

計算材料科学・参考資料

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉 聡志

第3章

分子の結合

分子・固体の結合と構造

D. Pettifor著

青木正人 西谷 滋人訳

技報堂出版(1997)より

時間に依存しない Schrödinger 方程式の導出

(位相) 速度 v で空間を伝わる波の方程式は

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0 \quad (1)$$

で与えられます。ここで、

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2)$$

は Laplacian と呼ばれる演算子で、波の関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を空間に関して二次の偏微分をとることを意味します。角振動数 ω が決まっている場合は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

とおくと、 $\psi(\mathbf{r})$ に対する方程式として

$$\nabla^2 \psi + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (4)$$

が得られます。 $\omega/v = k$ とおくと

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (5)$$

となります。 k は波数ですから、運動量 p との間には de Broglie の関係式 $p = \hbar k$ があります。ここで $\hbar = h/2\pi$ で h は Planck 定数です。したがって上の式は

$$\nabla^2 \psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6)$$

となります。ところでエネルギー ϵ は運動エネルギーと位置エネルギー $V(\mathbf{r})$ の和として

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (7)$$

のように表されます。 m は質量です。これを变形して $p^2 = 2m\{\epsilon - V(\mathbf{r})\}$ として上の式に代入すると

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{\epsilon - V(\mathbf{r})\} \psi = 0 \quad (8)$$

が得られます。

3.1 はじめに

共有的に結合をしている固体の構造の傾向を理解するのに必要な概念は、より単純な2原子分子の考察によって容易に導入することができる。これら2原子分子の結合は、原子波動関数の重ね合わせを基本とした分子軌道(molecular orbital: MO)の枠組み内で十分に記述される。したがって、この描像は、前章で議論したそれぞれの自由原子の性質、とくに原子エネルギー準位と価電子軌道の角度依存性との直接関連している。共有結合、重なり反発、混成軌道や、共有性とイオン性との相対的な強さ、といったよく目にする量子力学の概念が、 H_2 や N_2 , LiH 等の2原子分子の1電子 Schrödinger 方程式の解からすべてごく自然に導かれることがわかる。

3.2 s 価電子二量体のボンド形成

図3.1で模式的に示したような2つのs価電子原子AとBとが、無限遠から引き寄せられてAB2原子分子を形成するときに、なにが起きるか考えてみよう。深く束縛されたエネルギー準位 E_A は、たとえば水素の1s軌道($E_A = -13.6$ eV)を表し、より浅く束縛されたエネルギー準位 E_B は、リチウムの2s軌道($E_B = -5.5$ eV, 図2.16参照)を表すと考えてもよい。それぞれの自由原子軌道は、それ自身の有効1電子 Schrödinger 方程式を満足する((2.49)式参照)。すなわち、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_A(\mathbf{r}) + V_A(r) \psi_A(\mathbf{r}) = E_A \psi_A(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

および

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_B(\mathbf{r}) + V_B(r) \psi_B(\mathbf{r}) = E_B \psi_B(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

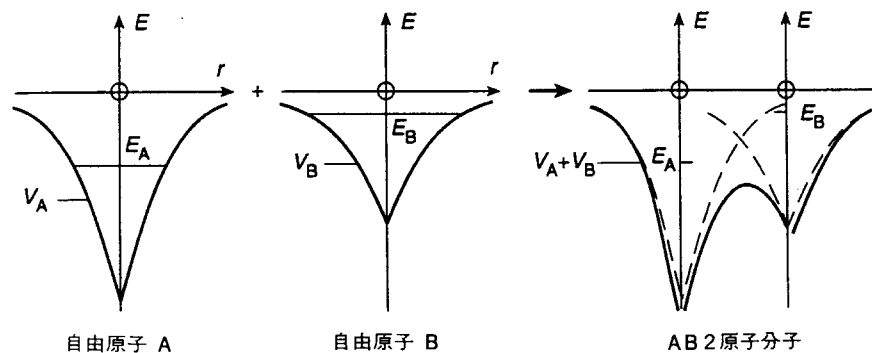


図 3.1 AB 2 原子分子のポテンシャルは、自由原子 A と B のポテンシャルの重ね合わせから近似できる。\$E_A\$ と \$E_B\$ は s 価電子のエネルギー準位。

