

第7章 分子軌道法 (Molecular Orbital Method)

7.1 LCAO法 (Linear Combination of Atomic Orbital)

分子全体に広がった波動関数 Ψ を各電子が各原子に局在している原子の電子状態の組み合わせとして考える。つまり、分子の波動関数を各原子の波動関数 ϕ の線形結合として表す。

【例 C_4H_4 シクロブタジエン】

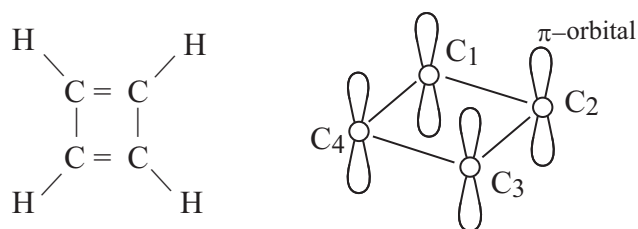


図 7.1: C_4H_4 : 隣合う C-C, C-H 結合は共有結合 (σ 結合) $2s, p_x, p_y$, C 原子の原子価は 4 であるから、1 個電子が余り π 電子 $2p_z$ となる。分子の面に垂直な軌道となっている。 π 電子の結合は σ 結合に比べ弱くエネルギー準位が深くないために隣の原子へ自由に飛び移る。

ヒュッケル法 (Hückel method) 分子の波動関数を $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$

(1) 異なる π 軌道の重なり積分を 0 とする。 $(\phi_k, \phi'_k) = \delta_{kK'}$,

(2) ハミルトニアン $\mathcal{H}$ に関する行列要素 $(\phi_k, \mathcal{H}\phi'_k) = \alpha \iff [\int \psi_k \mathcal{H} \psi_k d\tau = \alpha]$

π 電子に移動を考慮すると $(\phi_{k\pm 1}, \mathcal{H}\psi_k) = \beta$, $\beta < 0$ これ以外は 0 とする。

以上の条件で、以下の波動方程式を解く。

$$\mathcal{H}\Psi = \epsilon\Psi \quad (7.1)$$

(7.1) 式に左から ψ_1 を掛ける。

$$c_1\psi_1\mathcal{H}\Psi_1 + c_2\psi_1\mathcal{H}\Psi_2 + c_3\psi_1\mathcal{H}\Psi_3 + c_4\psi_1\mathcal{H}\Psi_4 = C_1\epsilon_1\psi_1\psi_1 + c_2\epsilon_2\psi_1\psi_2 + \dots \quad (7.2)$$

ψ_2, ψ_3, ψ_4 にも同様に、

$$\begin{array}{cccccc} c_1(\alpha - \epsilon) & +c_1\beta & +0 & +C_4\beta & = & 0 \\ \beta & +c_2(\alpha - \beta) & +c_3\beta & +0 & = & 0 \\ 0 & +c_2\beta & +c_3(\alpha - \beta) & +c_4\beta & = & 0 \\ c_1\beta & +0 & +c_3\beta & +c_4(\alpha - \beta) & = & 0 \end{array} \quad (7.3)$$

c_k に対する4連の連立方程式が解を持つためには、

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \beta & \beta & +0 \\ 0 & \beta & \alpha - \beta & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \beta \end{vmatrix} = 0 \quad (7.4)$$

$$(\alpha - \epsilon)^2(\alpha - \epsilon - 2\beta)(\alpha - \epsilon + 2\beta) = 0$$

エネルギー固有値は

$$\epsilon = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta, \quad (\beta, 0)$$

(??) 式に代入すると、それぞれの固有状態が求まる。

$$\begin{aligned} \epsilon = \alpha - 2\beta & \quad c_1 = -c_2 = c_3 = -c_4 \quad \Psi = c_1\psi_1 - c_2\psi_2 + c_3\psi_3 - c_4\psi_4 \\ \epsilon = \alpha, \alpha & \quad c_1 = -c_3, c_2 = -c_4 \quad \Psi = c_1\psi_1 - c_3\psi_3, \Psi = c_2\psi_2 - c_4\psi_4 \\ \epsilon = \alpha + 2\beta & \quad c_1 = c_2 = c_3 = c_4 \quad \Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 \end{aligned} \quad (7.5)$$

