

JAERI-M
7785

分子軌道理論およびその電子分光法
への応用

1978年7月

佐々木貞吉・曾我 猛

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

分子軌道理論およびその電子分光法への応用

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

佐々木貞吉・曾我 猛

(1978年7月5日受理)

電子分光法の最近の急速な発展により、固体表面層の元素組成と電子状態に関する情報が豊富にえられるようになった。そこで本報では、光電子スペクトルの解析にあたり、理論的基盤となる分子軌道理論について、最近利用されている種々の計算法をまとめた。特に、表面電子状態に関し大きな成果を収めつつあるDV-X α 法については、分子軌道エネルギー、状態密度など、いくつかの計算例を示した。さらに、この計算法を応用する他の分野の研究課題についても述べた。

JAERI-M 7785

Molecular Orbital Theory and its Application
to Electron Spectroscopy

Teikichi SASAKI and Takeshi SOGA

Chemistry Division, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 5, 1978)

The electron spectroscopy developed remarkably in recent years has provided much information on elemental compositions and electronic states of the surface layer. Molecular orbital theories frequently used in analyses of the photoelectron spectra are reviewed. The DV-X α method in which numerical bases are used for estimating the molecular potential in the Hartree-Fock-Slater equation is in excellent agreement with the observations. Example calculations of molecular orbital energies and density of states by this method are presented. Usefulness of the method in other fields is also indicated.

Keywords: Molecular Orbital Theory, Electron Configuration, Surface, Electron Spectroscopy, Photoelectron Spectra

目 次

1. はじめに	1
2. 非経験的分子軌道法と半経験的分子軌道法	3
2.1 非経験的分子軌道法 — ab initio 法	3
2.2 半経験的分子軌道法 — CNDO/2 法	13
3. $X\alpha$ 分子軌道法	18
3.1 SW- $X\alpha$ 法	18
3.2 DV- $X\alpha$ 法	25
4. DV- $X\alpha$ 法による計算結果と光電子スペクトル	32
4.1 価電子帯のエネルギー準位と表面の状態密度	32
4.2 酸素酸塩の価電子帯	38
4.3 遷移金属化合物における shake-up エネルギー	44
4.4 金属表面への酸素吸着	49
5. 結 び	52
文 献	54

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Non-empirical and Semi-empirical Molecular Orbital Theories	3
2.1 Non-empirical Molecular Orbital Theory — ab initio Method	3
2.2 Semi-empirical Molecular Orbital Theory — CNDO/2 Method	13
3. $X\alpha$ Molecular Orbital Theory	18
3.1 SW- $X\alpha$ Method	18
3.2 DV- $X\alpha$ Method	25
4. Comparison of Calculated Results by DV- $X\alpha$ Method with Photoelectron Spectra	32
4.1 Energy levels in the Valence Band and Density of States in Surface layer	32
4.2 Valence Bands for Oxyanion salts	38
4.3 Shake-up Energies for Transition-metal Compounds	44
4.4 Adsorption of Oxygen to Metal Surface	49
5. Conclusion	52
References	54

1. は じ め に

分子の電子状態、立体構造、反応性などに関する理解を深めるため分子軌道法が提案されたのは、量子力学の体系が完成し、これがいろいろな分野に応用され始めた1930年のことである。Hückelはブタジエン、ベンゼンなどのような共役系化合物の二重結合を、 σ 、 π の分子軌道に分け、光吸収スペクトル、化学反応性などの物理化学的性質が π 軌道電子の分子内分布に依存することを明らかにした。このいわゆるHückelの π 電子近似法は非常に有用であり、有機分子の化学的諸性質を予測するため、現在でも広く利用されている。

一方、多電子原子の電子状態に対するSchrödingerの波動方程式を解く巧妙な方法がHartree (1928年)とFock (1930年)によって提案された。彼らの方法は、最初に用いる1電子波動関数の正確なかたちがわからなくても、変分法を使って原子の全エネルギーを極小化することにより、self-consistentに全波動関数を決めることができるというものである。1951年、RoothaanがLCAO (linear combination of atomic orbital) を使って分子軌道を表現し、波動方程式をHartree-Fock法 (SCF法ともいう) で解くことを提案して以来、この方法は急速に広まった。こうして、現在利用される分子軌道法の大部分は、LCAO-SCF-MO法というかたちをとっている。

LCAO-SCF-MO法は原子の場合、最も厳密な1電子波動関数を与えることができるものの、原子番号の大きい原子を含む分子、多原子分子、あるいは固体の電子状態を検討するには適していない。この理由は、原子軌道間の相互作用を評価するため、膨大な個数の原子積分を計算しなければならないからである。大型計算機の進歩が著しい今日、このようなLCAO-SCF-MO法の難点が幾分解消されつつあるが、それでもab initioに計算できる対象はごく単純な分子に限られる。このため、計算時間の短縮を図り、しかも大きな分子の電子状態を記述しうるものとして、CNDO法 (complete neglect of differential overlapping method, 1965年)、INDO法 (intermediate neglect of differential overlapping method, 1967年)、さらにはMINDO法 (modified INDO method, 1969~1970年) などのようなLCAO-SCF-MO法の近似計算法が発表された。これらの方法はかなり粗い近似法であるにも関わらず、実測値に基づくパラメータを取り入れているため、エネルギー準位、電子分布などに関してかなり有用な知見を与える。しかしながら、定量的な議論のためには未だ不十分といわざるをえない。

以上のような分子軌道法の発展は、一方では電子状態分析法の発展の過程と密接に関わり合っている。従来の発光および光吸収スペクトルの測定法に加えて、電子スピン共鳴吸収 (1945年)、核磁気共鳴吸収 (1946年)、メスbauer分光 (1957年) などの諸方法により、電子の分子内空間分布およびこれらがおかれている周囲の電子状態について貴重な知見がえられてきた。さらに、Siegbahnらの10年余にわたる地道な研究によって1960年代後半に長足の進歩を遂げ、1970年代に入って急速に普及した電子分光法の分子軌道理論におよぼした影響は極めて大きい。この方法は、単に分子内の電子軌道エネルギーと電子分布に関する情報を

えるためばかりではなく、化学結合の様式や光イオン化に伴う電子遷移の解明にも利用されている。さらに、固体表面層 $10\sim 50\text{\AA}$ での元素組成と電子状態を直接調べられる有用な方法としても注目され、表面科学の主要な研究手段となった。特に最近では、材料の腐食過程、固体表面の触媒作用など、表面で起るさまざまな現象の研究に利用され、豊富なデータが蓄積されつつある。これらの実験データからより多くの情報を引き出すためには、理論的基盤の整備がなされていなければならない。上記のように、微妙でかつ複雑な電子状態およびその変化を対象とする場合には、取り扱いが簡単であること以上に、まず信頼性の高い計算値がえられる分子軌道法を採用する必要がある。

上述のような気運に応えるかたちで、1965年から1972年にかけてSlater, JohnsonらはSW(scattering wave)- $X\alpha$ 分子軌道法を提案した。この方法は、1951年に発表されたHartree-Fock-SlaterのSchrödinger方程式を近似的に解こうとするもので、分子ポテンシャルを、構成原子のポテンシャルに分割することに特徴がある。これによって積分計算が著しく簡略化されるにも関わらず、多原子分子、金属などの電子状態を定量的に論ずることができるようになった。SW- $X\alpha$ 法はもともと固体のバンド構造に対する取り扱いから出発したという事情のため、分子の化学的性質、化学結合などへの適用例は未だ少ないが、単純分子、遷移金属錯イオンなどのエネルギー準位を見ると、むしろHartree-Fock法によるab initio計算の結果よりも実測値との一致がよい。しかしながら、分子ポテンシャルを球対称で近似する方法をとっているため、対称性の低い分子に対しては計算結果が悪くなるという宿命をもっている。1973年、Ellis, BaerendsらによってDV(discrete variational)- $X\alpha$ 法が発表された。彼らはポテンシャルの空間分布を、実際の分子がもっている幾何学的構造のそれにてできるだけ近づけるよう工夫した。そして、Baerends, Ellis, 足立らによる最近1~2年の研究によって分子および固体表面の電子状態はもちろん、吸着に伴う表面分子ポテンシャルのひずみ具合などをかなり正確に評価できることが明らかになってきた。DV- $X\alpha$ 法による検討例は未だ極めて少ないが、これまでのところ実測値との非常によい一致が確かめられている。

DV- $X\alpha$ 法に至る分子軌道法の発展の過程をたどり、この方法を評価するため、本報を次の順序でまとめた。まず2には、Hartree-Fockの式に基づくab initio計算法と、この近似法の一つで現在最もよく利用されるCNDO/2法を、また3にはSW- $X\alpha$ 法およびDV- $X\alpha$ 法の概要を記す。そして、4で電子分光スペクトルのデータ解析にDV- $X\alpha$ 法がどのように活用しうるかを示し、5でこの計算法の問題点を指摘する。さらに、電子分光法以外の分野で、この方法を効果的に適用しうる研究課題についても簡単にふれてみたい。

2. 非経験的分子軌道法と半経験的分子軌道法

2.1 非経験的分子軌道法 — ab initio法

2.1.1 閉殻電子構造の全エネルギー

電子の結合エネルギー，化学反応性など物理的・化学的に重要な諸量を理論的に予測するためには，原子や分子の電子状態に関する Schrödinger の波動方程式，

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

を解いて全波動関数 Ψ を決めなければならない。H は原子，分子系の量子力学的ハミルトニアン，固有値 E は電子の全エネルギーに対応する。 Ψ が規格化されていれば，量子力学的には $\int \Psi^2 d\mathbf{v} = 1$ であるから，^{*1)}

$$E = \int \Psi H \Psi d\mathbf{v} \quad (2.2)$$

として E が求められる。この式の右辺は積分であるため，(2.1)式からえられる Ψ は解析的であることが望ましい。しかし， Ψ が解析的なかたちで正確に求められるのは，水素および水素類似の原子とイオンについてだけである。すなわち電子 1 が $V(1)$ なるポテンシャル場を運動するときのハミルトニアンと全波動関数は，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(1) \quad (2.3)^{*2)}$$

$$\Psi = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで $R(r)$ ， $Y(\theta, \varphi)$ はそれぞれ動径波動関数および球面調和関数であり，また

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \\ V(1) &= -\frac{Ze^2}{r_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

である。

一方， $2n$ 個の電子をもつ多電子閉殻構造の分子に対するハミルトニアンは次式のように表現される。

* 1) 本章では，波動関数は全て実関数として取り扱う。

* 2) $V(r_1)$ を $V(1)$ と略記する。後で出てくる $\phi_1(1)$ ， $\phi_2(2)$ などについても，同様である。

$$H = \sum_{\lambda=1}^{2n} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\lambda} + V(1) \right\} + \sum_{\lambda > k}^{2n} \frac{e^2}{r_{\lambda k}} \quad (2.6)$$

(2.6)式の第2項目は電子間反発によるポテンシャルエネルギーであるが、この項があるためもはや(2.1)式を厳密に解くことはできなくなる。そこで、このような多電子系の全波動関数は、ともかく被占軌道に対する1電子波動関数の積で表わされると仮定する。すなわち

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) \cdots \phi_i(2i-1)\phi_i(2i) \cdots \phi_n(2n) \quad (2.7)$$

分子の場合、 i 番目の被占分子軌道 ϕ_i には $(2i-1)$ と $2i$ 番目の電子が入るが、(2.7)式には電子スピンの効果が考慮されていない。Pauliの排他原理によると、これらの2個が座標交換した場合、 Ψ の絶対値は同じで符号が変わらなければならない。この要請を満足するいわゆる反対称化全波動関数 Φ_0 は、(2.7)式のかたちではなく、Slater行列式で与えられる。

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\beta(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \phi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

ここで α, β はスピン関数、 $\frac{1}{\sqrt{(2n)!}}$ は規格化定数である。(2.8)式は対角要素のみをとって通常次のように表現する。

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left| \phi_1(1)\alpha(1) \quad \phi_1(2)\beta(2) \quad \cdots \quad \phi_n(2n)\beta(2n) \right| \quad (2.9)$$

Φ_0 はFig.2.1(a)の電子配置に対する状態関数であるが、基底状態に対する E_0 は(2.2)式の関係を使うと、

$$E_0 = \int \Phi_0 H \Phi_0 d\tau d\sigma \quad (2.10)$$

になる。 $d\tau, d\sigma$ はそれぞれ全電子の空間座標およびスピン座標の体積要素と呼ばれ、 $d\tau \cdot d\sigma = (d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n}) \times (d\sigma_1 d\sigma_2 \cdots d\sigma_{2n})$ である。分子積分を使うと(2.10)式の右辺は最終的に次のように表わされる¹⁾

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.11)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} H_i &= \int \phi_i(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(1) \right\} \phi_i(1) d\tau_1 = \int \phi_i(1) H_{core}(1) \phi_i(1) d\tau_1 \\ J_{ij} &= \iint \phi_i(1)\phi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j(2)\phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{分子クーロン積分}) \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i(1)\phi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2)\phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{分子交換積分})$$

である。(2.11)式の Σ は n 個の被占軌道について和をとることを意味しており、 E_0 はとりもなおさず全電子の結合エネルギーに等しい。

2.1.2 Hartree-Fockの式

前項において、閉殻電子構造の全波動関数が(2.9)式で表わされ、系の全エネルギーは(2.11)式で与えられることを示した。次に、 ϕ_i の具体的なかたちを求める手続きを述べよう。このためには変分法を用いる。変分原理によれば、 ϕ_i をいろいろ変化させたとき、(2.11)式より求まる E_0 が小さければ小さいほど、真の状態に近い波動関数を与える。このようにして求まる軌道をHartree-Fock分子軌道またはself-consistent field (SCF)分子軌道と呼ぶ。

さて、 ϕ_i は常に直交規格化されていなければならないから、重なり積分 S_{ij} は、

$$S_{ij} = \int \phi_i(1)\phi_j(2) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (2.13)$$

δ_{ij} はKroneckerのデルタである。(2.13)式の制限のもとに(2.11)式を極小にする式は $\delta E_0 = 0$ ではなく、条件つき変分法を使って導かれる。この方法によれば、次式で与えられる G が極小になるとき、系のエネルギーが最小になる。

$$\begin{aligned} G &= E_0 - 2 \sum_{i,j=1}^n \epsilon_{ij} S_{ij} \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i,j=1}^n \epsilon_{ij} S_{ij} \end{aligned} \quad (2.14)$$

ϵ_{ij} はLagrangeの未定係数と呼ばれ、エルミット行列をつくっているととも、

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i \quad (2.15)$$

を満足する²⁾。(2.14)式に(2.12)式を代入して変分し、 δG を零とおくと、

$$\begin{aligned} \delta G &= 2 \sum_{i=1}^n \int \delta \phi_i \left[H_{\text{core}} \phi_i + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \phi_i - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \phi_j \right] d\tau \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

がえられる。ここで、 H_{core} 、 J_j 、 K_j は次式で定義される演算子であり、

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{core}}(1) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(1) && (\text{コアハミルトニアン}) \\ J_j(1) &= \int \phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 && (\text{クーロン演算子}) \\ K_j(1)\phi_i(1) &= \int \phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) && (\text{交換演算子}) \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

をも利用した。

$$\left. \begin{aligned} \delta H_i &= 2 \int (\delta \phi_i) H_{\text{core}} \phi_i d\tau \\ \delta J_{ij} &= 2 \int (\delta \phi_i) J_j \phi_i d\tau + 2 \int (\delta \phi_j) J_i \phi_j d\tau \\ \delta K_{ij} &= 2 \int (\delta \phi_i) K_j \phi_i d\tau + 2 \int (\delta \phi_j) K_i \phi_j d\tau \\ \delta S_{ij} &= \int (\delta \phi_i) \phi_j d\tau + \int (\delta \phi_j) \phi_i d\tau \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

(2.16)式において $\delta \phi_i$ は任意変数であるから、これが常に成立するためには、

$$\left(H_{\text{core}} + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \right) \phi_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \phi_j \quad (2.19)$$

でなければならない。この式の左辺かっ部分、Fockの演算子Fと呼ばれる。また、右辺の ϵ_{ij} については(2.15)式が満足されねばならないという必要条件から、 $i = j$ 以外では全て零になるので結局、

$$\boxed{F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)} \quad (2.20)$$

と書ける。これはHartree-Fockの式として知られるものである。

(2.20)式の係数 ϵ_i は、 ϕ_i に固有の量と考えることができ、分子軌道 ϕ_i の1電子軌道エネルギーと呼ぶ。そこで、ついでにこの ϵ_i と全エネルギー E_0 との関係を導いておきたい。そのためには、(2.20)式の両辺に左から ϕ_i を乗じて積分する。

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \int \phi_i F \phi_i d\tau = \int \phi_i \left\{ H_{\text{core}} + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \right\} \phi_i d\tau \\ &= H_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

この式と(2.11)式を見比べれば次式のえられることがわかる。

$$\boxed{E_0 = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij})} \quad (2.22)$$

ここで注意しなければならないのは、 $E_0 \neq 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i$ ということである。この理由は ϵ_i の総和をとると、電子間反発の相互作用が二重に数えられるためであって、(2.22)式右辺の第2項目は、これを補正するためのものである。

2.1.3 Roothaanの式

Roothaanは、LCAO法によりHartree-Fockの式(2.20)式を解いて軌道エネルギーを計算した²⁾。分子軌道 ϕ_i が m 個の原子軌道 χ の一次結合で表わされるとすれば、

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \chi_{\nu} \quad (2.23)$$

とおける。従って(2.20)式は、

$$F \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \chi_{\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \chi_{\nu} \quad (2.24)$$

この式に左から χ_{μ} を乗じ、全空間にわたって積分すると、

$$\sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \int \chi_{\mu} F \chi_{\nu} d\tau = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \quad (2.25)$$

または、

$$\sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.26)$$

ここまでは μ 番目の原子軌道 χ_{μ} のみを考えたが、他の全ての原子軌道についても (2.26) 式と同じ関係式が成立することは明らかである。(2.26) 式は **Roothaan** の式と呼ばれ、具体的に表現すると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} (F_{11} - \epsilon_i S_{11}) c_{1i} + (F_{12} - \epsilon_i S_{12}) c_{2i} + \dots + (F_{1m} - \epsilon_i S_{1m}) c_{mi} &= 0 \\ (F_{21} - \epsilon_i S_{21}) c_{1i} + (F_{22} - \epsilon_i S_{22}) c_{2i} + \dots + (F_{2m} - \epsilon_i S_{2m}) c_{mi} &= 0 \\ \vdots & \\ (F_{m1} - \epsilon_i S_{m1}) c_{1i} + (F_{m2} - \epsilon_i S_{m2}) c_{2i} + \dots + (F_{mm} - \epsilon_i S_{mm}) c_{mi} &= 0 \end{aligned} \right\} (2.27)$$

なお、 $S_{\mu\nu}$ 、 $F_{\mu\nu}$ はそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} S_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \\ F_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}(1) F \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \end{aligned} \right\} (2.28)$$

であるが、 $F_{\mu\nu}$ を原子積分、電子密度などを使って表現すると、

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \nu\sigma) \right] \quad (2.29)$$

となる。ここで、

$$\left. \begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}(1) H_{\text{core}} \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \\ P_{\lambda\sigma} &= 2 \sum_{i=1}^n c_{\lambda i} c_{\sigma i} \\ (\mu\nu | \lambda\sigma) &\equiv \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\} (2.30)$$

である。

さて、(2.26) 式が $c_{\nu i}$ について有意の解をもつためには、次の条件が満たされねばならな

い。

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon_i S_{11} & F_{12} - \epsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \epsilon_i S_{1m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \epsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \epsilon_i S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \epsilon_i S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.31)$$

この行列式の $F_{\mu\nu}$ は Fock の行列要素と呼ばれ (2.28) 式で求まる量である。(2.31) 式を解いて ϵ_i を決めるためには、SCF法を用いる。すなわち、(1)STO(Slater type orbital), GTO(Gaussian type orbital) などの基底関数から原子軌道 χ を作り、(2.28) 式および (2.30) 式より重なり積分 $S_{\mu\nu}$ とコア積分 $H_{\mu\nu}$ を計算する。(2)第1回目の $F_{\mu\nu}$ はいま求めた $H_{\mu\nu}$ で代用し、 ϵ_i についての m 次方程式 (2.31) 式を解く。(3) i 番目の根 ϵ_i と、 $F_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ を (2.27) 式へ代入し、 $c_{\nu i}$ についての m 元一次方程式を作る。これにより $c_{\nu i}$ ($\nu=1, 2, \dots, m$) が決まるので ϕ_i が求まる。 ϕ_i 以外の分子軌道についても同様である。(4)いま求めた $c_{\nu i}$ を用いて (2.30) 式から $P_{\lambda\sigma}$ を計算するとともに新しい $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ を決める。{(1)→(2)→(3)→(4)}_{1st} → {(1)→(2)→(3)→(4)}_{2nd} → …… をくり返し k 回目の $c_{\nu i}$ と ($k+1$) 回目の $c_{\nu i}$ の差がある範囲に収まるまでくり返す。なお、上記の { } は 1 iteration に相当する。基底関数の設定が適切であれば 10 iteration で十分収束した ϵ_i と ϕ_i のかたちが求められる。

