

イオンの3d遷移金属化合物における $10Dq$ と格子エネルギー

北大・理 持田 潔

(9月19日受理)

§ 1. 序

イオンの3d遷移金属化合物(フッ化物, 塩化物, 臭化物, 酸化物など)におけるd電子の結晶場分裂エネルギー($10Dq$)とその格子エネルギーとの関連づけは, Penney¹⁾とOrgel²⁾の研究以来, 原子番号を横軸にとった格子エネルギーのグラフが単調でないという事実に基づいてなされてきた³⁾(図2を見よ)。われわれは, このグラフから離れて直接格子エネルギーの表式の分析によって, その中に $10Dq$ に関する量がどのように入りこむかを調べてみた。

周知のように, アルカリ・ハライドの格子エネルギーは現象論的にはボルン・モデル⁴⁾で, 量子力学的にはLöwdin⁵⁾, Landshoff⁶⁾のモデル(ハイトラー・ロンドンモデル)でよく説明できる。われわれはイオンの3d遷移金属化合物の格子エネルギーに対しても, この二つのモデルが適用可能であると仮定し, $10Dq$ と格子エネルギーとの関連づけを試みる(§2)。ひとたび, $10Dq$ が格子エネルギーに関連づけられると, 格子エネルギーの値と性質などから, $10Dq$ の定性的諸性質(陰イオン, 価数, 距離依存性など)を導くことが可能となり, これらは実験的に知られていることと一致する(§3)。

§ 2. $10Dq$ と格子エネルギー

まず格子エネルギーの表式を明らかにしておこう。ボルンモデルによると格子エネルギー(E_p)は二つの部分, イオンの電荷による静電的凝集エネルギー(マードルング・エネルギー)とそれに逆らう反発エネルギー(E_R)の和として,

$$E_{\ell} = -\frac{\alpha e^2}{r} + C e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (1)$$

のように表される。ここで、 α はマーデルング定数であり、 C 、 ρ は実験的に定められる定数である。平衡位置 (r_0)では、

$$E_{\ell} = -\frac{\alpha e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \quad (2)$$

となり、 ρ を測定された圧縮率を使って求め、測定値 r_0 、計算値 α を使うと、よく実測値の E_{ℓ} が (2) 式によって再現されるのである (定数 C も同時にきまる)。このようにして未知定数 (ρ , C) のきめられたアルカリ・ハライドの (1) 式の E_{ℓ} は Löwdin 及び Landshoff によって、構成イオンの自由イオン状態のハートリー・フォック的に解かれた波動関数を使ったハイトラー・ロンドンモデルの計算 (但し、陰イオン間の波動関数の重なり、及びファン・デア・ワールス エネルギーを無視) によってよく再現できることが示された。彼らによると E_{ℓ} は以下のように表される：

$$E_{\ell} = -\frac{\alpha e^2}{r} + E_R, \quad E_R = E_C + E_{\text{exch}} + E_S \quad (3)$$

$$E_C = \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\mu} (\mu\nu | G | \mu\nu) + \sum_{\mu} (\mu | H' | \mu) + W + \frac{\alpha e^2}{r}$$

$$E_{\text{exch}} = -\sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\mu} (\mu\nu | G | \nu\mu)$$

$$E_S = -\sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\mu} S_{\mu\nu} \{ (\nu | H' | \mu) + 2 \sum_{\kappa}^{\mu} (\nu\kappa | G | \mu\kappa) \}$$

$$+ \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\mu} S_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \{ (\mu | H' | \mu) + 2 \sum_{\kappa}^{\mu} (\mu\kappa | G | \mu\kappa) \}$$

$$+ 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu}^{\mu} S_{\mu\nu} (\nu\nu | G | \nu\mu) - \sum_{\mu} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} S_{\nu\mu} (\mu\nu | G | \mu\nu)$$