低いエネルギー状態から4つ詰めた状態が基底状態である。

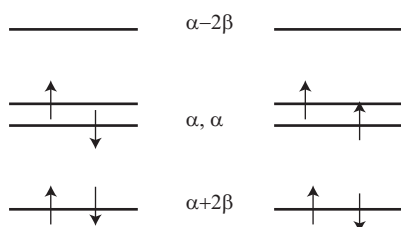


図 7.2: エネルギーと電子配置

7.2 群論による方法

(1) 分子の点群 (対称性) は D_{4h}

(2) 基底関数を4つの π 軌道 ($\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$) とする。

4次元の表現ができ、簡約するとそれぞれの固有状態に対応した既約表現に分解される。

D_{4h}	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_4'$	$2C_4''$	i	S_4	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
動かない原子軌道	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
χ (R)	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

指標の直交定理を用いると、 $A_{2u} + B_{2u} + E_g$ に簡約できる。

D_{4h} の射影演算子は、

$$\begin{aligned} P_{A_{2u}} &= \frac{1}{16}(E + C_4 + C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x})(E - i) \\ P_{B_{2u}} &= \frac{1}{16}(E - C_4 - C_4^3 + C_4^2)(E - C_{2x})(E - i) \\ P_{E_g}^{(1)} &= \frac{1}{8}(E + i)(E - C_4^2)(E - C_{2x}) \\ P_{E_g}^{(2)} &= \frac{1}{8}(E + i)(E - C_4^2)(E + C_{2x}) \end{aligned}$$

そのぞれの固有状態の波動関数は以下のようになり、LCAO の結果と一致する。。

$$\begin{aligned}P_{A_{2u}}c_1\psi_1 &= \frac{c_1}{4}(\psi_1 + \psi_2\psi_3 + \psi_4) \\P_{B_{2u}}c_1\psi_1 &= \frac{c_1}{4}(\psi_1 - \psi_2\psi_3 - \psi_4) \\P_{E_g}^{(1)}c_1\psi_1 + c_2\psi_2 &= \frac{c_1}{2}(\psi_1 - \psi_3) \\P_{E_g}^{(2)}c_1\psi_1 + c_2\psi_2 &= \frac{c_2}{2}(\psi_2 - \psi_4)\end{aligned}$$

第8章 Landauの現象論 (phenomenological theory)

8.1 相転移 (phase transition)

相転移とは状態の変化のことを示す。相とは熱力学的に安定で一様な状態のことを指す。気体 (気相) $\Leftrightarrow$ 液体 (液相) $\Leftrightarrow$ 固体 (固相) の状態変化がよく知られている。本章では固体中の固相—固相間の相転移 (状態変化) について説明する。現象論で扱う固相内での相転移には、強磁性体、強誘電体、強弾性体などが知られている。これらの相転移には結晶構造の変化を伴うことが多く構造相転移と呼ばれることもある。このため、相転移では対称性の変化が観測される。

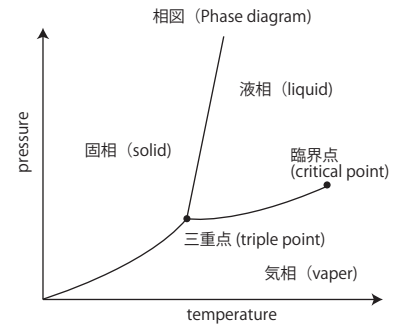


図 8.1: 相図

ランダウの現象論は、相転移による物理量の変化を秩序変数で展開した自由エネルギーを用いて議論する。熱

平衡状態で実現される状態は、系の状態を評価するヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ が最小となる。

相転移の特徴を記述する自由エネルギーが最小となる物理量に着目する。このような物理量を秩序パラメタ $\langle Q(T) \rangle$ と呼ぶ。

ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F(Q, T) = U(Q, T) - TS(Q, T) \quad (8.1)$$

