

## 錯体の結晶場と磁性-d 軌道を中心として-

### 1. 原子

#### 原子軌道

水素類似型原子の Schrödinger 方程式

$$H\psi = E\psi$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

得られる固有関数は、 $\psi_{n,l,m} = R_{n,l} Y_l^m$  の形をとる( $m$ の表現を $m_l$ とすることもある)

$Y_l^m$ は球面調和関数で

$$Y_l^m = \Theta_l^m (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}$$

動径部分を除いた球面調和関数

軌道	球面調和関数
s 軌道	$Y_0^0 = 2^{-1/2} (2\pi)^{-1/2}$
p 軌道	$Y_1^0 = (3/2)^{1/2} \cos\theta \cdot (2\pi)^{-1/2}$
	$Y_1^1 = (3/4)^{1/2} \sin\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{i\phi}$
	$Y_1^{-1} = (3/4)^{1/2} \sin\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{-i\phi}$
d 軌道	$Y_2^0 = (5/8)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) \cdot (2\pi)^{-1/2}$
	$Y_2^{\pm 1} = (15/4)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\phi}$
	$Y_2^{\pm 2} = (15/16)^{1/2} \sin^2\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\phi}$
f 軌道	$Y_3^0 = (7/8)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \cdot (2\pi)^{-1/2}$
	$Y_3^{\pm 1} = (21/32)^{1/2} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\phi}$
	$Y_3^{\pm 2} = (105/16)^{1/2} \sin^2\theta \cos\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\phi}$
	$Y_3^{\pm 3} = (35/32)^{1/2} \sin^3\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 3i\phi}$
g 軌道	$Y_4^0 = (9/128)^{1/2} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \cdot (2\pi)^{-1/2}$
	$Y_4^{\pm 4} = (315/256)^{1/2} \sin^4\theta \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 4i\phi}$

実数型の固有関数

軌道	球面調和関数
p 軌道	$Y_{p_z} = Y_1^0 = (3/2)^{1/2} \cos \theta \cdot (2\pi)^{-1/2} = (3/2)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (z/r)$
	$Y_{p_x} = (2)^{-1/2} (Y_1^1 + Y_1^{-1}) = (3/4)^{1/2} \sin \theta \cos \phi \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{i\phi} = (3/2)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (x/r)$
	$Y_{p_y} = (2i)^{-1/2} (Y_1^1 - Y_1^{-1}) = (3/4)^{1/2} \sin \theta \sin \phi \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{i\phi} = (3/2)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (y/r)$
d 軌道	$Y_{d_{z^2}} = Y_2^0 = (5/8)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot (2\pi)^{-1/2} = (5/8)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} ((3z^2/r^2) - 1)$
	$Y_{d_{xz}} = (2)^{-1/2} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) = (15/8)^{1/2} \sin 2\theta \cos \phi \cdot (2\pi)^{-1/2} = (15/8)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (2xz/r^2)$
	$Y_{d_{yz}} = (2i)^{-1/2} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) = (15/8)^{1/2} \sin 2\theta \sin \phi \cdot (2\pi)^{-1/2} = (15/8)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (2yz/r^2)$
	$Y_{d_{x^2-y^2}} = (2)^{-1/2} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) = (15/8)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi \cdot (2\pi)^{-1/2} = (15/8)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} ((x^2 - y^2)/r^2)$
	$Y_{d_{xy}} = (2i)^{-1/2} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = (15/8)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi \cdot (2\pi)^{-1/2} = (15/8)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (2xy/r^2)$

ブラケットの記号

波動関数とその量子数で代表して表す方法

例えば、

$$\psi_{n,l,m} \Rightarrow |n, l, m\rangle$$

$$\psi_{n,l,m}^* \Rightarrow \langle n, l, m|$$

また積分については

$$\int \psi_{n,l,m}^* \mathbf{H} \psi_{n,l,m} d\tau = \langle n, l, m | \mathbf{H} | n, l, m \rangle$$

固有関数の規格化

$$\langle n', l', m' | n, l, m \rangle = \delta_{nn', ll', mm'}$$

量子数のまとめ

	軌道角運動量	スピン角運動量
角運動量ベクトル	$\mathbf{l}$	$\mathbf{s}$
角運動量ベクトルの絶対値	$l^2 = l(l+1)\hbar$	$s^2 = s(s+1)\hbar$
角運動量ベクトルの z 成分	$l_z = m\hbar$	$s_z = m_s \hbar$
量子数	$l (= 0, 1, 2, \dots)$	$s (= 1/2)$
z 成分の量子数	$m (= -l, \dots, l)$	$m_s (= \pm 1/2)$

$d$  軌道の固有関数を量子数  $l$  と  $m$  を用いて  $Y_l^m = |l, m\rangle$  のように表現する

$$p_z = |1, 0\rangle$$

$$p_x = (2)^{-1/2} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle)$$

$$p_y = (2)^{-1/2} (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle)$$

$$d_{z^2} = |2, 0\rangle$$

$$d_{xz} = (2)^{-1/2} (|2, 1\rangle + |2, -1\rangle)$$

$$d_{yz} = (2)^{-1/2} (|2, 1\rangle - |2, -1\rangle)$$

$$d_{x^2-y^2} = (2)^{-1/2} (|2, 2\rangle + |2, -2\rangle)$$

$$d_{xy} = (2)^{-1/2} (|2, 2\rangle - |2, -2\rangle)$$

$l$  が等しい同じ軌道を議論している場合には、 $l$  を省略して  $Y_l^m = |m\rangle$  のようにする  
 実関数の規格直交性

$$\begin{aligned} \int d_{yz}^* d_{yz} d\tau &= (2)^{-1/2} (\langle 1 | - \langle -1 |) (2)^{-1/2} (|1\rangle - |-1\rangle) \\ &= (1/2)^{-1} (\langle 1 | 1\rangle - \langle 1 | -1\rangle + \langle -1 | 1\rangle + \langle -1 | -1\rangle) \\ &= (1/2)^{-1} (1 - 0 + 0 + 1) = 1 \end{aligned}$$

角運動量(ベクトル或は演算子)

軌道角運動量  $l = r \times p$

$$l_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$l_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \hbar \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

交換関係、 $[F, G] = FG - GF$ 、がゼロのとき交換可能となる

交換可能とは 2 つの演算子に対応する物理量が同時に観測可能となる

軌道角運動量の各成分は交換不可能 同時に確定値をとるような状態はない

軌道角運動量の 2 乗の演算子、 $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$ 、は  $l(l_x, l_y, l_z)$  と交換可能

軌道角運動量の固有値

1 電子系

$$L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle$$

$$L^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle$$

or

$$L_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle$$

$$L^2 |l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l\rangle$$

多電子系

$$l \Rightarrow L, m \Rightarrow M$$

$$l_i \Rightarrow L_i, m_i \Rightarrow M_i \quad (i; x, y, z)$$

etc

$$L_z |L, M\rangle = M\hbar |L, M\rangle$$

$$L^2 |L, M\rangle = L(L+1)\hbar^2 |L, M\rangle$$

or

$$L_z |M\rangle = M\hbar |M\rangle$$

$$L^2 |L\rangle = L(L+1)\hbar^2 |L\rangle$$

昇降演算子

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y$$

$$L_{\pm} |L, M\rangle = (L \mp M)(L \pm M + 1)\hbar^2 |L, M\rangle$$

スピン角運動量、 $s, s_x, s_y, s_z, s^2$

交換関係は  $l$  の場合と同じ

$$s_z |m_s\rangle = m_s \hbar |m_s\rangle = \pm \frac{1}{2} \hbar |m_s\rangle$$

$$s^2 |s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |s\rangle$$

ただし、 $s=1/2, m_s=-s, \dots, s=-1/2, 1/2$

$m_s=1/2$  に対応する関数を $\alpha, m_s=-1/2$  に対応する関数を $\beta$ とし、 $\alpha$ 状態を上向きスピン、 $\beta$ 状態を下向きスピンという。

多電子系については軌道角運動量の場合と同様に考えることができる

$d$  軌道の角運動量について考えてみる

作用の表現

例えば  $L_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle$

この意味は、量子数 $m$ は角運動量の $z$ 成分( $L_z$ )の固有値になる

即ち 
$$\int \psi_{m_i}^* L_z \psi_{m_j} d\tau = \langle m_i | L_z | m_j \rangle = m\hbar \langle m_i | m_j \rangle = m_i \hbar \delta_{ij}$$

