

第 12 回 導電性¹

自由電子に近いモデルとトンネル現象を中心に

目次

電場を物質に印加するとどうなるのか	1
導体（金属）	3
絶縁体と半金属	7
半導体	13
電子のトンネル現象	14
走査型トンネル顕微鏡	16
〔発展〕単一有機分子の反応	20
Appendix	23
演習問題	37

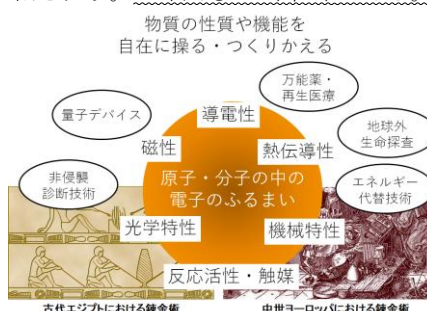
今回のチェックリスト

- 物質の外部電場への応答は（化学反応しない限りで）、電流を生じるか生じないかであり、その媒体は電子またはイオンである。電流の大きさは温度によっても変化し、イオン伝導体の場合は昇温すると電流は増大する。電子伝導体の場合、電流が大きい昇温すると減少するものを導体（金属）、導体と同じようにふるまうが電流が小さいものを半金属、電流は小さい昇温すると増大するものを半導体とよぶ。
- 導体は、電子が物質全体にわたった定常波としてふるまうと考え、被占軌道でできたバンド構造を占めている電子の一部が熱で空軌道に励起されて自由電子となる。自由電子は物質中の原子核の振動に干渉されるため、昇温すると抵抗率が大きくなり、電気伝導率は減少する。
- 絶縁体は、空軌道がつくるバンド構造（伝導帯とよぶ）と被占軌道がつくるバンド構造（価電子帯とよぶ）の間に大きなエネルギーギャップがあり、価電子帯の電子は熱では伝導帯へ遷移しないため、電流は生じない。半金属は、伝導帯と価電子帯が一部重ね合うことで導体のようふるまう。半導体は、昇温のみで電子が超えられるエネルギーギャップが存在するため、昇温するほどその電気伝導率は増大する。
- 非金属元素の単体の結晶を 15 族や 16 族と比較すると、低い周期のものは絶縁体であり、高い周期のものは、原子軌道の動径分布関数が広がり原子軌道どうしが重なりやすく、エネルギーギャップが小さくなるため、電気伝導率が高くなる傾向がある。
- 半導体に微量の異種の原子を混合することで、エネルギーギャップをより小さくすることができ、電気伝導率を増大できる。
- 有限のポテンシャルエネルギーの壁に対して、電子はその壁を超えても存在確率がゼロにならない（トンネル現象とよぶ）。試料と探針に電場をかけて走査すると、トンネル電流の増減から原子像が得られる²。

電場を物質に印加するとどうなるのか

物質に電極をとりつけて電場を印加した時、酸化還元反応（第 10 回

¹物質の導電性は、現代の IT 産業を支える物質開発で最も重要視されると言うて過言ではない。今回は導電性の基本について、平衡論、速度論、構造論の立場から説明する。化学は「物質の性質や機能を原子・分子の言葉で理解し、自在に操り、つくりかえる」ことであり、錬金術時代から継続されている、人類の知的好奇心と生存渴望の営みである。その理解の中心には、原子・分子の中の電子のふるまいが位置づけられ、今後も、物理学、生命科学、地球惑星科学と分け隔てなく、量子デバイス、エネルギー代替技術、高機能触媒、非侵襲診断技術、万能薬・再生医療、地球外生命探査といった科学技術で重要な役割を担う。※今回も SI 単位系である。



² 試料表面の原子を一つ一つ観察することができる顕微鏡を走査型トンネル顕微鏡という。1986年にBinnigとRohrerが走査型トンネル顕微鏡を設計した功績でノーベル物理学賞を受賞。豊田が感動した顕微鏡の一つ。

P.21) のほかに、物質の応答には大別して二つある (図 12-1)。一つの応答は、物質中に電流が生じることであり、もう一つは、物質中に電流が生じないことである。電流は電荷の流れであり、物質中の電荷とは電子³またはイオンである。電子伝導体の場合、前者を電子の流れやすさに応じて導体や半導体などと、後者を絶縁体とよぶ。イオン伝導体の場合、前者は電解質を含む溶液や固体・液体であり、後者は非電解質のものになる。

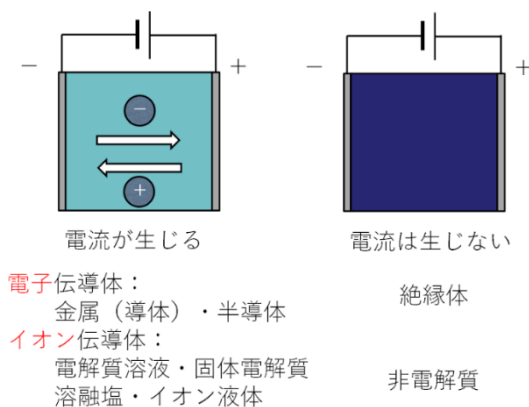


図 12-1 電場を印加したときの物質の応答。

これら伝導体において電気の流れやすさ⁴ (電気伝導率もしくは導電率とよぶ) σ を考えよう。一様な電場 E を印加して電流 I が生じるとき、電流 I は電流方向に垂直な電極面の表面積 A と電流密度 j の積で表されるので、 σ はオームの法則 (抵抗 \times 電流 = 電場) より

$$\sigma \equiv \frac{j}{E} = \frac{I}{EA} \quad (12.1)$$

と定義することができる。電解質溶液 (イオン伝導体) において、イオンの量 (溶液であれば濃度) に比例して σ は大きくなる⁵。しかし、一定の量を超えると σ は小さくなることもある (図 12-2)。これは、溶液中のイオンどうしの引力的な静電相互作用 (クーロン引力) によってイオンが流れにくくなるためである。また、 σ は温度を高めることでも大きくなる。これはイオンが溶液中で動きやすくなるためである。 β アルミナなどの固体電解質⁶ やイオン熔融塩やイオン液体⁷ の電気伝導率も、同様の温度依存性が知られている。

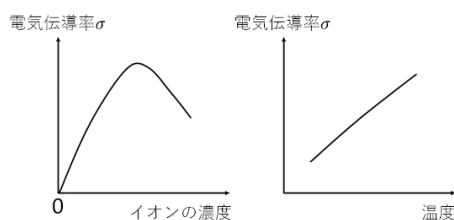


図 12-2 イオン伝導体における電気伝導率のイオン濃度依存性と温度依存性。

このようなイオン電流は、生体内でも、神経細胞などの細胞膜に存在するイオンチャネルという膜タンパク質で生じている。イオンチャネルは、厚さ 5~6 nm の脂質二分子膜 (電気伝導率は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ で、イオンはほぼ流れない) でできた細胞膜に存在するタンパク質で、膜内外に電位差 (膜表面の電荷量や細胞質と細胞外のイオン濃度の違い) が生じると、特定のイオン種だけを通過させる機能をもつ。イオン種は、主にイオン半径によって、イオンチャネル内の内向きアミノ酸残基の分極部位で構成さ

