

MO の有機化学反応への適用

Application of MO to organic reaction

これまでに、ブタジエンやベンゼン分子中の非局在 電子に対する MO の求め方を議論し、HOMO や LUMO といったフロンティア分子軌道関数が化学反応と大きな関係があることに言及してきた。また、具体的に、ブタジエンの閉環反応と MO の関連についても論じた。ここでは、非局在 電子の MO と非局在 結合をもつ有機化合物の反応性、(不飽和炭素化合物中の) 共役化合物の付加反応と芳香族化合物の置換反応、を扱うことにする。

ここでは、有機反応の体系を論じる積もりはないし、また筆者には、専門分野外でその能力もないが、反応全体に占める、これからの議論の位置付け、および反応論で使われている用語法を明らかにするために、以下の項を付けておく。

化学反応の分類

化学反応は原子間の結合の組換えであるので、注目する原子(これが炭素原子なら一般に有機反応となり、それ以外の原子なら一般に無機反応となる)の結合の変化に着目して反応の形式を分類することができる。

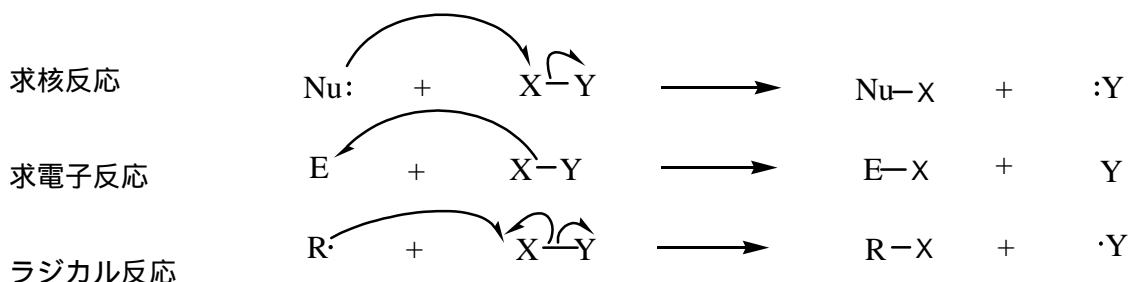
反応の前後で中心原子の配位数も酸化状態も変化しないで、中心原子に結合している原子ないしは原子団が他の原子ないしは原子団で置きかえられる反応がある。これを置換反応 substitution という。これに対して、反応の前後で注目している原子の配位数が増加する反応を付加反応 addition、配位数が減少する反応を脱離反応 elimination という。さらに反応の前後で中心原子の酸化状態に変化のある反応がある。これが酸化、還元反応で、一般に電子の移動を伴うので電子移動反応という。

以上に述べた反応は、分子全体の骨格を変えることなく、その一部を変化させるものである。この場合分子内の变化する部分に相当し、反応性に富む基を、官能基 functional group という。反応の中には官能基が分子内で移動したり、分子の骨格が変化したりするものがある。これを転移反応という。これには異性化反応(転移・異性化反応)も含まれる。

すべての反応は、以上の分類にしたがって類型化できるのであるが、反応物を反応基質 substrate と試薬 reagent に分け、試薬のタイプによってさらに反応を細分化するのが有益である。

反応にあずかる試薬は、電子対を供与して新しい結合を生成する求核試薬 nucleophilic reagent、電子対を受け入れて新しい結合をつくる求電子試薬 electrophilic reagent および不対電子を有していて、他の分子や原子の電子1個の供給を受けて新しい結合をつくるフリーラジカル free radical に分類することができる。

求核試薬，求電子試薬，およびフリーラジカルは一般に Nu: E R \cdot と表され，共有結合 X:Y に対する反応は次のようになる。

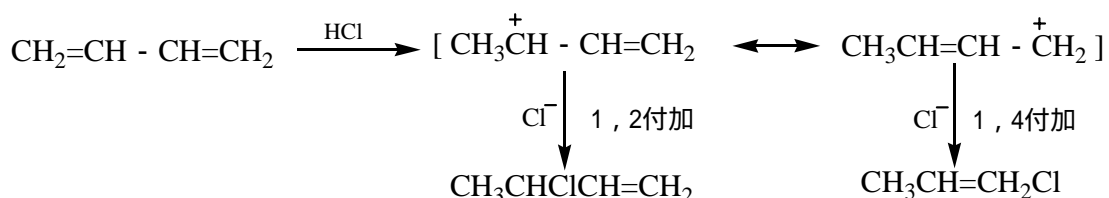


この反応の分類法を使うと，求核置換反応，求電子置換反応，ラジカル置換反応，求核付加反応，求電子付加反応などのように反応を分類することができる。

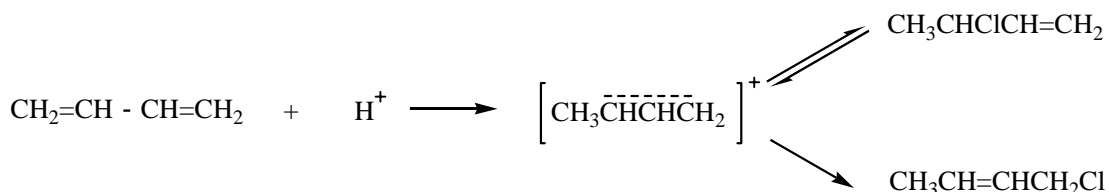
共役化合物の反応性

ブタジエン，ヘキサトリエン - 1,3,5 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ，オクタテトラエン - 1,3,5,7 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ のように 2 重結合が交互に隣接する共役 2 重結合からなる共役化合物の付加反応を論じる。なお， $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 分子の 2 重結合は非共役 2 重結合で，その反応性は $\text{RCH}=\text{CH}_2$ に類似する。これから展開される理論は， $\text{RCH}=\text{CH}_2$ の付加反応にも適用できる。これに関しては，後に述べることにする。

ブタジエンの付加反応



この反応では，求電子試薬 H^+ が炭素 1 に付加し，続いて求核試薬 Cl^- が炭素 2 または 4 に付加する。この反応は 1,2-付加のほうが速く，低温 (- 60) では約 4 : 1 の比で 1,2-付加体が優先する。しかし，反応をより高温で行なうか，反応物をより高温に放置して平衡化させると，この比は 1 : 4 と逆転する。これは 1,2-付加体が早くできるが，1,4-付加体のほうが熱力学的に安定で，1,2-付加体の逆反応からできる中間体から 1,4-付加体が次第に多く生成するようになると解釈できる。



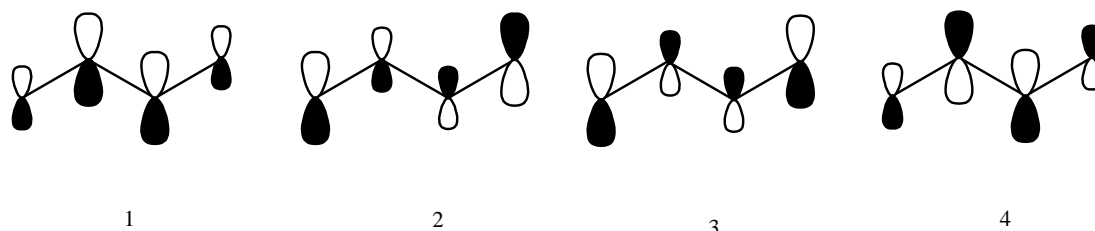
ブタジエンとBr₂, HBrの付加反応でも主生成物は1,4-付加体で, 1,2-付加体は副生成物である。なおBr₂はこの反応に際してBr₂ → Br⁺ + Br⁻のようになり, 前者は求電子試薬, 後者は求核試薬として働く。

以上より, 「ブタジエンと試薬XY: XY → X⁺ + Y⁻との付加反応では, 先ず(1) 求電子試薬X⁺が1(または4)位の炭素原子に付加する。

続いて

(2) 求核試薬Y⁻が4(または1)位の炭素原子に付加する。この場合2(または3)位の炭素原子への付加も可能であるが, 前者のほうがより安定な結合である。」とよいであろう。この実験事実とブタジエンのπ電子に対するMOとの関連を見てみよう。

すでに述べたように, ブタジエンのMOは次図のように表され, この分子のπ電子は4個



であるので, HOMOが₂ LUMOは₃である。これらのMO

$$\Psi_i = C_{i,1} \phi_1 + C_{i,2} \phi_2 + C_{i,3} \phi_3 + C_{i,4} \phi_4$$

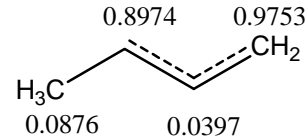
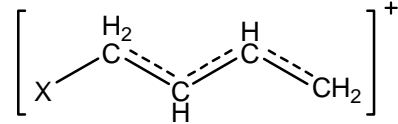
の二乗が電子の存在確率であることより, 任意の原子jのAOであるφ_jの係数の二乗はこの原子上でのπ電子(1個)の存在確率(電子密度とも云える)になる。上の図は係数の大小関係および符号の関係を表している。すでに述べたように, 4個のπ電子は₁と₂のそれぞれに2個ずつ入っている。最低エネルギー状態, HOMOおよびLUMOにおける各原子上の電子密度は次表のようになる。LUMO上には実際には電子はいないので, この数値は電子の収容能力である。

λ	1	2	3	4	
$2(C_{1,j})^2$	0.2764	0.7236	0.7236	0.2764	1
$2(C_{2,j})^2$	0.7236	0.2764	0.2764	0.7236	HOMO
$2(C_{3,j})^2$	0.7236	0.2764	0.2764	0.7236	LUMO

この表より, 全電子密度はすべての原子で等しく1であり, これは反応性の判定には使えないことがわかる。原子の場合と同様, 反応性が高いのはエネルギー状態の高いHOMOにある電子であろう。この電子密度が高いのは1と4位の炭素原子であり, 「(1) 求電子試薬X⁺が1(または4)位の炭素原子に付加する。」という実験事実を裏付ける。続いて起こる「(2) 求核試薬Y⁻が4(または1)位の炭素原子に付加する。」に関しては, 求核試薬Y⁻は孤立電子対を持ち, 電子の収容能力の大きいところすなわち4位の炭素原子結合す

るはずである。

以上，上手く説明できたと云うのは大まかな議論ではよいが，完全ではない。それに，これだけでは2位の炭素原子にも反応性があることが説明できない。実際に，求電子試薬 X^+ が1位の炭素原子に付加すると，右図のような反応の中間体が生成し，電子の再配分が生じる。このような場合の電子密度の計算法は後に示す。求核試薬 Y^- はこの中間体と反応する。XがHの場合，この中間体の各炭素上の電子の収容能力 ($2 \times \text{LUMO}^2$) は図のようになる。この図より，求核試薬 Y^- の反応性が一番大きいのは4位の炭素原子であることが理解できる。さらに，2位の炭素原子もかなりの反応性を持つことも理解できる。



ヘキサトリエン $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ の反応性

この分子の反応性を見るには，HOMO および LUMO の電子密度を調べればよい。このためには，

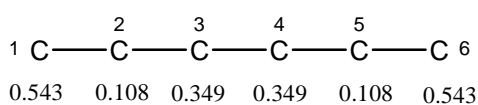
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix}$$

という固有値，固有ベクトルの解が求まればよい。ここで，ベクトルの成分はこの分子の電子に対する MO

$$\Psi = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 + C_4 \phi_4 + C_5 \phi_5 + C_6 \phi_6$$

の係数， $\lambda = (E - \alpha) / \beta$ である。このよな形式で解を求めることが，永年方程式の解を求めることと同等であることは容易に確かめることができが，これに関しては，後に詳しく述べることにする。

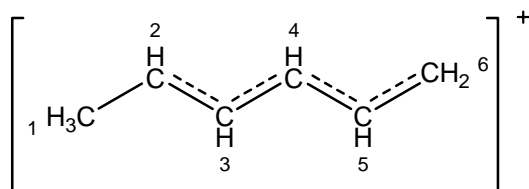
この固有値問題は， 6×6 行列であり，直接手で解くことは不可能と思われるが，分子および MO の対称性 ($C_1 = C_6, C_2 = C_5, C_3 = C_4$ または $C_1 = -C_6, C_2 = -C_5, C_3 = -C_4$) を使えば， 3×3 行列の問題になり容易に解くことができる。もちろん，適当な市販の数学ソフトを使って解いてもよい。計算結果を表にしておく。この表より，HOMO および LUMO



の電子密度は左図のように1と6位の炭素原子上で最大であり，ここで求電子，求核およびラジカル反応が置きやすいことが理解できる。

固有値	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
1.80194	0.23192	0.41791	0.52112	0.52112	0.41791	0.23192
1.24698	-0.41791	-0.52112	-0.23192	0.23192	0.52112	0.41791
0.44504	-0.52112	-0.23192	0.41791	0.41791	-0.23192	-0.52112
-0.44504	-0.52112	0.23192	0.41791	-0.41791	-0.23192	0.52112
-1.24698	-0.41791	0.52112	-0.23192	-0.23192	0.52112	-0.41791
-1.80194	0.23192	-0.41791	0.52112	-0.52112	0.41791	-0.23192

ブタジエンの場合と同様に，求電子試薬プロトンが付加して生じる中間体の電子状態を求めることができる。LUMO に相当するのは固有値 -0.33971 の MO で 6 位の炭素にもっとも求核試薬が付加しやすいことが分かる。

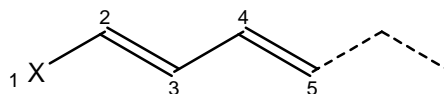


固有値	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
3.25561	0.96491	0.24664	0.08468	0.02903	0.00985	0.00302
1.66618	-0.09553	0.12743	0.43527	0.59782	0.5608	0.33658
0.79064	-0.12203	0.26962	0.60482	0.20858	-0.43991	-0.55639
-0.33971	-0.11953	0.39919	0.38311	-0.52933	-0.20328	0.59839
-1.37272	-0.11307	0.49443	-0.07121	-0.39668	0.61574	-0.44855
-2	0.13363	-0.66815	0.53452	-0.40089	0.26726	-0.13363

ここで，ブタジエンやヘキサトリエンの反応中間体の電子密度など計算するために用いたヒュッケル近似の拡張について述べておく。またこれらと，化学反応を関係付ける反応指数についても述べる。

ヒュッケル近似のもとでの 電子の MO とエネルギー (応用編)

共役化合物に原子または原子団 X が置換した
右図の分子に対する分子軌道関数 (MO) は



$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 + C_5\phi_5 + \dots \quad (1)$$

と表記できる。ここで、 ϕ_1 は X の原子軌道関数 (AO) であり、これ以外の ϕ_r は r 番目の炭素原子の $2p_z$ である。この場合には MO は実数関数である。形式的に言えば、この MO は (右上図で示される分子の 電子に対する) シュレーディンガー方程式の固有関数であり、(右上図で示される分子の 電子に対する) ハミルトニアンを H 、電子のエネルギーを E とすると、

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

を満たす。 E はこの方程式の固有値でもある。このシュレーディンガー方程式のエネルギーは、この式の左辺に Ψ をかけて電子の存在範囲で積分してやれば求めることができる：

$$\int \Psi H \Psi d\tau = E \int \Psi^2 d\tau \quad (3)$$

ところで、これまで扱ってきたヒュッケル近似では、重なり積分は無視し、共鳴積分は隣り合う原子間のみで考え、その値はすべて同じ $\beta(\langle 0)$ とし、クーロン積分はすべての原子で同じ $\alpha(\langle 0)$ をとるとすることであった。しかし、この場合には、1 番目の原子の AO は炭素原子の $2p_z$ ではない。1 番目の原子 X のクーロン積分、X 原子と隣りの炭素原子間の共鳴積分は通常

$$\int \phi_1 H \phi_1 d\tau = \alpha + a\beta, \quad (4)$$

$$\int \phi_1 H \phi_2 d\tau = \int \phi_2 H \phi_1 d\tau = l\beta \quad (5)$$

と表記される。また、X 原子の置換により、この置換基が直接結合している炭素原子のクーロン積分は多少変化する。これは次のように表される。

$$\int \phi_2 H \phi_2 d\tau = \alpha + b\beta \quad (6)$$

すでに述べたように、これ以外の炭素原子に対しては

$$\int \phi_3 H \phi_3 d\tau = \int \phi_4 H \phi_4 d\tau = \int \phi_5 H \phi_5 d\tau = \dots = \alpha \quad (7)$$

$$\int \phi_2 H \phi_3 d\tau = \int \phi_3 H \phi_4 d\tau = \int \phi_4 H \phi_5 d\tau = \dots = \beta \quad (8)$$

である。また重なり積分は無視するので，

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{i,j} \quad (9)$$

が成立する。ここで $\delta_{i,j}$ はクロネッカーデルタといわれ， i と j が等しいなら 1，等しくな

いなら 0 を意味する。

式(3)に MO の具体形(1)を代入し，(4)～(9)の関係を使えば，

$$\begin{aligned} & (\alpha + a\beta)C_1^2 + (\alpha + b\beta)C_2^2 + \alpha C_3^2 + \alpha C_4^2 + \alpha C_5^2 + \dots \\ & + 2l\beta C_1 C_2 + 2\beta C_2 C_3 + 2\beta C_3 C_4 + 2\beta C_4 C_5 + \dots \\ & = EC_1^2 + EC_2^2 + EC_3^2 + EC_4^2 + EC_5^2 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

が成立する。この式は，電子の取り得るエネルギー E は MO(1)の係数 C_1, C_2, \dots が決まれば，決定できることを示している。すでにかけて述べたように，この係数，したがって MO は，変分法を使って決めることができる。数学的には変分法は極値を求めることであるので，

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_3} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_4} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_5} = 0, \quad \dots \quad (11)$$

を計算することに相当する。式(10)で上の関係(11)を使えば次のようになる：

$$(\alpha + a\beta)C_1 + l\beta C_2 = EC_1 \quad (12a)$$

$$l\beta C_1 + (\alpha + b\beta)C_2 + \beta C_3 = EC_2 \quad (12b)$$

$$\beta C_2 + \alpha C_3 + \beta C_4 = EC_3 \quad (12c)$$

$$\beta C_3 + \alpha C_4 + \beta C_5 = EC_4 \quad (12d)$$

$$\beta C_4 + \alpha C_5 + \dots = EC_5 \quad (12e)$$

... ..

このような連立方程式(12)の解として，H が X で置換した共役分子に対する永年方程式を得ることができる。以下では，この永年方程式の，これまで述べたのとは異なる形式での，表記法について述べる。

式(12)の左辺に存在する $\alpha C_r (r=1,2,3,4,5,\dots)$ を右辺へ移項し，式全体を β で割ると，これらは次のように変わる：

$$aC_1 + lC_2 = \lambda C_1 \quad (13a)$$

$$lC_1 + bC_2 + C_3 = \lambda C_2 \quad (13b)$$

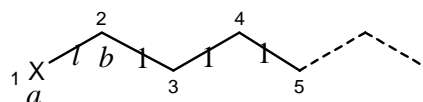
$$C_2 + C_4 = \lambda C_3 \quad (13c)$$

$$C_3 + C_5 = \lambda C_4 \quad (13d)$$

$$C_4 + \dots = \lambda C_5 \quad (13e)$$

... ..

ここで $\lambda = (E - \alpha)/\beta$ である。右図の X 置換基をもった共役分子と式(13)の間の関係を見つけることは



容易にできる。連立方程式(13)は次のように表現することもできる。

$$\begin{pmatrix} a & l & 0 & 0 & 0 & \dots \\ l & b & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (14)$$

この表現はまさに行列の固有値，固有ベクトルに対するものである。固有値が求まれば， $E = \alpha + \lambda\beta$ であるので，エネルギーが求まる。また，その固有値に対応する固有ベクトルから， $C_r (r=1,2,3,4,5,\dots)$ すなわち MO が決まることになる。固有値を求めることは，行列式を解くことであり，それは永年方程式を解くことと同じである。

行列の固有値は簡単な場合には，筆算で求まるが，複雑になると手計算は不可能になる。最近パソコンの性能が進歩し，高性能であるが比較的廉価な数式計

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>
F	2.1	0.2	1.25
Cl	1.8	0.18	0.8
Br	1.4	0.14	0.7
OH	0.6	0	0.7
NH ₂	0.4	0	0.6
OCH ₃	0.5	0	0.6
CH ₃	3	-0.1	1

算用の市販のソフトが入手可能であるので、このような計算は容易に実行することができる。Mathcad による計算例を紹介しよう。

計算例 1

FHC=CH₂

$$A := \begin{bmatrix} 2.1 & 1.25 & 0 \\ 1.25 & 0.2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$z := \text{eigenvals}(A)$$

$$\lambda := \text{reverse}(\text{sort}(z))$$

$$\lambda = \begin{bmatrix} 2.79752 \\ 0.65265 \\ -1.15018 \end{bmatrix}$$

$$i := 0..2$$

$$j := 0..2$$

$$v_i := \text{eigenvec}(A, \lambda_i)$$

$$v_0 = \begin{bmatrix} 0.86029 \\ 0.48006 \\ 0.1716 \end{bmatrix}$$

$$v_1 = \begin{bmatrix} -0.42686 \\ 0.49425 \\ 0.7573 \end{bmatrix}$$

$$v_2 = \begin{bmatrix} 0.27873 \\ -0.72475 \\ 0.63012 \end{bmatrix}$$

$$v_0 \cdot v_0 = 1$$

$$v_1 \cdot v_1 = 1$$

$$v_2 \cdot v_2 = 1$$

$$v_0 \cdot v_1 = 0$$

$$v_0 \cdot v_2 = 0$$

$$v_1 \cdot v_2 = 0$$

ここでは、式(14)を $A \mathbf{v} = \lambda \mathbf{v} : \mathbf{v} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$ と表記をし、この固有値と固有ベクトルを

計算した。 $z := \text{eigenvals}(A)$ は行列 A の固有値を z とすることを意味する。この結果 3 個の固有値はベクトル z の成分として求まるが、成分の順はでたらめである。これを降順（明らかにエネルギー準位の昇順に対応する）にする操作 $\lambda := \text{reverse}(\text{sort}(z))$ により目的の固有値を求めることができる。求まった結果をまとめると次のようになる。

固有値 λ	C_1	C_2	C_3
2.79752	0.86029	0.48006	0.17160
0.65265	-0.42686	0.49425	0.75730
-1.15018	0.27873	-0.72475	0.63012

さらに，ここでは固有ベクトルは，互いに直交する単位ベクトルであることが分かる。この結合に關与する電子は4個であることを使って，各原子上の電子密度やフロンティア電子密度を求めることができる。

計算例 2

FHC=CHBr

$$A := \begin{bmatrix} 2.1 & 1.25 & 0 & 0 \\ 1.25 & 0.2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0.14 & 0.7 \\ 0 & 0 & 0.7 & 1.4 \end{bmatrix} \quad z := \text{eigenvals}(A)$$

$$\lambda := \text{reverse}(\text{sort}(z))$$

$$i := 0..3$$

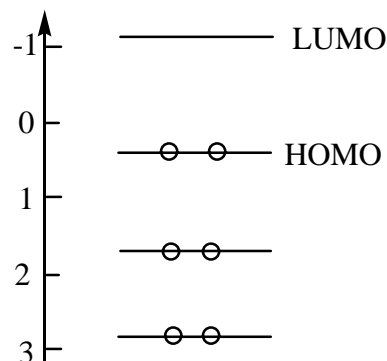
$$j := 0..3$$

$$c_i := \text{eigenvec}(A, \lambda_i)$$

$$C_{i,j} := (c_i)_j$$

$$C = \begin{bmatrix} 0.84448 & 0.483 & 0.20742 & 0.10261 \\ -0.25054 & 0.07175 & 0.42382 & 0.86744 \\ -0.38875 & 0.51201 & 0.61581 & -0.45551 \\ 0.27009 & -0.70668 & 0.63097 & -0.17182 \end{bmatrix}$$

$$\lambda = \begin{bmatrix} 2.81494 \\ 1.74201 \\ 0.45366 \\ -1.17061 \end{bmatrix}$$



電子密度

$$R_{i,j} := 2 \cdot (C_{i,j})^2$$

$$R = \begin{bmatrix} 1.42631 & 0.46659 & 0.08605 & 0.02106 \\ 0.12554 & 0.0103 & 0.35925 & 1.50492 \\ 0.30225 & 0.52431 & 0.75845 & 0.41498 \\ 0.1459 & 0.9988 & 0.79626 & 0.05904 \end{bmatrix}$$

全電子密度

$$RT_j := R_{0,j} + R_{1,j} + R_{2,j}$$

$$RT = \begin{bmatrix} 1.8541 \\ 1.0012 \\ 1.20374 \\ 1.94096 \end{bmatrix}$$

HOMO

$$RH_j := R_{2,j}$$

$$RH = \begin{bmatrix} 0.30225 \\ 0.52431 \\ 0.75845 \\ 0.41498 \end{bmatrix}$$

LUMO

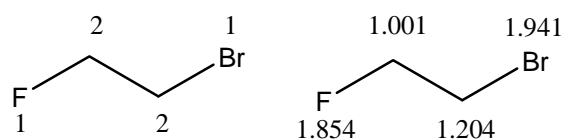
$$RL_j := R_{3,j}$$

$$RL = \begin{bmatrix} 0.1459 \\ 0.9988 \\ 0.79626 \\ 0.05904 \end{bmatrix}$$

$$\frac{RH + RL}{2} = \begin{bmatrix} 0.22407 \\ 0.76156 \\ 0.77735 \\ 0.23701 \end{bmatrix}$$

全電子密度の図

左図は完全な共有結合の場合に対応し，
右図は部分共有結合に対応する図である。



化学反応の指数---フロンティア電子密度および delocalizability

置換基 X を持った分子を含めて，一般に 電子に対する分子の MO は(1)式の形で表すことができる。ただし，置換基をもたない分子では，X は炭素原子になる。このような MO を形式的に

$$\Psi = \sum_r C_r \phi_r \quad (15)$$

また対応するエネルギーを

$$E = \alpha + \lambda \beta \quad (16)$$

と表すことにする。ヒュッケル近似のもとでは，この MO は(14)式のような固有値，固有ベクトルの関係を満たす。固有値の順

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_j, \dots \quad (\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_j \geq \dots) \quad (17)$$

はエネルギーの低いものから高いものの順に対応する。 j 番目の固有値に対応する固有関数

$$\Psi_j = C_{j,1} \phi_1 + C_{j,2} \phi_2 + \dots = \sum_r C_{j,r} \phi_r \quad (18)$$

の係数は j 番目の固有ベクトルの成分である。この固有ベクトルと固有関数の間には次の関係がある。

$$\Psi_j = (\phi_1 \quad \phi_2 \quad \dots \quad \phi_r \quad \dots) \begin{pmatrix} C_{j,1} \\ C_{j,2} \\ \vdots \\ C_{j,r} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (19)$$

式(19)の固有ベクトルは適当な数式ソフトを使って，求めることができる。

波動関数の二乗は，任意の位置における電子の存在確率を意味するので，上式(19)の二乗より生じる $(C_{j,r})^2$ は MO Ψ_j 状態にある (1 個の) 電子の r 番目の炭素原子上での電子密度を意味すると解釈できる。

原子の場合，化学結合に直接関係するのは，(エネルギーの高い準位にある) 最外殻電子すなわち価電子であった。分子の場合にも，付加反応や置換反応等のいわば結合状態の変

化に関係するのは一番エネルギーの高い電子であろう。フロンティア電子論ではこのような電子の入っている MO を HOMO という。一般に求電子反応では HOMO にある電子対が使われる。一方、求核反応では、求核試薬のもつ電子対を用いて反応がおこるが、この際有機分子の方は、電子対を収容する MO を用意する必要がある。これが LUMO である。なお、ラジカル反応は、有機物は HOMO にある電子 1 個を試薬に与えて共有結合をつくり、試薬の電子 1 個を LUMO に（励起して）収容することにより生じる。反応が起こりやすい位置は、これらの電子密度が大きい位置である。ただし、LUMO の場合には電子密度というよりも電子の収容能力と云ったほうがよい。

以上より、 r 番目の炭素原子に対するフロンティア電子密度は

$$\text{求電子反応：} \quad f_r^{(E)} = 2(C_{HOMO,r})^2 \quad (20)$$

$$\text{求核反応：} \quad f_r^{(N)} = 2(C_{LUMO,r})^2 \quad (21)$$

$$\text{ラジカル反応：} \quad f_r^{(R)} = (C_{HOMO,r})^2 + (C_{LUMO,r})^2 \quad (22)$$

と表すことができる。すでに述べたように反応が起きる位置はこれらの密度の大きなところである。

エネルギー準位が複雑で、HOMO や LUMO（この準位が他の MO の準位と近いなどのため）のみの寄与だけで、反応の生じやすさを決められないことがある。このような時には次のように定義される superdelocalizability を使うとよい。

$$\text{求電子反応：} \quad S_r^{(E)} = 2 \sum_j^{occ} (C_{j,r})^2 / \lambda_j \quad (23)$$

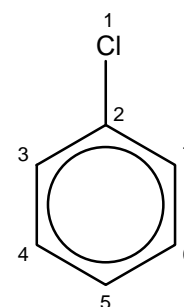
$$\text{求核反応：} \quad S_r^{(N)} = 2 \sum_j^{unocc} (C_{j,r})^2 / (-\lambda_j) \quad (24)$$

$$\text{ラジカル反応：} \quad S_r^{(R)} = \sum_j^{occ} (C_{j,r})^2 / \lambda_j + \sum_j^{unocc} (C_{j,r})^2 / (-\lambda_j) \quad (25)$$

