

Curie則とBrillouin関数

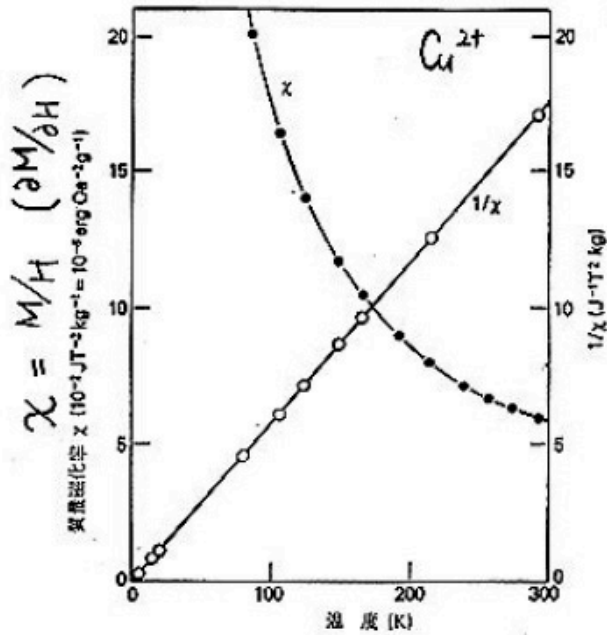


図 1.9 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁化率とその逆数の温度依存性 (ヤ・ローの法則)

熱力学
 $(V \rightarrow -M)$
 $(P \rightarrow H)$

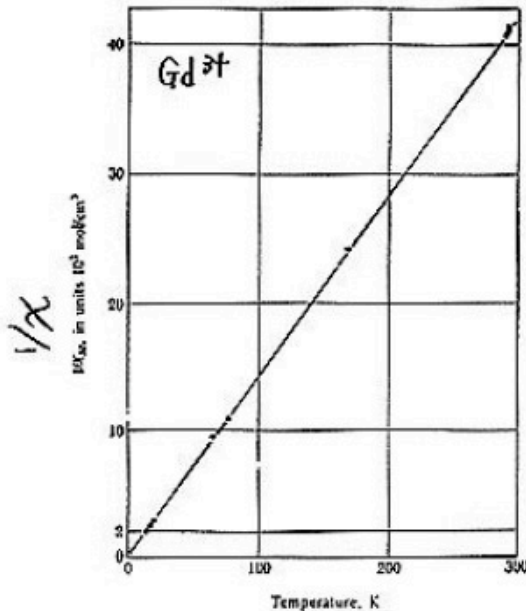


Figure 5 Plot of $1/\chi$ vs T for a gadolinium salt, $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The straight line is the Curie law. (After L. C. Jackson and H. Kamerlingh Onnes.)

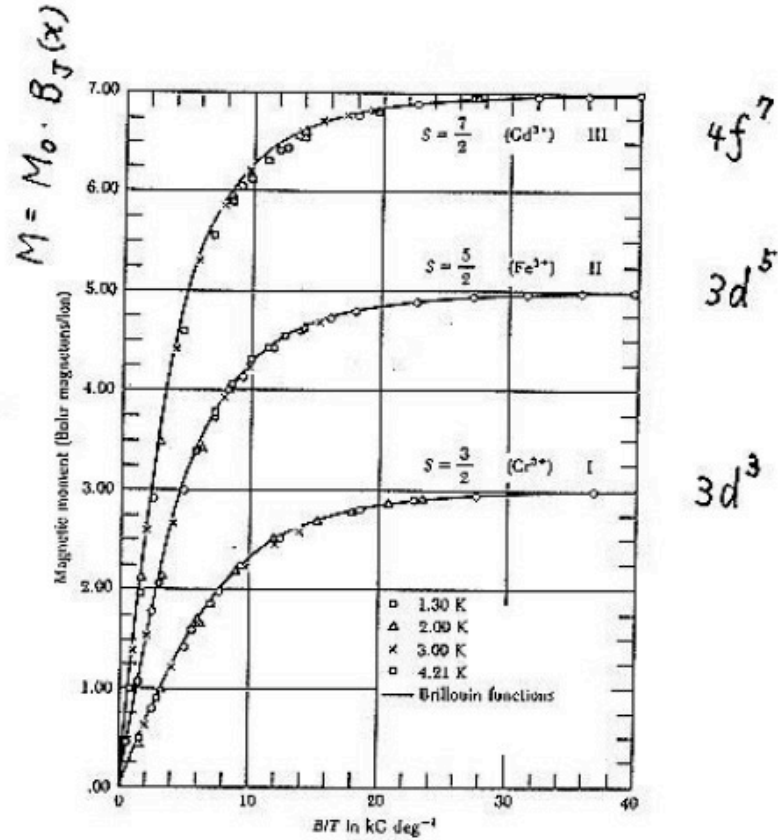


Figure 4 Plot of magnetic moment versus B/T for spherical samples of (I) potassium chromium alum, (II) ferric ammonium alum, and (III) gadolinium sulfate octahydrate. Over 99.5% magnetic saturation is achieved at 1.3 K and about 50,000 gauss. (After W. E. Henry.)

