

磁性イオン(原子) の磁気モーメント

・イオンの電子配置

1電子状態： n （主量子数）， l , l_z , s_z , によって決まる。

n	l	l_z	s_z
1	0		
2	0, 1		
3	0, 1, 2	<u>$-l \sim +l$</u>	<u>$+1/2, -1/2$</u>
4	0, 1, 2, 3	$(2(2l+1))$ 重に縮退)	
	s, p, d, f		

・イオンの磁気モーメント

$$\vec{\mu} = -\mu_B \left(g \sum \vec{s}_i + \sum \vec{l}_i \right) = -\mu_B (g\vec{S} + \vec{L})$$

・閉殻イオン（He, Li⁺, Na⁺, F⁻, Cl⁻）

$$S = 0, \quad L = 0 \quad \text{反磁性}$$

合成スピン
合成軌道角運動量

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

・ 不完全殻イオン (3d, 4d, 4f, 5f, shells)

3 d 遷移金属イオン . . . $2(2l+1)=10$

電子間の相互作用がなければ

n 個の電子、 $(3d)^n$: 10^n 個の状態が縮退？

No パウリ原理によって n 個の電子のとり得る状態の数は
 $10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot \dots \cdot (10-n+1)$.

電子間のクーロン相互作用によって更に縮退が解ける。

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

多電子系の基底状態 (Hundの規則)

(1) 全スピンの大きさ S が最大である。

(2) その S に対して可能な最大の L を持つ。

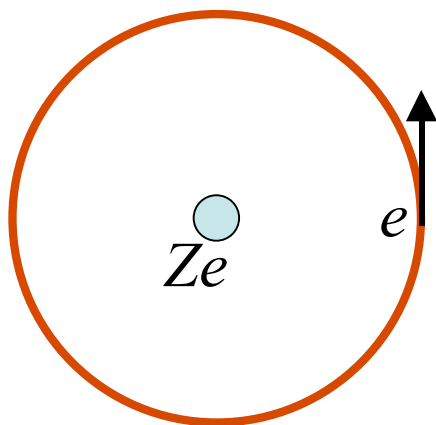
基底LS多重項 : $(2S+1)(2L+1)$ 重の縮退

練習問題と答え：3d遷移金属イオンの
基底多重項を求めよ。

	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺
n_e	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	0	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0

希土類イオン 4 f 電子系 ($l=3$)

基底LS多重項は、スピン・軌道相互作用によって更に分裂する。



(直感的には) 電子から見て回転する原子核が作る電流による磁場 (B) が、電子のスピン磁気モーメントと相互作用する。

$$\vec{B} \propto \left(\frac{1}{r^3}\right) [\vec{r} \times \vec{I}] \propto \frac{\vec{l}}{r^3} \quad \vec{I} \propto Ze\vec{v} = \frac{Ze}{m} \vec{p}$$

スピン・軌道相互作用

$$H_{ls} = \xi \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \lambda = \frac{\xi}{2S} \text{ 電子数が } 2l+1 \text{ より少ないとき}$$

less than half

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \lambda = -\frac{\xi}{2S} \text{ 電子数が } 2l+1 \text{ より多いとき}$$

more than half

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \quad V: \text{effective potential } \left(-\frac{Ze^2}{r}\right)$$

・希土類イオン (4f状態) $\rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ が良い量子数

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad \text{基底, } i \text{ 多重項} : \begin{cases} J = |L - S| & n_e \leq 2l + 1 \\ J = L + S & n_e \geq 2l + 1 \end{cases}$$

・磁気モーメント $\vec{\mu} = -\mu_B(2\vec{S} + \vec{L}) = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S}) = -\mu_B(1 + \alpha)\vec{J}$

1つの J 多重項の中で \vec{J} と \vec{S} の行列要素は比例する。

$$\langle J, M | \vec{S} | J, M' \rangle = \alpha \langle J, M | \vec{J} | J, M' \rangle \quad \text{Wigner-Eckertの定理}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = \alpha J(J + 1), \quad \vec{J} - \vec{S} = \vec{L}, \quad J(J + 1) - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + S(S + 1) = L(L + 1)$$

$$\alpha = \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

$$\mu = -g_J \mu_B \vec{J}, \quad g_J = 1 + \alpha = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)}$$

Lande's g-factor

・フント則：（原子内）交換相互作用

2個の電子が2つの直交する軌道を1個ずつ占有する場合.