実数型の関数では、

$$\int d_{xy}^* L_z d_{xy} d\tau = (2)^{-1/2} (\langle 2 | - \langle -2 | ) L_z (2)^{-1/2} (|2\rangle - |-2\rangle)$$

$$= (2)^{-1} (\langle 2 | L_z | 2 \rangle - \langle 2 | L_z | -2 \rangle - \langle -2 | L_z | 2 \rangle + \langle -2 | L_z | -2 \rangle)$$

$$= (2)^{-1} (2 - 0 - 0 - 2)\hbar = 0$$

実関数自身は角運動量の  $z$  成分をもたないが、例えば、

$$\begin{aligned} \int d_{xy}^* \mathbf{l}_z d_{x^2-y^2} d\tau &= (2)^{-1/2} (\langle 2 | - \langle -2 |) \mathbf{l}_z (2)^{-1/2} (|2\rangle + |-2\rangle) \\ &= (2)^{-1} (\langle 2 | \mathbf{l}_z |2\rangle + \langle 2 | \mathbf{l}_z |-2\rangle - \langle -2 | \mathbf{l}_z |2\rangle - \langle -2 | \mathbf{l}_z |-2\rangle) \\ &= (2)^{-1} (2 - 0 - 0 + 2) \hbar = 2\hbar \end{aligned}$$

この 2 組に関連した角運動量の  $z$  成分をもつことになる

このことは、 $d_{x^2-y^2}$  軌道は  $z$  軸の周りに  $2\pi/8$  だけ回転すると  $d_{xy}$  軌道になる、ことに対応する

## 2. 結晶場の定量的基礎

*d* 軌道の結晶場

結晶場(例えば、八面体場)のポテンシャルエネルギー(cgs系、SI系では  $1/4\pi\epsilon_0$  を掛ける)

$$V(x, y, z) = \sum_{i=1}^6 v_i(x, y, z) = \sum_{i=1}^6 \frac{z_i e}{r_{ij}}$$

このポテンシャルを摂動項として取り扱う

無摂動系のハミルトニアンを  $H_0$ 、これに対応する 5 重に縮退したエネルギーを  $E_0$ 、その波動関数を  $\psi_i$  とする

$$H_0 \psi_i^0 = E_0 \psi_i^0$$

摂動が加わると

$$(H_0 + H) \psi_j = E \psi_j$$

は の線形結合で表すことができる

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \psi_i^0 = c_{1j} \psi_1^0 + c_{2j} \psi_2^0 + \dots + c_{nj} \psi_n^0$$

規格化条件から

$$\sum_{i=1}^n c_{ij}^* c_{ij} = 1$$

摂動系の固有値と固有関数を求めるために、変分法を用いて、永年方程式を立てる

たとえば  $n=5$  の場合

$$\begin{matrix} \psi_1^0 \\ \psi_2^0 \\ \psi_3^0 \\ \psi_4^0 \\ \psi_5^0 \end{matrix} \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} & H_{25} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} & H_{35} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E & H_{45} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0$$

ただし、  $H_{ij} = \int \psi_i^{0*} H \psi_j^0 d\tau$

この方程式を解くと固有値  $E$  が求められ、この値を次の永年方程式に代入して係数  $c_{ij}$  が求められる

$$\begin{vmatrix} c_{11}(H_{11} - E) & c_{12}H_{12} & c_{13}H_{13} & c_{14}H_{14} & c_{15}H_{15} \\ c_{21}H_{21} & c_{22}(H_{22} - E) & c_{23}H_{23} & c_{24}H_{24} & c_{25}H_{25} \\ c_{31}H_{31} & c_{32}H_{32} & c_{33}(H_{33} - E) & c_{34}H_{34} & c_{35}H_{35} \\ c_{41}H_{41} & c_{42}H_{42} & c_{43}H_{43} & c_{44}(H_{44} - E) & c_{45}H_{45} \\ c_{51}H_{51} & c_{52}H_{52} & c_{53}H_{53} & c_{54}H_{54} & c_{55}(H_{55} - E) \end{vmatrix} = 0$$

ここで摂動エネルギー  $H$  を  $V(x,y,z)$ 、固有関数を  $d$  軌道とすると、

$$\begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} |2\rangle \\ |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \\ |-2\rangle \end{matrix} & \begin{vmatrix} H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\ H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\ H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\ H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\ H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E \end{vmatrix} & = 0 \end{matrix}$$

$$H_{m,m'} = e \int \psi_{2,m}^* V(x,y,z) \psi_{2,m'} d\tau = e \langle m | V(x,y,z) | m' \rangle$$

八面体型結晶場ポテンシャル ( $V_{\text{octahedral}}$ )

$1/r_{ij}$  タイプのポテンシャルは球面調和関数で表すことができる

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r^n}{a^{n+1}} \cdot Y_{nj}^m \cdot Y_{nj}^{m*}$$

結論的には

$$V_{\text{octahedral}} = \frac{6ez}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \frac{zer^4}{a^5} \left[ Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

この式中で第 2 項を特に  $V_{\text{oct}}$  とする。  $a$  は点電荷の原点からの距離

$d$  型関数の  $V_{\text{oct}}$  に対する効果

始めに、上式中の  $6ez/a$  の項は、球面調和関数を含んでいないから

$$\left\langle m \left| \left(\frac{6ez}{a}\right) \right| m' \right\rangle = \left(\frac{6ez}{a}\right) \langle m | m' \rangle = \left(\frac{6ez}{a}\right) \delta_{mm'}$$

この項は波動関数の種類に無関係で、波動関数全てに同じだけのエネルギー変化を与える  
これに対して、 $V_{\text{oct}}$  とは  $d$  軌道の分裂の原因となる

見つけたい関係式の値は、 $\langle m | V_{\text{oct}} | m' \rangle$  (永年方程式の行列要素) であるが、これをまじめに計算するのは大変厄介であるので結論だけを示すと、

$$\langle 0 | V_{\text{oct}} | 0 \rangle = \frac{zer_2^4}{a^5}$$

$$\langle \pm 1 | V_{\text{oct}} | \pm 1 \rangle = -\frac{2}{3} \frac{zer_2^4}{a^5}$$

$$\langle \pm 2 | V_{\text{oct}} | \pm 2 \rangle = \frac{1}{6} \frac{zer_2^4}{a^5}$$

$$\langle \pm 2 | V_{\text{oct}} | \mp 2 \rangle = \frac{5}{6} \frac{zer_2^4}{a^5}$$

他の組み合わせは全てゼロ

ここで、

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{ze^2 \overline{r_2^4}}{a^5} \quad \text{ただし、} \overline{r_2^4} \text{ は d 電子の平均 4 乗半径}$$

とおくと、永年方程式は

$$\begin{array}{l} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{array} \begin{array}{ccccc} |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \left| \begin{array}{ccccc} Dq - E & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq - E & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq - E \end{array} \right| = 0 \end{array}$$

さらにブロック対角化をすると、

$$\begin{array}{l} \langle 0| \\ \langle 1| \\ \langle -1| \\ \langle 2| \\ \langle -2| \end{array} \begin{array}{ccccc} |0\rangle & |1\rangle & |-1\rangle & |2\rangle & |-2\rangle \\ \left| \begin{array}{ccccc} 6Dq - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4Dq - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4Dq - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Dq - E & 5Dq \\ 0 & 0 & 0 & 5Dq & Dq - E \end{array} \right| = 0 \end{array}$$

従って、 $E = 6Dq$  (triplet),  $-4Dq$  (doublet)

それぞれについて係数を求めて整理すると、

$$E = 6Dq: \quad d_\gamma = \begin{cases} |0\rangle \\ (2)^{-1/2} (|2\rangle + |-2\rangle) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{cases}$$

$$E = -4Dq: \quad d_\epsilon = \begin{cases} |1\rangle \\ (2)^{-1/2} (|2\rangle - |-2\rangle) \\ |-1\rangle \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} d_{xy} \end{cases}$$