³ 電子が動くことで生じる孔 (正孔とよぶ) も正電荷として物質中を流れると考えられている (後述の半導体で説明する)。

⁴ 電気伝導率 (もしくは導電率) の SI 系単位は S m^{-1} (S はジーメンズと読む)。 1 S m^{-1} とは長さ 1 m で 1Ω の抵抗をもつ物質中を流れる電流。

⁵ 電解質溶液中の総イオンの流れは、次のように表される。電荷 z_i 、濃度 c_i のイオン i が速度 v_i で動くとする。流束 $J_i \equiv c_i v_i$ と定義して、 F をファラデー定数として、イオン i の電流密度 j_i は流束と電荷より

$$j_i = z_i F J_i$$

と表される。さらに、速度 v_i は電場 E に比例する (比例定数を u_i (イオン移動度とよぶ) とおく) ので、

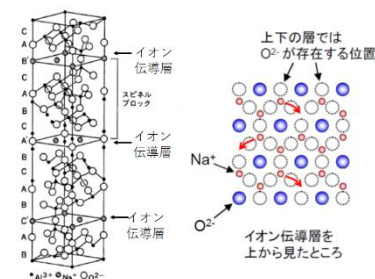
$$j_i = z_i F c_i u_i E$$

とかける。全電流密度 $j = \sum j_i$ なので電気伝導率は

$$\sigma = F \sum_i z_i c_i u_i$$

⁶ 固体電解質:

固体状態でイオン伝導性の高い物質。高いイオン伝導性の要因として、空位の多い構造で、構成イオンの配置が不規則になっており、イオンの移動度が高いことが挙げられる。



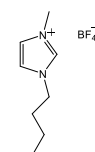
$\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β アルミナ)

三菱重工技報, 32 (1995)

⁷ イオン熔融塩とイオン液体:

熔融塩とは、高温で電解質が液体となった状態である。イオン液体とは常温(低温)で液体状態の電解質であり、次の特徴がある。

- ・蒸気圧がほとんどない (揮発しない)
- ・引火性, 可燃性がない
- ・熱安定性が高い
- ・幅広い温度範囲で液体状態である
- ・電気伝導率が高い



1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム
=テトラフルオロボレート

れる領域(イオン選択フィルターとよぶこともある)でふるいにかけられ、イオンチャネル内部領域と相互作用しながら(イオンチャネルもイオンの通過に合わせて順次構造をかえてゆく)輸送される。イオンチャネルによるイオン電流は、電位差に応答するものと化学物質(リガンドとよぶ)の結合に応答するもののが知られている。

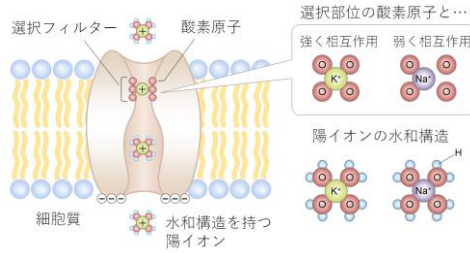


図 12-3 イオンチャネルとその内部の選択イオンフィルターの模式図⁸。水和した状態からアミノ酸残基と結合した状態へのギブス自由エネルギー変化量がポイントで、神経系疾患の機構解明と薬剤開発に貢献する。

電子が物質中を伝導する場合⁹、電気伝導率¹⁰の温度依存性によって、導体(または金属)、半導体、半金属などに分類されている(図 12-4)。温度の上昇に伴って、電気伝導率が減少するのが導体、(低温では著しく小さいが)電気伝導率も上昇するのが半導体、その中間のふるまい(もしくは導体と同等の挙動)をみせ、電気伝導率も中間の大きさのものが半金属である。これ以降、それぞれの性質を説明する。

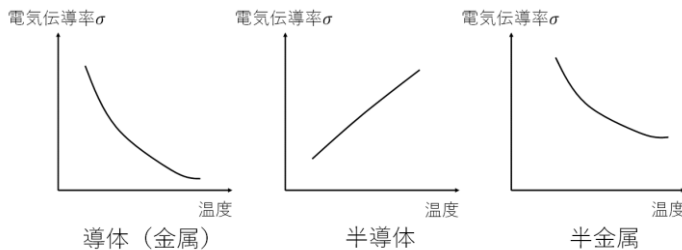


図 12-4 電子伝導体の電気伝導率の温度依存性。

導体(金属)

導体の多くは金属であり、金属元素の原子がなす固体の金属結合結晶である。金属結合結晶(第3回 P.12~14)では、各原子が結晶格子を組むことで最近接原子の間で電子の定常波が重ね合い、結晶全体がエネルギーを安定化させている。一部の電子は、個々の原子にとどまらず全原子をいきわたる定常波となる(第3回の図 3-19)。しかし、金属結合結晶を電極ではさんで電場を印加すると、電子は-電極側から+電極側へ移動するようになる、つまり、電子は定常波ではなく進行波としてふるまうことになる。

このような電子のふるまいをとらえる単純なモデルが自由電子に近いモデル(第6回で説明した自由粒子モデルに電荷を考慮したもの)である。最初の段階として、物質中をいきわたる定常波として電子の状態を考えよう。第一に、3次元空間で定められた一辺 L の立方体のポテンシャル($x < 0, x > L$ では $V(x) = \infty$, $0 \leq x \leq L$ では $V(x) = 0$, y 軸方向と z 軸方向も同様とする)で質量 m_e の自由電子が運動しているとする。この場合のシュレーディンガー方程式¹¹によれば、この電子の波動関数 Ψ とエネルギー E は、

⁸ 図の出典:

<https://www.jmedj.co.jp/files/item/books%20PDF/978-4-7849-3232-0.pdf>

⁹ 常温において、抵抗率(電気伝導率の逆数)が金属は $10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下、絶縁体は $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上とされる。半導体や半金属の抵抗率はその間となる。

¹⁰ 電子伝導体において速度 \vec{v} で運動している電子(または正孔(電子と反対の電荷をもつ粒子))は、電場 \vec{E} によって加速される。

$$m_e^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}$$

(m_e^* は真空中を運動する電子の質量 m_e とは区別する(有効質量とよぶ))。一方、格子点で振動する原子や格子欠陥(結晶中で原子配列が乱れた領域)によって運動しにくくなるので、速度 \vec{v} に応じてそれらに衝突し流れの運動量を失うとして

$$m_e^* \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = -e\vec{E}$$

とみなせる($\frac{\vec{v}}{\tau}$ は粘性項であり、 τ を緩和時間とよぶ)。この粒子が等速度運動している(定常状態とよぶ)場合には $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ より

$$\vec{v} = \frac{-e\tau}{m_e^*} \vec{E}$$

が成り立つ。よって、単位体積あたりの粒子数を n とすると、電流 j は

$$j = n(-e)\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m_e^*} \vec{E}$$

となりオームの法則が導かれる。電気伝導率は

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*} = n|e|\mu$$

と表される($\mu \equiv |e|\tau/m_e^*$ であり、 μ を移動度とよぶ)。なお、サイクロトロン共鳴の計測によって、 m_e^* を測定することができ、半導体中の電子の有効質量は真空での質量 m_e よりも小さいことが多い(Appendix 12.A)。

¹¹ シュレーディンガー方程式の中で厳密解が求まる数少ない例の一つ。方程式と式(12.2)(12.3)の導出は Appendix 12.B を参照。

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad (12.2)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.3)$$

