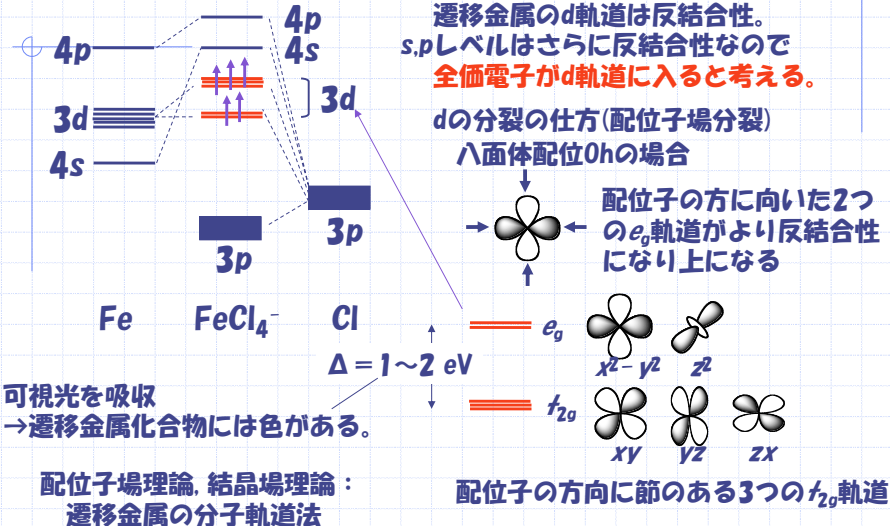


磁性

遷移金属化合物の分子軌道：配位子の軌道が結合性となるので
遷移金属のd軌道は反結合性。
s,pレベルはさらに反結合性なので
全価電子がd軌道に入ると考える。



八面体配位O_hの場合

high spin

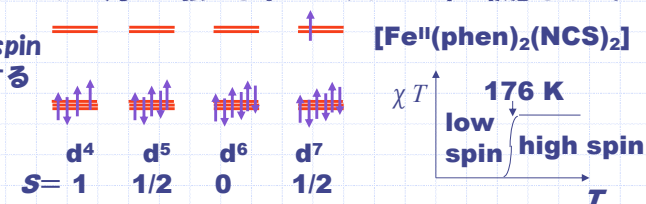
	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
S =	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
	V ⁴⁺	V ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺			Cu ⁺
				Ti ⁰	V ⁰	Cr ⁰	Mn ⁰	Fe ⁰	Co ⁰	Ni ⁰
				4	5	6	7	8	9	10

d = 4~7では結晶場がフント則より強いと下のようなlow spin状態となる。

温度を変えるとhigh spin
からlow spinに転位する

Spin crossover

特にd⁶では磁性体が
非磁性になる。



四面体配位T_dの場合：上下逆になる。必ずhigh spin

	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
S =	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2

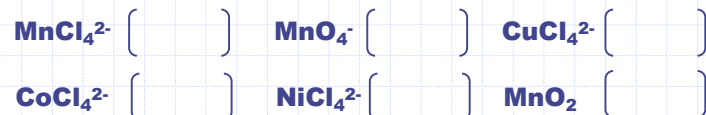
Δの大きさの順番：分光化学系列

I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < H₂O
< NCS⁻ ~ NH₃ < en < phen < CN⁻