$d_{xz}$  と  $d_{yz}$  は  $|1\rangle$  と  $|-1\rangle$  の線形結合より作ることができる

$V_{oct}$  を球面極座標から直交座標に変換すると、

$$V_{octa} = \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \frac{ze^2 r^4}{a^5} \left[ Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

$$= D(x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5)$$

ただし、 $D = 35ze/4a^5$

このとき、 $q = 2er_2^4/105$



### 3. 磁化率

物質と外部磁場との相互作用

$$B = H + 4\pi M$$

$B$  は磁気誘導、 $H$  は磁場、 $M$  磁化 (単位体積あたりの磁気モーメント)

上式を  $H$  で割ると

$$P(B/H) = 1 + 4\pi\kappa$$

$P$  は透磁率、 $\kappa$  は磁化率 (無次元)

実際には

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho}, \chi: \text{グラムあたりの磁化率}, \rho: \text{密度}$$

$$\chi_A = \chi X \quad (\text{磁性イオンを 1 モルとした場合の分子量})$$

(1 グラム原子あたりの磁化率)

$\chi$  が負の場合、反磁性 ( $\sim -1 \times 10^{-6}$ )

$\chi$  が性的場合、常磁性

Curie の法則  $\chi = \frac{C}{T}$ 、Curie-Weiss の法則  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$

反磁性の補正

反磁性は温度に依存せず、加性がある

$$\chi_M = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda$$

$n_A$  は分子中にある原子磁化率  $\chi_A$  の原子  $A$  の数、 $\lambda$  は結合性に対する補正項

あまり精度は良くないが、Pascal の方法

Pascal 定数 ( $\chi_A \times 10^6$  / グラム原子)

H	-2.39	O <sub>2</sub> (カルボキシル基)	-7.95	環の C	-0.24
C	-6.00	F	-6.3	2 個の環にまたがる C	-3.07
N	-5.57	Cl	-20.1	C=C 結合	+5.5
N(環)	-4.61	Br	-30.6	C-C 結合	+0.8
N(モノアミド)	-1.54	I	-44.6	C=N 結合	+8.15
N(ジアミド、イミド)	-2.11	S	-15.0	C-N 結合	+0.8
O	-4.61	P	-26.3	N=N 結合	+1.8
O(ケトン)	+1.73	As(III)	-20.9	N=O 結合	+1.7

計算例 フェナントロリン (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)

$$\left. \begin{array}{l} 12 \times C = -72.00 \times 10^{-6} \\ 8 \times N = -23.44 \\ 2 \times (\text{環の N}) = -9.22 \end{array} \right\} ? \chi_A = -104.66 \times 10^{-6}$$

$$\left. \begin{array}{l} 8 \times (\text{環の C}) = -1.9 \\ 4 \times (2 \text{ 個の環にまたがる C}) = -12.3 \end{array} \right\} ? \lambda = -14.2 \times 10^{-6}$$

総計 =  $-118.9 \times 10^{-6}$ 、実験値 =  $-128 \times 10^{-6}$

## 4. 磁気モーメント

軌道角運動量による磁気モーメント  $\mu_l$

電子が平均角速度  $\omega$  で回転することは、 $e\omega/(2\pi c)$ (emu)の電流の流れと等価  
この電流によって回転面に垂直に磁場が発生する

磁気モーメント=電流×軌道の面積

$$\mu_l = \frac{e\omega}{2\pi c} \times \pi r^2 = \frac{e\omega r^2}{2c}$$

電子の角運動量

$$m\omega r^2 = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\therefore \omega r^2 = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi m}$$

従って磁気モーメントは

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi me} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad \mu_B \text{ はボーア磁子}$$

スピン角運動量による磁気モーメント  $\mu_s$

磁気モーメントとスピン角運動量との比、 $g$ 、を分枝係数、或は  $g$  因子という

$$\mu_s = g \sqrt{s(s+1)} \mu_B$$

$g$  の値は、 $2.002320 \pm 0.000004$

軌道角運動量とスピン角運動量の両方を取り入れると、結局、

$$\mu = \mu_l + \mu_s$$

演算子の形で書くと、

$$\mu_z = (L_z + 2S_z) \mu_B$$

### 5. 多電子系の多重度

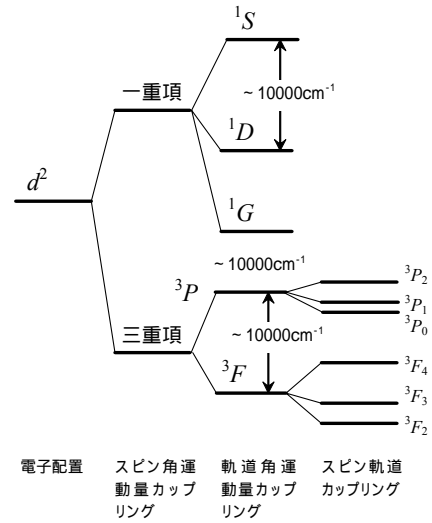
	軌道角運動量		スピン角運動量		全角運動量
	電子	原子	電子	原子	原子
角運動量ベクトル	$l_i$	$L = \sum l_i$	$s_i$	$S = \sum s_i$	$J = L + S$
角運動量ベクトルの z 成分	$l_{zi}$	$L_z = \sum l_{zi}$	$s_{zi}$	$S_z = \sum s_{zi}$	$J_z = L_z + S_z$
角運動量子数	$l_i$	$L = l_1 + l_2, \dots,  l_1 - l_2 $	$s_i$	$S = s_1 + s_2, \dots,  s_1 - s_2 $	$J = L + S, \dots,  L - S $
z 成分の量子数	$m_i$	$M_L = \sum m_i$	$m_{si}$	$M_S = \sum m_{si}$	$M_J = M_L + M_S$
磁気量子数	$-l_i, \dots, l_i$	$-L, \dots, L$	$\pm 1/2$	$-S, \dots, S$	$M_J = -J, \dots, J$

#### 角運動量のカップリングの種類

- $s_i s_j$ -スピン角運動量カップリング
- $l_i l_j$ -軌道角運動量カップリング
- $s_i l_i$ -スピン軌道カップリング
- $s_i l_j$ -カップリング

カップリングの大きさ

- (1)  $s_i s_j > l_i l_j > s_i l_i$  ラッセルサンダース結合(LS 結合)
- (2)  $s_i l_i > s_i s_j, l_i l_j$  *jj* 結合



#### ラッセルサンダース結合(L-S 結合)

$E_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ のもとにLとSが結合して、合成角運動量  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  を与える

$d^n (0 < n < 5), f^n (0 < n < 7) \quad \square \lambda > 0$

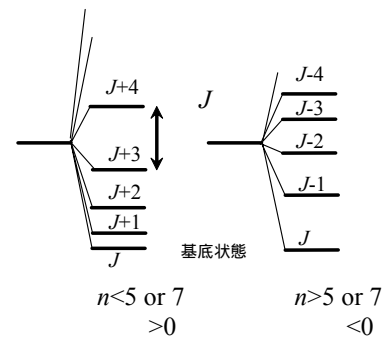
$d^n (5 < n < 10), f^n (7 < n < 14) \quad \square \lambda < 0$

対応する量子数 J は

$L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \quad \square$  多重項の成分

$E_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (\lambda/2)(J^2 - L^2 - S^2) = (\lambda/2)(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$

従って、 $\Delta E_{LS} = \lambda J$  (Landeの間隔則)



磁場を加えると、Jは空間量子化されて(2J+1)個の準位に分裂する(Zeeman 分裂)

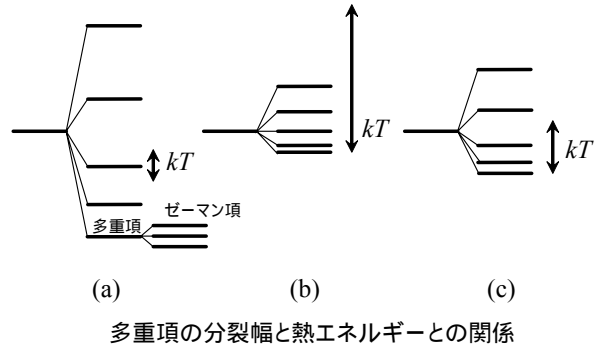
Jの磁場方向(通常、z軸方向)の成分を全磁気量子数 $M_J$

$M_J$ の値、J、J-1、 $\dots$ 、-J

#### jj 結合

あまり重要ではないが、LS 結合とjj 結合の中間的な場合に用いられる

右図のような 3 つの場合について、比較的簡単な Langevin の取り扱いを見る



(1) 多重項幅が  $kT$  に比べて大きい場合

((a) の場合)

