

# 第 11 回 磁性<sup>1</sup>

## 電子の角運動量を中心に

### 目次

磁場を物質に印加するとどうなるのか	1
パウリの排他律を、スピンの定義からもう一度	3
フントの規則を、電子の角運動量の観点からもう一度	7
磁場を印加したときに原子はどうなるのか	10
反磁性	11
常磁性	12
原子間での電子のふるまいをもう一度、角運動量の観点で考える	14
常磁性物質の磁気相転移	17
〔発展〕スピנקロスオーバー錯体	21
〔発展〕体内の電子スピンの地磁気を感じて行動する生物	21
〔発展〕超伝導	22
Appendix	23
演習問題	35

### 今回のチェックリスト

- 物質の外部磁場への応答には、引力を生じる常磁性<sup>2</sup>と斥力を生じる反磁性<sup>3</sup>があり、物質に磁化という磁気モーメント<sup>4</sup>が生じると理解される。反磁性は、物質中の電子がローレンツ力<sup>5</sup>によりその磁場を打ち消すようにふるまうため、常磁性は、物質中の電子のスピンと軌道が磁場によって向きを変化させて安定化するためである。
- 常磁性物質の磁化は温度に反比例する（キュリーの法則とよぶ）。これは、物質中の電子のスピンが外部磁場の向きに応答する際にボルツマン分布に従うためだと理解されている。原子核にはスピンを持つものも持たないものもある。ただし、電子のスピン磁気モーメントは原子核のそれよりも著しく大きい。
- 外部磁場のない原子軌道のエネルギー準位を求めるには、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーに加え、角運動量に基づく磁気的な相互作用（スピン-軌道相互作用とよぶ）をハミルトニアンに含める必要がある。パウリの排他律とフントの規則はいずれも、電子のスピン角運動量と軌道角運動量が原子の安定性を支配することに起因する。
- 不対電子をもつ原子やイオンの固体では、2つの不対電子がスピンの向きを揃える状態（三重項状態とよぶ）がエンタルピーとして安定化に寄与する。すると、高温では常磁性（電子スピンの向きには分布がある）であるが、低温にすると、電子スピンの向きが一斉にそろった状態に相転移する。固体の磁化が著しく増大する状態を強磁性とよぶ。

### 磁場を物質に印加するとどうなるのか

物質に強力な磁石を近づけ磁場を印加した時、物質の応答には2通りあ

<sup>1</sup> まず、「熱力学／化学熱力学」と「構造化学」の振り返りにあてて、電子や原子核のスピンをシュレーディンガー方程式で定義する。次に、物質の磁性の基本について、角運動量の観点からシュレーディンガー方程式を補正して理解する。※今回は、SI単位系である。

<sup>2</sup> 常磁性：

磁石を近づけて磁場を印加したときに、その磁石に引き寄せられる物質の性質。

<sup>3</sup> 反磁性：

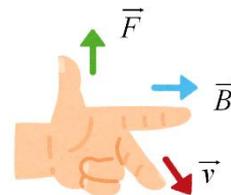
反磁性とは、磁石を近づけて磁場を印加したときにその磁石から反発する物質の性質のこと。

<sup>4</sup> 磁気モーメント（磁気双極子モーメントともよばれる）：

磁気モーメント $\vec{\mu}$ は、距離 $d$ だけ離れた位置に磁荷 $q_m$ と $-q_m$ をもつ物体に対して、 $-q_m$ から $q_m$ の向きを正として $\vec{\mu} = q_m d / \mu_0$ と定義される（ $\mu_0$ は真空の透磁率）。単位は $[J T^{-1}]$ 。磁場中（磁束密度 $\vec{B}$ ）でこの物体は、 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ のポテンシャルエネルギーをうける（ $|\vec{\mu}|$ にも $|\vec{B}|$ にも比例する。詳しくはAppendix 11. Aを参照）。

<sup>5</sup> ローレンツ力：

磁場中（磁束密度 $\vec{B}$ ）を運動する荷電粒子（電荷量 $q$ ）に作用する力 $\vec{F}$ 。速度ベクトル $\vec{v}$ に垂直に作用するので、荷電粒子の軌道を曲げる。



フレミングの左手の法則より、

$$\vec{F} = q(\vec{B} \times \vec{v})$$

$$= q(B_y v_z - B_z v_y, B_z v_x - B_x v_z, B_x v_y - B_y v_x)$$

である。

る (図 11-1)。一つの応答は、物質が磁石に引き寄せられることであり、もう一つは、物質が磁石から反発することである (一見して物質は動いていなくとも、微弱な反発力が生じている)<sup>6</sup>。前者を常磁性、後者を反磁性とよぶ。これらはいずれも、外部の磁場  $H$  によって物質内部にも磁場 (磁化とよぶ)  $M$  が発生して、磁化の大きさは外部磁場の大きさに比例し、それにより物質が引き寄せられる、もしくは反発する、という機構があると考えられている。その比例係数を磁化率 (または帯磁率)  $\chi$  とよび、 $\mu_0$  を真空の透磁率として

$$M \equiv \frac{\chi H}{\mu_0} \quad (11.1)$$

と表す。常磁性磁化率は  $\chi_p (> 0)$ 、反磁性磁化率は  $\chi_d (< 0)$  とそれぞれ表され、測定値として  $|\chi_p| \gg |\chi_d|$  であることが知られている。

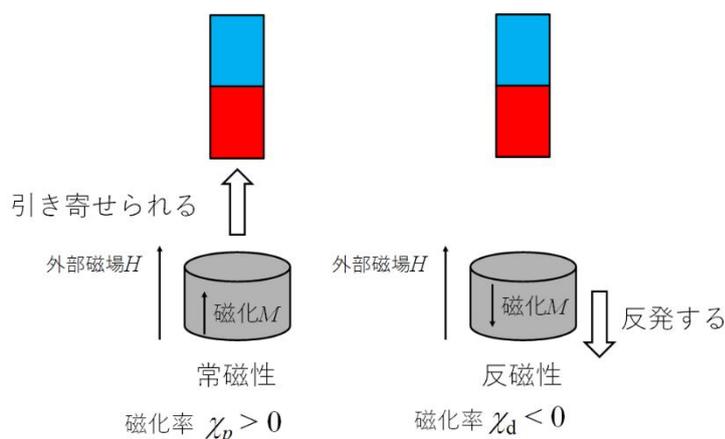


図 11-1 常磁性物質と反磁性物質の模式図。

さらに常磁性の物質では、磁化率の大きさが温度  $T$  に反比例することが実験結果として知られている (キュリーの法則とよぶ)。これは、比例定数を  $C$  として

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad (C > 0) \quad (11.2)$$

と表される<sup>7</sup>。

この現象は、磁場を通じて物質 (系) は周囲とエネルギーをやりとりしていることを意味することから、第 1 回のように物質のエントロピーの観点から理解しよう。この物質を磁場 0 から磁場  $H$  までにもってくるためにしなければならない仕事  $W$  は、

$$W = - \int_0^H M dH \quad (11.3)$$

とかける (符号に注意する)<sup>8</sup>。すると、化学反応も光も電気も表面積変化も関係なく、可逆的な過程 (磁石を近づけたり遠ざけたりする過程) においては、物質の内部エネルギー変化量  $dU$  は第 1 回 P.9 で説明した通り、圧力  $p$ 、温度  $T$ 、エントロピー  $S$  を用いて式(11.4)のようになる。

$$dU = -pdV + TdS - MdH \quad (11.4)$$

ここで、定積での過程 ( $dV=0$ ) をあつかうことにすれば、ヘルムホルツ自由エネルギー  $F \equiv U - TS$  を用いて、その変化量  $dF$  を

$$dF = dU - d(TS) = dU - (SdT + TdS) = -MdH - SdT \quad (11.5)$$

<sup>6</sup> 強力な鉛直型電磁石で磁場を印加して、重力に拮抗する大きさの反発力を生じさせ、カエルを浮上させた実験は、2000 年イグノーベル物理学賞の対象となった。その受賞者である Geim<sup>ガイム</sup> は 2010 年に、新しい炭素同素体グラフェンの研究成果により、ノーベル物理学賞も受賞した (世界で唯一のノーベル賞・イグノーベル賞のダブル受賞者)。反磁性は、常磁性 (酸化鉄や酸素分子など後述) でない物質で観測される。高純度グラファイト薄片を強力な永久磁石の上において、この薄片を浮上させる実験を YouTube で閲覧できる。

[https://www.youtube.com/watch?](https://www.youtube.com/watch?v=G32rqnc7TDk)

[v=G32rqnc7TDk](https://www.youtube.com/watch?v=G32rqnc7TDk)



水の「モーゼ効果」とよばれる、強力な電磁石コイルの中で、水槽の中の水を重力にさからって二分する実験も、反磁性にもとづくものと理解されている。

廣田, 北沢, 電気学会論文誌A, 116, 769-776 (1996)

<sup>7</sup> 反磁性磁化率が大きな物質 (例えば、芳香族性のある多環構造体) が液体である場合には、反磁性磁化率の大きさも温度に反比例することが知られている。それ以外のケースでは、反磁性磁化率は温度には依存しない。

山下, 小島, 『金属錯体の現代物性化学』, 三共出版, p.60, 2008.

<sup>8</sup> このような仕事の定め方について、以下の出典に詳細な議論がある。

山下, 福地, 『キッテル熱物理学』, 丸善, P.313 (1971) また、第 1 回で扱ったような定圧過程であればギブス自由エネルギー変化を用いるが、系が力を発生するので、ここでは定積過程を扱うことにする。よって、ヘルムホルツ自由エネルギーを用いることに注意する。

と表すことができる。また  $F$  は、 $H$  と  $T$  という 2 つの互いに独立な変数の関数とみなせるから、全微分の形式<sup>9</sup>として、

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H dT \quad (11.6)$$

とかくことができる。式(11.5)と(11.6)を比較することで、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = -M \quad (11.7)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = -S \quad (11.8)$$

が成り立つ。すると、この物質のエントロピー  $S$  の磁場  $H$  依存性は、温度一定のもとで、式(11.7),(11.8)を組み合わせて、(11.1)と(11.2)を代入して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{C}{\mu_0 T^2} H \quad (11.9)$$

と導かれる。これより、等温条件で外部から磁場  $H$  をかけてゆくほど、キュリーの法則を満たすような常磁性物質はそのエントロピーを減少させる、つまり常磁性物質の中の“何か”が秩序立ってることがわかる。

そこで、電子 1 個さえも磁場に応答することを指摘したのが、<sup>シュテルン</sup> Stern-Gerlach の実験である。銀原子 (電子配置は  $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$ ) のガスを一方方向に打ち出して不均一な磁場の空間に通じたところ、スクリーンには 2 つの飛跡の集団のみが観測された (図 11-2)。銀原子は中性なので、この結果はローレンツ力では説明できないものだった。外部磁場が  $z$  軸方向に対して徐々に弱まる不均一な状態であるため、古典論における粒子の磁気モーメントによって重力に拮抗する力<sup>10</sup>は連続量であるはず (スクリーンには一様な飛跡の集団が予測された (図 11-2(a))) が、2 つに完全に分離した飛跡の集団が観測されたこと (図 11-2(b)) は、銀原子がもつ電子 (特に開殻となっている  $5s$  電子) に由来する特異な磁場応答によるものと結論付けられた (電子のスピンとよぶ)。したがって、常磁性体が外部磁場によって引き寄せられるのは、常磁性体中の電子のスピンが、外部磁場によって秩序立ってくるためだと理解できる。

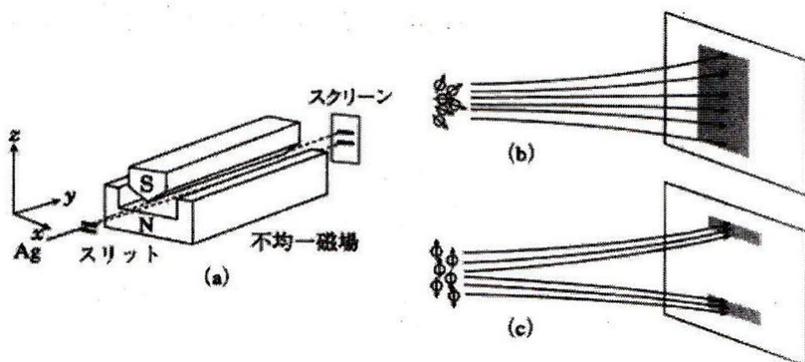


図 11-2 (a)シュテルン-ゲルラッハの実験の模式図<sup>11</sup>。(b) Ag 原子が古典論に従うと予測された場合の一様な飛跡の集団の模式図。(c)量子論の立場で説明可能であるとされた 2 つの飛跡の集団の模式図。

### パウリの排他律を、スピンの定義からもう一度

電子 1 個のスピンについて、外部からの磁場のない環境であっても原子内で特殊な“波としてふるまう状態”とみなして、スピンの波動関数をあらためて定義する<sup>12</sup>。この波動関数は 2 種類のみであり、それぞれ  $\alpha, \beta$  と表

<sup>9</sup> 第 1 回 Appendix 1. I を参照。

<sup>10</sup> 磁気モーメントに由来する力：

磁気モーメント (磁気双極子モーメントともよばれる)  $\vec{\mu}$  は、距離  $d$  だけ離れた位置に磁荷  $q_m$  と  $-q_m$  をもつ物体に対して、 $-q_m$  から  $q_m$  の向きを正として  $\vec{\mu} = q_m d / \mu_0$  と定義される ( $\mu_0$  は真空の透磁率)。単位は  $[\text{J T}^{-1}]$ 。磁場中 (磁束密度  $\vec{B}$ ) でこの物体は、 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  のポテンシャルエネルギーをうける ( $|\vec{\mu}|$  にも  $|\vec{B}|$  にも比例する。詳しくは Appendix 11. A を参照)。鉛直方向 ( $z$  軸方向) に磁場の強さが変化するとき、位置が  $z$  と  $z+dz$  での物体の位置エネルギーの差  $dV$  は

$$dV = -\mu_z \frac{dB_z}{dz}$$

とかけるので、この磁場中で磁気モーメントをもつ物体の運動は

$$F = \frac{dV}{dz} = \mu_z \frac{dB_z}{dz}$$

という (重力と拮抗するように) 鉛直方向の力  $F$  を受けて軌道がまがる。

<sup>11</sup> 図の出典：

教養学部化学部会『化学の基礎 77 講』東京大学出版会、p.18 (2003)

<sup>12</sup> 本テキストではこれまで、シュレーディンガー方程式を解くことで波動関数とエネルギーを導出してきたが、電子と原子核のスピンに関しては、波動関数は定義される。この立場は量子論の体系に依拠する。

す。このスピン波動関数 $\alpha, \beta$ は、スピンのみに適用する 2 種類の角運動量の演算子 $\hat{s}^2, \hat{s}_z$  (それぞれは角運動量の大きさの絶対値の 2 乗,  $z$  方向の角運動量を表す) の以下のシュレーディンガー方程式<sup>13</sup> を満たすものと定義される。

$$\hat{s}^2\alpha = s(s+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\alpha, \quad \hat{s}_z\alpha = \frac{h}{2\pi}m_s\alpha \quad (11.10)$$

$$\hat{s}^2\beta = s(s+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\beta, \quad \hat{s}_z\beta = \frac{h}{2\pi}m_s\beta \quad (11.11)$$

このとき,  $s$  は  $1/2$  で (量子数  $n, l, m$  のような整数ではない) スピン量子数とよばれ,  $m_s$  は  $1/2, -1/2$  でありスピン磁気量子数とよばれる ( $m_s=1/2$  の方を $\alpha$ スピン,  $m_s=-1/2$  の方を $\beta$ スピンとよぶ)。この波動関数 $\alpha, \beta$ は、規格化条件も直交条件も満たしているとして定義されている<sup>14</sup>。したがって、1 個の電子のスピン角運動量の大きさは、式(11.10)(11.11)いずれによっても、 $\frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}h}{4\pi}$ である。

電子が 2 個存在する最も単純な原子として、ヘリウム原子を考えよう。2 個の電子が電子 1 と電子 2 として区別できるとする場合、ヘリウム原子の電子状態の波動関数 $\Psi$ には、これまでの原子軌道 $\phi_{1s}$  (あらためて軌道波動関数とよびなおす) とスピン波動関数を含めると、3 次元座標系変数  $x, y, z$  とスピン変数 $\sigma$ は独立であるため、軌道波動関数とスピン波動関数の積 (ハートリー積とよぶ) で 2 通りの  $\Psi(1,2), \Psi(2,1)$  が考えられる (第 4 回 P.19 で説明した)。

$$\Psi(1,2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) \quad (11.12)$$

$$\Psi(2,1) = \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) \quad (11.13)$$

これらは図 11-3 の電子配置を表している。

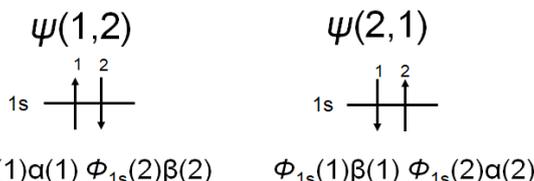


図 11-3 基底状態にあるヘリウム原子で電子が区別されるとき電子配置とハートリー積

実際には 2 個の電子はヘリウム原子内で区別できないので、ヘリウム原子の電子状態の波動関数 $\Psi$ は、 $\Psi(1,2)$ と $\Psi(2,1)$ の線形結合で表すこととする。このとき、実験結果<sup>15</sup>をよく説明できるものは、

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi(1,2) - \Psi(2,1)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\} \quad (11.14) \end{aligned}$$

であることが知られている ( $1/\sqrt{2}$ は規格化の定数)。例えば、基底状態にあるヘリウム原子内の 2 個の電子がともに  $1s$  軌道で $\alpha$ スピンとなる状態 (図 11-4) は観測されない。これは、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\} = 0 \quad (11.15)$$

<sup>13</sup> スピンは、電荷をもった粒子が自転している運動に由来することをイメージしているから、その演算子は運動エネルギーではなく、角運動量とされる。詳細は Appendix 11. B.

