

スピンに依存する有効相互作用の発現 と化学結合のしくみ

巨視的な物体の構造にとって、基本的な単位になるのは原子または分子であり、物性の基礎にあるのは原子または分子の性質である。

1. ボルン・オッペンハイマー近似
2. He原子中の2電子状態(1中心2電子系)外場の中の同種2粒子系—
 - 2.1 電子間相互作用のない場合
 - 2.2 電子間相互作用がある場合
 - 2.3 電子系の波動関数は全反対称
 - 2.4 2電子系のスピン演算子の固有関数と対称性
 - 2.5 スピン・スピン交換型の有効相互作用の概念
3. 水素分子における2電子系(2中心2電子系)
 - 3.1 ハイトラー・ロンドン理論—化学結合の基礎—
 - 3.2 結合軌道と反結合軌道
4. スピン有効相互作用モデル

1. ボルン・オッペンハイマー近似

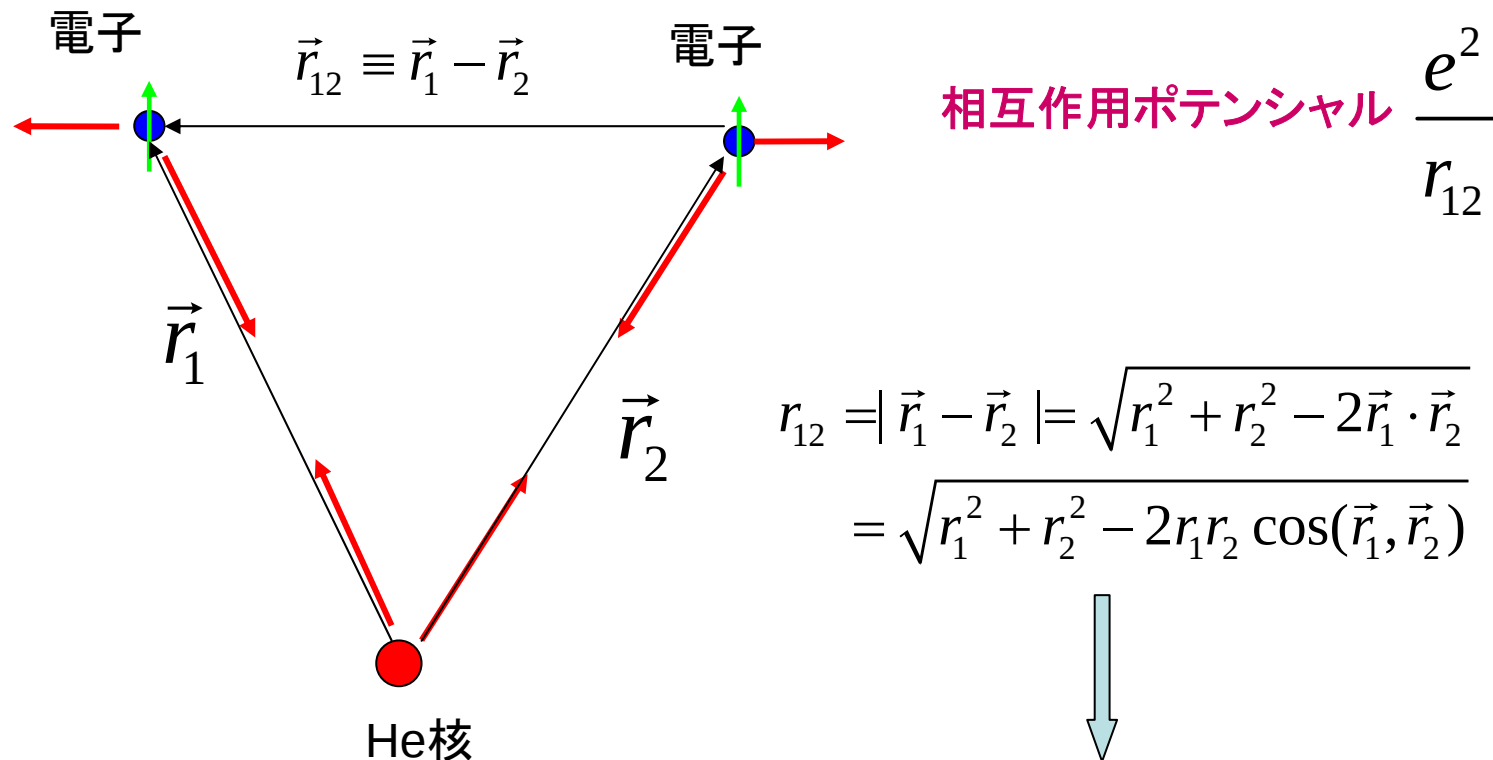
(Born-Oppenheimer approximation)