である (ただし, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$)。図 12-5 のように, 各エネルギー準位の多くで軌道が縮重していることがわかる。

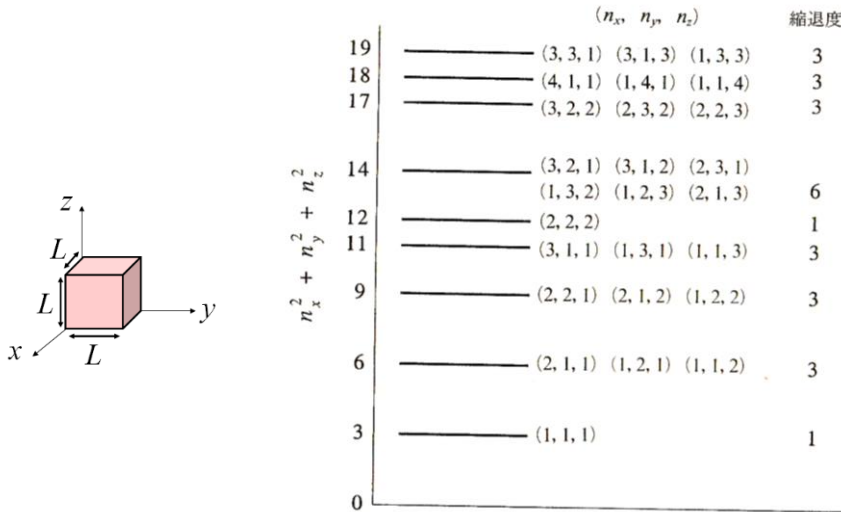


図 12-5 立方体中の電子に対するエネルギー準位 (同じエネルギー準位にある軌道の数で縮退度と表している) ¹²⁾

第二に, 結晶全体を考えるために, この一辺 L の立方体を単位胞とみなして, 周期的境界条件

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z) \quad (12.4)$$

$$\Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z) \quad (12.5)$$

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z) \quad (12.6)$$

でシュレーディンガー方程式を解く ¹³⁾。これより, 電子の波動関数 Ψ とエネルギー E も,

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \exp\left(i \frac{2\pi n_x}{L} x + i \frac{2\pi n_y}{L} y + i \frac{2\pi n_z}{L} z\right) \quad (12.7)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.8)$$

と求まる (ただし, $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)。1次元 (x 軸) でみたときの波動関数は図 12-6 の通りである。ここで, 電子の運動量を調べておこう。

1次元の運動量の演算子は $-i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$ であるので ¹⁴⁾, 運動量に関するシュレーディンガー方程式によって

$$-i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h n_x}{L} \Psi_{n_x, n_y, n_z} \quad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (12.9)$$

と運動量 (つまり, 運動の向き) が $\frac{h n_x}{L}$ と求まる。これより, この周期境界条件における電子は, 同じ運動エネルギーをもっていて運動量が $+\frac{h}{L}, +\frac{2h}{L}, \dots$ と $-\frac{h}{L}, -\frac{2h}{L}, \dots$ という逆方向にそれぞれ動いている進行波であり, 外部電場

12 図の出典

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学 (上)」東京化学同人, p.102.

¹³⁾ シュレーディンガー方程式の中で厳密解が求まる数少ない例の一つ。方程式と式(12.7)(12.8)の導出は Appendix 12. B を参照。

¹⁴⁾ 運動エネルギーの演算子が, 質量を m として

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

であり, 運動エネルギー E と運動量 p の関係は

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

である (v は速度)。そこで, 運動量の演算子は

$$-i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$$

と定義されている。

がなければ、それらが重ね合って定常波をつくっていることがわかる（第3回 Appendix 3.D も参照しよう）。

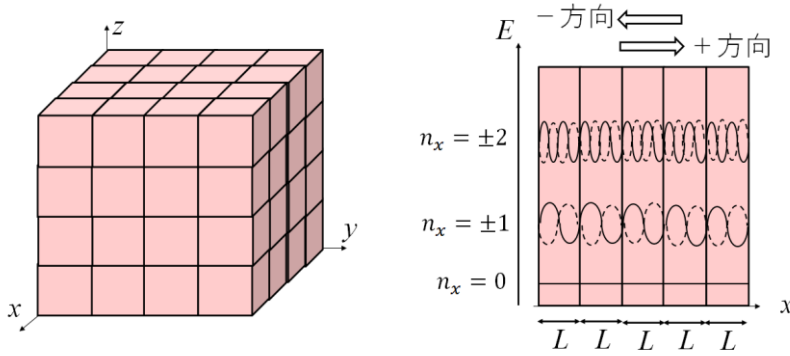


図 12-6 一辺 L の立方体を単位胞とみなしたときの自由電子に近いモデルによる結晶の波動関数（1次元のみを表している）。

第三に、これらのエネルギー準位をもつ無数の軌道を N 個の電子が占めると考える。構成原理・パウリの排他律・フントの規則から、1つのエネルギー準位には2個までしか電子は占めることができず、電子の占める軌道のうち最高のエネルギー準位（フェルミエネルギー ε_F とよぶ）は

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.10)$$

と表される。ここで

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad (i = x, y, z) \quad (12.11)$$

とおくと、エネルギーの量子数を軸とする空間 (k (波数) 空間とよぶ) で半径 $k_F = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ の球¹⁵ に電子が詰まった状態に相当しており、

$$\varepsilon_F = \frac{h^2 k_F^2}{8\pi^2 m_e} \quad (12.12)$$

とかける。

この N 個の電子が占めている球の中で、各エネルギー幅 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ にどのくらいの数の軌道が縮重しているか（これを状態密度 $D(\varepsilon)$ とよぶ）を考えよう。 k 空間の体積要素 $(\frac{2\pi}{L})^3$ あたり1つの軌道（1組の (k_x, k_y, k_z) つまり (n_x, n_y, n_z) ）が存在するので、単位胞の体積を $V (= L^3)$ として、電子には α スピンと β スピンの2種類あることまで考慮すると

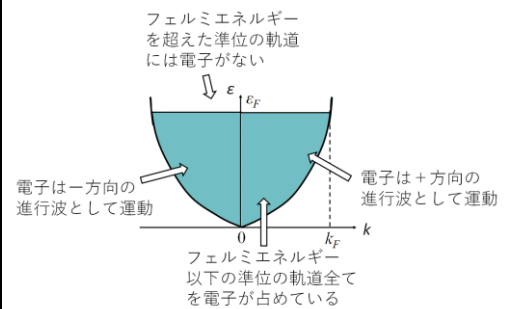
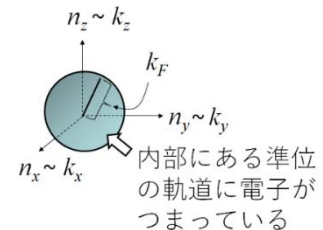
$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 N = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 \Leftrightarrow N = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (12.13)$$

となり、また、エネルギーが ε_F より低い準位で軌道が縮重している数（状態数とよぶ） $N(\varepsilon)$ は、 $\varepsilon = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_e}$ を用いて

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 N(\varepsilon) = 2 \cdot \frac{4\pi k^3}{3} \Leftrightarrow N(\varepsilon) = \frac{V k^3}{3\pi^2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e \varepsilon}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (12.14)$$

