

電気電子工学科学生のための

# 電 子 材 料

摂南大学 工学部 電気電子工学科

井上 雅彦

## まえがき

本書は摂南大学工学部電気電子工学科で開講されている『電子材料』という講義のために書かれたものです。すでにお気づきのように、各ページにかなりの余白をとってあります。講義中のメモはこの余白に書き込んで下さい。従ってノートを教室に持参する必要はありません。ただし、まとめ用のノートを一冊用意して下さい。本書は物理概念が生まれてくる歴史的背景について若干詳しく記述しています。その分、他の教科書よりも冗長になってしまっているきらいがあります。ですから、各人が自分なりにエッセンスをまとめたノートを作成して欲しいのです。

諸君が在学中に電気工学科で学ぶ学問の基幹は、『電磁気学』、『電気・電子回路学』にあるといってもよいと思います。これらの学問を実際に応用し実現する際には、金属、誘電体、半導体、磁性体などの地球に実在する材料の性質をうまく活用しなければなりません。また場合によってはまったく新しい材料の開発が必要になることもあるのです。ところで、物質の性質(電気伝導とか磁性とか)は何によって決まるのでしょうか。本講義では物質のもつ色々な性質を原子電子レベルで理解することを目指します。ここでは、物質中の電子が主役であり、電子が波であるという概念(量子力学の初歩)も出てきます。理解する前になれてしまいましょう。本講義を受講する前に学んでおくと思われる知識は、

**数学：**ベクトルの内積，外積，微分方程式

**力学，物理学：**エネルギー，運動量，運動方程式（特に回転運動），波動

**電磁気学：**静電ポテンシャル，ローレンツ力（電気力，磁気力）

などです。これらは物質中での電子の振舞を調べる際に利用されます。これらの基礎知識については講義中に必要に応じて少しずつ復習してゆきますが、前もって少しでもなれておくとい良いでしょう。なお、『電子材料』では、『電磁気学Ⅰ』とリンクして、主に金属の自由電子論について解説し、さらに誘電体の性質についても触れます。半導体、磁性体については『半導体工学』の方で学びます。

参考書として、また物性の面白さを感じてもらうための副読書として、

**『電子と原子核の発見』，ステイブン・ワインバーグ著，本間三郎訳**

**日経サイエンス社，ISBN 4-532-06260-8 C3042**

をお勧めします。この本は縦書きの本です。また、ちょっと分厚くなりますが、

**『X線からクォークまで』，エミリオ・セグレ著，久保亮五・矢崎裕二訳**

**みすず書房，ISBN 4-622-02466-7 C1042**

もお勧めです。こちらは横書きですけどやはり数式は出てきません。これらの書物を通して、新しい物理概念が生まれる時のあの熱気と感動をすこしでも感じて頂ければ幸いです。

2009年9月26日

井上 雅彦

<http://www.ss.teen.setsunan.ac.jp/>



# 目次

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| まえがき                            | i  |
| 第1章 材料物性工学とは？                   | 1  |
| 付録1・A 単位の接頭語                    | 3  |
| 付録1・B ギリシャ文字                    | 4  |
| 第2章 原子構造                        | 5  |
| 2.1 原子核発見前                      | 5  |
| 2.2 ラザフォードによる原子核の発見             | 5  |
| 2.3 ボーアの原子模型                    | 8  |
| 2.4 電子の粒子性と波動性                  | 11 |
| 2.4.1 ド・ブロイの物質波                 | 11 |
| 2.4.2 シュレディンガーの波動方程式            | 13 |
| 2.5 原子の中の電子の波                   | 15 |
| 付録2・A 原子内電子配置                   | 18 |
| 付録2・B 等速円運動                     | 19 |
| 付録2・C 自由電子に対するシュレディンガー方程式の解     | 20 |
| 第3章 原子の結合                       | 21 |
| 3.1 化学結合                        | 21 |
| 3.2 結晶構造                        | 24 |
| 3.2.1 X線の正体？ ラウエ，エバルト vs ブラッグ父子 | 25 |
| 3.2.2 ラウエの回折理論                  | 25 |
| 3.2.3 ブラッグ反射                    | 26 |
| 3.2.4 結晶格子，結晶面，方向               | 28 |
| 付録3・A ラウエの公式とブラッグの公式の同等性        | 30 |
| 付録3・B 立方晶における $(hkl)$ 面の面間隔について | 31 |
| 付録3・C X線ディフラクトメータによる結晶構造解析      | 32 |
| 第4章 金属の自由電子論                    | 35 |
| 4.1 自由電子                        | 35 |
| 4.2 エネルギーバンド構造                  | 37 |
| 4.3 バンド構造と電気伝導                  | 38 |

|            |                               |           |
|------------|-------------------------------|-----------|
| 4.4        | 状態密度とフェルミ・ディラック分布関数 . . . . . | 43        |
| 4.4.1      | 金属からの熱電子放射 . . . . .          | 46        |
| 付録4・A      | クローニッヒ・ペニーのモデル . . . . .      | 48        |
| 付録4・B      | 三次元金属の状態密度 . . . . .          | 53        |
|            | 斜め読みの功罪 . . . . .             | 55        |
| <b>第5章</b> | <b>誘電材料</b>                   | <b>57</b> |
| 5.1        | 巨視的性質 . . . . .               | 57        |
| 5.1.1      | 直流電界における性質 . . . . .          | 57        |
| 5.1.2      | 交流電界における性質 . . . . .          | 57        |
| 5.2        | 電気分極 . . . . .                | 59        |
| 5.3        | 誘電率と分極 . . . . .              | 62        |
| 5.4        | 誘電分散 . . . . .                | 62        |
| 5.4.1      | 配向分極の誘電分散 . . . . .           | 63        |
| 5.5        | 誘電体の種類 . . . . .              | 64        |
| 5.6        | 圧電効果と焦電効果 . . . . .           | 66        |
| <b>索引</b>  |                               | <b>67</b> |

# 第1章 材料物性工学とは？

諸君が学んでいる電気電子工学の分野には実に多くの学問、技術が含まれている。これらの技術に共通していることは電気エネルギーの利用であり、そのために必須なものはエネルギー変換技術である。すなわち運動、熱、光、化学エネルギーなどから電気エネルギーを得て、さらに逆の変換を行って色々な仕事を行うわけである。そこでは電気磁気学に現れる様々な原理や、各種材料の様々な性質が活用される。身近な例として、電卓などに用いられている太陽電池は半導体の感光起電効果を利用したもので、光エネルギーを電気エネルギーに変換してくれる。電気工学技術を実現する上で、物質の性質(物性)を知ることが不可欠なのである。

材料物性工学において我々が目指すところは、材料が機能する仕組みや原理を原子、電子のレベルで探求、理解し、それに基づいて新材料の開発や、機能効率の向上を図ることである。先の太陽電池を例にとってみよう。どのような物質が効率が良いか、色々な物質についてめくらめっぽうに片っ端からデータを取り、その中で成績の良いものを選ぶ、という方法もある。しかし、もし感光起電効果の正体がわかっており、どのような物性パラメータ<sup>1</sup>が変換効率に影響するかがわかっておれば、そのような物性パラメータをもつ物質を重点的にチェックして行けば良いことになり、開発に要する労力は激減する、というわけである。

本講義では、上のような観点に立ち、学習を進めて行こう。特に物質中の電子の振舞について調べて行くが、最初は1個の原子の中の電子から始めよう。次に、原子と原子が結びつく時に電子はどのような役割を果たすのか、また原子の集団である固体中において電子はどのように振舞うのか、という問題について考えて行こう。途中で電子が波の性質を持つという話も出てくる。これは量子力学(またの名を波動力学という)と呼ばれる学問の最初に出てくる概念であるが、量子力学についてはちょっとかじるだけで深入りはしない<sup>2</sup>。この半年間の講義の最終目標は、材料の電気伝導特性及び誘電特性を電子のエネルギー状態から理解することである。ちょっと硬めの単語が出てきたが、要するに金属と誘電体の性質について学んで頂く。

以下は余談であるが、.....

太陽電池の例のように、色々な働きを示す、いわゆるインテリジェント・マテリアルと呼ばれるような材料の機能は、その物質の表面の性質で決まることが多い。例えば、通常な

---

<sup>1</sup>各物質の性質を特徴づける物質固有の定数。例えば、融点、電気伝導度、膨張率など。本文の例では、バンドギャップなどが重要であろう。

<sup>2</sup>参考書：例えば、裳華房、小出昭一郎著『量子力学 (I) および (II)』東京図書、小出昭一郎著『量子力学の話』など。

らば多くのエネルギーを必要とする化学反応をわずかのエネルギーで実現する触媒と呼ばれる種類の材料がある。触媒反応は触媒表面で生じるため、同じ量の材料を用いるならば、できるだけ表面積を大きくした方が当然効率が良い。一辺の長さ  $L$  の立方体の形をした触媒を考えてみよう。この立方体の体積は  $L^3$  で、対して表面積は  $6L^2$  である。体積に対する表面積の割合は、 $6/L$  となる。従って  $L$  が小さくなるほど表面積の割合が大きくなる。そのような理由から、触媒は通常粉末の状態で使用されるわけである。逆に物質のサイズが小さくなってくると、その物質の表面の性質が際だつてくるともいえる。近年、半導体デバイスの集積化が急速に進み、回路の配線パターンの線幅はミクロン ( $\sim \times 10^{-6}$  m) サイズからナノ ( $\sim \times 10^{-9}$  m) サイズの領域に入ろうとしている。このような微細構造においては、配線材料の性質は、ほとんどその表面の性質であると考えられる。物質表面では、物質内部 (表面に対してバルクという呼び方をする) とはかなり異なっており、これをきちんと押えておかななくては、素子設計はできないことになる。

通常、物質の表面には色々な気体が飛来し、くっついている。人が触ったために汗の成分がくっつくこともある。このような汚染物質は表面の性質を著しく変化させてしまう。従って材料本来の表面の性質を調べるためには、まず最初に清浄な表面を作り、それを一定時間保つ必要がある。気体のない状態、真空状態で実験を行うことが必須なのである。表面の性質を扱う学問のことを表面科学、表面物性工学などと呼ぶ。この学問が真空技術と密接な関係にあるのは上記の理由によるものである。また、半導体デバイスなどでは異なる物質の接合面 (界面) の性質が重要である。界面と表面は親戚のようなものである。表面の上部が真空のかわりに他の固体になったものが界面である。ただ、界面は表面と違って汚染される心配は無い。表面や界面という、疑似的2次元<sup>3</sup>の世界では面白い現象が色々生じているのだが、その話は別の機会にゆずることにしよう<sup>4</sup>。

<sup>3</sup>表面界面には色々なサイズの凹凸があるため完全な二次元ではない。

<sup>4</sup>参考書：例えば、丸善、表面科学シリーズ1、『表面科学入門』

## 付録 1・A 単位の接頭語

単位の 10 の整数乗倍を表すために、下記の接頭語を使って良いことになっている。これらの接頭語のいくつかは本書でも頻繁に現れる。就職試験でもしばしば出題されるようである。理工系では特に 3 の倍数ベキの接頭語は重要であるからチェックしておくこと。大文字小文字にも注意。

— 重要！ —

|    |           |           |           |           |           |            |            |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| 記号 | P         | T         | G         | M         | k         | h          | da         |
| 読み | ペタ        | テラ        | ギガ        | メガ        | キロ        | ヘクト        | デカ         |
| 意味 | $10^{15}$ | $10^{12}$ | $10^9$    | $10^6$    | $10^3$    | $10^2$     | $10^1$     |
|    | d         | c         | m         | $\mu$     | n         | p          | f          |
|    | デシ        | センチ       | ミリ        | マイクロ      | ナノ        | ピコ         | フェムト       |
|    | $10^{-1}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-6}$ | $10^{-9}$ | $10^{-12}$ | $10^{-15}$ |

## 付録1・B ギリシャ文字

物理量を表現するのにギリシャ文字がよく使用される。読み方がよく似ていてまぎわらしい物があるので注意。

— 重要！ —

|                       |       |                         |       |
|-----------------------|-------|-------------------------|-------|
| A, $\alpha$           | アルファ  | N, $\nu$                | ニュー   |
| B, $\beta$            | ベータ   | $\Xi$ , $\xi$           | グザイ   |
| $\Gamma$ , $\gamma$   | ガンマ   | O, $o$                  | オミクロン |
| $\Delta$ , $\delta$   | デルタ   | $\Pi$ , $\pi$           | パイ    |
| E, $\varepsilon$      | イプシロン | P, $\rho$               | ロー    |
| Z, $\zeta$            | ツエータ  | $\Sigma$ , $\sigma$     | シグマ   |
| H, $\eta$             | イータ   | T, $\tau$               | タウ    |
| $\Theta$ , $\theta$   | シータ   | $\Upsilon$ , $\upsilon$ | ウプシロン |
| I, $\iota$            | イオタ   | $\Phi$ , $\phi$         | ファイ   |
| K, $\kappa$           | カッパ   | X, $\chi$               | カイ    |
| $\Lambda$ , $\lambda$ | ラムダ   | $\Psi$ , $\psi$         | プサイ   |
| M, $\mu$              | ミュー   | $\Omega$ , $\omega$     | オメガ   |

## 第2章 原子構造

### 2.1 原子核発見前

物質が原子という小さな粒から構成されているという考え方は古くからあったが<sup>1</sup>，原子がさらに原子核と電子とから構成されていることがわかったのは20世紀に入ってからのことである。その前兆は19世紀の終り頃(1885年)のレントゲンによるX線の発見のあたりに見られる。原子の構造が解明される少し前，1898年，J. J. トムソンは，英国ケンブリッジ大学のキャベンディッシュ研究所で陰極線の実験<sup>2</sup>を行い，物質の基本的な構成要素である電子を発見した。(同じ頃，アーネスト・ラザフォード<sup>3</sup>が同研究所に留学していた。後に彼によって原子核が，また彼の弟子の一人であるチャドウィックにより中性子が発見された。)

トムソンが発見した電子は負の電荷を持つものであった。原子は電氣的に中性であるから，原子が電子を含んでいるとすると，原子は電子の他に正の電荷を持つ物質を含んでいなければならない。トムソンはこのことから，正の電荷を持つ連続的な物質の中に，電子が所々に埋め込まれていると考えた。これはちょうどプリンの中に干しぶどうが埋め込まれているのと似ているため，プリン・モデルと呼ばれる<sup>4</sup>。このモデルでは，原子の密度は一樣である。ほとんど同じ頃，日本の長岡半太郎は，電子は原子の中央にある正電荷物質のまわりを回転しているという，土星モデルを提案していた。この場合，原子の質量は原子の中央部に集中することになる。トムソンの測定によると，電子の質量は，原子全体の数千分の一というとても軽いものであることがすでにわかっていたからである。どちらが原子の構造として適当か，それは実験によって偶然に明かにされた。

### 2.2 ラザフォードによる原子核の発見

ラザフォードは1898年にキャベンディッシュ研究所からカナダのマギル大学に招聘され，そこで色々な放射能に関する研究を行った。 $\alpha$ 線， $\beta$ 線， $\gamma$ 線という放射線の名称はラ

<sup>1</sup>原子の概念が歴史上最初に現れたのは，紀元前5世紀の終り頃，ギリシャの哲学者，レウキッポスとデモクリトスによる。

<sup>2</sup>諸君は1年次に物理学実験で電気素量  $\frac{e}{m}$  の測定を行うが，あれを思い出して欲しい。ちなみにトムソンは28歳でキャベンディッシュ研究所の教授に抜擢される程優秀な人であったが，もともと理論家で実験はあまり上手ではなかったそうである。

<sup>3</sup>ニュージーランド出身。英国からの移民の子。1895年24歳の時に奨学金を得てキャベンディッシュ研究所に留学。あだ名は”ワニ”

<sup>4</sup>いうまでもないが，干しぶどうが電子で，プリンが正電荷物質である。

ザフォードによるものである。ちなみに原子核の発見において重要な役割を演じる  $\alpha$  線の正体は、ヘリウム原子核  ${}^4\text{He}^{2+}$  である。ラザフォードは1907年に再び英国へ帰り、マンチェスター大学へ移った。やってきてすぐに、ドイツ人のポストドクター<sup>5</sup>、H.W. ガイガーとニュージーランド出身の学生、A. マースデンに図 2.1 のような実験を指示した。この実験はラザフォードがマギル大学で行っていたもので、 $\alpha$  粒子線は金箔を通過しても若干広がる程度で、大きな角度で散乱されるものは無いことを彼は良く知っていた。ただほんの気まぐれで後方散乱するかどうかの確認実験をさせてみたのである。それから数日後、非常に興奮したガイガーがラザフォードの所にやってきてごくわずかの  $\alpha$  粒子が後ろに跳ね返されることを報告した。

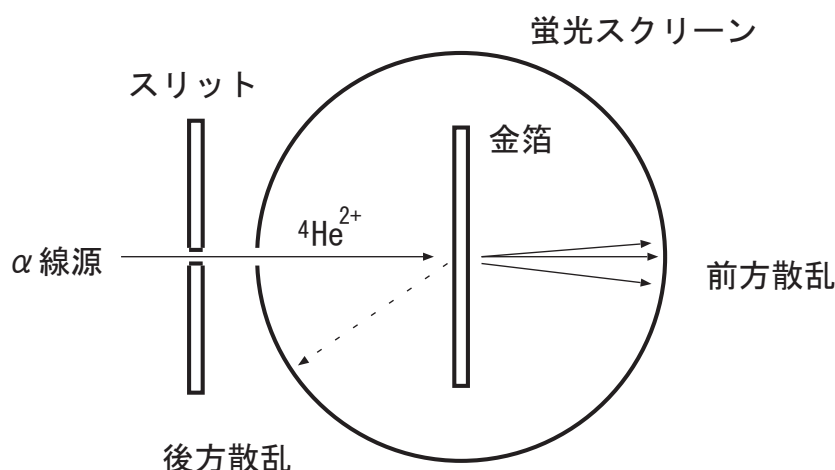


図 2.1: ラザフォード散乱の実験。ポロニウム 218 から発生した  $\alpha$  粒子線を薄い金箔にあて、散乱する  $\alpha$  粒子を蛍光板 (ZnS) で検出する。ほとんどの  $\alpha$  粒子は、実線矢印のように前方に散乱されるが、ごくわずかに破線矢印のように後方散乱されるものがある。

その後ガイガーとマースデンはこの実験を繰り返し、ほとんどの粒子は散乱角 0.87 度以内 (ほとんど前方) で散乱されるが、二万回に一回の割合で後方散乱 (90 度を越える散乱) が生じることをつきとめた。これは驚くべき結果であった。もしティッシュペーパーに鉄砲玉を打ち込んで、それが跳ね返ってきたら、諸君はこれを信じられるだろうか？これを説明するための色々なモデルが、ラザフォードの頭をよぎり、そして消えていった。1911 年に彼がついにひねり出した最終的な結論は次のようなものである。

一つの原子の全質量は原子の中央部のごく小さな領域に集中していて、それは正の電荷を持っている (原子核)。電子はその原子核のまわりをまわっていて、原子全体の電荷はゼロとなっている。この原子に  $\alpha$  粒子を照射すると  $\alpha$  粒子は電子よりも何千倍も重いために、原子核周辺の電子に衝突してもその軌道はほとんど変化せず、前方に通過してしまう。しかし、たまたま原子中央部の原子核に衝突すると、原子核は充分大きな質量を持ってい

<sup>5</sup> 欧米では博士課程 (ドクターコース) 終了後に研究員として他国の大学や研究所で数年間修行をつんでから本格的に就職するというケースが多い。この数年間の任期で働いている研究員のことをポストドクターと呼ぶ。若くて活気に溢れた研究者たちである。

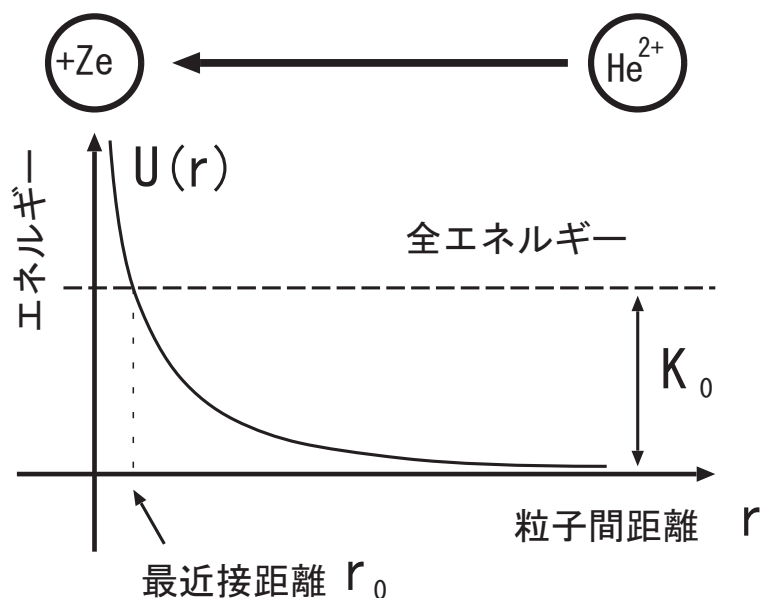


図 2.2: 原子核と  $\alpha$  粒子との衝突。 $\alpha$  粒子の運動エネルギー  $K_0$  が大きい程、つまり速度の大きな粒子程、原子核に接近できる。

のために、 $\alpha$  粒子は後方に跳ね返されるのである。(これをラザフォード後方散乱と呼んでいる。) ただし、原子核は重いけれども非常に小さなサイズのものなので、 $\alpha$  粒子がこれと衝突する確率は非常に小さいのである<sup>6</sup>。

ところでラザフォードは原子核のサイズをどのようにして割出したのであろうか？これは諸君が良く知っているエネルギー保存則からある程度簡単に導ける。原子番号  $Z$  の原子核は  $+Ze$  の正電荷を帯びている。ここで  $e$  は電気素量 ( $e = 1.6 \times 10^{-19}$  [C]) である。図 2.2 に示すように  $+2e$  の電荷を帯び、運動エネルギー  $K_0$  を持つ  $\alpha$  粒子が原子核に近付くとクーロン反発力により減速される。原子核と  $\alpha$  粒子が最も近付いた地点  $r_0$  では、 $\alpha$  粒子の速度は 0、即ち運動エネルギーは 0 となり、全エネルギーは一定に保存されるから、このエネルギーは全てクーロンポテンシャルエネルギーに変わったものと考えられる。

粒子間の距離を  $r$  とすると、この二つの粒子からなる系の全エネルギー  $E = K(r) + U(r)$  は、 $r \rightarrow \infty$  の時  $E = K_0$ 、また、最近接距離  $r_0$  において  $E = U(r_0)$  となる。ポロニウム 218 から放出された  $\alpha$  粒子のエネルギーはわかっていて、またクーロンポテンシャルは、 $U(r) = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  であるから、 $K_0 = U(r_0)$  より  $r_0 \sim 10^{-13}$  [m] を得る。これはあくまで最近接距離であるから、原子核本体はこれよりも小さいはずである。ラザフォードの時代には最近接距離しかわかっていなかったが、それでも原子全体からみれば充分小さなものであることははっきりしていたのである。

ちょうどこの頃、コペンハーゲン出身の若き理論物理学者ニールス・ボーア (当時 26 歳) がキャベンディッシュ研究所に客員研究員として訪れていた。ボーアはケンブリッジでラザフォードと出会い、強くその影響をうけた。彼はラザフォードの提案した原子モデルの間

<sup>6</sup> 一個の原子の直径は約  $10^{-10}$  [m]。これに対して原子核の直径は約  $10^{-15}$  [m] で 5 桁も小さい。

題点と、原子からの光の輻射、あるいは原子による光の吸収に関して開始した。ボーアの理論は1913年に発表され、アインシュタインによって絶賛された。しかしその後、量子力学上の問題(不確定性原理)をめぐって両者は対立することになる。量子力学がまさに生まれようとしている時代でもあった。

## 2.3 ボーアの原子模型

ラザフォードの大発見はまた、新しい問題をも含んでいた。彼のモデルでは、原子核のまわりを電子が回転している。電磁気学によれば、回転運動(付録2・A)をする荷電粒子からは電磁波あるいは光が輻射され、粒子のエネルギーは次第に失われていく。運動エネルギーの減少とともに回転半径も減少して行くので最後に電子は原子核に落ち込んでしまう。また、この時輻射される光の波長は連続的に変化するはずであるが、実際には原子からは特定の波長の光しか放出されないことが分光学的実験から明かにされていた。

