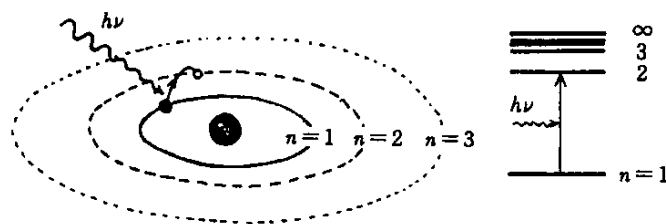
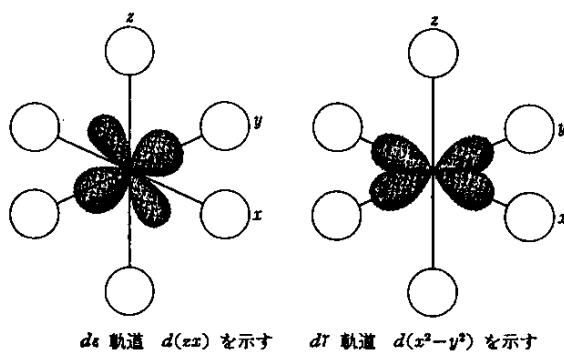


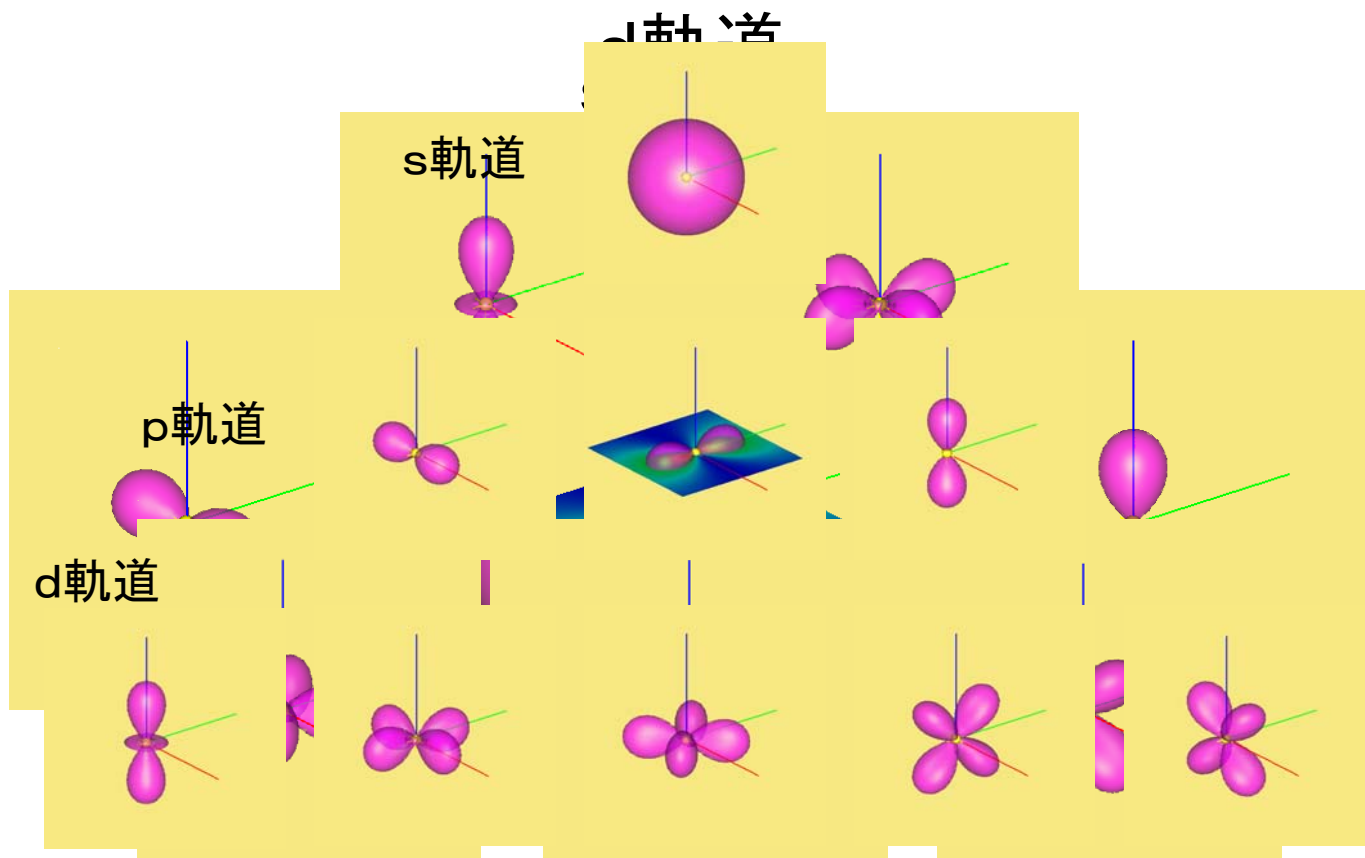
# 原子磁石の起源



不閉殻の  $d$  ( $l=2$ ) 殻や  $f$  殻 ( $l=3$ ) が原子磁石の担い手



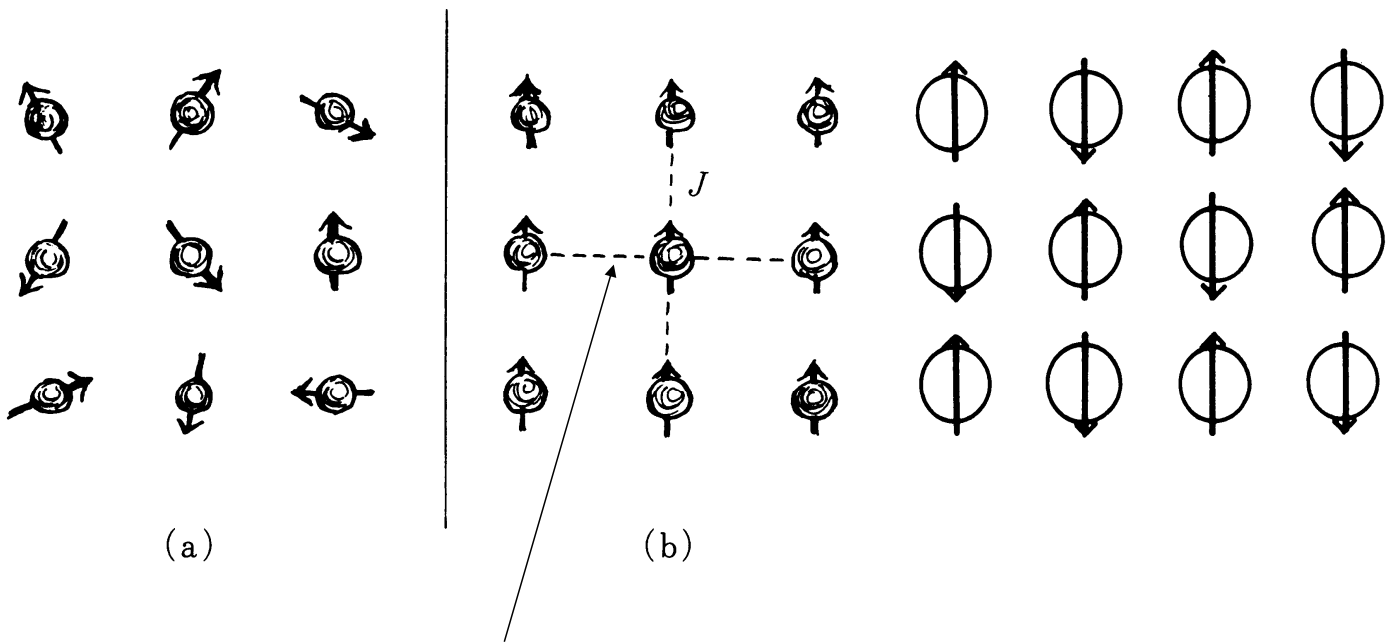
## いろいろな軌道：電子の存在確率



常磁性体

強磁性体

反強磁性体



量子力学的交換相互作用

## Hamiltonian in Magnetic Substances

$$H = -2J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

$J < 0$  (in case of wave functions mixed )

: Antiferromagnetism

$J > 0$  (in case of wave functions being orthogonalized )

: Ferromagnetism

# 周期表

(基底状態の中性原子の外殻電子配置)

原子およびイオンの電子配置を示す記号については、すべての初歩的な原子物理学の教科書において述べられている。文字  $s, p, d, \dots$  は  $n$  を単位とする軌道角モーメント  $0, 1, 2, \dots$  をもっている電子を示す。文字の左側の数字は軌道の主量子数を示す。右肩上の数字はその軌道の電子数を示す。

H <sup>1</sup> 1s																	He <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup>				
Li <sup>3</sup> 2s	Be <sup>4</sup> 2s <sup>2</sup>															B <sup>5</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	C <sup>6</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	N <sup>7</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	O <sup>8</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	F <sup>9</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	Ne <sup>10</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
Na <sup>11</sup> 3s	Mg <sup>12</sup> 3s <sup>2</sup>															Al <sup>13</sup> 3s <sup>2</sup> 3p	Si <sup>14</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	P <sup>15</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	S <sup>16</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Cl <sup>17</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	Ar <sup>18</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
K <sup>19</sup> 4s	Ca <sup>20</sup> 4s <sup>2</sup>	Sc <sup>21</sup> 3d 4s <sup>2</sup>	<b>Ti<sup>22</sup> 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup></b>	<b>V<sup>23</sup> 3d<sup>3</sup> 4s<sup>2</sup></b>	Cr <sup>24</sup> 3d <sup>5</sup> 4s	Mn <sup>25</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Fe <sup>26</sup> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Co <sup>27</sup> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni <sup>28</sup> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Cu <sup>29</sup> 3d <sup>10</sup> 4s	Zn <sup>30</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Ga <sup>31</sup> 4s <sup>2</sup> 4p	Ge <sup>32</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	As <sup>33</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	Se <sup>34</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	Br <sup>35</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	Kr <sup>36</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>				