である。したがって、状態密度 $D(\varepsilon)$ は、

¹⁵ フェルミ球ともよばれる。



$$D(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} \quad (12.15)$$

と求められる (図 12-7)。

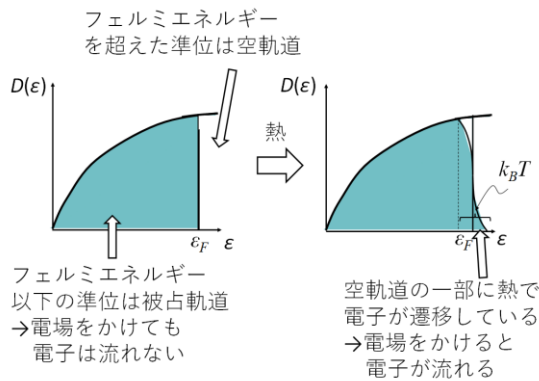


図 12-7 電子の (絶対零度のときの) 状態密度が熱によって変化して一部の空軌道に電子が遷移する概念図。

次の段階では、多くの縮重しているフェルミ準位の軌道の電子が、外部電場に対して空間的に移動することを説明する。第一に、フェルミ準位で縮重している各軌道は 2 個の電子が占めていて閉殻になっている。したがって、そのままでは電子は金属原子間の結合を安定化させているだけなので、外部電場をかけても + 電極側へ電子は流れない (図 12-7)。しかし、これまでは温度の効果を考えていなかった。絶対零度でない温度 (常温) では、エネルギーが最も高いフェルミ準位とその近傍を占めるわずかな数の電子 (フェルミ-ディラック分布¹⁶とよぶ) が $k_B T$ のエネルギー幅で、その上に位置する空軌道に押し上げられている。その結果、空軌道を占める側の電子が外部電場印加によって、+ 電極側へ移動できるようになる。フェルミ-ディラック分布 $f(\epsilon)$ は、その系がもつ固有のエネルギー ζ を用いて

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \zeta}{k_B T}\right) + 1} \quad (12.16)$$

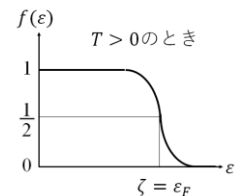
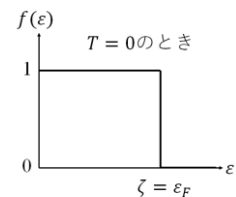
と表される。フェルミ準位近傍の電子のように、(全体に対して相対的に) 粒子数が少なく、エネルギーが離散的になっているとみなせると、分母の指数関数の項が大きく、また ζ はフェルミエネルギー ϵ_F とみなせて、

$$f(\epsilon) \sim \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right) \quad (12.17)$$

と近似される。つまり、フェルミ準位近傍の電子の状態密度はボルツマン分布に従う。これより、温度 T で電子は熱励起されて、およそ $\epsilon_F + k_B T$ のエネルギーの空軌道までに遷移できることが理解される (図 12-8)¹⁷。

第二に、熱によって、周期境界条件とした原子の空間配置も、格子点周囲での原子の振動運動で変化する (格子比熱とよぶ) ことを考えよう。これが調和振動子とみなせる場合、その変位のエネルギーの分だけ電子の原子核から受けるポテンシャルも変化して、外部電場下で生じる電子の進行波がある確率で散乱される (図 12-8)。この散乱が電子の運動量を失わせる確率は、その原子の変位のエネルギーに比例するとみなせる。振動運動も運動の自由度の一つなので、エネルギー等分配則¹⁸から温度に比例することがわかる。電子の運動量を失わせる確率は抵抗率 (電気伝導率の逆数)

16 フェルミ-ディラック分布関数の詳細は Appendix 12.C を参照。



17 熱励起された自由電子を考えると、外部磁場を印加した場合には、自由電子の α スピンと β スピンの数のバランスがくずれる。これより、キュリーの法則 (第 11 回 P.1) とは異なる常磁性 (磁化率への寄与は小さい) が金属導体にあられる (パウリ常磁性とよぶ)。詳細は Appendix 12.D を参照。

18 エネルギー等分配則: 運動の自由度 1 あたりの運動エネルギーの平均値が $k_B T/2$ に等しいという法則。

に相当することから、抵抗率が温度に比例することになる¹⁹。以上より、導体の電気伝導率は温度に反比例することが理解される。

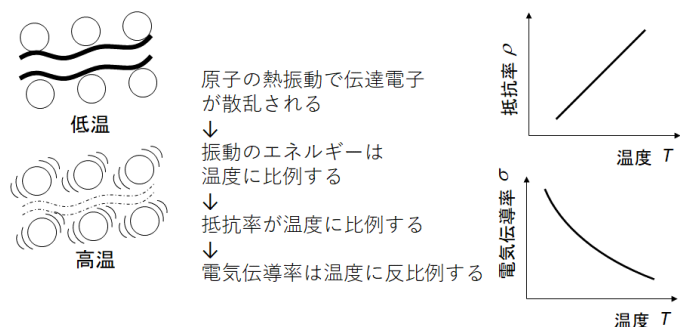


図 12-8 導体における抵抗率と電気伝導率の温度依存性。

絶縁体と半金属

固体における化学結合は、金属結合のみならず、イオン結合、共有結合、配位結合などがあり、固体中の電子のふるまいも異なる。金属結合とは、第 3 回 (P.13) で説明したように、原子軌道の最高被占軌道 (たいていは ns 軌道) が重ね合わされ、強め合う定常波の軌道と弱め合う定常波のそれがあらたに生じて、それらの軌道に電子が構成原理・パウリの排他律・フントの規則に則って占めるようになって、原子全体が安定化する結合である (強束縛近似とよぶ)。この分子軌道の組み立てと波数 k とエネルギー ε のグラフとならべて示したのが図 12-9 である。電子が占めている軌道の束 (エネルギーバンドとよぶ) は、横軸に k を縦軸に ε をとるグラフ (エネルギー分散図とよぶ) において、フェルミエネルギー以下の準位の軌道を電子が占めていることに対応する。

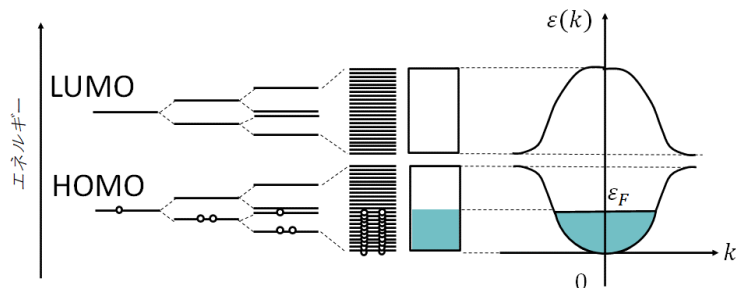
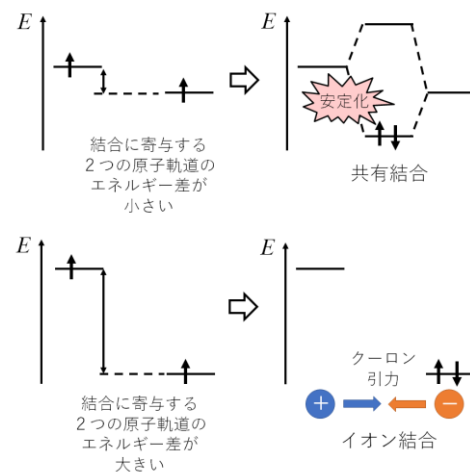