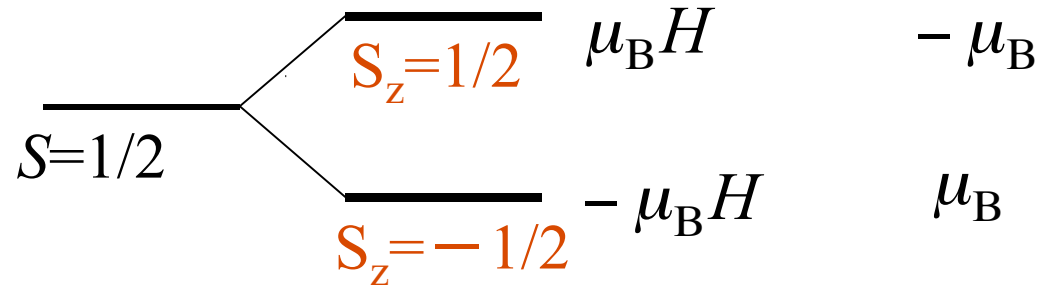
where the Brillouin function B_J is defined by

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctnh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctnh}\left(\frac{x}{2J}\right)$$

$$\chi = \frac{g \mu_B J H}{k_B T}$$

孤立イオンの磁化率

- 1 電子スピン エネルギー 磁気モーメント

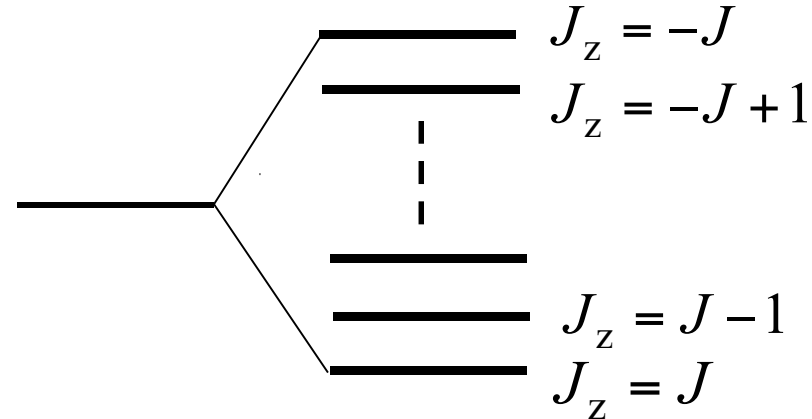


$$\begin{aligned} M &= (n_+ - n_-)\mu_B \\ &= \mu_B \frac{\exp(\mu_B H / k_B T) - \exp(-\mu_B H / k_B T)}{\exp(\mu_B H / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T)} \\ &\approx \frac{\mu_B^2 H}{k_B T} = \frac{\mu_B^2}{k_B T} \end{aligned}$$

← Curie's law

・ 一般の J 多重項

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}$$



$$\langle \mu(H, T) \rangle = \frac{\sum_{M=-J}^J (-g_J \mu_B M) \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}{\sum_{M=-J}^J \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}$$

$$= g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J H}{k_B T} \right) \quad B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

Brillouin 関数

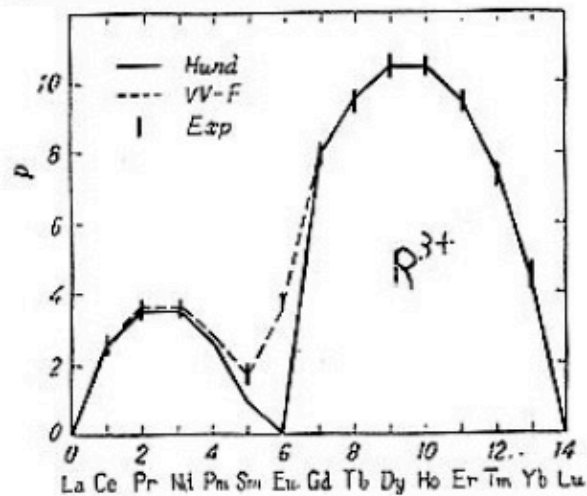
$$\chi_J = \left(\frac{d\langle \mu \rangle}{dH} \right)_{H=0} = \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

← Curie 則

表 2-2 稀土類イオンのボーア磁子数

イオン	電子構造	基底状態	p (理論)		p (実験)
			Hund	VV-F	
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	2.54	2.56	2.4
Pr ³⁺	4f ² "	³ H ₄	3.58	3.62	3.5
Nd ³⁺	4f ³ "	⁴ I _{9/2}	3.62	3.68	3.5
Pm ³⁺	4f ⁴ "	⁵ I ₄	2.68	2.83
Sm ³⁺	4f ⁵ "	⁶ H _{5/2}	0.84	1.55	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶ "	⁷ F ₀	0.00	3.40	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷ "	⁸ S _{7/2}	7.94	7.94	8.0
Tb ³⁺	4f ⁸ "	⁷ F ₆	9.72	9.7	9.5
Dy ³⁺	4f ⁹ "	⁶ H _{15/2}	10.63	10.6	10.6
Ho ³⁺	4f ¹⁰ "	⁵ I ₈	10.60	10.6	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹ "	⁴ I _{15/2}	9.59	9.6	9.5
Tm ³⁺	4f ¹² "	³ H ₆	7.54	7.6	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³ "	² F _{7/2}	4.54	4.5	4.5