ボーアはこの問題について深く考え込んでいた。悩めるボーアにあるとき友人がバルマーの公式<sup>7</sup>

$$\nu = R \cdot \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (n = 1, 2, \dots, \quad m = 1, 2, \dots) \quad (2.1)$$

をちょっと覗いてみてはどうかと勧めた。『バルマーの公式をみると、たちまち私にはいっさいが明かとなった。』ボーアは何年も経ってからこう言っている。

水素原子( $Z = 1$ )についてのボーアの原子模型は次のようなものである。図2.3に示すように正電荷を帯びた原子核のまわりを負の電荷を帯びた電子が回転しているとする。円運動においてはこれら粒子間に働くクーロン引力 $F_C$ と遠心力 $F_A$ がつりあっている。

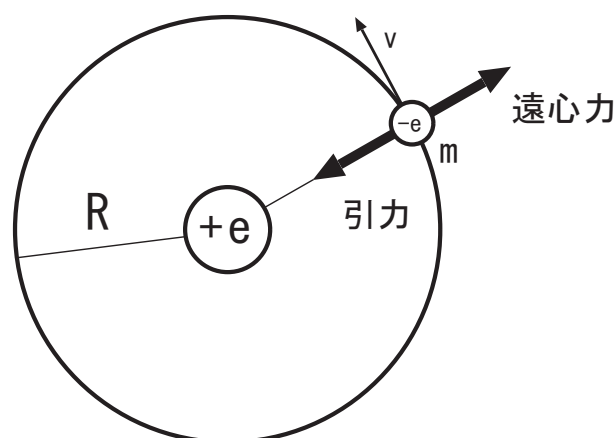


図 2.3: 水素原子における電子の円軌道

<sup>7</sup>バルマーは高校の数学の先生であった。数式をいじったりするのが趣味で、あるとき(当時60歳)水素原子からの発光スペクトルの波長の数列(実験値)に一定の規則があることを発見した。諸君も高校の数学で、与えられた数列を一つの数式で表すという問題を解いたことがあると思う。この公式は非常に正確に発光波長を再現した。このような公式を理論式と区別して経験式と呼ぶ。

ここで  $F_C = e^2/4\pi\epsilon_0 R^2$  および  $F_A = mv^2/R$  であるから、これらのつりあいから

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^2} = \frac{mv^2}{R} \quad (2.2)$$

式 2.2 より,

$$\begin{aligned} \text{運動エネルギー : } T &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \\ \text{ポテンシャルエネルギー : } V &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \\ \text{全エネルギー : } W = T + V &= -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \end{aligned} \quad (2.3)$$

を得る。このエネルギーは電磁波となって次第に消滅して行くのであろうか？ボーアはここで、後にボーアの量子条件と呼ばれる仮定を導入した。導入された時点では正体の良くわからない仮定であった。現在ではこの条件は電子が定在波を作る条件であると解釈されている。少し話は前後するのだが....。ボーアがこの理論を発表したのは1912年(ボーア27歳)の時であったが、その9年後には、全ての粒子は波動性を持ち、その波長は  $\lambda = h/mv$  で与えられることを提案した<sup>8</sup>。このことを用いるとボーアの量子条件は次のように説明される。

唐突だが、電子が波としての性質を持つということを認めよう。波と言うからには何かが振動している筈である。電子の場合は何が振動しているのか？これについては次節でほんの少しだけ触れるが、とにかく波だとしよう。その波長は速度と質量で決まり、 $\lambda = h/mv$  だとする。電子が半径  $R$  の円軌道を描いているとすると、原子を一周した軌道の長さは  $2\pi R$  である。電子の波がこの軌道上に安定に存在するには、一周して戻ってきた波のお尻が発点にちょうど納まらなければならない(図 2.4)。即ち、

$$2\pi R = n\lambda = n \cdot \left( \frac{h}{mv} \right), \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.4)$$

これが **ボーアの量子条件** で、軌道上に電子の定在波が生じる条件となっている。この条件を満たす軌道のみが電磁波を放射すること無く安定に存在すると考えたのである。ただし、その理由はその時点では明かではなかった。そう考えれば実験事実をうまく説明できたということである。

式 2.4 より  $v = (h/2\pi mR)n$  となるからこれと式 2.3 と組み合わせると、

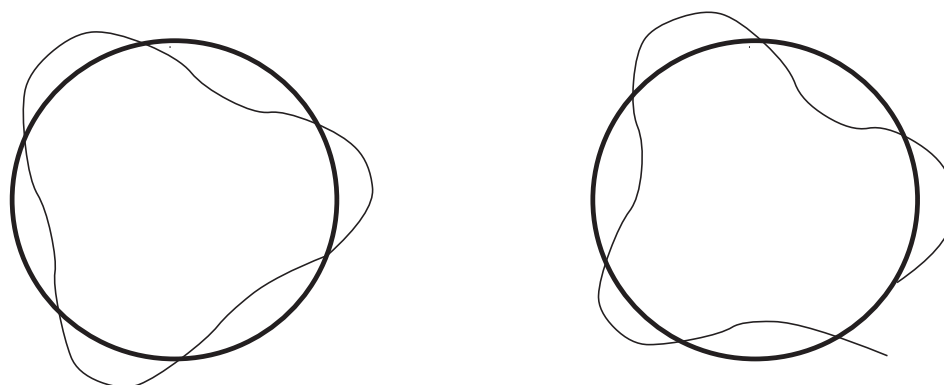
$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \frac{1}{m^2 R^2} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \cdot n^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} \quad (2.5)$$

従って水素原子中で電子の取りうる軌道半径  $R_H$  は、

$$R_H = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \quad (2.6)$$

---

<sup>8</sup>物質波。ド・ブローイ波長。 $h$  はプランク定数と呼ばれる非常に小さな値を持つ定数で、量子力学では頻繁に現れる。



定在波を作る場合

定在波にならない場合

$$2\pi R = n\lambda \quad (n=3)$$

図 2.4: ボーアの量子条件。軌道上で電子の波がうまく閉じれば定在波となり、その軌道は安定に存在する。

となる。具体的な数値を見積もってみよう。

$$\text{プランク定数: } h = 6.626 \times 10^{-34} \quad [\text{Js}]$$

$$\text{電子の質量: } m = 9.109 \times 10^{-31} \quad [\text{kg}]$$

$$\text{真空誘電率: } \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \quad [\text{F/m}]$$

$$\text{電子の電荷: } e = 1.602 \times 10^{-19} \quad [\text{C}]$$

という値を用いると、

$$R_H = 0.529 \times 10^{-10} \times n^2 \quad [\text{m}] = 0.529 \times n^2 \quad [\text{\AA}] \quad (2.7)$$

つまり電子が取りうる軌道半径はとびとびの値をもつ。最低エネルギーを持つ  $n=1$  の軌道半径は、式 2.7 より  $R_H = 0.529 \quad [\text{\AA}]$  となる<sup>9)</sup>。これを **ボーア半径** と呼ぶ。式 2.3 と式 2.6 より、電子の取りうるエネルギー  $W$  は、

$$\begin{aligned} W &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi me^2}{\epsilon_0 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{13.6}{n^2} \quad [\text{eV}] \end{aligned} \quad (2.8)$$

最低のエネルギーは  $W_H = 13.6 \quad [\text{eV}]$  となり、これを**ボーアエネルギー** と呼ぶ。 $W_n = -13.6/n^2$  の状態から  $W_m = -13.6/m^2$  の状態へ電子のエネルギー状態が変化する時、 $h\nu =$

<sup>9)</sup>  $1 \quad [\text{\AA}]$  (オングストローム)  $= 10^{-10} \quad [\text{m}]$ 。水素原子の直径が約  $1 \quad [\text{\AA}]$  だと思っておけば良い。

$W_n - W_m$  のエネルギーを持つ光を吸収または放出する ( $\nu$  は光の振動数。) とすれば,

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \cdot \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (n = 1, 2, \dots, \quad m = 1, 2, \dots) \quad (2.9)$$

となり, 式 2.1 のバルマーの公式と良く一致する。二つの式を比べると,

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \quad (2.10)$$

を得る。ここまでの話は、ボーアが量子条件をたまたま発見し、それによってバルマーの経験式を説明することに成功したようにみえかもしれない。しかし実際は逆で、ボーアはバルマーの公式から量子条件を発見したのである。

この理論はアインシュタインによって絶賛された。彼はこう述べている。『ボーアのように独特な直観と知覚力を備えた人にとってはスペクトル線と原子の電子殻構造についての主要な法則を発見し、また同時にそれが化学に対して持っている意味までつかんでしまうのに、この不確実な、また矛盾を含んだ土台で充分であったのだが、私にとってはそれは奇跡としか思われなかった。これは思考の領域における音楽性と言うものの最高の現れである。』ボーアの理論は前期量子論と呼ばれる。この論文は量子力学の幕開けを告げる重要な論文であった。<sup>10</sup>

## 2.4 電子の粒子性と波動性

### 2.4.1 ド・ブロイの物質波

本題に入る前に光の粒子性と波動性について簡単に述べる。光の本性についてはニュートンの粒子説とホイヘンスらの波動説の対立があった。もし波であるなら振動している物質は何かという問題が長く議論されたが、マックスウェルの電磁波理論がヘルツによって実験的に確認され、電磁気力の振動が空間を伝わるのが光の本性であることが明かとなった(1886年)。しかしその後、光電効果(1905年)<sup>11</sup>やコンプトン効果(1923年)などの実験結果が現れ、光の粒子性も疑う余地のないものであることが明かとなり、光は粒子性と波動性という二重性を持った不思議な存在だということになった。

1924年、フランスのド・ブロイは、波であると思われていた光が粒子性を示すのであれば、粒子と考えられている電子などにも波動性があっても良いのではないかと考え、運動量  $p = mv$  で動く粒子(質量  $m$ , 速度  $v$ ) には、波長  $\lambda = h/p$  の波が付随していると仮定した。これをド・ブロイの **物質波** と呼ぶ。この驚くべき想定は、幾つかの実験(電子回

<sup>10</sup> ボーアの理論は水素以外の原子ではあまりうまくいかなかった。これは一つの原子内に複数の電子が存在する場合、電子同士の作用を考慮する必要があるからである。c.f. 多体問題。

<sup>11</sup> アインシュタインがノーベル賞をもらったのは有名な相対性理論ではなく、この光電効果に関する論文であった。

折など<sup>12)</sup>によって正しいことが証明された。光にしる、粒子にしる、ある条件下で粒子性が、また別の条件下で波動性が表にあらわれてくる。このようなものを**量子**とよび、量子を扱う学問を量子力学という。

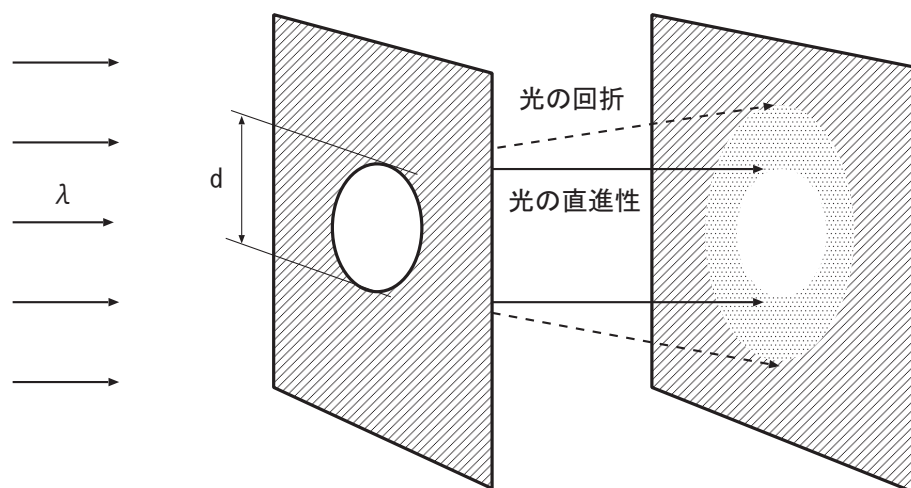


図 2.5: 光の粒子性と波動性。穴の直径  $d$  が光の波長  $\lambda$  に比べて充分大きければ光は直進するが(光の粒子性),  $d$  が  $\lambda$  と同程度になると, 光は回折する(光の波動性)。

まず, 光について考えてみよう。図 2.5 のように直径  $d$  の穴のあいた板を通して波長  $\lambda$  の平行光線がスクリーンに照射されているケースについて考える。 $d \gg \lambda$  であれば光は直進し, スクリーンには直径  $d$  の明るい円が現れるであろう。これは光の粒子性であり, 幾何光学という学問分野で扱われる。一方, もし  $d \sim \lambda$  であると光は穴の外側へ回り込み, いわゆる回折現象が生じ, スクリーン上に  $d$  よりも大きな直径の円が現れる。これは光の波動性の現れであり, 波動光学という学問分野で扱われる。以上のことから, **粒子をその波長と同程度のサイズの空間に閉じ込めると波動性が顕著となる** ことがわかる。

このことを電子に当てはめてみよう。金属中の自由電子の速度は最も速いもので,  $v_e \sim 10^6$  [m/s] くらいである。プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  [Js]  $\sim 10^{-33}$  [Js],

また電子の質量  $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$  [kg]  $\sim 10^{-30}$  [kg]

とすると, ド・ブロイ波長は  $\lambda = h/m_e v_e \sim 10^{-33}/10^{-30} \times 10^6 \sim 10^{-9}$  [m] = 10 [Å] となる。

結晶中における原子間距離は  $\sim 1$  [Å] くらいであるから, 結晶中における電子の振舞いを調べる時には電子を波として扱わなければならない<sup>13</sup>。

<sup>12</sup>電子の波がおこす干渉現象は1921年から1923年の間にニューヨークのベル研究所でダヴィッソンとクンスマンによって観測されていたが, その時点ではそれと気づいていなかった。1925年, 駆け出しの物理学者だったエルザッサーはド・ブロイの論文を読んで, この実験を電子回折として説明した。その結果を彼がアインシュタインに話すと, アインシュタインは、『君, 君は金鉱を捜し当てたのです。』と答えたという。

<sup>13</sup>試しに人間のド・ブロイ波長を計算してみよう。体重 100 [kg] の人間が 1 [m/s] の速度で走ったとしよう。上と同様に計算すると  $\lambda \sim 10^{-35}$  [m] となり, ほとんど 0 とみなして良いことがわかる。実生活において人間の波動性はまったく無視できるのである。

### 2.4.2 シュレディンガーの波動方程式

光は電磁場の振動であり、音は空気密度の振動である。概して波というものはなんの振動である。電子が波であるならば、一体何が振動しているのでしょうか？ウィーン生まれのシュレディンガーが電子波に対する波動方程式を考案した時、それはまだ明かではなかった。彼はとりあえず振動するものを  $\psi(\mathbf{r}, t)$  (空間ベクトルと時間の関数) とおき、この関数が従うべき方程式を作った。1926年(シュレディンガー39歳)のことである。この関数を **波動関数** といい、方程式を**シュレディンガー方程式** と呼ぶ。いくつかの現象に対してこの方程式を適用したところ、非常に良い結果が得られ、シュレディンガー方程式の妥当性が確認された。しかしながら波動関数そのものの解釈については長く議論され、今日でも未だにはっきりしない部分もあるらしい。現在では  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  がその量子の存在確率密度を表すものと解釈されている。量子がその波長と同程度のサイズの領域に閉じ込められた時、我々は量子の位置を正確に決定することはできない (**不確定性原理**)。そのかわり、その位置に存在する確率を決めることができるのである<sup>14</sup>。古典的粒子の運動がニュートン方程式によって表現されたように、量子の運動は、シュレディンガー方程式によって記述されるのである。

シュレディンガー方程式の一般形は、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right\} \cdot \psi(x, y, z, t) = j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \cdot \psi(x, y, z, t) \quad (2.11)$$

である。(  $\hbar = h/2\pi$  ) もし波動関数が時間を含まなければ、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right\} \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (2.12)$$

ここで  $U(x, y, z)$  はポテンシャルエネルギーである。一例として、何者にも束縛されない電子、自由電子、に対して式 2.12 を解くと (付録 2・C),

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0 \cdot e^{j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.13)$$

を得る。ここで  $\mathbf{k}$  は波数ベクトルと呼ばれ、その向きが波の進行方向を示し、大きさは  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  である。つまり、波数ベクトルは波の性質を表すベクトルといえる。

式 2.13 が平面波を表していることを示そう。池に小石を投げると同心円上の波紋が広がる。海岸線にうち寄せる波はなぜか海岸線と平行になる。これらの例において我々は波の形を、波の頂上を結ぶ図形の形としてとらえている。波の頂上では波の位相が等しくなっている。つまり波面の形状は、同一位相を持つ場所を結ぶことによって明かとなる。式 2.13

<sup>14</sup>例えば、私の家内は朝私を送り出した後、私が摂南大学のどこに居るのか正確に知ることはできない。しかし ~ 80% の確率で 2 号館 2 階の私の居室にいるであろうし、残りの 20% は講義室にいるであろうとあたりをつけることができる。また、お昼時になればほぼ 100% 職員食堂に居ることが予測できるのである。私の存在確率はまわりの環境、条件によって変わってくる。

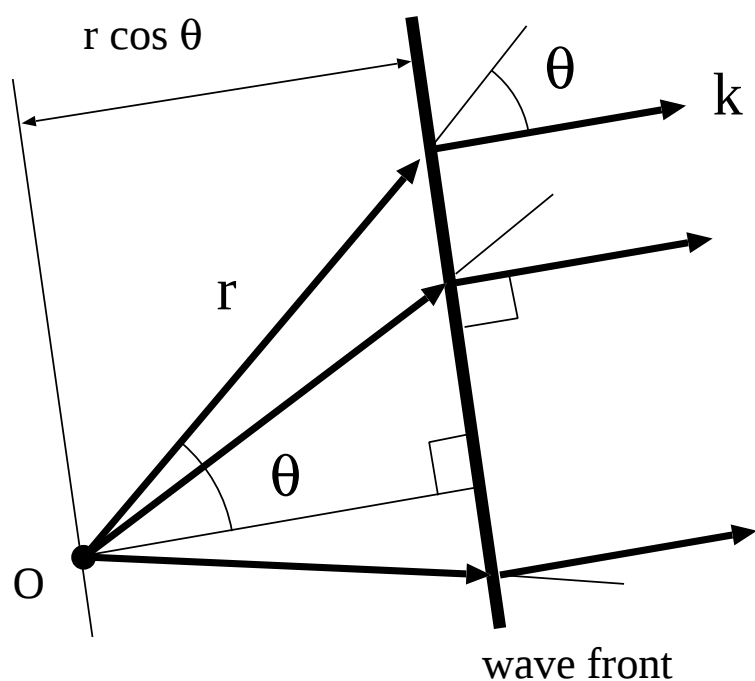


図 2.6:  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  の波面形状。波数ベクトル  $\mathbf{k}$  に垂直な面上では任意の点において  $r \cdot \cos \theta = \text{const.}$  即ち,  $k \cdot r \cdot \cos \theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \text{const.}$  となる。

において  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ,  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  とし,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = C(\text{const.})$  とおくと

$$k_x x + k_y y + k_z z = C \quad (2.14)$$

となり, これはベクトル  $\mathbf{k}$  に垂直な平面の方程式である。

## 2.5 原子の中の電子の波

前節までの内容を簡単にまとめておこう。まずトムソンが電子を発見し、原子が電氣的に中性であるためには、原子に正の電荷が含まれなくてはならないことを指摘した。次にラザフォードが  $\alpha$  粒子の散乱実験から、正の電荷は原子の中心のごく狭い領域に集中しており、さらに原子の質量も原子中心に集中していることを発見し、原子核のまわりに電子が回転しているモデルを提案した。このモデルでは電子は安定に存在することができないという問題があったが、ボーアは理由は良くわからないが、ある条件を満たす電子軌道は安定に存在するというモデルを提案した。この条件は電子の波が定在波を形成する条件であると解釈すれば良いことがド・ブロイにより示された。電子の波とは電子の存在する確率の波である。

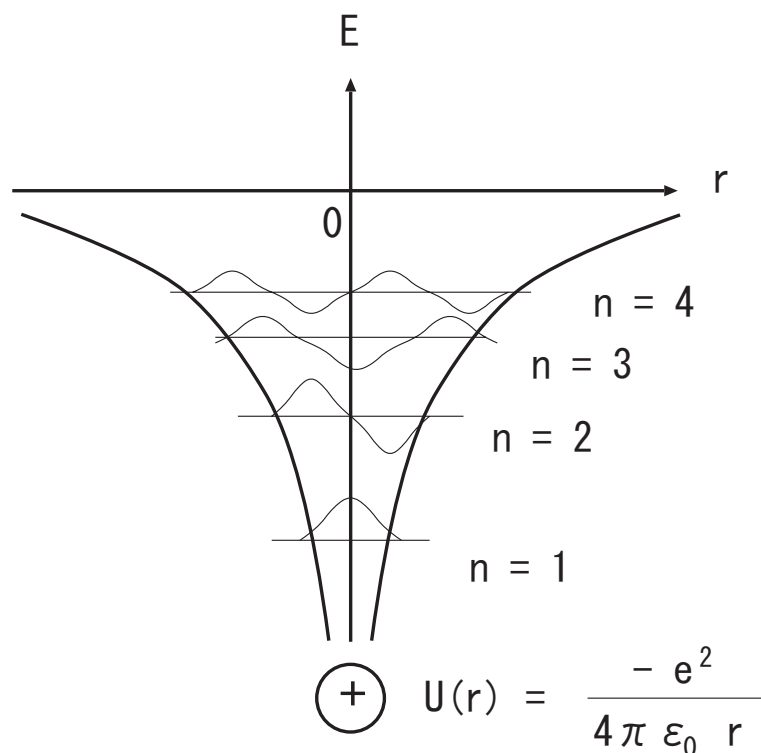


図 2.7: 原子核の正電荷によるクーロンポテンシャル  $U(r) = e^2/4\pi\epsilon_0 r$  に閉じ込められた電子の波を模式的に示したもの。 $n$  の値が大きくなると軌道半径が大きくなり、エネルギーも大きくなる。エネルギー準位の間隔は  $n$  が大きくなるにつれて小さくなっている。

さて、原子の中で電子はどのような波を形成しているのであろうか。一番単純な水素原子について考えよう。ここでは電子は原子核の正電荷から受けるクーロン引力  $F = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$  によって原子内に閉じ込められているわけであるから、式 2.12 においてクーロンポテンシャル  $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  を代入して解けば良い。数学は省略するが、定在波となる解が得られ

る。これらの波はいくつかの自然数によって特徴づけられる<sup>15</sup>。このような自然数を量子数という。原子内に存在する電子の三次元的な定在波を特徴づける量子数は4つである。

**主量子数  $n$** ：軌道半径およびエネルギーに対応しており、次のように呼ばれる。

$$\begin{array}{ccccccc} n & = & 1, & 2, & 3, & 4, & \dots \\ & & \text{K 殻} & \text{L 殻} & \text{M 殻} & \text{N 殻} & \dots \end{array}$$

**軌道量子数  $l$** ：軌道の形状に対応している。主量子数  $n$  の電子殻 (shell) には  $(n-1)$  個の軌道が存在し、それぞれ

$$\begin{array}{cccccccc} l & = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & \dots, (n-1) \\ & & \text{s 軌道} & \text{p 軌道} & \text{d 軌道} & \text{f 軌道} & \text{g 軌道} & \dots, \end{array}$$

と呼ばれる。

**磁気量子数  $m_l$** ：軌道面の傾きに対応している。磁場中でこの量子数の違いが現れるのでこのように呼ばれる。軌道量子数  $l$  の軌道においては

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, 0, 1, \dots, -l+1, -l$$

という軌道面の傾きが存在する。

**スピン量子数  $s$** ：自転方向に対応している。各軌道の電子に対して  $s = +1/2$  (up,  $\uparrow$ ) または  $s = -1/2$  (down,  $\downarrow$ ) の二方向が存在する。

殻内の電子軌道すべてに電子が配置された状態を**閉殻構造**と呼ぶ。原子が他の原子と接触する際には最外殻の電子 (価電子) が関与してくる。従って価電子は原子の化学的性質を決定する重要な役割を担っている。

<sup>15</sup>例えば、長さ  $L$  のギターの弦を弾くと  $n \cdot (\lambda/2) = L$ ,  $n = 1, 2, \dots$  を満たす波長の音だけが長時間安定に響いている。このとき、各波は自然数  $n$  によって特徴づけられる。即ち、 $n = 1$  なら基音 (base note),  $n = 2$  なら倍音 (harmonics, overtones) といった具合である。なお、この  $n$  はこの場合、波の節の数に対応している。

