チタン酸バリウムの電子構造

竹 内 望*・神 田 精 一*

(昭和 45 年 1 月 16 日受理)

Electronic Structure of Barium Titanate

Nozumu TAKEUCHI and Seichi KANDA

Faculty of Engineering, Tokushima University,
(2-1 Minami-josanjima, Tokushima)

The electronic structure of $(\text{TiO}_6)^{8-}$ molecular ions has been calculated by using the SCCC-MO method. The reflection spectrum of BaTiO_3 single crystal observed by Cardona is tentatively interpreted from the results.

1. 緒 言

チタン酸バリウム (BaTiO_3) はよく知られた強誘電体であって、その結晶構造はキュリー点 (120°C) 以上では Fig. 1 のように立方対称をもつペロブスカイト型であり、以下では自発分極を示して正方晶系となり、 c 軸の長さが a, b 両軸よりごく僅かだけ長くなる。また、さらに温度が下がって -100°C 附近になると三斜晶系へと移行する。一方、強誘電性は示さないが、これと化学的によく似た化合物であるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、室温では完全な立方対称ペロブスカイト

Fig. 1. Unit cell of the perovskite structured barium titanate.

型である¹⁾。

Cardona はこの 2 種の酸化チタン化合物および金紅石 (rutile, TiO_2) 単結晶の光反射スペクトルを広い波長範囲 ($0 \sim 20\text{eV}$) にわたって測定し、その結果を Kramers-Kronig の関係式を用いて吸収係数に換算している²⁾。これらの反射曲線 (吸収曲線も同様) は $E_0, A_1, A_2, (A_3), B_1, B_2, C_1, C_2$, および E と名付けられた反射 (吸収) の極大を示しているが、かれはこの原因の説明に、Kahn および Leyendecker が酸素 (O^{2-}) の $2p$ 電子とチタンの (Ti^{3+}) $3d$ 電子の波動関数を用いて計算した SrTiO_3 のエネルギーバンド³⁾ 間の遷移 [$\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$] を主として使用し、補足的に他のレベル間の遷移 [すなわち $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(4s)$, $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Sr}(5s)$ または $\text{Ba}(6s)$, および $\text{O}(2s) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ など] を考えている。

他方、Šimánek および Šroubek は⁴⁾、Kahn および Leyendecker の計算が実験値との合致を得るために Madelung ポテンシャルの評価の際に、チタンや酸素の共有結合性によるイオン価の減少を考慮している反面、これに伴うべきイオン化エネルギーの変化を無視していることについて批評を行なっている。(ただし、さらに

- 1) 山下次郎: 岩波講座現代物理学 II.G. 誘電体 (1955) など。
- 2) M. Cardona: *Phys. Rev.*, **140**, A651 (1965)
- 3) A.H. Kahn and A.J. Leyendecker: *Phys. Rev.*, **135**, A1321 (1964)
- 4) E. Šimánek and Z. Šroubek: *Phys. Stat. Sol.* **8**, K47 (1965)

* 徳島大学工学部, 徳島市南常三島 2-1

昭和 44 年 10 月 31 日, 日本化学会・日本分析化学会九州・中国四国支部北九州大会で講演

電荷の移動に伴う分極エネルギーを考慮すると, Kahn らの計算は幸いにもほとんど無修正で成立するという結果を得ている). Šimánek らによれば, 酸素からチタンへの電荷移動による O^{2-} のイオン性の減少量は $\Delta z=0.3$ と与えられる. かれらの考え方は $(TiO_6)^{8-}$ 分子イオンを想定することに立脚しているが, これはかれら自身も述べているように, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ および TiO_2 の3種類の結晶を通じて光吸収スペクトル, すなわちバンド間隔の測定値がほとんど等しいという事実と矛盾していない.

