

局在 3d 電子系におけるクーロン相互作用と結晶場の関係

平成 14 年 8 月 29 日

松村 武*

局在 3d 電子系ではイオン内での 3d 電子間のクーロン相互作用と結晶場との大小関係により, high spin state が実現したり low spin state が実現したりする. クーロン相互作用の大きさを一定に保ちながら, 正八面体型の 6 配位の立方対称結晶場について, 結晶場の大きさを変化させ, 固有状態がどのように変化していくかを調べたので, その結果をここにまとめる.

1 はじめに

1.1 1 電子軌道

水素原子の Schrödinger を解くとき, 波動関数は

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1)$$

のように動径部分と角度部分とに分離され, (n, l, m) という量子数で区別される固有状態が得られる. ただし, このような波動関数が正確なのは水素原子のときだけである. 2 個以上の電子を持つ一般の原子やイオンの場合, 電子間相互作用があるために厳密な計算はできなくなる. そこで電子間相互作用を平均化し, 原子核からの力とあわせて一つの球対称の力の場で表されるとみなすことにする. そうすると水素原子のときと同様に変数分離が可能となり, 波動関数はやはり (1) のように表され, 1 つ 1 つの電子の固有状態は (n, l, m) という量子数で区別されるようになる. この近似を中心力場の近似といい, この波動関数を 1 電子波動関数, あるいは 1 電子軌道と呼ぶ (文献 [1] §2.1, §2.2, [4]). したがって, 遷移金属において d 軌道とか d 電子とか言っているのは, あくまで中心力場近似の意味においてである. こうして得られた 1 電子波動関数を用いて Slater 行列式を作ると, 反対称化された複数電子系の波動関数ができる.

1.2 多電子系の波動関数

3d 電子数 n 個の系の波動関数は, 中心力ポテンシャルの解である $n = 3, l = 2, m = 2, 1, 0, -1, -2$ の 5 つの軌道関数と $s = 1/2, -1/2$ の 2 つのスピン関数からなる合計 10 個の 1 電子軌道に, Pauli 原理を満たすよう n 個の電子を詰めたときの Slater 行列式を用いて記述される. ここで中心力ポテンシャルは, 3d 電子をのぞいた原子核と内殻の電子で形成されるものとする. i 番目の 3d 電子の位置 r_i とスピン状態 $\gamma_i (= \uparrow \text{ or } \downarrow)$ を合わせた座標を τ_i で表すとき, この Slater 行列式は,

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_2(\tau_1) & \cdots & \varphi_n(\tau_1) \\ \varphi_1(\tau_2) & \varphi_2(\tau_2) & \cdots & \varphi_n(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\tau_n) & \varphi_2(\tau_n) & \cdots & \varphi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

と記述される. 中心力ポテンシャルの解である 3d 軌道はスピンも含めて 10 個あるので, その中から n 個を選ぶ組み合わせの数だけ, すなわち ${}_{10}C_n$ 個だけ, (2) の形の波動関数が存在し, 当然それらは縮退している. ところが 3d 電子間のクーロン相互作用

$$\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

*東北大学大学院理学研究科物理学専攻 E-mail: tmatsu@iioy.phys.tohoku.ac.jp

表 1: d^n 電子系で現れる多重項 . 1 番から最大 16 番まで番号を付けてある .

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1,9	2_1D															
2,8	1_0S	3_2P	1_2D	3_2F	1_2G											
3,7	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H								
4,6	1_0S	1_4S	3_2P	3_4P	1_2D	1_4D	3_4D	5_4D	1_4F	3_2F	3_4F	1_2G	1_4G	3_4G	3_4H	1_4I
5	2_5S	6_5S	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_5D	4_5D	2_3F	2_5F	4_3F	2_3G	2_5G	4_5G	2_3H	2_5I

をまともに考えると, 単独の Slater 行列式はもはや系の固有関数ではなくなる [4].

$3d$ 電子間のクーロン相互作用まで考えたときの固有関数は, 縮退した Slater 行列式の間で, (3) を対角化するように, 線形結合をすることで得られる. このとき, ${}_{10}C_2$ 重の縮退は解け, 合成軌道角運動量 L と合成スピン S を量子数とする, いくつかの多重項に分裂する [4].