ここで ψ_μ を自由イオンの一電子スピン軌道関数とすると,

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^* \psi_\nu d\tau - \delta_{\mu\nu}, \quad W = \frac{e^2}{2} \sum'_{gg'} \frac{Z_g Z_{g'}}{r_{gg'}}$$

$$(\mu\nu | G | \kappa\lambda) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\psi_\mu^*(1) \psi_\nu^*(2) \psi_\kappa(1) \psi_\lambda(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$(\mu | H' | \nu) = \int \psi_\mu^*(1) \left(\sum'_g \nu - \frac{e^2 Z_g}{r_{12}} \right) \psi_\nu(1) d\tau_1$$

ここで積分は全て、スピン変数についての和もとることを意味するものとする。 Z_g は位置 g の核の原子番号、 $r_{gg'}$ は位置 g, g' 間の距離、 r_{1g} は電子1と位置 g との間の距離であり、 \sum^μ は μ の属しているイオンを除いた全てのイオンについての和をとることを意味する。

10D_qとの関連づけの際の便利のために(3)を書きなおしておこう。その際、陰イオン・陰イオンの波動関数の重なりによる効果と陰イオンの電子と核との相互作用からくる E_C 項を無視することにする。その場合には、

$$E_R = N \sum_i \epsilon_i^R \tag{4}$$

$$\epsilon_i^R = \epsilon_i^C + \epsilon_i^{\text{exch}} + \epsilon_i^S$$

$$\epsilon_i^C = \left\{ 2 \sum_K^i (ik | G | ik) + (i | H' | i) \right\} + e^2 \sum_g^i \frac{V_g}{r_{ig}}$$

$$\epsilon_i^{\text{exch}} = -2 \sum_p (ip | G | pi)$$

$$\epsilon_i^S = -\sum_p^i S_{ip} \left\{ (p | H' | i) + 2 \sum_k^i (pk | G | ik) \right\}$$

$$- \sum_p^i S_{pi} \left\{ (i | H' | p) + 2 \sum_k^p (ik | G | pk) \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_p^i S_{ip} S_{pi} \{ (i | H' | i) + 2 \sum_k^i (ik | G | ik) \} \\
 & + \sum_p^i S_{pi} S_{ip} \{ (p | H' | p) + 2 \sum_k^p (pk | G | pk) \} \\
 & + 2 \sum_p^i \{ S_{ip} (pp | G | pi) + S_{pi} (ii | G | ip) \} \\
 & - 2 \sum_p^i S_{ip} S_{pi} (ip | G | ip)
 \end{aligned}$$

となる。ここで N は金属イオンの総数、 V_g は位置 g にあるイオンの電荷である。和 \sum_i はひとつの金属イオンの全ての電子についてとらねばならないが、 $3d$ 遷移金属イオンの場合には、 $3s, 3p, 3d$ 電子についてとれば充分であろう。

次に $10D_q$ の表式を求めよう。陰イオンの電子の波動関数を自由なときのままにし、金属イオンの電子の波動関数をそれらに直交化させよう。このような直交関数系を結晶中のハートリー・フォック方程式の解とみなそう。この考え方は $10D_q$ の理論における量子力学的イオンモデル⁷⁾ に相当する。事情を明確にするため、考察対象とする金属イオンとして、陰イオンの八面体中で d 軌道に 2 個の電子をもつ $3d^5, 3d^6, 3d^7, 3d^8$ のイオンを選ぶことにする。これらのイオンの結晶中での基底状態の波動関数として、 $|d\epsilon^3 dr^2|, |d\epsilon^4 dr^2|, |d\epsilon^5 dr^2|, |d\epsilon^6 dr^2|$ をとると、これらは d^7 の場合を除けば対応する自由イオンの基底状態の波動関数の一次結合で表されるので、結晶中の基底状態の波動関数を自由イオンの波動関数とみなして今後の議論を進めることにする。自由な金属イオン(陰イオン)の i (p) 番目の電子のスピン軌道状態を $\phi_i(\chi_p)$ で表わすと、結晶中でのそれぞれの波動関数は以下のようなになる

$$\left. \begin{aligned}
 & \phi_i \left(1 + \frac{1}{2} \sum_p S_{ip} S_{pi} \right) - \sum_p S_{pi} \chi_p \\
 & \chi_p
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