分子の運動を考える際、原子核の質量は電子の質量の数千倍であるから、原子核の運動は比較的ゆっくりで、電子が原子核に相対的に運動している間は「静止」としていると扱ってもよいとみなす。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{\text{electron}} + \hat{H}_{\text{electron-nucleus}} + \hat{H}_{\text{nucleus}} \\ &\approx \hat{H}_{\text{electron}} + \hat{H}_{\text{electron-nucleus}}\end{aligned}$$

2. He原子中の2電子状態(1中心2電子系)

—外場の中の同種2粒子系—



重心運動と相対運動の分離が容易ではない

2.1 電子間相互作用のない場合

1電子に対するハミルトニアンとシュレディンガー方程式

$$\hat{H}(1) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(\vec{r}_1), \hat{H}(2) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + V(\vec{r}_2), V(\vec{r}) \equiv -\frac{2e^2}{r}$$

$$\hat{H}_1 \phi_a(\vec{r}_1) = E_a \phi_a(\vec{r}_1), a \equiv (n_a, \ell_a, m_a)$$

$$\hat{H}_2 \phi_b(\vec{r}_2) = E_b \phi_b(\vec{r}_2), b \equiv (n_b, \ell_b, m_b)$$

2電子系に対するハミルトニアンとシュレディンガー方程式

$$\hat{H}_0(1, 2) \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

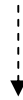
無摂動状態

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \rightarrow \hat{H}_0(1, 2) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E_a + E_b) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\psi^{(0)'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \rightarrow \hat{H}_0(1, 2) \psi^{(0)'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E_a + E_b) \psi^{(0)'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

2. 2 電子間相互作用がある場合

電子間相互作用(摂動)



$$\begin{aligned}\hat{H} &\equiv \hat{H}_0(1, 2) + \hat{V}_{ee} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{ee}\end{aligned}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi ;$$

$$\psi \equiv c_1 \cdot \psi^{(0)} + c_2 \cdot \psi^{(0)} ,$$

$$\begin{aligned}\rightarrow c_1 \cdot \hat{H}_0(1, 2)\psi^{(0)} + c_2 \cdot \hat{H}_0(1, 2)\psi^{(0)} , \\ + \left(c_1 \cdot \hat{V}_{ee}\psi^{(0)} + c_2 \cdot \hat{V}_{ee}\psi^{(0)} \right) = E \left(c_1 \cdot \psi^{(0)} + c_2 \cdot \psi^{(0)} \right)\end{aligned}$$

行列要素などの計算

$$\left\langle \psi^{(0)} \left| \hat{V}_{ee} \right| \psi^{(0)} \right\rangle = \int \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{ee} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \equiv K > 0$$

$$\begin{aligned} \left\langle \psi^{(0)} \left| \hat{V}_{ee} \right| \psi^{(0)} \right\rangle &= \int \int \phi_b^*(\vec{r}_1) \phi_a^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{ee} \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\rightarrow \text{添え字1, 2の付け替え}) \\ &= \int \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_a^*(\vec{r}_1) \hat{V}_{ee} \phi_b(\vec{r}_2) \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 \\ &= K, \end{aligned}$$

$$\left\langle \psi^{(0)} \left| \hat{V}_{ee} \right| \psi^{(0)} \right\rangle = \int \int \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{ee} \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \equiv A > 0$$

$$\begin{aligned} \left\langle \psi^{(0)} \left| \hat{V}_{ee} \right| \psi^{(0)} \right\rangle &= \int \int \phi_b^*(\vec{r}_1) \phi_a^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{ee} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\rightarrow \text{添え字1, 2の付け替え}) \\ &= \int \int \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_a^*(\vec{r}_2) \hat{V}_{ee} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 \\ &= A, \end{aligned}$$