Rb <sup>37</sup> 5s	Sr <sup>38</sup> 5s <sup>2</sup>	Y <sup>39</sup> 4d 5s <sup>2</sup>	Zr <sup>40</sup> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Nb <sup>41</sup> 4d <sup>4</sup> 5s	Mo <sup>42</sup> 4d <sup>5</sup> 5s	Tc <sup>43</sup> 4d <sup>6</sup> 5s	Ru <sup>44</sup> 4d <sup>7</sup> 5s	Rh <sup>45</sup> 4d <sup>8</sup> 5s	Pd <sup>46</sup> 4d <sup>10</sup> -	Ag <sup>47</sup> 4d <sup>10</sup> 5s	Cd <sup>48</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	In <sup>49</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	Sn <sup>50</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	Sb <sup>51</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	Te <sup>52</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	I <sup>53</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	Xe <sup>54</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>				
Cs <sup>55</sup> 6s	Ba <sup>56</sup> 6s <sup>2</sup>	La <sup>57</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	Hf <sup>72</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Ta <sup>73</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	W <sup>74</sup> 5d <sup>4</sup> 6s	Re <sup>75</sup> 5d <sup>5</sup> 6s	Os <sup>76</sup> 5d <sup>6</sup> 6s	Ir <sup>77</sup> 5d <sup>7</sup> 6s	Pt <sup>78</sup> 5d <sup>9</sup> 6s	Au <sup>79</sup> 5d <sup>10</sup> 6s	Hg <sup>80</sup> 5d <sup>10</sup> 6s	Tl <sup>81</sup> 6s <sup>2</sup> 6p	Pb <sup>82</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	Bi <sup>83</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	Po <sup>84</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	At <sup>85</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	Rn <sup>86</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>				
Fr <sup>87</sup> 7s	Ra <sup>88</sup> 7s <sup>2</sup>	Ac <sup>89</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	Ce <sup>58</sup> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Pr <sup>59</sup> 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	Nd <sup>60</sup> 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	Pm <sup>61</sup> 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Sm <sup>62</sup> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Eu <sup>63</sup> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Gd <sup>64</sup> 4f <sup>7</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	Tb <sup>65</sup> 4f <sup>8</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	Dy <sup>66</sup> 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Ho <sup>67</sup> 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	Er <sup>68</sup> 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	Tm <sup>69</sup> 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	Yb <sup>70</sup> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	Lu <sup>71</sup> 4f <sup>14</sup> 5d 6s <sup>2</sup>					
			Th <sup>90</sup> - 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Pa <sup>91</sup> 5f <sup>2</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	U <sup>92</sup> 5f <sup>3</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	Np <sup>93</sup> 5f <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	Pu <sup>94</sup> 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	Am <sup>95</sup> 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	Cm <sup>96</sup> 5f <sup>7</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	Bk <sup>97</sup> -	Cf <sup>98</sup> -	Es <sup>99</sup> -	Fm <sup>100</sup> -	Md <sup>101</sup> -	No <sup>102</sup> -	Lr <sup>103</sup> -					

