

# 無機化学IIA

## 固体の電子論

- ・電気伝導性(5回くらい)
- ・磁性(2回くらい)

高石 慎也(錯体化学研究室)

参考書: 固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳  
固体物理学入門 キツテル著  
有機導電体の化学 斎藤軍治著

など

## 授業の概要(第一回)

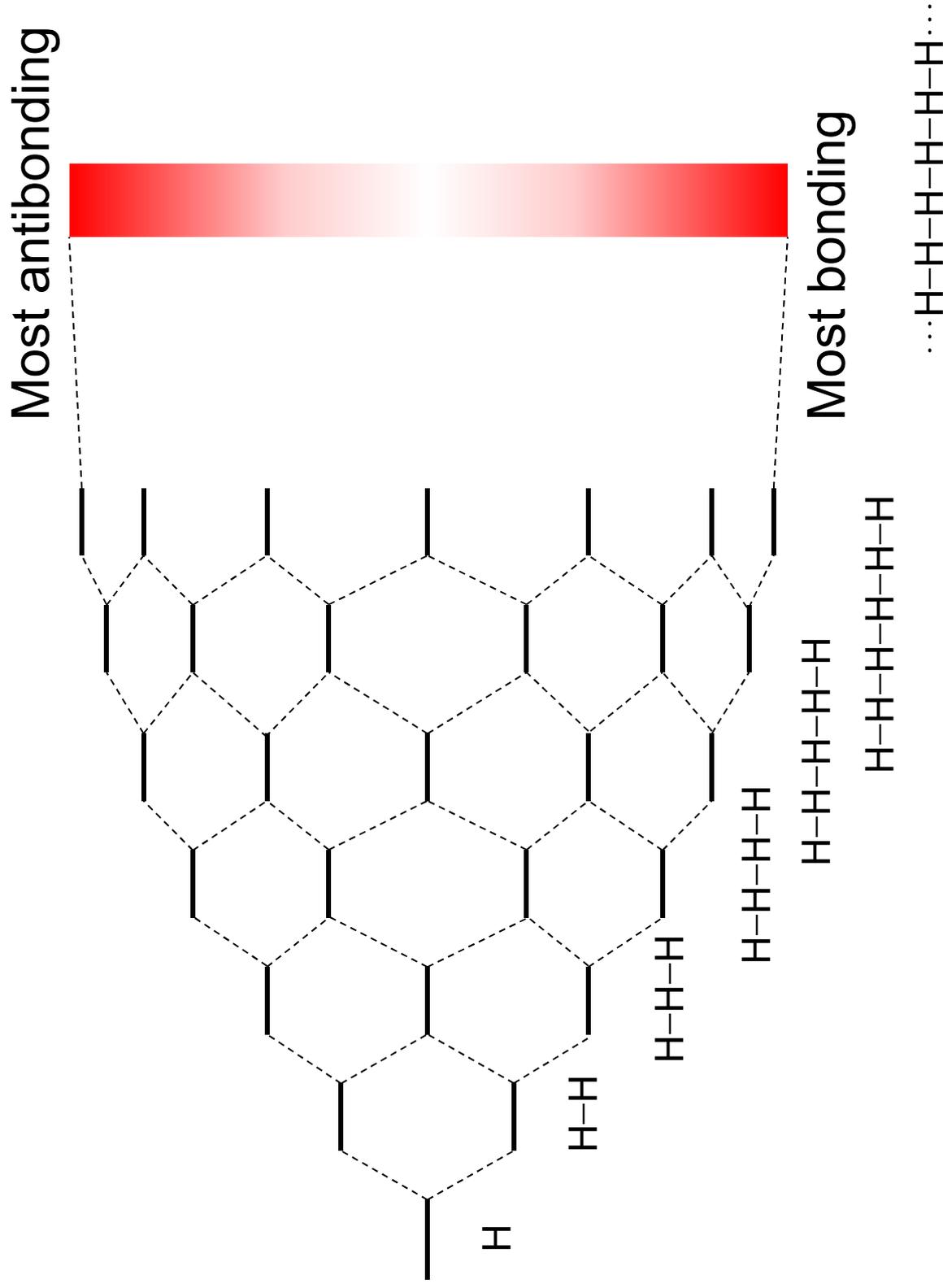
### 固体の電子論

- ・化学結合(ボンド)からバンドへ
- ・バンドの分散(dispersion)
- ・状態密度(Density of States)
- ・金属・半導体・絶縁体
- ・キャリアの種類(p型半導体・n型半導体)
- ・電気抵抗率

参考書: 固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳  
固体物理学入門 キツテル著

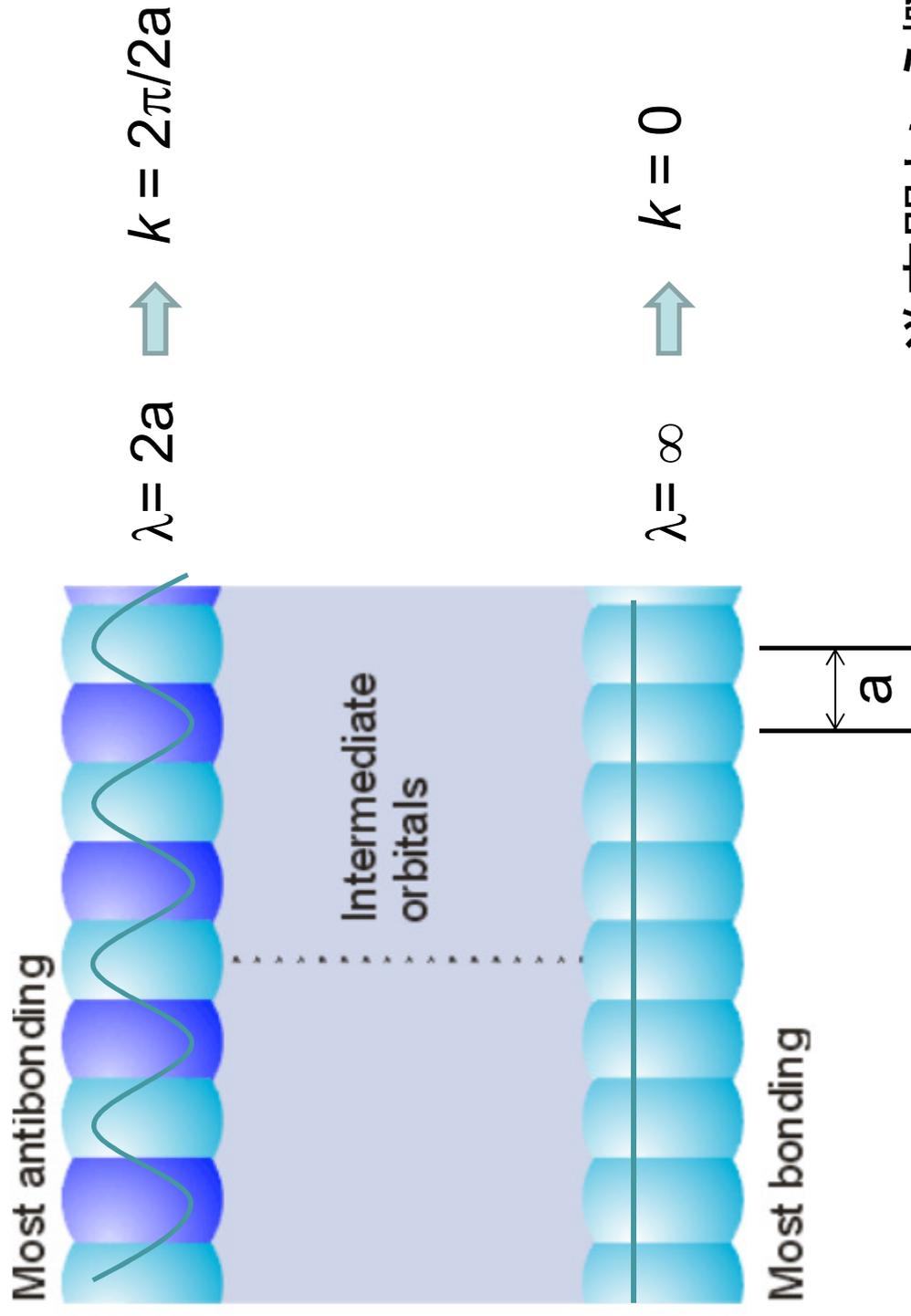
など

# バンド (結合) からバンド (帯) へ



Atomic Orbital

# 波数ベクトル( $k$ )という概念

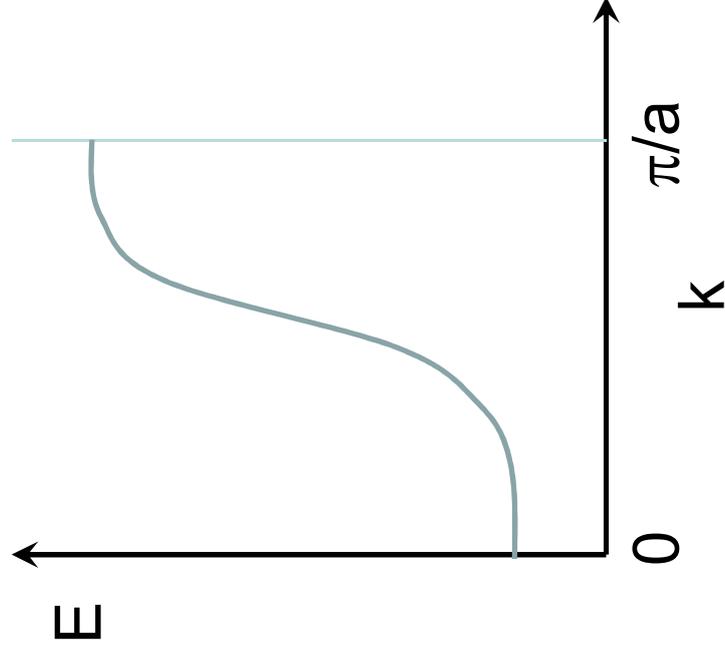


波動関数の位相の周期(波長)の逆数

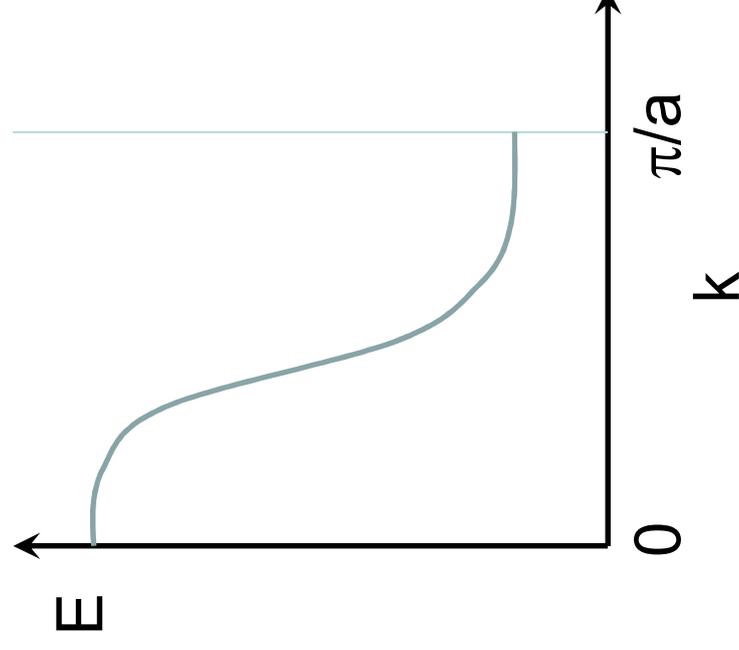
逆空間という概念  
: X線回折なども重要

## 分散関係(dispersion relation)

s(d)軌道からなるバンドの場合



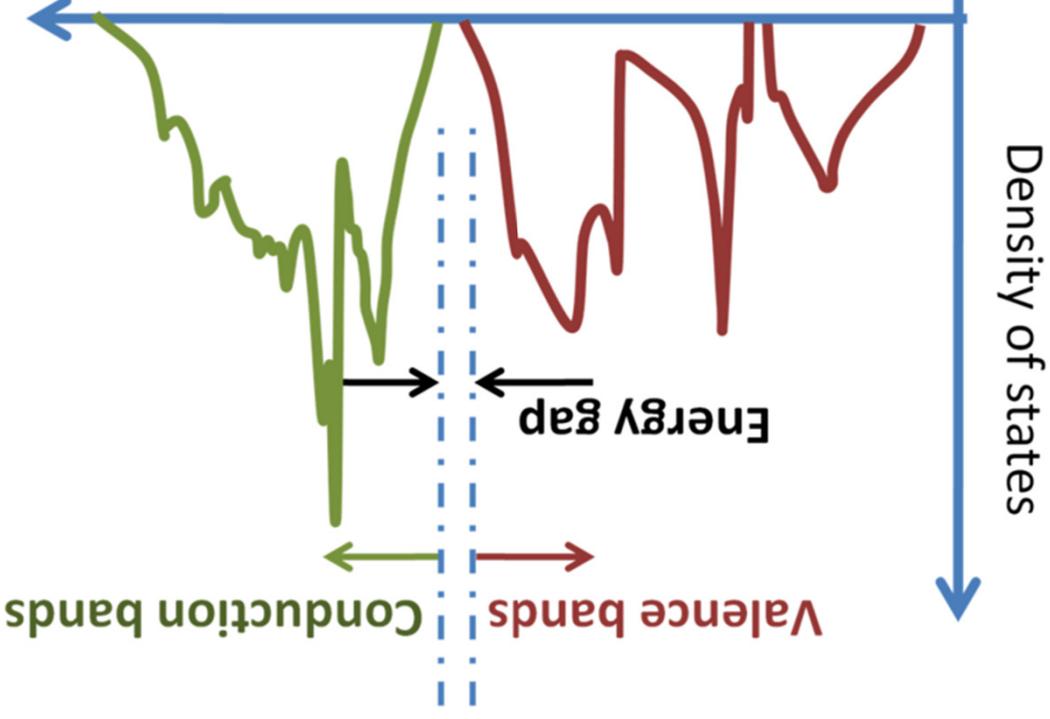
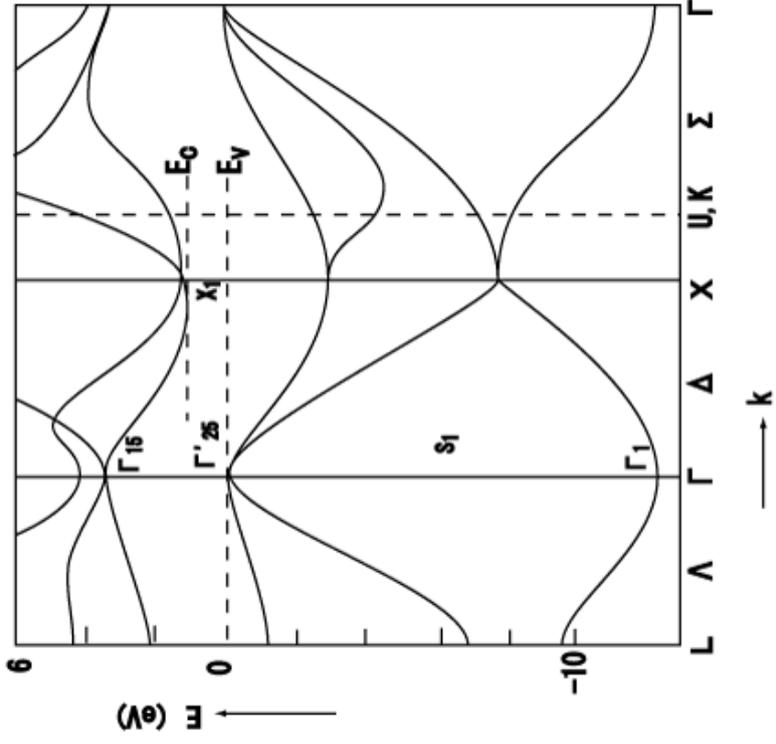
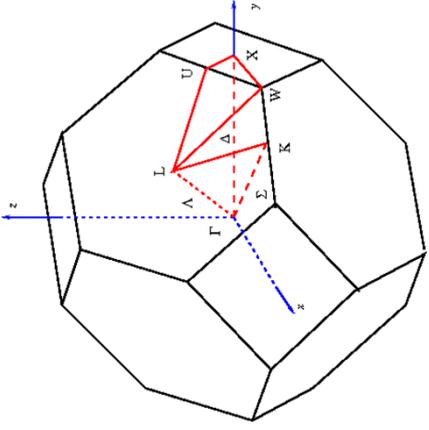
p軌道からなるバンドの場合



慣用的に $k=0$ の点を $\Gamma$ (ガンマ)点と呼ぶ

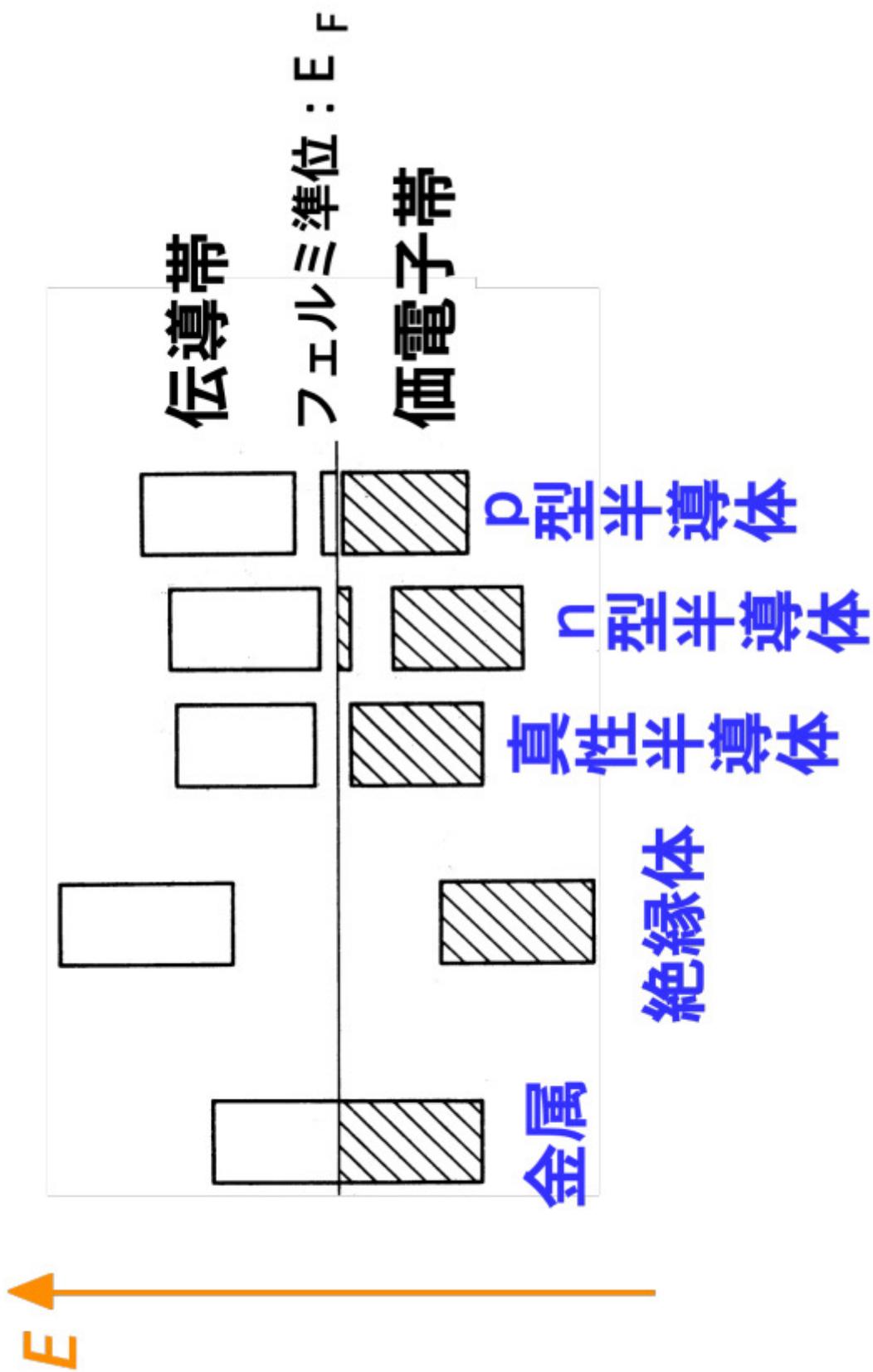
# 実際の化合物のバンド構造

## 第一ブリルアンゾーン

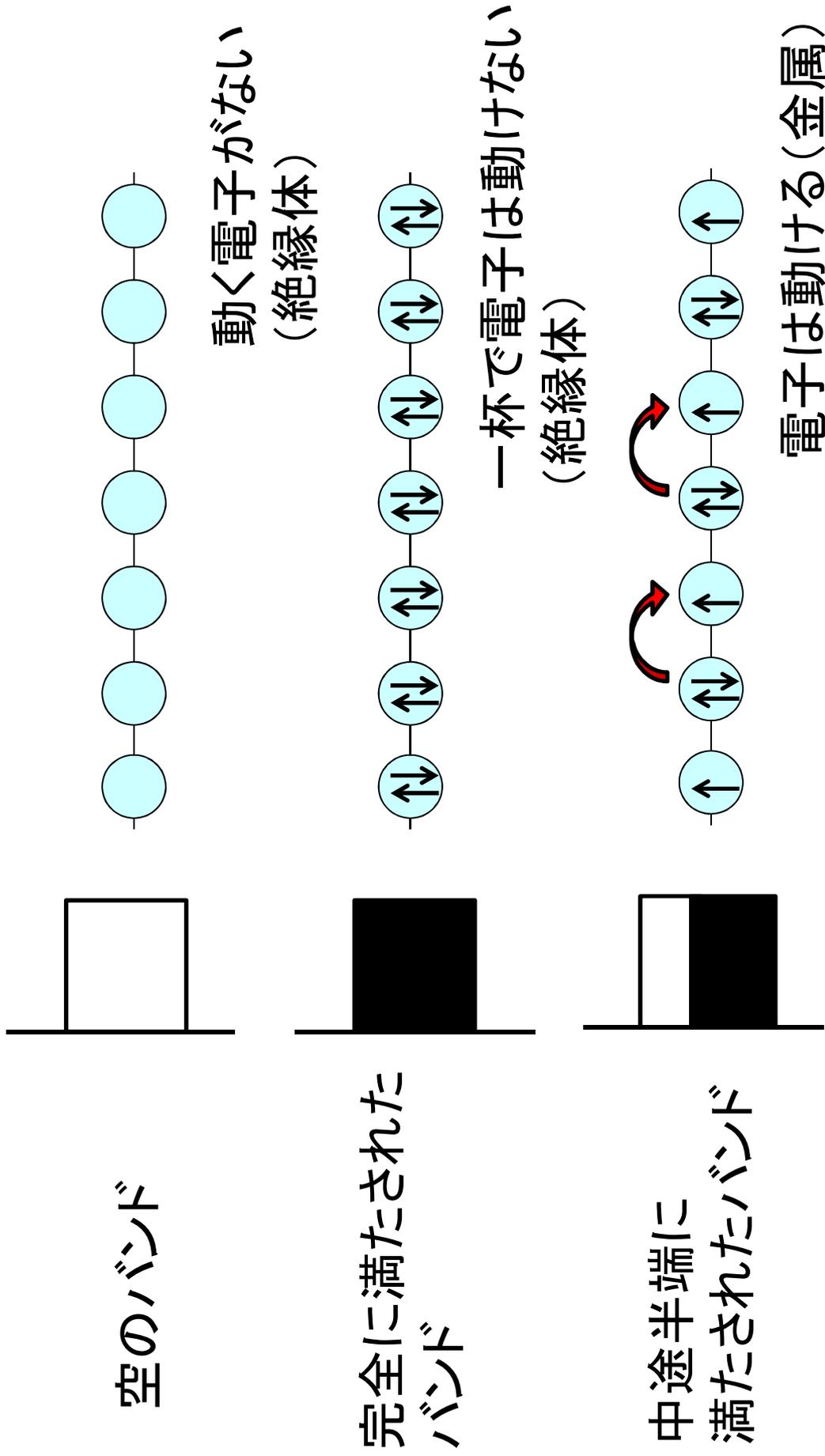


## シリコン結晶(fcc)のバンド構造

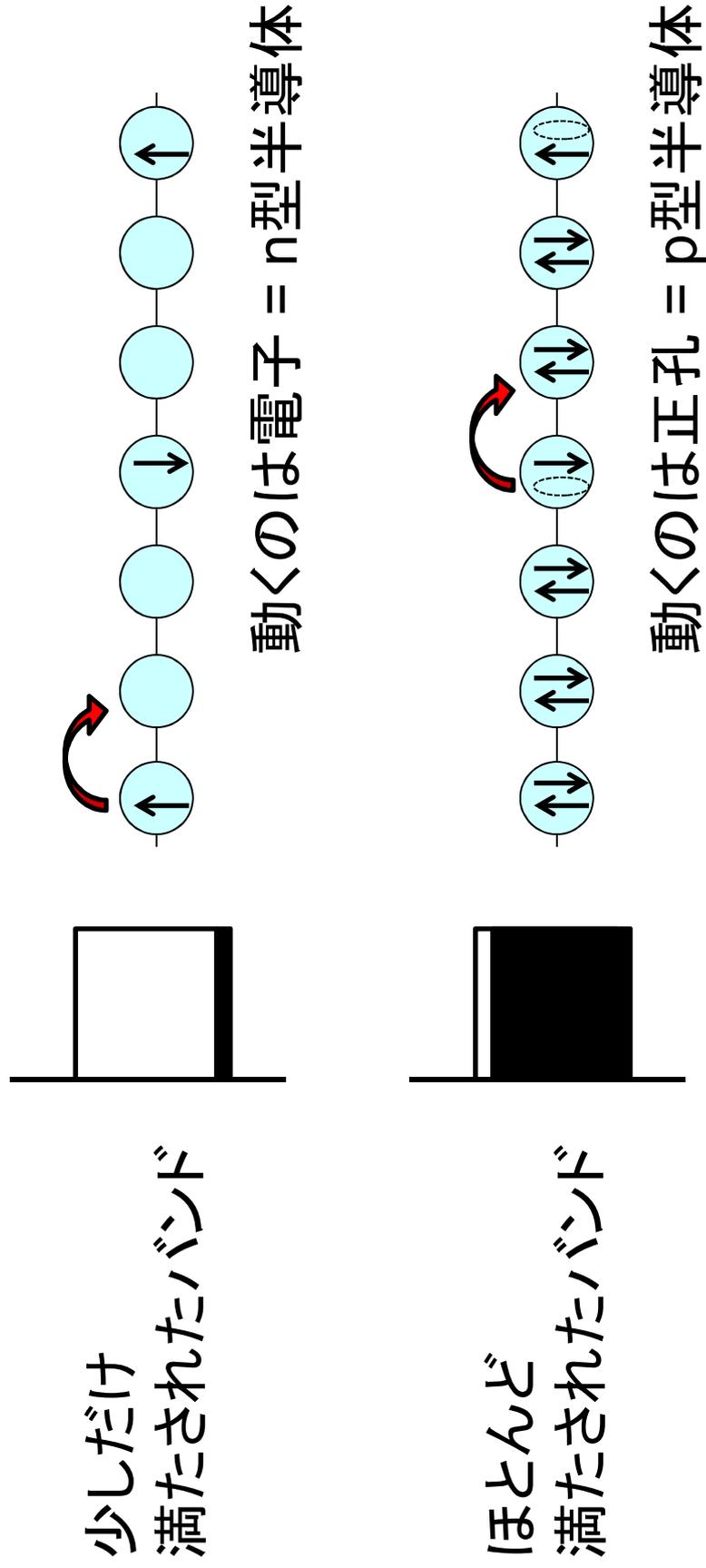
金属・半導体・絶縁体



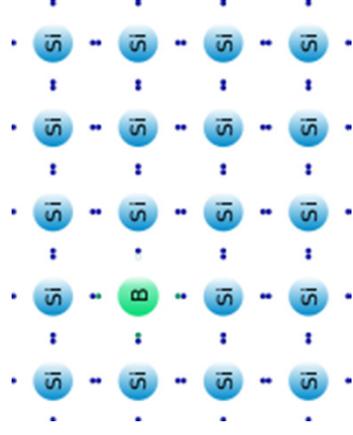
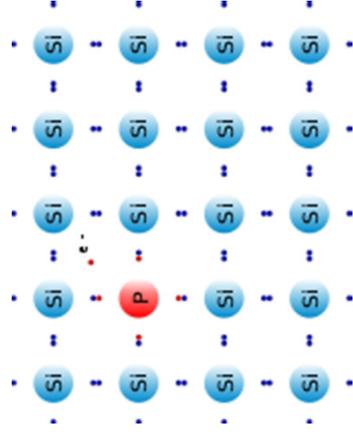
# 実空間での描像