1.3 LS 多重項

文献 [3] §6.14 などに説明があるように, d 電子数が決まるとそれに対して出現可能な多重項が決まる. それを表 1 に示す. これは文献 [2] からとった ${}^{\frac{1}{2}}D$ と書いたとき, 記号 D は合成軌道角運動量 L が 2 であることを示す. $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対して記号 S, P, D, F, G, H, I がそれぞれ対応する. 左上の数字は合成スピン角運動量を S として $2S+1$ を表す. d 電子数が $3 \sim 7$ のときは同じ L と S をもつ多重項が複数存在する. それらを区別するのが seniority 数と呼ばれる数で, 記号の左下に記されている.

Slater 行列式を用いて記述される波動関数についてクーロン相互作用を計算すると,

$$\int \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_{\mu'}(\tau_1) \varphi_{\nu'}(\tau_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\mu}(\tau_1) \varphi_{\nu}(\tau_2) \quad (4)$$

の形をしたクーロン積分と,

$$\int \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_{\nu'}(\tau_1) \varphi_{\mu'}(\tau_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\mu}(\tau_1) \varphi_{\nu}(\tau_2) \quad (5)$$

の形をした交換積分とが出てくる. ここで, φ は (1) の形をしており, μ, μ', ν, ν' はスピンも含めた 10 個の $3d$ 軌道のいずれかを表す記号である. この積分の角度部分に関しては, 文献 [2] を参考に, Racah 代数を用いた方法で, プログラム 3dsystem で計算できる. 一方, 動径部分に関しては,

$$F^k(3d, 3d) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 R_{3d}^2(r_1) R_{3d}^2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \quad (6)$$

という積分がでてきて, これは Slater 積分と呼ばれる. ここで $r_{<}, r_{>}$ は r_1, r_2 のうちそれぞれ小さい方, 大きい方を表す. $3d$ 電子系では, $k=0, 2, 4$ が必要となる. 表 1 に示した多重項について, 実際にクーロン相互作用を計算すると, Hund の規則で述べられているとおり, スピンの大きな状態ほどエネルギーが低くなる.

1.4 結晶場

$3d$ 電子にまわりのイオンからの結晶場が働くと, 5 重に縮退した 1 電子軌道は分裂する. 立方対称の結晶場を例にとると, 文献 [1] の §2 に詳しい説明があるように,

$$\varphi_u = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{R_{3d}(r)(3z^2 - r^2)}{r^2} \quad (7)$$

$$\varphi_v = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{R_{3d}(r)(x^2 - y^2)}{r^2} \quad (8)$$

の e_g 軌道と,

$$\varphi_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R_{3d}(r)yz}{r^2} \quad (9)$$

$$\varphi_{zx} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R_{3d}(r)zx}{r^2} \quad (10)$$

$$\varphi_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R_{3d}(r)xy}{r^2} \quad (11)$$

の t_{2g} 軌道に分裂する．陰イオンが正八面体型に配位しているときは， t_{2g} 軌道のほうが，陰イオンを避けるように軌道がのびているため，エネルギーが低くなる．ここで結晶場分裂に関わってくるパラメータは，価数 Z ，原点から陰イオンまでの距離 a ， d 電子の r^4 の平均値 $\langle r^4 \rangle$ である．結晶場ハミルトニアン固有値問題を解けばわかることだが，

$$D = -\frac{35Ze}{4a^5} \quad (12)$$

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle \quad (e > 0) \quad (13)$$

とおいたとき， t_{2g} 軌道のエネルギーは $-4Dq$ ， e_g 軌道のエネルギーは $6Dq$ となり，分裂幅は $10Dq$ である [1]．

d 電子が 1 個のときはこれで話はおしまい単純だが，2 個以上のときはイオン内での $3d$ 電子同士のクーロン相互作用も関係してくるから，少し複雑になってくる．クーロン相互作用の効果は，Hund の規則で言い表されるように，合成スピンの大きいほどエネルギーを得する．一方，結晶場の効果は， t_{2g} 軌道に電子を詰めたほうがエネルギーを得する． d 電子数が 3 個以下であれば，スピンをそろえて t_{2g} 軌道に電子を詰めればよいので，この 2 つの条件は両立が可能である．ところが 4 個目からは，同じ向きのスピンの e_g 軌道に詰めるべきか，反対向きのスピンの t_{2g} 軌道に詰めるべきか，どちらなのかすぐにはわからない．前者はクーロン相互作用で得をして結晶場で損をするのに対して，後者はクーロン相互作用で損をして結晶場で得をする．結晶場分裂 $10Dq$ よりもクーロン相互作用のほうが大きければ前者 (high spin state) が実現し，その逆であれば後者 (low spin state) が実現するであろう．