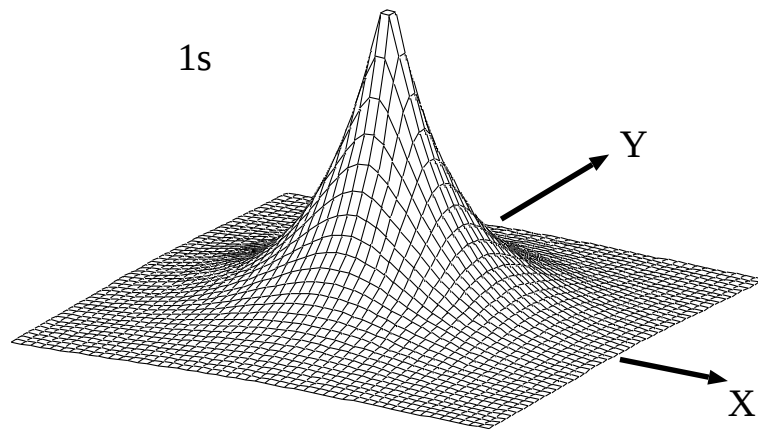


図 2.8:  $1s$  軌道の波動関数。 $K$  殻には  $s$  軌道しか存在しない。 $s$  軌道は球対称なので、軌道面の傾きは存在しない。

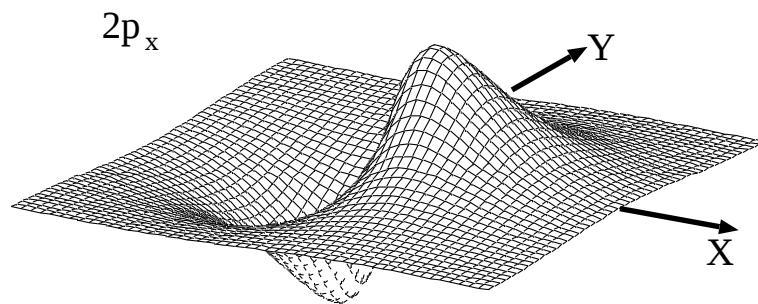


図 2.9:  $2p_x$  軌道の波動関数。 $L$  殻には、 $s$  と  $p$  軌道が存在する。 $p$  軌道は 2 回対称なので軌道面の傾きは  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  の 3 種類がある。三つの軌道を合わせると球対称となり、安定化する。

## 付録2・A 原子内電子配置

表 2.1 原子内の電子配置

| 原子番号 | 元素 | K<br>(n=1) | L<br>(n=2) |            | M<br>(n=3) |            |            | N<br>(n=4) |            |            |            |
|------|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|      |    | s<br>(l=0) | s<br>(l=0) | p<br>(l=1) | s<br>(l=0) | p<br>(l=1) | d<br>(l=2) | s<br>(l=0) | p<br>(l=1) | d<br>(l=2) | f<br>(l=3) |
| 1    | H  | 1          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 2    | He | 2          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 3    | Li | 2          | 1          |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 4    | Be | 2          | 2          |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 5    | B  | 2          | 2          | 1          |            |            |            |            |            |            |            |
| 6    | C  | 2          | 2          | 2          |            |            |            |            |            |            |            |
| 7    | N  | 2          | 2          | 3          |            |            |            |            |            |            |            |
| 8    | O  | 2          | 2          | 4          |            |            |            |            |            |            |            |
| 9    | F  | 2          | 2          | 5          |            |            |            |            |            |            |            |
| 10   | Ne | 2          | 2          | 6          |            |            |            |            |            |            |            |
| 11   | Na | 2          | 2          | 6          | 1          |            |            |            |            |            |            |
| 12   | Mg | 2          | 2          | 6          | 2          |            |            |            |            |            |            |
| 13   | Al | 2          | 2          | 6          | 2          | 1          |            |            |            |            |            |
| 14   | Si | 2          | 2          | 6          | 2          | 2          |            |            |            |            |            |
| 15   | P  | 2          | 2          | 6          | 2          | 3          |            |            |            |            |            |
| 16   | S  | 2          | 2          | 6          | 2          | 4          |            |            |            |            |            |
| 17   | Cl | 2          | 2          | 6          | 2          | 5          |            |            |            |            |            |
| 18   | Ar | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          |            |            |            |            |            |
| 19   | K  | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          |            | 1          |            |            |            |
| 20   | Ca | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          |            | 2          |            |            |            |
| 21   | Sc | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 1          | 2          |            |            |            |
| 22   | Ti | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 2          | 2          |            |            |            |
| 23   | V  | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 3          | 2          |            |            |            |
| 24   | Cr | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 5          | 1          |            |            |            |
| 25   | Mn | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 5          | 2          |            |            |            |
| 26   | Fe | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 6          | 2          |            |            |            |
| 27   | Co | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 7          | 2          |            |            |            |
| 28   | Ni | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 8          | 2          |            |            |            |
| 29   | Cu | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 1          |            |            |            |
| 30   | Zn | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          |            |            |            |
| 31   | Ga | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 1          |            |            |
| 32   | Ge | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 2          |            |            |
| 33   | As | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 3          |            |            |
| 34   | Se | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 4          |            |            |
| 35   | Br | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 5          |            |            |
| 36   | Kr | 2          | 2          | 6          | 2          | 6          | 10         | 2          | 6          |            |            |

## 付録 2 ・ B 等速円運動

等速円運動について復習しておこう。図 2.10(A) に示すように中心  $P$  点に長さ  $R$  の糸で結びつけられた質量  $m$  の粒子が一定の速度  $v$  で運動している場合について考えてみよう。まず、速度の方であるが、速度の定義は、**単位時間にどれだけ位置が変化するか** ということであるから、ある時刻  $t$  における粒子の位置ベクトル  $\mathbf{r}(t)$  が  $\Delta t$  秒後に  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  に変化したとするとこの時の速度は定義から、

$$\mathbf{v}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.15)$$

ここで、 $|\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)|$  は近似的に  $R\Delta\theta$  に等しく、また、角速度 (単位時間に変化する角度) を  $\omega = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t}$  と定義すれば、式 2.15 から、

$$v(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{R\Delta\theta}{\Delta t} = R \cdot \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = R \cdot \omega, \quad \omega = v/R \quad (2.16)$$

となる。次に加速度について考えてみよう。図 2.10(B) に示すように、円運動においては速度ベクトルは軌道の接線方向を向いている。ある時刻  $t$  における速度ベクトル  $\mathbf{v}(t)$  が  $\Delta t$  秒後に  $\mathbf{v}(t + \Delta t)$  に変化したとする。これらの速度ベクトルのなす角は  $\Delta\theta$  である。加速度の定義は**単位時間にどれだけ速度が変化するか** ということであるから、

$$\mathbf{a}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{v}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{v\Delta\theta}{\Delta t} = v \cdot \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = v \cdot \omega \quad (2.17)$$

即ち、 $a = v^2/R$  となる。

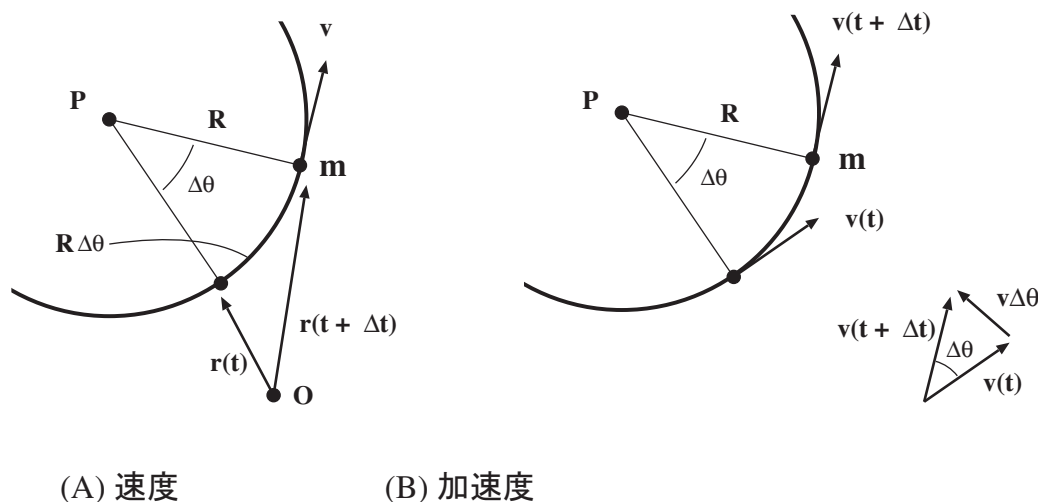


図 2.10: 等速円運動。速度  $v$  , 加速度  $a$  と角速度  $\omega$  との関係。

## 付録2・C 自由電子に対するシュレディンガー方程式の解

自由電子は束縛されていない電子である。 $U(\mathbf{r}) = 0$  とおくと式 2.11 は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right\} \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (2.18)$$

となる。簡単のため時間依存性は省略した。 $\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$  として式 2.18 に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\ddot{X}YZ + X\ddot{Y}Z + XY\ddot{Z}) = EXYZ \quad (2.19)$$

両辺を  $-(\hbar/2m)XYZ$  で割ると、

$$\begin{aligned} \frac{\ddot{X}}{X} + \frac{\ddot{Y}}{Y} + \frac{\ddot{Z}}{Z} &= -\frac{2mE}{\hbar^2} \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} (E_x + E_y + E_z) \\ &= -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ \left( \frac{\ddot{X}}{X} + k_x^2 \right) + \left( \frac{\ddot{Y}}{Y} + k_y^2 \right) + \left( \frac{\ddot{Z}}{Z} + k_z^2 \right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

式 2.20 が成立するためには左辺の三つの ( ) の中身がそれぞれ 0 にならなければならない。従って

$$\ddot{X} + k_x^2 X = 0 \quad (2.21)$$

$$\ddot{Y} + k_y^2 Y = 0 \quad (2.22)$$

$$\ddot{Z} + k_z^2 Z = 0 \quad (2.23)$$

という三つの微分方程式になる。 $\ddot{X} = \frac{d^2 X}{dx^2}$  の意味である。一番目の方程式を解いてみよう。 $X = e^{\alpha x}$  とおいて代入すると、 $\dot{X} = \alpha e^{\alpha x}$ ,  $\ddot{X} = \alpha^2 e^{\alpha x}$  であるから、

$$\alpha^2 + k_x^2 = 0, \quad \alpha = \pm j k_x \quad (2.24)$$

$$\text{従って } X(x) = A e^{j k_x x} + B e^{-j k_x x}, \quad (A, B = \text{const.}) \quad (2.25)$$

ここで  $A$  と  $B$  は境界条件で決まる定数である。うまく条件を選べば、 $X(x) = X_0 e^{j k_x x}$  となる。同様にして、

$$Y(y) = Y_0 e^{j k_y y}, \quad Z(z) = Z_0 e^{j k_z z} \quad (2.26)$$

従って、

$$\psi(\mathbf{r}) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) = X_0 Y_0 Z_0 e^{j(k_x x + k_y y + k_z z)} = \psi_0 e^{j \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.27)$$

を得る。

## 第3章 原子の結合

### 3.1 化学結合

物質は原子が集合したものである。なぜ原子は集合するのだろうか？それは集合した方が得するからである。ここで”得する”というのは、エネルギーを得する、つまり系のエネルギーが低くなるということである。原子同士の結合の様式には以下のようなものがある。

#### イオン結合

原子番号 11 番の Na 原子と 17 番の Cl 原子を例にとってみよう (図 3.1)。章末の付録 (付録 3・A) からわかるように、Na 原子は  $2p$  軌道まで電子が一杯につまっており (閉殻構造)、その外側の  $3s$  軌道に電子が 1 個余っている。一方 Cl 原子は  $3p$  軌道にあと 1 個の電子が入れば  $3p$  まで完全に埋まることとなる。そこで Na 原子から Cl 原子へ電子が 1 個移動すれば、お互いに閉殻構造となり、安定する。この時、Na 原子は  $\text{Na}^+$  イオンに、また Cl 原子は  $\text{Cl}^-$  イオンになるためお互いにクーロン引力で引き付け合い、結合する。この場合、Na  $3s$  から Cl  $3p$  へ電子が移動したことによって得したエネルギーの分だけクーロン引力が働いていると考えれば良い。

#### 共有結合

水素分子  $\text{H}_2$  を例にとつて考えて見よう (図 3.2)。水素原子では  $1s$  軌道に電子が 1 個入っている。本来この軌道には電子 2 個入って閉殻となり安定する。ただしその場合二つの電子のスピンは逆向きでなければならない。そこで隣り合う水素原子の  $1s$  電子が逆向きのスピン (スピン反平行) を持っておればこれらの 2 個の電子は二つの水素原子核の間で重なり合って共有される。これによりそれぞれの水素原子はあたかも閉殻構造となったかのようにになり、安定化する。この時得したエネルギーが結合エネルギーとなる (共有結合)。これに対してスピンの同じ向き (スピン平行) ならば、パウリの排他律により電子は反発し合い、通常よりも高いエネルギー状態となる (反結合状態)。

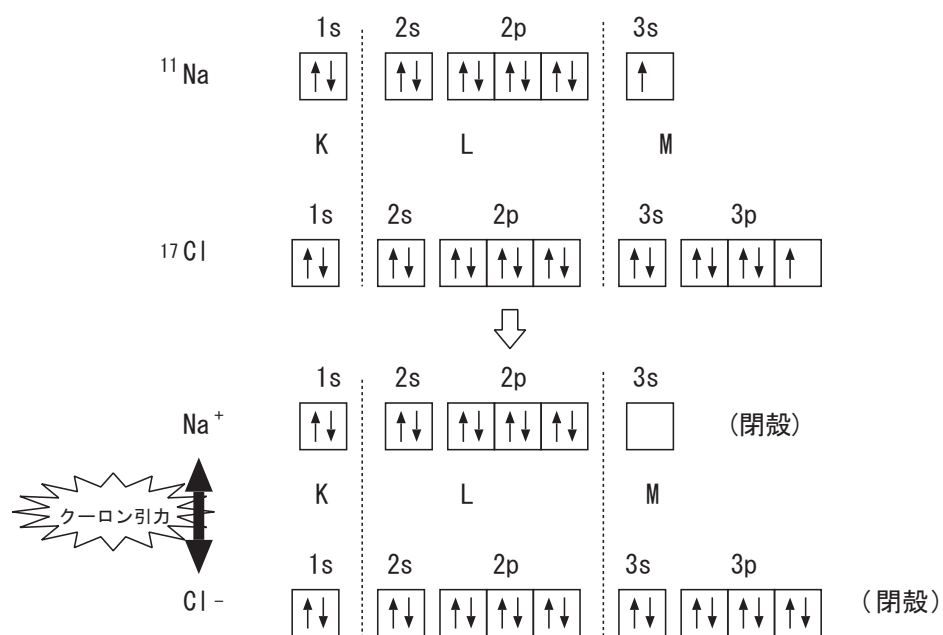


図 3.1: イオン結合の例。

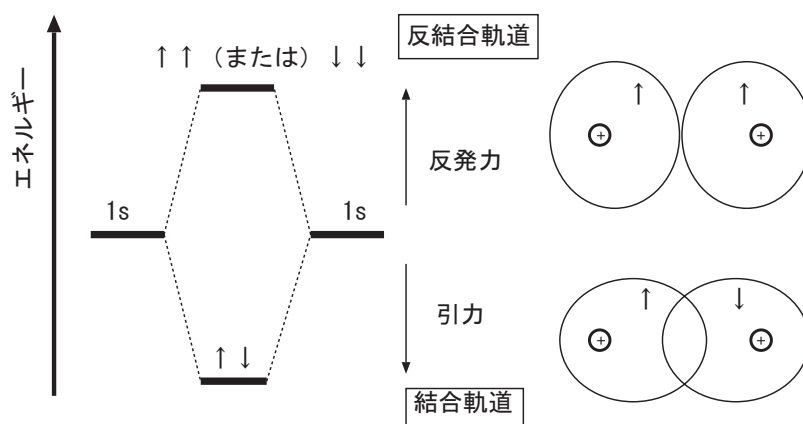


図 3.2: 共有結合。

### ファン・デア・ワールス結合

ファン・デア・ワールス力は原子間や分子間に働く方向性の無い力で大変弱い結合力である。図 3.3 に示すように、正電荷を持つ原子核のまわりを負電荷を持つ電子が運動しているために原子は全体で電荷 0 となっているわけだが、瞬間瞬間には電気双極子を形成しているとみなすことができる。二つの原子が接近した時、それらの作る電気双極子は引き付けあったり、反発しあったりするわけだが、これらの原子内電子がうまく調子を合わせて運動すれば常に引き付け合う状態にでき、エネルギーを得することができる。

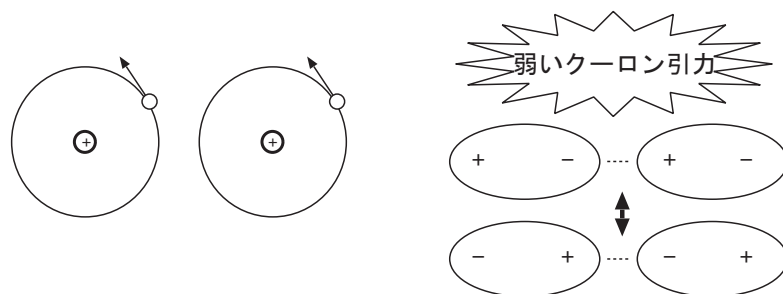


図 3.3: ファン・デア・ワールス結合。ある瞬間には原子や分子は電気双極子 (あるいは電気四極子) とみなすことができる。電子がその軌道上を運動することによってこの双極子の方向が変化する。隣り合う原子内の電子がうまく調子を合わせて運動すれば、常に電気双極子は引き付け合うことができる。

### 水素結合

分子が原子 (あるいは分子) X と水素原子を含んでいる場合、水素の  $1s$  電子は原子 (あるいは分子) X の方へ移動しやすい。このため水素は正に帯電し、X は負に帯電する。つまりこの分子に分極が生じるため、隣り合う分子同士がクーロン力により引き付け合う (図 3.4)。この水素結合は色々な物質に存在しているが、生体内にも多く見られる。

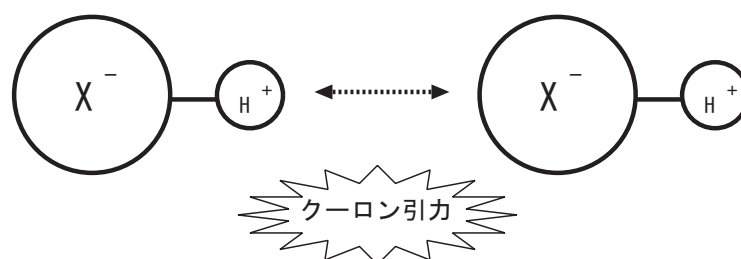


図 3.4: 水素結合。水素の  $1s$  電子は他の原子に奪われやすい。このため水素化合物中において水素原子は正に帯電している。このように分極した分子間のクーロン引力に基づいている。

## 金属結合

一般に波のエネルギーは周波数や振幅といった波の形で決まり、この波の形は波が閉じ込められている入れものの形で一意的に定まる。同様に電子のエネルギーも電子の波の形で決まり、それは電子を閉じ込めているポテンシャルの形状で定まるのである。図 3.5 を見てみよう。孤立原子の作るクーロンポテンシャル内で電子はある決まった条件で定在波を形成している。これらの原子が集合すると原子の中央部(内殻)のポテンシャルの形はほとんど変化しないが、原子の周辺部(外殻)では隣の原子と重なり合うためにポテンシャル形状が変化する。このため高いエネルギーを持つ最外殻電子はもとの原子の束縛から逃れて結晶全体に広がった波に変化する。これにより電子のエネルギーが低くなり、結晶全体でエネルギーを得することになる。この得した分が結合エネルギーに相当するわけである。表現を変えれば金属は最外殻電子を結晶全体で共有することにより結合しているともいえる。

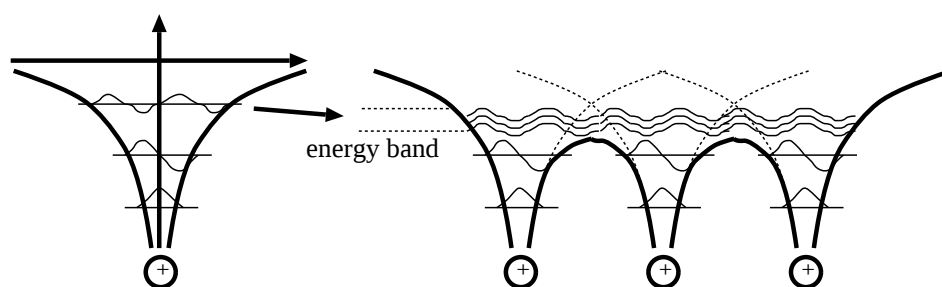


図 3.5: 金属結合。原子が集合すると最外殻の電子はもとの原子の束縛から離れて結晶全体に広がる(自由電子)。この自由電子のエネルギーは、もとのエネルギーよりも小さくなっている。この小さくなった分が結合エネルギーに相当する。結晶全体で電子を共有していると考えても良い。

## 3.2 結晶構造

前節までに述べてきたように、一般的に原子は孤立しているよりも集団となっている方が系全体のエネルギーは低く、安定である。このようにしてすべての固体は原子が集合して形成されている。この原子の集合体において原子が規則正しく配列している場合、これを **結晶** と呼ぶ。原子の集団が結晶を構成するという考え方はかなり古くから存在していたのだが、何しろ目に見えないミクロの世界のことである。これを実際に確認することは簡単なことではなかった。実は結晶構造の解明はX線の正体の解明と密接なかかわりあいがあったのである。

### 3.2.1 X線の正体？ ラウエ, エバルト vs ブラッグ父子

X線は1895年にドイツのブルツブルグ大学の学部長であったレントゲン (当時50歳) によって発見された<sup>1</sup>。レントゲンはこの物質を透過する不思議な光線を正体がわからないという意味でX線と名付けた。ドイツではレントゲン線と呼ばれることもあるが、本人はこれに対して強く反対していた。このため現在でもX線という名称が一般的である。ただ、医学的な貢献が非常に大きかったためレントゲン写真という名称が普及している。さて、X線の正体とは一体なんなのであろうか。当時の物理学者の間では粒子説と波動説の二つがあげられていた。論争に終止付を打ったのはミュンヘン大学理論物理学教室講師のラウエ (当時33歳) であった。ラウエは大学院学生エバルト (当時23歳) と議論をしていて次のような着想を得た。

1. もし、X線が波動であるならば、その波長程度の間隔を持った格子によって回折現象を生じるであろう。

2. また、もし結晶というものが原子の規則正しい配列であるならば、X線に対する回折格子となり得るだろう。

従って結晶にX線を照射してもし回折現象が観察されれば上の2点を一度に証明したことになる<sup>2</sup>。実際の実験は1912年にフリデリックとクニッピングにより行われ、実験は成功した。X線が電磁波であることは疑いのない事実として受け入れられるようになった。

ラウエは彼の理論や実験結果を英国リード大学のW. H. ブラッグ (父) に送った。ブラッグは当時粒子説の旗手であったからである。ブラッグ (父) はラウエの手紙を持って別荘に行き (8月)、やはり休暇で別荘に来ていた息子のW. L. ブラッグ (当時22歳、ケンブリッジ大学の大学院学生) に見せた。有名なブラッグの公式はこの時ブラッグ (息子) が導いたものである<sup>3</sup>。以下の節でこれら二つの考え方を簡単に紹介しよう。

### 3.2.2 ラウエの回折理論

図 3.6 に示すように間隔  $a$  で規則正しく配列した一次元原子列 (一次元結晶) に波長  $\lambda$  のX線が入射角  $\alpha_0$  で入射したとする。各原子から球面状に散乱波が放出されるが、これらの球面散乱波は互いに干渉し合い、波の山と山が一致する (位相が一致する) 方向に強く放出

<sup>1</sup>レントゲンは発見の直後、小使いさんにベッドを研究室に持ち込ませて、たったひとりで実験の追試に没頭した。このとき小使いさんは、学部長先生でも夫婦喧嘩をするものなのかと思ったそうである。この小使いさんはベッドの持ち込みによって大発見のお手伝いできたとして、それを一生の誇りにしていたという。この発見によりレントゲンはノーベル賞を受賞した。受賞式には出席したが、お礼を述べただけで受賞記念講演はしなかった。同賞の歴史の中で唯一の例だそうである。またレントゲンはX線に関する特許をまわりから勧められてもとろうとしなかった。