3d 遷移磁性元素

4f 希土類磁性元素

## 1-2. 電子スピンの磁気モーメント

電子の自由度

1. 質点としての運動の自由度 → 軌道角運動量
2. 有限の大きさの球としたときの自転の自由度 → スピン

スピン磁気モーメント

$$\mu_s = -g \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) s \quad (1-1)$$

$g$ :  $g$ -因子 ( $g=2.0023$ )、 $e$ : 電子の電荷、 $m$ : 電子の質量、 $c$ : 光速、 $s$ : スピン角運動量 ( $s=1/2$ )

ボーア磁子 (Bohr magneton)

$$\mu_B = \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) = 0.927 \times 10^{-20} \text{ emu} \quad (1-2)$$

外部磁場  $H$  中での磁気モーメントによるエネルギー

$$-\mu_s \cdot H = g\mu_B s \cdot H \quad (1-3)$$

軌道磁気モーメント

= (電流の強さ) × (軌道の面積) = (電子の電荷) × (電子の面積速度)

$$\mu_o = -\frac{e}{c} \cdot \frac{1}{2} [\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times m\mathbf{v}]$$

$$\mu_o(H=0) = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = -\frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l}$$

古典論：1周期での平均

量子論：与えられた状態の波動関数についての平均

外部磁場  $H$  中での軌道磁気モーメント

$$m\mathbf{v} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad \text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{H}$$

$$\mu_o = -\mu_B \mathbf{l} - \frac{e^2}{2mc^2} [\mathbf{r} \times \mathbf{A}]$$

$\mathbf{A} = (1/2)[\mathbf{H} \times \mathbf{r}]$ と仮定すると

$$\mu_o = -\mu_B \mathbf{l} - \frac{e^2}{4mc^2} \{r^2 \mathbf{H} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{r}\}$$

軌道角運動量： $\hbar \mathbf{l} = n\hbar$  ( $s, p, d, f$  軌道)

第二項：磁場によって誘起される磁気モーメント (反磁性)

磁場との相互作用エネルギー ( $\mu_o$ は磁場に依存する)

$$- \int_0^H \mu_o d\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{l} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} r_{\perp}^2 H^2$$

# 粒子と電磁場の相互作用の取り扱い(解析力学の復習)

電荷  $e$  を持った荷電粒子が速度  $\mathbf{v}$  で運動するとき、電磁場  $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$  がこれに及ぼす力は、Lorentz力という。

$$e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{H}\right)$$

粒子の質量を  $m$ 、座標を  $x, y, z$  とすれば、その運動方程式

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eE_x + \frac{e}{c} \left( \frac{dy}{dt} H_z - \frac{dz}{dt} H_y \right),$$

$$\dots, \quad \dots$$

と書ける。E, Hをスカラー  $\varphi$ 、およびベクトル・ポテンシャルAで表わす

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \left\{ -\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{dy}{dt} \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \frac{dz}{dt} \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right\},$$

$$\dots, \quad \dots \quad (1)$$

と書かれる。

前記の運動方程式は、ハミルトニアンとして

$$H = e\varphi + \frac{1}{2m} \left\{ \left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left( p_y - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left( p_z - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right\} \quad (2)$$

をとったときの正準方程式と同等であることが次に示される。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{m} \left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right),$$

$$\dots, \quad \dots, \quad (3)$$

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{mc} \left\{ \left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right) \frac{\partial A_x}{\partial x} + \left( p_y - \frac{e}{c} A_y \right) \frac{\partial A_y}{\partial x} + \left( p_z - \frac{e}{c} A_z \right) \frac{\partial A_z}{\partial x} \right\},$$

$$\dots, \quad \dots \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{m} \left( p_x - \frac{e}{c} A_x \right), \\ \dots, \quad \dots, \end{aligned} \right\}$$

の式から

$$p_x = m \frac{dx}{dt} + \frac{e}{c} A_x, \quad \dots, \quad \dots$$

これを  $t$  につき微分すれば、 $A_x, \dots$  が、 $x, y, z, t$  の関数であることを考慮して、

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{c} \frac{dA_x}{dt} \\ &= m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{c} \left\{ \frac{\partial A_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial y} \frac{dy}{dt} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial A_x}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial t} \right\}, \\ &\quad \dots, \quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

を得る。

一方、(4) の右辺は、(3) を代入して、

$$\left. \begin{aligned} -e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \left\{ \frac{dx}{dt} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \frac{dz}{dt} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right\}, \\ \dots, \quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

と書かれるから、(5)、(6) を等しいと置けば、丁度 (1) が得られる。

よって、ポテンシャル、 $\varphi$ 、 $\mathbf{A}$  で表せるような電磁場における質量  $m$ 、電荷、 $e$  なる粒子に対するハミルトニアンは

$$H = e\varphi + \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

で与えられる。

## 2-1. 磁気モーメントをもたない原子、分子

一つの原子に属する電子：4個の量子数 ( $n, l, m_l, m_s$ )

$n$  : 主量子数 ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ )

$l$  : 軌道量子数 ( $l = 0, \dots, n-1$ )  $s$  ( $l=0$ ),  $p$  ( $l=1$ ),  $d$  ( $l=2$ ),  $f$  ( $l=3$ )

$m_l$  : 軌道角運動量のz成分の固有値 ( $m_l = +l, \dots, -l$ )

$m_s$  : スピンのz成分 ( $m_s = +1/2, -1/2$ )

$nl$  shellに属する状態の数?  $2(2l+1)$

Pauliの原理? 一つの状態 ( $n l m_l m_s$ ) に1個の電子

閉殻 (closed shell)

不活性ガス (He, Ne, Ar)

イオン結晶 (NaCl :  $\text{Na}^+ (1s)^2(2s)^2(2p)^6$ ,  $\text{Cl}^- (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ )

これから解ること

1. 磁場と反対向き。
2. 電子数が多いほど、軌道半径が大きいほど反磁性磁化は大きい。
3. 反磁性磁化は磁場に比例する。 ( $H < 10^8 \sim 10^9 \text{Oe}$ )
4. 温度によらない。 ( $T < 10^5 \text{K}$ )

1molあたりの帯磁率

$$\chi_{\text{mol}} = -2.832 \times 10^{10} n \langle r^2 \rangle_{\text{AV}}$$

実測値 :  $\chi_{\text{mol}} \sim 10^{-6} n \rightarrow \sqrt{\langle r^2 \rangle_{\text{AV}}} \sim 10^{-8} \text{cm} = 1 \text{\AA}$