強 ← C N O F I → 弱

例えばFeCl₄⁻ではFe³⁺なのでFe⁰のd⁸から3を引いてd⁵、よってS = 5/2

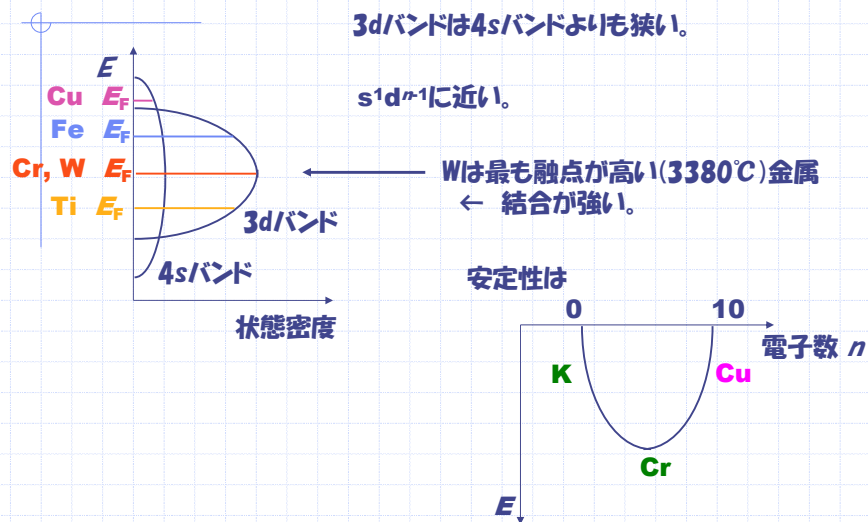
練習 次の錯体のスピンを求めよ。



周期表

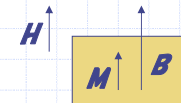
																		18/Ⅷ																	
1		2																3 He 4.003																	
4 Li 6.941		5 Be 9.012																10 Ne 20.18																	
11 Na 22.99		12 Mg 24.30																18 Ar 39.95																	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.39		31 Ga 69.72		32 Ge 72.61		33 As 74.92		34 Se 78.96		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.94		43 Tc 98.91		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.5		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm 144.9		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0			
87 Fr 223.0		88 Ra 226.0		89 Ac 227.0		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np 237.0		94 Pu 239.1		95 Am 241.1		96 Cm 244.1		97 Bk 247.1		98 Cf 251.1		99 Es 252.1		100 Fm 257.1		101 Md 258.1		102 No 259.1		103 Lr 260.1			
sブロック		dブロック														pブロック																			
ランタニド																																			
アクチニド																																			

遷移金属単体の状態密度



磁化率

外部磁場 H を物質にかけると磁化 M が生じるため
物質内部の磁束密度 B は $B = \mu_0(H + M)$ となる。



$$\chi = M / H \quad \text{磁化率}$$

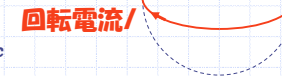
$\chi < 0$ $B < \mu_0 H$ 反磁性 対電子のない物質
 $\chi > 0$ $B > \mu_0 H$ 常磁性 対電子のある物質

原子の反磁性

対電子のない物質 → 原子軌道による回転運動

$$I = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eB}{m} \right) \frac{1}{2}$$

電荷 サイクロトロン振動数 ω_c



(磁気モーメント) = $I \times$ (円の面積)

$$\mu = -\frac{Ze^2 B}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle = -\frac{Ze^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle$$

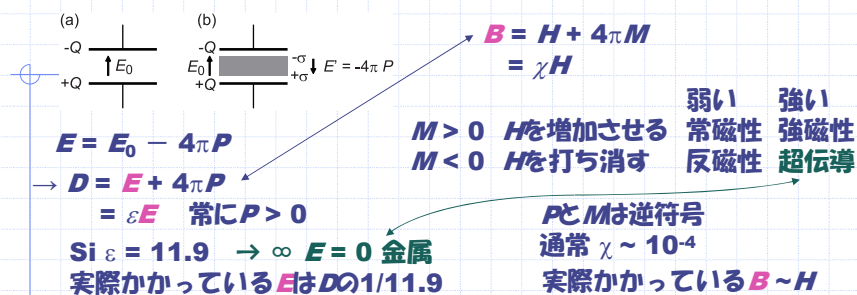
よって

$$\chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad \text{原子によって決まる反磁性 } \chi < 0$$

常磁性を求める場合も原子あたりの反磁性の和(Pascal反磁性)を補正する。

誘電体:コンデンサ

磁性体



キュリー常磁性

対電子スピンによる磁気モーメント

$$\mu = \gamma \hbar S = -g \mu_B S$$

磁場 H をかけるとエネルギーがゼーマン分裂

$$E = -g \mu_B H S = -\mu H$$

$S = 1/2$ とすると2つに分裂。熱平衡で

$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{e^{\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}} \quad \frac{N_{\downarrow}}{N} = \frac{e^{-\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}}$$

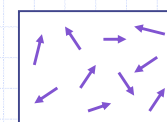
より

$$M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = N \mu \tanh \frac{\mu H}{k_B T} \approx N \mu \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \leftarrow \frac{\mu H}{k_B T} \ll 1 \text{ だから}$$