<sup>2</sup>同じ研究室に所属していた格子振動の専門家であるデバイはこの着想に懐疑的であった。原子が規則正しく配列していたとしても原子間隔程度の振幅で振動しているなら、回折現象は生じないのではないかというのである。教室主任のゾンマーフェルトはデバイと同意見であったが、簡単な装置でできることだからととりあえず実験してみたらよからうとって実験の許可を与えたという。

<sup>3</sup>後にラウエ、エバルトとブラッグ親子に対して二つのノーベル賞が授与された。同一の物理現象に対して二つの異なる解釈がなされ、それぞれに対してノーベル賞が与えられたのである。どちらも諸君とあまり歳のかわらない若い学生が関係していることに注目してもらいたい。

される。図 3.6 では出射角  $\alpha$  の方向がこれに相当する。ここで波 1 と波 2 の行路差が波長の整数倍となっているので、

$$a \cdot \cos \alpha - a \cdot \cos \alpha_0 = n\lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

$$\cos \alpha = \cos \alpha_0 + n \cdot \frac{\lambda}{a}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

となる。X線は格子軸を中心とした円錐状に放射されることになり、図 3.7 (b) のような放物線状の回折パターンが写真乾板二次元結晶では図 3.7 (b) のように放物線群の交点が明るい輝点となる。

回折が生じるための条件を考えて見よう。もし  $\lambda > a$  なら  $n \geq 1$  で  $n\lambda/a \geq 1$  なので式 3.2 より  $\cos \alpha > 1$  となってしまう。これはありえない。従って回折が生じるためには  $\lambda < a$  の波長の波を用いる必要がある。

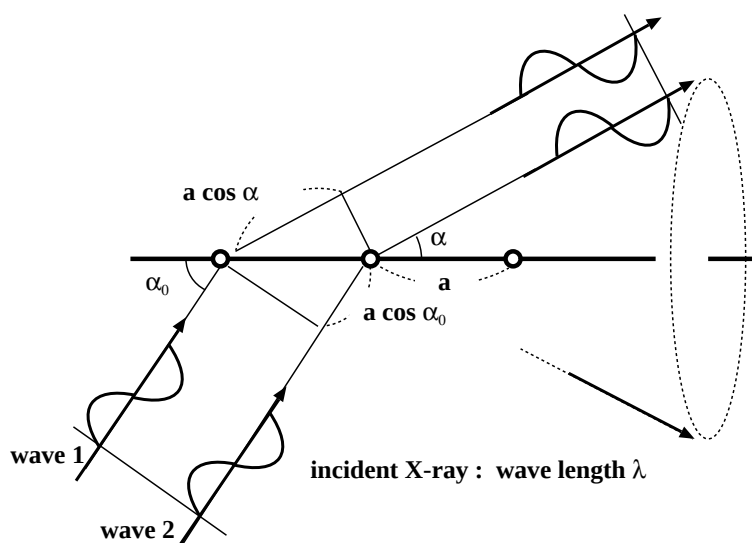


図 3.6: 規則正しく並んだ一次元原子配列に波長  $\lambda$  の X 線が入射。観測点において波 1 と波 2 の位相が揃っていると波は強め合う。二つの波の行路差が  $\lambda$  の整数倍のときこの条件を満たす。この場合、X 線は円錐状に放出される。

### 3.2.3 ブラッグ反射

ラウエの考え方は各原子からの散乱波を足し合わせてそれらが強め合う方向に回折波が生じるという考え方であった。一方、ブラッグは次のように考えた。結晶は原子が 3 次元に規則正しく配列したものであるから、原子がのっている無数の平面即ち**結晶面**から構成されていると考えることができる(図 3.8(a))。そして回折波はこれらの結晶面での鏡面反射波に相当していると考えたのである。図 3.8(b) に示すように波長  $\lambda$  の X 線が面間隔  $d$

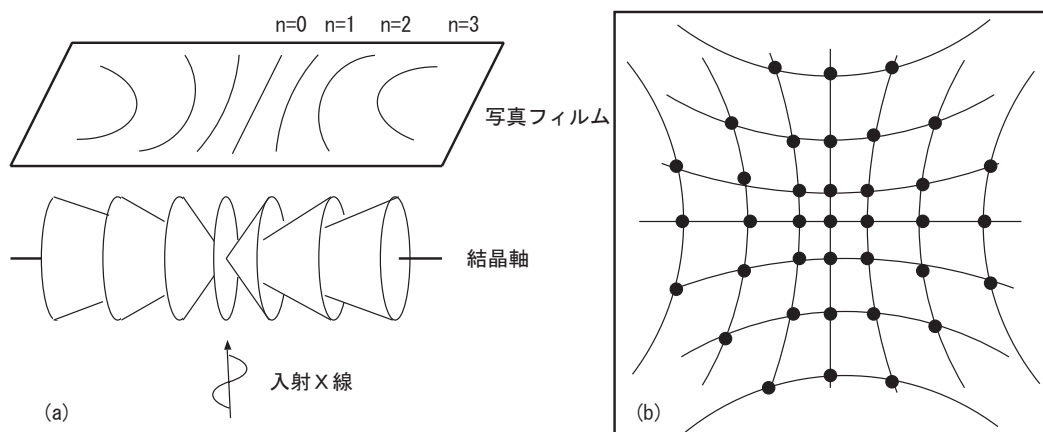


図 3.7: (a) 一次元結晶によるX線回折パターン。(b) 二次元結晶によるX線回折パターン。交点が輝点となる。

の結晶面で反射する条件について考えてみよう。波 1 と波 2 の行路差は図から  $2d \cdot \sin \theta$  である。これが波長の整数倍であれば波 1 と波 2 の位相がそろって強め合う。従って、

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

となる。式 3.3 は**ブラッグの条件**と呼ばれている。ラウエが一次元結晶から始めて二次元、三次元と理論を拡張したのに対してブラッグは始めから三次元結晶を結晶面の集合体であるととらえている点がユニークである。ブラッグの公式は数学的にはラウエの公式と同等である。このことの証明を付録 3・B に示す。

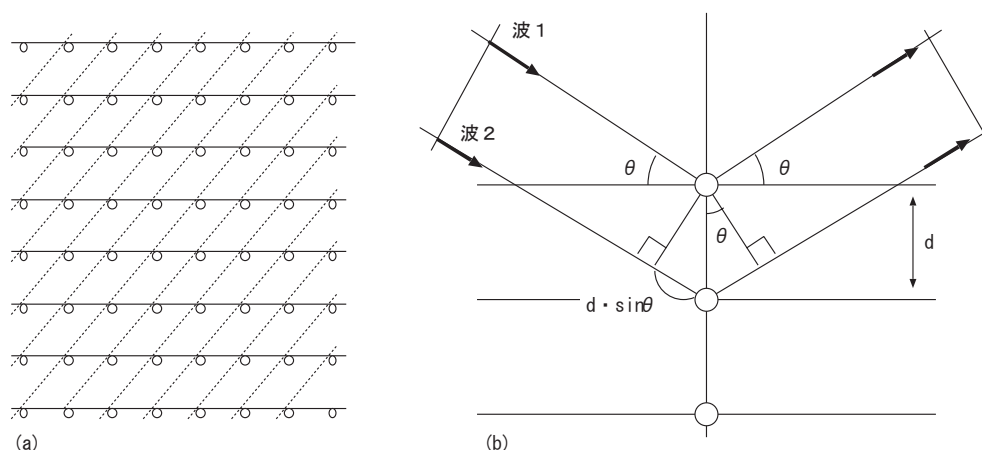


図 3.8: (a) 3次元結晶中の様々な結晶面。(b) ブラッグ反射の条件。

### 3.2.4 結晶格子，結晶面，方向

結晶というのは、原子が規則正しく周期的に配列したものである<sup>4</sup>。結晶において繰り返しあらわれる最小のパターンを**単位胞 (ユニットセル)** という。従って単位胞を繰り返し積み重ねてゆけば結晶全体を構築できるということである。結晶の種類は無数にあるのだが、これらは14種類の格子(ブラベー格子と呼ばれる。)に分類される。ここではそのうちの三つの立方格子の紹介に留める。図 3.9 に示すようにこれらの格子は単位胞が立方形(サイコロ形)をしているために立方晶と呼ばれる。単純立方格子の重心の位置に原子が入ったものが体心立方格子であり、単純立方格子の各面の中心に原子が入ったものが面心立方格子である。サイコロの一边の長さが周期の基本となり、これを**格子定数**と呼ぶ。

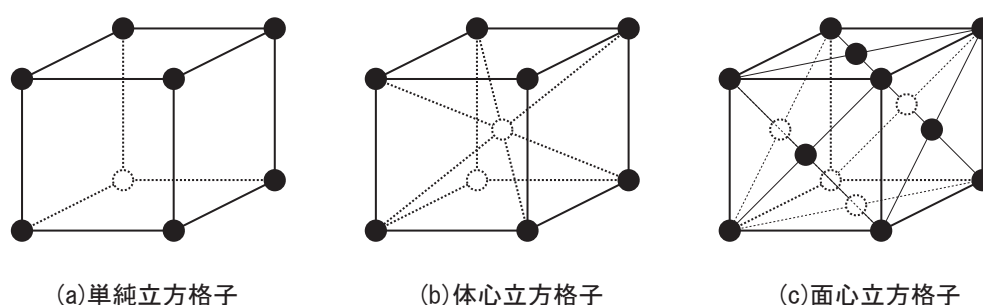


図 3.9: 立方格子

前節で述べたように結晶中には無数の格子面が存在するわけであるが、これらを指定する方法について説明しよう。図 3.10 のような格子定数  $a$  の単純立方格子について考える。図のように座標軸をとり、ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  を定めると結晶中の任意の格子点はすべてこれらのベクトルの線形結合(足し合わせ)により表現できる。これらのベクトルを基本ベクトルと呼び、 $\vec{a} = [100]$ ,  $\vec{b} = [010]$ ,  $\vec{c} = [001]$  と成分表示する。これにより結晶内での方向を指定できるようになる。例えば  $O$  点から  $A$  点に向かう方向は  $[100]$  方向であり、 $O$  点から  $B$  点に向かう方向は  $[100] + [010] = [110]$  方向、また、 $O$  点から  $C$  点に向かう方向は  $[100] + [010] + [001] = [111]$  方向となる。以下同様に任意の方向を指定できる。なお、負符号は  $[\bar{1}10]$  などのように数字の上に “-” をつける。

次に結晶面の指定方法について説明しよう。ある平面が  $x$ ,  $y$ ,  $z$  座標軸とそれぞれ  $(\frac{a}{h}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{a}{k}, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{a}{l})$  にて交わっているとき、この面のことを  $(hkl)$  面とよび、 $h$ ,  $k$ ,  $l$  の組を **ミラー指数** と呼ぶ。立方格子においては  $(hkl)$  面は  $[hkl]$  ベクトルと垂直の関係にある。また立方格子の  $(hkl)$  面の面間隔は、

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

<sup>4</sup>たとえば壁面にタイルを並べて張っているように、ある一つのパターンが繰り返しあらわれるとき、「周期的に配列している」という。

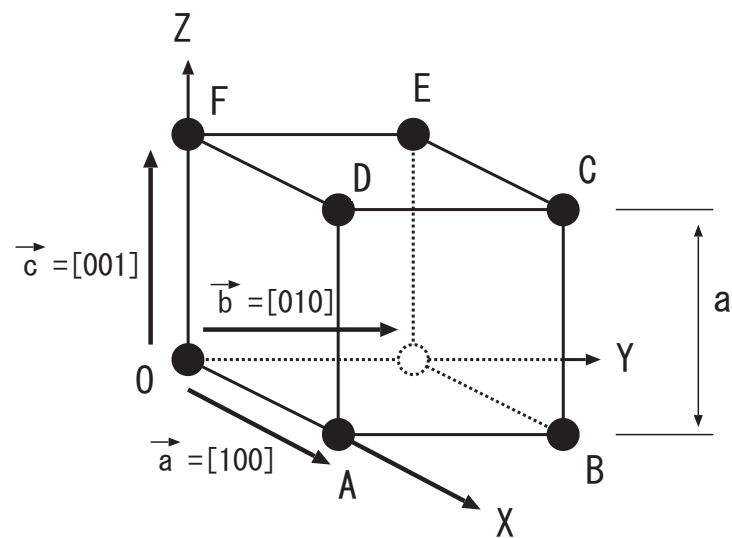


図 3.10: 結晶の基本ベクトル

となるので，ブラッグの公式 (式 3.3) は

$$\frac{2a \cdot \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \lambda \quad (3.5)$$

と表現できる。式 3.3 の右辺にあった  $n$  は  $h, k, l$  の中に含まれる。これは非常に有用な公式である。詳細については付録 3・B および 3・C を参照して欲しい。

## 付録3・A ラウエの公式とブラッグの公式の同等性

図 3.11 のような回折が生じているとき、ラウエの公式は、

$$\cos \alpha = \cos \alpha_0 + n \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (3.6)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta, \quad \alpha_0 = \frac{\pi}{2} + \theta \text{ より,} \quad (3.7)$$

$$\cos \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) = \cos \left( \frac{\pi}{2} + \theta \right) + n \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (3.8)$$

$$\sin \theta = -\sin \theta + n \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (3.9)$$

$$2a \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (3.10)$$

これはブラッグの公式と同等である。

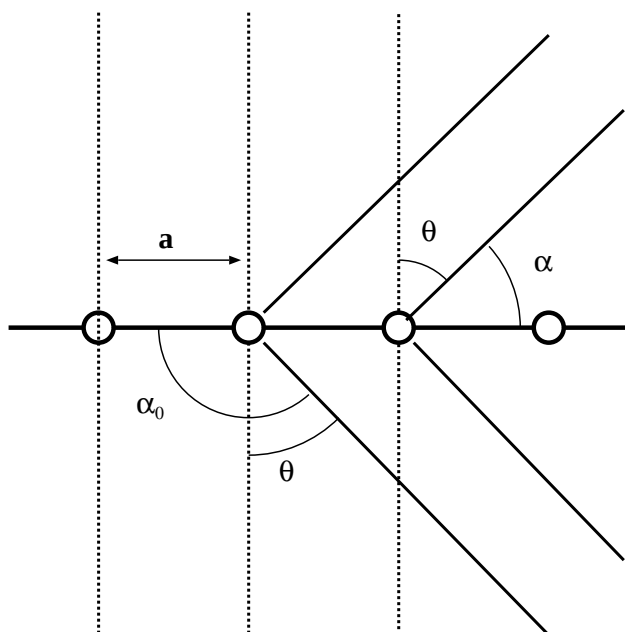


図 3.11: ラウエ条件とブラッグ条件の同等性

## 付録3・B 立方晶における $(hkl)$ 面の面間隔について

格子定数  $a_0$  の単純立方格子について考える。 $(hkl)$  面は  $x, y, z$  軸とそれぞれ座標  $(a_0/h, 0, 0)$ ,  $(0, a_0/k, 0)$ ,  $(0, 0, a_0/l)$  で交わっている。今、この面の方程式を

$$Ax + By + Cz = D \quad (3.11)$$

とおくと、先に述べた3点を通ることから

$$a_0 A/h = D, \quad A = hD/a_0 \quad (3.12)$$

$$a_0 B/k = D, \quad B = kD/a_0 \quad (3.13)$$

$$a_0 C/l = D, \quad C = lD/a_0 \quad (3.14)$$

の関係を得る。これらを式 3.11 に代入して両辺を  $D/a_0$  で割ると、

$$hx + ky + lz = a_0 \quad (3.15)$$

ここで  $\vec{P} = (h, k, l)$ ,  $\vec{r} = (x, y, z)$  とすると、

$$\vec{P} \cdot \vec{r} = a_0 \quad (3.16)$$

となり、この平面は  $\vec{P}$  に垂直であることがわかる。ところで  $\vec{P}$  方向の単位ベクトルは  $\vec{P}/|\vec{P}|$  であるから原点から平面までの距離  $d_{hkl}$  は

$$d_{hkl} = |\vec{r}| \cos \theta = \frac{\vec{P}}{|\vec{P}|} \cdot \vec{r} = \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.17)$$

となる。

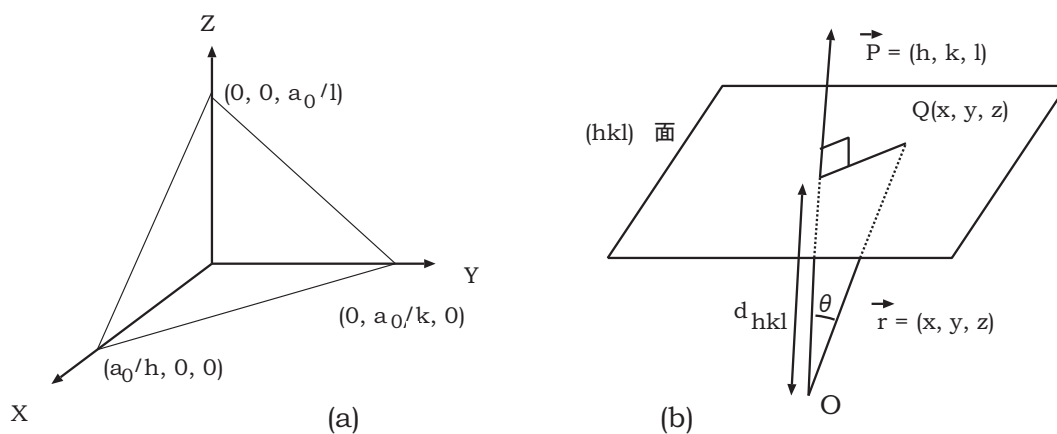


図 3.12: 原点から  $(hkl)$  面までの距離。

## 付録3・C X線ディフラクトメータによる結晶構造解析

ブラッグ反射の公式を利用して結晶構造解析を行う装置のことをX線ディフラクトメータと呼ぶ(図 3.13)。この装置では固定されたX線源からのX線を試料に照射する。試料は一定速度で点Oのまわりに図のように回転する。検出器を試料の回転速度の2倍の回転速度で回転させると、試料表面に対して入射角と出射角はいつも等しくなる( $\theta - 2\theta$ 法)。 $\theta$ を変化させながら反射X線強度をモニターするとブラッグ反射の条件を満たす $\theta$ においてX線強度が極大値をとる(図 3.14)。これにより表面と平行な結晶面の面間隔を測定することが可能となる。

例えば、格子定数  $a_0$  の単純立方格子を試料とし、試料表面が (110) 面であることがあらかじめわかっていたとする。 $\lambda = 0.5 [\text{\AA}]$  のX線を用いて得られたスペクトルが図 3.14 のようになったとすると  $\theta = 30^\circ$  で (110) 面のブラッグ反射が生じたということであるから付録3・Bより

$$\frac{2a_0 \cdot \sin 30^\circ}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \lambda \quad (3.18)$$

従ってこの結晶の格子定数は  $a_0 = 0.7 [\text{\AA}]$  であることがわかる。

一回の測定で結晶中のすべての面の面間隔を測定するにはどうしたら良いか？

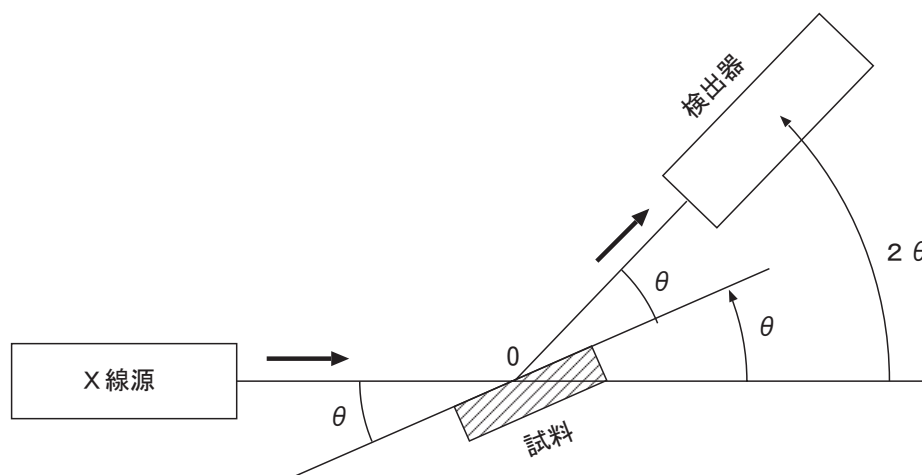


図 3.13: デイフラクトメータ ( $\theta - 2\theta$ 法)

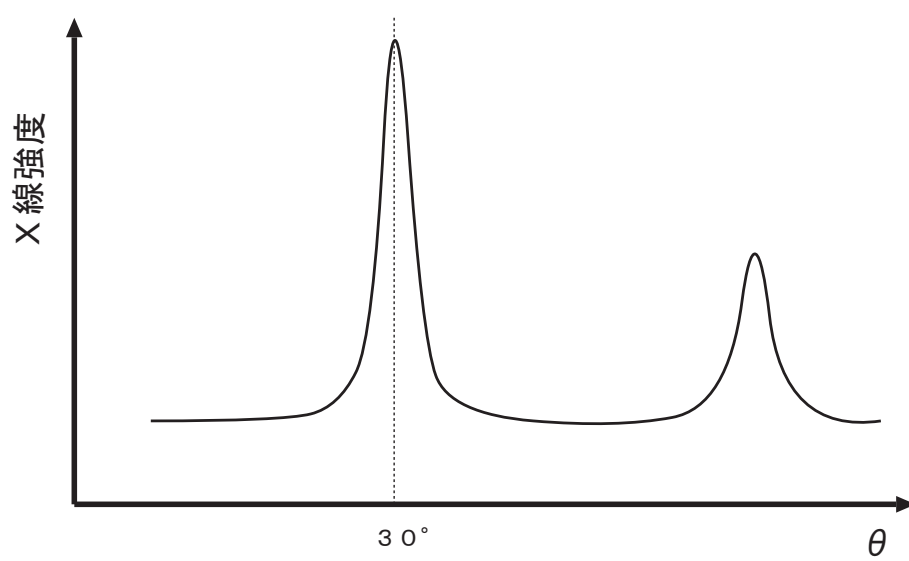


図 3.14: X線回折スペクトル



## 第4章 金属の自由電子論

### 4.1 自由電子

金属結合について復習しておこう。第3章1節で述べたように金属結合においては外殻の電子(価電子)の存在確率の波が一個の原子の束縛から逃れて結晶全体に広がっている。この電子は結晶中を自由に動きまわることができるので **自由電子** と呼ばれる。前にも述べたように波の形(即ちエネルギー)はその入れ物の形によって制限を受ける。自由電子の波はどのような形をしているのか調べてみよう。

$x$  方向に連なった一次元金属では自由電子を閉じ込めているポテンシャルの形は図 4.1 (a) のようになっている。原子核のところで深くなっているわけだが、自由電子はエネルギーの高い所に存在しているためにポテンシャルの深い部分の形状にはほとんど影響を受けない。このため自由電子は図 4.1 (b) のようなポテンシャルの井戸に閉じ込められていると考えてもよい。このポテンシャルを用いてシュレディンガー方程式を解けば電子の波動関数  $\psi(x)$  が求められる。さらに簡略化のためポテンシャルの壁の高さを  $\infty$  として図 4.1 (c) のようなポテンシャルに電子を閉じ込めている場合について考えよう。この場合、電子は  $0 < x < L$  の領域にしか存在しない。この領域でポテンシャルエネルギー  $U = 0$  とするとシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (4.1)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \psi(x) = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k_x^2 \cdot \psi(x) = 0, \quad k_x = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.3)$$