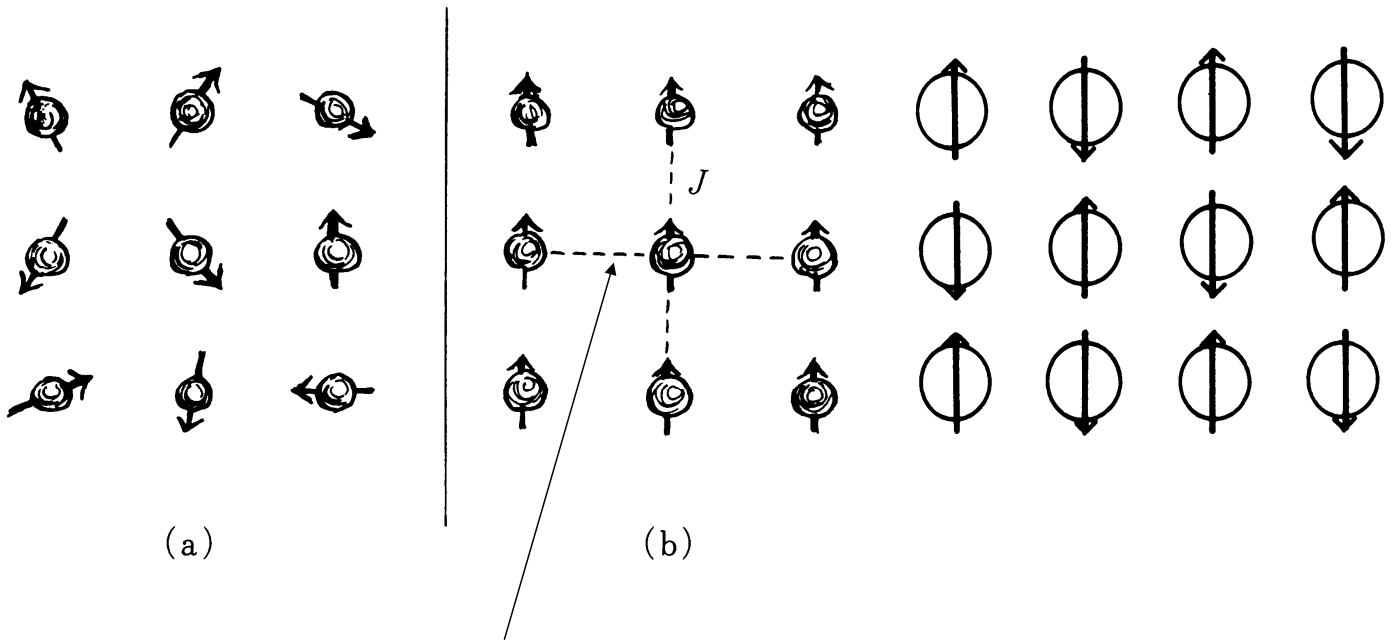
表 2-1 closed shell をもつ原子およびイオンの反磁性帯磁率  
(mol 当たり  $10^{-6} \text{cm}^3$  を単位とする)

	実験値	理論値		実験値	理論値
He	-1.9	-1.9	$\text{Li}^+$	-0.7	-0.7
Ne	-7.2	-8.6	$\text{Na}^+$	-6.1	-5.6
Ar	-19.4	-20.6	$\text{K}^+$	-14.6	-15.3
Kr	-28		$\text{Rb}^+$	-22.0	-29.5
Xe	-43		$\text{Cs}^+$	-35.1	-47.5
$\text{F}^-$	-9.4	-17.0	$\text{Mg}^{++}$	-4.3	-4.2
$\text{Cl}^-$	-24.2	-30.4	$\text{Ca}^{++}$	-10.7	-13.1
$\text{Br}^-$	-34.5		$\text{Sr}^{++}$	-18.0	
$\text{I}^-$	-50.6		$\text{Ba}^{++}$	-29.0	

常磁性体

強磁性体

反強磁性体



量子力学的交換相互作用

### 1-1. 磁性の分類

#### I 秩序状態 (ordered state)

(0) 強磁性体 (ferromagnet) : Fe, Ni, Co . . . . (P.Curie、1895)

磁気モーメントを平行にしようとする力 : × 磁気双極子相互作用  
磁気モーメントに 100~1000 T の磁場に相当する力が働く。

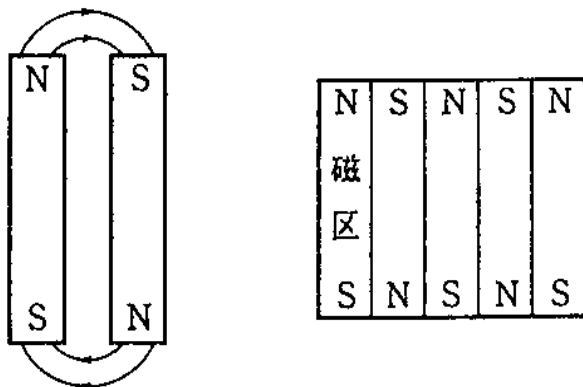


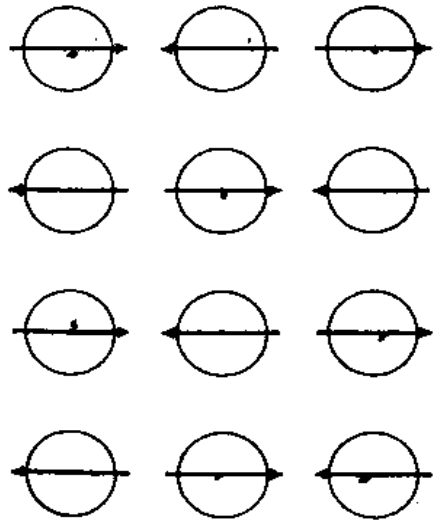
図 1-2 二つの棒磁石は、磁化の方向が逆になってならんでいる方がエネルギーが低い。これは磁区の成因を説明する。



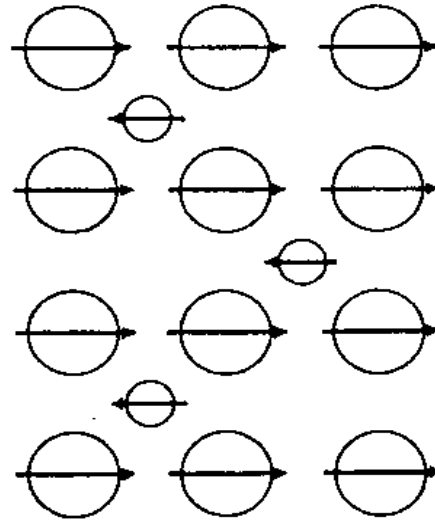
(a)反強磁性体 (antiferromagnet) :

(b)フェリ磁性体 (ferrimagnet) :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁鉄鉱)、  
 $\text{MOFe}_2\text{O}_3$  (フェライト) . . .

