

物性錯体化学

担当 石川直人

主題 錯体の電子構造の記述

日程

- 第1回 2電子系の記述
- 第2回 多電子原子・イオンの電子構造 He 原子
- 第3回 多電子原子のエネルギー Slater Parameter
- 第4回 角運動量 (演算子の行列表現)
- 第5回 結晶場ポテンシャルの等価演算子
- 第6回 Zeeman 相互作用の行列表現／結晶場と磁場が同時に存在するとき
- 第7回 磁化・磁化率

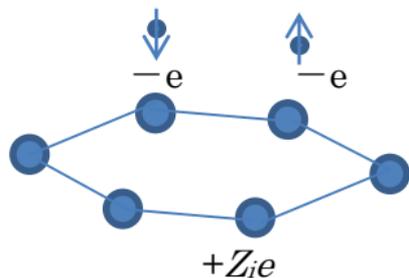
評価 レポート＋受講状況 (毎回の小演習提出)

1 2電子系の記述

2 電子系の例

$V^{3+}(d^2)$ 錯体 酸素分子 ラジカル対 カルベン 励起一重項、三重項 …

(1) 用いるモデル



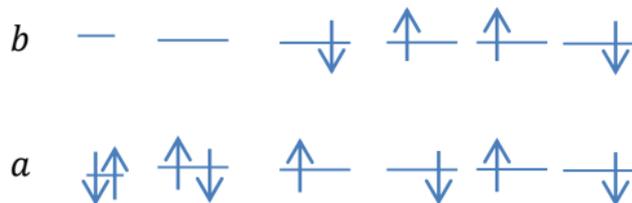
2通りの可能性

二重縮重軌道中の2電子系



Ψ_{ab} $\Psi_{\bar{a}\bar{b}}$ $\Psi_{a\bar{b}}$ $\Psi_{\bar{a}b}$ $\Psi_{a\bar{a}}$ $\Psi_{b\bar{b}}$

非縮重 HOMO-LUMO 系



$\Psi_{a\bar{a}}$ $\Psi_{a\bar{b}}$ $\Psi_{\bar{a}b}$ Ψ_{ab} $\Psi_{\bar{a}\bar{b}}$ $\Psi_{b\bar{b}}$
 基底状態 一電子励起配置 二電子励起配置

「スピン軌道」

$$a = a \times \alpha$$

$$\bar{a} = a \times \beta$$

空間部分×スピン部分

(2) 多電子系の波動関数

Slater 行列式：「波動関数が電子の交換に対して反対称である」という要請を満たす。

$$|a_1 a_2 \dots a_n| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_n(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_1(n) & a_2(n) & \dots & a_n(n) \end{vmatrix}$$

(3) 二電子系の波動関数

$$\Psi_{a\bar{a}} = |a\bar{a}| = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} a(1) & \bar{a}(1) \\ a(2) & \bar{a}(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)\bar{a}(2) - a(2)\bar{a}(1)\}$$

(4) ハミルトニアン $m_e = 1, e = 1, \hbar = 1$ (原子単位) を用い、

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{1i}} - \frac{1}{2}\Delta_2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{2i}} + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

\hat{h} は「一電子ハミルトニアン」または「一電子項」

$\frac{1}{r_{12}}$ は「二電子項」

次に、 $\Psi_{a\bar{a}}$ のエネルギー（ハミルトニアンの特角要素）を求める。（ $\Psi_{b\bar{b}}$ も同様）

a, b を \hat{h} の固有関数とする。

$$\Psi_{a\bar{a}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)\bar{a}(2) - a(2)\bar{a}(1)\}$$

$$E_{a\bar{a}} = \langle \Psi_{a\bar{a}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{a\bar{a}} \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \langle a(1)\bar{a}(2) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} | a(1)\bar{a}(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle a(1)\bar{a}(2) | \text{同} | \bar{a}(1)a(2) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle \bar{a}(1)a(2) | \text{同} | a(1)\bar{a}(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \bar{a}(1)a(2) | \text{同} | \bar{a}(1)a(2) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右辺第一項} &= \frac{1}{2} \left\{ \langle a | \hat{h}(1) | a \rangle \langle \bar{a} | \bar{a} \rangle + \langle a | a \rangle \langle \bar{a} | \hat{h}(2) | \bar{a} \rangle + \left\langle a\bar{a} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a\bar{a} \right\rangle \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \langle a | \hat{h} | a \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle a | a \rangle \langle \beta | \beta \rangle + \langle a | a \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle a | \hat{h} | a \rangle \langle \beta | \beta \rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle aa \left| \frac{1}{r_{12}} \right| aa \right\rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 2 \langle a | \hat{h} | a \rangle + \left\langle aa \left| \frac{1}{r_{12}} \right| aa \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{右辺第二項} &= \frac{1}{2} \left\{ \langle a | \hat{h} | a \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle a | a \rangle \langle \beta | \alpha \rangle + \langle a | a \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle a | \hat{h} | a \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \left\langle aa \left| \frac{1}{r_{12}} \right| aa \right\rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \right\} \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

右辺第三項 = 0 (上と同様)

$$\text{右辺第四項} = \frac{1}{2} \left\{ 2 \langle a | \hat{h} | a \rangle + \left\langle aa \left| \frac{1}{r_{12}} \right| aa \right\rangle \right\}$$

よって

$$E_{a\bar{a}} = 2 \langle a | \hat{h} | a \rangle + \left\langle aa \left| \frac{1}{r_{12}} \right| aa \right\rangle$$

これは軌道エネルギー $\langle a | \hat{h} | a \rangle \times 2$ と

軌道 a の電子 1 と軌道 a の電子 2 のクーロン反発

(5) Ψ_{ab} 、 $\Psi_{\bar{a}\bar{b}}$ 、 $\Psi_{a\bar{b}}$ 、 $\Psi_{\bar{a}b}$ 配置の対角行列要素（対角項）は

$$\langle \Psi_{a\bar{b}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{a\bar{b}} \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle = A$$

$$\langle \Psi_{\bar{a}b} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\bar{a}b} \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle = A$$

$$\langle \Psi_{ab} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{ab} \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = A - K_{ab}$$

$$\langle \Psi_{\bar{a}\bar{b}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\bar{a}\bar{b}} \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = A - K_{ab}$$

0でない非対角項は

$$\langle \Psi_{a\bar{b}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{\bar{a}b} \rangle = - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = -K_{ab}$$

4つの励起配置を基底とするハミルトニアン of 行列表現を対角化すると

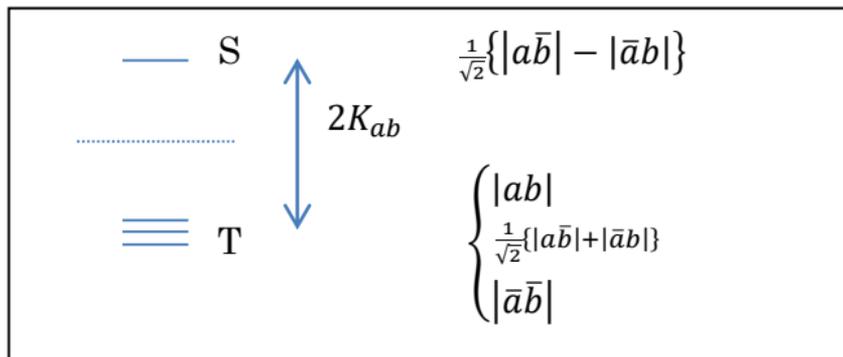
$$\begin{matrix} \Psi_{a\bar{b}} \\ \Psi_{\bar{a}b} \\ \Psi_{ab} \\ \Psi_{\bar{a}\bar{b}} \end{matrix} \begin{pmatrix} A & -K_{ab} & 0 & 0 \\ -K_{ab} & A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A - K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A - K_{ab} \end{pmatrix}$$

$$\begin{matrix} \text{对角化} \\ \longrightarrow \end{matrix} \begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_{a\bar{b}} - \Psi_{\bar{a}b}\} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_{a\bar{b}} + \Psi_{\bar{a}b}\} \\ \Psi_{ab} \\ \Psi_{\bar{a}\bar{b}} \end{matrix} \begin{pmatrix} A + K_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A - K_{ab} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A - K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A - K_{ab} \end{pmatrix}$$

求められた対角項を準位図に表すと、

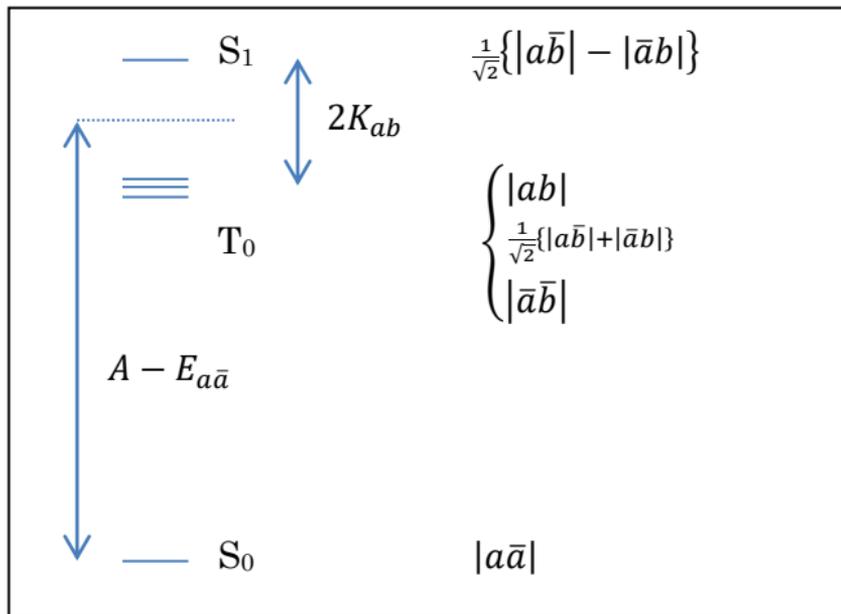
二重縮重軌道中の2電子系の場合

一重項よりも三重項の方が $2K_{ab}$ だけエネルギーが低い



非縮重 HOMO-LUMO 系の場合

励起一重項よりも励起三重項の方が $2K_{ab}$ だけエネルギーが低い



(6) 空間部分とスピン部分の関係

スピン一重項の場合

$$\begin{aligned}\Psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{|a\bar{b}\rangle - |\bar{a}b\rangle\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)\bar{b}(2) - \bar{b}(1)a(2)) - \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a}(1)b(2) - b(1)\bar{a}(2))\right\} \\ &= \frac{1}{2}\{a(1)b(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\ &\quad + b(1)a(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\} \\ &= \frac{1}{2}\{a(1)b(2) + b(1)a(2)\}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}\end{aligned}$$

空間部分 × スピン部分

交換に対して 対称 × 反対称 = 反対称

スピン三重項の場合

$$\begin{aligned}\Psi_{T_0} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{|a\bar{b}| + |\bar{a}b|\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{b} - \bar{b}a) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a}b - b\bar{a})\right\} \\ &= \frac{1}{2}\{ab(\alpha\beta - \beta\alpha) + ba(\alpha\beta - \beta\alpha)\} = \frac{1}{2}\{ab - ba\}\{\alpha\beta + \beta\alpha\}\end{aligned}$$

空間部分 × スピン部分

反対称 × 対称 = 反対称

$$\Psi_{T_1} = |ab\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(ab - ba) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ab - ba\}\alpha\alpha$$

反対称 × 対称 = 反対称

$$\Psi_{T_{-1}} = |\bar{a}\bar{b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a}\bar{b} - \bar{b}\bar{a}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ab - ba\}\beta\beta$$

反対称 × 対称 = 反対称

宿題

$$\langle \Psi_{ab} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{ab} \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle \quad \text{を示せ}$$

解答を **CLE** から提出してください。手書き、ワープロのどちらでも可。手書きの場合、撮影またはスキャンしたものを提出してください。

物性錯体化学 I

第 2 回

2 多電子原子・イオンの電子構造

(1) 電子の角運動量

(a) 軌道角運動量 l

$$\hat{l}_z Y_l^{m_l} = m_l Y_l^{m_l}$$

角運動量ベクトルの z 成分 = m_l

$$\hat{l}^2 Y_l^{m_l} = l(l+1) Y_l^{m_l}$$

角運動量ベクトルの長さ = $\sqrt{l(l+1)}$

$Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ は球面調和関数、軌道角運動量演算子 \hat{l}^2 と \hat{l}_z の固有関数である。

(b) スピン角運動量 s

$$\hat{s}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle$$

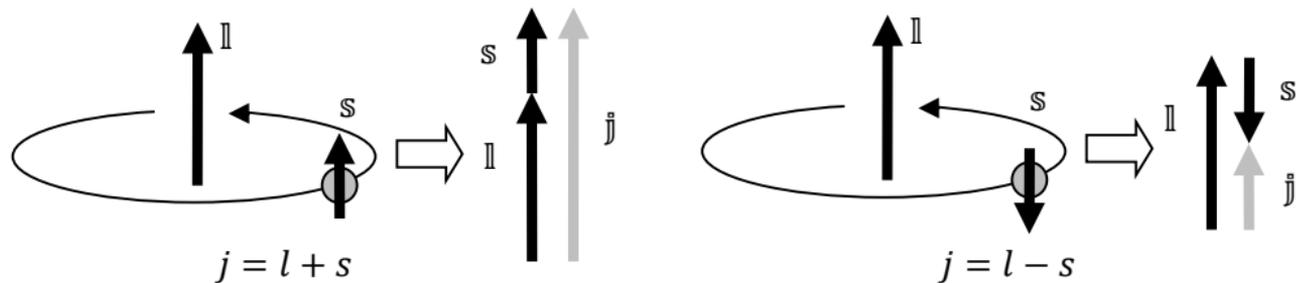
$$\hat{s}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle$$

$$\hat{s}^2 |\alpha\rangle = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) |\alpha\rangle$$

$$\hat{s}^2 |\beta\rangle = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) |\beta\rangle$$

(c) 全角運動量

スピン軌道相互作用により生じる。



l と s の相対的な方向の組み合わせによってエネルギーが異なる

$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ の状態が生じる。

(2) 角運動量の合成

量子数 J_1 の角運動量 \mathbb{J}_1

量子数 J_2 の角運動量 \mathbb{J}_2

が結合すると、合成された角運動量 $\mathbb{J} = \mathbb{J}_1 + \mathbb{J}_2$ の量子数は
 $J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2|$ の値をとる。

(a) LS 結合スキーム(Russel-Saunders 結合)

スピン軌道相互作用が弱い場合 第一遷移金属、希土類

$$\begin{array}{l} \mathbb{l}_1, \mathbb{l}_2, \dots, \mathbb{l}_n \rightarrow \mathbb{L} = \sum_{i=1}^n \mathbb{l}_i \\ \mathbb{s}_1, \mathbb{s}_2, \dots, \mathbb{s}_n \rightarrow \mathbb{S} = \sum_{i=1}^n \mathbb{s}_i \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \mathbb{l}_1, \mathbb{l}_2, \dots, \mathbb{l}_n \\ \mathbb{s}_1, \mathbb{s}_2, \dots, \mathbb{s}_n \end{array}} \right\} \quad \mathbb{J} = \mathbb{L} + \mathbb{S}$$

