

# 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

	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

以上のように、原子軌道法の方が実測値に近く、少し改良になっている。以上においては、スピンは0の状態(1重項)のみを取扱った。

2電子が同スピンのときは、 $\phi_1, \phi_2$  に1つずつ入る。このときの波動関数は、

$$\begin{aligned} \Phi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\phi_b(1)\phi_a(2) - \phi_a(1)\phi_b(2)] \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

スピン部分は、 $\beta(1) \beta(2) (S_z = -1)$ ,  $[\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(1)] / \sqrt{2} (S_z = 0)$

でもよく、これらは、合成スピン ( $S=1$ ) の状態 (3重項) の各成分である。

エネルギーは、

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

この  $S$  は重なり積分

スピン1重項のエネルギー

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

と比べて、 $R$  の関数で極小は、作らない。

両者の違いは、第2項の  $J$  の符号だけである。ここで重なり積分  $S$  は、十分に小さく無視できる。この符号の違いは、パウリ原理、すなわち、スピンの互いに反平行のみ、原子軌道の波動関数の軌道が対称的な結合分子軌道状態で重なることに由来する。3重項の時は、この関係が逆になる。

$J$  の値は、

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

の式から分かるように、負の値を持ち、その絶対値は、 $1s$  の軌道の重なりが大きい程、大きい。1重項 (スピン反平行) を安定化する。一般にそれぞれの軌道にある電子スピンの反平行 (1重項、singlet) に結合すると、原子間の結合に大きく寄与する。これを、共有結合と呼ぶ。

以上ことから、1重項 ( $S=0$ ) と3重項 ( $S=1$ ) とのエネルギー差は、

$$E(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) - E(\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow) = 2J$$

となる。このことは、スピンに関するオペレーターを、 $s_a$  と  $s_b$  を使った有効ハミルトニアンとして、 $-2J s_a \cdot s_b$  と表すことができる。 $S = s_a + s_b$  とすると、 $S(S+1) = S^2 = s_a^2 + s_b^2 + 2 s_a \cdot s_b$  であるから、 $S=0$  のとき、 $s_a \cdot s_b = -3/4$ 、 $S=1$  のとき、 $s_a \cdot s_b = 1/4$  となり、エネルギー差は、丁度  $2J$  となる。 $-2J s_a \cdot s_b$  型の有効ハミルトニアンは、電子が多数あるときにも、容易に拡張でき、ハイゼンベルグハミルトニアンと呼ばれている。

$\mathcal{H} = -2J \vec{s}_a \cdot \vec{s}_b$  の固有値とスピン関数を求める。

$$s_a = \frac{1}{2}, \quad s_b = \frac{1}{2} \implies \text{合成スピン } S=1, 0$$

スピン関数を以下のように定義する。

$$s_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

$$s_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$\mathcal{H} = -2J \left\{ s_a^z s_b^z + \frac{1}{2} (s_a^+ s_b^- + s_a^- s_b^+) \right\}$$

$$s_a^\pm = s_a^x \pm i s_a^y \quad \text{etc.}$$

$\alpha(1)\alpha(2)$ ,  $\alpha(1)\beta(2)$ ,  $\beta(1)\alpha(2)$ ,  $\beta(1)\beta(2)$  を基底とし、  
本方程式を求める。

$-2J \times$

	$\alpha(1)\alpha(2)$	$\alpha(1)\beta(2)$	$\beta(1)\alpha(2)$	$\beta(1)\beta(2)$	
$\alpha(1)\alpha(2)$	$\frac{1}{4}$	0	0	0	$= E$ $\begin{pmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{pmatrix}$
$\alpha(1)\beta(2)$	0	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	
$\beta(1)\alpha(2)$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	0	
$\beta(1)\beta(2)$	0	0	0	$\frac{1}{4}$	

$$x \quad 2J \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{4} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} - E & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$-2J \left(\frac{1}{4} - E\right)^2 (4E + 3)(4E - 1) = 0$$

$$E = -2J \times \frac{1}{4} = -\frac{1}{2}J \quad (S=1) \quad \therefore \quad C_1=1 \quad C_2=C_3 \quad C_4=1$$

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \quad \beta(1)\beta(2)$$

$$E = -2J \times -\frac{3}{4} = +\frac{3}{2}J \quad (S=0) \quad \therefore \quad C_1=0 \quad C_2=C_3 \quad C_4=0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

## 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

$J$  の値が負の時は、スピン反平行となる。一般に波動関数が重なっている時は、反強磁性的となる。

一方、波動関数が直交している場合、交換積分は必ず正となる。

従って、強磁性状態となる。

$J_{n_1 n_2}$  は一般にプラスの符号をもつ。これは次のように示される。

$$J_{n_1 n_2} = \int \varphi_{n_1}^*(r_1) \varphi_{n_2}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{n_1}(r_2) \varphi_{n_2}(r_1) d\tau_1 d\tau_2$$