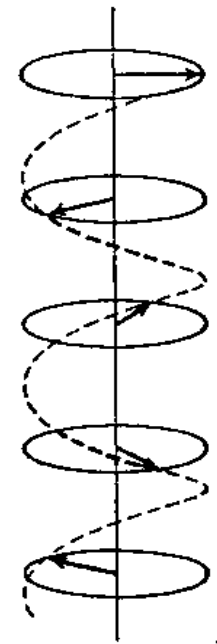
(c)らせん磁性体 (helical) :  $\text{MnO}_2$  . . . (吉森、1958)



(a) 反強磁性



(b) フェリ磁性



(c) らせん磁性

図 1-3

## II 常磁性 (paramagnetism)

Curie点 (強磁性体)

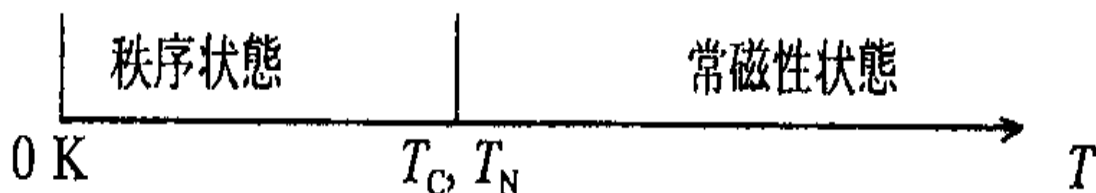
$\text{Fe} : T_C = 1043 \text{ K}$ 、 $\text{Co} : T_C = 1393 \text{ K}$ 、 $\text{Ni} : T_C = 361 \text{ K}$

Néel点 (その他)

これ以上の温度では無秩序な状態が実現する。

$$F = E - TS$$

$F$  : 自由エネルギー,  $E$  : エネルギー,  $T$  : 温度,  $S$  : エントロピー



### III 反磁性 (demagnetism)

各原子の磁気モーメントが本質的にゼロ。

磁場によって原子自身が磁場と逆方向にわずかに磁化される。

・ もう一つの常磁性

磁場によって原子自身がわずかに磁化される。

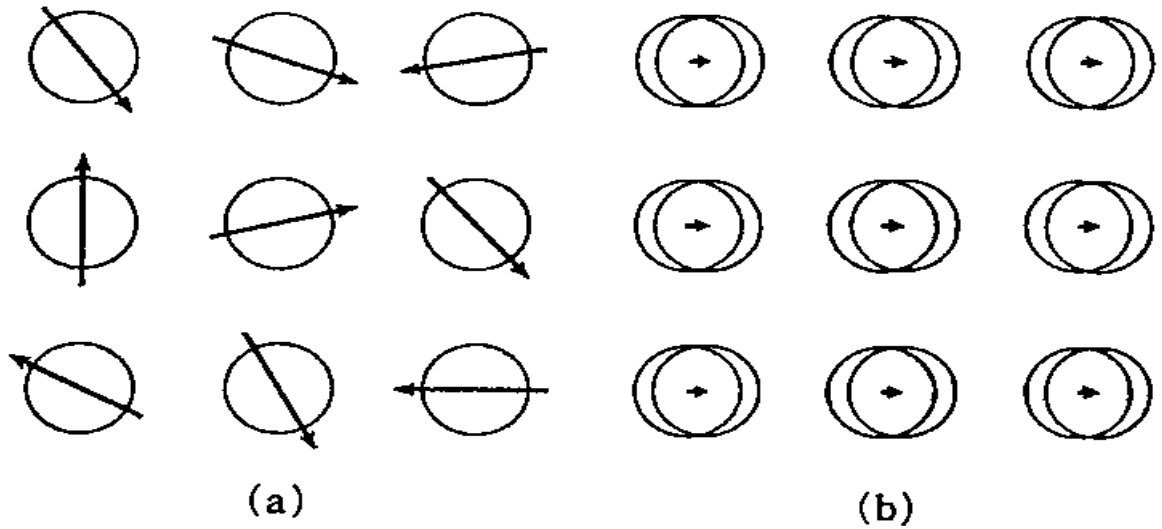


図 1-4 常磁性の二つのタイプ

#### closed shellをもつ原子の反磁性

軌道角運動量の和=0、スピンの和=0 → 固有の磁気モーメント ( $H=0$ ) = 0  
 磁場によって誘起される反磁性モーメント (1-8式の第2項) だけ  $\chi \approx 0$

z方向に磁場があるとき

$$M = -\frac{Ne^2}{4mc^2} H \sum_{nl} \langle x^2 + y^2 \rangle_{nl \Delta V} \times (4l + 2)$$

$N$ : 原子数 (/mol)

$\langle \rangle_{nl \Delta V}$ :  $nl$  shellに属する状態の  $x^2 + y^2$  の平均値

closed shell:  $\langle x^2 \rangle_{\Delta V} = \langle y^2 \rangle_{\Delta V} = \langle z^2 \rangle_{\Delta V} = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle_{\Delta V}$

帯磁率  $\chi = M/H$

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{nl} (4l + 2) \langle r^2 \rangle_{nl \Delta V} = -\frac{Nne^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle_{\Delta V}$$

$n$ : 原子に属する電子の総数

$\langle r^2 \rangle_{\Delta V}$ : 全ての電子についての平均値

# 量子力学的交換相互作用(磁気相互作用)と共有(化学)結合

原子の磁気モーメントの間に働く相互作用の本質は、静電気力(クーロン力)とパウリの排他律との組み合わせによっておこる交換相互作用である。磁気モーメント間の相互作用としては、磁気双極子相互作用