(b) j-j 結合スキーム

スピン軌道相互作用が電子間クーロン相互作用より強い場合 アクチニド

$$\mathbb{j}_i = \mathbb{l}_i + \mathbb{s}_i \quad \rightarrow \quad \mathbb{J} = \sum_{i=1}^n \mathbb{j}_i$$

(3) 項記号

$$2S+1 L_J$$

L : 全軌道角運動量の量子数

L は記号で表す

$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7$

$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \quad K \leftarrow$ 直立体で書く

S : 全スピン角運動量の量子数

J : 全角運動量の量子数 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$

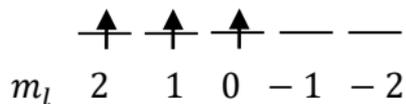
$$\text{例 1 } (s)^1 \rightarrow L = 0, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

よって ${}^2S_{\frac{1}{2}}$

$$\text{例 2 } (p)^1 \rightarrow L = 1, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \\ 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \end{cases}$$

よって ${}^2P_{\frac{3}{2}}, \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}$

例2 (nd)³ Cr³⁺



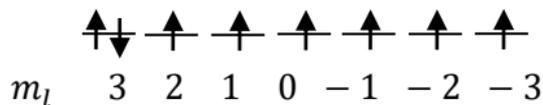
$$M_S = \frac{3}{2} \quad \rightarrow \quad S = \frac{3}{2}$$

$$M_L = 3 \quad \rightarrow \quad L = 3$$

$$J = |L - S| = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$$

よって ${}^4F_{\frac{3}{2}}$ が基底状態

例3 (nf)⁸ Tb³⁺



$$M_S = 3 \quad \rightarrow \quad S = 3$$

$$M_L = 3 \quad \rightarrow \quad L = 3$$

$$J = L + S = 3 + 3 = 6$$

よって 7F_6 が基底状態

例4 占有度が半分のとき $L=0$ が基底状態

(p)³



$$S = \frac{3}{2}, L = 0, J = \frac{3}{2} \rightarrow {}^4S_{\frac{3}{2}}$$

(d)⁵



$$S = \frac{5}{2}, L = 0, J = \frac{5}{2} \rightarrow {}^6S_{\frac{5}{2}} \text{ Mn}^{2+}, \text{ Fe}^{3+}$$

(f)⁷



$$S = \frac{7}{2}, L = 0, J = \frac{7}{2} \rightarrow {}^8S_{\frac{7}{2}} \text{ Gd}^{3+}$$

(5) LS 項のスピン軌道相互作用による分裂

LS 結合スキームのもとで J で指定される $|L, S, J\rangle$ 状態のエネルギー準位を考えよう。

スピン軌道相互作用のハミルトニアンは

$$\hat{H}_{LS} = \lambda(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) = \frac{\lambda}{2} \{(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} = \frac{\lambda}{2} \{J^2 - L^2 - S^2\}$$

である。 λ はスピン軌道相互作用定数で、副殻の占有度が **less than half** のとき正の値をとり、**more than half** のとき負の値をとる。

エネルギーは、 J^2 の固有値 $J(J+1)$ などを持ちいて

$$E_{LS} = \frac{\lambda}{2} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}$$

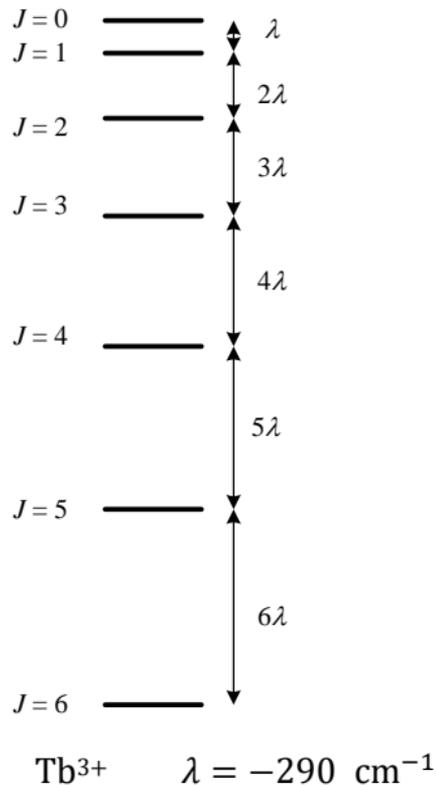
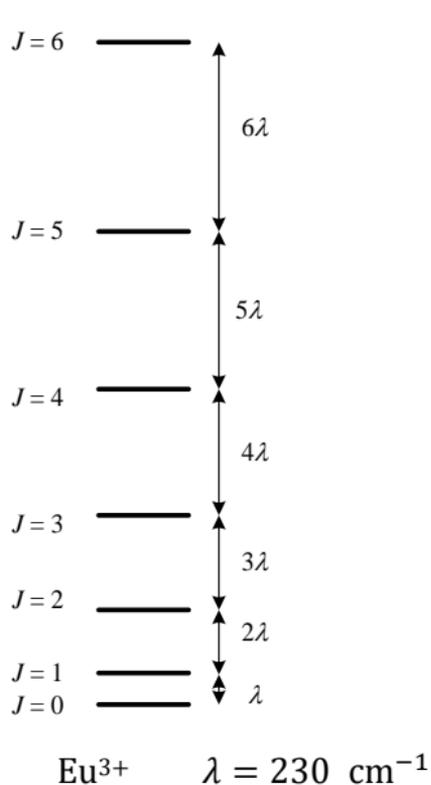
$E_{LS}(J)$ と $E_{LS}(J-1)$ の差は

$$E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = \lambda J$$

これは Landé の間隔則とよばれる。

例1 $\text{Eu}^{3+} (4f)^6$ と $\text{Tb}^{3+}(4f)^8$

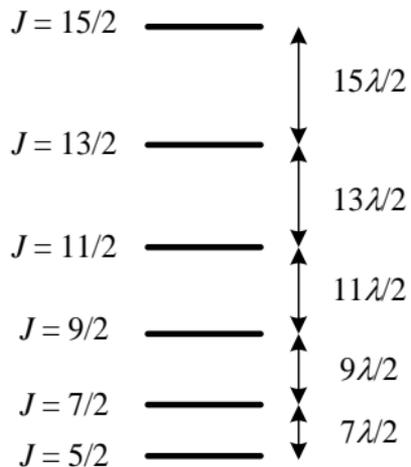
両方とも $L = 3$, $S = 3$ 、前者は $J = 0$ が、後者は $J = 6$ が基底状態



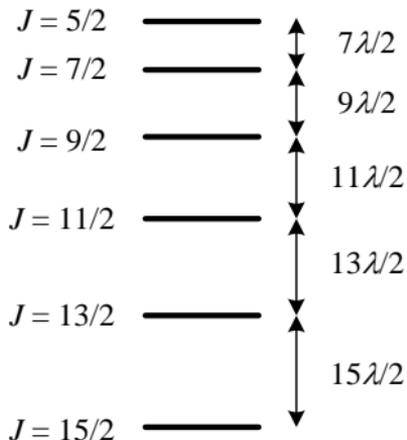
Eu^{3+} の基底状態は $J=0$ で、磁気モーメントをもたない。しかし、 $J=1$ の状態がすぐ上にあり ($\Delta E \approx \lambda$)、温度上昇により ($k_{\text{B}}T \approx \Delta E$) この準位にも分布し、常磁性を示すようになる。 ($k_{\text{B}} = 0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ より室温 300K で $k_{\text{B}}T = 208 \text{ cm}^{-1}$)

宿題

- (1) $\text{Sm}^{3+} (4f)^5$ と $\text{Dy}^{3+}(4f)^9$ の基底状態を項記号で表せ。
- (2) 基底 LS 項はスピン軌道相互作用によりどう分裂しているか？Lande 間隔則を用いてエネルギー準位図をかけ。
ただし、 $\text{Sm}^{3+} : \lambda = 240 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Dy}^{3+} : \lambda = -380 \text{ cm}^{-1}$ である。



Sm^{3+} $\lambda = 240 \text{ cm}^{-1}$



Dy^{3+} $\lambda = -380 \text{ cm}^{-1}$

補 1 演算子の行列表現

(1) Dirac の表記法のまとめ

「通常」の表記法

規格直交基底関数

$$\phi_i \quad i = 1, 2, \dots$$

任意の関数 (波動関数)

$$\Psi_a = \sum_i c_i \phi_i$$

重なり積分

$$\int \Psi_a^* \Psi_b \, d\tau$$

演算子

$$\hat{O}\Psi_a = \Psi_b$$

Dirac の表記法

$$|i\rangle \quad i = 1, 2, \dots$$

$$|a\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

$$\langle a|b\rangle$$

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle$$

3次元空間ベクトル

単位ベクトル

$$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$$

任意のベクトル

$$\vec{a} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

内積

$$\vec{a} \cdot \vec{b}$$

$$\hat{O}\vec{a} = \vec{b}$$

行列要素

$$O_{ji} = \int \phi_j^* \hat{O} \phi_i d\tau$$

$$O_{ji} = \langle j | \hat{O} | i \rangle$$

$$O_{ji} = \vec{j} \cdot \hat{O} \vec{i}$$

演算子の行列表現

$$\textcircled{O} \quad \{\textcircled{O}\}_{ji} = O_{ji}$$

$$\textcircled{O} \quad \{\textcircled{O}\}_{ji} = O_{ji}$$

$$\textcircled{O} \quad \{\textcircled{O}\}_{ji} = O_{ji}$$

(2) n次元ベクトル空間とブラ・ケット $\text{bra} | c | \text{ket}$

我々はシュレディンガー方程式を有限個 (n 個) の基底関数を用いて解く。

波動関数をその基底関数で表す。基底関数は n 次元ベクトル空間を成すように選ぶ

例として 3次元空間、または三重項 $S = 1$ の三つの副準位 $M_S = 1, 0, -1$ 単位ベクトル (基底関数) を表すブラとケットを次のように定義する

$$\begin{array}{lll}
 \text{ケット} & |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} & |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} & |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 \text{ブラ} & \langle 1| = (1 \ 0 \ 0) & \langle 2| = (0 \ 1 \ 0) & \langle 3| = (0 \ 0 \ 1)
 \end{array}$$

これらは規格直交性

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad \text{クロネッカーのデルタ記号} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

と、基底の完全性

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = \mathbf{1}$$

を満たす。(完全規格直交基底)

任意のベクトル \mathbf{a} は単位ベクトルをもちいて次のように書ける。

$$\mathbf{a} = |a\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle + a_3|3\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

このベクトルの共役ベクトルは

$$a^\dagger = \langle a| = a_1^* \langle 1| + a_2^* \langle 2| + a_3^* \langle 3| = \sum_i c_i^* \langle i|$$

ただし*は複素共役、†は共役行列（実数なら転置行列）

$$(A^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*$$

二つのベクトル $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の内積は次のように表される。

$$\langle a|b\rangle = (a_1^* \quad a_2^* \quad a_3^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \sum_i a_i^* b_i$$

同じベクトルの内積は

$$\langle a|a\rangle = \sum_i |a_i|^2$$

これは「長さの二乗」

(3) 演算子の行列表現

ある演算子

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle$$

が、任意の数 x, y に対して、

$$\hat{O}(x|a\rangle + y|b\rangle) = x\hat{O}|a\rangle + y\hat{O}|b\rangle$$

が成り立つとき、 \hat{O} は「線形演算子」。ふつう出てくる演算子はすべてこれ。

基底ベクトルの張る空間 $\{|i\rangle\}$ における任意のベクトルは $|i\rangle$ の線形結合で表される。

よって $|i\rangle$ に対する \hat{O} の作用がわかれば、任意のベクトルに対する作用がわかる。

$$\hat{O}|i\rangle = \sum_j O_{ji}|j\rangle$$

O_{ji} ($i, j = 1, 2, \dots, n$)は $n \times n$ の行列をなす。「演算子 \hat{O} の基底 $\{|i\rangle\}$ における行列表現」は

$$\mathbb{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{pmatrix}$$

行列要素は

$$O_{ji} = \langle j | \hat{O} | i \rangle$$

物理量を表す演算子はエルミート演算子

$$\langle j | \hat{O} | i \rangle = \langle i | \hat{O} | j \rangle^*$$

よって表現行列 \mathbf{O} はエルミート行列である。

$$O_{ji} = O_{ij}^*$$

(4) 固有値問題

$$\hat{O}|a\rangle = \omega_a|a\rangle$$

であれば、 $|a\rangle$ は演算子 \hat{O} の固有関数で、その固有値は ω_a である。

固有ベクトルからなる基底 $\{|a\rangle\}$ における \hat{O} の表現行列 $\mathbf{\Omega}$ は対角形で、その対角項は ω_a

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_a & 0 & 0 \\ 0 & \omega_b & 0 \\ 0 & 0 & \omega_c \end{pmatrix}$$

我々が解こうとする固有値問題は

基底 $\{|i\rangle\}$ 、表現行列 \mathbf{O} （エルミート行列、一般に対角形でない） から

基底 $\{|a\rangle\}$ 、表現行列 $\mathbf{\Omega}$ （対角形） への変換を探すこと。

そのような変換はユニタリー変換

変換行列 $\longrightarrow \mathbf{A}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{A} = \mathbf{\Omega} \longleftarrow$ 対角型

非対角形 \nearrow

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{21} & a_{22} & a_{32} \\ a_{31} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} = (\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3)$$

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{pmatrix} = |a\rangle$$

\mathbf{A} は固有値 $\omega_a, \omega_b, \omega_c$ に対応する固有ベクトル $\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3$ を横にならべてできる行列。
エルミート行列のトレースはユニタリー変換で不変である。(対角化前後で対角項の和は不変)

物性錯体化学 I

第 3 回

3 多電子原子の LS 項のエネルギーの算出

Condon-Shortley の方法

本日の講義内容

Condon-Shortley の方法による原子の LS 項のエネルギーを求める方法について学ぶ

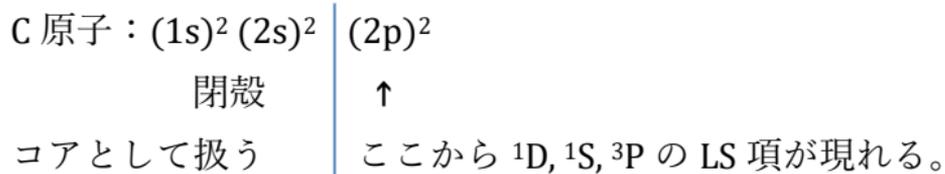
目次

- (1) LS 項の波動関数とエネルギー
- (2) Condon-Shortley による二電子積分の計算方法
- (3) 実際の計算例 (C 原子の LS 項の場合)