2.1.4 開殻電子構造の全エネルギー

開殻電子構造の場合、(2*i*-1) 番目と 2*i* 番目の電子の分子軌道は軌道部分がともに ϕ_i で、スピン関数だけが異なる。一方、遊離基、励起状態、イオン状態などは Fig.2.1(b)~(e) に示すような開殻電子構造をとるが、この場合、 α スピンの電子数が β スピンのそれよりも大きいので (2*i*-1) 番目の電子 (α スピン) は 2*i* 番目の電子 (β スピン) と異なる影響を受けることになる。このため軌道部分はもはや等しくない。このことは非制限全波動関数を使えばより理解しやすい。(2.9) 式の場合と同様に、

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(p+q)!}} \left| \begin{array}{c} \phi_1^\alpha(1) \alpha(1) \phi_2^\alpha(2) \alpha(2) \cdots \phi_p^\alpha(p) \alpha(p) \\ \times \phi_1^\beta(p+1) \beta(p+1) \cdots \phi_q^\beta(p+q) \beta(p+q) \end{array} \right| \quad (2.32)$$

がえられる。 p, q はそれぞれ α スピン, β スピンをもつ電子数である。 α スピン, β スピンについて個別に扱うことにより、(2.11) 式に対応する全エネルギーとして、次式が導かれる³⁾

$$E = \sum_{i=1}^{p+q} H_i + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i,j}^{p+q} J_{ij} - \sum_{i,j}^p K_{ij}^\alpha - \sum_{i,j}^q K_{ij}^\beta \right\} \quad (2.33)$$

ここに、

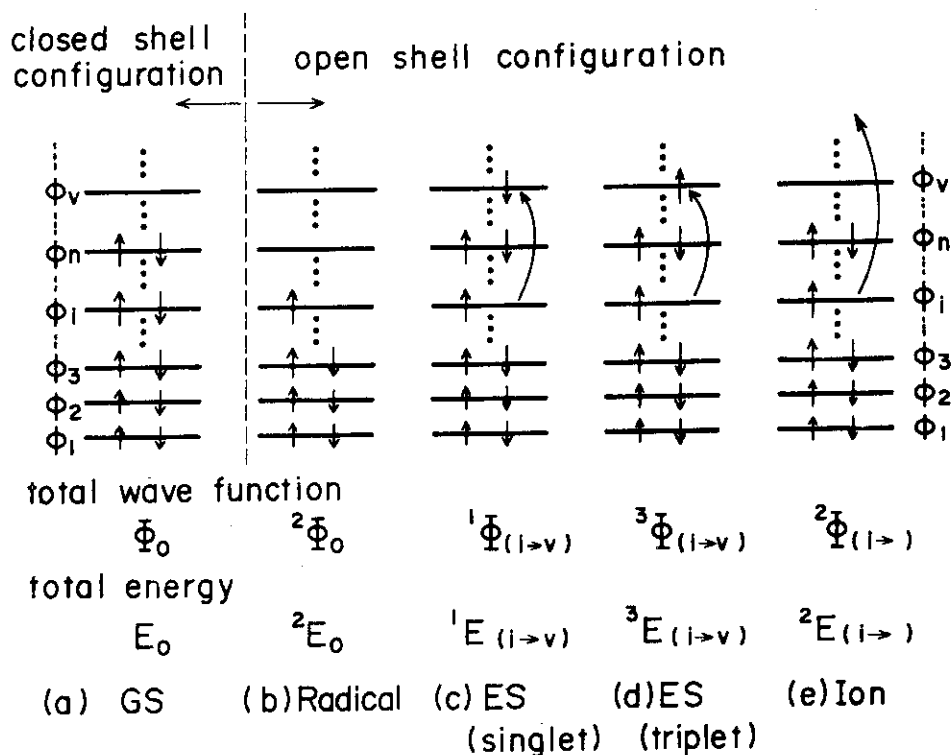


Fig. 2.1 Electronic configurations for various states.

$$K_{ij}^{\alpha} = \iint \phi_i^{\alpha}(1) \phi_j^{\alpha}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j^{\alpha}(1) \phi_i^{\alpha}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.34)$$

などである。また、 ϕ_i^{α} の 1 電子結合エネルギー ε_i^{α} は (2.21) 式からの類推により、

$$\varepsilon_i^{\alpha} = H_i^{\alpha} + \sum_{j=1}^p (J_{ij} - K_{ij}^{\alpha}) + \sum_{j=1}^q J_{ij} \quad (2.35)$$

と表わされるであろう。LCAO-MO法では

$$\left. \begin{aligned} \phi_i^{\alpha} &= \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i}^{\alpha} \chi_{\nu} \\ \phi_i^{\beta} &= \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i}^{\beta} \chi_{\nu} \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

とおけるから、 α スピン、 β スピンの電子密度 $P_{\lambda\sigma}^{\alpha}$ 、 $P_{\lambda\sigma}^{\beta}$ はそれぞれ次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} &= \sum_{i=1}^p c_{\lambda i}^{\alpha} c_{\sigma i}^{\alpha} \\ P_{\lambda\sigma}^{\beta} &= \sum_{i=1}^q c_{\lambda i}^{\beta} c_{\sigma i}^{\beta} \\ P_{\lambda\sigma} &= P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta} \end{aligned} \right\} \quad (2.37)$$

ϕ_i^{α} 、 ϕ_i^{β} を別々に変分すれば、(2.26)式に対応する Roothaan の式がえられる。

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i}^{\alpha} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) &= 0 \\ \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i}^{\beta} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

また Fock の行列要素は,

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^m \{ P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma | \lambda\nu) \} \\ F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^m \{ P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\sigma | \lambda\nu) \} \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

SCF法による実際の計算手順は 2.1.3 で述べたようにまず $\{c_{\nu i}^{\alpha}, c_{\nu i}^{\beta}\}$ を仮定して (2.37) 式より $\{P_{\lambda\sigma}^{\alpha}, P_{\lambda\sigma}^{\beta}\}$ を求め, (2.39) 式で $\{F_{\mu\nu}^{\alpha}, F_{\mu\nu}^{\beta}\}$ を計算する。さらに (2.38) 式より新しい $\{c_{\nu i}^{\alpha}, c_{\nu i}^{\beta}\}$ を求めこれが予め設定した範囲内に収束するまで同様の手順をくり返す。収束値から $\phi_i^{\alpha}, \varepsilon_i^{\alpha}$ などが決められる。

2.1.5 励起エネルギーとイオン化エネルギー

閉殻および開殻電子構造の全エネルギーは, それぞれ (2.11) 式, (2.33) 式で与えられることがわかったので, 次に励起エネルギーとイオン化エネルギーを求めてみよう。これらのエネルギーは, 始状態と終状態に対する全エネルギーの差として与えられるであろうと予想がつく。しかし, 厳密には状態の全エネルギーと電子配置とは 1 対 1 で対応しないため, 問題が複雑になる。例えば Fig. 2.1 において, 基底状態の電子配置には (a) だけではなく実際には (b), (c) などもある割合で混入しており, これは配置間相互作用 (configuration interaction, CI と略) としてよく知られるところである。このため, 基底状態に対する正確な全波動関数は $\Phi_0, {}^1\Phi_{(i \rightarrow v)}, {}^3\Phi_{(i \rightarrow v)}$ などの一次結合で表わされる。同様な取り扱いを励起状態, イオン状態にも適用し, 両状態についての全エネルギーの差をとればいわゆる CI を考慮した励起エネルギーあるいはイオン化エネルギーが求まることになる。しかしながら, これにより計算量が 10 倍以上にもなることは明白である。そこでここでは, 始状態として (a) のみを, 終状態として (c) と (d) (励起状態) または (e) (イオン状態) のみの電子配置を考慮するとともに, 全ての分子軌道は遷移の前後で摂動を全く受けないと仮定しよう。この仮定はまた, 3 で述べる $X\alpha$ 分子軌道法の transition state の概念と対比させるうえでも好都合であることがわかる。

Fig. 2.1 に示されるように, ϕ_i の軌道電子 1 個が, 空位の ϕ_v へ昇位すると一重項と三重項の電子配置が生ずる。それぞれの励起状態に対する全波動関数を ${}^1\Phi_{(i \rightarrow v)}, {}^3\Phi_{(i \rightarrow v)}$ とし, これらを (2.9) 式のかたちで表現すると次のようになる。

$$\begin{aligned} {}^1\Phi_{(i \rightarrow v)} &= \frac{1}{\sqrt{(2 \times 2n)!}} \{ |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\alpha(2i-1)\phi_v(2i)\beta(2i) \\ &\quad \times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)| \\ &\quad - |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\beta(2i-1)\phi_v(2i)\alpha(2i) \end{aligned}$$

$$\times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)|\} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} {}^3\Phi_{(i \rightarrow v)} &= \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\alpha(2i-1)\phi_v(2i)\alpha(2i) \\ &\quad \times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)|, \\ &\frac{1}{\sqrt{(2n)!}} |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\alpha(2i-1)\phi_v(2i)\beta(2i) \\ &\quad \times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)|, \\ &\frac{1}{\sqrt{(2 \times 2n)!}} \{ |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\alpha(2i-1)\phi_v(2i)\beta(2i) \\ &\quad \times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)| \\ &+ |\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_i(2i-1)\beta(2i-1)\phi_v(2i)\alpha(2i) \\ &\quad \times \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)| \} \end{aligned} \quad (2.41)$$

${}^3\Phi_{(i \rightarrow v)}$ は三重項であるため、(2.41)式で示されるように三種類の波動関数がでてくることに注意しなければならない。上式を(2.10)式に代入すれば全エネルギーが最終的には次のように求められる。

$$\begin{aligned} {}^{1,3}E_{(i \rightarrow v)} &= E_0 + H_v - H_i + \sum_{j=1}^n (2J_{jv} - K_{jv}) - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &\quad - (J_{iv} - K_{iv}) \pm K_{iv} \end{aligned} \quad (2.42)$$

${}^1E_{(i \rightarrow v)}$, ${}^3E_{(i \rightarrow v)}$ はそれぞれ ${}^1\Phi_{(i \rightarrow v)}$, ${}^3\Phi_{(i \rightarrow v)}$ に対する全エネルギーで、 K_{iv} の正号は ${}^1E_{(i \rightarrow v)}$ に、負号は ${}^3E_{(i \rightarrow v)}$ に対応する。従って、

$$\begin{aligned} \text{励起エネルギー} &\equiv {}^{1,3}E_{(i \rightarrow v)} - E_0 \\ &= (H_v - H_i) + \sum_{j=1}^n (2J_{jv} - K_{jv}) - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &\quad - (J_{iv} - K_{iv}) \pm K_{iv} \end{aligned} \quad (2.43)$$

となる。

一方、イオン状態に対する全エネルギー ${}^2E_{(i \rightarrow)}$ も、 ${}^2\Phi_{(i \rightarrow)}$ なる全波動関数に同様の操作を施してえられる。

$$\begin{aligned} {}^2E_{(i \rightarrow)} &= E_0 - H_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= E_0 - \epsilon_i \end{aligned} \quad (2.44)$$

ここで、最後の等式をえるためには(2.21)式を使った。従って、

$$\begin{aligned} \text{イオン化エネルギー} &\equiv {}^2E_{(i \rightarrow)} - E_0 \\ &= -\epsilon_i \end{aligned} \quad (2.45)$$

となる。(2.45)式から、イオン化エネルギーは軌道エネルギーの符号を変えたものに等しいことがわかる。これは現在も広く利用される Koopmans の定理⁴⁾ そのものに他ならない。

2.1.6 基底関数 (Basis functions)

これまで導かれた数式に沿って忠実に計算を実行すれば、ab initioに結合エネルギー、電子密度などを求めることができる。しかし、各種の積分評価には多くの計算時間を要する。求めるべき積分は、(2.28)~(2.30)式に含まれる次の4種類である。

$$\begin{aligned} &\int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) d\tau_1 \quad (\text{重なり積分}) \\ &-\frac{\hbar^2}{2m} \int \chi_\mu(1) \Delta_1 \chi_\nu(1) d\tau_1 \quad (\text{運動エネルギー積分}) \\ &-\sum_A Z_A \int \chi_\mu(1) \frac{e^2}{r_{1A}} \chi_\nu(1) d\tau_1 \quad (\text{核-電子相互作用積分}) \\ &\iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\equiv (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (\text{電子間クーロン反発積分}) \end{aligned}$$

これらの積分については種々の基底関数を用いて計算が行われ、計算コードなども整備されつつある。

基底を作るためには次の関数を採用することが多い。

(1) STO (Slater type orbital)

一般式は Z^* , n^* をそれぞれ有効核荷電, 有効主量子数として,

$$\chi = \frac{1}{r^{n^*-1}} \exp\left(-\frac{\zeta r}{a_0}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.46)$$

$$\zeta = \frac{Z^*}{n^*} \quad (2.47)$$

で与えられる。orbital exponent ζ は Slater 則⁶⁾ による Z^* , n^* より (2.46)式で決められるが、Clementiらの最適値⁷⁾ を使うとよい結果を与えることが多い。実測値との一致をよくするため、2個の異なる ζ を採用することもあり、これは特に double zeta 法と呼ばれる。さらに、 H_2O 分子などの場合、基底として水素原子については $1s$ 軌道、酸素原子については $1s$, $2s$, $2p$ 軌道の他に、前者には $2s$ 軌道を、後者には $3s$, $3p$ 軌道を加えることがある。これを拡張 Slater 基底という。

(2) GTO (Gaussian type orbital)

一般式は,

$$\chi = r^k \exp(-\alpha r^2) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.48)$$

で表わされる。この関数は 2 中心積分や多中心積分を実行するときに便利で、 α の異なるいくつかの GTO を一度に使う。よく利用される縮約基底の場合には、 $k=\ell=0$ の s 型のみを採用する。例えば、1s 軌道は 3 個の s 型 GTO で、2s 軌道は別の 3 個の s 型 GTO で表わし、こうして作った 1s, 2s 軌道関数を基底とする。

2.2 半経験的分子軌道法 — CNDO/2 法

2.2.1 計算法の概要

2.1 で述べたように、Hartree-Fock 法による ab initio 計算は、数個の原子よりなる分子の場合でもかなり長時間を要する。そこで、少し精度は悪いが、ともかく波動関数や電子の結合エネルギーを短時間で求められる近似法がいくつか発表された。これらの中で、最もよく使われるのは、Pople^{8,9)} らが提案した全価電子を対象とする CNDO/2 法である。この方法は、同一原子中の異なる原子軌道間の重なり積分を全て零とする一方、近似式の中に実測値を取り入れるので、ab initio 計算よりよい結果を与えることもある。Roothaan によって導かれた (2.26) 式を解くため、以下に示すような近似を用いる。

[近似 1] 同一原子上の原子軌道 χ_μ, χ_ν は規格化直交されているとする。従って (2.28) 式の重なり積分は、次式のようになる。

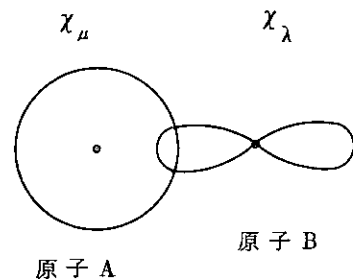
$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \text{ のとき} \\ 0 & \mu \neq \nu \text{ のとき} \end{cases} \quad (2.49)$$

[近似 2] (2.30) 式の 2 電子間クーロン反発積分は、 $\mu = \nu$ かつ $\lambda = \sigma$ のものだけを残して、他は全て零とする。すなわち

$$\begin{aligned} (\mu\nu | \lambda\sigma) &= \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \mu\lambda) \\ &\equiv \delta_{\mu\lambda} \delta_{\lambda\sigma} \gamma_{\mu\lambda} \end{aligned} \quad (2.50)$$

さらに、 $\gamma_{\mu\lambda}$ は χ_μ, χ_λ が属するそれぞれの原子 A, B だけに依存し、原子軌道の型によらないとする。従って

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\mu\mu} &= \gamma_{AA} \\ \gamma_{\mu\lambda} &= \gamma_{AB} \\ \gamma_{\lambda\lambda} &= \gamma_{BB} \end{aligned} \right\} \quad (2.51)$$



〔近似3〕 (2.21)式および(2.30)式の定義によりコアクーロン積分の行列要素は次のようにおける。

$$H_{\mu\nu} = \left(\mu \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A \right| \nu \right) + \sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \nu) \quad (2.52)$$

ここで、クーロンポテンシャルを各原子に割り当てて、これを V_A, V_B と表現した。従って

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \mu) \quad (2.53)$$

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} + \sum_{B(\neq A)} (\mu | V_B | \nu) \quad (2.54)$$

ここで次のような近似を行う。

$$(\mu | V_B | \mu) = -\int \chi_\mu^2(1) \frac{Z_B}{r_{B1}} \simeq -Z_B \gamma_{AB} \quad (2.55)$$

〔近似4〕 (2.53)式の $U_{\mu\mu}$ はイオン化エネルギー I_μ と電子親和度 A_μ に関する量で、次のようにおく。

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) - \left(Z_A - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} \quad (2.56)$$

〔近似5〕 (2.54)式の $H_{\mu\nu}$ については χ_μ, χ_ν が同じ原子上の軌道か否かによって、次の2通りを考える。

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu \text{で } \chi_\mu, \chi_\nu \text{ は同一原子に所属}) \quad (2.57)$$

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) \quad (\mu \neq \nu \text{で } \chi_\mu, \chi_\nu \text{ はそれぞれ原子A, Bに所属})^{*3)} \quad (2.58)$$

β_A, β_B は結合パラメータと呼ばれ、原子A, Bに対し、2.2.2で述べる方法により求められる。

以上の近似をとりいれると、閉殻電子構造に対する(2.29)式の行列要素は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\mu} &= -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1) \right] \gamma_{AA} \\ &\quad + \sum_{B(\neq A)} (P_{AA} - Z_B) \gamma_{AB} \\ F_{\mu\nu} &= -\frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \end{aligned} \right\} \quad (2.59)$$

* 3) (2.58)式の $S_{\mu\nu}$ は(2.49)式の場合と違い、 $\mu \neq \nu$ で零にはならない。

ただし, $P_{\mu\mu}$, $P_{\mu\nu}$ は (2.30) 式で与えられ, 原子 A 上の全価電子密度 P_{AA} は

$$P_{AA} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}(A) \quad (2.60)$$

である。(2.59) 式を使う場合の SCF 法による計算手順は, 2.1.3 で示した通りである。開殻電子構造の系についても類似した式がえられ, 例えば (2.39) 式に対応する α スピンについての行列要素は,

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\mu}^{\alpha} &= -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[(P_{AA} - Z_A) - (P_{\mu\mu}^{\alpha} - \frac{1}{2}) \right] \gamma_{AA} \\ &\quad + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \\ F_{\mu\nu}^{\alpha} &= -\frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \end{aligned} \right\} \quad (2.61)$$

となる。(2.59) 式および (2.61) 式に含まれる I_{μ} , A_{μ} については, イオン化エネルギーおよび電子親和度の実測値を採用する。さらに β_A , β_B の値も I_{μ} および A_{μ} に大きく依存する。このような事情から, 分子内電子分布などの CNDO/2 法による計算値は, 定量的な議論にも十分用いることができる。

2.2.2 結合パラメータと電子親和度の計算

CNDO/2 法では Fock の行列要素として (2.59) 式あるいは (2.61) 式を用いるが, 計算を実行するためには, まず β_A , β_B , I_{μ} , A_{μ} の数値を決めねばならない。これらのうち, I_{μ} には原子軌道 χ_{μ} に対するイオン化エネルギーの実測値を使う。また, β_A , β_B は水素からフッ素までの原子の場合, Hartree-Fock 法による *ab initio* 計算の結果と一致するような値に設定する。さらに, ナトリウムから塩素までの原子については,

$$\beta_A = \beta_C \frac{U_{3s3s}(A) + U_{3p3p}(A)}{U_{2s2s}(C) + U_{2p2p}(C)} \quad (2.62)$$

を使ってえられる。³⁾ ここで, β_C は周期律表において 1 周期上にある同族元素の結合パラメータ, $U_{2s2s}(C)$ などは原子 C の 2s 軌道について, (2.56) 式から求まる量に対応する。3d 電子などを含むさらに大きな原子についても, 本質的に同じ思考法に立って結合パラメータの値を決定できる。なお塩素までの β_A については Pople らによってすでに計算されている。³⁾