次の節では，プログラム 3dsystem を用いて，弱い結晶場から強い結晶場への移り変わりを， d 電子数 1 個から 9 個まで計算した結果をまとめる．

2 正八面体配位の結晶場についての計算結果

Slater 積分の値は $F^2 = 10 \text{ eV}$ ， $F^4 = 6.25 \text{ eV}$ に固定し，陰イオンを正八面体型に配位させた場合について， $10Dq$ を 0 eV から 6 eV まで変化させた．ここで $10Dq$ は d 電子に働く結晶場の強さを表すパラメータであり， d 電子 1 個のときに 2T_2 状態 (t_{2g} 軌道) と 2E 状態 (e_g 軌道) との分裂幅が $10Dq$ となる．なお，以下に示す図ではこれらの数値に単位がついていないが， eV だと思えばよい．

2.1 $3d^1$

$Dq = 0$ ，すなわち自由イオンのとき，電子状態は 2D である．結晶場が加わると 2T_2 状態と 2E 状態とに分裂する．ここで T_2 とか E の記号は対称性を表す記号であり，文献 [3] の巻末の表にでている記号である． T 状態は 3 重の軌道縮退， E 状態は 2 重の軌道縮退を持つ．ちなみに A 状態は軌道 1 重項である．左上の数字の 2 は $2S + 1$ であり，スピン 2 重項であることを示す．ここでは電子数 1 個なので， 2T_2 状態といっても単に t_{2g} 軌道に電子が 1 個入っている状態のことであり， 2E 状態も単に e_g 軌道に電子が 1 個入っている状態のことである．また，当然ながら 2 つの状態の分裂幅は常に $10Dq$ に等しい．

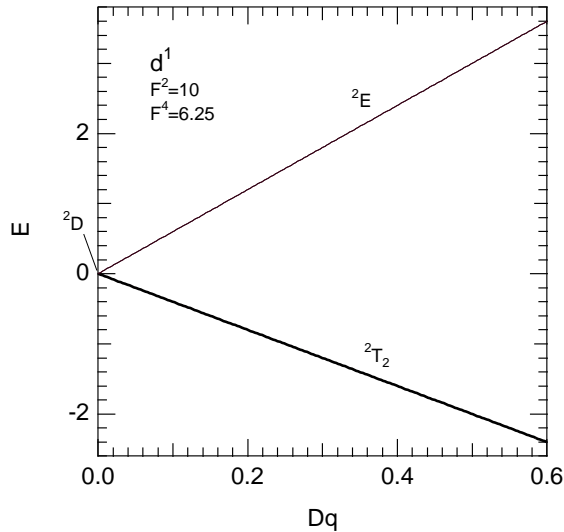


図 1: $3d^1$ のエネルギー準位図 .

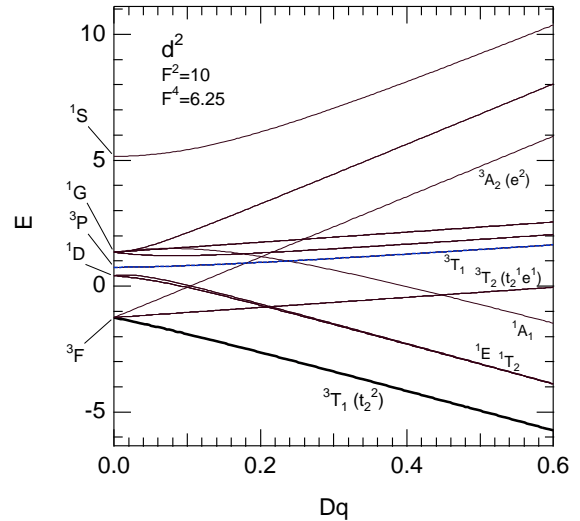


図 2: $3d^2$ のエネルギー準位図 .

