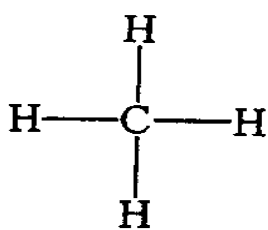
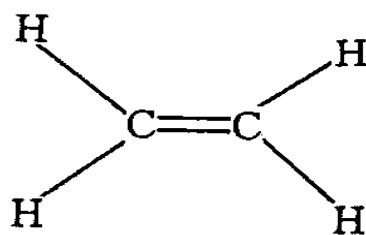


分子軌道法のまとめ

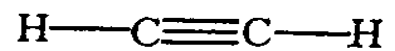
有機分子の分子軌道法とフロンティア軌道理



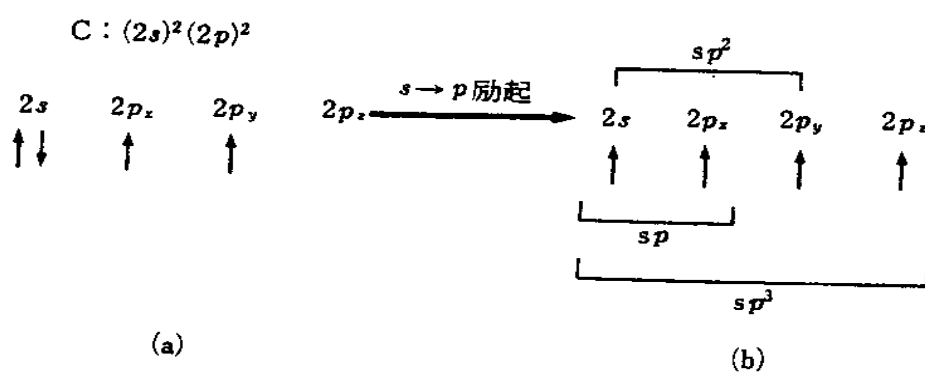
メタン



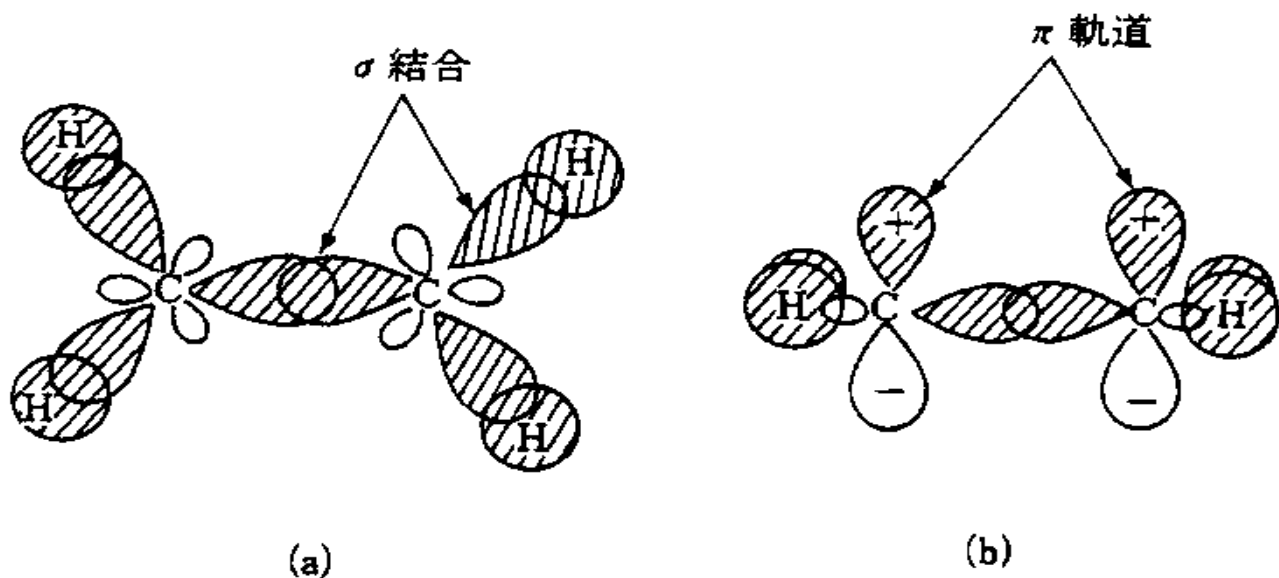
エチレン



アセチレン

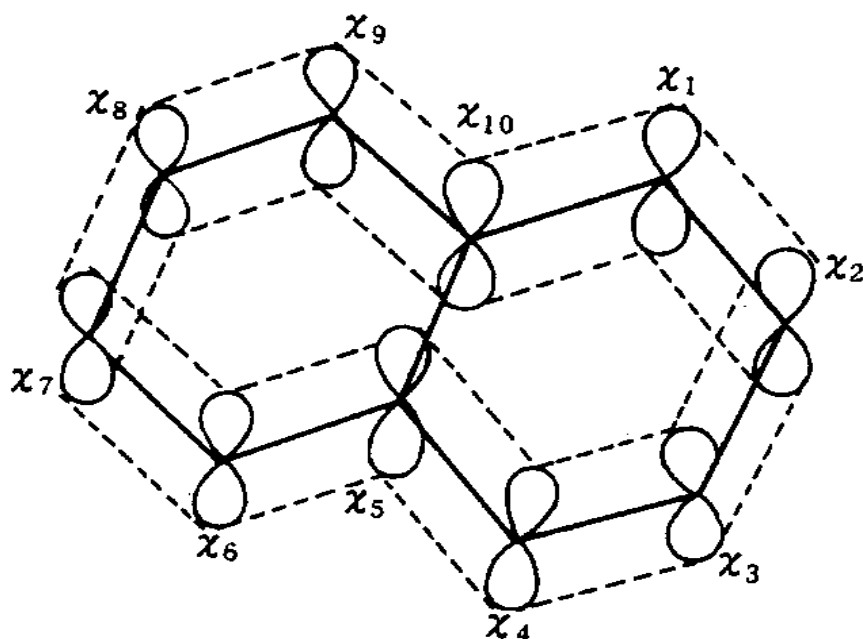


炭素原子が作る三つの混成軌道。矢印は電子スピンを表す。