<sup>14</sup> 規格化条件としては

$$\int \alpha^*\alpha d\sigma = 1, \quad \int \beta^*\beta d\sigma = 1$$

であり、直交条件は

$$\int \beta^*\alpha d\sigma = \int \alpha^*\beta d\sigma = 0$$

として定義されている。ポイントは体積素片ではなく $d\sigma$ で積分することであり、 $\sigma$ はスピン変数とよばれ、実在しない変数である (積分区間も実在しない)。

<sup>15</sup> フェルミ粒子 (フェルミオン) の性質である。電子 1,2 の座標を入れ換えてみたときにヘリウム原子そのものは変わらないので、 $c$ を定数として

$$\Psi(2,1) = c\Psi(1,2)$$

と表せることができ、再度、電子の座標を入れ換えた場合に、もとに戻るから

$$\Psi(1,2) = c^2\Psi(1,2)$$

である。この試行の結果、

$$c = 1 \text{ または } -1$$

となる。このような位置の入れ替えで波動関数の符号が変わる (“波動関数は反対称である”という)、つまり  $c=-1$  となる粒子がフェルミオンとよばれる。実験結果として、電子や陽子、中性子があてはまる。一方、位置の入れ替えで波動関数の符号が変わらない (“波動関数は対称である”という) つまり  $c=1$  のものがボーズ粒子 (ボゾン) とよばれ、光子があてはまる。

であることに相応する<sup>16</sup>。



図 11-4 観測されないヘリウム原子の基底状態。

パウリは、「このようなハートリー積の線形結合による全波動関数は、2つの電子の間で量子数（軌道波動関数とスピン波動関数のいずれでも）の交換操作を行うと、符号が変わる（“反対称である”という）ことを理論的に導いた（符号が変わらない場合は“対称”という）。これをパウリの原理とよぶ。パウリの原理から、2個以上の電子は同一の量子数の組 $(n, l, m, m_s)$ で表される状態にはなれないため、パウリの排他律（第3回 P.9 で説明）が導かれる。

例えば、1s 軌道を電子1個、2s 軌道を電子1個がそれぞれ占める準安定ヘリウム原子（基底状態のヘリウムガスに放電すると一定の割合で生成される）では、図 11-5 の通り、互いに異なるスピンの電子状態も、2個ともに $\alpha$ スピン（もしくは $\beta$ スピン）となる電子状態も観測されている。この観測結果は、パウリの原理により、次のように理解される。まず、軌道波動関数 $\phi_{1s}, \phi_{2s}$ とスピン軌道関数 $\alpha, \beta$  が関わる 8 通りのハートリー積が考えられる。

$$\begin{array}{ll} \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2), & \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1), \\ \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\beta(2), & \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\beta(1), \\ \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2), & \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1), \\ \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\beta(2), & \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\beta(1) \end{array}$$

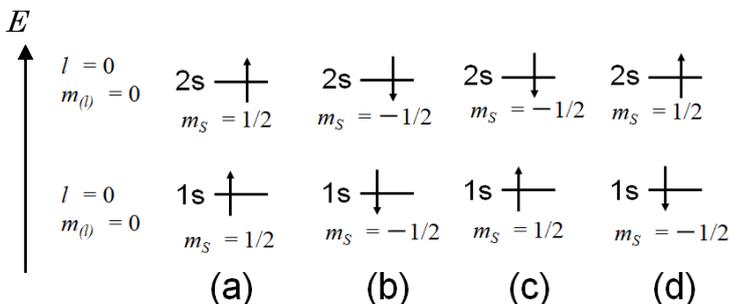


図 11-5 準安定ヘリウム原子  $(1s)^1(2s)^1$  のスピンを含めた電子配置。

次に、パウリの原理に従うように線形結合を導こう。図 11-5(a)の場合、全波動関数は、

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) \equiv \Psi_a \quad (11.14) \end{aligned}$$

である。電子1と電子2を入れ換えた全波動関数 $\Psi_a'$ は、

$$\Psi_a' = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) - \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) \} \alpha(2)\alpha(1) = -\Psi_a \quad (11.15)$$

となり、確かに反対称となる。図 11-5(b)の場合も同様にして、全波動関数は、

<sup>16</sup> 式(11.15)を行列式で表すと、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = 0$$

となる。式(11.14)も、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

と表される。この考え方を  $N$  個の電子をもつ原子の全波動関数に拡張すると、規格化条件を満たすものは

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_N) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\tau_1) & \psi_N(\tau_2) & \cdots & \psi_N(\tau_N) \end{vmatrix}$$

とかける。ここで、

$$\psi_i(\tau_i) = \phi(i) \times \begin{cases} \alpha(i) \\ \beta(i) \end{cases}$$

とおいた。この行列式をスレーター行列式とよぶ（量子力学のテキストによっては行と列が入れ替わったものがあるが、行列式としては同等である）。

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\beta(1)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\}\beta(1)\beta(2) \quad \equiv \Psi_b \quad (11.16)\end{aligned}$$

となる。これも電子を入れ換えて反対称になる。

図 11-5(c)(d)はそれぞれ、

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\beta(1)\} \quad (11.17)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1)\} \quad (11.18)$$

という全波動関数で表すことができるはずで、電子を入れ換えて反対称になる。しかし、 $\Psi_1, \Psi_2$ は、十分性（固有値が定まるかどうか）を確認してみると、いずれも演算子 $\hat{s}^2$ によるシュレーディンガー方程式を満たさない（ $\Psi_a, \Psi_b$ は満たす）<sup>17</sup>。そこで、 $\Psi_1, \Psi_2$ どうしでさらに線形結合させて、図 11-5(c)(d)の全波動関数を表すこととする。

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\beta(1)\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1)\}\right] \\ &= \frac{1}{2}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad \equiv \Psi_s \quad (11.19)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{2s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{2s}(1)\beta(1)\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{2s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(1)\alpha(1)\}\right] \\ &= \frac{1}{2}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \quad \equiv \Psi_t \quad (11.20)\end{aligned}$$

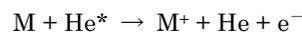
$\Psi_s, \Psi_t$ は、電子を入れ換えて反対称であるだけでなく、十分性を確認すると、演算子 $\hat{s}^2$ を用いたシュレーディンガー方程式を満たす<sup>18</sup>。

これら 4 つの全波動関数のうち、 $\Psi_a, \Psi_b, \Psi_t$ はスピン波動関数だけで見れば対称となっており（定性的にはスピンの向きが揃っているといえる）、これらの準安定ヘリウム原子は三重項ヘリウム原子とよばれる。その一方で、 $\Psi_s$ の準安定ヘリウム原子は、スピン波動関数においては反対称であり、一重項ヘリウム原子とよばれる。三重項ヘリウム原子の寿命（ $4.2 \times 10^3$  s）は、一重項ヘリウム原子のそれ（ $3.8 \times 10^{-2}$  s）よりも著しく長い<sup>19</sup>。これは、励起された準安定の状態から基底状態に戻る確率的な過程で、2s 軌道の電子がスピンを反転しないと 1s 軌道を占めることができないため、遷移確率が著しく小さいからだと理解される。

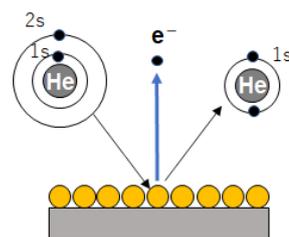
<sup>17</sup> 計算の詳細は Appendix 11. C.

<sup>18</sup> 計算の詳細は Appendix 11. C.

<sup>19</sup> 三重項ヘリウム原子  $\text{He}^*$ は、エネルギーが高い準安定原子であるため、物質表面に衝突するとペニングイオン化とよばれる過程により、表面の原子 M だけ（ヘリウム原子は大きいので、表面から下層へ移行しない）をイオン化することができる。



このときに放出される電子のエネルギーを計測することで、最表層にある原子の電子状態を調べることが可能である（準安定原子電子分光とよぶ）。半導体など固体表面が重要な電子素子の機能評価に威力を発揮する。



Harada, Masuda, Ozaki, *Chem. Rev.*, **97**, 1897 (1997).

## フントの規則を、電子の角運動量の観点からもう一度

上記のような実験結果から、電子は $\alpha$ スピンもしくは $\beta$ スピンをもつと定義した。実は、原子核（陽子と中性子もフェルミオン）もスピンをもつことが実験結果からわかっている。ここでは最も単純なケースとして、水素原子核（陽子）を説明する。原子核のスピンの波動関数も、電子のスピン波動関数と同様に、式(11.21),(11.22)で定義される。この波動関数も電子と同じように 2 種類のみであり、それぞれ $\alpha_I, \beta_I$ と表す。

$$\hat{I}^2 \alpha_I = I(I+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \alpha_I, \quad \hat{I}_z \alpha_I = \frac{\hbar}{2\pi} m_I \alpha_I \quad (11.21)$$

$$\hat{I}^2 \beta_I = I(I+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \beta_I, \quad \hat{I}_z \beta_I = \frac{\hbar}{2\pi} m_I \beta_I \quad (11.22)$$

$\hat{I}^2, \hat{I}_z$ は原子核のスピンのみに適用する 2 種類の角運動量のハミルトニアンであり、 $\hat{I}^2$ は角運動量の大きさの絶対値の 2 乗、 $\hat{I}_z$ は z 方向の角運動量に対応する。水素原子核の  $I$  は 1/2 であり核スピン量子数<sup>20</sup>とよばれ、 $m_I$  は 1/2, -1/2 であり核スピン磁気量子数とよばれる ( $m_I=1/2$  の方を $\alpha$ スピン、 $m_I=-1/2$  の方を $\beta$ スピンとよぶ)。この波動関数 $\alpha_I, \beta_I$ も、規格化条件と直交条件を満たしているものと定義されている。よって、水素原子核の

核スピン角運動量は、 $\frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} = \frac{\sqrt{3}\hbar}{4\pi}$ である。

電子も原子核もスピンをもっているため、原子の中で、それぞれ自身がまるで磁石のようにふるまう。つまり、古典論で解釈すると、電荷をもった粒子が自転しているので、そこには磁場が発生するとみなせて、電子も原子核も磁気双極子モーメント（または単に、磁気モーメントともよばれる）をもつことになる。電子と陽子のスピンによる磁気モーメントの測定結果はそれぞれ $-9.28 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ ,  $1.41 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$ であった（電荷の符号が異なるので磁気モーメントの符号も異なる）。電子スピンの磁気モーメントの絶対値が、同じスピン角運動量をもつ核スピンのそれよりも約  $10^3$  倍大きいため、核スピンを対象とした測定（磁気共鳴分光法<sup>21</sup>という）をしない限りは、原子や分子において核スピンは無視される（シュテルン-ゲルラッハの実験でも、Ag 原子の原子核は核スピン ( $^{107}\text{Ag}, ^{109}\text{Ag}$  ともに核スピンは 1/2) をもつが、原子核のスピンによる磁気モーメントは電子のそれよりも著しく小さいので無視できる)。

そこで 1 個の電子スピン自身の磁気モーメント $\vec{\mu}_s$ について考えよう。古典的な電磁気学が次のような理解を与えてくれる。ある電荷をもつ粒子（質量  $m$ ）が円運動している（角運動量 $\vec{r}$ ）とする。そこには磁場が発生する。この磁場の磁気モーメント $\vec{\mu}$ の大きさは、粒子のつくる電流の大きさにも、円運動の面積の大きさにも比例する。たとえば、電子（位置 $\vec{r}$ , 速度 $\vec{v}$ , 質量  $m_e$ , 電荷  $-e$ ）の円運動の場合（原子核は無い空間であることに注意する）、図 11-6 のように磁気モーメント $\vec{\mu}$ の大きさ $|\vec{\mu}|$ は

$$|\vec{\mu}| = \frac{-e|\vec{v}|}{2\pi|\vec{r}|} \times \pi|\vec{r}|^2 = \frac{-e|\vec{v}||\vec{r}|}{2} \quad (11.23)$$

となる。

<sup>20</sup> 水素原子の原子核のみならず一般の原子核では、スピン量子数は半整数か整数となる。原子番号と質量数が共に偶数の原子核の核スピンは 0 となる（陽子と中性子それぞれのスピン量子数が 1/2, -1/2）が、一方だけが奇数の原子核の核スピンは半整数、両方とも奇数の原子核の核スピンは整数となる。

<sup>21</sup> 磁気共鳴分光法は、有機分子の同定に威力を発揮する。中でも、電子常磁性共鳴（EPR）分光法は後述する。

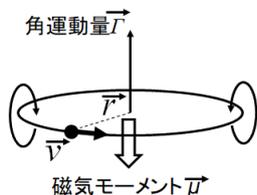


図 11-6 円運動する電子の角運動量と磁気モーメント

すると、この円運動する電子の角運動量  $\vec{L} = \vec{r} \times (m_e \vec{v})$  を用いれば、磁気モーメント  $\vec{\mu}$  の向きも考慮すると、

$$\vec{\mu} = \frac{-e \vec{r} \times (m_e \vec{v})}{2m_e} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (11.24)$$

が導かれる。

次に、式(11.10), (11.11)で得られている電子 1 個のスピン角運動量  $\vec{s}$  を式(11.24)に適用しよう。1 個の電子スピンの磁気モーメント  $\vec{\mu}_s$  について、

$$\vec{\mu}_s \propto -\frac{e}{2m_e} \vec{s} \quad (11.25)$$

とかけるが、相対論的量子力学の議論<sup>22</sup>から、演算子として  $\hat{s}, \hat{\mu}_s$  を用いて

$$\hat{\mu}_s = -g \frac{e}{2m_e} \hat{s} = -\frac{2\pi g \mu_B}{h} \hat{s} \quad (11.26)$$

と表される ( $g$  は定数であり、自由電子の場合は  $g = 2.0023$  であることが導かれている)。 $\mu_B$  ( $\equiv \frac{eh}{4\pi m_e}$ ) はボーア磁子とよばれる定数である<sup>23</sup>。

あらためて水素原子を考えると、電子は原子核の周りで運動している (古典論では公転とみなす) ため、その運動状態 (電流) に基づく磁場が発生している。周回運動する電子を原点とする相対座標からみれば、電荷をもつ原子核が電子を周回していることにあたる<sup>24</sup>。すると、原子核の周回運動 (電流) で、電子の周囲に磁場が形成されると考えられる。電子はスピンをもっているので、原子核の周回運動の磁場から磁気的な相互作用のエネルギーを得ることになる。この磁場はそもそも、電子の軌道角運動量から生じているので、電子が受ける磁気的な相互作用エネルギーは電子の軌道角運動量  $\vec{l}$  に比例する。また、この磁気的な相互作用エネルギーは電子のスピン角運動量  $\vec{s}$  にも比例するとみなせる。したがって、電子は水素原子中では、運動エネルギー、原子核からの引力の静電ポテンシャル (第 3 回 P.4) の他に、

$$(\text{磁気的な相互作用}) \propto \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (11.27)$$

をもって運動していることになる。これより、水素原子における電子の運動状態を表すシュレーディンガー方程式は、第 3 回で説明したものよりもさらに補正が必要になり、式(11.28)となる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \begin{array}{l} \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) \\ + \left( \begin{array}{l} \text{電子のスピンと軌道をもたらす} \\ \text{磁気的な相互作用} \\ \text{(スピン-軌道相互作用)} \end{array} \right) \end{array} \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.28)$$

<sup>22</sup> ディラック方程式とよばれる、シュレーディンガー方程式のハミルトニアンに相対論的効果を含めた場合の波動方程式から導かれる。詳細は以下の出典を参照しよう。

日笠健一、『ディラック方程式』サイエンス社, p.14, 2014.

<sup>23</sup> ボーア磁子

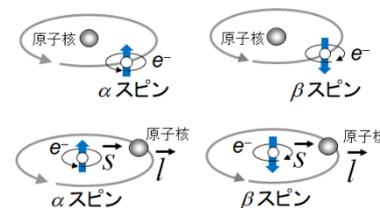
$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ [J T}^{-1}\text{]}$$

の式で、 $m_e$  を陽子の質量  $m_p$  に置き換えた磁気モーメントを核磁子  $\mu_N$  とよぶことがある。陽子の質量は電子のその 1840 倍なので、核磁子

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

の大きさはボーア磁子の  $10^{-3}$  倍ほど小さい。ただし、陽子 1 個の磁気モーメントの測定値は  $2.79 \mu_N$  であることに注意 (電子 1 個の磁気モーメントは  $-\mu_B$  とほぼ同じ)。

<sup>24</sup> 核スピンも電子の周回運動による磁場の影響をうけるが、核スピンの磁気モーメントは電子に比べて著しく小さいため、磁気共鳴法を除いて、核がうけるスピン-軌道相互作用を無視する。



式(11.28)における、電子のスピンと運動がもたらす磁氣的相互作用エネルギーのハミルトニアン(スピン-軌道相互作用またはスピン-軌道カップリングとよぶ)は、重元素の原子では、影響が大きくなる<sup>25</sup>。実際、電子の軌道角運動量とスピン角運動量のそれぞれの演算子 $\hat{l}, \hat{s}$ を用いると<sup>26</sup>,

$$(\text{スピン-軌道相互作用}) \propto \frac{Z^{\#}}{R^3} \hat{s} \cdot \hat{l} \quad (11.29)$$

と表される。ここでの原子核は $+Ze$ の有効核電荷をもつとしており、 $R$ は原子核-電子の距離である。この電子のエネルギー $E$ を求める(つまり、そのようなエネルギーをもつ電子を観測する)には、ハミルトニアンが、 $\hat{s} \cdot \hat{l}$ ではなく $\hat{l}^2$ や $\hat{s}^2$ で表される必要がある(Appendix 11.B)。そこで、電子の軌道角運動量とスピン角運動量の和をあらためて合成角運動量 $\hat{j}$ と定義し、

$$\hat{j} \equiv \hat{s} + \hat{l} \quad (11.30)$$

合成角運動量の大きさの絶対値の2乗に対応する演算子 $\hat{j}^2$ を用いれば

$$\hat{j}^2 = (\hat{s} + \hat{l})^2 = \hat{s}^2 + 2\hat{s} \cdot \hat{l} + \hat{l}^2 \quad (11.31)$$

$$\therefore \hat{s} \cdot \hat{l} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{s}^2 - \hat{l}^2) \quad (11.32)$$

と表せる。したがって、スピン-軌道相互作用のエネルギー $E_{l,s,j}$ は、スピン量子数 $s$ , 軌道量子数 $l$ , 合成角運動量の量子数 $j$ で(摂動論を適用して)観測できることになり<sup>27</sup>,

$$E_{l,s,j} \propto \frac{1}{2}\{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)\} \quad (11.33)$$

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)\} \quad (11.34)$$

とかける。 $h, c$ はそれぞれプランク定数と光の速度であり、 $\tilde{A}$ をスピン-軌道カップリング定数(一般的に波数[ $\text{cm}^{-1}$ ]で表される)とよぶ。例えば、第4回 P.3 での Na 原子の発光スペクトル(588.99 nm ( $16978 \text{ cm}^{-1}$ )と589.59 nm ( $16961 \text{ cm}^{-1}$ )の可視光線領域の発光)を考えよう。Na 原子中の最外殻の電子1個のみに注目すると<sup>28</sup>, 基底状態の Na 原子の電子配置は $[\text{Ne}](3s)^1$ なので $s=1/2, l=0, j=s=1/2$ であり、スピン-軌道相互作用のエネルギー $E_{0,1/2} = 0$ となる。一方で、励起状態の Na 原子の電子配置

は $[\text{Ne}](3p)^1$ であり、スピン角運動量と軌道角運動量が同じ向きときは $s=1/2, l=1, j=(1/2)+1=3/2$ となり、スピン角運動量と軌道角運動量が逆向きときは、 $s=1/2, l=1, j=|1-1/2|=1/2$ である。式(11.34)より、

$$E_{1,1,3/2} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\left\{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 1(1+1)\right\} = \frac{1}{2}hc\tilde{A} \quad (11.35)$$

$$E_{1,1,1/2} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 1(1+1)\right\} = -hc\tilde{A} \quad (11.36)$$

となる<sup>30</sup>。このエネルギー差 $\frac{3}{2}hc\tilde{A}$ こそが $17 \text{ cm}^{-1}$ (Na 原子中の電子がもつエネルギーの約0.1%)に相当する。分解能の高い分光器を用いれば、原子中の電子の状態をより詳細に調べることができることの好例である。また、原子中の電子の配置に関するフントの規則についても、基底状態(第3回 P.10, 図 11-7)だけでなく励起状態にも適用することができ、スピン-軌道相互作用のエネルギーにより以下のように整理される。

<sup>25</sup> 周回運動する電子を座標にとると、電荷をもつ核が周回していることにあたると、核の周回運動の電流が大きくなり、その磁場が強まる。電子のスピンはその磁場と相互作用しているため、スピン-軌道相互作用が大きくなる。

<sup>26</sup> 詳細は Appendix 11.D を参照。

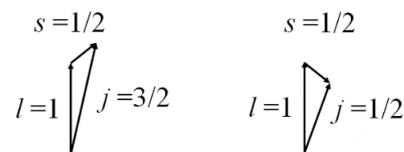
<sup>27</sup> 合成角運動量の量子数 $j$ は、

$$\hat{j}^2 \psi = j(j+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \psi,$$

$$\hat{j}_z \psi = \frac{\hbar}{2\pi} m_j \psi$$

をみたく整数である。 $\hat{j}^2, \hat{j}_z$ は合成角運動量が関係する演算子であり、 $\hat{j}^2$ は合成角運動量の大きさの絶対値の2乗、 $\hat{j}_z$ は $z$ 方向の合成角運動量に対応する。 $m_j$ は全角運動量の $z$ 軸方向の磁気量子数である。

<sup>28</sup>  $\hat{j} = \hat{s} + \hat{l}$  である。各量子数は離散的な値をとることから $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ となるので、 $j = (1/2) + l$ または $|l - 1/2|$ となる。