# キャリアの種類

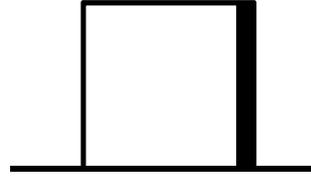


# キャリアアのドーピング(シリコンの場合)



Siより一電子多いP

n型半導体



Cより一電子少ないB

p型半導体

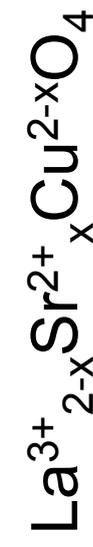
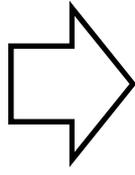


価電子数の異なる元素をドーピング

キャリアのドーピング(銅酸化物の場合)



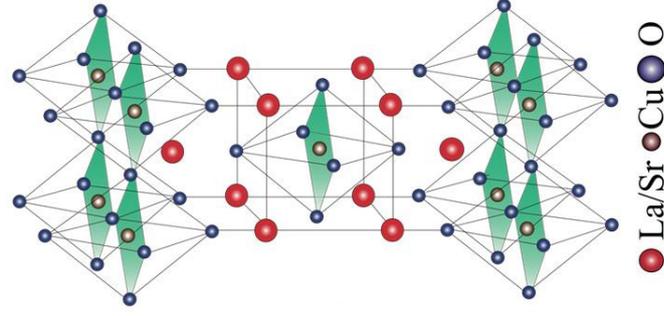
絶縁体 (Mott絶縁体)



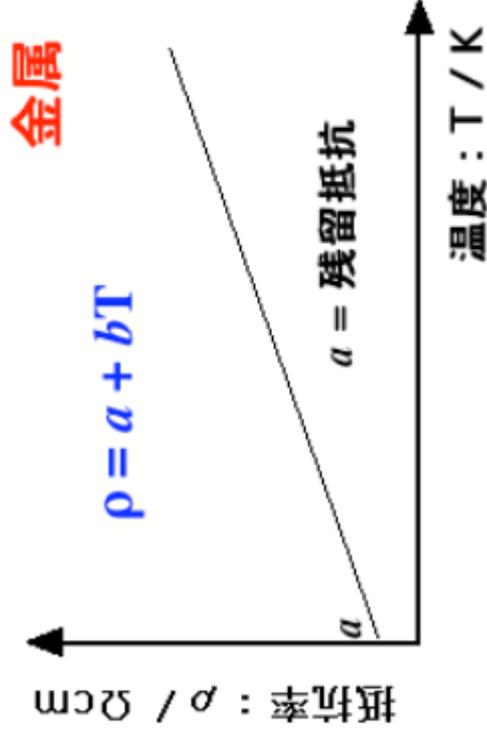
超伝導体(キャリアは正孔)

層間イオンの電荷を変える

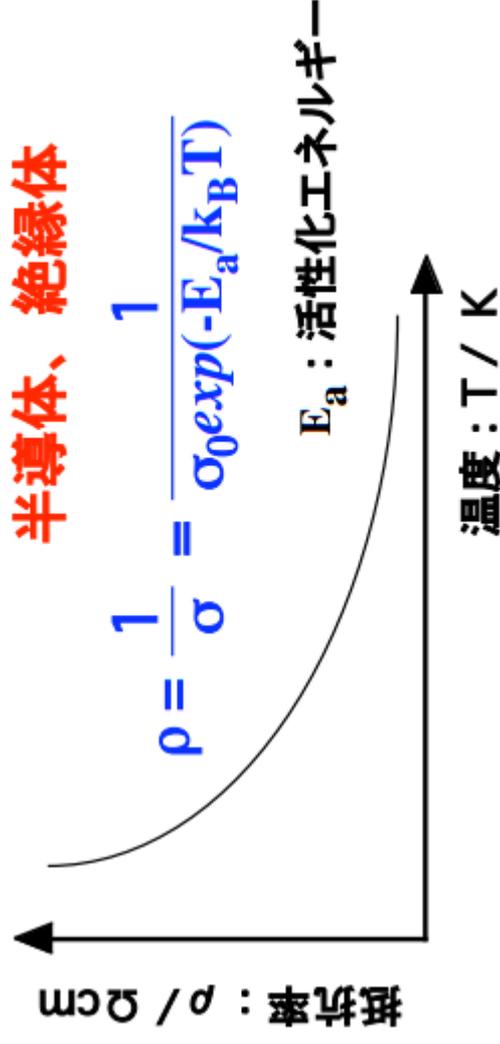
ペロブスカイト構造



# 電気抵抗率( $\rho$ )



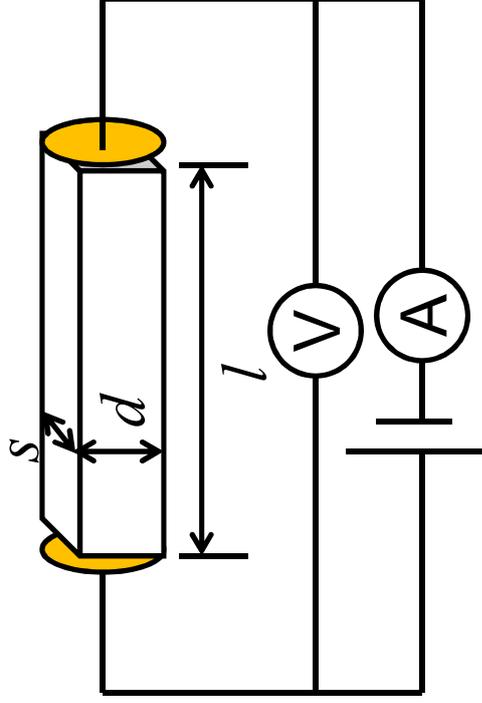
電気を流す



電気を流さない

# 電気抵抗率( $\rho$ )の測定方法

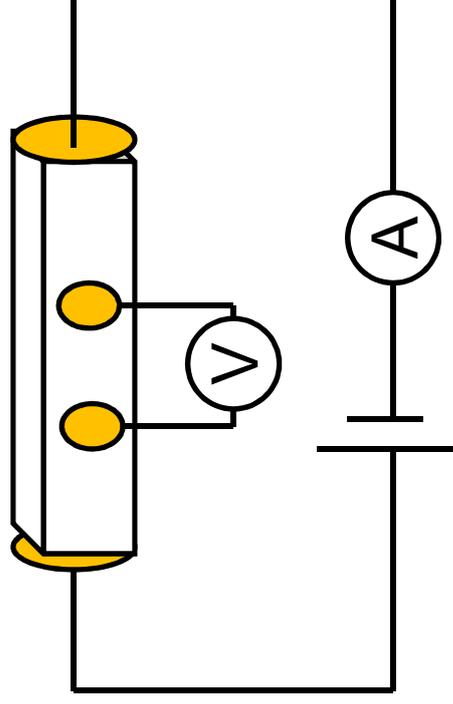
## 二端子法



接触抵抗を含む

結晶サイズの規格化

## 四端子法



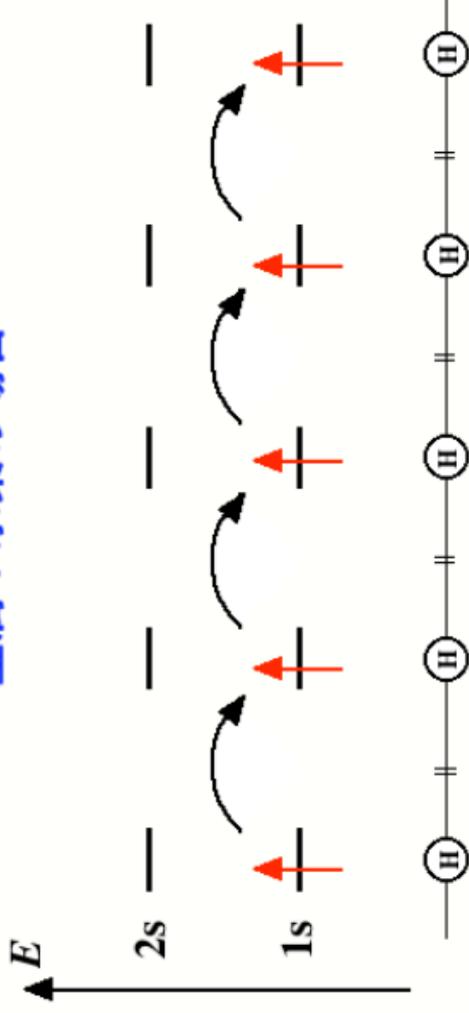
接触抵抗を無視できる

$$\text{電気抵抗率 } \rho = R \frac{s \times d}{l} \quad (\Omega \text{ cm})$$

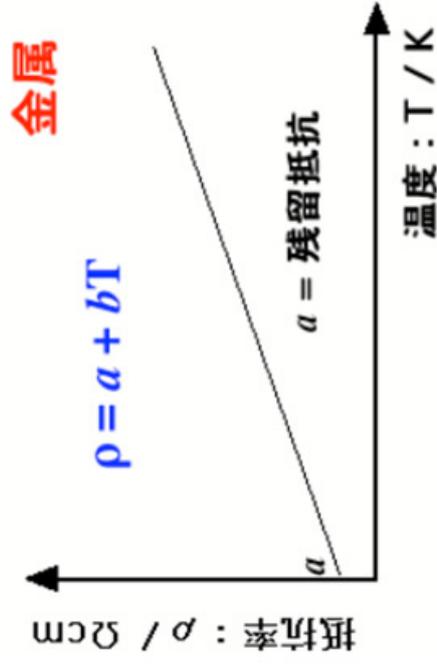
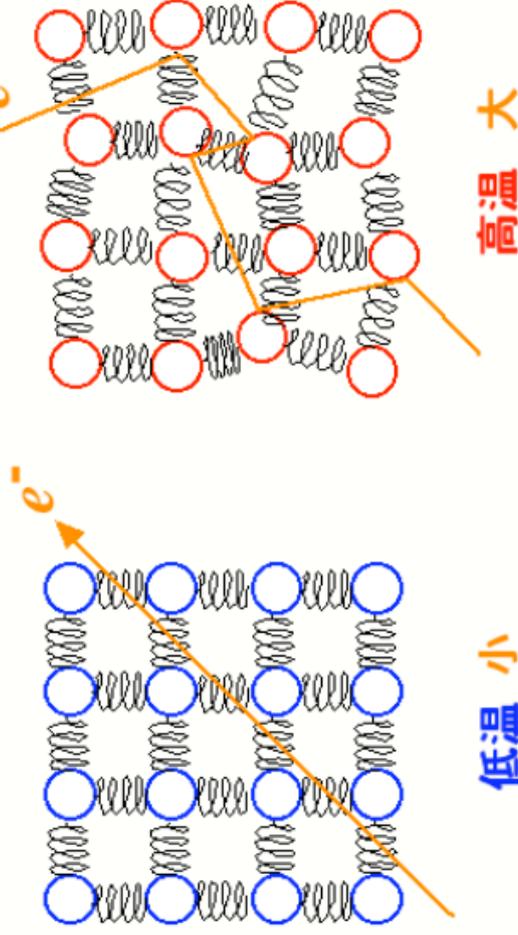
$$\text{電気伝導度 } \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{S cm}^{-1})$$

# 電気抵抗の起源(金属の場合)

金属：水素の場合

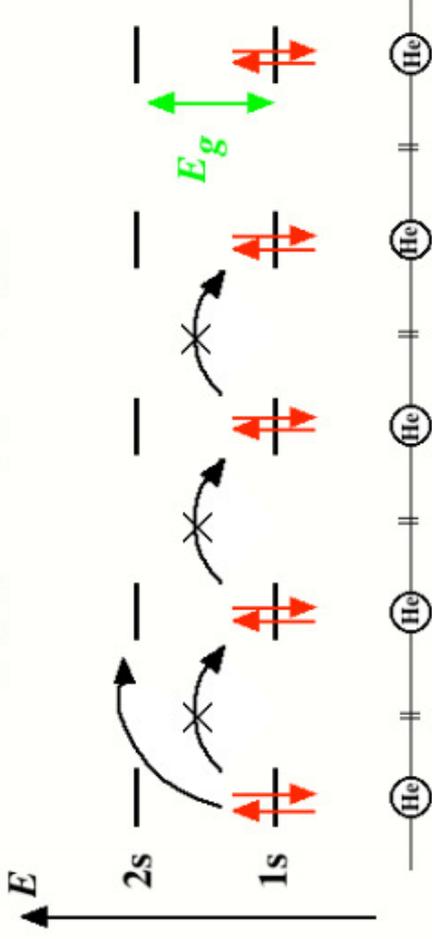


格子振動による散乱



# 電気抵抗の起源(半導体・絶縁体の場合)

半導体：ヘリウムの場合



伝導度： $\sigma = ne\mu$

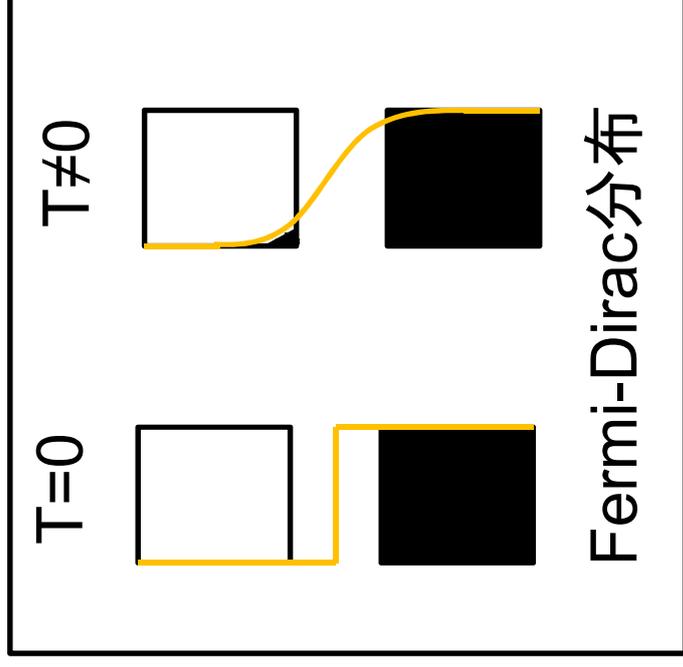
$n$ ：キャリア了一数  
 $e$ ：電気素量  
 $\mu$ ：移動度

$E_g$ の存在：熱活性化型

キャリア了一数

低温：少

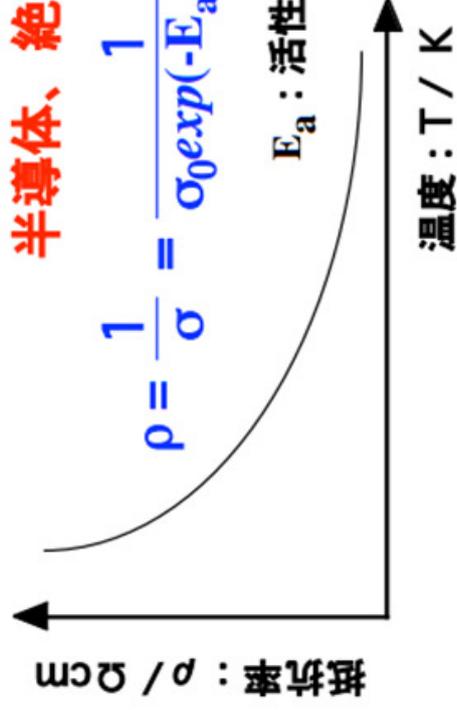
高温：多



半導体、絶縁体

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)}$$

$E_a$ ：活性化エネルギー



## 授業の概要(第二回)

### 固体の電子論

- ・分子導電体の歴史
- ・電子ドナーと電子アクセプター
- ・分離積層型・交互積層型
- ・TTF-TCNQ
- ・TorranceのV字ルール
- ・TTF-chloranilの中性-イオン性転移

参考書：固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳

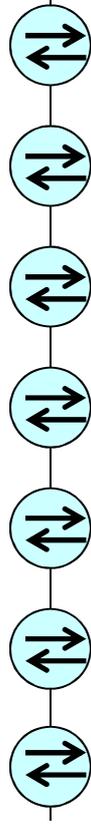
固体物理学入門 キッテル著

有機導電体の化学 斎藤軍治著

など

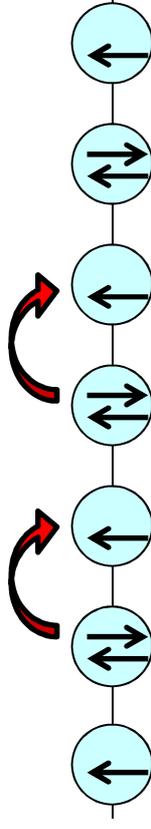
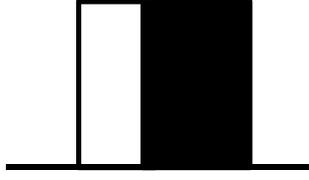
分子で電気伝導性化合物をどうやって作る？

完全に満たされた  
バンド



一杯で電子は動けない  
(絶縁体)

中途半端に  
満たされたバンド



電子は動ける(金属)

いかにして、部分酸化状態をつくりだすか？

# 初の有機導電体(半導体)

Letters to Nature

ペリレン

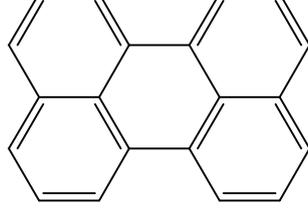
Nature **173**, 168-169 (23 January 1954) | doi:10.1038/173168a0

## Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex

HIDEO AKAMATU, HIROO INOKUCHI & YOSHIO MATSUNAGA

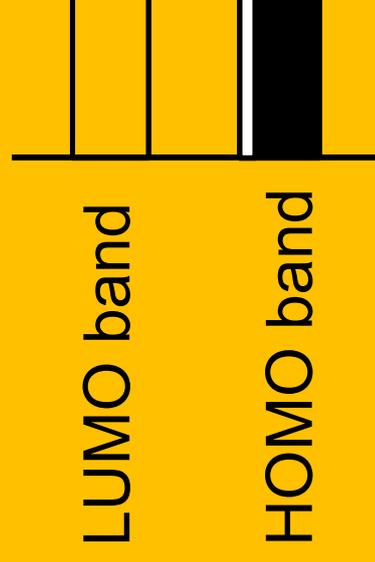
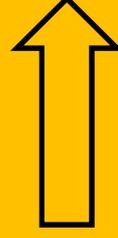
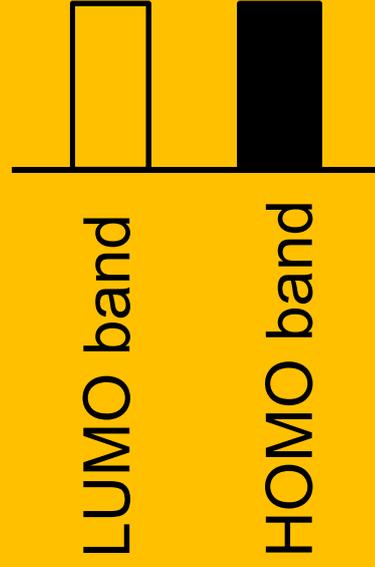
1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo.