ここで occ は被占有準位すべてに関する和を意味する。また $unocc$ は空の準位に関する和を取ることを意味する。この定義では、HOMO および LUMO の寄与が最大で、それ以外の MO からの寄与は、エネルギーが異なるにつれて小さくなる。これは簡単なフロンティア

ア電子論の modification に相当することが理解できるであろう。

計算例 クロロベンゼン



C6H5Cl

$$A := \begin{bmatrix} 1.8 & 0.8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.8 & 0.18 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

z := eigenvals(A)

$$z = \begin{bmatrix} -1.0158 \\ -1 \\ 0.84409 \\ 1 \\ 1.75457 \\ 2.39524 \\ -1.99809 \end{bmatrix}$$

$$R := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

x := reverse(sort(z))

i := 0..6

j := 0..6

c_i := eigenvc(A, x_i)

M_{i,j} := (c_i)_j

$$x = \begin{bmatrix} 2.39524 \\ 1.75457 \\ 1 \\ 0.84409 \\ -1 \\ -1.0158 \\ -1.99809 \end{bmatrix}$$

$$c_1 = \begin{bmatrix} -0.56562 \\ 0.03212 \\ 0.25154 \\ 0.40922 \\ 0.46646 \\ 0.40922 \\ 0.25154 \end{bmatrix}$$

$$M = \begin{bmatrix} 0.68799 & 0.5119 & 0.29179 & 0.18702 & 0.15616 & 0.18702 & 0.29179 \\ -0.56562 & 0.03212 & 0.25154 & 0.40922 & 0.46646 & 0.40922 & 0.25154 \\ 0 & 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & -0.5 & -0.5 \\ 0.41613 & -0.49723 & -0.33155 & 0.21737 & 0.51503 & 0.21737 & -0.33155 \\ 0 & 0 & -0.5 & 0.5 & 0 & -0.5 & 0.5 \\ -0.16224 & 0.57103 & -0.27652 & -0.29013 & 0.57124 & -0.29013 & -0.27652 \\ 0.0852 & -0.4045 & 0.40644 & -0.4076 & 0.40799 & -0.4076 & 0.40644 \end{bmatrix}$$

電子密度

$$R_{i,j} := 2 \cdot (M_{i,j})^2$$

全電子密度

HOMO

LUMO

$$RT_j := R_{0,j} + R_{1,j} + R_{2,j} + R_{3,j}$$

$$RH_j := R_{3,j}$$

$$RL_j := R_{4,j}$$

$$RT = \begin{bmatrix} 1.93284 \\ 1.02062 \\ 1.01669 \\ 0.99936 \\ 1.01445 \\ 0.99936 \\ 1.01669 \end{bmatrix} \quad RH = \begin{bmatrix} 0.34632 \\ 0.49447 \\ 0.21985 \\ 0.0945 \\ 0.53051 \\ 0.0945 \\ 0.21985 \end{bmatrix} \quad RL = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{bmatrix} \quad \frac{RH + RL}{2} = \begin{bmatrix} 0.17316 \\ 0.24723 \\ 0.35993 \\ 0.29725 \\ 0.26525 \\ 0.29725 \\ 0.35993 \end{bmatrix}$$

superdelocalizability

$$SE_j := \frac{R_{0,j}}{x_0} + \frac{R_{1,j}}{x_1} + \frac{R_{2,j}}{x_2} + \frac{R_{3,j}}{x_3} \quad SN_j := \frac{-R_{4,j}}{x_4} - \frac{R_{5,j}}{x_5} - \frac{R_{6,j}}{x_6}$$

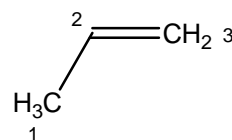
$$SR := \frac{SE + SN}{2}$$

$$SE = \begin{bmatrix} 1.1702 \\ 0.80578 \\ 0.90368 \\ 0.83204 \\ 0.89688 \\ 0.83204 \\ 0.90368 \end{bmatrix} \quad SN = \begin{bmatrix} 0.05909 \\ 0.80578 \\ 0.8159 \\ 0.83204 \\ 0.8091 \\ 0.83204 \\ 0.8159 \end{bmatrix} \quad SR = \begin{bmatrix} 0.61464 \\ 0.80578 \\ 0.85979 \\ 0.83204 \\ 0.85299 \\ 0.83204 \\ 0.85979 \end{bmatrix}$$

(付) RCH=CH₂の反応性

Rが - CH₃の場合の電子密度は次の固有値問題を解けばよい。

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 1 & -0.1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}$$



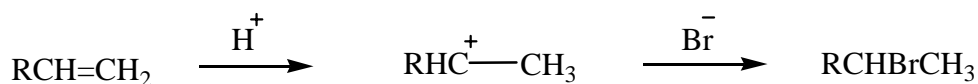
この解は次のようになる。

固有値	C_1	C_2	C_3
3.32057	0.94827	0.30399	0.09155
0.76320	-0.26178	0.58554	0.76721
-1.18377	0.17962	-0.75149	0.63482

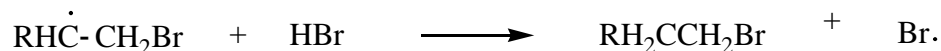
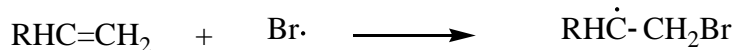
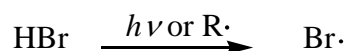
これより、反応指数は次のように求めることができる。

炭素位 r	$f_r^{(E)}$	$f_r^{(N)}$	$f_r^{(R)}$	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(N)}$	$S_r^{(R)}$
2	0.68571	1.12947	0.90759	0.95413	0.95413	0.95413
3	1.17723	0.80600	0.99162	1.54754	0.68088	1.11421

この結果より、2位の炭素で求核反応、3位の炭素で求電子およびラジカル反応が起こることが予想できる。Rが一般のアルキル基でも傾向はほぼ同じであろう。次のRCH=CH₂へのHBrの付加反応はまさにこの反応指数で説明がつく。



この反応は Markovnikov 型付加である。アルケンへの臭化水素の付加反応には、次の連鎖



反応

による反 Markovnikov 付加反応がある。第2段のラジカルの付加が、3位の炭素で起きることも、これまでの理論で明らかである。このような異常付加反応は、ハロゲン化水素ではHBrのみで起き、HF、HCl、HIでは見られない。その理由は、上の第2段、第3段の反応のエンタルピー変化が、HBrでは共に減少するのに対して、それ以外のものでは、そうになっていないためである。

[CH₃CHCHCH₂]⁺の反応性

この場合には右に定義される行列 A の
固有値問題を解けばよい。これを解いた結果は
以下ようになる。(網掛けは LUMO)

$$A := \begin{bmatrix} 3 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -0.1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

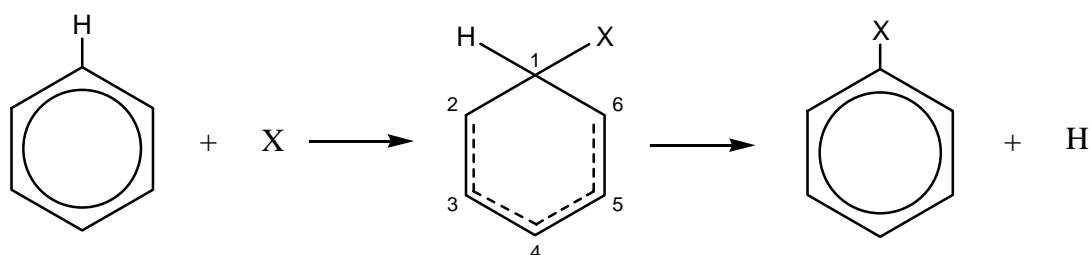
固有値	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
3.32336	0.94616	0.30595	0.10123	0.03046
1.28567	-0.21211	0.36363	0.71599	0.5569
-0.20187	0.20921	-0.66986	-0.14097	0.69832
-1.50717	0.12657	-0.57048	0.67619	-0.44865

これより反応の指数は以下で与えられる。

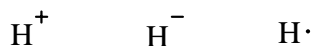
炭素位 <i>r</i>	<i>f_r</i> ^(E)	<i>f_r</i> ^(N)	<i>f_r</i> ^(R)	<i>S_r</i> ^(E)	<i>S_r</i> ^(N)	<i>S_r</i> ^(R)
2	0.26446	0.89742	0.58094	0.26203	4.44554	2.35378
3	1.02529	0.03974	0.53252	0.80364	0.19688	0.50026
4	0.62027	0.97529	0.79778	0.48301	4.83128	2.65714

芳香族化合物の置換反応

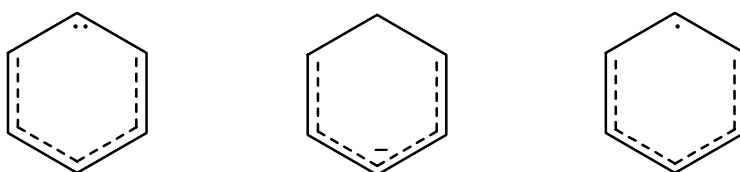
ベンゼンと試薬 X との反応は



のように活性錯合体を経て進行する。試薬 X は求電子試薬，求核試薬，ラジカル試薬のい
づれかであり，それらに対応して，上式の右端の H は



を意味する。これらの場合，活性錯合体が試薬との結合で使う電子状態は



求電子反応 求核反応 ラジカル反応
 となっていると考えられる。

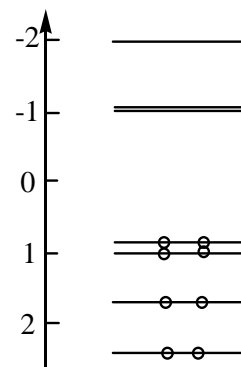
ベンゼンの場合，これらの反応（結合）が生じる位置はすべての炭素で同等であるが，置換基をもつベンゼン誘導体，ベンゼン環が連なったナフタレンなどの複素環式化合物では炭素の位置でその反応性は異なる。反応性が高いのは求電子反応，求核反応およびラジカル反応に対して，式（20）～（25）で定義した，それぞれの反応性指数の大きな炭素位置であることが理解できる。

クロロベンゼンの反応性

この場合は計算例としてすでに，計算済みである。結果をまとめるの以下ようになる。

固有値	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
2.39524	0.68799	0.5119	0.29179	0.18702	0.15616	0.18702	0.29179
1.75457	-0.56562	0.03212	0.25154	0.40922	0.46646	0.40922	0.25154
1	0	0	0.5	0.5	0	-0.5	-0.5
0.84409	0.41613	-0.49723	-0.33155	0.21737	0.51503	0.21737	-0.33155
-1	0	0	-0.5	0.5	0	-0.5	0.5
-1.0158	-0.16224	0.57103	-0.27652	-0.29013	0.57124	-0.29013	-0.27652
-1.99809	0.0852	-0.4045	0.40644	-0.4076	0.40799	-0.4076	0.40644

この場合，結合に関与する電子は 8 個であり，HOMO は形式上，網掛けの行に相当するが，直ぐ近くに別のエネルギー順位がある。LUMO に関しては，ほとんど縮退したエネルギー順位が存在する。これより，HOMO や LUMO の電子密度だけでは，反応性は判定できないことが予想される。実際の計算結果は以下ようになる。



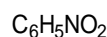
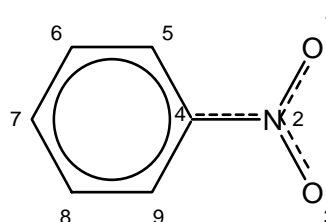
炭素位 r	全電子密度	$f_r^{(E)}$	$f_r^{(N)}$	$f_r^{(R)}$	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(N)}$	$S_r^{(R)}$
2	1.02062	0.49447	0	0.24723	0.80578	0.80578	0.80578
3	1.01669	0.21985	0.5	0.35993	0.90368	0.81590	0.85979
4	0.99936	0.09450	0.5	0.29725	0.83204	0.83204	0.83204
5	1.01445	0.53051	0	0.26525	0.89688	0.80910	0.85299
6	0.99936	0.09450	0.5	0.29725	0.83204	0.83204	0.83204
7	1.01669	0.21985	0.5	0.35993	0.90368	0.8159	0.85979

予想どおり，フロンティア電子密度は反応性指数には使えない。Superdelocalizabilityの

値より，オルト位とパラ位で，求電子およびラジカル反応による置換，メタ位で求核反応による置換反応が起きることが予測できる。実際に，クロロベンゼンをニトロ化すると，求電子試薬であるニトロニウムイオン (NO_2^+) が，オルト位またはパラ位で水素と置換したオルト，パラ異性体が生じる。なお生じるオルトとパラ異性体の割合は 30% と 70% である。また，ニトロ基と同様に求電子試薬である HSO_3^+ (SO_2OH^+) イオンによるスルホン化では，スルホ基はほぼ 100% の確率でパラ位で置換する。官能基が大きくなるほど，オルト位は空間的に窮屈で，立体障害が起こりがちである（オルト効果）。この結果，パラ異性体の収率が多くなる。

ニトロベンゼンの反応性

この分子の MO をヒュッケル近似で求めるためには原子 1, 2, 3 のクーロン積分を $\alpha + \beta$ ，4 のクーロン積分を $\alpha + 0.1\beta$ ，共鳴積分はすべて β とすればよいことが知られている。この計算はつぎのようになる。



$y := 10^{-7}$ 計算上のテクニック (縮退を破る)

$z := \text{eigenvals}(A)$

$x := \text{reverse}(\text{sort}(z))$

$i := 0..8$

$j := 0..8$

$c_i := \text{eigenvec}(A, x_i)$

$M_{i,j} := (c_i)_j$

$x =$

2.73144
1.91558
1.02867
1
1
-0.29592
-1
-1.21824
-2.06154

$A :=$

1	1	0	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	0	0	0	0	0
0	1	1	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0.1	1	0	0	0	1
0	0	0	1	0	1	0	0	0
0	0	0	0	1	y	1	0	0
0	0	0	0	0	1	0	1	0
0	0	0	0	0	0	1	y	1
0	0	0	1	0	0	0	1	0

$M =$

0.39161	0.67805	0.39161	0.39079	0.17514	0.08761	0.06415	0.08761	0.17514
-0.23526	-0.2154	-0.23526	0.2733	0.3558	0.40826	0.42625	0.40826	0.3558
0.26821	0.00769	0.26821	-0.5362	-0.25282	0.27613	0.53687	0.27613	-0.25282
0	0	0	0	0.5	0.5	0	-0.5	-0.5
-0.70711	0	0.70711	0	0	0	0	0	0
0.43144	-0.55911	0.43144	-0.13832	0.30694	0.04749	-0.32099	0.04749	0.30694
0	0	0	0	0.5	-0.5	0	0.5	-0.5
0.17097	-0.37926	0.17097	0.49934	-0.13949	-0.3294	0.54078	-0.3294	-0.13949
-0.06312	0.19326	-0.06312	-0.46542	0.40638	-0.37235	0.36124	-0.37235	0.40638

電子密度

$$R_{i,j} := 2 \cdot (M_{i,j})^2$$

全電子密度

$$RT_j := R_{0,j} + R_{1,j} + R_{2,j} + R_{3,j} + R_{4,j}$$

HOMO

$$RH_j := R_{4,j}$$

LUMO

$$RL_j := R_{5,j}$$

$$RT = \begin{bmatrix} 1.56128 \\ 1.01242 \\ 1.56128 \\ 1.02984 \\ 0.94237 \\ 1.00119 \\ 0.94806 \\ 1.00119 \\ 0.94237 \end{bmatrix}$$

$$RH = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$RL = \begin{bmatrix} 0.37229 \\ 0.62522 \\ 0.37229 \\ 0.03827 \\ 0.18842 \\ 0.00451 \\ 0.20607 \\ 0.00451 \\ 0.18842 \end{bmatrix}$$

superdelocalizability

$$SE_j := \frac{R_{0,j}}{x_0} + \frac{R_{1,j}}{x_1} + \frac{R_{2,j}}{x_2} + \frac{R_{3,j}}{x_3} + \frac{R_{4,j}}{x_4}$$

$$SN_j := \frac{-R_{5,j}}{x_5} - \frac{R_{6,j}}{x_6} - \frac{R_{7,j}}{x_7} - \frac{R_{8,j}}{x_8}$$

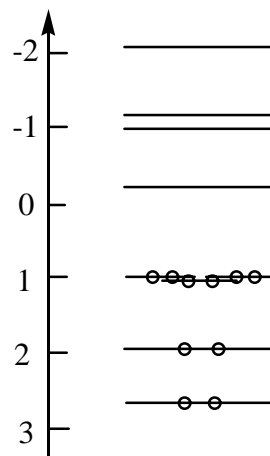
$$SR := \frac{SE + SN}{2}$$

$$SE = \begin{bmatrix} 1.30994 \\ 0.38519 \\ 1.30994 \\ 0.7488 \\ 0.77891 \\ 0.82788 \\ 0.7531 \\ 0.82788 \\ 0.77891 \end{bmatrix}$$

$$SN = \begin{bmatrix} 1.30994 \\ 2.38519 \\ 1.30994 \\ 0.7488 \\ 1.32891 \\ 0.82788 \\ 1.3031 \\ 0.82788 \\ 1.32891 \end{bmatrix}$$

$$SR = \begin{bmatrix} 1.30994 \\ 1.38519 \\ 1.30994 \\ 0.7488 \\ 1.05391 \\ 0.82788 \\ 1.0281 \\ 0.82788 \\ 1.05391 \end{bmatrix}$$

ニトロベンゼン分子においては, 1~9の原子はすべて sp^2 混成軌道の状態を取っていると想定される。分子をxy面内にあるとすると, 結合に関与するのは $2p_z$ オービタルである。このオービタル中にある電子は, 炭素および酸素原子では1個, 窒素原子では2個である。したがって問題の結合に関与するのは全部で10個の電子である。したがって, 分子の(電子の)電子配置は右図のようになる。この場合, HOMO準位には, 3個の準位がほぼ重なっていて, フロントティア軌道の概念はすっきりしない。Superdelocalizabilityの値とオルト, メタ, パラ位の関係は次表のようになる。



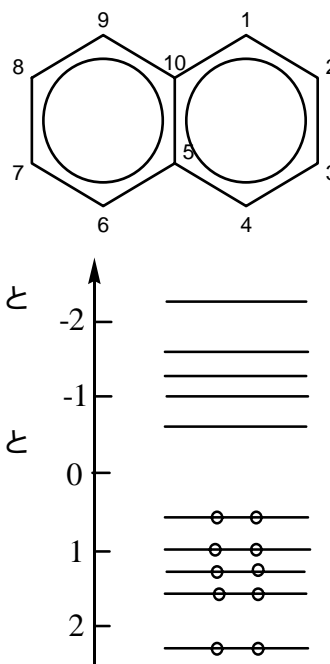
炭素位	全電子密度	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(N)}$	$S_r^{(R)}$
オルト	0.94237	0.77891	1.32891	1.05391
メタ	1.00119	0.82788	0.82788	0.82788
パラ	0.94806	0.75310	1.30310	1.02810

これより, 求電子試薬はメタ位で置換反応を起こすことが理解できる。またこの表より, オルトおよびパラ位で置換反応をするのは求核試薬とラジカル試薬であることも分かる。

ベンゼンにCl, NO_2 以外の官能基がついた他の芳香族化合物についても同様にして, その置換反応の性質を調べることができる。

ナフタレンの反応性

対称性より, (1, 4, 6, 9), (2, 3, 7, 8), (5, 10) は同等である。固有値問題を解くと MO のエネルギー準位は右図のようになる。また反応指数を求めると(次ページの)表のようになる。これより, 求電子, 求核およびラジカル反応による置換反応は1の位置の炭素すなわち4位の炭素で起きることが理解できる。

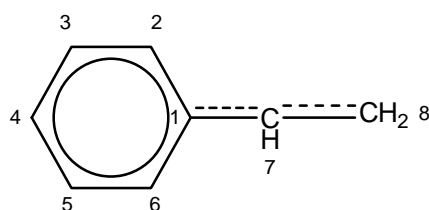


これよりも複雑な複素環式炭素化合物も同様の計算をすることによりその反応性を調べることができる。

炭素位 r	$f_r^{(E)}$	$f_r^{(N)}$	$f_r^{(R)}$	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(N)}$	$S_r^{(R)}$
1	0.3618	0.3618	0.3618	0.9944	0.9944	0.9944
2	0.1382	0.1382	0.1382	0.8730	0.8730	0.8730
5	0.0	0.0	0.0	0.70313	0.70313	0.70313

スチレン $C_6H_5CH=CH_2$ の反応性

スチレンは 1 位反応性が大きいことが知られている。この分子に対する固有値問題を解き，反応指数を計算することにより，これを確認することができる。



炭素位 r	全電子密度	$f_r^{(E)}$	$f_r^{(N)}$	$f_r^{(R)}$	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(N)}$	$S_r^{(R)}$
1	1	0.22342	0.22342	0.22342	0.76074	0.76074	0.76074
2	1	0.18937	0.18937	0.18937	0.93143	0.93143	0.93143
3	1	0.03405	0.03405	0.03405	0.82931	0.82931	0.82931
4	1	0.31063	0.31063	0.31063	0.91134	0.91134	0.91134
5	1	0.03405	0.03405	0.03405	0.82931	0.82931	0.82931
6	1	0.18937	0.18937	0.18937	0.93143	0.93143	0.93143
7	1	0.31063	0.31063	0.31063	0.91134	0.91134	0.91134
8	1	0.70849	0.70849	0.70849	1.26619	1.26619	1.26619

固体の帯理論 Band Theory of Solid

固体中の電子に対するシュレーディンガー方程式の解

格子点上に原子が並び結晶をつくっている固体中での電子の挙動を考える。この場合の考え方（固体中の電子に対するシュレーディンガー方程式の解を求める近似法）は2通りある。第一の考え方は自由電子模型の拡張である。これは、電子は空間上に周期的に配列している陽イオン（この効果は周期的ポテンシャル）と相互作用しながら、ほぼ自由に振る舞っていると考える考え方である。もう一方の考え方は、結晶中では原子が非局在結合により互いに化学結合をして、いわば結晶全体にまたがる巨大分子を構成しているとする考え方である。後者は固く束縛された電子の近似法として知られている。これは固体を構成する原子の内部の電子にたいしてはよい近似であるが、伝導電子に対してはあまりよくない。

固体結晶中の電子のシュレーディンガー方程式

固体中の1個の電子に注目する。原子や分子中の電子に対するシュレーディンガー方程式は、注目する電子以外の電子の影響は平均してしまう平均場近似のもとで扱った。固体中でも同様の近似法が可能で、電子に対して次のシュレーディンガー方程式が成立すると考えることができる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \varepsilon \right) \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{BS1})$$

$V(\mathbf{r})$ は結晶中の電子に対するポテンシャルエネルギーである。このポテンシャルエネルギーは、結晶の周期性を反映する周期関数である。

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{BS2})$$

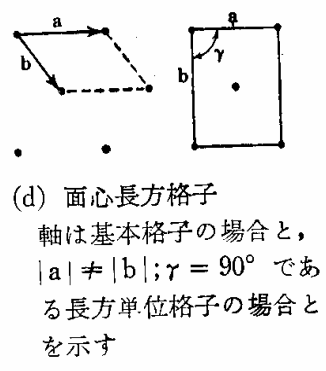
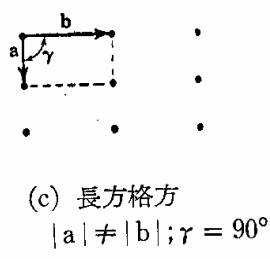
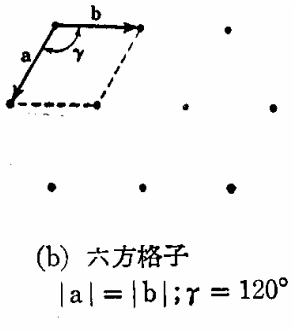
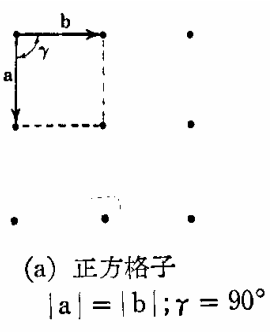
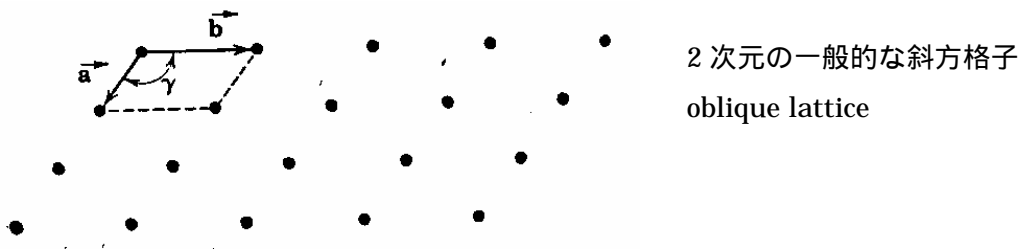
ここで \mathbf{t} は結晶上の任意の格子点を表す。

$$\mathbf{t} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (\text{BS3})$$

\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} は基本並進ベクトル fundamental translation vectors と呼ばれる。

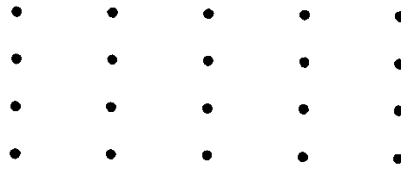
2次元の場合には、このような基本並進ベクトルからできる格子（2次元ブラベー格子）は5種類しかないと知られている。参考のためにそれらの表と図をまとめておく。参考書：C.Kittel 著 Introduction to Solid State Physics, John Wiley（訳書あり、「固体物理学入門」丸善）

格子	通常の単位格子	軸と軸角	結晶系	格子点に対する点群
斜方	平行四辺形	$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$	斜方	1, 2
単純長方	矩形	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	長方	$1m$, $2mm$
	面心長方	同上	同上	同上
正方	正方形	$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	正方	4, $4mm$
六方	60° 菱形	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	六方	3, $3m$, 6, $6mm$

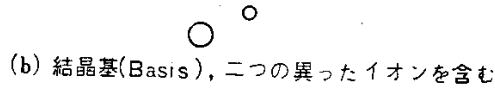


(BS3)の並進対称操作のみでできる格子は14種類である。アルカリ金属などの簡単な結晶は、各格子点（より正確には基本並進ベクトルのつくる各単位格子内の任意の点）に原子を配置することによりでき、結晶の種類も14種類である。しかし、それ以外の結晶では、単位格子内には2個以上の原子が入る。これは結晶学の言葉では、「結晶（結晶構造）は空間格子の各格子点（ないしは単位格子内）に結晶基（Basis）を置くことによりできる」と言う。例として、2次元空間格子の各格子点に2つの異なったイオン（結晶基）を置くことによりできる結晶を次ページに図示しておく。3次元結晶の対称性は空間群と呼ばれる群論 group theory で扱うことができる。結晶の空間群は230種類あることが知られている。将来結晶が230種類の空間群のどれに属するかを知る必要ができた際にはInternational Tables for X-ray Crystallography Vol.1(The Kynoch Press)を参照すればよい。

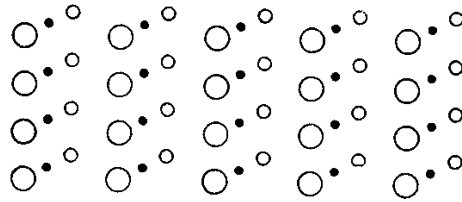
シュレーディンガー方程式(BS1)の解き方はすでに述べたように次の2通りある。



(a) 空間格子



(b) 結晶基(Basis), 二つの異ったイオンを含む



(c) 結晶構造

— 結晶構造 (c) は空間格子 (a) の各格子点に結晶基 (Basis) (b) を置くことによってできていると考えられる

ほとんど自由に振る舞う電子が, 周期的ポテンシャル(BS2)のもとにあるとして近似をすすめる (Nearly free electron model)。この発想は, 金属中では電子が一様に分布している状態, いわば, 電子ガス electron gas に近いことを出発点としている。余談になるが, この electron gas model を原子 (や分子) に対しても適用してしまう Thomas-Fermi model と言われるものがある。これは, 原子中で一様に分布している電子ガスが, 中心力場の影響下にあるとする考え方である。このモデルは量子力学の成立直後に提唱され, 原子番号の大きな原子に対しては, かなり有効ではあったが, AO (ないしは MO) の前には影が薄かった。しかし, このモデルは最近見直されているらしい。(R. G. Parr and W. Yang, Density-functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989)

$\Psi(\mathbf{r})$ は LCAO で近似できる。これは化学者が金属とは何かを定性的に理解するのによいモデルといえる。

自由電子に近い電子のモデル nearly free electron model

結晶中に一辺の長さ L の立方体を想定し, 結晶は x, y, z 方向に L 毎に同じ状態になっていると仮定しよう。シュレーディンガー方程式(BS1)を満たす電子の状態もこの性質を持つので, 次の関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \Psi(x+L, y, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y+L, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z+L) &= \Psi(x, y, z) \end{aligned} \right\} \quad (\text{BS4})$$

