

2B13

I_h 対称における $(\Gamma_8 + \Gamma_9) \times (g + 2h)$ Jahn-Teller 問題

(京大福井セ*, 京大院工**, ルーヴァンカトリック大***)

佐藤 徹***, Arnout Ceulemans***

【序】 I_h 対称における 6 重縮退スピン表現の Jahn-Teller 不安定性について、最近、検討がなされている [1]。この振電不安定性は、 $\Gamma_9 \times (g + 2h)$ と表現される。ここで Γ_9 は、 I_h 対称における 6 重縮退スピン表現、 g と h はそれぞれ、4 重と 5 重縮退振動である。このような振電系の具体例としては、正二十面体あるいは正十二面体の cage の中に $4d^9$ or $5d^9$ の遷移金属イオンが内包されたような系を考えることができる。 I_h 配位子場において、このようなイオンのスピン-軌道基底準位 ${}^2D_{5/2}$ は Γ_9 表現として変換する。さらに、このようなイオンは d^9 配置に由来する振電不安定性を示す。

また、 2D 状態は、スピン-軌道相互作用により ${}^2D_{5/2}$ と ${}^2D_{3/2}$ に分裂する。4 重縮退した ${}^2D_{3/2}$ は、 Γ_8 表現として変換する。 Γ_8 も振電不安定性を示し、その振電相互作用は $\Gamma_8 \times h$ と表すことができる。これらの相互作用と状態の関係を図 1 にまとめた。

本研究では、 I_h 対称配位子場の中の 2D 遷移金属イオンにおいて Jahn-Teller 相互作用とスピン-軌道相互作用が共存している場合について検討した。

【モデル】図 1 の左側に示すように、軌道 D 状態は 5 重項 H を与える。これは $H \times (g + 2h)$ の Jahn-Teller 相互作用を示す。このタイプの Jahn-Teller 相互作用は、フラレンカチオン C_{60}^+ との関係で詳細に研究されている [2, 3, 4, 5]。ここでは、線形振電相互作用のみを考え、各対称種について一つの Jahn-Teller 活性な振動モードを考慮した Jahn-Teller ハミルトニアンを Jahn-Teller 相互作用が断熱領域にあるときについて検討した。

また、図 1 の右側に示すように、スピン-軌道相互作用により、 2D 項は $J = 5/2$ と $J = 3/2$ の副準位に分裂する。この分裂幅は、 ζ をスピン-軌道相互作用定数として、

$$\Delta E = E_{3/2} - E_{5/2} = \frac{5}{2}\zeta \quad (1)$$

となる。 I_h 対称の配位子場においては、 $J = 5/2$ 状態と $J = 3/2$ 状態は、それぞれスピン表現 Γ_9 と Γ_8 として変換する。これらのスピン表現について、Jahn-Teller 活性な振動モードは、反対称積表現を簡約して

$$\{\Gamma_8\}^2 - a = h, \quad (2)$$

$$\{\Gamma_9\}^2 - a = g + 2h. \quad (3)$$

また、積表現

$$\Gamma_8 \times \Gamma_9 = t_1 + t_2 + 2g + 2h. \quad (4)$$

からわかるように、これらの J -副準位の間には、非対角な相互作用が存在する。

以上のことに基づき、複素スピン表現を基底とすつ 10×10 Jahn-Teller ハミルトニアンを構成した。 Γ_8 ハミルトニアンと Γ_9 ハミルトニアンは、それぞれ

$$W(\Gamma_8) = \begin{pmatrix} u & \gamma & \delta & 0 \\ \gamma^* & -u & 0 & \delta \\ \delta^* & 0 & -u & -\gamma \\ 0 & \delta^* & -\gamma^* & u \end{pmatrix}, \quad W(\Gamma_9) = \begin{pmatrix} \frac{k}{\sqrt{3}} + l & \mu & \nu & \sigma & \tau & 0 \\ \mu^* & \frac{k}{\sqrt{3}} - l & \kappa & \lambda & 0 & \tau \\ \nu^* & \kappa^* & \frac{-2k}{\sqrt{3}} & 0 & \lambda & -\sigma \\ \sigma^* & \lambda^* & 0 & \frac{-2k}{\sqrt{3}} & -\kappa & \nu \\ \tau^* & 0 & \lambda^* & -\kappa^* & \frac{k}{\sqrt{3}} - l & -\mu \\ 0 & \tau^* & -\sigma^* & \nu^* & \mu^* & \frac{k}{\sqrt{3}} + l \end{pmatrix}. \quad (5)$$