となる。ここで  $\psi(x) = e^{\alpha x}$  とおくと

$$\alpha^2 e^{\alpha x} + k_x^2 e^{\alpha x} = 0 \quad (4.4)$$

$$\alpha^2 + k_x^2 = 0, \quad \alpha = \pm j k_x \quad (4.5)$$

$$\psi(x) = A e^{j k_x x} + B e^{-j k_x x} \quad (4.6)$$

$x = 0$  で  $\psi(0) = 0$  より  $A + B = 0$  となるので

$$\psi(x) = A(e^{j k_x x} - e^{-j k_x x}) \quad (4.7)$$

$$= \psi_0 \sin k_x x \quad (4.8)$$

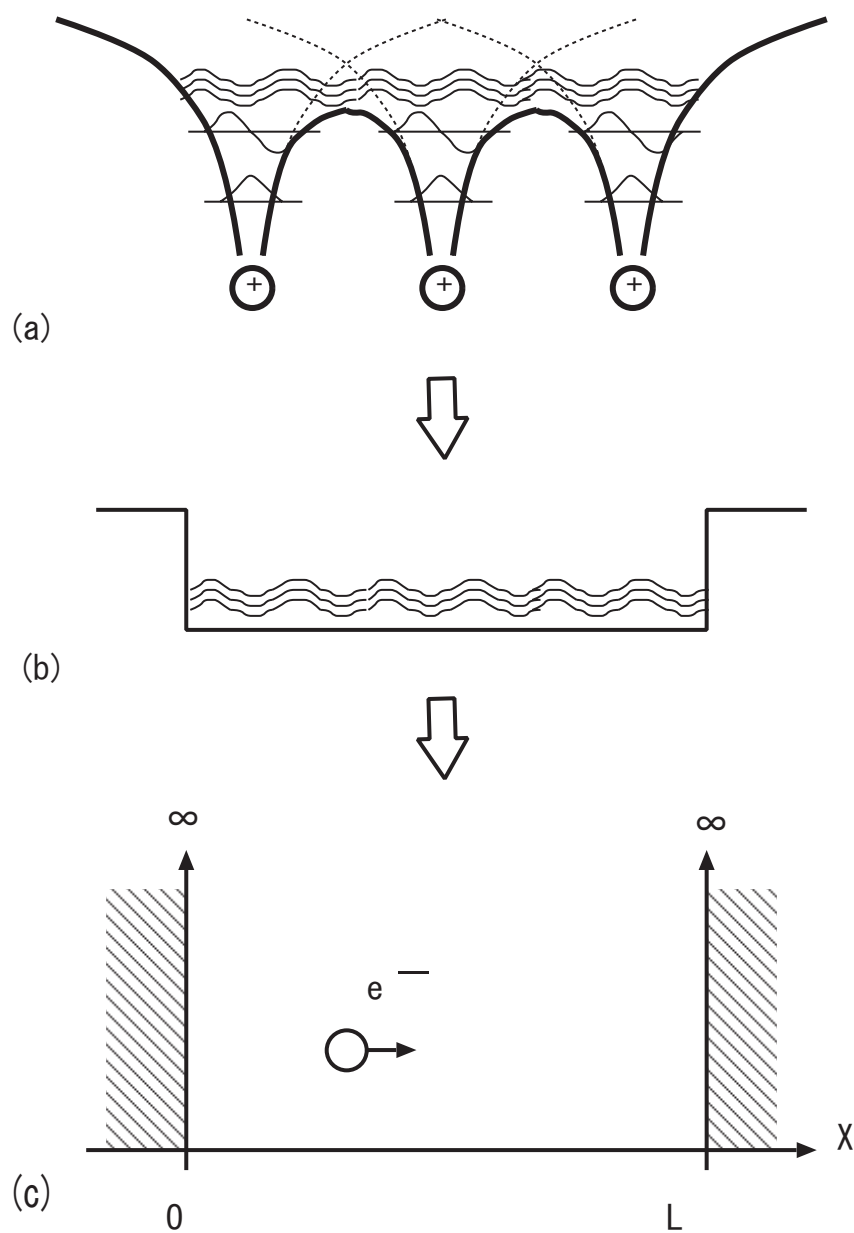


図 4.1: 一次元金属中の自由電子。

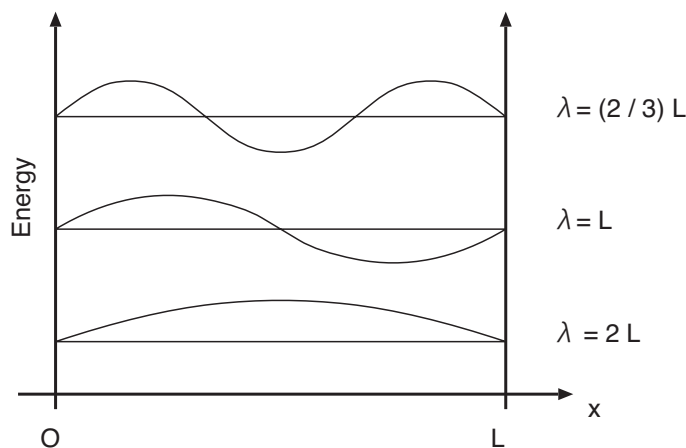


図 4.2:  $\lambda = 2L/n_x$  の波だけが存在できる。これは定在波となる条件に相当している。

また,  $x = L$  でも  $\psi(L) = 0$  であるから  $\sin k_x L = 0$ 。従って

$$k_x L = n_x \pi, \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (4.9)$$

$$k_x = \left(\frac{\pi}{L}\right) \cdot n_x, \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (4.10)$$

また

$$k_x^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2m \left(\frac{1}{2}mv^2\right)}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2} \quad (4.11)$$

$$= (2\pi)^2 \left(\frac{mv}{h}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2, \quad \lambda = \frac{h}{mv} : \text{ド・ブローイ波長} \quad (4.12)$$

となる。従って

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_x} = \frac{2L}{n_x} \quad (n_x = 1, 2, \dots) \quad (4.13)$$

$$= 2L, L, \frac{2}{3}L, \dots \quad (4.14)$$

これらを図示すると図 4.2 のようになる。

## 4.2 エネルギーバンド構造

前節では微分方程式が出て来て目がチカチカしたかも知れない。もう少しやさしく<sup>1</sup>取り扱ってみよう。やはり結晶全体に広がった自由電子を考えよう。結晶は長さ  $L$  の一次元結晶である。電子をド・ブローイ波長  $\lambda = h/mv$  を持つ波として考える時、結晶中で定在波を形成する条件は、

$$L = \frac{\lambda}{2} \cdot n_x, \quad (n_x = 1, 2, \dots) \quad (4.15)$$

<sup>1</sup>”やさしく” というのは ”いいかげん” ということにつながりやすいので注意。

従って

$$\lambda = \frac{2L}{n_x}, \quad k_x = \frac{\pi}{L} \cdot n_x \quad (4.16)$$

となり、前節の結果と一致する。電子の運動エネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 \quad (4.17)$$

$$= \frac{1}{2m} (\hbar k_x)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \cdot n_x^2 \quad (4.18)$$

となる。従ってエネルギーは一個の原子の中の電子と同様にとびとびの値を取るようになるが、いま原子の大きさに比べて結晶の大きさ  $L$  が非常に大きいためにこれらのエネルギー準位間のエネルギー差は極めて小さく、電子は連続的なエネルギーを持つと考えて良い。このようにエネルギー準位が連続して存在し帯(バンド)のようになったものをエネルギーバンドと呼ぶ。例えば  $L = 1$  [cm] の金属結晶があったとする。原子の直径を  $1$  [Å]  $= 10^{-8}$  [cm] とするとこの結晶中に  $10^8$  [個] の原子が存在することになる。それぞれの原子の最外殻の1個の電子が自由電子となるならば、 $10^8$  [個] の自由電子が存在することになる。これらがエネルギーバンド中の低い準位から順番につまってゆく。一つの準位には一個の電子しか入れない。これを **パウリの排他律** という。但しスピンの向きが異なっている場合には二つ入れる。そういうわけで一つの準位にはスピン "up" と "down" の二つの電子が入ることができる。

さて、自由電子のエネルギーはほとんど連続的に存在するわけだが、電子の波長が結晶の格子定数の2倍になるところで面白い現象が生じる。図 4.3 に示すようにこの条件では電子の波の山(電子の存在確率の大きいところ)が常に原子核の位置にくる場合と常に原子間にくる場合の二種類の定在波が発生する。そして後者の方が大きなエネルギーを持つことになる。図 4.4 (a) は電子の波数  $k_x$  とエネルギー  $E$  の関係をグラフにした物で**分散関係**と呼ばれる。原子殻の影響が全く無い場合には分散関係はこのような連続した二次曲線となる。しかし先に述べたように  $\lambda = 2a$  即ち、 $k_x = \pi/a$  のところで二種類の波にわかれるために分散関係は図 4.4 (b) のように途切れてしまう。つまり自由電子に許されないエネルギー領域が存在することになる。この領域を**禁制帯**と呼び、この領域の幅のことを**バンドギャップ**と呼ぶ<sup>2</sup>。また自由電子が持つことのできるエネルギー領域を**許容帯**と呼ぶ。

### 4.3 バンド構造と電気伝導

前節までの内容を簡単にまとめる。一個の原子の中の電子のエネルギーはとびとびの値を持っている。これは電子の波が定在波を形成する条件と対応している。原子が集合して金属結晶を作る時、内殻の電子のエネルギー(波の形)はほとんど変化しないが、最外殻の電子(価電子)は結晶全体に広がるために波の形が大きく変化し、そのエネルギーは小さくな

<sup>2</sup>実はバンドギャップが生じるのは  $k = \pi/a$  の所だけではない。一般に  $k = (\pi/a) \cdot n$  の所でバンドにギャップが生じる。

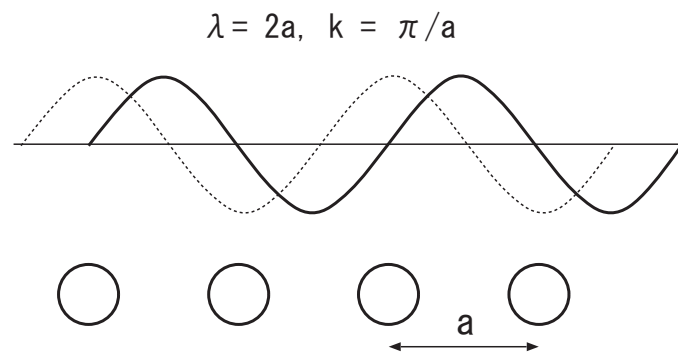


図 4.3:  $\lambda = 2a$  (すなわち  $k = \pi/a$ ) の時の二種類の波。実線の波は原子と原子の間で存在確率が高くなっているが、破線の波は原子核の位置で存在確率が高くなっている。破線の波の方がエネルギーが大きくなる。

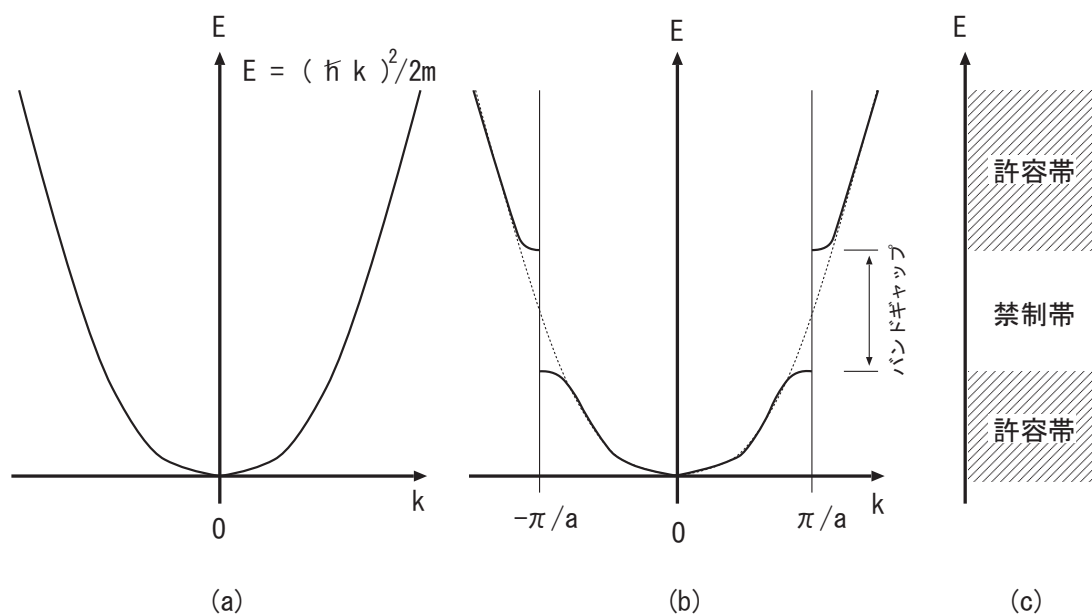


図 4.4: 自由電子の分散関係。原子核の周期性の影響を無視した場合 (a) と考慮した場合 (b)。バンド図 (c)

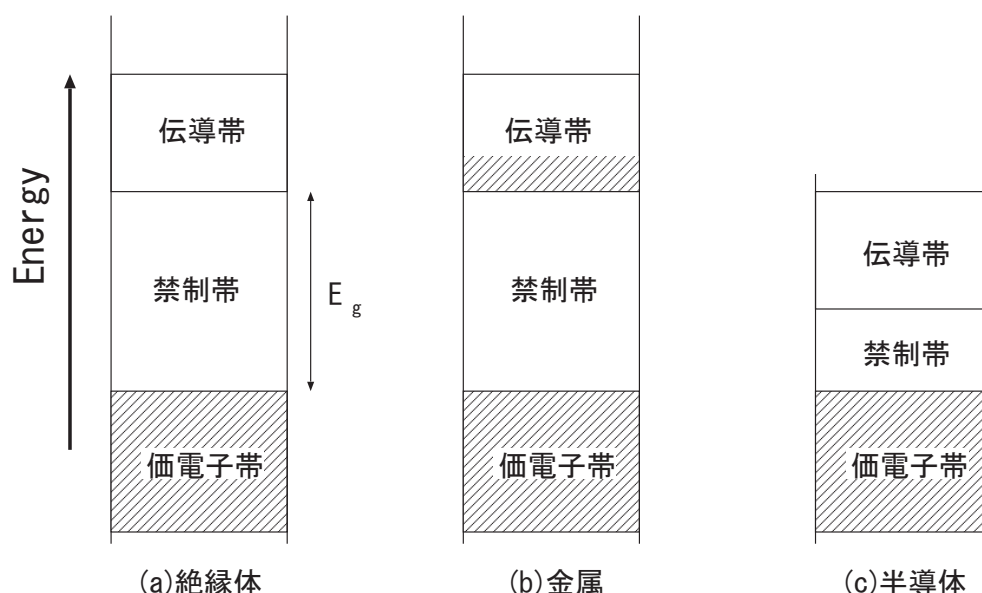


図 4.5: エネルギーバンド構造。固体中の電子のエネルギー準位のうちエネルギーの高いものを表示している。電気伝導に関係し得るのはこれらの電子であり，内殻の電子等の準位は通常表示されない。

る。このエネルギー減少分が金属結合エネルギーに相当している。自由電子のエネルギーは原子内電子(内殻電子)と違ってほぼ連続的であり，エネルギーバンドを構成する。ただし，波数が  $k = \pi/a$  ( $a$  は格子定数) のところで二種類の波が存在するためにエネルギーバンドギャップが生じる。

電子で満たされている許容帯と空の許容帯がバンドギャップ  $E_g$  の禁制帯で隔てられている場合，完全に満ちている帯(バンド)を充満帯と呼び，このうちエネルギーの最も高いものを**価電子帯** (valence band, **バレンスバンド**) と呼ぶ。価電子帯の上の許容帯を**伝導帯** (conduction band, **コンダクションバンド**) と呼ぶ。絶縁体では伝導帯は完全に空となっているが，金属では伝導帯が部分的に満たされている。半導体は絶縁体とほぼ同じバンド構造をしているがバンドギャップが小さいのが特徴である。これらのバンド図を図 4.5 に示す。

このバンド図を用いて電気伝導特性を説明する前に，電流が流れるということは一体どういうことなのか考えてみよう。長さ  $d$  の導線の中に自由電子がいて，色々な方向に色々な速度(エネルギー  $E$ )で運動していたとする。このとき，右に動いている電子と左に動いている電子の数はほぼ等しく，電流は流れていない。この導線に電圧  $V$  をかけると導線内に電界  $V/d$  が発生し，電子はこれにより電界方向に力  $F = -eV/d$  をうけて加速される。そして加速された分だけエネルギーが高くなる ( $E + \delta E$ )。従って電流が流れるためには，電子が電界よりエネルギー  $\delta E$  を受け取ってより高いエネルギー準位に上がらなければならない。なお，電子をより高いエネルギー準位まであげることを **電子を励起する** という。

さて，絶縁体では完全に満たされた価電子帯と大きなバンドギャップが特徴的であった。

価電子帯の中のある電子が電界からエネルギーを受け取って同じ価電子帯中のより高いエネルギー準位に上がろうとしてもそこにはすでに別の電子がいて入ることができない(パウリの排他律)。また価電子帯で一番高いエネルギーを持つ電子の場合には電界からエネルギーをもらい受けた後に上がるべきエネルギー準位が禁制帯となっている。これら二つのケースでは電子は電界からエネルギーを受け取ることができない。つまり電界により加速されないために電流は流れないのである。唯一可能性があるのは禁制帯を越えて伝導帯まで上がればここには空準位がいっぱいあるので電子は落ち着くことができる。ただし絶縁体のバンドギャップは非常に大きく、電界により電子にバンドギャップを越えられるだけのエネルギーを与えることは通常では不可能である。以上のような理由で絶縁体には電流は流れない。

金属でも価電子帯の電子に関しては事情は同じであり、電界からエネルギーを受け取ることにはできない。ところが伝導帯のしかも上の方にいる電子はすぐ上に空の準位がたくさんあるため、電界よりエネルギーをもらってより高い準位に上がることができる。従ってこのような電子は電界により加速されるために電流が流れる。金属中の自由電子のうち電気伝導に寄与できるのは、伝導帯の一番上付近のエネルギーの高い電子だけであることに注意しよう<sup>3</sup>

半導体ではバンド構造が絶縁体と基本的に同じであるため電流は流れないように思われるが、バンドギャップが小さいために常温(～27°C)でも価電子帯の一部の電子が熱エネルギーをもらって伝導帯に上がっている(熱励起)。この伝導帯の電子は金属の場合と同様に電界によって加速されうるので電気伝導に寄与できる。このような電子を **伝導電子** と呼ぶ。半導体の場合には、価電子帯に上で述べたような伝導電子の抜けた穴があいていてこれも電気伝導に寄与することができる。このような穴を **正孔(ホール)** と呼ぶ。温度の上昇とともにこれらの伝導電子や正孔の数が増えてゆく。このため半導体では温度が高くなると電気伝導率が大きくなる。即ち抵抗が小さくなる。これは金属と反対である。詳しくは半導体工学で学ぶ。

---

<sup>3</sup>通常バンド図に内殻電子の準位などが表示されないのは、これらの準位の電子が電気伝導にまったく寄与しないからである。

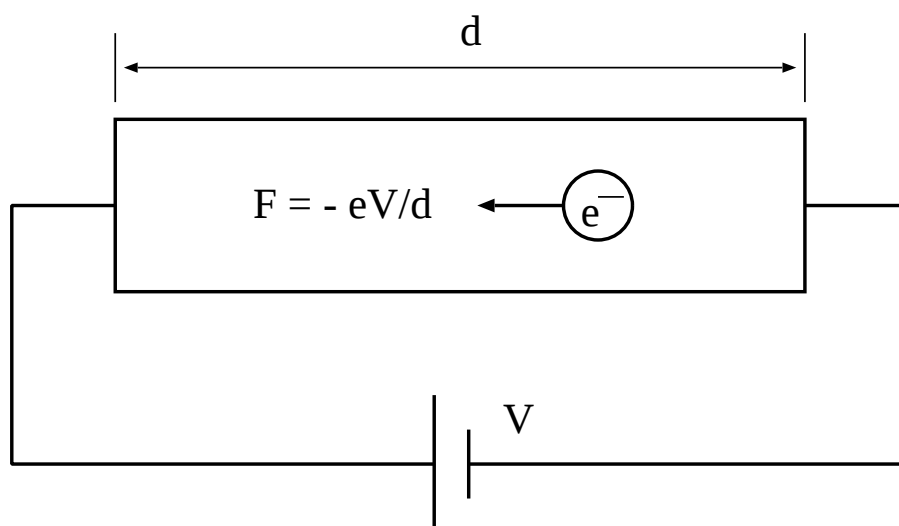


図 4.6: 電界による電子の加速。このとき電子は電界よりエネルギー  $\delta E$  をもらって最初に持っていたエネルギー  $E$  よりも高い  $E + \delta E$  というエネルギー状態に励起される。電界からこのエネルギーを受け取ることができない場合には電子の加速は生じず、結果として電流は流れない。

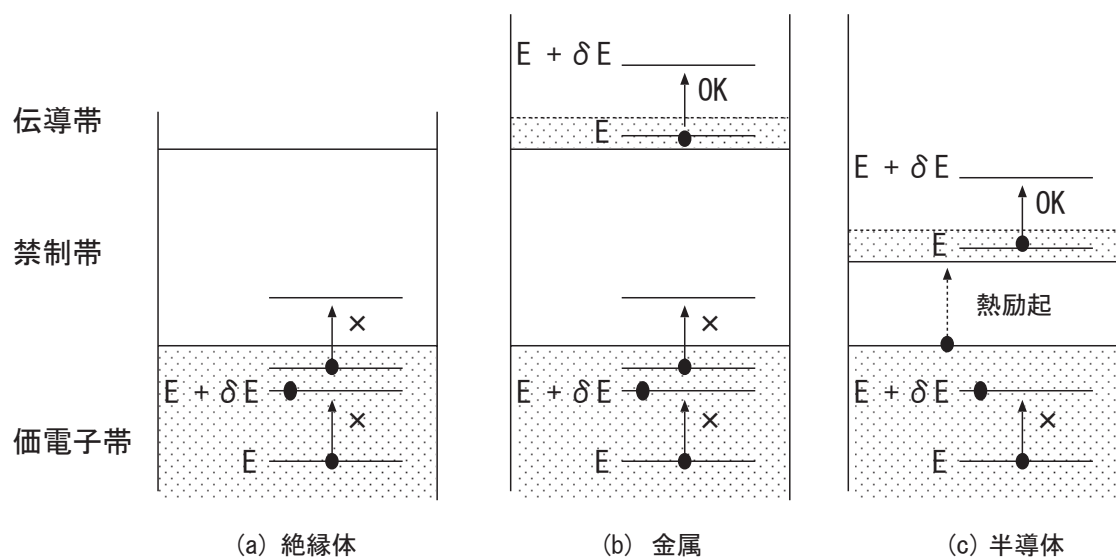


図 4.7: バンド構造と電気伝導。電子がエネルギーを受け取るためには、エネルギーを受け取った後の新しいエネルギー状態に空準位がなければならない。つまり×印で示したような励起は生じない。

## 4.4 状態密度とフェルミ・ディラック分布関数

前節では固体結晶といういれものの中で電子の波はどのようなエネルギー状態をとるか(どのような形の波となるか)ということについて調べ、それぞれのエネルギー準位に電子をエネルギーの低い方からつめていった時、特にエネルギーの高い準位における電子のつまり方によって電気伝導特性が決まるという議論を行った。本節ではそのつまり方についてももう少し詳しく述べる。例によって内殻の電子については放っておき、価電子の形成するエネルギーバンドについて考えよう。今、一個の原子が一個の価電子を持っていたとする。原子の直径を  $a$  とすると、長さ  $L$  の一次元結晶中には  $L/a$  個の原子が存在するから、この結晶中の自由電子も  $L/a$  個存在することになる。さて前節の結果を利用するとこれらの自由電子の波数は  $\pi/L$  ごとに存在し、それぞれの準位のエネルギーは

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \cdot n^2, \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (4.19)$$

ここで  $n$  は量子数であるが、エネルギー準位の番号にもなっている。従って  $0 \leq E \leq E_n$  というエネルギー範囲には  $n$  個のエネルギー準位が存在する。

結晶中の自由電子の総数を  $N$  とすると  $L = aN$  であるから波数ベクトルは  $(\pi/aN) \cdot n$  ( $n$  は自然数。), となる。電子を低いエネルギー(小さい波数)から順に二個ずつ (spin up および down) つめてゆくと最大波数は  $n = N/2$  のとき、 $k_F = \pi/(2a)$  となる。従って最大エネルギーは  $E_F = (\hbar k_F)^2/(2m) = \hbar^2 \pi^2/(8ma^2)$  となる。これらは結晶の大きさ  $L$  に全く関係せず、原子間隔  $a$  即ち結晶中の電子密度に関係している。 $k_F$ ,  $E_F$  をそれぞれ **フェルミ波数**, **フェルミエネルギー** と呼ぶ。結晶の温度が絶対零度であっても結晶中の電子はこのようなエネルギーを持つことになる。その原因は、一つのエネルギー準位には一つの電子(スピンを考慮すると二個)しか入れないという事情による。