$$E - E_a - E_b \equiv \varepsilon,$$

$$\rightarrow \begin{cases} (K - \varepsilon)c_1 + Ac_2 = 0 \\ Ac_1 + (K - \varepsilon)c_2 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} K - \varepsilon & A \\ A & K - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow \varepsilon = K \pm A$$

$$\begin{cases} \varepsilon_+ \equiv K + A \rightarrow c_1 \equiv c_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 \equiv c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \varepsilon_- \equiv K - A \rightarrow c_1 \equiv c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 \equiv c_{22} = -\frac{1}{\sqrt{2}}: \end{cases}$$

$\varepsilon_+ \equiv K + A$; $E = E_a + E_b + (K + A)$ に属する固有状態

$$\psi_{\text{sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

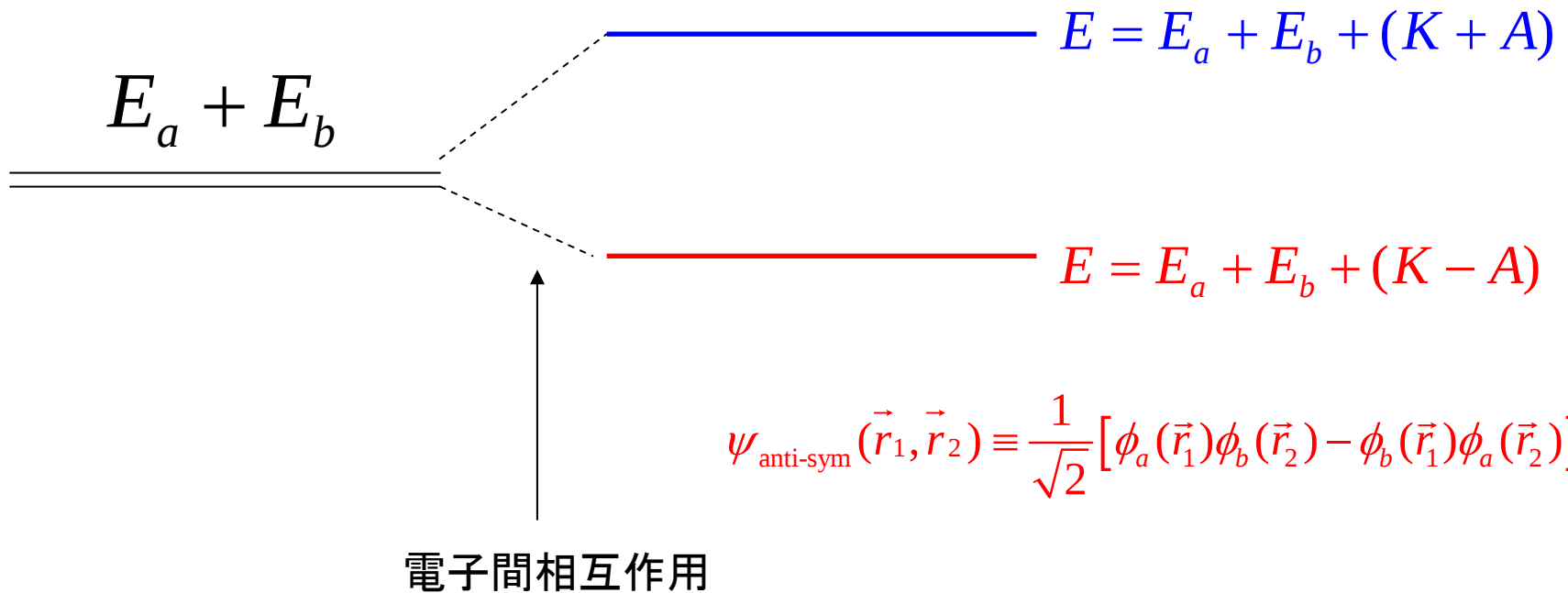
$$\rightarrow \psi_{\text{sym}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = +\psi_{\text{sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad \text{空間対称波動関数}$$