さて, 問題は電子親和度 A_{μ} の評価である。一例として炭素の場合を考えてみよう。炭素は $1s^2 2s^2 2p^2$ なる電子構造をもち, 測定できるのは通常 A_{2p} , すなわち $1s^2 2s^2 2p^2$ (最低エネルギー準位) \rightarrow $1s^2 2s^2 2p^3$ (最低エネルギー準位) に対する電子親和度である。しかし, 炭素化合物では C 2s 軌道も分子軌道形成にあずかるため, A_{2s} , すなわち $C(1s^2 2s 2p^3) \rightarrow C^-(1s^2 2s^2 2p^3)$ に対する電子親和度の値も必要となる。 A_{2s} の測定値はないが, これは以下に記す手続きで A_{2p} を使うことにより計算することができる。^{9,10)}

(手続き 1) 電子親和度の測定値 A_{2p}^{exp} がないときは, Edlén の方法¹⁰⁾ により計算した

値を A_{2p}^{exp} とする。 A_{2p}^{exp} は、 Fig. 2. 2(a) に示すような最低エネルギー準位間の遷移に対応する。

〔手続き 2〕 励起準位の電子親和度をも取り入れるため、 A_{2p}^{exp} を補正しこれを A_{2p}^{av} とする。 C 2p 軌道には 2 個の電子が入るが、つまり方の違いによって 1S , 1D , 3P の 3 状態が生ずる。これらをエネルギー的に平均化し破線で示すような仮想準位を考え、このエネルギー $E^{av}(s^2p^2)$ を求める。 ΔE の値は、 Moore¹¹⁾ によってまとめられた原子分光データを用いて計算することができる。一方、 C^- の場合は、 2P , 2D , 4S の 3 状態が生じる。これらを平均化した仮想準位のエネルギーを $E^{av}(s^2p^3)$ とする。従って Fig. 2. 2(a) に示すエネルギー準位図より、次式が導かれる。

$$A_{2p}^{av} = A_{2p}^{exp} + (\Delta E - \Delta E^-) \quad (2.63)$$

ΔE^- については実測値がないので、 Fig. 2. 3 に示す方法で求める。すなわち、 C^- と isoelectronic な N および O^+ について、やはり Moore の表を利用して、それぞれ ΔE , ΔE^+ を計算する。 $\Delta E(N)$, $\Delta E^+(O^+)$ を外挿すると C^- に対する ΔE^- の近似値がえられる。

〔手続き 3〕 Fig. 2. 2(b) の場合、次式が成立する。

$$A_{2s}^{av} - A_{2p}^{av} = E^{av}(sp^3) - E^{av}(s^2p^2) \quad (2.64)$$

(2.63) 式を用いて整理すると、

$$A_{2s}^{av} = A_{2p}^{exp} + (\Delta E - \Delta E^-) + E^{av}(sp^3) - E^{av}(s^2p^2) \quad (2.65)$$

もちろん、 $E^{av}(sp^3)$ についても Moore の表から求める。

水素から塩素までの $(I_\mu + A_\mu)$ については、すでに Pople らにより計算された⁹⁾ 3d 電子を含む遷移金属の A_{3d} を評価するのにも、上記の手続き 1~3 がそのまま利用できる。ただ励起状態の種類と多重度が増加するため、計算が非常に面倒になることは避けられない。

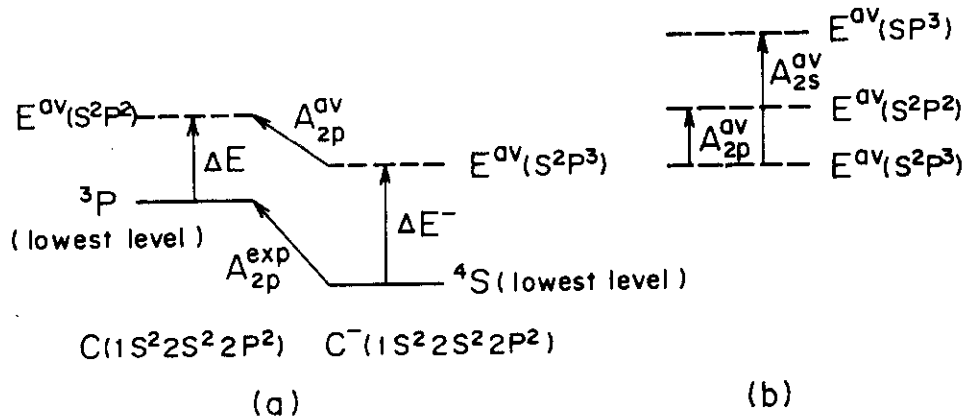


Fig. 2.2 Energy level diagrams for the determination of the electron affinity for a C 2s electron. Dashed lines indicate the averaged energy levels for the respective electron configuration.
 (a) Level diagrams for C and C⁻.
 (b) Level diagrams representing a relationship between A_{2s}^{av} and A_{2p}^{av}.

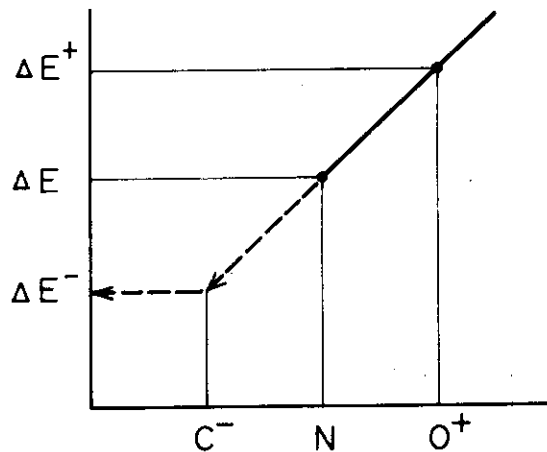


Fig. 2.3 The procedure for the determination of ΔE⁻ from an isoelectronic structure. ΔE⁺ and ΔE are obtained by averaging the ionization energy of oxygen atom and excitation energy of nitrogen atom respectively.

3. X α 分子軌道法

3.1 SW-X α 法

3.1.1 Hartree-Fock-Slater の式

Hartree-Fock 法による *ab initio* 計算は、分子や結晶の場合には非常に複雑となる。これを解決しようとして、Fock の演算子に対して経験的近似を導入した CNDO/2 法^{8,9)} は、計算結果の信頼度に限界がある。そこで、もう一度 Hartree-Fock の式に戻り、これに非経験的な近似を導入し、式の物理的意味を失うことなしに、計算の簡略化をはかることが Slater より最初に提案された。¹²⁾ ここではその概略を述べる。

N 電子系の Hartree-Fock の式は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} H_{\text{core}}(1) \phi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_i(1) \\ - \sum_{j=1}^N \left[\int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \delta_{m_{si}, m_{sj}} \right] \phi_j(1) \\ = \epsilon_i(1) \phi_i(1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで、 m_{si} 、 m_{sj} はそれぞれ i 番目、 j 番目の分子軌道電子に対するスピン量子数である。第 3 項目は交換ポテンシャルを表わしている。この非局所的な性格な交換ポテンシャルのため (3.1) 式による *ab initio* 計算は小さな系についても非常に困難となる。Slater はこの問題を解決するため、自由電子気体モデルに基づいて交換ポテンシャルの項を統計平均化した。¹²⁾ この操作により交換ポテンシャルは局所的電子密度 $\rho(1)$ の $1/3$ 乗に比例するポテンシャル $V_{\text{HFS}}(1)$ で表わされるようになった。Hartree-Fock の式は結局次のようになり、これは Hartree-Fock-Slater の式として知られている。

$$\left[H_{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^N J_j(1) + V_{\text{HFS}}^{\uparrow}(1) \right] \phi_i(1)^{\uparrow} = \epsilon_i^{\uparrow} \phi_i(1)^{\uparrow} \quad (3.2)$$

$$V_{\text{HFS}}^{\uparrow}(1) = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho^{\uparrow}(1) \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

$$\rho^{\uparrow}(1) = \sum_{j=1}^N n_j^{\uparrow} \phi_j^{\uparrow}(1) \phi_j^{\uparrow}(1) \quad (3.4)$$

ここで n_j は占有数、 \uparrow はスピン・アップに関する量である。スピン・ダウンについても同様な式がえられるので、以下スピン・アップの場合のみについて記す。

Hartree-Fock の式に基づく計算は、原子の場合においてかなりよい結果を与える。¹³⁾ そこで Hartree-Fock-Slater の式による分子についての計算の前に、まず原子についての計算

値を前者の結果と一致させることが望ましい。このためには、交換ポテンシャルとして(3.3)式そのままではなく、パラメータ α をとり入れた交換ポテンシャル $V_{X\alpha}(1)$ を採用する。すなわち、

$$\left[H_{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^N J_j(1) + V_{X\alpha}(1) \right] \phi_i \uparrow(1) = \epsilon_{iX\alpha} \uparrow \phi_i(1) \uparrow \quad (3.5)$$

$$V_{X\alpha}(1) = \alpha \cdot V_{\text{HFS}}(1) = -3\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho(1) \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

このいわゆる交換パラメータ α を含むEartree-Fock-Slaterの式に基づく計算法を $X\alpha$ 分子軌道法という。こうして交換ポテンシャルは、局所的な電子密度である $\rho(1)$ と α の簡単な関数になり、積分計算はHartree-Fockの式を用いるよりもはるかに能率化されることになる。

さて、交換パラメータ α は、 $X\alpha$ 分子軌道法における唯一の重要なパラメータであり、自由原子の電子状態を正確に記述できるよう各原子についてその最適値を決める。 α の決め方には次の2方法がある。

- (1) 原子の全エネルギー $\langle E_{X\alpha} \rangle$ を、Hartree-Fockの式による全エネルギー $\langle E_{\text{HF}} \rangle$ と一致するように定める。
- (2) Virialの定理を満足するように定める。

Schwarzはこれらの方法により、水素からニオビウムまでの中性原子について α を算出した。¹⁴⁾その結果をTable 3.1に示す。(1)および(2)により求めた α_{HF} および α_{vt} はほとんど同じ値になり、方法による差異は小さい。また α の値は1と2/3の間にあり、原子番号と共に徐々に減少する。

なお、KohnとShamはSlaterとは異なる方法でHartree-Fock-Slaterの式に相当する式を導き、両者の差異は交換ポテンシャルの項のみに現われることを示した。¹⁵⁾Slaterの交換ポテンシャルは(3.6)式における α が1の場合に相当する。一方KohnとShamの式では α が2/3になり、原理的にはこの方が正しく、Table 3.1の多くの原子で、 α が約2/3となるのはこのような理由による。

3.1.2 Transition State 法

Hartree-Fockの式に基づくab initio計算の場合、イオン化エネルギーは一般にKoopman近似⁴⁾を用いて決める。すなわち、軌道エネルギーに負号を付したものをもって、その軌道のイオン化エネルギーとし、イオン化の過程に伴う軌道緩和は無視する。

$$I_i = -\epsilon_i \quad (3.7)$$

より正確なイオン化エネルギーは、中性系とイオン系について全エネルギーをそれぞれ計算し、両者の差から求められる。すなわち、 i 番目の軌道の結合エネルギーは、

$$(BE)_i = \langle E \rangle_{n_i=1} - \langle E \rangle_{n_i=0} \quad (3.8)$$

Table 3.1 The values of exchange parameters α_{vt} and α_{HF} ¹⁴⁾

Atom	α_{vt}	α_{HF}	Atom	α_{vt}	α_{HF}	Atom	α_{vt}	α_{HF}
H	0.97804	—	P	0.72569	0.72620	Cu	0.70635	0.70697
He	0.77236	0.77298	S	0.72426	0.72475	Zn	0.70619	0.70673
Li	0.78087	0.77298	Cl	0.72277	0.72325	Ga	0.70644	0.70690
Be	0.76756	0.76823	Ar	0.72131	0.72177	Ge	0.70645	0.70684
B	0.76452	0.76531	K	0.72072	0.72117	As	0.70630	0.70665
C	0.75847	0.75928	Ca	0.71941	0.71984	Se	0.70606	0.70638
N	0.75118	0.75197	Sc	0.71793	0.71841	Br	0.70575	0.70606
O	0.74367	0.7447	Ti	0.71648	0.71695	Kr	0.70544	0.70574
F	0.73651	0.73732	V	0.71506	0.71556	Rb	0.70525	0.70553
Ne	0.72997	0.73081	Cr	0.71296	0.71352	Sr	0.70480	0.70504
Na	0.73044	0.73115	Mn	0.71228	0.71279	Y	0.70440	0.70465
Mg	0.72850	0.72913	Fe	0.71094	0.71151	Zr	0.70398	0.70424
Al	0.72795	0.72853	Co	0.70966	0.71018	Nb	0.70357	0.70383
Si	0.72696	0.72751	Ni	0.70843	0.70896			

で与えられる。しかし、軌道の変形を考慮してそれぞれの系の全エネルギーを算出することは、小さな分子を対象とする場合でも非常にやっかいとなる。

一方、 $X\alpha$ 法におけるイオン系と中性系の全エネルギーの差は、中性系の軌道から電子を半分取り去った状態での軌道エネルギーに負号を付したものとほぼ等しくなる。軌道から電子を半分取り去った状態は transition state¹⁶⁾と呼ばれる。この transition state について計算を行えば、その固有値は軌道緩和を取り入れたイオン化エネルギーに非常に近い値となる。このことを数式的に示そう。

$X\alpha$ 法による系の全エネルギー $\langle E_{X\alpha} \rangle$ は次式で与えられる。¹⁶⁾

$$\begin{aligned} \langle E_{X\alpha} \rangle = & \sum_i n_i \int \phi_i^*(1) H_{\text{core}}(1) \phi_i(1) d\tau_2 + \frac{1}{2} \iint \rho(1) \rho(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \frac{3}{4} \int \left[\rho \uparrow(1) V_{X\alpha} \uparrow(1) + \rho \downarrow(1) V_{X\alpha} \downarrow(1) \right] d\tau_2 \quad (3.9) \end{aligned}$$

また(3.5)式の固有値 $\epsilon_{iX\alpha}$ は全エネルギー $\langle E_{X\alpha} \rangle$ と次の関係にあることが容易に導かれる。

$$\epsilon_{iX\alpha} = \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \quad (3.10)$$

(3.10)式は $\langle E_{X\alpha} \rangle$ に対して n_i が連続であることを意味しており、 n_i が0か1でなければならぬ Hartree-Fock の式とは大きく異なる。このことは transition-state を考える上で極めて重要な要素となる。

さて、 $\langle E_{X\alpha} \rangle$ を占有数 n_i について展開し、第4項目まで書くと次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle E_{X\alpha} \rangle = & \langle E_{X\alpha} \rangle_{n_{i0}} + (n_i - n_{i0}) \left. \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \right|_{n_{i0}} \\ & + \frac{1}{2} (n_i - n_{i0})^2 \left. \frac{\partial^2 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^2} \right|_{n_{i0}} + \frac{1}{6} (n_i - n_{i0})^3 \left. \frac{\partial^3 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^3} \right|_{n_{i0}} \quad (3.11) \end{aligned}$$

ここに、 n_{i0} は n_i の初期値である。(3.8)式に基づいて正確な結合エネルギーを求めると次式になる。

$$\begin{aligned} (BE)_i = & \langle E_{X\alpha} \rangle_{n_i=n_{i0}} - \langle E_{X\alpha} \rangle_{n_i=0} \\ = & \left. \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \right|_{n_{i0}} - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^2} \right|_{n_{i0}} + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^3} \right|_{n_{i0}} \quad (3.12) \end{aligned}$$

一方 transition state 法では、 n_i が $1/2$ 、 n_{i0} が1なる状態について全エネルギーを計算し、それを(3.10)式のように占有数で微分すると軌道エネルギー ϵ_i が求まる。この ϵ_i に負号を付したものが transition state 法でのイオン化エネルギー $I_{i,TS}$ になる。すなわち、

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \\ &= \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \Big|_{n_{i0}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^2} \Big|_{n_{i0}} + \frac{1}{8} \frac{\partial^3 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^3} \Big|_{n_{i0}} \\ &\approx I_{i,TS} \end{aligned} \quad (3.13)$$

(3.12)式と(3.13)式を比較してわかるように、transition state法によるイオン化エネルギー $I_{i,TS}$ と、正確な結合エネルギー $(BE)_i$ との差は、 $\frac{1}{24} \frac{\partial^3 \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i^3} \Big|_{n_{i0}}$ という非常に小さな値になる。

遷移エネルギーについても同様の結果を導くことができ、例えば軌道 i から j へ 0.5 個の電子を移した状態について計算を行えば、軌道緩和を取り入れた励起エネルギーが求まる。以上のように、transition state法は、イオン化はもちろん、光吸収、発光など励起状態の情報を含む各種のスペクトルを解析するさいにも効果的に利用できることがわかる。

3.1.3 SW-X α 法の概要

交換ポテンシャルは(3.4)、(3.6)式で決められるが、(3.5)式を解いて固有値を求めるためにはさらに ϕ_i のかたちを設定しなければならない。Johnsonは ϕ_i を多重散乱波で表現することを提案した。この方法は multiple scattering X α (MS-X α と略)法、または scattered wave X α (SW-X α と略)法と呼ばれ、分子ポテンシャルが muffin-tin ポテンシャルであることに特徴がある。すなわち、(3.5)式の固有値を迅速に収束させるため、Fig. 3.1 および Table 3.2 で示すように、分子の占める空間をポテンシャルの形が異なる三種類の領域に分割する。それぞれの領域で ϕ_i を次のように展開する。以下、添字 p は領域 I, z は領域 II, o は領域 III における球であることを示し、記号 \uparrow などは省略する。

[領域 I]

$$\phi_i^I = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^{i p} u_{\ell}^p(r_p, \epsilon_j) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (3.14)$$

$C_{\ell m}^{i p}$: 展開係数

$Y_{\ell m}(\hat{r}_p)$: 実球面調和関数

ここで、 $u_{\ell}^p(r_p, \epsilon_j)$ は次の方程式を満たす動径波動関数である。

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{du_{\ell}}{dr} \right) + \left\{ \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \bar{V}_p(r) - \epsilon_j \right\} u_{\ell} = 0 \quad (3.15)$$

[領域 II]

$$\phi_i^{II} = \sum_{\ell, m} \left\{ A_{\ell m}^{i 0} J_{\ell}(k r_o) Y_{\ell m}(\hat{r}_o) + \sum_{p=1}^N A_{\ell m}^{i p} f_{\ell}(k r_o) Y_{\ell m}(\hat{r}_o) \right\} \quad (3.16)$$

$$k = (\epsilon_j - \bar{V}_z)^{1/2}$$

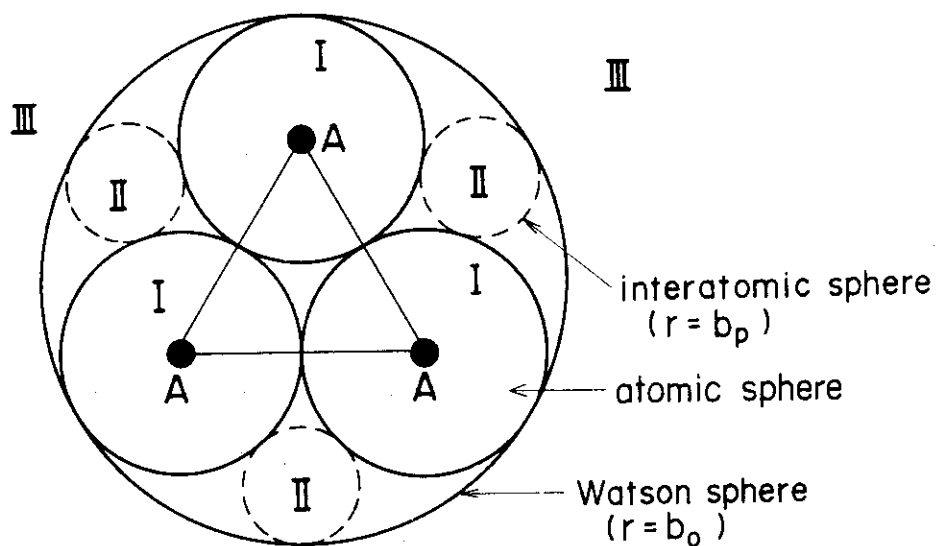


Fig. 3.1 Spatial arrangement of the spheres for a homonuclear triatomic molecule A_3 .

Table 3.2 Partition of space and types of potential used in the SW- $X\alpha$ method.