エネルギー  $E$  から  $E + \Delta E$  の範囲に存在する単位長さあたりのエネルギー準位の数は式 4.19 を微分してスピンを考慮すると、

$$D(E) = \frac{2}{L} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta E} = \frac{2mL}{\hbar^2 \pi^2} \cdot \frac{1}{n} \quad (4.20)$$

$$= \left( \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{1/2} \cdot E^{-1/2} \quad (4.21)$$

となり  $1/\sqrt{E}$  に比例する。この関数  $D(E)$  のことを **状態密度** と呼ぶ。この  $D(E)$  の形は物質によって変化する。また実際の三次元結晶では 付録 4・B に示すように

$$D(E) = \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (4.22)$$

となり今度は  $\sqrt{E}$  に比例する。

結晶の温度が上がると電子は熱エネルギーをもらってより高いエネルギー準位にあがる(熱励起される)ことになるが、すべての電子が熱エネルギーを吸収できるわけではない。前節で述べたような電界からのエネルギー吸収の場合と同様に、電子が熱エネルギーを吸

収するためには励起後の準位に空きがなければならないのである。通常の場合、もといた準位のすぐ上に空き準位のある電子のみが熱エネルギーを吸収できると考えておけば良い。絶対零度の状態から温度をわずかにあげるとフェルミ準位の電子がすぐ上の準位に励起される。するとフェルミ準位に空席ができるので、フェルミ準位の下準位から励起される電子も現れてくる。このようにしてある有限温度(零度ではない値の温度)においてはフェルミエネルギーよりも高い電子が存在し、それらの電子が抜けたあととして、フェルミエネルギー以下の準位に空席が生じている。あるエネルギー  $E$  のエネルギー準位に電子が存在している確率を **占有確率**と呼び、 $f(E)$  で表す。その準位に全く電子が存在しないとき  $f(E) = 0$ 、その準位が完全に電子により占有されている場合に  $f(E) = 1$  となるように取り決めておく。絶対温度  $T$  [K] における占有確率は

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{\kappa T}} + 1} \quad (4.23)$$

となる。ここで  $E_F$  はフェルミエネルギー、 $\kappa$  はボルツマン定数である<sup>4</sup>。関数の形を図4.8に示す。一般に複数個の粒子がどのようなエネルギー分布を持っているかということを表す関数のことをエネルギー分布関数というが、電子の分布はこの**フェルミ・ディラック分布関数**に従う。式4.23中で  $E_F$  は先に述べたように物質の電子密度で決まるために物質の種類によってかわるが、関数の形そのものは物質の種類にはよらない。この  $f(E)$  と先程の  $D(E)$  の積として温度  $T$  における結晶中の電子密度分布  $n(E)$  を定義することができる<sup>5</sup>。結晶中の電子密度はこれをすべての  $E$  について足し合わせればよいので、

$$N = 2 \int_0^\infty n(E) dE = 2 \int_0^\infty f(E) D(E) dE \quad (4.24)$$

$T = 0$  [K] のときには  $0 \leq E \leq E_F$  で  $f(E) = 1$ 、 $E > E_F$  で  $f(E) = 0$  であるから簡単になって

$$N = 2 \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} \quad (4.25)$$

$$= \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{E_F} = \frac{8}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_F \right)^{3/2} \quad (4.26)$$

逆に  $E_F$  について解くと

$$E_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{8} \right)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \quad (4.27)$$

となり、 $E_F$  は電子密度のみに依存することがわかる。

<sup>4</sup> $\kappa = 1.38 \times 10^{-23}$  [J/K]

<sup>5</sup>ひらたく言えば、エネルギー  $E$  の電子の数のことである。

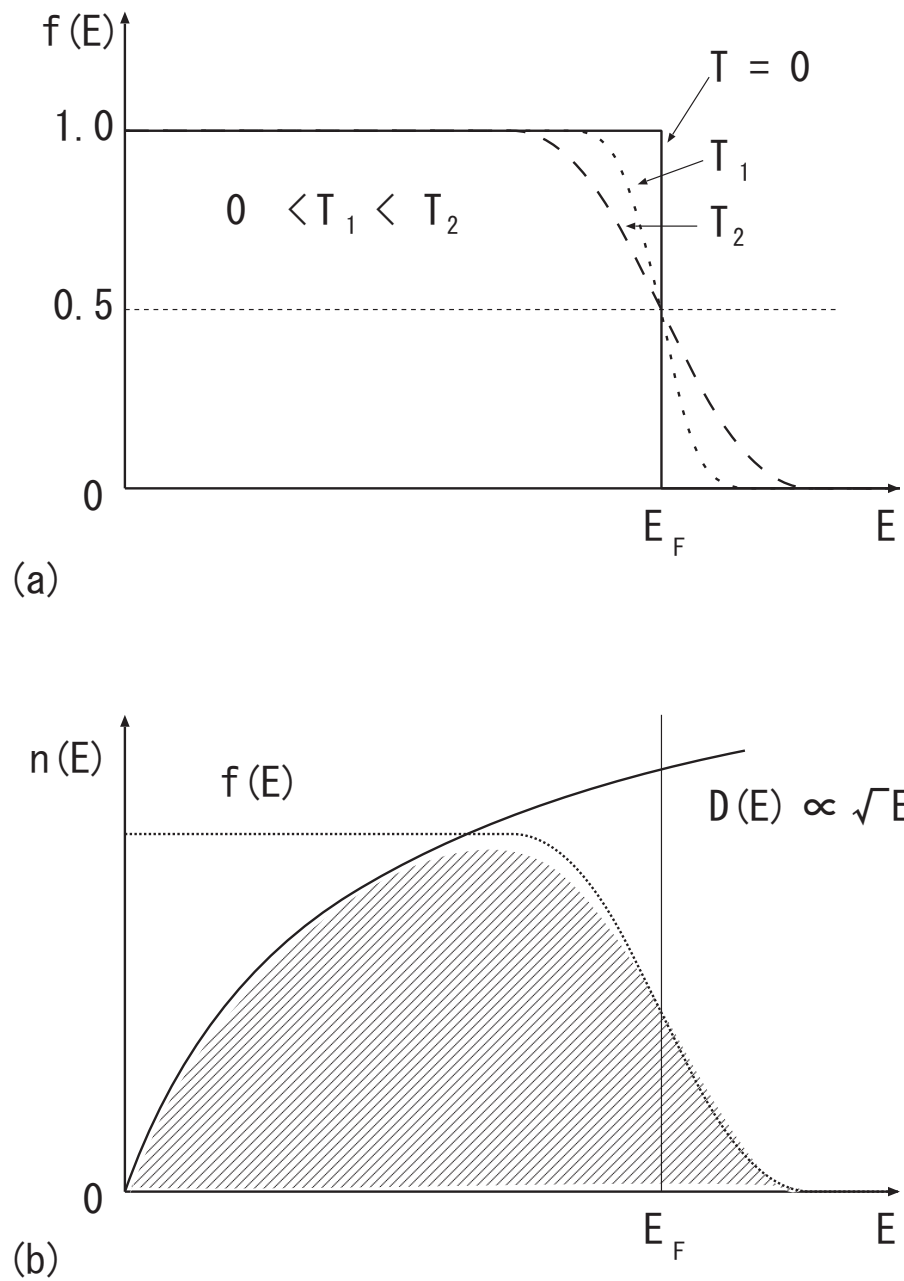


図 4.8: フェルミ・ディラック分布関数  $f(E)$  と三次元状態密度関数  $D(E)$  と電子密度関数  $n(E)$  の関係

### 4.4.1 金属からの熱電子放射

一個の原子中の電子は原子核の正電荷によって原子内に束縛されており、普通の状態では原子から飛び出すことはない。原子がより集まって金属固体を形成した場合、最外殻の電子は原子の束縛から逃れ結晶内を自由に移動できるようになるが、結晶の外へは出られない。この様子を図 4.9 に示す。例によって内殻電子については省略してある。温度  $T = 0$  [K] のとき、自由電子はエネルギーバンドの底から順にフェルミエネルギーまでつまっている。この図では試料の外のエネルギー準位 (真空準位と呼ぶ) を 0 としている。固体内で最大のエネルギー  $E_F$  を持つ電子も結晶の外へ飛び出すためには更に  $\Phi$  というエネルギーを必要とする。このエネルギーのことを **仕事関数** という。さて固体の温度をあげてゆくとエネルギーの高い、フェルミエネルギー近傍の電子が熱エネルギーを吸収してより高いエネルギー準位にあがっていく。これらの電子のうちいくつかは仕事関数以上のエネルギーを吸収し、結晶の外へ飛び出してゆくことになる。このように物質を加熱することにより放出される電子のことを **熱電子** と呼ぶ。

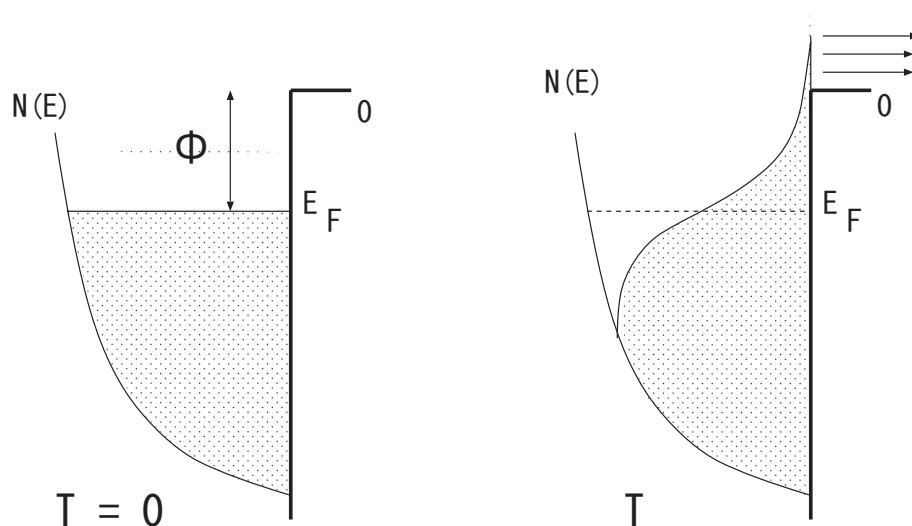


図 4.9: 金属中の自由電子のエネルギー分布。  $T = 0$  [K] のとき最大エネルギーは  $E_F$  であり、電子は結晶中から外へ出られない。温度をあげてゆくと電子の最大エネルギーもあがってゆき、遂には仕事関数  $\Phi$  以上のエネルギーを得て外へ飛び出してゆく電子も現れる。

この熱電子放出現象をはじめて観測したのはあの発明王エジソンである。エジソンが白熱電球を発明したのは 1879 年のことで、このときフィラメントとして京都石清水八幡宮の竹の繊維を蒸し焼きにしたものが採用されたことは有名である。工夫好きのエジソンは電球の明りを有効利用するため反射板を組み込んだ電球なども作っている (図 4.10)。エジソンは何を思ったのか、あるときフィラメントとこの反射板の間に電池を入れて電流を測定してみた。するとフィラメントから反射板に向かう電流は流れないが反射板からフィラメントに向かう電流は流れるという奇妙な現象が観測された。当時は温められた反射板

から正イオンが放出されているのではないかと考えられた。今でも熱電子放射のことを英語で thermionic emission (熱イオン放出の意味) という。この現象が二極整流管に利用された<sup>6</sup>。

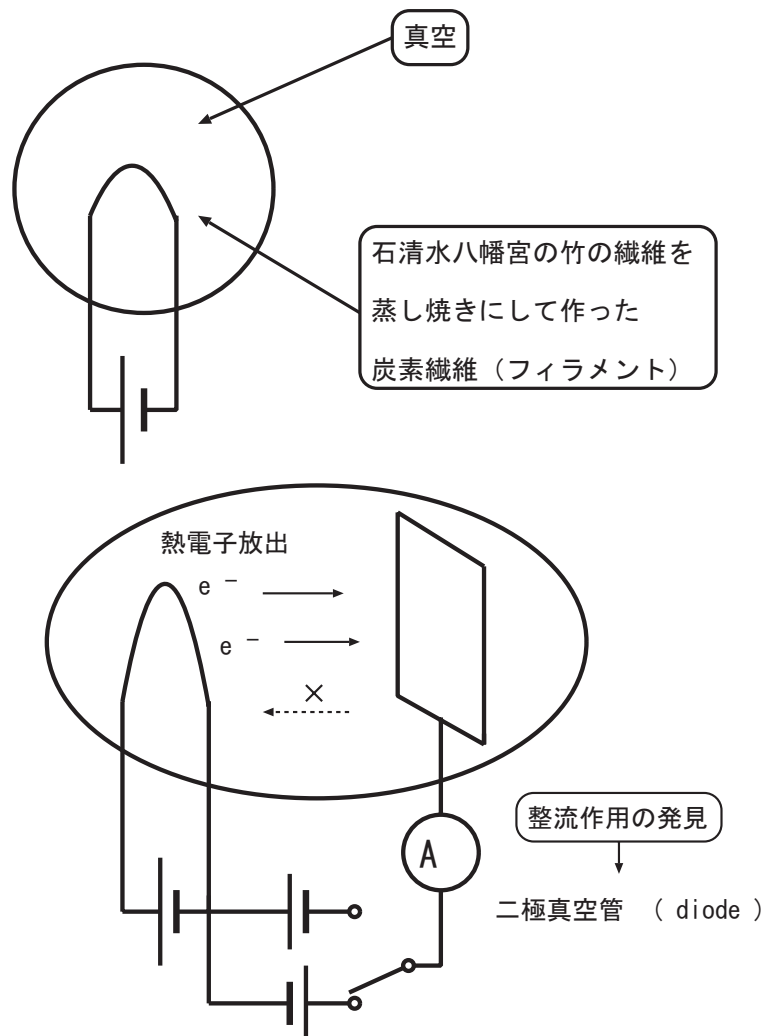


図 4.10: エジソンによる白熱電球の発明 (1879年)。反射板を内蔵した電球を用いて実験をしている時に整流作用を発見した。

<sup>6</sup>二極管は英語で di-ode(二つの電極という意味) と呼ばれる。現在ではほとんどの真空管が半導体素子に置き換えられているが、この名前は残っていて、整流素子のことをダイオードと呼んでいる。

## 付録4・A クローニッヒ・ペニーのモデル

自由電子モデル(ゾンマーフェルト モデル)では自由電子の感じるポテンシャルを平にならしてしまい, その結果電子は連続的なエネルギーを取ることができた。しかしながら周期的に並んだ原子核の影響を考慮すると電子の波長がちょうど原子間距離の2倍になったところでエネルギーにとびが生じるという議論を行った。これについてもうすこし数学的に取り扱ってみよう。図 4.11 に示すように金属中の自由電子に対して原子核と原子核の間に若干のポテンシャル障壁があるとする。自由電子モデルでは波動関数は  $e^{ikx}$  という平面波となったが, このモデル(クローニッヒ・ペニー モデル)ではこの平面波が周期  $T$  を持つ周期関数により変調を受けることになる。この簡略化されたポテンシャル場における電子の波動関数を計算してみよう。

一次元のシュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (4.28)$$

いま  $V(x)$  が  $V(x+T) = V(x)$  という周期性を持つので, ブロッホの定理より

$$\psi(x) = e^{ikx} \cdot u_k(x), \quad u_k(x+T) = u_k(x) \quad (4.29)$$

とおける。つまり平面波  $e^{ikx}$  が  $u_k(x)$  による変調を受けているということである。これを式 4.28 に代入して整理しよう。その前に式 4.28 を二つの領域にわけて書き直すと,

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}E\psi_1 = 0, \quad (0 < x < a) \quad (4.30)$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V_0)\psi_2 = 0, \quad (-b < x < 0) \quad (4.31)$$

式 4.29 を代入する。ここで

$$\frac{d\psi_1}{dx} = (e^{ikx})'u_{k1} + e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx} = ik e^{ikx}u_{k1} + e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx} \quad (4.32)$$

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} = [(ik)(ik)e^{ikx}u_{k1} + ik e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx}] + [ik e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx} + e^{ikx}\frac{d^2u_{k1}}{dx^2}] \quad (4.33)$$

$$= -k^2 e^{ikx}u_{k1} + 2ik e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx} + e^{ikx}\frac{d^2u_{k1}}{dx^2} \quad (4.34)$$

であるから領域  $(0 < x < a)$  において

$$e^{ikx}\frac{d^2u_{k1}}{dx^2} + 2ik e^{ikx}\frac{du_{k1}}{dx} - k^2 e^{ikx}u_{k1} + \frac{8\pi^2mE}{h^2}e^{ikx}u_{k1} = 0 \quad (4.35)$$

ここで  $8\pi^2mE/h^2 = \alpha^2 > 0$  とおくと

$$\frac{d^2u_{k1}}{dx^2} + 2ik\frac{du_{k1}}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u_{k1} = 0, \quad (0 < x < a) \quad (4.36)$$

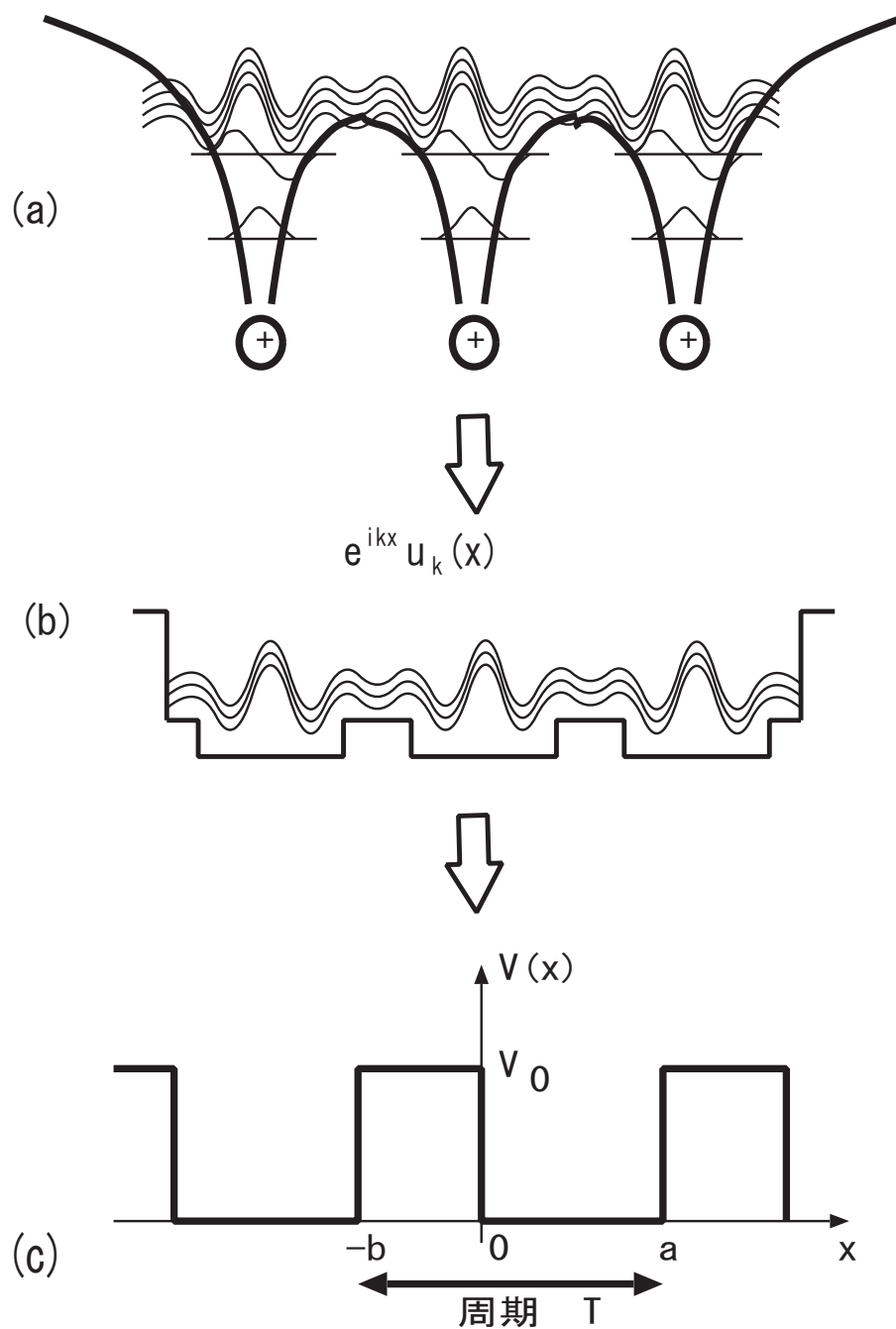


図 4.11: 一次元金属に対するクローニッヒ・ペニーモデル

同様にして

$$\frac{d^2 u_{k2}}{dx^2} + 2ik \frac{du_{k2}}{dx} - (\beta^2 + k^2) u_{k1} = 0, \quad (-b < x < 0) \quad (4.37)$$

ここで  $\beta^2 = 8\pi^2 m(V_0 - E)/h^2 > 0$  である。  $u_{k1} = e^{\lambda x}$  において式 4.36 に代入すると

$$\lambda^2 e^{\lambda x} + 2ik\lambda e^{\lambda x} + (\alpha^2 - k^2) e^{\lambda x} = 0 \quad (4.38)$$

$$\lambda^2 + 2ik\lambda + (\alpha + k)(\alpha - k) = 0 \quad (4.39)$$

$$\text{因数分解すると } [\lambda + (k - \alpha)i][\lambda + (k + \alpha)i] = 0 \quad (4.40)$$

$$\lambda = -(k - \alpha)i, \quad -(k + \alpha)i \quad (4.41)$$

$$\text{従って} \quad (4.42)$$

$$u_{k1} = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}, \quad (0 < x < a) \quad (4.43)$$

同様に式 4.37 において  $u_{k2} = e^{\lambda x}$  とおくと

$$\lambda^2 + 2ik\lambda - (\beta^2 + k^2) = 0, \quad (4.44)$$

$$\beta^2 + k^2 = \beta^2 - (ik)^2 = (\beta + ik)(\beta - ik) \quad (4.45)$$

$$\text{因数分解すると } [\lambda + (\beta + ik)][\lambda - (\beta - ik)] = 0, \quad (4.46)$$

$$\lambda = \beta - ik, \quad -\beta - ik \quad (4.47)$$

$$\text{従って} \quad (4.48)$$

$$u_{k2} = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x}, \quad (-b < x < 0) \quad (4.49)$$

定数  $A, B, C, D$  を決定するには4つの条件式が必要である。

### 境界条件

$x = 0$  にて  $u_{k1}$  と  $u_{k2}$  は滑らかに接続するから、

$$u_{k1}(0) = u_{k2}(0) \text{ より} \quad (4.50)$$

$$A + B = C + D \quad (4.51)$$

$$\left( \frac{du_{k1}}{dx} \right)_{x=0} = \left( \frac{du_{k2}}{dx} \right)_{x=0} \text{ より} \quad (4.52)$$

$$i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D \quad (4.53)$$

### 周期条件

$u_{k1}$  と  $u_{k2}$  が周期的に繰り返されるから、

$$u_{k1}(a) = u_{k2}(-b) \text{ より} \quad (4.54)$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha-k)a} = Ce^{-(\beta-ik)b} + De^{(\beta+ik)b} \quad (4.55)$$

$$\left( \frac{du_{k1}}{dx} \right)_{x=a} = \left( \frac{du_{k2}}{dx} \right)_{x=-b} \quad \text{より} \quad (4.56)$$

$$i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha+k)Be^{-i(\alpha-k)a} = (\beta-ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta+ik)De^{(\beta+ik)b} \quad (4.57)$$

これら四つの条件式を  $A, B, C, D$  に関する連立四元方程式と考え行列表示すると

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i(\alpha-k) & -i(\alpha+k) & -(\beta-ik) & (\beta+ik) \\ e^{i(\alpha-k)a} & e^{-i(\alpha-k)a} & e^{-(\beta-ik)b} & e^{(\beta+ik)b} \\ i(\alpha-k)e^{i(\alpha-k)a} & -i(\alpha+k)e^{-i(\alpha-k)a} & -(\beta-ik)e^{-(\beta-ik)b} & (\beta+ik)e^{(\beta+ik)b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