であり、平衡状態での $Q(T)$ は $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$ となる $Q(T)$ である。

8.2 相転移の種類

エーレンフェストの分類

1 次相転移：自由エネルギーの外場による 1 次導関数に不連続性が見られる。

2 次相転移：自由エネルギーの外場による 2 次導関数に初めて不連続性が見られる。

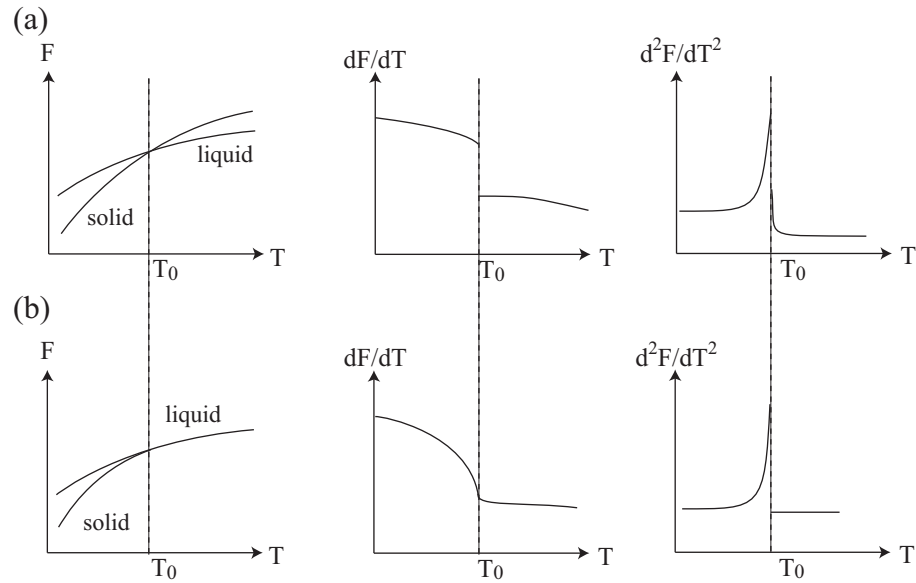


図 8.2: 相転移と物理量の温度変化 : (a) 1 次相転移 (b) 二次相転移

8.3 ランダウの自由エネルギー

8.3.1 2 次相転移 (連続的転移) の場合

秩序変数 (order parameter) を Q とし、ある平衡点 $F_0(T)$ の周りで自由エネルギーを Q で展開する。

$$F(Q, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha Q^2 + \frac{1}{4}\beta Q^4 + \dots, \quad \beta > 0$$

2 次の係数 α を $\alpha_0(T - T_0)$ とする。

$$= F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)Q^2 + \frac{1}{4}\beta Q^4 + \dots$$

ランダウの自由エネルギーで重要なのは 2 次の係数が転移点 T_0 で正から負に変化することである。これにより、 $T > T_0$ で $\langle Q \rangle = 0$ で系が安定であったものが不安定点となり、 $T < T_0$ では、新しい平衡状態へ変化する。つまり相転移が起こるのである。

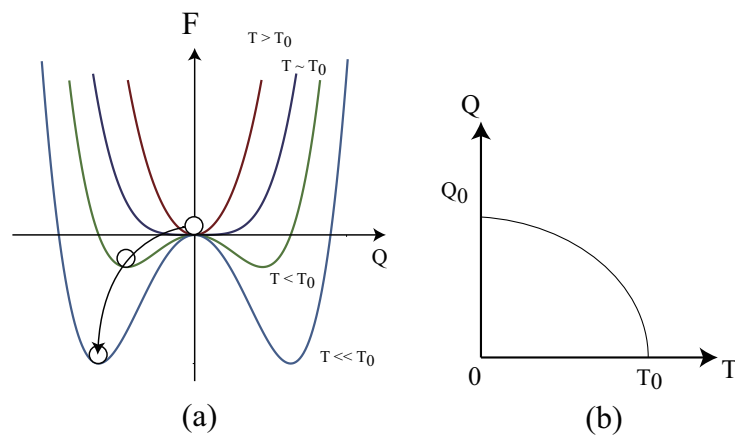


図 8.3: 二次相転移の自由エネルギーと秩序パラメタの温度変化

Q^4 の項は $T < T_0$ 系を安定にスルために必要な項である。系の平衡条件から、

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial Q} &= \alpha_0(T - T_0)Q + \beta Q^3 \\ &= Q(\alpha_0(T - T_0) - \beta Q^2) = 0\end{aligned}$$