なる構造を持っている。ここで表現基底はそれぞれ、複素スピン表現

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{2}{\sqrt{5}} | +2 \rangle | \beta \rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} | +1 \rangle | \alpha \rangle, & \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} | +1 \rangle | \beta \rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} | 0 \rangle | \alpha \rangle, \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} | -1 \rangle | \alpha \rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} | 0 \rangle | \beta \rangle, & \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{2}{\sqrt{5}} | -2 \rangle | \alpha \rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} | -1 \rangle | \beta \rangle. \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} \left| \frac{5}{2}, +\frac{5}{2} \right\rangle &= | +2 \rangle | \alpha \rangle, & \left| \frac{5}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} | +2 \rangle | \beta \rangle + \frac{2}{\sqrt{5}} | +1 \rangle | \alpha \rangle, \\ \left| \frac{5}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} | +1 \rangle | \beta \rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} | 0 \rangle | \alpha \rangle, & \left| \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} | -1 \rangle | \alpha \rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} | 0 \rangle | \beta \rangle, \\ \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} | -2 \rangle | \alpha \rangle + \frac{2}{\sqrt{5}} | -1 \rangle | \beta \rangle, & \left| \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle &= | -2 \rangle | \beta \rangle. \end{aligned}$$

である。

【計算結果】種々の変形に対するエネルギー固有値の変化を計算した。図2に pentagonal distortion

$$Q_{D5d} = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(\sqrt{3} Q_{H\theta} - Q_{H\epsilon} + \sqrt{6} Q_{Hy} \right). \quad (6)$$

に対するエネルギー固有値の変化を示す。

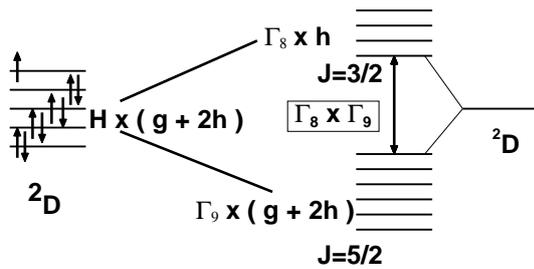


図 1: I_h 対称配位子場の中の 2D 遷移金属イオンにおける Jahn-Teller 相互作用とスピン-軌道相互作用

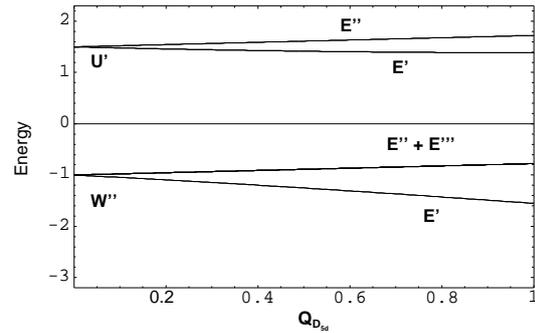


図 2: Pentagonal distortion に対するエネルギー固有値 ($F_{Hb}^{orb} = 1$, $\zeta = 1$, $Q_{H\theta} = \sqrt{3/10} Q_{D5d}$, $Q_{H\epsilon} = -\sqrt{1/10} Q_{D5d}$, $Q_{Hy} = \sqrt{6/10} Q_{D5d}$)

$\Gamma_9 (W'')$ は、2重縮退した状態と4重縮退した状態に分裂する。さらに、変形に対してエネルギー固有値が直線的に変化していることから、スピン-軌道相互作用の存在下においても、Jahn-Teller 効果が保持されていることが分かる。

【結論】 I_h 対称の4重項スピン表現と6重項スピン表現に関する $(\Gamma_8 + \Gamma_9) \times (g + 2h)$ Jahn-Teller 問題において、振電相互作用とスピン-軌道相互作用が共存する場合について、検討した。いくつかの変形に対するスペクトルの変化を求めた。スピン-軌道相互作用が強い場合でも、Jahn-Teller 活性が失われないことがわかった。 I_h 対称の cage に内包された遷移金属原子が 2D である場合に、この問題は対応する。

参考文献

- [1] A. Ceulemans, E. Lijnen, Q.-C. Qiu, ChemPhysChem. 8 (2006) 64–67.
- [2] A. Ceulemans, P. W. Fowler, J. Chem. Phys. 93 (2) (1990) 1221–1234.
- [3] C. C. Chancey, M. C. M. O'Brien, The Jahn-Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1997.
- [4] C. Moate, M. O'Brien, J. Dunn, C. Bates, Y. Liu, V. Polinger, Phys. Rev. Lett. 77 (21) (1996) 4362–4365.
- [5] N. Manini, A. D. Corso, M. Fabrizio, E. Tosatti, Phil. Mag. B81 (8) (2001) 793–812.