

## Slater の規則

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

- $n^*$  は主量子数  $n$  に対して右表の値を与える。
- 有効核電荷  $Z^*$  は  $Z^* = Z - s$  より求める。
- 遮蔽定数  $s$  を決めるには、まず原子軌道を次のようなグループに分ける。

| 1s | 2s, 2p | 3s, 3p | 3d | 4s, 4p | 4d | 4f |

- 遮蔽定数  $s$  は、考えている電子以外の電子のそれぞれの寄与を以下のとおり求め、その総和とする。
  - 考えている電子より外側のグループの電子は  $s$  に寄与しない。
  - 考えている電子と同じグループの電子は、1 個につき 0.35 の寄与をする（ただし、1s の場合は 0.30 とする）。
  - 考えている電子が s 軌道か p 軌道にあるときは、 $n$  が 1 つ小さい電子 1 個につき 0.85、さらに内側の電子 1 個につき 1.00 寄与する。
  - 考えている電子が d 軌道か f 軌道にあるときは、内側の電子はすべて 1 個につき 1.00 寄与する。

**演習問題 20** 炭素原子  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  の各電子の STO の動径部分  $R_{nl}^{\text{STO}}(r) = Nr^{n^*-1}e^{-Z^*r/n^*a_0}$  を求めよ。ただし、規格化定数  $N$  は不要とする。

STO の指数の肩に乗っている  $Z^*/n^*$  を Slater の  $\mu$  値<sup>スレーター ミューチ</sup> という。Slater の  $\mu$  値は原子軌道の広がりを目安になる量で、 $\mu$  値が小さいほど原子軌道の広がり大きい。**演習問題 20** で扱った炭素原子を例にすれば、1s 軌道の  $\mu$  値は 5.70 であるのに対し、2s 軌道、2p 軌道では  $\mu = 3.25/2 = 1.625$  と 1s 軌道の  $\mu$  値に比べて小さい値をとる。

表 1: 原子の全エネルギー  $E$  と 1 電子エネルギー  $E_i$ :  $E$  と  $E_i$  はすべて負の値であるから, 負号を除くために  $-E$ ,  $-E_i$  の値を示した。単位は  $E_h$  であるから, 27.2111 倍すれば, eV 単位に換算できる。

値は <http://www.ccl.net/cca/data/atomic-RHF-wavefunctions/tables> から得た。

	$-E$	$-E_{1s}$	$-E_{2s}$	$-E_{2p}$	$-E_{3s}$	$-E_{3p}$	$-E_{3d}$	$-E_{4s}$	$-E_{4p}$
H	0.5000	0.5000							
He	2.8617	0.9180							
Li	7.4327	2.4777	0.1963						
Be	14.5730	4.7327	0.3093						
B	24.5291	7.6953	0.4947	0.3099					
C	37.6886	11.3255	0.7056	0.4333					
N	54.4009	15.6291	0.9453	0.5676					
O	74.8094	20.6687	1.2443	0.6319					
F	99.4093	26.3828	1.5725	0.7300					
Ne	128.5471	32.7724	1.9304	0.8504					
Na	161.8589	40.4785	2.7970	1.5181	0.1821				
Mg	199.6146	49.0317	3.7677	2.2822	0.2531				
Al	241.8767	58.5010	4.9107	3.2183	0.3934	0.2100			
Si	288.8544	68.8125	6.1565	4.2561	0.5398	0.2971			
P	340.7188	79.9697	7.5111	5.4010	0.6964	0.3917			
S	397.5049	92.0044	9.0043	6.6825	0.8795	0.4374			
Cl	459.4821	104.8844	10.6075	8.0722	1.0729	0.5064			
Ar	526.8175	118.6103	12.3222	9.5715	1.2774	0.5910			
K	599.1648	133.5330	14.4900	11.5193	1.7488	0.9544		0.1475	
Ca	676.7582	149.3637	16.8227	13.6293	2.2454	1.3407		0.1955	
Sc	759.7357	165.8999	19.0806	15.6682	2.5673	1.5745	0.3437	0.2101	
Ti	848.4060	183.2728	21.4229	17.7912	2.8734	1.7951	0.4407	0.2208	
V	942.8843	201.5028	23.8747	20.0225	3.1832	2.0192	0.5096	0.2306	
Cr	1043.3564	220.3864	26.2096	22.1398	3.2851	2.0509	0.3736	0.2220	
Mn	1149.8662	240.5340	29.1095	24.8126	3.8166	2.4795	0.6388	0.2479	
Fe	1262.4437	261.3734	31.9355	27.4137	4.1694	2.7422	0.6469	0.2582	
Co	1381.4145	283.0655	34.8683	30.1202	4.5243	3.0062	0.6754	0.2674	
Ni	1506.8709	305.6190	37.9178	32.9417	4.8878	3.2777	0.7069	0.2762	
Cu	1638.9637	328.7930	40.8189	35.6179	5.0120	3.3248	0.4912	0.2385	
Zn	1777.8481	353.3045	44.3617	38.9248	5.6378	3.8394	0.7825	0.2925	
Ga	1923.2610	378.8184	48.1684	42.4940	6.3946	4.4824	1.1934	0.4246	0.2085
Ge	2075.3597	405.2444	52.1503	46.2362	7.1910	5.1616	1.6349	0.5534	0.2874
As	2234.2386	432.5862	56.3098	50.1537	8.0296	5.8807	2.1127	0.6859	0.3695
Se	2399.8676	460.8674	60.6689	54.2689	8.9321	6.6615	2.6496	0.8374	0.4029
Br	2572.4413	490.0603	65.2000	58.5542	9.8719	7.4782	3.2202	0.9927	0.4571
Kr	2752.0550	520.1655	69.9031	63.0098	10.8495	8.3315	3.8252	1.1529	0.5242

解答 20 Slater の規則どおり計算すればよい。

$$\begin{array}{lll} 1s & n^* = 1.0, & Z^* = Z - s = 6 - 0.30 = 5.70 & \longrightarrow R_{1s,C}(r) = Ne^{-5.70r/a_0} \\ 2s & n^* = 2.0, & Z^* = Z - s = 6 - (0.35 \times 3 + 0.85 \times 2) = 3.25 & \longrightarrow R_{2s,C}(r) = Nre^{-3.25r/2a_0} \\ 2p & n^* = 2.0, & Z^* = Z - s = 6 - (0.35 \times 3 + 0.85 \times 2) = 3.25 & \longrightarrow R_{2p,C}(r) = Nre^{-3.25r/2a_0} \end{array}$$