$\varepsilon_- \equiv K - A$; $E = E_a + E_b + (K - A)$ に属する固有状態

$$\psi_{\text{antisym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

$$\rightarrow \psi_{\text{antisym}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi_{\text{antisym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{空間反対称波動関数}$$

$$\psi_{\text{sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$



2.3 電子系の波動関数は全反対称

全波動関数

空間波動関数

スピン波動関数

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) \equiv \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(s_1, s_2)$$

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = -\Psi(\vec{r}_2 s_2, \vec{r}_1 s_1)$$

空間対称であれば、スピンは反対称

空間反対称であれば、スピンは対称

2. 4 2電子系のスピン演算子の固有関数と対称性

$$|\uparrow\rangle \equiv |\alpha\rangle, |\downarrow\rangle \equiv |\beta\rangle$$

$$|\chi_{\text{sym}}\rangle:$$

$$\left\{ \begin{array}{l} |\alpha_1\alpha_2\rangle (=|S=1, M_s=+1\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle] (=|S=1, M_s=0\rangle) \\ |\beta_1\beta_2\rangle (=|S=1, M_s=-1\rangle) \end{array} \right.$$

スピン交換に対して **対称**

$$|\chi_{\text{anti.sym}}\rangle: \frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle] (=|S=0, M_s=0\rangle)$$

スピン交換に対して **反対称**

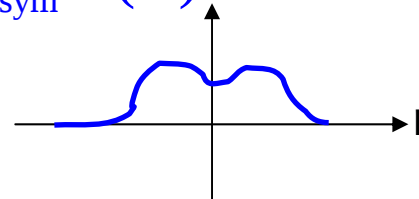
2つの状態はいずれも全反対称であるが、空間対称性、スピン対称は異なる！

$$\psi_{\text{sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

$$= \Phi_{\text{sym}}^{\text{relative}}(\vec{r}) \cdot \Phi^{\text{CM}}(\vec{R}); \vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{R} \equiv \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}$$

$$E = E_a + E_b + (K + A)$$

$$\Phi_{\text{sym}}^{\text{relative}}(\vec{r})$$



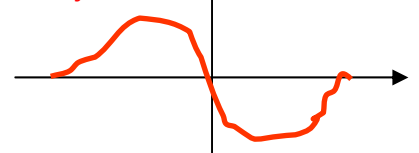
空間対称、スピン反対称
 相対座標の原点付近で
 波動関数は有限の値！

合成スピン $S=0: |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$

エネルギーが低い

$$E = E_a + E_b + (K - A)$$

$$\Phi_{\text{antisym}}^{\text{relative}}(\vec{r})$$



空間反対称、スピン対称
 相対座標の原点付近で
 波動関数はゼロ！

合成スピン $S=1: |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$

$$\psi_{\text{anti-sym}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)]$$

$$= \Phi_{\text{antisym}}^{\text{relative}}(\vec{r}) \cdot \Phi^{\text{CM}}(\vec{R})$$

交換対称性を考慮すると、空間的には離れ、スピン整列状態 ($S=1$) 状態がエネルギー低下！

2.5 スピン・スピン交換型の有効相互作用の概念

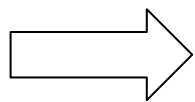
電子交換演算子

$$\hat{P}_{12} \downarrow f(1,2) \equiv f(2,1)$$

$$2(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \equiv 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$$

$$\rightarrow 2(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) + \frac{1}{2} = \hat{P}_{12}$$

スピン演算子の内積が電子を交換する演算子と等価



スピン・スピン交換型の
有効相互作用の概念

3. 水素分子における2電子系(2中心2電子系)

ハミルトニアンとその近似

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - k\left(\frac{e^2}{r_{1a}} + \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{2a}}\right) + k\left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}\right) - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{R_2} \\ &\approx -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - k\left(\frac{e^2}{r_{1a}} + \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{2a}}\right) + k\left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}\right) \quad (R \equiv |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)\end{aligned}$$