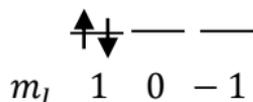
(1) LS 項の波動関数とエネルギー

- 金属錯体の電子構造を議論するために、金属原子の電子構造を知る必要がある。
- 原子の電子状態は、 L と S の2つの量子数で指定できる。これをLS項と呼ぶ。(スピン軌道相互作用を考慮に入れた時は、さらに J が加わる)
- 一つのLS項は、さらに細かく見ると、異なる M_L と M_S の値をもつ $(2L + 1) \times (2S + 1)$ 個の状態で構成されている。それらの状態はそれぞれ4つの量子数で指定される。これを $|L, M_L, S, M_S\rangle$ と書くことにする。

例：C 原子の LS 項



一電子の l は 2p 軌道に入っているので 1 である。一電子の s は $1/2$ である。 $l = 1$ なので、 $m_l = 1, 0, -1$ の 3 通りある。 $s = \frac{1}{2}$ から $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の 2 通りある。つまり、1 電子は $3 \times 2 = 6$ 個の状態のうちの 1 つをとる。2 電子が 6 個の状態のうちのどれかを、重複なしにとる仕方は、15 通りある。例えば、15 通りのうちのの一つは、下記のようにあらわせる。



このほかに 14 通りある。それらは、

$$M_L = m_l(1) + m_l(2)$$

$$M_S = m_s(1) + m_s(2) \text{ の値により分類できる}$$

上の例の電子配置を $\phi_1 = |1\bar{1}|$ と書く。(|ab|は Slater 行列式を表す。)

この状態の M_L と M_S は $M_L = 1 + 1 = 2$ $M_S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$

15通りの電子配置を M_L と M_S の値によって下記のようにまとめる。

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		$ 1\bar{1} $	
1	$ 10 $	$ 1\bar{0} $ $ \bar{1}0 $	$ \bar{1}\bar{0} $
0	$ 1-1 $	$ 1\bar{-1} $ $ \bar{1}-1 $ $ 0\bar{0} $	$ \bar{1}\bar{-1} $
-1	$ 0-1 $	$ 0\bar{-1} $ $ \bar{0}-1 $	$ \bar{0}\bar{-1} $
-2		$ -1\bar{-1} $	

$L = 1, S = 1, {}^3P$

$L = 2, S = 0, {}^1D$

$L = 0, S = 0, {}^1S$

3個の長方形の枠のそれぞれが、LS項を表す。

1つのセル内に Slater 行列式が一つしかない所は、その Slater 行列式がそのまま波動関数 $|L, M_L, S, M_S\rangle$ になる。例えば、 $|1, -1, 1, -1\rangle = |\bar{0}\bar{1}|$

それぞれの項に属するすべての状態は同じエネルギーを持つ。よって、

$$E(^3P) = E(|10|) = E(|1-1|) = E(|0-1|) = E(|\bar{1}\bar{0}|) = E(|\bar{1}\bar{1}|) = E(|\bar{0}\bar{1}|)$$

$$E(^1D) = E(|1\bar{1}|) = E(|-1\bar{1}|)$$

二つ以上の Slater 行列式があるセルでは、それらの Slater 行列式のエネルギーの和が、LS 項のエネルギーの和に等しくなる。

$$E(|1\bar{0}|) + E(|\bar{1}0|) = E(^3P) + E(^1D)$$

上の表の真ん中のセルでは、

$$E(^3P) + E(^1D) + E(^1S) = E(|1\bar{1}|) + E(|\bar{1}-1|) + E(|0\bar{0}|)$$

各 Slater 行列式の 1 電子項 $\hat{h}(i)$ からのエネルギーはすべて同じなので省略できる。

2 電子項 $1/r_{12}$ からのエネルギーは Condon-Shortley による方法 (次節で述べる) で求められる。

$$E(^3P) = E(|10\rangle) = \langle 10|10\rangle - \langle 10|01\rangle = J(10) - K(10) = F_0 - 5F_2$$

$$E(^1D) = E(|1\bar{1}\rangle) = \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle = J(11) = F_0 + F_2$$

$$E(^1S) = F_0 + 10F_2 \quad \leftarrow \quad ((3)節で説明する。)$$

ただし、
$$\langle ab|cd\rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \int \int a^*(1)b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1)d(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$J(ab) = \langle ab|ab\rangle$$

$$K(ab) = \langle ab|ba\rangle$$

二電子項からのエネルギー、二通りの場合

二電子のスピンが異なる場合

$$E(|a\bar{b}|) = E(|\bar{a}b|) = \langle ab|ab\rangle = J(ab)$$

二電子のスピンが同じ場合

$$E(|ab|) = E(|\bar{a}\bar{b}|) = \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle = J(ab) - K(ab)$$

クーロン積分 $\langle ab|ab\rangle = J(ab)$

交換積分 $\langle ab|ba\rangle = K(ab)$

これらの導出は以下のように示される。

$$\begin{aligned}
 E(|a\bar{b}|) &= \left\langle |a\bar{b}| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |a\bar{b}| \right\rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)\bar{b}(2) - \bar{b}(1)a(2)\} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)\bar{b}(2) - \bar{b}(1)a(2)\} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \{ \langle a\bar{b}|a\bar{b}\rangle - \langle a\bar{b}|\bar{b}a\rangle - \langle \bar{b}a|a\bar{b}\rangle + \langle \bar{b}a|\bar{b}a\rangle \} \\
 &= \frac{1}{2} \{ \langle ab|ab\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \langle \beta|\beta\rangle - \langle ab|ba\rangle \langle \alpha|\beta\rangle \langle \beta|\alpha\rangle - \langle ba|ab\rangle \langle \beta|\alpha\rangle \langle \alpha|\beta\rangle \\
 &\quad + \langle ba|ba\rangle \langle \beta|\beta\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \} = \langle ab|ab\rangle = J(ab)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E(|ab|) &= \left\langle |ab| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |ab| \right\rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)b(2) - b(1)a(2)\} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \frac{1}{\sqrt{2}} \{a(1)b(2) - b(1)a(2)\} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \{ \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle - \langle ba|ab\rangle + \langle ba|ba\rangle \} = \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \\
 &= J(ab) - K(ab)
 \end{aligned}$$

(2) Condon-Shortley による二電子積分の計算方法

以下の導出は、初めは飛ばしてよい。本節最後の式(1)、式(2)だけが必要。

a, b, c, d を同じ原子に属する水素型の原子軌道とすると二電子積分は

$$\langle ab|cd\rangle = \int \int a^*(1)b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1)d(2) d\tau_1 d\tau_2$$

とかける。各原子軌道は、

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

である。ただし、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

(m が正の奇数の時 (1,3,5,7) のとき、 -1 がかかる。)

符号は次の関係にある。*

$$Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$$

* 二通りの符号の取り方がある。

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)}} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

Eyring Quantum Chemistry、量子化学 原田義也、など

$$\Theta_{lm}(\theta) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)}} P_l^{|m|}(\cos \theta) & m > 0 \text{ のとき} \\ \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)}} P_l^{|m|}(\cos \theta) & m \leq 0 \text{ のとき} \end{cases}$$

Condon & Shortley、量子化学 佐藤伸、など。

後者では、 m が正の奇数の時 (1,3,5,7) のとき、 -1 がかかる。 $(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}$ をかけることと同じ。

一方、 $1/r_{12}$ は、次のように展開できることが知られている。(補記1)

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \phi_2)$$

ここで、 r_1, θ_1, ϕ_1 は電子1の、 r_2, θ_2, ϕ_2 は電子2の極座標で、 r_1, r_2 の大きいほうを $r_{>}$ 、小さいほうを $r_{<}$ とする。すると、 r_1, r_2 の部分、 θ_1, θ_2 の部分、 ϕ_1, ϕ_2 の部分に変数分離できる。

角度部分の積分に関して、次の記号を定義する。(dτ = r² sin θ dr dθ dφ に注意)

$$c^k(l_a m_a, l_c m_c) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_a}^{m_a*}(\theta_1, \phi_1) Y_k^{m_a - m_c}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_c}^{m_c}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

r についての積分について、次の記号を定義する。

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_a l_a}^*(r_1) R_{n_b l_b}^*(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{n_c l_c}(r_1) R_{n_d l_d}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

すると、次のように整理できる。(補記2)

$$\langle ab | cd \rangle = \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_a m_a, l_c m_c) c^k(l_b m_b, l_d m_d) R^k(ab, cd)$$

特に、 $a = c, b = d$ の場合について、

$$a^k(l_a m_a, l_b m_b) = c^k(l_a m_a, l_a m_a) c^k(l_b m_b, l_b m_b)$$
$$F^k = R^k(ab, ab)$$

また、 $a = d, b = c$ の場合について、

$$b^k(l_a m_a, l_b m_b) = [c^k(l_a m_a, l_b m_b)]^2$$
$$G^k = R^k(ab, ba)$$

と定義する。すると、クーロン積分と交換積分は

$$J(ab) = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_a m_a, l_b m_b) F^k \quad \text{式(1)}$$

$$K(ab) = \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_a m_a, l_b m_b) G^k \quad \text{式(2)}$$

- a^k と b^k は比較的簡単に計算でき、表になっている。 k についての和は、すべてについてとる必要はなく、 k の最大値は $l_a + l_b$ 。(ppの場合 $k = 2$ 、ddの場合 $k = 4$ まで)
- a^k と b^k の値は、同じ電子配置で共通の分母を持っているため、Condon-Shortleyに従い、その分母を D_k とし、 $F_k = F^k/D_k$ とおく。たとえば、pp配置で、 $F_k = F^k/25$ 。
- F^k と G^k は2つの電子が同じ副殻のとき、 $F^k = G^k$ となる。
- F^k の値は実験を再現するように決定されることが多い。

表1 $a^k(lm, l'm')$ の値

配置	l	l'	$ m $	$ m' $	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
					a^0	a^2	a^4
s s	0	0	0	0	1	0	
s p	0	0	0	1	1	0	
			0	0	1	0	
p p	1	1	1	1	1	1/25	
			1	0	1	-2/25	
			0	0	1	4/25	
d d	2	2	2	2	1	4/49	1/441
			2	1	1	-2/49	-4/441
			2	0	1	-4/49	6/441
			1	1	1	1/49	16/441
			1	0	1	2/49	-24/441
			0	0	1	4/49	36/441

表2 $b^k(lm, l'm')$ の値

配置	l	l'	m	m'	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 4$
					b^0	b^1	b^2	b^4
s s	0	0	0	0	1			
s p	0	1	0	± 1		1/3		
			0	0		1/3		
p p	1	1	± 1	± 1	1		1/25	
			± 1	0	0		3/25	
			0	0	1		4/25	
			± 1	∓ 1	0		6/25	
d d	2	2	± 2	± 2	1		4/49	1/441
			± 2	1	0		6/49	5/441
			± 2	0	0		4/49	15/441
			± 1	± 1	1		1/49	16/441
			± 1	0	0		1/49	30/441
			0	0	1		4/49	36/441
			± 2	∓ 2	0		0	70/441
			± 2	∓ 1	0		0	35/441
			± 1	∓ 1	0		6/49	40/441

(3) 実際の計算例 (C 原子の LS 項の場合)

$J(11)$ は、 $l_1 = 1, m_1 = 1; l_2 = 1, m_2 = 1$

(p)² 電子配置の二電子項エネルギーは

$$E(^1D) = \int |1\bar{1}| \frac{1}{r_{12}} |1\bar{1}| d\tau = J(11) = \sum_{k=0} a^k(11,11)F^k = 1F^0 + \frac{1}{25}F^2 = F_0 + F_2$$

$J(10)$ 、 $K(10)$ は、 $l_1 = 1, m_1 = 1; l_2 = 1, m_2 = 0$

$$\begin{aligned} E(^3P) &= \int |10| \frac{1}{r_{12}} |10| d\tau = J(10) - K(10) = \sum_{k=0} a^k(11,10)F^k - \sum_{k=0} b^k(11,10)G^k \\ &= 1F^0 - \frac{2}{25}F^2 - \frac{3}{25}G^2 = F_0 - 2F_2 - 3G_2 = F_0 - 5F_2 \end{aligned}$$

ここで、 F^k と G^k は 2 つの電子が同じ副殻のとき、 $F^k = G^k$ となる。

$$\begin{aligned}
E(^1S) &= E(|1 \bar{1}\bar{1}\rangle) + E(|\bar{1} \bar{1}\rangle) + E(|0\bar{0}\bar{0}\rangle) - E(^1D) - E(^3P) \\
&= J(1 \bar{1}) + J(\bar{1} 1) + J(00) - (F_0 + F_2) - (F_0 - 5F_2) \\
&= \sum_{k=0} a^k(11,1-1)F^k + \sum_{k=0} a^k(1-1,11)F^k + \sum_{k=0} a^k(10,10)F^k \\
&\quad - (F_0 + F_2) - (F_0 - 5F_2) \\
&= \left(1F^0 + \frac{1}{25}F^2\right) + \left(1F^0 + \frac{1}{25}F^2\right) + \left(1F^0 + \frac{4}{25}F^2\right) - (F_0 + F_2) \\
&\quad - (F_0 - 5F_2) = F_0 + 10F_2
\end{aligned}$$

(p)²電子配置から現れる LS 項のエネルギー準位図

$${}^1S \quad \text{————} \quad F_0 + 10F_2$$

$${}^1D \quad \text{————} \quad F_0 + F_2$$

$${}^3P \quad \text{————} \quad F_0 - 5F_2$$

宿題

次の電子配置の二電子項エネルギーを Condon-Shortley の方法で求めよ。

$$(1) \quad |p_1 p_{-1}| \quad (l_1 = l_2 = 1; m_1 = 1, m_2 = -1 \text{ の場合})$$

$$(2) \quad |d_2 \overline{d_{-2}}| \quad (l_1 = l_2 = 2; m_1 = 2, m_2 = -2 \text{ の場合})$$

$$\text{答 (1) } F_0 - 5F_2 \quad (2) F_0 + 4F_2 + F_4$$

補記 計算の詳細

(1) $1/r_{12}$ は、次のように展開できることが知られている。

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos \theta_1) P_l^{|m|}(\cos \theta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}}$$

ここで、 r_1, θ_1, ϕ_1 は電子1の、 r_2, θ_2, ϕ_2 は電子2の極座標で、 r_1, r_2 の大きいほうを $r_{>}$ 、小さいほうを $r_{<}$ とする。 $P_l^{|m|}$ は次数 l 、階数 $|m|$ のルジャンドル倍関数。球関数で書き直すと、