シュレーディンガー方程式(BS1)のポテンシャルを0(この場合格子の中には結晶基が入っていないことに相当するので, 空格子と言われる)とすれば, 周期的境界条件(BS4)を満たすシュレーディンガー方程式の解は次のようになる。

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{BS5})$$

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{1}{L} \right)^{3/2} \exp \left[i \frac{2\pi}{L} (n_x x + n_y y + n_z z) \right] \quad (\text{BS6})$$

ここで

$$n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

である。

演習:

(134)式で, $V=0$, $\Psi = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, $\varepsilon = \kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2$ とすると,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) + \kappa_x^2 \psi_x(x) = 0,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) + \kappa_y^2 \psi_y(y) = 0,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi_z(z) + \kappa_z^2 \psi_z(z) = 0$$

となる。周期的境界条件(BS4)を満たす, これらの微分方程式の解を求めることより, シュレーディンガー方程式の解が(BS5)と(BS6)であることを確認せよ。

ところで,

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (\text{BS7})$$

は波数ベクトルないしは波動ベクトルとよばれ, 運動量と $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ の関係にあることが知られている。

この波動ベクトルを使えば, 空格子中の(波動ベクトル \mathbf{k} をもつ)電子の波動運動(電子波)とそのエネルギーは

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{BS8})$$

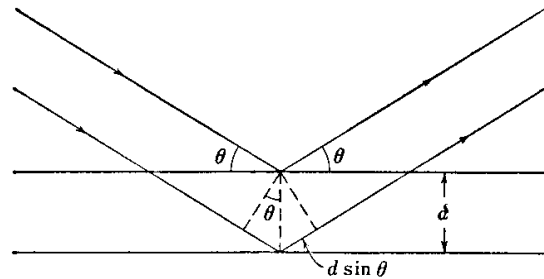
$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (\text{BS9})$$

と表される。(BS8)は結晶中を伝播する電子波で, 運動量 \mathbf{p} をもった進行波である。ここでは規格化の定数は省いたが, その理由は, この定数は議論の本質には無関係であること, および, 面倒なデルタ関数の導入を避けるためである。

周期的構造をもつ結晶に X 線などの波動を照射すると、すべての波動ではなく、結晶の周期性との間の特別な関係を満たす波動のみが強く反射される。これをブラッグ反射という。結晶中では原子が並んでいる面がいくつもある。互いに平行な面の間隔を d 、波長 λ をもつ波動の原子面への入射角を θ とするとき、ブラッグ反射は

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{BS10})$$

と表される。ここで n は整数である。



(BS8)で与えられる電子の進行

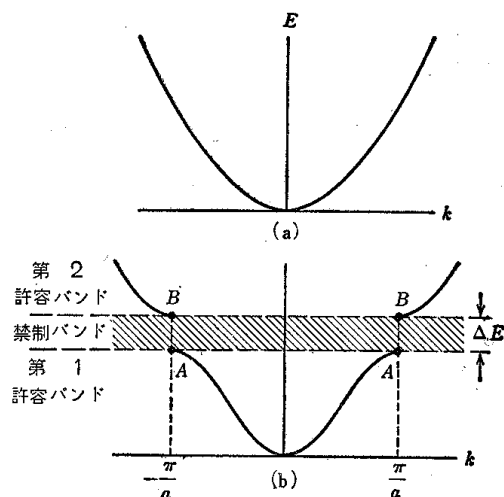
波もこの法則に従う。これは、シュレーディンガー方程式(BS1)をきちんと解けばどうなるかということに対する解を示唆している。ブラッグ反射(BS10)の条件を満たす特別の電子波以外は、格子面上に原子が存在している影響はほとんどなく、空格子上の電子波とみなすことができる。しかし、ブラッグ反射を満たす電子波およびそれとほとんど同じ波長の進行波は結晶中で強く反射され、単なる進行波ではなくなる。従って、この進行波に相当する波動ベクトル k の近辺のエネルギーも進行波のエネルギーとは大きく異なることになる。(BS7)を満たす n_x, n_y, n_z は無数にあり、エネルギー準位は連続的になっているが、ブラッグ反射に相当する波動ベクトル k でエネルギーは不連続的に飛躍する。この様子を 1 次元格子で見てみよう。

1 次元の場合、波数 $k = 2\pi / \lambda$ (定義), $\sin \theta = 1$, $d = a$ (格子定数) より、ブラッグ反射は

$$k = n\pi / a \quad (\text{BS11})$$

となる。 $k = \pm \pi / a$ のところで最初の反射とエネルギーの飛躍が起こる。このような反射は n の正および負の整数値のところでも起きる。 $k = \pm \pi / a$ のところで反射が起るのは、 $p \pm 1$ 番目の原子で反射された波動が元の p 番目にある波動と重なり積み重ねられるからである。

右図の(a)は自由電子のエネルギーと波動ベクトルの関係を示す。(b)は電子が格子面上にある場合のエネルギーと波動ベクトルの関係で、 $k = \pm \pi / a$ にエネルギーが存在しないところ、すなわち、電子がそのエネルギーをとることは許されない帯(禁制帯, forbidden band)がある。かなり難しくなってしまった



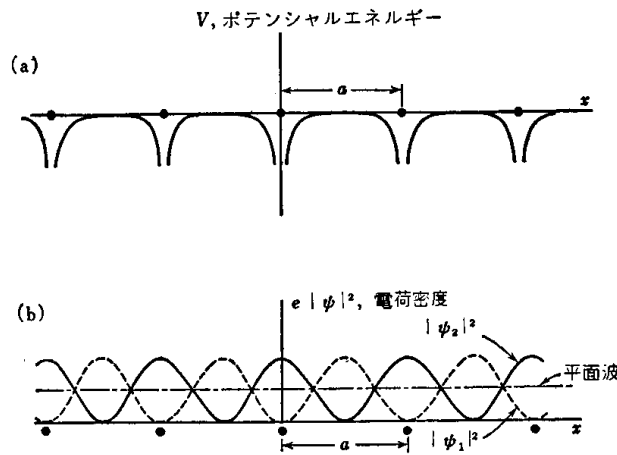
(a) 自由電子のエネルギー対波動ベクトルの図。(b) 格子定数 a の単一原子線状格子のエネルギーと波動ベクトルの関係、図中のエネルギーの飛躍は $k = \pm \pi / a$ のところのブラッグの反射によって生ずる

が、 $k = \pm \pi / a$ でエネルギーの飛びが生じる理由を示しておこう。

$k = \pm \pi / a$ では波動関数は自由電子のような進行波ではなく、右と左とに進む波動を同時に含む定在波である。これは一方向に進む波はすぐブラッグ反射されて反射方向に進み、また次のブラッグ反射がこれをまた反射するからである。このような定在波は次の2つある。

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &\approx \sin \pi x / a \approx \left(e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} \right) \\ \psi_2 &\approx \cos \pi x / a \approx \left(e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{BS12})$$

上の2つの解は同一の波動ベクトルの解であるにもかかわらず、エネルギーが異なっている。これは次図のように考えることができる。(a)は周期的に変化するポテンシャルエ



(a) 単一原子線形格子の正のイオン殻の作る場の中を運動する伝導電子の位置エネルギーの変化。(b) $|\psi_1|^2 \sim \sin^2 \pi x/a$; $|\psi_2|^2 \sim \cos^2 \pi x/a$, および平面波が格子中で示す確率密度の分布図

ネルギーであり、格子点に存在する正のイオン殻に電子が周期的に引き寄せられることを図解したものである。(b)は電子密度の図である。この図より、 ψ_2 の電子密度は丁度ポテンシャルの最低値のところ、すなわち、正のイオン殻のところでは大きな値を持つようになっている。他方 ψ_1 では、ポテンシャルの大きなところで大きな電子密度をとっている。エネルギーは当然後者の方が前者よりも高い。このようにして、 $k = \pm \pi / a$ で、エネルギーの分裂が起ることが理解できる。

以上より、固体結晶中の電子のエネルギー準位は一連の許容帯 allowed band と禁制帯 forbidden band よりなることが理解できる。

最後に、1個のエネルギー許容帯中に存在する状態の数を求めておこう。

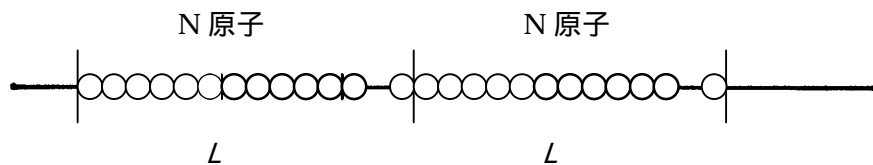
長さ L 中には N この原子が存在するとすれば、 $L = Na$ である。従って、 $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ に含まれる波動ベクトルの数は、 $k = 2\pi m / L$ の関係を使えば、 $-1 < 2n / N \leq 1$ であるので、 N 個であることが分かる。なお、結晶学によれば(結晶の並進対称性より)波動ベクトルは $2\pi/a$ 毎に同じ状態になるとみなすことができることが知られている。すなわち、

$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ の範囲 (専門用語ではブリュアン帯域 Brillouin zone という) でエネルギーなどを議論できる。

原子に強く束縛された電子に対する近似法

金属中の電子の波動関数を原子軌道関数の 1 次結合 LCAO で近似する

ここでは議論を簡単にするために、結晶を 1 次元に限定する。結晶上では無数の原子が等間隔 a (格子定数) で並んでいる。この結晶は長さ $L = Na$ の単位で同じ状態が繰り返される (周期的になっている) と仮定しよう。



N は大変大きな数であるが、これまでに習ったことと関連させるために、 $N = 6$ としよう



この 6 個の原子の位置を図のように決める。仮定より、6 原子毎に同じ状態になっているので、6 個の原子は環状になっているとみなすことができる。

この環状になっている 6 個の原子の波動関数は LCAO 法のもとで、

$$\Psi(x) = a_1\phi_1(x) + a_2\phi_2(x-a) + a_3\phi_3(x-2a) + a_4\phi_4(x-3a) + a_5\phi_5(x-4a) + a_6\phi_6(x-5a) \quad (\text{BS13})$$

とかける。ここで、 $\phi_j(x - [j-1]a)$ は $(j-1)a$ に中心をもち、電子が任意の位置 x にある j 番目の原子の原子軌道関数 AO である。(BS13) を (BS1) に代入し、変分法を用いれば係数 $a_1 \sim a_6$ が決まり、エネルギーが求まる。計算を簡単にするため、電子 ($\phi_1 \sim \phi_6$ が p_y または p_z に対応する) に対して用いた、ヒュッケル近似: $(1 \ 2 \ 0) \sim (1 \ 2 \ 2)$ を電子以外にも使うことにする。計算は、実際上、ベンゼン分子に対するのと全く同じであり、我々はその計算結果を用いることができる。ベンゼン分子に対する MO $(1 \ 3 \ 0)$ はこの場合には次のように書き換えることができる。

$$\left. \begin{aligned}
 \Psi_1 &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{p=0}^5 \cos\left(\frac{0 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa) \\
 \Psi_2 &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{p=0}^5 \sin\left(\frac{1 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa) \\
 \Psi_2' &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{p=0}^5 \cos\left(\frac{1 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa) \\
 \Psi_4 &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{p=0}^5 \sin\left(\frac{2 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa) \\
 \Psi_4' &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{p=0}^5 \cos\left(\frac{2 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa) \\
 \Psi_1 &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{p=0}^5 \cos\left(\frac{3 \cdot p\pi}{3}\right) \phi_{p+1}(x - pa)
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{BS14})$$

エネルギーは次の形で表すことができる。

$$\varepsilon = \varepsilon_a + 2\varepsilon_{100} \cos\left(\frac{n\pi}{3}\right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, 3 \quad (\text{BS15})$$

ここで, ε_a は電子が原子状態にあるときのエネルギーである。

(BS14)の \sin や \cos の変数 $0 \cdot p\pi/3$, $1 \cdot p\pi/3$, $2 \cdot p\pi/3$, $3 \cdot p\pi/3$ は次の形に書き換えることができる。

$$\frac{np\pi}{3} = \left(\frac{2\pi}{6a} \cdot n\right) \cdot pa = k \cdot t \quad (\text{BS16})$$

ここで,

$$k = \frac{2\pi}{6a} \cdot n = \frac{2\pi}{L} \cdot n \quad (\text{波動ベクトルないしは波数})$$

$$t = pa \quad (\text{格子点の位置: 格子ベクトル})$$

である。

$$\cos\theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta}), \quad \sin\theta = \frac{1}{2i}(e^{i\theta} - e^{-i\theta})$$

の関係を使い, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2' \pm i\Psi_2)$ を計算しよう:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2' \pm i\Psi_2) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{p=0}^5 \exp\left[\pm i\left(\frac{p\pi}{3}\right)\right] \phi_{p+1}(x - pa) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_t e^{\pm ik_1 t} \phi_t(x - t), \quad k_1 = \frac{\pi}{3a} \\
 &\equiv \Psi_{\pm k_1}(x)
 \end{aligned} \quad (\text{BS17})$$

ここで, t に関する和は

$$t = t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6: \quad t_j = (j-1)a$$

に対して取られる。

$\phi_t(x-t)$ は、電子が任意の位置 x にあり、格子点 t に中心を持つ AO を意味する。 Ψ_2, Ψ_2' は同一のエネルギーをもつので、その 1 次結合である $\Psi_{k_1}(x), \Psi_{-k_1}(x)$ も同じエネルギーをもつ。

$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_4 \pm i\Psi_4')$ も同様の計算により、 $\Psi_{\pm k_2}(x), k_2 = \frac{2\pi}{3a}$ と表すことができる。

以上の結果と、 $\cos(0) = e^{i0}, \cos p\pi = e^{ip\pi}$ の関係より、(BS14)の波動関数は、(BS16)で導入した波動ベクトル k と格子点の位置 t を使って、次のように表すことができる。

$$\Psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_t e^{ik \cdot t} \phi_t(x-t) \quad (\text{BS18})$$

ここで、

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}, \quad k = k_0, \pm k_1, \pm k_2, k_3 : k_j = \frac{j\pi}{3a} \quad (j = 0, 1, 2, 3)$$

$$t = t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6 : t_p = (p-1)a$$

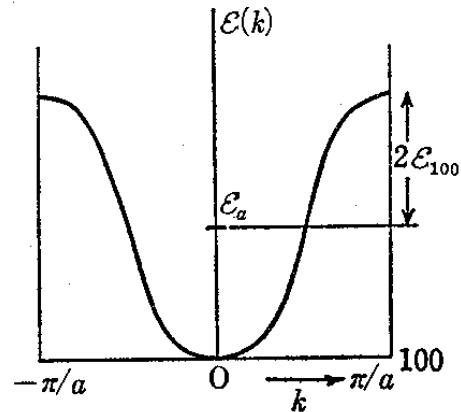
である。

独立な解は 6 であることに注目してほしい。すなわち、独立な波動ベクトルは 6 である。この波動ベクトル (1 次元であるので正確には波数と呼ぶのが正しい) に対して、エネルギー (BS15) は

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_a + 2\varepsilon_{100} \cos(ka) \quad (\text{BS19})$$

と表すことができる。

以上の考察では、単位長さ L 上の原子数を $N = 6$ としたが、実際の結晶では N は大変大きな数である。しかし、この場合にも、 $N = 6$ で行ったのと同じことができ、結果は、(151) で表すことができる。(この場合、規格化の定数は、 $1/\sqrt{6}$ から $1/\sqrt{N}$ に変わるがこの定数は重要ではなく省いてよい。) ただし、この場合には、 k は $-\pi/a < k \leq \pi/a$ の範囲に等間隔に N 個の独立な値を持つ。 N は巨大数であるので、 k は連続になっていると考えることができる。また、それらの k をもつ電子のエネルギーも (BS19) で表すことができる。すなわち、原子の場合には、 ε_a のエネルギーをもつ電子が、結晶中ではこのエネルギーを中心に、 $4\varepsilon_{100}$ の幅の帯 band に広がったエネルギーをもつ。



この 1 次元の考え方は、1 辺が L の立方体の周期構造よりできている単純な結晶に容易に拡張することができる。結果は

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \phi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}-\mathbf{t}) \quad (\text{BS20})$$

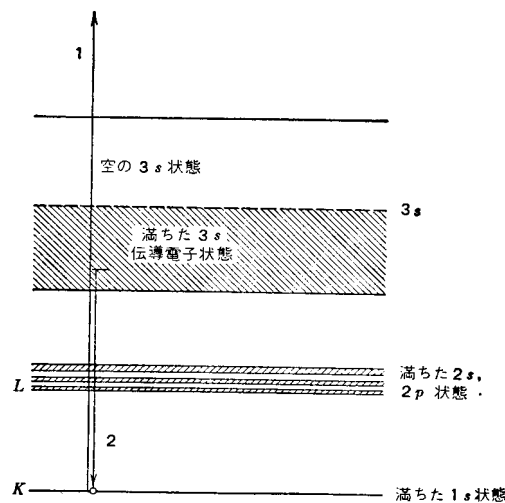
$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_a + 2\varepsilon_{100}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (\text{BS21})$$

となる。

エネルギー帯 energy bands

以上の議論より、次のように言うことができる。電子は、孤立した（別の言い方をすれば、他の原子と相互作用をしない）個々の原子中では、飛び飛びの（離散的な discrete）エネルギー準位 energy levels をとるのに対して、原子が周期的な配列をしている固体結晶中では、エネルギー帯 energy bands 上の任意のエネルギーを占める。この場合、エネルギー帯はエネルギー準位が広がったものに対応している。例として、金属ナトリウムのエネルギー帯を図示

する。これは、正確には絶対温度 0 度のもとの、電子状態、いわば、基底状態の電子配置である。すでに述べたように、各エネルギー帯中には、原子数 N と同数のエネルギー状態がある。スピン状態まで考慮すれば、各エネルギー帯には $2N$ 個の電子が入る。ナトリウムの場合、価電子 valence electron は $3s$ 電子であり、この電



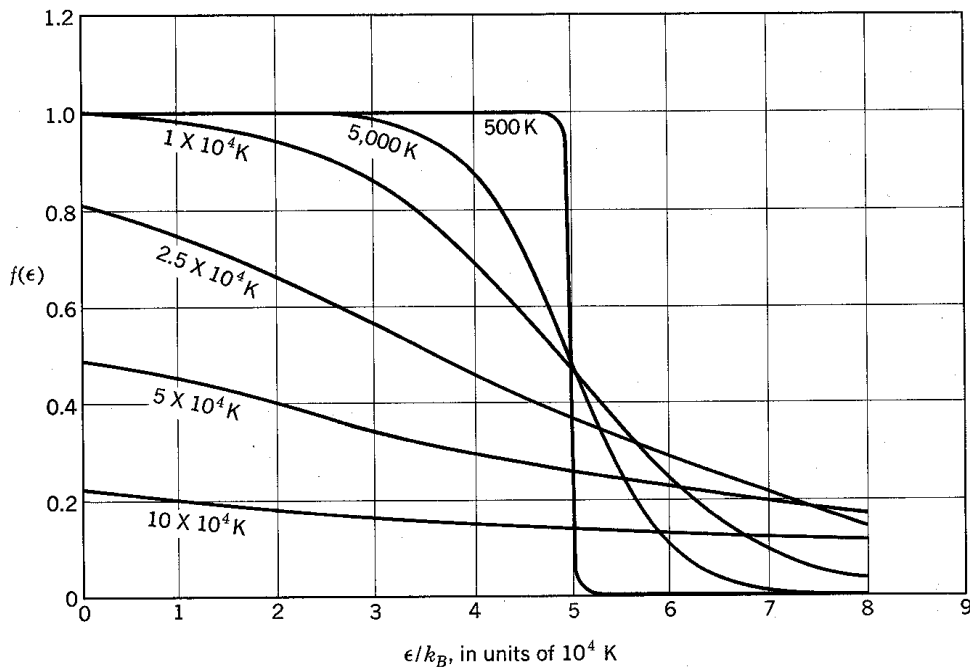
金属ナトリウムの K -発輝帯の起源。(1) 一つの K -電子が電子の衝突によって金属からたたき出される。(2) 伝導帯から電子が落ちて K -単位の空席を満たす。そのときに X 線の量子が発輝される。すべての伝導電子は下に落ちて X 線を発輝する機会をもつから、発輝帯の幅は伝導帯の満ちた領域の幅に等しい。 L 帯も同様の機構で生ずる

子が入る エネルギー帯は図のように、下から半分だ電子が詰まった状態である。このように、価電子をエネルギーの低い順に下から詰めていった場合、完全には満たされないでまだ隙間のある状態になるのが金属ないしは導体の特徴である。このエネルギー帯の電子が金属の特徴である電気伝導や熱伝導を担う。このエネルギー帯は伝導帯 conduction band と呼ばれる。

エネルギーは連続的に分布しているので、温度が上昇すれば伝導帯中の電子は熱的に励起することができる。温度 T において、電子がエネルギー ε に存在する確率は次のフェルミ分布で与えられる。

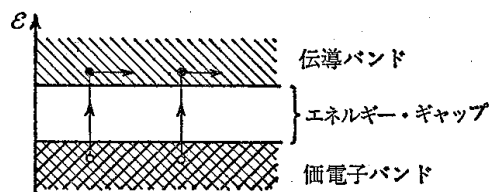
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (\text{BS22})$$

ここで、 μ はフェルミ準位と言われる量で、金属の場合には、絶対0度において電子を詰めていった場合の一番エネルギーの高い準位をさす。また、 k はボルツマン定数 Boltzmann constant で、気体定数 R をアボガドロ数で割ったものに等しい。



Fermi-Dirac distribution function at various temperatures, for $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50,000$ K. The results apply to a gas in three dimensions. The total number of particles is constant, independent of temperature. (Courtesy of B. Feldman.)

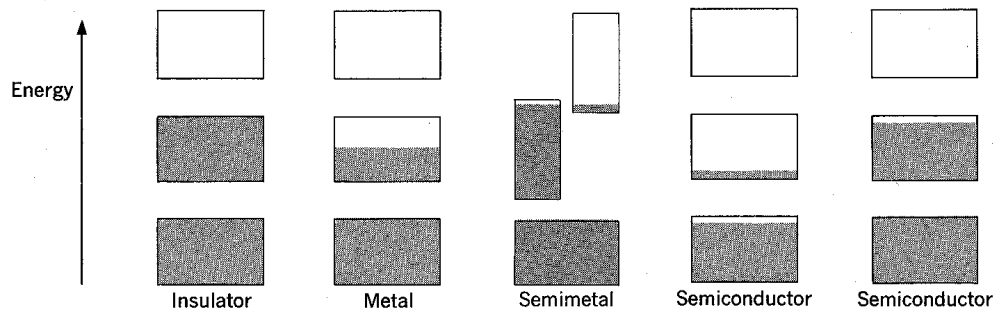
絶対0度において、価電子を詰めていったとき、右図のように価電子帯 valence band が完全に電子で満たされてしまう(この満ちたエネルギー帯を充満帯 filled band ともいう)ことがある。この場合、大抵はエネルギーギャップ(禁止帯 forbidden band ともいう)が大きいので、電子が自由に動きまわることのできる伝導帯ないしは空帯 empty band に励起することは殆どない。このような固体結晶は絶縁体 insulator と言われる。なお、この図の場合、フェルミ準位はエネルギーギャップの中間にある。



例外として、エネルギーギャップがそれほど大きくない場合がある。Si や Ge の結晶がこれにあたる。(BS22)式やそのグラフから予測できるように、導体に比べればほんの僅かではあるが、電子は価電子帯に励起できる。この価電子帯に励起した電子および充満帯にできた隙間(この隙間は、実質上正の電荷と見なすことができ、正孔 positive hole と呼ばれる)が動きまわることにより、わずかに電流が流れる。このような物質を半導体 semiconductor と言う。(次に述べる不純物半導体に対してこの純半導体は真性半導体

intrinsic semiconductor と呼ぶこともある。)

帯理論による固体の分類として，C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 5th ed. (John Wiley, 1976)の 184 ページを引用しておく。



Schematic electron occupancy of allowed energy bands for an insulator, metal, semimetal, and semiconductor. The vertical extent of the boxes indicates the allowed energy regions; the shaded areas indicate the regions filled with electrons. In a **semimetal** (such as bismuth) one band is almost filled and another band is nearly empty at absolute zero, but a pure **semiconductor** (such as silicon) becomes an insulator at absolute zero. The left of the two semiconductors shown is at a finite temperature, with carriers excited thermally. The other semiconductor is electron-deficient because of impurities.

不純物半導体 impurity semiconductor

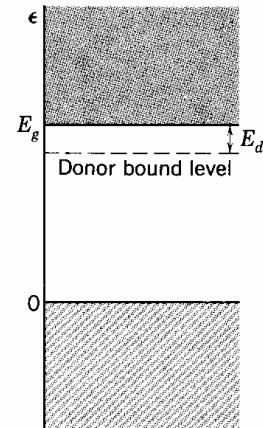
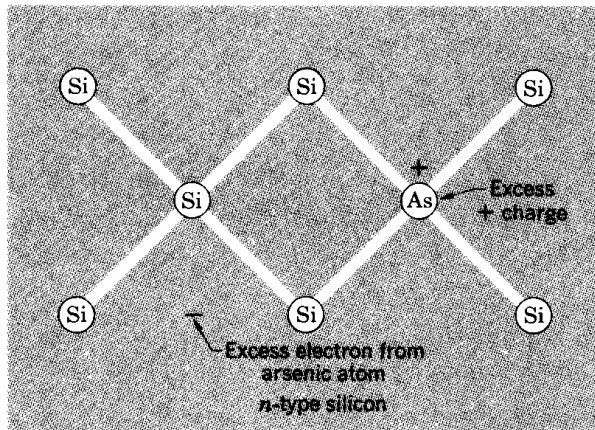
真性半導体の禁止帯の中に，もし不純物原子のエネルギー準位があれば，この不純物原子のエネルギー準位から，伝導帯中に電子を励起したり，価電子帯から不純物原子のエネルギー準位に電子を励起して，価電子帯中に正孔を生じたりすることが可能になる。このような半導体を不純物半導体といい，次の 2 種類あることが知られている。

n 型半導体 n-type semiconductor

不純物原子のエネルギー準位が伝導帯の直ぐ下にあり，この電子が伝導帯へ励起されて，自由電子となり，電気伝導の担体となる。この場合，不純物原子は，電子供与体 donor として働く。この準位はドナー準位と言われる。

Kittel 引用

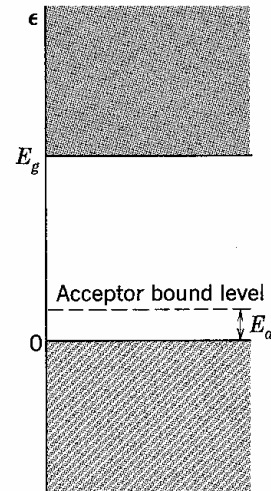
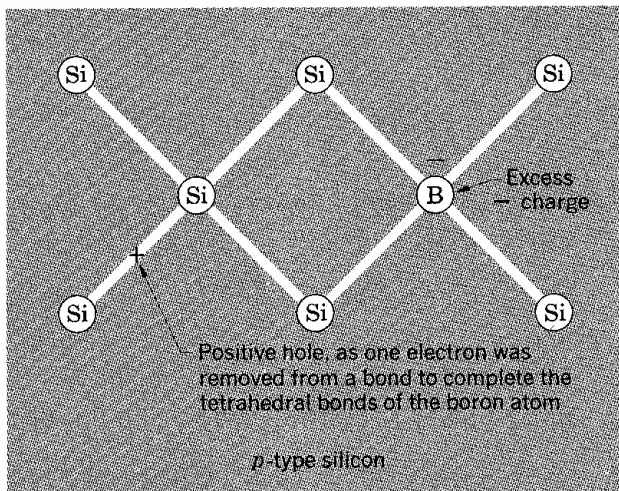
Charges associated with an arsenic impurity atom in silicon. Arsenic has five valence electrons, but silicon has only four valence electrons. Thus four electrons on the arsenic form tetrahedral covalent bonds similar to silicon and the fifth electron is available for conduction. The arsenic atom is called a **donor** because when ionized it donates an electron to the conduction band.



p 型半導体 p-type semiconductor

電子のアクセプター-acceptor である不純物原子のエネルギー準位（アクセプター準位 acceptor level）へ価電子帯の電子が励起されると，価電子帯には正孔が生じる。この正孔が電気伝導の担体となる。

Kittel 引用



Boron has only three valence electrons; it can complete its tetrahedral bonds only by taking an electron from a Si-Si bond, leaving behind a hole in the silicon valence band. The positive hole is then available for conduction. The boron atom is called an **acceptor** because when ionized it accepts an electron from the valence band. At 0 K the hole is bound: remember that holes float.

p-n 接合 p-n junctions

p 型半導体と n 型半導体を接合すると，電流は p から n にしか流れない整流作用や，光起電力効果があることが知られている。以下に kittel を引用しておこう。

p-n JUNCTIONS

What happens if we place in contact two pieces of a semiconductor, one p type and the other n type, as in Fig. 24? On the p side of the junction there are free holes and an equal concentration of $(-)$ ionized acceptor impurity atoms that maintain charge neutrality. On the n side of the junction there are free electrons and an equal number of $(+)$ ionized donor impurity atoms. Thus the majority carriers are holes on the p side and electrons on the n side, Fig. 25a. In thermal equilibrium with the majority carriers there are small concentrations of the minority carrier types, exaggerated in the figure. The holes concentrated on the p side would like to diffuse to fill the crystal uniformly. Electrons would like to diffuse from the n side. But diffusion upsets electrical neutrality. As soon as a small charge transfer by diffusion has taken place, there is left behind on the p side an excess of $(-)$ ionized acceptor atoms and on the n side an excess of $(+)$ ionized donor atoms (Fig. 25b). This double layer of charge creates an electric field directed from n to p that inhibits diffusion and maintains the separation of the two carrier types. Because of the double layer the electrostatic potential in the crystal takes a jump at the junction region.