筆者らはこの点に着目して, $(TiO_6)^{8-}$ 分子イオンのエネルギーレベルを, 近年 Ballhausen および Gray によって考案されたいわゆる SCCC-MO (Self-consistent Charge and Configuration Molecular Orbital)法⁵⁾ によって計算し, 得られたレベル間の1電子遷移とチタン酸バリウムの吸収曲線との対応づけがどの程度まで可能であるかを検討することとした.

2. SCCC-MO 法による計算

2.1 方法のあらまし

Gray およびその共同研究者たち, および他の若干の人々は, SCCC-MO 法によって多くの簡単な構造をもつ錯塩についてエネルギーレベルの計算を行なって来ているが, 方法そのものが半経験的要素を含んでいるため, 計算結果については十分な検討が要求されている⁶⁾. まづその概略を述べておこう.

この方法の原理は, 化学結合に関係している金属イオンの d, s, p , 軌道にある電子数 (一般に非整数, configuration) およびイオン価 q を計算の input に仮定することにより出発し, 永年方程式 $|H_{ij} - G_{ij}E| = 0$ の解を求め, Mulliken の population analysis⁷⁾ を遂行することによって output の d, s, p 電子数および q 値を得, 最終的には, これらパラメーターの収斂値に到達する自己無撞着法である. 主な問題点としては, 金属の H_{ii} には原子価の2次函数で近似した Valence State Ionization Energy (VSIE) の負値を用い, また非対角項 H_{ij} には Wolfsberg-Helmholz 近似⁸⁾ により, $H_{ij} = FG_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2$, (あるいは変則的に $H_{ij} = -$

$FG_{ij}(H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2}$ または $H_{ij} = 2FG_{ij}H_{ii}H_{jj}/(H_{ii} + H_{jj})$ など, 前者は主に Gray および共同研究者, 後者は Yeranós⁹⁾ を使用していること, 配位子の H_{jj} に対しては, 多くの場合, 定数を使用していること, また波動函数は一般に定まった原子価に対して与えられており, 非整数原子価に対しては与えられていないこと, さらに重なり積分も計算の input 時に与えた定数値を最後まで固定していること, 等の諸点が考えられる.

しかしながら, これらの問題点の多くは他の分子軌道法, あるいは Kahn らの行なったバンド計算法についても多かれ少なかれ共通のものであって, 特に SCCC-MO 法を拒絶する根拠とはなり得ないと思われる. 以下では, この方法が多分に半経験的であることの認識の上で, Basch らの方法¹⁰⁾ が比較的に実験結果との良い一致を得ている事実を尊重して, H_{ij} には相乗平均法, またチタンに対する $F\sigma$ 値には彼等の経験式に従い 1.546 という値を採用することとした. また $F\pi$ には 2.000 を使用した. なお, 配位子に対する H_{jj} 値は固定とし, これも彼等の報告¹⁰⁾ に従い酸素原子の $p\pi$ で -127.4 kK , また $p\sigma$ は $p\pi$ よりおよそ 10 kK 低いとの経験的事実より -137.4 kK と仮定して計算した. $(TiO_6)^{8-}$ 分子イオンに対する計算の詳細は次の節で述べる.

2. $(TiO_6)^{8-}$ 分子イオンについての計算

チタンを中心として6コの酸素が完全な O_h 対称を形成している場合について計算する. Ti-O 間の距離は $BaTiO_3$ では $2.000\text{ \AA}$ である酸素の $2s$ 軌道にある電子のイオン化エネルギーは, -260.8 kK ¹⁰⁾ で 100 kK 以上も p 状態のそれより低いので, この際考慮しない. したがって今の場合, 分子軌道を占める電子の総計は中性のチタンより外殻電子 ($3d^2 4s^2$) 4 コ, 中性の酸素6原子より $2p$ 電子が各4コ (すなわち 24 コ), それにイオン価より8コで 36 コに達する. 用いた波動函数は, チタンに対しては結果的にこれが+1 価 ($q=1$) 附近の値をとることを予想して, 対応する Richardson ら¹¹⁾ の函数を用い, また酸素に対しては Ballhausen および Gray¹²⁾ が $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ 分子イオンの計算に用いた Hartree の SCF 軌道函数を用いた. すなわち

$$\phi(3d) = 0.4391\phi_3(4.55) + 0.7397\phi_3(1.60)$$

$$\phi(4s) = -0.2231\phi_1(21.40) + 0.7751\phi_2(8.05)$$

5) C.J. Ballhausen and H.B. Gray: Molecular Orbital Theory, W.A. Benjamin, Inc., New York (1965)