において、 $1/r$  を

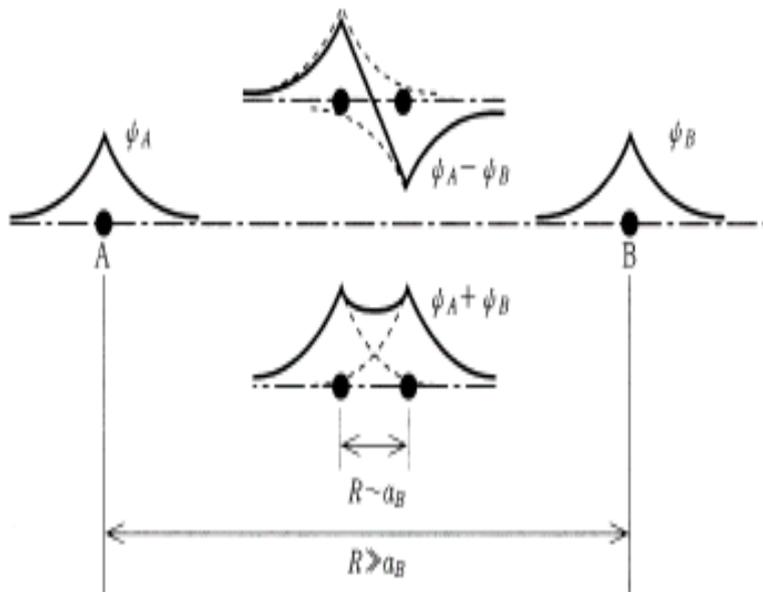
$$\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{ik \cdot (r_1 - r_2)}$$

のように Fourier 展開すれば、交換積分は

$$J_{n_1 n_2} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2} \int \varphi_{n_1}^*(r_1) \varphi_{n_2}(r_1) e^{ik \cdot r_1} d\tau_1 \times \int \varphi_{n_1}^*(r_2) \varphi_{n_2}(r_2) e^{-ik \cdot r_2} d\tau_2 > 0$$

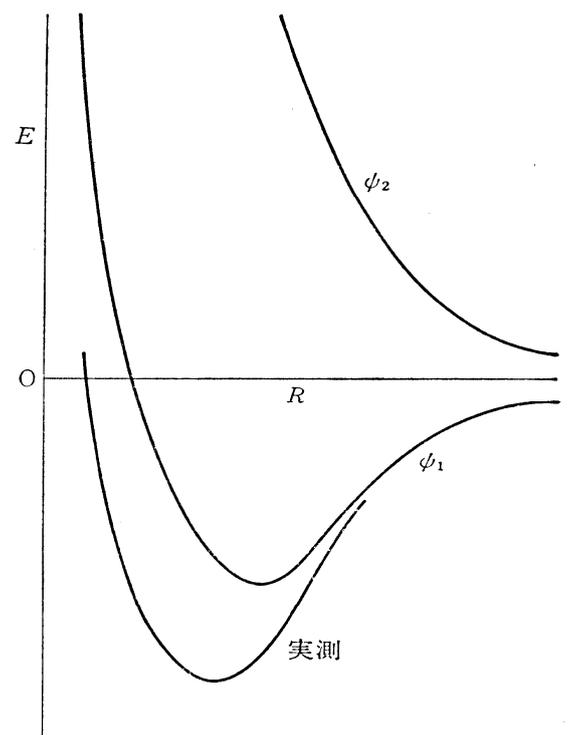
のように書きかえられる。したがって  $J_{n_1 n_2}$  は常に正である。

## 結合軌道と反結合軌道



	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

## 原子間距離の関数とした $H_2^+$ の結合エネルギーの模式図



2-1 図 原子間距離の関数として  $H_2^+$  の結合エネルギーを描いたもの

## 磁性レポート 5

原子軌道法により水素分子の電子状態を記述すると1重項 ( $S=0$ ) と3重項 ( $S=1$ ) とのエネルギー差は、

$$E(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) - E(\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow) = 2J$$

で与えられる。ここで、 $2J = -4S_t + 2J'$  と表せることを示せ。

ここで  $J' = \iint \phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2) \left( + \frac{e^2}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2$  および  $S$  は重なり積分とする。

スピンに関するオペレーターを  $s_a$  と  $s_b$  を使った有効ハミルトニアンとして、

$$-2J s_a \cdot s_b \quad \text{と表すことができる。}$$

$S = s_a + s_b$  とすると、 $S(S+1) = S^2 = s_a^2 + s_b^2 + 2s_a \cdot s_b$  であるから、  
 $S=0$  のとき、 $s_a \cdot s_b = -3/4$ 、 $S=1$  のとき、 $s_a \cdot s_b = 1/4$

となることを示し、エネルギー差は、丁度、 $2J$  となることを確かめよ。

$S \times S = iS$  の交換関係を満たす  $S^2$  の固有値は、 $S(S+1)$  である。