<sup>30</sup> 本来は、Na 原子中のすべての電子について考える必要がある。

- ・最大の全スピン角運動量子数 $S$ をもつ電子配置が最安定。
- ・ $S$ が同じになる電子配置の場合、最大の全軌道角運動量子数 $L$ をもつ配置が最安定。
- ・ $S$ と $L$ が同じとなる電子配置では、被占軌道の電子が半数より少ない時には全合成角運動量子数 $J$ が最小となる電子配置、半数より多い時には $J$ が最大となる電子配置がそれぞれ安定となる。

$  \begin{array}{c}  m_s=1/2 \quad m_s=1/2 \\  \uparrow \quad \uparrow \\  p_z \quad p_x \quad p_y \\  m_l=0 \quad m_l=1 \quad m_l=-1 \\  M_S \equiv \sum_i m_{s_i} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \\  M_L \equiv \sum_i m_{(l)_i} = 0 + 1 = 1 \\  M_S = S, S-1, \dots, 0, \dots, -S \text{ なので } S=1 \\  M_L = L, L-1, \dots, 0, \dots, -L \text{ なので } L=1 \\  J = L+S, L+S-1, \dots,  L-S  \\  \text{なので } J=2, 1, 0 \\  \text{安定な電子配置}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  m_s=1/2 \quad m_s=-1/2 \\  \uparrow \downarrow \\  p_z \quad p_x \quad p_y \\  M_S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \\  M_L = 0 + 0 = 0 \\  S=0 \\  L=0 \\  J=0  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  m_s=1/2 \quad m_s=-1/2 \\  \uparrow \downarrow \\  p_z \quad p_x \quad p_y \\  M_S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \\  M_L = 0 + 1 = 1 \\  S=0 \\  L=1 \\  J=1  \end{array}  $
	$  \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{不安定な電子配置}}  $	

図 11-7 フントの規則 (第 3 回の図 3-12 を再掲。  $p_x, p_y$  軌道は  $l=1$ ,  $m_l = \pm 1$  の波動関数の線形結合であることに注意 (Appendix 11.E))

### 磁場を印加したときに原子はどうなるのか

磁場  $\vec{B}$  が多電子原子に印加されると、位置座標  $\vec{r}$  で速度  $\vec{v}$  の電子は電荷 ( $-e$ ) をもっているために、ローレンツ力 ( $-e$ ) ( $\vec{v} \times \vec{B}$ ) を受ける<sup>31</sup>。このときのシュレーディンガー方程式は、原子核の運動を無視でき (ボーン-オッペンハイマー近似, 第 4 回), またスピン-軌道相互作用も著しく小さいので無視して,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ローレンツ力を} \\ \text{受けた電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{電子と外部磁場の} \\ \text{相互作用エネルギー} \end{array} \right\} = E\psi \quad (11.37)$$

と表せる。ローレンツ力を受けた電子の運動エネルギーは、 $\nabla \times \vec{A} \equiv \vec{B}$  と定義されたベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  を用いて<sup>32</sup>

$$\frac{1}{2m_e} (\vec{p} + e\vec{A})^2$$

と表される ( $\vec{p}$  は電子の運動量)。また、電子スピンと外部磁場の相互作用エネルギーは、 $\vec{s}$  を電子のスピン角運動量として

$$-\left(-\frac{e}{2m_e} \vec{s}\right) \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} \vec{s} \cdot \vec{B} \quad (11.38)$$

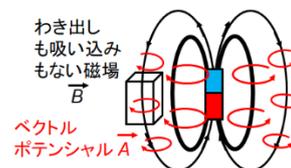
と表される。今、原子に対して著しく広い空間の外部磁場  $\vec{B}$  が  $z$  軸方向に一様であるとみなせて ( $B_z$  は定数),

$$\vec{B} = (0, 0, B_z) \quad (11.39)$$

であるとする時、電子 1 個のみが原子 (有効核電荷を  $+Ze$  とする) にある (水素様原子) 場合には、電子の座標  $\vec{r}$  に対して<sup>33</sup>

<sup>31</sup> シュテルン-ゲルラッハの実験では、銀原子そのものは中性なのでローレンツ力を受けないが、その中の電子はローレンツ力の影響を受ける。

<sup>32</sup> 磁場  $\vec{B}$  がわき出しのない条件 ( $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ ) を満たせば、 $\vec{B}$  は  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  となるベクトル場  $\vec{A}$  で表される ( $\because \nabla \cdot (\nabla \times \vec{A}) = 0$ )。



電子は磁場の中でベクトルポテンシャルの向きに動かされるとみなせる。本来は、ラグランジアンを用いて、ローレンツ力の式からハミルトニアンを導出する。詳細は量子力学のテキストを参照。

<sup>33</sup> 一様な磁場での  $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r})$  が  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  となる理由は次の通り。

$$A_x = \frac{1}{2}(zB_y - yB_z)$$

$$A_y = \frac{1}{2}(xB_z - zB_x)$$

$$A_z = \frac{1}{2}(yB_x - xB_y)$$

より,

$$(\nabla \times \vec{A})_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \frac{1}{2}(B_x + B_x) = B_x$$

$$(\nabla \times \vec{A})_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \frac{1}{2}(B_y + B_y) = B_y$$

$$(\nabla \times \vec{A})_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{1}{2}(B_z + B_z) = B_z$$

$$\therefore \nabla \times \vec{A} = \vec{B}$$

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2}(-B_z y, B_z x, 0) \quad (11.40)$$

および

$$\frac{e}{2m_e} \vec{s} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} s_z B_z \quad (11.41)$$

であるので、水素様原子の外部一様磁場下のシュレーディンガー方程式は、式(11.26)をふまえて、それぞれの演算子を用いて

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8m_e \pi^2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{eB_z}{2m_e} (\hat{l}_z + g\hat{s}_z) + \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.42)$$

と表される<sup>34</sup>。ここで

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8m_e \pi^2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi_H = E_H \Psi_H \quad (11.43)$$

を満たす波動関数 $\Psi_H$ とエネルギー $E_H$ は第 3 回ですでに導出されており、外部磁場の強さに依存しない。よって、水素様原子の電子のエネルギーが外部磁場の影響を受けるのは、2つのハミルトニアン

$$\frac{eB_z}{2m_e} (\hat{l}_z + g\hat{s}_z) \quad \text{および} \quad \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

を考えればよい。

## 反磁性

上記の 2 つのハミルトニアンのうち、

$$\frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

は、物質の反磁性の原因ラーモア(Larmor反磁性とよぶ)となる。原子 1 個における電子 1 個あたりのエネルギー $E_d$ は( $\Psi_d$ を対応する波動関数とおく)、シュレーディンガー方程式の摂動論による補正(第 4 回 Appendix 4. G を参照)に基づき、このハミルトニアンで波動関数を全空間積分すればよいため、

$$\begin{aligned} E_d &= \int \Psi_d^* \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \Psi_d d\tau = \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} \int \Psi_d^* (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \Psi_d d\tau \\ &= \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} \langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{e^2 B_z^2}{12m_e} \langle r^2 \rangle \quad (11.44) \end{aligned}$$

となる( $\langle \rangle$ は空間平均を表す。 $r$ を円運動の半径とすると、 $x, y, z$ は独立変数なので、 $\langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$ となる)。物質(孤立した原子やイオンまでも含む)が  $N$  個の原子集団で、各原子が  $Z$  個の電子をもっているとすると、物質の反磁性に寄与するエネルギーは、

$$NZE_d = \frac{NZe^2 B_z^2}{12m_e} \langle r^2 \rangle \quad (11.45)$$

となる。これは、等温(例: 常温)のもと、定積過程での物質の状態変化に伴うエネルギーを考えているので、ヘルムホルツ自由エネルギー $F$ に対応させることができる。すると、原子集団の磁化  $M$  (単位体積当たりの磁気モーメント) は、式(11.7)から

<sup>34</sup> 式(11.42)のハミルトニアンは次の通り。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2m_e} (\vec{p} + e\vec{A})^2 \\ &= \frac{1}{2m_e} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2m_e} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m_e} \vec{A} \cdot \vec{A} \end{aligned}$$

これらを演算子で表すと、

$$\begin{aligned} \hat{p} &= (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \\ &= \left( -i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}, -i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y}, -i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{8m_e \pi^2} \nabla^2$$

$\hat{A} = \frac{1}{2}(-\hat{y}B_z, \hat{x}B_z, 0)$  なので、

$$\frac{e^2}{2m_e} \hat{A} \cdot \hat{A} = \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

および

$$\begin{aligned} \frac{e}{2m_e} (\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) &= \frac{e}{2m_e} (-\hat{y}\hat{p}_x + \hat{x}\hat{p}_y) B_z \\ &= \frac{e}{2m_e} B_z \left( -i\frac{\hbar}{2\pi} \left( -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right) \\ &= \frac{e}{2m_e} B_z \hat{l}_z \end{aligned}$$

となる。ここで

$$\frac{e}{2m_e} B_z \hat{l}_z$$

の項は、電磁気学によって古典的に導かれた式(11.24)

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{l}$$

( $\vec{\mu}$ は電子の軌道による磁気モーメント、 $\vec{l}$ は電子の軌道の角運動量であり、互いに向きが逆である)との比較によって、電子の軌道に寄与する磁気モーメントは、演算子 $\hat{\mu}$ として

$$\hat{\mu} = -\frac{\partial(\text{ハミルトニアン})}{\partial B_z} = -\frac{e}{2m_e} \hat{l}_z$$

に対応していることになる。

加藤雄介『量子力学II講義プリント』2007年

<https://webpark1378.sakura.ne.jp/>

kato/qm2\_2007.htm

(最終閲覧日 2023年2月24日)

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B_z} = -\frac{\partial}{\partial B_z}(NZE_d) = -\frac{NZe^2 B_z}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (11.46)$$

であり、一様磁場  $\vec{B} = (0, 0, B_z)$  での物質の反磁性磁化率  $\chi_d$  は、

$$\chi_d = \frac{\mu_0 M}{B_z} = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (11.47)$$

と求まる。つまり、ラーモア反磁性とは、各原子やイオン内で電子が、ローレンツ力の影響により、外部磁場を打ち消すように運動することに相当する。 $\langle r^2 \rangle$  の項があることから、最外殻の軌道の電子がラーモア反磁性の反磁性磁化率に最も大きく寄与する。そして、この反磁性磁化率は温度に依存しない。また、グラファイトのような物質では  $\pi$  電子が炭素原子層で非局在化しているため、原子層面に垂直な磁場がかかると非局在化した  $\pi$  電子による環電流 (図 11-8) が生じ、大きな反磁性磁化率があらわれることになる。

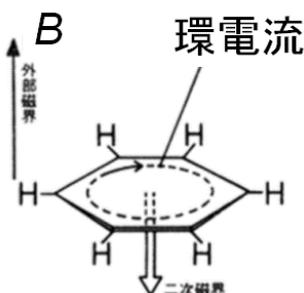


図 11-8 磁場印加下で環電流をなすベンゼンの  $\pi$  電子の模式図。

## 常磁性

上記の 2 つのハミルトニアンのうち、

$$\frac{eB_z}{2m_e} (\hat{l}_z + g\hat{s}_z)$$

の方は、物質の常磁性の原因 (ランジュバン常磁性とよぶ) の一つとなる。これは不対電子のスピンの角運動量が別々に起因している形になっている。 $\Psi_p$  を 1 個の不対電子の波動関数とすれば、式(11.10)(11.11)(11.43)より

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8m_e\pi^2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{eB_z}{2m_e} (\hat{l}_z + g\hat{s}_z) \right\} \Psi_p = \{E_H + \mu_B m B_z + g\mu_B m_s B_z\} \Psi_p \quad (11.48)$$

とかける ( $m, m_s$  はそれぞれ磁気量子数とスピン磁気量子数)。ここで、P.8 で説明したように、スピンと軌道の間にはスピン-軌道相互作用がはたらくことを思い出そう。気体や固体など物質中で原子どうしが完全に孤立しているとみなせる場合、各原子の不対電子の合成角運動量の  $z$  成分は

$$\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z \quad (11.49)$$

であり、対象となる物質に含まれる不対電子全ての和である全合成角運動量 (P.9 欄外) については、全軌道角運動量と全スピン角運動量を用いて

$$\hat{j} = \hat{L} + \hat{S} \quad (11.50)$$

と表される。この物質が外部磁場から受けるポテンシャルエネルギーに基づくハミルトニアンは、全合成角運動量にも外部磁場にも比例することから、

<sup>35</sup> 導出は次の通り。

まず、

$$\hat{j}^2 \Psi = J(J+1) \Psi$$

である ( $J$  は全合成角運動量の量子数であり、全合成角運動量の大きさの絶対値の 2 乗 (固有値) が  $J(J+1)$  である)。一方で、

$$\begin{aligned} & \left\{ \hat{j} \cdot \frac{1}{g_j} (\hat{L} + g\hat{S}) \right\} \Psi \\ &= \frac{1}{g_j} \{ (\hat{L} + \hat{S}) \cdot (\hat{L} + g\hat{S}) \} \Psi \\ &= \frac{1}{g_j} \{ \hat{L}^2 + g\hat{S}^2 + (1+g)\hat{L} \cdot \hat{S} \} \Psi \\ &= \frac{1}{g_j} [L(L+1) + gS(S+1) \\ & \quad + \frac{1+g}{2} \{ J(J+1) - S(S+1) - L(L+1) \}] \Psi \\ &= \frac{1}{g_j} \left\{ \frac{1+g}{2} J(J+1) + \frac{1-g}{2} L(L+1) \right. \\ & \quad \left. + \frac{g-1}{2} S(S+1) \right\} \Psi \end{aligned}$$

となることから、

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

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

$g \sim 2$  であるので、

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

と表すテキストもある。

$$g_J \mu_B \hat{J} \cdot \hat{B} \quad (11.51)$$

とかける ( $g_J$ は比例定数で、Landéの  $g$  因子とよばれる)。よって

$$g_J \hat{J} = \hat{L} + g_S \hat{S} \quad (11.52)$$

が成り立ち、 $g_J$ について解くと<sup>35</sup>

$$g_J = \frac{1+g}{2} - \frac{g-1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (11.53)$$

となる。この不対電子の集団の  $J_z$  は磁場  $\vec{B}$  に対して、離散的な値 ( $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ ) しかとることができないので、ボルツマン因子 (第 5 回の P.3) に従うものと近似できる。つまり、不対電子の向きの確率分布  $P$  を

$$P \propto \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right) = D \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right) \quad (11.54)$$

とにおいて ( $D$  は比例定数)、磁化の平均値  $M$  を求めると<sup>36</sup>、磁化率  $\chi_p$  は

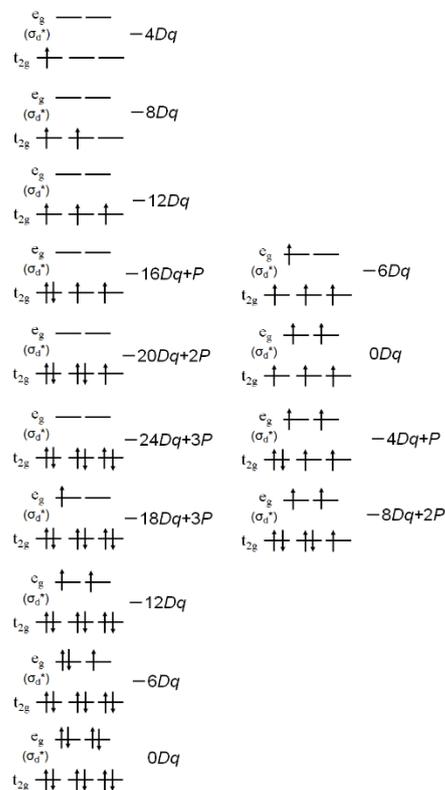
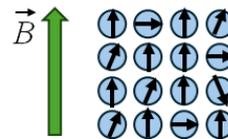
$$\chi_p = \frac{N g_J^2 \mu_0 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T} \quad (11.55)$$

と導かれる ( $N$  は原子数)。式(11.55)はまさに、常磁性の物質の磁化率は温度に反比例するという実験結果 (式(11.2)) に理論モデルを与えている。

物質に含まれる不対電子が常磁性の要因であることは、磁化率の測定結果から理解されている。図 11-9 は遷移金属錯体 (第 10 回) の塩の磁化率から算出した実効的な磁気モーメントを示したものである。d 電子が 0 個および 10 個の錯体の塩は実効的な磁気モーメントがほぼ 0 であった。d 電子が 6 個で低スピン状態の  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  も、正の磁化率を検出できなかった。つまり、これらは反磁性とみなされる。これら以外の遷移金属錯体の塩はいずれも常磁性であり、実効的な磁気モーメントの大きさの序列も、不対電子の数の大小の傾向とおおよそ一致する。

	化合物	測定値 (B.M.)	計算値
$d^0$	$\text{K}_3\text{ScF}_6, \text{K}_2\text{TiF}_6, \text{KVF}_6$	0	0
$d^1$	$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.7	1.73
	$\text{K}_2\text{VF}_6$	1.8	
$d^2$	$\text{K}_3\text{VF}_6$	2.79	2.83
	$\text{K}_2\text{CrF}_6$	2.8	
$d^3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3.8	3.88
	$\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$	3.87	
$d^4$	$\text{K}_3\text{MnF}_6$	4.95	4.90 (高スピン)
	$\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	3.15	2.83 (低スピン)
	$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2.95	
	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	5.9	5.9 (高スピン)
$d^5$	$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$	5.9	
	$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2.13	1.73 (低スピン)
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2.5	
	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.25	4.9 (高スピン)
$d^6$	$\text{K}_3\text{CoF}_6$	5.2	
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0	0 (低スピン)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0	
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	5.04	3.88 (高スピン)
$d^7$	$\text{K}_3\text{NiF}_6$	2.5	1.73 (低スピン)
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3.17	2.83
$d^8$	$\text{K}_3\text{CuF}_6$	2.8	
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	2.0	1.73
$d^9$	$\text{CuCl}$	0	0
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0	

36 導出の詳細は Appendix 11.F.



低スピン状態

高スピン状態

37 図の出典:

中原勝儀, 金属表面技術, 29, 150 (1978).

