のように対応している。