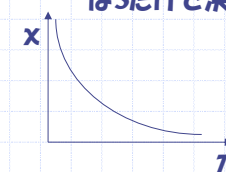
$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \mu^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{キュリー定数} \quad S = 1/2 \text{ 以外のときも } = \frac{NS(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B}$$

常磁性物質の χ は T に反比例

は S だけで決まる。



スピンはランダム
磁場をかけると方向がそろふ。
低温ほどそろいやすい。



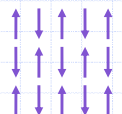
磁気秩序

強磁性：スピンの全部平行
物質が全体として磁石となる。
ferromagnetism



$J > 0$
 $S_i // S_j$ が安定

反強磁性：スピンの全部反平行
antiferromagnetism

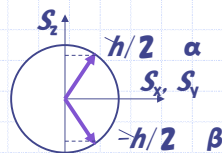


$J < 0$
 S_i と S_j が反平行が安定

スピンハミルトニアン

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} 2J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j - g\mu_B H \sum_i \bar{S}_i$$

相互作用 ゼーマン分裂



S_i は (S_x, S_y, S_z) といったベクトルである(Heisenberg model)。
しかし磁気異方性大きい(結晶場などにより)スピンの常に
一方向(S_z)を向いているときは S_z のみ考えることができる。

(Ising model)

$S_i = 1/2, S_j = 1/2$ を入れたら(相互作用) $= -J/2$
 $S_i = 1/2, S_j = -1/2$ を入れたら(相互作用) $= J/2$ } エネルギー差 J

古い文献などでは(相互作用) $= -\sum_{i,j} J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$ と定義していることがある
ので注意。
 J の大きさが2倍になる。

分子場近似

スピンハミルトニアンで j の Σ だけ先に計算
できるとする。



$$H = \sum_i S_i \left(-\sum_j 2J_{ij} S_j - g\mu_B H \right) = -g\mu_B (H_{\text{eff}} + H) \sum_i S_i$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle$$

平均値
は周りのスピン S_j との相互作用を、
 S_j が i の位置につくる磁場(有効磁場
or 内部磁場)に置き換えたもの。

S_j は本来場所によって刻一刻変化するが、平均値 $\langle S_j \rangle$ で置き換えて
よければ、上のようになら(分子場近似 or 平均場近似)。
キュリー常磁性のときと同様に統計分布を考えると

$$M = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} \xrightarrow{H \rightarrow H_{\text{eff}} + H} M = \chi_0 (H_{\text{eff}} + H)$$

分子磁場係数

ところで $M = Ng\mu_B \langle S \rangle$ だから、 $\sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle$

$$H_{\text{eff}} = \frac{j}{N(g\mu_B)^2} M = aM$$

これを上の式に入れて

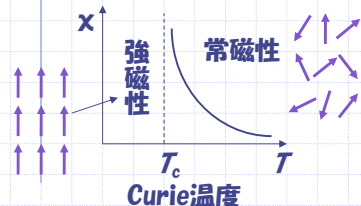
$$M = \chi_0 (aM + H)$$

$$M(1 - \chi_0 a) = \chi_0 H \rightarrow \chi = \frac{M}{H} = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 a} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Curie-Weiss則}$$

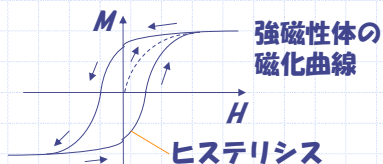
$$\theta = \frac{1}{k_B} \sum_j 2J_{ij} = \frac{2zJ}{k_B} \leftarrow \text{最近接の} J \text{のみ考えて、配位数を} z \text{とすると。}$$

Weiss温度

$J > 0 \rightarrow \theta > 0$ 強磁性



$T \rightarrow T_c$ で $\chi \rightarrow \infty$
 $T < T_c$ では $H=0$ でも $M \neq 0$
自発磁化→強磁性
 T_c Fe 1043 K Ni 627 K