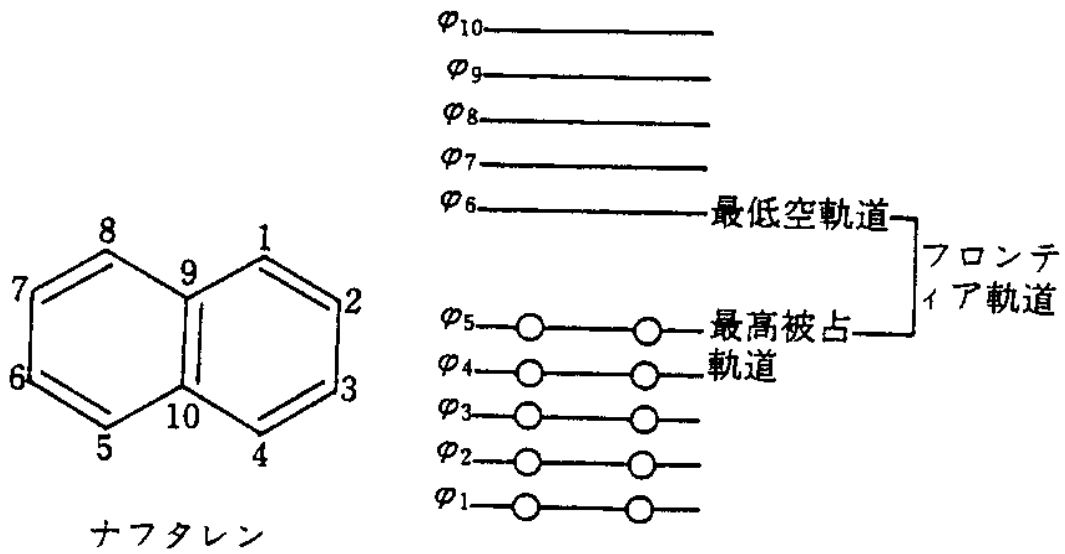
エチレンにおける σ 結合と π 軌道

フロンティア軌道理論とは何か



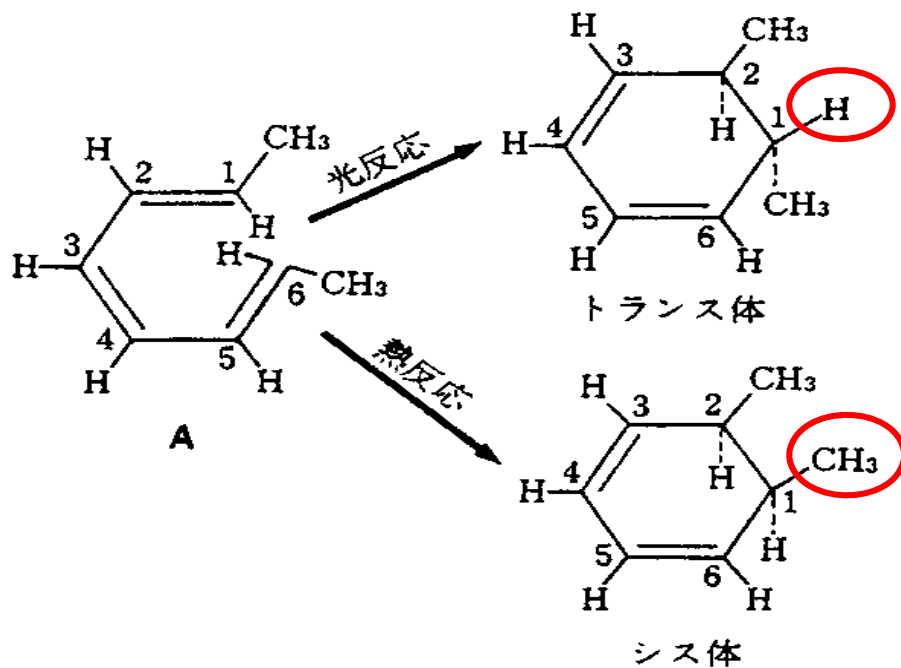
ナフタレンについて原子軌道 ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{10}$) から分子軌道 ($\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_{10}\chi_{10}$) ができる様子を視覚的に示したものの。

$$\varphi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + \dots + C_{10}\chi_{10}$$