6) R.F. Fenske, K.G. Caulton, D.D. Radtke and C.C. Sweeney: *Inorg. Chem.* 5, 951 (1966)

7) R.S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955)

8) M. Wolfsberg and L. Helmholz: *J. Chem. Phys.*, 20, 837 (1952)

9) W. Yeranós: *Mol. Phys.*, 11, 85 (1966)

10) H. Basch, A. Viste and H.B. Gray: *J. Chem. Phys.*, 44, 10 (1966)

11) J.W. Richardson, W.C. Nieupoort, R.R. Powell and W.F. Edgell: *J. Chem. Phys.*, 36, 1057 (1962)

12) C.J. Ballhausen and H.B. Gray: *Inorg. Chem.*, 1, 111 (1962)

$$-0.1985\phi_3(3.64)+1.0164\phi_4(1.20) \\ \phi(4p)=0.04642\phi_2(8.80)-0.17729\phi_3(3.31) \\ +1.01438\phi_4(1.08)$$

$$\phi(2p)=0.6804\phi_2(1.55)+0.4038\phi_2(3.43)$$

である。ここで $\phi_n(\mu)=N_\mu r^{n-1} \exp(-\mu r)$ で N_μ は正規化定数である。チタンに対する H_{ii} を VSIE から求めるには、Ballhausen および Gray⁵⁾ に従い次の関係式を使用した。すなわち

Assumed charge on Ti: $q=4-d-s-p$

Assumed configuration on Ti: $d^{(4-s-p-q)}s^s p^p$

$$-H_{dd}=(1-s-p)(dVSIE: d^n)+s(dVSIE: d^{n-1}s) \\ +p(dVSIE: d^{n-1}p)$$

$$-H_{ss}=(2-s-p)(sVSIE: d^{n-1}s) \\ +(s-1)(sVSIE: d^{n-2}s^2)+p(sVSIE: d^{n-2}s p)$$

$$-H_{pp}=(2-s-p)(pVSIE: d^{n-1}p) \\ +(p-1)(pVSIE: d^{n-2}p^2)+s(pVSIE: d^{n-2}s p)$$

ここで $(dVSIE: d^n), (dVSIE: d^{n-1}s), \dots$

$$(pVSIE: d^{n-2}s p)$$

などは、それぞれ q に関する2次関数 ($VSIE=Aq^2+Bq+C$) で与えられるが、それらの係数値はBaschらの結果¹³⁾を採用した。また Ballhausen らの本⁵⁾には

$H_{ii}=aH_{ii'}$ として $H_{ii'}$ を上式で与えているが、中心金属に対しては $a=1$ であるのでここでは直接に H_{ii} と記した。

Mulliken ら¹⁴⁾, Jaffe ら¹⁵⁾および Jaffe¹⁶⁾ の与えた2

Table 1. Group overlap integrals.

Representation	Without $L-L$ correction	With $L-L$ correction
$A_{1g}(2p\sigma, 4s)$	0.2684	0.2358
$E_g(2p\sigma, 3d\sigma)$	0.2674	0.2854
$T_{2g}(2p\pi, 3d\pi)$	0.2601	0.2443
$T_{1u}(2p\sigma, 4p\sigma)$	-0.1423	-0.1432
$T_{1u}(2p\pi, 4p\pi)$	0.3416	0.3341

Table 2. H_{jj} correction factors ($a's$).

