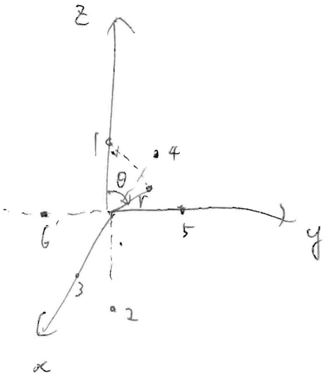
八面体結晶場中の3d電子



空間内の点Pの電子$(-e)$

点1〜6には $-Ze$ の電荷.

$$U_1 = \frac{(-Ze)(-e)}{d} = \frac{Ze^2}{d}$$

$$d = \sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\theta} = a\sqrt{1-\frac{2r}{a}\cos\theta+\left(\frac{r}{a}\right)^2}$$

$\frac{r}{a} = q,\ \cos\theta = t$ として. $d = a\sqrt{1-2qt+q^2}$

$$\frac{1}{\sqrt{1-2qt+q^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t)\, q^l$$

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l\, l!}\frac{d^l}{dt^l}\left(t^2-1\right)^l$$ ルジャンドル多項式

$$U_1 = \frac{Ze^2}{a}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos\theta)$$

$$= \frac{Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)P_1(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta)+\cdots\right]$$

これに点2の効果を加える

$\cos^n(\theta+\pi) = -\cos^n\theta$ より

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)+\cdots\right]$$

$\cos\theta = \frac{z}{r}$ を用いて

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2\left(\frac{3z^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4\left(\frac{35z^4}{r^4}-\frac{30z^2}{r^2}+3\right)\right]$$

$U_3+U_4 = \qquad \frac{3x^2}{r^2} \qquad x^4 \qquad x^2$

$U_5+U_6 = \qquad \frac{3y^2}{r} \qquad y^4 \qquad y^2$

よって $U = \sum_{l=1}^{6} U_l = \underbrace{\frac{6Ze^2}{a}}_{A} + \underbrace{\frac{35Ze^2}{4a^5}}_{D}\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$

$$= A + D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$$

Coulomb 力による期待値

$$\langle E_p \rangle = \int \psi^* U \psi \, d\tau$$

3d 電子のうち, $m_l = 0$ $(n=3,\ l=2,\ m=0)$ $\psi_{3,2,0} = R_{3,2}(r)\,\Theta_{2,0}(\theta)\,\Phi_0(\varphi)$

$$= \left[R_{3,2}(r)\right]\left[\frac{\sqrt{10}}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right)\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]$$

$$\langle E_p \rangle = \int R^*\Theta^*\Phi^* D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right) R\Theta\Phi \, d\tau$$ を計算する。 Ⓐ

$x^4+y^4+z^4 = \left[\sin^4\theta\left(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi\right)+\cos^4\theta\right]r^4$ として φ のみ積分する。

$$\int_0^{2\pi} \Phi_0^*\left(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi\right)\Phi_0 \, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(c^4+s^4\right)d\varphi \doteqdot \frac{3}{4} \quad \frac{1}{2\pi}\cdot 4\cdot\left(\frac{3}{16}\pi\cdot 2\right)$$

$$\begin{cases} \int_0^{2\pi} \sin^4\varphi \, d\varphi = \frac{3}{16}\pi \\ \int_0^{2\pi} \cos^4\varphi \, d\varphi \ \text{〃} \end{cases}$$

次に, Θ 方向の積分.

$$\int_0^{\pi} \Theta^* r^4\left(\frac{3}{4}\sin^4\theta + \cos^4\theta\right)\Theta \sin\theta \, d\theta$$

$\Theta = \Theta^* = \frac{\sqrt{10}}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$ を代入

$$= \cdots = \frac{5}{7}r^4$$

$$\left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2m}x \sin^{2n+1}x \, dx = \cdots = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2m-1)\cdot 2\cdot 4\cdot 6\cdots 2n}{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2m+2n+1)}\right.$$ 公式.

$$Ⓐ \to \langle E_p \rangle = \int_0^{\infty} R^*\left(\frac{5}{7}Dr^4\right)R\cdot r^2 dr - \int_0^{\infty} R^*\left(\frac{3}{5}Dr^4\right)R\cdot r^2 dr$$

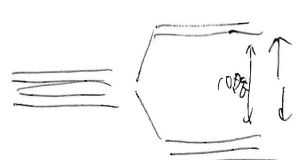
$$= \frac{4}{35}D\int_0^{\infty} R^2 r^4 \cdot r^2 dr$$

ここで $q = \frac{2}{105}\int_0^{\infty} R^2 r^4 \cdot r^2 dr$ とおき, $\langle E_p \rangle_{3,2,0} = 6Dq$ となる。

結果として, z^2, x^2-y^2 軌道 $\longrightarrow 6Dq$

xy, yz, zx $\longrightarrow -4Dq$

3d 準位の結晶場分裂 (八面体) $\longrightarrow$ t_{2g}, e_g 軌道へ.

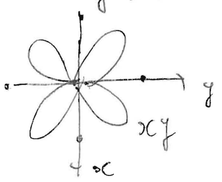


$6Dq$ $e_g\,(d\gamma)$

$-4Dq$

$t_{2g}\,(d\varepsilon)$

直感的なイメージは,



3d 電子の軌道が 配位子の電荷を避けることで安定となる。