こうした直交関数系でも、 E_ρ は(3)式と、 E_S の最後の項を除けば、一致する。我々はこの相異による効果を見捨てることにする。10Dqを、ひとつのd電子に注目し、その電子が同じスピン状態でd r 軌道にあるときとd ϵ 軌道にあるときとのエネルギー差としておこう。ここで一電子エネルギーを計算する際注目しているd電子の属する金属イオンを除いて、他の全ての金属イオンの波動関数を ϕ_m (自由イオンの波動関数)のままにしておくという近似を行う。そうすると、(4)式の ϵ_i^R を使って

$$\begin{aligned}
 10D_q = & \epsilon_{dr}^R - \epsilon_{d\epsilon}^R + 2 \sum_{m,p} [-S_{pm} \{ (dr, m | G | dr, p) \\
 & - (d\epsilon, m | G | d\epsilon, p) \} + S_{mp} S_{pm} \{ (dr, m | G | dr, m) \\
 & - (d\epsilon, m | G | d\epsilon, m) \} + S_{mp} \{ (dr, p | G | dr, m) \\
 & - (d\epsilon, p | G | d\epsilon, m) \} + S_{pm} S_{mp} \{ (dr, p | G | dr, p) \\
 & - (d\epsilon, p | G | d\epsilon, p) \}]
 \end{aligned}$$

となる。ここでmは遷移するd電子の属する金属イオンの遷移電子を除いた全ての電子について走る。 $\epsilon_{dr}^R - \epsilon_{d\epsilon}^R$ を除いた項は、Mulliken近似、 $(\nu, \kappa | G | \mu, \kappa) = \frac{1}{2} S_{\nu\mu} \{ (\nu, \kappa | G | \nu, \kappa) + (\mu, \kappa | G | \mu, \kappa) \}$ 、ではゼロになる。^{**)}そこで、10Dqの本質的な性質を見るためには、 $\epsilon_{dr}^R - \epsilon_{d\epsilon}^R$ に注目すればよいであろう。以後、我々は、

$$10D_q = \epsilon_{dr}^R - \epsilon_{d\epsilon}^R \tag{6}$$

*) S^2 までとった E_ρ はスピン配列に依存しない。⁸⁾

***) その際、式(3)の E_S は $\sum_{\mu} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} S_{\nu\mu} (\nu\nu | G | \nu\nu)$ となり、これは、当然のことながら斥力エネルギーである。

持田 潔

とみなす。この式によって、式(4)と(3)を通して、 $10D_q$ は格子エネルギーに結びつけられたことになる。明らかに E_ℓ と関係づけるために次の記号を導入する：

$$k_r = \frac{\epsilon^R dr}{\sum_i \epsilon_i^R}, \quad k_\epsilon = \frac{\epsilon^R d\epsilon}{\sum_i \epsilon_i^R}$$

k_r (k_ϵ) は1金属イオン当りの反発エネルギーの中での1個の dr ($d\epsilon$) 軌道の電子の寄与の程度を表わしている。式(2)の反発エネルギーを(3)のそれに等しいと、とおくと(4)、(6)より

$$10D_q = \frac{1}{N} \left\{ (k_r - k_\epsilon) \frac{1}{\frac{r_0}{\rho} - 1} \cdot E_\ell \right\} \quad (7)$$