Van Vleck-Frank
(1931)



Van Vleck - Frank
(1931)

希土類 (4f電子系) : J

図 2-11 稀土類イオンの有効ボーア磁子数 p (293°K)

表 2-3 第一遷移金属イオンの有効ボーア磁子数

電子配置	イオン	p (計算)		p (実験)
		$g_J \sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	
$3d^1 \ ^2D_{3/2}$	Ti ³⁺	1.55	1.73	
	V ³⁺	1.55	1.73	1.8
$3d^2 \ ^3F_2$	V ³⁺	1.63	2.83	2.8
$3d^3 \ ^4F_{3/2}$	V ³⁺	0.77	3.87	3.8
	Cr ³⁺	0.77	3.87	3.7
	Mn ³⁺	0.77	3.87	4.0
	Cr ²⁺	0	4.90	4.8
$3d^4 \ ^5D_4$	Mn ³⁺	0	4.90	5.0
	Cr ²⁺	0	4.90	4.8
$3d^5 \ ^6S_{5/2}$	Mn ²⁺	5.92	5.92	5.9
	Fe ³⁺	5.92	5.92	5.9
$3d^6 \ ^5D_4$	Fe ²⁺	6.70	4.90	5.4
$3d^7 \ ^4F_{7/2}$	Co ²⁺	6.54	3.87	4.8
$3d^8 \ ^3F_4$	Ni ²⁺	5.59	2.83	3.2
$3d^9 \ ^2D_{3/2}$	Cu ²⁺	3.55	1.73	1.9

3d遷移金属 : S

結晶場による軌道角運動量の凍結

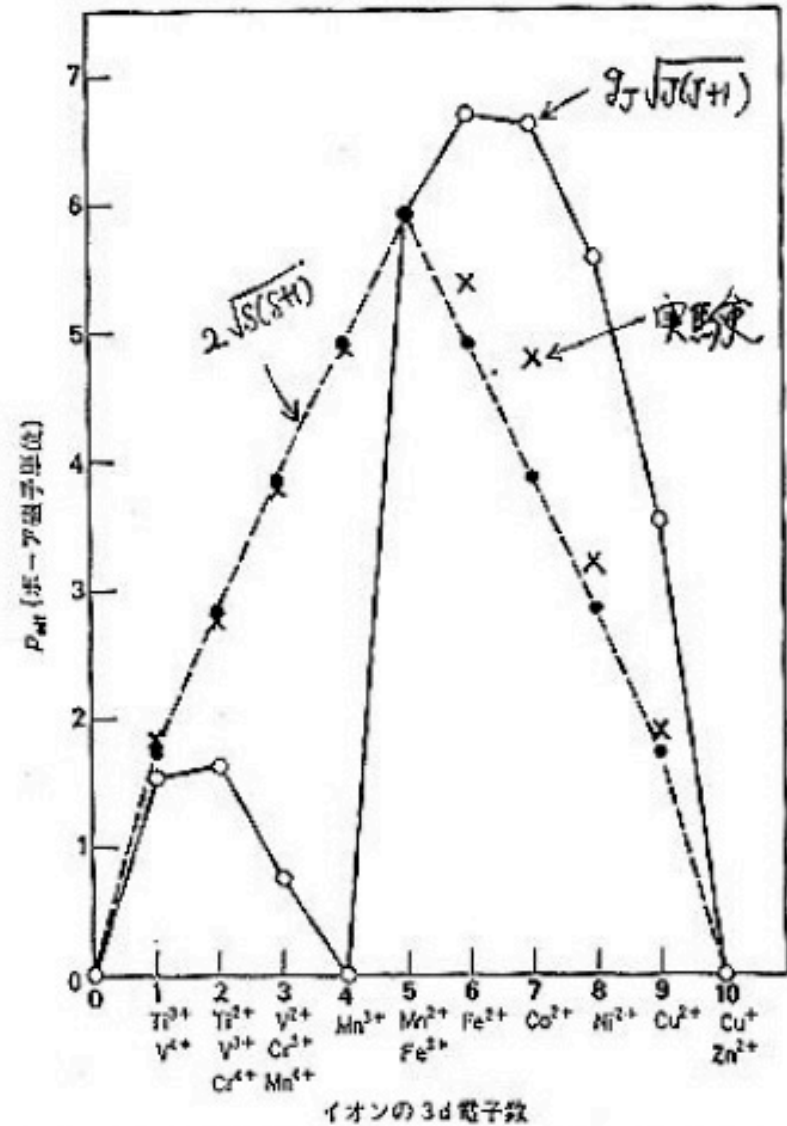
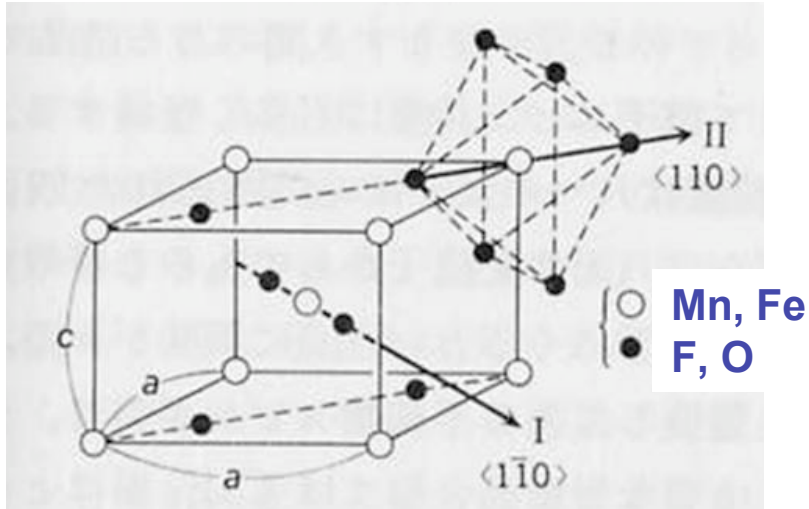