**WE have found that some complexes between polycyclic aromatic compounds and halogens, in the solid state, have fairly good electrical conductivity ( $\sim 1-10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$ ). Nevertheless, many of them are not stable and do not keep this property for long.** [↖ Top](#)

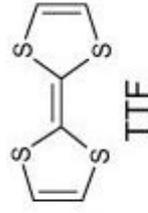


### 臭素によるペリレンの部分酸化

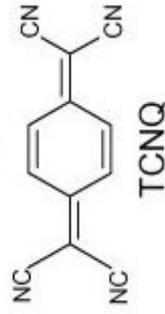
$\rho = 8 \text{ } \Omega\text{cm}$  (p型半導体)



# 初の有機導電体(金属)

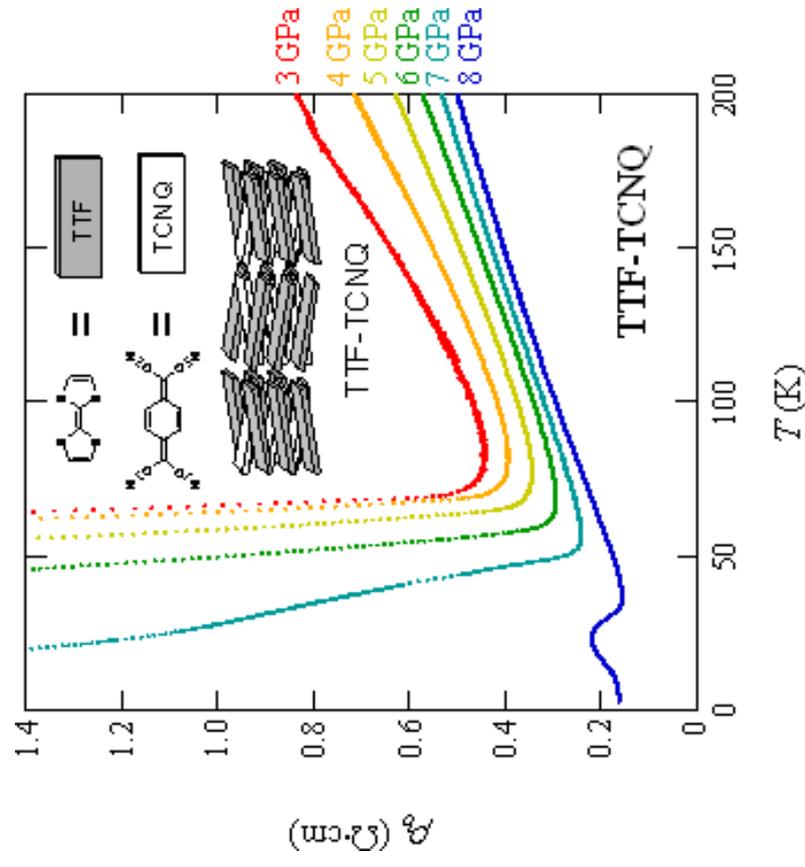
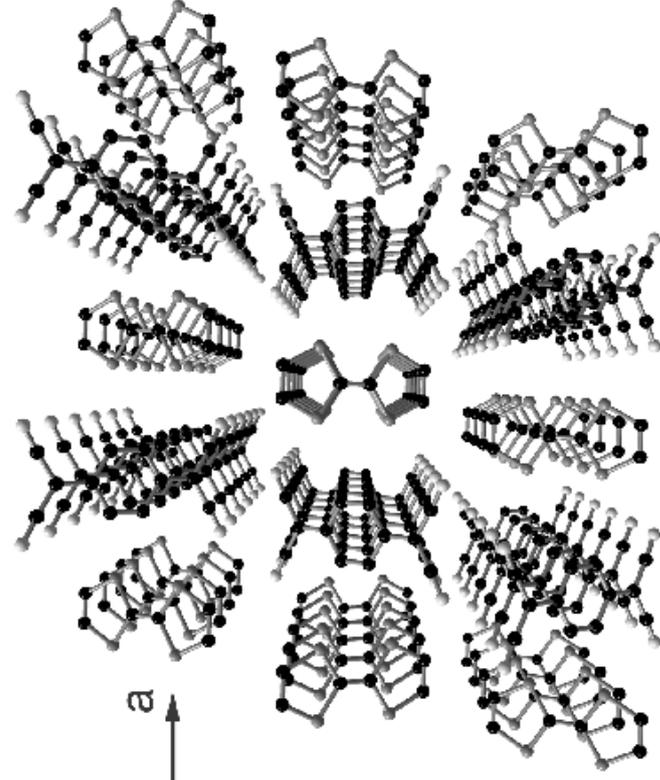


TTF: テトラチアフルバレン



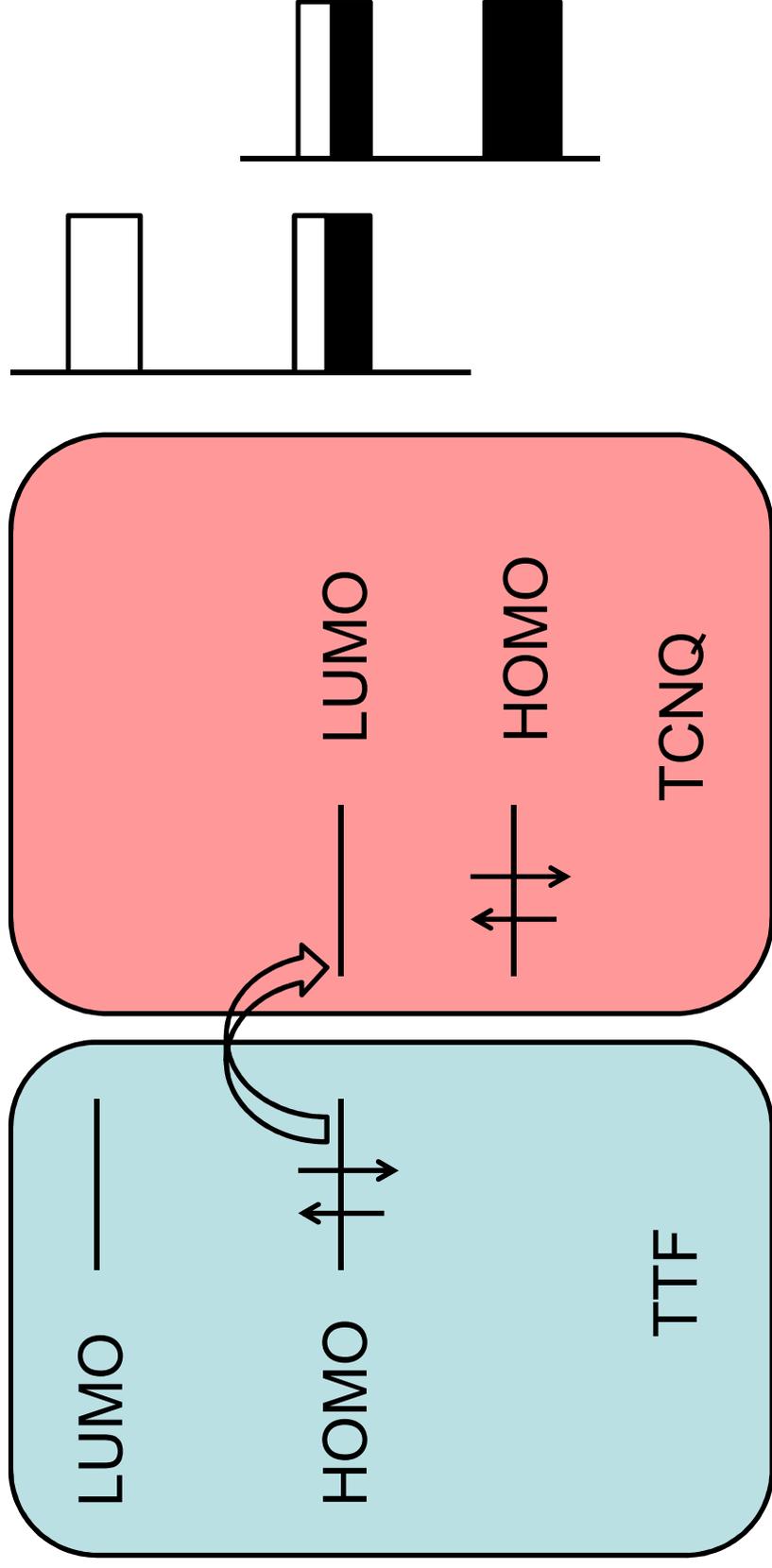
TCNQ: テトラシアノキノジメタン

(a)



初の金属伝導性有機固体(分離積層型)

電子ドナーと電子アクセプターを組み合わせる  
(ドナーのHOMOとアクセプターのLUMOを拮抗させる)

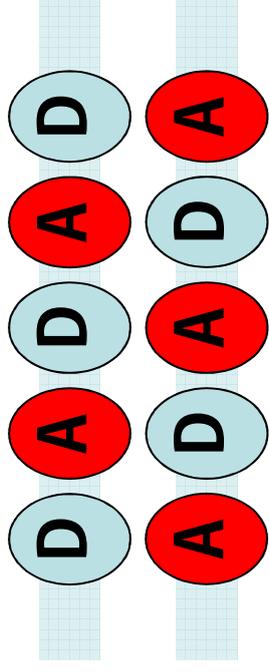
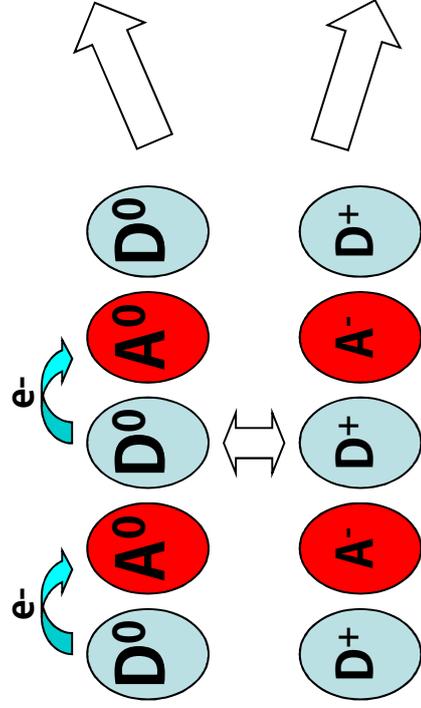


電子ドナー：(小さいイオン化エネルギー = 高いHOMO)

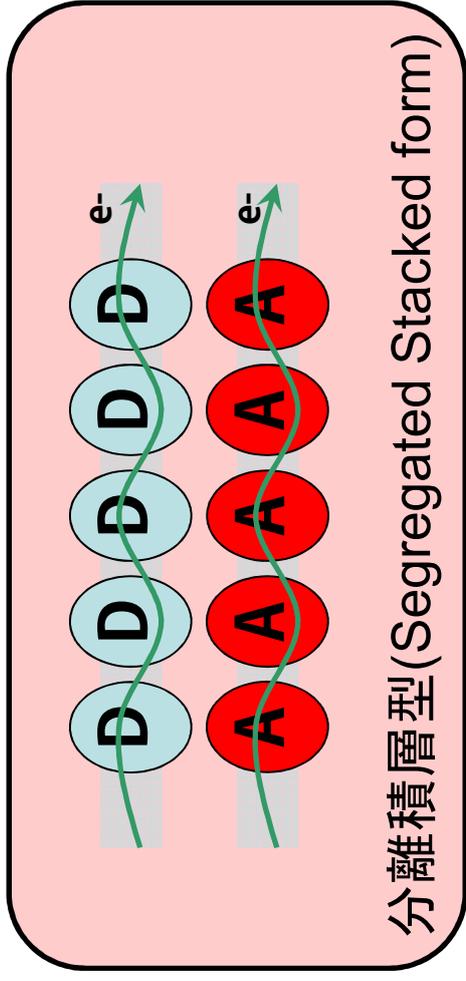
電子アクセプター：(大きい電子親和力 = 低いLUMO)

# 積層様式も重要

Type 1: Donor-Acceptor type

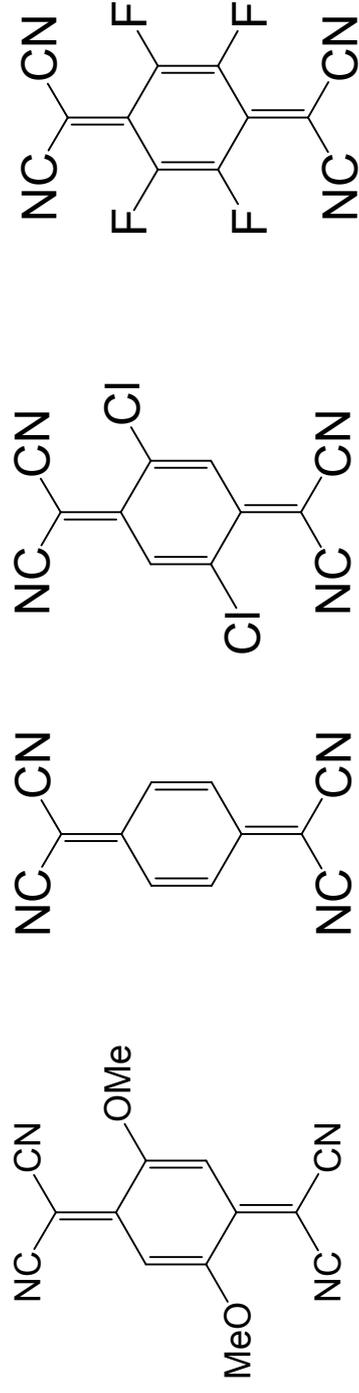


交互積層型 (Alternating Stacked form)



分離積層型 (Segregated Stacked form)

# 置換基効果(サイクリックボルタメトリー)



TCNQ-(OMe)<sub>2</sub>    TCNQ    TCNQ-Cl<sub>2</sub>    TCNQ-F<sub>4</sub>

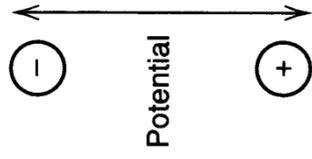
第一還元電位  
vs. SCE

+0.07 V    +0.25 V    +0.49 V    +0.61 V

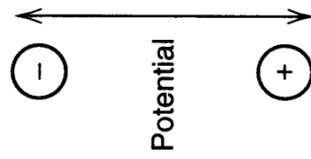
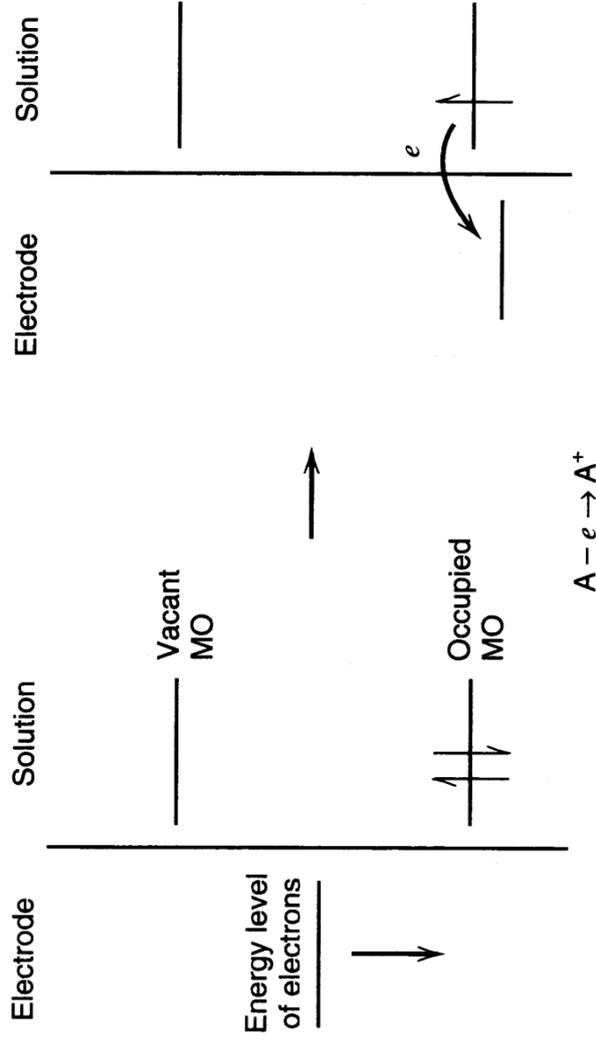
高い還元電位 ⇒ 低いLUMO

電子吸引基はHOMO, LUMOを下げる

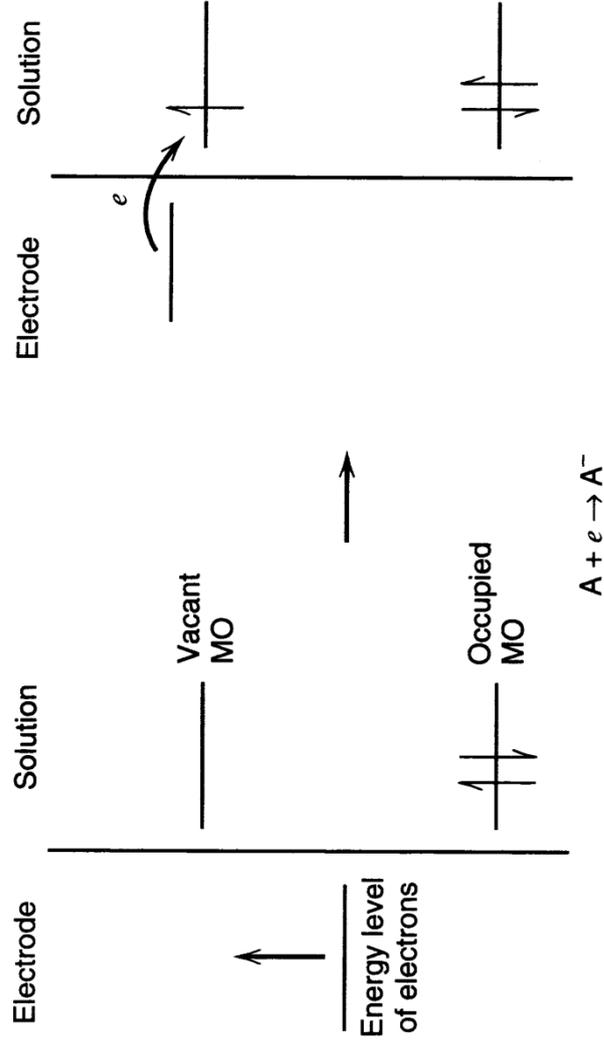
# 酸化・還元電位とHOMO-LUMO準位の関係



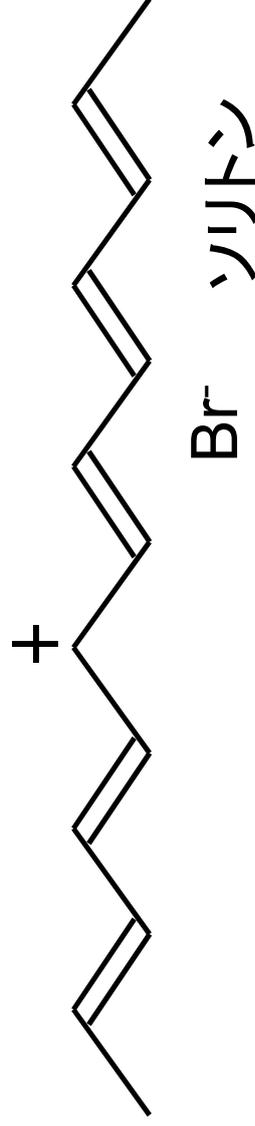
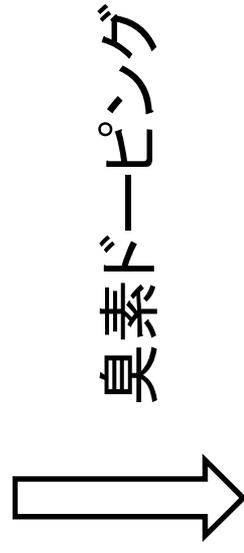
酸化  
(電位⇒正)



還元  
(電位⇒負)



# $\pi$ 共役高分子材料 (trans-ポリアセチレン)



結合交替を組み替えながら  
キャリア(正孔)が移動

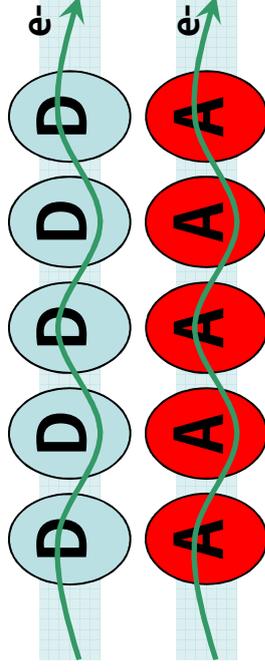
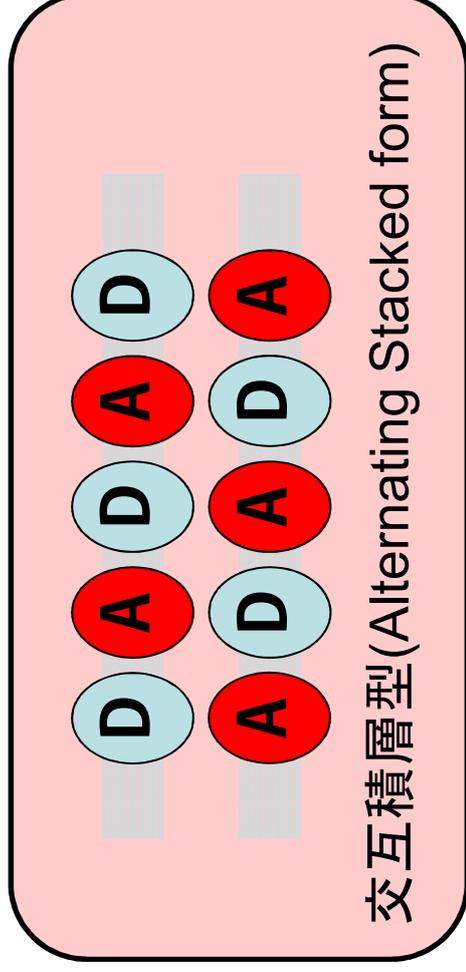
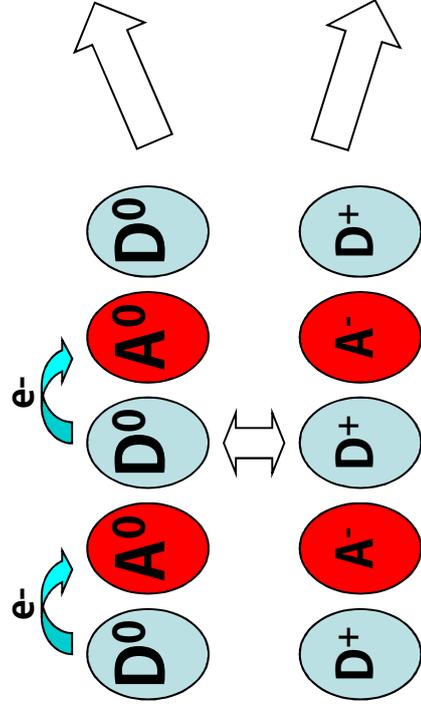


白川英樹(2000年  
ノーベル化学賞)

導電性高分子の発見

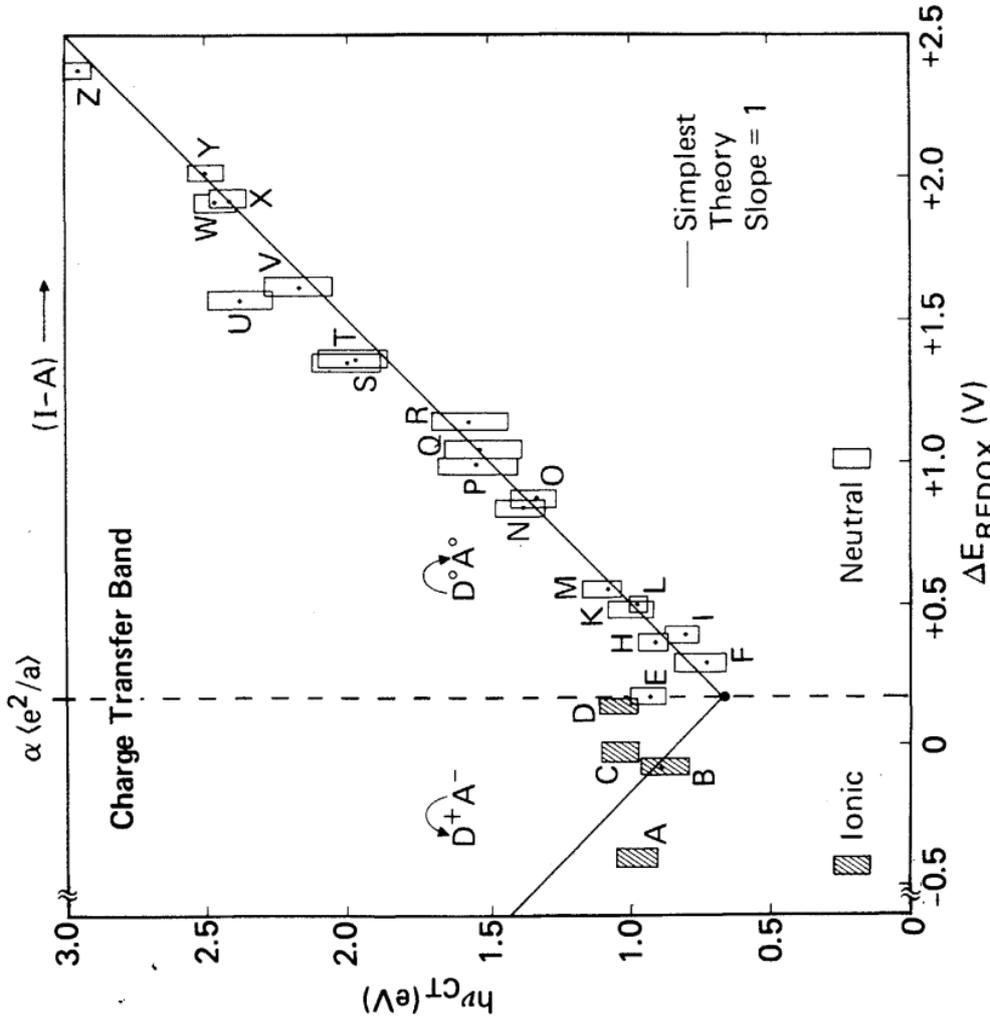
# 交互積層型ではどうなるか？

Type 1: Donor-Acceptor type



ほとんどのものは交互積層型になる

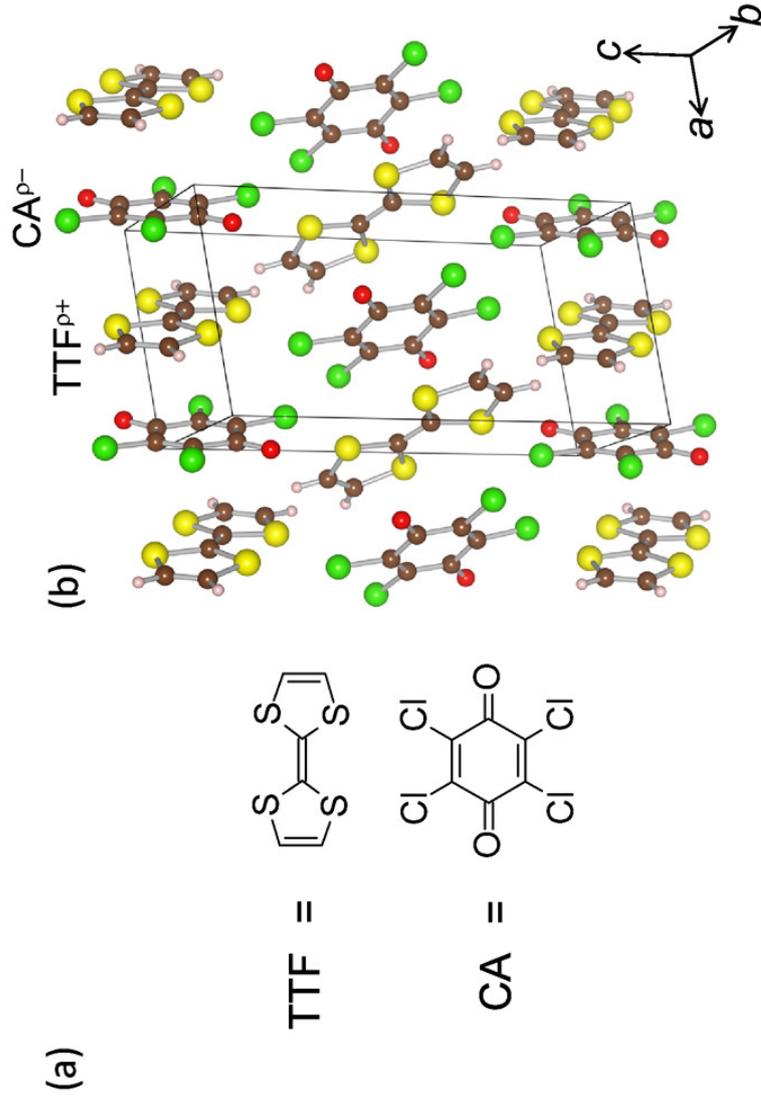
# TorranceのV字相関



Symbol	Compound	N/I
A	TMPD-tetrafluoroTCNQ	I
B	dimethylphenazine-TCNQ	I
C	TMPD-TCNQ	I
D	TMPD-chloranil	I
E	TMDAP-TCNQ	N
F	TTF-chloranil	N
G	TTF-fluoranil	N
H	DibenzeneTTF-TCNQ	N
I	DEDMTSeF-diethylTCNQ	N
J	TMDAP-fluoranil	N
K	TTF-dichlorobenzoquinone	N
L	perylene-tetrafluoroTCNQ	N
M	perylene-DDQ	N
N	perylene-TCNE	N
O	perylene-TCNQ	N
P	TTF-dinitrobenzene	N
Q	perylene-chloranil	N
R	pyrene-TCNE	N
S	pyrene-chloranil	N
T	anthracene-chloranil	N
U	hexamethylbenzene-chloranil	N
V	naphthalene-TCNE	N
X	anthracene-PMDA	N
Y	anthracene-tetracyanobenzene	N
Z	phenanthrene-PMDA	N