となる。

§. 3 $10D_q$ の諸性質

使用される格子エネルギーと $10D_q$ の測定値を表1に示す。 E_ℓ はボルン・ハーバーサイクルを用いて George と McClure⁽³⁾ によって計算された 298 K の値である。但し酸化物については、彼らが採用した電子親和エネルギー -172 Kcal/mole を使わず -138.6 Kcal/mole を使用した。この値は、CaO (NaCl型) の E_ℓ がボルンモデル(1)式を満足するという仮定のもとに、圧縮率として $8.9 \times 10^{-13} \text{ dyn/cm}^2$ ⁽⁹⁾ を使って求めたものである。 $10D_q$ の測定値は、同一の陽イオンの化合物に対して、なるべく同一温度の測定であって、同一の解析のしかたのものを集めた。但し d^5 のものの場合には、解析のしかたによって $10D_q$ の値がかなり異なるので、我々は田辺・管野の図¹⁰⁾ を使って 4T_1 と (${}^4A_1, {}^4E$) のレベルから $10D_q$ を決めた。

表1 格子エネルギー (E_ℓ)と10D_qの実測値

		2+, MF ₂ (ルチル型) 3+, MF ₃ (ReO ₃ 型)		MCl ₂ (CdCl ₂ 又は CdI ₂ 型)		MBr ₂ (CdCl ₂ 又は CdI ₂ 型)		MO (NaCl型)	
		E _ℓ ^{a)} Kcal/mole	10D _q ^{c)} cm ⁻¹	E _ℓ ^{a)} 10D _q ^{c)}	E _ℓ ^{a)} 10D _q ^{c)}	E _ℓ ^{a)} 10D _q ^{c)}	E _ℓ ^{a)} 10D _q ^{c)}		
b) d ⁵	Mn ²⁺	665	8500 (R.T.) [7800] d)	598	7500 (78K) [7500] e)	582	7100 (78K) [7000] e)	891	1000 (78K) [9800] f)
	Fe ²⁺	1410	11000 (R.T.) [11100] g)	/		/		/	
d ⁶	Fe ²⁺	700		624	7000 (77K) ^{h)}	607	6350 (77K) ^{h)}	920	
	Co ³⁺	1450		/		/		/	
d ⁷	Co ²⁺	712	7200 (R.T.) ⁱ⁾	643	7000 (R.T.) ⁱ⁾	626	6250 (R.T.) ⁱ⁾	936	8880 (R.T.) ^{j)}
d ⁸	Mi ²⁺	732	7500 (R.T.) ⁱ⁾	658	7200 (R.T.) ⁱ⁾	645	6800 (R.T.) ⁱ⁾	957	9100 (R.T.) ^{k)}

a) 引用文献3). 但し O²⁻ の電子親和エネルギーとして -138.6 Kcal/mole を使用。

b) 10D_q は田辺一管野の図によって, 4T₁ と (4A₁, 4E) レベルより決定。

[] 内の値は原著者の解析による値。

c) () 内は測定温度を示す。

d) J. W. Stout J. Chem. Phys. 31 (1959) 709

e) R. Pappalardo J. Chem. Phys. 33 (1960) 613

f) R. N. Iskenderov et al Sov. Phys. Solid State 10 (1969) 2031

g) W. Breman, A. M. A. Verwey and S. Balt Spectrochim. Acta
24A (1968) 1623

h) G. Winter Aust. J. Chem. 21 (1968) 2859

i) A. Ludi and W. Feitknecht Helvet. Chim. Acta 46 (1963) 2226

持田 潔

j) G. W. Pratt and R. Coelho Phys. Rev. 116 (1959) 281

k) R. Newman and R. M. Chrenko Phys. Rev. 114 (1959) 1507

1) 陰イオン依存性

これは、いわゆる分光学的系列として知られているものであるが、周期律表と関係させて、二つに区分することが可能である。ひとつは F^- から O^{2-} のように周期律表にいて右から左へ元素を移したとき、 $10Dq$ が增加する性質である。もうひとつは F^- から Cl^- へそして Br^- へと周期律表の下方へ移ったとき $10Dq$ が減少する性質である。これらを表2の第2列に示す。この2つの性質を、 $10Dq$ の理論における点電荷モデル¹¹⁾は定性的に説明できるが、セミコバレントモデル¹²⁾では2番目の性質を説明するのが簡単でない。というのは、 F^- から Cl^- に配位子が変れば、当然共有結合が増すはずで、したがって $10Dq$ の増加が予測されるからである。