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \phi_2)$$

(2) c^k と R^k を用いた $\langle ab||cd \rangle$ の式の導出

$$\begin{aligned}
 \langle ab||cd \rangle &= \int \int R_{n_a l_a}^*(r_1) Y_{l_a}^{m_a^*}(\theta_1, \phi_1) R_{n_b l_b}^*(r_2) Y_{l_b}^{m_b^*}(\theta_2, \phi_2) \\
 &\quad \times \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^{m^*}(\theta_2, \phi_2) \right\} \\
 &\quad \times R_{n_c l_c}(r_1) Y_{l_c}^{m_c}(\theta_1, \phi_1) R_{n_c l_c}(r_2) Y_{l_d}^{m_d}(\theta_2, \phi_2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \int \int R_{n_a l_a}^*(r_1) R_{n_b l_b}^*(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} R_{n_c l_c}(r_1) R_{n_c l_c}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right. \\
 &\quad \times \int \int Y_{l_a}^{m_a^*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_{l_c}^{m_c}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\
 &\quad \left. \times \int \int Y_{l_b}^{m_b^*}(\theta_2, \phi_2) Y_l^{m^*}(\theta_2, \phi_2) Y_{l_d}^{m_d}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \right\}
 \end{aligned}$$

このなかの、 ϕ_1 と ϕ_2 についての積分は、

$$\int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_a\phi_1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi_1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{m_c\phi_1} d\phi_1 \times \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_b\phi_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{m_d\phi_2} d\phi_2$$

$$= \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m_a+m_c)\phi_1} d\phi_1 \times \int_0^{2\pi} e^{i(m_d-m-m_b)\phi_2} d\phi_2$$

一般に

$$\int_0^{2\pi} e^{in\phi} d\phi = \begin{cases} 0 & n \neq 0 \\ 2\pi & n = 0 \end{cases}$$

なので、この積分がゼロでないためには、

$$\begin{cases} m - m_a + m_c = 0 \\ m_d - m - m_b = 0 \end{cases} \quad \text{つまり} \quad \begin{cases} m_a - m_c = m_d - m_b = m \\ m_a + m_b = m_c + m_d \end{cases}$$

でなければならない。

この制限のもとで、次の記号を定義する。

$$c^k(l_a m_a, l_c m_c) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_a}^{m_a*}(\theta_1, \phi_1) Y_k^{m_a-m_c}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_c}^{m_c}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

すると、これを使って

$$c^k(l_b m_b, l_d m_d) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_b}^{m_b*}(\theta_2, \phi_2) Y_{l_d}^{m_b - m_d}(\theta_2, \phi_2) Y_{l_d}^{m_d}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

(Condon-Shortley では $c^k(l_d m_d, l_b m_b)$ となっている)

r についての積分について、次の記号を定義する。

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_a l_a}^*(r_1) R_{n_b l_b}^*(r_2) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_{n_c l_c}(r_1) R_{n_c l_c}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

すると、次のように整理できる。

$$\langle ab | cd \rangle = \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_a m_a, l_c m_c) c^k(l_b m_b, l_d m_d) R^k(ab, cd)$$

【インデックスの並べ方が違うバージョン】

表1 $a^k(lm, l'm')$ の値

配置	l	$ m $	l'	$ m' $	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
					a^0	a^2	a^4
s s	0	0	0	0	1	0	
s p	0	0	1	1	1	0	
	0	0	1	0	1	0	
p p	1	1	1	1	1	1/25	
	1	1	1	0	1	-2/25	
	1	0	1	0	1	4/25	
d d	2	2	2	2	1	4/49	1/441
	2	2	2	1	1	-2/49	-4/441
	2	2	2	0	1	-4/49	6/441
	2	1	2	1	1	1/49	16/441
	2	1	2	0	1	2/49	-24/441
	2	0	2	0	1	4/49	36/441

表2 $b^k(lm, l'm')$ の値

配置	l	m	l'	m'	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 4$
					b^0	b^1	b^2	b^4
s s	0	0	0	0	1			
s p	0	0	1	± 1		1/3		
	0	0	1	0		1/3		
p p	1	± 1	1	± 1	1		1/25	
	1	± 1	1	0	0		3/25	
	1	0	1	0	1		4/25	
	1	± 1	1	∓ 1	0		6/25	
d d	2	± 2	2	± 2	1		4/49	1/441
	2	± 2	2	1	0		6/49	5/441
	2	± 2	2	0	0		4/49	15/441
	2	± 1	2	± 1	1		1/49	16/441
	2	± 1	2	0	0		1/49	30/441
	2	0	2	0	1		4/49	36/441
	2	± 2	2	∓ 2	0		0	70/441
	2	± 2	2	∓ 1	0		0	35/441
	2	± 1	2	∓ 1	0		6/49	40/441

物性錯体化学 I

第 4 回

本日の講義内容

演算子の行列表現について解説する。

目次

- (1) 結晶場ポテンシャルの行列表現
(結晶場による LS 項の分裂の基礎)
- (2) 角運動量演算子の行列表現

4 結晶場ポテンシャルの行列表現

参考書

「配位子場理論とその応用」田辺、菅野、上村

“Ligand Field Theory and its Application” Figgis, Hitchman など

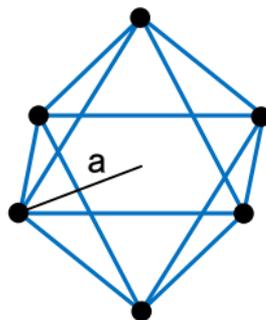
d 電子が 6 配位八面体型結晶場に置かれたとき、その状態がどうなるかを考える。

各配位子は電荷 $-Ze$ を持ち、中心から距離 a に置かれているとする。これらの配位子による静電場によるポテンシャルエネルギーは次式で書ける。

$$\hat{V}_{cryst}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

ここで、 \mathbf{r} は電子の座標、 \mathbf{R}_i は i 番目の配位子の座標を表す。 $\hat{V}_{cryst}(\mathbf{r})$ は球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ の無限級数で表されるが、電子が d 軌道を占める場合を扱う場合は、 Y_4^0 、 Y_4^4 、 Y_4^{-4} の 3 項のみが正味の寄与を持ち、次のように書ける。

$$\hat{V}_{cryst} = Ar^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad A = \frac{7\sqrt{\pi}Ze^2}{3a^5}$$



球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は次のように定義する。

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \begin{cases} \Theta_l^m(\theta)\Phi_m(\phi) & \text{下記以外} \\ -\Theta_l^m(\theta)\Phi_m(\phi) & m \text{が正の奇数の場合} \end{cases}$$

(Figgis, Hitchman での符号の取り方)

今、必要な Θ_l^m は、次の3つ。

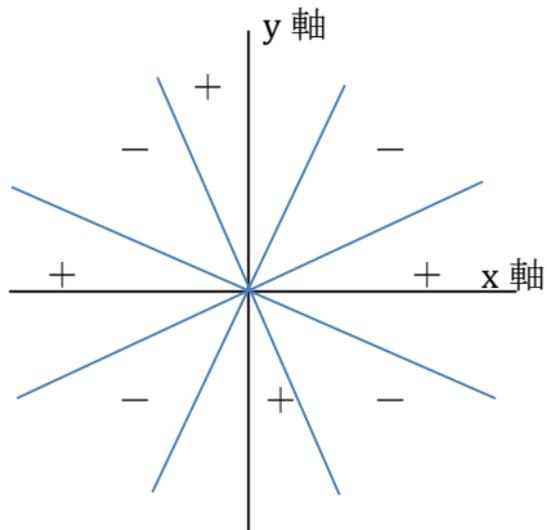
$$\Theta_4^0(\theta) = \frac{3}{8\sqrt{2}}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$\Theta_4^{\pm 4}(\theta) = \frac{3\sqrt{35}}{16} \sin^4 \theta$$

また、 Φ_m は、

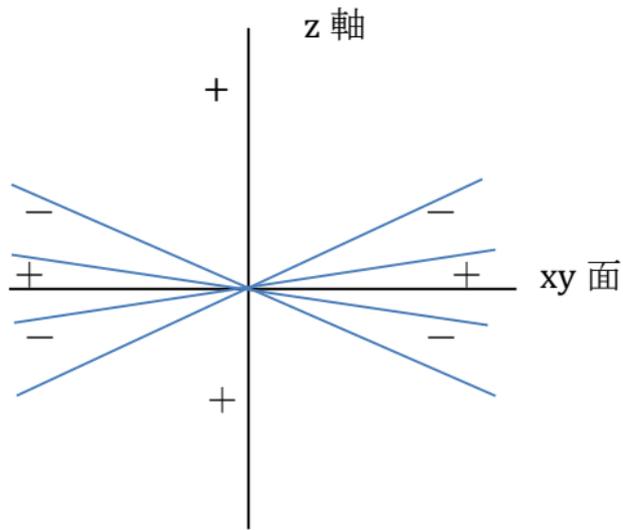
$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$Y_4^4 + Y_4^{-4}$ の形は



z 軸に沿って上から見た図

Y_4^0 の形は



z 軸を横から見た図

一方、原子軌道は

$$\Phi_{nml}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

と書ける。

d 軌道 $l = 2, |m\rangle = |2\rangle, |1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle, |-2\rangle$ を基底とする \hat{V}_{cryst} の行列要素は

$$\langle m' | \hat{V}_{cryst} | m \rangle = \int R_{nl}^* Y_l^{m'*} \hat{V}_{cryst} R_{nl} Y_l^m d\tau$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

r 部分は

$$\int R_{nl}^* r^4 R_{nl} r^2 dr \equiv \overline{r^4}$$

ϕ 部分が

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'} \Phi_n \Phi_m d\phi = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \int_0^{2\pi} e^{i(-m'+n+m)\phi} d\phi \neq 0$$

となるのは l_1, l_2, l_3 によらず $-m' + n + m = 0$ の場合だけ。このとき、上の値は $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ である。

\hat{V}_{cryst} 中の Y_4^0 から $m' = m$ だけがゼロでない。→これは対角項を与える。

$$m' = m = 0 \text{ のとき } \int_0^\pi \Theta_2^{0*} \Theta_4^0 \Theta_2^0 \sin\theta d\theta = \frac{\sqrt{18}}{7}$$

$$\rightarrow \langle 0|\hat{V}|0\rangle = Ar^{-4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{18}}{7} = \frac{7\sqrt{\pi}Ze^2}{3a^5} r^{-4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{18}}{7} = \frac{Ze^2 r^{-4}}{a^5} = 6Dq$$

ただし、 $Dq = \frac{1}{6} \left(\frac{Ze^2 r^{-4}}{a^5} \right)$ とする。

$$m' = m = \pm 1 \text{ のとき } \int_0^\pi \Theta_2^{\pm 1*} \Theta_4^0 \Theta_2^{\pm 1} \sin\theta d\theta = -\frac{\sqrt{8}}{7}$$

$$\rightarrow \langle \pm 1|\hat{V}|\pm 1\rangle = Ar^{-4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{-\sqrt{8}}{7} = -4Dq$$

$$m' = m = \pm 2 \text{ のとき } \int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2*} \Theta_4^0 \Theta_2^{\pm 2} \sin\theta d\theta = \frac{\sqrt{2}}{14}$$

$$\rightarrow \langle \pm 2|\hat{V}|\pm 2\rangle = Ar^{-4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{2}}{14} = Dq$$

表 1 Θ_l^m に関する積分

$$\int_0^\pi \Theta_2^{0*} \Theta_4^0 \Theta_2^0 \sin\theta d\theta = \sqrt{18}/7$$

$$\int_0^\pi \Theta_2^{\pm 1*} \Theta_4^0 \Theta_2^{\pm 1} \sin\theta d\theta = -\sqrt{8}/7$$

$$\int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2*} \Theta_4^0 \Theta_2^{\pm 2} \sin\theta d\theta = \sqrt{2}/14$$

$$\int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2*} \Theta_4^{\pm 4} \Theta_2^{\mp 2} \sin\theta d\theta = \sqrt{35}/7$$

\hat{V}_{cryst} 中の Y_4^4 から $-m' + m = -4$ だけがゼロでない。→ これは非対角項を与える。

$$m' = 2, m = -2 \text{ のとき } \int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2*} \Theta_4^{\pm 4} \Theta_2^{\mp 2} \sin\theta d\theta = \frac{\sqrt{35}}{7}$$

$$\rightarrow \langle 2|\hat{V}|-2\rangle = \sqrt{\frac{5}{14}} Ar^4 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{35}}{7} = 5Dq$$

\hat{V}_{cryst} 中の Y_4^{-4} から $-m' + m = 4$ だけがゼロでない。→これも非対角項を与える。

$$m' = 2, m = -2 \text{ のとき同じく } \rightarrow \langle -2|\hat{V}|2\rangle = \sqrt{\frac{5}{14}} Ar^4 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{35}}{7} = 5Dq$$

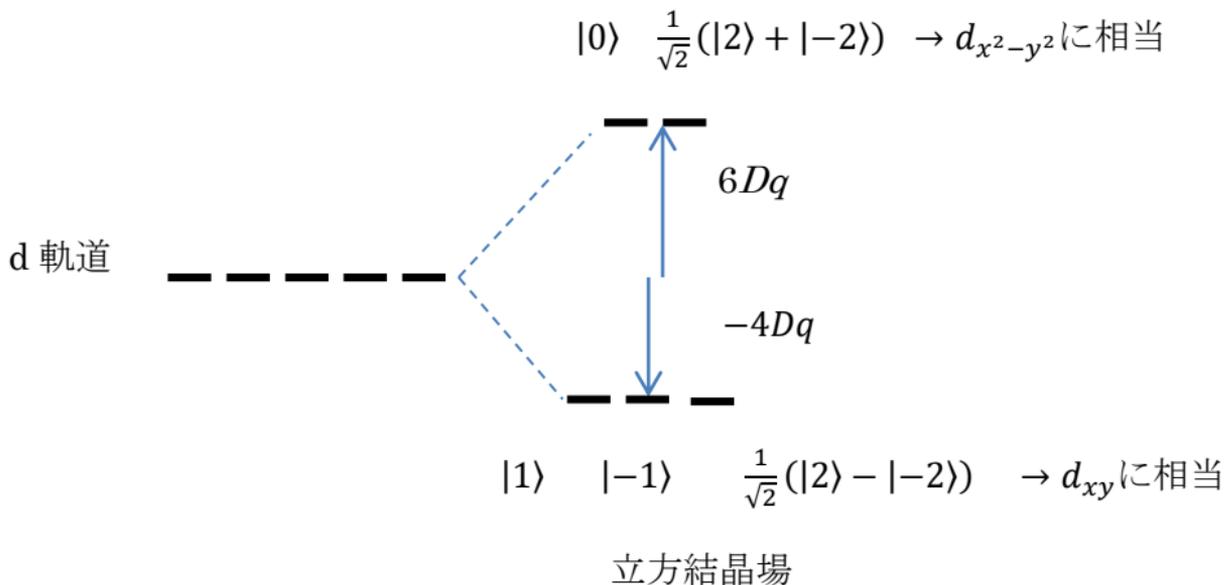
以上をまとめると、d 軌道 $|m\rangle$ を基底とする \hat{V}_{cryst} の行列表現は

$$\begin{array}{l} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{array} \begin{pmatrix} |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{pmatrix}$$