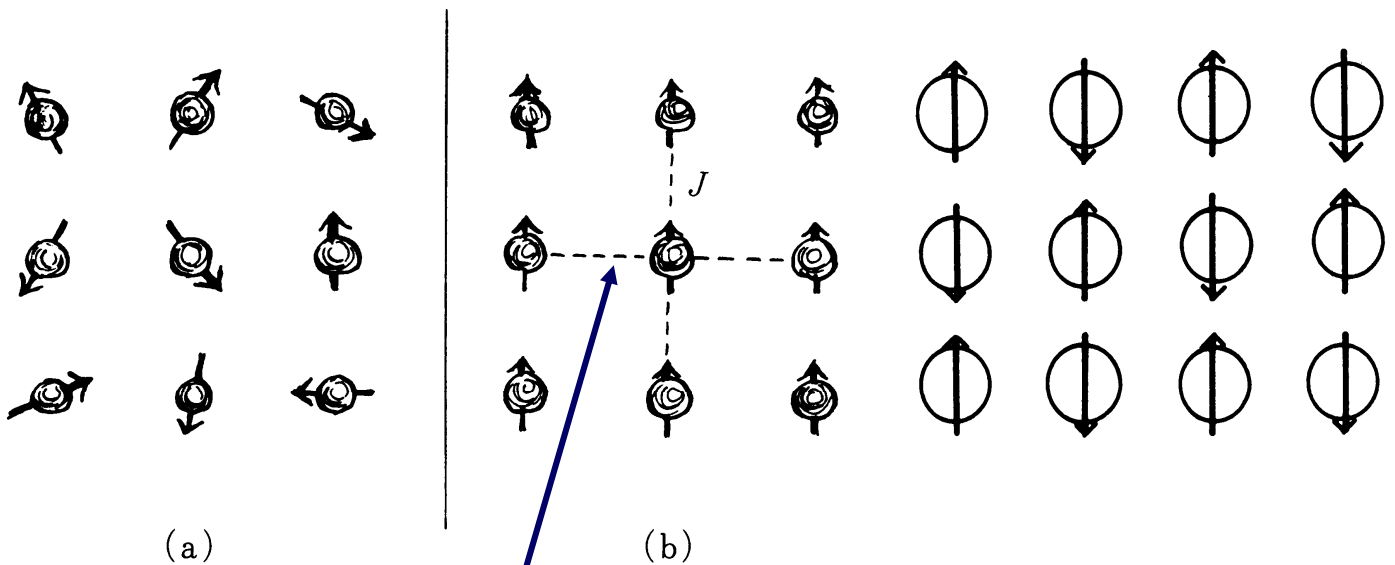
$$\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r_{12})(\mu_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5}$$

があるが、モーメントの大きさ  $\mu$  の大きさを数ボーア磁子として、その距離を  $2\text{\AA}$  としても、この相互作用による磁気転移温度は、1K程度である。現実には、1000Kを超える磁気転移温度をもつ。このように、磁性の起源は永らく謎であった。この答えを、量子力学に基づき、はじめて与えたのがハイゼンベルグである。

常磁性体

強磁性体

反強磁性体



量子力学的交換相互作用

# ハイゼンベルグ型交換相互作用の起源

化学(共有)結合  
状態とスピン間  
交換相互作用

1.2 化学結合

水素分子の電子  
状態の特徴

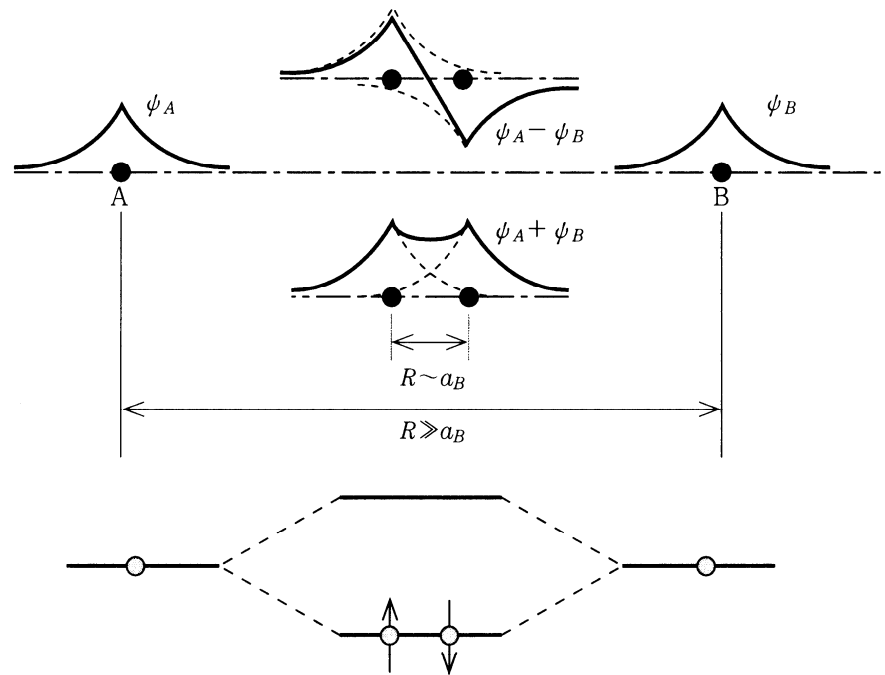


図 1.3 2 個の水素原子が近づいて水素分子を形成するようす。二つの電子は結合軌道に収容される。

## 1. H<sub>2</sub><sup>+</sup>の電子状態について(分子軌道法)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|r - R_a|} - \frac{e^2}{|r - R_b|}$$

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \longrightarrow$$

原子核 a と b の 1s の波動関数からなる分子軌道

固有値方程式

$$H\psi = E\psi$$

永年行列式

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ba} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

固有関数

エネルギー固有値

ここで

$$\psi_1 = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S}$$

$$S = \int \psi_a \psi_b dv, \quad H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j dv.$$

$$\psi_2 = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}$$

$$H_{aa} = H_{bb}, \quad H_{ab} = H_{ba}$$

## 2. H<sub>2</sub>分子の電子状態について(分子軌道法)

基底状態は、結合軌道  $\phi_1 = \frac{\phi_a + \phi_b}{\sqrt{2(1+S)}}$  に2個の電子をつめて、粒子の入れ替えに関して、反対称化された(粒子の入れ替えで符号はマイナス)波動関数は

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

最後の因子は、2つのスピンの反平行に結合して合成スピンの0となったスピン1重項状態を表す。

$$= \phi_1(1)\phi_1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

ここで、 $H'_1, H'_2$  は

$$H = H'_1 + H'_2 + e^2/r_{12} \quad H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|r - R_a|} - \frac{e^2}{|r - R_b|}$$