表2. $10Dq$ の陰イオン依存性

	$10Dq$	E_{ℓ}
	$O^{2-} : F^- : Cl^- : Br^-$	$O^{2-} : F^- : Cl^- : Br^-$
Mn^{2+}	1.18 : 1 : 0.88 : 0.84	1.34 : 1 : 0.90 : 0.88
Fe^{2+}	: 0.95 : 0.86	1.32 : 1 : 0.89 : 0.87
Co^{2+}	1.23 : 1 : 0.97 : 0.87	1.32 : 1 : 0.90 : 0.88
Ni^{2+}	1.21 : 1 : 0.96 : 0.91	1.31 : 1 : 0.90 : 0.88

(7)式によってこれらの性質を考えてみよう。まず r_0/ρ (これは(1)式で反発エネルギーを C/r^n としたときの n に対応し、関係 $n = r_0/\rho - 1$ をもつ) はボルンモデルでは10程度の値で、種々の化合物であまり変わらないと考えられており、実際、アルカリ・ハライドでは表3に見られるように変化は、一定陽イオンに注目すれば、大きくないことがわかる。そこで、

表3. アルカリ・ハライドの r_0/ρ の値 (引用文献4)より)

陽イオン \ 陰イオン	r_0/ρ		
	F	Cl	Br
Li	7.2	7.8	8.1
Na	8.0	8.8	9.1
K	9.0	9.7	9.8
Rb	9.4	10.2	10.2

イオンの3d遷移金属化合物における $10Dq$ と格子エネルギー
 今対象としている一定陽イオンの化合物では r_0/ρ は ほぼ一定とみなしうるであろう。
 次に $k_r(k_e)$ について考えよう。陽イオンの $3s, 3p, 3d_e, 3d_r$ の各電子の波動
 関数の相対的な拡がり具合は同一陽イオンの化合物を問題としているから、同一である。