Q_0 と $Q_0^2 = \frac{\alpha_0}{\beta}(T_0 - T)$ の解を持つ。図?? より、 $T > T_0$ では Q_0 はゼロであり、 $T < T_0$ ではゼロでない有限の値を持つ。 $T < T_0$ での Q_0 は自発量と呼ばれる。

8.3.2 1次相転移（連続的転移）の場合

$$F(Q, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)Q^2 + \frac{1}{4}\beta Q^4 + \frac{\gamma}{6}Q^6 + \dots, \quad \beta < 0, \gamma > 0$$

1次転移のときと同様に、平衡条件から

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial Q} &= \alpha_0(T - T_0)Q + \beta Q^3 + \gamma Q^5 \\ &= Q(\alpha_0(T - T_0) + \beta Q^2 + \gamma Q^4) = 0\end{aligned}$$

$Q_0 = 0$ 以外に2つの重解がある。

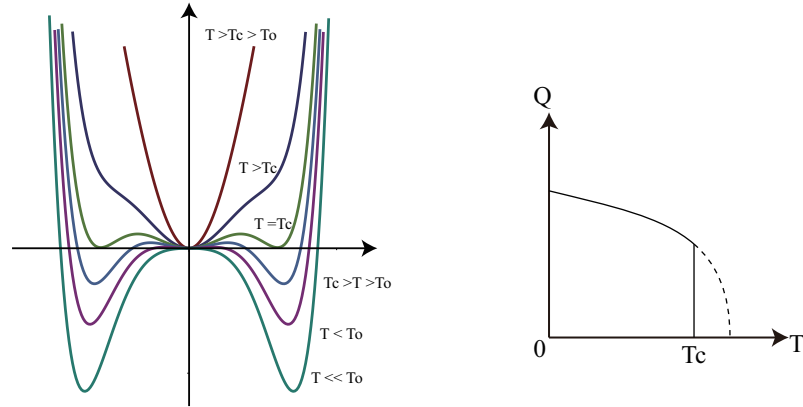


図 8.4: 二次相転移の自由エネルギーと秩序パラメタの温度変化

図??から、 $T = T_c$ のとき、3つの状態の自由エネルギー F は同じ値を持ち、これより温度が低くなるとゼロでない Q の値を持つ状態がよりエネルギーが低くなる。従って、自発量 Q_0 は、 $T = T_c$ のところで突然“トビ”を示す。

$T = T_c$ のとき、3つの解を持ち、かつ同じエネルギーの値を持つことから、

$$\alpha_0(T - T_0) + \beta Q_0^2 + \gamma Q_0^4 = 0 \quad (8.2)$$

$$\alpha_0(T - T_0) + \frac{\beta}{2}Q_0^2 + \frac{\gamma}{3}Q_0^4 = 0 \quad (8.3)$$

$$Q_0^2 = -\frac{4\alpha_0}{\beta}(T_c - T_0) \quad (8.4)$$

(??), (??) 式から、

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha\gamma}$$

と分かる。

8.4 外場による応答 (感受率)

誘電体の場合、秩序変数は分極 P 、共役な外場は電場 E であり、感受率は以下ようになる。

$$\text{感受率 } \chi = \epsilon = \frac{dP}{dE}$$

8.4.1 一次転移の場合

外場 E を考慮するために、自由エネルギーに $-PE$ を加えて、

$$F = F_0 + \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 - PE$$

$$\text{平衡状態では、} \frac{\partial F}{\partial P} = 0$$

$$E = \alpha P + \beta P^3 = P(\alpha + \beta P^2)$$

$$\frac{dE}{dP} = \frac{1}{(dP/dE)} = \alpha + 3\beta P^2$$

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \alpha_0(T - T_0) & \because P = 0 \quad \text{for } T > T_0 \\ -2\alpha_0(T - T_0) & \because P = -\alpha/\beta \quad \text{for } T < T_0 \end{cases} \quad (8.5)$$