38  $n$  個の不対電子があると全スピン量子数  $S$  は  $S = (1/2) \times n$  であるので、その磁気モーメント  $\mu$  は

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

となる。

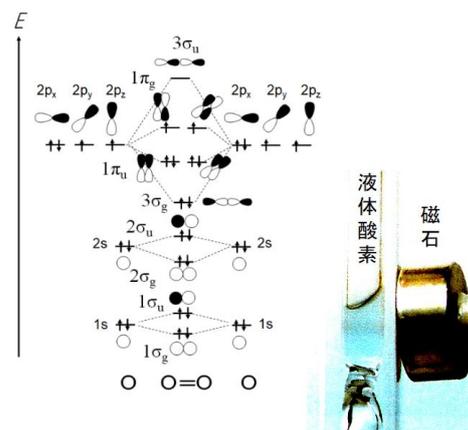


図 11-9 遷移金属錯体の実効的な磁気モーメント (単位はボーア磁子  $\mu_B$ )<sup>37</sup>。計算値は  $n$  個の不対電子について  $\mu_B \sqrt{n(n+2)}$  として算出<sup>38</sup>。

また、第 5 回 P.18 で説明した液体  $O_2$  も常磁性（不対電子は 2 個であり、ビラジカルとよぶ）であり、磁化率は正で約  $10^{-3}$  という実験結果が得られている（例えば、水の磁化率を計測すると  $-10^{-6}$  なので、水は反磁性）。液体窒素温度にまで冷却すれば、常磁性磁化率が大きくなり、液体  $O_2$  は強力な永久磁石に引き寄せられるようになる。

有機化合物でも、不対電子をもつ分子（有機ラジカルもしくは遊離基とよぶ）が多数合成され、その磁化率が調べられている。最も単純な構造でよく調べられている有機化合物の一つは、トリメチレンメタン  $C_4H_6$  である（図 11-10）<sup>39</sup>。ヒュッケル分子軌道法（第 6 回）により、この分子では 2 個の  $\pi$  電子が 2 個の C 原子それぞれにスピンの向きを同じとする不対電子となっている（不対電子の分子軌道では、中央の炭素原子が完全に節になっている）ことが示され、磁化率測定からも 2 個の不対電子の存在が明らかにされた<sup>40</sup>。

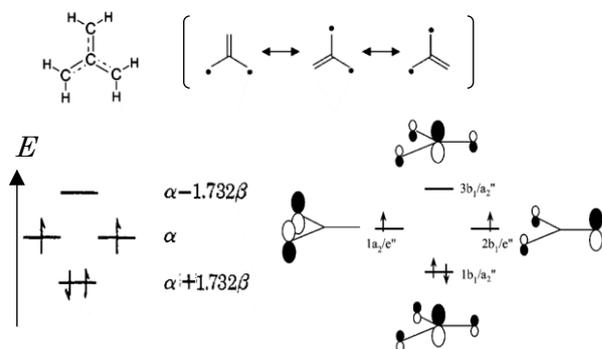


図 11-10 トリメチレンメタンの  $\pi$  電子の状態<sup>41</sup>

また、岩村の研究グループは、ジアゾメタン（第 5 回 P.25）が  $N_2$  分子を放出して分解した際に生じる、同一 C 原子に 2 個の不対電子をもつカルベンに注目した。この 2 個の不対電子のスピンの向きは、直交する 2 つの等エネルギー準位の分子軌道においてフントの規則を満たすことで、同一のものとなる。さらに、*m*-キシリレン  $((CH_3)_2CH-C_6H_4-CH(CH_3)_2)$  はビラジカルとして、スピンの向きが同じ 2 個の不対電子で安定化される<sup>42</sup>。この研究グループは、カルベンがベンゼン環を介して 4 個連結した図 11-11 の有機分子を新たに設計、合成し、スピンのすべて同一である不対電子 8 個がこの分子で生じることを実験的に示した<sup>43</sup>。この有機分子は、金属錯体をもつ不対電子の最大個数（3d 軌道では 5 個、4f 軌道では 7 個）よりも多い不対電子をもつことから、「有機物は反磁性」という固定概念にとらわれない有機分子磁性という新しい研究分野を盤石なものとした。

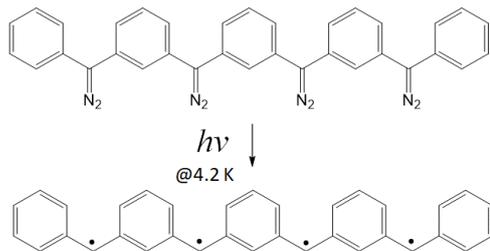


図 11-11 スピンが同じ不対電子を 8 個もつ有機分子の例。

### 原子間での電子のふるまいをもう一度、角運動量の観点で考える

ここまでの説明をまとめておこう。

<sup>39</sup> トリメチレンメタンの合成経路は Appendix 11. G を参照。

<sup>40</sup> 不対電子のスピンを分光法（電子常磁性共鳴分光法）で調べる方法もよく用いられる。Appendix 11. H を参照。

<sup>41</sup> 図の出典：

Dowd, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 242-248 (1972)

Slipchenko, Krylov, *J. Chem. Phys.* **118**, 6874 (2003)

永年方程式は次の通り。

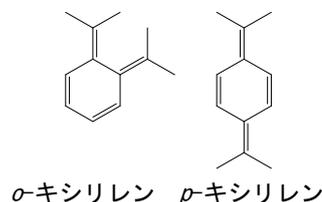
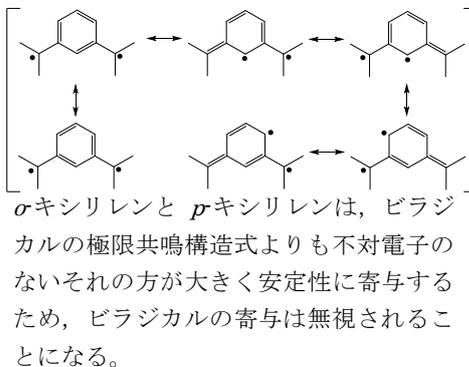
$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda^4 - 3\lambda^2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda = 0 \text{ (重解)}, \pm\sqrt{3}$$

共鳴法は、 $\pi$  電子の分子軌道で不対電子が存在することを前提として、ビラジカルで表現している。

<sup>42</sup> *m*-キシリレンの共鳴法は次の通り。



<sup>43</sup> 出典：

Sugawara, T. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6449 (1984).

・不対電子を 1 個もつ原子や分子に注目すると、その不対電子が $\alpha$ スピンか $\beta$ スピンのかにより（軌道運動量が 0 でなければ）、スピン-軌道カップリングによってごくわずかに電子のエネルギー（全体に対して約 0.1%）が異なるようになる（式(11.34)）。

・外部から磁場を印加すると、電子は原子・分子 1 個あたり、外部磁場をわずかに打ち消すこと（反磁性）はあるが、不対電子は軌道の角運動量とスピン角運動量のハミルトニアンの影響を受ける（式(11.48)）。このエネルギー準位の変化（常磁性）は、外部磁場の大きさと温度で制御される。

これらは、原子中の電子、特に 1 個の不対電子、について角運動量を考慮してシュレーディンガー方程式を補正することで、説明されてきた。次に、これ以降は、2 個以上の原子の間での電子スピンどうしのふるまいについて、角運動量を考慮して理解することを目指す。

電子は負電荷をもつことから、2 個の原子における電子の間には斥力的な静電相互作用がはたらく（図 11-12）。その一方で、電子は磁気モーメント $\vec{\mu}_{s1}, \vec{\mu}_{s2}$ をもっているために、距離 $r$ にある 2 つの電子の間には、引力的な磁気双極子相互作用もはたらく。

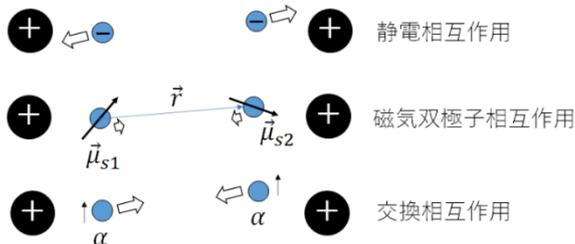


図 11-12 2 個の電子の間にはたらく相互作用

この磁気双極子相互作用のエネルギーの大きさ $E$ は、磁気モーメント $\vec{\mu}_{s1}$ がつくる磁場から磁気モーメント $\vec{\mu}_{s2}$ がうけるエネルギーであり、式(11.56)の通りとなる<sup>44</sup>。

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left\{ \vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{\mu}_{s2} - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_{s2} \cdot \vec{r}) \right\} \quad (11.56)$$

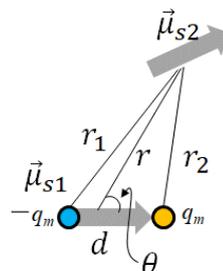
ここで $\vec{r}$ は電子 1 から電子 2 へひいた位置ベクトルである。しかし、このエネルギーは、1 Å の距離に近づいた 2 個の電子（磁気モーメントの大きさは $\mu_B$ ）でも $10^{-23}$ J 程度と極めて小さいため、磁気双極子相互作用は、物質中の電子どうしがスピンの向きを揃えて秩序立った状態へ変化する過程にはほとんど寄与しない。

2 個の原子が共有結合をつくるほど接近すると、第 3 回で説明したように、原子軌道から分子軌道が形成され、構成原理・パウリの排他律・フントの規則によって電子は $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの対（スピン多重度 $2S+1=2(1/2+(-1/2))+1=1$ であり、一重項状態とよぶ）となって分子軌道を占め、共有結合が安定に形成される。しかし、2 個の原子がイオン結合して不対電子が存在する場合や金属結合でできた結晶（金属結合結晶）の場合では、電子が必ずしも $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの対にならなくとも安定化していることになる。このことを、角運動量も考慮したハミルトニアンと、電子の全波動関数（つまり、軌道波動関数とスピン波動関数の積）を用いたシュレーディンガー方程式から導こう。

2 つの原子（原子 A, 原子 B, いずれも原子番号 $Z$ とする）において、それぞれ電子が 1 個ずつ入っているとすると（電子 1, 電子 2 とする）、この 2 つの原子全体についてのシュレーディンガー方程式は、

<sup>44</sup> 式(11.56)の導出。

磁気モーメント $\vec{\mu}$ は、距離 $d$ だけ離れた位置に磁荷 $q_m$ と $-q_m$ をもつ物体に対して、 $-q_m$ から $q_m$ の向きを正として $\vec{\mu} \equiv q_m d / \mu_0$ と定義される（ $\mu_0$ は真空の透磁率）。今、電子 2 の磁気モーメントから電子 1 のそれまでの距離を $r$ 、電子 1 の磁気モーメントとのなす角を $\theta$ 、電子 1 の磁気モーメントの磁荷 $-q_m$ と $q_m$ までの距離をそれぞれ $r_1, r_2$ とする。まず、 $\vec{\mu}_1$ がつくる磁場 $\vec{H}$ を求める。



磁荷 $-q_m$ のつくる磁位 $U_-$ は

$$U_- = -\frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{q_m}{r_1}$$

磁荷 $q_m$ のつくる磁位 $U_+$ は

$$U_+ = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{q_m}{r_2}$$

となるので、その和が電子 2 の位置での磁位 $U$ となる。

$$U = U_- + U_+ = \frac{q_m}{4\pi\mu_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

ここで、 $r_1, r_2$ はそれぞれ $r, \theta, d$ を用いて

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1} &= \left\{ r^2 + \left( \frac{d}{2} \right)^2 + rd \cos \theta \right\}^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left( \frac{d}{2r} \right)^2 + \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right\}^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_2} &= \left\{ r^2 + \left( \frac{d}{2} \right)^2 - rd \cos \theta \right\}^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left( \frac{d}{2r} \right)^2 - \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right\}^{-1/2} \end{aligned}$$

と表せる。 $r \gg d$ とみなせるので、

$$(1+x)^{-1/2} \sim 1 - \frac{1}{2}x \quad (x \ll 1)$$

の近似を用いれば、

$$\begin{aligned} U &= \frac{q_m}{4\pi\mu_0} \frac{d \cos \theta}{r^2} = \frac{\mu_0 |\vec{\mu}_{s1}| \cos \theta}{4\pi\mu_0 r^2} = \frac{\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r}}{4\pi r^2} \\ &= \frac{\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3} \end{aligned}$$

と求まる。磁位 $U$ と磁場 $\vec{H}$ の関係は（電位と電場と同じ関係である（電位と電場の関係は第 1 回 Appendix 1. D),

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_A^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_B^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.57)$$

となる ( $r_{A1}, r_{B2}, r_{A2}, r_{B1}, r_{12}, R$  はそれぞれ, 原子核 A と電子 1, 原子核 B と電子 2, 原子核 A と電子 2, 原子核 B と電子 1, 電子 1 と電子 2, 原子核 A と原子核 B の距離を表す)。

近似 1: 陽子の質量は電子のその 1840 倍大きいので, 陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する (ボルン-オッペンハイマー近似)。すると, 式(11.57)は次の通りとなる。

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.58)$$

近似 2: 電子 1 と電子 2 の全波動関数 (軌道波動関数とスピン波動関数の積) は, パウリの原理 (P.5~6) に従うとする。つまり, 原子 A に電子 1 があるとすると時の軌道波動関数  $\phi_A$  と原子 B に電子 2 があるとすると時の軌道波動関数  $\phi_B$  を用いて, 全波動関数  $\Psi_s, \Psi_t$  は

$$\Psi_s = \frac{1}{2} \{ \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \quad (11.59)$$

$$\Psi_t = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1) \} \alpha(1)\alpha(2) & (11.60) \\ \frac{1}{2} \{ \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1) \} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} & (11.61) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1) \} \beta(1)\beta(2) & (11.62) \end{cases}$$

とかけるとする ( $\Psi_s$  は軌道波動関数が対称で, スピン波動関数が反対称となり,  $\Psi_t$  は軌道波動関数が反対称で, スピン波動関数が対称となっている)。ここで,  $\phi_A, \phi_B$  はそれぞれ

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right\} \phi_A = E_0 \phi_A \quad (11.63)$$

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B = E_0 \phi_B \quad (11.64)$$

を満たしている。いったん,

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (11.65)$$

とおこう。すると, 全波動関数  $\Psi_s, \Psi_t$  に対応するエネルギー  $E_s, E_t$  は<sup>45</sup>,

$$\begin{aligned} E_s &= \int \Psi_s^* \hat{H} \Psi_s d\tau_1 d\tau_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &= \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(1) \phi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(2) \phi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (11.66)$$

$$\vec{H} = -\nabla U = -\nabla \left( \frac{\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r}}{4\pi r^3} \right)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\vec{\mu}_{s1}}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right\}$$

とかける ( $\vec{r}=(x,y,z)$ ,  $\nabla=(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ ) として計算)。

次に, 磁場  $\vec{H}$  から電子 2 の  $\vec{\mu}_{s2}$  がうける相互作用のエネルギー  $E$  を求めると,

$$\begin{aligned} E &= -\mu_0 \vec{\mu}_{s2} \cdot \vec{H} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{\mu}_{s2}}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{s1} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_{s2} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \end{aligned}$$

<sup>45</sup> 規格化条件

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = 1, \quad \int \beta^* \beta d\sigma = 1$$

直交条件は

$$\int \beta^* \alpha d\sigma = \int \alpha^* \beta d\sigma = 0$$

として定義されている。また,

$$\int \phi_A^* \phi_A d\tau = 1, \quad \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1$$

$$\int \phi_B^* \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \phi_B d\tau = 0$$

である。

$$\begin{aligned}
 E_t &= \int \Psi_t^* \hat{H} \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\
 &= \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(1) \phi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &\quad - \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(2) \phi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11.67)
 \end{aligned}$$

と求まる。したがって、全波動関数  $\Psi_s, \Psi_t$  について、エネルギー差

$$E_s - E_t = 2 \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(2) \phi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11.68)$$

が生じることになる。このとき、

$$\int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(2) \phi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 \equiv J_{12} \quad (11.69)$$

を交換積分とよぶ。いま、原子 A にある電子 1 のスピン角運動量の演算子を  $\hat{s}_1$ 、原子 B にある電子 2 のスピン角運動量のそれを  $\hat{s}_2$  とかくとすると、 $s=1/2$  なので

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \Psi = \begin{cases} -\frac{3}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \Psi & \left( S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0; \text{一重項状態} \right) \\ \frac{1}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \Psi & \left( S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1; \text{三重項状態} \right) \end{cases} \quad (11.70)$$

の関係<sup>46</sup>があることを利用して、やや技巧的だが、全波動関数  $\Psi_s, \Psi_t$  のエネルギーについて式(11.66)(11.67)はいずれも

$$E = \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(1) \phi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 - \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{1 + 4\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2}{2} J_{12} \quad (11.71)$$

と表すことができる。式(11.71)の右辺にある項のうち、スピン状態に依存するエネルギー

$$-2J_{12} \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

を交換相互作用（または交換エネルギー）とよび、交換積分  $J_{12}$  が正であれば、これは 2 個の電子スピンについて引力的な相互作用であることがわかる<sup>47</sup>。つまり、2 個の電子スピンが三重項状態（スピン波動関数について対称）である場合、軌道波動関数は反対称であることで、電子スピンは安定化される。

### 常磁性物質の磁気相転移

式(11.55)で示されたように常磁性の物質は、温度を下げると、それに反比例して常磁性磁化率が上がり、磁気モーメントが外部磁場と向きが平行になるように不対電子は安定化されるようになる。しかし、ボルツマン因子で考える範囲では、有限温度  $T$  をいくら小さくしても、物質中のすべての不対電子が向きを完全に揃えることはない。一方で、実験では、ある温度よりも低温になると、物質中の原子の配列（結晶格子）は変化せずに、物質中のすべての不対電子の向きがほぼ完全に揃う（磁化率が著しく変化する）現象がよく観察されている。これを磁気相転移とよぶ。

磁気相転移は相転移の一種であるので、ギブス自由エネルギー  $G$  を考えよう。エンタルピー  $H$  とエントロピー  $S$  により  $G$  は

$$G = H - TS \quad (11.72)$$

<sup>46</sup> 波動関数  $\psi$  を用いて、スピン量子数

$S = s_1 + s_2$  であるので、演算子  $\hat{S}^2$  によるシュレーディンガー方程式は

$$\hat{S}^2 \psi = \frac{h^2}{4\pi^2} S(S+1) \psi$$

である。一重項状態では、

$S = (1/2) + (-1/2) = 0$  なので、

$$\hat{S}^2 \psi = 0 \cdot \psi$$

一方で、

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

であるから、

$$\hat{S}^2 \psi = (\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) \psi$$

$$= \frac{h^2}{4\pi^2} s_1(s_1+1) \psi + \frac{h^2}{4\pi^2} s_2(s_2+1) \psi + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \psi$$

$$= \frac{3}{2} \frac{h^2}{4\pi^2} \psi + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \psi$$

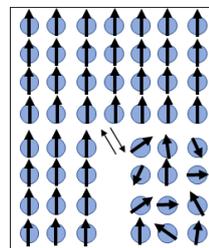
が成り立つ。したがって、

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \psi = \frac{1}{2} \left( -\frac{3}{2} \frac{h^2}{4\pi^2} \right) \psi = -\frac{3}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \psi$$

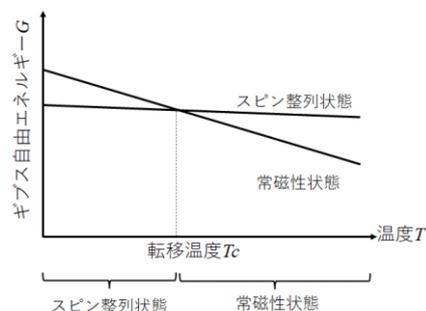
三重項状態でも同様にして、

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \frac{1}{4} \frac{h^2}{4\pi^2} \psi$$

<sup>47</sup> 交換相互作用は、同一原子においては三重項状態の方が安定になるようにはたらく。



スピン整列状態 常磁性状態



と表される (第 1 回)。まず、電子スピンの引力的にはたらく交換相互作用  $-2J_{12}\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$  (温度にほとんど依存しない) はエンタルピー項に含まれることから、エンタルピー項は常磁性状態よりもスピン整列状態の方が小さい。次に、エントロピーは、スピンの方向が無秩序な常磁性状態の方が、スピン整列状態より大きな値をもつため、高温ほど常磁性状態の方が安定となる。したがって、常磁性状態から温度を下げると、常磁性状態のギブス自由エネルギーとスピン整列状態のそれとが交差して (交差する時の温度を転移温度  $T_c$  とよぶ)、スピン整列状態が安定な状態となる。スピン整列状態は、物質によって数種類あり磁化率が著しく変化することが報告されており、ここでは強磁性を説明する<sup>48</sup>。

金属の Fe や Ni, 金属酸化物の  $\text{CrO}_2$  などは常温では常磁性であるが、温度が転移温度を下回ると磁気相転移して、電子スピンの向きが全て同じ向きにそろうことで、外部磁場がない状況でも磁化をもつことで磁石となる<sup>49</sup>。これを強磁性とよぶ。この現象は次のように理解されている。

まず外部磁場を印加され、磁場  $B$  が生じている状況を考えよう。結晶中の全電子スピンに関わるハミルトニアン  $\hat{H}$  は、

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j + g\mu_B \sum_i \hat{s}_i \cdot \hat{B} \quad (11.73)$$

とかける。式(11.73)の右辺第 1 項は交換相互作用に対応する。いま、 $i$  番目の電子スピンに着目すると、その電子スピンの周囲から感じる有効磁場 (分子場とよぶ) を

$$\hat{B}_{mf} = - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \hat{s}_j \quad (11.74)$$