図 12-9 金属結合における原子軌道の重ね合わせと金属結合結晶中のエネルギー分散図²⁰。

イオン結晶である NaCl は、常温の固体であれば絶縁体 ($10^{-14} \text{ S m}^{-1}$) である (融点以上に加熱され熔融塩になれば、イオン伝導性があらわれ電気伝導率は大きくなる²¹)。イオン結合では、隣接する原子の LUMO と HOMO のエネルギー準位が十分に離れていて、電子は完全に原子間で移動して陽イオンと陰イオンを与えている (いずれのイオンも閉殻となって安定化する)。すると、エネルギーバンドができて、フェルミ準位にある電子が熱で励起されても、伝導帯という空軌道の最低準位の軌道を電子は占めることができないことが絶縁体の理由である。つまり、この伝導帯 (電子が占めていないエネルギーバンド) と価電子帯 (電子が占めている軌道のエネルギーバンド) の間にあるバンドギャップ (または禁制帯とよぶ) が十分に大きい結晶が絶縁体となる (図 12-10)。この性質はイオン結晶に限らず、一部の共有結合結晶や多くの分子性結晶にも当てはまる。

¹⁹ 金属の抵抗率は高温では T に比例するが、20 K 程度の低温だとおよそ T^5 に比例することが知られている。つまり、著しく電気伝導率は増大する。しかし、超伝導はそれだけでは説明できない転移現象となって現れる (第 11 回 P.22)。

²⁰ 自由電子に近いモデルを用いて周期ポテンシャルがあるハミルトニアンでシュレーディンガー方程式を解くと、電子のエネルギーがゼロになる状態があらわれる (バンドギャップとよぶ)。また、このエネルギー分散図は、 k が $-\pi/L \sim \pi/L$ の範囲でのみ示されている (第一ブリルアンゾーンとよぶ)。詳細は Appendix 12. E を参照。



²¹ イオンが 1 個でも移動すると、そこに欠陥が生じるために、別のイオンがそこへ移動できるようになる。このときの電気伝導率 σ は、イオンの解離と結合の繰り返しとみなせるため活性化エネルギーに依存する。つまり、欠陥の生成エネルギー E_f 、イオンが欠陥にうつるときの活性化エネルギー E_t を用いれば、比例定数 σ_0 として

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_f + E_t}{RT}\right)$$

と表すことができる (第 13 回でも後述)。

工藤徹一, 化学教育, 29, 33-36 (1981)

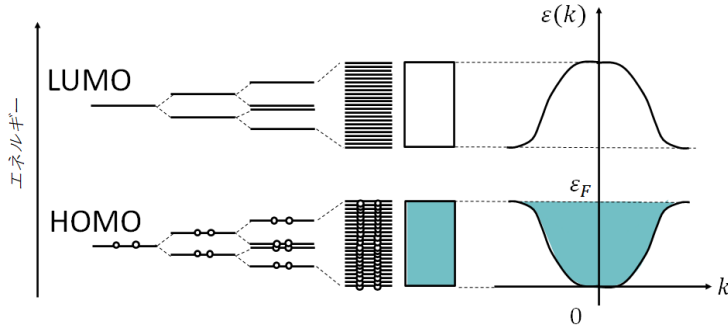
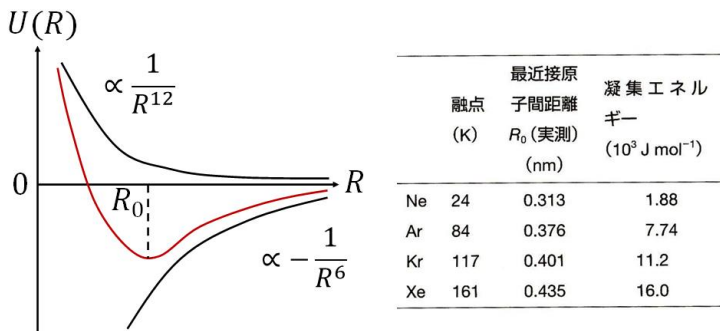


図 12-10 絶縁体における軌道の重ね合わせとエネルギー分散図。

貴ガスが極低温でつくる結晶（立方最密充填構造）も絶縁体である。貴ガスの結晶化は、引力的な相互作用であるLondonの分散エネルギー（つまり、ファンデルワールス相互作用の一つである分散力）と斥力的な相互作用である交換斥力^{レナード・ジョーンズ}で決まる。この相互作用は、2 個の原子の間ではLennard-Jonesポテンシャル $U(R)$ として知られており²²、原子間距離を R として

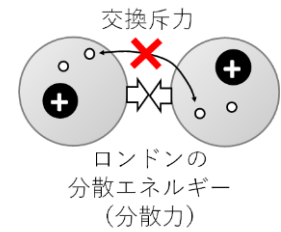
$$U(R) = \frac{C}{R^{12}} - \frac{D}{R^6} \quad (12.14)$$

と表される（ C と D は正の定数）。式(12.14)での引力の項 $(-D/R^6)$ が分散力（原子の中心に対して電子の分布がずれることによる静電的な引力）に対応し、斥力の項 $(+C/R^{12})$ が交換斥力に対応している。図 12-11 のように、周期律表上で高周期になると貴ガス結晶の融点は高く、凝集エネルギーも大きくなるのがわかる。これは、原子径が大きくなることで、分散力が増大することが原因である。


 図 12-11 レナード・ジョーンズポテンシャルの模式図と貴ガス結晶の最近接原子間距離と凝集エネルギー²³。

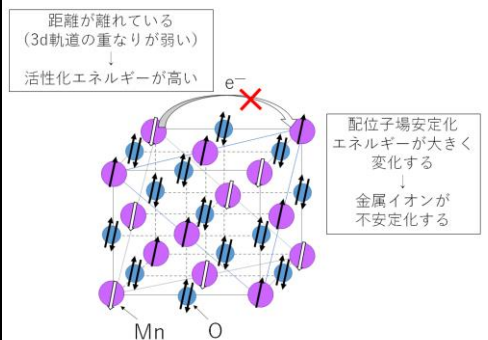
イオン結合性よりも共有結合性の強いイオン結晶である MnO や NiO も絶縁体である。これらは、金属イオンの 3d 軌道が開殻で不対電子があり、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー準位もそれほど離れていないことから、軌道を重ね合わせバンドをつくれれば導体としてふるまうと予想される。しかし、これらが絶縁体である原因として次の二つが考えられている。一つは、反強磁性物質として、超交換相互作用（第 11 回 Appendix 11.H 欄外）により、ある 1 個の金属イオンから酸素原子の原子軌道を介して隣接する金属イオンへ電子が移動するとき、各 3d 軌道の重なりが十分ではなく活性化エネルギーが高いことである。もう一つの原因は、電子の移動によって金属イオンの配位子場安定化エネルギー（第 10 回 P.8）が減少し、結晶全体での金属イオンの安定化が抑制されることである。このような機構の絶縁体をMott絶縁体とよぶ。

²² Londonの分散エネルギーと交換斥力（第 11 回 P.16 の交換相互作用とは定義が異なることに注意！）も、シュレーディンガー方程式によって導かれる電子の状態に由来する。詳細は Appendix 12.F を参照。

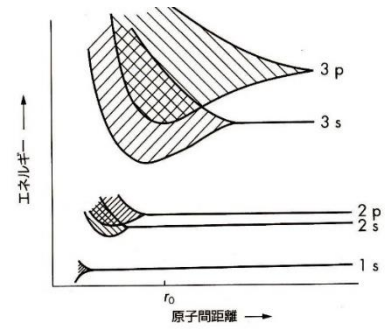


²³ 図の出典

小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第 3 版」(講談社) p.233.



