

有機物で磁石を作るのにはどうすればよいか（続）

前回の授業で、水素原子は常磁性でヘリウム原子は反磁性になるという話をした。では、炭素原子（気体状）がどうかを考えてみよう。

炭素原子の電子配置は $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^2$ である。このうち、 $1s$ には2つの電子が逆スピンで入っており、スピン由来の磁気モーメントはない。また、軌道の角運動量も0なので、軌道由来の磁気モーメントもない。 $2s$ も同様である。 $2p$ にも2つの電子が入っている。しかし、 p 軌道は3重に縮退しているので、話は s 軌道とは異なったものになる。

まず、1個目の電子を p_x 軌道に入れることにする。3つの p 軌道は等価だからどれに入れても良いのだけれど、一応、入れる軌道を定めないと話が先に進まないので p_x に入れることにする。すると、3つの軌道はもはや等価ではない。 p_x には電子がいるので、 p_x の軌道エネルギーは他の2つと異なっている。電子同士が反発することを考えると p_x のエネルギーは高くなっているはずである。それ故、2個目の電子は p_y または p_z に入ることになる。この時、2個目の電子のスピンは1個目と同じ向きになる。これはフントの規則として知られるものである。

炭素の基底状態は $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x \uparrow$ 、 $2p_y \uparrow$ になり、スピンに関しては $1/2 \times 2 = 1$ の磁気モーメントを持つことになる。この状態は空間量子化の規則から1、0、-1の3つの配置をとれるので三重項と呼ばれている。

p 軌道が埋まっていく仮定では p 軌道は3重にしか縮退していないので、電子のスピン大きさは最大でも $1/2 \times 3 = 3/2$ である。しかし、 d 軌道は5重に、 f 軌道は7重に縮退しているので、これらの軌道が埋まっていく過程では、原子単体で、より大きな磁気モーメントを示す状態が出現する。

ここまでの話は常磁性体の中での磁気感受率の大きさだけの問題である。ちなみに、磁気感受率は磁場をかけた場合に誘起される磁化の大きさで、どの程度の磁化が有機されるかは、1個の磁化の大きさと温度で定まる（ボルツマン分布）。分布から磁化を計算すると、感受率が絶対温度に反比例するキュリー法の法則が導ける。

もし、原子の磁気モーメントの間に相互作用があると、異なった状況が生じる。磁気モーメントを平行に揃える作用があると、磁気モーメントは巨視的に同じ方向を向き、いわゆる強磁性状態（磁石）になる。一方、反平行（逆向き）に揃える相互作用があると、巨視的な磁化は0で見た目は反磁性体と似ているが、実際には磁気モーメントがきちんと揃った反強磁性状態になる。

鉄などは強磁性を示すが、そのしたの段で同じ程度に d 軌道が埋まっている原子団や、 f 電子が適当に埋まっている希土類などは強磁性にならない。これは、スピンを作っている軌道が最外殻の電子雲に比べて、相対的に小さくなるために隣の原子との相互作用が強くはならないためである。とは言え、これらの原子が1個あたりは強い磁気モーメントを持ちうるのは事実で、それを上手く使うと通常の鉄などより遥かに強い磁石を作ることができる。サマリウムコバルトとかネオジウム磁石は希土類を含む磁石である。

有機物で磁石を作るのは二重の意味で困難である。1 番目は軽元素しか含まず、d 電子や f 電子がないために、分子 1 個がおおきな磁気モーメントを持ちにくい。そして、2 番目は、磁気モーメント同士の相互作用が強くなりにくい。有機物で磁気モーメントを持っているのは基本的にラジカル状態である。従って、それを安定にするのも困難である。こうした困難を乗り越えて有機物で磁石を作る研究も行われている。科学的には興味深い試みであるが工学的に意味を持つものが作り出せるかは、かなり難しいだろうと思う。

物質の界面と接合

物質の表面

この授業のいいことは、トピックス毎に独立性が高いことである。それ故、磁性の話が分からなかった人も、安心して次の話題に入って良い。

さて、表面の話をするわけだけれど、そのきっかけとしてポリスチレンのガラス転移温度の話をしようと思う。

ポリスチレンのガラス転移は 90 摂氏台である。ところが、私も先日 OZ 先生から聞いて驚いたのだけれど、表面のガラス転移温度は 60 摂氏台なのだそうである。つまり、固体の内部と表面でガラス転移温度は 30 摂氏程度もことなっていて、表面はそれだけ早く溶けやすいのだ。どうして、そうなるかはガラス転移の現象論を考えると少しは理解できる。ガラス転移は、基本的には物質中の自由体積が増加すると起こる。では、表面での自由体積はというと、片側は自由空間なわけで、内部に比べると自由体積が大きくなっている。これが、表面のガラス転移温度が内部に比べて低くなることの大雑把な理由である。

高分子に限らず、結晶でも表面では内部と異なることが生じる

—この間に、復習もかねて、タイトバインディングによるバンド構造の話が入る—

表面には、結合が出来ていない軌道が生じる。これをダングリングボンドという。ダングリングボンドの電子エネルギーは、一般に価電子帯と伝導帯の間に来る。つまり、電気的な不純物として働くのである。また、ダングリングボンド同士が結合して表面再構築を起こすこともある。

ダイヤモンドやシリコンを劈開した面はダングリングボンドに満ちている。これらのフレッシュな面に有機分子を蒸着すると、分子の結合が壊れて表面と妙な反応を起こすことがある。それを避けるには劈開後の表面を水素でキャップしてやることが行われる。こうすれば、ダングリングボンドはなくなり、電子レベルは結晶中とは異なるけれども、上に蒸着した有機分子を壊すようなことはなくなる。

今回は、表面研究手段について議論する。