

1. 希土類ヘキサボライドの結晶場分裂と p-f 混成

池田真人

本研究では、希土類ヘキサボライド (RB_6) の内 CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 を取りあげる。いずれも CsCl 型結晶構造を持つ。この内 CeB_6 は典型的な高濃度近藤物質として、種々の異常な性質を示すことで知られている。そのどれが近藤効果と関係しているか明らかにするためには、近藤効果を起こさない PrB_6 , NdB_6 などの参照系との比較が重要である。特に結晶場について取り上げ、3 化合物について統一の見地から結晶場分裂が説明可能か、否かを調べた。上記化合物中で希土類元素はいずれも +3 価で、その価電子は各々 $4f^1$, $4f^2$, $4f^3$ という状態である。結晶場の起源としては点電荷模型で説明することも考えられる。しかし RB_6 の特徴は、希土類をかこむ格子点が B_6 という大きな 8 面体の分子構造を成し、 B_6 上に多種の分子軌道がつくられこの多種の軌道と $4f^7$ 状態の混成が重要である。以前に CeB_6 の結晶場分裂のレベルスキームは Γ_7 (基底) - Γ_8 (27°K) として諸物性が論じられた。しかし最近 Γ_8 (基底) - Γ_7 (545°K) という逆転した値が実験により得られた。そこでこの値を混成効果で得ることができるか。又 PrB_6 , NdB_6 とやはり統一的に説明できるかというのが本研究の動機である。方針は以下の通り。 B_6 の軌道は Band 構造を成しているが簡単のため Bond で扱うすなわち多種の軌道をいくつかの discrete なレベルで近似する。atomic な $4f^7$ と B_6 の軌道の混成は n , n_1 のものとししかとらない混成の効果は $(S + \sigma)$, $(P + \sigma)$, $(P + \pi)$ の 3 コの 2 中心積分をパラメータとして得られる。結晶場とは周囲の原子による擾動と受けることによるエネルギーシフトである。簡単には 2 次擾動で計算できるが、高次の効果を見捨てる理由はない。高次の内重要なものをとるとその効果は 2 次擾動の表式の分母にくり込み、 $4f$ のエネルギーレベルをシフトさせる。 CeB_6 についてはこれが大きく、3 化合物の結晶場を統一的に論ずるには無視できないことが解った。そして、結晶場は以上の混成の効果が主であることが解った。