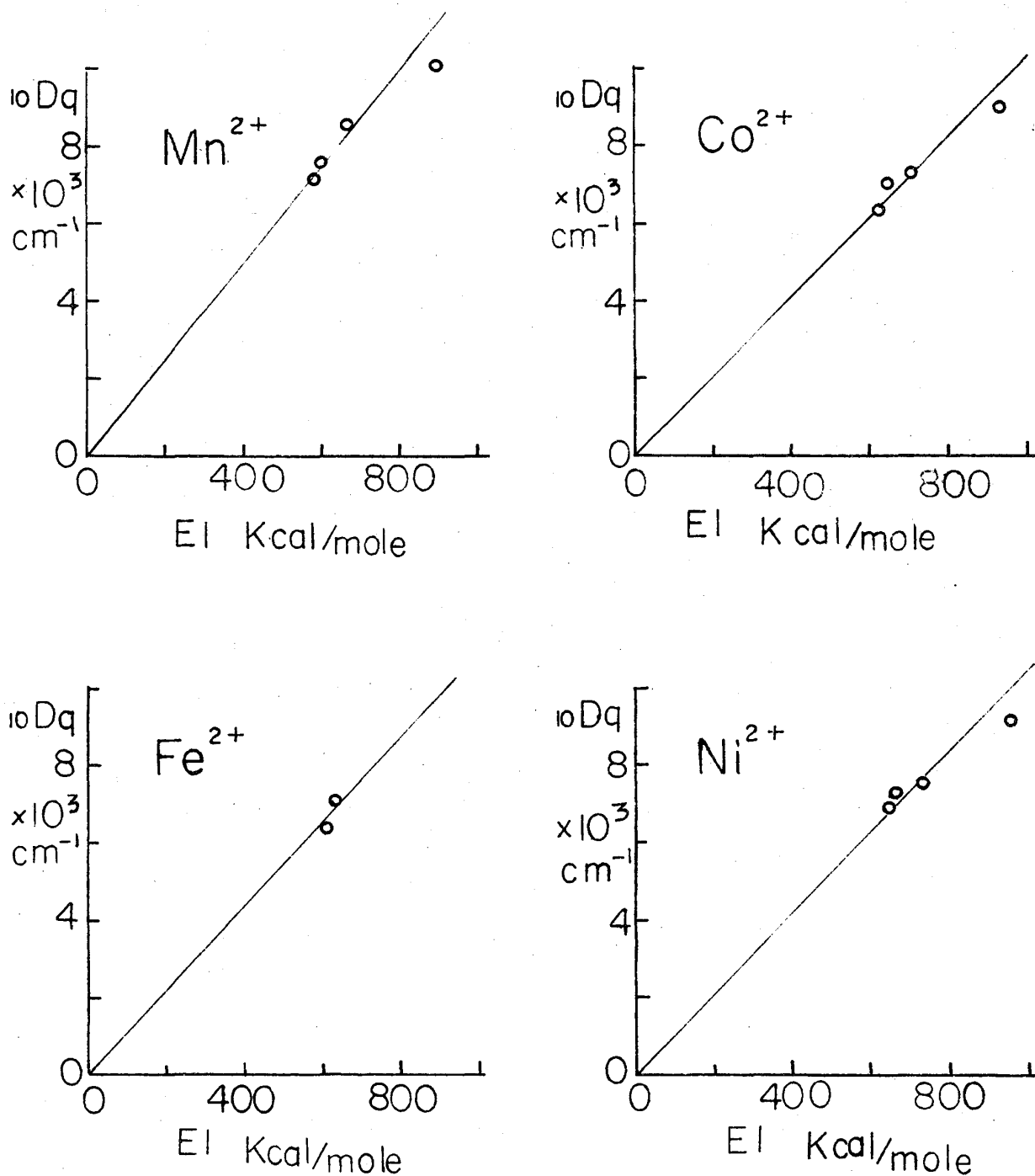


図1 $10Dq$ と格子エネルギーの関係

持田 潔

したがって (4) 式の E_R が、ある化合物から他の化合物へ移ったとき、増加したとすれば、各 ϵ_i^R も同程度増加していると考えてよいであろう。そうであれば、一定陽イオンの化合物間の E_R の比は大きいものでも 1.5 程度であるので、 $k_\gamma(k_\epsilon)$ の化合物相互の比は 1 に近いであろう。したがって、一定陽イオンの化合物の場合には (7) 式によって $10D_q$ は陰イオンの種類にかかわらず、その E_ℓ に比例することが予測される。実際、図 1 に見られるように、酸化物も含めて、大略、比例関係が成りたっていることが見られる。この $10D_q$ と E_ℓ の比例性が $10D_q$ の陰イオン依存性の二つの性質を説明しているのである (表 2 の 3 列目を見よ)。

2) 陽イオンの価数依存性

同一陰イオンの 3 価の金属イオンの $10D_q$ は 2 価のそれより 2 倍ほど大きいことが知られている。この性質は点電荷モデルでは説明できないことであった。というのは、3 価の化合物のほうが (陽イオン) - (陰イオン) 距離が短かく、 $10D_q$ を増加させる要素をもっているが、それよりも 3 価の波動関数の縮みの効果のほうが強く、全体として 3 価の $10D_q$ が 2 価のそれより小さくなってしまふからである。セミコバレントモデルでは 2 価より 3 価の化合物のほうが共有結合性が強いと考えられるので、3 価の $10D_q$ が 2 価のそれより大きいという定性的に正しい予測を与える。