多重項の最低成分が大部分であるので、 $J$  の値だけを考慮すればよい

$$J = L + S$$

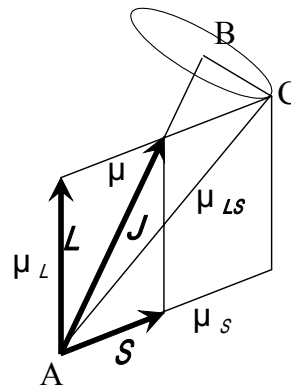
$$S = J - L, \quad L = J - S$$

$$S^2 = J^2 + L^2 - 2L \cdot J$$

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2S \cdot J$$

$$L \text{ の } J \text{ 方向の成分} = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J}$$

$$S \text{ の } J \text{ 方向の成分} = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J}$$



$\mu_{LS}$  は  $J$  の方向と一致しない

有効合成モーメントは、これら各運動量成分の和

$$\begin{aligned} \mu &= [L \cos(L \cdot J) + 2S \cos(S \cdot J)] \mu_B \\ &= \left[ \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J} + \frac{2(J^2 + S^2 - L^2)}{2J} \right] \mu_B \\ &= \left[ \frac{3}{2} + \frac{S^2 - L^2}{2J^2} \right] J \mu_B = gJ \mu_B \end{aligned}$$

量子数  $L$ 、 $S$  および  $J$  を用いると、

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

ただし、

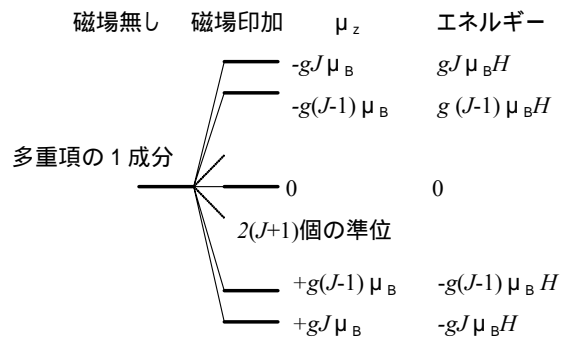
$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Lande 因子

磁化率

$n$  を、グラム分子あたり  $z$  方向の磁気モーメント  $\mu_z$  をもった原子数、 $V$  をモル体積とすると、 $M_a$  を分子量とすると、

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H\rho} = \frac{MV}{HM_a} \\ \therefore \chi_M &= \frac{MV}{H} = \frac{\sum n\mu_z}{H} \end{aligned}$$



各順位の分布(Boltzmann 分布とする)

各順位にある分子の数は、

$$\exp\left(-\frac{gJ\mu_B H}{kT}\right), \dots, \exp(0), \dots, \exp\left(\frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

$g\mu_B H \ll kT$  であるので次に用に近似できる

$$\left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right), \dots, (1 - 0), \dots, \left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

Avogadro 数を  $N_A$  とし、準位の数は  $(2J+1)$  あるので、各準位にある実際のは、

$$\frac{N_A}{2J+1} \left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right), \dots, \frac{N_A}{2J+1}, \dots, \frac{N_A}{2J+1} \left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

各準位に対する  $n\mu_z$  の値は、

$$\frac{N_A}{2J+1} \left(-g\mu_B H + \frac{g^2 J^2 \mu_B^2 H}{kT}\right), \dots, 0, \dots, \frac{N_A}{2J+1} \left(g\mu_B H - \frac{g^2 J^2 \mu_B^2 H}{kT}\right)$$

これらの和をとる

$$\begin{aligned} \sum n\mu_z &= \frac{N_A}{2J+1} \frac{g^2 \mu_B^2 H}{kT} (J^2 + (J-1)^2 + \dots + 0 + \dots + J^2) \\ &= \frac{2N_A}{2J+1} \frac{g^2 \mu_B^2 H}{kT} (J^2 + (J-1)^2 + \dots + 0) \end{aligned}$$

ここで、

$$n^2 + (n-1)^2 + \dots + 0^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

であるので、

$$\begin{aligned} \therefore \sum n\mu_z &= \frac{N_A}{2J+1} \frac{g^2 \mu_B^2 H}{kT} \frac{J(J+1)(2J+1)}{6} \\ &= \frac{N_A g^2 \mu_B^2 H}{3kT} J(J+1) \end{aligned}$$

$$\therefore \chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} J(J+1)$$

ここで、 $\mu = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$  であるから、

$$\therefore \chi_A = \frac{N_A \mu^2}{3kT}$$

これを Langevin の式という。Curie の法則に一致

(2)多重項幅が  $kT$  に比べて小さい場合((b)の場合)

電子は多重項の全ての準位に実質的に同等に分布する

$L$  と  $S$  が別々に磁場と相互作用する □  $\mu_L = g\sqrt{L(L+1)}\mu_B, \mu_S = 2g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$

$$\therefore \chi_A = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} [L(L+1) + 4S(S+1)]$$

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}\mu_B$$

(3)多重項幅が  $kT$  と同等の場合((c)の場合)

上記2つの場合の混合状態になる

ある  $J$  値をもった分子がモルあたり  $N_J$  個あり、それが Boltzmann 分布しているとする

基底状態からエネルギー差  $E$  である準位に存在する分子の数は、 $\exp(-E/kT)$  に比例  
各成分は  $(2J+1)$  種類に配向できるので、比例定数を  $C$  として、

$$N_J = C(2J+1)\exp(-E/kT)$$

$J$  の全ての値で和をとると、

$$\chi_A = C \sum \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} (2J+1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

となるが、 $N_A = \sum N_J$  の関係があるから、

$$C = \frac{N_A}{\sum (2J+1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

従って、

$$\chi_A = \frac{N_A}{3kT} \frac{\sum g^2 \mu_B^2 J(J+1)(2J+1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\sum (2J+1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

## 6 . Van Vleck の磁化率の公式

磁気双極子に磁場を加えたときのエネルギー利得は、 $E = -\mu_z H$

よって、

$$\mu_z = -\frac{\partial E}{\partial H}, \quad \chi = -\frac{1}{H} \frac{\partial E}{\partial H}$$

磁場中のイオンの特定の準位 $i$ のエネルギーを、

$$E_i = E_i^0 + E_i^I H + E_i^{II} H^2 + \dots$$

$E_i^0$ は無摂動エネルギー、 $E_i^I$ は1次 Zeeman 効果係数、 $E_i^{II}$ は2次 Zeeman 効果係数  
モルあたりの平均エネルギー $E_M$ は Boltzmann 分布より、

$$E_M = \frac{N_A \sum_i E_i \exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)}$$

$E_i^I H$ 、 $E_i^{II} H^2$ は  $kT$ よりずっと小さいと仮定すると、 $(\exp(-x) \cong 1 - x)$  を用いる

$$\begin{aligned} E_M &\cong \frac{N_A \sum_i (E_i^0 + E_i^I H + E_i^{II} H^2) \exp(-E_i^0 / kT) (1 - \frac{E_i^I H}{kT}) (1 - \frac{E_i^{II} H^2}{kT})}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \\ &\cong \frac{N_A \sum_i (E_i^0 + E_i^I H + E_i^{II} H^2) (1 - \frac{E_i^I H}{kT}) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \\ &= \frac{N_A \sum_i (E_i^0 + E_i^I H + E_i^{II} H^2 - E_i^0 E_i^I H / kT - E_i^{I2} H^2 / kT - E_i^I E_i^{II} H^3 / kT) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \end{aligned}$$

ここで、1次 Zeeman 分裂は元の準位に対して重心を変化させないので、

$$\sum_i E_i^I H = \sum_i E_i^0 E_i^I H / kT = 0, \quad H^3 \text{の項も無視できる}$$

従って、

$$E_M = \frac{N_A \sum_i (E_i^0 + E_i^{II} H^2 - E_i^{I2} H^2 / kT) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)}$$