ヒステリシス

通常の強磁性体は磁区と呼ばれるドメインごとに勝手な
方向を向いている。これを磁場をかけてそろえると、
バルクの磁石になる。

反強磁性 $J < 0$ の分子場近似： $\uparrow\downarrow$ 副格子ごとに M_1, M_2



$$M_1 = \chi_0 (aM_2 + H)$$

$$M_2 = \chi_0 (aM_1 + H)$$

$$a = \frac{\sum_j 4zJ_{ij}}{N(g\mu_B)^2} < 0 \quad \chi_0 = \frac{C}{2T}$$

副格子サイト数は半分

$$M = M_1 + M_2 = \chi_0 (a(M_1 + M_2) + 2H) = \chi_0 (aM + 2H)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{2\chi_0}{1 - \chi_0 a} = \frac{C}{T - \theta}$$

M_1, M_2 の式を行列

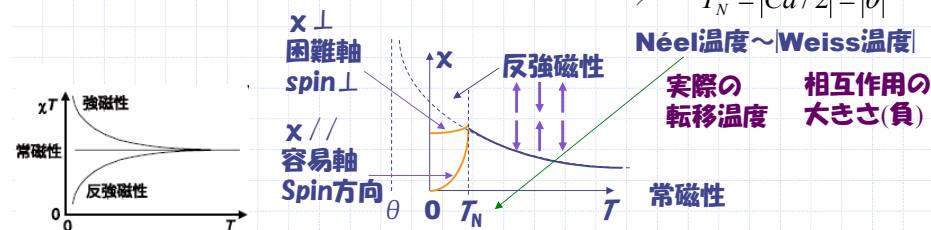
$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\chi_0} & a \\ a & -\frac{1}{\chi_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$$

として $H \rightarrow 0$ で係数行列式=0

$$\begin{vmatrix} -2T/C & a \\ a & -2T/C \end{vmatrix} = 0$$

$$\rightarrow T_N = |Ca/2| = |\theta|$$

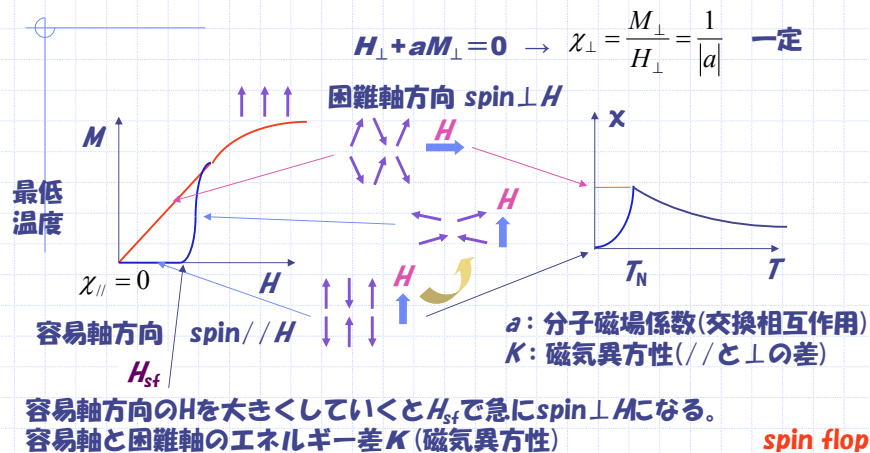
Néel温度~Weiss温度



反強磁性体の容易軸

反強磁性になったときスピンの結晶軸の特定方向を向く。

1) 双極子相互作用 2) 結晶場 のため。

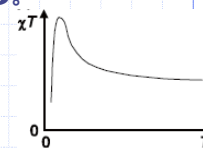
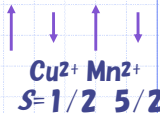


$$\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \chi_{\parallel} H^2 = K \rightarrow H_{sf} = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} = \sqrt{2K|a|}$$

フェリ磁性 ferrimagnetism

長さの異なるスピン(例えば異種金属)を交互に並べると、 $J < 0$ で交互に反平行でも全体として磁気モーメントが残る。

フェライト Fe_3O_4 の磁性 Fe^{3+} と Fe^{2+} が混じっている。
 ほとんどの分子磁性体の原理。



磁気フラストレーション

Next neighborからの相互作用 a' も考える

$$M_1 = \chi_0(aM_2 - a'M_1 + H)$$

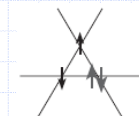
$$M_2 = \chi_0(aM_1 - a'M_2 + H)$$

2式を加えると

$$M = M_1 + M_2 = \chi_0((a - a')(M_1 + M_2) + 2H) = \chi_0((a - a')M + 2H)$$

あるいは $\theta = \frac{2(zJ - z'J')}{k_B}$ a' だけ損をする(フラストレーション)