(7) 式によって、この性質を考えよう。例として MnF_2 と FeF_3 を選ぶ。 Mn^{2+} と Fe^{3+} は同じ電子状態であり、しかも、周期律表でとなりあっているので、各々における $3s, 3p, 3d\sigma, 3d\epsilon$ 電子の波動関数の相対的な拡がりの程度はよく似ているであろう。そこでこの場合にも、 FeF_3 の E_R の MnF_2 のそれに対する比 (約 2) と、対応する各 ϵ_i^R の比は同程度であろう。したがって、この場合にも FeF_3 の $k_\gamma(k_\epsilon)$ の MnF_2 のそれに対する比は 1 に近いであろう。一方 r_0/ρ は E_ℓ が大きくなると小さくなるのが一般的だから (表 3 を見よ)、 FeF_2 の r_0/ρ は MnF_2 のそれより小さいであろう。したがって、 r_0/ρ の相異による効果はあったとしても FeF_3 の $10D_q$ を MnF_2 のそれより大きくするものである。結局 (7) は FeF_3 の $10D_q$ が MnF_2 のそれより大きくなるという定性的に正しい予測を与える。

3) (陽イオン) - (陰イオン) 距離依存性

Drickamer et al^{13), 14)} によって10D_qは(陽イオン) - (陰イオン) 距離をrとすると, $1/r^n$ のように変化し, $n \approx 5$ (NiOで $n = 5.0$, Ni²⁺ in MgOで $n = 6.2$, MgO中のCo²⁺で $n = 5.5$)であることが実験的に示された。これは不思議なことに点電荷モデルの与える予測と一致している。

(7)式でこれを考えてみ

よう。E_Rの大きな部分はdrとdεよりきていると考えられるので、E_Rのr依存性とε^R_{dr}, ε^R_{dε}のそれとは似ているであろう。したがって

10D_qのrの依存性はE_Rのそれに近いと考えてよいであろう。(1)式で反発エネルギー項をCを定数としてC/rⁿ

とおいて、いくつかの酸化物についてnを求めてみると表4のようになる。これは実験値と良く似ている。

表4 反発エネルギーを $\frac{C}{r^n}$ 型にとったときのnの値
(圧縮率の値は R. L. Clendenen and H. G. Drickamer J. Chem. Phys. 44 (1966) 4223より引用)

	n
MnO	5.2
FeO	4.7
CoO	5.6
NiO	5.4

4) Penney¹⁾とOrgel²⁾のグラフ

彼らは図2でd⁰とd⁵とd¹⁰をなめらかに結んだ実線より上にでた格子エネルギーの部分、各イオンにおける結晶状分裂によるエネルギーの得点と考へた。我々のみかたでは、他の事情が変らずに3d電子が充分内殻電子であれば、点線のような格子エネルギーを各イオンの化合物が示すと考へる。この場合、反発エネルギーを背負っているのはCa²⁺と同じく3s, 3p電子ということになる。実際には3dr電子は3s, 3p電子よりも陰イオンの電子との重なりが大きいため、この電子が反発エネルギーの多くの部分を背負っている。したがって、点線より下に格子エネルギーがくるイオンの化合物は、3dr電子が存在するため、格子がそうでないときよりも縮めず、結果として格子エネルギーがそれだけ小さく(絶対値)なると解釈されること