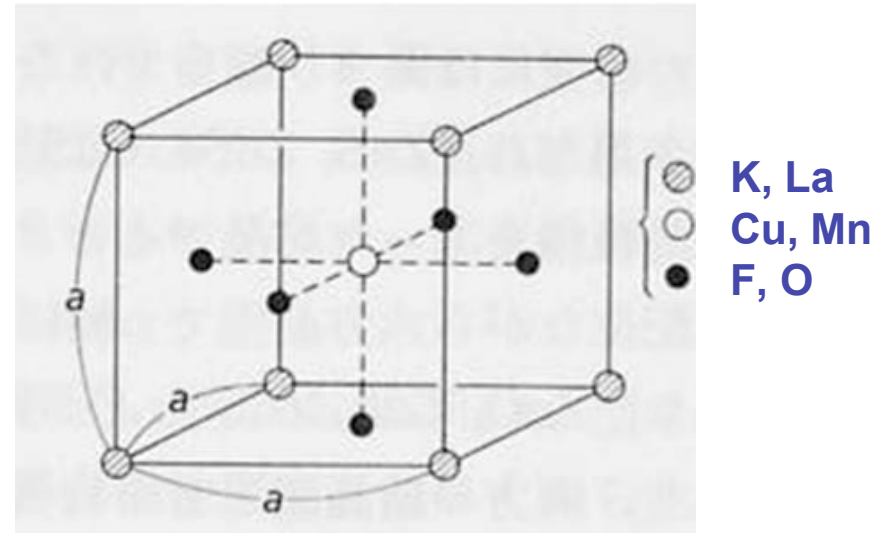
図 2.9 第一遷移金属イオンの p_{eff} の実験値と計算値。X: 実験値。○と実線: J を用いた計算値, ●と破線: スピンだけを考えた計算値

結晶場によるエネルギー準位の分裂

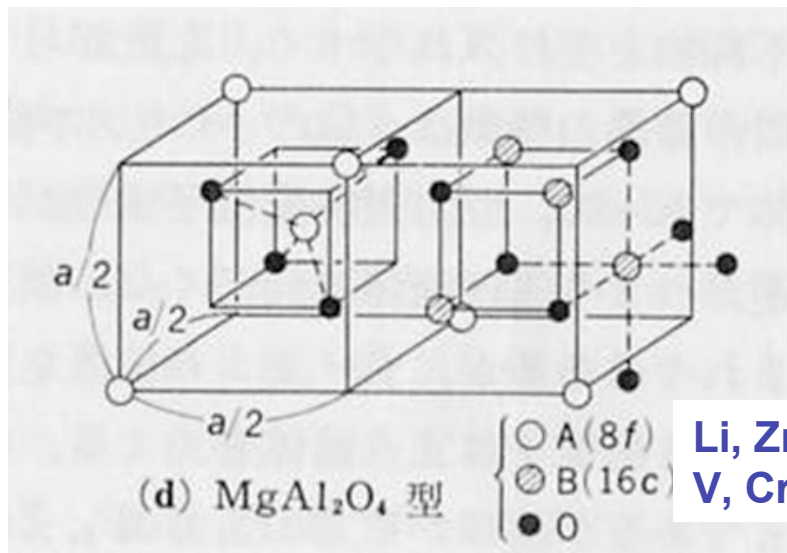
色々なイオン結晶磁性体の構造



ルチル (tetragonal), MnF_2 , VO_2



ペロブスカイト (cubic), KCuF_3 , LaMnO_3



スピネル (cubic), Fe_3O_4 , ZnCr_2O_4 , LiV_2O_4

周囲の陰イオンが作る電場は球対称性を破る。
↓
d 状態のエネルギー準位が分裂

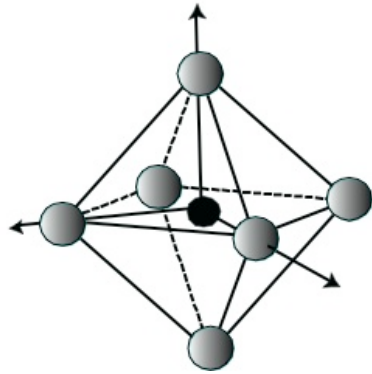
結晶場の原因

1. 周囲の陰イオンが作る静電ポテンシャル
2. 陰イオンの p 状態との混成(d-p 混成)