と書ける。ここから、基底を取り直して、次のように対角化できる。

$$\begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle + |-2\rangle\} \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \end{array} \begin{array}{l} |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{|2\rangle - |-2\rangle\} \end{array} \begin{pmatrix} 6Dq & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4Dq \end{pmatrix}$$

新しい基底が固有状態の波動関数を表し、対角項が各状態のエネルギーを表す。



5 角運動量の行列表現

- 角運動量演算子のまとめ

以下の式は、 J を S, L で置き換えてそのまま成立する。

$$\hat{J}_z |J, M_J\rangle = M_J |J, M_J\rangle$$

$$\hat{J}^2 |J, M_J\rangle = J(J+1) |J, M_J\rangle$$

昇降演算子

$$\hat{J}_+ |J, M_J\rangle = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J+1)} |J, M_J+1\rangle$$

$$\hat{J}_- |J, M_J\rangle = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J-1)} |J, M_J-1\rangle$$

- 演算子の行列表現

基底関数 $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$ を使うとき、 $\langle i|\hat{O}|j\rangle$ を演算子 \hat{O} の行列要素と呼ぶ。これを i 行 j 列の要素とする n 行 n 列の行列が \hat{O} の行列表現である。

- $s = \frac{1}{2}$ の場合

- 波動関数 2成分のベクトル

bra $\langle i|$ は横ベクトル、ket $|i\rangle$ は縦ベクトルで表す。

$$|s, m_s\rangle : \quad \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\langle s, m_s| : \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| = (1 \quad 0)$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| = (0 \quad 1)$$

- 演算子の行列表現 2行2列の行列

$$\mathbf{s}_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}$$

$$\mathbf{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1行2列の行列要素：

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \hat{S}_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}+1)} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = 1$$

$$\mathbf{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

2行1列の行列要素：

$$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = 1$$

$$\mathbf{s}_x = \frac{1}{2}(\mathbf{s}_+ + \mathbf{s}_-) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{s}_y = -\frac{i}{2}(\mathbf{s}_+ - \mathbf{s}_-) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{s}^2 = \mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{S}^2 \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \frac{3}{4} \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4}$$

- $J = 1$ の場合

- 波動関数

$$|J, M_J\rangle : |1, 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|1, 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|1, -1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- 演算子の行列表現

$$\mathbf{J}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle 1,1|\hat{J}_+|1,0\rangle = \langle 1,1|\sqrt{1(1+1)-0(0+1)}|1,1\rangle = \sqrt{2}\langle 1,1|1,1\rangle = \sqrt{2}$$

$$\mathbf{J}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_y = -\frac{i}{2}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\langle 1,1|\hat{J}^2|1,1\rangle = \langle 1,1|1(1+1)|1,1\rangle = 2\langle 1,1|1,1\rangle = 2$$

- $J = 2$ の場合

- 波動関数

$$|J, M_J\rangle : |2, 2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ など}$$

- 演算子の行列表現

$$\mathbf{J}_z = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1 行 2 列 :

$$\langle 2,2|\hat{J}_+|2,1\rangle = \langle 2,2|\sqrt{2(2+1)-1(1+1)}|2,2\rangle = \sqrt{4}\langle 2,2|2,2\rangle = 2$$

$$\mathbf{J}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

2 行 1 列 :

$$\langle 2,1|\hat{J}_-|2,2\rangle = \langle 2,1|\sqrt{2(2+1)-2(2-1)}|2,1\rangle = \sqrt{4}\langle 2,1|2,1\rangle = 2$$

$$\mathbf{J}_x = \frac{1}{2}(\mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_y = -\frac{i}{2}(\mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-) = i \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}^2 = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$$

宿題

$J = 1$ のとき、 \hat{J}^2 の行列表現を、 $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ から求めよ。

(3 行 3 列の J_x , J_y , J_z 行列をつかって上式の計算をせよ)

物性錯体化学 I

第 5 回

6 結晶場ポテンシャルの等価演算子

本日の講義内容

等価演算子について解説する。

目次

- (1)結晶場ポテンシャル
- (2)結晶場ポテンシャルの等価演算子
- (3)結晶場の強さ
- (4)実際の例
 - その1 P 状態
 - その2 D 状態
 - その3 Ce^{3+} イオン (4f)¹配置

(1) 結晶場ポテンシャル

第4章で考えたような結晶場ポテンシャル

$$\hat{V}_{cryst}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

は球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ の無限級数で展開できる。

しかし、原子軌道を基底として行列要素を計算する場合、すべての項が必要ではなく、次のように必要な項が限定される。

p 電子を取り扱う場合： $l = 2$ の Y_l^m (2 次の項)

d 電子を取り扱う場合： $l = 2, 4$ の Y_l^m (2, 4 次の項)

f 電子を取り扱う場合： $l = 2, 4, 6$ の Y_l^m (2, 4, 6 次の項)

これを考慮すると、d 電子を取り扱う場合の結晶場ポテンシャルは次のように書ける。

(a) 立方対称（正八面体、cubic）の場合（d 電子の場合）

$$\hat{V}_{\text{cubic}} = Ar^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] = a'(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)$$

さらに、 Y_l^m をデカルト座標で展開すると、

$$\hat{V}_{\text{cubic}} = a'(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)$$

ここで、定数項をまとめて a' としている。

(b) 正方対称の場合 (cubic→tetragonal)、上記 \hat{V}_{cubic} に追加の項として、

$$Br^2Y_2^0 = b'(3z^2 - r^2)$$

が加わる。したがって、

$$\hat{V}_{\text{tetra}} = a' \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) + b'(3z^2 - r^2)$$

(c) 直方対称の場合 (tetragonal→orthorhombic)、上式に

$$Cr^2(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = c'(x^2 - y^2)$$

が加わる。よって、

$$\hat{V}_{\text{ortho}} = a' \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) + b'(3z^2 - r^2) + c'(x^2 - y^2)$$

(2) 結晶場ポテンシャルの等価演算子

前節のポテンシャル (\hat{V}_{cubic} , \hat{V}_{tetra} , \hat{V}_{ortho}) の $|J, M_J\rangle$ を基底とする行列表現を求めることを考える。

これは、 x^n, y^n, z^n, r^2 を $(\hat{J}_x)^n, (\hat{J}_y)^n, (\hat{J}_z)^n, \hat{J}^2$ に置き換えるなどして、それらを行列表現に直すと得られる。これは「等価演算子」と呼ばれる。

(詳しい導出は「安達健五 化合物磁性 局在スピン系」など参照)

(a) 立方対称場 (d 電子の場合)

結晶場ポテンシャル (デカルト座標) は

$$\hat{V}_{\text{cubic}} = a'(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)$$

この等価演算子は

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{cubic}} &= a' \left\{ \hat{j}_x^4 + \hat{j}_y^4 + \hat{j}_z^4 - \frac{3}{5}(\hat{j}^2)^2 - \frac{1}{5}\hat{j}^2 \right\} \\ &= a' \left\{ \underline{35\hat{j}_z^4 - 30\hat{j}^2\hat{j}_z^2 + 25\hat{j}_z^2 - 6\hat{j}^2 + 3\hat{j}^4} + \underline{\frac{5}{2}(\hat{j}_+^4 + \hat{j}_-^4)} \right\} \\ &= a'(\underline{\hat{O}_4^0} + \underline{5\hat{O}_4^4})\end{aligned}$$

(b) 正方対称場の等価演算子

$\hat{\mathcal{V}}_{\text{cubic}}$ に $\hat{O}_2^0 = (3\hat{j}_z^2 - \hat{j}^2)$ が加わる。

$$\hat{\mathcal{V}}_{\text{tetra}} = a(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + b\hat{O}_2^0$$

(c) 直方対称の等価演算子

$\hat{\mathcal{V}}_{\text{tetra}}$ に $\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2}(\hat{j}_+^2 + \hat{j}_-^2)$ が加わる。

$$\hat{\mathcal{V}}_{\text{ortho}} = a(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + b\hat{O}_2^0 + c\hat{O}_2^2$$

(3) 結晶場の強さ

結晶場の強さと、スピン軌道相互作用の強さの相対関係によって、計算の順序が異なる。

(a) 弱結晶場の場合： スピン-軌道 $>$ 結晶場

4f 電子系（希土類）がこれに相当する。

計算の順序：LS 結合でできる $2J + 1$ 重に縮退した状態に結晶場の効果を考慮する。

(b) 強結晶場の場合： 結晶場 $>$ スピン-軌道

d 電子系がこれに相当する。

計算の順序： L で指定される $2L + 1$ 重に縮重した状態が結晶場で分裂し、それらに対してスピン-軌道相互作用を考慮する。

(4) 実際の例

その1 P状態($L = 1$)または p 軌道の結晶場分裂

(a) 立方対称場におく \rightarrow 分裂しない。 \hat{V}_{cubic} は 2 次の項がないから

(b) 正方対称場におく $\rightarrow \hat{V}_{\text{tetra}}$ のうち 2 次の項は

$$\hat{V}_{\text{tetra}} = b\hat{O}_2^0 = b(3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2)$$

$$\mathbf{V}_{\text{tetra}} = b \begin{pmatrix} 3 \times 1^2 - 1(1+1) & 0 & 0 \\ 0 & -1(1+1) & 0 \\ 0 & 0 & 3 \times (-1)^2 - 1(1+1) \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -2b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

(c) 直方対称場におく $\rightarrow \hat{\mathcal{V}}_{\text{ortho}}$ のうち 2 次の項は

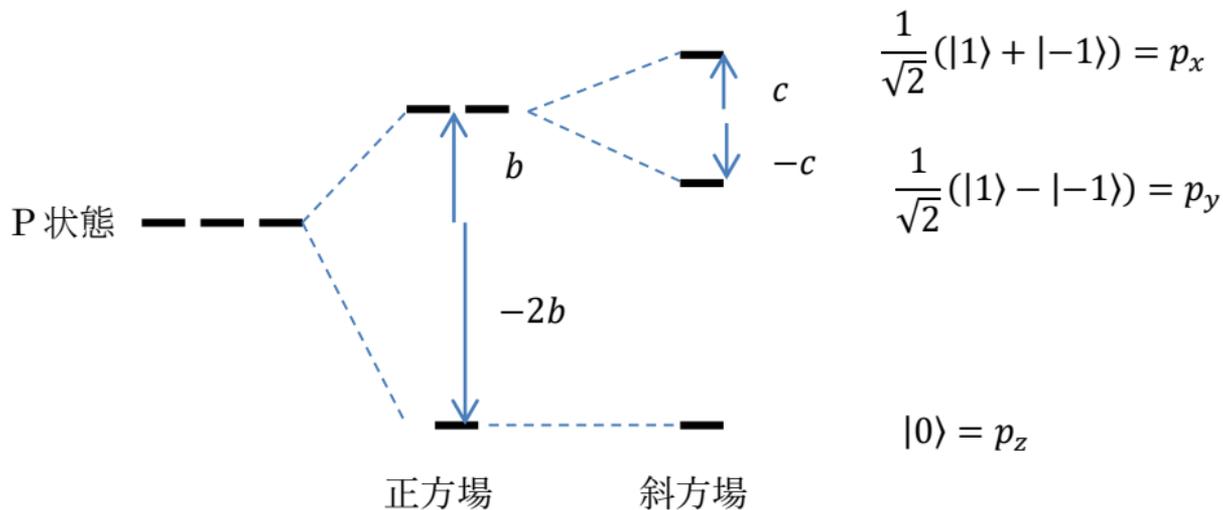
$$\hat{\mathcal{V}}_{\text{ortho}} = b\hat{O}_2^0 + c\hat{O}_2^2 = b(3\hat{L}_z^2 - \hat{\mathbb{L}}^2) + \frac{c}{2}(\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2)$$

$$\mathbf{V}_{\text{ortho}} = b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{c}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \langle 1 | \hat{L}_+^2 | -1 \rangle \\ 0 & 0 & 0 \\ \langle -1 | \hat{L}_-^2 | 1 \rangle & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b & 0 & c \\ 0 & -2b & 0 \\ c & 0 & b \end{pmatrix}$$

これを対角化すると

$$\begin{array}{cc} \langle 1 | & |1\rangle \\ \langle -1 | & |-1\rangle \end{array} \begin{pmatrix} b & c \\ c & b \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{対角化}} \begin{array}{cc} \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle) \\ \begin{pmatrix} b+c & 0 \\ 0 & b-c \end{pmatrix} \end{array}$$

まとめ P 状態（または p 軌道）の結晶場分裂



実際の例 その2

D 状態($L = 2$)、または d 軌道の分裂

(a) 立方対称場においた場合

$$\hat{V}_{\text{cubic}} = a(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) = a\left\{35\hat{L}_z^4 - 30\hat{L}^2\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6\hat{L}^2 + 3\hat{L}^4 + \frac{5}{2}(\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4)\right\}$$

ゼロでない行列要素は次の通り

$$\mathbf{V}_{\text{cubic}} = a \begin{pmatrix} \langle 2|\hat{O}_4^0|2\rangle & & & & \frac{5}{2}\langle 2|\hat{L}_+^4|-2\rangle \\ & \langle 1|\hat{O}_4^0|1\rangle & & & \\ & & \langle 0|\hat{O}_4^0|0\rangle & & \\ & & & \langle -1|\hat{O}_4^0|-1\rangle & \\ \frac{5}{2}\langle -2|\hat{L}_-^4|2\rangle & & & & \langle -2|\hat{O}_4^0|-2\rangle \end{pmatrix}$$

ここで、例えば

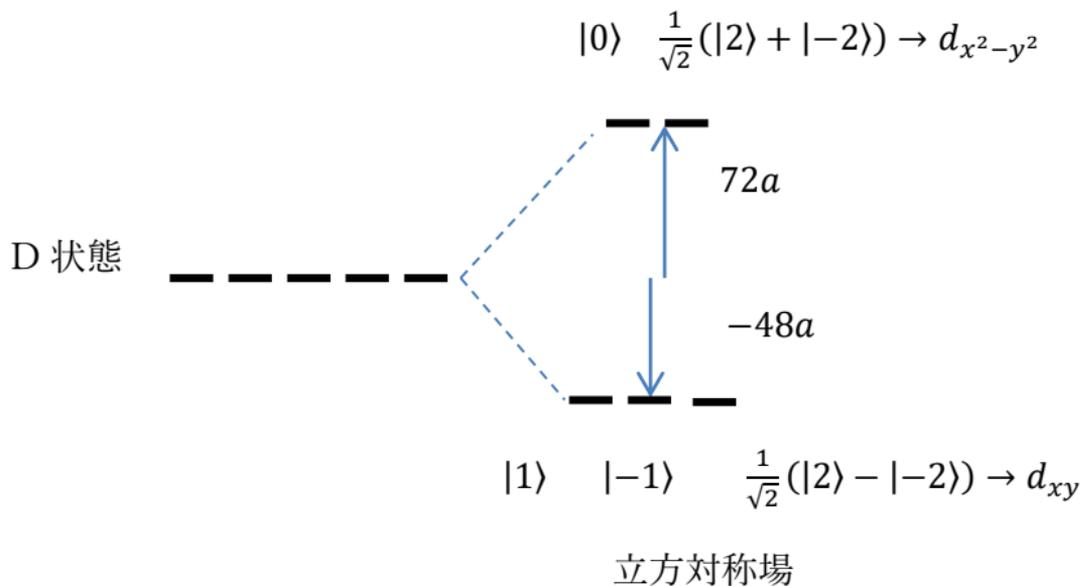
$$\langle 2|\hat{O}_4^0|2\rangle = 35 \times 2^4 - 30 \times 2(2+1) \times 2^2 + 25 \times 2^2 - 6 \times 2(2+1) + 3 \times 2^2(2+1)^2 = 12$$

