

物性論

解答の際、必要であれば、以下に定義される物理定数とその値を用いよ。

電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$,
 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, ディラック定数 $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J s}$

【問1】電子と金属物質との相互作用に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。
 ただし、 $\pi = 3.14$ 、自然対数の底を 2.72 とする。また、計算値は、3 桁目を四捨五入し 2 桁で示せ。

固体金属に (A)エネルギー E をもつ電子（電子線）が入射し、同金属の電子系との相互作用によってエネルギーを失い、表面から距離 λ [m] まで侵入するものとする。この λ [m] を ア と呼び、系を単純化したモデルに基づいて、式(1)で表すこととする。

$$\lambda = \frac{4}{C_0} \frac{\hbar E}{m_e \omega_p e^2} \left[\ln \frac{E}{\hbar \omega_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

$$C_0 = 1/(4\pi\epsilon_0)$$

このモデルにおいては、固体金属中の電子がイオン核に対して集団として振動する。この協同振動は イ 振動と呼ばれ、その角振動数 ω_p [rad s⁻¹] は以下のようにして求められる。

ここでは、図1のような、イオン核の周りに分布する、 x 軸方向に長さ L [m] の一様な自由電子雲が x 軸方向に 1 次元的に振動する場合を考える。

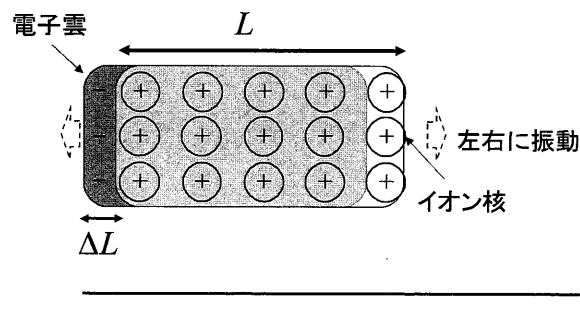


図1：イオン核に対する電子の協同振動の1次元モデル

電子雲の重心が、その平衡位置からイオン核の重心に対して x 軸方向に ΔL ($\ll L$) だけ変位したときの状態は、電荷 $\pm Q$ [C m⁻²] に帯電した電極板が距離 L だけ離れた平行平板コンデンサーとみなすことができる。固体中の自由電子の密度を n [m⁻³] とすると、

$$Q = \text{ウ} \quad (2)$$

である。また、平行平板コンデンサーの比静電容量 C [F m^{-2}]は、

$$C = \frac{\epsilon_0}{L} \quad (3)$$

なので、このときの単位面積当たりの静電エネルギー密度 U [J m^{-2}]は、

$$U = \frac{Q^2}{2C} = \frac{\boxed{\text{エ}}}{2\epsilon_0} \quad (4)$$

となる。よって、このときの復元 (圧) 力 F [N m^{-2}]は、

$$F = -\frac{\partial U}{\partial \Delta L} = -\boxed{\text{オ}} \cdot \Delta L \quad (5)$$

となる。復元 (圧) 力 F が変位 ΔL に比例することから電子雲は単振動することがわかる。よって、 ω_p [rad s^{-1}]は、

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{m_e \epsilon_0}} \quad (6)$$

と求められる。

例えば、固体中の自由電子密度が $n = 1.0 \times 10^{23}$ [cm^{-3}]のとき、 ω_p [rad s^{-1}]の値は、

$$\omega_p = \boxed{\text{カ}} \times 10^{16} \text{ [rad s}^{-1}\text{]}$$

と計算される。また、この結果を用いて、式(1)から λ が最小となる電子線のエネルギー E [eV]を求めると、

$$E = \boxed{\text{キ}} \hbar \omega_p \approx \boxed{\text{ク}} \text{ [eV]}$$

となり、ここで用いたモデルでは、 λ の最小値 λ_{\min} が金属物質の種類に依存せず、その計算した値は約 0.6 nm となる。そのため、電子線は金属の表面近傍の組成や構造の分析によく用いられる。

1) 下線部(A)について、電子線の作り方を述べよ。

2) 文章中の $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ク}}$ に入る最も適切な語句または文字式、数値を答えよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問1) ~ 8) に答えよ。

2つの原子 a と b とからなる分子を考え、この分子を2個の電子と2個の原子核 (a, b) で構成される系とする。この系のハミルトニアン \hat{H} を、各電子の座標だけを含むハミルトニアン $\hat{h}(1)$ と $\hat{h}(2)$ との単純な和として次のように表す。

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (1)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} + V(1) \quad (2)$$

$$\hat{h}(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} + V(2) \quad (3)$$

ここで、 $Z_a e$, $Z_b e$ はそれぞれ原子a, 原子b の電荷を表す。 r_{iA} は電子 i ($i=1,2$) と原子核 A ($A = a, b$) との距離である。 $V(i)$ は電子 i ($i=1,2$) についての有効ポテンシャルである。なお、定数となる原子核間相互作用を \hat{H} から除いてある。