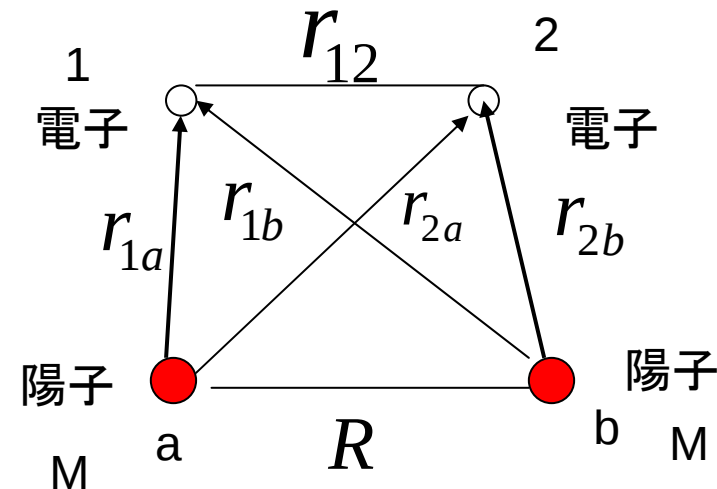
水素原子における電子の基底状態と
エネルギー

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \exp(-r/a_B),$$

ε_{1s}

波動関数の区別記号

$$\phi_a(\vec{r}) \equiv \phi_{1s}(\vec{r}_{1a}), \phi_b(\vec{r}) \equiv \phi_{1s}(\vec{r}_{b2})$$



3.1 ハイトラー・ロンドン理論—化学結合の基礎—

二つの陽子が十分はなれている場合の2電子系の波動関数

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \equiv a(1)b(2)$$

二つの陽子が接近すると、2電子の区別はつかないから、次の2電子状態も可能

$$\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) \equiv b(1)a(2)$$

結局、2電子の空間的状态として

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_1\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + c_2\Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

電子が個性をもたないこと
からの必然的要請

エネルギーが極小になるように係数 c_1, c_2 を決める

$$E(c_1, c_2) \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \rightarrow \delta E = 0 \rightarrow \frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \equiv \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$= c_1^2 \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle + c_1 c_2 \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle$$

$$\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle \equiv \iint \Phi_1^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1 = \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle,$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle &\equiv \iint \Phi_1^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \left(\int \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right) \left(\int \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_a(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right) \\ &\equiv s^2 > 0 \quad (\text{水素原子の基底状態波動関数は実数}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_2 | \Phi_1 \rangle &\equiv \iint \Phi_2^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \left(\int \phi_b^*(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right) \left(\int \phi_a^*(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right) \\ &= s^2 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \langle \psi | \psi \rangle = c_1^2 + 2c_1 c_2 s^2 + c_2^2$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$= c_1^2 \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle + c_1 c_2 \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$$

$$H_{k\ell} \equiv \langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_\ell \rangle, (k, \ell = 1, 2)$$

$H_{11}=H_{22}>0$: クーロン積分、 $H_{12}<0$: 交換積分(共鳴積分)

$$\rightarrow \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_1 c_2 H_{21} + c_2^2 H_{22}$$

$$\frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_1} = 2c_1 + 2c_2 s^2$$

$$\frac{\partial \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12},$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \psi | \psi \rangle,$$

$$\begin{aligned} \rightarrow 0 &= \frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\frac{\partial \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial c_1} \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_1}}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \\ &= \frac{(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) - E(2c_1 + 2c_2 s^2)}{\langle \psi | \psi \rangle} \end{aligned}$$

$$\rightarrow (H_{11} - E)c_1 + (H_{12} - s^2 E)c_2 = 0,$$

$$0 = \frac{\partial E}{\partial c_2}$$

$$\rightarrow (H_{12} - s^2 E)c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0,$$

$$0 = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - s^2 E \\ H_{12} - s^2 E & H_{22} - E \end{vmatrix}$$

$$\rightarrow E_1 \equiv \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + s^2}, E_2 \equiv \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - s^2}$$

$$0 < s^2 < 1, H_{11} > 0, H_{12} < 0 \text{ であるから } E_1 < E_2 \quad !!$$

展開係数の決定

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle \\ &= c_1^2 + 2c_1c_2s^2 + c_2^2 \end{aligned}$$