よって、 $\mathbf{V}_{\text{cubic}} = a \begin{pmatrix} 12 & & & 60 \\ & -48 & & \\ & & 72 & \\ 60 & & & -48 \\ & & & & 12 \end{pmatrix}$

これをブロック対角化すると

$$\begin{matrix} \langle 2| & |2\rangle & |-2\rangle \\ \langle -2| & a \begin{pmatrix} 12 & 60 \\ 60 & 12 \end{pmatrix} \end{matrix} \xrightarrow{\text{対角化}} \begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle) \\ \begin{pmatrix} 72 & 0 \\ 0 & -48 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

D 状態（または d 軌道）の立方対称結晶場による分裂



(b) 正方対称場においた場合

$$\hat{V}_{\text{tetra}} = \hat{V}_{\text{cubic}} + b\hat{O}_2^0 = \hat{V}_{\text{cubic}} + b(3\hat{L}_z^2 - \hat{\mathbb{L}}^2)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\text{tetra}} &= \mathbf{V}_{\text{cubic}} + b \begin{pmatrix} 3 \times 2^2 - 2(2+1) & & & \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{V}_{\text{cubic}} + b \begin{pmatrix} 6 & & & \\ & -3 & & \\ & & -6 & \\ & & & -3 \\ & & & & 6 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

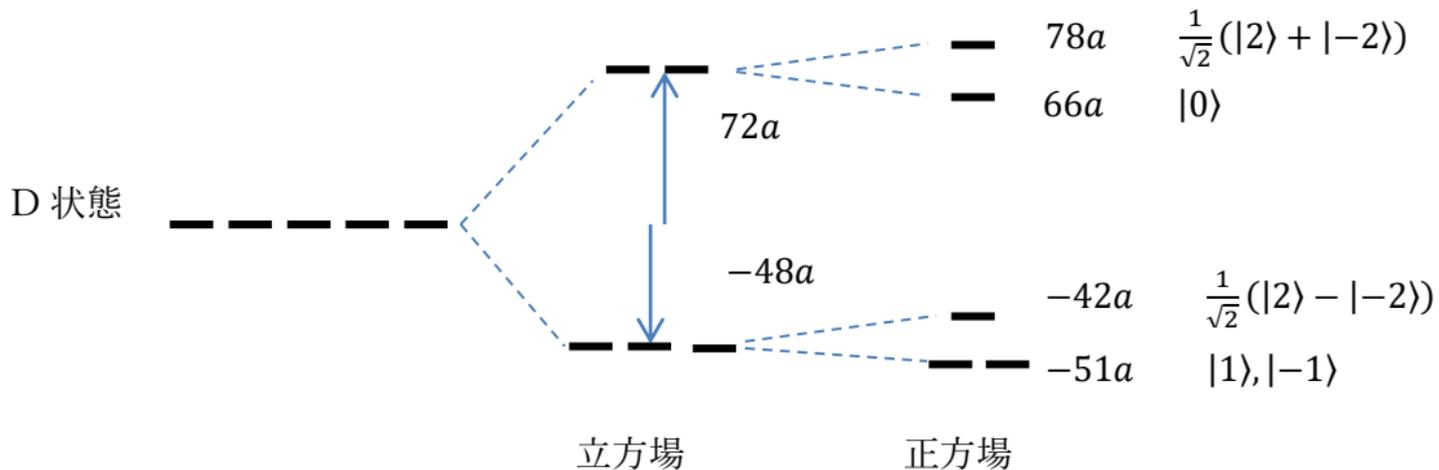
たとえば $a = b$ のとき、

$$\mathbf{V}_{\text{tetra}} = a \begin{pmatrix} 12+6 & & & & 60 \\ & -48-3 & & & \\ & & 72-6 & & \\ & & & -48-3 & \\ 60 & & & & 12+6 \end{pmatrix}$$
$$= a \begin{pmatrix} 18 & & & & 60 \\ & -51 & & & \\ & & 66 & & \\ & & & -51 & \\ 60 & & & & 18 \end{pmatrix}$$

これをブロック対角化すると

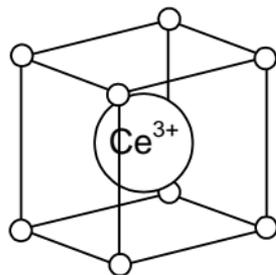
$$\begin{pmatrix} \langle 2| \\ \langle -2| \end{pmatrix} a \begin{pmatrix} 18 & 60 \\ 60 & 18 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{対角化}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 78 & 0 \\ 0 & -42 \end{pmatrix}$$

まとめ D 状態（または d 軌道）の正方対称結晶場による分裂



実際の例 その3

Cubic 結晶場中の Ce^{3+} イオン $(4f)^1$ 電子配置



基底状態の各角運動量は、

$$L = 3, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

希土類なので、弱結晶場である。

したがって \hat{J}_i の多項式を用いる。そして、2次、4次、6次の項が含まれる。

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{cubic}} = a(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + b(\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4)$$

ただし、 $J = \frac{5}{2} < 3$ の場合、 $\hat{O}_6^0 = \hat{O}_6^4 = 0$ なので、この場合、6次の項はなくなる。

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{cubic}} = a(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{cubic}} = a \begin{pmatrix} \left| \frac{5}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ 60 & & & & 60\sqrt{5} & \\ & -180 & & & & 60\sqrt{5} \\ & & 120 & & & \\ & & & 120 & & \\ 60\sqrt{5} & & & & -180 & \\ & 60\sqrt{5} & & & & 60 \end{pmatrix}$$

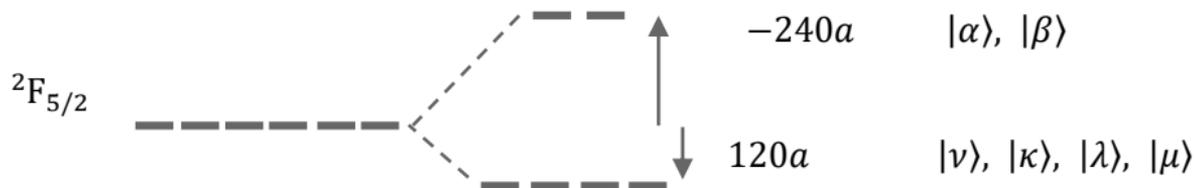
$$\xrightarrow{\text{並べ替え}} a \begin{pmatrix} \left| \frac{5}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ 60 & 60\sqrt{5} & & & & \\ 60\sqrt{5} & -180 & & & & \\ & & 60 & 60\sqrt{5} & & \\ & & 60\sqrt{5} & -180 & & \\ & & & & 120 & \\ & & & & & 120 \end{pmatrix}$$

これをブロック対角化すると、次の2準位に分裂することがわかる。

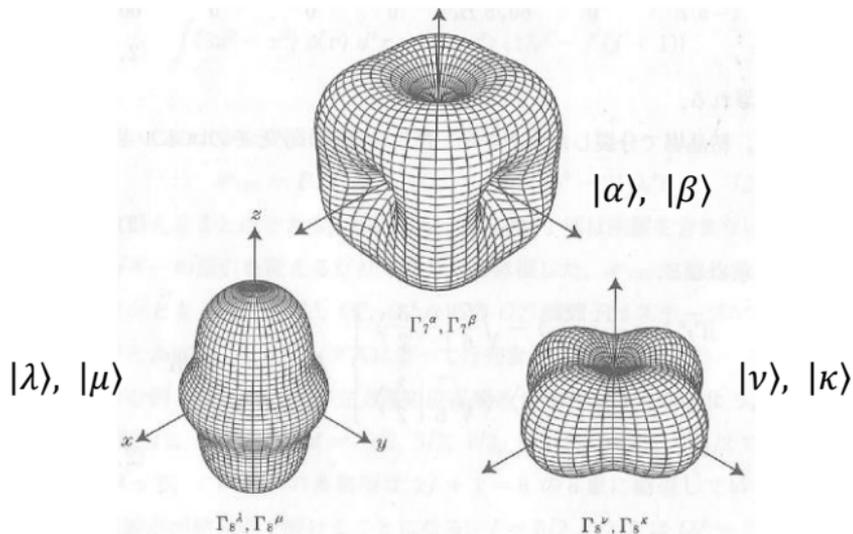
$$E = -240a \quad \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{6}}|5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|3/2\rangle = |\alpha\rangle \\ \sqrt{\frac{1}{6}}|5/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|3/2\rangle = |\beta\rangle \end{cases}$$

$$E = 120a \quad \begin{cases} \sqrt{\frac{5}{6}}|5/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|3/2\rangle = |\nu\rangle \\ \sqrt{\frac{5}{6}}|5/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|3/2\rangle = |\kappa\rangle \\ |1/2\rangle = |\lambda\rangle \\ |3/2\rangle = |\mu\rangle \end{cases}$$

$a < 0$ の場合、分裂の様子は



参考：これらの状態の空間電荷分布は次のような形状を持っている。



2-6 図 Ce^{3+} イオンの立方晶での空間電荷分布

引用：「重い電子系の物理」上田和夫、大貫惇睦

宿題

$L = 3$ のとき、 $\hat{O}_2^0 = b(3\hat{L}_z^2 - \hat{\mathbb{L}}^2)$ を行列で表せ
(ちなみに、これは強い軸性の結晶場を表す。)

hint: $L = 3$ なので、7行7列の行列になる。

物性錯体化学 I

第 6 回

本日の講義内容

結晶場と磁場が同時に存在する場合の取り扱いについて解説する。

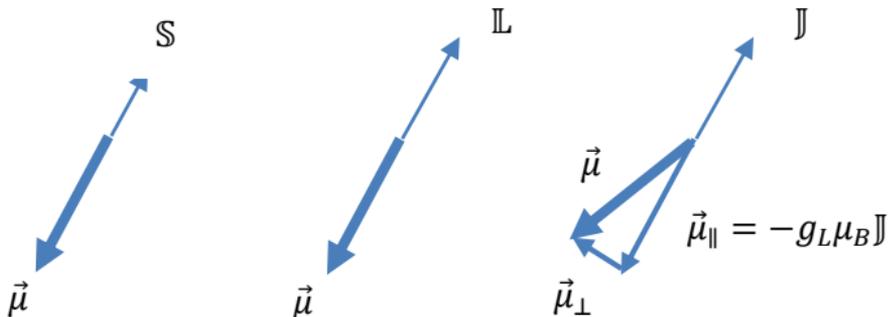
目次

- (1) Zeeman 相互作用の行列表現
- (2) 結晶場と磁場が同時に存在するとき

7 Zeeman 相互作用の行列表現

電子のスピン角運動量、軌道角運動量、全角運動量により、電子は磁気モーメントを持つ

$$\vec{\mu} = \begin{cases} -2\mu_B \mathbb{S} & \text{スピン} \\ -\mu_B \mathbb{L} & \text{軌道} \\ -g_L \mu_B \mathbb{J} + \vec{\mu}_\perp & \text{全角運動量} \end{cases}$$



これらの磁気モーメントと磁場 $\mathbb{B} = (B_x, B_y, B_z)$ は相互作用する。(Zeeman 相互作用)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} = -\underline{\hat{\mu}} \cdot \mathbb{B} = \begin{cases} 2\mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbb{B} = 2\mu_B (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y + B_z \hat{S}_z) & \text{スピン} \\ \mu_B \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbb{B} = \mu_B (B_x \hat{L}_x + B_y \hat{L}_y + B_z \hat{L}_z) & \text{軌道} \\ g_L \mu_B \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbb{B} = g_L \mu_B (B_x \hat{J}_x + B_y \hat{J}_y + B_z \hat{J}_z) & \text{全角運動量 } (\underline{\hat{\mu}}_{\parallel} \text{成分}) \end{cases}$$

これらの行列表現は角運動量演算子を行列に置き換えて得られる。

例 1 $S = \frac{1}{2}$ の場合

z 方向に磁場 B をかけた時の Zeeman 相互作用の行列表現

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{s}_z B = 2\mu_B \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} B = \begin{pmatrix} \mu_B B & 0 \\ 0 & -\mu_B B \end{pmatrix}$$

x 方向に磁場 B をかけた時の Zeeman 相互作用の行列表現

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{s}_x B = 2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} B = \begin{pmatrix} 0 & \mu_B B \\ \mu_B B & 0 \end{pmatrix}$$

y 方向に磁場 B をかけた時の Zeeman 相互作用の行列表現

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{s}_y B = 2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} B = \begin{pmatrix} 0 & -i\mu_B B \\ i\mu_B B & 0 \end{pmatrix}$$

例2 $S = 1$ の場合の、 z 方向、 x 方向、 y 方向に磁場 B をかけた時の Zeeman 相互作用の行列表現

$$z \text{ 方向 } \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{S}_z B_z = 2\mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} B_z = 2\mu_B \begin{pmatrix} B_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -B_z \end{pmatrix}$$

$$x \text{ 方向 } \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{S}_x B_x = 2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} B_x = 2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & \frac{B_x}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{B_x}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{B_x}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{B_x}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$y \text{ 方向 } \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = 2\mu_B \mathbf{S}_y B_y = 2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{+i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{+i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} B_y = i2\mu_B \begin{pmatrix} 0 & \frac{-B_y}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{+B_y}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-B_y}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{+B_y}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

$\mathbb{B} = (B_x, B_y, B_z)$ の場合、上記の 3 つの行列の和になる。

8 結晶場と磁場が同時に存在するとき

二通りのやり方

(1) $V_{\text{cryst}} + \mathbb{H}_{\text{Zeeman}}$ を直接対角化する。

(2) まず V_{cryst} を対角化して、ゼロ磁場波動関数を求める。次にこれを基底とする

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}}$ の表現行列 $\mathbb{H}_{\text{Zeeman}}$ を対角化する