ドナーの酸化電位とアクセプターの還元電位の差によって  
 中性かイオン性かが決まる  
 金属にはならない

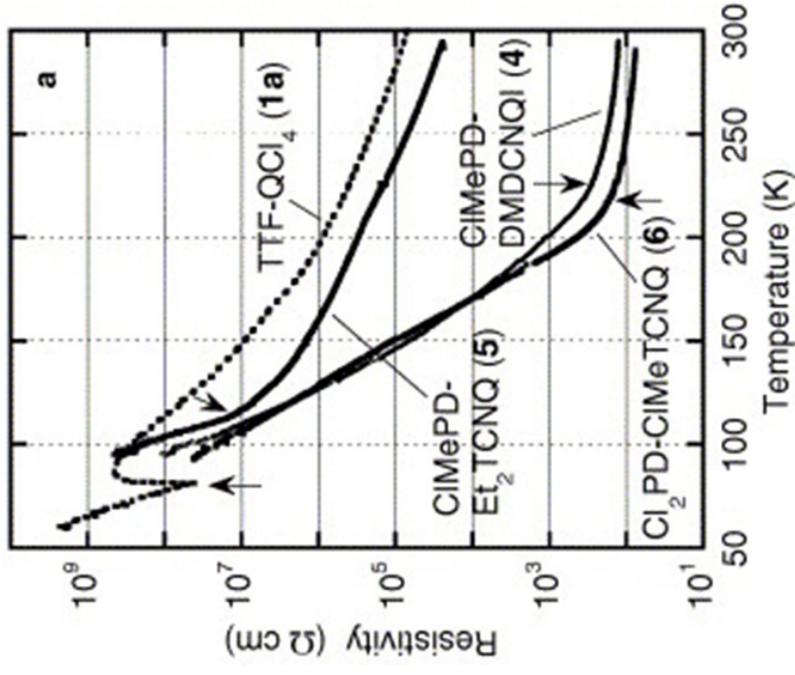
# TTF-Chloranil (CA)



交互積層型

TTFの酸化電位:

CAの還元電位:



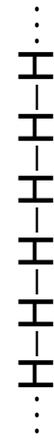
## 授業の概要(第三回)

### 固体の電子論

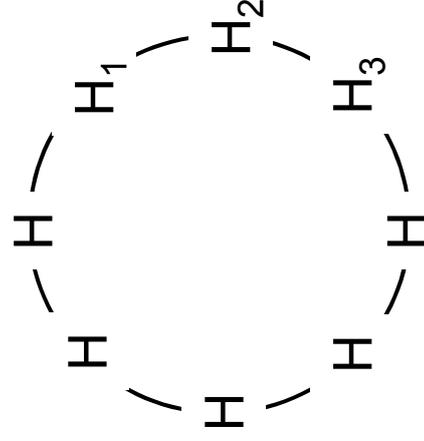
- ・Hückelモデルの復習
- ・周期的境界条件
- ・ブロッホ関数
- ・LCAO近似

参考書: 固体の電子構造と化学 P.A.Cox著 魚崎浩平ほか訳  
固体物理学入門 キツテル著 など

# 無限鎖をどのように表現する？



リングにすることで末端の効果を無視できる



水素原子の1s軌道のエネルギー準位  
(クーロン積分):  $\alpha$

$$\langle H_a | H | H_a \rangle = \alpha$$

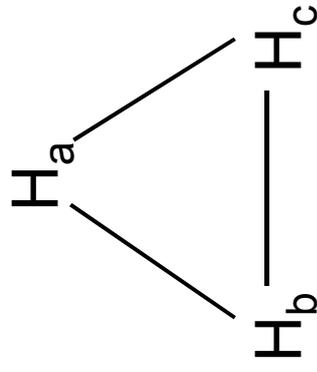
軌道の重なりによるエネルギー変化幅  
(共鳴積分):  $\beta$  (負の値)

$$\langle H_a | H | H_b \rangle = \beta$$

基本的には環状ポリエンのHückel分子軌道法と同じ

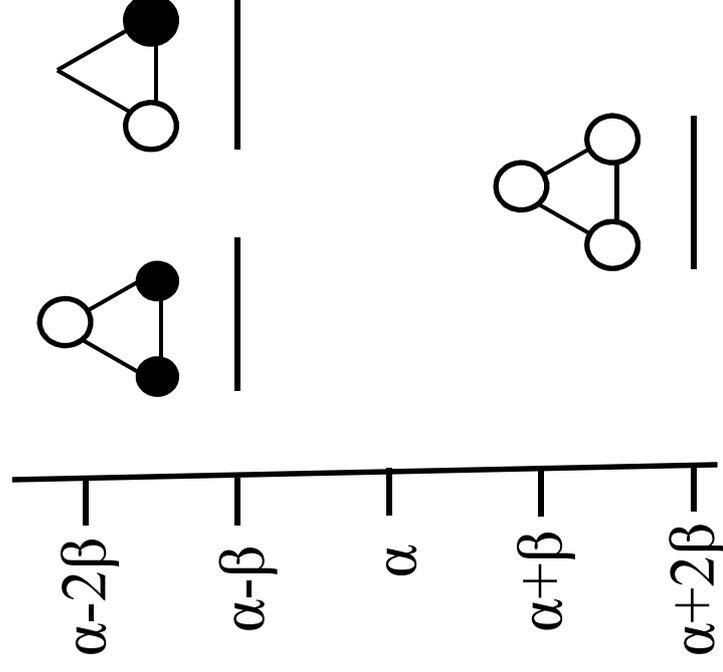
# Hückel model

## 3 量体の場合



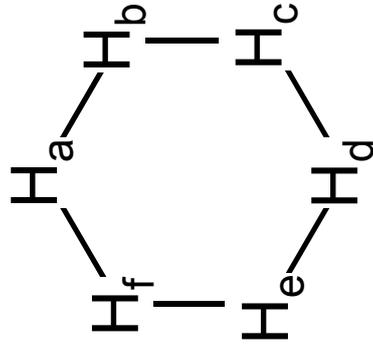
永年方程式を解くと...

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

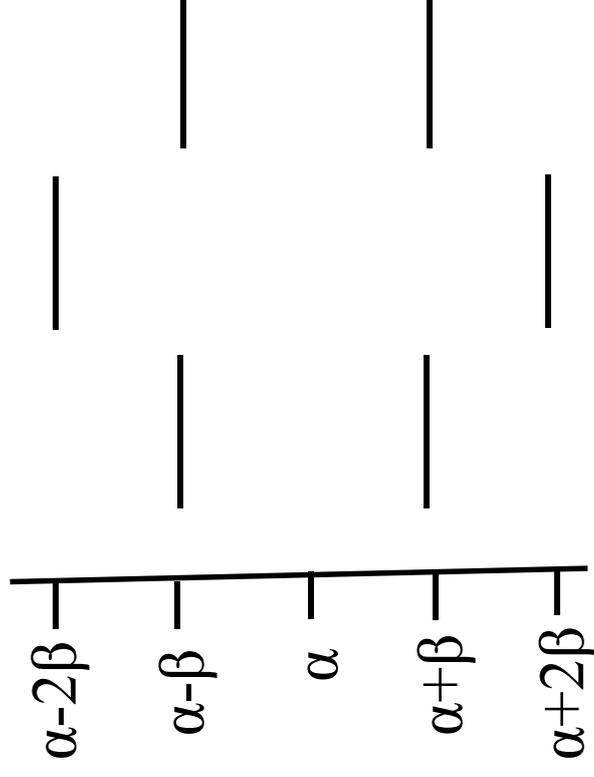


3行3列くらいだといいが...

# 6量体の場合



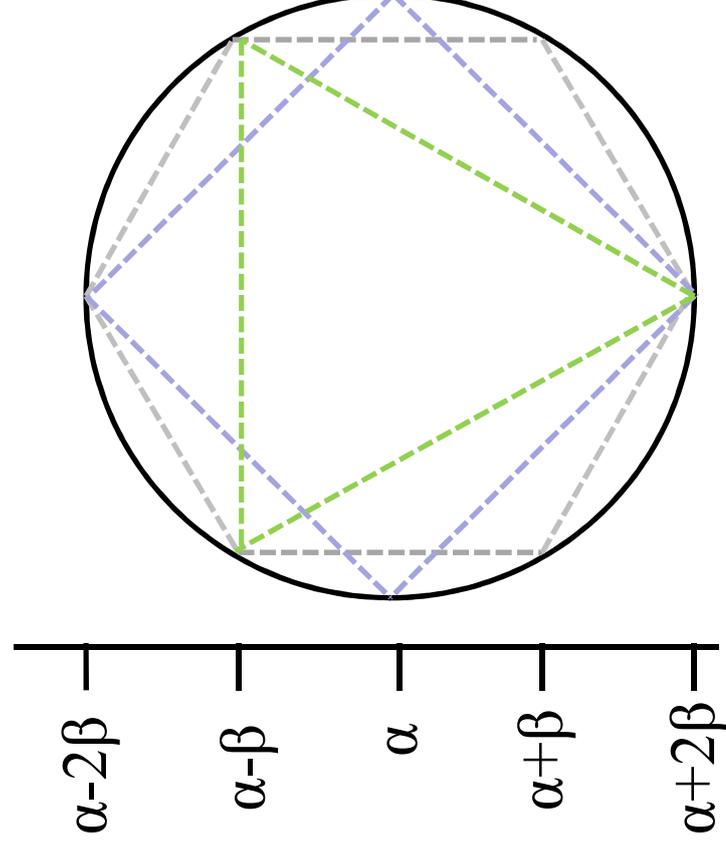
## Hückel model



永年方程式を解くと...

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\
 \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0$$

正多角形を作るとエネルギーが求まる

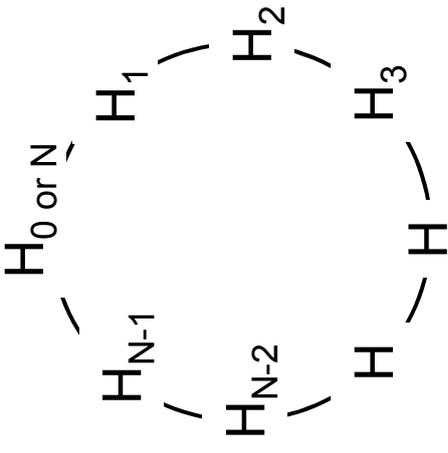


円に内接する正多角形が円と接する部分のエネルギーが固有エネルギーとなる。

無限多角形の場合は連続的になる  $\Rightarrow$  バンド

$$\Psi(x) = \Psi(x + Na) \cdots \cdots \textcircled{1}$$

一周すると元に戻る(=位相が $2\pi$ の整数倍)



## 周期的境界条件

$$\rho(x) = \rho(x + a) \cdots \cdots \textcircled{2}$$

隣接原子の電子密度はすべて等しい

(位相は異なる)

$$\rho(x) = \Psi^*(x)\Psi(x)$$

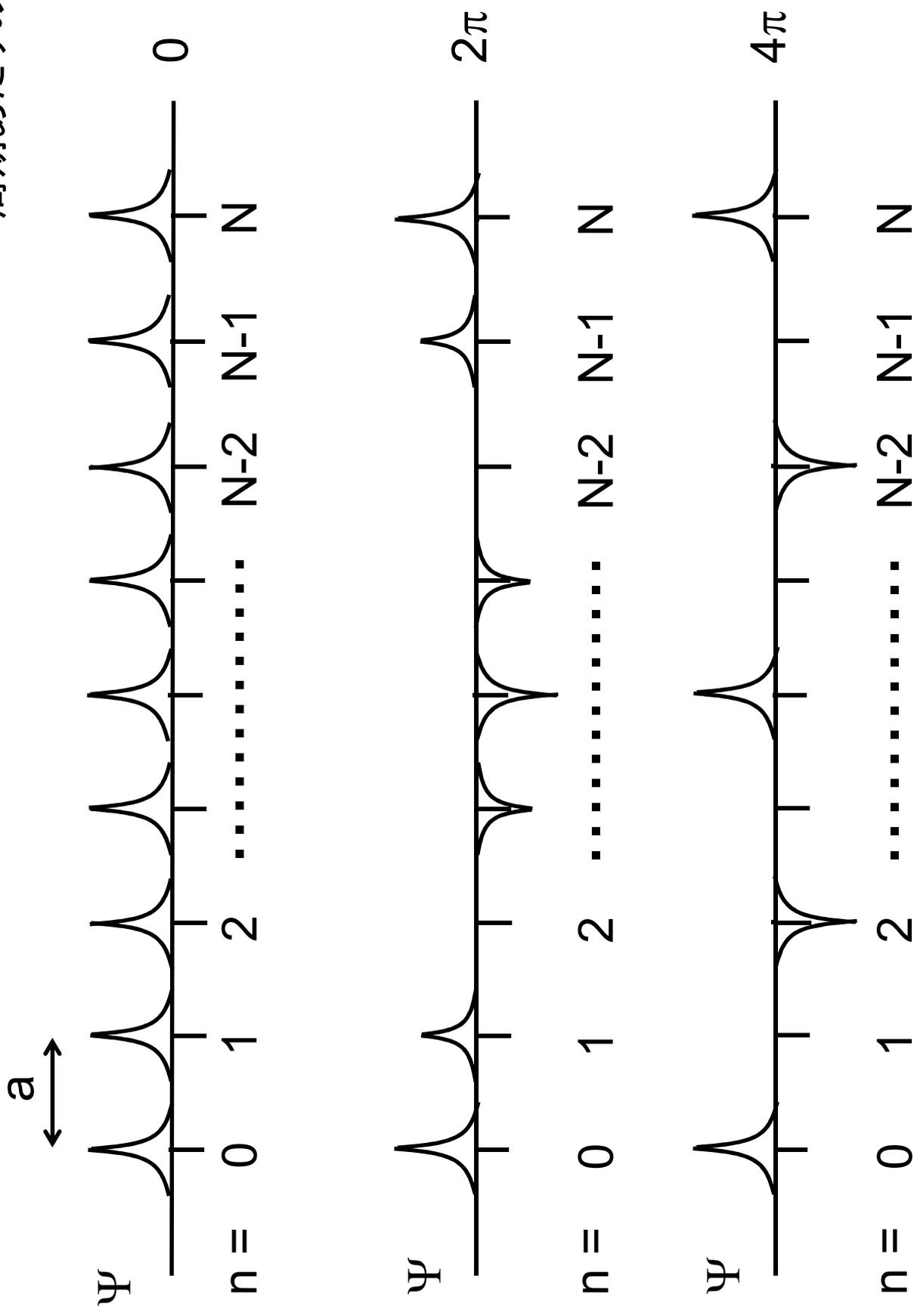
①と②を同時に満たす $\Psi$ を考える

ここで位相を考える。n個分移動すると

$$\Psi(x + a) = \mu\Psi(x) \cdots \cdots \textcircled{3} \quad (\mu \text{は複素数})$$

$$\Psi(x + na) = \mu^n\Psi(x) \cdots \cdots \textcircled{4}$$

一周期あたりの位相

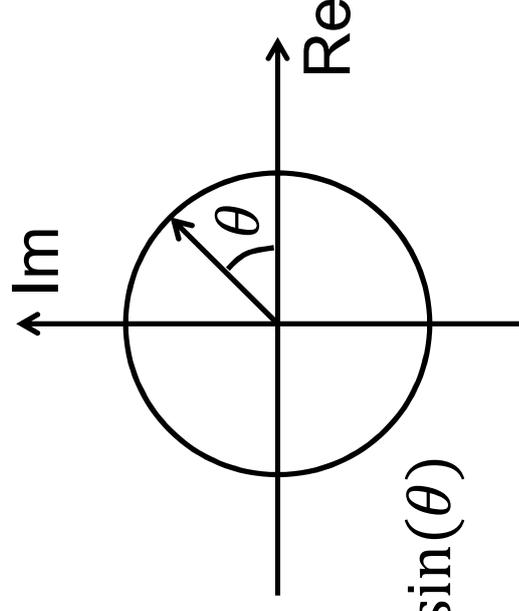


①より $\mu^N = 1$ なので、 $\mu$ は1のN乗根である必要がある。

オイラーの公式

$$\exp(i\theta) = \cos(\theta) + i\sin(\theta)$$

$$\begin{aligned}\exp^2(i\theta) &= \cos^2(\theta) - \sin^2(\theta) + 2i\cos(\theta)\sin(\theta) \\ &= \cos(2\theta) + i\sin(2\theta)\end{aligned}$$



$$\mu = \exp(2\pi i/N) = \cos(2\pi/N) + i\sin(2\pi/N) \dots\dots\dots\textcircled{5}$$

より一般的には

$$\mu = \exp(2\pi ip/N) = \cos(2\pi p/N) + i\sin(2\pi p/N) \dots\dots\dots\textcircled{6}$$

( $p$ は整数 $\dots\dots\dots$ (一周で0,  $\pm 2\pi$ ,  $\pm 4\pi$ ,  $\pm 6\pi \dots\dots$ ))

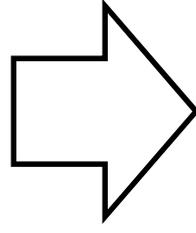
ここで、 $N$ と $p$ の代わりに波数ベクトル $k$ と $a$ を用いる  
(サイズに依存しない量)

$$k = \frac{2\pi p}{Na} \dots \textcircled{6}$$

$$\mu = \exp(2\pi ip/N) = \exp(ika) \dots \textcircled{7}$$

式 $\textcircled{7}$ を式 $\textcircled{3}$ に代入すると

$$\Psi(x+a) = \exp(ika) \Psi(x) \dots \textcircled{8}$$



ブロッホの定理より

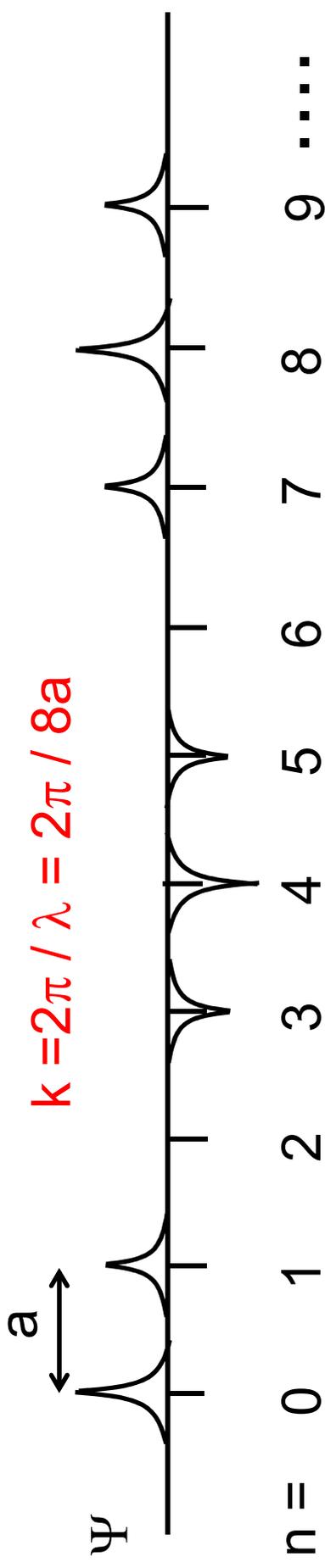
$$\Psi(x) = \exp(ikx) u(x) \dots \textcircled{9}$$

$$u(x+a) = u(x) \text{を満たすどんな関数でもよい}$$

**ブロッホ関数**

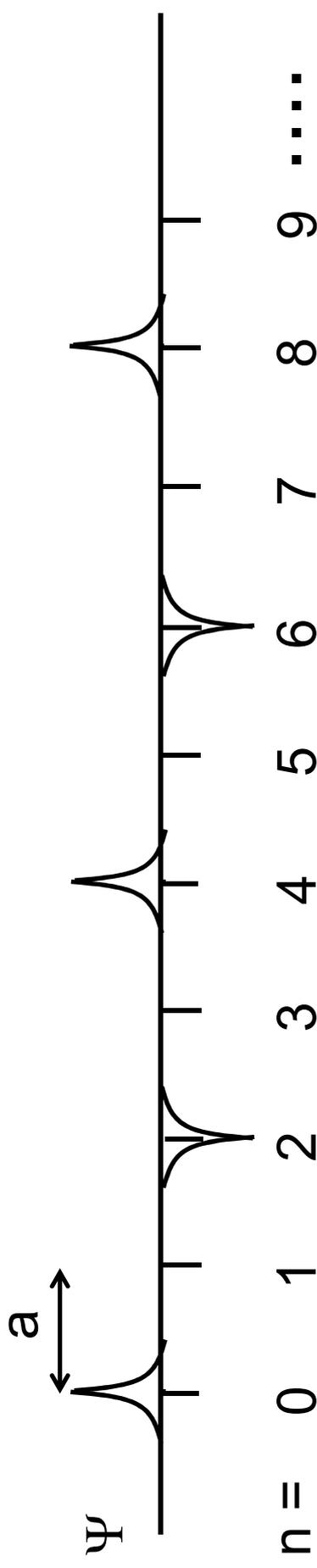
一周期あたりの位相

$$\lambda = 2\pi / k$$



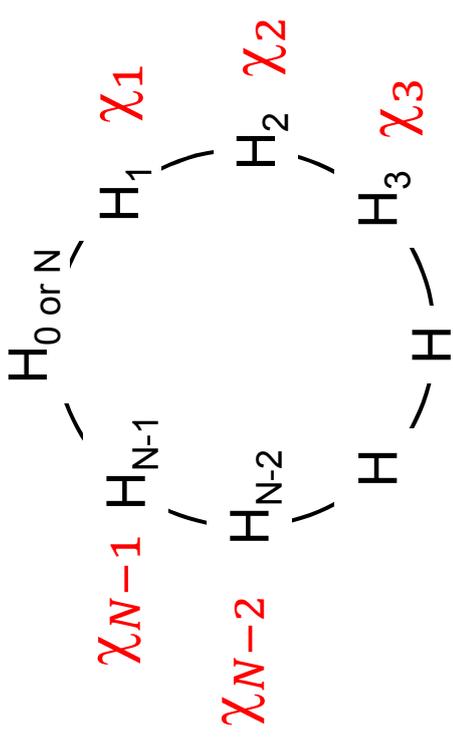
$$\lambda = 2\pi / k$$

$$k = 2\pi / \lambda = 2\pi / 4a$$



$k$ と $a$ を使うことで $N$ と $p$ を使わなくて済む  
(実際にとりえる $k$ は式⑥を満たす場合のみ)

