

参考資料 電子密度分布に見られるユニバーサルな関係

名古屋大学工学研究科・教授 森永正彦



基盤研究 (S) 「電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的な理解と量子材料設計への新しい展開」においては、以下に説明する「電子密度分布に見られるユニバーサルな関係」を基礎とし、広範な水素化合物の化学結合の統一的な理解と量子材料設計を目指している。

約 150 種の気体や固体に対して電子密度分布を DV- $\chi\alpha$ 分子軌道法を用いて計算し、物質共通に成り立つ関係を見出した。一例として、酸化マグネシウム (MgO) の電子密度の空間分布の計算結果を図 1 に示す。ここでは、Mg-O 最近接イオン間の電子密度 $\rho(r)$ の変化を、その自然対数 $\log \rho(r)$ をとって表している。この図より、酸素の原子核の位置からの距離 r が大きくなるにつれて、 $\log \rho(r)$ は単調に減少しているが、ある傾きをもって直線的に変化している領域が 2 つあることがわかる。この傾きは電子の主量子数 n によって変化するが、酸素の場合、それは $n=1$ の領域では約 15.75、 $n=2$ の領域では約 6.61 である。 $n=1$ の領域の値は、水素様原子の動径関数から求められる傾き ($2(Z/n)$) の 16 に近い (Z : 原子番号、酸素 $Z=8$)。

次に、図 1 に示すように、電子密度が最小の r の位置を r_{min} とし、その密度を ρ_{min} とする。 r_{min} は原子半径またはイオン半径である。図 2 に、種々な物質に対して $\log(\rho_{min}/Z^3)$ と $2(Z/n)r_{min}$ の関係をプロットした。水素様原子の場合、 $\rho(r)/Z^3$ は $2(Z/n)r$ のみの関数となるので、両軸をこのようにとっている。この図において、水素 (H_2)、酸素 (O_2)、水 (H_2O)、ダイヤモンド (C)、金属 (Fe, Al)、半導体 (Si, Ge)、酸化物 (SiO_2 , $BaTiO_3$)、イオン結晶 (NaCl)、金属化合物 (TiC) 等、多くの物質が一つの曲線上にのっている。 $y = \log(\rho_{min}/Z^3)$ と $x = 2(Z/n)r_{min}$ の関係も図中に示すように簡単である。このように、 ρ_{min} と r_{min} の間には、物質共通のユニバーサルな美しい関係が成立している。

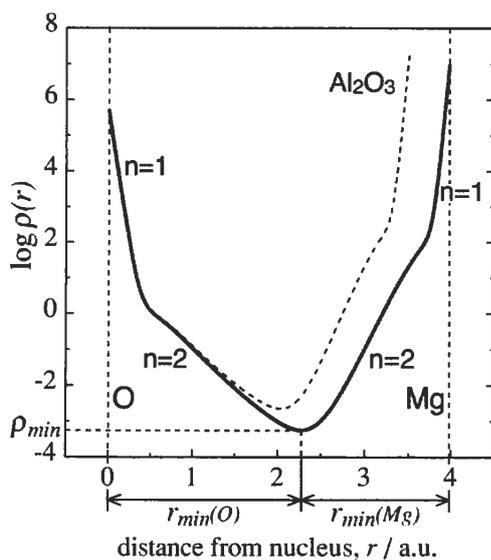


図 1 酸化マグネシウムの最近接 Mg-O イオン間の電子密度の対数表示。

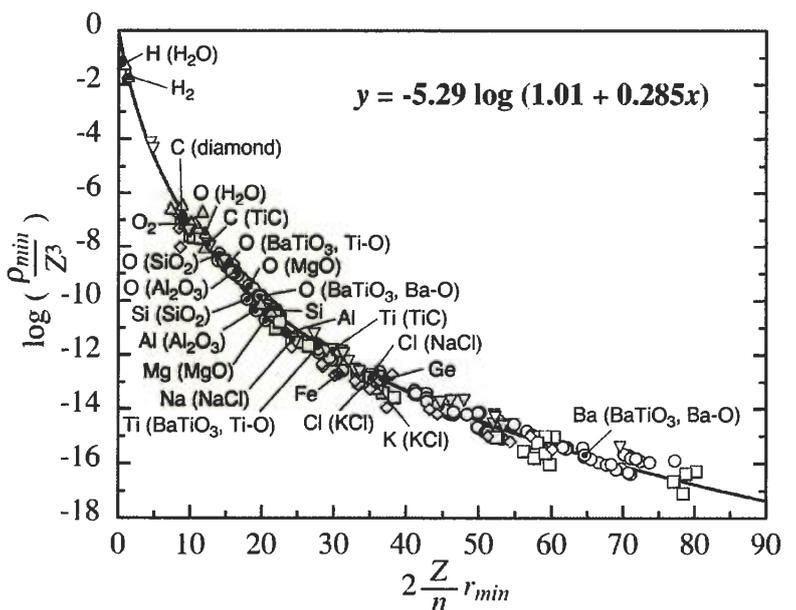


図 2 種々の物質の最小電子密度、 ρ_{min} と原子半径またはイオン半径、 r_{min} の関係。図中の記号は、例えば Ti(TiC)、C(TiC) はそれぞれ TiC 中の Ti と C を表す。