である。ここで、\$V(r)\$ は、電子が感じる Hartree ポテンシャルと交換相関相互作用とを含めた全ポテンシャルである。

AB 二量体の 1 電子 Schrödinger 方程式、すなわち

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{AB}(\mathbf{r}) + V_{AB}(\mathbf{r})\psi_{AB}(\mathbf{r}) = E\psi_{AB}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

を解きたい。ここで、\$V_{AB}(\mathbf{r})\$ は分子ポテンシャルである。原理的には、このポテンシャルはセルフコンシステントに決定されねばならない。つまり (3.3) 式の左辺に入力として入れる Hartree と交換相関ポテンシャルは平均電荷密度に依存し、したがって、(3.3) 式の出力である電子波動関数 \$\psi_{AB}\$ に依存する。実際には、このセルフコンシステントな分子ポテンシャルを、個々の自由原子の原子ポテンシャルの和によって近似しよう。すると図 3.1 にスケッチしたように

$$V_{AB} = V_A + V_B \quad (3.4)$$

である。これは本書で主に関心がある共有的に結合した系に対してよい近似である。しかし、一方の原子から他方の原子へ電子の移動が起こるためにエネルギー準位のシフトをあらわにとり入れなければならないようなイオン結合性が強い系に対してはまずい近似である。これについては 7.6 節の、遷移金属合金の生成エネルギーの取扱いで議論する。

分子の Schrödinger 方程式は、\$V_{AB}\$ が 2 個の水素イオンポテンシャルの単純な和である \$H_2^+\$ の場合にのみ厳密に解くことができる。しかしながら、一般的には

厳密な解は求まらない。その代わりに MO 理論が使い古してきた方法にしたがって、私たちはある近似解を求めることにする。それは原子軌道の線形結合 (linear combination of atomic orbitals: LCAO) によって与えられる。図 3.1 に模式的に示したような AB 二量体を考えると

$$\psi_{AB} = c_A\psi_A + c_B\psi_B \quad (3.5)$$

と書ける。ここで、係数 \$c_A\$ と \$c_B\$ とが決定すべき定数係数である。Schrödinger 方程式 (3.3) にしたがって

$$(\hat{H} - E)(c_A\psi_A + c_B\psi_B) = 0 \quad (3.6)$$

となる。ここで、\$\hat{H}\$ は AB 二量体に対する Hamiltonian 演算子で、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{AB}$$

である。\$\psi_A\$ あるいは \$\psi_B\$ をあらかじめ掛けておいて、全空間にわたって積分をおこなうと、次の LCAO 永年方程式を得る (ここで、s 軌道の \$\psi\$ は実関数であるので \$\psi^* = \psi\$ ととる)

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0. \quad (3.7)$$

ここで、Hamiltonian と重なり積分と呼ばれる行列要素は、それぞれ

$$H_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha \hat{H} \psi_\beta d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

および

$$S_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha \psi_\beta d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

によって定義される。

この Hamiltonian 行列要素は、(3.4) 式のように \$V_{AB} = V_A + V_B\$ と仮定することによって、直接計算することが可能である。この場合、対角要素の \$H_{AA}\$ は

$$H_{AA} = \int \psi_A (\hat{H}_A + V_B) \psi_A d\mathbf{r} = \int \psi_A (E_A + V_B) \psi_A d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

と書くことができる。ここで、\$\hat{H}_A = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_A\$ は、自由原子 A に対する Hamiltonian 演算子であり、最後の式への変形は Schrödinger 方程式 (3.1) によっておこなった。

そうすると

$$H_{AA} = E_A + \int \rho_A V_B dr \quad (3.11)$$

となる。 $\rho_A = \psi_A^2$ は、自由原子 A の電子の存在確率、つまり数密度 (number density) である。この結果、対角要素の H_{AA} は、結晶場 (crystal field) と呼ばれる項によってシフトした自由原子のエネルギー準位 E_A によって与えられる。この結晶場項は、隣接原子 B のポテンシャルの引力的な作用の裾が、A 原子での電子のエネルギーを下げることを反映している (図 3.1 の右パネルのスケッチを参照)。この結晶場による効果は、共有結合の基本的な記述に影響しないので、私たちはこれ以降の議論ではこれを無視する。そうすると、 H_{AA} と H_{BB} とは、それぞれ自由原子のエネルギー準位 E_A と E_B とに置き換えられると仮定できる。

非対角要素 H_{AB} は次のように書ける

$$H_{AB} = \int \psi_A (\hat{H}_A + V_B) \psi_B dr = \int \psi_A (E_A + V_B) \psi_B dr. \quad (3.12)$$