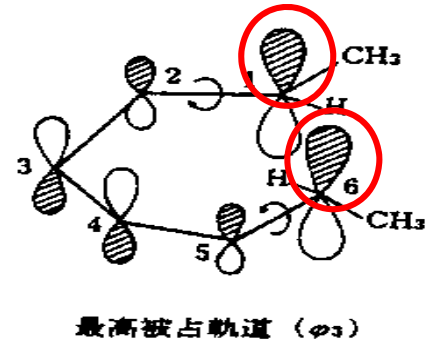
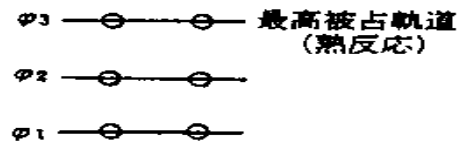
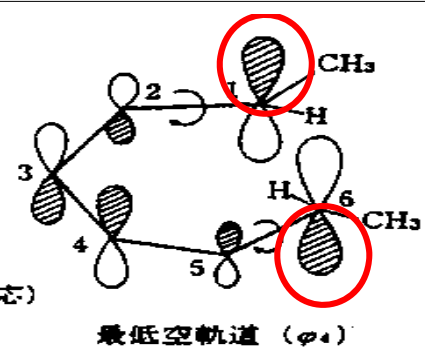
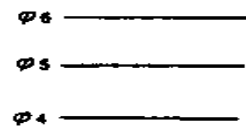


シュレーディンガー方程式を解いて得られたナフタレンの10個の π 電子についての分子軌道($\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{10}$)のエネルギー値 (図では数値は省略) をエネルギーの低い方から順番にならべたもの

