

(Tip-6-2) イオン化ポテンシャル・スレーター則

(a) イオン化ポテンシャル Ip

Ip としては、原子価状態イオン化ポテンシャルを用いると述べたが、例えば C 原子の場合、Ip2s とは $2s^2 2p^3 \rightarrow 2s^1 2p^3$ のイオン化エネルギーを、Ip2p とは $2s^2 2p^3 \rightarrow 2s^2 2p^2$ のイオン化エネルギーを意味する。

データの入手不可のため、以下では、Ip2p には第一イオン化エネルギーを、Ip2s には第二イオン化エネルギーを流用する。こうしても ab-initio 法の初期値 Ptu を与えるには十分である。

原子	I(eV)	II(eV)	原子	I(eV)	II(eV)
H	13.60	—			
He	24.59	54.42	Ne	21.56	40.96
Li	5.39	75.64	Na	5.14	47.29
Be	9.32	18.21	Mg	7.65	15.03
B	8.30	25.15	Al	5.99	18.83
C	11.26	24.38	Si	8.15	16.35
N	14.53	29.60	P	10.49	19.73
O	13.62	35.12	S	10.36	23.33
F	17.42	34.97	Cl	12.97	23.81

本来の意味の値として、C 原子の場合、Ip2s=21.43、Ip2p=11.42 の使用が推奨されている。

(b) スレーター則 (内殻省略) によるスレーター型軌道

スレーター型軌道は、主量子数 n、r in atomic unit とし、r の最高次数のみで表すと

$$\chi = N r^{(n-1)} e^{-Zr/n}$$

ここに

$$\begin{aligned} 1s &: N = 1/\sqrt{\pi} \cdot (Z/a_0)^{3/2} \\ 2s &: N = 1/\sqrt{3\pi} \cdot (Z/2a_0)^{5/2} \\ 2p_x &: N = 1/\sqrt{\pi} \cdot (Z/2a_0)^{5/2} \cdot \sin\theta \cos\phi \\ 2p_y &: N = 1/\sqrt{\pi} \cdot (Z/2a_0)^{5/2} \cdot \sin\theta \sin\phi \\ 2p_z &: N = 1/\sqrt{\pi} \cdot (Z/2a_0)^{5/2} \cdot \cos\theta \end{aligned}$$

分子の構造・反応等々の化学的性質は価電子に支配され、内殻電子はあまり影響を与えない。そこで内殻電子のポテンシャルの影響を原子の電荷の減少 (および主量子数の減少) として考えるのが、**スレーター則**と呼ばれるものである。スレーター則では、修正後の原子の電荷ならびに主量子数をそれぞれ Z'、n' とすると、スレーター型軌道は、以下の形で与えられる。

$$\chi = N r^{(n'-1)} e^{-Z'r/n'}$$

n、n'、Z、Z' の関係は次の如くである。

主量子数 : n'

n	1	2	3	4	5
n'	1	2	3	3.7	4

原子の電荷 : $Z' = Z - S_0(m_0 - 1) - \sum_i S_i m_i$ (m_i : 内殻の下表のグループ S_i の電子数、 $\sum m_i = Z$)

S_i	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4f
S_0 : 当該グループ	0.3 (H)	0.35	0.35	0.35	0.35
S_1 : 下位グループ	—	0.85	0.85	1	1
S_2 : その下位	—	1	1	1	1

$$\langle H \rangle \quad Z' = 1$$

$$\langle C \rangle \quad Z' = 6 - 0.35 \times (4 - 1) - 0.85 \times 2 = 3.25$$

$$\langle O \rangle \quad Z' = 8 - 0.35 \times (6 - 1) - 0.85 \times 2 = 4.55$$

$$\langle Cl \rangle \quad Z' = 17 - 0.35 \times (7 - 1) - 0.85 \times 8 - 1 \times 2 = 6.1$$