とおくことで、

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \hat{s}_i \cdot (\hat{B} + \hat{B}_{mf}) \quad (11.75)$$

とかくことができる。これは、磁場  $\hat{B} + \hat{B}_{mf}$  を感じている常磁性物質の電子スピンのハミルトニアンと相応しているといえる。ここで、分子場は物質中の電子スピンの秩序状態に依存することから、磁化  $M$  を用いて

$$\hat{B}_{mf} = \lambda \hat{M} \quad (11.76)$$

と表せると近似できる ( $\lambda$  は比例定数 (分子場係数とよぶ) で、強磁性物質では  $\lambda > 0$ )。すると、低温では、磁場をかけない状態 (つまり、 $B=0$ ) とも電子スピンの整列してゆくことで得られる磁気モーメントが内部磁場をつくり、その内部磁場が電子スピンを整列させ、安定化することになる。そして、昇温すると磁化が徐々に減少し、転移温度を超えると、整列状態がこわれると解釈できる (強磁性の Weiss モデルとよぶ)。

Appendix 11. F より、原子数を  $N$  個として、スピン角運動量に替わって全合成角運動量の量子数  $J$  を用いた場合、この集団の平均の磁化  $M$  は、

$\alpha' = \frac{g_J \mu_B J B_{mf}}{k_B T}$  とおくことで、

$$M = N g_J \mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} \alpha' \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{\alpha'}{2J} \right) \right\} \quad (11.77)$$

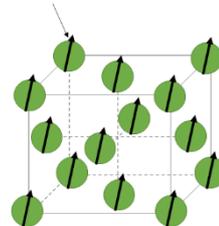
と表される。ここで分子場の仮定として式(11.78)を組み入れると

$$\alpha' = \frac{g_J \mu_B J \lambda M}{k_B T} \Leftrightarrow M = \frac{k_B T}{g_J \mu_B \lambda J} \alpha' \quad (11.78)$$

<sup>48</sup> 強磁性の他に、磁場印加下でも磁化率が下がる現象が知られており、不対電子がスピンの向きを互いに逆平行になることもある (反強磁性とよぶ)。詳しくは Appendix 11. I を参照。

<sup>49</sup> 金属では、自由電子 (フェルミ準位とその近傍のみにある電子) のスピンの原子やイオン間の交換相互作用を媒介している。この自由電子に基づく常磁性として、温度  $T$  にあまり依存しないものも知られている。それは、外部磁場により自由電子の  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンの数のバランスがくずれ、磁場と平行なスピンの数が、反平行のスピンの数よりも多くなることで常磁性となる。これをパウリ常磁性 (第 12 回 Appendix 12. D で後述する) とよぶ。パウリ常磁性の磁化率は、 $10^{-6} \sim 10^{-3}$  程度である。一方で、金属中の自由電子に基づく反磁性も観測されており、これはランダウ反磁性とよばれる。

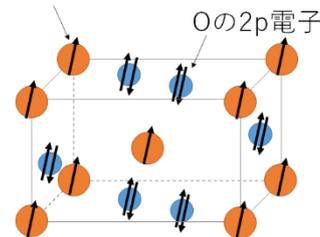
Ni の 3d 不対電子の 1 つ



Ni の結晶構造 (立方最密充填構造)

一方、金属塩 (特に酸化物) では、金属の陽イオンどうしは、交換相互作用がはたらく程短い距離には存在せず、酸素の陰イオンなどが直接交換相互作用を妨げる。それにも関わらず、金属陽イオン間で電子スピンの向きが揃うのは、酸素の 2p 軌道が介在することで、 $M-O-M$  の間で電子が定常波として広がって重ね合うために電子のエネルギーが安定化しているためである (これを超交換相互作用とよぶ)。そして、金属陽イオンの  $e_g$  軌道にある電子が、酸素原子を介して隣の金属陽イオンの非占有軌道に飛びうつったとき、その電子のスピンの向きが他の  $t_{2g}$  軌道の電子とスピンが同じであれば、フントの規則より、エネルギーがより一層下がり、強磁性となる。

Cr の 3d 不対電子の 1 つ



$\text{CrO}_2$  の結晶構造 (ルチル型)

この2式を満たす  $T$  と  $M$  を求めるには、 $\alpha'$ - $M$  平面で式(11.78)の直線と式(11.77)の曲線の交点を求めればよい (図 11-13)。特に、温度  $T$  を増大してゆくと ( $\alpha'$  は減少する方向)、ある温度に達したときにこの2つのグラフは  $\alpha' = 0$  で接して、それ以上に温度は高くないことがわかる。この温度  $T = T_c$  が強磁性でなくなり常磁性状態になる転移温度であることがわかる。

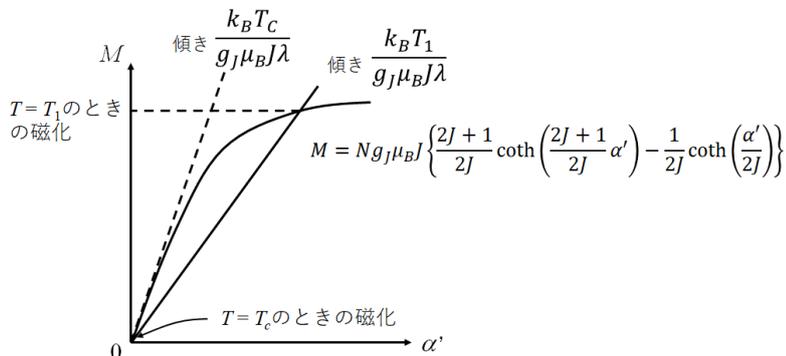


図 11-13 式(11.77)と式(11.78)を満たす  $T$  と  $M$  を求めるためのグラフ

$k_B T \gg g_J \mu_B J \lambda$  のときには、テイラー展開<sup>50</sup>を利用して式(11.77)は

$$M = Ng_J \mu_B J \left\{ \frac{J+1}{3J} \alpha' - \frac{1}{45} \frac{(J+1)\{(J+1)^2 + J^2\}}{2J^3} \alpha'^3 + \dots \right\} \\ \sim \frac{Ng_J \mu_B (J+1)}{3} \alpha' \quad (11.79)$$

と近似できるため、転移温度  $T_c$  は、

$$T_c = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)\lambda}{3k_B} \quad (11.80)$$

と求めることができる。

さらに、転移温度以上での物質の常磁性状態での磁化率を求める。小さな磁場  $B$  によって磁化が生じるとき、

$$\alpha' = \frac{g_J \mu_B J (B + B_{mf})}{k_B T} = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T} \quad (11.81)$$

のもとで、式(11.79)の近似式を用いると、

$$M = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)(B + \lambda M)}{3k_B T} \quad (11.82)$$

となり、これに式(11.80)を代入して整理すると

$$M = \frac{T_c B}{\lambda(T - T_c)} \quad (11.83)$$

が得られる。そこで、磁化率  $\chi_p$  は、 $B$  が十分に小さい場合には

$$\chi_p = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0 T_c / \lambda}{T - T_c} \quad (11.84)$$

と導かれる。式(11.84)をキュリー-ワイスの法則、分母の転移温度をキュリー温度 (またはワイス温度)、分子をキュリー定数とそれぞれよぶ。実験結果でも、転移温度を超える温度 (Fe では 1043 K, Ni では 631 K, CrO<sub>2</sub> では 386 K) では、温度に反比例して磁化率が減少する常磁性状態が観察される。

<sup>50</sup>  $|u| \ll 1$  のとき、

$$\coth u - \frac{1}{u} \sim \frac{u}{3}$$

∵  $\coth u$  の分数の分母と分子をそれぞれテイラー展開する。

$$e^u - e^{-u} \sim 2\left(u + \frac{1}{3!}u^3 + \dots\right)$$

$$\frac{1}{2\left(u + \frac{1}{3!}u^3 + \dots\right)} = \frac{1}{2u} \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{6}u^2 + \dots} \right) \\ \sim \frac{1}{2u} \left( 1 - \frac{1}{6}u^2 + \dots \right)$$

$$e^u + e^{-u} \sim 2\left(1 + \frac{1}{2}u^2 + \dots\right)$$

$$\therefore \coth u = \frac{e^u + e^{-u}}{e^u - e^{-u}} \sim \frac{1}{u} + \frac{u}{3} + \dots$$

転移温度以下の強磁性物質の磁化率は、スピンの向きがすでに一斉にそろっているにも関わらず、外部磁場に応じて変化する。これは、強磁性物質の中で、磁区とよばれるスピンの向きがそろっている領域が、空間的に分離して、各領域でスピンの向きが異なるためである<sup>51</sup>。磁区ができる理由は、図 11-14 のように、強磁性物質の内部では、外の磁力線の向きと磁化の向きは連続になっている一方で (図 11-14(a))、磁極が内部でつくる磁力線の向き (反磁界とよぶ) と反対になっており (図 11-14(b))、強磁性物質として磁気的なエネルギーとして不安定であるため、反磁界を打ち消すように、スピンの向きがそろっている領域が空間的に分離するからである (図 11-14(c))。磁区が生じている強磁性物質に外部磁場を印加すると、その磁場の向きにスピンの向きがそろった磁区の領域が大きくなり磁化率も大きくなり (図 11-14(d))、単一の磁区しかない状況になると磁化率は変化しなくなる (図 11-14(e))。印加した磁場を弱めると、磁化率も小さくなるが、外部磁場をゼロにしても磁化率はゼロにならず、残留する (残留磁化とよぶ)。

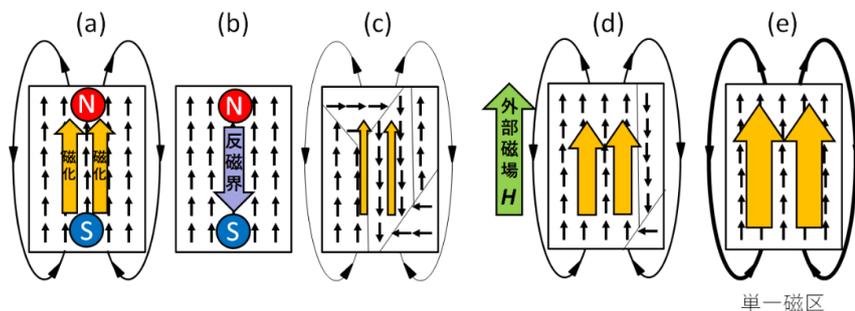


図 11-14 磁区が生じる模式図 (a-c) と強磁性体における磁化率の変化の様子 (d,e)。 (a) 外部磁力線に接続する磁化の向き, (b) 内部磁力線 (反磁界), (c) 磁区の生成による反磁界の打ち消し, (d) 外部磁界をかけることで磁化と磁化率の増大 (磁区の減少), (e) 外部磁場による単一磁区の実現 (磁化の飽和)。

さらに、逆方向の外部磁場を印加すると、逆方向のスピンの磁区の領域が大きくなることで磁化率はさらに小さくなり<sup>52</sup>、磁化の向きも反転する。磁化の向きが反転する境界での逆方向外部磁場の大きさを保持力とよぶ (図 11-15)。保持力が大きいほど、磁力の大きな磁石としてはたらく。

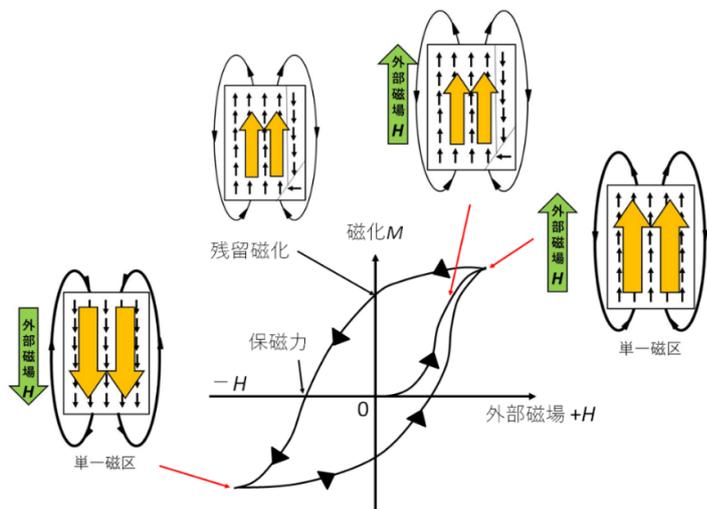
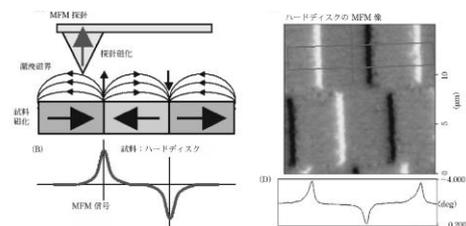


図 11-15 外部磁場により強磁性体の磁区と磁化が変化する様子 (磁気ヒステリシス曲線とよぶ。縦軸の磁化を内部磁束密度  $B$  で表すこともある)。

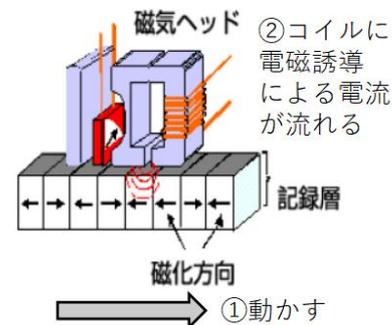
<sup>51</sup> 磁区は磁気力顕微鏡で観察することができる。磁気力顕微鏡とは、強磁性物質を小さな探針として、物質表面近傍 (高さ数 nm を保ちながら) を横方向になぞることで、物質表面から生じている磁力によって、探針の先がたわんだり反ったりする現象を、レーザー光を探針の先に照射しておいて反射光の位置ずれとして検出する走査型プローブ顕微鏡の一つである。



山岡武博, ふんせき, 44-45 (2004).

<sup>52</sup> いわゆる磁気カードやハードディスクを強力な磁石に近づけてはいけない理由である。磁気カードやハードディスクは、強磁性物質に外部から局所的に磁場を印加して、磁化の向き異なる磁区のパターンを書き込んでいる。読み取る時は、電磁石型の磁気ヘッド下で、そのパターンを動かして、コイルに流れる電流を計測して 01 の信号として読み取る。よって、いったん生じた磁区のパターンが変更されてしまう強い磁場の環境を忌避しなければ、情報は消えてしまう (もちろん、高温環境も忌避すべきである)。

### 磁気カード



### 【発展】スピントスオーバー錯体

磁気相転移は、これまで述べてきたように、常磁性と強磁性として完全に性質が異なる 2 状態間を系が遷移する現象である。これに対して、部分的に性質が混ざりあう 2 状態間を系が遷移する現象は、相転移とは区別して、クロスオーバーという。中でも、基底状態が高スピン状態と低スピン状態の境界領域にあって、温度や圧力で基底状態が低スピン状態になったり高スピン状態になったりする遷移金属錯体をスピントスオーバー錯体とよび、3d 電子を 6 個もつ  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  はその代表例として知られている (図 11-16)。

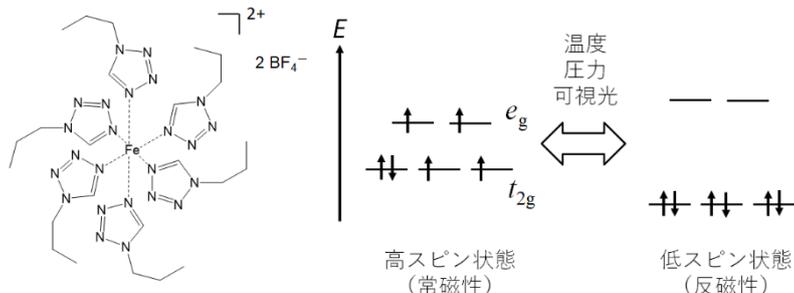


図 11-16  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  の構造式と磁気モーメントの温度依存性

この錯体は正八面体型錯体で、120 K より低温では、無色で低スピン状態 ( $S=0$ ) の反磁性を示すが、それより高温になると、赤紫色で高スピン状態 ( $S=2$ ) となり常磁性を示す。さらに、50 K 以下で可視光領域の光を照射すると、低スピン状態に変化し、長時間持続することが知られている。これは、可視光領域の波長のレーザー光をスポット状に照射して高スピン状態の領域をつくり、同じ場所を長波長のレーザー光を照射すると周囲と同じ低スピン状態に戻ることができることから、新しい光メモリーデバイス開発への発展が期待されている。

### 【発展】体内の電子スピんで地磁気を感じて行動する生物

生物の中には、地磁気を利用して生息地をもとめて移動しているものがある。細菌では走磁性細菌がその代表例であり、渡りをする昆虫や魚類や鳥類も好例である。渡りをしない生物でも地磁気を感じる感覚の研究が近年盛んになっている。走磁性細菌は、その体内に取り込んだ鉄イオンを酸化して、100 nm 程度の大きさの四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子 (マグネタイトとよぶ) を 10 個程度合成しており、マグネタイトがフェリ磁性<sup>53</sup>に由来する磁化率をもつので、地磁気を感じる伏角コンパス<sup>54</sup> (池などの水面と水底の位置の探索) として利用している (図 11-17)。

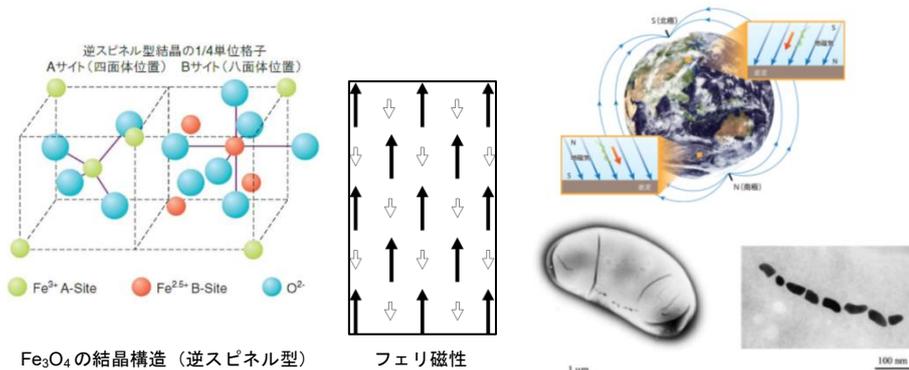
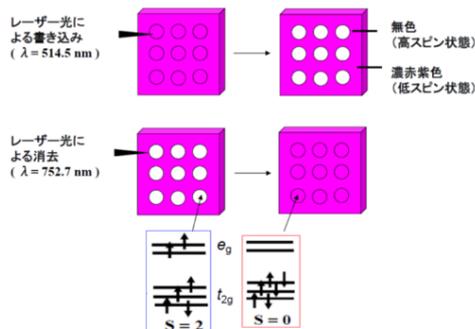


図 11-17 四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の特徴と走磁性細菌の電子顕微鏡写真<sup>55</sup>

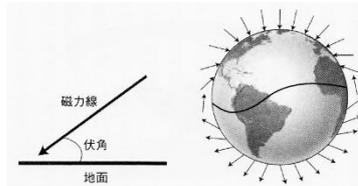


#### 53 フェリ磁性：

常磁性状態から降温して磁気相転移した状態において、構成原子やイオンの全スピン角運動量 (および軌道の全角運動量) から期待される磁気モーメントほど大きな磁気モーメントが観測されない磁気的性質。詳細は Appendix 11. J を参照。

#### 54 伏角コンパス：

地磁気の磁力の方向が水平面とつくる角度。重心でささえられた磁針が水平面とつくる角度であり、緯度だけでなく、水中や大気中での高低によっても変化する。



ジョンジョー・マクファデン他、『量子力学で生命の謎を解く「量子生物学」へ』, SBCreative, 2015

#### 55 図の出典：

*Nature Digest*, 7, 32, 2009.  
培養中の走磁性細菌に磁石を近づけると、走磁性細菌は磁石に寄ってくる。



Lucas Le Nagard et al., *JoVE*, 140, e58536 (2018).