$A_{1g}(2p\sigma)$	1.2279
$E_g(2p\sigma)$	0.8603
$T_{1u}(2p\sigma)$	0.9873
$T_{1u}(2p\pi)$	1.0432
$T_{1g}(2p\pi)$	0.8268
$T_{2u}(2p\pi)$	0.9560
$T_{2g}(2p\pi)$	1.1178

Table 3. Molecular orbitals for $(TiO_6)^{8-}$.

Designation	Eigenvalue (in kK)	Ground-state electron occupancy	Eigenvectors				
			3d	4s	4p	2p σ	2p π
1a _{1g}	-178.95793	2		0.004724		0.998875	
1t _{2g}	-156.58023	6	0.483410				0.765227
1e _g	-155.77943	4	0.310686			0.865958	
1t _{1u}	-135.65940	6			0.001119	1.000148	0.004479
2t _{1u}	-134.55294	6			0.136817	0.014599	0.946117
t _{2u}	-121.79934	6					1.000000
t _{1g}	-105.33965	6					1.000000
2t _{2g}	-92.09675	0	0.910925				-0.691302
2a _{1g}	-88.37128	0		0.992668		-0.497603	
2e _g	-77.37901	0	0.733701			-0.920443	
3t _{1u}	-33.17540	0			1.064678	0.152011	-0.483202

Configuration: $d=2.6426$, $s=0.0050$, $p=0.3600$, $q=0.9924$

$H_{dd}=-121.07$, $H_{ss}=-99.27$, $H_{pp}=-55.81$ (in kK)

13) H. Basch, A. Viste and H.B. Gray: *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 3, 458 (1965)

14) R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff: *J. Chem. Phys.*, 17, 1248 (1949), すでに Ballhausen ら⁵⁾が指摘しているように、この論文の式(14)-3, および(14)-4 は符号が逆、また式(31), (33), (35), (40), (42) および (45) も符号が逆、Table XXI. $s(2p\pi, 2p\pi)$ は $s(2p\pi, 3p\pi)$ のミスプリントである。

15) H.H. Jaffe and G.O. Doak: *J. Chem. Phys.*, 21, 196 (1953), この論文の式 (6) はミスプリント, 正しくは

$$s(2p\sigma, 3d\sigma)=(1/4)(15)^{1/2}n_{2,3}[-A_5(B_1-3B_3) \\ -A_4(B_0+B_2)-A_3(B_1+3B_5)+A_2(3B_0+B_4) \\ +A_1(B_3+B_5)-A_0(3B_2-B_4)]$$

である。

16) H.H. Jaffé: *J. Chem. Phys.*, 21, 258 (1953), この論文で (20) 式および (21) の係数はいずれも (15/16) が正しく、(15/8) はミスプリントである。

Fig. 2. Molecular orbital energy level scheme for $(\text{TiO}_6)^{8-}$ molecular ions.

中心重なり積分を求める一般公式を利用して計算した結果得た Group Overlap Integral の値を Table 1 に、また配位子の H_{jj} に対する修正係数を Table 2 に示した。

電子計算機を利用した反復計算により、 $(\text{TiO}_6)^{8-}$ 分子イオンについてエネルギー固有値、固有ベクトルおよび電子の分配数 (configuration) を得たが、その結果を Table 3 に示した。

また Fig. 2 にはその分子軌道の構成機構を図示した。

4. 考 察

Cardona の行なった BaTiO_3 , SrTiO_3 および TiO_2 単結晶の反射率測定で、紫外部に観測されている吸収係数

Fig. 3. Coordinate system for an octahedral complex.

の大きな吸収帯は、原子軌道間の遷移として考える限り、おそらくすべて金属または配位子原子内の 1 電子遷移 ($\Delta l = \pm 1$) か或いは両者の間の電荷移動のいずれかが原因になっていると考えられる。今の場合、 BaTiO_3 について議論することになるが、上記の 3 種の結晶の間には $(\text{TiO}_6)^{8-}$ 分子イオンを考える限り、Ti-O 間の微小な差を除いては本質的な相違はなく、事実、観測されたスペクトルの間には著しい対応関係が認められる²⁾。われわれはここで前節の計算結果より、許容遷移に相当する分子軌道の組 (基底状態と励起状態) とを選び出し、

Table 4. Metal and ligand orbitals for the molecular orbitals of an octahedral complex.