2.2 $3d^2$

$Dq = 0$, すなわち自由イオンのとき, 基底状態は 3F であり, その上はエネルギーの低い順に $^1D, ^3P, ^1G, ^1S$ である. 結晶場が加わるとこれらの状態は図 2 のように分裂する. 自由イオンでの 3F は $L = 3$ なので軌道は 7 重縮退であり, 結晶場により 3T_1 -3 重項と 3T_2 -3 重項と 3A_2 -1 重項とに分裂する. このうち 3T_1 が最もエネルギーが低くなる. 括弧内には, 結晶場が強い極限の状態, t_{2g} 軌道と e_g 軌道にそれぞれ何個ずつ電子が詰まっているのが示されている. 3T_1 は合成スピン $S = 1$ で, 結晶場が強い極限では, t_{2g} 軌道に 2 個電子が詰まった状態になる. これが軌道 3 重項であるというのは, 3 つの t_{2g} 軌道から 2 つを選ぶ選び方が 3 通りあるということに対応している. ちなみに 3T_2 は $S = 1$ で, 結晶場が強い極限では, t_{2g} に 1 個, e_g に 1 個電子が詰まった状態になる. また 3A_2 は $S = 1$ で, 結晶場が強い極限では, e_g に 2 個電子が詰まった状態になる.

もう一つ重要なことがある. $Dq = 0$ での 3P という状態は, $L = 1$ なので結晶場が加わっても 3 重の軌道縮退は解けないが, 3F と同じく $S = 1$ であり, 対称性は 3T_1 になる. これは 3F からでてくる 3T_1 と同じ対称性を持った状態であり, 両者は混成する. つまり, 結晶場基底状態の 3T_1 という状態は, $^3F(L = 3)$ と $^3P(L = 1)$ が混成した状態である. それは実際にプログラムで波動関数を計算してみればすぐにわかる. もちろん, Dq が非常に大きく, 結晶場が強い領域では, $L = 1$ の係数は非常に小さくなり, 無視してもよくなる.

2.3 $3d^3$

図の見方は $3d^2$ のときと同様である. 自由イオンでの基底状態は 4F である. 結晶場基底状態は 4F からでてきた 4A_2 という状態であるが, この状態は他に同じ対称性のものがないので, 他の状態と全く混じらない. この 4A_2 は, t_{2g} 軌道に 3 個電子が詰まった軌道 1 重項で, 合成スピン $S = 3/2$ を形成した状態である. 軌道 1 重項というのは 3 つの t_{2g} 軌道から 3 つを選ぶ選び方が 1 通りしかないことに対応している.

2.4 $3d^4$

自由イオンでの基底状態は 5D である. これは結晶場下では 5E 状態と 5T_2 状態に分裂し, 5E のほうがエネルギーが低くなる. 5E は他に同じ対称性のものがないので, 他の状態と混じることはない. この 5E は, t_{2g} 軌道に電子が 3 個, e_g 軌道に電子が 1 個詰まった軌道 2 重項で, 合成スピン $S = 2$ を形成した状態であり, high spin

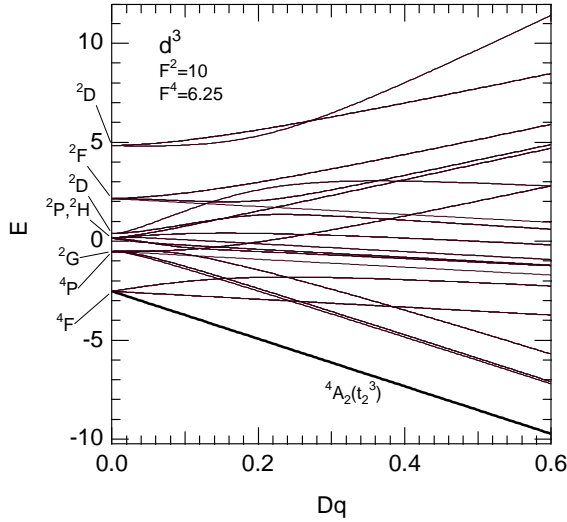


図 3: $3d^3$ のエネルギー準位図 .