磁化率は  $\chi = -\frac{1}{H} \frac{\partial E}{\partial H}$  より、

$$\chi_A = \frac{N_A \sum_i (E_i^{I2} / kT - 2E_i^{II}) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^0 / kT)}$$

1 次の Zeeman エネルギー項

$$E_{M_J}^I = M_J g \mu_B$$

2 次の Zeeman 項については、相互作用する状態が複数あるとき(ただし、 $\Delta M_J = 1$ )

$$E_i^{II} \text{ を } F_{J,J+1} = \sum_{M_J=-J}^J E_{M_J}^{II} = - \frac{(J+L+S+2)(-J+L+S)(J-L+S+1)(J+L-S+1)\mu_B}{12(J+1)^2 \lambda}$$

ただし、 $\lambda$  はスピン軌道カップリングパラメータ、 $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

で置き換える

磁気モーメント演算子

$$\mu_z = (\mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z)\mu_B$$

Zeeman 分裂エネルギー項は次のとおり

$$E_i^I = \langle \psi_i | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | \psi_i \rangle \mu_B$$

$$E_i^{II} = \sum_j \left[ \langle \psi_i | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | \psi_j \rangle \mu_B \right]^2 / (E_i^0 - E_j^0), \quad i \neq j$$

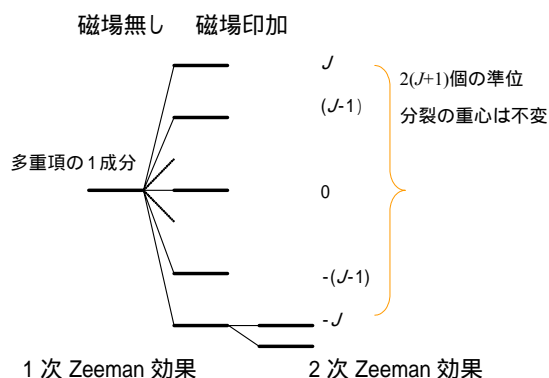
使い方の例

$M_L=3, M_S=1$  に対する波動関数については、

$$\begin{aligned} E_i^I &= \langle \psi_i | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | \psi_i \rangle \mu_B \\ &= \langle M_L, M_S | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | M_L, M_S \rangle \\ &= \langle 3, 1 | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | 3, 1 \rangle \\ &= \langle 3 | \mathbf{L}_z | 3 \rangle + 2\langle 1 | \mathbf{S}_z | 1 \rangle \\ &= 3 + 2 = 5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_z | M_L \rangle &= M_L | M_L \rangle \\ \mathbf{S}_z | M_S \rangle &= M_S | M_S \rangle \quad \text{etc} \end{aligned}$$

磁場による多重項の分裂 (Zeeman 分裂)  
右図



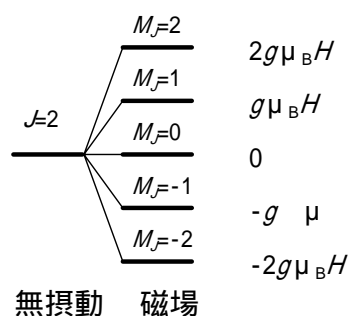


## 7. 自由イオンの磁性

### 1 次 Zeeman 効果

多重項幅が  $kT$  に比べて大きい自由イオンの場合、基底状態だけを考慮して(この状態をエネルギーの基準にする、 $E_i^0=0$ ) またこの項には  $(2J+1)$  の準位があり、1 次 Zeeman 効果のみとすると、

$$\begin{aligned} \chi_A &= \frac{N_A \sum_i (E_i^1 / kT - 2E_i^0) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \\ &= \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{(J^2 + (J-1)^2 + \dots + 0 + \dots + (-J)^2)}{2J+1} \\ &= \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} J(J+1) \end{aligned}$$



Langevin の式と一致。希土類イオンについてよく当てはまる

Lande 因子  $g_J$  は、

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

軌道角運動量がない系 ( $L=0$ ) では、 $J=S$  であつ、 $g_J=2$  となる

このとき、

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

3d 遷移金属イオンでは当てはまるケースがあるが、そうでない場合も多い。これは、スピン軌道カップリング ( $\lambda L \cdot S$ ) や 2 次 Zeeman 効果がかいてくるためである。

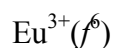
### 2 次 Zeeman 効果

基底状態の電子分布が磁場によって歪められることに相当する効果

励起状態の性質が基底状態に少し混じりあう □ 基底状態のエネルギーを下げる

$J=0$  が基底状態、 $J=1$  がこれよりも上にある ( $kT$  に比べて非常に大きい) 場合がこのケースに相当し、磁化率に寄与するのは 2 次 Zeeman 効果だけになる。この効果は温度に依存しない。

例



基底状態  ${}^7F_0$ 、励起状態  ${}^7F_1$  (基底状態から  $200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$  高いところにある)  
( $300\text{K}$  は  $210 \text{ cm}^{-1}$  に相当する)

基底状態からほぼ  $kT$  上に他の励起状態がある場合

1 次 Zeeman 効果が状態の温度分布に従って寄与するとともに、隣接状態間の 2 次 Zeeman 効果も磁化率に寄与する

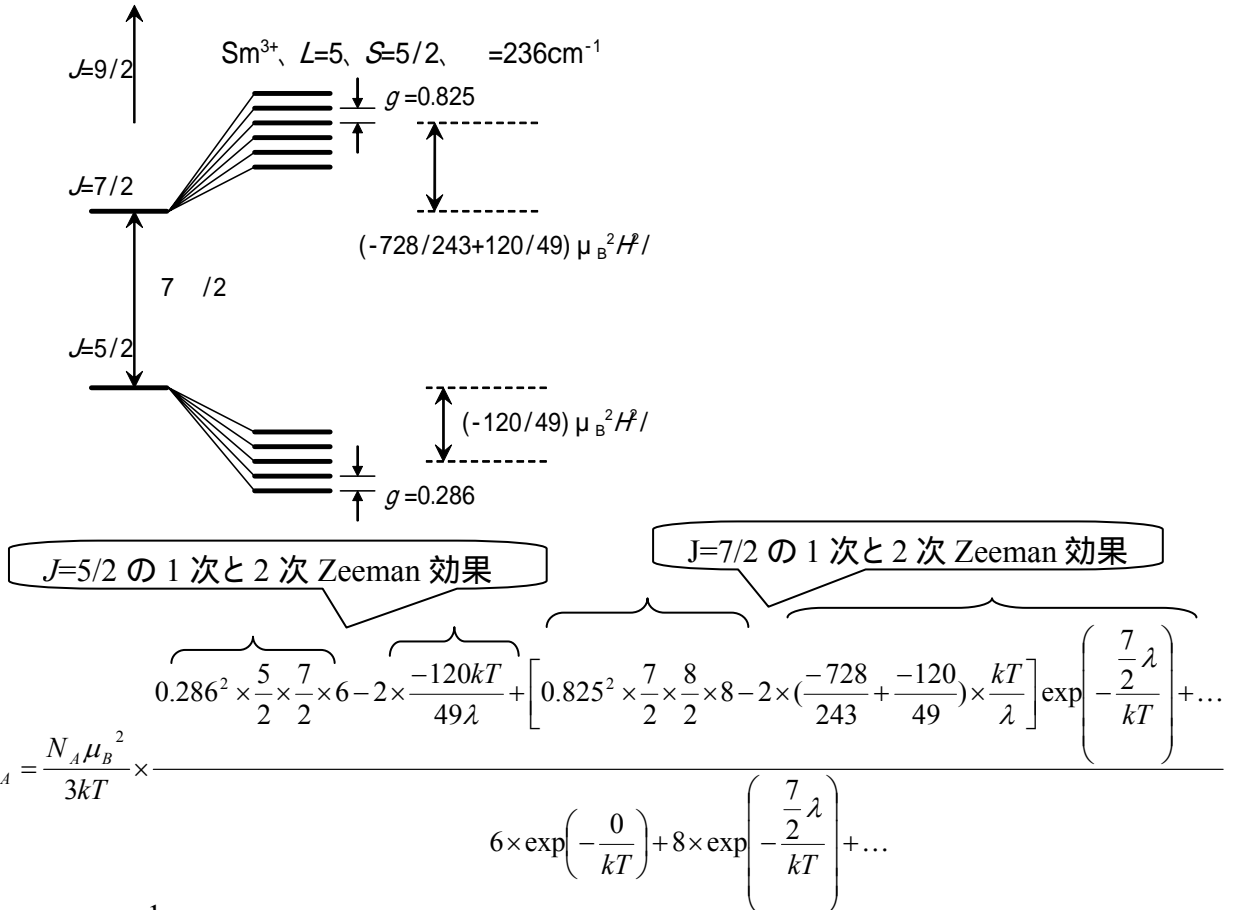
例  $\text{Sm}^{3+}(f^5)$

基底状態  ${}^6H_{5/2}$  □ 1 次 Zeeman 効果

励起状態  ${}^6H_{7/2}$  (基底状態から  $200 \sim 300\text{cm}^{-1}$ ) □ 2 次 Zeeman 効果

$L=5, S=5/2, J=15/2, 13/2, \dots, 5/2$  (6 個)