8.4.2 二次転移の場合

二次転移の場合と同様に、

$$F = F_0 + \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - PE$$

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5$$

$$\frac{dE}{dP} = \frac{1}{(dP/dE)} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4$$

$$\chi^{-1} = \begin{cases} \alpha_0(T - T_0) & \because P = 0 \quad \text{for } T > T_c \\ -4\alpha_0(T_c - T_0) & \because P^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma}, \gamma P^4 = -(\alpha + \beta P^2) \quad \text{for } T < T_c \end{cases} \quad (8.6)$$

特に、 $T < T_c$ 以下では、 $\chi^{-1} = \alpha + 3\beta P^2 - 5(\alpha + \beta P^2) = -4\alpha - 2\beta P^2$ である。特に $T \sim T_c$ では、??式より、 $P_s^2 = -4\alpha_0(T_c - T_0)/\beta$ であるので、 $\chi^{-1} = 4\alpha_0(T_c - T_0)$ となる。

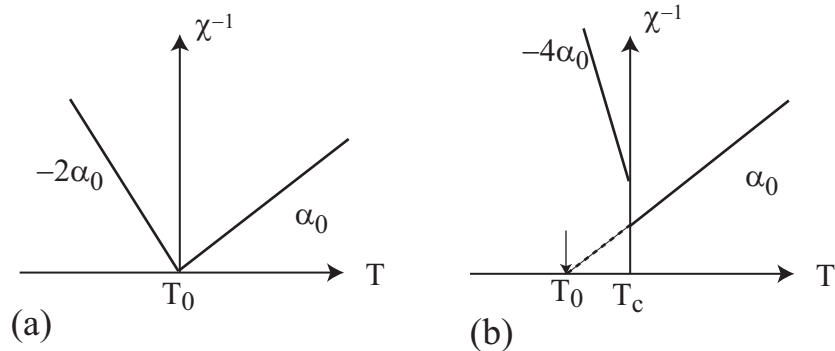


図 8.5: 感受率の温度変化：(a) 二次相転移 (b) 一次相転移 T_c において感受率に $2\beta P^2$ だけトビが見られる。

8.5 物質の対称性と自由エネルギー

これまでの、都合上、自由エネルギーを天下り式に与えてきたが、物質の対称性と関係づけて自由エネルギーの求め方を説明する。

まず、自由エネルギーはスカラー量であることに注意すると、エネルギーは既約表現における対称性としては全対称の既約表現、つまり A_1, A_{1g} などである。また、秩序パラメータも実数だけではなく、複素数までに及ぶ。

秩序変数 Q_j を用いて自由エネルギー F を求める手順を説明する。

高対称相の対称操作に対して、自由エネルギー F が不変であることが必要である。

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} D^{(2)} + \frac{1}{3} \sum_j \eta_j D_j^{(3)} + \frac{1}{4} \sum_j \beta_j D_j^{(4)} + \dots$$

$D_j^{(N)}$ は $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ で作られる N 次の不変多項式の中の j 番目のものである。

つまり、自由エネルギーの各項は対象となる物質の結晶点群の全ての対称操作に不変であることが必要である。秩序パラメータ Q_i とそれに関する物理量を含めた多項式もまた、不変であることが必要である。

従って、関係する物理量がどの既約表現に属しているか、多項式となった場合のどの既約表含に属すのかを判断するのか群論の役割である。

例えば、 Q_i が全対称の以外の既約表現に属する場合、べき乗の項は全対称の既約表現となる。指標表を参照すれば容易に理解できる。1つの秩序変数の3次の項が自由エネルギーに含まれるのは、珍しい。