ここで、Hamiltonian 演算子 \hat{H}_A がエルミートであるという事実を利用して、1 番目の積分において ψ_A を左側から作用させた、 H_{AB} を

$$H_{AB} = \int \psi_A (\hat{H}_B + V_A) \psi_B dr = \int \psi_A (E_B + V_A) \psi_B dr \quad (3.13)$$

という等価な式で書くことも可能である。ここで、 $\hat{H}_B = -(\hbar/2m)\nabla^2 + V_B$ は自由原子 B に対する Hamiltonian 演算子である。

すると、(3.12) と (3.13) 式を足し合わせることににより、A、B 原子を同等に扱うことが可能となり、

$$H_{AB} = \int \psi_A (\bar{V} + \bar{E}) \psi_B dr \quad (3.14)$$

を得る。ここで、 $\bar{V} = \frac{1}{2}(V_A + V_B)$ と $\bar{E} = \frac{1}{2}(E_A + E_B)$ は、それぞれ原子ポテンシャルとエネルギー準位の平均である。こうすると最終的に非対角要素は

$$H_{AB} = h + \bar{E}S \quad (3.15)$$

で与えられる。ここで、 $h = \int \psi_A \bar{V} \psi_B dr$ と $S = \int \psi_A \psi_B dr = S_{AB}$ とは、それぞれボンド積分と重なり積分である。図 3.1 に示したように、2つの正の s 軌道が、負の分子ポテンシャルのなかで重なり合っているため、ボンド積分は負である。

以上のような操作によって LCAO 永年方程式は

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\Delta E - (E - \bar{E}) & h - (E - \bar{E})S \\ h - (E - \bar{E})S & \frac{1}{2}\Delta E - (E - \bar{E}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad (3.16)$$

という形をとる。ここで、 $\Delta E = E_B - E_A$ は原子エネルギー準位のずれである (つまり $E_A = \bar{E} - \frac{1}{2}\Delta E$, $E_B = \bar{E} + \frac{1}{2}\Delta E$ となる)。 (3.7) 式とは異なり、いまや固有値 E は平均エネルギー \bar{E} からあらわに測られる。 (3.16) 式が自明でない解をもつのは、永年行列式が消えるという条件、つまり

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\Delta E - (E - \bar{E}) & h - (E - \bar{E})S \\ h - (E - \bar{E})S & \frac{1}{2}\Delta E - (E - \bar{E}) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

を満たすときである。この条件から得られる 2 次方程式は次の解をもつ

$$E^\pm = \bar{E} + \frac{|h|S \mp \frac{1}{2}\sqrt{4h^2 + (1-S^2)(\Delta E)^2}}{1-S^2}. \quad (3.18)$$

私たちはボンド形成に関する基本的な要点をとりだすことに興味があるので、重なり積分の 2 次以上の項を無視してもよいだろう。 $(1-S^2)^{-1}$ を $1+S^2+\dots$ と展開すると、(3.18) 式よりわかるように、これらの S^2 以上の項は固有値に hS^2 のシフトを与える。これは、結合を引き離すにつれて消える小さな値である h や S の 3 次以上の効果である。このような近似によって、固有値は

$$E^\pm = \bar{E} + |h|S \mp \frac{1}{2}\sqrt{4h^2 + (\Delta E)^2} \quad (3.19)$$

となる。

こうすると図 3.2 の左パネルに模式的に書いたように、s 価電子の 2 原子分子は

$$w_{AB}^2 = 4h^2 + (\Delta E)^2 \quad (3.20)$$

を満足する w_{AB} だけエネルギー的に離れた結合と反結合状態によって特徴づけられる。こうして h がボンド積分と呼ばれる理由が明らかとなる。つまり、等核 (homonuclear) 2 原子分子の結合状態が $|h|$ だけ下がるからである。また、やはり (3.19) 式から Pauli の排他原理を反映する重なり反発によって分子の固有値は $|h|S$ だけ上昇することが理解できる。これらは共有結合の 2 つの重要な構成要素である: つまり、原子を結び付けようとする引力的なボンドエネルギーと、平衡状態でそれと釣り合っ原子を離そうとする斥力的な重なりポテンシャルである。