$\varphi_a(r)$

$\varphi_b(r)$

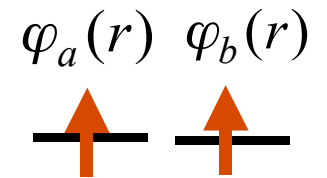
波動関数

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\chi_a(1) & \varphi_b(1)\chi_b(1) \\ \varphi_a(2)\chi_a(2) & \varphi_b(2)\chi_b(2) \end{vmatrix}$$

スピンの組み合わせにより4つの状態がある.

$$\Psi_{\alpha\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_b(1)\alpha(1) \\ \varphi_a(2)\alpha(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$= (1/\sqrt{2}) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \alpha(1)\alpha(2)$$



$$\Psi_{\alpha\beta} = (1/\sqrt{2}) [\varphi_a(1)\varphi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\alpha(2)\beta(1)]$$



$$\Psi_{\beta\alpha} = (1/\sqrt{2}) [\varphi_a(1)\varphi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\beta(2)\alpha(1)]$$



$$\Psi_{\beta\beta} = (1/\sqrt{2}) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \beta(1)\beta(2)$$



2電子系のハミルトニアンを対角化

$$H = H_0(1) + H_0(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad H_0\varphi_a = E_a\varphi_a \quad H_0\varphi_b = E_b\varphi_b$$

↑ ↑
1電子の準位を決める
ハミルトニアン

↑
電子間クーロン相互作用

量子力学：行列要素の計算

$$\langle \Psi_{\alpha\alpha} | H | \Psi_{\alpha\alpha} \rangle = \langle \Psi_{\beta\beta} | H | \Psi_{\beta\beta} \rangle = E_a + E_b$$

$$+ \underbrace{\int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1)\varphi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{K_{ab}} - \underbrace{\int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{J_{ab}}$$

K_{ab} : クーロン積分
Coulomb integral

J_{ab} : 交換積分
exchange integral

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\alpha\beta} | \hat{H} | \Psi_{\alpha\beta} \rangle &= \langle \Psi_{\beta\alpha} | \hat{H} | \Psi_{\beta\alpha} \rangle = E_a + E_b + \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= E_a + E_b + K_{ab} \quad K_{ab} > 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\alpha\beta} | \hat{H} | \Psi_{\beta\alpha} \rangle &= \langle \Psi_{\beta\alpha} | \hat{H} | \Psi_{\alpha\beta} \rangle = E_a + E_b - \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= E_a + E_b - J_{ab} \quad J_{ab} > 0 \end{aligned}$$

$$H = E_a + E_b + \begin{matrix} & \langle \Psi_{\alpha\alpha} | & \langle \Psi_{\alpha\beta} | & \langle \Psi_{\beta\alpha} | & \langle \Psi_{\beta\beta} | \\ \begin{pmatrix} K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{ab} - J_{ab} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

対角化する！

エネルギー固有値

固有状態

合成スピン $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$

$$E_t = K_{ab} - J_{ab} \quad \begin{cases} \Psi_{\alpha\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) \\ \Psi_{\beta\beta} \end{cases} \quad S = 1 \quad \begin{cases} S_z = 1 \\ S_z = 0 \\ S_z = -1 \end{cases} \quad \text{triplet}$$

$$E_s = K_{ab} + J_{ab} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) \quad S = 0 \quad \text{singlet}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) = \frac{1}{2}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) = \frac{1}{2}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

有効ハミルトニアン $\hat{H} = K_{ab} - J_{ab} \left(\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \right)$

$$S(S+1) = 2s(s+1) + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = 1/4 \quad (\text{triplet}), \quad -3/4 \quad (\text{singlet})$$

Spin Triplet 状態がクーロンエネルギーを得する理由

波動関数の軌道部分

Spin Triplet $\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)]$

$\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ で波動関数の振幅がゼロ

Spin Singlet $\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)]$

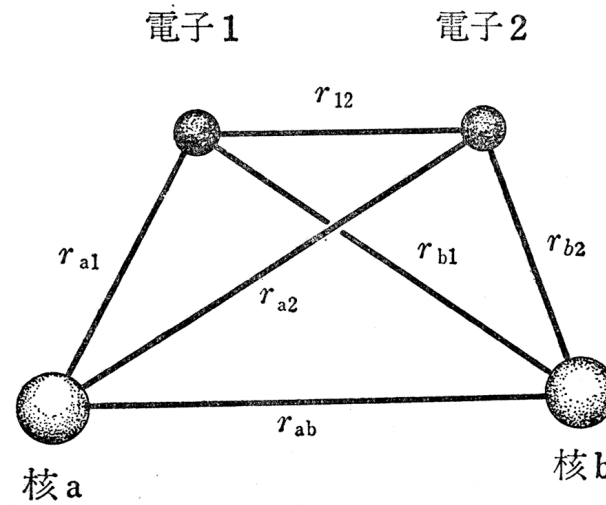
$\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ で波動関数の振幅が有限

トリプレット状態では、電子相関効果を考えなくても、パウリでの排他原理によってクーロン・エネルギーが小さくなるような電子配置をとる。

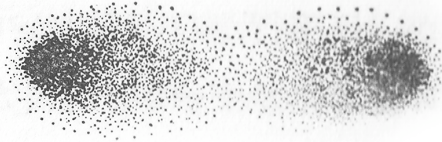
原子間の直接交換相互作用

水素分子様モデル

$$\hat{H} = -J_{ab} (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$$



[a]



スピン・シングレット
状態

[b]



スピン・トリプレット
状態