Regions	Characteristics	Types of potential
I (atomic sphere)	the region with nonoverlapping sphere centered on the constituent atoms.	spherically averaged potential $\bar{V}_p(r)$
II (interatomic sphere)	the region between the atomic sphere and the Watson sphere centered on the central atom and surrounding the entire cluster.	constant potential $\bar{V}_z(r)$
III (extra-molecular sphere)	the region outside the Watson sphere.	spherically averaged potential $\bar{V}_o(r)$

$$f_{\ell}(kr) = \begin{cases} h_{\ell}^{(1)}(kr) & \varepsilon_i < \bar{V}_z \\ n_{\ell}(kr) & \varepsilon_i > \bar{V}_z \end{cases}$$

$J_{\ell}(kr_0)$: 球面 Bessel 関数
 n_{ℓ} : 球面 Neumann 関数
 $A_{\ell m}^{i0}, A_{\ell m}^{ip}$: 展開係数

〔領域Ⅲ〕

ポテンシャルは領域Ⅰと同じかたちに設定する。

$$\phi_i^{\text{III}} = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^{i0} u_{\ell}^0(r_0, \varepsilon_j) Y_{\ell m}(\hat{r}_0) \quad (3.17)$$

以上の式において、 ϕ_i およびその一次微分が各領域において連続であるという条件から、エネルギー ε_j が極小になるときの係数 $C_{\ell m}^{ip}, C_{\ell m}^{i0}, A_{\ell m}^{ip}, A_{\ell m}^{i0}$ をみつけることができる。¹⁷⁾ まず $A_{\ell m}^{ip}$ については次の関係が成立する。

$$[t_{\ell}^p(\varepsilon_i)]^{-1} A_{\ell m}^{ip} = \sum_{q \neq p, \ell', m'} G_{\ell m \ell' m'}^{pq}(\varepsilon_i) A_{\ell' m'}^{iq} \quad (3.18)$$

$$t_{\ell}^p(\varepsilon_i) = \{W[J_{\ell}(kr), u_{\ell}^p(r)] / W[f_{\ell}(kr), u_{\ell}^p(r)]\}_{r=b_p}$$

$$G_{\ell m \ell' m'} = -4\pi i^{\ell-\ell'} \sum_i^{-L} I_{LM}(\ell m \ell' m') f_L(kR_{pq}) Y_{\ell m}(\hat{R}_{pq})$$

$$W(J_{\ell}, u_{\ell}^p) = J_{\ell}(du_{\ell}^p/dr) - u_{\ell}^p(dJ_{\ell}/dr)$$

$$I_{LM}(\ell m \ell' m') = \iint Y_{\ell m}(\hat{r}) Y_{LM}(\hat{r}) Y_{\ell' m'}(\hat{r}) \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$R_{pq} = |R_p - R_q| \quad R_{pq} : \text{原子間距離}$$

また、 $C_{\ell m}^{ip}$ については次式が成立する。

$$A_{\ell m}^{ip} = -ikb_p^2 \{W[J_{\ell}(kr), u_{\ell}^p(r, \varepsilon_i)]\}_{r=b_p} C_{\ell m}^{ip} \quad (3.19)$$

$A_{\ell m}^{i0}, C_{\ell m}^{i0}$ についても、それぞれ (3.18) 式および (3.19) 式に類似した式が成立するが、ここでは省略する。

一方、1 電子エネルギー ε_i を決める永年方程式は、(3.18) 式より次式が導かれる。

$$\det \{ [t_{\ell}^p(\varepsilon_i)]^{-1} \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} \delta_{pq} - G_{\ell m \ell' m'}^{pq}(\varepsilon_j) \} = 0 \quad (3.20)$$

実際の計算は次のような手順で行う。

- (1) 電子密度の初期値を適当な方法により仮定し、ポテンシャルを定める。
- (2) muffin-tin 近似により各領域でポテンシャルの平均を行い、(3.15) 式から関数 u_{ℓ} を求めて (3.20) 式を解く。
- (3) ε_i に対する固有関数を (3.18) 式と (3.19) 式から決める。
- (4) この固有関数から電子密度を新たに求め、ポテンシャルを決めて次のくり返し計算に用

いる。

当然のことながら、SW-X α 法による計算結果の良否はmuffin-tin近似のポテンシャルに依存する。特に領域Ⅱではポテンシャルを一定とするため、対称性の低い分子やWatson球の中に原子が密につまっていない分子に対しては、計算結果が悪くなると予想される。muffin-tin近似に伴う欠点を補うためには、overlapping sphere法¹⁸⁾が用いられる。これは原子球の半径を十分大きくして隣りの原子球と重ね合わせることにより、領域Ⅱの寄与を小さくしようとしたものである。

3.2 DV-X α 法

3.2.1 計算法の概要

SW-X α 法は多中心系に対するSchrödinger方程式を近似的に解く一方法で、現在、分子軌道計算に度々使われているが、3.1で指摘したように分子ポテンシャルのかたちについていくつかの問題点がある。そこでmuffin-tinポテンシャルを使わずに、Hartree-Fock-Slaterの式をできるだけ正確に解いて分子ポテンシャルを決める変分法がEllisら¹⁹⁾によって考案された。この方法はdiscrete変分法と呼ばれ、間もなくBaerendsら²⁰⁻²²⁾によって分子軌道の計算に応用された。このいわゆるdiscrete variational X α (DV-X α)法の特徴は、基底関数としてSTOのような解析関数のみならず、数値関数をも使えることにある。DV-X α 法は、まずCO, NO, N₂, O₂などの単純気体分子のイオン化エネルギー計算に適用され、実測値と極めてよく一致することが確かめられた²¹⁾。その後、遷移金属カルボニル^{23,24)}、フェロセン²⁵⁾などのような大きい分子にも応用され、最近では分子のイオン化エネルギーはもちろん、結晶のエネルギー準位、価電子帯の状態密度(density of state, DOSと略)などの計算²⁶⁻²⁸⁾に使われるとともに、金属表面への気体吸着²⁹⁻³²⁾を理解するための分子軌道法としても大きな成果を挙げつつある。そこでまず分子軌道エネルギーを求める手順について簡単に述べてみたい。

分子の波動関数 ϕ_i を対称関数 χ_j で展開する。

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.23)$$

χ_j はLCAO-MO法により、 $u_{n\ell}(r_\nu)$ を基底として次のように表わす。

$$\chi_j = \sum_{\nu,m} W_{\nu m}^{j\ell} u_{n\ell}(r_\nu) Y_{\ell m}(\hat{r}_\nu) \quad (3.24)$$

ここで n , ℓ , m はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数であり、 $W_{\nu m}^{j\ell}$ は対称操作によりえられる原子軌道の係数である。一方、 $Y_{\ell m}(\hat{r}_\nu)$ は原子軌道の角度依存性を示すための球面調和関数で、 ℓ , m が指定されていれば容易に計算できる。また、 $u_{n\ell}(r_\nu)$ は原子 ν からの距離 r_ν なる位置での動径波動関数である。通常、この動径部分については、水素類似型原子を仮定して次式より r に関し数値的に解いておく。

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{\text{ss}\sigma}^\nu(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_{n\ell}^\nu(r) = \epsilon_{n\ell}^\nu u_{n\ell}^\nu(r) \quad (3.25)$$

ここに $V_{\text{SSO}}^{\nu}(\mathbf{r})$ は 3.2.4 で述べる球対称ポテンシャル, $\epsilon_{n\ell}^{\nu}$ はこのときの 1 電子固有値である。さて, 変分法では次の永年方程式が成立する。

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (3.26)$$

上式を対角化すれば, 分子軌道エネルギー \mathbf{E} と係数 \mathbf{c} を self-consistent に決められるが, そのためには \mathbf{H} , \mathbf{S} の行列要素 H_{ij} , S_{ij} を次式のようにおく。

$$\begin{aligned} H_{ij} &\equiv \int \chi_i^* \mathbf{H} \chi_j d\tau \\ &\simeq \sum_{k=1}^N \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \mathbf{H}(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} S_{ij} &\equiv \int \chi_i^* \chi_j d\tau \\ &\simeq \sum_{k=1}^N \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \end{aligned} \quad (3.28)$$

ここで \mathbf{H} は 1 電子ハミルトニアン, N はディスクリートな実空間にとったサンプル点の総数, $\omega(\mathbf{r}_k)$ は k 番目のサンプル点 \mathbf{r}_k での重み関数である。(3.28)式の S_{ij} を求めるためには, 各サンプル点での $\omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k)$ を加算して総和をとればよい。 H_{ij} については, 次のようにして求める。まず, (3.27)式の分子軌道電子のハミルトニアン $\mathbf{H}(\mathbf{r}_k)$ は k 点における分子ポテンシャル $V(\mathbf{r}_k)$ を使って,

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}_k) \quad (3.29)$$

と表現できるので, (3.24)式を使えば(3.27)式は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} H_{ij} &\simeq \sum_{k=1}^N \omega(\mathbf{r}_k) \sum_{\nu, m} \sum_{\nu', m'} W_{\nu m}^{i\ell} W_{\nu' m'}^{j\ell} \left\{ u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) \right. \\ &\quad \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right] u_{n\ell}^{\nu'}(\mathbf{r}_{\nu'}) Y_{\ell m'}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu'}) \\ &\quad \left. + u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) \cdot V(\mathbf{r}_k) \cdot u_{n\ell}^{\nu'}(\mathbf{r}_{\nu'}) Y_{\ell m'}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu'}) \right\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$V(\mathbf{r}_k)$ は 3.2.2 で記す方法により計算する。また, 上式の第 1 項目については原子の Schrödinger 方程式そのものを利用すればよい。すなわち,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{SSO}}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) \right] u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) = \epsilon_{n\ell}^{\nu} u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) \quad (3.31)$$

または,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) = (\epsilon_{n\ell}^{\nu} - V_{\text{SSO}}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu})) u_{n\ell}^{\nu}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_{\nu}) \quad (3.31')$$

(3.31') 式を(3.30)式に代入すれば、k点における H_{ij} を数値的に算出することが可能となる。

以上の取り扱いで明らかのように、 H_{ij} 、 S_{ij} が積分ではなく和のかたちで表わされるところにDV-X α の大きな特色がある。なお基底関数としては、一般に(3.25)式を解いてえられる数値的な軌道関数を使うことが多いが、2.1.6で述べたSTO、GTOなどの解析関数を使うこともできる。

3.2.2 分子ポテンシャルと電子密度

3.2.1において分子ポテンシャルがわかれば H_{ij} が求まることを示した。分子ポテンシャルの内容は電子密度と密接に関連する。k点における分子ポテンシャル $V(r_k)$ を考えてみよう。これは、電子-核、電子-電子間のクーロンポテンシャルと交換ポテンシャルとの和で表わされる。

$$V(r_k) = V_C(r_k) + V_{X\alpha}(r_k) \quad (3.32)$$

ここで、多中心積分計算を避けるため、非局所的な分子ポテンシャルを個々の原子 ν に付属する局所的な球対称ポテンシャルに分割するとともに、電子間反発ポテンシャルは電荷の分布に関するポアソンの式で近似する。従って

$$V_C(r_k) \simeq -\sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{r_{\nu}} + \sum_{\nu} \left[\frac{1}{r_{\nu}} \int_0^{r_{\nu}} 4\pi r'^2 \rho_{\nu}(r') dr' + \int_{r_{\nu}}^{\infty} 4\pi r' \frac{r_{\nu}}{r'} dr' \right] \quad (3.33)$$

一方、交換ポテンシャルについては(3.6)式より次式が導かれる。

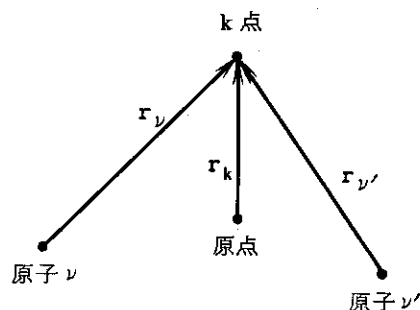
$$V_{X\alpha}(r_k) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \cdot \rho(r_k) \right]^{1/3} \quad (3.34)$$

$\rho(r_k)$ については、原子 ν によるk点での電子密度 $\rho_{\nu}(r_{\nu})$ を用いて次のように表現することができよう。

$$\rho(r_k) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(r_{\nu}) = \sum_{\nu, \nu'} \sum_{i, j} P_{ij}^{\nu\nu'} \chi_i^{\nu}(r_{\nu}) \chi_j^{\nu'}(r_{\nu'}) \quad (3.35)$$

$$P_{ij}^{\nu\nu'} = \sum_p^{\text{occ}} c_{ip}^{\nu} c_{jp}^{\nu'}$$

\sum_p^{occ} は被占分子軌道について和をとることを意味する。(3.35)式の $\rho(r_k)$ は2中心型になっているので、これをさらに次のような1中心型の和で近似する。すなわち、



$$\rho(\mathbf{r}_k) \simeq \sum_p^{\text{occ}} a_p f_p(\mathbf{r}_k) \quad (3.36)$$

$f_p(\mathbf{r}_k)$ はフィット関数と呼ばれ、 a_p はその係数である。ここで $\rho(\mathbf{r}_k)$ の内容を1個の原子中での重なり積分で定まる量と、2個の原子間の重なり積分で定まる量とに分けると都合がよい。

$$\rho(\mathbf{r}_k) = \rho_{\nu\nu}(\mathbf{r}_k) + \rho_{\nu\nu'}(\mathbf{r}_k) \quad (3.37)$$

ここに

$$\left. \begin{aligned} \rho_{\nu\nu}(\mathbf{r}_k) &\simeq \sum_{\nu,p}^{\text{occ}} a_p f_p^\nu(\mathbf{r}_k) \\ \rho_{\nu\nu'}(\mathbf{r}_k) &\simeq \sum_{\nu,p}^{\text{occ}} a'_p f_p^\nu(\mathbf{r}_k) + \sum_{\nu',p}^{\text{occ}} a''_p f_p^{\nu'}(\mathbf{r}_k) \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

とする。 a_p, a'_p などは、 $\int \{ \rho(\mathbf{r}) - \sum_p a_p f_p(\mathbf{r}) \}^2 d\mathbf{r}$ などを最小にするという条件から決められる。²⁰⁾ (3.35)式から予想されるように、フィット関数には通常、原子軌道関数を用いる。STOを採用する場合には、球対称s型軌道のみからフィット関数を作って分子中の電子分布を計算する方法(SCF-sphere法, SCFSと略)と、p型、d型などの軌道をも加えて結合の方向性、電子分布の球対称からのずれなどを正確に見積る方法(SCFと略)とがある。また、これらとは別に、結合している原子間の電子密度をMullikenのpopulation analysisに従って分配し、球対称な1中心電荷の和で $\rho_{\nu\nu'}(\mathbf{r})$ を近似する方法(self-consistent-charge法, SCCと略)もある。これらのうちで、SCC法による計算は比較的短時間で収束が完了する半面、計算精度は若干悪くなる。また、SCF法による計算は実測値との一致はよくなるが、基底数が大きくなるため計算量がふえる。それぞれの方法により、エネルギー単位も幾分変化するが、計算例は4.1で示されよう。

3.2.3 サンプル点の空間分布

$\omega(\mathbf{r}_k)$ を計算するためにはサンプル点のとり方を決めておかなければならない。サンプル点を実空間に分布させる方法にはいくつかあるが、いずれの方法においても、(3.27),(3.28)式のintegrand $\chi_i^*(\mathbf{r}_k)H(\mathbf{r}_k)\chi_j(\mathbf{r}_k)$, $\chi_i^*(\mathbf{r}_k)\chi_j(\mathbf{r}_k)$ の値が大きく、かつ変化の激しい位置ではサンプル点を密に分布させる必要がある。このことは波動関数の変化が大きい原子核近傍では密に、また原子核から離れた位置では粗く分布させることに対応する。このような要請を満たす分布関数は、Fermi型関数で与えられる。

$$d(\mathbf{r}) = \frac{A}{4\pi r^2 \{1 + \exp[\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)]\}} \quad (3.39)$$

ここで、 r は原子核からの距離、パラメータ β は通常1.0とおく。また \mathbf{R}_0 として原子半径をとる。 A は $\int_0^\infty d(\mathbf{r}) d^3r = 1$ より、

$$A = \left(\log \frac{1 + e^{-R_0}}{e^{-R_0}} \right)^{-1} \quad (3.40)$$

と求められる規格化因子である。

さて、いま空間に N 個のサンプル点が、(3.39)式に比例するような密度で分布するとしよう。このとき、 \mathbf{r}_k 周辺のサンプル密度は明らかに $Nd(\mathbf{r}_k)$ である。従ってサンプル点1個当りの体積片は $1/Nd(\mathbf{r}_k)$ に比例するとしてよい。一方、 $\chi_i^*(\mathbf{r}_k)H(\mathbf{r}_k)\chi_j(\mathbf{r}_k)$, $\chi_i^*(\mathbf{r}_k) \times \chi_j(\mathbf{r}_k)$ に \mathbf{r}_k での体積片を乗じ、全空間について和をとったものが(3.27), (3.28)式であると考えられる。そこで、 \mathbf{r}_k における重み関数は次式のようになる。

$$\omega(\mathbf{r}_k) = \frac{1}{N \cdot d(\mathbf{r})} \quad (3.41)$$

実際の計算では、 \mathbf{r}_k を極座標 (r, θ, φ) で表わす。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} \cos \theta_k &= 2b_k - 1 \\ \varphi_k &= 2\pi c_k \\ r_k &= \frac{e^{\gamma \cdot a_k}}{1 + e^{-R_0} (1 + e^{\gamma \cdot a_k})} \\ r &= \ln \frac{1 + e^{-R_0}}{e^{-R_0}} \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

とする。ここで、 a_k, b_k, c_k は直交座標 (a, b, c) における k 番目のサンプル点座標である。サンプル点を効果的に分布させるためには、無理数を k 倍したときの小数部分を使う³³⁾ N が大きくなれば、サンプル点 (a_k, b_k, c_k) は $a = b = c = 1$ で囲まれる立方体の中で無秩序かつ均一に分布する。従って、半径 r の球面上にも \mathbf{r}_k が均一に分布することになる。

N の大小は計算精度に直接影響をおよぼす。 N を大きくすれば、エネルギーの固有値は(3.27), (3.28)式の右辺を積分してえられる値に収束するであろう。Fig. 3.2には N とともに一酸化炭素 CO のエネルギー準位が収束する様子を示す。C-O の結合距離は 1.128 \AA , 交換パラメータ α は 0.7 とした。また、フィット関数には STO を採用し、orbital exponent については Clementi らの値⁷⁾ を用いた。Fig. 3.2 をみると、エネルギー準位は N とともに急速に一定値に近づき、 $N > 500$ で変動は 0.01 au ($\sim 0.27 \text{ eV}$) 以内に収まる。このことから、価電子帯のエネルギー準位を DV-X α 法で計算するときは、1原子当り 500個のサンプル点をとれば十分であると結論される。

3.2.4 SSO基底

自由原子中の n, ℓ, m で指定された電子に対する Schrödinger 方程式を、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(\mathbf{r}) \right] \omega_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\ell} \omega_{n\ell m}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

としよう。ただし、 $V_a(\mathbf{r})$ は自由原子のポテンシャル、 $\omega_{n\ell m}(\mathbf{r})$ は、

$$\omega_{n\ell m}(\mathbf{r}) = u_{n\ell}(\mathbf{r}_\nu) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_\nu) \quad (3.44)$$

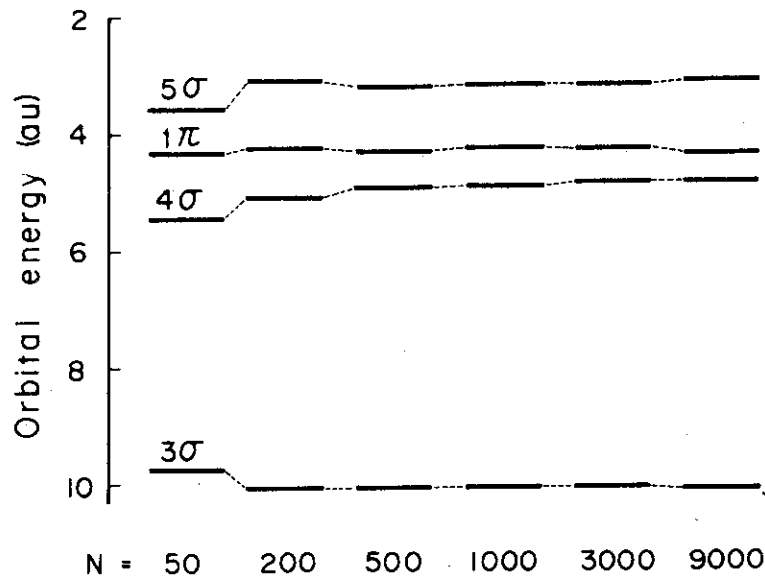


Fig. 3.2 Molecular orbital energies of CO molecule as a function of the number of the sample point.²⁰⁾

と表わされる原子軌道関数である。(3.43)式を解くためのHermanら¹³⁾の計算コードを使えば $\omega_{nlm}^\nu(\mathbf{r})$ のかたちが求まるので、実際の分子軌道計算においてはこれを基底として用いることが多い。しかし、高励起状態あるいはイオン状態のポテンシャルはかなり遠方でも零にならないため、エネルギー準位が発散してしまうことがある。そこで、このような場合には以下で作った基底を使うことが望ましい。