The electrochemical potential⁷ is constant across the crystal and the junction even though there is a jump in the electrostatic potential at the junction. The net particle flow of holes or electrons is zero in thermal equilibrium, for the current is proportional to the gradient of the electrochemical potential and not to the gradient of the electrostatic potential alone. The concentration gradient exactly cancels the electrostatic potential gradient. A voltmeter measures the difference of electrochemical potential, so that a voltmeter connected across the crystal reads zero.

Even in thermal equilibrium there will be a small flow of electrons J_{nr} from the n region into the p region where the electrons end their lives by recombination with holes. This recombination current is balanced by a current J_{ng} of electrons generated thermally in the p region and which diffuse to the n region:

$$J_{nr}(0) + J_{ng}(0) = 0 ; \quad (51)$$

otherwise electrons would pile up on one side of the barrier.

⁷The electrochemical potential of each carrier type is everywhere constant in thermal equilibrium; see *TP* Eq. (11.85). For holes $k_B T \ln p(x) + e\varphi(x) = \text{constant}$, where p is the hole concentration and φ is the electrostatic potential. We see p will be low where φ is high. Similarly, for electrons $k_B T \ln n(x) - e\varphi(x) = \text{constant}$, and n will be low where φ is low.



Figure 24 A $p-n$ junction is made from a single crystal modified in two separate regions. Acceptor impurity atoms are incorporated into one part to produce the p region in which the majority carriers are holes. Donor impurity atoms in the other part produce the n region in which the majority carriers are electrons. The interface region may be less than 10^{-4} cm thick.

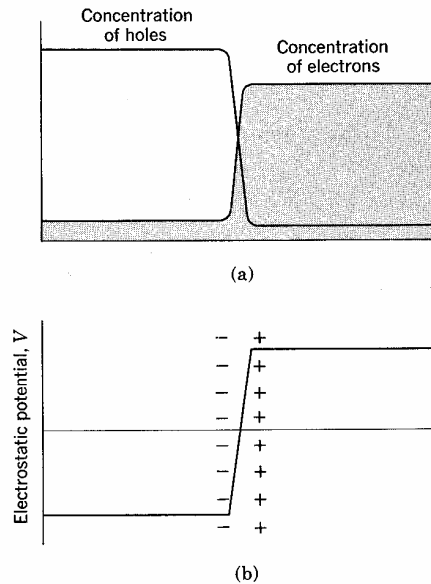


Figure 25 (a) Variation of the hole and electron concentrations across an unbiased (zero applied voltage) junction. The carriers are in thermal equilibrium with the acceptor and donor impurity atoms, so that the product pn of the hole and electron concentrations is constant throughout the crystal in conformity with the law of mass action. (b) Electrostatic potential from acceptor (-) and donor (+) ions near the junction. The potential gradient inhibits diffusion of holes from the p side to the n side, and it inhibits diffusion of electrons from the n side to the p side. The electric field in the junction region is called the built-in electric field.

Rectification

A p - n junction can act as a rectifier. A large current will flow if we apply a voltage across the junction in one direction, but if the voltage is in the opposite direction only a very small current will flow. If an alternating voltage is applied across the junction the current will flow chiefly in one direction—the junction has rectified the current (Fig. 26). For back voltage bias a negative voltage is applied to the p region and a positive voltage to the n region, thereby increasing the potential difference between the two regions. Now practically no electrons can climb the potential energy hill from the low side of the barrier to the high side. The recombination current is reduced by the Boltzmann factor:

$$J_{nr}(V \text{ back}) = J_{nr}(0) \exp(-e|V|/k_B T) . \quad (52)$$

The Boltzmann factor controls the number of electrons with enough energy to get over the barrier. The thermal generation current of electrons is not particularly affected by the back voltage because the generation electrons flow downhill (from p to n) anyway:

$$J_{ng}(V \text{ back}) = J_{ng}(0) ; \quad (53)$$

We saw in (51) that $J_{nr}(0) = -J_{ng}(0)$; thus by (52) the generation current dominates the recombination current for a back bias.

When a forward voltage is applied, the recombination current increases because the potential energy barrier is lowered, thereby enabling more electrons to flow from the n side to the p side:

$$J_{nr}(V \text{ forward}) = J_{nr}(0) \exp(e|V|/k_B T) . \quad (54)$$

Again the generation current is unchanged:

$$J_{ng}(V \text{ forward}) = J_{ng}(0) . \quad (55)$$

The hole current flowing across the junction behaves similarly to the electron current. The applied voltage which lowers the height of the barrier for electrons also lowers it for holes, so that large numbers of electrons flow from the n region under the same voltage conditions that produce large hole currents in the opposite direction. The electrical currents due to holes and electrons add. The total forward electric current, including the effects of both holes and electrons, is given by

$$I = I_s(e^{eV/k_B T} - 1) , \quad (56)$$

where I_s is the sum of the two generation currents. As shown in Fig. 26, this equation is well satisfied for p - n junctions in germanium.

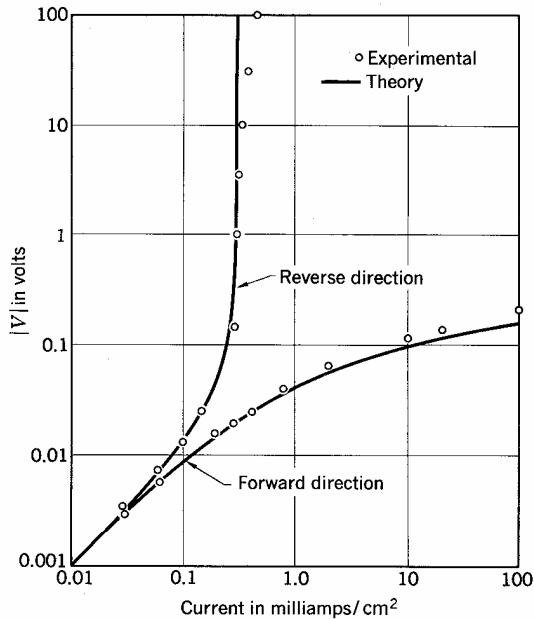


Figure 26 Rectification characteristic of a $p-n$ junction in germanium, after Shockley. The voltage is plotted horizontally and the current vertically.

Solar Cells and Photovoltaic Detectors

Let us shine light on a $p-n$ junction without an external bias voltage. Each absorbed photon creates an electron and a hole. When these carriers diffuse to the junction, the built-in electric field of the junction sweeps them down the energy barrier. The separation of the carriers produces a forward voltage across the barrier: forward, because the electric field of the photo-excited carriers is opposite to the built-in field of the junction. The appearance of a forward voltage across an illuminated junction is called the **photovoltaic effect**. An illuminated junction can deliver power to an external circuit. Large area $p-n$ junctions of silicon can be used to convert solar photons to electrical energy. Considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion are reviewed by Loferski.⁸

⁸J. J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777 (1956).

この文献はかなり難しい。既に述べた同著者の第2版の日本語訳（「固体物理学入門」丸善）の次の引用のほうが理解しやすいと思われる。

定量的な説明に入る前に、まず、 p - n 接合の整流器としての動作を定性的にのべよう。 p - n 接合のある結晶の中では、熱平衡状態において、ドナーからの伝導電子は主に n 型領域にあってドナー・イオンによる空間電荷を中和している。同様にアクセプター・イオンにより作られた正孔は主に p 型領域にある。平衡状態において電子と正孔とがこのように完全に分離しているのは、結晶の接合のところに電場が存在しないかぎり不可能である——電場がなければ電子と正孔は拡散して行って混合する。初めに接合のところに電場がないと仮定すると、正孔は接合の p 型領域に、負に帯電したアクセプター・イオンを残して、 n 型領域へ拡散して行くであろう。電子もまた正孔と逆方向に拡散して、正に帯電したドナー・イオンを残して行くであろう。このようにして、最初の拡散の結果、接合のところに電気双極子層ができ接合を越えて拡散できなくなるような電場が生ずるのである。

正孔と電子とは、フォノンあるいは光子を放出して再結合してしまう可能性があるので正孔が p 型領域から n 型領域へ少し流れ、その正孔は電子と再結合してが消滅するであろう。この正孔の流れは、熱振動エネルギーのゆらぎによって、 n 型領域で作られた正孔が p 型領域へ拡散して行く流れと釣り合うであろう。平衡状態では、再結合による正孔の流れと、熱エネルギーで作られた正孔の流れは、図 14・8 (a) に示すように大きさが等しくて方向が逆である。

さて、ここで p - n 接合の整流作用の説明をする段階になった。逆方向のバイアス電圧としては(図 14・8 (b)), p 型領域に負、 n 型領域に正電圧をかけて、両領域間のポテンシャルの差を大きくする。すると、正孔は実際上ポテンシャルの山を登ることができず、再結合電流 I_r は非常に小さくなってしまふ。熱生成電流 (Generation current) I_g の方は、正孔が再結合するまでに拡散する距離が、接合での双極子層の幅よりも大きいから、逆方向バイアスではあまり影響をうけない。順方向バイアス V が加えられると(図 14・8(c)), I_r はボルツマンの分布則により次式にしたがって増加する。

$$(14.6) \quad I_r = I_g e^{eV/kT}$$

零バイアスのときは $I_r = I_g$ となり、平衡状態における結果と一致することを注意しておく。 p 型領域から n 型領域への正孔の流れは、正味で両者の差となり次式で与えられる ((14.5) 式と比較せよ)。

$$(14.7) \quad I_r - I_g = I_g (e^{eV/kT} - 1)$$

この電流は $V = 0$ のとき零となり、 V が正のとき指数函数的に大きい値となり、 V が負のときは減少して負の飽和値 $-I_g$ に近づく。

接合を流れる電子流も同様になる。正孔に対するポテンシャル障壁を下げるような電圧が加わったとき、電子に対する障壁も低くなるので、 p 型領域から n 型領域へ大きな正孔の流れを生ずると同じ電圧条件の下で、大きな電子流が逆方向に生ずるようになる。この電子と正孔の流れは電流としては和になることに注意すると、全電流は両者を加えて

$$(14.8) \quad I = I_s (e^{eV/kT} - 1)$$

で与えられる。ここに I_s は正孔と電子との熱生成電流の和である。図 14・9 に示すよう

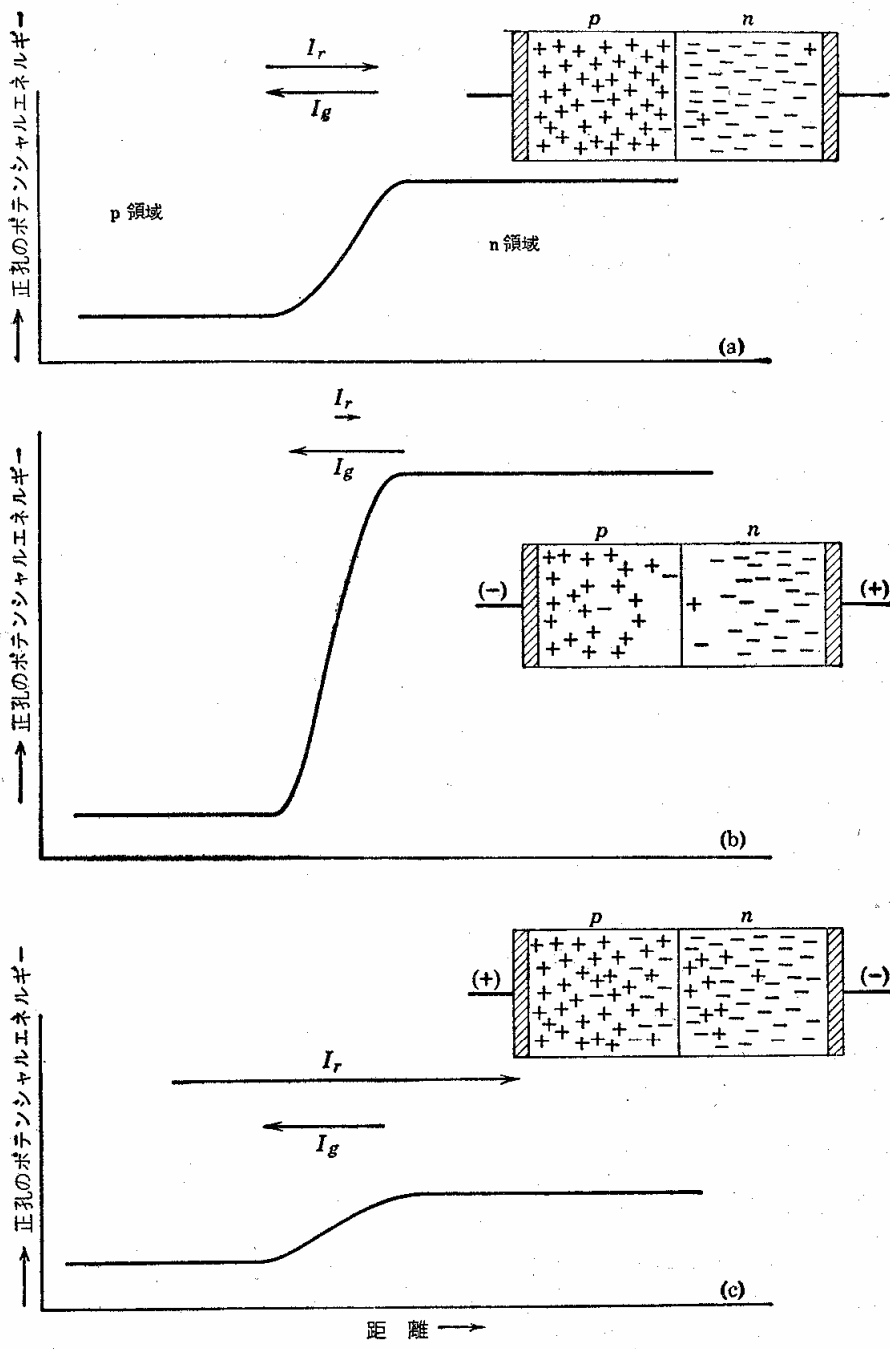


図 14・8 $p-n$ 接合を流れる再結合正孔電流 I_r と熱生成正孔電流 I_g の印加バイアス電圧に対する依存性. 挿絵はキャリアの分布を示す. (a) 熱平衡状態, 零バイアス. (b) 逆バイアス. (c) 順バイアス. (Schockley による)

以下は 国立福井高等工業専門学校 電気工学科 米田知晃先生のホームページ からの引用
 である: <http://www.ee.fukui-nct.ac.jp/~yoneda/text/Experiments/4E-First/index.html>

2.3 p-n 接合とポテンシャル障壁

p-n 接合ダイオードは、前述したp型半導体とn型半導体をつなぎ合わせるこ
 によって形成されます。物理的に接着することによって出来るわけではなく、結晶状態が
 保たれたままp型とn型が遷移するような構造を形成しなければなりません(ダイオード
 作成方法については電子工学の教科書や後述の参考書を参照のこと)

このようにして形成された p-n 接合ダイオードの接合部分には、電子とホールが互
 いに混ざり合い電氣的に中性な領域が形成されます(図 2-4)。この層を何も無い層と
 いう意味で空乏層と呼びます。空乏層における両端には、電子とホールがそれぞれ
 帯電し、コンデンサと同じような働きをします。p-n接合ダイオードの両端に順バイアス、
 逆バイアスをそれぞれ印可することにより、空乏層の幅が狭まったり、広がったりしま
 す(図 2-5)。

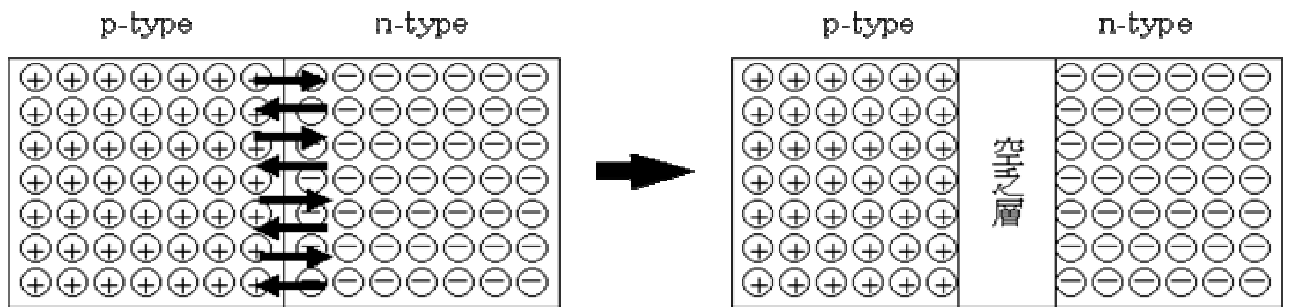


図 2-4

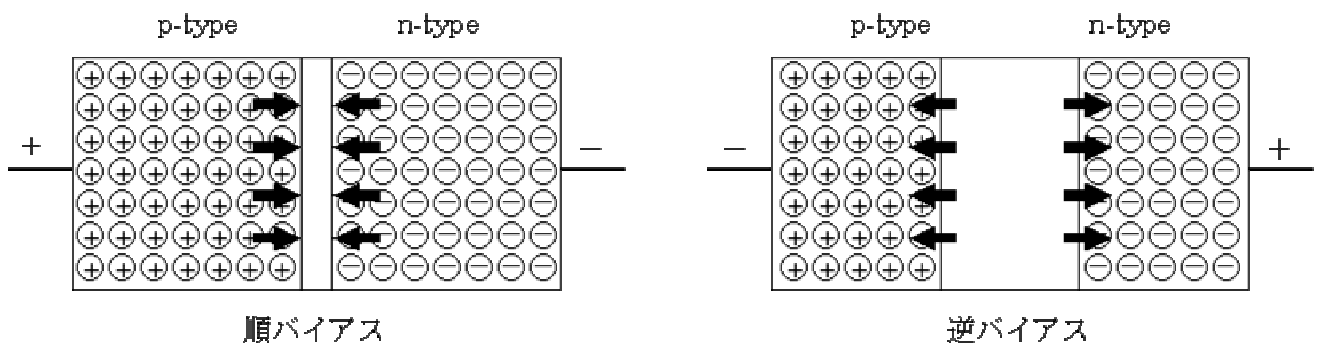


図 2-5

n型とp型を接触させてp-n接合を作ると、拡散によりp領域へ電子が、n領域へ正孔が流れ込む。このため接合部分にイオン化したドナーとアクセプタが残り、電気二重層を形成する。この層での電界による力と上記の拡散による力とが釣り合って熱平衡状態に達する。このように接合部分では自由な電子や正孔が掃き出され、空乏層が形成される。熱平衡状態でフェルミ準位が双方を通じて等しくなり、この状態での接合の導電帯間あるいは価電子帯間のエネルギー差に相等する電位差を拡散電位 (V_d) と称する。

2.4 電流 - 電圧特性

pn接合を流れる電流は、拡散モデルでは

$$I = I_0 \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) \quad (2-1)$$

とあらわされる。 I_0 は飽和電流とよばれる。印加電圧Vはp領域が正となる場合を正にとっている。バイアス電圧Vの大きさによって(2-1)式を分類して考えると、次のように表わすことが出来る。

(a) 微小バイアス領域 ($|eV/kT| \leq 1$)

$$I = I_0 \cdot \frac{e}{kT} \cdot V \equiv \frac{1}{R_0} \cdot V \quad (2-2)$$

電流と電圧は比例し、 R_0 は初期抵抗とよばれる。 R_0 の値から I_0 が求められる。

(b) 順方向中バイアス領域

$$I = I_0 \cdot \exp \frac{eV}{kT} \quad (2-3)$$

$\log(I_0) - V$ のグラフが直線になり、その勾配は $\frac{e}{kT}$ である。I軸への切片から I_0 が求められる。

(c) 順方向大バイアス領域

空乏層は消失し、半導体バルクの抵抗で定まる電流が流れる。(b)と(c)の境界領域では、(2-3)式で表わされる理想的なダイオードと、直列抵抗 R_s からなる等価回路が用いられる。

(d) 逆方向バイアス領域

$$I = -I_0 \quad (2-4)$$

電圧に依存しない一定の電流 I_0 が流れる。これを逆方向飽和電流とよぶ。この値が非常に小さいので、ダイオードは整流作用を持つことになる。逆バイアス電圧を大きくしていくと、ある電圧で急に電流が増加するようになる。この電圧を降伏電圧という。

(e) 接合指数(理想因子)

実際のダイオードでは空乏層内のトラップが電子や正孔を再結合させたり、生成したりする場合があります。その場合、順方向電流は、

$$I = I_0 \left(\exp \frac{eV}{n \cdot kT} - 1 \right) \quad (2-5)$$

と表わされる。 n は接合指数(理想因子)とよばれ1~2の値を取る。この場合(2)-(3)式に相当する式にも n が含まれる。一方、逆方向特性は飽和せず、微小バイアス領域以上では、

$$I = I_0' (-V)^m \quad (2-6)$$

となる。 m は空乏層の幅の電圧依存性を示しています。

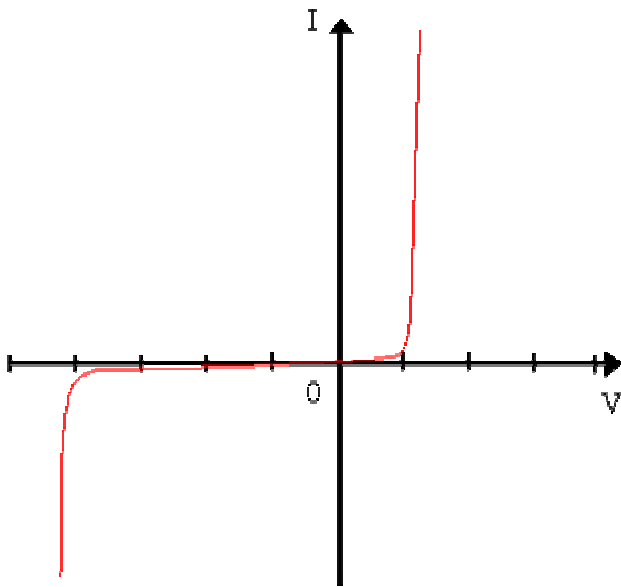


図 2-6a

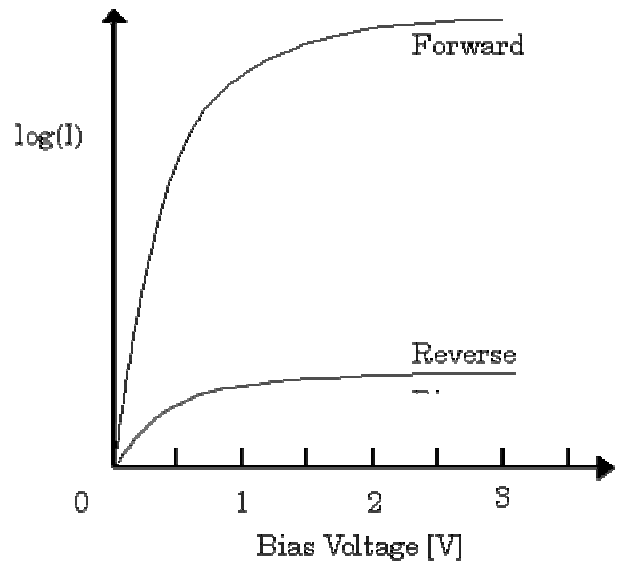
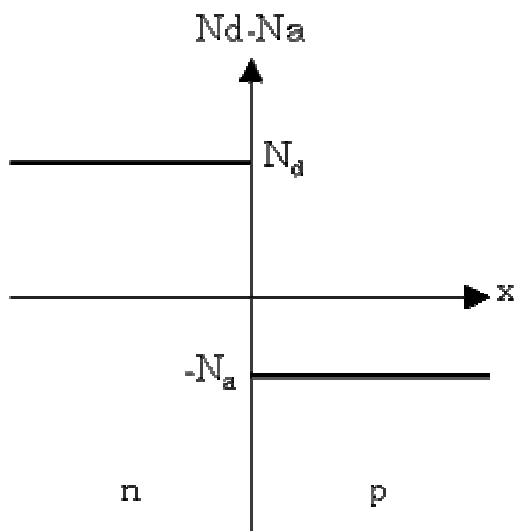


図 2-6b

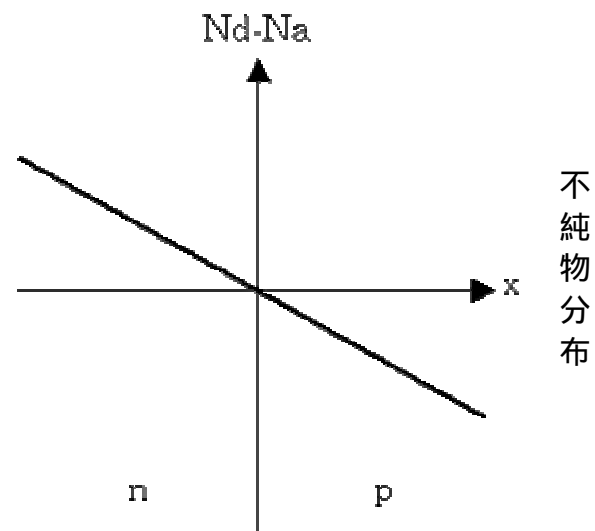
2.5 容量 - 電圧特性

空乏層では、正(イオン化ドナー)と負(イオン化アクセプタ)の空間電荷が電気2重層を作っているので、pn接合は容量を持つ。接合容量の電圧依存性から、空乏層内の空間電荷の分布を知ることが出来る。空間電荷分布の代表的な例を図 2-7 に示しておく。

階段接合



傾斜接合



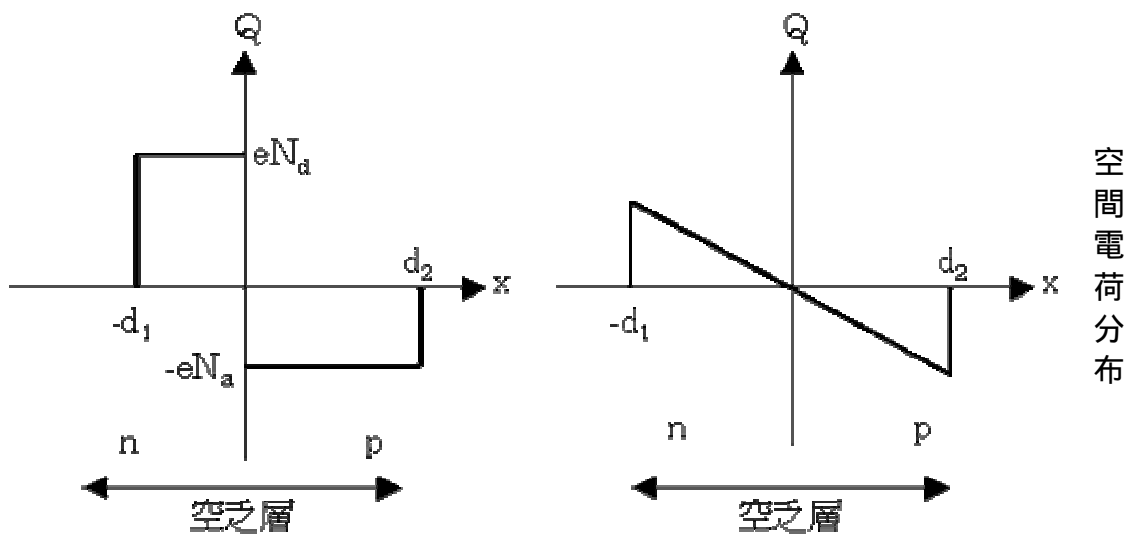


図 2-7

pn接合ダイオードのp領域に順バイアス V ($V_d < V$) を加えた場合、空乏層幅 $d_1 + d_2$ は、

$$d_1 + d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} (V_d - V)} \quad (V_d < V) \quad (2-7)$$

となる。また、逆バイアス ($-V$) を加えた場合、

$$d_1 + d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} (V_d + V)} \quad (2-8)$$

となる。

外部からの印可電圧を変える (dV) と、電荷の総量 Q が変化する (dQ)。このときの接合容量 (空乏層容量ともよぶ) C は次のように定義される。

$$C = -\frac{dQ}{dV} \quad (2-9)$$

空乏層の容量はポアソンの方程式を解くことによって計算できる。階段接合では、単位面積あたり、以下のように示される。

$$C = \frac{\varepsilon}{d_1 + d_2} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} (V_d - V)}} \quad (V_d < V) \quad (2-10)$$

ここで、 N_a 、 N_d は各々アクセプタおよびドナー密度、 ϵ は半導体の誘電率である。空乏層の容量は、空乏層と同じ厚さ d をもち誘導率が ϵ の平行平面版コンデンサのそれに等しく、印加電圧 V によって変化する。また、接合付近の不純物密度 N_a 、 N_d が大きい