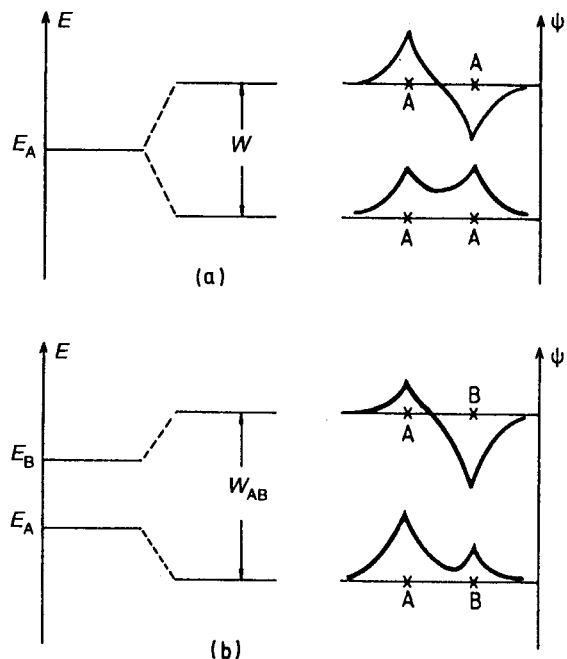


図 3.2 (a) 等核 (homonuclear) および (b) 異核 (heteronuclear) 2 原子分子の結合および反結合状態。重なり反発によるエネルギー準位のシフトは示していない。

LCAO の永年方程式 (3.16) から、固有値 E^\pm に対応する固有関数は S の 1 次展開までで、

$$\psi_{AB}^\pm = c_A^\pm \psi_A + c_B^\pm \psi_B \quad (3.21)$$

のように与えられる。ここで、

$$c_A^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \pm \frac{\delta - S}{\sqrt{1 + \delta^2}} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

および

$$c_B^\pm = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \mp \frac{\delta + S}{\sqrt{1 + \delta^2}} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

であり、 $\delta = \Delta E/2|h|$ は規格化された原子エネルギー準位のずれである。こうして、図 3.2 の右上に示したように、等核 2 原子分子の結合、反結合状態は、原子

軌道 ψ_A および ψ_B の対称、反対称の重ね合わせによってそれぞれ与えられる。(3.22) と (3.23) 式から

$$c_A^\pm = \pm c_B^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \mp S)^{1/2}$$

であるが、これは水素状の分子軌道で通常の規格化係数を S に対して 1 次の項までとった $(1/\sqrt{2})(1 \pm S)^{-1/2}$ と等価であることに注意してほしい。) 期待されるように、図 3.2 の右下のパネルは、異核 (heteronuclear) 2 原子分子中の結合電子が、より引力的なサイトに存在する時間がより長いことを示している。ボンドの形成は、電子電荷の著しい再配分によって起きていることがわかる。結合状態 ψ_{AB}^+ を 2 個の反平行のスピンをもちいた電子が占めるため、2 原子分子の電子の存在確率密度、つまり数密度は $\rho_{AB}(\mathbf{r}) = 2[\psi_{AB}^+(\mathbf{r})]^2$ によって与えられる。対応する電荷密度は、 e を電子の電荷の大きさとすると、 $-e\rho_{AB}(\mathbf{r})$ で与えられる。(3.21)~(3.23) 式から、電子密度は次の形で与えられる (重なり積分 S の 2 次の項を無視する)

$$\rho_{AB}(\mathbf{r}) = (1 + \alpha_i)\rho_A(\mathbf{r}) + (1 - \alpha_i)\rho_B(\mathbf{r}) + \alpha_c\rho_{\text{bond}}(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

ここで、

$$\rho_{A(B)}(\mathbf{r}) = [\psi_{A(B)}(\mathbf{r})]^2 \quad (3.25)$$

および

$$\rho_{\text{bond}}(\mathbf{r}) = 2\psi_A(\mathbf{r})\psi_B(\mathbf{r}) - S[\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})] \quad (3.26)$$

である。 α_i と α_c 項は

$$\alpha_i = \delta/(1 + \delta^2)^{1/2} \quad (3.27)$$

、および

$$\alpha_c = 1/(1 + \delta^2)^{1/2} \quad (3.28)$$

を通じて、規格化されたエネルギー準位のずれ δ によって決められる。

等核 2 原子分子では、エネルギー準位のずれは消えるため、 $\alpha_i = 0$ と $\alpha_c = 1$ である。それゆえ、分子を形成する際の電荷分布の変化は、ボンド電荷の寄与 $-e\rho_{\text{bond}}$ のみによって与えられる。このようすは水素分子の場合について図 3.3 に模式的に示した。予想どおり電荷は、分子の外側から原子間で引力の強いボンド領域に移動していることがわかる。これはまさに量子力学的効果であり、2 個の原子位置を中心にした波動関数 $\psi_A(\mathbf{r})$ と $\psi_B(\mathbf{r})$ との間の強め合う干渉を反映している。(3.9) と (3.26) 式とからわかるように