例 Cubic 結晶場中の Ce^{3+} イオン ($4f$)¹ (前回参照) を磁場 $\mathbb{B} = (0, 0, B)$ の下に置く

(1) のやりかたの場合

$$V_{\text{cryst}} + \mathbb{H}_{\text{Zeeman}} = a \begin{pmatrix} \left| \frac{5}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ 60 & & & & 60\sqrt{5} & \\ & -180 & & & & 60\sqrt{5} \\ & & 120 & & & \\ & & & 120 & & \\ 60\sqrt{5} & & & & -180 & \\ & 60\sqrt{5} & & & & 60 \end{pmatrix} + g_J \mu_B B \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & & & & & \\ & \frac{3}{2} & & & & \\ & & \frac{1}{2} & & & \\ & & & -\frac{1}{2} & & \\ & & & & -\frac{3}{2} & \\ & & & & & -\frac{5}{2} \end{pmatrix}$$

この行列を対角化すると、直接答えが得られる。

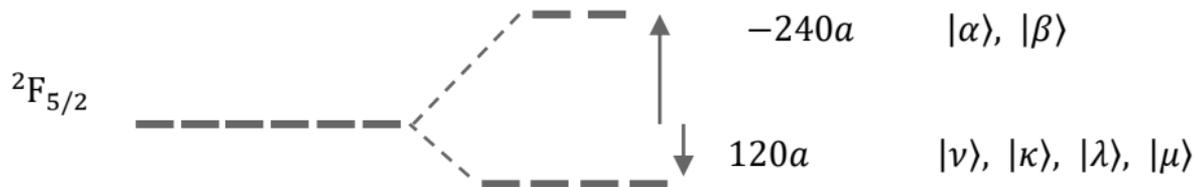
ただし、ゼロ磁場波動関数との関係がわかりにくい。

(2)のやりかたの場合

前回求めた結晶場下での波動関数 $|\alpha\rangle$ 、 $|\beta\rangle$ 、 $|\nu\rangle$ 、 $|\kappa\rangle$ 、 $|\lambda\rangle$ 、 $|\mu\rangle$ の Zeeman エネルギーを求める。ゼロ磁場での波動関数は、

$$E = -240a \quad \begin{cases} \left(\sqrt{\frac{1}{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right) = |\alpha\rangle \\ \left(\sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right) = |\beta\rangle \end{cases}$$

$$E = 120a \quad \begin{cases} \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right) = |\nu\rangle \\ \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right) = |\kappa\rangle \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle = |\lambda\rangle \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = |\mu\rangle \end{cases}$$



次に各状態と、磁場 $\mathbb{B} = (0,0,B)$ との相互作用を考える。

そのために、まず各状態の磁気モーメントの磁場方向成分(z成分)を求める。

つまり、磁気モーメント $\hat{\mu}_z = -g_J \mu_B \hat{J}_z$ の行列要素を求める。

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \hat{\mu}_z | \alpha \rangle &= -g_J \mu_B \left\{ \frac{1}{6} \left\langle \frac{5}{2} | \hat{J}_z | \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{5}{6} \left\langle -\frac{3}{2} | \hat{J}_z | -\frac{3}{2} \right\rangle \right\} = -g_J \mu_B \left\{ \frac{15}{6 \cdot 2} + \frac{5}{6} \left(-\frac{3}{2} \right) \right\} = -\frac{6}{7} \mu_B \left(-\frac{10}{12} \right) \\ &= \frac{5}{7} \mu_B\end{aligned}$$

ただし、Lande の g 因子は

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{6}{7}$$

同様に

$$\langle \beta | \hat{\mu}_z | \beta \rangle = -\frac{5}{7} \mu_B$$

$$\langle \nu | \hat{\mu}_z | \nu \rangle = -\frac{11}{7} \mu_B$$

$$\langle \kappa | \hat{\mu}_z | \kappa \rangle = \frac{11}{7} \mu_B$$

$$\langle \lambda | \hat{\mu}_z | \lambda \rangle = -\frac{3}{7} \mu_B$$

$$\langle \mu | \hat{\mu}_z | \mu \rangle = \frac{3}{7} \mu_B$$

ゼロでない非対角項は、次の二つ

$$\langle \alpha | \hat{\mu}_z | \nu \rangle = -\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B$$

$$\langle \beta | \hat{\mu}_z | \kappa \rangle = \frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B$$

次に $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} = -\hat{\mu}_z B$ の行列要素を求める。対角項は一次 Zeeman エネルギーであり、

$$E_{\text{Zeeman}} = \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} | \alpha \rangle = \langle \alpha | -\hat{\mu}_z B | \alpha \rangle = -\langle \alpha | \hat{\mu}_z | \alpha \rangle B \quad \text{だから、}$$

$$|\alpha\rangle: -\frac{5}{7}\mu_B B$$

$$|\beta\rangle: \frac{5}{7}\mu_B B$$

$$|\nu\rangle: \frac{11}{7}\mu_B B$$

$$|\kappa\rangle: -\frac{11}{7}\mu_B B$$

$$|\lambda\rangle: \frac{3}{7}\mu_B B$$

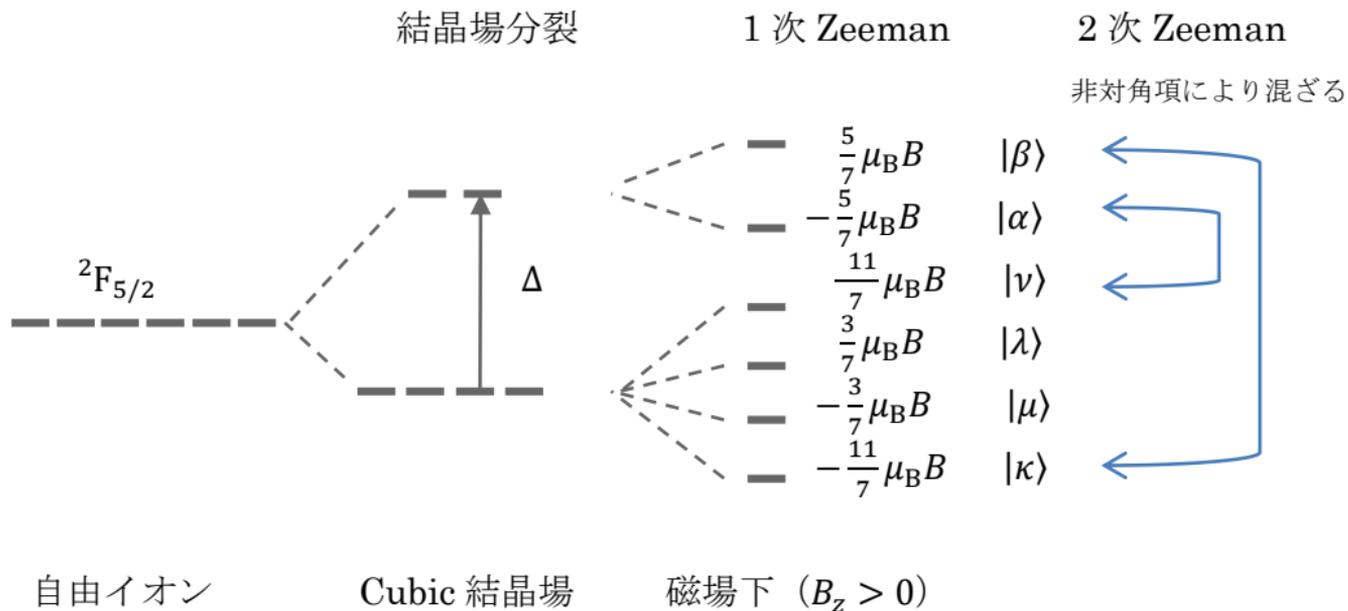
$$|\mu\rangle: -\frac{3}{7}\mu_B B$$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}}$ の非対角項は

$$\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} | \nu \rangle = \frac{4\sqrt{5}}{7}\mu_B B \qquad \langle \beta | \hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} | \kappa \rangle = -\frac{4\sqrt{5}}{7}\mu_B B$$

つまり、磁場がかかると、 $|\alpha\rangle$ と $|\nu\rangle$ 、 $|\beta\rangle$ と $|\kappa\rangle$ が混合することを示している。

まとめ



宿題

立方対称場中の Ce^{3+} の $|\nu\rangle$ 状態および $|\lambda\rangle$ 状態がもつ
磁気モーメントの z 成分がそれぞれ、

$$\langle \nu | \hat{\mu}_z | \nu \rangle = -\frac{11}{7} \mu_B$$

$$\langle \lambda | \hat{\mu}_z | \lambda \rangle = -\frac{3}{7} \mu_B$$

であることを示せ。

物性錯体化学 I

第 7 回

本日の講義内容

常磁性磁化率の一般式の導出と、実際の例について解説する。

目次

- (1) 常磁性磁化率の一般式
- (2) Cubic 結晶場中の Ce^{3+} イオンの磁化率

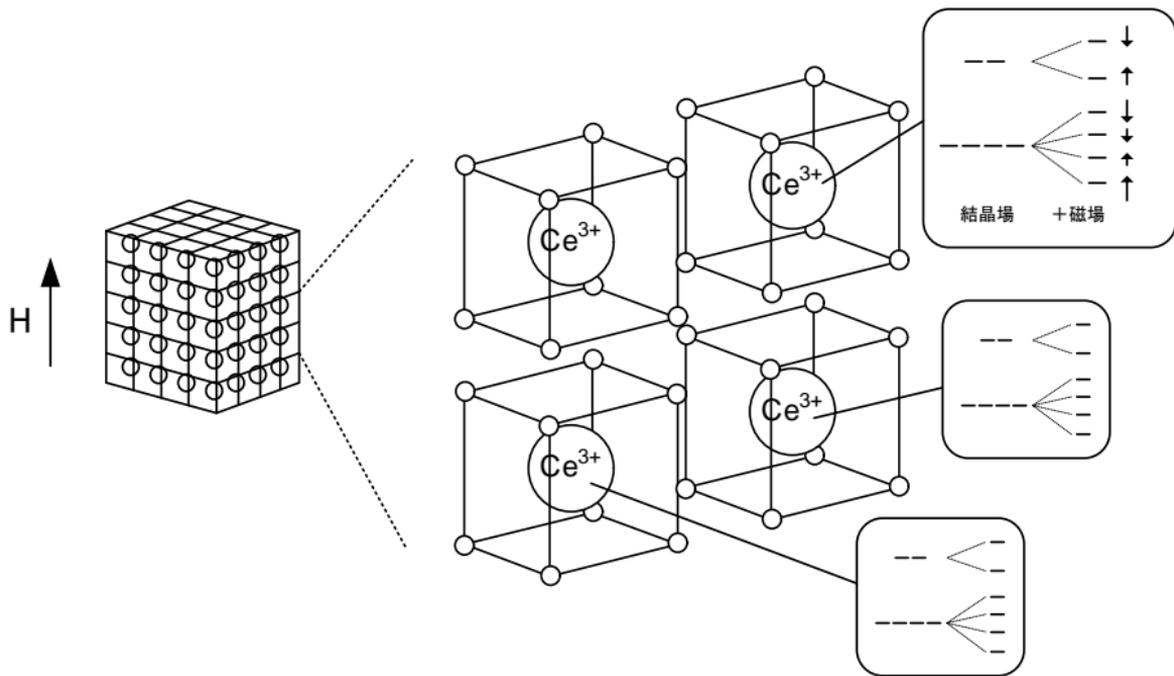
9 磁化・磁化率

(1) 磁化＝物質中の磁気モーメントの総和

$$M = \sum_k^N \mu^k$$

磁化率＝磁化の磁場に対する変化率

$$\chi = \frac{dM}{dB}$$



結晶場で分裂した状態を $|i\rangle$ 、そのエネルギーを E_i とする。磁場が加わると、各イオンの結晶場エネルギーにゼーマンエネルギー（ $-\mu_{z_i} B$ ）が加算される。
 $B \parallel z$ のとき、

$$E_i(B) = E_{\text{Crystal}_i} - \mu_{z_i} B$$

これに加えて、磁気モーメントの非対角項により、磁場がかかると状態 $|i\rangle$ には他の状態が混成する。そのときのエネルギーを $E_i(B)$ 、その準位の磁気モーメントを μ_{zi} とする。 $|i\rangle$ の磁気モーメントは $E_i(B)$ の磁場での微分の符号を変えたもの。

$$\mu_{zi} = \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle = -\frac{\partial E_i(B)}{\partial B}$$

μ_{zi} の Boltzmann 分布を考えて、熱平均を $\langle \mu_{zi} \rangle$ と書けば、磁化はそれにイオンの個数をかけたもの。

$$M(B) = N \langle \mu_{zi} \rangle = -N \frac{\sum_i^{\text{状態}} \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i^{\text{状態}} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)} = -N \left\langle \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \right\rangle$$

i は磁場下での状態である。 $\langle \rangle$ は Boltzmann 分布による熱平均を表す。

磁化率は磁化 M の磁場 B に対する変化率だから、

$$M = -N \frac{\sum_i^{\text{状態}} \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i^{\text{状態}} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}$$

→これを微分して、

$$\chi = \frac{dM}{dB} = -N \left[\frac{\sum_i \frac{\partial^2 E_i(B)}{\partial B^2} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)} + \frac{\sum_i \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \left(-\frac{1}{kT} \frac{\partial E_i(B)}{\partial B}\right) \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)} \right. \\ \left. + \frac{\sum_i \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)\right)^2} \left(\sum_i \left(-\frac{1}{kT} \frac{\partial E_i(B)}{\partial B}\right) \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right) \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
&= -N \left[\frac{\sum_i \frac{\partial^2 E_i(B)}{\partial B^2} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)} - \frac{1}{kT} \frac{\sum_i \left(\frac{\partial E_i(B)}{\partial B}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{kT} \frac{\left(\sum_i \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)\right)^2}{\left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(B)}{kT}\right)\right)^2} \right] \\
&= -N \left\langle \frac{\partial^2 E_i(B)}{\partial B^2} \right\rangle + \frac{N}{kT} \left\langle \left(\frac{\partial E_i(B)}{\partial B}\right)^2 \right\rangle - \frac{N}{kT} \left\langle \frac{\partial E_i(B)}{\partial B} \right\rangle^2
\end{aligned}$$

第一項 E_i の B に対する二次微分の熱平均

第二項 E_i の B に対する一次微分の二乗の熱平均

第三項 E_i の B に対する一次微分の熱平均の二乗

(2) $B = 0$ における磁化率

ゼーマンエネルギーを摂動法で扱おうと 2 次の摂動による $E_i(B)$ は ゼロ磁場の波動関数 $|i\rangle^0$ を用いて次のように書ける。

$$E_i(B) = E_i^0 + B \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^0 - B^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle^0|^2}{E_j^0 - E_i^0}$$

これを前式に代入し、

$$\chi = -N \left\langle -2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle^0|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right\rangle + \frac{N}{kT} \left\langle \left(\langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^0 - 2B \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle^0|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right)^2 \right\rangle$$
$$- \frac{N}{kT} \left\langle \left(\langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^0 - 2B \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle^0|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right)^2 \right\rangle$$