分子の構成原子 ν に属する電子の波動方程式を、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{sso}^\nu(\mathbf{r}) \right] \omega_{nlm}^\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_{nl}^\nu \omega_{nlm}^\nu(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

とする。³⁴⁾ $V_{sso}^\nu(\mathbf{r})$ は、(3.43)式に用いられた $V_a(\mathbf{r})$ に球対称の井戸型ポテンシャルをつけ加えて、

$$V_{sso}^\nu(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_a^\nu(\mathbf{r}) - V_s^\nu & r < R_s \text{ のとき} \\ 0 & r > R_s \text{ のとき} \end{cases} \quad (3.46)$$

とおく。 V_s^ν 、 R_s^ν はそれぞれポテンシャル障壁の深さおよびその半径である。以上のことから、SSO基底を使った分子軌道 $\phi^{sso}(\mathbf{r})$ は、(3.23)式、(3.24)式の場合と同じく、

$$\phi^{sso}(\mathbf{r}) = \sum_j \chi_j^{sso}(\mathbf{r}) c_j^{sso} \quad (3.47)$$

$$\chi_j^{sso}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu, m} W_{\nu m}^{j\ell} \omega_{n\ell m}^{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

とにおいてSCF法などにより決められることになる。なお、 V_s^{ν} と R_s^{ν} はパラメータになるが、 V_s^{ν} についてはエネルギー準位に比べて十分深く、また R_s^{ν} については原子半径の2倍程度とすればよい結果を与えるようである。

$V_{sso}^{\nu}(\mathbf{r})$ を取り入れたそもその理由は、波動関数を迅速かつ確実に収束させるためであるが、結果として物理的にも優れた概念を含むことになる。いま、クロム酸リチウム Li_2CrO_4 結晶の価電子帯エネルギーを計算するとしよう。SSO基底を使わない場合は、 Cr^{6+} 、 O^{2-} などの原子軌道をそのまま使うため、えられるのはクロム酸イオン CrO_4^{2-} というイオン状態に対するエネルギー準位である。従って Li^+ の効果は完全に無視されることになる。一方、SSO基底の場合は Cr^{6+} 、 O^{2-} の中心からそれぞれ R_{sso}^{Cr} 、 R_{sso}^{O} の位置に適当なポテンシャル障壁を取り入れ(3.45)式で計算される波動関数を使う。このため Li^+ によるポテンシャルが不完全ながらも暗黙のうちに考慮されることになり、結晶の場合に近い電子状態を記述することになる。

4. DV-X α 法による計算結果と光電子スペクトル

4.1 価電子帯のエネルギー準位と表面の状態密度

これまで発表された種々の分子軌道について、その良否を判断するためには、(i)エネルギー準位の順序、(ii)準位間隔、(iii)状態密度、などの計算値が実測値と一致するか否かを検討しなければならない。電子分光法の急速な進展により、(i)、(ii)は容易に決定できるようになった。また、 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr の超高真空下でのスペクトル測定が可能になったので、表面が清浄な試料の(iii)すなわちDOSに関する情報も豊富になりつつある。Fig.4.1はイオン化で発生した光電子が結晶表面から飛び出す様子と、XPSスペクトルの関係を模式的に示す。

さて、価電子帯から放出される光電子のエネルギースペクトルとDOSの関係は、理論的に次式で与えられる。³⁵⁾

$$I(E_k) \propto \int \sigma(E') \rho(E') \rho(E' + h\nu) F(E') L(E - E') dE' \quad (4.1)$$

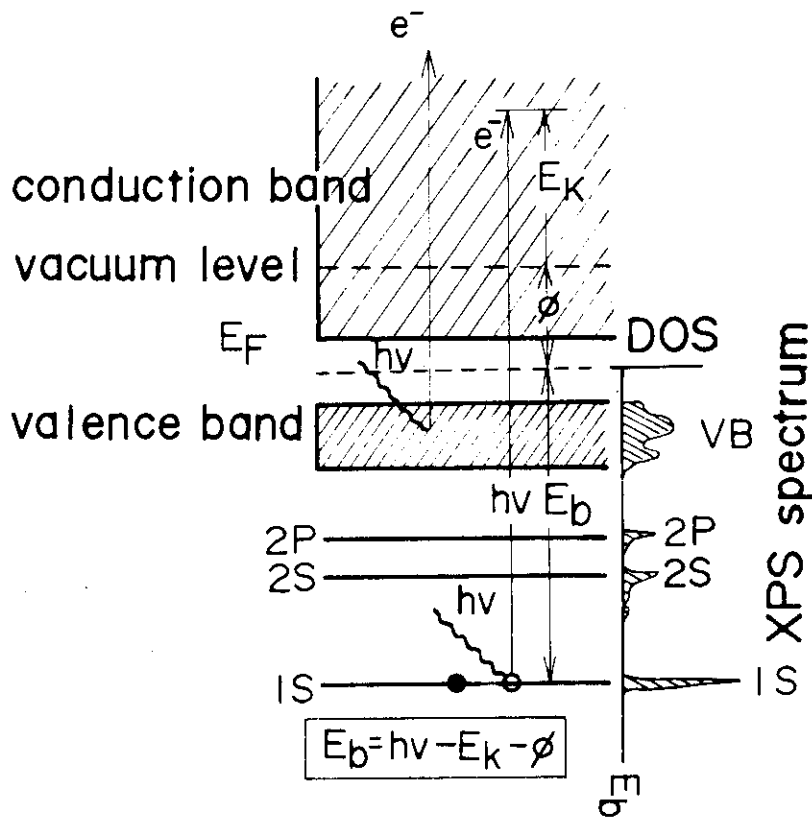


Fig. 4.1 Emission processes of the photoelectrons and the principle of the XPS.

- $\rho(E')$: 始状態のDOS
 $F(E')$: Fermi関数
 $\rho(E'+h\nu)$: 終状態のDOS
 $L(E-E')$: 実験装置で決まる関数

ここで、 E_k は光電子の運動エネルギー、また E' 、 $E'+h\nu$ はそれぞれ始状態および終状態のエネルギーである。 $\overline{\sigma(E')}$ は E' にある全ての状態についての平均衝突断面積であり、価電帯バンドを形成する原子軌道の性格に依存する。光電子放出の角度依存性を問題としない場合、 $\overline{\sigma(E')}$ は各バンドについてほぼ一定としてよい。また、UPS では $h\nu$ が小さい (He I 光, 21.2 eV) ので終状態は格子の周期ポテンシャルに強く依存する一方、XPS では $h\nu$ が大きい (Al K α X線, 1486.7 eV) ので終状態は自由電子的であるとして扱える。以上のことから、価電子帯のDOSに関する情報はXPSスペクトルに含まれていよう。そこで、まず種々の計算法で求めた分子軌道エネルギーを、光電子分光法による実測値と比較検討し、次に、DV-X α 法によるDOSについての計算結果をXPSスペクトルとともに眺めてみたい。

Fig. 4. 2 は N_2 , O_2 , CO , NO , H_2O , CH_4 など単純な気体分子の価電子帯領域に対する光電子分光データと、種々の計算法によるエネルギー準位を示す。図中、H-FはHartree-Fockの式に基づく *ab initio* 計算、他は全て transition state の考えを使って計算したX α 法による結果である。いずれの分子についても、計算に長時間を要する *ab initio* 法がX α 法の場合よりもよりよい結果を与えているとはいえない。例えば *ab initio* 法によると、 N_2 では $1\pi_u$ と $3\sigma_g$ のエネルギー準位が逆転するばかりではなく、準位間隔が実測値と著しく異なる。これに対して、DV-X α 法による計算値は実測値とほぼ完全に一致している。また、絶対値はともかく、LCAO-X α 法でも準位間隔については満足すべき結果を与える。これは Sambeら³⁷⁾ のLCAO-X α 法が本質的にはDV-X α (SCF)法と全く同一の計算法だからである。ただ、同じX α 法の中でも、muffin-tinポテンシャルを用いるSW-X α 法はかなり粗い近似法であることがわかる。一方、COおよび H_2O についてのDV-X α 法による計算結果をみると、正確なSCFポテンシャルを用いるDV-X α (SCF)法が、分子ポテンシャルを構成原子のポテンシャルの和で近似するDV-X α (SCC)法よりも実測値に近いイオン化エネルギーを与えている。ニッケルカルボニル $Ni(CO)_5$ の場合でも同様の傾向が認められた²⁴⁾。これは、電子密度を評価するさいの精度がSCC, SCFS, SCFの順によくなることを考えれば当然のことといえよう。ただ、XPSなどで測定されるエネルギー準位は通常0.5~数eVの幅をもっているので、イオン化エネルギーに関する限りDV-X α (SCC), DV-X α (SCFS)法による結果も十分信頼しうると考えられる。

次に、金属ニッケルの価電子帯についてDOSを計算したTanabe, Adachi, Imotoら²⁸⁾の検討結果を述べよう。ニッケルは $1s^2 2s^2 \dots 3d^8 4s^2 4p^0$ なる電子構造をもち、 $3d$, $4s$ 軌道から価電子帯が形成される。単結晶は $a = 3.52 \text{ \AA}$ の面心立方晶であり、この格子構造からクラスターのモデルを決める。Fig. 4. 3は表面クラスターの立体構造を示す。(100)面上の4個のNi(I)にこれらの最近接原子Ni(II)を加えて Ni_5 を、さらにNi(III)をも考慮して Ni_9 なる表面クラスターを作る。電子間相互作用の最も大きい原子同志が表面クラスターを形成していると考えられるわけである。 Ni_5 および Ni_9 クラスターはともに C_{4v} 対称に属するので群

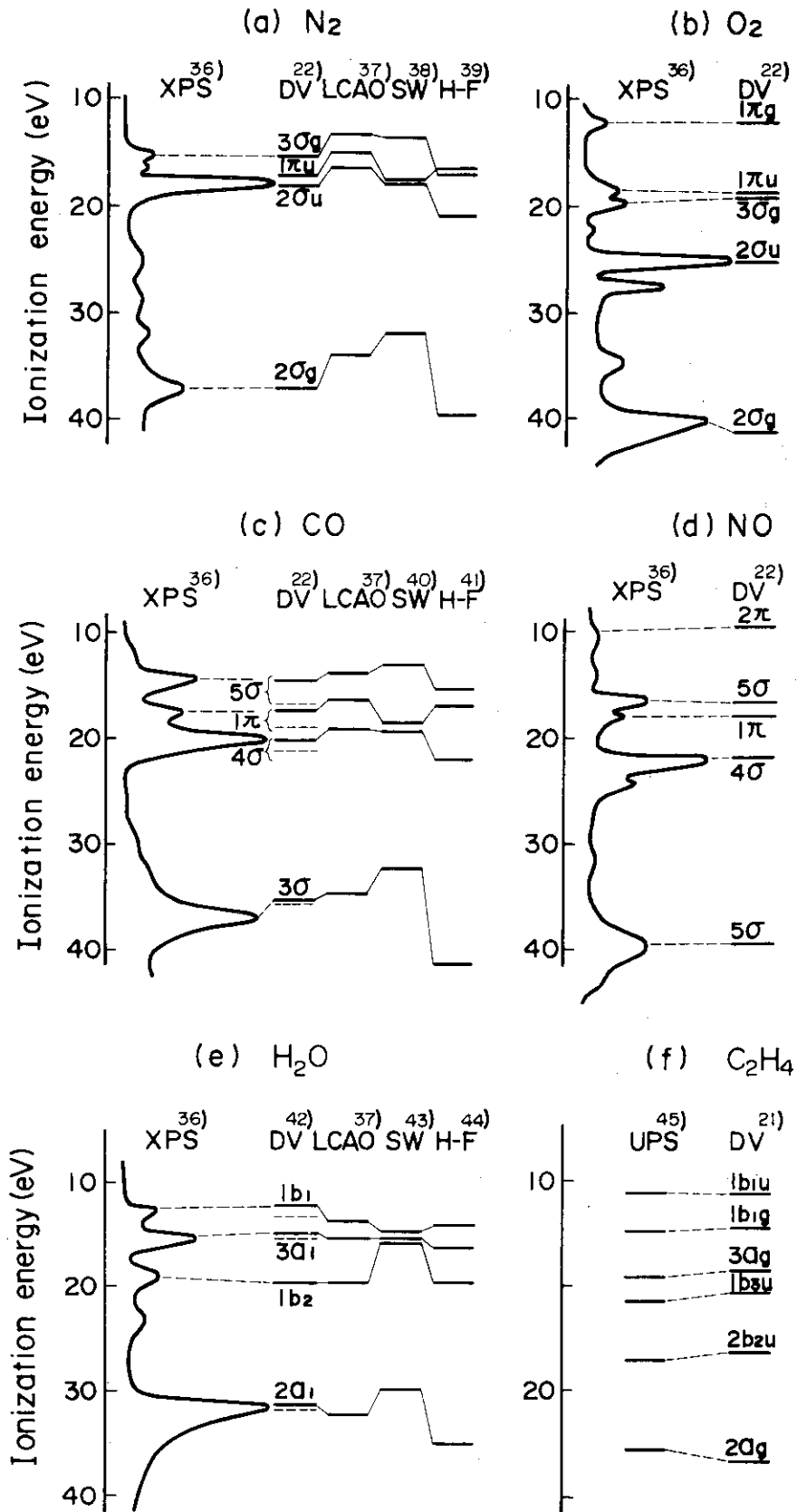


Fig. 4.2 XPS spectra and theoretical ionization energies of N_2 , O_2 , CO , NO , H_2O and C_2H_4 molecules.
 DV : DV-X α (SCF) (solid lines) and DV-X α (SCC) (broken lines), LCAO : LCAO-X α , SW : SW-X α , H-F : ab initio SCF-LCAO.

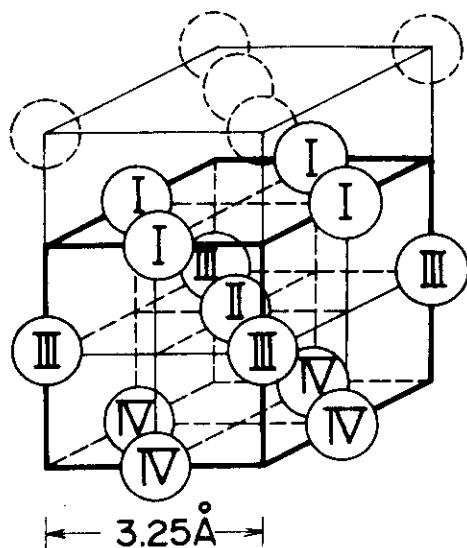


Fig. 4.3 Dimensions of the Ni₅ and Ni₉ clusters.
 Ni (I) + Ni (II) → Ni₅ cluster.
 Ni (I) + Ni (II) + Ni (III) → Ni₉ cluster.

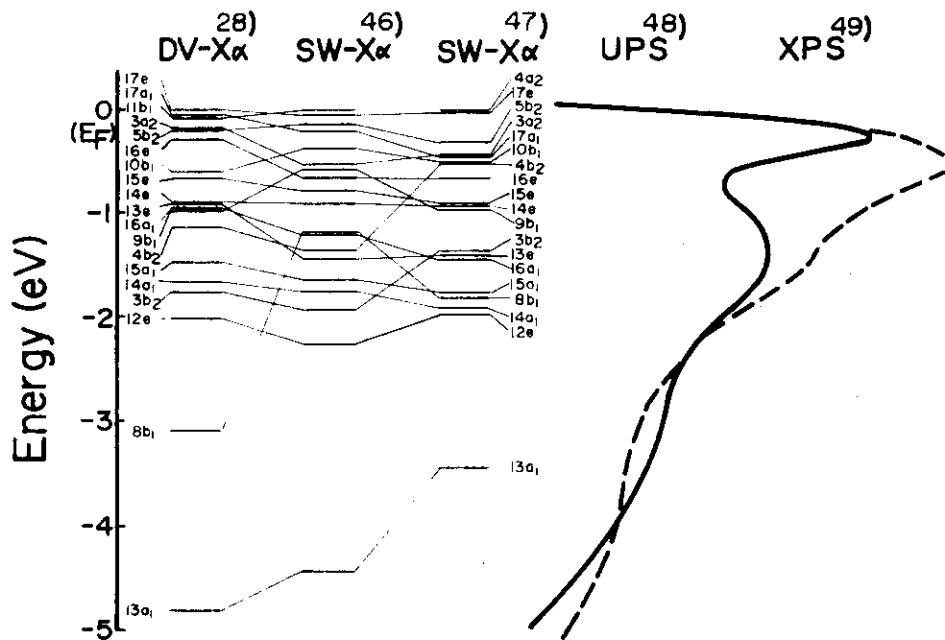


Fig. 4.4 Calculated results for the Ni₅ cluster and the UPS and XPS spectra of the nickel.

論を使って対称軌道を作る。

Ni_5 クラスターのエネルギー準位に対する DV-X α (SCC) 法による計算結果を, SW-X α 法による結果^{46,47)} および UPS⁴⁸⁾, XPS⁴⁹⁾ スペクトルとともに Fig. 4.4 に示す。エネルギー準位の順序に若干相違はあるものの, X α 法によるエネルギー準位についての計算結果は, 概ね実測値とよく一致している。なお, クラスターの大きさは異なるが EHT (extended Hückel theory) 法⁵⁰⁾ および CNDO 法⁵¹⁾ でもエネルギー準位の計算が行われている。しかし, 実測値との対応が良好とはいえない。

さて, 実測値との定量的な比較のため DOS を計算してみよう。DOS は各エネルギー準位に, Lorentzian を考慮した状態密度曲線として与えられる。すなわち,

$$D(E) = \sum_p \sigma / \pi \{ (E - E_p)^2 + \sigma^2 \} \quad (4.2)$$

ここで, E_p は p 番目の準位のエネルギー, σ は準位の半値幅である。 σ を $0.015Ry$ (~ 0.20 eV) とし, Ni_5 クラスターの DOS を計算すると Fig. 4.5 のようになる。Fig. 4.5 (a) には各々の分子軌道の DOS に対する寄与を横軸の長さで表示した。また, Fig. 4.5 (b) は DOS についての計算結果で, Ni (I) および Ni (II) からの寄与を別々に示してある。こうしてえられた DOS は Fig. 4.5 (c) にみられるように, XPS スペクトルをかなりよく再現できるが, Fermi レベル直下の DOS は実測値よりも若干低く見積られることがわかる。この欠点は Ni_9 のよう

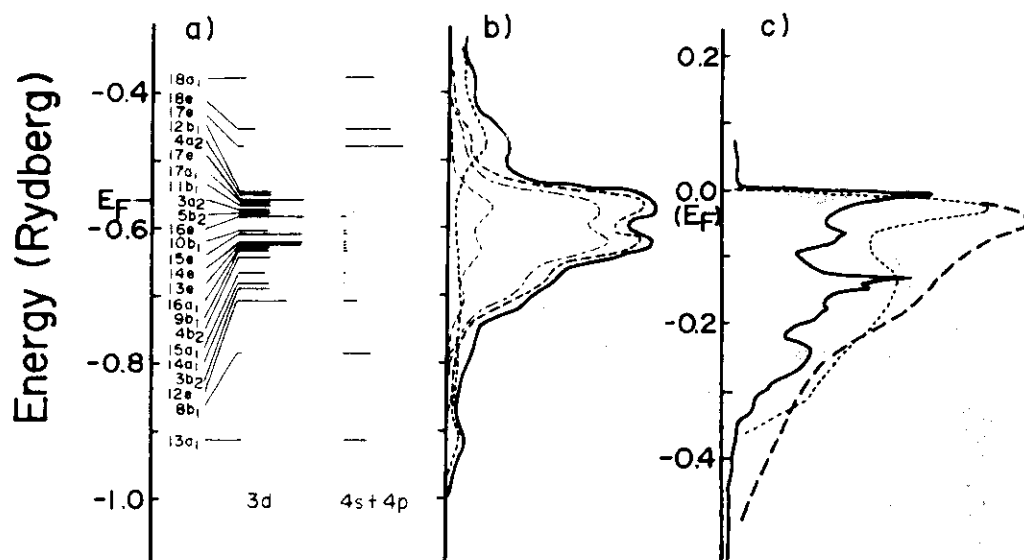


Fig. 4.5 Atomic orbital components in the DOS of the Ni_5 cluster.²⁸⁾

- a) components of Ni 3d and Ni 4s + Ni 4p orbitals.
 b) ——— : total DOS, - - - - - : Ni 3d,
 - - - - - : Ni 4s + Ni 4p, - - - - - : Ni 3d from Ni (I),
 - - - - - : Ni 3d from Ni (II).
 c) ——— : calculated results for the bulk band,⁵²⁾
 - - - - - : XPS spectrum,⁴⁹⁾ - - - - - : UPS spectrum.⁴⁸⁾

なさらに大きいクラスターを使うとかなり改良される。Fig. 4.6には、クラスターの大きさによりDOSが変化する様子を、バンド理論によるCallawayら⁵²⁾の結果とともに示す。Fig. 4.6(c)で明らかなように、Ni₉クラスターの場合、Fermi レベル直下のDOSにはNi(II)が大きく寄与する。

Adachi, Imoto らは、上記の表面クラスターによる取り扱いをさらに進めて、W₉²⁸⁾, Pd₁₉²⁸⁾, Fe₆²⁷⁾, Ti₁₄C₁₃²⁶⁾などの大きなクラスターについてDOSを計算した。彼らの結果は光電子スペクトルともよく一致し、DV-X α 法は、定量的な面からも非常に精度の高い計算法であることが知られる。

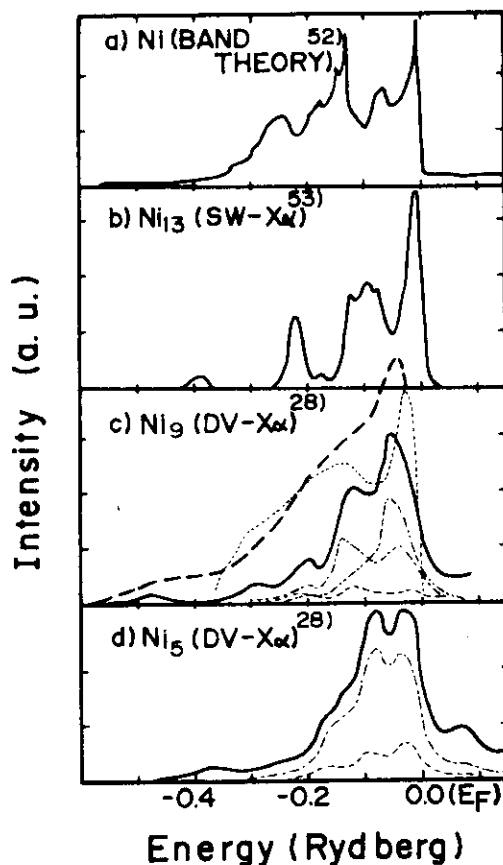


Fig. 4.6 The bulk band for nickel and the DOS for various nickel clusters.