$$\chi_A = \frac{N_A \mu_B^2 \sum_{J=|L-S|}^{|L+S|} [g_J^2 J(J+1)(2J+1)/3kT - 2F_{J,J+1} + 2F_{J,J-1}] \exp(-E_J^0/kT)}{\sum_{J=|L-S|}^{|L+S|} (2J+1) \exp(-E_J^0/kT)}$$



ただし、 $E_J^0 = \frac{1}{2} [J(J+1) - |L-S|(|L-S|+1)]\lambda$  (Landeの間隔則、 $E_{5/2}^0$ をゼロとした)

励起状態が  $kT$  上に比べて非常に小さいところにある場合

$E_i^0$  または  $E_J$  が全てゼロと見なせる系になる

5. 場合と全く同じ結果が得られる

$$\therefore \chi_A = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} [L(L+1) + 4S(S+1)]$$

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \mu_B$$

## 6. 配位子場による軌道角運動量の消失

自由イオンでは、

$d_{xz}$  軌道、 $z$  軸の周りの  $\pi/2$  回転 □  $d_{yz}$  軌道

$d_{xy}$  軌道、 $z$  軸の周りの  $\pi/2$  回転 □  $d_{x^2-y^2}$  軌道

八面体結晶場では、

$d_{xy}$  軌道と  $d_{x^2-y^2}$  軌道はもはや縮退していない □ 2 つの間には軌道運動量は生じない

$d_{xz}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道はまだ縮退している □ 2 つの間には軌道運動量は残りそう

結論的には、

(1)  $A$  項と  $E$  項では軌道運動量は消失する

$O_h: A_{1g}, A_{2g}, E_g; T_d: A_1, A_2, E$

2)  $T$  項では軌道運動量は残る

$O_h: T_{1g}, T_{2g}; T_d: T_1, T_2$

波動関数 (波動関数を  $|L\rangle$  で表現) を用いた厳密な証明

$A_{1g}$  の波動関数、 $|0\rangle$

$A_{2g}$  の波動関数、 $2^{-1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)$

$E_g$  の波動関数、 $|0\rangle, 2^{-1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)$

軌道角運動量の  $z$  成分に関する行列要素

$$\langle \psi_{A_{1g}} | L_z | \psi_{A_{1g}} \rangle = \langle 0 | L_z | 0 \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_{2g}} | L_z | \psi_{A_{2g}} \rangle &= \langle (2^{-1/2})2 | L_z | (2^{-1/2})2 \rangle + \langle (2^{-1/2})-2 | L_z | (2^{-1/2})-2 \rangle \\ &= 2^{-1} \langle 2 | L_z | 2 \rangle + 2^{-1} \langle -2 | L_z | -2 \rangle = (2^{-1} \times 2 + 2^{-1} \times (-2))\hbar = 0 \end{aligned}$$

以下  $E_g$  についても同様にゼロになる

$T$  項として  ${}^3T_{1g}$  については、

${}^3T_{1g}$  の波動関数、 $24^{-1/2}(15^{1/2}|3\rangle - 3|-1\rangle)$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{T_{1g}} | L_z | \psi_{T_{1g}} \rangle &= \langle (24^{-1/2} \times 15^{1/2})3 | L_z | (24^{-1/2} \times 15^{1/2})3 \rangle \\ &\quad + 2 \langle (24^{-1/2} \times 15^{1/2})3 | L_z | ((24^{-1/2} \times (-3)) - 1) \rangle \\ &\quad + \langle (24^{-1/2} \times (-3)) - 1 | L_z | (24^{-1/2} \times (-3)) - 1 \rangle \\ &= (24^{-1} \times 15 \times 3 + 2 \times 24^{-1} \times 15^{1/2} \times (-3) \times 0 + 24^{-1} \times (-3)^2 \times (-1))\hbar \\ &= \frac{3}{2}\hbar \end{aligned}$$

群論を用いると

演算子 $L(=L_x+L_y+L_z)$ は $O_h$ 点群では $T_{1g}$ に属する。

直積 $A_{1g} \times T_{1g} \times A_{1g} = (A_{1g} \times T_{1g}) \times A_{1g} = T_{1g} \times A_{1g} = T_{1g}$

$$A_{1g} \text{が含まれていないので } \langle \Psi_{A_{1g}} | L | \Psi_{A_{1g}} \rangle = 0$$

直積 $T_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g} = (T_{1g} \times T_{1g}) \times T_{1g} = (A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}) \times T_{1g} =$

$T_{1g} +$

$A_{1g} + A_{2g} + E_g +$

$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} +$

$A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} +$

$= 2A_{1g} + 2A_{2g} + 2E_g + 3T_{1g} + 2T_{2g}$

$$T_{1g} \text{が含まれているので } \langle \Psi_{T_{1g}} | L | \Psi_{T_{1g}} \rangle \neq 0$$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
$A_{1g} \times T_{1g} \times A_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g}$	27	0	-1	1	-1	27	1	0	-1	-1

## 9. A 項と E 項の磁性

磁気モーメントは、基底項に軌道角運動量がないときはスピン単独の値と一致するはずであるが、実際には著しく異なっている

理由:

- (1) スピン軌道カップリングが存在するときの配位子による軌道運動量消失効果が不完全  
励起項にスピン多重度の同じ T 項があるとスピン軌道カップリングを通じて混じり合う
- (2) 2 次 Zeeman 効果によるもの

(1) について考えてみる

例 F 項

$$\text{基底項 } A_{2g}: 2^{-1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)$$

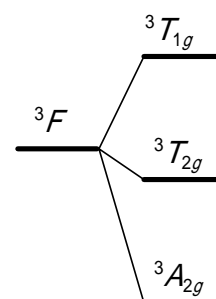
$$\text{励起項 } T_{2g}: 2^{-1/2}(|2\rangle - |-2\rangle)$$

スピン軌道カップリング演算子

$$\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda(L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y)$$

$A_{2g}$  と  $T_{2g}$  の交じり合い

$$\begin{aligned} \langle \psi_{T_{2g}} | L_z | \psi_{A_{2g}} \rangle &= \langle (2^{-1/2})2 | L_z | (2^{-1/2})2 \rangle \\ &\quad + \langle (2^{-1/2})2 | L_z | (2^{-1/2})-2 \rangle \\ &\quad + \langle (-2^{-1/2})-2 | L_z | (2^{-1/2})2 \rangle \\ &\quad + \langle (-2^{-1/2})-2 | L_z | (2^{-1/2})-2 \rangle \\ &= (2^{-1} \times 2 + 2^{-1} \times 0 + (-2^{-1}) \times 0 + (-2^{-1}) \times (-2))\hbar \\ &= 2\hbar \neq 0 \end{aligned}$$



基底項  $A_{2g}$  と励起項  $T_{2g}$  が混合した波動関数

$$\begin{aligned} \psi_{A_{2g}} &= (1 + c^2)^{1/2} (2^{-1/2}(|2\rangle + |-2\rangle)) - c(2^{-1/2}(|2\rangle - |-2\rangle)) \\ c &= 2\lambda \langle M_S | S_z | M_S \rangle / (T_{2g} \dots A_{2g}) = 2M_S \lambda / 10Dq \end{aligned}$$

$c^2$  は 1 よりずっと小さい

$$\langle \psi_{A_{2g}} M_S | L_z | \psi_{A_{2g}} M_S \rangle = -(2 \times 2 \times 2) M_S \lambda / 10Dq \quad (\text{unit: } \hbar)$$