Representation	Metal orbital	Ligand orbitals	
		σ	π
a_{1g}	4s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
e_g	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	
	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	
t_{1u}	$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	$\frac{1}{2}(y_2 + x_5 - x_4 - y_6)$
	$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_5 - y_3 - x_6)$
	$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2}(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)$
t_{2g}	$3d_{xz}$		$\frac{1}{2}(y_1 + x_5 + x_3 + y_6)$
	$3d_{yz}$		$\frac{1}{2}(x_2 + y_5 + y_4 + x_6)$
	$3d_{xy}$		$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)$
t_{1g}			$\frac{1}{2}(y_1 - x_5 + x_3 - y_6)$
			$\frac{1}{2}(x_2 - y_5 + y_4 - x_6)$
			$\frac{1}{2}(x_1 - y_2 + y_3 - x_4)$
t_{2u}			$\frac{1}{2}(y_2 - x_5 - x_4 + y_6)$
			$\frac{1}{2}(x_1 - y_5 - y_3 + x_6)$
			$\frac{1}{2}(y_1 - x_2 - x_3 + y_4)$

その個々について吸収強度の検討を行なうことにする。なお参考までに O_h 対称性をもつ一般の錯塩についての分子軌道の構成表およびその座標系をそれぞれ Table 4 および Fig. 3 に示した。

強い光吸収帯の原因として考えられる 1 電子遷移には、中心金属 (Ti^{4+}) 内での $d \leftrightarrow p$ および $s \leftrightarrow p$ 遷移、配位子 (酸素) 原子内での $s \leftrightarrow p$ 遷移、さらに配位子と中心金属原子との間の電荷移動があるが、これらの個々についての遷移能率の計算値を Table 5 に示した^{17)**}。

Table 5. The calculated values for one-electron transition moments in $(TiO_6)^{8-}$ molecular ions.**

Intraatomic transitions	
Ti, $\langle 3d_{yz} z 4p_y \rangle = 0.5381$	
$\langle 3d_{z^2} z 4p_z \rangle = 0.6722$	
$\langle 4s z 4p_z \rangle = 2.2702$	
O, $\langle 2s z 2p_z \rangle = 0.6743$	
Charge transfer transitions	
$\langle O, t_{1u,y}(\sigma) z Ti, 3d_{yz} \rangle = 0.2461$	
$\langle O, t_{1u,y}(\pi) z Ti, 3d_{yz} \rangle = -0.1106$	
$\langle O, t_{1u,z}(\sigma) z Ti, 3d_{z^2} \rangle = 0.2843$	
$\langle O, t_{1u,z}(\pi) z Ti, 3d_{z^2} \rangle = -0.1277$	
$\langle O, t_{1u,z}(\sigma) z Ti, 4s \rangle = 0.1143$	
$\langle O, t_{1u,z}(\pi) z Ti, 4s \rangle = 0.7717$	
$\langle O, t_{2u,z}(\pi) z Ti, 3d_{x^2-y^2} \rangle = 0.3166$	
$\langle O, t_{2u,y}(\pi) z Ti, 3d_{yz} \rangle = 0.2374$	

分子軌道間の 1 電子遷移の振動子強度は、それらの分子軌道を構成している原子軌道間の 1 電子遷移の振動子強度の寄与の総和として考えることができる。したがって遷移に関係している両原子軌道のそれぞれの分子軌道関数における係数、すなわち個有ベクトル値 (Table 3) を c_{ik} および c_{jl} とすれば、この 2 原子間での振動子強度 f_{ij} は分子軌道間遷移に対して $f_{ij} c_{ik}^2 c_{jl}^2$ の寄与をすることになる。ここで $f_{ij} = 1.085 \times 10^{-5} \nu_{ij}$ (in cm^{-1}) $\times$ (transition moment)² と与えられる¹⁸⁾。ただし添え字