—— : total DOS, - - - - : Ni 3d from Ni(I)
 - - - - : Ni 3d from Ni(II), - - - - : Ni 3d from Ni(III)
 - - - - : XPS spectrum,⁴⁹⁾ - - - - : UPS spectrum.⁴⁸⁾

4.2 酸素酸塩の価電子帯

酸素酸イオンは、中心元素に1~4個の酸素原子が配位する1種の錯イオンであり、しかも配位数とともに中心元素の酸化状態が変化する。この多様な電子状態を理解するため、これまで幾多の研究がなされてきた。特に1970年頃からは、多電子系についての計算が一段と容易になったので、*ab initio*法、SW-X α 法による詳細な計算例が酸素酸イオンについても報告されてきた。一方、これまでの光吸収、X線分光データに加えて、酸素酸塩の光電子分光データも続々発表されつつあるので、計算法の検証には極めて都合がよい。以下ではTd対称性をもつ8種の酸素酸イオン、 SiO_4^{4-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- (以上第3周期酸素酸イオン)、 TiO_4^{4-} 、 VO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- (以上第4周期酸素酸イオン)について、DV-X α 法による検討結果を紹介しよう。

計算は大阪大学工学部で整備されたプログラムSCATにより行った。交換パラメータ α は全て0.70とし、分子ポテンシャルの計算にはSCFS法を採用した。また、SSO基底を作るため、距離4 au付近に-3.0 au程度の井戸型ポテンシャルを設定した。サンプル点は1原子当り300個とし、原子間距離にはWyckoffによりまとめられた既存の実測値⁵⁴⁾を用いた。中心元素の基底として、Si, P, S, Clでは1s軌道から3d軌道までを、Ti, V, Cr, Mnでは1s軌道から4p軌道までのそれぞれ数値化した原子軌道を採用した。また、これらのイオン化エネルギーの初期値には、基底状態の電子配置に対する値を用いた。計算は、原研計算センター内のFACOM-230で行った。約10回のiterationにより、分子軌道のエネルギー単位はもちろん、電子分布もほぼ収束する。その所要時間は約10分であった。

基底状態のエネルギー単位に対する計算結果を、リチウム塩の価電子帯XPSスペクトルとともにFig.4.7に示す。光電ピークの帰属は、既存のケイ光X線スペクトル、ピーク強度比などのデータに基づいて行った。比較のため、*ab initio*法、SW-X α 法により検討された既存の計算結果をも示す。XPSスペクトルとの対応づけを考慮し、計算値は全て被占軌道の最高準位 $1t_1$ を基準とした。

それぞれの計算法による結果を比較すると、まず*ab initio*法では全てのイオンについて、価電子帯の全エネルギー幅がスペクトル幅よりも20~30%大きくなり、従って $4a_1$ などに対する計算値は実測よりもかなり深い軌道になってしまう。さらに、個々の準位間隔についてみても誤差がかなり大きい。例えばFig.4.7(a)の $5a_1$ と $3t_2$ 間、およびFig.4.7(b)の $5t_2$ と $4t_2$ 間の準位間隔は、実測値に比較し特に大きくなる。これに対して、X α 法を使うと計算結果は大幅に改良され、価電子帯の幅、個々の準位間隔とも実測値に近づく。特に、DV-X α 法の場合はSW-X α 法の結果よりも実測値に近い値を与え、 ClO_4^- を除く他の酸素酸イオンについてほぼ満足すべき結果をもたらす。ただ、計算法の違いにより準位の逆転が起こることがある。例えばFig.4.7(b)において、 $6a_1$ と $6t_2$ 、および $1e$ と $5t_2$ のDV-X α 法による軌道準位はSW-X α 法によるそれと逆になる。これらの準位付近では、XPSスペクトルそのものがブロードであり、ケイ光X線測定でもはっきりしたスペクトル構造がえられないので、いずれの計算法による結果が正しいかを判定することは困難である。いずれにしても、エネルギー単位に対するDV-X α 法の計算結果は実測値との良好な一致を示すので、光電ピークの帰属が容易に

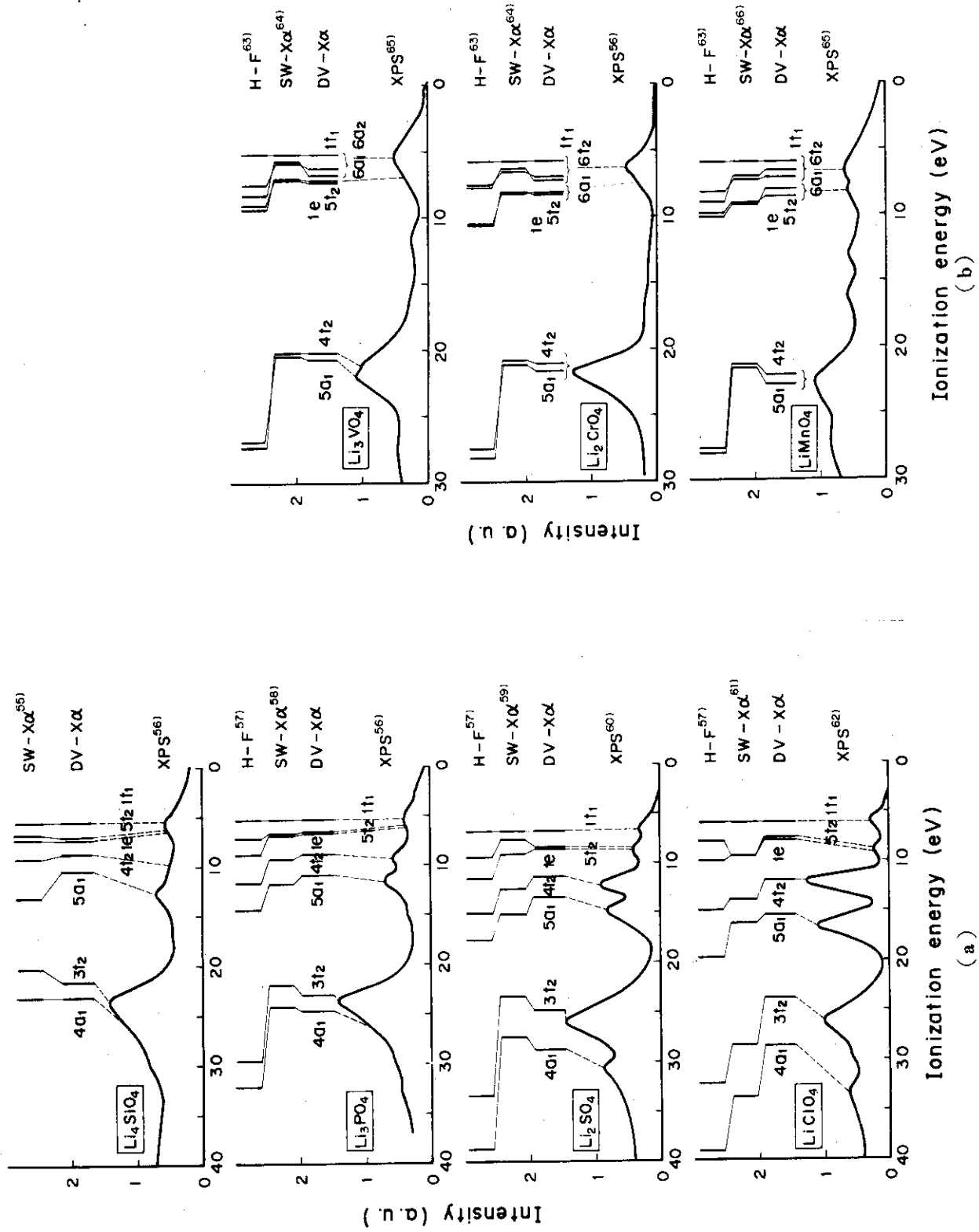


Fig. 4.7 XPS spectra and the theoretical orbital energies of the tetrahedral oxyanions.

Table 4.1 Molecular orbital energies and atomic orbital components.

SiO_4^{4-}						
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Components (%)				
		Si			O	
		3 s	3 p	3 d	2 s	2 p
1 t ₁	0. 0					~100
5 t ₂	- 1. 22			5		95
1 e	- 1. 60			3		97
4 t ₂	- 3. 09		9		4	87
5 a ₁	- 4. 82	12			12	76
3 t ₂	-15. 90		3	1	94	2
4 a ₁	-17. 50	6			87	7

PO_4^{3-}						
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Components (%)				
		P			O	
		3 s	3 p	3 d	2 s	2 p
1 t ₁	0. 0					~100
5 t ₂	- 0. 95			7		93
1 e	- 1. 15			7		93
4 t ₂	- 3. 39		15		10	75
5 a ₁	- 5. 35	19			28	53
3 t ₂	-16. 90		10	4	84	2
4 a ₁	-19. 08	19			69	12

SO_4^{2-}						
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Components (%)				
		S			O	
		3 s	3 p	3 d	2 s	2 p
1 t ₁	0. 0					~100
5 t ₂	- 1. 57			8	1	91
1 e	- 1. 79			12		88
4 t ₂	- 4. 49		19		17	64
5 a ₁	- 6. 69	17			43	40
3 t ₂	-18. 04		17	5	73	5
4 a ₁	-21. 93	34			52	14

a) Referred to the 1 t₁ orbital energy.

Table 4.1 Continued

ClO_4^-		Components (%)				
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Cl			O	
		3 s	3 p	3 d	2 s	2 p
1 t ₁	0.0					~100
5 t ₂	-1.34			9	1	90
1 e	-1.73			11		89
4 t ₂	-5.59		32		18	50
5 a ₁	-9.38	24			58	18
3 t ₂	-17.41		18	4	74	4
4 a ₁	-22.42	51			40	9

TiO_4^{4-}		Components (%)					
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Ti				O	
		3 p	3 d	4 s	4 p	2 s	2 p
1 t ₁	0.0						~100
6 t ₂	-0.80		5				95
6 a ₁	-1.26						~100
5 t ₂	-1.66		12		1		86
1 e	-1.98		13				87
4 t ₂	-14.39	2	3			95	
5 a ₁	-15.16					~100	

VO_4^{3-}		Components (%)					
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	V				O	
		3 p	3 d	4 s	4 p	2 s	2 p
1 t ₁	0.0						~100
6 t ₂	-1.10		1			1	98
6 a ₁	-1.61					2	98
5 t ₂	-1.96		27		1	2	70
1 e	-2.12		24				76
4 t ₂	-14.88	1	4			96	
5 a ₁	-15.41					99	1

a) Referred to the 1 t₁ orbital energy.

Table 4.1 Continued.

CrO_4^{2-}		Components (%)					
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Cr				O	
		3 p	3 d	4 s	4 p	2 s	2 p
1 t ₁	0.0						~100
6 t ₂	-1.16				3	2	95
6 a ₁	-1.65			3		4	93
5 t ₂	-2.54		34		1	4	61
1 e	-2.68		36				64
4 t ₂	-15.33		6		1	91	1
5 a ₁	-15.89			2		95	3

MnO_4^-		Components (%)					
Orbitals	Orbital energies ^{a)} (eV)	Mn				O	
		3 p	3 d	4 s	4 p	2 s	2 p
1 t ₁	0.0						~100
6 t ₂	-0.62		1		3	6	89
6 a ₁	-1.07			3		8	89
5 t ₂	-2.07		18		5	2	75
1 e	-2.61		27				73
4 t ₂	-15.89	1	9		5	82	2
5 a ₁	-16.71			9		86	5

a) Referred to the 1 t₁ orbital energy.

Table 4.2 Atomic orbital populations.

Oxyanions	Populations						
	central atom					oxygen	
	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	2 s	2 p
SiO_4^{4-}	0.34	0.70	0.46	—	—	1.97	5.65
PO_4^{3-}	0.76	1.58	0.77	—	—	1.90	5.31
SO_4^{2-}	1.02	2.18	1.08	—	—	1.85	5.06
ClO_4^-	1.48	3.01	1.26	—	—	1.88	4.68
TiO_4^{4-}	1.97	5.87	1.78	-0.23	-0.26	2.03	5.68
VO_4^{3-}	1.99	5.96	2.84	-0.03	0.03	2.00	5.30
CrO_4^{2-}	1.99	5.96	3.87	0.09	0.34	1.95	4.98
MnO_4^-	1.99	5.94	2.78	0.24	0.79	1.85	5.21

Table 4.3 Overlap populations for SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and ClO_4^- ions.

Orbitals		Populations			
central atom	oxygen	SiO_4^{4-}	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
3 s	2 s	-0.027	0.083	-0.101	-0.117
	2 p	0.137	0.238	0.230	0.161
3 p	2 s	-0.002	-0.026	-0.047	-0.042
	2 p	0.131	0.390	0.462	0.246
3 d	2 s	0.033	0.053	0.077	0.032
	2 p	0.081	0.214	0.332	0.182

Table 4.4 Overlap populations for TiO_4^{4-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} and MnO_4^- ions.

Orbitals		Populations			
central atom	oxygen	TiO_4^{4-}	VO_4^{3-}	CrO_4^{2-}	MnO_4^-
3 d	2 s	0.056	0.017	-0.016	0.028
	2 p	0.422	0.489	0.562	0.544
4 s	2 s	-0.061	-0.014	0.006	0.038
	2 p	-0.086	0.0	0.034	0.052
4 p	2 s	-0.063	-0.008	0.036	0.096
	2 p	-0.123	0.067	0.106	0.184

なる。分子軌道法による正確な帰属が可能になれば、価電子帯に出現する帰属不能の光電ピークから新しい情報もえられよう。Fig. 4. 7 (b)の MnO_4^- に対するスペクトルをみてみよう。1eと $4t_2$ の間に2個の光電ピークが認められる。これらは、励起源として使われたAl K α X線による放射線分解生成物 MnO_2 のMn 3d, 4s軌道とされた⁶⁵⁾しかし、結合エネルギーから考えて、Mn 3d, 4s軌道による光電ピークは10 eV以下に出現すると予想され、15 eV付近の2個のピークに対する上記の帰属には疑問が残る。類似の光電ピークは VO_4^{3-} のXPSスペクトルにもかすかに認められ、4.3に述べるshake-upサテライトである可能性も大きく、今後なお検討されよう。

Table 4.1には、DV-X α 法による軌道エネルギーの計算値をXPSスペクトルの光電ピークと対比できるよう補正して示す。また、それぞれの分子軌道を構成する原子軌道の寄与を百分率で示した。各分子軌道には、a, e, t軌道によってそれぞれ、2, 4, 6個の電子が入るので、組成電荷の大きさはTable 4.1の数値にこれらの電子数を乗じた値になる。この電荷を使うことにより、スペクトルの相対的ピーク強度を議論することができる。例えば、第3周期酸素酸イオンの $5t_2$, 1e, $4t_2$, $5a_1$ のピーク強度は、中心元素の原子番号とともに増加するが、これはs軌道成分の寄与量と密接に関連する。すなわち、 σ_s , σ_p をそれぞれs, p軌道の光電効果によるイオン化断面積とすると、一般に $\sigma_s/\sigma_p \gg 1$ であるため、s軌道成分の寄与が増すことにより、光電ピークの強度が大きくなる。 SO_4^{2-} , ClO_4^- などで上記の分子軌道に対するピーク強度が大きくなるのはこのような理由による。

Table 4.2には、atomic orbital populationを示す。ここに示す値は各原子軌道が所有する電子数と考えることができる。例えば ClO_4^- においてCl 3d軌道には1.26個が、またO 2p軌道には4.68個の電子が入っていることになる。 ClO_4^- における塩素は通常7価の酸化数を持ち、3s, 3p軌道は空位とされるが、分子軌道法で計算する限り、これらの軌道はもちろん、3d軌道までも被占分子軌道形成にかなりの寄与をなすことがわかる。また、中心元素の酸化数はSi, P, S, Clの順に増加するが、その正電荷を中和するかたちで周囲の酸素より電子が流入することが、Table 4.2の値からくみとれる。第4周期酸素酸イオンについても同様の傾向を認めることができ、外殻軌道の3d, 4s, 4p軌道への電子流入は中心元素の原子番号とともに増加する。

Table 4.3, Table 4.4には中心元素-酸素間の価電子帯におけるoverlap populationを示す。正号は結合性、負号は反結合性に対応する。これらのTableにみられるように、第3周期酸素酸イオンでは3p-O2p間、また第4周期酸素酸イオンでは3d-O2p間の軌道重なりが他に比べ圧倒的に大きく、この結果はTable 4.1に認められる分子軌道の成分組成とよく一致している。

4.3 遷移金属化合物におけるshake-upエネルギー

不活性気体、遷移金属化合物の光電子スペクトルには内殻電子による光電ピークの低運動エネルギー側4~15 eVにサテライトピークの現われることが知られている。この出現機構については長い間論争的であり、現在もなお未解決の点が多い。これまでのところ、内殻のイオ

ン化と同時に外殻電子が空軌道に励起される (shake-up 過程) か、もしくは外殻電子が外部に放出される (shake-off 過程) ため、サテライトピークが生じるとされている。⁶⁷⁾ Fig. 4.8 には、Nels の shake-up サテライトを模式的に示した。遊離原子・分子の shake-up サテライトについては理論的解釈もかなり進んでいるが、固体の場合には遷移エネルギーなどの計算例は稀で理解も遅れている。DV-X α 法は、励起状態が関与する過程の理論的取り扱いにも適した方法と考えられるが、研究例としては Ziegler らの光吸収に伴う遷移エネルギー計算⁶⁸⁾のみである。そこで、ここではとりあえず SW-X α 法による shake-up エネルギーの計算結果を紹介するとともに、この方法による問題点を指摘してみたい。