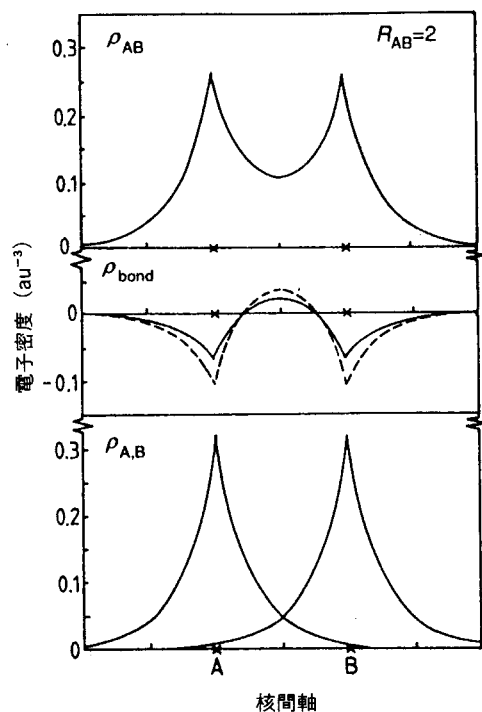


図 3.3 等核分子の電子密度 (上段のパネル) は、相互作用のない、あるいは凍結された自由原子の電子密度 (下段のパネル) と、量子力学効果によって誘起されたボンド電荷密度 (中段のパネル) との和と考えられる。点線はボンド電荷密度の (3.26) 式の 1 次近似曲線を表す。厳密な結果 (実線) からのずれの原因は、 $R = 2 \text{ au}$ で $S = 0.59$ となるかなり大きな重なり積分である。

$$\int \rho_{\text{bond}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2S - 2S = 0 \quad (3.29)$$

となり、全空間での ρ_{bond} に関する全電荷はゼロに等しいことに注意してほしい。

異核 2 原子分子では原子エネルギー準位のずれが存在し、 $\delta \neq 0$ である。それゆえ、電荷分布 $-e\rho_{AB}(\mathbf{r})$ は、共有結合性の電荷の寄与 $-e\alpha_c\rho_A(\mathbf{r})$ に加えて、イオン性の寄与 $-e\alpha_i\rho_A(\mathbf{r})$ と $+e\alpha_i\rho_B(\mathbf{r})$ とを含んでいる。それゆえにイオン性の電荷の大きさは α_i に比例し、一方、共有結合性の電荷の大きさは α_c に比例している。これは重要な示唆を含んでいる。つまり、1 価の原子間の最も強力な共有結合は、両原子の価電子エネルギー準位間にずれがない $\delta = 0$ である場合に

現れ、 α_c は許される最大値である 1 をとる。エネルギー準位間のずれが大きくなるにつれ、電子は 2 つのサイト間の共有結合領域に均等に存在するのではなく、それぞれのサイトにとどまる時間がより長くなる。このようすは、図 3.2 で示した等核と異核結合状態の固有関数のまったく異なった振舞いによって模式的に示されている。

この α_i と α_c は、いわばボンドのイオン性 (ionicity) と共有性 (covalency) の尺度である。(3.27) と (3.28) 式からわかるとおり、これらは

$$\alpha_i^2 + \alpha_c^2 = 1 \quad (3.30)$$

という制約条件を満たしている。等核 2 原子分子では、結合は純粋に共有性であり ($\alpha_i = 0, \alpha_c = 1$)、一方、異核 2 原子分子では結合は共有性とイオン性が混ざった性格 ($\alpha_i \neq 0, \alpha_c \neq 1$) を示す。原子エネルギー準位の分裂が非常に大きな極限に達すると、結合は純粋にイオン性となる ($\alpha_i = 1, \alpha_c = 0$)。