化学反応と軌道対称性



化合物Aの閉環反応の熱および光によるシスおよびトランス体の生成。



Aの電子配置

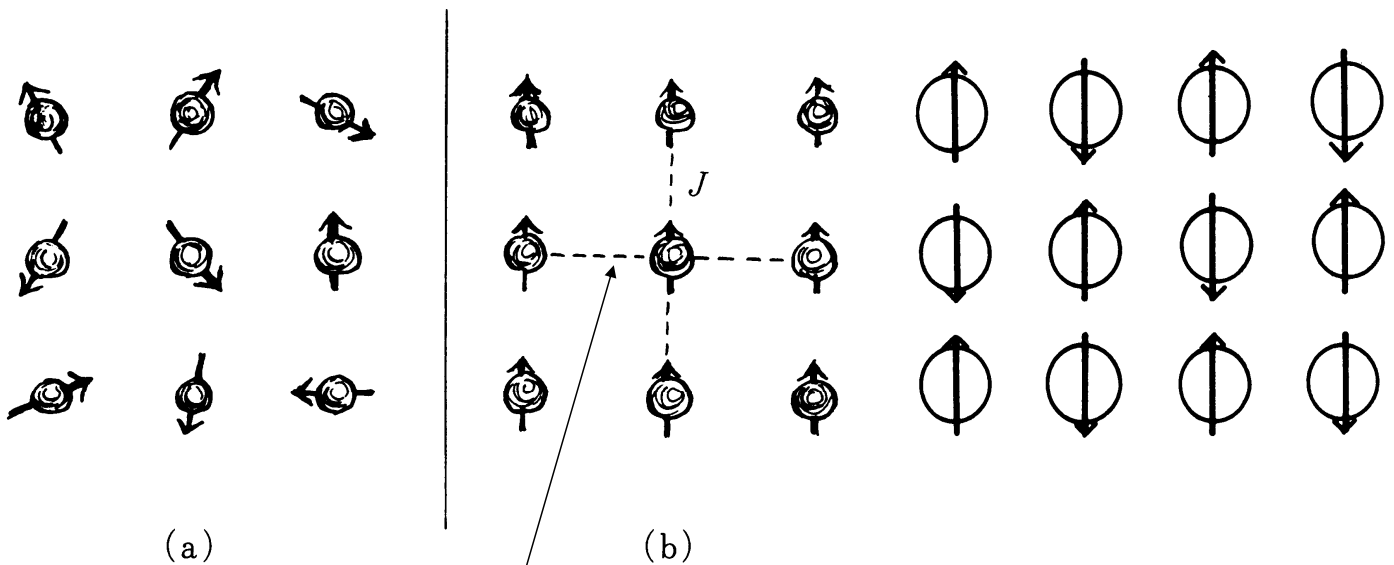
Aの電子配置と最高被占軌道，最低空軌道の図。
軌道の符号は斜線部が+，空白部が-に対応。

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= 0.521\chi_1 + 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 - 0.418\chi_4 \\ &\quad + 0.232\chi_5 + 0.521\chi_6 \\ \varphi_4 &= 0.521\chi_1 - 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 + 0.418\chi_4 \\ &\quad + 0.232\chi_5 - 0.521\chi_6 \end{aligned}$$

常磁性体

強磁性体

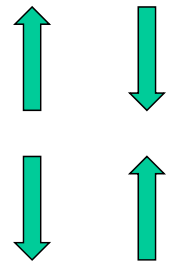
反強磁性体



量子力学的交換相互作用

$$E_{H2} = 2\varepsilon + K + J - \frac{4t^2}{U - K}$$

$$J = -2St + J'$$

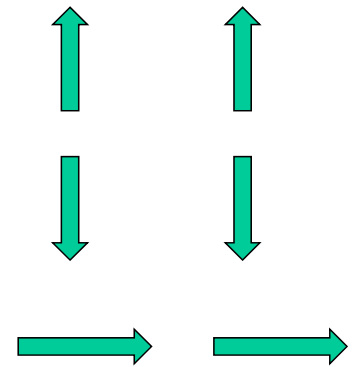


ここで、3重項状態 (Triplet)、 Φ_T に取り入れるべき電子配置はない。2つの電子が同スピンであれば、1つの1s軌道に2個同時に占有することは、パウリの原理によって許されないからである。