3 d 遷移金属イオンでは結晶場のエネルギーがスピン軌道相互作用より大きい。

結晶場の固有状態は群論的に対称性によって決まる。

例：正八面体の結晶場 (O_h : $4 C_3$, $3C_4$, $6C_2$ など)



3 d 波動関数 (線形変換)

$$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4} (3\cos^2\theta - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i\varphi)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i2\varphi)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

$$\Psi_5 = Y_{2,0} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2}$$

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

$d\gamma (e_g)$

正八面体結晶場の固有状態とエネルギー準位

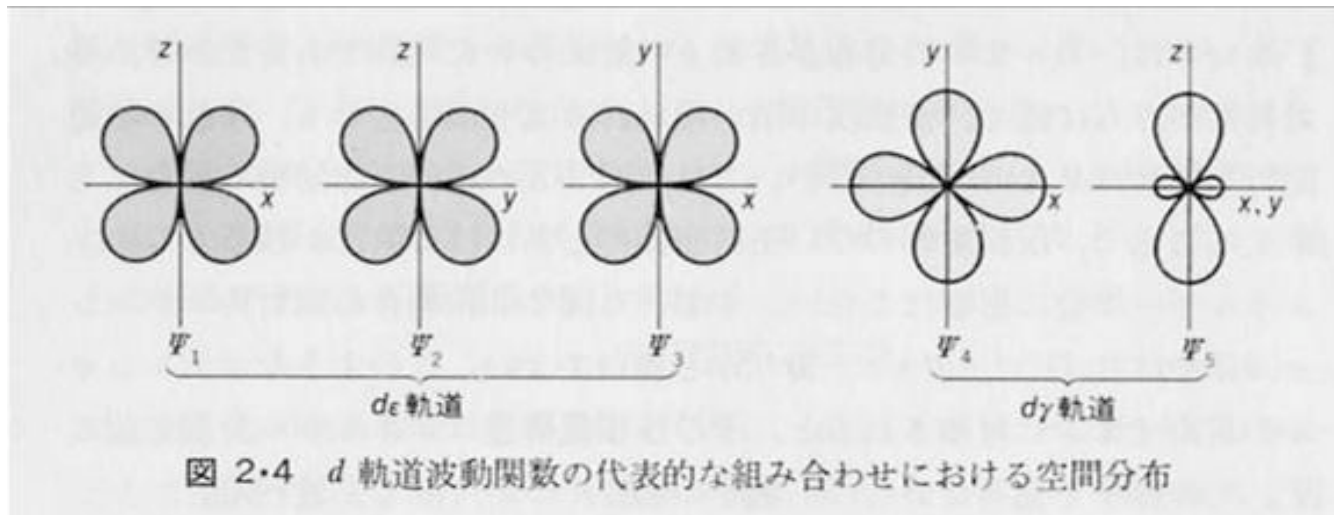


図 2.4 d 軌道波動関数の代表的な組み合わせにおける空間分布

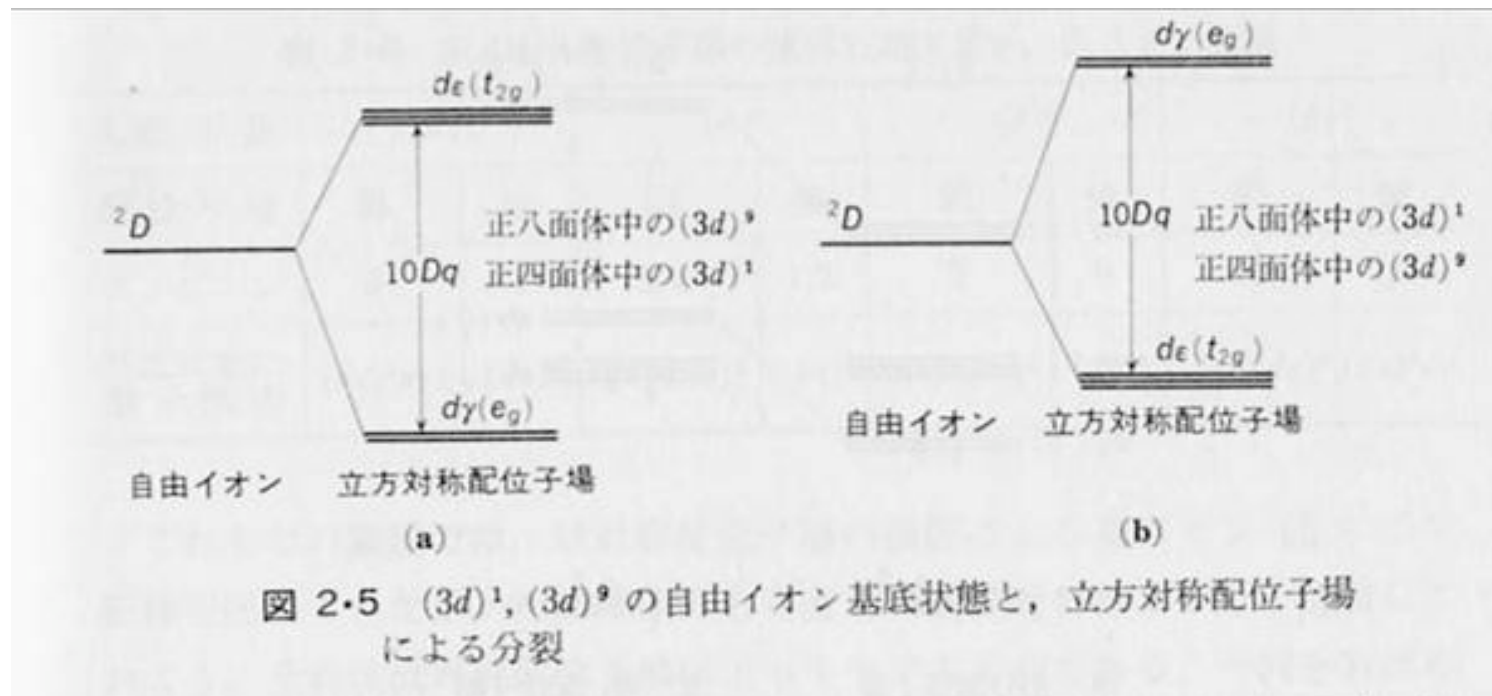
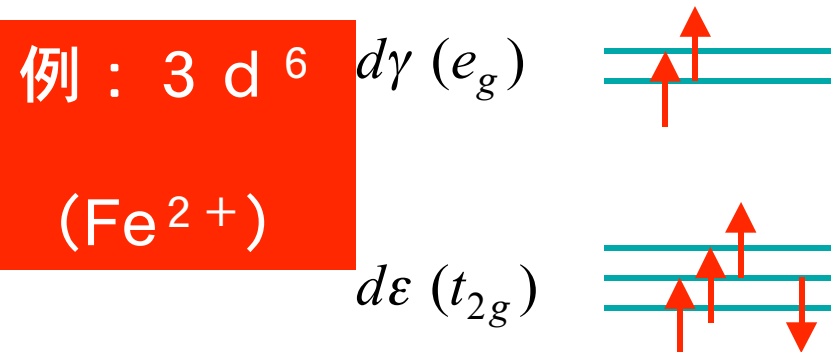


図 2.5 $(3d)^1, (3d)^9$ の自由イオン基底状態と、立方対称配位子場による分裂