LCAO近似を用いると  
結晶軌道( $\Psi$ )は原子軌道( $\chi$ )の線形結合で表される



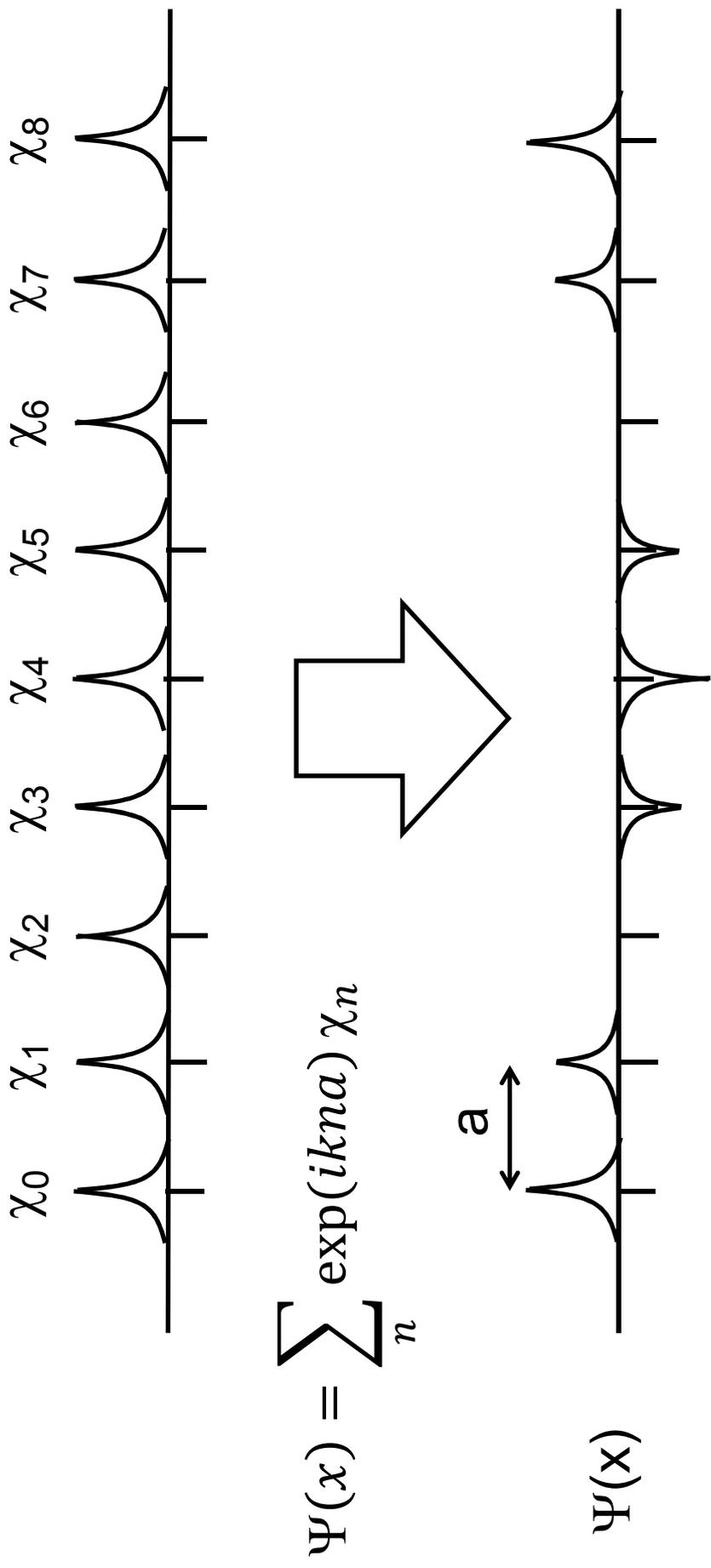
$$\Psi(x) = \sum_n C_n \chi_n$$

$$\Psi(x+a) = \exp(ika) \Psi(x) \dots\dots\dots \textcircled{8}$$

式⑧は次式に置き換えられる

$$\Psi(x) = \sum_n \exp(ikna) \chi_n(x) \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

分子軌道(結晶軌道)は原子軌道の線形結合であらわされる



ここで式⑨をつかってエネルギーの計算をする

$$\Psi(x) = \sum_n \exp(ikna) \chi_n(x) \cdots \cdots \textcircled{9}$$

$$E_k = \frac{\int \Psi^* H \Psi}{\int \Psi^* \Psi} \quad \text{なので}$$

分子

$$\int \Psi^* H \Psi = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\{ \exp[i(n-m)ka] \int \chi_m^* H \chi_n \right\}$$

分母

$$\int \Psi^* \Psi = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\{ \exp[i(n-m)ka] \int \chi_m^* \chi_n \right\}$$

以下の条件(ヒュッケル近似)を用いると

$$\int \chi_n^* \chi_n = 1 \quad \int \chi_n^* H \chi_n = \alpha$$

規格化条件                      元々のエネルギー

$$\int \chi_m^* \chi_n = 0 \quad (m \neq n \text{ の場合}) \quad \int \chi_m^* H \chi_n = \beta \quad (\text{隣接の場合})$$

軌道の直交                      相互作用の大きさ

分子

$$\int \Psi^* H \Psi = N \{ \alpha + \beta [\exp(-ika) + \exp(ika)] \}$$
$$= N \{ \alpha + 2\beta \cos(ka) \}$$

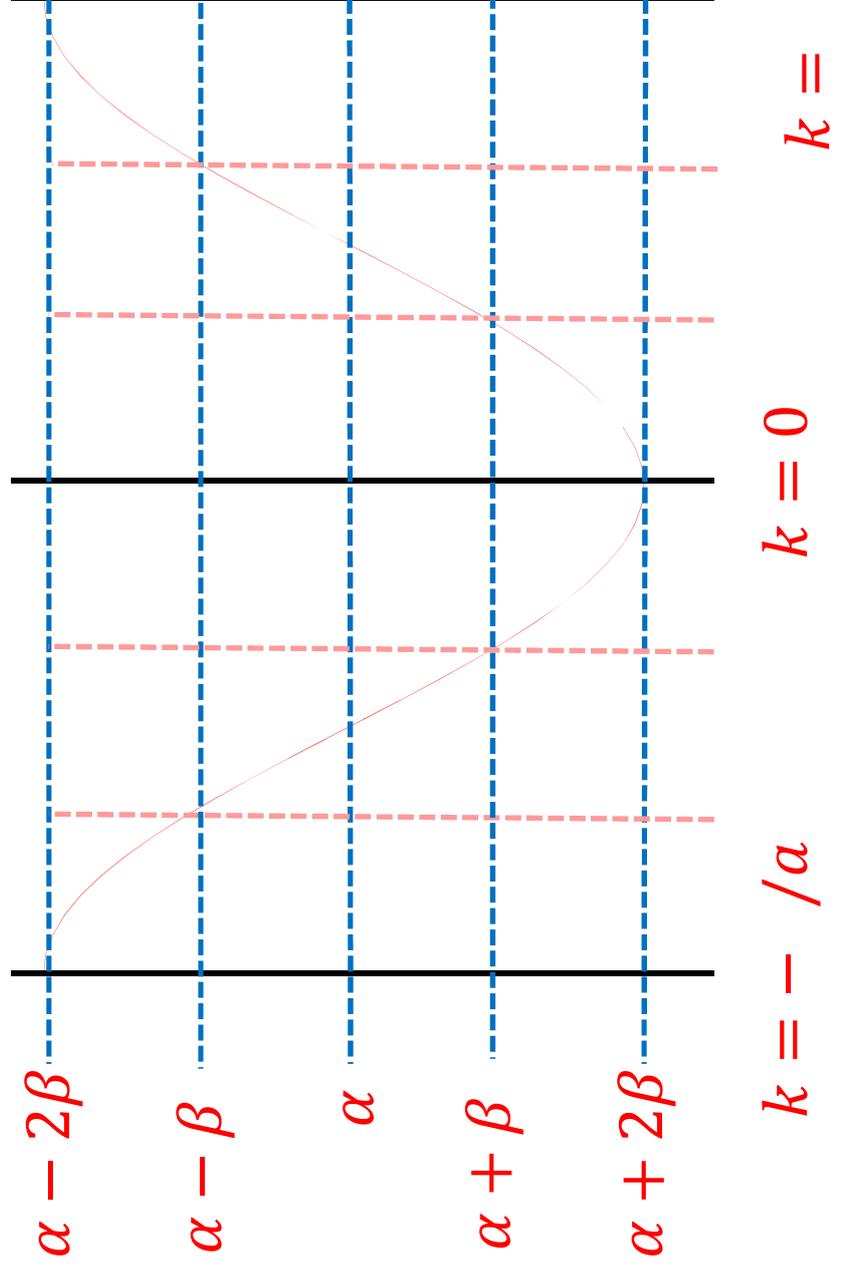
分母

$$\int \Psi^* \Psi = N$$

したがって

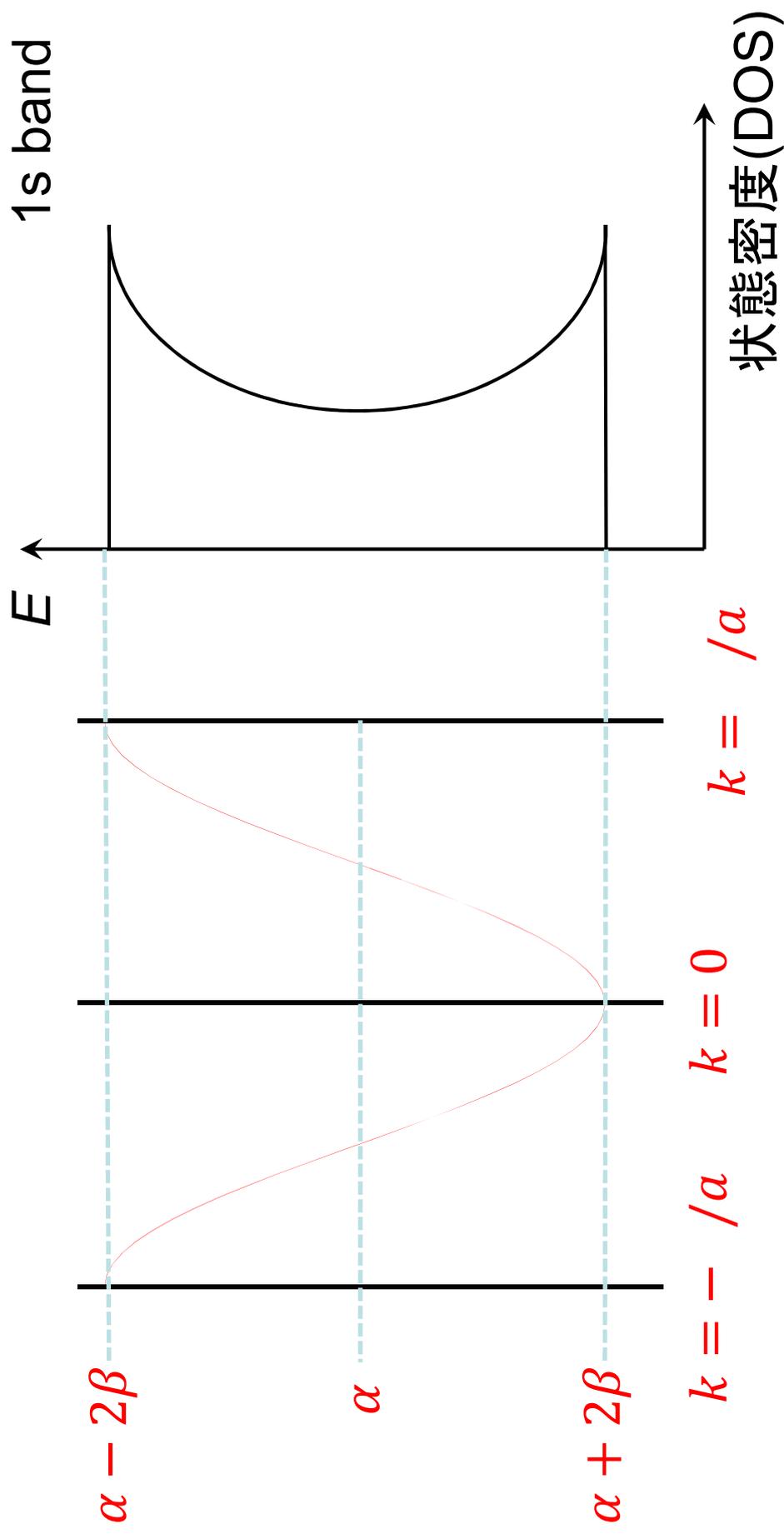
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$$

# 分散関係と状態密度の関係



$$k = \frac{2\pi p}{Na} \dots \textcircled{6} \text{ より、とりえる } k \text{ は } 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{4\pi}{Na} \dots$$

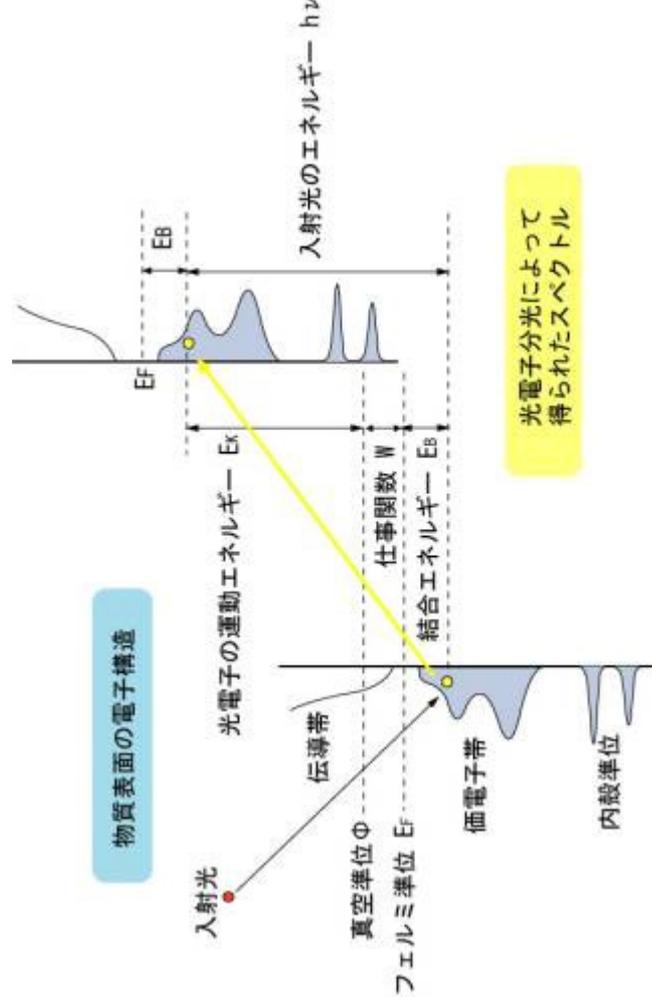
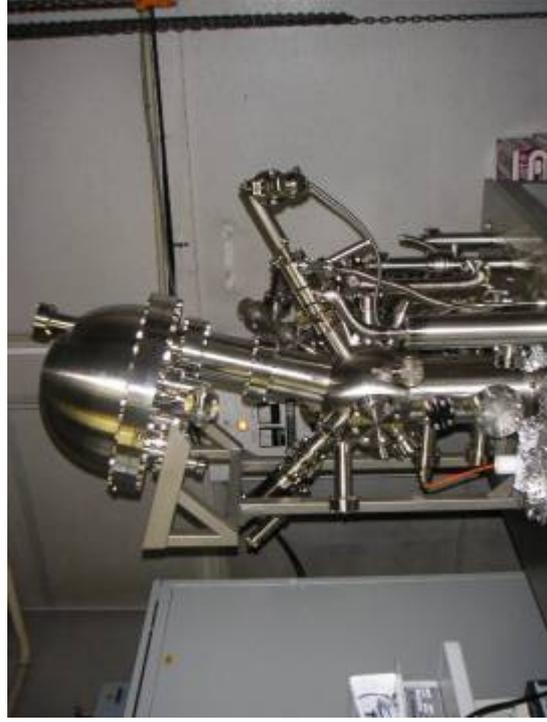
# 分散関係と状態密度の関係



# 状態密度の測定方法

## 紫外光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)

⇒ 占有準位の状態密度がわかる



$$E_B = h\nu - E_k - W$$

## 授業の概要(第四回)

### ・熱電変換

- ・Seebeck(ゼーベック)効果
- ・Tomson効果
- ・Peltier(ペルチエ)効果

### ・光電変換

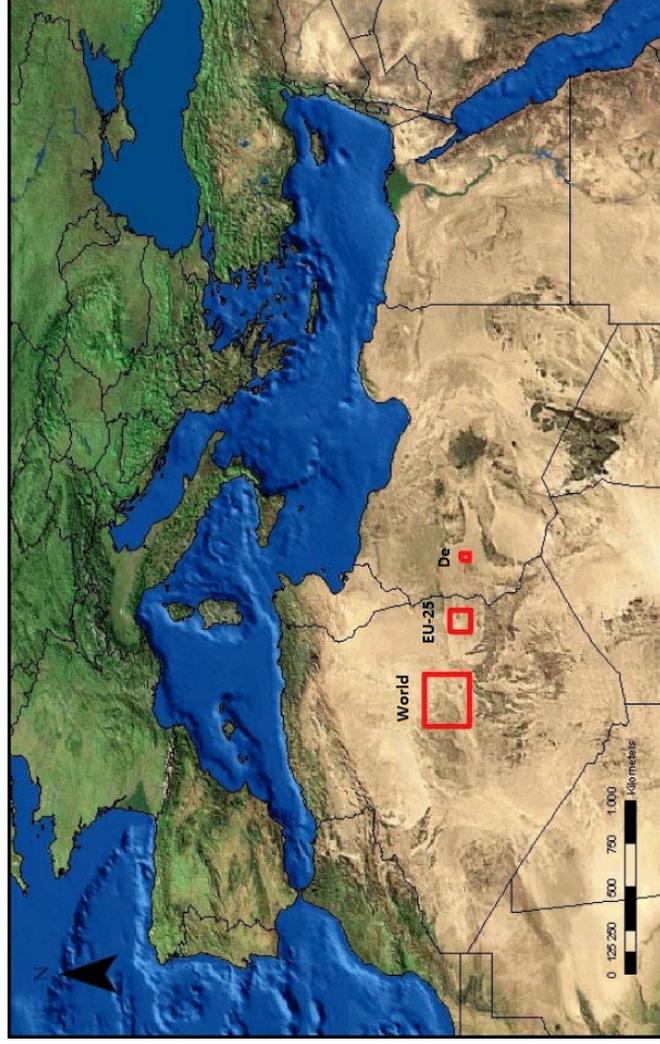
- ・発光ダイオード
- ・太陽電池

- ・無機太陽電池
- ・有機薄膜太陽電池
- ・色素増感太陽電池
- ・ペロブスカイト太陽電池

## 太陽光エネルギーの利用

利用可能な太陽エネルギー（年間）： $8.670 \times 10^{18}$  Wh

2010年における人類の年間電力消費： $1.97 \times 10^{16}$  Wh



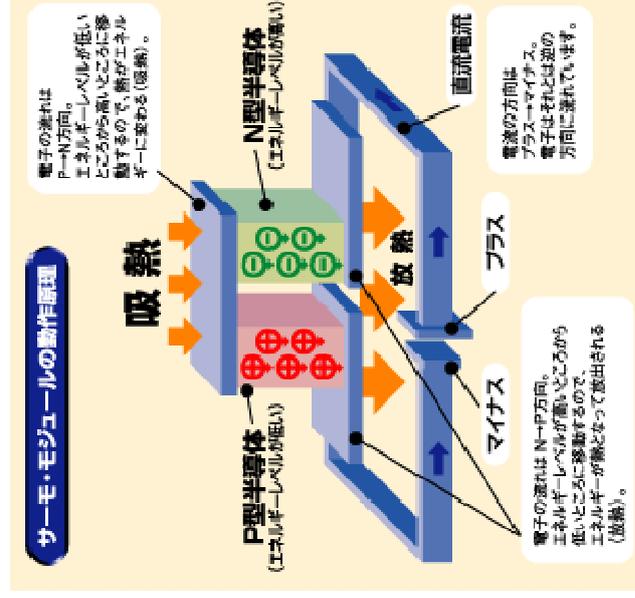
ゴビ砂漠の一部にソーラーパネルを敷き詰めると  
世界中の電力をまかなえる

太陽エネルギーの有効利用は持続可能社会の実現に不可欠

- Seebeck (ゼーベック) 効果

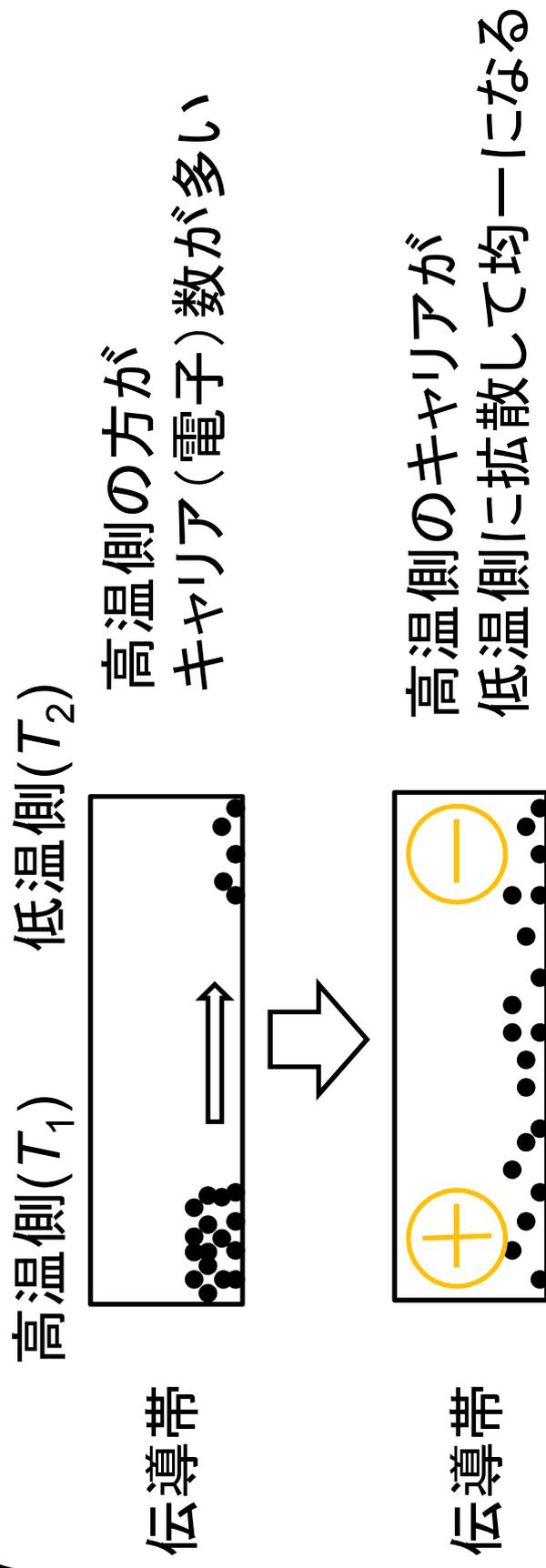
ゼーベック効果：温度差が電圧に直接変換される現象  
(Wikipediaより)