この連立方程式が  $A = B = C = D$  以外の解を持つためには行列式が 0 とならなければならないことから

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a+b) \quad (4.58)$$

式 4.58 の右辺は  $-1 \leq \cos k(\alpha + \beta) \leq 1$  であるが,  $\beta b \geq 0$  より  $\cosh(\beta b) \geq 1$  である。したがって式 4.58 の左辺は  $\alpha, \beta$  (エネルギー) の値によっては 1 を越えてしまい式が成立しない。式 4.58 が成立する  $\alpha$  の範囲について考えてみる。簡単化のため  $b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty, V_0 b$  は有限値とする。 $b \rightarrow 0$  のとき

$$e^{ax} = 1 + ax + \frac{1}{2}a^2x^2 + \dots \simeq 1 + ax \quad (4.59)$$

であるから,

$$\cosh(\beta b) = \frac{1}{2}(e^{\beta b} + e^{-\beta b}) \simeq \frac{1}{2}(1 + \beta b + 1 - \beta b) = 1 \quad (4.60)$$

$$\sinh(\beta b) = \frac{1}{2}(e^{\beta b} - e^{-\beta b}) \simeq \frac{1}{2}(1 + \beta b - 1 + \beta b) = \beta b \quad (4.61)$$

また  $\alpha \ll \beta$  ( $E \ll V_0 \rightarrow \infty$ ) なので

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} = \frac{\beta - (\alpha/\beta)}{2\alpha} \sim \frac{\beta}{2\alpha} = \frac{1}{2\alpha} \frac{\sqrt{8\pi^2 m(V_0 - E)}}{h} \sim \frac{1}{2\alpha} \frac{\sqrt{8\pi^2 m V_0}}{h} \quad (4.62)$$

従って式 4.58 は

$$P \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka), \quad P = \frac{4\pi^2 m [V_0 b] a}{h^2} \quad (4.63)$$

となる。左辺を  $f(\alpha a)$  とおくと, 右辺は  $-1 \leq \cos(ka) \leq 1$  であるから  $-1 \leq f(\alpha a) \leq 1$  とならなければならない。もし  $P = 0$ , 即ち  $b = 0$  とすると式 4.63 はすべての  $\alpha$  即ちすべてのエネルギーについて成立する。これはポテンシャル障壁が無くなって自由電子となることに対応している。 $P \neq 0$  のときには式 4.63 が成立しないエネルギー領域が現れる。これがエネルギーバンド図における禁制帯に相当する。この様子を図 4.12 に示す。

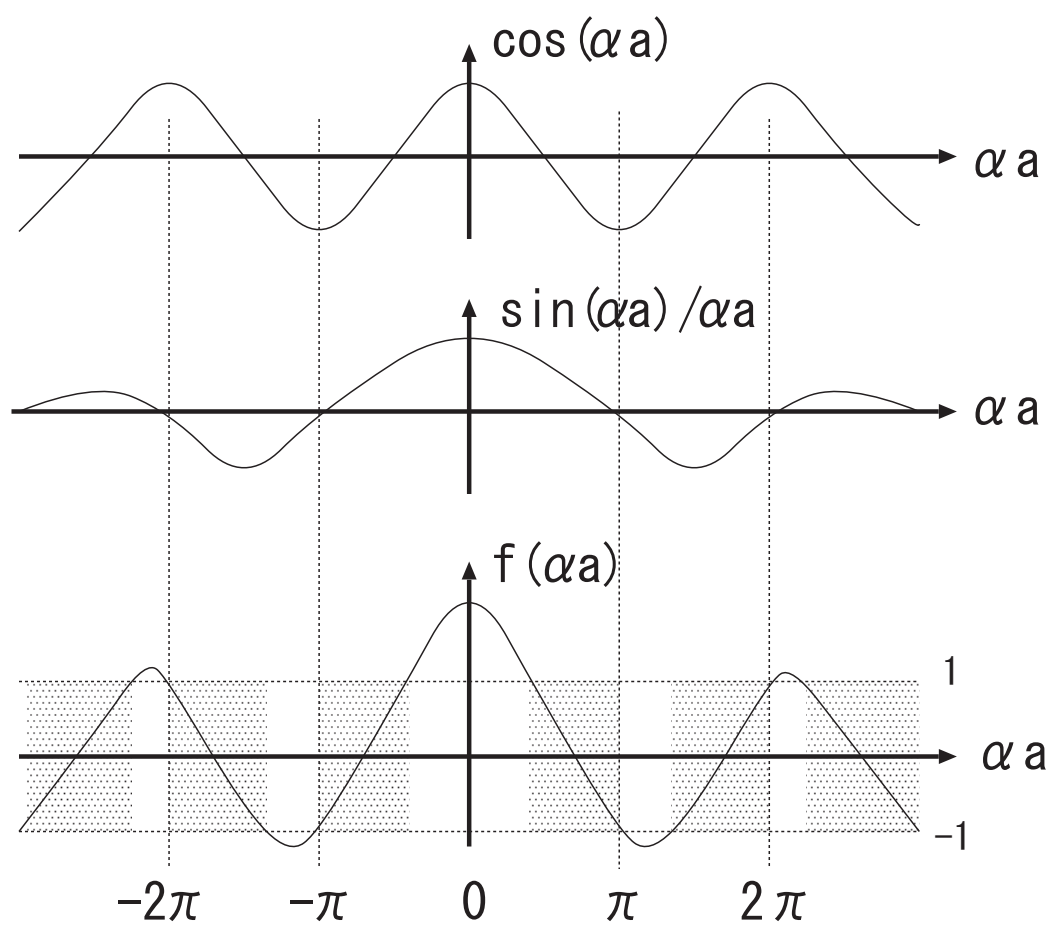


図 4.12: 斜線部が電子に許されるエネルギー領域を表す。

## 付録4・B 三次元金属の状態密度

一辺の長さ  $L$  の立方体について考える。直行する三つの辺に沿って  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸をとることにする。この中に電子を閉じ込めた時, 生じる定在波の波長を各座標成分にわけて示すと,

$$\lambda_x = \frac{2L}{n_x}, \quad \lambda_y = \frac{2L}{n_y}, \quad \lambda_z = \frac{2L}{n_z}, \quad (n_x, n_y, n_z \text{ は自然数}) \quad (4.64)$$

となるので波数の各座標成分は一次元金属の場合と同様に

$$k_x = \left(\frac{\pi}{L}\right) \cdot n_x, \quad k_y = \left(\frac{\pi}{L}\right) \cdot n_y, \quad k_z = \left(\frac{\pi}{L}\right) \cdot n_z \quad (4.65)$$

となる。従ってこの三次元の定在波の波数はベクトル  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  で表現でき, エネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4.66)$$

となり  $\vec{k}$  の大きさ  $k$  のみに依存する。従って図 4.13 に示すように, 電子は波数空間において原点から同心球上につまってゆく。いま電子が  $0 \leq k \leq k_m$  までつまっているとすると, 電子の存在する状態は波数空間において体積  $(\pi/L)^3$  ごとに一つずつ存在するから, 状態数  $n$  とすると

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \cdot n = \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (4.67)$$

の関係が成り立つ。これより単位体積あたりの状態密度はスピンを考慮すると

$$D(E) = \frac{2}{L^3} \frac{\Delta n}{\Delta E} = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \quad (4.68)$$

となり  $\sqrt{E}$  に比例する。

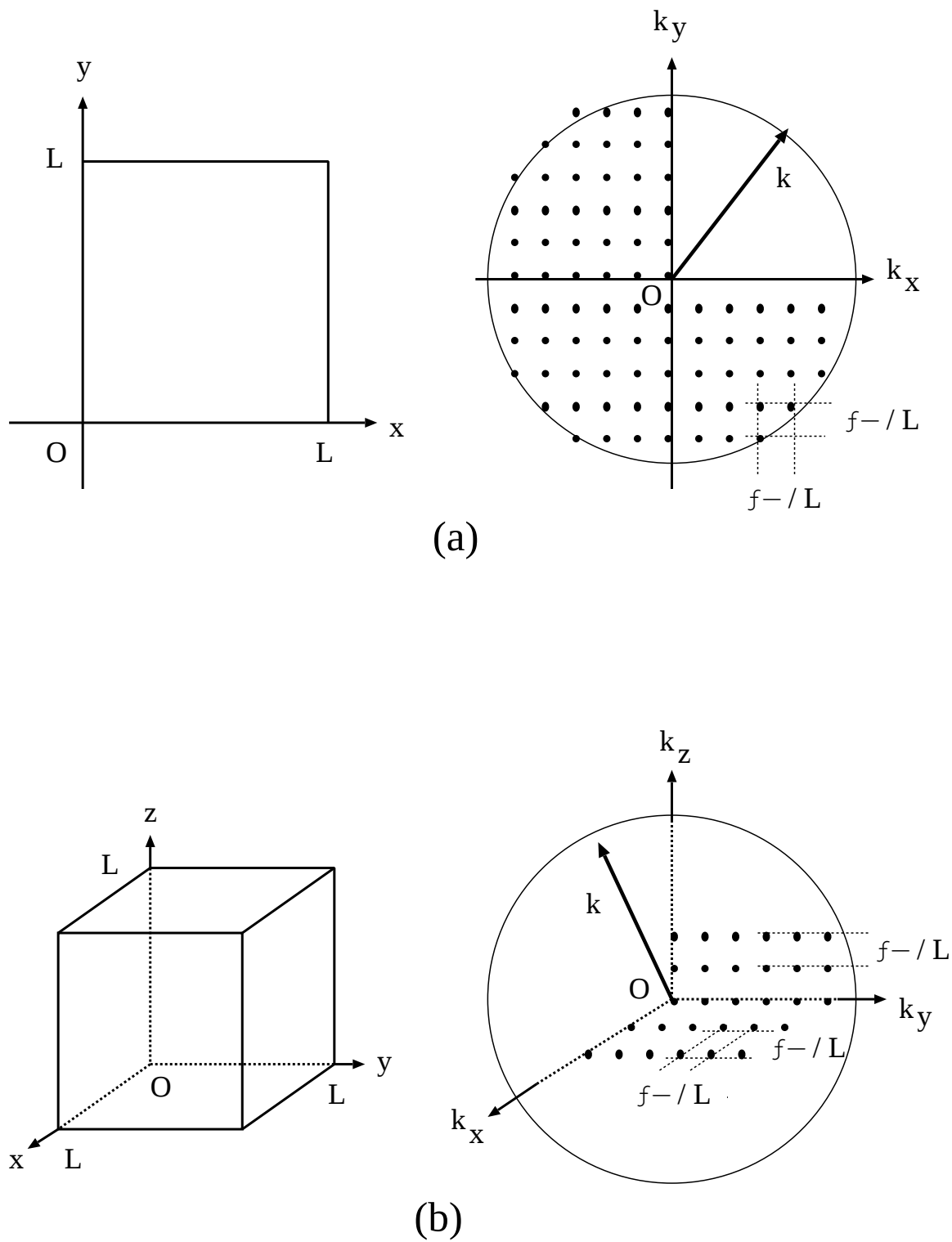


図 4.13: 面積  $L^2$  の二次元金属中の波数 (a) と体積  $L^3$  の三次元金属中の波数。



### 斜め読みの功罪

先日あるテレビ番組で見たのだが、最近巷の図書館では種々の事情により受験生の利用をかなり制限しているらしい。図書館を追い出された受験生達はなんとファーストフードの店で勉強しているという。番組のテーマはそのようなまわりの騒がしい環境で集中して勉強できるのだろうかということであった。実験に参加したのは50代前半のお父さんと男子高校生。二人に簡単な数字の足し算を一定時間内にいくつできるかというテストを行ってもらい、それを騒音を流したときと流さないときとで比較を行った。結果は、お父さんの方は騒音を流した場合明かな計算能率の低下が見られたのに対し、高校生の方はほとんど能率の変化は見られなかった。この結果に対する番組の結論は次のようなものであった。現代は情報過多の時代である。情報の洪水の中で我々は意味の無い情報を捨て、自分に必要な情報をすかさず取り込まなくてはならない。情報化時代に適応した若者達にはこの情報の取捨選択能力が自然に身についており、騒がしい環境の中でも意味の無い騒音情報をカットして捨て去り、集中できるのではないかというのである。

ところで一口に情報といっても、音、光、画像、文字などあるわけだが、限られた時間内で大量の文章の主旨やキーワードを読み取る方法に“斜め読み”というのがある。斜め読みをしているときに人間の脳はどのような処理を行っているのか私にはよくわからないが、おそらく本当の意味で斜め読みのできるコンピュータというのは当分の間できないのではないだろうか。とにかくこの斜め読みという能力のおかげで人は文字の洪水の中で必要な情報を選択できるわけである。ただし注意しなければならないことがある。情報を捨てる判断条件として、“あまり重要でない”ということの他に“わかりにくい”とか“めんどくさい”という条件が入ってしまうことである。たとえば教科書を読む時、情報化時代にすっかり適応してしまっているあなたはごちゃごちゃしたところとか数式が並んでいるところを一気に読み飛ばしてはいないだろうか？残念なことに教科書という物はそういう所を飛ばしてしまうと余計にわからなくなってしまう物なのである。ではどうすれば情報を捨てることになれてしまった頭に情報を強制的にインプットできるだろうか。

中国の古い諺に“**読書百遍義自ずから通ず**”というのがある。これはどのようなむずかしい書物文章でも何回も読めば自然に意味がはつきりしてくるという意味である。私流に解釈すると、何回も読んでいと同じ文章に厭きてきてそれまで読み飛ばしていた部分も真面目に読むようになるためにある時突然ふっと文章の意味がわかってしまうということである、と言ってしまうのは言いすぎかもしれないが確かにこの手法は使える。私の経験では部屋の中を歩きながら声に出して音読するとさらに効率50%アップである。もう一つお勧めは“**書写**”である。読み飛ばしてしまいがちな数式の部分をノートに4～5回程書き写してみよう。これにより目から入った情報は指先に伝わるまでに脳の中で一次的に蓄えられ変換される。つまり無意味に捨てられていないということである。だまされたと思って暗記するまで書いてみなさい。10回に2回はうまくいくから。**理解できないのではない。読み取ろうとしていないだけなのである。**

## 第5章 誘電材料

### 5.1 巨視的性質

電界中に金属をおくと金属中の自由電子は電界により移動し、金属中の電界を打ち消してしまう。このため金属は電界を通さない。これに対して絶縁体では自由電子が存在しないため電界を打ち消すことができずわずかながら電界を通す。ただし絶縁体中のわずかな電荷移動によって電気分極が生じるために電界は弱められている。このように絶縁体は部分的に静電界を通すことから**誘電体**とも呼ばれる。まず最初にコンデンサの復習を兼ねて誘電体の巨視的性質<sup>1</sup>について述べる。

#### 5.1.1 直流電界における性質

図のように面積  $S$ 、間隔  $d$  の二枚の平行平板電極からなるコンデンサに電圧  $V$  をかけると、電界  $E = V/d$  が発生し、それぞれの電極に正負の電荷  $q$  が蓄積される。この電荷  $q$  は電圧  $V$  に比例し、その比例定数を  $C$ （静電容量、キャパシタンス）と呼ぶ。

（ $q = C \cdot V$ ）。静電容量はコンデンサの形状と電極間に存在する誘電体の誘電率  $\epsilon$  で決まる。

$$C = \epsilon \cdot \frac{S}{d} \quad (5.1)$$

電極間の電界中に誘電体を置くと、誘電体表面に分極電荷  $P$  が現れ、これにより電極に蓄えられる電荷は  $q \rightarrow q + P$  と増加する。従って分極電荷が多いとコンデンサに蓄えられる電荷も多くなる。誘電率が大きいということは電気分極が生じやすいということである。

#### 5.1.2 交流電界における性質

コンデンサに交流電圧を印加すると電極間の電界の方向は上を向いたり下を向いたりする。これに伴い電極間にはさまれた誘電体中の電気分極の方向も上を向いたり、下を向いたりする。これには誘電体中の電子やイオンの移動を伴うため、一種の摩擦熱が生じることになる<sup>2</sup>。これにより電力が一部熱エネルギーとして消費される。即ち熱エネルギー損失

<sup>1</sup>原子や電子の振舞いに立ち入らないと言う意味。相対する言葉として微視的性質がある。

<sup>2</sup>これを積極的に利用しているのが電子レンジである。

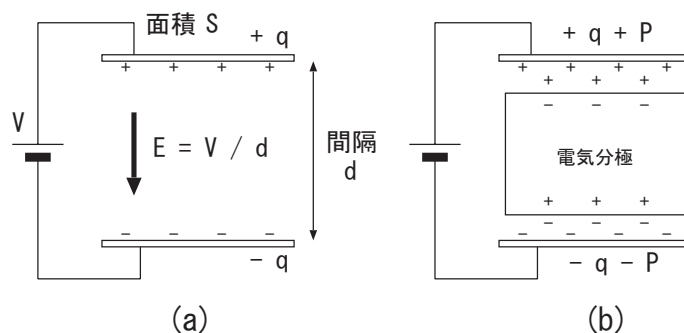
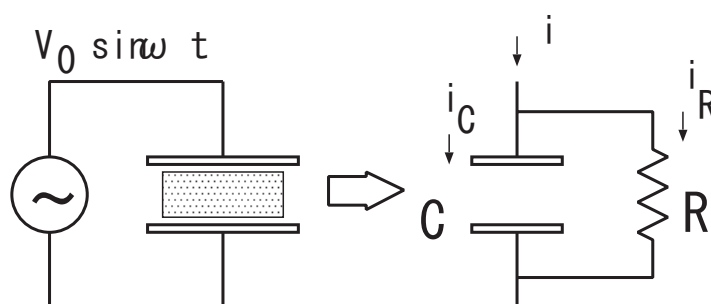


図 5.1: (a) 面積  $S$  の電極を  $d$  の間隔で配置し、電圧  $V$  を印加すると電極に  $q = C \cdot V$ ,  $C = \epsilon_0 S/d$  の電荷が蓄えられる。 $\epsilon_0$  は真空の誘電率。(b) 電極間に誘電率  $\epsilon$  の誘電体をはさむと、誘電体中で電気分極が生じ、誘電体表面に分極電荷  $P$  が発生する。これにより電極に余分に電荷が蓄えられることになる。



現実のコンデンサ = 理想的なコンデンサ + 仮想的抵抗

図 5.2: 現実のコンデンサではエネルギー損失が必ずある。これを損失のない理想的なコンデンサに並列に抵抗が接続されていると考える。

が生じる。また交流の周波数が大きくなってゆくと電気分極の動きが交流の変化に追従できなくなり（分極が生じなくなり）、誘電率が小さくなるという現象も生じてくる。損失の割合を調べるために次のようなモデルを導入しよう。

現実のコンデンサでは多かれ少なかれエネルギー損失が必ずある。これを図 5.2 のように、損失の無いコンデンサに並列に抵抗（内部抵抗と呼ぶ）が接続されているものと考え。そうするとコンデンサに流れ込む電流  $i$  は、理想的なコンデンサに流れる  $i_C$  と、内部抵抗に流れる  $i_R$  に分流する。抵抗に電流が流れると  $i_R^2 \cdot R$  のジュール熱が発生するので、これが熱エネルギー損失に対応しているとみなせる。従って比率  $i_R/i_C$  がこのコンデンサにおける損失の割合を表すことになる。しかしながら我々が測定できるのは  $i$  即ち  $i_C + i_R$  であって、これらを別々に測定することはできない。そこでコンデンサと抵抗に流れる交流電流の違いを利用する。

抵抗では交流電圧が印加されたときもオームの法則<sup>3</sup>が成立する。即ち電流は抵抗に比例し、

<sup>3</sup> $V = I \cdot R$

$$i_R = (V_0/R) \cdot \sin \omega t \quad (5.2)$$

となる。一方コンデンサに流れる電流は

$$i_C = \frac{dq}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} = \omega C \cdot V_0 \cos \omega t = \omega C \cdot V_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (5.3)$$

となり、 $i_C$  は  $i_R$  よりも  $\pi/2$  だけ位相が先に進んでいる。従って

$$i = i_R + i_C = \frac{V_0}{R} \sin \omega t + \omega C V_0 \cos \omega t \quad (5.4)$$

$$= V_0 \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} (\sin \omega t \cdot \sin \delta + \cos \omega t \cdot \cos \delta) \quad (5.5)$$

$$\sin \delta = \frac{1/R}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2}} \quad (5.6)$$

$$\cos \delta = \frac{\omega C}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2}} \quad (5.7)$$

$$= V_0 \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} \cos(\omega t - \delta) \quad (5.8)$$

$$= V_0 \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2} - \delta) \quad (5.9)$$

$$\delta = \tan^{-1} \frac{1}{\omega RC} \quad (5.10)$$

となり、全電流  $i$  は  $i_C$  に比べて  $\delta$  だけ位相が遅れることになる。これを損失角と呼ぶ。また  $\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} = |i_R|/|i_C|$  は損失の割合を表し、誘電正接と呼ばれる。

## 5.2 電気分極

誘電体の特徴ともいえる電気分極<sup>4</sup>について整理しておこう。

### 電子分極

これまで述べてきたように原子は正電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子からなっており、全体で電氣的に中性となっている。この原子を電界中に置くと原子核と電子は互いに反対方向に変位し、原子は分極する。この分極を **電子分極** という。電子分極の大きさを簡単なモデルを用いて見積もってみよう。図 5.3 に示すように  $+Ze$  の原子核のまわりに  $-e$  の電子  $Z$  個が取り巻いており、電子は半径  $R$  の球内に一様に分布しているとする。この原子に電界  $E$  が作用したとき、電子の分布系は変わらずその中心と原子核の中心が  $r$  だけ離れたとすると発生した電気双極子モーメントの大きさは  $p_e = Zer$  となる。このとき原子核に働い

---

<sup>4</sup>誘電分極ともいう。

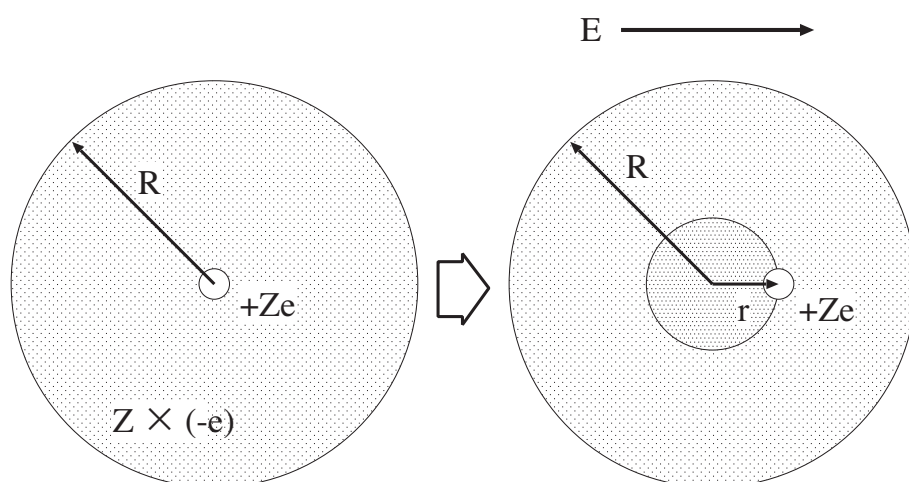


図 5.3: 電子分極。電界  $E$  によって原子核が電子雲の中心から  $r$  だけ変位したときこれを元に戻そうとする力は半径  $r$  の球内にいる電子と原子核とのクーロン引力である。これに寄与する電子の個数は  $Z \cdot (\frac{4}{3}\pi r^3)/(\frac{4}{3}\pi R^3)$  である。

ている力は電界より受ける力  $ZeE$  と電子から受けるクーロン力  $[(Ze)^2 \cdot (r^3/R^3)]/(4\pi\epsilon_0 r^2)$  で平行状態ではこれらの力が釣り合っているから

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 R^3}{Ze} \cdot E \quad (5.11)$$