系の熱平衡条件は $\frac{\partial F}{\partial Q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n)$

$T > T_0$ 高温側（高対称相）では、 $\langle Q_i \rangle = 0$

$T < T_0$ 低温側（低対称相）では、少なくとも1個の $\langle Q_i \rangle \neq 0$

8.5.1 強誘電体 BaTiO₃

Ti イオンを中心とする酸素8面体から構成されているのが特徴である。高対称相の空間群は O_h^1 -Pm3m) であり、分極 (P_x, P_y, P_z) は全て T_{1u} に属する。従って、秩序変数として P_x, P_y, P_z を選ぶと、それぞれのべき乗がと積の組み合わせが考えられる。

O_h	vector	tensor
A_{1g}		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}		
E_g		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}		(zx, yz, xy)
T_{1u}	(P_x, P_y, P_z)	
T_{2u}		

O_h	
$D^{(2)}$	$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$
$D_1^{(4)}$	$P_x^4 + P_y^4 + P_z^4$
$D_2^{(4)}$	$P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2$
$D_1^{(6)}$	$P_x^6 + P_y^6 + P_z^6$
$D_2^{(6)}$	$P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_z^2 + P_x^2) + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)$
$D_3^{(6)}$	$P_x^2 P_y^2 P_z^2$

従って、自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
F = & F_0 + \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) \\
& + \frac{\beta_2}{4}(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{\gamma_1}{6}(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \\
& + \frac{\gamma_2}{4}(P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_z^2 + P_x^2) + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)) + \frac{\gamma_3}{4}P_x^2 P_y^2 P_z^2
\end{aligned}$$

平衡条件、 $\frac{\partial F}{\partial P_x} = \frac{\partial F}{\partial P_y} = \frac{\partial F}{\partial P_z} = 0$ から

次の4つの解が得られる。

1. 立法晶 (高温相 O_h^1) $P_x = P_y = P_z = 0$

2. 正方晶 1方向のみ分極が現れる。

$$P_x^2 \neq 0, P_y^2 = P_z^2 = 0$$

$$P_y^2 \neq 0, P_z^2 = P_x^2 = 0$$

$$P_z^2 \neq 0, P_x^2 = P_y^2 = 0$$

3. 斜方晶 2方向に分極が現れる。

$$P_x^2 = P_y^2 \neq 0, P_z^2 = 0$$

$$P_y^2 = P_z^2 \neq 0, P_x^2 = 0$$

$$P_z^2 = P_x^2 \neq 0, P_y^2 = 0$$

4. 菱面体晶

$$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 \neq 0$$

8.5.2 強弾性体

強弾性体では、秩序パラメータをひずみ (変形) とする。結晶点群を O_h とすると、表 (??) より、既約表現 T_{2g} の歪テンソルである (u_{yz}, u_{zx}, u_{xy}) が秩序変数となる。従って、自由エネルギーは

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \beta_1 u_4 u_5 u_6 + \gamma_1(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4) + \gamma_2(u_4^2 u_5^2 + u_5^2 u_6^2 + u_6^2 u_4^2)$$

8.6 分極と歪に結合 (相互作用) がある場合

電場と歪の結合をピエゾ結合と呼ばれる。電場を加えて、歪を誘起するもので、STM、AFM のプローブの移動に使われている。

ここでは特定の物質ではなく一般的な場合について、分極 P と歪 u の結合を取り入れる。

8.6.1 ピエゾ結合

$$F(T) = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{c_0}{2}u^2 + \eta uP$$

平衡条件から、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u} &= c_0 u + \eta P = 0, \quad u = -\frac{\eta}{c_0}P \\ F(T) &= F_0 + \frac{1}{2}(\alpha_0(T - T_0) - \frac{\eta^2}{c_0})P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 \\ &= F_0 + \frac{1}{2}(T - (T_0 + \frac{\eta^2}{c_0}))P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 \end{aligned}$$

平衡条件から

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta' P^3 = P(\alpha + \beta' P^2) \quad (8.7)$$