三角格子では3番目のスピンの方向が決まらないので反強磁性は起こらない(スピン液体)



低次元ゆらぎ

一次元磁性体は不可能である。(Landau, Lifshitz 統計物理学 最終節)

一次元強磁性体(長さ L 原子)に n 個の界面があるときの統計的重率は

$$W = \frac{L!}{(L-n)!n!}$$

$$\ln W = L \ln L - (L-n) \ln(L-n) - n \ln n$$

$$= L \ln \frac{L}{L-n} + n \ln \frac{L-n}{n} \approx -n \ln \frac{n}{L} \quad n \ll L \text{より第1項} \sim 0$$

自由エネルギーは $G = G_0 - TS + nJ = G_0 + k_B T n \ln \frac{n}{L} + nJ$

実現される n は G を最小にするものだから

$$\frac{\partial G}{\partial n} = k_B T \ln \frac{n}{L} + J (=0)$$

n/L が小さいとき $\ln(n/L)$ は負の大きい値だから $n \sim 0$ の近くで $\frac{\partial G}{\partial n} < 0$ したがって n が増加すると G は減少する。よって有限の $n \neq 0$ に G の最小値がある。

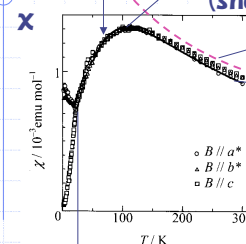
有限温度 $T \neq 0$ では一次元強磁性体には界面がどんどん入ってしまい、磁気秩序(long range order)はできない。強磁性に限らない。

多次元になって配位数が大きくなり J の損が大きくなればこうならない。

一般に一次元系は有限温度で相転位しない。

低次元磁性体: 1方向または2次元面内だけで J が大きい

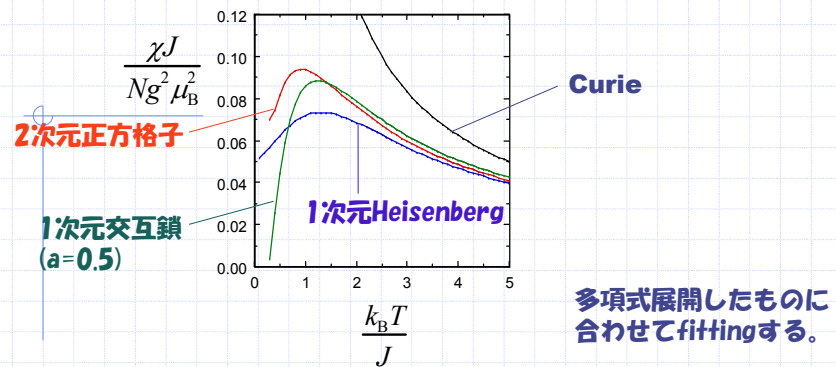
低次元ゆらぎの効果
 ピークが相互作用が強い方向の J を反映している。
 (short range order) しかし相転移は起こらない。
 高温でCurieに漸近する。



低次元磁性体の $\chi(T)$ は数値計算にfittingする。
 Bonner & Fischer, *Phys. Rev. A* 135, 640 (1964).
 de Jongh & Miedema, *Experiments on Simple Magnetic Model Systems*, Taylor (1974).

低温で鎖間(面間)相互作用のため3次元(long range) order (反強磁性)





- 1次元Heisenberg, W. E. Estes et al. *Inorg. Chem.* **17**, 1415 (1978).
- 1次元交互Heisenberg, J. M. Hall et al. *Inorg. Chem.* **20**, 1033 (1981).
- 2次元正方格子, M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 101 (1970);
J. Wang, *Phys. Rev. B* **44**, 2396 (1991).
- 2次元三角格子, N. Elstner, et al. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1629 (1993);
M. Tamura and R. Kato, *J. Phys. Cond. Matter.* **14**, L729 (2002).
- 1次元フェリ, R. Georges et al. *Magnetism: Molecules to Materials*, ed. by
J. S. Miller and M. Drillon, Wiley (2001), p1.