金属の 3d 軌道が空いている化合物、例えば Cr(III)、Mn(II) などのハロゲン化物ではかなり強い shake-up サテライトが観測される。サテライトの生じる原因として Carlson ら⁶⁹⁾ は、金属の内殻電子が光イオン化で放出されると同時に、ハロゲンイオンの 2p 軌道電子が金属の 3d 軌道へ昇位するためと考えた。これをエネルギー準位間の遷移として表示すると Fig. 4.9 のようになる。O_h 対称の配位子場の中で金属 3d およびハロゲン 2p 軌道は分裂して、Fig. 4.9 中央のようなエネルギー準位を形成する。shake-up は monopole 遷移 ($\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0, \Delta \ell = \Delta s = \Delta j = 0$) であるため、分子軌道の対称性が同じ準位間の遷移のみが許される。3d 軌道が一部空いている遷移金属の場合、Fig. 4.9 の(3)および(4)の遷移だけが起ると考えるわけである。これは配位子から中心金属への電子移動であるため、L-M 電荷移動と呼ばれる。以上のような考えに立てば、 $e_g - e_g$ または $t_g - t_g$ 間のエネルギー差は主ピークとサテライトの間のエネルギー差 ΔE に等しくなると期待される。Larsson と Connolly^{70,71)} は遷移金属ハロゲン化物 MeX_2 , MeX_3 ($Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Ni$; $X = F, Cl$) について、それぞれ MeX_6^{4-} , MeX_6^{3-} なるクラスターを考え、SW-X α 法による計算を行った。Table 4.5 には $2e_g(\downarrow) \rightarrow 3e_g(\downarrow)$ 遷移に対する彼らの計算値と ΔE の実測値を示す。 $t_g - t_g$ 遷移に対する計算値は実測値と著しく異なるため省いた。比較のため、最高被占軌道 $3e_g$ から 4s 軌道電子で作られる $4a_{1g}$ への遷移 (Fig. 4.9 の(1)の過程。これは禁制遷移であるが、許容遷移の電子配置と配置間相互作用することによって遷移強度が生じる。禁制バンドとして知られる^{72,73)}) に対する計算値もつけ加えた。Table 4.5 でみる限り、 $2e_g(\downarrow) \rightarrow 3e_g(\downarrow)$ すなわち、L-M 電荷移動が shake-up サテライトの原因となるように見受けられる。後に、サテライトのピーク強度についても解析が行われ、やはりこのモデルを支持する結果がえられた。⁷⁴⁾ 一方、Mann ら⁷⁵⁾ はサテライトのような微細構造を伴う電子遷移は、基底状態ではなく内殻電子が放出された状態にある core-ion-state に基づいて論じられるべきであると主張した。core-ion-state のエネルギー準位に関する計算は、最近 SW-X α 法を使って Tossell によって行われ始めた。⁷⁶⁻⁷⁹⁾ MnF_2 と MnI_2 の結晶場における電子配置はともに $\dots 2t_{2g}^3 3e_g^2$ であるにも関わらず、Mn 2p shake-up サテライトの強度比は 6 倍以上も異なることが知られている。^{69,80)} そこで彼は、金属の 3d 軌道が空位であるか否かはそれほど問題ではないらしいと考え、まず MnF_2 および MnI_2 に対応する MnF_6^{4-} および MnI_6^{4-} クラスターについて、分子軌道計算を行った。そして、これらの基底状態に対するエネルギー準位は、core-ion-state MnF_6^{3-} , MnI_6^{3-} (Mn 2p 電子が 1 個放出された状態) のそれと著しく異なることを見出した。⁷⁸⁾ Fig. 4.10 にはスピン・アップおよびスピン・ダウンの両方の電子配置に対するエネルギー準位図を

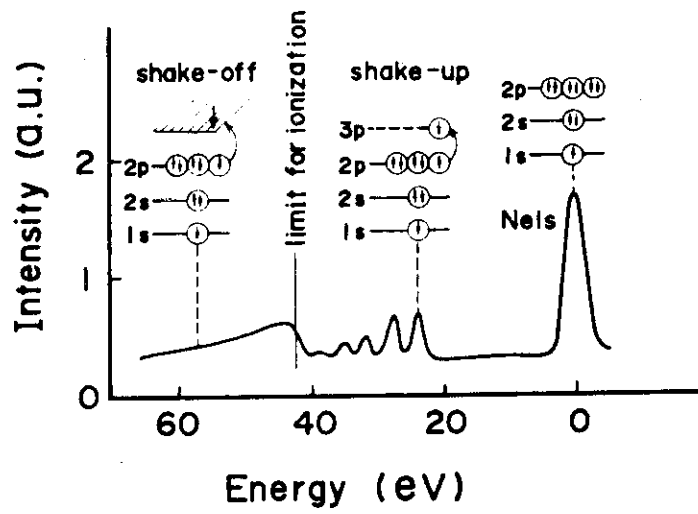
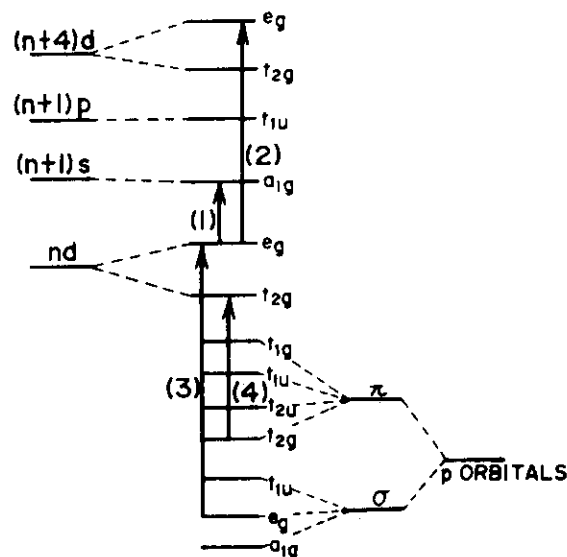


Fig. 4.8 Schematics for the shake-up and shake-off satellites in the XPS spectrum of Ne1s.



metal crystal field halogen

Fig. 4.9 Energy level diagram of MX_6 complex.

Table 4.5 Transition energies for $2e_g(\downarrow) \rightarrow 3e_g(\downarrow)$ and $3e_g(\uparrow) \rightarrow 4a_{1g}(\uparrow)$ transitions.

Clusters	Configurations	ΔE_{calc} (eV) ^{a)}		ΔE_{exp} ^{d)} (eV)
		$2e_g(\downarrow) \rightarrow 3e_g(\downarrow)$	$3e_g(\uparrow) \rightarrow 4a_{1g}(\uparrow)$	
TiF_6^{3-}	$2t_{2g}^1$	9.1 (8.2) ^{b)}	0.4	13.0
CrF_6^{3-}	$2t_{2g}^3$	8.6 (6.1)	3.0	11.8
$CrCl_6^{3-}$	$2t_{2g}^3$	5.9 (3.8)	4.0	10.3
$CrBr_6^{3-}$	$2t_{2g}^3$	5.2 (3.1) ^{c)}	—	11.0
MnF_6^{4-}	$2t_{2g}^3 3e_g^2$	> 7	2.8	6.5
$MnCl_6^{4-}$	$2t_{2g}^3 3e_g^2$	4.3 ^{c)}	4.3 ^{c)}	5.1
$MnBr_6^{4-}$	$2t_{2g}^3 3e_g^2$	4.0 ^{c)}	4.0 ^{c)}	4.8
NiF_6^{4-}	$2t_{2g}^6 3e_g^2$	5.1	3.5	6.1
$NiCl_6^{4-}$	$2t_{2g}^6 3e_g^2$	5.3	3.9	5.6

a) Refs. 70 and 71.

b) Values in parentheses are for $2e_g(\uparrow) \rightarrow 3e_g(\uparrow)$ transition.

c) E.-K. Viinikka, private communication cited in ref. 69.

d) Ref. 69.

XPSスペクトルとともに示す。また、Table 4.6の値は $2e_g(\downarrow) \rightarrow 3e_g(\downarrow)$ および $1t_{2g}(\downarrow) \rightarrow 2t_{2g}(\downarrow)$ に対する遷移エネルギーの計算値と ΔE の実測値である。遷移エネルギーのみならず、Mn 2pピークに対するサテライトピークの相対強度 I/I_0 の計算値は実測値と大きくくい違い、エネルギー的にはむしろ $3e_g(\uparrow) \rightarrow 7a_{1g}(\uparrow)$ 遷移を支持する結果を与えている。このことから、Mn 2pのshake-upサテライトは結晶場軌道にあるMn 3dの軌道電子が伝導帯へ励起されることによって生じると結論された。しかしながら、遷移エネルギーの計算値と実測値との開きは未だ大きく、強度比についての理論的解析も今後に残された問題といえる。3d軌道が閉殻となっているCu(I)、Zn(II)化合物では、内殻光電子ピークのshake-upサテライトは現われない^{81,82)}が、Tossellのモデルを使うと、この理由を合理的に説明しえない。

以上でわかるように、shake-upサテライトの起る原因についてはさらに検討の余地がある。内殻のみならず、これまでほとんど注目されなかった価電子帯のshake-upサテライト^{49,77)}さ

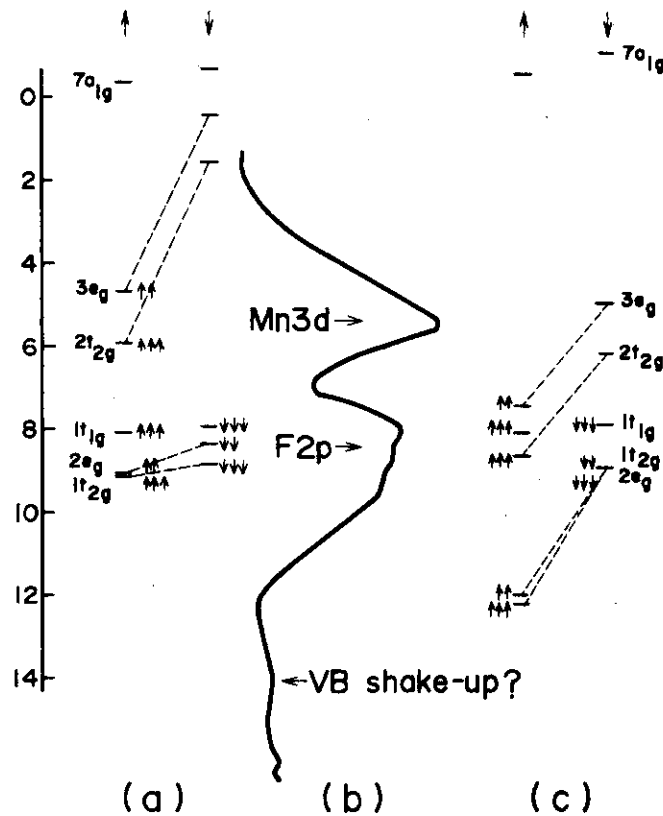


Fig. 4.10 Valence level diagrams⁷⁸⁾ and the XPS spectrum⁴⁹⁾ for MnF_2 crystal.

- (a) Energy levels for the ground state of the MnF_6^{4-} cluster.
- (b) XPS spectrum.
- (c) Energy levels for the $Mn 2p$ core-ion-state of the MnF_6^{3-} cluster.

Table 4.6 Calculated results for transition energies of core-ion-state and values observed for $Mn 2p$ shake-up satellites.

Clusters	Transitions	Calc.		Exp.	
		ΔE (eV)	I/I_0	ΔE (eV)	I/I_0
MnF_6^{4-}	$2 e_g(\downarrow) \rightarrow 3 e_g(\downarrow)$	3.9	0.167	6.5 ^{a)}	total 0.08 ^{a)}
	$1 t_{2g}(\downarrow) \rightarrow 2 t_{2g}(\downarrow)$	2.7	0.116		
		av. 3.5	total 0.283		
MnF_6^{4-}	$3 e_g(\uparrow) \rightarrow 7 a_{1g}(\uparrow)$	7.9	-		
	$2 e_g(\downarrow) \rightarrow 3 e_g(\downarrow)$	2.5	0.242	4.1 ^{b)}	total 0.53 ^{b)}
	$1 t_{2g}(\downarrow) \rightarrow 2 t_{2g}(\downarrow)$	1.5	0.120		
		av. 2.2	total 0.362		
	$3 e_g(\uparrow) \rightarrow 7 a_{1g}(\uparrow)$	5.5	-		

a) Ref. 69.

b) Ref. 80.

らには多重項分裂などのような光電子スペクトルの微細構造に関しては、今後も活発に論じられよう。価電子帯のエネルギー準位等について良好な計算結果が蓄積され次第、DV-X α 法がこのような遷移を伴う問題にも適用されるであろう。

4.4 金属表面への酸素吸着

金属表面への水素原子、酸素原子、一酸化炭素などの吸着に関しては腐食、触媒作用などの基礎過程を理解するため、低速電子線回折 (LEED)、電場イオン顕微鏡あるいは昇温脱離法などにより古くから研究されてきた。最近ではこれに電子分光法が加わり、吸着の結合状態が急速に明らかにされつつある。一方、遷移金属表面へ吸着した気体分子の電子状態に関する理論的取り扱いには SW-X α , DV-X α 法などを使ってなされ、えられた有益な知見については足立ら⁸³⁾により詳しく紹介されている。ここでは、材料腐食の面から特に重要と思われるニッケル表面への酸素吸着の場合のみについて簡単にふれてみたい。

ニッケル表面の吸着酸素の空間配置に関しては LEED,⁸⁴⁻⁸⁶⁾ 電子状態についてはイオン中和スペクトル法,⁸⁷⁾ UPS^{88,89)} などで調べられており、また理論的にも各種の分子軌道法による計算結果が発表されているので比較の対象として適切と思われる。さて、LEED パターンの解析から Ni (100) 面への吸着酸素は Fig. 4.11 のように 4 座配位をとり、平衡距離 h は 0.9 Å (~ 1.7 au) と決定された。⁸⁴⁻⁸⁶⁾ この h の値については、DV-X α 法による計算と電子分光データとの対比からも容易に推定することができることを示そう。このためにはまず、Fig. 4.11 に示すように、4.1 で扱った Ni₅, Ni₉ などの表面クラスターに酸素原子 1 個を加えた Ni₅·O, Ni₉·O クラスターを考え、価電子帯のエネルギー準位を計算する。Ellis ら²⁹⁾ は DV-X α (SCC) 法を用い、価電子帯のエネルギー準位が h のとり方によってどのように変化するかを調べた。

Fig. 4.12 は Ni₅·O クラスターについての計算結果を示す。右端には参考のため Ni₅ クラスター ($h = \infty$ に相当) のエネルギー準位を示した。斜線部分は Ni 3d 軌道電子に起因する DOS の大きい準位で、LEED パターンから推定された h の位置は矢印で指示した。Ni₅ クラスターは、伝導帯のすぐ下に Ni 3d 軌道よりなる e と Ni 4s, Ni 4p 軌道よりなる a_1 の二つの準位をもつ。酸素原子が Ni₅ クラスターに近づき h が 3.5 au 以下になると、混成準位 12e が急激に安定化する。これは 3.5 au 付近で O 2p 軌道が Ni 3d 軌道の影響を受け始め、やがて O 2p $_{\pi}$ と Ni 3d で結合軌道が形成されることによる。一方、Fig. 4.13 に示す UPS スペクトルをみると、Fermi レベルの下 6 eV 付近に O 2p 型の光電ピークが認められる。さらにエネルギーロススペクトルからも、ニッケル表面に吸着した酸素の O 2p 軌道は Fermi レベルの下 6.3 eV にあると決定された。⁹⁰⁾ そこで、Fig. 4.12 において、12e と Fermi レベルのエネルギー差を調べると、これが 6 eV になるのはちょうど $h = 1.7 \pm 0.1$ au のときである。この h は前述の LEED パターンからえられた値と完全に一致する。

以上のように、結合軌道のエネルギー準位が h とともにどのように変化するかを調べ、 h に対して変化率の大きい軌道に着目すれば吸着原子・分子の空間配置を理論的に推定することが可能となる。ただ、計算法によってはエネルギー準位が逆転することもあるので、XPS スペ

クトルにおける光電ピークとの対応に十分注意しなければならない。

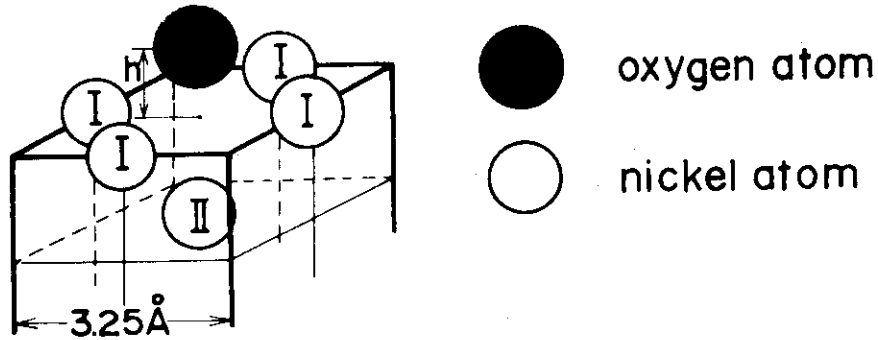


Fig. 4.11 Dimention of the $Ni_5 \cdot O$ cluster.

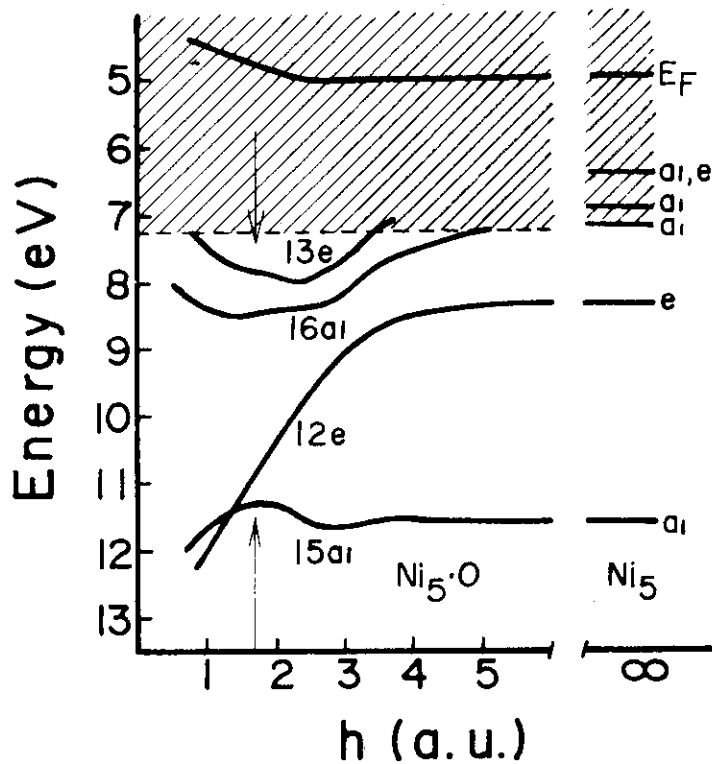


Fig. 4.12 $Ni_5 \cdot O$ valence levels as a function of oxygen height above the nickel surface.²⁹⁾ The densely occupied conduction band is indicated by shading ; isolated Ni_5 cluster levels are also shown.

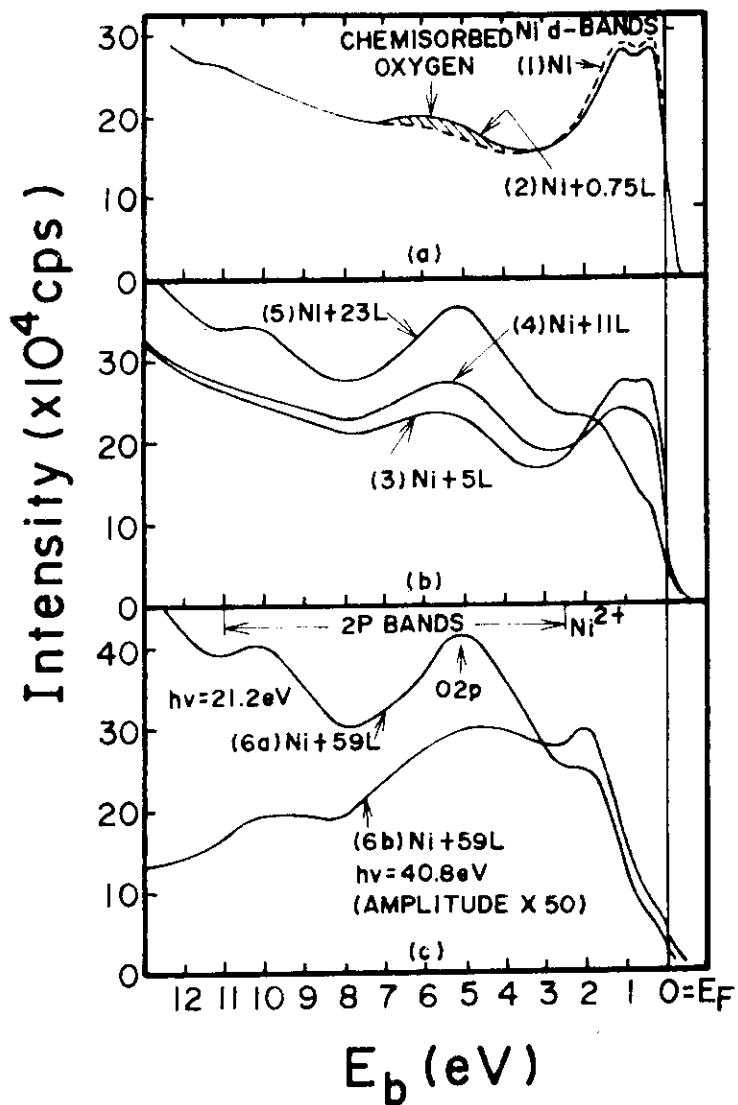


Fig. 4.13 UPS spectra of Ni(100) surface after various oxygen exposures.⁸⁸⁾
 $1 L \equiv 1 \times 10^{-6}$ Torr·sec.