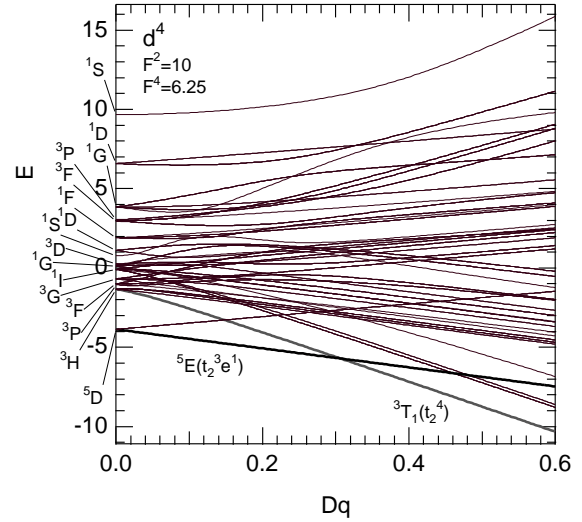


図 4: $3d^4$ のエネルギー準位図 .

state と呼ばれる . 軌道 2 重項というのは 2 つの e_g 軌道から 1 つを選ぶ選び方が 2 通りあることに対応している .

しかし , 結晶場が強くなってくると , $Dq = 0.3$ 付近でこれは基底状態ではなくなる . 自由イオンのときの 3H , 3P , 3F , 3G が混成してでてきた 3T_1 状態のほうがエネルギーが低くなる . この状態は $S = 1$ であるから Hund の規則には反しているが , 結晶場のエネルギーで得をしているのである . これが low spin state である . この基底状態 3T_1 は t_{2g} 軌道に電子が 4 個詰まった軌道 3 重項で , 合成スピン $S = 1$ を形成した状態である . 軌道 3 重項というのは , 3 つの t_{2g} 軌道に電子を同じ向きのスピンの 3 つ詰めた後 , 逆向きスピンの 4 つめの電子を入れる軌道の選び方が 3 通りあることに対応している .

2.5 $3d^5$

自由イオンでの基底状態は 6S である . これは $L = 0$ の軌道 1 重項なので , 結晶場が加わっても全く変化しない . 他に混じり合う相手もないので , 全くそのままである . ただ結晶場下での対称性は 6A_1 となる . この 6A_1 は , t_{2g} 軌道に電子が 3 個 , e_g 軌道に電子が 2 個詰まった軌道 1 重項で , 合成スピン $S = 5/2$ を形成した状態であり , high spin state である .

しかし , 結晶場が強くなってくると , $Dq = 0.32$ 付近でこれは基底状態ではなくなる . 自由イオンのときの 2I , 2D , 2F , 2H , 2G が混成してでてきた 2T_2 状態のほうがエネルギーが低くなる . この状態は $S = 1/2$ であるから Hund の規則には反しているが , 結晶場のエネルギーで得をしているのである . これが low spin state である . この基底状態 2T_2 は t_{2g} 軌道に電子が 5 個詰まった軌道 3 重項で , 合成スピン $S = 1/2$ を形成した状態である .

2.6 $3d^6$

自由イオンでの基底状態は 5D で , その他のエネルギー準位も $3d^4$ のときと全く同じである . 5D は結晶場下では 5E 状態と 5T_2 状態に分裂し , 5T_2 のほうがエネルギーが低くなる . こちらは $3d^4$ のときの逆である . 5T_2 は他に同じ対称性のものがないので , 他の状態と混じることはない . この状態は t_{2g} 軌道に電子が 4 個 , e_g 軌道に電子が 2 個詰まり , t_{2g} の電子のうち 1 個だけが他と逆向きスピンとなった軌道 3 重項で , 合成スピン $S = 2$ を形成した状態であり , high spin state である .