場合、ダイオードの容量は大きくなる。(2-10)式では、 $1/C^2 - V$ のグラフが直線とな

り、その V 軸切片から拡散電位 V_d が、勾配から $\frac{N_a N_d}{N_a + N_d}$ が求められる(図 2-8a)。

傾斜接合では、以下のように示される。

$$C = \sqrt[3]{\frac{e a \epsilon^2}{12}} \sqrt[3]{\frac{1}{V_d - V}} = \frac{\epsilon}{d_1 + d_2} \quad (V_d < V) \quad (2-11)$$

ここで、 a は N_a - N_d の勾配である。不純物密度の勾配 a が大きい場合も接合付近の不純物密度 N_a 、 N_d が大きい場合と同様にダイオードの容量は大きくなる。(2-11)式で

は $1/C^3 - V$ のグラフが直線となり、その V 軸切片から拡散電位 V_d が、勾配から a が求められる(図 2-8b)。

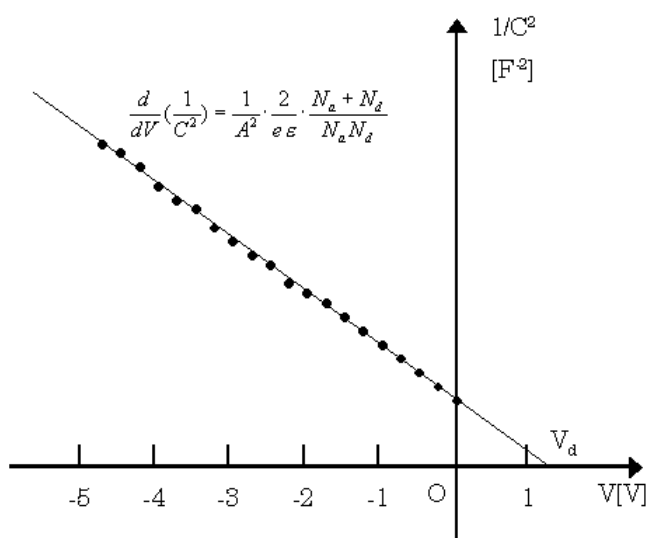


図 2-8a

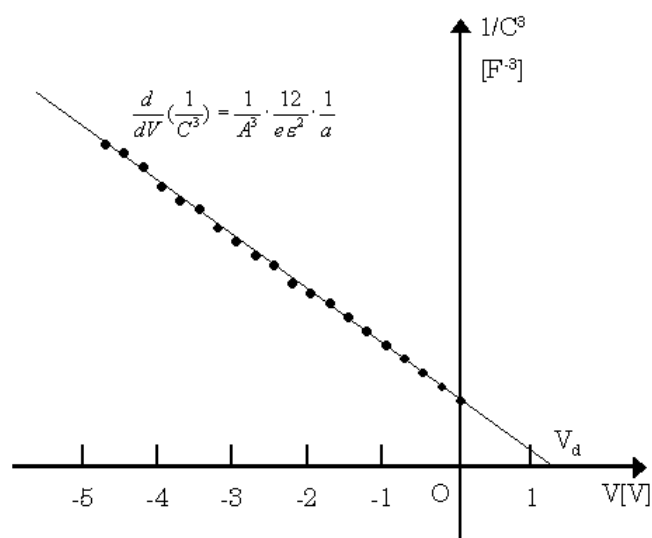


図 2-8b

階段接合や傾斜接合のように、濃度が一定または濃度勾配が一定の場合は、式(2-10)、(2-11)のように示すことができる。次に濃度が一定でない場合について述べる。印加電圧が V から $V+dV$ まで変化したときの空間電荷容量の変化量 dQ は次のように示される。

$$dQ = AeN(W) \cdot dW \quad (2-12)$$

ここで W は空乏層幅、 $N(W)$ は次式に示されるように空乏層 W における p 型層と n 型層の濃度の関係式で示される。

$$N(W) = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \quad (2-13)$$

である。外部からの印可電圧を変える (dV) と、電荷の総量 Q が変化する (dQ)。このときの接合容量 (空乏層容量ともよぶ) C は次のように定義される。

$$C = -\frac{dQ}{dV} = \frac{\epsilon A}{W} \quad (2-14)$$

式(2-12)と式(2-14)より以下の関係式が得られる。

$$N(W) = C^3 / e \epsilon A^2 \left(\frac{dC}{dV} \right) \quad (2-15)$$

pn接合の製作に用いられる半導体の不純物密度は通常 $10^{14} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度、空乏層の幅は通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。

<以下は、教養教育用につくった太陽電池に関する講義資料である>

太陽電池 solar battery, solar cell

太陽電池とは何だろうか。岩波の理化学辞典，第5版（1998年）には次のように述べられている。

太陽光のエネルギーを利用する目的でつくられた光電池。広い受光表面をもつ半導体結晶またはアモルファス板の表面近くにpn接合をつくる。可視光線を照射すれば，p領域とn領域を結ぶ外部回路にpからnに向かう電流が流れる。ケイ素では，1素子の開路電圧は450mV程度，太陽光（ $1\text{kW}/\text{m}^2$ ）に対する電力変換効率は単結晶で20%，多結晶で16%程度である。アモルファスのものでは12%程度で効率は幾分劣るが，安価で大面積のものができる。ケイ素のほか，GaAs，InP，Cd/CdTeなどのものもある。単一の化合物では最高変換効率に上限があるので，異なった化合物を積層して利用可能な波長範囲を広げたタンデム型太陽電池の開発も行なわれている。

どうでしょうか。何か理解できましたか。多分ちんぷんかんぷんではないでしょうか。知らない言葉が多すぎるのではないのでしょうか。半導体結晶，pn接合，p領域，n領域とはいったい何なのでしょう。これらに答える前に，もひとつ太陽電池の作動原理の説明の例を引用しておこう。（Sharp Technical Journal NO.2, p37,）

シリコン太陽電池の動作原理

高効率化の説明を進めていくにあたり，太陽電池の動作原理や損失の発生原因について理解を深めておくことが大切である。図1に太陽電池の動作原理を示す。

太陽電池は，その材料として用いている半導体に形成されているpn接合の光起電力効果により，太陽光を電気に変換する。pn接合には熱力学平衡状態において，n型領域が正にp型領域が負に電位が形成されている。即ちn型領域の電子がp型領域に，p型領域の正孔がn型領域に移動するのを遮る方向の電位である。この状態にバンドギャップ（ E_g ）以上のエネルギーを持つ光を照射すると，電子-正孔対（キャリア）が形成される。電子および正孔はシリコン中を拡散してpn接合部に達し，pn接合の電界により電子はn型領域に，正孔はp型領域に分離される。この過程によりn型領域に過剰の電子が集まり負に，p型領域は正に帯電する。即ちp型領域の電極からn型領域の電極へと電気が流れる。これが太陽電池の基本的な動作

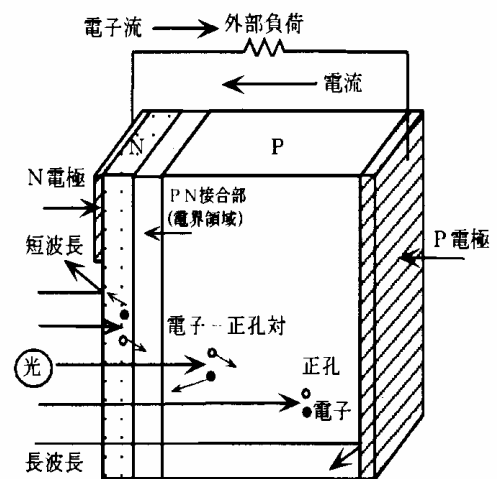


図1 太陽電池の動作原理

Fig. 1 Operating principle of solar cell.

原理である。

ますます混乱してきたのではないのでしょうか。ここでは、さらに、バンドギャップや正孔といった多分皆さんには初めての言葉まで加わってきました。どこまでうまく行くか分からないが、とにかく、ちんぷんかんぷんな言葉 (technical term 技術用語といいます) の意味を説明し、何とか図 1 の太陽電池の原理を理解させてしまおうというのが、今回の講義の目的である。これが理解できれば、現代のハイテク情報化社会を支えるマイクロエレクトロニクスの基本的本質部分が解ったことになる。是非ともがんばってついてきて欲しい。

シリコン半導体 silicon semiconductor

シリコンとはケイ素 Si をさす。このシリコンは半導体といわれ、現在の情報化社会の真の担い手なのである。ところで、皆さんはシリコンバレーという言葉を目にしたことがあるであろう。これは、シリコン関連のハイテク企業群が集中しているカルフォニアの一地域の呼び名なのである。半導体の説明に移る前に、インターネットで調べたシリコンバレーについての検索結果の一部を載せておくことにする。

<http://www.arukikata.co.jp/netmagazine/silicon-valley/>

呼び名の由来

シリコンバレーとは、サンフランシスコの南東に位置する 11 の都市からなる一帯を指す呼称であり、実際の地名ではない。1971 年サンタクララに住むエンジニア兼編集者ドン・ヘフラーは、ある産業情報誌に寄稿し、1960 年代シリコンが主原料の IC (集積回路) 半導体を扱うマイクロエレクトロニクス関連企業が一挙に進出してきたサンノゼ周辺を紹介するのに、シリコンバレーの名称を用いたのがはじまりといわれている。

シリコンバレーの歴史

1777 年、スペイン人がカリフォルニアで最初に入植したのが今のサンノゼ。温暖な気候と豊富な水に恵まれた肥沃な土地は、スペイン軍駐屯地への農畜産物の主要供給地となり、1850 年にサンノゼがカリフォルニア州最初の州都 (現在はサクラメント) になってからも、合衆国の典型的な農業都市として発展を続けていく。

この地域に大きな変化が訪れたのは、第二次世界大戦が始まった頃。多くの軍事、技術、科学者が移り住む中、かつての農業地帯はテクノロジーの中心地として変貌をとげ、今や世界中の注目を集めるハイテク産業地域シリコンバレーへと大きく変貌したのである。

都市の広がり、まずスタンフォード大学の南地区にあるスタンフォード工業団地を起点として、パロアルト、サニーバール、クパティーン、サンノゼへと南下、そして、そこから 2 方向に分かれる。ひとつは、ミルピタスを経てフリーモント、もうひとつは、サンノゼから、キャンベル市、サラトガ市、ロスガトス市、モーガンヒル市、ギルロイ市というさらに南下する方向である。また、サンタクルーズ市付近であるスコットバレー市の企業も活性化している。

<http://www.kawasaki-net.ne.jp/sbk/scv/7.html>

川崎市経済局産業政策部企画課

はじめに ベンチャー企業が輩出するシリコンバレー

シリコンバレーは、五十年代・六十年代は半導体産業、七十年代・八十年代はコンピュータ産業、近年はネットワークとインターネット技術に関連した通信・ソフトウェア産業へと、主役を交代させながら、知識産業にかかる世界の先端企業が集まっている地域である。正確にいうと、情報や通信に関連したスタートアップ企業が次々と生まれ、その中から世界を制するような大きな企業へと成長する企業が集まっている地域である。インターネット検索ソフトのヤフー社やブラウザソフトのネットスケープ社など新規に事業を興し、急成長をして世界を席捲していくような企業が多い。

一九九八年の一年間に、シリコンバレーで投資されたベンチャーキャピタルからの金額は三百三十億ドル。これは米国全体での投資額の三分の一にあたる。投資額の業種別内訳はソフトウェア・インターネット関連が四五%、通信関連が二二%、バイオ・医療が十二%、半導体が八%、コンピュータが七%である(ジョイント・ベンチャー・シリコンバレーネットワークの九九年インデックス資料)。

革新的な技術を持ち、急速な成長が見込まれるビジネスプランだけがベンチャーキャピタルからの投資を受けられるといわれており、将来性とチャレンジ精神あふれる起業家がこの地域にいかに多く集まっているかを語っている数字である。

新しい企業が絶え間なく起こり、栄えているシリコンバレーは米国の中でも特殊な地域だといわれる。成功している要因としては、一)年中温暖な気候、二)新たな事業にチャレンジし失敗をも奨励する風土、三)移民や新参者に対するオープンな気質、四)転職(優秀な人材の確保)の容易さ、五)ベンチャーキャピタルやエンゼルの存在などリスクな事業に対する資金調達の容易さ、六)起業をサポートするための事業所サードピスの存在(ビジネスコンサルタント、法律事務所)、七)身近にサクセス・ストーリーがたくさんあること、八)産業、地方政府、教育、市民活動家との協働、などが有効に機能していると指摘されている。

これに加えて、大学の存在もシリコンバレーに新規事業の輩出を生み出す大きな要素である。大学と産業との連携についての事例をいくつか紹介しながら以下に報告をします。

シリコンバレーの歴史はスタンフォード大学から

シリコンバレーの歴史を語る時にはスタンフォード大学の存在なしでは語れない。同大学は一八九一年、セントラル・パシフィック鉄道で莫大な富を得たリーランド・スタンフォード氏が若くして急死した息子への夢をたくして開校された大学である。一九二〇年代からスタンフォード大学はエレクトロニクス分野で名声をあげはじめた。当時から同大学では優秀な卒業生がこの地でビジネスを始めることを奨励していた。一九三八年に卒業生のウィリアム・ヒューレットとデビット・パッカードが自宅のガレージで電子測定機を開発するヒューレット・パッカード社を設立した。この企業に同大学のターマン博士が資金的な援助をして育てた逸話は有名な話であり、このガレージは「シリコンバレー発祥の地」としてカリフォルニア州の史跡に指定されている。大学が卒業者に起業を奨励する伝統は今でも引き継がれている。同大学のビジネス・スクールでは現在十二の「起業家精神(アントレプレナーシップ)」の講座を設けており、同ビジネス・スクールを昨年卒業した MBA 取得者のうち二三%は従業員百人以下のベンチャー企業に就職している。

(以下省略)

金属のように電流（や熱）をよく通すものを導体 conductor といい、硫黄などのように電流をまったく通さないものを絶縁体 insulator という。シリコンやゲルマニウムなどごく一部の物質を除いて、ほとんどの物質は導体と絶縁体のどちらかに分類される。この講義の主演のシリコンは、電流をよくは通さないが、まったく通さないわけではなく、ほんの少し通す。このようなものは半導体 semiconductor と呼ばれる。ところで、ここで対象にしている物質はすべて固体 solid 状態にある。一般に固体では、原子は格子状に整然と配列している。周知のように原子の外側は電子が取り巻いている。金属にあつては、原子に属する最外殻電子は原子から原子へ頻りに移ることができる。これらの電子は、ほとんど束縛がないかのごとく、自由に金属中を動くこととみなせるので、自由電子 free electron と呼ばれる。絶縁体にあつては、各原子に所属する電子は、最外殻電子でも他の原子に移ることはまったく出来ない。半導体では、移ることがほんの少しだけ可能だということである。このような違いはどうして起こるのだろうか。これを説明する理論に固体の帯理論 band theory of solid がある。この理論に入る前に、原子中の電子の振る舞いについて述べよう。前もつて言えば、固体の帯理論とは、固体中での電子の振る舞いに関する理論である。

原子中の電子

10^{-9}m をnm（ナノメートル）という。水素原子の大きさはおよそ0.1nm、ラグビーボールを引き伸ばしたような形をしている二酸化炭素の長径の長さがおよそ0.6nmである。このようなナノメートルを長さの基準にするような世界では、我々が住んでいる世界で成立する物理法則は成立しない。このナノメートルを長さの基準にする世界で成立する物理法則を量子力学という。量子力学が成立する世界のことを量子世界ともいう。原子中の電子は量子世界の法則に従う。量子世界では電子は次のよう一般的特徴をもつ。

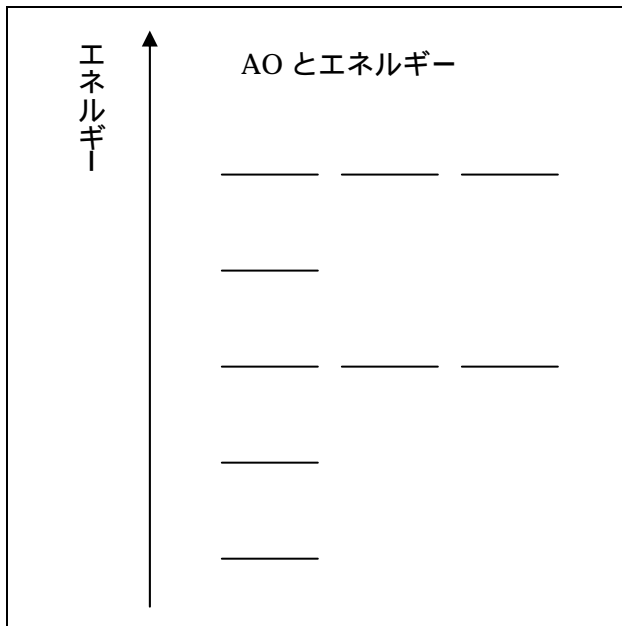
電子は米粒のような単なる粒子ではない。そのおかれた舞台が違えば、空間的な広がりを持つ波として振舞えるし、また場面が違えば粒子でもある。両方の性質がいわば畳み込まれている。これを粒子性と波動性の二重性という。我々の世界では、粒子と波はまったく別物である。

電子にはスピン量子数といわれる量が付随する。このスピンなるものを言葉で完璧に説明することは不可能である。我々の住んでいる世界で成立する言語は、そこで成立する事象しか表現できないという制約を持つらしい。不完全を承知で言えば、電子の自転に伴う量といえる。右回り、左回りの2通りの自転に対応して、上向きスピン up spin の状態と下向きスピン down spin の状態との2つがある。原子中に限らず、すべての電子はどちらかのスピン状態を取る。実はスピンは小さな磁石と考えることができる。上向きスピンは下向きの磁石、下向きスピンは上向きの磁石に対応する。物質の磁氣的性質を決めるのは電子スピンである。

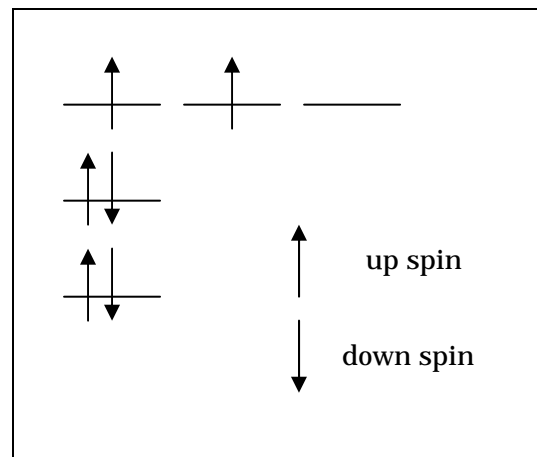
電子スピンは、量子世界で基準になる量（ $\hbar = h/2\pi$ 、 h はプランク定数）を単位にして測ると、半整数 $1/2$ （上向きスピンは $+1/2$ 、下向きスピンは $-1/2$ ）である。量子世界では、

すべての粒子はスピン量子数を持つが、それらは整数か半整数のどちらかである。スピン量子数が半整数であるような粒子は、フェルミ粒子 fermion と呼ばれ、他の粒子が自分と同じ状態を取ることを許さない。これをパウリの排他原理という。なおスピンが整数の粒子は、ボーズ粒子 boson と呼ばれ、粒子が同じ状態を占めることが可能である。極低温では、すべてのボーズ粒子が同じ状態を占めるようになった量子現象を観測することが可能である。超伝導、超流動などの現象がある。

以上のような一般的特徴を持つ電子は、実際に原子中ではどのように振舞っているであろうか。原子中の電子に対して、量子力学を適用してやると、原子中の電子のとり得る状態として、原子軌道関数 atomic orbitals (AO) が出てくる。AO は原子中の電子の占めることの出来る座席とみなすことが出来る。このような座席は、エネルギーの低いところから高いところへ次のように並んでいる。原子中の電子はこのような座席に、パウリの排他原理に反さないように、下から順に入っていく。たとえば、炭素原子には 6 個の電子が所属するが、これらの電子は、



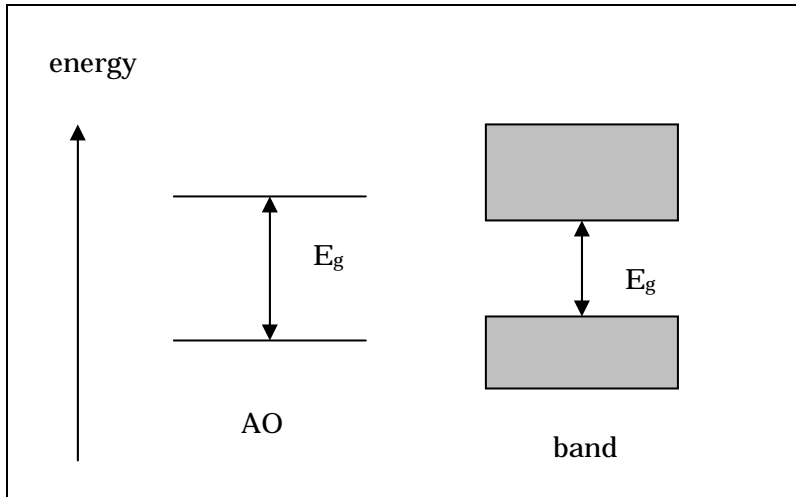
るから高いところへ次のように並んでいる。原子中の電子はこのような座席に、パウリの排他原理に反さないように、下から順に入っていく。たとえば、炭素原子には 6 個の電子が所属するが、これらの電子は、



のように座席を占めていく。ここで重要なことは AO という座席のエネルギーが不連続でとびとびになっていることである。電子は、座席のもつエネルギー以外のエネルギーを取ることはできない。

固体の帯理論(固体中の電子)

原子に属する電子は、以上述べたように、エネルギー的に不連続なとびとびの AO という座席を占めている。量子世界の理論によると、原子が格子状に集まって、固体をつくった場合、電子が占めることのできる座席はエネルギー的に広がりを持った帯 band になっている。原子中の電子の占める座席 (AO) と固体中の電子の占める座席 (band) を模式的に描けば次ページの図のようになる。これは、固体中では原子の AO がエネルギー的な幅を持った band になっていると解釈できる。各エネルギー帯には、原則として、対応する AO 中の電子 (従って、固体を構成する原子数の 2 倍の数の電子) が入っている。もちろんこの場合もパウリの排他原理が満たされている。

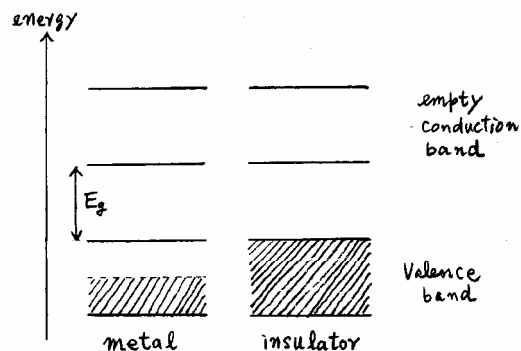


左図で、 E_g は電子が占めることのできる座席間のenergy gapを意味し、この領域に電子が入ることは許されない。これがエネルギー帯間のgapを指す場合にはband gapとも呼ばれる。固体の帯理論を使うと、導体、絶縁体および半導体の区別は

次のようになる。

導体・絶縁体・半導体

原子に属する電子のうち一番外側に在る（エネルギーの高い）電子は、原子価電子または価電子 valence electron と呼ばれ、物質の性質を左右する重要な電子である。価電子が入っているエネルギーバンドは価電子バンドと呼ばれるが、この価電子バンドは途中まで電子が入り、隙間があるか完全に電子で満たされているかのどちらかである。図示すれば右のようになる。後者は満員電車のようなもので、電子はまったく身動きできない。前者では充分に隙間があり、電子は動き回ることができる。前者が導体になり、後者が絶縁体になることは明らかである。



厳密に言えば以上の話は絶対温度 0Kのもとでのものである。温度が上がるにつれて、価電子のうちいくつかはよりエネルギーの高い状態を取ることができるようになる。（電圧をかけても同じ効果は起こせる。）導体では、価電子バンドに空の部分があり、電子がより高いエネルギー状態へ移ることは可能である。絶縁体では、電子はバンドギャップ E_g を飛び越えて、空の伝導バンドへ移らなくてはならない。しかし実際にはバンドギャップ E_g は大きく、これは実現しない。

ところで、もしこのバンドギャップ E_g がそれほど小さくなく、幾つかの電子が空の価電子帯に移れるなら、

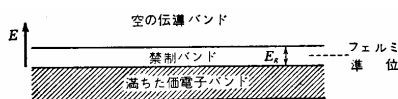
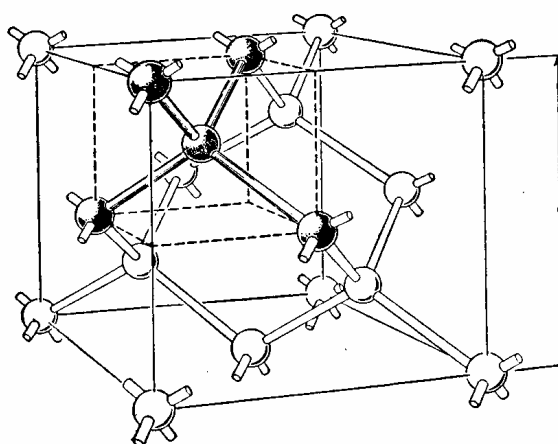


図 13・1 固有半導体のエネルギーバンド構造、0°Kにおいては伝導度は零である。価電子バンドのすべての状態は満ちており、伝導バンドの状態は完全に空である。温度が上昇すると、電子が熱的に伝導バンドに励起されて、運動ができるようになるので、伝導度が増す。

状況は違って来る。それまでの満ちた価電子帯には隙間（後に述べる正孔）ができ、空だった伝導帯にも価電子が入っている。すなわち、導体に比べればわずかではあるが電気が流れるようになる。これを半導体ないしは真性半導体（固有半導体ともいう）という。

P 型半導体と n 型半導体

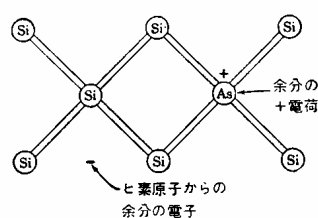
真性半導体にある種の不純物原子を加えてやると、電気伝導度が飛躍的に増大する。真性半導体であるシリコンはダイヤモンドと同じ右のような構造をしている。ここでは、各 Si 素原子は結合の手を 4 つもち、他の 4 つの Si 素原子と結合している。



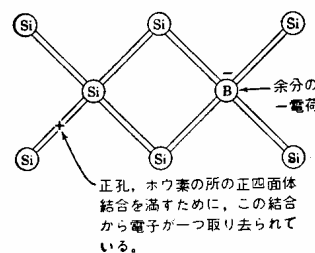
これに、結合の手を 3 つしかもたないホウ素 B を加えてやると結晶中の Si 原子が所々 B で置き換わ

る。ここでは、本来結合に必要な電子が不足しており、いわば結合に穴があいた状態になっている。この結合の穴は、隣のシリコン原子間の結合に使われている電子が移動してきて埋められる。このときまた新たな穴ができるが、これもまた隣の電子により埋められる。結局、結合の穴は結晶中を動き回ることができる。この穴の移動効果は、正の電気量の移動とみなすことができる。この穴は正孔 hole(positive hole)と呼ばれる。この半導体は、正の余分の電荷が与えられたことになるので、p 型半導体と呼ばれる。ところで、結晶中を正の余分の電荷が動き回っ

てはいるが、B 原子のところにはその分に相当する負の電荷がたまっており、結晶全体としては電気的に中性である。



(a) n-型シリコン

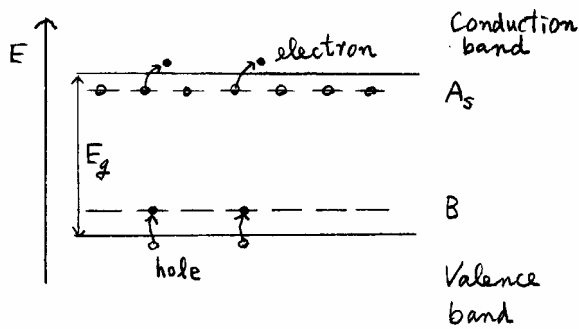


(b) p-型シリコン

Si 原子を、所々結合の手を 5 つ持つ砒素 As で置き換えた不純物半導体が n 型半導体である。この場合、結合に使われなかった電子が 1 個

余るが、この電子は結晶中を動き回ることができる。この半導体では、結晶に負 (negative) の余分の電荷が与えられたとみなせるので、p 型半導体と呼ばれる。この半導体でも、As 原子のところには電子が不足し、正の電荷があり、結晶全体では電気的に中性であることに注意する必要がある。

これら p 型および n 型半導体のエネルギーバンドの状態を見ておくことにする。次図のように、電子の入っていない空の B 原子の AO が価電子帯のすぐ上にあり、価電子が入っ



た As の AO が伝導帯の直下にある。真性半導体では、価電子バンドの電子が伝導バンドへ熱励起することにより、電気伝導が可能になるが、この熱励起はバンドギャップのため、それほど頻繁には起きない。p 型半導体では、価電子バンドの電子は、すぐ上の B の座席へ容易に移動することができ、伝導バンドには正孔が残る。また、

n 型半導体では As 原子の電子が伝導バンドへ頻繁に移動し伝導電子になる。このようなバンドの構造から、真性半導体に比べて、p 型半導体や n 型半導体の電気伝導度が飛躍的に増加する理由が理解できる。P 型半導体と n 型半導体を接合したものを pn 接合というが、この pn 接合の説明に移る前に、電子、正孔と光の関係を述べておく。

電子・正孔・光子(光量子)

量子の世界では光は光子ないしは光量子 photon と呼ばれるもの集まりからできている。この光子は電子と同様に粒子性と波動性の 2 重性 duality をもつ。光子はその振動数に固有のエネルギーをもつ。一般に電子が、低いエネルギー状態から高いエネルギー状態に遷移する際には、そのエネルギー差に相当する振動数の光子の吸収が起こる。逆に、電子が高エネルギー状態から、低いエネルギー状態に遷移する際には、そのエネルギー差に相当する振動数の光子の放出が起こる。真性半導体に光を照射した場合、価電子バンド中の電子は、バンドギャップよりも少しだけエネルギーが大きな光子を吸収して、伝導バンドへと遷移する。この際には、価電子バンド中には、正孔が残る。電子と正孔は光子を放出して再結合することができる。

pn 接合 pn junction

p 型半導体と n 型半導体を接合すると、p 型半導体からは正孔が n 型半導体へ向かって拡散 diffusion していく。また n 型半導体からは電子が p 型半導体中へ拡散していく。拡散した正孔や電子は拡散先に存在する電子や正孔と再結合する。既に述べたように、接合する前には、p 型半導体も n 型半導体も共に半導体全体としては電氣的に中性である。接合して、拡散による電荷の移動が起こると、電氣的には、p 型半導体は負に、n 型半導体は正になる。この結果、pn 接合の境界には次図(C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, fifth ed. John Wiley, 1976, p 241 より引用) Fig. 25 (b)のような、位置エネルギーが生じ、拡散による電荷の移動が止まる。(電子に対する位置エネルギーは図とは逆であることに注意する必要がある。)



Figure 24 A $p-n$ junction is made from a single crystal modified in two separate regions. Acceptor impurity atoms are incorporated into one part to produce the p region in which the majority carriers are holes. Donor impurity atoms in the other part produce the n region in which the majority carriers are electrons. The interface region may be less than 10^{-4} cm thick.