従って g 因子は、

$$g = 2.00(1 - 4\lambda / 10Dq)$$

スピンを含む形で考えてみる ( ${}^3A_{2g}; M_S = -S, \dots, S = -1, 0, 1$ )

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_{2g}} M_S, M_S | L_z + 2S_z | \psi_{A_{2g}} M_S, M_S \rangle &= \langle \psi_{A_{2g}} M_S, \pm 1 | L_z + 2S_z | \psi_{A_{2g}} M_S, \pm 1 \rangle \\ &= \langle \pm 1 | 2S_z | \pm 1 \rangle + \langle \psi_{A_{2g}} M_S | L_z | \psi_{A_{2g}} M_S \rangle \\ &= (\pm 1)2 - 8\lambda(\pm 1) / 10Dq = \pm 2 \mp 8\lambda / 10Dq = \pm 2(1 - 4\lambda / 10Dq) \quad (\text{unit: } \hbar) \end{aligned}$$

従って、1 次 Zeeman 効果に起因する磁気モーメントは

$A_{2g}$  項の結論

$$\begin{aligned}\mu &= (1 - 4\lambda/10Dq)\sqrt{S(S+1)}\mu_B \\ &= (1 - 4\lambda/10Dq)\mu^{spin\ only} \\ g &= 2.00(1 - 4\lambda/10Dq)\end{aligned}$$

また磁化率は

$$\begin{aligned}\chi_A &= \frac{N_A}{3kT}\mu^2 = \frac{N_A}{3kT}\{(1 - 4\lambda/10Dq)\sqrt{S(S+1)}\mu_B\}^2 \\ &= \chi_A^{spin\ only}(1 - 8\lambda/10Dq + (4\lambda/10Dq)^2) \\ &\cong \chi_A^{spin\ only}(1 - 8\lambda/10Dq)\end{aligned}$$

同様にして

$A_{1g}$  項 (励起項中に同じ多重度のものはない)

$$\mu = \mu^{spin\ only}$$

$E_g$  項

$$\begin{aligned}g &= 2.00(1 - 2\lambda/10Dq) \\ \mu &= (1 - 2\lambda/10Dq)\mu^{spin\ only} \\ \chi_A &\cong \chi_A^{spin\ only}(1 - 4\lambda/10Dq)\end{aligned}$$

(2) の 2 次 Zeeman 効果に起因する場合

再び  $A_{2g}$  と  $T_{2g}$  の交じり合いを考える

$$\langle \psi_{T_{2g}} | \mathbf{L}_z | \psi_{A_{2g}} \rangle = 2\hbar$$

これら 2 つの項を磁気モーメント演算子で作用させると、

$$\langle \psi_{A_{2g}} | (\mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z) \mu_B | \psi_{T_{2g}} \rangle = 2\mu_B$$

基底状態  $A_{2g}$  の 2 次 Zeeman 効果係数は、

$$\begin{aligned}\sum_{-S}^S E_{A_{2g}}^{II} &= (2\mu_B)^2 (2S+1) / (A_{2g} \dots T_{2g}) \\ &= 4(2S+1)\mu_B^2 / 10Dq\end{aligned}$$

この式を Van Vleck の式に入れると、

$$\chi_M^{I.T.P} = 8N_A\mu_B^2 / 10Dq$$

同様にして他の基底項について

$d^5$  の  ${}^6A_{1g}$  項 (及び  $d^0$ 、 $d^{10}$  の  ${}^1A_{1g}$  項)

$$\chi_M^{I.T.P} = 0$$

$d^6$  ( $t_{2g}^6$ ) の  ${}^1A_{1g}$  項

$$\chi_M^{I.T.P} = 8N_A\mu_B^2 / 10Dq$$

$A_{2g}$  項

$$\chi_M^{I.T.P} = 8N_A\mu_B^2 / 10Dq$$

$E_g$  項

$$\chi_M^{I.T.P} = 4N_A\mu_B^2 / 10Dq$$

A 項と E 項を基底項とする錯体の磁性は

$$\chi_M = \frac{C}{T} + N_A\alpha$$

のタイプの I.T.P 項を含む形になる

スピン - 軌道カップリング定数

各電子のスピン - 軌道カップリング定数を  $\zeta$  ( $\zeta$  は電子配置から決まる定数であって、項の性質ではない) とすると、

$$\lambda = \pm \frac{\zeta}{2S}$$

$\zeta$  は常に正で、

符号+は電子の数が半分より小さい場合

符号-は電子の数が半分より大きい場合

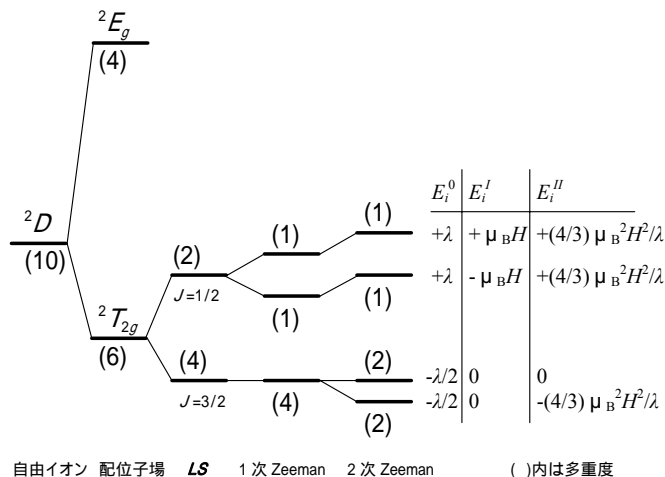
自由イオン(第一遷移金属イオン)の  $\zeta$  の値

配位子場			弱い正八面体場		強い正八面体場		弱い正四面体場	
イオン	$\zeta$	$d$ 電子数	基底項		基底項		基底項	
Ti <sup>3+</sup>	155	1	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub>	+155	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub>	+155	<sup>2</sup> E	+155
V <sup>3+</sup>	210	2	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	+105	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	+105	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	+105
V <sup>2+</sup>	170	3	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	+57	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	+57	<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	+57
Cr <sup>3+</sup>	275	3	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	+92	<sup>4</sup> A <sub>2g</sub>	+92	<sup>4</sup> T <sub>1</sub>	+92
Cr <sup>2+</sup>	230	4	<sup>5</sup> E <sub>g</sub>	+58	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	-115	<sup>5</sup> T <sub>2</sub>	+58
Mn <sup>3+</sup>	355	4	<sup>5</sup> E <sub>g</sub>	+89	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	-178	<sup>5</sup> T <sub>2</sub>	+89
Mn <sup>2+</sup>	300	5	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub>	-	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub>	-300	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	-
Fe <sup>3+</sup>	460	5	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub>	-	<sup>2</sup> T <sub>2g</sub>	-460	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	-
Fe <sup>2+</sup>	400	6	<sup>5</sup> T <sub>2g</sub>	-100	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	-	<sup>5</sup> E	-100
Co <sup>3+</sup>	580	6	<sup>5</sup> T <sub>2g</sub>	-145	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	-	<sup>5</sup> E	-145
Co <sup>2+</sup>	515	7	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub>	-172	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-515	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	-172
Ni <sup>3+</sup>	715	7	<sup>4</sup> T <sub>1g</sub>	-238	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub>	-715	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	-238
Ni <sup>2+</sup>	630	8	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub>	-315	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-315	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	-315
Cu <sup>2+</sup>	830	9	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-820	<sup>2</sup> E <sub>g</sub>	-830	<sup>2</sup> T <sub>2</sub>	-820

### 10. T項の磁性

一般論を展開するのはかなりややこしいので、ここでは $O_h$ 対称場における $d^1$ 配置の場合について考えてみる

与えられたそれぞれのエネルギー値を Van Vleck の磁化率の式に入れる



$$\chi_A = \frac{N_A \left[ 2 \left( \frac{\mu_B^2}{kT} - \frac{8\mu_B^2}{3\lambda} \right) \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) + 0 + 2 \left( 0 + \frac{8\mu_B^2}{3\lambda} \right) \exp\left(+\frac{\lambda}{2kT}\right) \right]}{2 \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) + 4 \exp\left(+\frac{\lambda}{2kT}\right)}$$