渡りをする鳥類や昆虫で近年見つかったのは、植物に広く存在する光受容タンパク質クリプトクロムである。これら動物で見つかったクリプトクロムは、眼球など光受容器の細胞の細胞膜近傍に存在しており、ほ乳類にも存在することが明らかにされている。クリプトクロムは、フラビンアデニンジヌクレオチド FAD<sup>56</sup>を補因子とする。FADはクリプトクロム内で還元されて FADH<sup>-</sup>となって、同じくクリプトクロムが取り込んだ酸素分子との間で複合体をつくり、可視光領域の光で励起されて 1 電子移動して生成するラジカル FADH<sup>•</sup>とスーパーオキシドアニオンラジカル O<sub>2</sub><sup>•-</sup>（分子軌道は第 4 回 P.18 で説明した）が一重項状態（スピンの向きが反平行の状態）のみならず三重項状態（スピンの向きが平行の状態）にもなって安定化する（図 11-18）。このときの不對電子が地磁気に応答することでクリプトクロムが構造変化し、視神経側にシグナル伝達が行われている（つまり、視覚への影響）と考えられており、機構の全容解明が現在精力的に進められている。

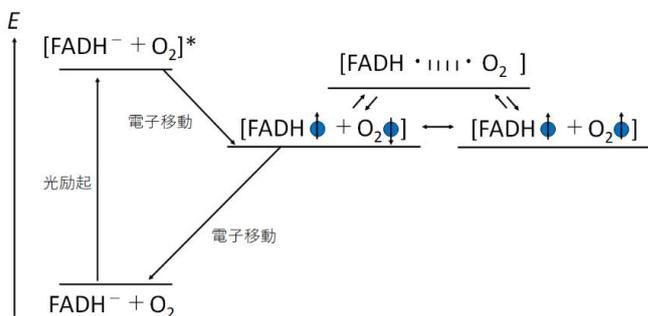


図 11-18 FADH<sup>-</sup>と酸素分子がクリプトクロム内で光励起により不對電子をもつ状態（ラジカル対生成とよぶ）へ遷移する模式図。

### 【発展】超伝導

磁気相転移には、極低温<sup>57</sup>で磁化率が負の値となる完全反磁性とよばれる現象が知られている。この転移が起きる固体に外部磁場をかけて降温すると、固体内部での磁力線は全て打ち消される状態となる（マイスナー（・オクセンフェルト）効果とよぶ）。外部から近づく磁石に対して大きな反発力を生じるため、完全反磁性の固体の上に磁石をのせると重力に拮抗して磁石は宙に浮く（図 11-19）<sup>58</sup>。これは外部磁場を打ち消すように電子が固体中で干渉なく移動できる、つまり固体中の抵抗値がゼロになることで実現され、超伝導とよぶ。電子は固体の中では通常、電圧がかかっても原子や他の電子の影響で移動に制約がかかるが（第 12 回で後述）、超伝導体では、原子の運動を介して、1 個目の電子の移動につられて 2 個目の電子が移動しやすくなる（クーパー対とよぶ）と考えられている<sup>59</sup>。現在、実用化も念頭において、高温（およそ液体窒素の沸点(77 K)～ドライアイスの昇華点(195 K)）の転移温度をもつ超伝導体の開発が行われている。

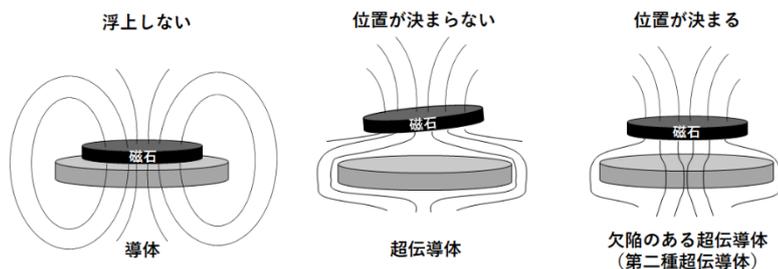
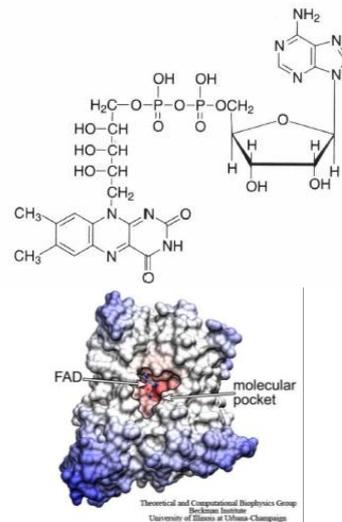


図 11-19 マイスナー（・オクセンフェルト）効果と超伝導磁気浮上

<sup>56</sup> FAD そのものはフラビン部位が青色光を吸収して蛍光を発する化合物であり、クリプトクロムは植物の概日リズム（サーカディアンリズムともよばれる）に深く関わっているタンパク質である。



<http://www.ks.uiuc.edu/Research/cryptochrome/>

<sup>57</sup> 超伝導の転移温度は、1911 年カマリン・オネス Kamerlingh Onnesによって、水銀で 4.3 K と見出されたこと（1913 年ノーベル物理学賞受賞）が契機になり、多くの金属元素、合金、金属間化合物などで測定されてきている。

<sup>58</sup> 反発力だけではなく、欠陥のある超伝導体における欠陥内部で磁束がとらわれることで（量子ピンニング効果とよぶ）浮上位置が決まる。

村上 雅人, 低温工学, 42, 414-418 (2007)

<sup>59</sup> 超伝導の理論は、バーディーン、クーパー、シュリーファー Bardeen, Cooper, Schrieffer の 1957 年の論文によって与えられた（BCS 理論とよぶ）。三人は 1972 年にノーベル物理学賞を受賞した。BCS 理論の詳細は固体物理学のテキストを参照。

## Appendix 11. A 磁気モーメントをもつ物体が外部磁場から受けるポテンシャルエネルギー<sup>60</sup>

磁束密度  $\vec{B}$  の磁場中で長さ  $d\vec{r}$  の導線素片に電流  $I$  が流れるとき、電線素片に作用するローレンツ力  $d\vec{F}$  は

$$d\vec{F} = I d\vec{r} \times \vec{B}$$

となる ( $\times$  はベクトルの外積)。いま、 $xy$  平面上にある環状導線の素片が磁場から受ける偶力  $G$  を求めると<sup>61</sup>,

$$dG_x = -IB_y dx dy$$

$$dG_y = IB_z dx dy$$

となる。この環状導線がもつ磁気モーメントを  $d\mu_z = I dx dy$  で定義しておくとして、この  $G$  は

$$d\vec{G} = d\vec{\mu} \times \vec{B}$$

とかける ( $\times$  はベクトルの外積)。有限の大きさを積分すると

$$\vec{G} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

である。ここで、この環状導線の  $x$  軸方向の素片に作用するローレンツ力は

$$dF_x = Idy \left( B_z + \frac{\partial B_z}{\partial x} dx \right) - Idy B_z = d\mu_z \frac{\partial B_z}{\partial x}$$

であるので、

$$d\vec{F} = (d\vec{\mu} \cdot \nabla) \vec{B}$$

となる。有限の大きさを積分すると

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \nabla) \vec{B}$$

これは、磁場が変化するときのみ環状導線の磁気モーメントがローレンツ力を受けることを示す。トルクが加えられて初めて磁気モーメントが磁場  $B$  から傾くようになる。その傾く角度を  $\theta$  とすると、トルクがする仕事  $W$  は

$$W = \int_0^\theta G d\theta = \int_0^\theta \mu B \sin\theta d\theta = \mu B (1 - \cos\theta)$$

である。したがって、磁気モーメントのポテンシャルエネルギー  $U$  は、角度  $\theta$  に依存する項として、

$$U = -\mu B \cos\theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

と導かれる。

## Appendix 11. B 角運動量の演算子

電子は原子核のまわりで運動していることから、その軌道での運動の向きは角運動量  $\vec{L}$  に関連付けられる (軌道のエネルギーと形は第 3 回で運動エネルギーから導いた)。角運動量は、位置  $\vec{r}$  で速度  $\vec{v}$  で動いている粒子 (質量  $m$ ) に対して

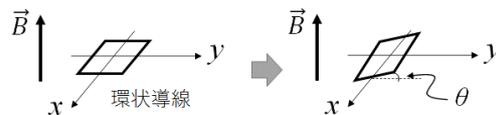
$$\vec{L} \equiv \vec{r} \times m\vec{v} = \vec{r} \times \vec{p}$$

で定義される ( $\times$  はベクトルの外積を表す)。 $\vec{p}$  は運動量である。すなわち、 $\vec{r}$  と  $\vec{p}$  がなす角を  $\delta$  とおくと、

$$\vec{L} = \sin\delta |\vec{r}| |\vec{p}| \vec{c}$$

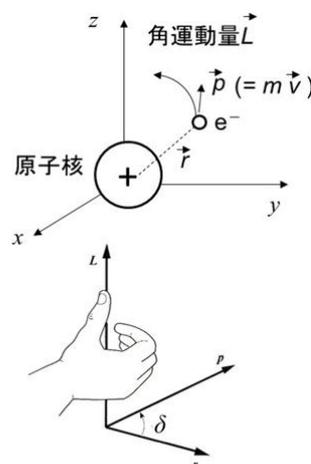
<sup>60</sup> 出典:

Blundell, 中村訳, 固体の磁性, 内田老鶴圃 (2015), p.256



<sup>61</sup> 偶力:

同じ大きさで、平行かつ反対向きの2つの力。並進ではなく回転をうみだす。



$\vec{c}$  は  $\vec{r}$  と  $\vec{p}$  のつくる平面に垂直な単位ベクトルで、 $\vec{r}, \vec{p}, \vec{c}$  は右手座標系をつくるように向いている

であり ( $\vec{e}_i$ は $\vec{r}$ と $\vec{p}$ がなす平面に垂直な単位ベクトル),

$$\vec{L} = (yp_z - zp_y)\vec{e}_x + (zp_x - xp_z)\vec{e}_y + (xp_y - yp_x)\vec{e}_z$$

である ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ は 3次元直交座標系の単位ベクトル)。よって, 角運動量  $\vec{L}$ の各成分は

$$yp_z - zp_y = L_x$$

$$zp_x - xp_z = L_y$$

$$xp_y - yp_x = L_z$$

となる。今, 位置と運動量の演算子は,  $\hat{x}$ ならびに $\hat{p}_x = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$  と表せる

ので<sup>62</sup>, 角運動量の演算子 $\hat{L}$ について

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\frac{h}{2\pi}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\frac{h}{2\pi}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\frac{h}{2\pi}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

である。これらを 3次元極座標 (第 1回 Appendix 1. J) で表すと

$$\hat{L}_x = -i\frac{h}{2\pi}\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_y = -i\frac{h}{2\pi}\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

となり, 角運動量の大きさを 2 乗した値の演算子 $\hat{L}^2$ は

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

と求まる。そこで, 第 3 回 P.4 で導いた水素原子中の電子の波動関数  $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$  に対して, 角運動量の大きさの 2 乗および各成分の演算子をそれぞれハミルトニアンとしてシュレーディンガー方程式を解くと,

$$\hat{L}^2\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \frac{h^2}{4\pi^2}l(l+1)\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

$$\hat{L}_x\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \rightarrow \text{固有値が求まらない}$$

$$\hat{L}_y\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \rightarrow \text{固有値が求まらない}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \frac{h}{2\pi}m\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

$$\hat{L}\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \rightarrow \text{固有値が求まらない}$$

となる。つまり, 水素原子中の電子の軌道角運動量の大きさは $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$

であり, 軌道角運動量の 3 方向成分の全てを同時に定めることはできない

が, 軌道角運動量のある 1 方向の成分のみが $\frac{h}{2\pi}m$ と求まる。

<sup>62</sup> 運動量の演算子は定義とみなされる。波長 $\lambda$  で 1 次元に進む平面波の波動関数

$$\Psi = \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}x\right)$$

とこの運動量の演算子をつかって, 1 次元の (時間に依存しない) シュレーディンガー方程式 (第 3 回 Appendix 3. D で導出した) に適用すると,

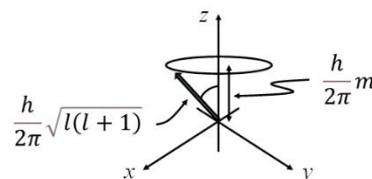
$$-i\frac{h}{2\pi}\frac{d\Psi}{dx} = -i\frac{h}{2\pi}\frac{d}{dx}\left(\exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}x\right)\right)$$

$$= \frac{h}{\lambda}\exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}x\right) = \frac{h}{\lambda}\Psi$$

ド・ブロイの仮説 (第 3 回 P.2) に基づけば

$$-i\frac{h}{2\pi}\frac{d\Psi}{dx} = p\Psi$$

であり, 波動関数 $\Psi$ の固有値として運動量  $p$  が求まる。



Appendix 11. C ハートリー積で表される全波動関数の固有値<sup>63</sup>

準安定ヘリウム原子や水素分子など、直交する 2 つの軌道波動関数を電子 2 個が占める場合の全波動関数について、ハートリー積で表されるとして、軌道角運動量（軌道角運動量の大きさの 2 乗と 1 方向成分の大きさ）とスピン角運動量（スピン角運動量の大きさの 2 乗と 1 方向成分の大きさ）を計算してみよう。ただし、軌道角運動量の大きさの 2 乗の演算子  $\hat{L}^2$  は、非球形の軌道では方位量子数  $l$  だけでなく磁気量子数  $m$  も含めた固有値を与えることになるので、ここでは全波動関数に対して演算子  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{s}^2$ ,  $\hat{s}_z$  それぞれを作用させて計算すれば十分である。

準安定ヘリウム原子（図 11-5）のハートリー積で表された全波動関数

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2)$$

はパウリの原理を満たす（軌道について反対称で、スピンについては対称）。軌道角運動量の 1 方向の成分の大きさは、 $\hat{L}_z = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}$  を作用させると、 $\hat{L}_{zi}\phi_{is} = 0 \cdot \phi_{is}$  ( $i = 1, 2$ ) であること（s 軌道は方位量子数  $l = 0$  だから）を用いて、

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \Psi_a &= (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \hat{L}_{z1}\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{1s}(1)\hat{L}_{z2}\phi_{2s}(2) - \hat{L}_{z1}\phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \\ &\quad - \phi_{1s}(2)\hat{L}_{z2}\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) \\ &= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) = 0 \cdot \Psi_a \end{aligned}$$

つまり、固有値として 0 であると導かれる。続いて、スピン角運動量 1 方向の成分の大きさは、 $\hat{s}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}$  を作用させると、 $\hat{s}_{zi}\alpha_i = \frac{1}{2} \cdot \alpha_i$  ( $i = 1, 2$ ) であることを用いて、

$$\begin{aligned} \hat{s}_z \Psi_a &= (\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \{ \hat{s}_{z1}\alpha(1)\alpha(2) \\ &\quad + \alpha(1)\hat{s}_{z2}\alpha(2) \} \\ &= 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2) = 1 \cdot \Psi_a \end{aligned}$$

つまり、固有値として 1 であると導かれる。さらに、スピン角運動量の大きさの 2 乗は、 $\hat{s}^2 = \hat{s}_- \hat{s}_+ + \hat{s}_z^2 + \hat{s}_z$  を作用<sup>64</sup>するので（ $\hat{s}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}$ ,  $\hat{s}_+ = \hat{s}_{+1} + \hat{s}_{+2}$ ,  $\hat{s}_- = \hat{s}_{-1} + \hat{s}_{-2}$  に注意する）、

$$\hat{s}^2 \Psi_a = (\hat{s}_- \hat{s}_+ + \hat{s}_z^2 + \hat{s}_z) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \} \alpha(1)\alpha(2)$$

右辺についてスピン波動関数のみで計算すると、

$$\begin{aligned} \hat{s}_- \hat{s}_+ \alpha(1)\alpha(2) &= \hat{s}_- (\hat{s}_{+1} + \hat{s}_{+2}) \alpha(1)\alpha(2) = \hat{s}_- \{ \hat{s}_{+1}\alpha(1)\alpha(2) + \alpha(1)\hat{s}_{+2}\alpha(2) \} \\ &= 0 \cdot \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

<sup>63</sup> 出典：

山崎勝義, 分子科学アーカイブス AC0012 Pauli 原理と Slater 行列式, 分子科学会, 2009

<sup>64</sup> 一般に、角運動量の演算子には  $\hat{L}_+$ ,  $\hat{L}_-$  という昇降演算子が導入される。定義は

$$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

であり、角運動量の大きさの量子数  $l$ , ある方向の角運動量の量子数  $m$  をもつ波動関数  $\psi$  に対して、

$$\hat{L}_\pm \psi_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \psi_{l,m \pm 1}$$

という漸化式を与える（証明は下記の出典を参照）。スピン角運動量の場合、

$$\hat{s}_{i+}\alpha(i) = 0$$

$$\begin{aligned} \hat{s}_{i+}\beta(i) &= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)}\alpha(i) \\ &= \alpha(i) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{s}_{i-}\alpha(i) &= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}-1\right)}\beta(i) \\ &= \beta(i) \end{aligned}$$

$$\hat{s}_{i-}\beta(i) = 0$$

山崎勝義, 分子科学アーカイブス AC0002 Clebsch-Gordan 係数と射影演算子, 分子科学会, 2007

$$\begin{aligned}\hat{s}_z \alpha(1) \alpha(2) &= (\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}) \alpha(1) \alpha(2) = \hat{s}_{z1} \alpha(1) \alpha(2) + \alpha(1) \hat{s}_{z2} \alpha(2) \\ &= \frac{1}{2} \alpha(1) \alpha(2) + \frac{1}{2} \alpha(1) \alpha(2) = 1 \cdot \alpha(1) \alpha(2)\end{aligned}$$

となるので,

$$\begin{aligned}\hat{s}^2 \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1) \} \\ &\quad \times \{ 0 \cdot \alpha(1) \alpha(2) + 1^2 \cdot \alpha(1) \alpha(2) + 1 \cdot \alpha(1) \alpha(2) \} = 2 \Psi_a\end{aligned}$$

であり, 固有値として 2 が導かれる。

以上より,  $\Psi_a$  は演算子  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{s}^2$ ,  $\hat{s}_z$  それぞれを作用させても固有値を与えたことから, シュレーディンガー方程式を満たす波動関数が満たすべき十分性を示せた。

次に, 図 11-5(c) に対応する全波動関数

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \}$$

についても, 演算子  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{s}_z$ ,  $\hat{s}^2$  それぞれを作用させて計算する。すると

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \Psi_1 &= (\hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \hat{L}_{z1} \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) \\ &\quad + \phi_{1s}(1) \alpha(1) \hat{L}_{z2} \phi_{2s}(2) \beta(2) - \hat{L}_{z1} \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \\ &\quad - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \hat{L}_{z2} \phi_{2s}(1) \beta(1) \} = 0 \cdot \Psi_1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{s}_z \Psi_1 &= (\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \hat{s}_{z1} \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) + \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \hat{s}_{z2} \beta(2) \\ &\quad - \phi_{1s}(2) \hat{s}_{z1} \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \hat{s}_{z2} \beta(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{2} \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \frac{1}{2} \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) + \frac{1}{2} \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \right\} \\ &= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \} \\ &= 0 \cdot \Psi_1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{s}^2 \Psi_1 &= (\hat{s}_- \hat{s}_+ + \hat{s}_z^2 + \hat{s}_z) \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) \} \\ &= \dots \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \alpha(1) \phi_{2s}(2) \beta(2) + \phi_{1s}(1) \beta(1) \phi_{2s}(2) \alpha(2) \\ &\quad - \phi_{1s}(2) \alpha(2) \phi_{2s}(1) \beta(1) - \phi_{1s}(2) \beta(2) \phi_{2s}(1) \alpha(1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1) \} \{ \alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2) \}\end{aligned}$$