\hat{H} の固有関数 Ψ を

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \quad (4)$$

とおくと、エネルギー固有値 E を

$$E = E_1 + E_2 \quad (5)$$

$$\hat{h}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (i = 1, 2) \quad (6)$$

と表すことができる。

ここで、分子軌道である φ を、各原子の原子軌道 ϕ_a, ϕ_b によって、次のように表されるものとする。

$$\varphi = c_a\phi_a + c_b\phi_b \quad (7)$$

(c_a, c_b は実数であり、 ϕ_a, ϕ_b は実関数である。)

この φ を試行関数として、Ritz の変分法を用いる。エネルギー期待値 ϵ_φ は

$$\epsilon_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{h} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \quad (8)$$

であり、これに (7) 式を代入して計算すると次式を得る。

$$\epsilon_\varphi = \epsilon(c_a, c_b) = \boxed{\text{ア}} \quad (9)$$

ただし、

$$h_{mn} = \int \phi_m^* \hat{h} \phi_n d\tau \quad (10)$$

$$S_{mn} = \int \phi_m^* \phi_n d\tau \quad (11)$$

$$(m, n = a, b)$$

ϵ_φ を極小にする条件により、 c_a, c_b についての同次連立 1 次方程式が得られ、これより次の永年方程式が得られる。

$$\boxed{\text{イ}} = 0 \quad (12)$$

ただし、

$$S_{aa} = \int \phi_a^* \phi_a d\tau = 1 \quad (13)$$

$$S_{bb} = \int \phi_b^* \phi_b d\tau = 1 \quad (14)$$

$$S_{ab} = \int \phi_a^* \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \phi_a d\tau = S_{ba} (= S) \quad (15)$$

$$h_{ab} = \int \phi_a^* \hat{h} \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \hat{h} \phi_a d\tau = h_{ba} < 0 \quad (16)$$

$$(h_{bb} > h_{aa})$$

とした。

ここで, $S = 0$ とすると, ε_φ は次のように求められる。

$$\varepsilon_\varphi = \frac{h_{aa} + h_{bb}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{bb} - h_{aa}}{2}\right)^2 + h_{ab}^2} \quad (17)$$

$|h_{ab}| \ll h_{bb} - h_{aa}$ の場合には, 次のようになる。

$$\varepsilon_1 \cong h_{aa} - \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}}, \quad \varepsilon_2 \cong h_{bb} + \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}} \quad (18)$$

なお, エネルギーの低い方を ε_1 , 高い方を ε_2 とした。

(18) 式は, $h_{bb} \gg h_{aa}$ の場合には, 両原子軌道が事実上分子軌道を形成しないこと, すなわち, エネルギー差の大きな原子軌道の間では分子軌道形成が起きないことを示す。

分子軌道の係数 c_a, c_b については, $S = 0$ において次式が成り立つ。

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{\varepsilon_\varphi - h_{bb}}{h_{ab}} \quad (19)$$

(19) 式に (17) 式を代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{c_a}{c_b} = \lambda \mp \sqrt{\lambda^2 + 1} \quad (20)$$

$$\lambda = -\frac{h_{bb} - h_{aa}}{2h_{ab}} \quad (21)$$

ここで ε_1 に対応する結合性分子軌道の係数を c_{a1}, c_{b1} とし, ε_2 に対応する反結合性分子軌道の係数を c_{a2}, c_{b2} とすれば,

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \lambda + \sqrt{\lambda^2 + 1}, \quad \frac{c_{a2}}{c_{b2}} = \lambda - \sqrt{\lambda^2 + 1} \quad (22)$$

が得られる。ここで, $c_{a1}/c_{b1} > 1$ であり, c_{a1} と c_{b1} の符号は同じである。結合性軌道では両係数を正にとるのが自然であるから, $c_{a1} > c_{b1}$ としてよい。つまり, 異核2原子分子の結合性軌道形成への寄与において, 低エネルギー原子軌道が高エネルギー原子軌道に勝ることがわかる。

- 1) (9) 式の空欄 に当てはまる式を, c_a, c_b, h_{mn}, S_{mn} を用いて書き表せ。
- 2) (12) 式の空欄 に当てはまる式を, $\epsilon_\varphi, h_{mn}, S$ を用いて書き表せ。
- 3) (17) 式の空欄 に当てはまる式を, h_{mn} を用いて書き表せ。
- 4) (18) 式の空欄 に当てはまる式を, h_{mn} を用いて書き表せ。
- 5) (18) 式は, 一見「原子状態でのエネルギー」と「分子形成後のエネルギー」との差を示すものと解釈される。しかし, h_{aa} が「原子 a の原子軌道エネルギー」を表すものとみなすのは不適切である。この理由を説明せよ。
- 6) (19) 式を導け。
- 7) (20) 式を導け。
- 8) (22) 式を用いて, 反結合性軌道形成における 2 つの原子軌道の寄与の大きさを論じよ。