$T > T_0$ のとき、 $P_s = 0, u_s = 0, F_0$

$$T < T_0 \text{ のとき, } P_s = \pm \sqrt{-\frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta}}, u_s = -\frac{\eta}{c_0}P_s = -\frac{\alpha_0(T_0 - T)\eta}{\beta c_0}$$

8.6.2 電歪結合

$$F(T) = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{c_0}{2}u^2 + \eta uP^2$$

平衡条件から、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u} &= c_0 u + \eta P^2 = 0, \quad u = -\frac{\eta}{c_0}P^2 \\ F(T) &= F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \left(\beta - 2\frac{\eta^2}{c_0}\right)\frac{P^4}{4} \\ &= F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta'}{4}P^4 \end{aligned}$$

平衡条件から

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta' P^3 = P(\alpha + \beta' P^2) \quad (8.8)$$

$T > T_0$ のとき、 $P_s = 0, u_s = 0, F_0$

$$T < T_0 \text{ のとき, } P_s = \pm \sqrt{-\frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta'}}, u_s = -\frac{\eta}{c_0}P_s^2 = -\frac{\alpha_0(T_0 - T)\eta}{\beta' c_0}, F_s = F_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta}$$

第9章 配位子場の理論 (phenomenological theory)

9.1 結晶場中の原子の電子状態のエネルギー準位の分裂

結晶格子中の金属イオンは配位子（リガンド）の静電的相互作用により結晶場の影響を受ける。

金属イオンは自由空間で球対称性を持つが、配位子（リガンド）の静電相互作用により金属イオンの周囲の対称性が低下することで、 $d(\ell = 2)$, $f(\ell = 3)$ 軌道の縮重が取れ、エネルギー準位の分裂が生ずる。

極座標表示した原子の波動関は

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (9.1)$$

$$= R_{n,l}(r)P_{l,m}(\cos \theta)\Phi_m(\phi) \quad (9.2)$$

3d 軌道の場合は、

$$\psi_{3,2,m}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)P_{2,m}(\cos \theta)\frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (9.3)$$

$$3d \text{ 軌道, } m = 2, 1, 0, -1, -2 \quad (9.4)$$

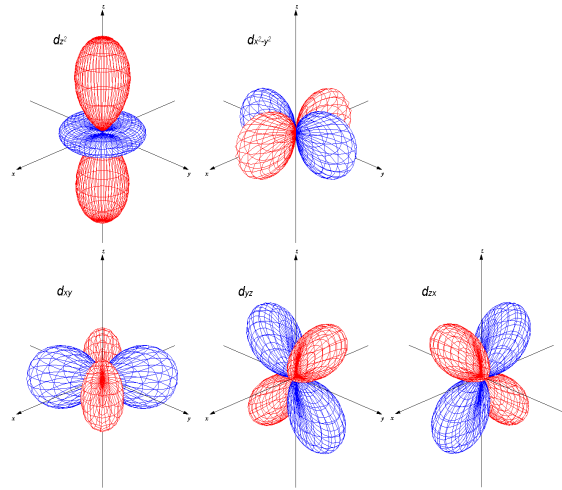


図 9.1: d 軌道, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}

z 軸を回転軸とすると、d 軌道の基底関数 (1.3) 式は θ 一定で ϕ だけが変化する。

5 個の d 軌道を基底とした表現行列から指標を求める。

表 9.1: O の指標表

O	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_4^2$	ベクトル	テンソル
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1		
E	2	-1	0	0	2		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	
T_2	3	0	1	-1	1		(xy, xz, yz)

$$\hat{R}_\omega \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \longrightarrow \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi + \omega) \quad (9.5)$$

$$\hat{R}_\omega \psi_n(\phi) \longrightarrow \phi_m^p \psi(\psi) \quad (9.6)$$

$$\hat{R}(\omega) \text{ の指標は } \chi(\omega) = e^{2i\omega} + e^{i\omega} + 1 + e^{-i\omega} + e^{-2i\omega}$$

$$\text{一般に } \chi(\omega) = e^{-il\omega} \sum_{k=0}^{2l} (e^{i\omega})^k = \frac{\sin[(l+1/2)\omega]}{\sin(\omega/2)}$$