- 熱電対 (熱起電力から温度を読み取る温度計)
- 焼却炉の排熱を利用した発電



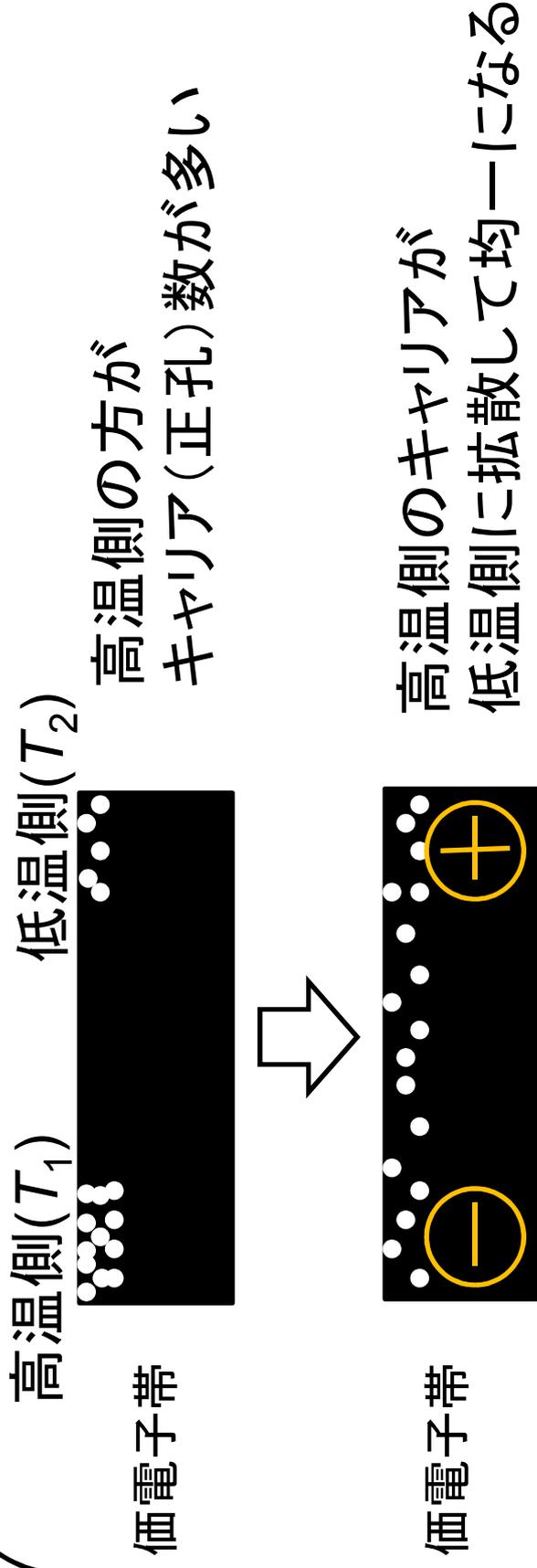
# ゼーベック効果の原理

## n型半導体の場合



その結果、高温側は**正**に帯電し、低温側は**負**に帯電する

## p型半導体の場合

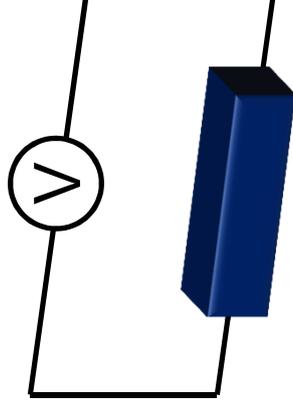


その結果、高温側は**負**に帯電し、低温側は**正**に帯電する

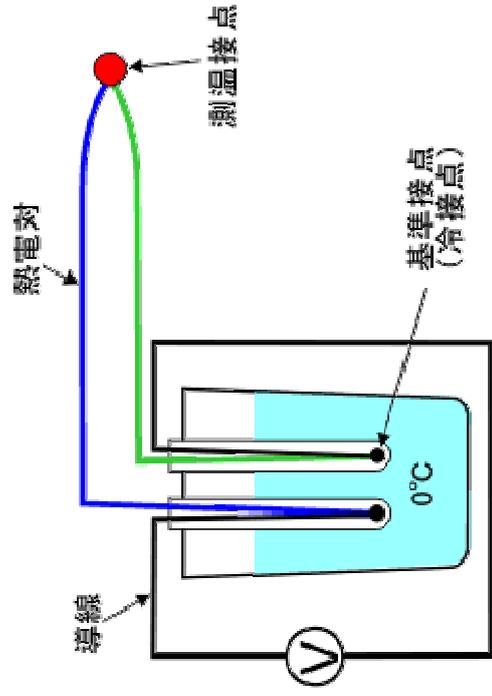
熱起電力は温度差に比例

$$V = S(T_1 - T_2) \quad S: \text{ゼーベック係数}$$

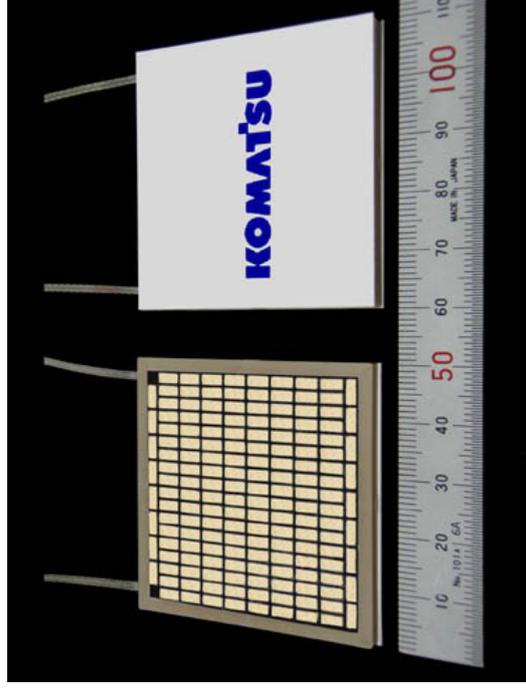
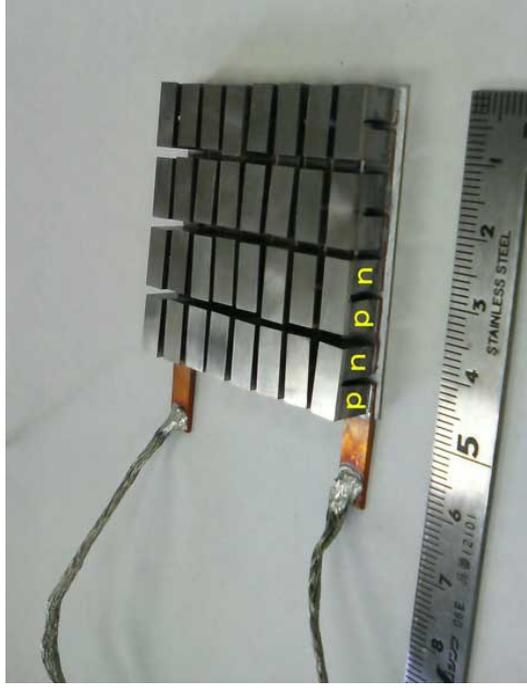
$S < 0$ : n型半導体  
 $S > 0$ : p型半導体



# 熱電対(温度計)



# 発電モジュール



## ペルチェ効果

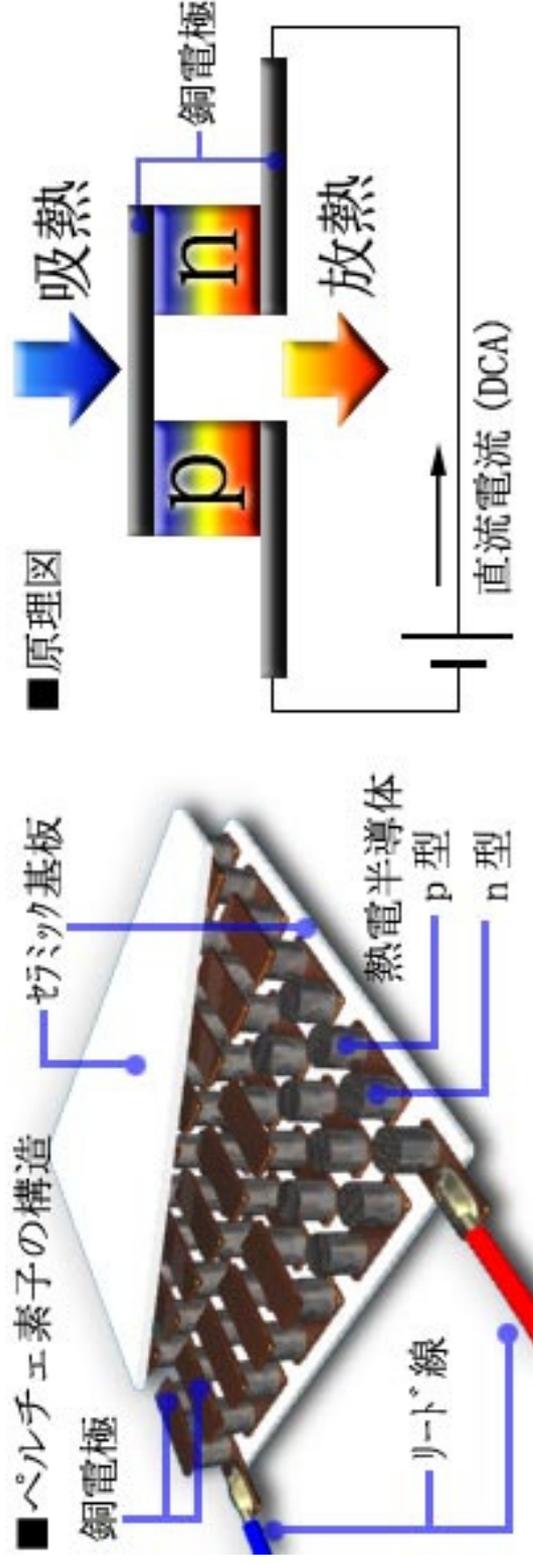
ゼーベック効果（熱 ⇒ 電）

ペルチェ効果（電 ⇒ 熱）

冷温庫（車載用冷蔵庫・コンビニのホットドリンクコーナー）



# ペルチエ効果の原理



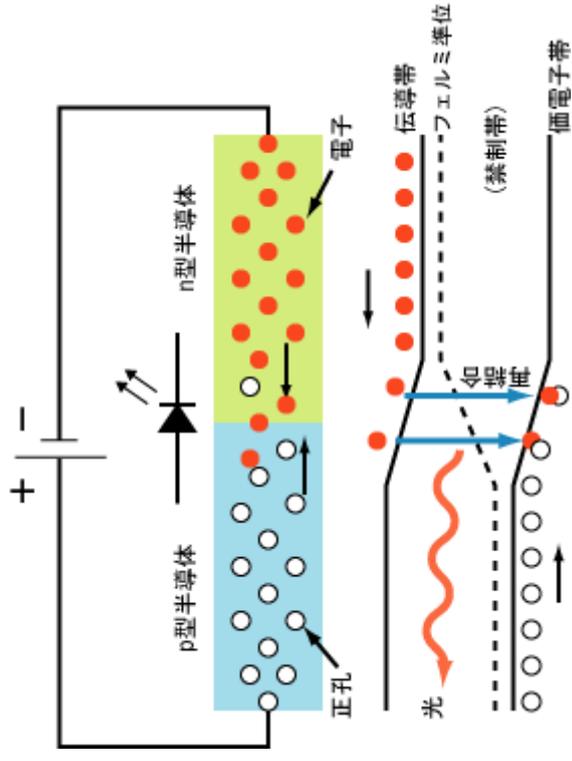
{ キャリアの加速 (移動度の低い物質から高い物質へ) ⇒ 吸熱  
キャリアの減速 (移動度の高い物質から高い物質へ) ⇒ 放熱

極性を反転させると吸熱面と放熱面が逆になる

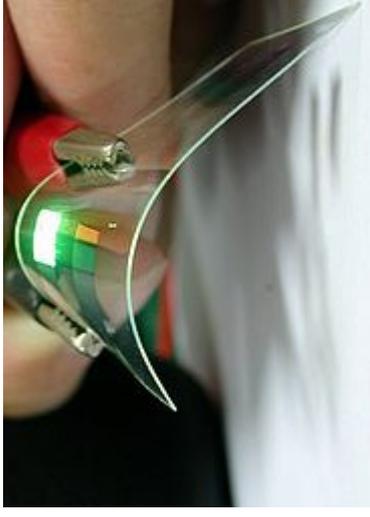
# 発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED)

電気エネルギー → 光エネルギー

## LEDの動作原理

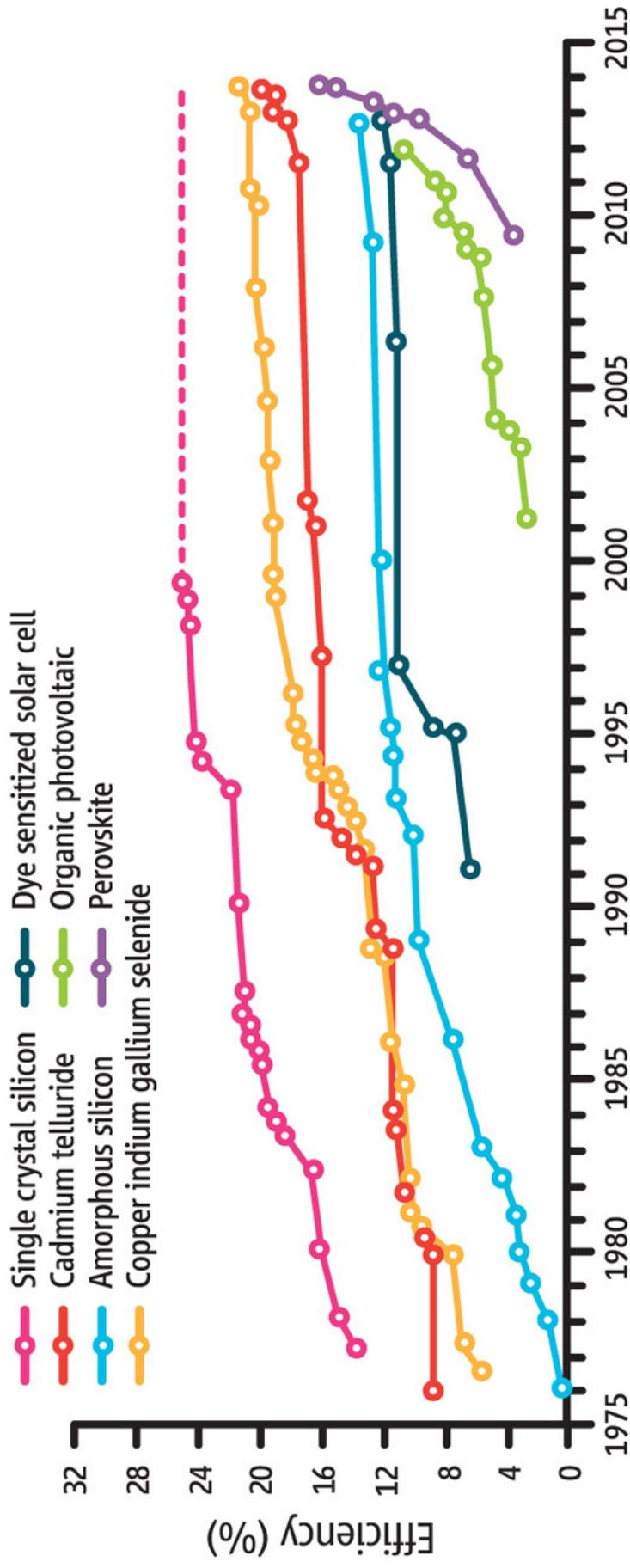


O-LED



# 太陽電池(光エネルギー→電気エネルギー)

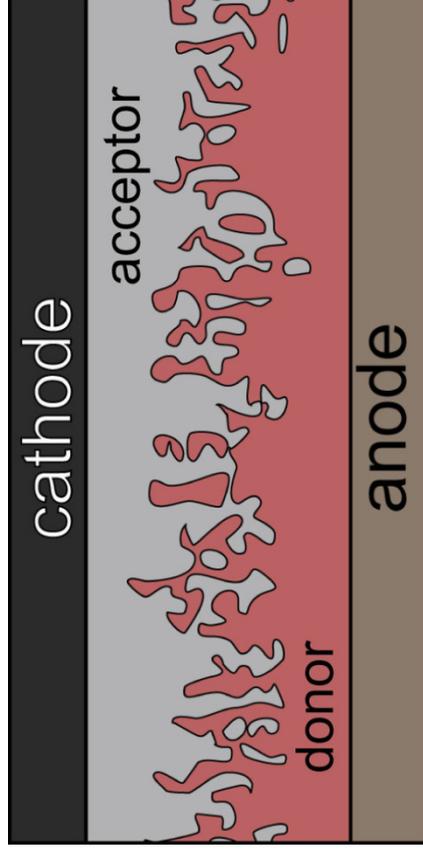
## Best Research-Cell Efficiencies



## 分子を用いた太陽電池①

有機薄膜太陽電池(Organic Photovoltaic(OPV) cell)

バルクヘテロジャンクション



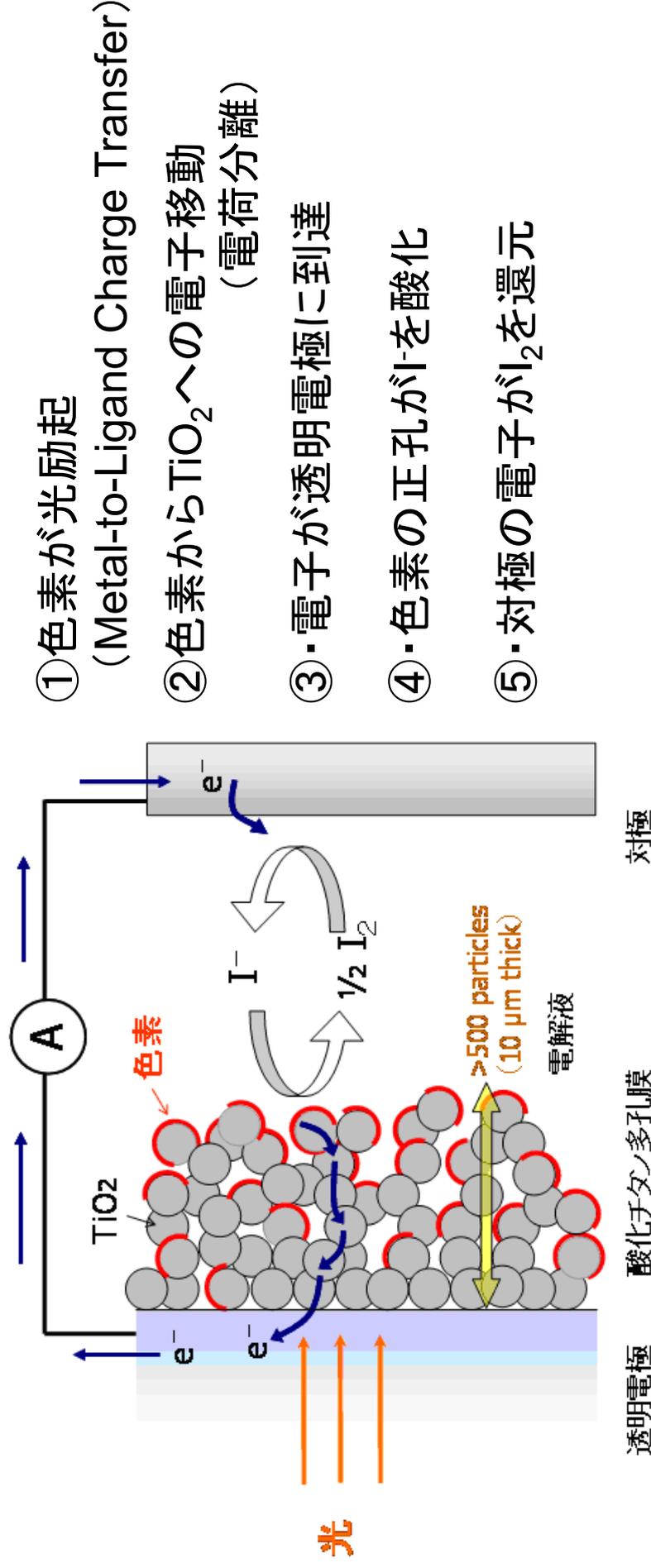
- ① 光吸収
- ② 励起子生成
- ③ 励起子拡散
- ④ 電荷分離
- ⑤ 電極までの正孔・電子の輸送

光電変換効率は①～⑤までのバランス(積)で決まる  
(いずれかの効率が0だとダメ)

現在はバルクヘテロジャンクション構造が最もよいとされている。

## 分子を用いた太陽電池②

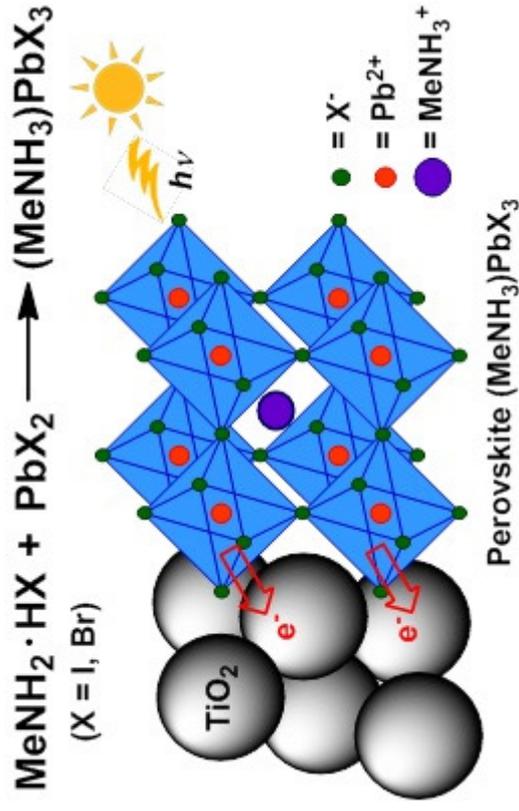
色素増感太陽電池 (Dye sensitized solar cell (DSSC))  
(Grätzelセルとも呼ばれる)



## 最近のブレークスルー

### ペロブスカイト太陽電池

- ・ 基本的な構造はDSSCと同じ
- ・ 電解液の代わりにPbペロブスカイトを用いる



この数年で急激な進化を見せる

## 授業の概要(第五回)

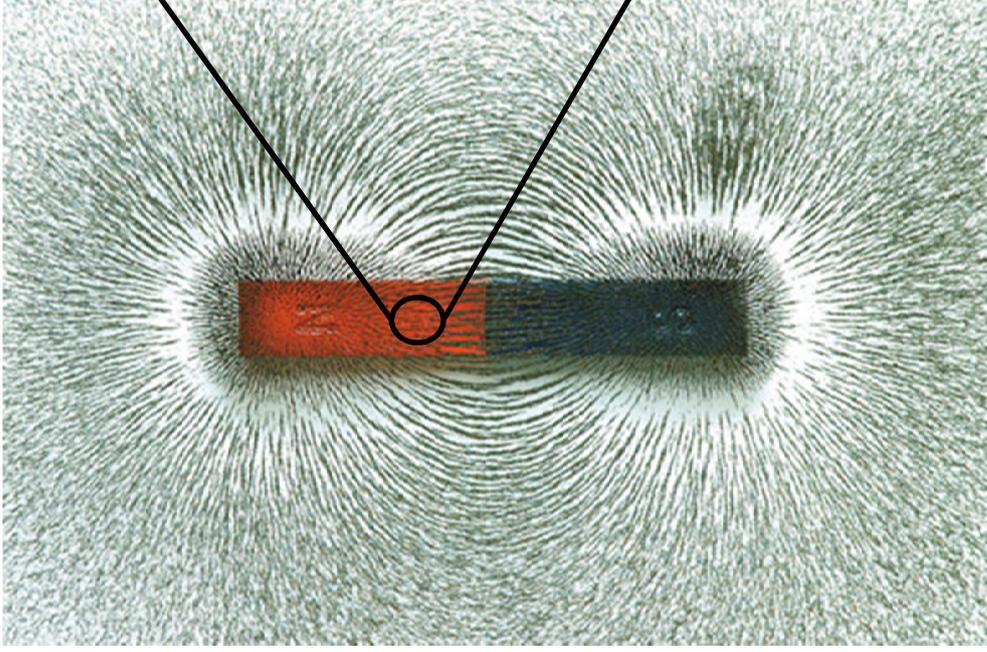
### 固体の電子論(磁性)

- ・磁化とスピン
- ・遷移金属イオンのスピン
- ・ゼーマン分裂
- ・ボルツマン分布

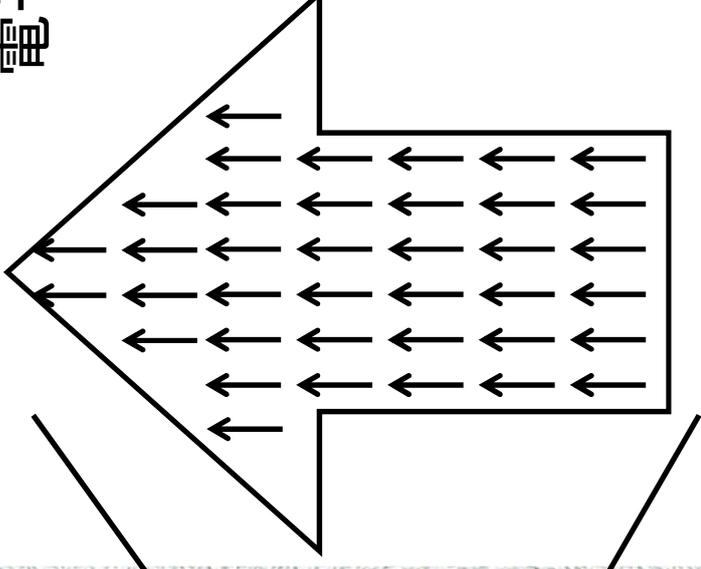
参考書: 磁性の化学 大川 尚士 著  
固体物理学入門 キツテル 著

など

# 磁性の起源



電子スピンの集まり



それぞれのスピンの  
磁気モーメント( $\mu$ )の総和

⇨ 磁化  $M$

スピン量子数:  $+1/2$  or  $-1/2$

磁性 = スピンの(集団的)統計的振る舞いを理解する

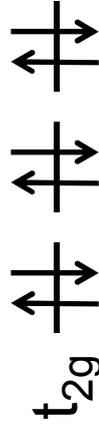
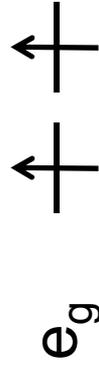
# 遷移金属イオンのスピン

Hundの規則に従って  
電子をつめる

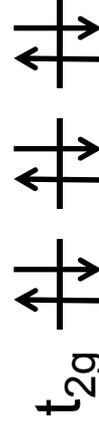
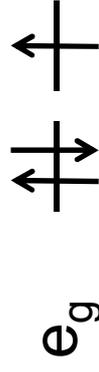
Co<sup>2+</sup>(d<sup>7</sup>): **S=1/2**(LS) or **S=3/2**(HS)



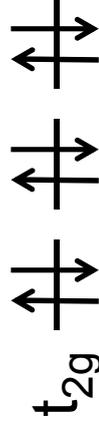
Ni<sup>2+</sup>(d<sup>8</sup>): **S=1**



Cu<sup>2+</sup>(d<sup>9</sup>): **S=1/2**



Zn<sup>2+</sup>(d<sup>10</sup>): **S=0**



d電子数によってスピンの大きさが決まる(スピンオンリー)  
(希土類の場合は軌道の寄与も考える必要があるが  
この授業では考えない)