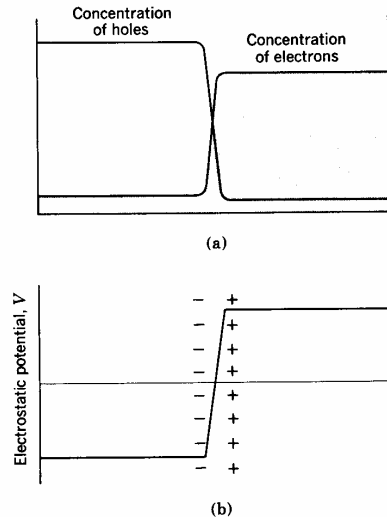


Figure 25 (a) Variation of the hole and electron concentrations across an unbiased (zero applied voltage) junction. The carriers are in thermal equilibrium with the acceptor and donor impurity atoms, so that the product pn of the hole and electron concentrations is constant throughout the crystal in conformity with the law of mass action. (b) Electrostatic potential from acceptor (-) and donor (+) ions near the junction. The potential gradient inhibits diffusion of holes from the p side to the n side, and it inhibits diffusion of electrons from the n side to the p side. The electric field in the junction region is called the built-in electric field.

コメント：

厳密には、電流が流れない平衡状態においても、拡散して再結合を生じる電流と、 n 型半導体において熱的に生じた正孔が p 型半導体へ拡散し（ポテンシャル落ち込んでいく）ていくことによる電流や、 p 型半導体において熱的に生じた電子が n 型半導体へ拡散し（ポテンシャル落ち込んでいく）ていくことによる電流とつりあっているためである。

整流 rectification

pn 接合に対して、 p 型半導体を正極に、 n 型半導体を負極にして電圧をかけると、左図(b) の位置エネルギー差は減少するので、電流が流れる。逆の電圧をかけた

場合、電流は流れない。すなわち、 pn 接合は p 側から n 側へだけ電流を流す整流器になっている。

太陽電池と光起電力効果 Solar Cells and Photovoltaic effect

Let us shine light on a $p-n$ junction without an external bias voltage. Each absorbed photon creates an electron and a hole, When these carriers diffuse to the junction, the built-in electric field of the junction sweeps them down the energy barrier. The separation of the carriers produces a forward voltage across the barrier: forward, because the electric field of the photo-excited carriers is opposite to the built-in field of the junction. The appearance of a forward voltage across an illuminated junction is called the photovoltaic effect. An illuminated junction can deliver power to an external circuit. Large area $p-n$ junctions of silicon can be used to convert solar photons to electrical energy.

pn 接合に光を当てると、 pn 接合に正電圧をかけたのと同じ状態が実現している。

分子の極性（双極子モーメント）

異なる種類の原子が共有結合をつくるとき，電子雲はどちらか一方の原子に偏る。このため，分子の結合部分には一般に電気双極子モーメントが生じる。分子の双極子モーメントは結合部分にある双極子モーメントの和である。分子の双極子モーメントは，結合のイオン性や結合角の決定，異性体の判別に利用することができる。ここでは，双極子モーメントの測定法にもふれる。

電気双極子モーメント electric dipole moment

典型的な極性分子 HCl は分子内の電荷の偏りのため， $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ となっている。この電荷の偏りの程度は電気双極子モーメントで表される。一般に分子の双極子モーメントは

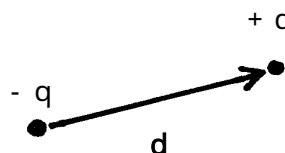
$$\mathbf{p} = \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r} d\mathbf{r}$$

で定義される。ここで， $\rho(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における電荷密度である。この式は，図のように 2 つの電荷 $-q$ と $+q$ が，距離 d だけ離れて存在する場合には，

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d} \quad (\text{D1})$$

と表されるベクトルに書き直すことができる。この双極子モーメントの大きさ $p = |\mathbf{p}|$ は次に定義する

D を単位として測定される。



双極子モーメントの単位

双極子モーメントは，デバイDebye単位Dで測定されることが多いが，この量は素電荷（電気素量ともいい陽子や電子のもつ電荷量 $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{Coulomb}$ ）の 0.2082 倍の電荷量が 10^{-10}m だけ離れて存在する双極子モーメントを基準に取る：

$$1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{Cm}$$

多重極子 multipole と多重極子モーメント multipole moment

分子の双極子モーメント p が 0 である分子を無極性分子，0 でない分子を極性分子という。この定義に従えば，直線形の CO_2 分子は，2 つの CO 結合部分に双極子モーメントはあるが和を取ると 0 になるので，無極性分子である。また正四面体形の CH_4 分子に関しても同様のことが言える。

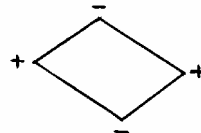
後に分子間力を論じるが，気体中であろうと，液体中であろうと，また固体中であろうと，2 個の分子間には量子力学に起因する分子間力が働いている。極性分子では，この分子間力以外にさらに，双極子を含む多重双極子間の相互作用による力が加わる。無極性分子でも，このような余分の分子間の相互作用はあるはずである。

例として，2 つの CO_2 分子の相互作用を考えよう。分子の両端の酸素原子は負の電荷，真

中の炭素原子は正の電荷を持っているので、電気的には、端と端、真中と真中は反発し、端と真中は引き合う相互作用があるはずである。このような相互作用は四重極子間の相互作用と解釈できる。多重極子は 2^n 極子と表記されるが、 $n = 1$ は双極子、 $n = 2$ は四重極子quadrupole、 $n = 3$ は八重極子octapoleと言われる。

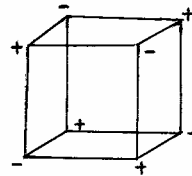
四重極子

図のような電荷の配置を持つものを四重極子という。H₂、O₂、N₂等は四重極子を持っている。



八重極子

図のような電荷の配置を持つものを八重極子という。八重極子の例としては、正四面体形の分子例えばCCl₄がある。



多重極相互作用を記述するためには、四重極子モーメント、八重極子モーメントなどの定義が必要になるが、ここでは割愛する。

双極子モーメントと結合のイオン性

HCl 分子の原子間の結合は共有結合であるが、原子間に電気陰性度の差があるため、共有電子対は Cl 原子側に偏り、部分的にイオン結合性が生じていると解釈できる。この電子対の偏り、すなわち、イオン結合性は双極子モーメントの大きさに比例する。

HCl 分子に対する双極子モーメントの測定値は、 $p = 1.03\text{D}$ である。またこの分子の結合距離は $d = 0.129\text{nm}$ である。もしこの分子が、完全にイオン結合をしているとすれば、その双極子モーメント p_0 は

$$p_0 = 1.6022 \times 10^{-19}(\text{C}) \times 0.129 \times 10^{-9}(\text{m}) / 3.336 \times 10^{-30}(\text{Cm/D}) = 6.20(\text{D})$$

である。これより、 $(p/p_0) = 0.16$ となる。従って、HCl 分子のイオン結合性は、完全なイオン結合に比べて、16%といえる。

このように、双極子モーメントの測定より、結合のイオン結合性を論じることができる。

分子構造と双極子モーメント

CO₂ 分子の双極子モーメントが 0 であることより、この分子は直線形であると結論できる。また、H₂O 分子の双極子モーメントが 0 でないことより、この分子は折れ線形であることも予測できる。H₂O 分子の双極子モーメントの測定値は 1.85D である。また電子線回折より、HOH の結合角は 105° であることが知られている。今、OH 結合上にある

双極子モーメントを p' とすれば, p' は

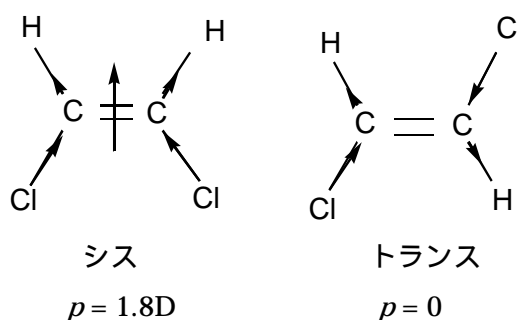
$$2p' \cos \alpha = 1.85, \quad \alpha = \frac{105^\circ}{2} \Rightarrow p' = 1.52(\text{D})$$

と求まる。これより, OH 結合のイオン結合性が決まる。逆に, OH 結合のイオン結合性が解っていれば, 水分子の双極子モーメントより結合角 を決めることができると解釈することもできる。この例は, 分子の双極子モーメントは, 分子構造決定のための補助的データとして利用できることを示している。

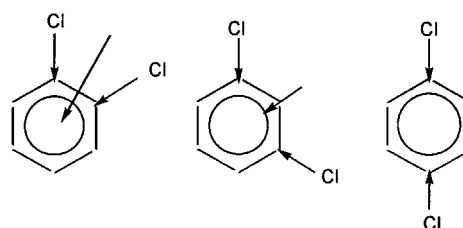
異性体の判別

幾何異性 geometrical isomerism

1,2-dichloroethylene にはシスとトランスの2つの異性体がある。図のように, シス型は 1.8D の双極子モーメントをもつのに対して, トランス型は双極子モーメントをもたない。これを利用すれば, 試料がどちらの異性体であるのか, ないしは, どの割合の混合物であるのかを判定できる。



dichlorobenzene $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ にはオルト, メタ, パラの3つの異性体がある。これらはそれぞれ異なる双極子モーメントをもつ。

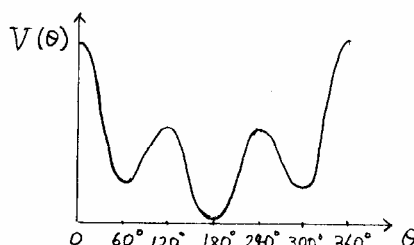


回転異性 rotational isomerism

1,2-dichloroethane $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ は

オルト $p = 2.28\text{D}$ メタ $p = 1.48\text{D}$ パラ $p = 0$

C-C 軸のまわりの回転が可能であるが, 分子内の H...H, H...Cl および Cl...Cl 間の相互作用のために, 内部回転に対する図のようなポテンシャルエネルギーが生じる。このため, 分子は C-C 軸のまわりで自由に回転できなく, ポテンシャルの低いところに留まろうとする, いわば hindered rotation を行う。従って, この分子の立体配座は, 回転角

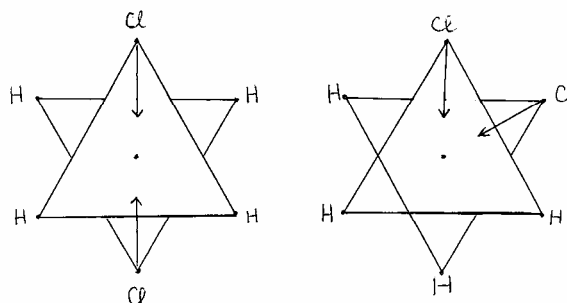


(回転角は, C-C 軸方向から見たとき, 2 個の Cl 原子が重なって見えるときを基準に取る) が 180° ときが, 最も安定であり, 60° と 300° のときが次に安定であることが解る。最も安定な配座を

トランス，次に安定な配座をゴーシュ *gouche* という。ゴーシュとトランスの回転ポテンシャルにおけるエネルギー差は約 4.2 kJ/mol である。ゴーシュとトランスでは，以下に図示するように異なる双極子モーメントをもつ。

熱平衡を保ちながら，徐々に温度 - 分子運動の激しさの尺度 - を下げていくと，絶対 0 度では分子はすべてトランスになり，双極子モーメントは 0 である。

任意の温度においては，分子はいろんな回転角を取ることができる。CH 結合からのモーメントへの寄与をを無視すれば，



トランス

$$p = 0$$

ゴーシュ

$$p = 3.36\text{D}$$

回転角 θ のときの分子の双極子モーメント $p(\theta)$ は

$$p(\theta) = p(0) \left| \cos \frac{\theta}{2} \right|, \quad p(0) = 2 \times 1.94(\text{D}) \quad (\text{D2})$$

と表される。熱平衡状態においては，温度 $T\text{K}$ での双極子モーメントは次式で与えられる値をもつ。

$$p = \int_0^{2\pi} p(\theta) f(\theta) d\theta \quad (\text{D3})$$

ここで，

$$f(\theta) = \frac{e^{-V(\theta)/kT}}{\int_0^{2\pi} e^{-V(\theta)/kT} d\theta} \quad (\text{D4})$$

は θ の確率分布 probability distribution である。これはボルツマン分布とも言われるものである。

高温の気体では， $\exp[-V(\theta)/kT] \approx 1$ であるので，双極子モーメントは 2.47D となる。

なお，温度を急に下げた場合には，ゴーシュの配座にある分子は，ポテンシャルの山を超えられなく，そこに留まるので，絶対零度でも双極子モーメントは 0 にならない。

(永久) 双極子モーメントの測定法

気体の比誘電率 relative dielectric constant or permittivity κ は

$$\kappa - 1 = N \left(\alpha + \frac{p^2}{3\epsilon_0 kT} \right) \quad (\text{D5})$$

で与えられることが知られている (ランジュバン-デバイ Langevin-debye の公式)。ここで， N は気体試料の分子数， p は分子の持つ永久双極子モーメント， ϵ_0 は真空の誘電率である。なお，比誘電率とは，真空の誘電率に対する，気体の誘電率の比であり，気体の誘電率は

$$\epsilon = k\epsilon_0$$

と表される。また、(D5) 式は分子分極率で、SI単位系（ないしはMKS単位系）では、分子に電場 E をかけたときに分子に誘起される誘起双極子モーメント p_i と

$$p_i = \alpha\epsilon_0 E \quad (D6)$$

の関係にある。なお、この場合には、実際の観測は、電場方向の分極のみを対象にするので、分子分極率は単なるスカラー量である。

(D5) 式は、いくつかの異なる温度で、気体の誘電率を測定し、結果を $1/3k\epsilon_0 T$ を横軸にとり、比誘電率-1を縦軸にとって整理すれば、グラフの傾きが永久双極子モーメントの2乗であり、縦軸との交点か分子分極率となることを示している。水およびその他の例を示すと以下のようなになる。

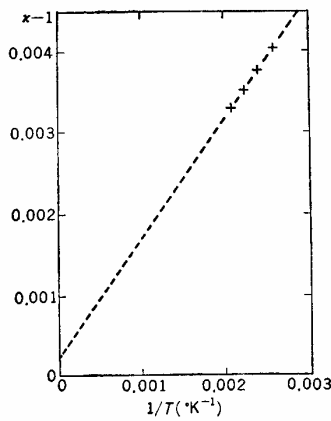
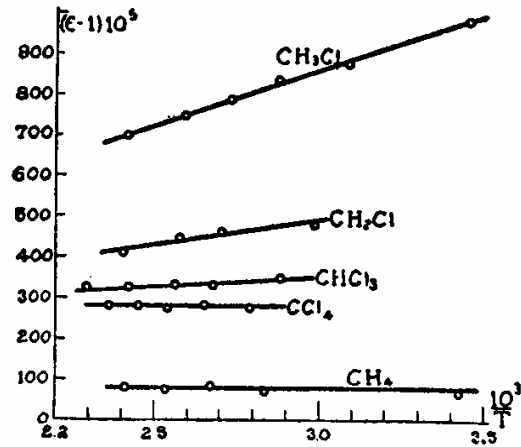


図 11-4 いろいろの温度での水蒸気の誘電率の測定



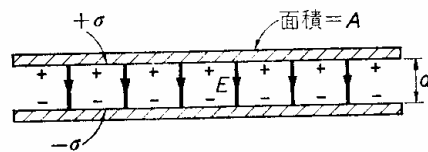
第 4 図

ファイマン物理学（岩波）
137 ページより

Van Vleck 物質の電気分極と磁性（吉岡書店）77 ページより，ただしここで使われている単位は SI 単位ではない。

誘電率について，

右図のような平板コンデンサーを考えよう。コンデンサーの電圧 V ，内部の電場 E ，平板間の距離 d ，平板の面積 A ，各板の全電荷 $\pm Q$ とすれば，



$$V = Ed, \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}, \quad \sigma = \frac{Q}{A} \quad (D7)$$

が成立する。ここで、第 2 の等式は“閉曲面から出て行く電場の流束（電束）は閉曲面に含まれる全電荷を真空の誘電率で割ったものに等しい”というガウスの法則より明ら

かである。多分、電磁気で、ガウスの法則は習っていると思うが、君たちのよく知っている例に適用しておこう。中心に電荷 q がありそこから半径 r の球面上の電場を考えてみよう。これにガウスの法則を適用すれば、

$$4\pi r^2 \cdot E = q / \epsilon_0$$

↓

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{r^2}$$

となり、まさによく知られた結果が得られる。

(D7) 式は

$$V = \frac{d}{\epsilon_0 A} Q \tag{D8}$$

と表されることを意味する。これを次のように書き換えよう。

$$Q = CV, \quad C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \tag{D9}$$

この C は平行平板コンデンサーの容量である。

このコンデンサーに誘電体を入れてやると、コンデンサーの容量が増加することが知られている。(D7) および (D9) で Q は一定であるので、誘電体中の電場は減少することになる。

ところで、誘電体は絶縁体ともいい、導体と違い、電気を導かない。分子からなる物質は、典型的な誘電体である。

ここでは、分子からなる誘電体を想定しよう。この誘電体に電場がかかると、分極が起き、双極子モーメントは電場の方向を向く。このため、誘電体の表面には、この分極による電荷すなわち分極電荷が生じていることになる。平板上の電荷密度を σ_f 、誘電体の表面の電荷密度を σ_s とすれば、図の閉曲面 S にガウスの法則を適用すると、誘電体中の電場は

$$E = \frac{\sigma_f - \sigma_s}{\epsilon_0} \tag{D10}$$

となる。誘電体として、図のように、その内部で単位体積あたりの双極子モーメント \mathbf{P} が一様である物質のシートを考えよう(ファイマン物理学 (岩波) 126 ページ)。このモデルでは、表面のごく薄い層を除いて、電荷の偏りはなく、したがって双極子モ

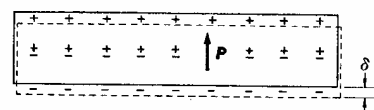
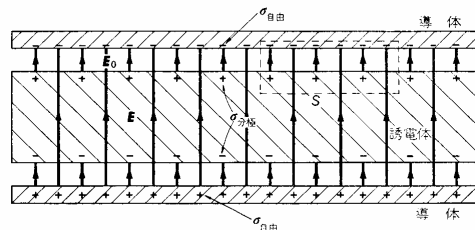
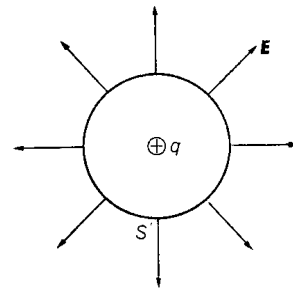


図 10-5 一様な場の中の誘電板 正電荷は負電荷に対して距離 δ だけ変位する

ーメントもない。このように考えると、双極子モーメントの効果は両端にのみあり、誘電体の表面にある分極電荷はPの大きさPに等しい^{註)}：

$$\sigma_s = P \quad (D11)$$

ことが理解できる。

ここで述べた誘電体の分極は電場中でのみ起る現象である。分極は電場に比例し、

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (D12)$$

という関係式で表される。ここで、定数 χ (ギリシャ文字カイ)は誘電体の分極率である。

(D10) - (D12) より

$$E = \frac{\sigma_f}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(1+\chi)} \quad (D13)$$

であるので、極板間の電圧は

$$V = Ed = \frac{\sigma_f d}{\epsilon_0(1+\chi)} = \frac{Q}{\epsilon_0 A(1+\chi)/d} \quad (D14)$$

となるので、この誘電体のはさまったコンデンサーの容量は

$$C = \frac{\epsilon_0 A(1+\chi)}{d} \quad (D15)$$

と与えられる。真空の場合に比べて、コンデンサーの容量は比誘電率 κ (これについては(D5)式のところで既にのべた)だけ増加するという観測事実を使えば、

$$\epsilon_0(1+\chi) = \kappa \epsilon_0 = \epsilon \quad (D16)$$

でなければならない。この関係式を(D13)および(D15)に代入すれば、

$$E = \frac{\sigma_f}{\epsilon}, \quad C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (D17)$$

となる。これは真空の場合に成立する関係式(D7)と(D9)において、真空の誘電率を誘電体の誘電率で置き換えれば、誘電体の場合に成立する関係式になるという当然の結果を表している。

関係式(D12)に(D16)を代入すれば、

$$\kappa - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (D18)$$

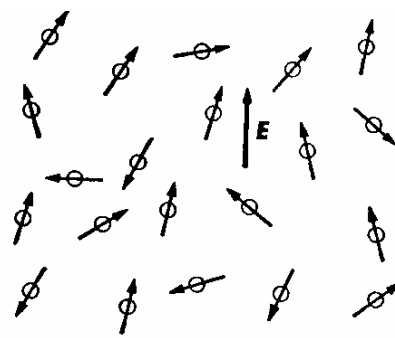
となる。これが(D5)式で扱う物理量なのである。

Advanced Course

Langevin-Debye の公式の導出

統計力学の初歩

水のような永久双極子モーメントをもつ単位体積中の N 個の気体分子を考えよう。電場がなければ、各双極子モーメントは、勝手な方向を向



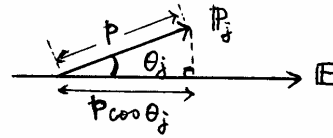
くので、この気体分子の集団は正味の双極子モーメントをもたない。電場 \mathbf{E} がかかると、各分子上の永久双極子モーメントは、電場の方向を向きやすくなり、かつ、各分子は分極を受け、誘起双極子モーメントを生じる。このため、気体分子の集団は、

$$\mathbf{P} = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^s, \quad \mathbf{p}_j^s = \mathbf{p}_j + \alpha \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (\text{D19})$$

で表される双極子モーメントを持つことになる。ここで、第2式の右辺第1項は j 番目の分子の永久双極子モーメント、第2項は分子の誘起双極子モーメントである。従って、電場方向の双極子モーメントは

$$P = p \sum_{j=1}^N \cos \theta_j + N \alpha \epsilon_0 E \quad (\text{D20})$$

となる。(気体は同一種類の分子よりなるので、永久双極子モーメントの大きさは等しいが、向きは異なっている。)ここでは、 j 分子上の永久双極子モーメントは、図のように、電場に対して角度 θ_j だけ傾



いているとした。

今、ここでは、非常に多くの分子 (10^{22} 個程度) を対象にしているのだから、(D20) 式の計算のためには、 $\cos \theta_j$ の平均値

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N \cos \theta_j}{N} \quad (\text{D21})$$

が計算できればよい。

平均値の計算のためには、傾き θ_j に対する統計的な重みが必要である。この重み w_j がわかれば、平均は明らかに

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N w_j \cos \theta_j}{\sum_{j=1}^N w_j} \quad (\text{D22})$$

を使って、計算できる。

角度の統計的重み：

電場に対して、角度 θ だけ傾いた永久双極子モーメントの、電場との相互作用は、

$$U(\theta) = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -PE \cos \theta \quad (\text{D23})$$

と表記される。この相互作用のエネルギーを使えば、角度の統計的重みすなわち確率分布は、ボルツマン分布で与えられる：

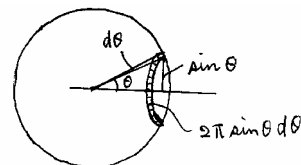
$$f(\theta) = A e^{-U(\theta)/kT} \quad (\text{D24})$$

ここで、 A は比例定数である。

和を求めるには、角度部分について積分すればよい。

角 θ における立体角は $2\pi \sin \theta d\theta$ であるから、(D22)

の平均値は、



$$\begin{aligned}
\langle \cos \theta \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} f(\theta) \cos \theta 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta} \\
&= \frac{\int_0^{2\pi} e^{pE \cos \theta / kT} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} e^{pE \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta}
\end{aligned} \tag{D25}$$

を計算すればよい。

計算法：

$\cos \theta = x$ とおけば， $\sin \theta d\theta = -dx$ より，(D25) 式は次のようになる。

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x e^{\frac{pEx}{kT}} dx}{\int_{-1}^1 e^{\frac{pEx}{kT}} dx} \tag{D26}$$

$pE \ll kT$ であるので， $e^{\frac{pEx}{kT}} \approx 1 + \frac{pEx}{kT}$ (これを高温近似といい，考察するエネルギーが温度 (kT) に比べて小さいときに使える有力な近似法である。多くの現象に対してこの近似は使える。) としてよい，これを (D26) に代入すれば，

$$\langle \cos \theta \rangle \approx \frac{\int_{-1}^1 \frac{pEx^2}{kT} dx}{\int_{-1}^1 dx} = \frac{pE}{3kT} \tag{D27}$$

となる。(D21) の関係を考慮して，(D27) を (D20) に代入すれば，

$$P = N \left(\alpha \epsilon_0 + \frac{p^2}{3kT} \right) E \tag{D28}$$

となる。これを，(D18) 式に代入すれば，目的の関係式 (D5) が得られる。

comment

以上のように，統計力学を用いれば，我々が実験で直接観測する巨視的な物理量を (ここでは，分子の集団である気体の示す誘電率) を微視的な物理量 (この例では，気体を構成する個々の分子の永久双極子モーメントおよび分極率) と直接関係づけることができる。

註) 図 10-5 のように分極した誘電体の幅，表面積および表面電荷の総量をそれぞれ d ， S および q とすると，この誘電体の双極子モーメントの大きさ P_0 は

$$P_0 = qd$$

したがって，単位体積当りの双極子モーメントは以下のようなになる。

$$P = \frac{P_0}{Sd} = \frac{qd}{Sd} = \frac{q}{S} = \sigma_s$$

物質の磁性（磁気モーメント）

原子分子の磁氣的性質

磁石にくっ付いたり，くっつかなかたり，また場合によるとそれ自体が磁石であったりというように，物質によりその磁氣的な性質は異なる。このような物質の磁氣的性質は物質を構成する原子や分子が磁氣的性質を持っていることに起因する。ここでは原子や分子の磁気モーメントを説明し，それがどのように測定されるのかを論じる。また，磁性体の種類についても簡単にふれる。最後に，核スピンと分子の関係を論じ，例として，オルト水素とパラ水素をとりあげる。

磁化 magnetization

単位体積を占める物質に磁場 \mathbf{H} をかけると，物質を構成する原子ないしは分子上に，磁場方向への磁気モーメントが生じる。この磁気モーメントの総和 \mathbf{M} を磁化という。磁場があまり大きくないときには，磁化と磁場の間には近似的に

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (\text{M1})$$

の関係が成立する。この比例係数 χ を磁化率 magnetic susceptibility という。

磁場に関する電磁気学(ここは読み飛ばしてもよい)

一般に，磁場は \mathbf{H} と表記される。しかし，これはいわゆる磁場で，任意の位置に実際に存在する磁場ではない。概念的に導入される補助的な量にすぎない。歴史的には，電荷と同様に，磁荷の存在を仮定すると，それに付随して生じる量である。しかし，磁荷は存在しないので，それに付随する量もまたないことになる。(このあたりの事情は，小林稔著の電気力学(岩波全書)221 ページ，ファイマン物理学(岩波)238 ページを参照せよ。)