3.3 電気陰性度

s 価電子ボンドのイオン性度は、(3.27) 式からボンド積分 h と原子のエネルギー準位のずれ ΔE を用いてあらわに

$$\alpha_i = \frac{\Delta E}{\sqrt{4h^2 + (\Delta E)^2}} \quad (3.31)$$

と書き表される。これと関連する α_i の定義が、Phillips と Van Vechten (1969) によって sp 価電子 AB 八隅化合物 (octet compounds) に対して与えられた。これらの NaCl や ZnS のような八隅化合物は、AB ユニットごとに 8 つの s と p 価電子がある。Phillips と Van Vechten は、これらの化合物半導体や絶縁体の平均エネルギーギャップ E_g は共有性とイオン性の寄与、それぞれ E_c と E_i によって形成されていると仮定した。これらは (3.20) 式を通じて

$$E_g^2 = E_c^2 + E_i^2 \quad (3.32)$$

という関連がある。平均のエネルギーギャップ、つまり結合と反結合状態の分裂は、おおまかに価電子帯と伝導帯の重心のエネルギー差と考えてよいだろう。これは光電子分光 (photoemission spectroscopy) によって計測される。こうすると、IV 族半導体の E_c と八隅化合物の半導体や絶縁体の E_g を測ることによって、適切な E_i の値を (3.32) 式から求めることができる。たとえば、等電子数系列 (isoelectronic series) である Ge, GaAs, ZnSe, CuBr 化合物のイオン性の

度合い E_i は、それぞれ 0.0, 1.9, 3.8 そして 5.6 eV をとることが導ける。この等電子数系列に見られる直線的な増加傾向は、図 2.16 で示したような 4s と 4p の原子エネルギー準位の直線的な振舞いから予測され得る。 E_i のこれらの値は、この等電子数系列の共有結合の度合い、つまり Ge の値である $E_c = 5.6$ eV と比べられるべき値である。

これらの八隅化合物中のボンドのイオン性度は、(3.31) 式からの類推として

$$\alpha_i = \frac{E_i}{\sqrt{E_c^2 + E_i^2}} \quad (3.33)$$

で定義される。そうすると等電子数系列を $\text{Ge} \rightarrow \text{GaAs} \rightarrow \text{ZnSe} \rightarrow \text{CuBr}$ と動くにつれて、イオン性度は期待どおり $0 \rightarrow 0.32 \rightarrow 0.56 \rightarrow 0.71$ と増加していく。さらに注目すべきことに、Phillips-Van Vechten のイオン性度は、sp 価電子八隅化合物の構造をみごとに分類している。図 3.4 に示したように、構造マップ (E_c ,

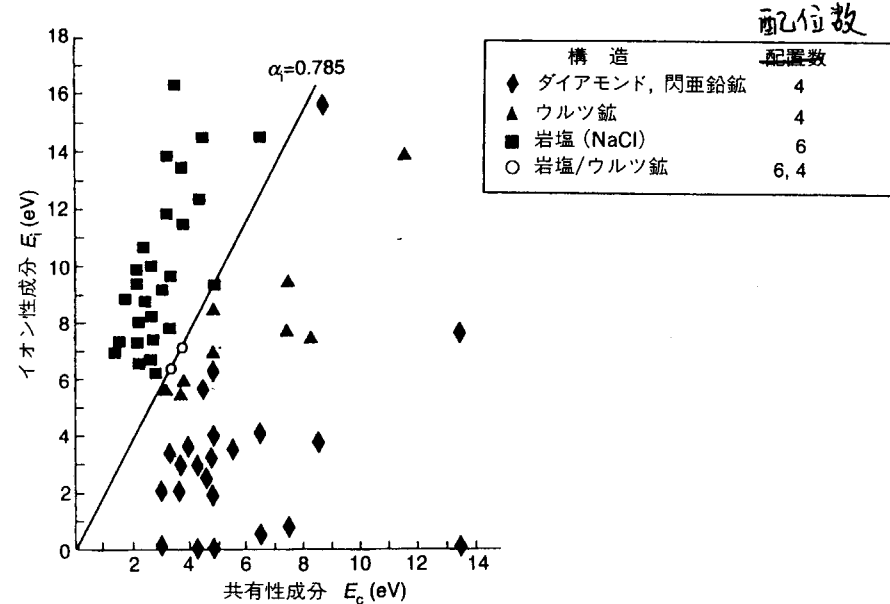


図 3.4 sp 価電子 AB 八隅化合物 (octet compounds) の Phillips-Van Vechten 構造マップ (E_c , E_i)。イオン性度 $\alpha_i = 0.785$ に対応する直線によって 4 配位の閃亜鉛鉱とウルツ鉱構造が 6 配位の NaCl 構造から分けられている。(Phillips と Van Vechten (1969) による。)