となり、スピン角運動量の大きさの 2 乗の演算子  $\hat{s}^2$  では固有値が求まらないことがわかる。つまり、 $\Psi_1$  にはシュレーディンガー方程式を満たす波動関数が満たすべき十分性が認められない。一方で、

$$\frac{1}{2}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \equiv \Psi_t$$

は、演算子  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{s}_z$ ,  $\hat{s}^2$  それぞれを作用させると固有値が求まる (計算は省略する)。

## Appendix 11.D スピン-軌道相互作用

古典的な電磁気学から考えよう。電子 (電荷:  $-e$ ) の原子核 (有効核電荷  $Z'e$ ) 周囲での運動は、電子における相対座標では、原子核が電子の周囲を距離  $R$  にて速度  $\vec{v}$  で動いているとみなせる (図 11-20)。

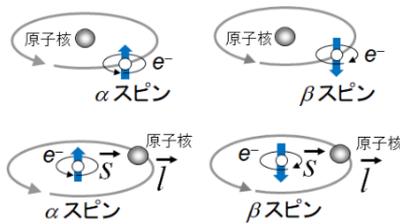


図 11-20 電子からみたときの原子核の運動

まずは、この原子核の電流が周囲につくる磁場を、E-B 対応の SI 単位系 で求める。マクスウェル方程式の一つ ( $\vec{H}$ : 磁場,  $\vec{D}$ : 電束密度,  $\vec{J}$ : 電流密度,  $\vec{E}$ : 電場,  $\vec{B}$ : 磁束密度,  $\epsilon_0$ : 真空の誘電率,  $\mu_0$ : 真空の透磁率)

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{J}$$

において、静電場であるとして ( $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$ ),  $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{A}$  であるベクトル

ポテンシャル<sup>65</sup>を適用すると、

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \mu_0 \vec{J}$$

が導かれる。ここで

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{A} &= \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} \\ (\text{クーロンゲージ}) \quad \nabla \cdot \vec{A} &= 0 \end{aligned}$$

を利用すれば

$$\nabla^2 \vec{A} = -\mu_0 \vec{J}$$

が成り立つ。グリーン関数法<sup>66</sup>でこの微分方程式を解くことができ、

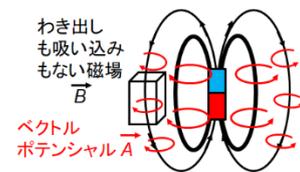
$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

が導かれる (電子および原子核の位置を  $\vec{r}, \vec{r}'$  で表し,  $|\vec{r} - \vec{r}'| = R$ ,  $d^3\vec{r}'$  は電荷に対して全空間で積分するための体積素片である)。よって原子核の運動でできる磁場は

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \nabla \times \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \nabla \times \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{R} d^3\vec{r}'$$

ここで  $\vec{J}(\vec{r}') = (J_x, J_y, J_z)$ ,  $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}' = (R_x, R_y, R_z)$  とおくと

<sup>65</sup> 磁場  $\vec{B}$  ( $=\mu_0\vec{H}$ ) がわき出しのない条件 ( $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ ) を満たせば,  $\vec{B}$  は  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  となるベクトル場  $\vec{A}$  で表される ( $\because \nabla \cdot (\nabla \times \vec{A}) = 0$ )。



<sup>66</sup> グリーン関数法:

一般に,  $y(x)$  が演算子  $\hat{L}$  で微分方程式

$$\hat{L}y(x) = f(x)$$

を満たすとき、

$$\hat{L}G(x, s) = \delta(x - s)$$

( $\delta$  はデルタ関数) を満たす関数  $G(x, s)$  を見つけると,  $y(x)$  の解は

$$y(x) = \int G(x, s)f(s)ds$$

と求まる。詳しくは微分方程式のテキストを参照すること。

$$\nabla \times \frac{\vec{J}}{R} = \left( \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{J_z}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_z} \left( \frac{J_y}{R} \right), \frac{\partial}{\partial R_z} \left( \frac{J_x}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_x} \left( \frac{J_z}{R} \right), \frac{\partial}{\partial R_x} \left( \frac{J_y}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{J_x}{R} \right) \right)$$

であり,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{J_z}{R} \right) &= \frac{\partial J_z}{\partial R_y} \frac{1}{R} + J_z \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{1}{R} \right) = \frac{\partial J_z}{\partial R_y} \frac{1}{R} + J_z \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{1}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}} \right) \\ &= \frac{\partial J_z}{\partial R_y} \frac{1}{R} + J_z \frac{-R_y}{(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)^{\frac{3}{2}}} = -J_z \frac{R_y}{R^3} \end{aligned}$$

と変形できるので (電流  $J_z$  の  $R_y$  依存性は無視した), 同様の変形により

$$\frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{J_z}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_z} \left( \frac{J_y}{R} \right) = -J_z \frac{R_y}{R^3} + J_y \frac{R_z}{R^3} = \frac{1}{R^3} (J_y R_z - J_z R_y)$$

$$\frac{\partial}{\partial R_z} \left( \frac{J_x}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_x} \left( \frac{J_z}{R} \right) = -J_x \frac{R_z}{R^3} + J_z \frac{R_x}{R^3} = \frac{1}{R^3} (J_z R_x - J_x R_z)$$

$$\frac{\partial}{\partial R_x} \left( \frac{J_y}{R} \right) - \frac{\partial}{\partial R_y} \left( \frac{J_x}{R} \right) = -J_y \frac{R_x}{R^3} + J_x \frac{R_y}{R^3} = \frac{1}{R^3} (J_x R_y - J_y R_x)$$

$$\therefore \nabla \times \frac{\vec{J}}{R} = \frac{\vec{J} \times \vec{R}}{R^3}$$

となる。したがって,

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J} \times \vec{R}}{R^3} d^3\vec{r}'$$

となる。今, 原子核の運動が電流密度をなしているから

$$\vec{J} = Z^{\#} e \vec{v}$$

であり, 軌道の角運動量  $\vec{l} = m \vec{v} \times \vec{R}$  を考えれば, 原子核の運動でできる磁場の演算子  $\hat{B}$  は, 軌道の角運動量の演算子  $\hat{l}$  を用いて

$$\hat{B} = \frac{\mu_0 Z^{\#} e h}{4\pi m 2\pi R^3} \hat{l}$$

と表される (角運動量  $\vec{l}$  に対応する演算子は  $\frac{h}{2\pi} \hat{l}$  である)。よって, この磁場

から電子のスピン  $\hat{s}$  がうける相互作用のエネルギーは

$$E = -\frac{1}{2} g \mu_B \hat{s} \cdot \hat{B} = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \frac{g \mu_B e \mu_0 Z^{\#}}{m 4\pi R^3} \hat{s} \cdot \hat{l}$$

と表される ( $\mu_B$  はボーア磁子)。特に,  $1/2$  という因子は相対論的效果を含めたディラック方程式<sup>67</sup>から導入される。

<sup>67</sup> ディラック方程式はシュレーディンガー方程式のハミルトニアンに相対論的效果を含めた場合の波動方程式である。詳細は下記の出典を参照。

日笠健一, 『ディラック方程式』サイエンス社, p.14, 2014.

## Appendix 11. E フントの規則とスピン-軌道相互作用

合成角運動量の量子数  $j$  は離散した値であり, 軌道角運動量とスピン角運動量の方によって, それぞれの量子数  $l$  と  $s$  を用いて

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

となる。よって, 電子 1 個についてのスピン-軌道相互作用のエネルギー  $E_{l,s,j}$  は

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2} hc\tilde{A}\{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)\}$$

であり、電子が複数個あれば、全軌道角運動量量子数  $L$ 、全スピン角運動量量子数  $S$ 、全合成角運動量量子数  $J$  はそれぞれ

$$L = \sum_i l_i$$

$$S = \sum_i s_i$$

$$J = \sum_i j_i$$

として、

$$E_{L,S,J} = \frac{1}{2} hc\tilde{A}\{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)\}$$

かつ

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

を考えることになる。次に、 $J$  のとり得る値の範囲を考えよう。全軌道角運動量量子数  $L$  と全スピン角運動量量子数  $S$  はそれぞれ、全軌道角運動量磁気量子数  $M_L$  と全スピン角運動量量子数  $M_S$  にたいして

$$\sum_i m_{l_i} \equiv M_L = L, L-1, \dots, 0, \dots, -L$$

$$\sum_i m_{s_i} \equiv M_S = S, S-1, \dots, 0, \dots, -S$$

という関係がある。複数個の電子のスピン-軌道相互作用のエネルギーが大きくなるように  $J$  の値を考えると、 $J$  は最大で  $L+S$  なので、 $L$  も  $S$  も大きい方がよいが、そのうち  $S$  は  $m_s=1/2$  と  $m_s=-1/2$  の 2 つしかないため、 $S$  が大きくなるには、 $M_S$  が大きければよく、スピン磁気量子数が同じである電子の数が多いことに対応する。

具体的に 2p 軌道 ( $n=2, l=1, m_l=-1, 0, 1$ ) に電子が 2 個あるとき、電子が 4 個あるときのそれぞれの電子配置について、 $M_L, M_S, L, S, J$  を全て書き出してみる (2p<sub>z</sub> 軌道は  $\Psi_{2,1,0}$  であり、2p<sub>x</sub> 軌道と 2p<sub>y</sub> 軌道は  $\Psi_{2,1,1}$  と  $\Psi_{2,1,-1}$  の線形結合であることを思い出そう (第 3 回))。

・電子が 2 個の場合

$m_{l_1}=1$	$m_{l_2}=0$	$m_{l_3}=-1$	$M_L$	$M_S$	$L$	$S$	$J$	$J(J+1)-S(S+1)-L(L+1)$
↑↓			1+1=2	1/2+(-1/2)=0	2	0	2,1,0	0, -4, -6
↑	↑		1+0=1	1/2+1/2=1	1	1	2,1,0	2, -2, -4
↑	↓		1+0=1	1/2+(-1/2)=0	1	0	1	0
↑		↑	1+(-1)=0	1/2+1/2=1	0	1	1	0
↑		↓	1+(-1)=0	1/2+(-1/2)=0	0	0	0	0
↓	↑		1+0=1	(-1/2)+1/2=0	1	0	1	0
↓	↓		1+0=1	(-1/2)+(-1/2)=-1	1	1	2,1,0	2, -2, -4
↓		↑	1+(-1)=0	(-1/2)+(-1/2)=-1	0	1	1	0
↓		↓	1+(-1)=0	1/2+(-1/2)=0	0	0	0	0
	↑↓		0+0=0	1/2+(-1/2)=0	0	0	0	0
	↑	↑	0+(-1)=-1	1/2+1/2=1	1	1	2,1,0	2, -2, -4
	↑	↓	0+(-1)=-1	1/2+(-1/2)=0	1	0	1	0
	↓	↑	0+(-1)=-1	(-1/2)+1/2=0	1	0	1	0
	↓	↓	0+(-1)=-1	-1/2+(-1/2)=-1	1	1	2,1,0	2, -2, -4
		↑↓	(-1)+(-1)=-2	-1/2+(-1/2)=-1	2	0	2,1,0	0, -4, -6

## ・電子が 4 個の場合

$m_1=1$	$m_1=0$	$m_1=-1$	$M_L$	$M_S$	$L$	$S$	$J$	$J_z$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$1+1+0+0=2$	$1/2+(-1/2)+1/2+(-1/2)=0$	2	0	2.1.0	0, -4, -6
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1+1+0+(-1)=1$	$1/2+(-1/2)+1/2+1/2=1$	1	1	2.1.0	2, -2, -4
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$1+1+0+(-1)=1$	$1/2+(-1/2)+1/2+(-1/2)=0$	1	0	1	0
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$1+1+0+(-1)=1$	$1/2+(-1/2)+(-1/2)+1/2=0$	1	0	1	0
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$1+1+0+(-1)=1$	$1/2+(-1/2)+(-1/2)+(-1/2)=-1$	1	1	2.1.0	2, -2, -4
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	$1+1+(-1)+(-1)=0$	$1/2+(-1/2)+(-1/2)+1/2=0$	0	0	0	0
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1+0+0+(-1)=0$	$1/2+1/2+(-1/2)+1/2=1$	0	1	1	0
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$1+0+0+(-1)=0$	$1/2+1/2+(-1/2)+(-1/2)=0$	0	0	0	0
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1+0+0+(-1)=0$	$(-1/2)+1/2+(-1/2)+1/2=0$	0	0	0	0
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$1+0+0+(-1)=0$	$(-1/2)+1/2+(-1/2)+(-1/2)=-1$	0	1	1	0
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$1+0+(-1)+(-1)=-1$	$1/2+1/2+1/2+(-1/2)=1$	1	1	2.1.0	2, -2, -4
$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1+0+(-1)+(-1)=-1$	$1/2+(-1/2)+1/2+(-1/2)=0$	1	0	1	0
$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$1+0+(-1)+(-1)=-1$	$(-1/2)+1/2+1/2+(-1/2)=0$	1	0	1	0
$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1+0+(-1)+(-1)=-1$	$(-1/2)+(-1/2)+1/2+(-1/2)=-1$	1	1	2.1.0	2, -2, -4
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$0+0+(-1)+(-1)=-2$	$1/2+(-1/2)+1/2+(-1/2)=0$	2	0	2.1.0	0, -4, -6

以上より、 $S$  が大きい電子配置が、スピン-軌道相互作用のエネルギー一分だけ原子軌道を安定化できる ( $L$  だけが大きくてもダメ)。d 軌道や f 軌道についても同様に考えることで、フントの規則を理解することができる。ただし、フントの規則は、すべての原子軌道で観測されている電子配置を説明できる規則ではなく、例外も存在することが知られている。

### Appendix 11. F 一様磁場下での合成角運動量の離散値を用いた常磁性磁化率の算出

不対電子をもつ原子またはイオンの集団に、一様磁場  $\vec{B} = (0, 0, B_z)$  を外部から印加した際の常磁性磁化率を求める。この原子またはイオンの不対電子の全合成角運動量  $J$  の  $z$  軸方向の成分  $J_z$  は、磁場  $\vec{B}$  に対して、離散的な値  $(-J, -J+1, \dots, J-1, J)$  しかとることができない。よって、

$$\mu_z = -g_J \mu_B J_z \quad (\text{ただし } J_z = -J, -J+1, \dots, J-1, J)$$

として磁化の平均値  $M$  を求める必要がある。このときの不対電子の向きの分布はボルツマン因子 (第 5 回の P.3) に従うものと近似でき、不対電子の向きの確率分布  $P$  を

$$P \propto \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right) = D \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right)$$

とおく ( $D$  は比例定数)。原子数を  $N$  とすると、 $z$  軸方向の磁化の平均値  $M$  は、

$$M = \frac{N \sum_{J_z=-J}^J (-g_J \mu_B J_z) D \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right)}{\sum_{J_z=-J}^J D \exp\left(\frac{-g_J \mu_B J_z B_z}{k_B T}\right)}$$

となる。 $\alpha = \frac{g_J \mu_B J B_z}{k_B T}$  とおくと、

$$M = \frac{Nk_B T \sum_{J_z=-J}^J \left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right)}{B_z \sum_{J_z=-J}^J \exp\left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right)}$$

と変形できる。さらに  $b = \exp\left(-\frac{\alpha}{J}\right)$  とおくと、

$$\begin{aligned} \sum_{J_z=-J}^J \exp\left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right) &= b^{-J} + b^{-(J+1)} + \dots + b^{(J-1)} + b^J \\ &= b^{-J}(1 + b + \dots + b^{2J}) = b^{-J} \frac{1 - b^{2J+1}}{1 - b} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{J_z=-J}^J \left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{J} J_z\right) &= \left(-\frac{\alpha}{J}\right) \{-Jb^{-J} + (-J+1)b^{-(J+1)} + \dots + (J-1)b^{(J-1)} + Jb^J\} \\ &= \left(-\frac{\alpha}{J}\right) b^{-J} \{-J + (-J+1)b + \dots + (J-1)b^{(2J-1)} + Jb^{2J}\} \\ &= \left(-\frac{\alpha}{J}\right) b^{-J} \sum_{k=1}^{2J+1} \{k - (J+1)\} b^{k-1} \\ &= \left(-\frac{\alpha}{J}\right) b^{-J} \left\{ \sum_{k=1}^{2J+1} k b^{k-1} - (J+1) \sum_{k=1}^{2J+1} b^{k-1} \right\} \\ &= \left(-\frac{\alpha}{J}\right) b^{-J} \left\{ \frac{1}{1-b} \left( \frac{1-b^{2J+1}}{1-b} - (2J+1)b^{2J+1} \right) - (J+1) \frac{1-b^{2J+1}}{1-b} \right\} \end{aligned}$$

と求まる<sup>68</sup>。したがって、磁化率  $M$  はこれらを代入して

$$\begin{aligned} M &= \frac{Nk_B T \alpha}{B_z} \frac{1}{2J} \left\{ \frac{(2J+1)(1+b^{2J+1})}{1-b^{2J+1}} - \frac{1+b}{1-b} \right\} \\ &= Ng_J \mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right\} \end{aligned}$$

と求まる ( { } の中をブリュアン関数  $B_J(\alpha)$  とよぶ<sup>69</sup>)。

高温・低磁場で  $k_B T \gg g_J \mu_B B_z$  ( $\alpha \ll 1$ ) のときには、テイラー展開 (P.19 欄外) を利用して

$$\begin{aligned} M &= Ng_J \mu_B J \left\{ \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{1}{45} \frac{(J+1)\{J^2 + J^2\}}{2J^3} \alpha^3 + \dots \right\} \\ &\sim \frac{N}{3} g_J \mu_B (J+1) \alpha = \frac{N}{3} \frac{g_J^2 J (J+1) \mu_B^2 B_z}{k_B T} \end{aligned}$$

となる。

<sup>68</sup> 最後の式変形では

$$\sum_{k=1}^{2J+1} b^{k-1} = \frac{1 - b^{2J+1}}{1 - b}$$

の両辺を  $b$  で微分して、

$$\frac{d}{db} \left( \sum_{k=1}^{2J+1} b^{k-1} \right) = \sum_{k=1}^{2J+1} k b^{k-1}$$

$$\frac{d}{db} \left( \frac{1 - b^{2J+1}}{1 - b} \right)$$

$$= \frac{1}{1-b} \left( \frac{1 - b^{2J+1}}{1-b} - (2J+1)b^{2J+1} \right)$$

つまり、

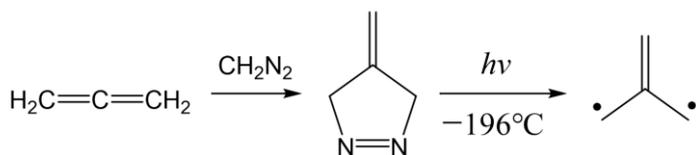
$$\sum_{k=1}^{2J+1} k b^{k-1} = \frac{1}{1-b} \left( \frac{1 - b^{2J+1}}{1-b} - (2J+1)b^{2J+1} \right)$$

を利用した。

<sup>69</sup>  $\coth$  は「ハイパボリックコタンジェント」と読み、双曲線関数の一つ。

$$\coth \alpha = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}}$$

## Appendix 11. G トリメチレンメタンの合成経路



Acc. Chem. Res., 5, 242-248 (1971)

## Appendix 11. H 電子常磁性共鳴分光法

電子 1 個のみ (不対電子) をもつ水素原子 1 個に  $z$  軸方向に一様な外部磁場  $B_z$  が印加されると (水素原子半径は著しく小さいので、ラーモア反磁性の項を無視できるとして)、シュレーディンガー方程式は式(11.42)から

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8m_e\pi^2}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{eB_z}{2m_e}(\hat{l}_z + g\hat{s}_z) \right\} \Psi = E\Psi$$