物質中の任意の位置に存在する磁場は \mathbf{B} という記号で表される。 \mathbf{B} と \mathbf{H} の違いを述べる前に，電磁気学の基本的な考え方を簡単にまとめておこう。

電場 \mathbf{E} ，磁場 \mathbf{B} のもとで，速度 \mathbf{v} をもつ荷電 q の粒子には，

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{M2})$$

という力が働く。これをローレンツ Lorentz 力という。従って，物質中の任意の位置における電場と磁場がわかれば，そこでの荷電粒子の振る舞いの関係する物質の性質が解明できることになる。電場と磁場の決定は電磁気学の基本問題であり，これは，マクスウェル Maxwell 方程式

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, & \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ c^2 \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0}, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned}$$

を解くことにより、決定できる。ここで、 ρ は電荷密度、 \mathbf{j} は電流密度、 c は光速である。電磁気学の内容はすべてこのマクスウェル方程式に含まれる。ここでは、これ以上この式にはふれないが、例えば既に述べたガウスの法則は第 1 式に対応する。

いわゆる磁場 \mathbf{H} と実際の磁場 \mathbf{B} との間にはつぎの関係がある。

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} / \mu_0 - \mathbf{M} \quad (\text{M3 a})$$

ここで、

$$\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} = \frac{4\pi}{10^7} \left(\frac{\text{Wb}}{\text{A}\cdot\text{m}} = \frac{\text{N}\cdot\text{s}^2}{\text{C}^2} \right)$$

は真空の透磁率 magnetic permeability と言われる。ここで、(M3 a) に (M1) の関係を代入すれば、

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0 \left(1 + \frac{1}{\chi} \right) \mathbf{M} \quad (\text{M4})$$

となる。これを

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \quad \mu = \mu_0\mu_r, \quad \mu_r = 1 + \chi$$

と書き、 μ をこの物質の透磁率、 μ_r を比透磁率という。

実際に存在する磁場は \mathbf{B} であるから、物質の磁化も厳密には

$$\mathbf{M} = \chi'\mathbf{B} \quad (\text{M5})$$

と書くべきである。(M4) と (M5) の比較より明らかに、

$$\chi' = \frac{\chi}{\mu_0(1 + \chi)} \approx \chi/\mu_0 \quad (\text{M6})$$

となる。ここでは、(M1) 式や (M5) 式が磁場があまり大きくないところで成立する事情を考慮し、帯磁率は 1 より極めて小さいものとした。(M6) 式より、伝統的に使われてきた帯磁率の定義式 (M1) と実際の帯磁率の定義式 (M5) は本質的に同じものであることが理解できる。

磁場 \mathbf{H} の定義 (M3 a) では、 \mathbf{H} の単位は \mathbf{M} の単位と同じに取られている。日本ではこのような定義が使われることが多いが、国際的にはむしろ \mathbf{H} と \mathbf{B} の単位を同じにする、次の定義が使われるようである (ファイマン物理学 238 ページ参照)。

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mu_0\mathbf{M} \quad (\text{M3 b})$$

この場合には、(M1) の帯磁率は χ/μ_0 とすれば、これまでと同様の関係が成立する：

$$\mathbf{B} = (1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_r\mathbf{H}$$

磁場の定義にはこれ以外に、 \mathbf{B} と \mathbf{M} の単位を同じにする定義もある。磁場の定義にはこのようにいくつもあるので、将来電磁気を対象にする文献を読む際には注意する必要がある。

磁化の原因

ファイマンも述べているように (ファイマン物理学, 13 章), 以下の理論は、どうな

っているのかということの感じをつかむための、少々インチキな古典的なでっちあげの理論である。実際には磁氣的な効果はまったく量子力学的現象である。

a . 原子または分子の永久磁気モーメントと角運動量

右図のように、質量 m 、電荷 q の粒子が速度 v で円周上運動する場合、角運動量

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (l = mvr) \quad (\text{M7})$$

をもつ。円周上には電流

$$I = q \frac{v}{2\pi r}$$

が流れるので、円周面に垂直な磁気モーメント

$$\mu = \pi r^2 I = \frac{qvr}{2} \quad (\text{M8})$$

が生じる。(以前 μ は透磁率として使った。ここでは磁気モーメントの大きさとして使われていることに注意して欲しい。)

以上より、角運動量と磁気モーメントの間には

$$\vec{\mu} = \gamma \mathbf{l}, \quad \gamma = \frac{q}{2m} \quad (\text{M9})$$

の関係が成立していることがわかる。

粒子を原子中の電子とみれば、 $q = -e$ である。角運動量は電子の軌道角運動量である。既に学んだように、原子中の電子は図のような円周運動をしていない。しかし、原子中の電子の軌道運動を円周運動で置き換えてしまうインチキを行って出てきたこの磁気モーメントに関する結論は、量子力学的に言っても正しい。

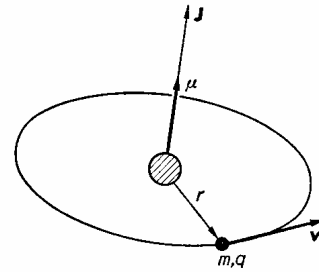
電子は軌道角運動量以外にスピン角運動量を持っている。このスピン角運動量からも磁気モーメントが生じる。この場合にも両者の関係は (M9) と類似の式で与えられるが、比例係数は軌道運動の場合の 2 倍になる。この 2 倍になる理由は、完全に量子力学的なものであり、古典的力学な説明は不可能である。

全軌道角運動量と全スピン角運動量 [(75) および (76) 式を参照] を使えば、原子の電子系の磁気モーメントは

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad \mu_B = \frac{\hbar e}{2m} \quad (\text{M10})$$

で与えられる。ここで、 μ_B はボーア磁子 Bohr magneton と呼ばれ、電子がボーア半径上を軌道運動する場合の磁気モーメントである。

原子の場合、全角運動量：(77) 式を参照、 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が運動の恒量 (時間に関して不変な量) であるので、(M10) はこの量のまわりで変動することになる。変動しない部分は



$$\mu_J = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J}, \quad g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{M11})$$

であり, g はランデの g 因子と呼ばれる。このように, 原子の永久磁気モーメントは複雑であり, どのような値になるかを簡単に述べることはできない。

分子の場合, 軌道角運動量からの磁気モーメントへの寄与の部分は, 急激に変動 (高振動) するので無視できる。従って分子に対する磁気モーメントは

$$\vec{\mu} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (\text{M12})$$

となる。これが分子の永久磁気モーメントである。ところで,

$$S^2 = \hbar^2 S(S+1), \quad S = \frac{n}{2}, \quad n \text{ は 不 対 電 子 の 数}$$

であるので,

$$\mu = \sqrt{|\vec{\mu}^2|} = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad (\text{M13})$$

となる。この式は, 分子の磁気モーメントを測定することにより, 分子中の不対電子の数が求められることを示す。

b. 反磁性

永久磁気モーメントを論じたときと同様に, 原子, 分子中の電子をコイル上の電流とみなせば, これに磁場がかかると, Lenz の法則により, 誘導起電力に相当する反磁性電流が誘起され, 磁場と逆向きの誘導磁気モーメント

$$\vec{\mu}' = \alpha \mathbf{H} \quad (\alpha < 0) \quad (\text{M14})$$

が生じる。 α は磁気的な分極率である。

磁場中での分子 (または原子) の磁気モーメント

磁場中の分子の磁気モーメントは a, b で議論した磁気モーメントの和である。従って, 単位体積中にある N 個の気体分子の集団に強さ H の磁場中がかかったときの磁場方向の磁化の強さは

$$M = \mu \sum_{j=1}^N \cos \theta_j + N\alpha H \quad (\text{M15})$$

である。ただし, ここでは, 分子 j 上の永久磁気モーメントは磁場の方向に対して, 角度 θ_j 傾いているとした。この式は, 形式上, (D20) 式と同等である。したがって, 和を平均値で置き換える計算法は完全に同じである。結局, 結果は次式になる。

$$M = N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) H \quad (\text{M16})$$

これを, (M1) 式と比較すれば, 単位体積を占める N 個の気体分子の集団の磁化率に

対する次の表現を得る。

$$\frac{\chi}{N} = \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (\text{M17})$$

この関係を利用すれば，気体の磁化率の測定により，分子の永久磁気モーメントが決定できることになる。

磁性体の種類

物質はその磁気的な性質に関して，次に挙げる磁性体のどれかに分類することができる。反磁性体以外は磁化率が正である ($\chi > 0$)。

反磁性体 diamagnetic substance

不対電子を持たない分子は，永久磁気モーメントがない。従って，このような分子からなる物質の磁化率 χ は負である。すなわち，磁場と反対方向に磁化（この磁化はきわめて小さい）される。大抵の分子は不対電子をもたないので，分子からなる物質は，一般に反磁性体と考えてよい。

常磁性体 paramagnetic substance

不対電子をもつ分子，例えば， O_2 ， NO ， NO_2 ， ClO_2 ，は永久磁気モーメントをもつ。このような永久磁気モーメントをもつ分子からなる物質は，磁場をかけると，磁場方向を向く磁気モーメントのため磁場方向に磁化される。

強磁性体 ferromagnetic substance

隣り合う磁性イオンに属する電子がその位置を交換すると，2つのスピンの間には，量子力学的効果として，相互作用が働く。この交換相互作用は， $-2J(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)$ と表される。ここで， J は交換積分である。この交換積分は，位置交換の機構により正になったり，負になったりする。 J が正であれば，スピンは平行になろうとするが，負であれば，逆平行になろうとする。電子間に正の交換相互作用があれば，電子スピンの平行になるため，各磁性イオンの電子スピンによる磁気モーメントは平行に配列し，磁場をかけなくても，自発磁化spontaneous magnetizationを生じることになる。このような磁性体を強磁性体という。Fe，Co，Ni等の金属がこれに相当する。

反強磁性体 antiferromagnetic substance

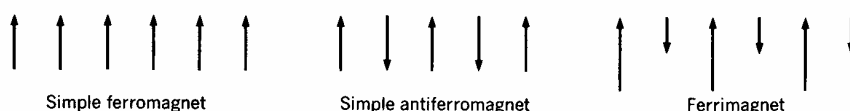
電子間の交換相互作用が負であれば，スピンは逆平行に並ぶため，物質の構成粒子の磁気モーメントは逆平行に整列する。磁気モーメントが逆平行に配列し，互いに磁気モーメントを打ち消すため自発磁化はゼロになっている磁性体を反強磁性体という。自発磁化がないので，反磁性体と同じだとも思われるが，反磁性体では，構成粒子が磁気モ

ーメントをもたないが，反強磁性体では，個々の構成粒子が磁気モーメントを持つという両者間には根本的な違いがある。反強磁性体では，温度が高くなるにつれて，磁気モーメントの配列が乱れ，磁場の方向を向く磁気モーメントの割合が増える。反強磁性体にはMnO，Cr₂O₃等がある。

フェリ磁性体 ferrimagnetic substance

2種類の磁気モーメントが交互に反平行に整列している磁性体，強磁性体ほどは強くないが，自発磁化を生じる。種々のフェライト，鉄ガーネット，クロマイトなどがある。フェライトferriteとはM^{II}O·Fe₂O₃型の2価金属の塩をさす。M^{II}はMn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mg，Cdなどである。

強磁性，反強磁性，フェリ磁性を概念的に示せば下図のようになる。



反強磁性体MnOにおけるスピン配列は図のようになっている。(C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 5th Ed., John Wiley, p.480)

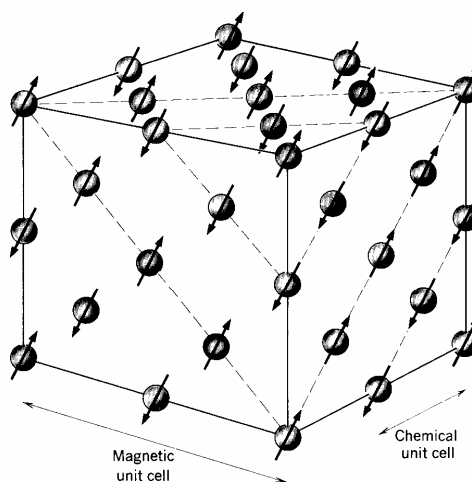


Figure 21 Ordered arrangements of spins of the Mn²⁺ ions in manganese oxide. MnO, as determined by neutron diffraction. The O²⁻ ions are not shown.

磁区

ferimagnetic domains

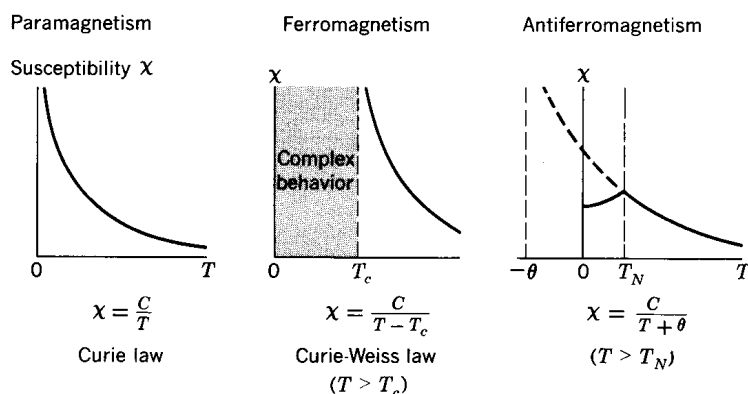
Fe，Co，Niなどは強磁性体で，自発磁化をもっているため，それらは永久磁石のはずである。しかし，我々

は経験上，Feが永久磁石であることはまれで，ほとんどの鉄は磁石でないことを知っている。どうしてだろうか。これに対する回答が磁区 magnetic domainsなのである。鉄などの強磁性体は磁気モーメントが平行にそろって，自発磁化を生じている小領域の無数の集まりによってできている。この小領域を磁区という。磁区と呼ばれる各小領域はそれぞれ強力な永久磁石であるが，その大きさや磁石の向きはまちまちである。これは観察により確認できる事実である。このような事情から，巨視的なサイズの強磁性体で

は、磁化が0になっているのである。

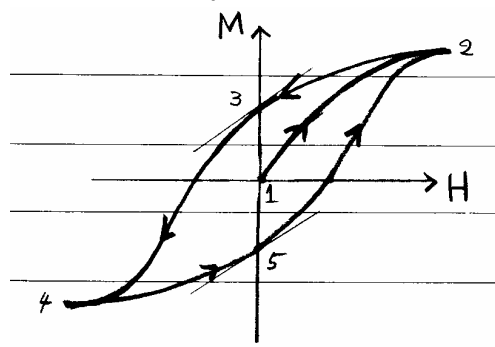
磁化率の温度変化

これまでの議論より明らかに、反磁性以外の磁化率は温度とともに変化する。常磁性体、強磁性体および反強磁性体の磁化率の温度変化は次図のようになる（Kittel, Introduction to..., p.481）。



常磁性の磁化率の温度変化は、(M17)式より明らかに、(反磁性項は小さいので) 温度に逆比例する。これが、常磁性の磁化率の特色である。

強磁性体では、図の T_c 温度(キュリー温度という)以下では、磁気モーメントは平行に整列している。この物質にかける磁場 H を増加させると、その磁化 M は曲線 1 2 に沿って変化し、飽和状態に達する。大きな磁場がかかり、飽和状態にある物質の磁場を減少させると、磁化 M は曲線 2 1 ではなく、曲線 2 3 に沿って変化し、磁場 H を0にしても、磁化は0にならない。さらに逆(-)方向の磁場をかけていくと、磁化は曲線 3 4 に沿って変化する。この逆方向の磁場を減少させれば磁化は曲線 4 5 の変化をする。この場合も、 $H = 0$ で逆方向の磁化は残る。この状態で、正の磁場を増加させていくと、磁化は曲線 5 2 の変化をする。これはヒステリシス hysteresis と呼ばれ、磁氣的内部構造が履歴によって異なることに起因する。



この場合の磁化率の定義は

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} \tag{M18}$$

である。(M1)の定義も、厳密に言えば、この形で与えるのがより正確な定義である。磁化率は3, 5の両点で等しい。

キュリー温度 T_c において、強磁性体には、スピンの秩序を持って配列した磁氣的な秩序

相 ordered phase からスピが無秩序になっている磁氣的に無秩序な相 disordered phase への相転移 phase transition が起る。このため、キュリー温度 T_C より高温では、強磁性体は、常磁性体に変わる。キュリー温度 T_C は Fe : 1043K , Co : 1400K , Ni : 631K である。

反強磁性体も、ネール Néel 温度 T_N と呼ばれる温度以上では、スピン配列の秩序がなくなるので、常磁性体へ変わる。ネール温度の例を挙げれば、MnO : 122K , NiO : 523K , CoO : 291K である。

原子核の磁氣的性質と分子構造 : NMR スペクトルと緩和時間

NMR Spectra and Relaxation Time

原子核の磁気モーメント

以上述べたように、物質の磁性はそれを構成する原子や分子の電子スピで決まる。電子と同様に原子核も核スピン角運動量をもつ。このため、原子核は磁気モーメントをもつ。この磁気モーメントは核磁気モーメントと呼ばれ、(M12) と類似した

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma\mu_N}{\hbar} \mathbf{I}, \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (\text{M19})$$

で表される。ここで、 μ_N は核磁子 nuclear magneton と呼ばれる。なお、 e および m_p はそれぞれ、素電荷および陽子の質量である。 \mathbf{I} は核スピン核運動量 : $\mathbf{I}^2 / \hbar^2 = I(I+1)$, $I_z / \hbar = -I, -I+1, \dots, +I$, γ は原子に固有の定数である。

核磁子は、ボア磁子の 1/2000 程度であるので、原子核の磁気モーメントは電子の磁気モーメントに比べれば非常に小さく、物質の磁気の大きさには影響を与えないが、分子の構造などの決定の手段として、利用される。原子核のスピンと磁気モーメントをいくつかあげるとは右表のようになる。

原子核	原子番号	質量数	スピン I	磁気モーメント (核磁子単位)
H	1	1	1/2	2.7927
		2	1	0.8574
N	7	14	1	0.4036
		15	1/2	-0.2830
O	8	16	0	0
		17	5/2	-1.8930
		18	0	0
F	9	19	1/2	2.6273

磁場と核磁気モーメントの相互作用

磁気モーメントは磁場の方向を向きやすい。すなわち、磁場の方向を向いたほうがエネルギー的に安定である。電磁気学によれば、磁場 \mathbf{H} と磁気モーメントの相互作用エネルギーは $U = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{H}$ である。これに (M19) 式の関係を入れて代入すれば、原子核と原子核にかかる外部磁場 \mathbf{H} との相互作用のエネルギーは次のように書ける。

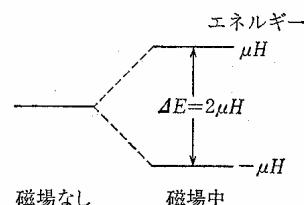
$$U = -\gamma\mu_N H I_z / \hbar, \quad I_z / \hbar = -I, -I+1, \dots, +I \quad (\text{M20})$$

これより、原子核に磁場をかけると、原子核のエネルギーは、その原子核の z 成分の値に応じて、いくつかのエネルギー準位に分裂することがわかる。H や F は大きな γ を持つので、他の原子核に比べて、このエネルギーの分裂幅は大きい。水素の場合 ($I = 1/2$)

原子核のエネルギー準位は図のようになる。(この図のエネルギーのスケールは 2 倍になっている。) この水素原子の原子核に、振動数 ν で振動する磁場を磁場 H に直角にかけてやると、

$$h\nu = \mu H = \gamma\mu_N H \quad (\text{M21})$$

という共鳴条件を満たすとき、水素原子の原子核は電磁波のエネルギーを吸収して、低いエネルギー準位から高いエネルギー準位へ遷移する。これを核磁気共鳴 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) という。実際の実験では、電磁波の周波数 ν を固定し、それと直角方向にける静磁場の強さ H を変えて共鳴を起こさせる。磁場の強さの関数として、共鳴による吸収の強度を表したものを核磁気共鳴スペクトルという。



陽子の感じる磁場

NMR の化学への応用は大部分は水素の原子核すなわち陽子による電磁波の吸収である。以下の議論も陽子に限定する。

化学が対象にするのは分子などの化合物からなる物質である。この物質中での任意の陽子は電子や他の陽子に取り囲まれている。物質に強さ H の磁場がかかるとき、そこに存在する陽子の感じる磁場の強さは H ではない。電磁気学によると、磁場がかかると、陽子のまわりの電子が反磁性的な回転をして、陽子が感じる磁場を弱めてしまう。この現象は、陽子のまわりの電子をコイルで置き換えてみれば容易に理解できるであろう。結果として、陽子のまわりに存在する電子が陽子の感じる磁場を部分的に遮蔽することになる。この遮蔽の効果は、陽子のまわりの電子の密度に関連する。この電子による磁場の遮蔽に関係する現象を化学シフトという。この効果は、陽子が感じる実際の磁場を変化させる効果としては最大のものであるが、それ以外に、小さいけれども第 2 の効果がある。それは、まわりの陽子の持つ核スピンによる磁場の効果である。この効果はスピン - スピン分裂を引き起こす。これについては後で述べることにする。

化学シフト chemical shift

強さ H の磁場中におかれた分子などの物質中の陽子 j の感じる磁場は、まわりの電子による遮蔽効果を考えると、

$$H_j = H(1 - \sigma_j) \quad (\text{M22})$$

と書き表せる。ここで σ_j は核 j の遮蔽定数と呼ばれる。これを (1 9 4) 式に代入すれば、

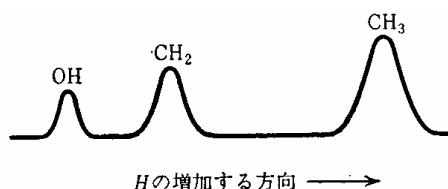
$$\nu h = \gamma \mu_N H (1 - \sigma_j) \quad (\text{M23})$$

となる。これより、遮蔽定数の異なる陽子は、共鳴条件 (M23) を満たす磁場の強さ H が異なる、すなわち、吸収のピークの位置が異なることが理解できる。これが化学シフトであるが、現実には、遮蔽定数 σ_j を十分な精度で決定することは不可能である。このため、化学シフトは、適当な標準化合物の陽子シフトを基準にして、測定されている。基準化合物には、明確な基準や合意はないが、テトラメチルシラン (TMS) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ が使われることが多い。任意の核の化学シフト δ_j は次のように定義される。

$$\delta_j = \frac{H_s - H_r}{H_r} \times 10^6 \quad (\text{M24})$$

ここで H_s は試料の吸収ピークにおける磁場の値で、 H_r は標準化合物の吸収ピークにおける磁場の値である。

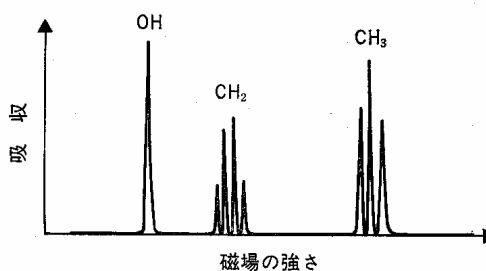
例としてエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の低分解能 NMR スペクトルをあげておく。この場合水素原子は 3 種類ある。OH 基中の H、 CH_2 基中の 2 個の H および CH_3 基中の 3 個の H である。ところで酸素は大変電気陰性度が大きいので、酸素に直接



結合した水素の電子密度は小さくなる。従って、OH 基中の H の遮蔽効果は小さい。この酸素が電子を吸引する効果は CH_2 基中の水素にも及ぶと考えられる。この効果は、 CH_3 基中の水素では大変小さくなるであろう。このように考えると、エタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子中の 3 種類の水素原子核において、そのまわりの電子の密度は、OH 基中の H、 CH_2 基中の 2 個の H および CH_3 基中の 3 個の H の順に大きくなっていることが理解できる。すなわち、遮蔽定数もこの順に大きくなっている。このように考えれば、エタノールのスペクトルが図のようになる理由を理解できる。このスペクトルでは吸収線の相対強度 (それぞれ幅を持った吸収線の面積) が、1 個のヒドロキシル陽子、2 個のメチレン陽子、3 個のメチル陽子による吸収に対応して、1:2:3 になっている。

スピン - スピン分裂

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の NMR スペクトルはさらに分解能をあげると CH_2 基中の 2 個の H および CH_3 基中の 3 個 H による吸収線は右の図のように分裂する。ここでメチル基の吸収は 1:2:1 の強度に分裂しているが、これは隣のメチレン基の核スピンの向きが関係する磁気的な効果である。メチレン基の H 原子核の核スピンの合成に



関しては次の3通りが可能である。

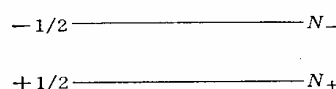
(a) , (b) , , (c)

(b)の場合, 全体としては磁気モーメントはなく, これによるメチル基への影響はない。(a)は磁場方向の磁気モーメントに相当し, メチル基は既に述べた磁気に加えて, 小さいながらもこれによる磁気も感じることになる。従って共鳴条件は低分解能の場合のピークに相当する磁場よりも小さな磁場で満たされることになる。(c)は逆にピークの位置を高磁場側にずらす。同様にして, メチレン基の吸収が1:3:3:1の4重線に分裂することが理解できる。

以上の例から予想できるように, NMR スペクトルは分子構造解明のための有力な手段である。

緩和時間 relaxation time

化合物中に存在する陽子が磁場中に置かれると, 陽子の核スピンの磁場方向(z軸方向)を向く+1/2か, 磁場と逆方向の-1/2であるかによって, 2つの準位に分裂する。磁場がかかっていないときには, この2つのエネルギー準位は縮退しているのだから, 磁場がかかり, この分裂が起こった瞬間



では, 核スピンの+1/2である陽子の数 N_+ と核スピンの-1/2である陽子の数 N_- は等しい。ところで, 統計力学によれば, このような分裂が起きているときには, 熱平衡状態では

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E/kT}, \quad \Delta E = \mu H \quad (M25)$$

の関係が満たされることが知られている。ここで, k はボルツマン定数である。

ところで, 核のエネルギーの分裂が起きた瞬間では, 2つの準位を占める核スピンの数に差がないのだから, この核スピンの状態は大変高い温度に相当する。この状況は次のように解釈すれば, 理解しやすい。実際の系は, 多数の不規則な運動状態にある化合物とそこに含まれる多数の陽子上の核スピンからなっている。我々が注目するのは核スピンである。このような場合, 核スピン以外のものは, 核スピンとの間で熱エネルギーをやり取りする単なる熱溜と見なすことができる。このように考えると, 磁場がかかったときには, 高温のスピン系が熱溜と接触していることになる。

熱は高温側から低温側に流れてやがては平衡に到達する。この場合には, 核スピン系から熱溜に熱が移動するが, これは微視的には高いエネルギー準位にある-1/2スピンの反転して+1/2スピンのことにより起こる。この反転は(M25)の関係が満たされるようになるまで続く。核スピン系が熱平衡に到達するのに必要な時間を緩和時間(厳密には縦緩和時間という, ここではその定義には触れないが, 横緩和時間もあるからである。)という。この緩和時間は T_1 なる記号で表されるのが習慣である。この緩和時間 T_1 はスピン・格子緩和時間ともいわれるが, これは熱溜を格子系とみなし, 高温のスピン系

から低温の格子系へ熱が移動して平衡に到達するのに必要な時間という意味である。なお、(M25)式における温度は、格子系すなわち熱溜の温度である。

スピン・格子緩和時間 T_1 はスピン系と熱溜の相互作用と熱溜、すなわちまわりの化合物、の運動状態により決まる。従って、緩和時間 T_1 を測定することにより、化合物分子の運動状態を知ることができる。NMRスペクトルが個々の分子の構造の解明に利用されるのに対して、スピン・格子緩和時間は、物質中における分子のdynamicsを研究するための手段として使われる。

NMR 計算断層像法 computed tomography NMR-CT, MI

我々の体を構成する生体細胞中には多量の水分子や蛋白質分子があり、そこには無数の水素原子核が存在する。正常細胞と異常細胞とではそこでの分子の運動状態は違うと考えられる。そのため、スピン・格子緩和時間 T_1 は異なることになる。体のすべての個所の緩和時間 T_1 を測定し、計算機を用いて、緩和時間の違いを濃淡により表す断層像を、核磁気共鳴計算断層像法 nuclear magnetic resonance computed tomography NMR-CT または単に、MI magnetic image という。この像を調べることで、正常細胞と異常細胞を見分けることが可能であることから、これは医学的に重要な診断法になりつつある。

断熱消磁法 adiabatic demagnetization

格子と核スピンからなる系に磁場をかけると、その核スピン、すなわち、磁気モーメントは (M25) の関係式に従って磁場方向を向いている割合が大きくなる。この割合は磁場の大きさに比例する。この格子と核スピンから成る系を孤立させ、すなわち、外部との熱の出入りを断って (断熱変化という) 徐々に磁場を取り除くとどんなことが起きるだろうか。最終的には、磁場の方向を向いていた核スピンは反転し、上向きの核スピンと下向きの核スピンの数は等しくなる。核スピンの反転において、格子の熱運動 (実際には分子の不規則運動 chaotic motion) のエネルギーはスピン系に移動し、さらにスピンの反転に際して磁場に対してなされる仕事が変わる。この結果熱運動からエネルギーを取ることになり、温度は下がる。この現象を利用すれば 10^{-5} K 程度の極低温を実現できる。ここでは原子核の磁性で説明したが、同様の説明は原子内電子の磁性に対しても可能である。この場合には得られる最低温度は 10^{-3} K 程度である。磁性体を等温状態で磁化した後、断熱状態で磁場を除いて、低温を実現する方法を断熱消磁法という。