$E \equiv E_1$ に属する係数; $c_1 \equiv c_{11}, c_2 \equiv c_{21}$

$$(H_{11} - E_1)c_{11} + (H_{12} - s^2 E_1)c_{21} = 0$$

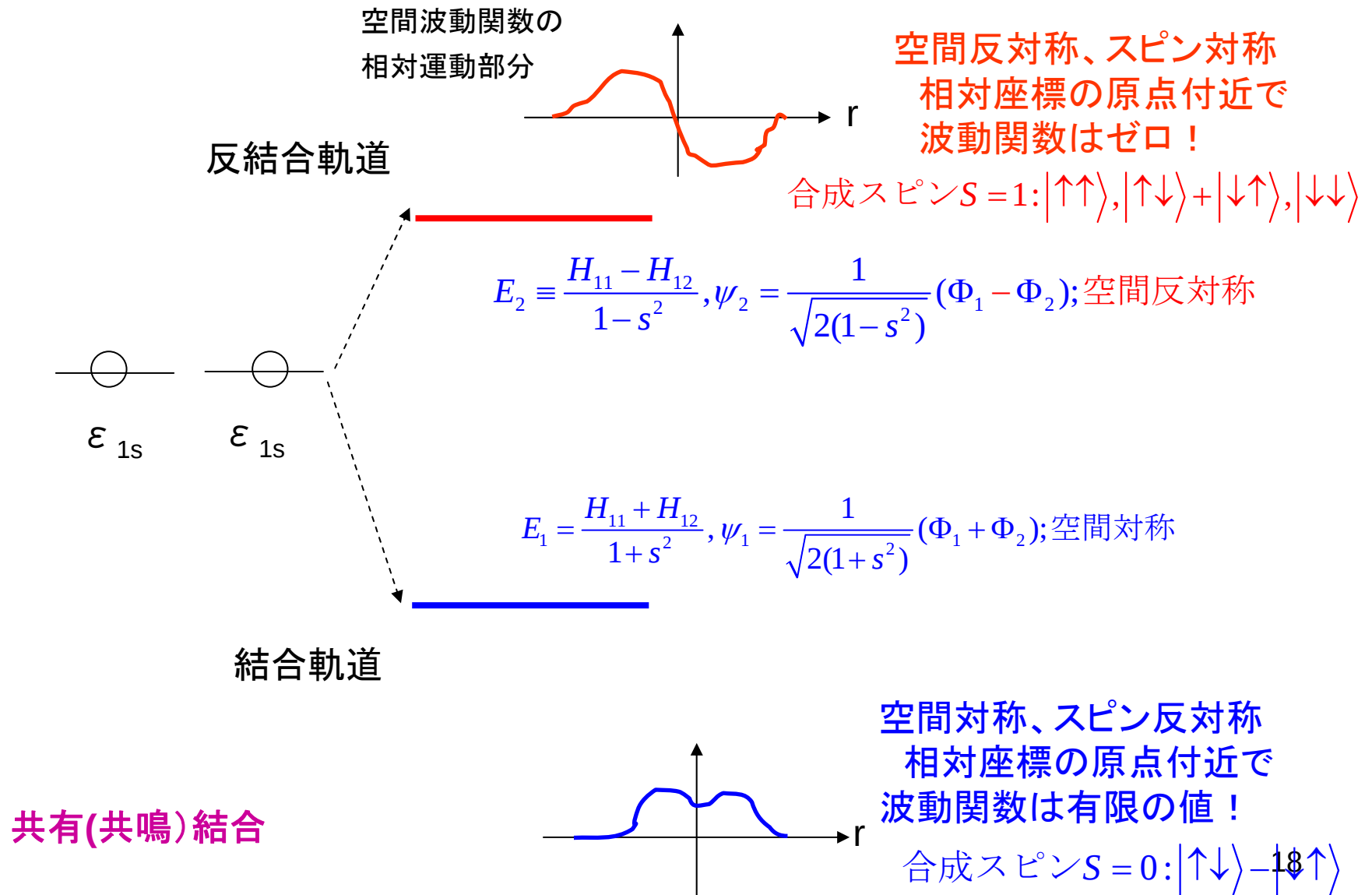
$$\rightarrow c_{11} = c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}}$$

$E \equiv E_2$ に属する係数; $c_1 \equiv c_{12}, c_2 \equiv c_{22}$

$$(H_{11} - E_2)c_{12} + (H_{12} - s^2 E_1)c_{22} = 0$$

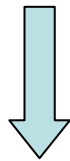
$$\rightarrow c_{12} = -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2(1-s^2)}}$$