$B \rightarrow 0$ とおくと、 B の 1 次の項が 0 になり、 $\langle \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^0 \rangle = \langle \mu_{z_i} \rangle_{B \rightarrow 0} = 0$ より (ゼロ磁場で、磁気モーメントの平均値はゼロ)、赤下線のみが残り、

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{N}{kT} \left\langle \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^2 \right\rangle + 2N \left\langle \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right\rangle \\
&= \frac{N \sum_i \left(\frac{1}{kT} \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^2 + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right)} \quad (\text{式 1})
\end{aligned}$$

この式が、磁場ゼロ近傍での、磁化率の一般式である。
次にこの式を使った具体例を考える。

例 Cubic 結晶場中の Ce^{3+} イオン($4f^1$)

前回の講義で、ゼロ磁場での状態が、下記のように示した。

$$L = 3, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}, \quad g_J = \frac{6}{7}$$

エネルギー

波動関数

磁気モーメント

$$E = -240a$$

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \begin{smallmatrix} 5 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle = |\alpha\rangle \\ \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle = |\beta\rangle \end{cases}$$

$$\langle \alpha | \hat{\mu}_z | \alpha \rangle = \frac{5}{7} \mu_B$$

$$\langle \beta | \hat{\mu}_z | \beta \rangle = -\frac{5}{7} \mu_B$$

$$E = 120a$$

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \begin{smallmatrix} 5 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle = |\nu\rangle \\ \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle = |\kappa\rangle \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle = |\lambda\rangle \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = |\mu\rangle \end{cases}$$

$$\langle \nu | \hat{\mu}_z | \nu \rangle = -\frac{11}{7} \mu_B$$

$$\langle \kappa | \hat{\mu}_z | \kappa \rangle = +\frac{11}{7} \mu_B$$

$$\langle \lambda | \hat{\mu}_z | \lambda \rangle = -\frac{3}{7} \mu_B$$

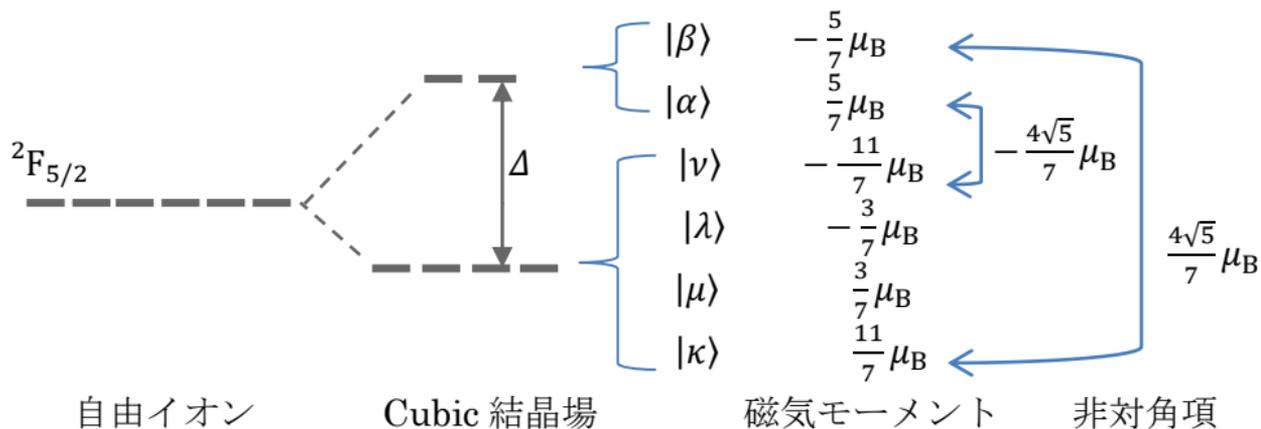
$$\langle \mu | \hat{\mu}_z | \mu \rangle = +\frac{3}{7} \mu_B$$

磁気モーメントの非対角項は

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \hat{\mu}_z | \nu \rangle &= -g_J \mu_B \left\{ \frac{\sqrt{5}}{6} \left\langle \frac{5}{2} \left| \hat{j}_z \right| \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{6} \left\langle -\frac{3}{2} \left| \hat{j}_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle \right\} = -g_J \mu_B \left\{ \frac{\sqrt{5} 5}{6 \cdot 2} - \frac{\sqrt{5}}{6} \left(-\frac{3}{2} \right) \right\} \\ &= -\frac{6}{7} \mu_B \frac{4\sqrt{5}}{6} = -\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \beta | \hat{\mu}_z | \kappa \rangle &= -g_J \mu_B \left\{ \frac{\sqrt{5}}{6} \left\langle -\frac{5}{2} \left| \hat{j}_z \right| -\frac{5}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{5}}{6} \left\langle \frac{3}{2} \left| \hat{j}_z \right| \frac{3}{2} \right\rangle \right\} = -g_J \mu_B \left\{ \frac{\sqrt{5}}{6} \left(-\frac{5}{2} \right) - \frac{\sqrt{5}}{6} \left(\frac{3}{2} \right) \right\} \\ &= \frac{6}{7} \mu_B \frac{4\sqrt{5}}{6} = \frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B\end{aligned}$$

● $a < 0$ の場合



$$\Delta = -360a \text{とおくと、} E_\nu = E_\kappa = E_\lambda = E_\mu = 0、E_\alpha = E_\beta = \Delta$$

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{N \sum_i \left(\frac{1}{kT} \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^2 + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle|^2}{E_j^0 - E_i^0} \right) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \\
&= \frac{N}{4 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} \left\{ \frac{1}{kT} \left(\left(\frac{-11}{7}\right)^2 + \left(\frac{11}{7}\right)^2 + \left(\frac{-3}{7}\right)^2 + \left(\frac{3}{7}\right)^2 \right) \mu_B^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{kT} \left(\left(\frac{5}{7}\right)^2 + \left(\frac{-5}{7}\right)^2 \right) \mu_B^2 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{2 \left(-\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B \right)^2}{\Delta} + \frac{2 \left(\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B \right)^2}{\Delta} - \frac{2 \left(-\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B \right)^2}{\Delta} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) - \frac{2 \left(\frac{4\sqrt{5}}{7} \mu_B \right)^2}{\Delta} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right\} \\
&= \frac{N \mu_B^2}{2 + \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} \left\{ \frac{1}{kT} \left(\frac{130}{49} + \frac{25}{49} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right) + \frac{160}{49\Delta} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right) \right\} \quad (\text{式 2})
\end{aligned}$$

- $a > 0$ の場合 $\Delta = 360a$ とおくと、 $E_\nu = E_\kappa = E_\lambda = E_\mu = \Delta$ 、 $E_\alpha = E_\beta = 0$

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} \left\{ \frac{1}{kT} \left(\frac{25}{49} + \frac{130}{49} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right) + \frac{160}{49\Delta} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right) \right\} \quad (\text{式 3})$$

式 2 と式 3 はそれぞれ、磁化率の温度依存性を示している。これを用いて、下図のプロットが得られる。

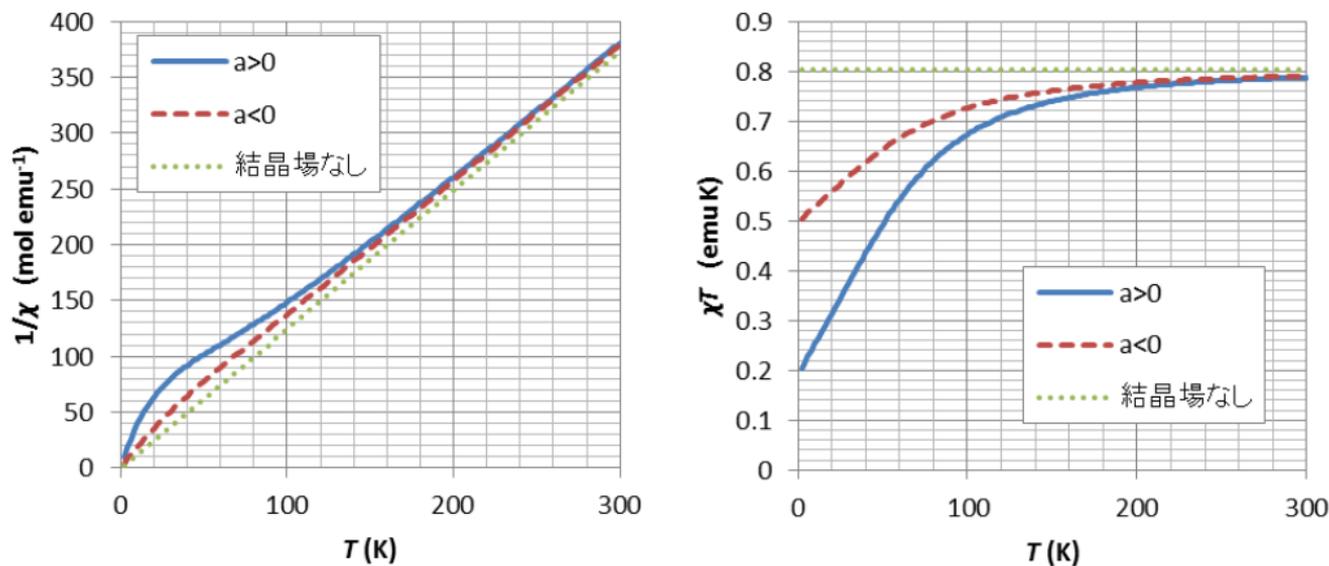


図 立方対称結晶場中の Ce^{3+} の磁化率の温度依存性。実線は $a > 0$ 、破線は $a < 0$ 、点線は結晶場がない場合。 $\Delta = 200\text{K} \times k$ 、 $(k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}, N = 6.02 \times 10^{23}, \mu_B = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/G})$

レポート

- (1) 式 1 から式 2 および式 3 を導出せよ。
- (2) 立方対称結晶場中の Ce^{3+} について、式 3 ($a > 0$ の場合) を用いて、 $\Delta = 8\text{K} \times k$ 、 $40\text{K} \times k$ 、 $200\text{K} \times k$ 、 $1000\text{K} \times k$ の場合の $1/\chi$ 対 T プロットおよび χT 対 T プロットを作成し、温度依存性について述べよ。ただし、 $\Delta = 200\text{K} \times k$ の場合は上図に示している。次の定数を用いよ。

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}, N = 6.02 \times 10^{23}, \mu_B = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$$

- 結晶場がない場合

$$\begin{aligned}
 \chi &= \frac{N \sum_i \left(\frac{1}{kT} \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^2 + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \right) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \\
 &= \frac{N}{6} \left\{ \frac{1}{kT} \left(\left(\frac{-5}{2}\right)^2 + \left(\frac{-3}{2}\right)^2 + \left(\frac{-1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{3}{2}\right)^2 + \left(\frac{5}{2}\right)^2 \right) \left(\frac{6}{7}\right)^2 \mu_B^2 \right\} \\
 &= \frac{N}{6} \left\{ \frac{1}{kT} \left(\frac{70}{4}\right) \left(\frac{6}{7}\right)^2 \mu_B^2 \right\} \\
 &= \frac{N \mu_B^2}{kT} \frac{15}{7}
 \end{aligned}$$

磁場 B の下で、

$$\mathbf{H}_{\text{Zeeman}} = \begin{pmatrix} 2\mu_B B & & & & \\ & \mu_B B & & & \\ & & 0 & & \\ & & & -2\mu_B B & \\ & & & & -\mu_B B \end{pmatrix}$$

合わせて、

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} A + 2\mu_B B & & & & 5A \\ & -4A + \mu_B B & & & \\ & & 6A & & \\ & & & -4A - 2\mu_B B & \\ 5A & & & & A - \mu_B B \end{pmatrix}$$

ブロック対角化すると

$$\begin{matrix} \langle 2| \\ \langle -2| \end{matrix} \begin{pmatrix} |2\rangle & |-2\rangle \\ A + 2\mu_B B & 5A \\ 5A & A - 2\mu_B B \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{対角化}} \begin{pmatrix} A + \sqrt{4\mu_B^2 B^2 + (5A)^2} & 0 \\ 0 & A - \sqrt{4\mu_B^2 B^2 + (5A)^2} \end{pmatrix}$$

$$B=0 \text{ では、} \begin{array}{cc} \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle) \\ \left(\begin{array}{cc} 6A & 0 \\ 0 & -4A \end{array} \right) \end{array}$$

$$B \rightarrow \infty \text{ では、} \begin{array}{cc} |2\rangle & |-2\rangle \\ \left(\begin{array}{cc} 2\mu_B B & 0 \\ 0 & -2\mu_B B \end{array} \right) \end{array}$$

Zeeman プロットここに

(1) $A > 0$ のとき、

	Energy	$\langle i \hat{\mu}_z i \rangle$	$\langle i \hat{\mu}_z j \rangle$
$ 0\rangle$	$10A$	0	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(2\rangle + -2\rangle) = d_{x^2-y^2}$	$10A$	0	
$ 1\rangle$	0	$-\mu_B$	
$ -1\rangle$	0	μ_B	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(2\rangle - -2\rangle) = d_{xy}$	0	0	

$$\langle d_{x^2-y^2} | \hat{\mu}_z | d_{xy} \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \{ \langle 2 | \hat{\mu}_z | 2 \rangle - \langle -2 | \hat{\mu}_z | -2 \rangle \} = \frac{1}{2} \{ -2\mu_B - (-2\mu_B) \} = -2\mu_B$$

$10A \gg kT$ のとき

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{N \sum_i \left(\frac{1}{kT} \langle i | \hat{\mu}_z | i \rangle^2 + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{| \langle j | \hat{\mu}_z | i \rangle |^2}{E_j^0 - E_i^0} \right) \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}{\sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)} \\ &= \frac{N}{1+1+1} \left\{ \frac{1}{kT} ((\mu_B)^2 + (-\mu_B)^2 + (0)^2) + \frac{2(-2\mu_B)^2}{10A} \right\} \\ &= \frac{N}{3} \left\{ \frac{2(\mu_B)^2}{kT} + \frac{4(\mu_B)^2}{5A} \right\} \end{aligned}$$

第二項は分母が大きいので、無視できる。よって、

$$\chi = \frac{2N(\mu_B)^2}{3kT}$$

これは $l=1$ の時の磁化率と同じ。A に依存しない。温度に反比例する（キュリー則）。

スピンの常磁性磁化率は、 $\chi = \frac{Ng^2(\mu_B)^2 \sqrt{S(S+1)}}{3kT}$

$S=1/2$ 、 $g=2$ のとき、 $\chi = \frac{N(\mu_B)^2}{3kT}$

$L=1$ 、 $g=1$ のとき、 $\chi = \frac{2N(\mu_B)^2}{3kT}$

(2) $A < 0$ のとき、(正四面体型配位子場)

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{N}{1+1} \left\{ \frac{1}{kT} ((0)^2 + (0)^2) + \frac{2(-2\mu_B)^2}{10A} \right\} \\ &= \frac{2N(\mu_B)^2}{5A}\end{aligned}$$

これは、温度に依存しない。