アルカリ土類である Mg や Ca の金属結合結晶は、 ns 軌道を電子が 2 個占めているために閉殻であるが、絶縁体ではなく導体に近い電気伝導率をもつ。これは、原子軌道の ns 軌道と np 軌道との間が離れていないために、 ns 軌道のバンドのフェルミ準位にある軌道よりも np 軌道のバンドの最低準位の軌道が下がることで、 ns 軌道のバンドと np 軌道のバンドともに一部が伝導帯となるためである。遷移元素の金属結合結晶も導体であり、 ns 軌道がつくるエネルギーバンドと $(n-1)d$ 軌道のエネルギーバンドの重なりが要因となる。共有結合結晶の一部でも、原子軌道での LUMO と HOMO との間が離れていない場合がある。その場合、LUMO に由来する伝導帯の最低準位の軌道が荷電子帯の最高準位の軌道よりも下にくることになり、電子は伝導帯の軌道も占めるようになると同時に、HOMO に由来する荷電子帯には空軌道が生じる。すると、電子は導体と同様に、熱で押し上げられて空軌道をわずかに占めることになり、外部電場が印加されれば、格子の振動運動や格子欠陥による電子の運動量の損失はあっても、その結晶は導体に近い電気伝導率をもつようになる。これを半金属(図 12-12) とよび、グラファイトがその一例として知られている。第 5 回 P. 7 で説明したように、ダイヤモンド(絶縁体)と化学結合が異なるグラファイトは、 σ 結合でできた炭素原子シート層の上下面にある π 結合が鉛直方向に重なり合う。これにより、 π 結合どうしでできた伝導帯の最低準位の軌道が著しく下がり、 π 結合の重なりあう鉛直方向で半金属となる(炭素原子シート平行方向にはほぼ絶縁体である)。



小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第 3 版」(講談社) p.207

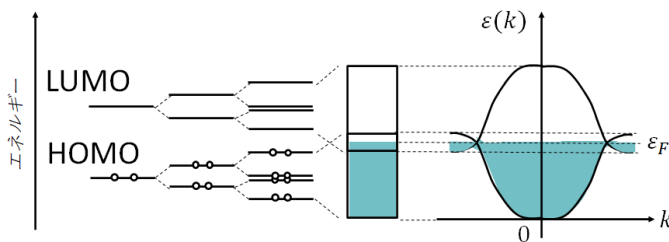
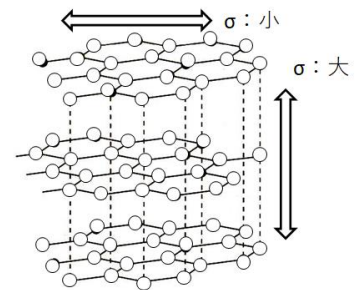


図 12-12 半金属における軌道の重ね合わせとエネルギー分散図。

フェルミエネルギーで価電子帯と伝導帯とが交わっていることと、炭素原子シート間の相互作用が弱いことから、グラファイトはシートの上に電子供与性もしくは電子受容性の分子やイオンをはさみ込んだ化合物(グラファイト層間化合物とよぶ)を与える。例えばリチウム Li とグラファイトを複合化すると、 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ により放出された電子がグラファイトの価電子帯の空軌道に移り、価電子帯の軌道全ておよび伝導帯の一部も電子が占めるようになるため、フェルミエネルギーそのものが増大する(図 12-13)。これにより、グラファイト層間化合物は導体に匹敵する電気伝導率を示す。リチウムのグラファイト層間化合物は、リチウムイオン電池の開発当初²³より注目されており、現在も改良が進められている。

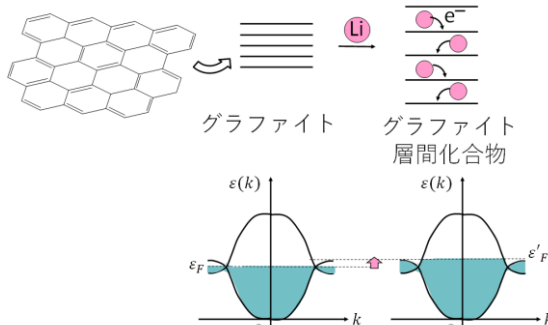


図 12-13 リチウムによるグラファイト層間化合物の模式図。

²³ 電池の電極材料や固体電解質には、高い電気伝導率のものが望ましいとされている。特に、リチウムイオン電池では、2 次電池として、充電時と放電時における電子の流れとイオンの流れの両方において、運動量損失が抑制されるものが求められている。リチウムイオン電池の開発は 2019 年のノーベル化学賞の対象であり、吉野彰博士を含む 3 名が受賞した。
榎敏明, 化学と教育, 62, 120-123 (2014)

半導体

半金属ほどでなくとも、原子軌道での HOMO と LUMO とがあまり離れていない場合、伝導帯と価電子帯のバンドギャップ (禁制帯とよぶ) が小さい状態が実現する。このバンドギャップの幅が、結晶を加熱すれば価電子帯の電子が伝導帯に移動できるほどの大きさである場合、この結晶は温度を高くすればするほど電気伝導率が上昇することになる (図 12-14)。伝導帯の空軌道に押し上げられた電子 e^- が外部電場印加によって、+ 電極側へ移動できるようになり、さらに価電子帯では、電子がぬけた後の孔 (正孔またはホールとよび、 h^+ で表す) が正電荷を帯びているために - 電極側へ移動できるようになる。このような電子伝導体は半導体とよばれ、共有結合結晶や分子性結晶の一部があてはまる。

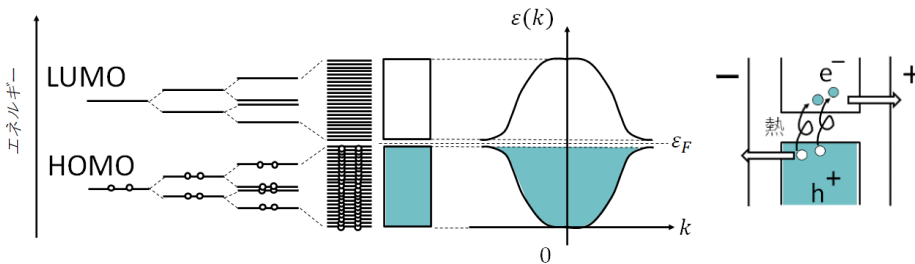


図 12-14 (左) 半導体における軌道の重ね合わせとエネルギー分散図²⁴。(右) 半導体の電気伝導率の温度依存性をあらわす模式図。加熱するほど伝導帯の電子と価電子帯の正孔の密度が増大して電気伝導率が上昇する。