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

$$\langle \Phi_T | H | \Phi_T \rangle = 0$$

$$E_T = 2\varepsilon + K - J'$$



磁性体のハミルトニアン

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

$J < 0$ (波動関数混成) : 反強磁性

$J > 0$ (波動関数直交) : 強磁性

自由原子の磁気モーメント

d あるいは f 電子系：固有の磁気モーメントをもつことが多い。

1. d, f shell の波動関数は、 s, p shell より原子の内部に分布している。
2. 角度依存性が複雑なため、共有結合への関与が小さい。

LS多重項

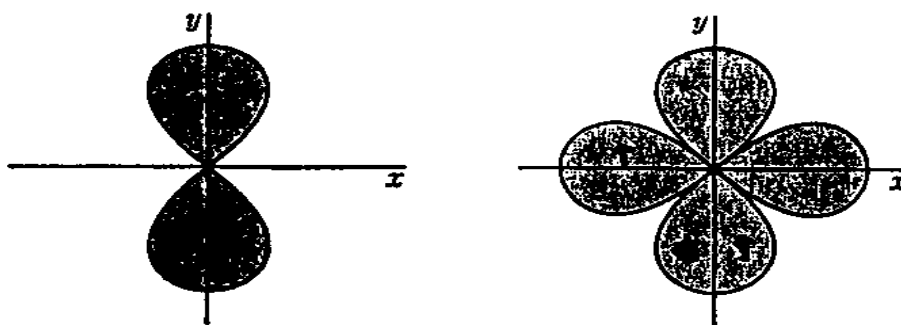
2 個の d 電子が存在するとき

ポテンシャル・エネルギー $V_0(r)$ だけを考えて ${}_{10}C_2=45$ 縮退

電子-電子のクーロン相互作用が縮退を解く。

$$E_p(\uparrow\downarrow) = 2E_p^0 + U, > E_p(\uparrow\uparrow, \leftarrow\leftarrow, \downarrow\downarrow) = 2E_p^0 + U' - J' \text{ (because of } J' > 0)$$

$$E_d(\uparrow\downarrow) = 2E_d^0 + U, > E_d(\uparrow\uparrow, \leftarrow\leftarrow, \downarrow\downarrow) = 2E_d^0 + U' - J' \text{ (because of } J' > 0)$$



(a) p_y に 2 個

(b) p_x, p_y にそれぞれ 1 個

図 2-3 2 個の p 電子が存在するときの電子分布

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。

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

$$J = -2St + J' = J' \text{ (because of } S=0)$$

において、 $1/r$ を

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$

のように Fourier 展開すれば、交換積分は

$$J_{n_1 n_2} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi e^2}{k^2} \int \varphi_{n_1}^*(r_1) \varphi_{n_2}(r_1) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} d\tau_1 \\ \times \int \varphi_{n_1}^*(r_2) \varphi_{n_2}(r_2) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} d\tau_2 > 0$$

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。

不完全なshellの電子状態：四つの量子数 (L, M_L, S, M_S) で分類

L : 全軌道角運動量の大きさ、 M_L : z 成分の固有値

S : 全スピンの大きさ、 M_S : z 成分

e^-e^- 相互作用 → 一電子の軌道角運動量、スピンは保存量でない。

LS 多重項： L と S を指定した $(2L+1)(2S+1)$ 個の状態

Hund (フント) の規則

- 1) 1つの電子配置について S が最大である場合が最もエネルギーが低い
- 2) 最大の S を与える状態が複数個あれば、そのうちで L が最大のものが一番エネルギーが低い。

スピン角運動量と軌道角運動量との合成

スピン軌道相互作用

LS 多重項はスピン軌道相互作用によってさらに分裂し、 $L+S=J$ で定義される全角運動量の大きさ J で指定される J 多重項にわかれる。

$$J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

スピン軌道相互作用の定性的説明

電子からみると原子核が電子のまわりをまわっている。

→ 原子核の軌道電流

→ 電子 (スピン) に磁場をおよぼす。(Biot-Savartの法則)

$$H \sim [\mathbf{r} \times \mathbf{I}] / r^3 \sim \mathbf{l} / r^3$$

$$\zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

$$g\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H}_{Ze} = g\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{Z}\mu_B \mathbf{l} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV} = 2\mu_B^2 \mathbf{Z} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

$$\zeta = \frac{1}{2} \mathbf{Z} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{AV}$$

$$\mu_s = -g \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) \mathbf{s} \quad \mu_0 = -\frac{e}{c} \cdot \frac{1}{2} [\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times m\mathbf{v}]$$

$$\mu_0 (H=0) = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = -\frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l}$$

Spin-orbit interaction : $\mathcal{H}_{s,l} = \sum_i \zeta \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$

スピン・軌道相互作用

クーロン相互作用 >> スピン軌道相互作用 (U(5f)などを除く)
 →異なるLS多重項間の行列要素は考えなくて良い。

effective Hamiltonian : $(\mathcal{H}_{s,l})_{LS} \equiv \mathcal{H}_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