ここで  $x = \lambda/kT$  とおき、分母分子に  $(1/2)\exp(-x/2)$  を掛けると、

$$\chi_A = \frac{N_A \left[ \left( \frac{\mu_B^2}{kT} - \frac{8\mu_B^2}{3\lambda} \right) \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + \frac{8\mu_B^2}{3\lambda} \right]}{\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + 2}$$

$$= \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{\left( 3 - \frac{8}{x} \right) \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + \frac{8}{x}}{\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + 2} \right]$$

従って、

$$\mu^2 = \frac{\left( 3 - \frac{8}{x} \right) \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + \frac{8}{x}}{\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) + 2}$$

$$= \frac{8 + (3x - 8) \exp\left(-\frac{3x}{2}\right)}{x \left[ 2 + \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}$$



他の基底項  $T$  を持つ場合

電子配置	$\lambda$	基底項	$\mu^2$
弱い配位子場			
$d^1$ oct $d^9$ tet	$+\xi$ $-\xi$	${}^2T_2$	$\frac{8 + (3x - 8)\exp\left(-\frac{3x}{2}\right)}{x\left[2 + \exp\left(-\frac{3x}{2}\right)\right]}$
$d^2$ oct $d^8$ tet	$+\frac{\xi}{2}$ $-\frac{\xi}{2}$	${}^3T_1$	$\frac{3\left[\frac{5(2-A)^2}{2} + \frac{5(2+A)^2}{6Ax} + \left(\frac{(2-A)^2}{2} + \frac{(2+A)^2}{2Ax}\right)\exp(-2Ax) - \left(\frac{4(2+A)^2}{3Ax}\right)\exp(-3Ax)\right]}{5 + 3\exp(-2Ax) + \exp(-3Ax)}$
$d^6$ oct $d^4$ tet	$-\frac{\xi}{4}$ $+\frac{\xi}{4}$	${}^5T_2$	$\frac{3\left[28 + \frac{28}{3x} + \left(\frac{45}{2} + \frac{25}{6x}\right)\exp(-3x) - \left(\frac{49}{2} + \frac{27}{2x}\right)\exp(-5x)\right]}{7 + 5\exp(-3x) + 3\exp(-5x)}$
$d^7$ oct $d^3$ tet	$-\frac{\xi}{3}$ $+\frac{\xi}{3}$	${}^4T_1$	$\frac{3\left[\frac{7(3-A)^2}{5} + \frac{12(2+A)^2}{25Ax} + \left(\frac{2(11-2A)^2}{45} + \frac{176(2+A)^2}{675Ax}\right)\exp\left(-\frac{5Ax}{2}\right) + \left(\frac{(5+A)^2}{9} + \frac{20(2+A)^2}{27Ax}\right)\exp(-4Ax)\right]}{3 + 2\exp\left(-\frac{5Ax}{2}\right) + \exp(-4Ax)}$
強い配位子場			
$d^1$ oct $d^5$ oct	$+\xi$ $-\xi$	${}^2T_2$	弱い配位子場の $d^1$ と同じ
$d^2$ oct $d^4$ oct	$+\frac{\xi}{2}$ $-\frac{\xi}{2}$	${}^3T_1$	$\frac{3[5x + 15 + (x + 9)\exp(-2x) - 24\exp(-3x)]}{2x[5 + 3\exp(-2x) + \exp(-3x)]}$

A の値は 1.5(極端な弱配位子場)と 1.0(極端な強配位子場)の間の値

$$x = \lambda/kT$$

A については、基底項  ${}^3T_1(F)$  を励起項  ${}^3T_1(P)$  と交じり合うとして、

$$\psi_{{}^3T_{1g}}(F) = (1 + c^2)\left[\psi_{{}^3T_{1g}}(F) + c\psi_{{}^3T_{1g}}(P)\right]$$

ただし、 $c = (6Dq + E)/4Dq$

とすると、

$$\left\langle \psi_{{}^3T_{1g}}(F) \left| L_z \right| \psi_{{}^3T_{1g}}(F) \right\rangle = (1.5 - c^2)/(1 + c^2) = A \quad (\text{unit} : \hbar)$$

このとき Lande 因子は、

$$g = 1 - \frac{1}{2}A + \frac{(2 + A)[S(S + 1) - 2]}{2J(J + 1)}$$

となる

分子内磁氣的相互作用

イオンの軌道磁気モーメントを無視すると、

$$\Delta E = -2JS_i S_j$$

$J$ は交換相互作用定数

$J > 0$  のとき、最低エネルギー状態はスピン平行

$J < 0$  のとき、最低エネルギー状態はスピン反平行

分子内反強磁性

おのおののイオンが量子数  $S$  のスピン角運動量を持ち、分子全体で量子数  $S'$  をもつ  
2核錯体の場合、

$S' = S_1 + S_2$  で、そのエネルギーは、

$$E(S') = -2JS_1 \cdot S_2$$

ここで、 $(S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 S_2$  であるから、

$$-2JS_1 \cdot S_2 = -J(S'^2 - S_1^2 - S_2^2) = -J\{S'(S'+1) - 2S(S+1)\}$$

最後の項はエネルギーの原点を変えるだけなので、これを除いて、

$$E(S') = -J\{S'(S'+1)\}$$

多核錯体の場合にも

$$E(S') = -2J \sum_{i>j} S_i S_j$$

従って、同様に

$$E(S') = -J\{S'(S'+1)\}$$

準位間の分裂(2核錯体の場合)

$S'$	多重度 = $2S'+1$	エネルギー $E_i^0 = -J\{S'(S'+1)\}$
$2S$	$4S+1$	$-J\{2S(2S+1)\}$
⋮		
2	5	$-6J$
1	3	$-2J$
0	1	0

Van Vleck の式を適用すると、

$$\chi_A = \frac{N_A \sum_i (E_i^{I2} / kT - 2E_i^H) \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^0 / kT)}$$

1 次の Zeeman 効果より、

$$\frac{E_i^{I2}}{kT} = \frac{g^2 \mu_B^2}{kT} [(S')^2 + (S'-1)^2 + \dots + 0 + \dots + (-S')^2] = \frac{g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{S'(S'+1)(2S'+1)}{3}$$

2 次のZeeman効果を  $N$  の項に含めて、

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_i S'(S'+1)(2S'+1) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right)}{\sum_i (2S'+1) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right)} + N\alpha$$

$S=1/2$  の 2 核錯体の場合、 $S^2=0,1$  に対応するエネルギー、 $0, -2J$  をもつ  $E_0^0$  を基準(ゼロ)として、

$$\begin{aligned} \chi_M &= \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\left[0+1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)\right]}{1 \cdot \exp(0) + 3 \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)} + N\alpha \\ &= \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{6x^{-2}}{1+3x^{-2}} \right] + N\alpha = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{6}{3+x^2} \right] + N\alpha \\ \chi_A &= \frac{\chi_M}{2} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{3}{3+x^2} \right] + N\alpha \end{aligned}$$

ただし、 $x=\exp(-J/kT)$

その他の  $S$  の場合、

$S=1/2$	$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{3}{3+x^2} \right] + N\alpha$
$S=1$	$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{15+3x^4}{5+3x^4+x^6} \right] + N\alpha$
$S=3/2$	$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{42+15x^6+3x^{10}}{7+5x^6+3x^{10}+x^{12}} \right] + N\alpha$
$S=2$	$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{90+42x^8+15x^{14}+3x^{18}}{9+7x^8+5x^{14}+3x^{18}+x^{20}} \right] + N\alpha$
$S=5/2$	$\chi_A = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[ \frac{165+90x^{10}+42x^{18}+15x^{24}+3x^{28}}{11+9x^{10}+7x^{18}+5x^{24}+3x^{28}+x^{30}} \right] + N\alpha$

具体的例  $\text{CuCr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

参考書

- 1 . 配位子場理論 - 無機化合物への応用 - 、 B.N.Figgis 著、山田祥一郎 訳、南江堂、1969
- 2 . 磁気化学入門、 A.Earnshaw 著、井口洋夫他 訳、培風館、1970
- 3 . 配位子場理論とその応用、上村洸、菅野暁、田辺行人著、裳華房、1990