13 族から 18 族の単体について常圧で比較した時、15 族と 16 族では、低い周期の分子性結晶は絶縁体であるが、高い周期では共有結合結晶であり半導体や導体 (または半金属) があらわれる傾向がある²⁵。13 族と 14 族でも、低い周期の元素の共有結合結晶は半導体や半金属であるが、高い周期になると導体があらわれる。この理由は、原子径が大きくなり原子軌道どうしが重ねやすくなるとともに共有結合結晶として最近接原子数が増加するために、HOMO どうしや LUMO どうしが重なり合うエネルギーの幅が大きくなることで、価電子帯のフェルミ準位と伝導体の最低準位とが近くなるからである。また、貴ガス結晶は P.7 で説明したように立方最密充填構造で絶縁体であるが、低温に保ったまま高压 (数百 GPa ~ 数十 TPa) にすると結晶構造を変えずに電気伝導率が上昇する。ヨウ素結晶も常圧ではヨウ素分子 I_2 の分子性結晶で絶縁体であるが、高压 (64 GPa) にすると最密充填構造の共有結合結晶へ相転移して、電気伝導率が導体に近づくことが実験結果として知られている。これらの例も、高压で原子間距離が縮まることで、安定化するように結晶構造が変化し、軌道の重ね合いや最近接原子数が増加するために、バンドギャップが小さくなって、その結果、電気伝導率が上昇すると理解される。

半導体における価電子帯から伝導帯への電子の遷移と価電子帯での正孔の生成は、熱励起だけでなく、光励起でも起こり、図 12-15 のようにバンドギャップより大きいエネルギーの光を照射しているときは電気伝導率が著しく上昇する (光導電効果とよぶ²⁶)。電場印加していない場合、多くの半導体では励起された電子と正孔は再結合してそのエネルギーを熱として放出するが、高純度で欠陥の少ない半導体では、エネルギーの小さな (つまり、長波長の) 光を放出することがある (バンド間発光とよぶ)。

24 半導体のフェルミエネルギー ϵ_F は、バンドギャップの中央にあられることに注意する。

宇野, 津屋, 新関, 森田, 山下『キッテル固体物理学入門』第 8 版, 丸善, p.216-220, 2005.

25 常温常圧での単体の結晶構造と導電性で周期表上の 13 族から 18 族を分類したものが下図である。

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
13	14	15	16	17	18
B	C	N	O	F	He
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

古典的な分類

- 金属
- 半金属
- 非金属

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
13	14	15	16	17	18
B	C	N	O	F	He
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

結晶構造

- 共有結合結晶
- 分子性結晶

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
13	14	15	16	17	18
B	C	N	O	F	He
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

導電性

- 導体
- 半金属
- 半導体
- 絶縁体

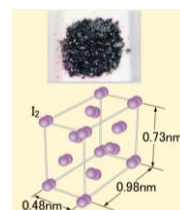
J. S. Miller, *Chem. Eur. J.* **25**, 11177-11179 (2019).
最近接原子数は次の表の通り。

族	単体の構造				最近接原子数
14	C C_n ($n=60, 70, \dots$) 黒鉛(層) ダイヤモンド(層) サイアノイド(層)	Si ダイヤモンド(層)	Ge ダイヤモンド(層)	Sn 灰色スズ(ダイヤモンド層) 白色スズ(層)	3 3 4 6
15	N N_2 (層)	P 白リン(層) 黒リン(層)	As 黄色ヒ素 As_4 (層) 黒リン(層)	Sb 黄色アンチモン Sb_4 (層) 黒リン(層)	3 3
16	O O_2 (層), O_3 (層)	S 単斜硫黄 S_8 (層) 斜方硫黄 S_8 (層)	Se 分子性結晶 S_8 (層) 灰色セレン(層)	Te 灰色碲(層) ポロニウム(層)	2 2 6

○ 常圧・室温で不安定な構造 □ 常圧・室温で安定な構造 ◻ 高压で不安定な構造
(層): 層体 (層): 層体 (層): 半導体 (層): 金属

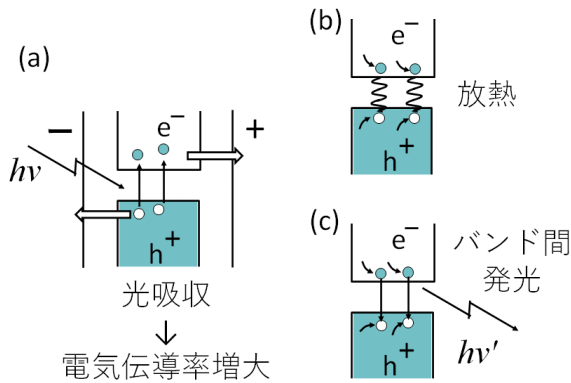
図 7.12 14, 15, 16 族における代表的な同素体。

小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第 3 版」(講談社) p.207



<https://rika-net.com/contents/cp0200a/contents/30519.html>

26 光電効果 (第 5 回 P.11) と混同しないように注意しよう。 ↓


 図 12-15 光導電効果(a)と電子-正孔再結合(b,c)の模式図²⁷。

半導体の作製では、化学気相成長法²⁸やイオンスパッタリング法²⁹で原子・分子層を積み上げて薄膜の固体とし、そこに気相の原子やイオンを、ビーム化して打ち込み加熱・冷却（アニーリングとよぶ）し、固体中で拡散させて反応活量も上昇させ（第1回 Appendix 1. Iを参照）、反応させる（ドーピングとよぶ）。このプロセスにおいて、保護膜形成・溶解やマスクを駆使することで、様々な種類や形状の半導体をつくり、さらに半導体どうしを積み上げたり細線でつないだりして半導体回路を作製できる。

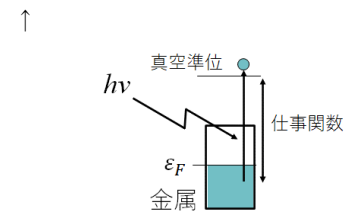
中でも、薄膜母体の原子とは異なる原子やイオンをドーピングするプロセスは、同じ温度で電気伝導率がより大きな半導体を作製する典型方法となっている。この効果は、ドーピングした原子がアニーリングにより母体原子と結合することで、新たなエネルギー準位が半導体の禁制帯の中に生じることになるが、固体中での結合生成に対応するシュレーディンガー方程式が大変複雑になることから、分子軌道法ではなく古典的な原子論に立ち戻って説明しよう。例えば、半導体である高純度 Si 結晶（真性半導体とよぶ）の中に（Si よりも価電子が1個多い）P 原子を少量だけドーピングすると、アニーリングにより1個の P 原子と周囲の Si 原子とが共有結合することで、電子が1個過剰となる。この電子が、P 原子から離れ（伝導帯に遷移して）自由電子となるためのエネルギーは、P 原子のイオン化エネルギーを考えて、半導体の比誘電率 ϵ_r とその中の電子の有効質量 m_e^* を考えればよい。第3回 P.8（式(3.32)）より、原子番号 Z の原子の水素様原子のエネルギーについて量子数 $n=1$ であるとして、イオン化エネルギーは

$$\frac{Z^2 m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

である。ここで、比誘電率 ϵ_r の半導体中では、 e^2 を e^2/ϵ_r に、 m_e を m_e^* におきかえることで、イオン化エネルギーは

$$\frac{Z^2 m_e^* e^4}{8 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2 h^2}$$