E_i は、4 配位の閃亜鉛鉱やウルツ鉱構造をもつ化合物と、6 配位の NaCl 構造をもつ化合物とをすべて分けている。境界線は $E_i = 1.27E_c$ の直線で与えられ、これはイオン性度 $\alpha_i = 0.785$ に対応している。sp 価電子八隅化合物で、この大きい値よりも小さなイオン性をもつすべての化合物は四面体配位をとり、この大きい値よりも大きなイオン性をもつすべての化合物は八面体配位をとる。これは閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造が共有結合的な構造であるのに対して、NaCl 型構造はイオン結合的であるという古典的な知識と整合している。

(3.24) 式からわかるように、イオン性度 α_i は電子を自分の方へ引き寄せようとする 2 種の原子の相対的な能力を反映している。したがって、 X を個々の原子の電気陰性度とした場合、イオン性度はそれらの電気陰性度差 (ΔX) の直接的な目安である。私たちは、したがって、2つの限定されているが具体的な電気陰性度のスケールを定義することができる。ひとつは s 価電子原子で (h が不変であると仮定し) $\Delta X \propto \Delta E$ であり、もうひとつは四面体や八面体の環境にある sp 価電子原子で (E_c が不変であると仮定し) $\Delta X \propto E_i$ である。しかし実際は、周期表にあるすべての原子に原理的に適用可能な一般的だがあいまいな電気陰性度のスケールを使うのがふつうである。

図 3.5 は、Pauling(1960) と Mulliken(1934) によって提唱された、2つの最も広く使われているスケールである。Pauling のスケールは、2 元素の分子や化合物の実験的に得られた形成エネルギー ΔH をもとにしている。AB ボンドの過剰 (excess) エネルギーの起源はイオン性にあると仮定し、彼は ΔX を次のように定義した (最も初期の、そして単純な形を示した)

$$\Delta H = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) = -k(\Delta X)^2. \quad (3.34)$$

ここで、 k は定数であり、 U_{AA} , U_{BB} と U_{AB} はそれぞれ A_2 , B_2 と AB 2 原子分子の解離あるいは結合エネルギーである。一方、Mulliken は、実験的に得られている個々の自由原子のイオン化ポテンシャル I と電子親和力 A をもとに、

$$X = \frac{1}{2}(I + A) \quad (3.35)$$

と定義した。これは次のように正当化される。電子 1 個を中性の原子 Y から中性の原子 Z までもっていくのに必要とするエネルギーは $I_Y - A_Z$ であり、逆に、中性の原子 Z から中性の原子 Y までもっていくには $I_Z - A_Y$ だけのエネルギーを要する。それゆえ、 $I_Y - A_Z = I_Z - A_Y$ 、つまり $I_Y + A_Y = I_Z + A_Z$ ならば、2つの原子 Y と Z が同じ程度に電子を引き付ける力がある、あるいは同じ電気陰性度をもつということが出来る。これは係数の 1/2 は任意として、Mulliken の