従って電気双極子モーメントは

$$p_e = (Ze)r = 4\pi\epsilon_0 R^3 E = \alpha_e E \quad (5.12)$$

となり、原子の体積  $R^3$  と電界の強さ  $E$  に比例する。 $E$  に対する比例定数  $\alpha_e$  を **電子分極率**と呼ぶ。電子分極率は原子の体積に比例することになるので大きな原子ほど電子分極率は大きくなる。**分極は単位体積中の双極子モーメントの和**であるから、単位体積中の原子数を  $N$  とすると電子分極  $P_e$  は

$$P_e = N\alpha_e E \quad (5.13)$$

となる。

### イオン分極（原子分極）

イオン結晶においては正イオンと負イオンが交互に配列しており全体で電氣的に中性となっている。これを電界中におくと正イオンと負イオンはそれぞれ反対方向に移動するため分極が発生する。これを **イオン分極** あるいは **原子分極** と呼ぶ。イオン分極による双極子モーメント  $p_i$  もやはり電界  $E$  に比例するので

$$p_i = \alpha_i \cdot E \quad (5.14)$$

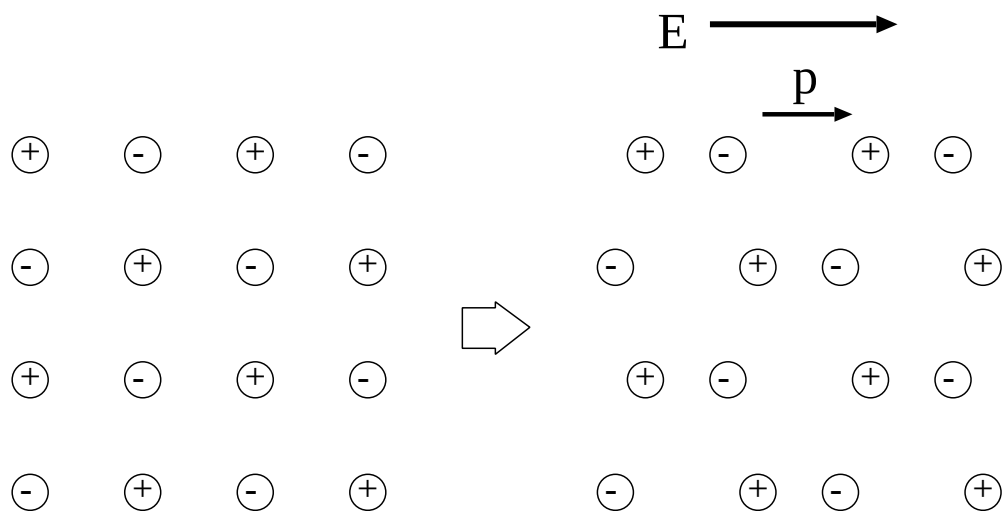


図 5.4: イオン分極。

比例定数  $\alpha_i$  をイオン分極率と呼ぶ。また単位体積中のイオンの数を  $N_i$  とするとイオン分極  $P_i$  は

$$P_i = N_i \alpha_i E \quad (5.15)$$

となる。

### 配向分極 (双極子分極)

物質によっては外部電界が無くても分極が発生することがあり、これを**自発分極**と呼んでいる。例えば  $\text{H}_2\text{O}$  などの分子では H に対して O の電気陰性度が大きく電子は O の方に引き寄せられているため O から H に向かう双極子モーメントが常に存在する。このような分子を**極性分子**とよび、このような双極子モーメントを**永久双極子モーメント**と呼ぶ。永久双極子モーメントを多数含む物質の分極について考えてみよう。外部電界が全く無い状態ではこれらの双極子は熱運動によって色々な方向を向いており、ベクトルの和がゼロとなるため分極は無い。ここに外部電界が印加されるとそれぞれの双極子が電界の向きに配向しようとするために分極が生じる。これを**配向分極**と呼ぶ。配向分極  $P_p$  もやはり外部電界  $E$  に比例し、

$$P_p = N_p \alpha_p E \quad (5.16)$$

と表現できる。ここで  $N_p$  は単位体積あたりの双極子の数で、比例定数  $\alpha_p$  は**配向分極率**と呼ばれる。

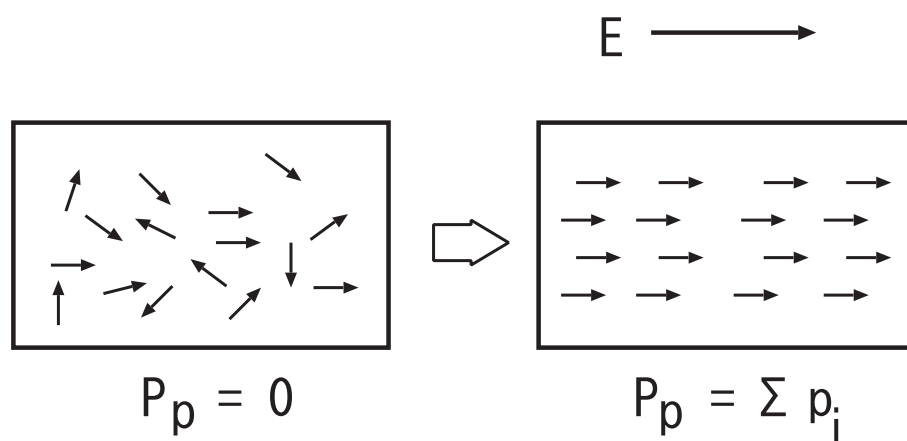


図 5.5: 配向分極。外部電界  $E$  が印加されると永久双極子モーメントが電界方向に配向するために分極が発生する。

### 5.3 誘電率と分極

誘電体に外部電界  $E$  を印加するとこれまで述べてきたように誘電体中に分極  $P$  が発生し、このため誘電体中の電束密度  $D$  は

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (5.17)$$

となる。 $\epsilon$  は誘電体が電気を蓄える能力を表すパラメータ<sup>5</sup>で**誘電率**と呼ばれる。真空の誘電率  $\epsilon_0$  に対する比率として**比誘電率**  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  がよく用いられる。分極と誘電率の間には

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E = \chi E \quad (5.18)$$

という関係が成り立つ。誘電率は誘電体の性質を表す極めて重要なパラメータであるが、それは誘電体内部での分極の性質に依存しているということである。

### 5.4 誘電分散

これまで誘電体に静電界を印加した場合について議論してきたが、次に交流電界を印加した場合について考えてゆこう。この場合、電界方向の変化に対応して誘電体内部の双極子の向きも変化する。つまり、電子分極では電子が、イオン分極ではイオン(原子)が、配向分極では極性分子が電界の振動に応じて振動するわけであるが、振動すべき粒子が重くなるほど素早く動けなくなる。このため振動数をゼロから徐々に大きくしてゆくと最初は電子もイオンも極性分子も振動しているのだが、GHz あたりでまず極性分子の振動が追従できなくなり、ついで赤外線の振動数あたりでイオン分極が追従できなくなる。電子分極

<sup>5</sup>たとえば二枚の平行電極間に誘電率  $\epsilon$  の誘電体をはさむとこの電極間の静電容量は  $C = \epsilon \frac{S}{d}$  となり、誘電率に比例する。

が追従できなくなるのはだいたい紫外線の振動数に対応している。このように追従できなくなると分極が発生しなくなるため誘電率が低下する。このように誘電率が交流電界の振動数に対して変化することを**誘電分散**という。<sup>6</sup>

双極子の振動が電界の振動についてゆける領域でもその振動には摩擦がともなっている。電界が双極子の向きを変えるためにはこの摩擦に逆らって仕事をしなければならず、このため電気エネルギーの一部は摩擦熱となって失われる。<sup>7</sup>これを**誘電損失**と呼ぶ。振動数の増加とともに摩擦も大きくなる。追従できなくなるのは摩擦が大きくなりすぎたためである。追従できる周波数を越えてしまうと双極子が振動しなくなるから摩擦熱も発生しなくなる。

#### 5.4.1 配向分極の誘電分散

誘電分散のうち電氣的領域で問題となるのは主に配向分極である。外部電界に対する配向分極の応答について考えてみる。図 5.6 に示すように時刻  $t = 0$  において突然外部電界  $E_0$  が印加されたとする。理想的には配向分極はすぐさま  $P_p = \chi E_0$ ,  $\chi = N_p \alpha_p$  となって欲しいところだが、すぐには追従できず、

$$P_p(t) = \chi E_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.19)$$

というふうにゆるやかに  $\chi E_0$  に近づくとする。ここで  $\tau$  は**時定数**と呼ばれるパラメータでこれが小さいほど応答が速いということである。

これを微分方程式で表現すると任意の外部電界  $E(t)$  に対して

$$\frac{dP_p(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\chi E(t) - P_p(t)) \quad (5.20)$$

となる。大雑把な意味としては  $\tau$  秒掛かって  $P_p(t)$  は理想的な値  $\chi E(t)$  になるということである。いま外部電界として  $E(t) = E_0 \cos \omega t$  という交流電界を印加したとする。もし分極がまったく時間遅れ無しで応答したならば  $P_p \propto \cos \omega t$  となるはずだが、上述の時間遅れのために位相がずれてしまうはずである。このため分極は  $P_p(t) = P_1 \cos \omega t + P_2 \sin \omega t$  という形になる。これらを式 5.20 に代入すると

$$\left(-\omega P_1 + \frac{P_2}{\tau}\right) \sin \omega t + \left(\omega P_2 - \frac{\chi E_0}{\tau} + \frac{P_1}{\tau}\right) \cos \omega t = 0 \quad (5.21)$$

式 5.21 が成立するためには  $\sin \omega t$  と  $\cos \omega t$  の前の係数がそれぞれ零でなければならないので

$$-\omega P_1 + \frac{P_2}{\tau} = 0 \quad (5.22)$$

$$\omega P_2 - \frac{\chi E_0}{\tau} + \frac{P_1}{\tau} = 0 \quad (5.23)$$

<sup>6</sup>電子のエネルギーが波数  $k$  によって変化することを**エネルギー分散**という。

<sup>7</sup>電子レンジでは食物中の  $H_2O$  分子を高周波電界によって振動させ加熱する。

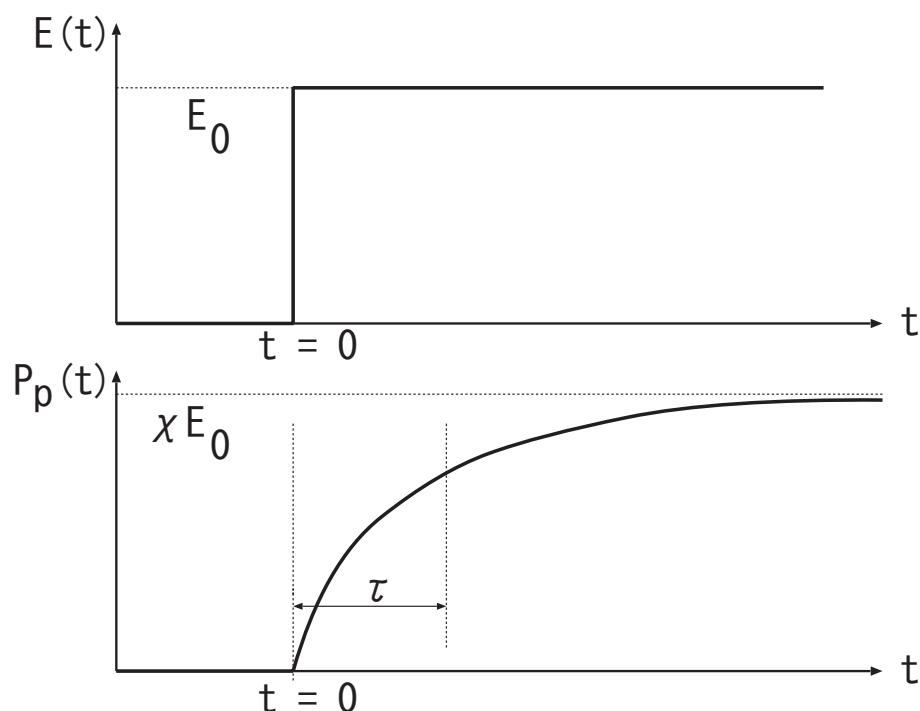


図 5.6: 外部電界変化に対する配向分極の応答。ステップ入力に対して  $P_p(t) = \chi E_0(1 - e^{-t/\tau})$  という指数関数的応答を示す。

この連立方程式を解くと

$$P_1 = \frac{\chi E_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad P_2 = \frac{\omega\tau\chi E_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.24)$$

となる。式 5.18 の関係を用いると誘電率は  $\cos \omega t$  に比例する項から

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + \frac{\chi}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.25)$$

また  $\sin \omega t$  に比例する項から

$$\epsilon_2 = \frac{\omega\tau\chi}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.26)$$

を得る。このうち  $\epsilon_2$  の方が位相遅れ、即ち誘電損失に寄与する。周波数に対する  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  の変化の様子を図 5.7 に示す。

## 5.5 誘電体の種類

永久双極子を持つ誘電体のうち各電気双極子モーメントが特定の方向に配向していわゆる自発分極している誘電体を**強誘電体**と呼ぶ。物質によっては双極子モーメントが相殺するように配向する場合があります、これを**反強誘電体**と呼ぶ。この場合結晶全体としては分極は生じない。双極子の大きさの異なる物が反転配列する場合には分極が生じこのような誘

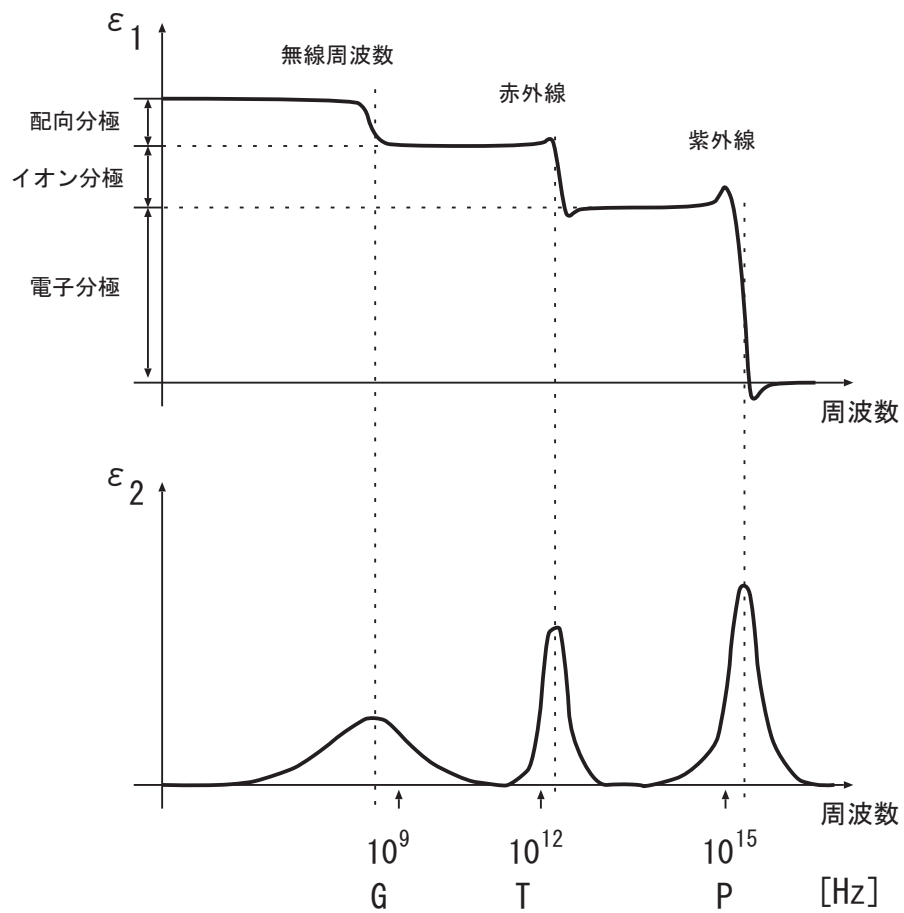


図 5.7: 誘電分散。周波数を零から上げてゆくと無線周波数領域を越えるあたりでまず配向分極が追従できなくなり、ついで赤外線領域でイオン分極が、また紫外線領域で電子分極が追従できなくなる。これらの境目の周波数において  $\epsilon_1$  は階段状に減少し、 $\epsilon_2$  は極大値を持つ。

電体を **フェリ誘電体** と呼ぶ。なお常温で双極子がでたらめに配向して分極がないが外部電界によって配向するような誘電体を **常誘電体** と呼んでいる。

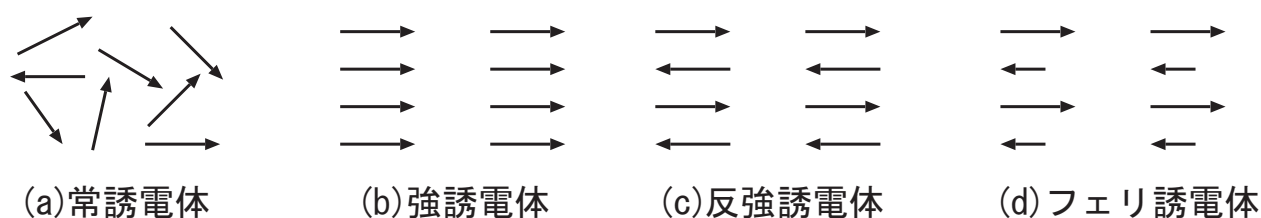


図 5.8: 永久双極子の配向パターン

このような永久双極子の配向は双極子同士の相互作用による物であるが、結晶の温度が上がってくると熱振動によりこれらの配向が乱され分極は小さくなる。完全に分極が消失する温度を **キュリー<sup>8</sup> 温度** と呼ぶ。

## 5.6 圧電効果と焦電効果

外部電界によって結晶は分極するが、このときイオンの変位を伴うので結晶は機械的歪みを受ける。逆に結晶に外部から圧力をかけて歪みを発生させると結晶に電圧が発生することがある。これを **圧電効果** と呼ぶ。圧電効果を有する誘電体はマイクロフォン、スピーカー、圧電点火素子などのように圧力、音波と電気エネルギーの変換に用いられる。

強誘電体材料を加熱すると永久双極子の配向が乱れ分極が消失するが、このとき結晶に電圧が発生することがあり、これを **焦電効果** と呼ぶ。焦電効果を有する誘電体は赤外線検知素子などに利用されている。

<sup>8</sup>ピエール・キュリー。ラジウムの発見で有名なマリイ・キュリーの夫。

# 索引

アインシュタイン, 8, 12

圧電効果, 66

$\alpha$  線, 6

イオン結合, 21

イオン分極, 60

位相, 13, 27, 59

一次元金属, 35

一次元原子列, 25

エジソン, 46

X線, 24

エネルギー準位, 38, 43

エネルギー状態, 43

エネルギーバンド, 37, 46

エネルギーバンドギャップ, 40

エネルギー分散, 63

エネルギー分布関数, 44

エネルギー変換, 1

エバルト, 25

遠心力, 8

オームの法則, 58

オングストローム, 10

回折, 12

回折現象, 25

回折格子, 25

回折波, 26

回折パターン, 26

化学結合, 21

角速度, 19

加速度, 19

価電子, 16, 35

価電子帯, 40, 41

ガイガー, 6

幾何光学, 12

軌道, 16

軌道半径, 9

軌道面の傾き, 16

軌道量子数, 16

キャパシタンス, 57

キュリー温度, 66

鏡面反射波, 26

共有, 24

共有結合, 21

強誘電体, 64

許容帯, 38, 40

禁制帯, 38, 40

金属, 57

金属結晶, 38

金属結合, 24, 35

金属結合エネルギー, 40

金属中の自由電子の速度, 12

ギリシャ文字, 4

クーロン引力, 8, 15, 21, 60

クーロンポテンシャル, 7

クーロンポテンシャル, 15

クーロン力, 60

クローニッヒ・ペニーのモデル, 48

結晶, 24, 25

結晶中における原子間距離, 12

結晶面, 26

結合エネルギー, 24

原子, 21

原子核, 6, 46, 59

原子殻, 5

原子核の直径, 7

原子構造, 5  
原子内電子配置, 18  
原子の直径, 7  
原子の中の電子の波, 15  
格子軸, 26  
格子定数, 28, 32, 40  
格子面, 28  
行路差, 26  
コンプトン効果, 11  
最外殻の電子, 46  
散乱波, 25  
 $\theta - 2\theta$ 法, 32  
仕事関数, 46  
周期的, 28  
主量子数, 16  
シュレディンガー, 13  
シュレディンガー方程式, 13, 35  
焦電効果, 66  
真空準位, 46  
真空の誘電率, 58  
真空誘電率, 10  
J. J. トムソン, 5  
磁気量子数, 16  
自発分極, 61  
自由電子, 13, 20, 24, 35  
自由電子に対するシュレディンガー方程式  
の解, 20  
自由電子の波, 35  
自由電子の波数, 43  
自由電子モデル (ゾンマーフェルトモデル), 48  
状態密度, 43, 53  
状態密度関数, 45  
常誘電体, 66  
水素結合, 23  
水素原子, 8, 15  
水素分子, 21  
スピン, 21, 38  
スピン量子数, 16  
正孔 (ホール), 41  
静電容量, 57  
占有確率, 44  
絶縁体, 40, 57  
前期量子論, 11  
双極子分極, 61  
速度, 19  
存在確率, 13  
損失角, 59  
ゾンマーフェルト, 25  
体心立方格子, 28  
太陽電池, 1  
単位胞 (ユニットセル), 28  
単純立方格子, 28  
チャドウィック, 5  
抵抗, 41  
定在波, 9, 10, 15, 24, 37  
デバイ, 25  
電気四極子, 23  
電気双極子, 23  
電気双極子モーメント, 59  
電気伝導, 38  
電気伝導特性, 43  
電気伝導率, 41  
電気分極, 59  
電子, 5  
電子雲, 60  
電子回折, 12  
電子殻, 16  
電子の運動エネルギー, 38  
電子の質量, 10, 12  
電子の定在波, 9  
電子の電荷, 10  
電子分極, 59  
電子密度関数, 45  
電子密度分布, 44  
伝導帯, 40

等速円運動, 19  
ド・ブロイ, 9, 11  
ド・ブロイの物質波, 11  
ド・ブロイ波長, 12  
土星モデル, 5  
内殻, 24  
内殻電子, 40, 41, 46  
長岡半太郎, 5  
斜め読みの功罪, 55  
波のエネルギー, 24  
波の形状, 13  
ニールス・ボーア, 7  
ニュートンの粒子説, 11  
人間のド・ブロイ波長, 12  
人間の波動性, 12  
熱イオン放出, 47  
熱電子, 46  
熱電子放射, 46  
熱励起, 43  
配向分極, 61  
配向分極率, 61  
配列, 25  
波数ベクトル, 13, 43  
波動, 25  
波動関数, 13, 35  
波動光学, 12  
波動性, 9  
波面形状, 14  
反強誘電体, 64  
反結合状態, 21  
半導体, 40  
バルマー, 8  
バルマーの公式, 8  
バンドギャップ, 38, 40  
バンド構造, 38  
バンド図, 40  
パウリの排他律, 38, 41  
光の吸収, 8  
光の波動性, 12  
光の輻射, 8  
光の粒子性, 12  
光の粒子性と波動性, 11  
比誘電率, 62  
ファン・デア・ワールス結合, 23  
フェリ誘電体, 66  
フェルミ・ディラック分布関数, 43  
フェルミエネルギー, 43, 44, 46  
フェルミ準位, 44  
フェルミ波数, 43  
不確定性原理, 13  
物性, 1  
ブラッグ, 25  
ブラッグの条件, 27  
ブラッグ反射, 26, 32  
ブラベー格子, 28  
分極電荷, 57  
分散関係, 38  
プランク定数, 9, 12  
プリン・モデル, 5  
閉殻構造, 16, 21  
平面の方程式, 14  
平面波, 13  
ホイヘンスの波動説, 11  
放射線, 5  
放射能, 5  
補助単位, 3  
ボーアエネルギー, 10  
ボーアの原子模型, 8  
ボーアの量子条件, 9  
ボーア半径, 10  
ボルツマン定数, 44  
ポストドクター, 6  
ポテンシャル形状, 24  
ポテンシャルの形, 35  
面間隔, 27, 31  
面心立方格子, 28

誘電正接, 59  
誘電損失, 63  
誘電体, 57  
誘電分極, 59  
誘電分散, 62  
誘電率, 57, 62  
ユニットセル (単位胞) , 28  
ラウエ, 25  
ラウエの回折理論, 25  
ラザフォード, 5  
ラザフォード後方散乱, 7  
ラザフォード散乱, 6  
立方晶, 28  
量子, 12  
量子数, 16, 43  
量子力学, 1, 12  
励起, 40, 44  
レントゲン, 5, 25  
レントゲン写真, 25  
レントゲン線, 25

電気電子工学科学生のための **電子材料**

1998年 1月 初版印刷

2009年 9月 改訂第12版

著者 井上 雅彦

〒572-8508 寝屋川市池田中町17-8

摂南大学工学部電気電子工学科

e-mail inoue@ele.setsunan.ac.jp

<http://www.ss.teen.setsunan.ac.jp/>