5. 結 び

現在、最もよく利用されている分子軌道計算法は、*ab initio* 法、CNDO/2 法、SW-X α 法および DV-X α 法などである。そこでそれぞれの方法の特徴とともに、計算法の概略を紹介した。そしてこれらの方法を評価するため、いくつかの気体分子および結晶表面の電子状態についてえられた計算結果を光電子分光データと比較した。

上記の計算法の中で *ab initio* 法は近似の取り入れ方が最も少なく、数式的にも単純なかたちをしているが、膨大な個数の原子積分を計算しなければならない。従って大型計算機を自由に使える環境が必要となる。現段階で多電子系の原子、分子あるいは固体内および固体表面の電子状態を計算するためには、どうしても近似法に頼らざるをえない。いろいろな近似法のうち、X α 分子軌道法、とりわけ DV-X α 法による計算結果が実測値とのよい一致を与える。

そもそも、X α 分子軌道法は Hartree-Fock の式すなわち (2.20) 式を近似的に解く一方法であるに過ぎない。しかし、4 でみたように、この方法を使うと *ab initio* 法によるよりもはるかに良好な結果を与える。この理由を少し考えてみよう。*ab initio* 法で使われる全波動関数 (2.8) 式は異スピン電子間の相互作用を含んでいないため、異スピンの電子同志はお互い独立に運動するという表現になっている。しかしながら、現実には異スピン電子同志がクーロン反発を無視して無制限に近づくとは考えにくい。このいわゆる電子相関を取り入れると、価電子帯の全エネルギーは数 eV 大きくなると予想される。そこで、この効果を含めるため、*ab initio* 法では CI の方法を採用する。2.1.5 において、励起エネルギー、イオン化エネルギーなどを Hartree-Fock の式に基づいて厳密に計算する場合は、CI の効果を取り入れるべきことを指摘した。しかし、*ab initio* 法によるこれまでの計算結果をみると、その大多数はこれを完全に無視している。一方、X α 分子軌道法においては、(3.5) 式の交換ポテンシャル中に電子相関が考慮されているので、CI の効果を取り入れる余地はなくなる。しかも計算が能率化されるので、対象を多原子分子、結晶などにも拡張できるわけである。また、transition state 法を使えば遷移の終状態に軌道緩和が取り入れられることになり、この点においても X α 分子軌道法は *ab initio* 法よりも現実の事象に即した面を備えている。

以上のように、X α 分子軌道、とりわけ DV-X α 法はいまのところ最も信頼しうる計算法と思われるが、研究対象によってはなお検討、改良の余地がある。その一例として遷移確率の問題がある。例えば光電子スペクトルのピーク強度を見積るためには、始状態のみならず終状態の波動関数も正確に表現できなくてはならない。なぜなら、(4.1) 式における状態密度 $\rho(E-E')$ は終状態の波動関数から決められる量だからである。近似的には $\rho(E-E')$ を一定値と置いて計算を進めることもできるが、光電子スペクトルの角度依存性、励起光エネルギー依存性（例えば synchrotron orbital radiation を励起源とする場合）などを問題とする場合は終状態の正確な状態密度を必要とする。単に電子状態のみならず、遷移確率についても、DV-X α 法による検討が今後なされるべきであろう。もう一つの課題は計算精度の改良である。いま、オージェ電子分光スペクトルに現われる化学シフトを考えてみよう。一般に、このスペ

クトルパターンは非常に複雑であるため解析が難しく、現在のところ、化学シフトに関してえられる情報はほとんど利用されていない。XPSにおける化学シフトの大きさは、分子軌道法で計算される電子密度から間接的に予測できる。一方、数個の内殻軌道の電子遷移が関与するオージェ電子放出の場合、化学シフトを求めるためには、内殻励起状態にあるこれらの軌道エネルギーを正確に見積らなければならない。このとき要求される計算精度は有効数字4桁程度と考えられる。さらに、一層の計算精度を必要とする研究対象として、系の全エネルギーと密接に関連する現象がある。例えば励起分子の解離過程、分子同志が反応するさいの経路、気体分子が固体表面へ吸着するときの幾何学的配向性などを定量的に議論するためには、いわゆるポテンシャル曲面を計算しなければならない。このような場合には、有効数字6~8桁の精度で全エネルギーを計算する必要がある。以上のような要求に対して、いまのところDV-X α 法でえられる計算精度は、すでにみたように有効数字2~3桁までである。DV-X α 法の枠の中で精度を上げるためには、次の4点に留意して計算を遂行する必要がある。

- (1) サンプル点をふやし、1原子当り1,000個以上とする。
- (2) 分子ポテンシャルはSCF法で求める。
- (3) 個々の軌道エネルギーはtransition state法で計算する。
- (4) 結晶を対象とするときは、分子ポテンシャルの中にマデルングポテンシャルの寄与も組み入れる。

分子軌道計算にDV-X α 法を使った検討例は未だ極めて少ない。しかし、これまでのところ、かなり大きな分子、結晶の電子状態について比較的短時間の計算で良好な結果を与えているところから、今後はより大きな分子の構造、反応性、さらには遷移金属を含む結晶の物性、電子状態などの検討にこの計算法が適用されるであろう。また、電子的または原子的な欠陥の微視的な構造を、クラスター模型で扱えば興味ある結果がえられそうである。例えば、イオン結晶中の電子捕捉サイトや、固体中の不純物あるいは格子欠陥周辺の電子状態を推定することも可能であろう。その他、DV-X α 法は、固体表面の触媒作用、材料表面の腐食、防食などの基礎過程を理解するためにも優れた方法といえる。

References

- 1) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, 量子化学入門(下)(化学同人, 1968).
- 2) New developments in molecular orbital theory.
C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69(1951).
- 3) J.A.Pople and D.L.Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory (McGraw-Hill Inc., New York, 1970).
- 4) The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom.
T.Koopmans, Physica, 1, 104(1933).
- 5) 例えば東京大学大型計算センタープログラムライブラリー(原子・分子部門);
Quantum Chemistry Program Exchange, Department of Chemistry,
Indiana University Press など.
- 6) Atomic shielding constants.
J.C.Slater, Phys. Rev., 36, 57(1930)
- 7) Atomic screening constants from SCF functions.
E.Clementi and D.L.Raimondi, J.Chem. Phys., 38, 2686(1963).
- 8) Approximate self-consistent molecular orbital theory. II.
Calculations with complete neglect of differential overlap.
J.A.Pople and G.A.Segal, J.Chem. Phys., 43, S136(1965).
- 9) Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO
results for AB_2 and AB_3 systems.
J.A.Pople and G.A.Segal, J.Chem. Phys., 44, 3289(1966).
- 10) Isoelectronic extrapolation of electron affinities.
B.Edlén, J.Chem. Phys., 33, 98(1960).
- 11) C.E.Moore, Atomic Data (Natl. Bur. Std.(US), Circ. No 467, 1949).
- 12) A simplification of the Hartree-Fock method.
J.C.Slater, J.Chem. Phys., 45, 3085(1966).
- 13) F. Herman and S.Skillman. Atomic structure calculations
(Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963).
- 14) Optimization of the statistical exchange parameter α for the
free atoms H through Nb. K.Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466(1972).
- 15) Self-consistent equations including exchange and correlation
effects. W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140, A1133(1965).
- 16) Self-consistent field $X\alpha$ cluster method for polyatomic molecules
and solids. J.C.Slater and K.H.Johnson, Phys. Rev., B5, 844(1972).

- 17) "Multiple-scattering" model for polyatomic molecules.
K.H.Johnson, J.Chem. Phys., 45, 3085(1966).
- 18) Multiple scattering method based on overlapping atomic spheres with application to the TCNQ molecule.
F.Herman, A.R.Williams and K.H.Johnson, J.Chem. Phys., 61, 3508 (1974).
- 19) Discrete variational method for the energy-band problem with general crystal potentials.
D.E.Ellis and G.S.Painter, Phys. Rev., B2, 2887(1970).
- 20) Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations.
I. The computational procedure.
E.J.Baerends, D.E.Ellis and P.Ros, Chem. Phys., 2, 41(1973).
- 21) Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations.
II. The effect of exchange scaling in some small molecules.
E.J.Baerends and P.Ros, Chem. Phys., 2, 52(1973).
- 22) Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations.
III. The influence of non-spherical contributions to the electron density and potentials.
E.J.Baerends and P.Ros, Chem. Phys., 8, 412(1975).
- 23) The electronic structures of transition metal carbonyl complexes. A comparison of Hartree-Fock-Slater calculations with UV photoelectron spectra and IR and Raman data.
E.J.Baerends and P.Ros, Mol. Phys., 30, 1735(1975).
- 24) Approximate self-consistent-field Hartree-Fock-Slater calculations of the ionization energies for $\text{Ni}(\text{CO})_4$.
B.-I.Kim, A.Adachi and S.Imoto, J.Electron Spectrosc., 11, 349 (1977).
- 25) Level ordering in ferrocene. A comparison between the Hartree-Fock models.
E.J.Baerends and P.Ros, Chem. Phys. Lett., 23, 391(1973).
- 26) Molecular cluster approach to the electronic structure and the bonding mechanism for impurity carbon atom in titanium metal and for titanium monocarbide.
T.Hori, H.Adachi and S.Imoto, Trans. JIM, 18, 31(1977).
- 27) Molecular cluster theory for electronic structure of iron martensite.
H.Adachi and S.Imoto, Trans. JIM, 18, 375(1977).
- 28) Hartree-Fock-Slater model cluster calculations. I. Transition

- metal surface clusters.
T.Tanabe, H.Adachi and S.Imoto, Japanese J.Appl. Phys., 16, 1097 (1977).
- 29) Molecular cluster theory for chemisorption of first row atomic on nickel(100) surfaces.
D.E.Ellis, H.Adachi and F.W.Averill, Surf. Sci., 58, 497(1976).
- 30) Molecular cluster calculation for hydrogen chemisorption on Ni(100) surface.
T.Tanabe, H.Adachi and S.Imoto, Japanese J.Appl. Phys., 15, 1805 (1976).
- 31) Hartree-Fock-Slater model calculation for hydrogen chemisorption on tungsten.
T.Tanabe, H.Adachi and S.Imoto, Japanese J.Appl. Phys., 16, 861 (1977).
- 32) Molecular cluster theory of CO chemisorption on a (100) transition metal surface.
D.E.Ellis, E.J.Baerends, H.Adachi and F.W.Averill, Surf. Sci., 64, 649(1977).
- 33) 足立, 私信.
- 34) An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations. Application to FeCl_4 .
F.W.Averill and D.E.Ellis, J.Chem. Phys., 59, 6412(1973).
- 35) 黒田, 池本. 電子分光(日本化学会編, 東京大学出版会, 1977) p.111.
- 36) K.Siegbahn *et al.* ESCA Applied to Free Molecules (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- 37) A new computational approach to Slaters SCF- $X\alpha$ equation.
H.Sambe and R.H.Felton, J.Chem. Phys., 62, 1122(1975).
- 38) Calculation of molecular ESCA spectra by the multiple-scattering - $X\alpha$ method.
J.W.D.Connolly, H.Siegbahn, U.Gelius and C.Nordling, J.Chem. Phys., 58, 4265(1973).
- 39) Electronic structure of diatomic molecules. III A. Hartree-Fock wave functions and energy quantities for N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) and N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$).
P.E.Cade, K.D.Sales and A.C.Wahl, J.Chem. Phys., 44, 1973(1966).
- 40) On the use of overlapping spheres in the SCF $X\alpha$ scattered-wave method.
N.Rösch, W.G.Klemperer and K.E.Johnson, Chem. Phys. Lett., 23,

- 149(1973).
- 41) Electronic structure of CO and BF.
W.H.Huo, J.Chem. Phys., 43, 624(1965).
 - 42) Calculations of molecular ionization energies using a self-consistent-charge Hartree-Fock-Slater method.
A.Rosen, D.E.Ellis, H.Adachi and F.W.Averill, J.Chem. Phys., 65, 3629(1976).
 - 43) Total energy in the multiple scattering formalism. Application to the water molecule.
J.W.D.Connolly and J.R.Sabin, J.Chem. Phys., 56, 5529(1972).
 - 44) Approximate Hartree-Fock wave functions, one electron properties, and electronic structures of the water molecule.
S.Aung, R.M.Pitzer and S.I.Chan, J.Chem. Phys., 49, 2071(1968).
 - 45) The vibrational structure in the photoelectron spectra of ethylene and ethylene-d₄, and its relationship to the vibrational spectrum of Zeise's salt $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot 2H_2O$.
C.R.Brundle and D.B.Brown, Spectrochim. Acta, 27A, 2491(1971).
 - 46) Electronic energy level structure calculations of chemisorbed CO on Ni(100).
I.P.Batra and O.Robax, J.Vac. Sci. Technol., 12, 242(1975).
 - 47) A SCF-X α -SW investigation of chemisorption bonding of chalcogens on nickel(001).
S.J.Niemezyk, J.Vac. Sci. Technol., 12, 246(1975).
 - 48) Experimental and calculated photoelectron energy-distribution curves of Ni above and below the Curie temperature.
D.T.Pierce and W.E.Spicer, Phys. Rev., 6B, 1787(1972).
 - 49) S.P.Kowalczyk. Photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy of solids and surfaces (Doctoral thesis, LBL-4319, 1976).
 - 50) Molecular orbital models for hydrogen adsorption on different sites of a nickel crystal.
D.J.M.Fassert, H.Verbeck and A.van der Avoird, Surf. Sci., 29, 501(1972).
 - 51) CNDO calculations of nickel atom clusters.
G.Blynholder, Surf. Sci., 42, 249(1974).
 - 52) Self-consistent calculation of energy bands in ferromagnetic nickel.
J.Callaway and C.S.Yang, Phys. Rev., 7B, 1096(1973).

- 53) Molecular-orbital studies of transition- and noble-metal clusters by the self-consistent-field- $X\alpha$ scattered wave method.
R.P.Messmer and S.K.Knudson, K.H.Johnson, J.B.Diamond and C.Y.Yang, Phys. Rev., 13B, 1396(1976).
- 54) R.W.G.Wyckoff. Crystal Structures Vol. III (Interscience Publishers, 1960).
- 55) The electronic structure of silicon, aluminum, and magnesium in tetrahedral coordination with oxygen from SCF- $X\alpha$ MO calculations.
J.A.Tossell, J.Amer. Chem. Soc., 97, 4840(1975).
- 56) Intensities in the X-ray photoelectron spectra and electronic structures of the oxyanions of Si, P, S, Cl, Mn and Cr.
R.Prins, J.Chem. Phys., 61, 2580(1974).
- 57) On the bonding of the ions PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ClO_3^- and CO_3^{2-} as studied by X-ray spectroscopy and ab-initio SCF-MO calculations.
J.A.Connor, I.H.Hillier, V.R.Saunders and M.Barber, Mol. Phys., 23, 81(1972).
- 58) Electronic structure of phosphate ion calculated by the MS $X\alpha$ method using various sets of atomic spheres radii.
J.Weber, Chem. Phys. Lett., 40, 275(1976).
- 59) SCF molecular-orbital studies of the sulphate ion by the scattered-wave model.
K.H.Johnson and F.C.Smith, Jr., Int. J.Quantum Chem., 5, 429 (1971).
- 60) Radiation damage studies by X-ray photoelectron spectroscopy. I. Electron irradiated $LiNO_3$ and Li_2SO_4 .
T.Sasaki, R.S.Williams, J.S.Wong and D.A.Shirley, J.Chem. Phys., 68, 2718(1978).
- 61) Non-empirical versus empirical choices for overlapping-sphere radii ratios in SCF- $X\alpha$ -SW calculations on ClO_4^- and SO_2 .
J.G.Norman, Jr., Mol. Phys., 31, 1191(1976).
- 62) Radiation damage studies by X-ray photoelectron spectroscopy. III. Electron irradiated halates and perhalates.
T.Sasaki, R.S.Williams, J.S.Wong and D.A.Shirley, to be published in J.Chem. Phys.
- 63) Ab initio molecular orbital calculations of transition metal complexes. III. The ground states of the permanganate, chromate and vanadate ions as studied by extended basis SCF-MO calculations and X-ray spectroscopy.

- J.A.Connor, J.H.Hillier, V.R.Saunders, M.H.Wood and M.Baber, *Mol. Phys.*, 24, 497(1972).
- 64) The electronic structure of the vanadate and chromate ions as calculated by the MS $X\alpha$ method.
V.A.Gubanov, J.Weber and J.W.D.Connolly, *J.Chem. Phys.*, 63, 1455(1975).
- 65) Studies of the valence electron levels of CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , VO_4^{3-} and FeO_4^{2-} by X-ray photoelectron spectroscopy.
A.Calabrese and R.G.Hayes, *J.Amer. Chem. Soc.*, 95, 2819(1973).
- 66) K.H.Johnson. *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 7, ed.by P.O.Löwdin (Academic Press, New York, 1973) p. 143.
- 67) Electron spectroscopy-An outlook.
K.Siegbohn, *J.Electron Spectrosc.*, 5, 3(1974).
- 68) The electronic structures of the tetrahedral oxo-complexes. The nature of the charge transfer transitions.
T.Ziegler, A.Rauk and E.J.Baerends, *Chem. Phys.*, 16, 209(1976).
- 69) Multicomponent structure in X-ray photoelectron spectroscopy of transition metal compounds.
T.A.Carlson, J.C.Carver, L.T.Saethre, F.G.Santibáñez and G.A.Vernon, *J.Electron Spectrosc.*, 5, 247(1974).
- 70) Optical spectra of some octahedral transition metal fluorides as calculated by multiple scattering method.
S.Larsson and J.W.D.Connolly, *Chem. Phys. Lett.*, 20, 323(1973).
- 71) Spin and bonding properties and optical spectra of octahedral transition metal complexes using the multiple scattering $X\alpha$ method.
S.Larsson and J.W.D.Connolly, *J.Chem. Phys.*, 60, 1514(1974).
- 72) The observation of forbidden transitions in He II photoelectron spectra.
A.W.Potts and T.A.Williams, *J.Electron Spectrosc.*, 3, 3(1974).
- 73) Forbidden bands in the photoelectron spectra of diatomic molecules.
M.Okuda and N.Jonathan, *J.Electron Spectrosc.*, 3, 19(1974).
- 74) Satellites in ESCA inner-shell spectra of $3d^0$ transition metal complexes.
S.Larsson, *J.Electron Spectrosc.*, 8, 171(1976).
- 75) Koopmans' theorem for inner-shell ionization.
R.Manne and R.Åberg, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 282(1970).
- 76) SCF- $X\alpha$ MO studies of the X-ray spectra of CuO and ZnO.

- J.A.Tossell, *Chem. Phys.*, 15, 303(1976).
- 77) The electronic structure of the core and valence ion states of metal oxides.
J.A.Tossell, *J.Electron Spectrosc.*, 8, 1(1976).
- 78) A SCF-X α MO study of core photoelectron shake-up satellites in MnF₂ and MnI₂.
J.A.Tossell, *J.Electron Spectrosc.*, 10, 169(1977).
- 79) Self-consistent-field study of one-electron energy levels in Fe₃O₄.
J.A.Tossell, *Phys. Rev.*, 17B, 484(1978).
- 80) Comprehensive study of satellite structure in the photoelectron spectra of transition metal compounds.
G.A.Vernon, G.Stucky and T.A.Carlson, *Inorg. Chem.*, 15, 278(1976).
- 81) X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds.
D.C.Frost, A.Ishitani and C.A.McDowell, *Mol. Phys.*, 24, 861(1972).
- 83) X α クラスタ模型による金属表面への吸着理論
足立, 田辺, 表面, 14, 595(1976).
- 84) Determination of atomic positions in the c(2 \times 2) oxygen structure on a nickel(100) surface by a dynamical low-energy electron diffraction method.
S.Andersson, B.Kasemo, J.B.Pendry and M.A.Van Hove, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 540(1973).
- 85) Chemisorption bonding of c(2 \times 2) chalcogen overlayers on Ni(001).
J.E.Demuth, D.E.Jepsen and P.M.Marcus, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 540(1973).
- 86) Chemisorption bond length of chalcogen overlayers at a low coverage by convergent perturbation methods.
M.Van Hove and S.Y.Tong, *J.Vac. Sci. Technol.*, 12, 230(1975).
- 87) Orbital energy spectra of electrons in chemisorption bonds : O, S, Se on Ni(100).
H.D.Hagstrum and G.E.Becker, *J.Chem. Phys.*, 54, 1015(1971).
- 88) Photoemission energy-level measurements of chemisorbed CO and O on Ni.
D.E.Eastman and J.K.Cashion, *Phys. Rev. Lett.*, 27, 1520(1971).
- 89) Directional UV photoemission from clean and sulphur saturated

(100), (110) and (111) nickel surfaces.

T.T.A.Nguyen and R.C.Cinti, Surf. Sci., 68, 566(1977).

90) Surface vibrational excitations of O in the p(2×2) O and c(2×2)O structures on nickel(100).

S.Andersson, Solid State Commun., 20, 229(1976).