しかし , 結晶場が強くなってくると , $Dq = 0.2$ 付近でこれは基底状態ではなくなる . 自由イオンのときの 1I , 1S が混成してでてきた 1A_1 状態のほうがエネルギーが低くなる . この状態は $S = 0$ であるから Hund の規則には

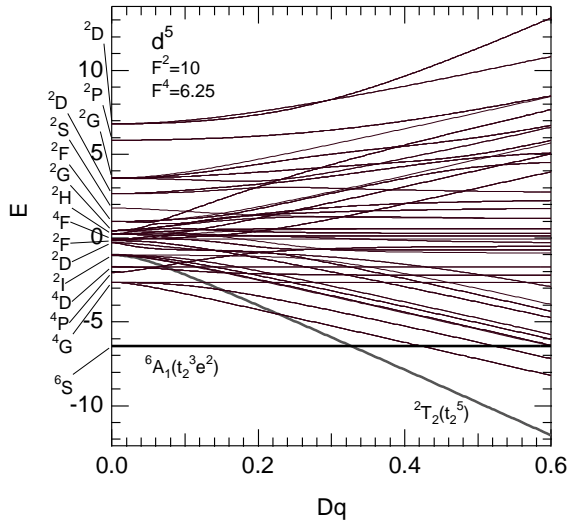


図 5: $3d^5$ のエネルギー準位図 .

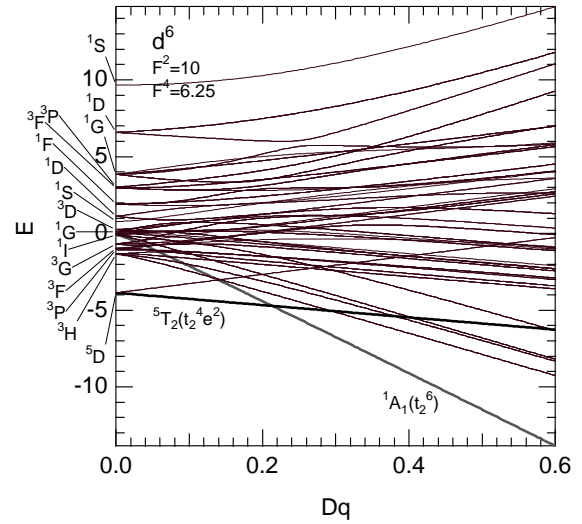


図 6: $3d^6$ のエネルギー準位図 .

反しているが、結晶場のエネルギーで得をしているのである。これが low spin state である。この基底状態 $1A_1$ は t_{2g} 軌道に電子が 6 個詰まった軌道 1 重項で、合成スピン $S = 0$ になっている。

2.7 $3d^7$

自由イオンでの基底状態は $4F$ で、その他のエネルギー準位も $3d^3$ のときと全く同じである。 $4F$ は結晶場下では、 $3d^3$ のときと同様に、 $4T_1$ と $4T_2$ と $4A_2$ に分裂するが、基底状態になるのは $4T_1$ 状態であり、こちらは $3d^3$ のときと逆である。また、 $4F$ からでてきた $4T_1$ は $4P$ からでてきた $4T_1$ と混じり合う。この $4T_1$ 状態は t_{2g} 軌道に電子が 5 個、 e_g 軌道に電子が 2 個詰まった軌道 3 重項で、合成スピン $S = 3/2$ を形成した状態であり、 high spin state である。

しかし、結晶場が強くなってくると、 $Dq = 0.25$ 付近でこれは基底状態ではなくなる。自由イオンのときの $2G$, $2H$, $2D$ が混成してでてきた $2E$ 状態のほうがエネルギーが低くなる。この状態は $S = 1/2$ であるから Hund の規則には反しているが、結晶場のエネルギーで得をしているのである。これが low spin state である。この基底状態 $2E$ は t_{2g} 軌道に電子が 6 個、 e_g 軌道に電子が 1 個詰まった軌道 2 重項で、合成スピン $S = 1/2$ を形成した状態である。

2.8 $3d^8$

自由イオンでの基底状態は $3F$ で、その他のエネルギー準位も $3d^2$ のときと全く同じである。 $3F$ は結晶場下では、 $3d^2$ のときと同様に、 $3T_1$ と $3T_2$ と $3A_2$ に分裂するが、基底状態になるのは $3A_2$ 状態であり、こちらは $3d^2$ のときと逆である。 $3A_2$ は他に同じ対称性のものがないので、他の状態と混じることはない。この $3A_2$ 状態は t_{2g} 軌道に電子が 6 個、 e_g 軌道に電子が 2 個詰まった軌道 1 重項で、合成スピン $S = 1$ を形成した状態である。