3. 2 結合軌道と反結合軌道



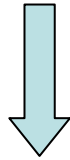
4. スピン有効相互作用モデル

電気力のみで相互作用する半整数スピンをもつ電子系

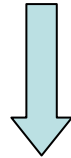


パウリ排他原理

結果的に生じる有効スピン相互作用



スピン自由度だけを抽出するモデル



磁性体のハイゼンベルグモデル

スピンの各結晶格子点に存在し、各スピンはその最隣接スピンとのみ交換相互作用すると考える。

古典ハイゼンベルグ・モデル

$$H_{HB} = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy} + S_{iz} S_{jz})$$

量子ハイゼンベルグ・モデル

$J > 0$: 強磁性体、 $J < 0$: 反強磁性体

$$\hat{H}_{QHB} = -\frac{1}{2} \sum \left\{ J_{ij}^{xy} (\hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_j^x + \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_j^y) + J_{ij}^z \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z \right\}$$

イジング・モデル(古典モデル)

$$J_{ij}^{xy} = 0, J_{ij}^z \neq 0$$

スピン演算子の非可換性を無視した場合を古典スピンといい、古典スピンで扱ったものを古典モデルと呼ぶ。

$$H_{\text{Ising}} = -2 \sum J_{ij}^z S_i^z S_j^z$$

古典XY モデル

$$J_{ij}^{xy} \neq 0, J_{ij}^z = 0$$

$$H_{XY} = - \sum J_{ij}^{xy} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$$

$$\hat{\sigma}^\pm = \hat{\sigma}^x \pm i \hat{\sigma}^y$$

量子XY モデル

$$\hat{H}_{XY} = -\frac{1}{2} \sum J_{ij}^{xy} (\hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_j^x + \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_j^y) = -\frac{1}{4} \sum J_{ij}^{xy} (\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- + \hat{\sigma}_i^- \hat{\sigma}_j^+)$$

リプキン モデル (Lipkin-Meshkov-Glick model)