持田 潔
になる。

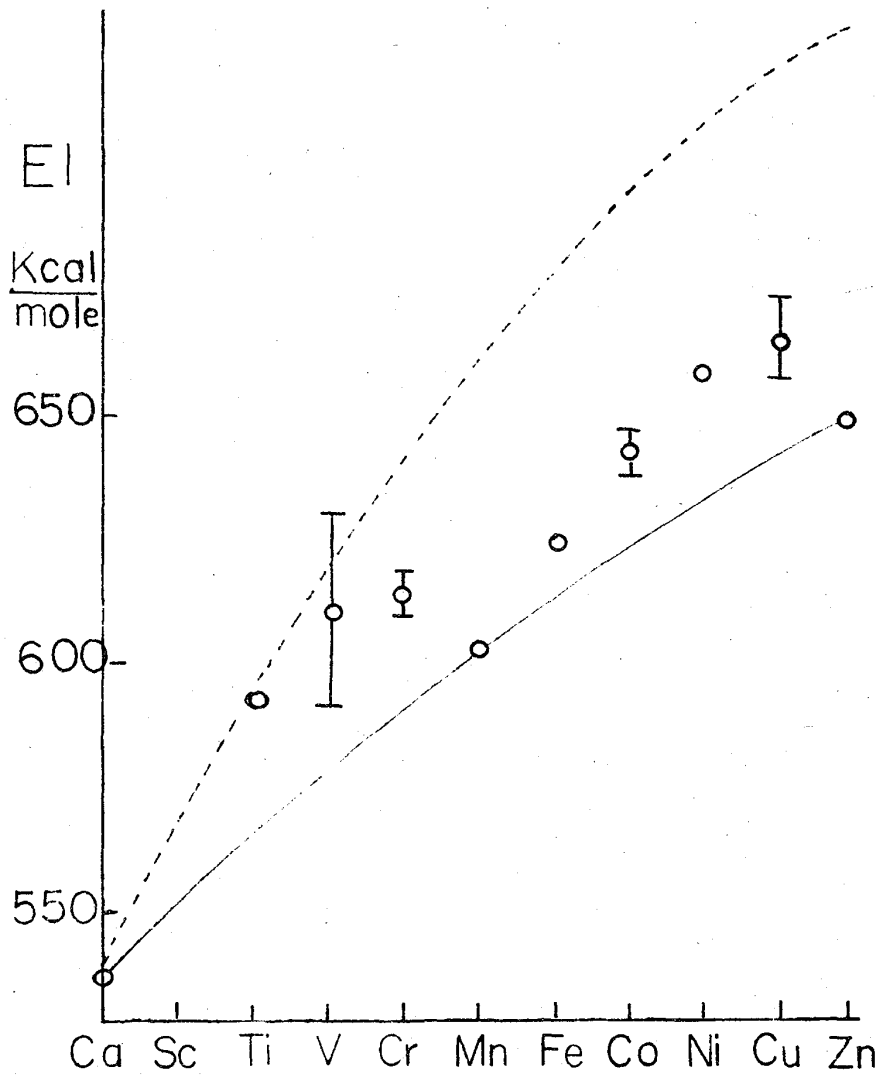


図2. MCl_2 の格子エネルギー
(引用文献3)より)

実線 ; d^0, d^5, d^{10} をなめらかに結んだもの

点線 ; d^1 電子をもたないイオンを結ぶ線を
なめらかに外そうしたもの

引 用 文 献

- 1) W. G. Penney Trans. Faraday Soc. 35 (1940) 627
- 2) L. E. Orgel J. Chem. Soc. 1952 4756
- 3) P. George and D. S. McClure Progress in Inorganic Chemistry 1 (1959) 381
- 4) 例えば M. P. Tosi Solid state Physics 16 (1964) 1
- 5) P. O. Löwdin Arkiv f. Matem. Astro Fyz. 35A No. 9
- 6) R. Landshoff Zs. f. Phys. 102 (1936) 201
- 7) Y. Tanabe and S. Sugano J. Phys. Soc. Japan 11 (1965) 864
- 8) J. Yamashita J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 339
- 9) E. A. Perez - Albuerne and H. G. Drickamer J. Chem. Phys. 43 (1965) 1381
- 10) Y. Tanabe and S. Sugano J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 766
- 11) J. H. Van Vleck J. Chem. Phys 7 (1939) 72
- 12) S. Sugano and R. G. Shulman Phys. Rev. 130 (1963) 517
- 13) H. G. Drickamer J. Chem. Phys. 47 (1967) 1880
- 14) S. Minomura and H. G. Drickamer J. Chem. Phys. 35 (1961) 903