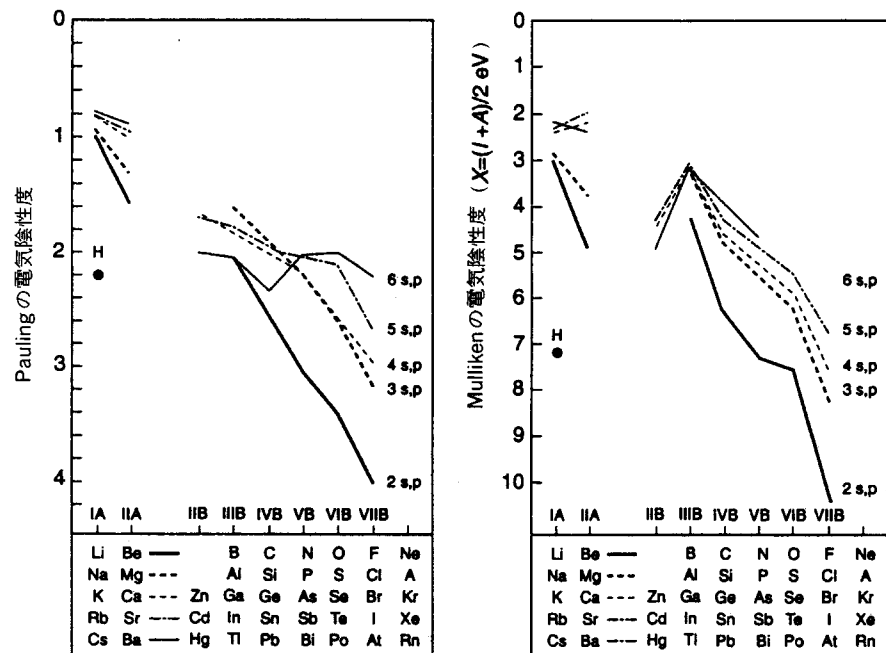


図 3.5 Pauling (左パネル) と Mulliken (右パネル) の sp 価電子元素に対する電気陰性度。電気陰性度の大きさは下に行くにつれて大きくなるように軸の向きをとっている。これは図 2.16 の自由原子のエネルギー準位および図 2.13 のコアサイズの逆数の負値との相似性を強調するためである。

定義 (3.35) 式と整合している。図 3.5 で 2 つの異なるスケールを比較すると、Mulliken の値は Pauling の値のおおよそ 2.8 倍であることがわかる。

電気陰性度の概念は視覚化するのは容易であるが、定量的な適用は難しい。自由原子の性質をもとにした Mulliken の定義では、イオン状態での局所的な原子の環境の影響が考慮されていない。つまり、たとえばイオン性度 α_i が、原子のエネルギー準位差 ΔE とボンド積分 h の両方に依存している、というような事実を反映していない。Pauling の定義は生成エネルギーをもとにしており、それによって $-(\Delta X)^2$ は負 (あるいは最高でもゼロ) であるために、すべての 2 元化合物が生成することになってしまう。しかしながら、私たちは図 1.9 で、すべての可能な AB 2 元化合物のおよそ 3/4 もが生成しないのを見ている。問題の本質は、電気陰性度が基本的に古典的な概念であるという点にある。つまり、電

氣的に陽な原子から陰な原子へ電子が流れ、イオン結合によって引き寄せあうというイメージにある。実際は後の章で示すように、ほとんどの 2 元系での結合や構造は、エネルギーに対する古典的な寄与よりも、量子力学的な寄与に支配されている。

3.4 水素二量体の解離

量子力学の早い時期には MO 理論は原子価結合 (valence bond: VB) 理論より劣る印象を与えた。これは MO 理論が水素分子の解離挙動を正しく予測できなかったためである。このようすは図 3.6 に模式的に示されている。Heitler-London の VB 変分解 (これは以下で議論する) は観測される結合エネルギーの 80% の値を与えるだけでなく、原子を無限遠へ離すにつれて正しくゼロへ近づいていく。これ

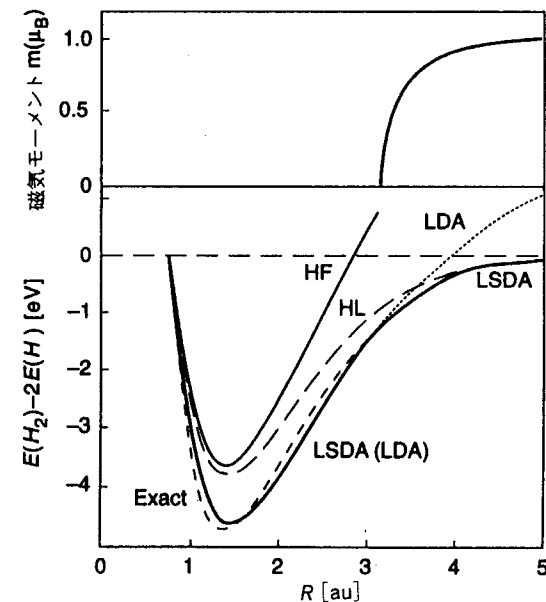


図 3.6 水素分子の結合エネルギー曲線 (下段のパネル)。HF と HL はそれぞれ Hartree-Fock と Heitler-London の予測であり、LDA と LSDA とはそれぞれ局所密度近似 (local density approximation) および局所スピン密度近似 (local spin density approximation) を表している。上段パネルには LSDA のセルフコンシステントな計算によって得られた局所磁気モーメントを与えた。(Gunnarsson と Lundqvist (1976) による。)