2.9 $3d^9$

自由イオンでの基底状態は、 $3d^1$ のときと同様、 $2D$ である。これは結晶場下では、やはり $2T_2$ と $2E$ に分裂するが、基底状態になるのは $2T_2$ 状態であり、 $3d^1$ のときと逆である。これは電子とホールとが入れ替わったためである。もちろんこの状態は t_{2g} 軌道に電子が 6 個、 e_g 軌道に電子が 3 個詰まった軌道 2 重項で、合成スピン $S = 1/2$

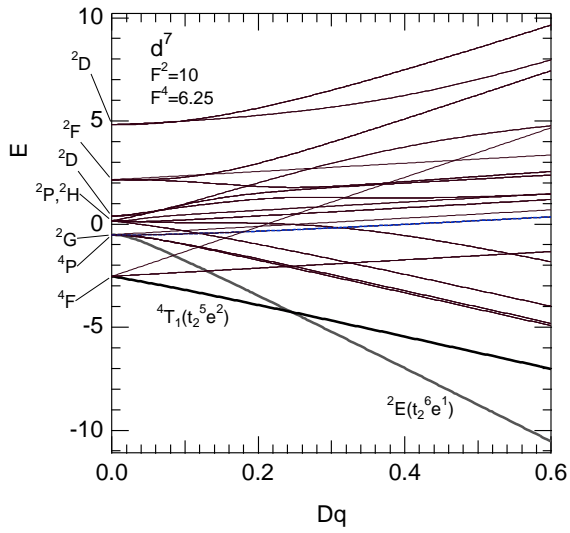


図 7: $3d^7$ のエネルギー準位図 .

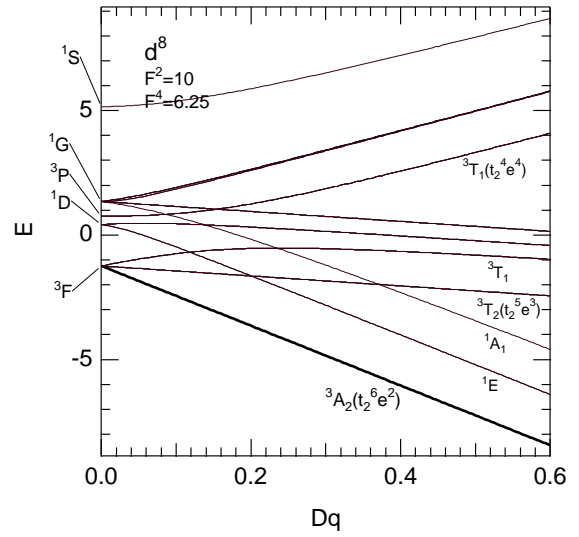


図 8: $3d^8$ のエネルギー準位図 .

の状態である .

参考文献

- [1] 田辺行人, 菅野暁, 上村洸: 「配位子場理論とその応用」(裳華房) .
- [2] E. U. Condon and H. Odabaşı: "Atomic Structure", (Cambridge).
- [3] 小野寺嘉孝, 田辺行人, 犬井鉄郎: 「応用群論」(裳華房) .
- [4] 小出昭一郎: 「量子力学 (II)」(裳華房) .

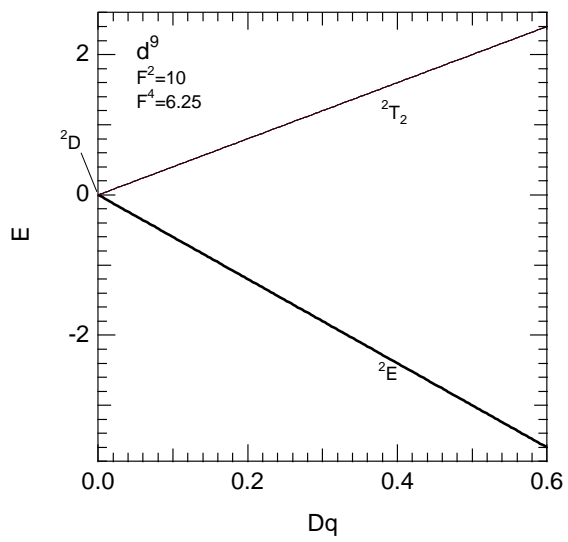


図 9: $3d^9$ のエネルギー準位図 .