## モノマーの磁性 (スピント間に相互作用が全くない場合)

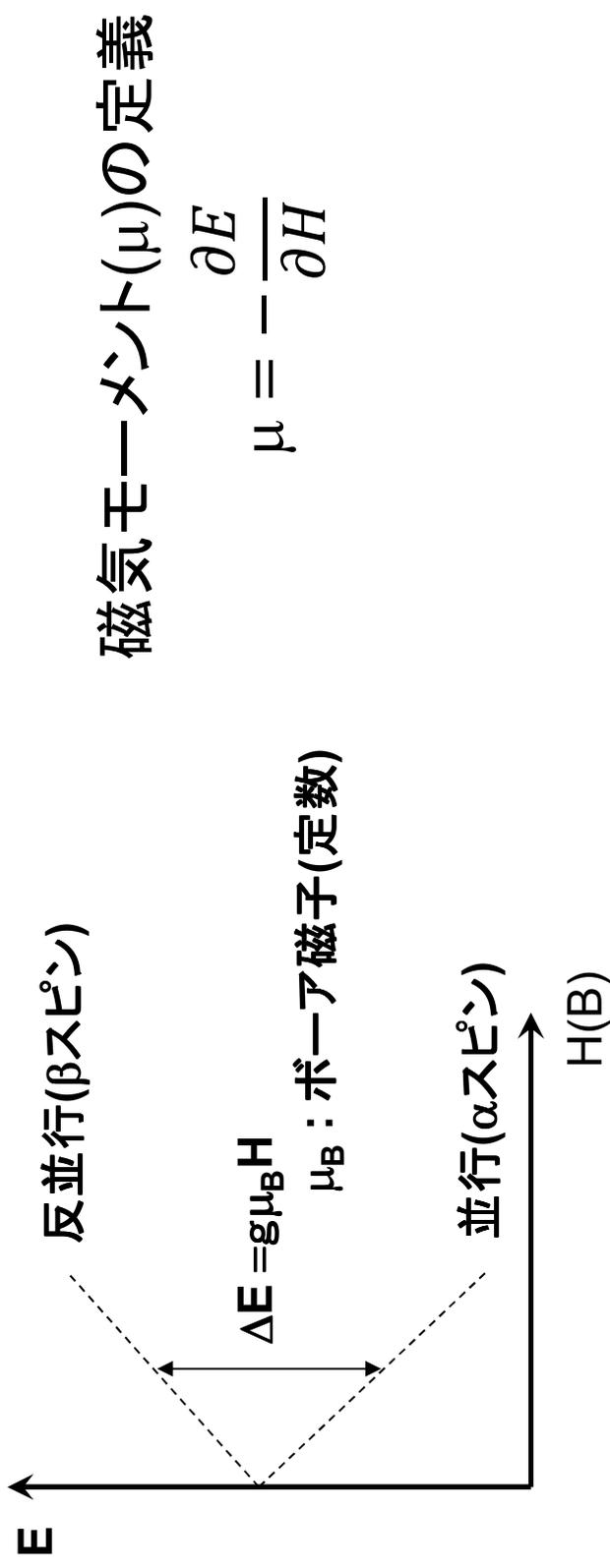
- ・金属イオン間が十分離れている場合など

・磁場がない場合：スピンはどのどちらを向いてもエネルギーは等しい

⇔ スピンの向きはランダム(全体で磁化は0)

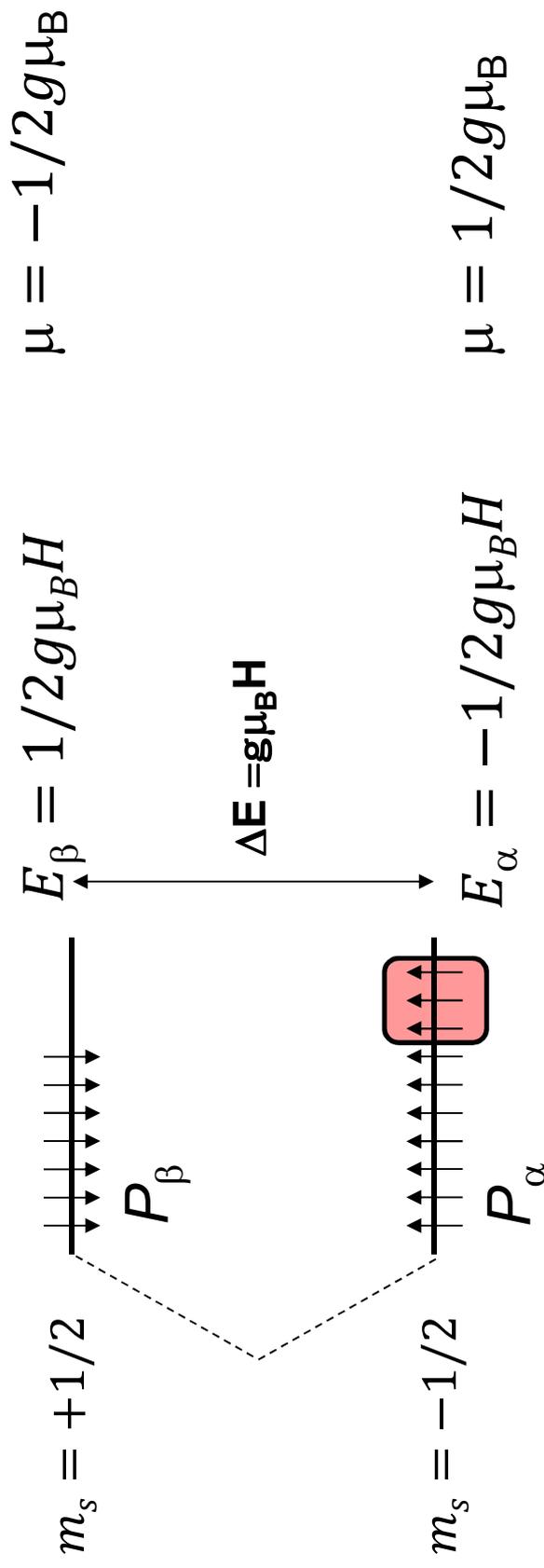
・磁場がある場合：スピんと磁場が相互作用(ゼーマン相互作用)

### ゼーマン(Zeeman)分裂( $S=1/2$ の場合)



スピンは(少しだけ)磁場と平行方向を向きたがる

# 1molあたりの磁化 (Molar Magnetization)



## ボルツマン(Boltzmann) 分布

$$P_\alpha = \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right) \qquad P_\beta = \exp\left(-\frac{E_\beta}{kT}\right)$$

それぞれのスピンの磁気モーメントと分布から求まるはず

## 基本的な考え方

30人のクラスで5点満点の試験をした

点数(S)	0	1	2	3	4	5	⇨ 各準位の磁化
人数(N <sub>s</sub> )	1	2	7	8	7	5	⇨ 各準位の分布確率

$$\text{総得点} = \frac{0 \times 1 + 1 \times 2 + 2 \times 7 + 3 \times 8 + 4 \times 7 + 5 \times 5}{1 + 2 + 7 + 8 + 7 + 5} \times 30$$

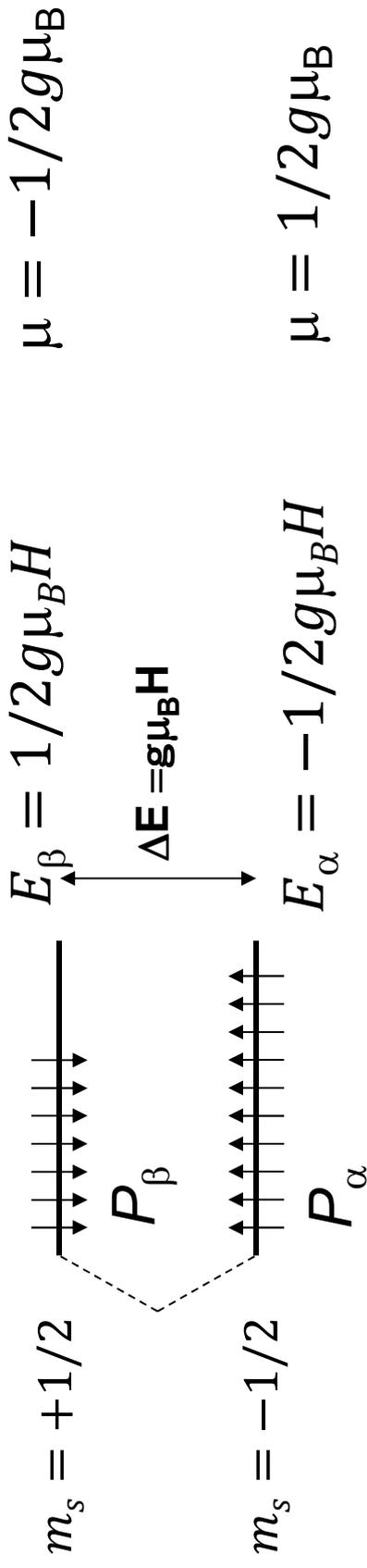
$$= \frac{93}{30} \times 30 = 93$$

$$\text{一般式 総得点} = \frac{30 \times \sum_{S=0}^5 S N_s}{\sum_{S=0}^5 N_s}$$

$$M = \frac{N \sum_n \mu_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} \quad \text{van Vleckの式}$$

# 1molあたりの磁化 (Molar Magnetization)

ボルツマン(Boltzmann) 分布



$$P_\alpha = \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right) \quad P_\beta = \exp\left(-\frac{E_\beta}{kT}\right)$$

$$M = \frac{N \left\{ \frac{g \mu_B H}{2kT} \exp\left(\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) - \frac{g \mu_B}{2} \exp\left(-\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(\frac{g \mu_B H}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{g \mu_B H}{2kT}\right)}$$

$$M = \frac{N \left\{ \frac{g\mu_B H}{2kT} \exp\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) - \frac{g\mu_B}{2} \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(\frac{g\mu_B H}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{2kT}\right)}$$

$\exp(x) = 1 + x$  ( $x \ll 1$  のとき)の近似を使うと

$$M = \frac{N \left\{ \frac{g\mu_B}{2} \left(1 + \frac{g\mu_B H}{2kT}\right) - \frac{g\mu_B}{2} \left(1 - \frac{g\mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\left(1 + \frac{g\mu_B H}{2kT}\right) + \left(1 - \frac{g\mu_B H}{2kT}\right)}$$

$$= \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{4kT}$$

通常は磁場に依存しない量(磁化率)で議論する

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT}$$

# 1molあたりの磁化率 (Molar Magnetization)

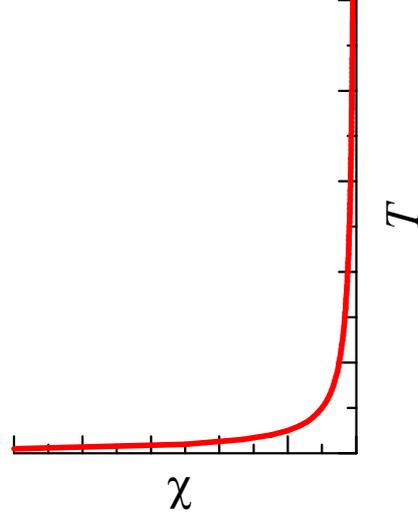
$$\text{磁化率}(\chi) \quad \chi = \frac{M}{H}$$

一般的には

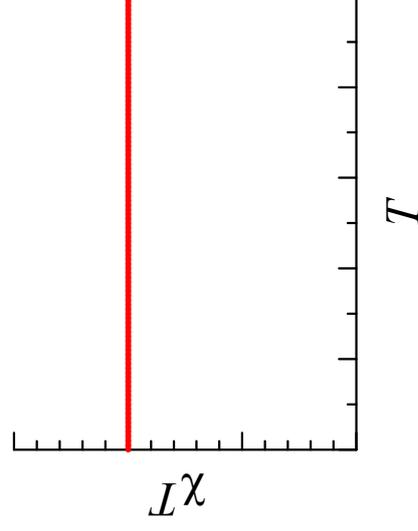
$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad \text{C: Curie定数}$$

代表的なプロット

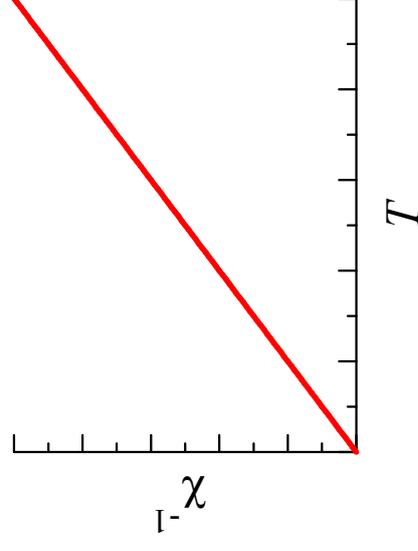
$\chi$  vs  $T$  plot



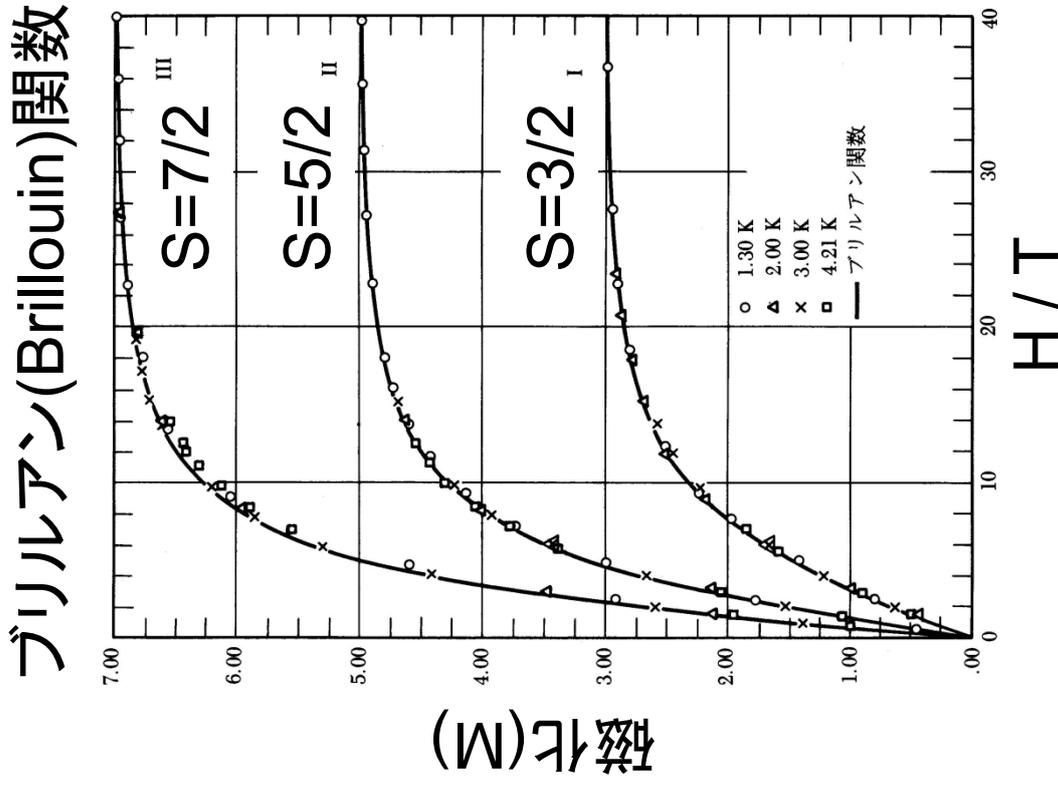
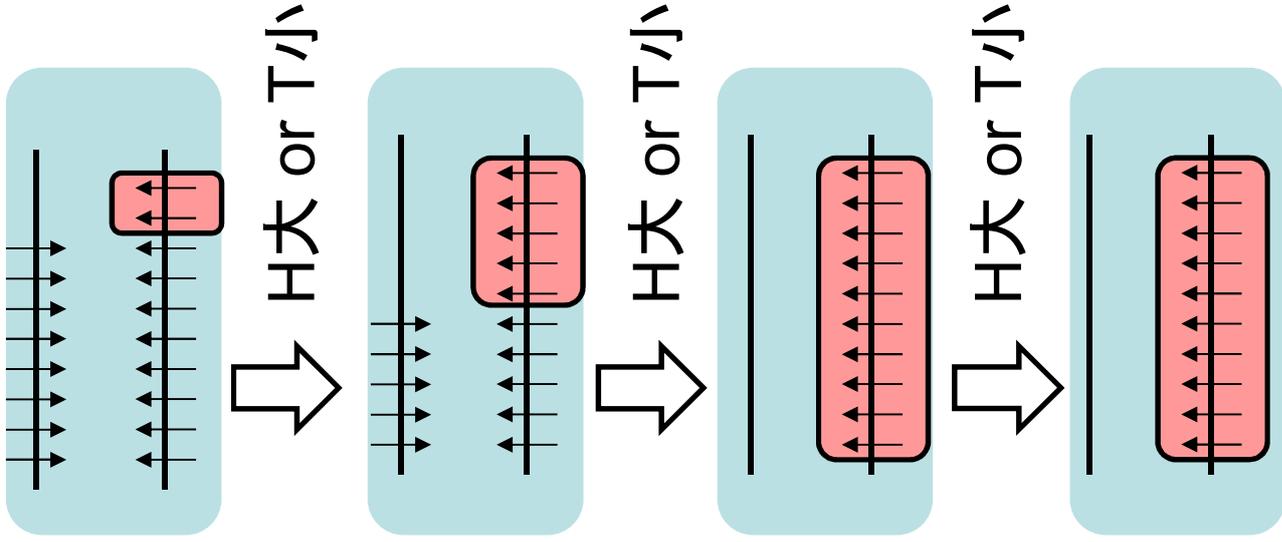
$\chi T$  vs  $T$  plot



$\chi^{-1}$  vs  $T$  plot



# 磁化の飽和



磁化率(=M/H)は線形領域で測る必要がある

## 授業の概要(第六回)

### 固体の電子論(磁性)

- ・ダイマラーの磁性
- ・強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用
- ・超交換相互作用
- ・軌道の直交
- ・HeisenbergモデルとIsingモデル

参考書: 磁性の化学 大川 尚士 著  
固体物理学入門 キツテル 著

など

# ダイヤモンドの磁性

## 強磁性的的相互作用と反強磁性的的相互作用

### 強磁性的的相互作用

(スピント士が並行を向きたがる)

↑ ↑ (triplet)

### 反強磁性的的相互作用

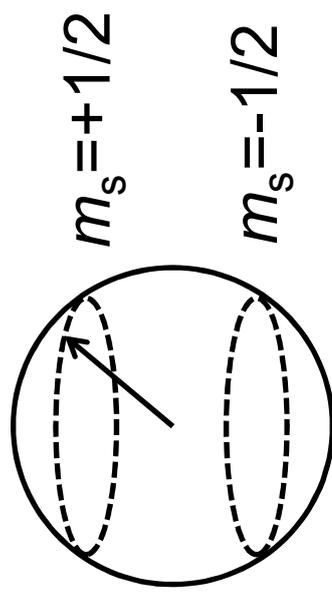
(スピント士が反並行を向きたがる)

↑ ↓ (singlet)

量子力学的にはスピンは演算子

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

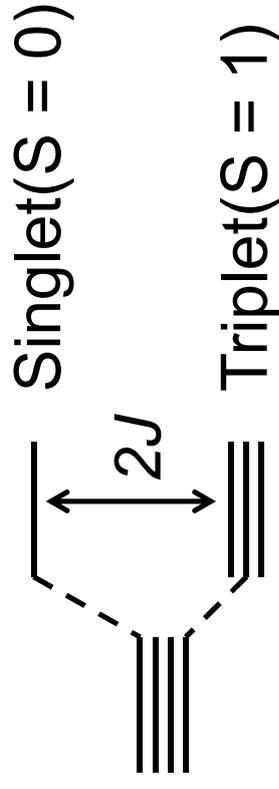
歳差運動



$m_s$ は $S_z$ の固有値

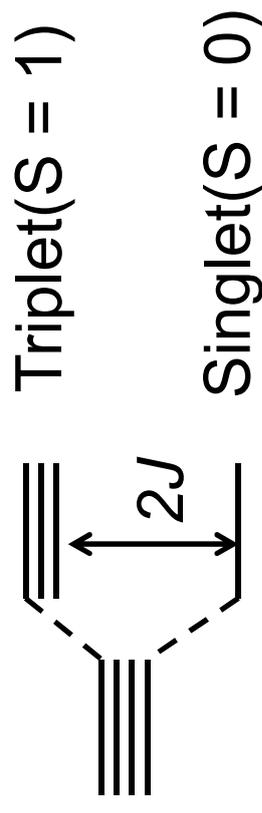
Heisenbergモデル  $H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -2J(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z})$

強磁性的相互作用



$$J > 0$$

反強磁性的相互作用

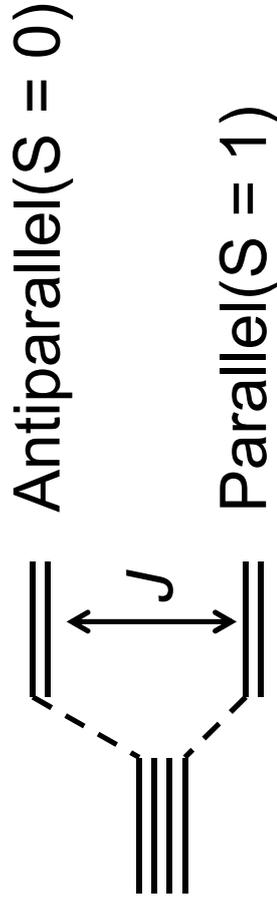


$$J < 0$$

Isingモデル

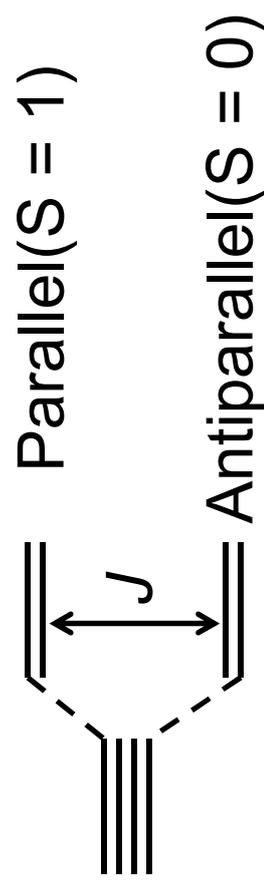
$$H = -2JS_{1z} \cdot S_{2z} \quad (\text{古典的描像に一致})$$

強磁性的相互作用



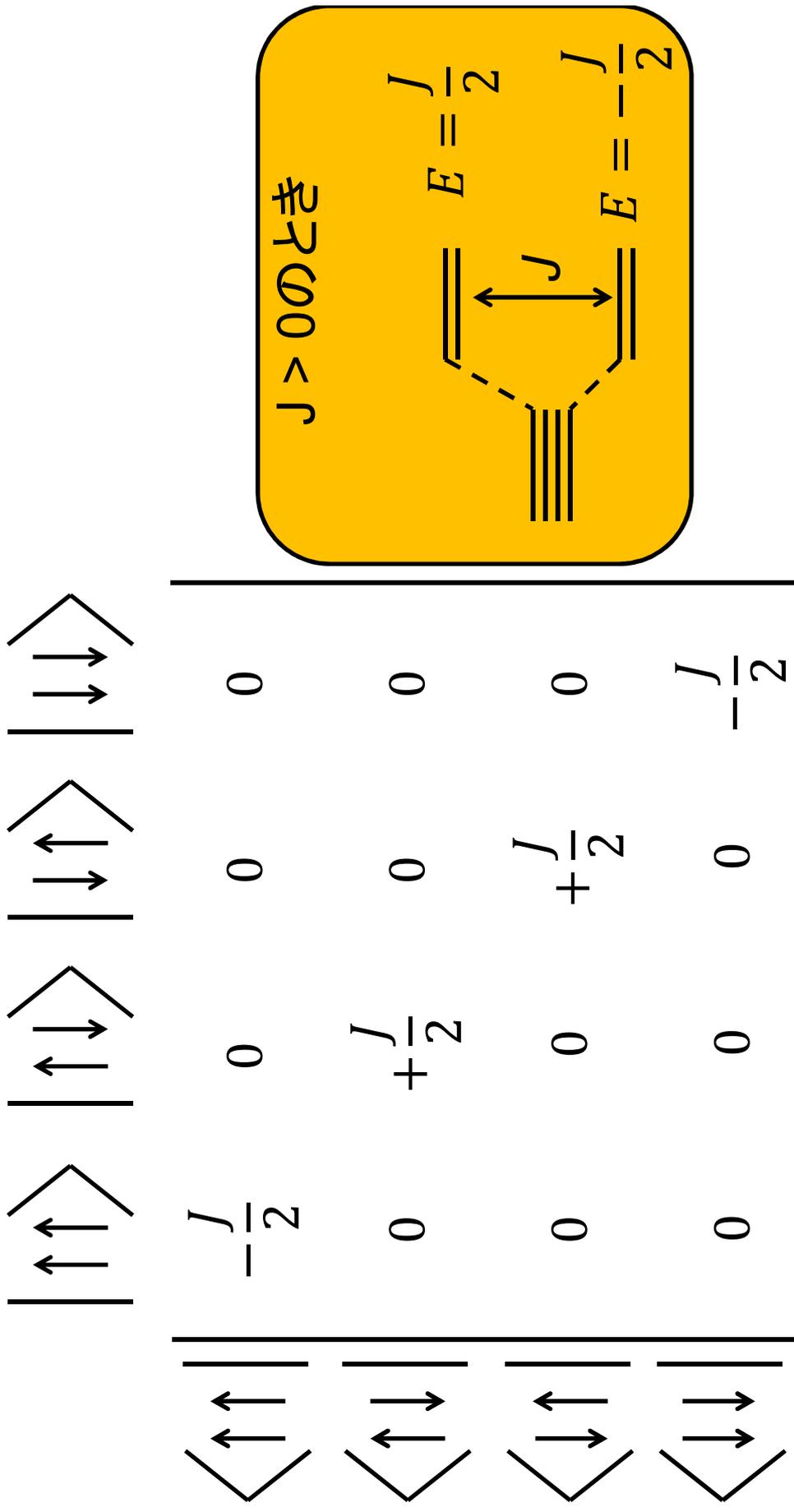
$$J > 0$$

反強磁性的相互作用



$$J < 0$$

# 解き方 (Isingモデル)



行列が対角化されている  $\Rightarrow$  固有状態

# 解き方 (Heisenbergモデル)

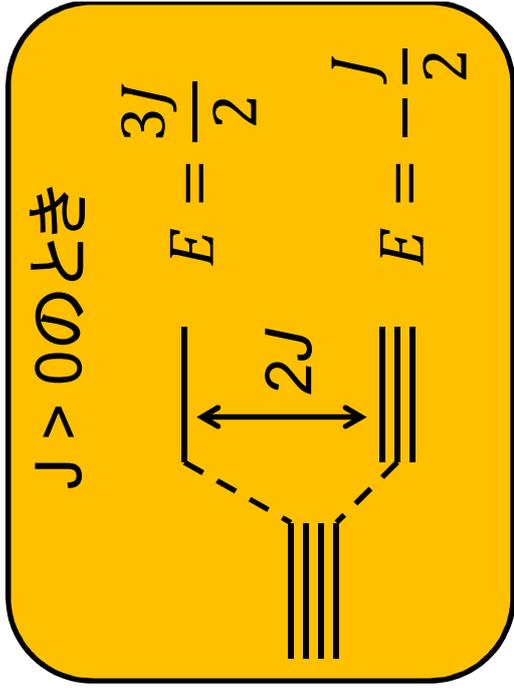
$$H = -2J \left\{ S_{1z}S_{2z} + \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) \right\}$$