d 軌道は $\ell = 2$ であるから、

$$\chi(C_2) \frac{\sin(5\pi/2)}{\sin(\pi/2)} = 1 \quad \because \omega = \pi \quad (9.7)$$

$$\chi(C_3) \frac{\sin(5/2 \cdot 2\pi/3)}{\sin(\pi/3)} = -1 \quad \because \omega = 2\pi/3 \quad (9.8)$$

$$\chi(C_4) \frac{\sin(5/2 \cdot 2\pi/4)}{\sin(\pi/4)} = -1 \quad \because \omega = 2\pi/4 \quad (9.9)$$

5つの軌道は、下記のように大直交定理を用いて点群 O の対称性のもとでは、 $E+T_2$ と簡約できるので、点群 O の結晶場では縮退が取れてエネルギー準位が E と T_2 に分裂することが分かる。

$$q_E = \frac{1}{24}(2 \times 5 + (-1) \times (-1) \times 8 + 3 \times 1 \times 2) = 1$$

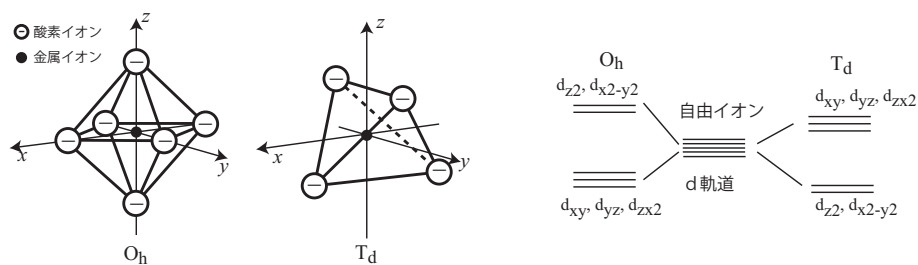
$$q_{A_1} = \frac{1}{24}(1 \times 5 - 8 + 3 + 6 - 6) = 0$$

$$q_{T_2} = \frac{1}{24}(3 \times 5 - 0 - 3 + 6 + 6) = 1$$

O_h の既約表現は $O_h = O \times i$ であることと、基底 $xy, yz, zx, x^2 - y^2, z^2$ は i に対しては偶関数であるので、指標表の基底の既約表現の所属から、点群 O の結果に g (gerade), u (ungerade) を加えればよい。故に、点群 O_h の結晶場では $E_g + T_{2g}$ に簡約され、エネルギー準位が分裂する。

$$d \text{ 軌道 } (in O_h) = \begin{cases} T_{2g} & d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \\ E_g & d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \end{cases} \quad (9.10)$$

図 1.2 を見ると、 O_h では、 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道は負のリガンド (O) に向いていて d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道は負のリガンドの間を向いているので、 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道の方がクーロン反発が強いために、軌道のエネルギーが高い。つまり、 $E(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) > E(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ である。

図 9.2: O_h と T_d 表 9.2: O_h の指標表

O	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	ベクトル	テンソル
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	-1	0	1	-1		

点群が T_d は指標が O と同じであるので、軌道は $E + T_2$ の既約表現に属する。

O_h の場合と同様に考えると、 T_d では、逆に d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道は負のリガンドを向き、 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道は間を向いているので、クーロン反発のために $E(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) < E(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ となる。

更に、結晶場が O_h から D_{4h} に変化した場合、簡約すると、

$$d \text{ 軌道 } (in D_{4h}) = \begin{cases} A_{1g} & d_{z^2} \\ B_{1g} & d_{x^2-y^2} \\ B_{2g} & d_{xy} \\ E_g & d_{yz}, d_{zx} \end{cases} \quad (9.11)$$

z 方向からリガンドが近づいてくる場合、

$E(A_{1g}: d_{z^2}) > E(B_{1g}: d_{x^2-y^2}) > E(E_g: d_{xz}, d_{yz}) > E(B_{2g}: d_{xy})$ となる。