

担当：藤森 淳

時間：100 分

答案用紙は 2 枚とも氏名、学籍番号を明記し提出すること。

[問題] 立方対称 (O_h 対称) の結晶場中に局在する電子の固有状態のひとつである 3 重縮退した t_{2g} 状態を考える。 t_{2g} 状態の固有関数 ϕ_γ ($\gamma = \xi, \eta, \zeta$) はそれぞれ yz 、 zx 、 xy の角度依存性をもち、自由原子の固有関数 $\phi_{l,m}$ を用いて

$$\phi_\xi = \frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{2,1} - \phi_{2,-1}), \quad \phi_\eta = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2,1} + \phi_{2,-1}), \quad \phi_\zeta = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{2,2} + \phi_{2,-2})$$

で与えられる。以下の問いに答えよ。

- (1) \hbar を単位とした軌道角運動量の z 成分 l_z を、 t_{2g} 軌道 ϕ_γ を基底とした 3×3 行列で表示せよ。この結果に座標のサイクリック変換を適用して、 l_x 、 l_y の 3×3 行列表示も求めよ。
- (2) 上で求めた 3×3 行列は、自由原子の $l = 1$ 軌道 (p 軌道) ϕ_α ($\alpha = x, y, z$) を基底とした l_x 、 l_y 、 l_z の 3×3 行列表示とどう異なるか。ここで、 ϕ_α は $\phi_{l,m}$ を用いて

$$\phi_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1,1} - \phi_{1,-1}), \quad \phi_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{1,1} + \phi_{1,-1}), \quad \phi_z = \phi_{1,0}$$

で与えられる。

電子のスピン自由度も考えた場合、 t_{2g} 状態の固有関数は 6 重縮退した $\psi_{\gamma,\sigma} \equiv \phi_\gamma \chi_\sigma$ ($\gamma = \xi, \eta, \zeta$; $\sigma = \uparrow, \downarrow$) で与えられるが、ハミルトニアン $H_{so} \equiv \lambda(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$ ($\mathbf{l} \equiv (l_x, l_y, l_z)$ 、 $\mathbf{s} \equiv (s_x, s_y, s_z)$ 、 $\lambda > 0$) で表されるスピン-軌道相互作用が有限の場合、自由原子の p 軌道が $j = \frac{1}{2}$ 状態と $j = \frac{3}{2}$ 状態にスピン-軌道分裂を示すのと同様、 t_{2g} 軌道もスピン-軌道分裂を示す。

- (3) H_{so} を、 $\psi_{\gamma,\sigma}$ を基底とした 6×6 行列で表示せよ。 6×6 行列は、 3×3 行列 4 ブロック ((\uparrow, \uparrow) ブロック、 (\uparrow, \downarrow) ブロック、 (\downarrow, \uparrow) ブロック、 (\downarrow, \downarrow) ブロック) からなるように示せ。
- (4) H_{so} を対角化すると、2 重縮退した固有状態

$$\psi_{j_{\text{eff}}=\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{\xi,\uparrow} + i\psi_{\eta,\uparrow} + \psi_{\zeta,\downarrow}), \quad \psi_{j_{\text{eff}}=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-i\psi_{\zeta,\uparrow} - i\psi_{\xi,\downarrow} + \psi_{\eta,\downarrow})$$

($j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ 状態と呼ばれる) とこれに直交する 4 重縮退した固有状態 ($j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ 状態と呼ばれる) にスピン-軌道分裂する。それぞれの状態での H_{so} の期待値を求めよ。

- (5) 上で求めたスピン-軌道分裂は、自由原子の p 軌道のスピン-軌道分裂とどのように異なるか。また、その理由を (2) の解答と関連付けて述べよ。
- (6) $5d$ 遷移金属化合物ではスピン-軌道分裂の大きさが 1 eV のオーダーになるため、 $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ 状態からなるエネルギーバンドと $j_{\text{eff}} = \frac{3}{2}$ 状態からなるエネルギーバンドが明確に分離することが多い。分離した $j_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ バンドの性質を、スピン自由度 2 のみを持つ $l = 0$ 原子軌道 (s 軌道) からなるエネルギーバンドとの類推で考察・議論できることを利用して、 $5d$ 遷移金属酸化物 Sr_2IrO_4 がモット絶縁体である理由を述べよ。ここで、酸化物中での Sr、O の価数は Sr^{2+} 、 O^{2-} 、中性 Ir 原子の外殻電子配置は $5d^7 6s^2$ であることを用いてよい。