昇降演算子

$$S^+ = S_x + iS_y$$

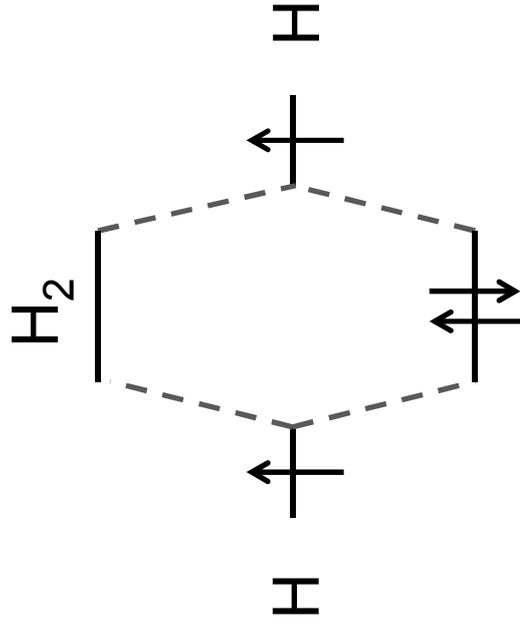
$$S^- = S_x - iS_y$$

$\langle \uparrow\uparrow  $	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$
$\langle \uparrow\downarrow  $	$0$	$0$	$0$	$0$
$\langle \downarrow\uparrow  $	$0$	$+\frac{J}{2}$	$-J$	$0$
$\langle \downarrow\downarrow  $	$0$	$0$	$+\frac{J}{2}$	$0$
	$-\frac{J}{2}$	$0$	$0$	$-\frac{J}{2}$



行列が対角化されていない  $\Rightarrow$  固有状態でない

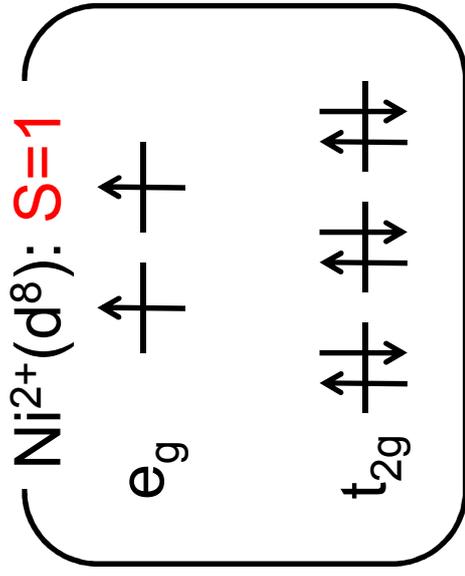
## 磁氣的相互作用の起源



波動関数の重なりによって生じる：交換相互作用

ほとんどの場合、反強磁性的相互作用

# 強磁性的相互作用を発現する条件



## Hundの規則

縮退した軌道に電子が入るときには  
別々の軌道に平行スピンの入る

$$\langle d_{x^2-y^2} | d_{z^2} \rangle = 0 \quad \text{軌道の直交を利用する}$$

$\text{Cu(II)}-\text{O}-\text{Cu(II)}$ の結合を考える

結合角 = 180度 のとき  $\rightarrow$  反強磁性的相互作用

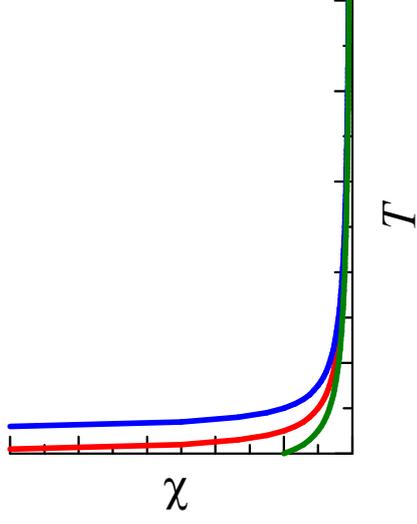
結合角 = 90度 のとき  $\rightarrow$  強磁性的相互作用

# 相互作用を考慮した最も単純なモデル

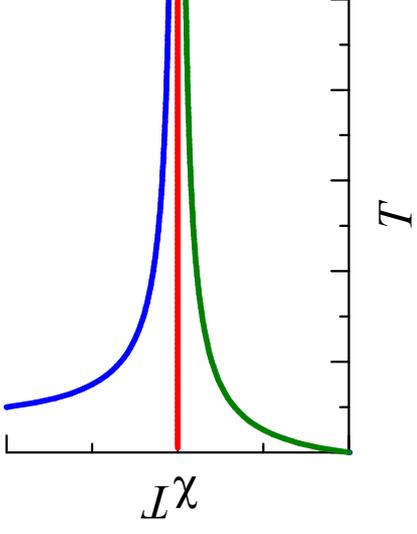
## Curie-Weissモデル

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)}$$

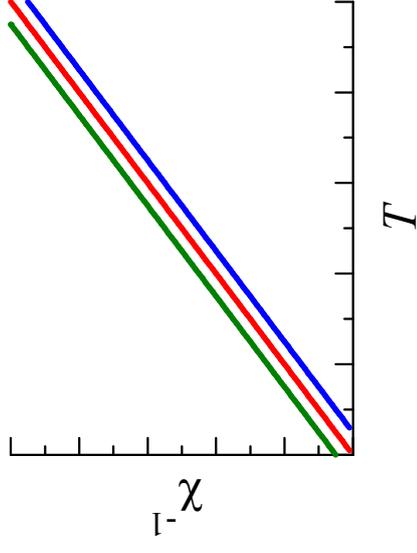
$\chi$  vs  $T$  plot



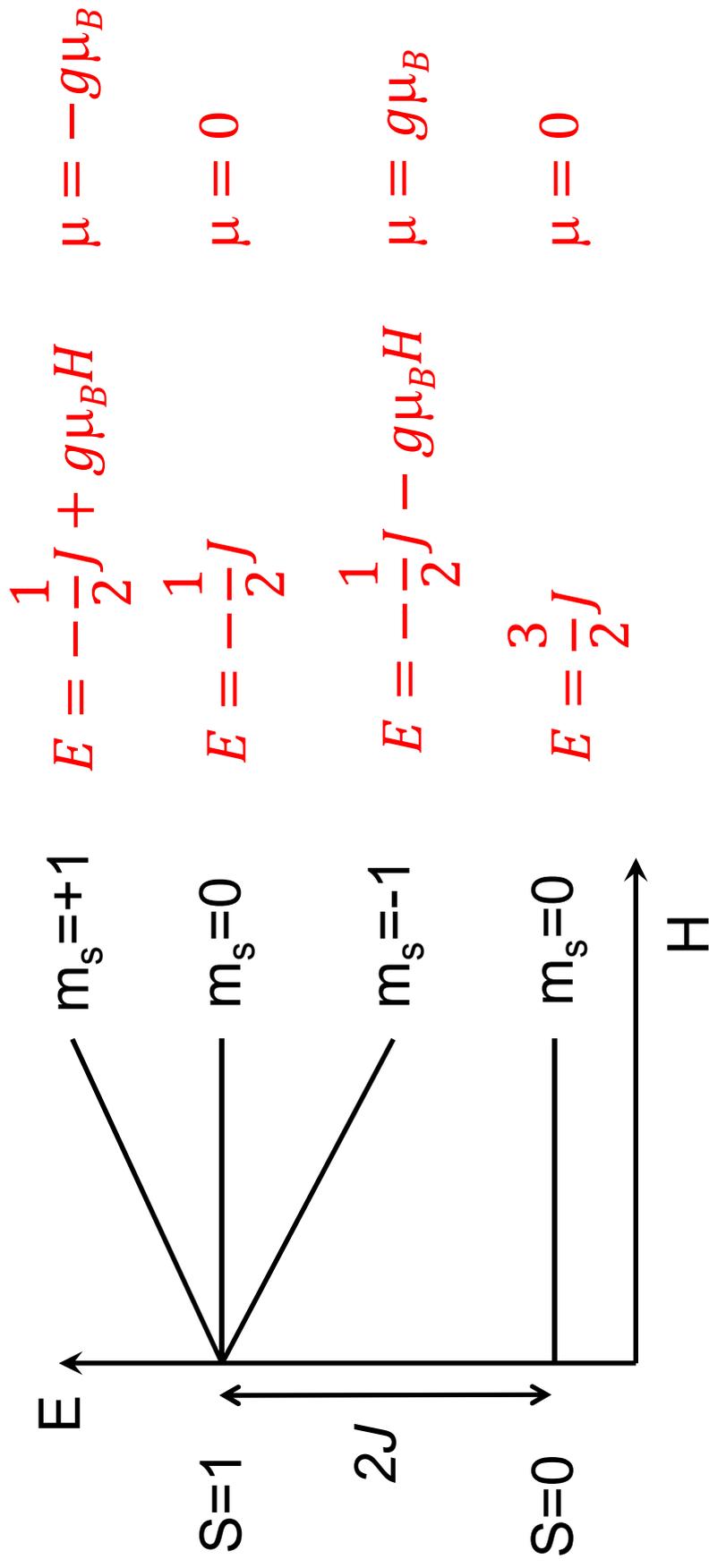
$\chi T$  vs  $T$  plot



$\chi^{-1}$  vs  $T$  plot

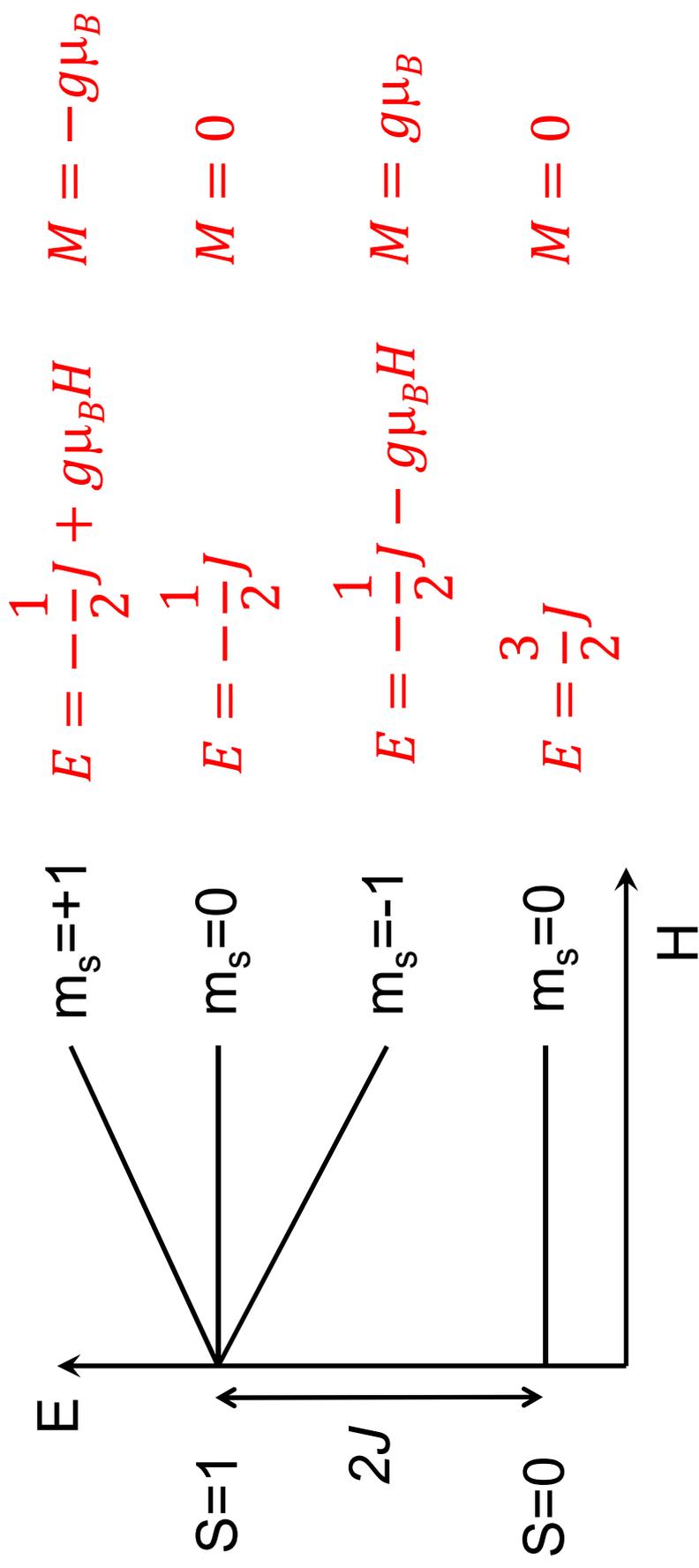


より厳密なモデル(反強磁性的相互作用の場合)



Bleaney-Bowersの式

$$\chi = \left( \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3kt} \right) \left\{ 1 + \left( \frac{1}{3} \right) \exp \left( -\frac{2J}{kT} \right) \right\}^{-1}$$

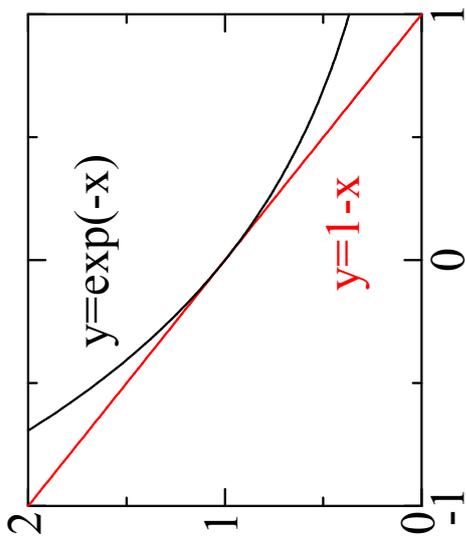


$$M = \frac{N \left\{ g\mu_B \exp\left(\frac{J + 2g\mu_B H}{2kT}\right) - g\mu_B \exp\left(\frac{J - 2g\mu_B H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J + 2g\mu_B H}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J - 2g\mu_B H}{2kT}\right)}$$

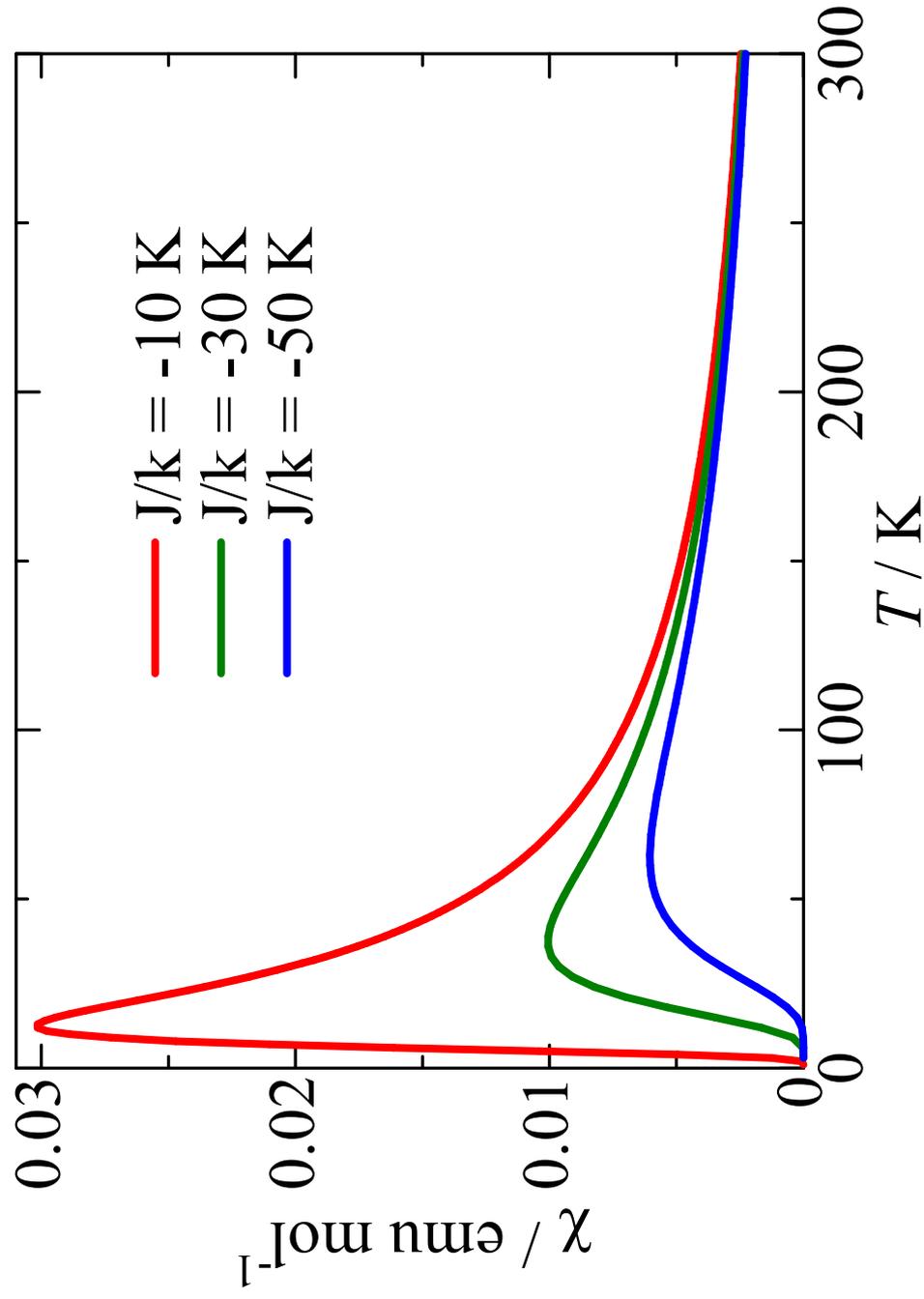
$$M = \frac{N \left\{ g_{\mu_B} \exp\left(\frac{J + 2g_{\mu_B}H}{2kT}\right) - g_{\mu_B} \exp\left(\frac{J - 2g_{\mu_B}H}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J + 2g_{\mu_B}H}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{J - 2g_{\mu_B}H}{2kT}\right)}$$

$$\exp\left(-\frac{E^0 + HE^1}{kT}\right) \cong \left(1 - \frac{HE^1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right) \quad \text{の近似を使うと}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{N \left\{ g_{\mu_B} \left(1 + \frac{g_{\mu_B}H}{kT}\right) \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) - g_{\mu_B} \left(1 - \frac{g_{\mu_B}H}{kT}\right) \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) \right\}}{\exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right) + 3 \exp\left(\frac{J}{2kT}\right)} \\ &= \frac{2Ng^2\mu_B^2H}{kT} \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) \\ &= \frac{2Ng^2\mu_B^2H}{kT} \exp\left(-\frac{3J}{2kT}\right) + 3 \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) \\ &= \frac{2Ng^2\mu_B^2H}{kT} \left\{ 3 + \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right\}^{-1} \end{aligned}$$



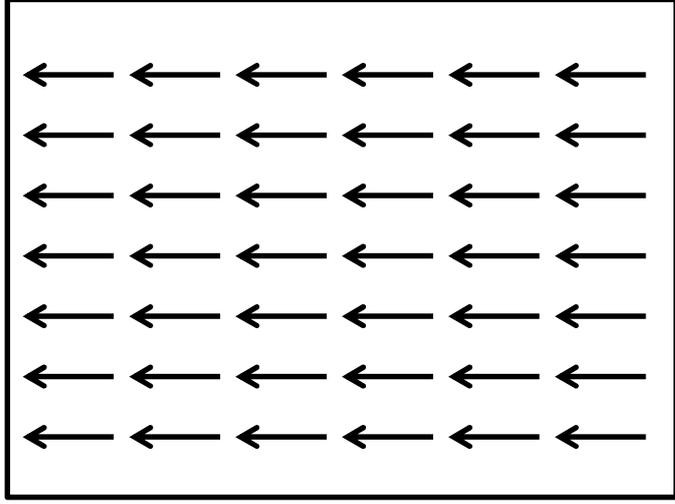
# Bleaney-Bowersの理論曲線



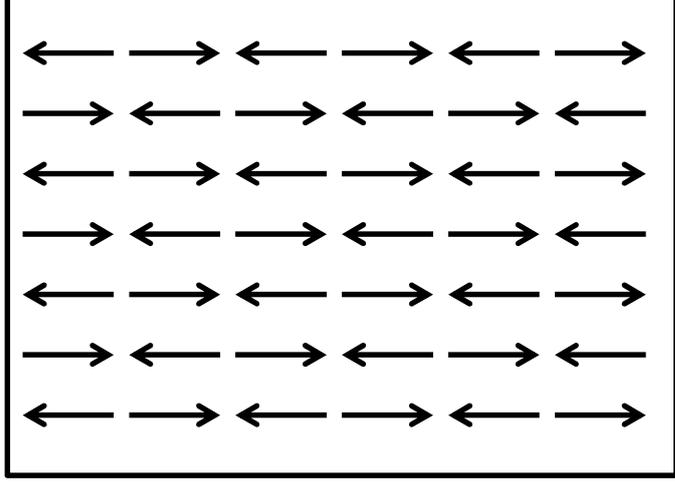
# ポリマーの磁性

# 磁気秩序の形成

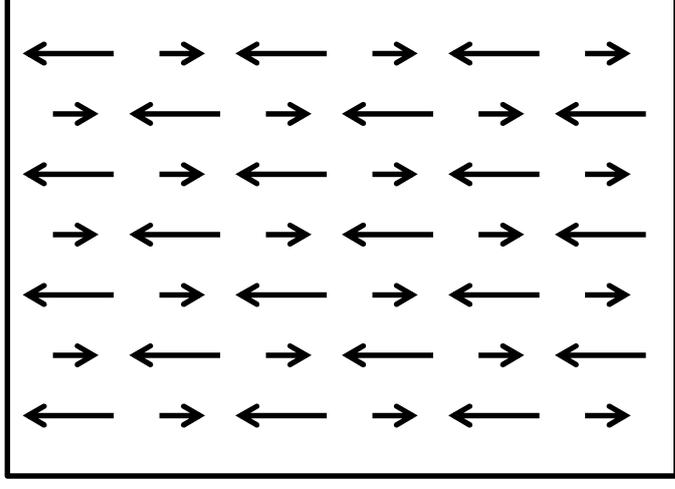
例えば  $S=2$  と  $S=1/2$  の組み合わせ



強磁性体 (磁石)



反強磁性体  
(磁石ではない)

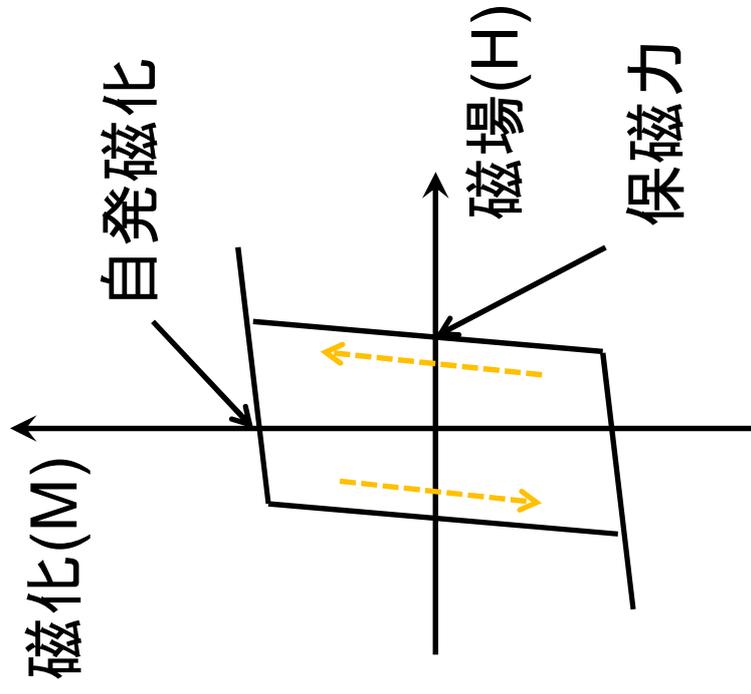


フェリ磁性体  
(磁石)

温度を下げると磁気秩序を形成する

# 磁石の特徴

MHカーブ



このように、MHカーブが行きと帰りで異なるとき、**磁気ヒステリシス**と呼ぶ