多電子状態

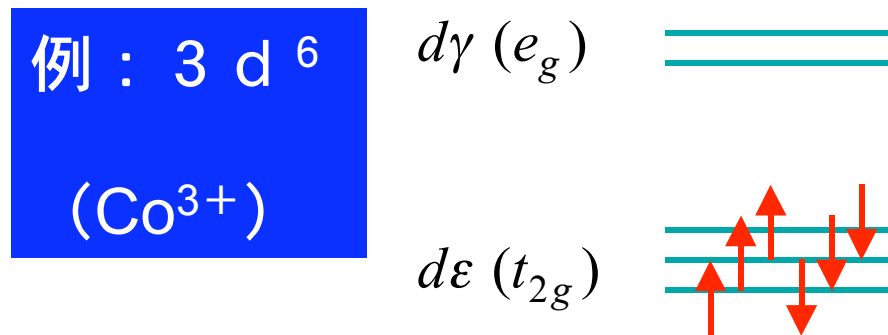
1. 結晶場 < Hund結合 (弱い結晶場, High Spin State)



$$S=2$$

基底L多重項の
($2L+1$) の状態が結晶
場で分裂する。

2. 結晶場 > Hund結合 (強い結晶場, Low Spin State)



$$S=0$$

軌道角運動量の消失（凍結）

基底状態に軌道の縮退がないとき，軌道角運動量の期待値はゼロ！

ハミルトニアンは実関数 \rightarrow 波動関数 $\varphi_g(\mathbf{r})$ は実関数に選ぶことができる。

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle = \int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\mathbf{r} = - \left(\int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\mathbf{r} \right)^* = - \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle^*$$

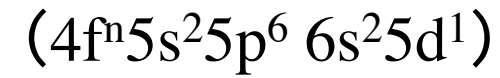
$$\langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle \text{ は実数だから } \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle = 0$$