分子の核スピン種

- オルト水素とパラ水素 -

核スピンと分子

同種の原子核 2 つ以上を同等の位置にもつ分子（例：H₂, D₂, CH₄, NH₃, C₆H₆など）においては、これらの同種の原子核の核スピンの取り得る状態に違いがある。例えば、次に述べるように、H₂分子においては、2 つの核スピンが平行向き（ $I = 1$ ）の状態と逆平行向き（ $I = 0$ ）の状態といった 2 種類の核スピン種 nuclear spin species が存在する。一般に核スピンが違う状態は、核スピン間の転換 conversion はほとんどないので、独立にふるまう。すなわち、このような分子においては、化学式は同じであっても、核スピン種が違えば、全く違う分子のような挙動をする。ただし、この効果は低温において顕著であり、高温では無視できる。

式を使って、定量的に説明すれば以下のようなになる。

1 個の分子に対する波動関数は次式で近似できる。

$$\Psi = \Psi_E \Psi_V \Psi_R \Psi_T \Psi_I \quad (\text{M26})$$

ここで、添え字 E, V, R, T, I はその添え字をもつ波動関数が、それぞれ、電子 electron、（ただし電子スピンを含む）、振動 vibration、回転 rotation、並進 translation、核スピンに対する波動関数であることを意味する。上に述べた H₂ 分子の場合、いくつかの Ψ_I があり、その波動関数の違いが、他の波動関数に大きな影響を与えることを意味する。

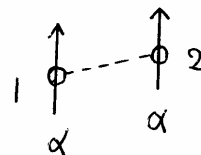
オルト水素とパラ水素 orthohydrogen & parahydrogen

水素原子の原子核は陽子 proton であり、核スピン $1/2$ をもつ。スピン角運動量の合成より、水素分子 H₂ の取り得る核スピン状態は $I = 1, 0$ の 2 つが可能になる。核スピンが $I = 1$ である水素をオルト水素、核スピン I が 0 である水素をパラ水素という。オルト水素とパラ水素の核スピン波動関数 Ψ_I は、前期プリントの (73) および (74) 式と、全く同様の形を取る。ただし、(73)、(74) 式では、 α, β は電子スピン関数であってが、ここでは、核スピン関数を表す。（ α : up spin \uparrow , β : down spin \downarrow ）

(1) Orthohydrogen

2 つの原子核を 1, 2 とすると、 $I = 1$ の核スピン波動関数は

$$\Psi_I(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (\text{M27})$$

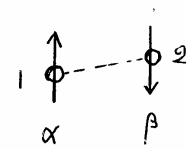


と表される。この状態は 3 重項状態である（ $2I+1 = 3$ に対応する）。

(2) Parahydrogen

I = 0 の場合の核スピン波動関数は

$$\Psi_I(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{M28})$$



であり，1重項状態である（ $2I+1 = 1$ に対応する）。

陽子は電子と同様フェルミオンであり，Pauli の排他原理に従わなくてはならない。従って，分子の中心を通り，分子軸に垂直な軸に関する 180° 回転（この操作により，陽子の交換が起る）に対して，水素分子の波動関数：（M26）式を水素分子に適用したものは反対称

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (\text{M29})$$

でなければならない。この交換に関係するのは回転の波動関数 $\Psi_R(1,2)$ と核スピンの波動関数 $\Psi_I(1,2)$ である。結局，（M29）の関係は，

$$\Psi_R(1,2)\Psi_I(1,2) = -\Psi_R(2,1)\Psi_I(2,1) \quad (\text{M30})$$

と同等である。

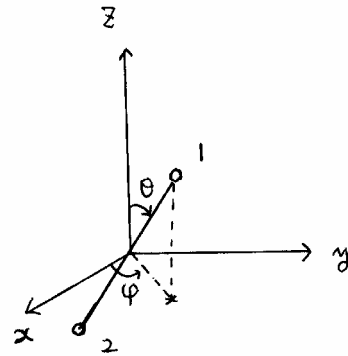
右図のように分子の姿勢（配向 orientation）をとれば，

$$\Psi_R(1,2) = Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (\text{M31})$$

である。左辺は，球面調和関数である。その具体形は前期プリントの（4 1）式を参照せよ。

図より明らかに，

$$\Psi_R(2,1) = Y_{J,M}(\pi - \theta, \pi + \phi)$$



であり，また球面調和関数は

$$Y_{J,M}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^J Y_{J,M}(\theta, \phi)$$

という対称性をもつので，

$$\Psi_R(2,1) = (-1)^J \Psi_R(1,2) \quad (\text{M32})$$

である。したがって，回転の量子数 J が偶数か，奇数かによって，回転の波動関数は対称であったり，反対称であったりする：

$$\begin{array}{ll} J: \text{偶数} & \Psi_R: \text{対称} \\ J: \text{奇数} & \Psi_R: \text{反対称} \end{array}$$

また，（M27）と（M28）式より明らかに，

$$\begin{array}{ll} I = 1 & \Psi_I: \text{対称} \\ I = 0 & \Psi_I: \text{反対称} \end{array}$$

である。以上より，条件（M30）が満たされるためには，

- （ 1 ） orthhydrogen ($I = 1$) においては，回転の量子数は奇数のみが許される。
- （ 2 ） parahydrogen ($I = 0$) においては，回転の量子数は偶数のみが許される。

ということになる。すなわち，オルト水素とパラ水素では分子の回転状態が異なっている。

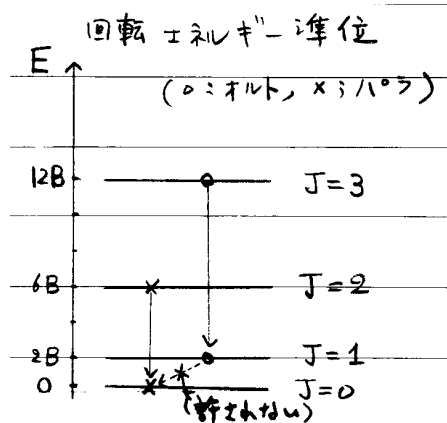
水素の回転エネルギーは

$$E_J = BJ(J+1), \quad B/k = 86(\text{K}) \quad (\text{M33})$$

である。核スピンを考えなければ，既に述べたように，任意の回転状態 J を取る分子の数 n_J はボルツマン分布

$$n_J = A(2J+1)e^{-\frac{E_J}{kT}}$$

で与えられる。ここで， A は定数である。 n_1/n_0 の計算により，容易に確かめることができるように，数 10K 以下の低温においては，ほとんどの分子は，回転状態は， $J=0$ のはずである。しかし，実際には，オルトパラへのスピン転換は起きないので，オルト水素は $J=1$ 以下の回転量



子数は取れない。このような低温では，オルト水素は回転の量子数 $J=1$ の回転状態にあり，一方，パラ水素は $J=0$ の回転状態にある。

(M31) 式から明らかなように，数 10K 以下の低温では，パラ水素は配向依存性をもたない (球面調和関数 $Y_{0,0}$ の角度依存性はない) が，オルト水素は配向依存性をもつ。このため，分子間の相互作用に関していえば，パラ水素は球形分子と見なすことができるのに対して，オルト水素は配向依存をもつ楕円形分子である。十数K以下の低温では，水素は，固体 (分子結晶) になるが，パラ水素のみからなる固体とオルト水素のみからなる固体では，分子間の相互作用が異なるため，両者の結晶形は異なる。

以上のように，同じ， H_2 分子でも，核スピン状態まで考慮すると，オルト水素とパラ水素という 2 種類の分子が存在することになる。既に述べたように，一般には，オルトパラへのスピン転換は起きないが，磁性体触媒を使えば，この転換は可能である。触媒を使えば，低温ではパラ水素のみからなる水素をつくることも可能である。自然界における水素は，オルトとパラの存在比は 3:1 である。これは，オルト水素の核スピン波動関数が (M27) で表される 3 重項であるのに対して，パラ水素の核スピン状態が (M28) の 1 重項であることに対応する。

通常の実験で使われる水素が，オルト水素 3，パラ水素 1 の混合気体と見なすことができる実験結果を与えておこう (岩波講座 現代化学 1 化学と量子論 240 ページ)。次のページの右上の図はオルト水素とパラ水素のモル熱容量の計算結果を図示したものである。

右下の図はそれらの熱容量を 3:1 で平均したものである。この図より明らかに、実験結果は見事に計算結果と一致している。

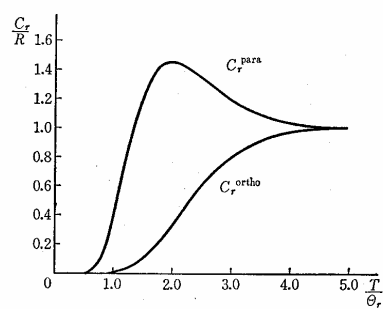


図 6.6 パラ水素とオルト水素の回転によるモル比熱

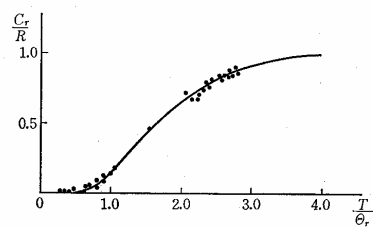


図 6.7 水素気体の回転によるモル比熱。実線は理論曲線、●は実験結果を示す。

分子間力と水素結合 Intermolecular Force & Hydrogen Bond

分子間力と van der waals の状態方程式

実際の気体 1 モルの状態方程式は

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{MF1})$$

で与えられる。ここで、 P , V , T , R は圧力, 体積, 温度, 気体定数である。この式は van der Waals が半経験的に提出 (1873) した気体の状態式で, ファン・デル・ワールス状態式と呼ばれる。定数 a , b が 0 であれば, この式は理想気体の状態方程式と一致する。物理化学のテキストでは, 理想気体からのずれは, 気体分子間に引力があること, 分子が占める有限の体積があること, の 2 つの効果により生じるとし,

(a) 分子間の引力 a/V^2

(b) 分子の体積 (排除体積) b

の対応があることが定性的に説明されている。しかし, その説明には, 納得しきれない, どころなくすっきりしないものが残るように感じられる。

以下では, これらの項が分子間の相互作用のポテンシャルエネルギーとどのように対応しているのかを, 調べることにより, 定性的な説明に残る曖昧さをすっきりさせると同時に, 分子間力の本質にも迫りたい。

ファン・デル・ワールス状態式と第二ビリアル係数 second virial coefficient

(MF1) 式は変形すると,

$$PV = RT - \frac{a}{V} + b\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \quad (\text{MF2})$$

と書ける。またこの式は,

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} + \frac{b}{V}\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \quad (\text{MF3})$$

ともいえる。(MF2) の右辺の P に (MF3) を代入すると,

$$PV = RT - \frac{a}{V} + \frac{b}{V}\left[RT + b\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\right]$$

となる。ここで, P に (MF3) を代入し, また P があらわれたら, そこに, (MF3) を代入するという操作を無限に繰り返すことができる。結果として, 体積 V の逆数に関する無限級数が得られる。

$$PV = RT + \frac{1}{V}(bRT - a) + \frac{1}{V^2}(b^2RT) + \dots$$

これは

$$PV = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\right] \quad (\text{MF4})$$

と表現できる。

気体の状態方程式を(MF4)のように表したとき, $B(T), C(T), \dots$ を第二ビリアル係数, 第三ビリアル係数, ...という。これまでの計算より明らかに, 第二ビリアル係数は

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (\text{MF5})$$

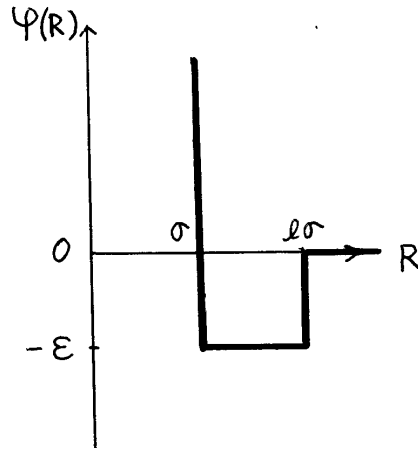
となる。

第二ビリアル係数と分子間相互作用

統計力学によれば, 2分子間のポテンシャルエネルギーを (R) とすると, 第二ビリアル係数は次のように表される。

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\varphi(R)}{kT}\right) \right] R^2 dR \quad (\text{MF6})$$

ここで, N_A はアボガドロ数, $k = R/N_A$ はボルツマン定数である。計算を簡単にし, かつ第二ビリアル係数の意味を容易に把握できるようにするため, ポテンシャルエネルギーは図のようになっていると仮定しよう。Kihara model (木原太郎, 分子間力, 岩波全書 75 ページ) これは分子間のポテンシャルを次のように仮定する。図から明らかなように, $R = \sigma$ のところに, 無限大のポテンシャル障壁があり, 分子間の距離はこれより小さくはならない。また, $\sigma \leq R \leq l\sigma$ の距離の範囲で分子は一様の引力ポテンシャルを感じる。このポテンシャルのもとでは, (MF6)は



$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \left[1 - (l^3 - 1) \times \left(e^{\varepsilon/kT} - 1 \right) \right]$$

となる。高温のときには(気体はほぼこう考えてよい), $e^{\varepsilon/kT} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{kT}$ であるので,

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \left[1 - (l^3 - 1) \frac{\varepsilon}{kT} \right] \quad (\text{MF7})$$

(MF5) と (MF7) の比較より,

$$a = b(l^3 - 1) \cdot N_A \varepsilon, \quad b = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \quad (\text{MF8})$$

となる。なお, b/N_A は排除体積: (定義) $\frac{1}{2} \times \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)$ といわれる量である。これよ

り, a が分子間の引力部分, b が分子の体積(分子間の斥力のために生じる効果であることは言うまでもない) にどのように関係しているかが理解できる。

ファン・デル・ワールスの気体の状態方程式からは、分子間ポテンシャル $\phi(R)$ がどのような形をしているかまではわからない。しかし、距離 R が大きいときには、分子間に引力が働き、 R が小さいときには、斥力（しかもその斥力は急激に大きくなるので、分子はある一定の距離以内には近づけない）が働くことがわかる。

分子間ポテンシャルの形

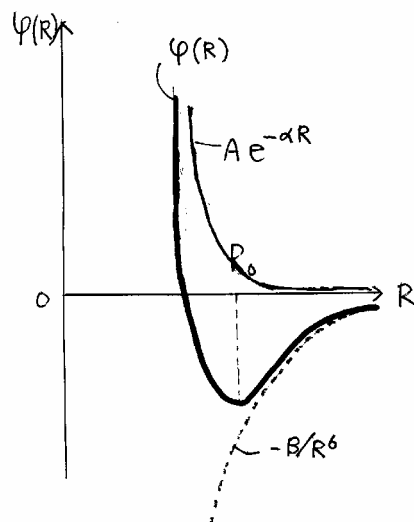
後にその根拠は述べるが、希ガスなどの単原子分子の分子間ポテンシャルは

$$\phi(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{B}{R^6} \quad (\text{MF9})$$

の形で与えられる。ここで、 $A, B,$ は分子に固有の定数である。この型のポテンシャルは Buckingham ポテンシャルと呼ばれる。

(MF4) 式から、予想できるように、いろいろな温度で、第二ビリアル係数は正確に測定することができる。また、(MF9) のポテンシャルを (MF6) 式に代入して第二ビリアル係数を計算することができる。定数 $A, B,$ が適切であれば、第二ビリアル係数の実験値と計算値は見事に一致することが知られている。

すなわち、第二ビリアル係数を利用して、分子間ポテンシャル (MF9) を決定できる。実際の、分子間ポテンシャルは図のような形をしている。Kiharaポテンシャルはこれを井戸型で置き換えたものになっている。この図で、ポテンシャルの谷底に相当する分子間距離 R_0 はいわゆるファン・デル・ワールス半径の2倍になっている。温度 0K では、2個の分子は、互いにファン・デル・ワールス半径で接していることになり、諸君の常識と当然一致する。



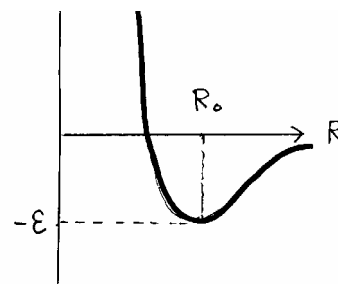
分子間ポテンシャルの関数形としては、(MF9) の代りに、次の近似形もよく使われる。

$$\phi(R) = \varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] = \frac{A'}{R^{12}} - \frac{B'}{R^6} \quad (\text{MF10})$$

このポテンシャルを Lennard-Jones ポテンシャルという。ここで、 ε はポテンシャルの深さを表す。

このポテンシャルの利点は、一般に、この形のポテンシャルの方が、数値計算などの取り扱いが簡単なことにある。この形を用いても、第二ビリアル係数の実験値はかなり良く再現できるが、斥力項の R 依存性は R^{12}

R^2 とした方が、計算値と実験値の一致はよい場合もある。



分子間力の起源

分子間力には、分子が極性であるか、無極性であるかを問わず、すべての分子間に、きわめて近距離だけで有効な強い斥力およびかなり遠距離まで作用する引力がある。斥力は電子雲が重なる領域ではパウリの排他律が破れるため、それを排除しようとする結果生じるもので、いわば、電子交換反発力といえる。波動関数の重なり関数形から考えて、反発のポテンシャル項は (MF9) の右辺第一項の指数関数型が妥当といえる。分子間に作用する引力は van der Waals 力または分散力 dispersion force と呼ばれる。分子では電子雲の中心は平均的には原子核の中心と一致しているが、分子内電子の運動のため、瞬間瞬間では、電子雲の中心は原子核の中心のまわりで揺らいている。このため、分子上には時々刻々変化する電気双極子モーメントが生じていることになる。任意の2個の分子を考えると、それぞれの分子上に瞬間的に生じている双極子モーメントは、互いに他の分子を分極させ誘起双極子モーメントを生じる。瞬間的な双極子モーメントと誘起双極子モーメントの間の静電引力が分子間力の源である。このような力は完全に量子力学的なものである。2つの分子1, 2の分散力は、分子の分極率を使って、次のように表される。

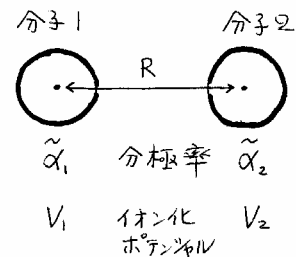
$$\text{分散力} = \frac{9}{R^7} \cdot \frac{\tilde{\alpha}_1 \tilde{\alpha}_2 V_1 V_2}{V_1 + V_2}$$

(注：力はポテンシャルの微分に相当する)

分子の分極率が光の分散と密接な関係をもつことから、この力を分散力と呼ぶこともある。また、F. London (1930)により、初めて計算された力であることより、ロンドン-ファン・デル・ワールス力とも呼ばれる。

遠距離力にはさらに、静電気力、誘起効果による力、共鳴力、電荷移動力が存在するが、これらはすべての分子間に存在するわけではない。

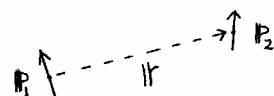
例えば、永久双極子モーメントをもつ分子間には、電子交換反発力、分散力以外にさらに、永久双極子間の静電的な力、永久双極子モーメントが互いに他の分子を分極し、誘起双極子モーメントを生じるため、永久双極子モーメントと誘起双極子モーメント間の引力が存在する。最後の力は明らかに誘起効果による力である。



双極子間相互作用

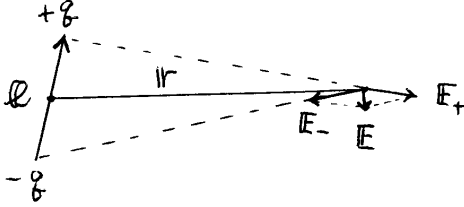
2つの双極子モーメント間の相互作用ポテンシャルの具体形を与えておく。(これは多分教養教育の程度を逸脱している。)

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (\text{MF11})$$



証明（求めかた）

永久電気双極子モーメント $\mathbf{p}_1 = q\vec{l}$ がつくる電場



$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_+ + \mathbf{E}_-$$

ここで、

$$\mathbf{E}_+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{|\mathbf{r} - \vec{l}/2|^3} (\mathbf{r} - \vec{l}/2)$$

$$\mathbf{E}_- = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-q}{|\mathbf{r} + \vec{l}/2|^3} (\mathbf{r} + \vec{l}/2)$$

である。ただし、 $r \gg l$ である。ここで、 $\mathbf{r} = (X, Y, Z)$, $\vec{l}/2 = (x, y, z)$ とおけば、

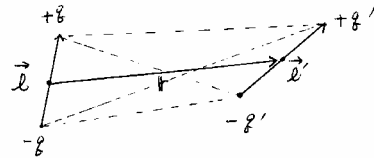
$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} \mp \vec{l}/2|^3} &= \frac{1}{[(X \mp x)^2 + (Y \mp y)^2 + (Z \mp z)^2]^{3/2}} \\ &\approx \frac{1}{[X^2 + Y^2 + Z^2]^{3/2}} - 3 \frac{\mp(xX + yY + zZ)}{[X^2 + Y^2 + Z^2]^{5/2}} \\ &= \frac{1}{r^3} - \frac{\mp 3(\vec{l}/2) \cdot \mathbf{r}}{r^5} \end{aligned}$$

従って、電場は

$$\begin{aligned} \mathbf{E} / \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) &= q\mathbf{r} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \vec{l}/2|^3} - \frac{1}{|\mathbf{r} + \vec{l}/2|^3} \right] - \frac{q\vec{l}}{2} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \vec{l}/2|^3} + \frac{1}{|\mathbf{r} + \vec{l}/2|^3} \right] \\ &\approx \frac{3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}_1}{r^3} \end{aligned}$$

と与えられる。この電場と双極子モーメント \mathbf{p}_2 の相互作用のポテンシャルエネルギーが $-\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}$ であることより、(MF11) 式の成立は明らかである。(Q・E・D.)

演習：(MF11) 式は、右図の場合における静電ポテンシャル



$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \left[\frac{qq'}{|\mathbf{r} - \vec{l}/2 + \vec{l}'/2|} + \frac{qq'}{|\mathbf{r} + \vec{l}/2 - \vec{l}'/2|} - \frac{qq'}{|\mathbf{r} - \vec{l}/2 - \vec{l}'/2|} - \frac{qq'}{|\mathbf{r} + \vec{l}/2 + \vec{l}'/2|} \right]$$

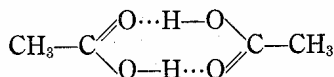
において、 $r \gg l, l'$ を仮定し、 $\mathbf{p}_1 = q\vec{l}$, $\mathbf{p}_2 = q'\vec{l}'$ と置くと、展開の第一項（同時に最大項でもある）になっていることを確かめよ。

この展開をより一般化したもの、およびその応用に関して、筆者は過去に何篇かの論文を書いている。将来この分野で困ったことが生じたら、筆者に相談するとよい。

水素結合 hydrogen bond

水素原子を間にはさんで、酸素、窒素、フッ素のような電気陰性度の大きな原子が2個結びつく場合がある。このような結合を水素結合という。たとえば酢酸分子は2分子が

水素結合で結合して二量体をつく



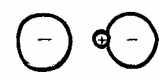
る。水素結合の主な原因は静電気

的なものといわれている。これは

次のように考えることができる。

いま、X、Yは、O、N、Fのどれかとしよう。水素結合は $-X\cdots H-Y-$ と表される。

ここで、X、Yは電気陰性度が大きく、電子を強く引きつけ、負の電荷をもつ。一方、H

は1個しかない電子を失いほとんど裸のプロトンに近い状態にある。すなわち、

は強い静電引力が存在する。このような静電引力はX、H、Yが直線上に

あるときに最大となる。実際、水素結合では、X、H、Yがほぼ直線上にある。

以上紹介したのは、水素結合に対する静電気力説と言われるものである。ほとんどの水素結合はこれで説明がつくが、 $-X\cdots H-Y-$ に対しては、静電気力以外に、電荷移動力と分散力がある。後者は互いに打ち消しあい、結果として、静電気力が残ることが多いのである。例外も当然あり得る。

水素結合の強さは、共有結合の1/10程度、ファン・デル・ワールス力の10倍程度である。水素結合は、生体高分子の性質を理解する上で重要であるし、その他の自然現象を理解するためにも重要である。水素結合に関する書物は多いので、具体例は割愛することにすが、以下に特殊な例を1つだけあげておく。以下で述べるのは、氷の残余エントロピー-residual entropyに関するものである。これは、氷が水分子間の水素結合により結びつけられた4面体型配置をとっていることに対する1つの実験的証拠である。

氷の残余エントロピー (0Kにおける氷のエントロピー)

熱力学の第3法則によれば、 $T=0\text{K}$ におけるエントロピーは $S_0=0$ である。しかし、氷に対する測定値は

$$S_0 = 0.82 \pm 0.15(\text{e.u./mol}) \quad (1 \text{ e.u.} = 4.2 \text{ J/K})$$

である。

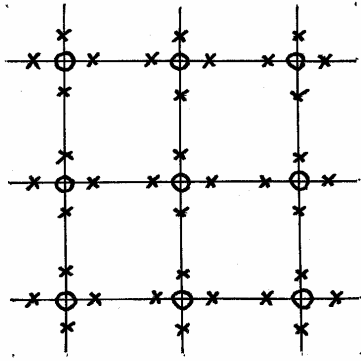
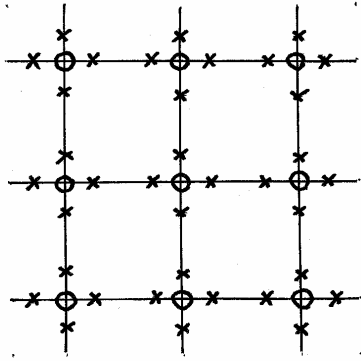
物理化学で学ぶように、エントロピーは

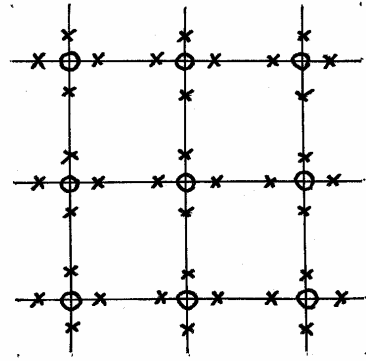
$$S = k \log_e W \equiv k \ln W$$

と定義される。ここで、 k はボルツマン定数、 W は系の取りうる微視的状态の数である。

これは、基底状態、すなわちエネルギー最低の状態、における氷の結晶中での水分子の水素結合による網の目のつくりかたは一通りではなく、いく通りもあることを意味する。

いく通りあるだろうか。30年ほど前に厳密解が求められているが、ここでは、Paulingの近似計算を紹介する。

実際の氷は立体構造を持つが、水分子の結合角を 90° または 190° にひんまげ、氷の結晶を平面的に書くことにする。右図の  は酸素原子の位置、 \times は水素原子の入り得る位置である。ここで、水素の入りかたには制約がある。まず酸素を結ぶ線上には、2つの \times ($- \times - \times -$) があるが、そのどちらかにしか、水素は入れない。さらに、1個の  の近くには4個の \times があるが、水素はそのうち2つにしか入れない。言い換えれば、つぎのようになる。

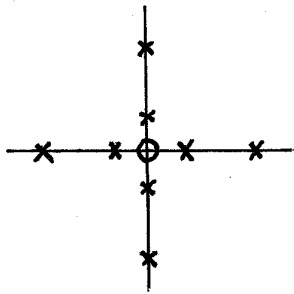


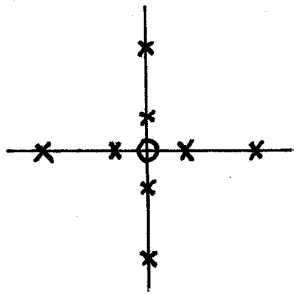
図において、各交点を結ぶ線上では、2つの \times のうち1つだけを選び、各交点の近くには2つの \times があるようにする配置の数はいくつか。

これは、ice problem と呼ばれ、なかなか厳密解が求まらない有名な問題であった。

この配置の数が 0K の氷の W である。Pauling は次のようにして、 N 個の水分子からなる氷の W を計算した。

(i) (水分子になるかどうかは問題にしないで、とにかく) $2N$ 個の H 原子を各線上に 1 個ずつ配置する場合の配置の仕方は 2^{2N} 通りある。

(ii) 特定の酸素  に注目する。この酸素は図のように $- \times - \times -$ の線分を 4 本もつ。各線分上の 2 つの \times の内どちらかには H が入っている。その全配置数は $2^4 = 16$ である。このうちで、 H_2O になる配置の数は $4 \cdot 3/2 = 6$ である。



以上より、 N 個の水分子が氷の結晶をつくる配置の数は

$$W = 2^{2N} \times \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

と求められる。これより、1 モルの氷では

$$S_0 = R \ln \frac{3}{2} \approx 0.805 (\text{e.u./mol})$$

となり、測定値とほぼ一致する。結局これより次のように言うことができる。

氷中において、水分子は個別性を保持し、水素結合で網目構造を形成している。