17) 同一原子内で遷移能率の計算には W.A. Yeranovs 氏の作成によるプログラム (Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana Univ., U.S.A. の御好意による) を使用した。なお、2 中心の場合の遷移能率の計算も同氏のプログラムで可能であるが、徳島大学の計算機 (TOSBAC 3400) では容量の点でそのまま適用できなかったため Ballhausen らの方法 (文献¹⁸⁾ p. 177) に従い 2 中心重なり積分に変換して計算した。

** $\phi(2s) = 0.5459\phi_2(1.80) + 0.4839\phi_2(2.80)$ を使用した。

18) C.J. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory. p. 170. McGraw-Hill, New York (1962)

の i, j は遷移前後の両分子軌道を、また k, l は原子軌道を指定している。

吸収帯の位置を単純に 2 つのエネルギーレベルの計算値の差として表現することは、多電子間の相互作用、あるいはスピン-軌道相互作用など重要な効果をすべて無視することになって正確を期し難いが、あえて Table 6 では、(I) このようにして得た吸収帯の予想位置、(II) その原因と考えられる分子軌道間遷移の指定、(III) さらに原子軌道を単位として考えた場合の遷移方法、および (IV) 個々の原子軌道間遷移の全振動子強度への寄与の大きさをそれぞれ欄を設けて記した。

Fig. 4 では Table 6 の第 4 欄に示した振動子強度への寄与の総和が 10^{-2} 程度以上になるとと思われるものだけをとり出して Cardna の $BaTiO_3$ に対する吸収スペクトル (反射スペクトルの Kramers-Kronig 変換により得たもの) と対応させてみた。われわれは配位子内の $L(s \leftrightarrow p)$ 遷移については振動子強度への寄与を計算して

Table 6. Calculated absorption characteristics of $(TiO_6)^{8-}$.

I	II	III	IV
Energy (in kK)	Assignments	Origin	Contribution to oscillator strength
29.70259	$t_{2u} \sim 2t_{2g}$	$CT(p-d)$	0.030
42.45619	$2t_{1u} \sim 2t_{2g}$	$M(p-d)$ $L(s-p)$ $CT(p-d)$	0.0049 not estimated 0.0084
43.56265	$1t_{1u} \sim 2t_{2g}$	$M(p-d)$ $L(s-p)$ $CT(p-d)$	3.2×10^{-7} not estimated 0.048
46.18166	$2t_{1u} \sim 2a_{1g}$	$M(p-s)$ $L(p-s)$ $CT(p-s)$	0.048 not estimated 0.26
46.42033	$t_{2u} \sim 2e_g$	$L(p-s)$ $CT(p-d)$	not estimated 0.027
47.28812	$1t_{1u} \sim 2a_{1g}$	$M(p-s)$ $L(p-s)$ $CT(p-s)$	3.3×10^{-6} not estimated 0.0066
57.17393	$2t_{1u} \sim 2e_g$	$M(p-d)$ $L(p-s)$ $CT(p-d)$	0.0028 not estimated 0.0049
58.28039	$1t_{1u} \sim 2e_g$	$M(p-d)$ $L(p-s)$ $CT(p-d)$	1.9×10^{-7} not estimated 0.028
72.16425	$t_{1g} \sim 3t_{1u}$	$L(p-s)$	not estimated
122.60425	$1e_g \sim 3t_{1u}$	$L(s-p)$	not estimated
123.40483	$1t_{2g} \sim 3t_{1u}$	$M(d-p)$ $L(p-s)$	0.24 not estimated
145.78253	$1a_{1g} \sim 3t_{1u}$	$M(s-p)$ $L(s-p)$ $CT(s-p)$	2.1×10^{-4} not estimated 4.9×10^{-6}

M: metal, L: ligand, CT: charge transfer