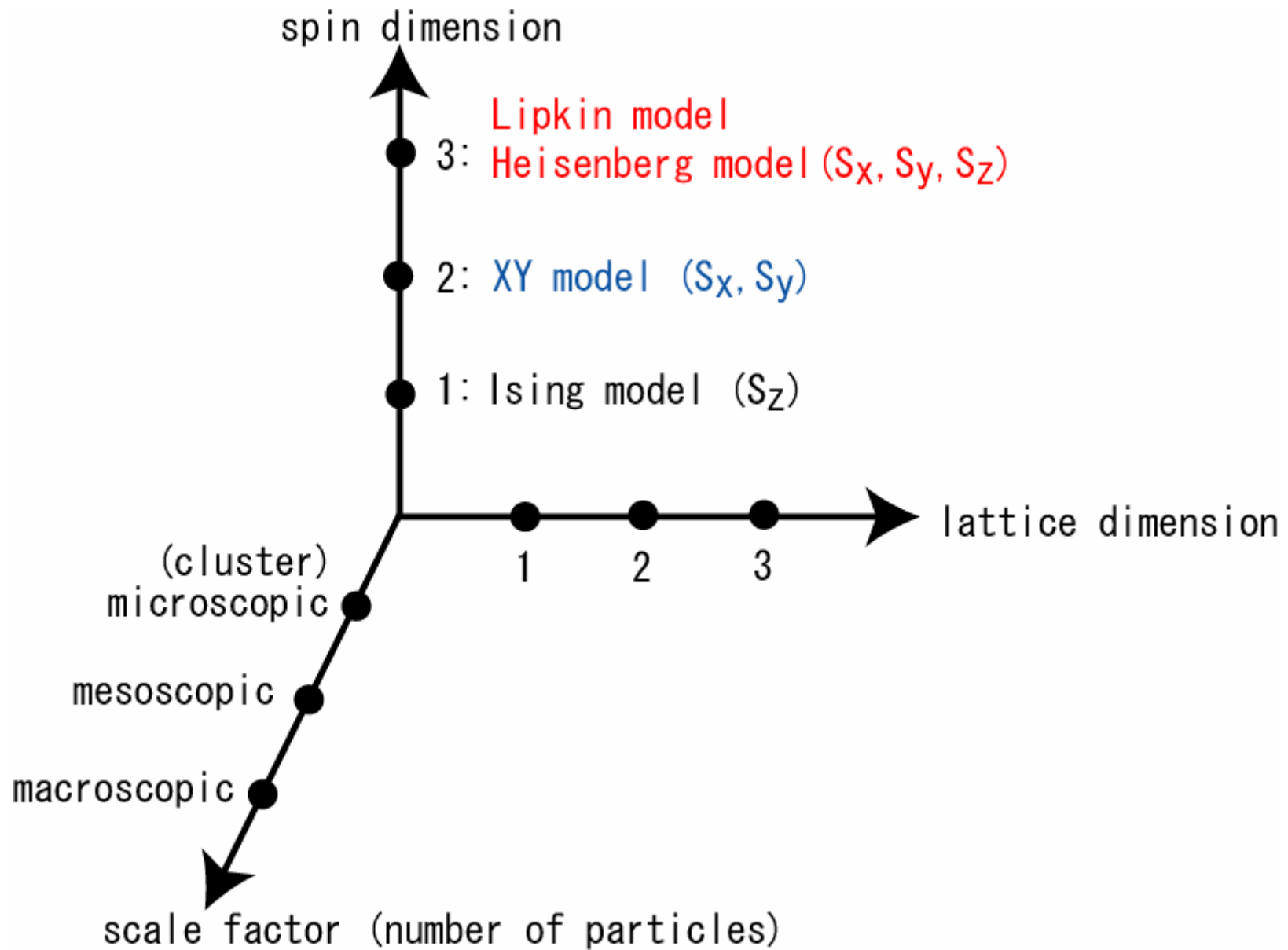
厳密解のある量子スピンモデル

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &\equiv \varepsilon \hat{S}_z + \frac{V}{2} (\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) + \frac{W}{2} (\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) \\
 &= \varepsilon \sum_{p=1}^N \hat{S}_{pz} + V \sum_{1 \leq p < q}^N (\hat{S}_{p+} \hat{S}_{q+} + \hat{S}_{p-} \hat{S}_{q-}) + \frac{W}{2} \sum_{p,q=1}^N (\hat{S}_{p+} \hat{S}_{q+} + \hat{S}_{p-} \hat{S}_{q-}) \\
 \hat{H} &= \varepsilon \hat{S}_z + (V + W) (\hat{S}_x^2 + \gamma \hat{S}_y^2) \\
 \hat{H} &= -h \hat{S}_z + \frac{g}{N} (\hat{S}_x^2 + \gamma \hat{S}_y^2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [H, \hat{S}^2] &= 0 \\
 [H, \hat{S}_z] &= V (-\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \neq 0
 \end{aligned}$$

Z軸方向に外部磁場がかかった、量子スピンスピンモデル

1965年ころ、原子核の集団運動に対する各種の多体問題的方法の性能をテストするために提案された。
 その後、ジョセフソン接合、ボーズ・アインシュタイン凝縮、縮退した2準位間のボソントンネル効果など
 原子核分野以外にも研究されるようになった。



さらに知るための文献

(He原子、水素分子)

齋藤理一郎「量子物理学」、培風館、1995年。特に、10章。

有馬朗人「量子力学」、朝倉書店、1994年。特に、8章。

中嶋貞雄「量子力学II」、岩波書店、1984年。特に、13章。

岡崎誠「物質の量子力学」、岩波書店、1995年。特に、2, 4章。

藤永茂「入門分子軌道法」、講談社サイエンティフィック、1990年。

特に、4, 8章。

原田義也「量子化学」、裳華房、1978年。特に、9, 11章。

志村史夫、小林久理眞「したしむ磁性」、朝倉書店、1999年。特に、5章。

(スピン有効相互作用モデルとその応用)

志村史夫、小林久理眞「したしむ磁性」、朝倉書店、1999年。特に、7章。

岡崎誠「物質の量子力学」、岩波書店、1995年。特に、11章。

春山純志「単一電子トンネリング概論—量子力学とテクノロジー」、コロナ社、2002年。特に、5章に、人間の神経回路網とスピン相互作用モデルの類似性の議論がある。

山口兆他「物性量子化学入門」、講談社サイエンティフィック、2004年。

特に、2章。