最低エネルギーのLS多重項についての証明

shellに属する電子の数 : $n < 2l+1$

$$\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{S}}{n}$$

$$H_{so} = \sum_i \zeta l_i \cdot S/n = \zeta/n(\sum_i l_i) \cdot S = (\zeta/n)L \cdot S$$

$$\lambda = \zeta/n > 0$$

$$n > 2l+1 : \lambda = -\zeta/(4l+2-n) < 0$$

$$n = 2l+1 : L=0, S=(2l+1)/2 \rightarrow H_{so}=0$$

表 2-3 スピン軌道相互作用の定数

	電子数	電子状態	$\lambda \text{ cm}^{-1}$
Ti ³⁺	d ¹	² D	154
V ³⁺	d ²	³ F	104
Cr ³⁺	d ³	⁴ F	87
Mn ³⁺	d ⁴	⁵ D	85
V ²⁺	d ³	⁴ F	55
Cr ²⁺	d ⁴	⁵ D	57
Fe ²⁺	d ⁶	⁵ D	-100
Co ²⁺	d ⁷	⁴ F	-180
Ni ²⁺	d ⁸	³ F	-335
Cu ²⁺	d ⁹	² D	-828

Effective Hamiltonian of spin – orbit interaction on the basis of Hund's Rule

$$(H_{sl})_{LS} \equiv H_{LS} = \lambda L \cdot S$$

Less than half in orbital shell : $n < 2l+1$

$$s_i = S/n$$

d orbital : $n < 5$

f orbital : $n < 7$

More than half in orbital shell : $n > 2l+1$

$$s_i = -S/[2(2l+1) - n]$$

d orbital : $n > 5$

f orbital : $n > 7$

How to account total magnetic moment : $M_J = -\mu_B (L + 2S)$

The J value among J multiplets is determined so as to have a lowest energy on the spin-orbit interaction

$$\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \lambda (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

$$(\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S})_J = \frac{1}{2} \lambda \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}$$

Using the Heisenberg equation :

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \bar{A}] = \frac{i}{\hbar} (H\bar{A} - \bar{A}H)$$

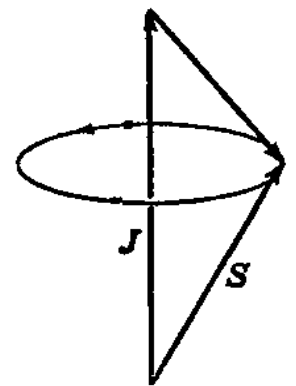
Prove that

$$\hbar \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \lambda [\mathbf{S} \times \mathbf{L}] = \lambda [\mathbf{J} \times \mathbf{L}]$$

$$i\mathbf{S} = \mathbf{S} \times \mathbf{S},$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}}{dt} = \lambda [\mathbf{L} \times \mathbf{S}] = \lambda [\mathbf{J} \times \mathbf{S}]$$

$$i\mathbf{L} = \mathbf{L} \times \mathbf{L}$$



$\mathbf{L} \ \mathbf{S} \ \& \ \mathbf{J}$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$\mathbf{L} = a\mathbf{J} + b\mathbf{J}_\perp, \quad \mathbf{S} = (1-a)\mathbf{J} + c\mathbf{J}_\perp$$

Therefore, $\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = L^2 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = aJ^2$$

$$a = [L^2 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}] / J^2 = [L^2 + (J^2 - L^2 - S^2)/2] / J^2 = (J^2 + L^2 - S^2) / 2J^2$$

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

Total magnetic moment is derived in terms of projected components of \mathbf{S} and \mathbf{L} along \mathbf{J}

$$\mathbf{M} = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = -\mu_B (2 - a)\mathbf{J} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J : Lande's g factor

磁性レポート 7

1. $3d^3$

($S = ?$, $L = ?$, $J = ?$, $E_{LS} = ?$, $M = ?$)

2. $4f^8$

($S = ?$, $L = ?$, $J = ?$, $E_{LS} = ?$, $M = ?$)

レポート 8

$3d$ 電子をもつ遷移金属元素、および $4f$ 電子をもつ希土類元素のなかで、磁気モーメント、 $M = -g_J \mu_B J$ が最大となる、 $3d$ 電子数と $M(3d)$ 、および $4f$ 電子数と $M(4f)$ を求めよ。