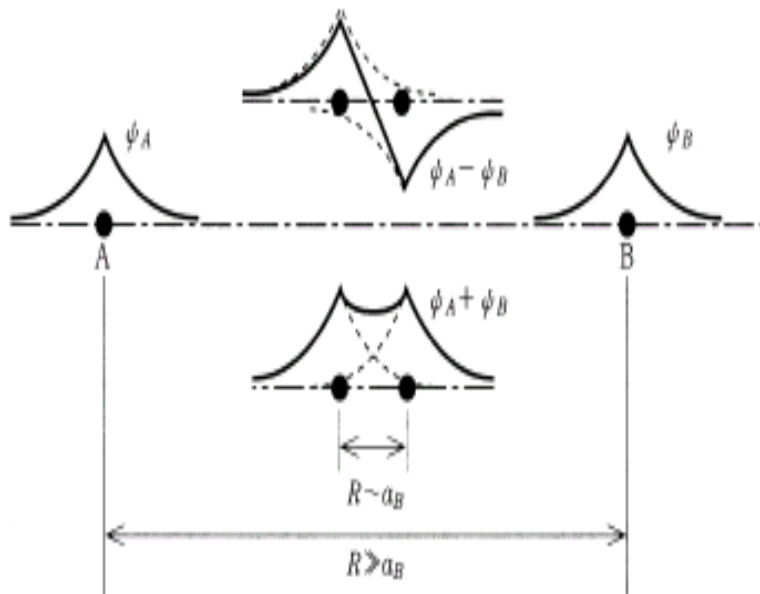
エネルギーの平均値は、

$$E_s = 2E_1 + \int \phi_1(r_1)^2 \phi_1(r_2)^2 \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

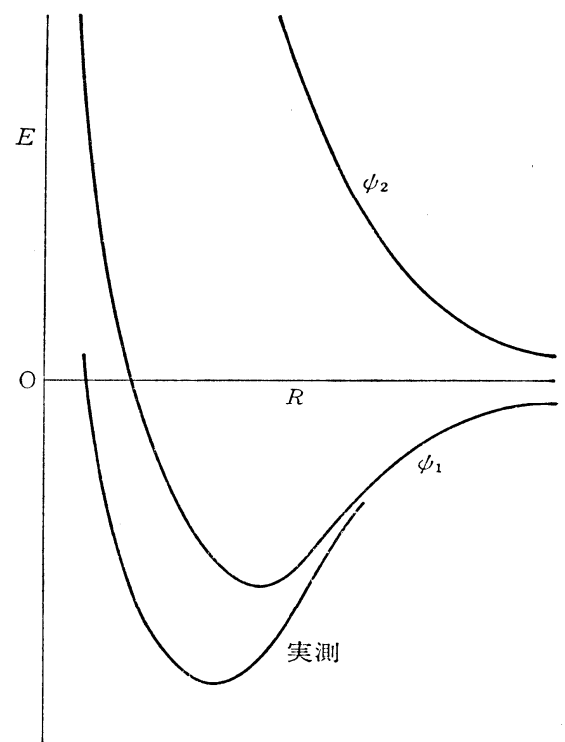
$$\text{ここで、} E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

となり、2つの $E_1$ の他に電子間の反発エネルギーが含まれる。

### 結合軌道と反結合軌道



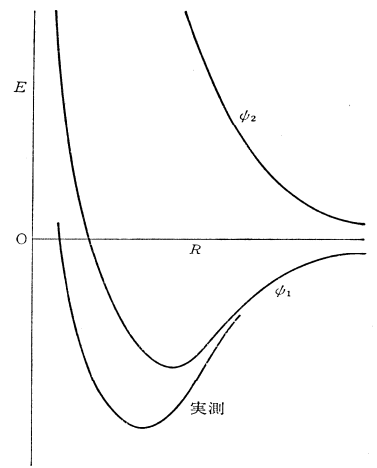
原子間距離の関数としたH<sub>2</sub><sup>+</sup>の結合エネルギーの模式図



	解離エネルギー(eV)	原子核間距離(Å)
分子軌道法	2.65	0.85
原子軌道法	3.14	0.87
実測値	4.72	0.74

2-1 図 原子間距離の関数として H<sub>2</sub><sup>+</sup> の結合エネルギーを描いたもの

この平均エネルギーを  $R$  について計算すると、右図のように極小が得られるが、解離エネルギーは、 $2.65\text{eV}$ 、核間距離は、 $0.85\text{eV}$ となる。これらの値は、実測値、 $4.72\text{eV}$ 、 $0.74\text{eV}$  とかなりくい違う。



2-1 図 原子間距離の関数として  $\text{H}_2^+$  の結合エネルギーを描いたもの

## 2つの電子が入る結合分子軌道の波動関数

$$\psi_1(1)\psi_1(2) \propto \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)$$

が良い近似ではないことを意味する。何故か？

上式の第1項、2項は、電子が1つの核の周りに集まった状態、 $\text{H}^+\text{H}^-$ を表す。 $R \rightarrow \infty$  の場合には、 $\text{H}^+\text{H}^-$ より2つの水素原子の方が安定であるから、分子軌道は、正しい極限を与えない。このクーロン反発力によってエネルギー的に高くなる状態を含むことが、 $R$ が有限のときにもよいエネルギーの値を与えない原因である。

第1項、2項を除いた場合は、どうか？

## 3. 原子軌道法による記述(Heitler-London)

$$\Phi_{\text{HL}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

この波動関数によるエネルギー期待値は、

$$\langle \Phi_{\text{HL}} | H = (H'_1 + H'_2 + e^2/r_{12}) | \Phi_{\text{HL}} \rangle = E_{\text{HL}}$$

$$E_{\text{HL}} = \frac{1}{1+S^2} \iint \psi_a(1)\psi_b(2) H [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] dv_1 dv_2$$

である。これは、 $\psi_a, \psi_b$  は、水素原子の1s軌道であることを用いて

$$E_{\text{HL}} + \quad = 2E_{1s} + \frac{Q}{1+S^2} + \frac{J}{1+S^2}$$

$$Q = \iint \psi_a(1)^2 \psi_b(2)^2 \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} + \quad \right) dv_1 dv_2$$

$$J = \iint \psi_a(1)\psi_b(1)\psi_a(2)\psi_b(2) \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} + \quad \right) dv_1 dv_2$$

と書ける。

# 磁性レポート 1

水素分子イオン ( $H_2^+$ ) の電子状態について考える。ハミルトニアン  $[H(H_2^+)]$  は、

$$H(H_2^+) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|r - R_a|} - \frac{e^2}{|r - R_b|}$$