軌道ゼーマンエネルギーの1次の項は消えるが、高次の項が残る。

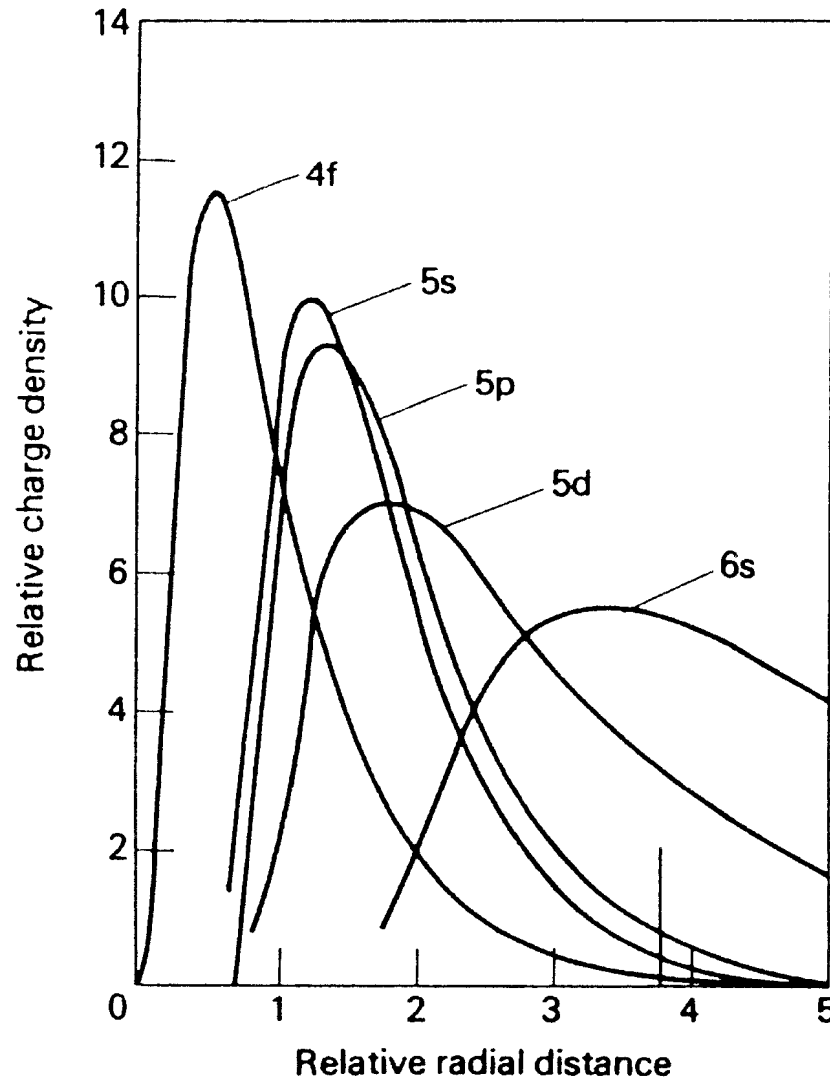


軌道常磁性（van Vleck 常磁性）と有効スピン・ハミルトニアン

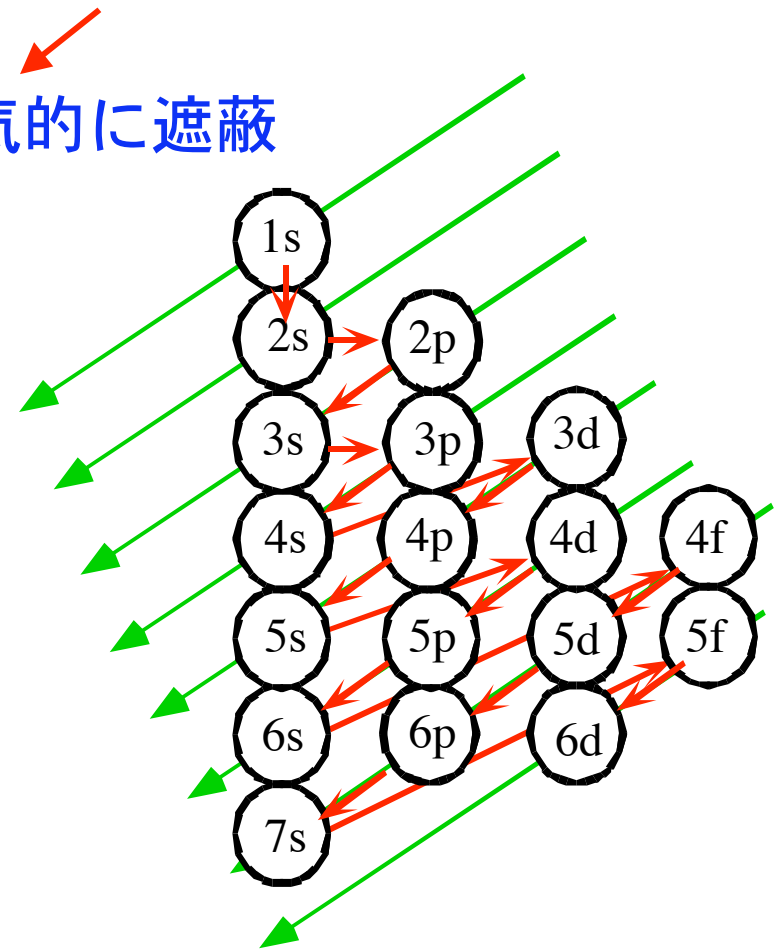
希土類元素 (4f電子系)