とかける。このときの波動関数  $\Psi$  とエネルギー  $E$  は、摂動論 (第 4 回 Appendix 4. G) を利用すれば、 $n, l, m$  をそれぞれ水素原子の主量子数, 方位量子数, 磁気量子数としたときの水素原子の軌道波動関数  $\Psi_{n,l,m}$  とスピン波動関数  $\sigma$  ( $=\alpha$  または  $\beta$ ) との積 (全波動関数) およびエネルギー  $E_n$  (第 3 回 P.4) を用いて、ハミルトニアン  $\frac{eB_z}{2m_e}(\hat{l}_z + g\hat{s}_z)$  の影響を考えればよい。

つまり,

$$\begin{aligned} E &= E_n + \int \int (\Psi_{n,l,m}\sigma)^* \left( \frac{eB_z}{2m_e}(\hat{l}_z + g\hat{s}_z) \right) (\Psi_{n,l,m}\sigma) d\tau d\sigma \\ &= E_n + \frac{e}{2m_e} B_z \int \Psi_{n,l,m}^* \hat{l}_z \Psi_{n,l,m} d\tau \times \int \sigma^* \sigma d\sigma \\ &\quad + \frac{e}{2m_e} B_z \int \Psi_{n,l,m}^* \Psi_{n,l,m} d\tau \times \int \sigma^* \hat{s}_z \sigma d\sigma \\ &= -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} + \mu_B B_z m + g\mu_B B_z m_s \end{aligned}$$

が成り立つ<sup>70</sup>。ここで、 $m_s$  はスピン磁気量子数で、 $1/2$  または  $-1/2$  である。この式は、外部磁場があるとき H 原子は、磁気量子数  $m$  とスピン磁気量子数  $m_s$  の分だけ、エネルギー準位が分裂する (つまり、縮重が解ける) ことを示している。磁気量子数  $m$  だけの効果を正常 Zeeman 効果<sup>71</sup>, 磁気量子数  $m$  とスピン磁気量子数  $m_s$  の効果を異常 Zeeman 効果とそれぞれよぶ。さらに、外部磁場でスピン磁気量子数のみの違いによって縮重が解けたところに、そのエネルギー間隔  $\Delta E$  に相当する光が照射されると、エネルギー準位の低い  $\beta$  スピンがエネルギー準位の高い  $\alpha$  スピンへ遷移する。これを電子常磁性共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance; EPR) とよぶ。

$$\Delta E = \frac{1}{2} g\mu_B B_z - \left( -\frac{1}{2} g\mu_B B_z \right) = g\mu_B B_z$$

さらに興味深いのは、このとき電子が感じる磁場 (局所磁場とよぶ) は、外部磁場からわずかながら核スピンの影響を受けることである。この局所磁場  $B_z^{local}$  は  $B_z$  を用いると

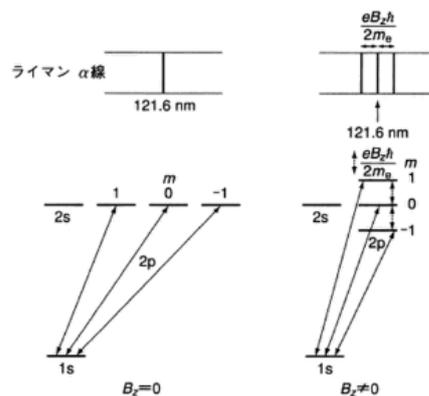
<sup>70</sup> 最後の式変形では,

$$\hat{l}_z \Psi_{n,l,m} = \frac{\hbar}{2\pi} m \Psi_{n,l,m}$$

$$\hat{s}_z \sigma = \frac{\hbar}{2\pi} m_s \sigma$$

を用いた。前者は、Appendix 11. B を参照。後者は式(11.10),(11.11)である。

<sup>71</sup> H 原子の吸収または発光スペクトルであるライマン系列  $\alpha$  線 ( $m=1, 0, -1$ ) は、外部磁場を印加すると、正常ゼーマン効果により次のように 3 つに分裂をする ( $\hbar = h/2\pi$ )。実際には、異常ゼーマン効果までが観測されて、 $g$  はほぼ 2 なので、4 つに分裂することが知られている。



小尾, 渋谷, 『基礎量子化学』, 化学同人 (2002)

$$B_z^{local} = B_z + am_I$$

と表すことができる (比例定数  $a (> 0)$  を超微細結合定数<sup>72</sup> とよぶ)。すると、H 原子の共鳴条件  $g\mu_B B_z$  は、核スピン磁気量子数が  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  だから、 $g\mu_B B_z - \frac{a}{2}$ 、 $g\mu_B B_z + \frac{a}{2}$  の 2 つへと変化することになる (図 11-21)。

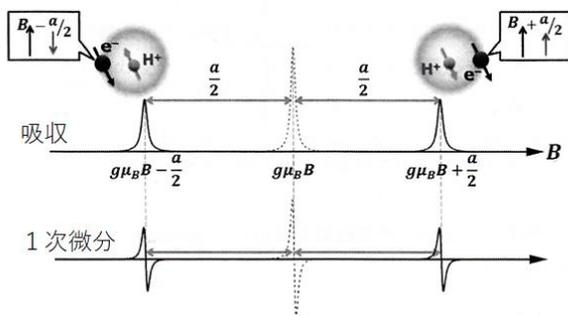


図 11-21 水素原子における核スピン ( $m_I = 1/2, -1/2$ ) による電子常磁性共鳴の模式図。

したがって、この非常に小さなエネルギー間隔に相当する波長をもつ光 (実験装置では、波長がおおよそ 3 cm の光 (マイクロ波領域であり、周波数は 9500MHz) を用いることが多い) の吸収を、外部磁場を掃引しながら計測できれば、分子の中における H 原子の核スピンに由来する局所磁場を電子スピン遷移から知ることができる<sup>73</sup>。これを EPR 分光法とよび、分子やイオンの骨格や不対電子の有無を調べる有力なツールとなっている (図 11-22)。特に、超微細結合定数  $a$  は、周囲の電子や原子核の影響を受ける (図 11-23)。

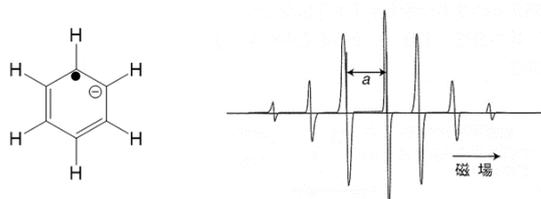


図 11-22 ベンゼンアニオンラジカル<sup>74</sup> の溶液中の EPR スペクトル。6 個の H 原子核スピンが共鳴条件の吸収ピークの分裂を引き起こし、強度比が 1:6:15:20:15:6:1 の 7 本のピークがスペクトルに表れている ( $a$  は超微細結合定数で 0.375 mT)。

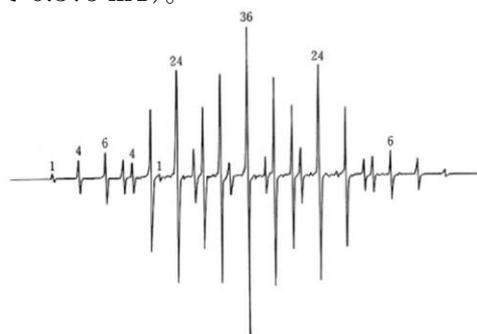
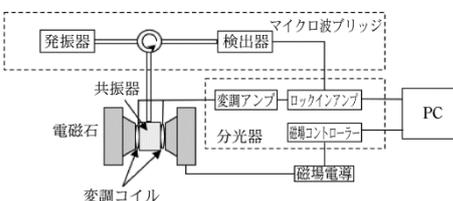


図 11-23 ナフタレンアニオンラジカル<sup>75</sup> の溶液中の EPR スペクトル。8 個の H 原子核スピンが共鳴条件の吸収ピークの分裂を引き起す。ただし、2 つの異なる  $a$  値 0.187 mT, 0.495 mT で分裂しており (強度比が 1:4:6:4:1 の分裂、および 6:24:36:24:6 の分裂にそれぞれ対応)、H 原子の局所磁場が 2 種類あることを示している。

<sup>72</sup> 単位は [G] (ガウスと読む) または [T] (テスラと読む)。1G = 0.1 mT

<sup>73</sup> EPR 分光装置は、マイクロ波光源 (発振器)、電磁石、温度制御系、磁場変調のコイルとその電子回路 (分光器) で成り立っている。共振器の中の試料がマイクロ波の光をわずかにしか吸収しないため、光量変化を直接計測することは難しい。そこで、試料周りに小さなコイル (変調コイル) を巻き、そこに 100kHz 程度の交流電流を流して電磁石の掃引磁場を変調させる。これによって、電子常磁性共鳴が起こるときの電磁石側の磁場の変化量 (微分量) を計測する。

原英之, ぶんせき, 7, 337 (2021)



<sup>74</sup> ベンゼンの溶液に電極を入れ、電圧をかけてベンゼンを還元させる。なお、<sup>12</sup>C 原子核は  $m_I = 0$  であり、EPR には寄与しない。

<sup>75</sup> ナフタレンの溶液に金属 K を添加すると、 $C_{10}H_8 + K \rightarrow K^+ + C_{10}H_8^{\cdot-}$  という反応が起きて、溶液は緑色となる。

山内淳, *Trans. Res. Inst. Oceanography*, **19**, 113 (2006).

ナフタレンの LUMO の概形は



である。アニオンラジカルの  $\pi$  電子の電子密度の大きさには 2 種類あり、これが 2 種類の H 原子の局所磁場に対応することがわかる。実際、McConnell は芳香族化合物のアニオンラジカルについて、 $i$  番目の C 原子に結合する H 原子の超微細結合定数  $a_i$  は、その C 原子の  $\pi$  電子の電子密度  $\rho_i$  に比例する、つまり

$$a_i = Q\rho_i$$

が成り立つというモデルを提唱した ( $Q_i$  は比例係数)。

## Appendix 11.1 反強磁性の転移温度と磁化率

金属酸化物 MnO などは常温では常磁性であるが、温度が転移温度を下回ると磁気相転移して、電子スピンの半数が全て  $\alpha$  スピンに、もう半数が隣接原子上で全て  $\beta$  スピンにそろうことで<sup>76</sup>、磁場印加下でも磁化率が下がる現象があらわれる。これを反強磁性とよぶ。反強磁性が起こる理由は、式(11.69)の交換積分  $J$  が負だからである。この現象は、各スピンの注目した時の 2 つの空間領域 (副格子とよぶ (図 11-24)) それぞれで強磁性と同様に分子場を与えることで理解されている (反強磁性のワイスモデル)。

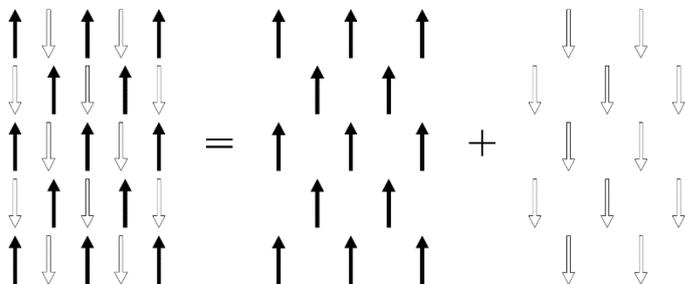


図 11-24 互いに入れ子になった副格子の模式図

$\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンの副格子をそれぞれ  $+$ ,  $-$  で表し、各副格子の分子場を他方の副格子の磁化だけに決まるとして

$$\hat{B}_+ = -|\lambda|\hat{M}_-$$

$$\hat{B}_- = -|\lambda|\hat{M}_+$$

とかくことにする。ここで、 $\lambda$  は分子場係数であり、負の値をとる。

すると各副格子の磁化  $M_+$ ,  $M_-$  は  $\alpha_{\pm} = -\frac{g_J\mu_B J|\lambda|M_{\mp}}{k_B T}$  (複合同順) とおいて

$$M_{\pm} = Ng_J\mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha_{\pm}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha_{\pm}}{2J}\right) \right\}$$

と求まる。これらの副格子はモーメントの方向以外は等価なので

$$|M_+| = |M_-| \equiv M$$

として、

$$M = Ng_J\mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right\}$$

と導くことができる ( $\alpha = \frac{g_J\mu_B J|\lambda|M}{k_B T}$  とおいた)。これは式(11.81)と同じ形の

式なので、同様にして  $T$  と  $M$  を求めることができ、転移温度 (ネール温度とよぶ)  $T_N$  は、

$$T_N = \frac{Ng_J^2\mu_B^2 J(J+1)|\lambda|}{3k_B}$$

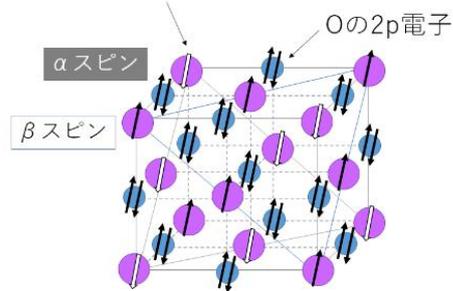
となり、磁化率も磁場  $B$  が極めて小さい場合には

$$\chi_p = \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T + T_N}$$

であるとわかる。ただし、実験結果として得られる多くの反強磁性体の転移温度はこの計算値のものとは異なる場合が多い。この不一致の原因は、一方の副格子の分子場が他方の副格子の磁化だけで決まると仮定したためなので、自身の副格子の磁化も含めた分子場に補正すると、実験結果により近づく。

<sup>76</sup> 金属酸化物では、金属の陽イオンどうしは、交換相互作用がはたらく程短い距離には存在せず、酸素の陰イオンなどが直接交換相互作用を妨げる。それにも関わらず、金属陽イオン間で電子スピンの一斉にそろうのは、酸素の 2p 軌道が介在することで、M-O-M の間で電子が定常波として広がって重ね合うために電子のエネルギーが安定化して、結晶全体のエネルギーが下がっているためである (超交換相互作用)。そして、金属陽イオンの  $e_g$  軌道にある電子が、酸素原子を介して隣の金属陽イオンの非占有軌道に飛びうつったとき、その電子のスピンの  $t_{2g}$  軌道の電子とスピンの異なる状態のほうが安定化されるのであれば (つまり、交換積分が負)、反強磁性となる。

Mnの3d不対電子の1つ



MnOの結晶構造 (塩化ナトリウム型)

## Appendix 11. J フェリ磁性の転移温度と磁化率

転移温度以下の結晶中に 3 種類の交換積分がはたらく結果 (図 11-25 のような 2 つの副格子を A, B としたときの  $J_{AA}, J_{AB}, J_{BB}$ ), 逆方向やほぼ逆方向のスピンの持つ 2 種類のイオンが存在し, 互いの磁化の大きさが異なるために全体として磁化をもつ状態をフェリ磁性とよぶ。

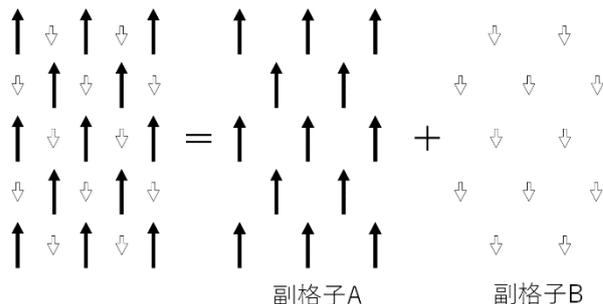


図 11-25 フェリ磁性の状態では互いに入れ子になった副格子の模式図

分子場近似として反強磁性の時 (Appendix 11. H) と同様に,  $\lambda$  を分子場係数として

$$\hat{B}_A = -|\lambda|\hat{M}_B$$

$$\hat{B}_B = -|\lambda|\hat{M}_A$$

とおき, 副格子 A と副格子 B とだけに負の交換積分がはたらくとする。

副格子 A と B それぞれにキュリー一定数  $C_A, C_B$  を定義しておく, 印加磁場を  $B_a$  として

$$M_A T = C_A (B_a - |\lambda| M_B)$$

$$M_B T = C_B (B_a - |\lambda| M_A)$$

と表すことができる。印加磁場が 0 のときでも 0 でない  $M_A, M_B$  を与えるためには

$$\begin{vmatrix} T & |\lambda|C_A \\ |\lambda|C_B & T \end{vmatrix} = 0$$

でなければならない。したがってフェリ磁性の転移温度  $T = T_C$  は

$$T_C = |\lambda|\sqrt{C_A C_B}$$

となる。さらに小さな外部磁場  $B_a$  を印加している時の磁化率  $\chi$  は, 上記の連立方程式から

$$M_A = \frac{B_a (C_A T - |\lambda| C_A C_B)}{T^2 - |\lambda|^2 C_A C_B} = \frac{B_a (C_A T - |\lambda| C_A C_B)}{T^2 - T_C^2}$$

$$M_B = \frac{B_a (C_B T - |\lambda| C_A C_B)}{T^2 - |\lambda|^2 C_A C_B} = \frac{B_a (C_B T - |\lambda| C_A C_B)}{T^2 - T_C^2}$$

であることを用いて

$$\chi = \frac{\mu_0 (M_A + M_B)}{B_a} = \frac{\mu_0 \{ (C_A + C_B) T - 2|\lambda| C_A C_B \}}{T^2 - T_C^2}$$

と求まる。実際,  $C_A = C_B$  では反強磁性の極限を考えることに相当し

$$T_C = |\lambda| C_A$$

$$\chi = \frac{\mu_0 \{ 2C_A T - 2|\lambda| C_A^2 \}}{T^2 - T_C^2} = \frac{2\mu_0 C_A (T - T_C)}{(T - T_C)(T + T_C)} = \frac{2\mu_0 C_A}{T + T_C}$$

となり, このときの転移温度は確かに Appendix 11. I のネール温度  $T_N$  に対応している。

**演習問題**

周期表の一部は以下の通りである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ , アボガドロ数  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ , ボルツマン定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , 気体定数  $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。

**[11-1]**

常磁性物質に外部磁場を印加してから断熱状態で外部磁場を除くと、その物質の温度は上がるか下がるか答えよ。

[11-1]の略解：  
下がる

**[11-2]**

基底状態の水素原子の集団（密度  $N$ ）に外部磁場  $H$  をかけると、水素原子のエネルギー準位が  $E_+ = \frac{g}{2} \mu_B H, E_- = -\frac{g}{2} \mu_B H$  の 2 つに分裂した ( $\mu_B$  はボーア磁子)。各エネルギー準位に分布する水素原子の確率  $P_+, P_-$  (ここでは  $P_+ < P_-$ ) はボルツマン分布に従うものとする。この 2 つのエネルギー準位の間で水素原子が状態遷移するための電磁波の周波数を求めよ。また、この水素原子集団の磁化  $M$  が  $M = N \mu_B (P_- - P_+)$  であるとして、外部磁場  $H$  が小さく  $\mu_B H / (k_B T)$  が 1 より十分に小さいとみなせる場合に ( $k_B$  はボルツマン定数), 磁化率  $\chi$  が温度  $T$  に反比例することを示せ。必要ならば

[11-2]の略解：

$$\text{周波数 } \frac{g \mu_B H}{h}$$

$$\text{磁化率 } \chi \propto \frac{N \mu_0 g \mu_B^2}{k_B T}$$

$$\exp(ax) \sim 1 + ax + \frac{a^2}{2} x^2 + \frac{a^3}{6} x^3$$

を用いよ ( $a$  は定数,  $|x| \ll 1$ )。プランク定数, 真空の透磁率はそれぞれ  $h, \mu_0$  とする。

**[11-3]**

正八面体型コバルト(III)錯体  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  のうち, 磁化率が大きい方を答えよ。配位子の分光化学系列は  $\text{CN}^- > \text{F}^-$  としてよい。

[11-3]の略解：


**[11-4]**

フェリシアン化カリウム ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) とフェロシアン化カリウム ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) のうち, 反磁性であるのはどちらであるか答えよ。これらを混合すると多孔性結晶であるプルシアンブルーが得られる。プルシアンブルーは常温で常磁性か反磁性か推定せよ。プルシアンブルー内での鉄イオンどうしや配位子との間の電子の移動は無視できるとしてよい。

[11-4]の略解：



プルシアンブルー 常磁性