で与えられる。  $\Delta$  は、電子の微分演算子、  $\Delta_i = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2$  ( $i = 1, 2$ ) である。  $U_0 = -\frac{e^2}{r-R_a} - \frac{e^2}{r-R_b}$  は原子核によるクーロンエネルギー。  $R_a, R_b$  は、原子核  $a, b$  の位置座標である。電子の電荷を  $e$ 、質量を  $m$ 、プランク定数を  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) とする。また、水素 (H) 原子の固有エネルギーを、  $E_{1s}$ 、原子核  $a, b$  に対応する  $1s$  の波動関数をそれぞれ  $\psi_a(\mathbf{r})$  と  $\psi_b(\mathbf{r})$  とするとき、以下の設問に答えよ。

電子の飛び移り積分は、

$$t = \int \psi_a(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|r-R_a|} \psi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \psi_b(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|r-R_b|} \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad u = \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|r-R_b|} d\mathbf{r} = \int |\psi_b(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|r-R_a|} d\mathbf{r}$$

また、 $1s$  の波動関数の重なり積分は、  $S = \int \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  と定義する。

[ 1 ]  $\psi_a(\mathbf{r})$  および  $\psi_b(\mathbf{r})$  を基底関数として、  $H(H_2^+)$  の行列要素、  $\langle \psi_a(\mathbf{r}) | H(H_2^+) | \psi_a(\mathbf{r}) \rangle$ 、  $\langle \psi_a(\mathbf{r}) | H(H_2^+) | \psi_b(\mathbf{r}) \rangle$ 、  $\langle \psi_b(\mathbf{r}) | H(H_2^+) | \psi_a(\mathbf{r}) \rangle$ 、  $\langle \psi_b(\mathbf{r}) | H(H_2^+) | \psi_b(\mathbf{r}) \rangle$  を  $E_{1s}$ 、  $t$ 、  $u$ 、  $S$  を用いて表せ。

[ 2 ]  $H_2^+$  の電子状態を分子軌道法で考察する。電子の分子軌道を

$$\Psi = c_a \psi_a(\mathbf{r}) + c_b \psi_b(\mathbf{r}),$$

このシュレーディンガー方程式を

$$H(H_2^+) \Psi = E \Psi$$

とするとき、エネルギー固有値、  $E_1, E_2$  を  $E_{1s}$ 、  $t$ 、  $u$ 、  $S$  を用いて表し、対応する固有関数、  $\Psi_1, \Psi_2$  を  $\psi_a(\mathbf{r})$ 、  $\psi_b(\mathbf{r})$ 、  $S$  で表せ。ただし  $E_1 < E_2$  とする。

# 磁性レポート 2

水素分子イオン ( $H_2^+$ ) の電子状態について考える。ハミルトニアン  $[H(H_2^+)]$  は、

$$H(H_2^+) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|}$$

で与えられる。  $\Delta$  は、電子の微分演算子、  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  である。  $U_0 = -\frac{e^2}{r-R_a} - \frac{e^2}{r-R_b}$  は原子核によるクーロンエネルギー。  $\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b$  は、電子および、原子核  $a, b$  の位置座標である。電子の電荷を  $e$ 、質量を  $m$ 、プランク定数を  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) とする。また、水素 (H) 原子の  $1s$  状態の固有エネルギーを、  $E_{1s}$ 、原子核  $a, b$  に対応する  $1s$  の波動関数をそれぞれ  $\psi_a(\mathbf{r})$  と  $\psi_b(\mathbf{r})$  とするとき、以下の設問に答えよ。

電子の飛び移り ( $t$ ) およびクーロン積分 ( $u$ ) は、それぞれ

$$t = \int \psi_a(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|} \psi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \psi_b(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|} \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad u = \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|} d\mathbf{r} = \int |\psi_b(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|} d\mathbf{r}$$

と定義し、また、 $1s$  の波動関数の重なり積分 ( $S$ ) は、  $S = \int \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  と定義する。

[ 4 ] 次に、水素分子  $H_2$  の 2 電子のスピン状態について考える。2 電子の全スピン角運動量の大きさ、  $S = s_1 + s_2$  を求めよ。

[ 5 ] [ 4 ] でもとめたスピン状態に対応する水素分子  $H_2$  の可能な 2 電子の軌道状態  $\Psi_{H_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を  $\Psi_1(\mathbf{r}_1), \Psi_1(\mathbf{r}_2), \Psi_2(\mathbf{r}_1), \Psi_2(\mathbf{r}_2)$ 、を用いて求めよ。またその理由も書け。

[ 6 ] 水素分子  $H_2$  の最低エネルギーをもつ波動関数およびエネルギー固有値 ( $E_g$ ) を  $E_{1s}$ 、  $t$ 、  $u$ 、  $S$ 、  $U$ 、  $K$ 、  $J$  を用いて表せ。ただし、電子間のクーロン相互作用に関する積分を

$$U = \iint |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} |\psi_a(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K = \iint |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J = \iint \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

として、他の積分はすべて無視する。  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  とする。

### 磁性レポート 3

$$\Phi_{HL} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]$$

この原子軌道法による波動関数によるエネルギー期待値は、

$$\langle \Phi_{HL} | H = (H'_1 + H'_2 + e^2/r_{12}) | \Phi_{HL} \rangle = E_{HL}$$

$$E_{HL} = \frac{1}{1+S^2} \iint \phi_a(1)\phi_b(2) H [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] dv_1 dv_2$$

である。これは、 $\phi_a, \phi_b$  は、水素原子の1s軌道であることを用いて

$$E_{HL} = 2E_{1s} + \frac{Q}{1+S^2} + \frac{J}{1+S^2}$$

$$Q = \iint \phi_a(1)^2 \phi_b(2)^2 \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2$$

$$J = \iint \phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2) \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2 \quad \text{と表せることを示せ。}$$

### 磁性レポート 4

積分を右のように定義する。

$$U = \iint |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} |\psi_a(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K = \iint |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J' = \iint \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{12}|} \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

として、他の積分はすべて無視する。 $r_{12} = r_1 - r_2$  とする。

$E_{HL}$  は以下のように表すことができることを示し、

$$E_{HL} + \frac{e^2}{R} = 2E_{1s} + \frac{Q}{1+S^2} + \frac{J}{1+S^2} = 2E_{1s} - 2u - 2St + K + J'$$

$$Q = \iint \phi_a(1)^2 \phi_b(2)^2 \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2 = -2u + K$$

$$J = \iint \phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2) \left( -\frac{e^2}{|r_1 - R_b|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_a|} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2 = -2St + J'$$

ただし、右辺の式では、 $S < 1$  として、 $S$  の一次のオーダーまで残す。

分子軌道法による固有値 ( $E_g$ ) と原子軌道法によるそれ ( $E_{HL}$ ) との差分 ( $E_g - E_{HL}$ ) を求めよ。