4fⁿの外側に5s², 5p⁶の
閉殻電子軌道がある！



電気的に遮蔽



● 量子統計力学

同じ種類の（区別出来ない）粒子が多数個の系

2個の粒子の場合を考える

$$\begin{aligned}\psi(X_1, X_2) &= P \cdot \psi(X_2, X_1) \\ &= P \cdot P \psi(X_1, X_2) \\ &= P^2 \psi(X_1, X_2)\end{aligned}$$

$$P^2 = 1, \quad P = \pm 1$$

フェルミ粒子

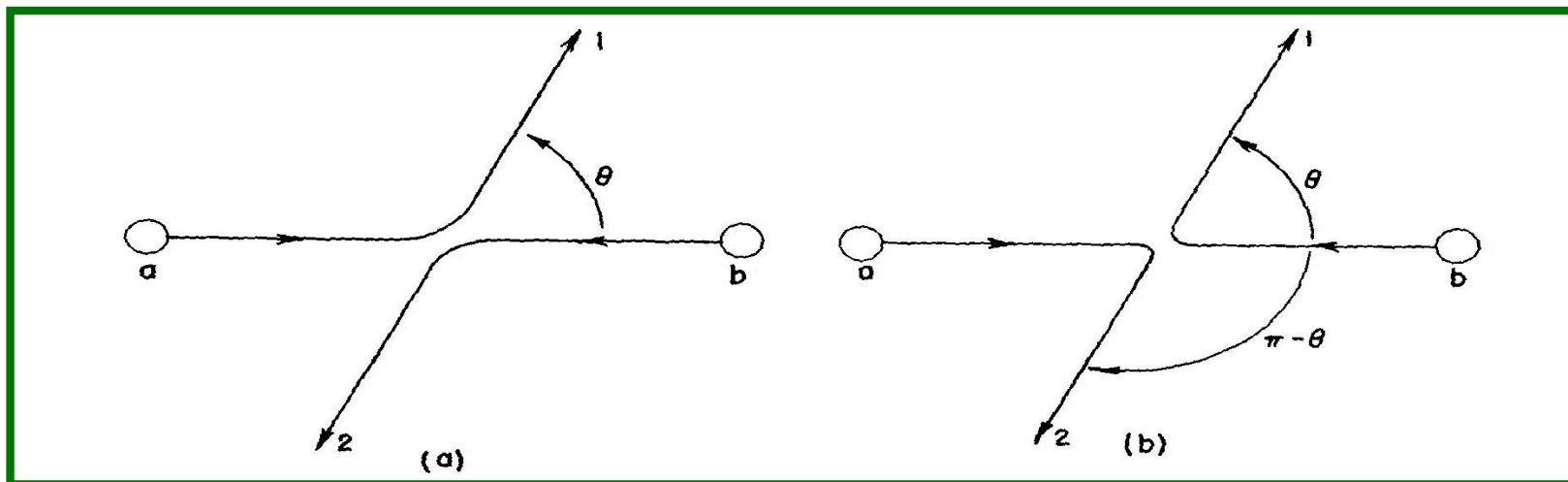
$$\psi(X_1, X_2) = -\psi(X_2, X_1)$$

ボーズ粒子

$$\psi(X_1, X_2) = \psi(X_2, X_1)$$

（この世の中にはフェルミ粒子とボーズ粒子の2種類しかない）

同じ種類の2個の粒子の衝突



$$\psi_a(1)\psi_b(2)$$

$$\psi_a(2)\psi_b(1)$$

粒子は波である \Rightarrow 波の性質 : 重ね合わせ

フェルミ粒子の場合

$$\begin{aligned} \psi_F(1, 2) &= -\psi_F(2, 1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \} \end{aligned}$$

ボーズ粒子の場合

$$\begin{aligned} \psi_B(1, 2) &= \psi_B(2, 1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \} \end{aligned}$$

同じ状態に (a = b) 粒子 1 と粒子 2 が
同時に存在するとすると

- **ボーズ粒子の場合、**

$$\psi_B(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1) \} = \sqrt{2}\psi_a(1)\psi_a(2)$$

(同じ状態に何個入っても良い)

- **フェルミ粒子の場合、**

$$\psi_F(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1) \} = 0$$

(同じ状態には 2 個入れない)

パウリの排他律

無機化学I レポート

締め切り：2006年12月21日（木）17時00分

提出先：理学部第二教務掛
または, 6-281（吉村教授室）

試験：レポート試験

2 / 1 は通常の講義をします。
その後、レポート試験の問題を配ります。