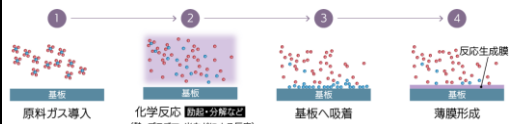
となる。Si の比誘電率は $\epsilon_r \sim 12$ 、有効質量は $m_e^* \sim 0.2 m_e$ という測定値が報告されており³⁰、その結果、ドーピングした P 原子から離れて伝導帯に電子がうつるエネルギーはおおよそ 45 meV と求まる（原子径（ボーア半径：第3回 P.5 式(3.11)）も、半導体中では真空中のそれより数十倍大きくなる）。これは Si のバンドギャップ（1.1 eV）に対して著しく小さく、常温の熱エネルギーに近いことから、P 原子由来の電子が半導体の伝導帯の電子密度を増大させることが理解できる。これを n 型半導体とよぶ（図 12-16）。



²⁷ 電子は伝導帯でエネルギーを失って下のエネルギー準位に遷移した後（正孔もエネルギーを失い、そのときのエネルギー準位は上がることに注意する）に正孔と再結合するので、バンド間発光の波長は、吸収する光の波長よりも長くなる。

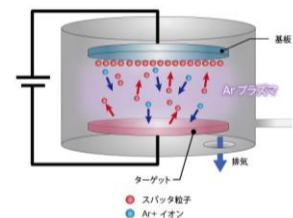
²⁸ 化学気相成長法：

基板を加熱したりプラズマ照射したりして、そこに成膜成分を含むガスを導入することで、基板表面で化学反応させて膜を堆積させる方法。



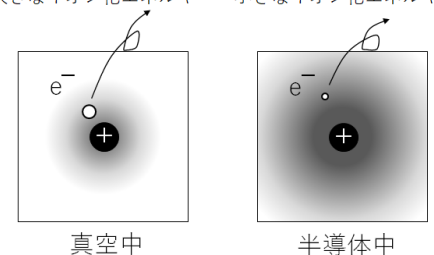
²⁹ イオンスパッタリング法：

高真空中でイオン化した原子や分子を、正負の電極でつくる電場で加速して、基板表面に衝突させることにより、基板表面で成膜したり、基板表面を加工したりする方法。



<https://coating.nidek.co.jp/article/information/ar/a38>

大きなイオン化エネルギー 小さなイオン化エネルギー



³⁰ 出典：

宇野、津屋、新関、森田、山下『キッテル固体物理学入門第8版』、丸善、P.24 (2005)。

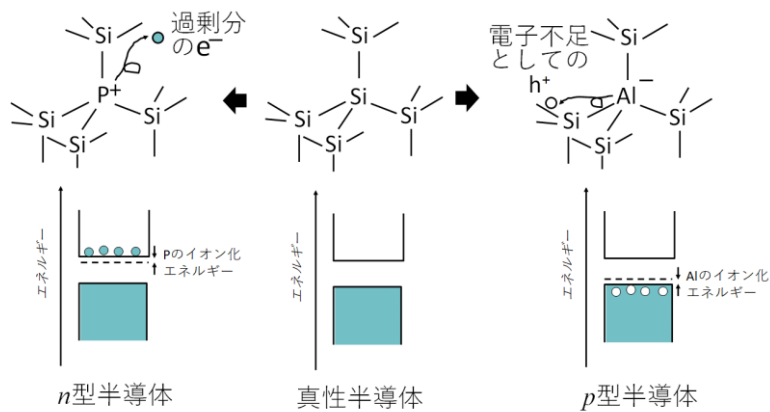


図 12-16 n 型半導体と p 型半導体の模式図 (Al のイオン化エネルギーとは、半導体内での Al の電子親和力とみなせる)。

一方、Si 膜中に (Si よりも価電子が 1 個少ない) Al 原子を少量だけドーピングすると、アニーリングにより 1 個の Al 原子と周囲の Si 原子とが共有結合して、Si の側で電子が 1 個不足した分の正孔が生じる。正孔の電荷と有効質量の符号は電子のそれと異なるが絶対値は同じなので、この正孔が生じるエネルギーもバンドギャップに比べて著しく小さく、準位も禁制帯の中にあられる。つまり、ドーピングした Al 原子に由来する正孔が半導体の価電子帯を伝導する正孔密度を増大し、その結果、電気伝導率が上昇する。これを p 型半導体とよぶ (図 12-16)。

このように伝導する電子や正孔 (伝導キャリアとよぶ) の流れやすさについて、イオン化エネルギーだけでなく、活性化エネルギーで評価することがある。これは、伝導キャリアが、個別の原子・分子から引きはがされ自由に運動するようになる過程 ($M \rightarrow M^+ + e^-$ や $M \rightarrow M^- + h^+$) を化学反応ととらえて、単位時間あたりに流れる伝導キャリアの数が、半導体中で原子・分子がイオンへ遷移するエネルギーに依存すると解釈できるためである。実際、多くの半導体では、電気伝導率の自然対数 $\ln \sigma$ と温度 T の逆数 $1/T$ をプロットすると直線回帰 (第 2 回 P.13) できる。したがって、アレニウスの式 (第 2 回 P.7) を適用し (σ_0 は比例定数)、式(12.15)を用いて伝導キャリアの活性化エネルギー E_a を求める。活性化エネルギーが小さいことは、伝導キャリアは個別の原子・分子から離れて半導体内を伝導しやすいことを意味する。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12.15)$$

n 型半導体と p 型半導体を接合することで、発光ダイオード (Light Emission Diode: LED)、太陽電池、トランジスタなど、多様な機能をもつ電子デバイスがつくられ産業応用されている。n 型半導体の伝導帯にある電子は、p 型半導体に含まれる陰イオンの静電反発をうけて p 型半導体内部には侵入しない。一方で、p 型半導体の価電子帯にある正孔も、n 型半導体に含まれる陽イオンの静電反発を受けて n 型半導体内部には侵入しない。しかし、これら接合面では電子と正孔が再結合して、伝導帯に電子がほとんどなく価電子帯にも正孔がほとんど存在しない層 (空乏層とよぶ) ができる (そして、陽イオンと陰イオンによる電界も生じる³¹⁾)。その n 型半導体側に - 電極を、p 型半導体側に + 電極をそれぞれとりつけて外部電圧を印加すると、各半導体へ電極から電子と正孔が流入し続け、空

³¹ n 型半導体の伝導帯での電子密度が高い場合、空乏層から p 型半導体へ電子が拡散していく (拡散電流とよぶ)。しかし、この空乏層でできる局所の電場で拡散電流とは逆向きに電子は流される (ドリフト電流とよぶ)。これらの電流が釣り合っているときは、n p 接合には電流が生じない。

乏層で電位-正孔再結合が誘導され、発光できるようになる。これが発光ダイオードである (図 12-17(a))。また、外部電圧をかけずに、n p 接合に外部から光を照射すると、空乏層で価電子帯から伝導体に電子が励起されやすいので、n 型半導体の伝導帯に電子が、p 型半導体の価電子帯に正孔が生成し、それらはエネルギーをもっているので起電力を生じる (太陽光で起電力が生じるものが太陽電池である (図 12-17(b))。これを光起電力効果とよぶ。

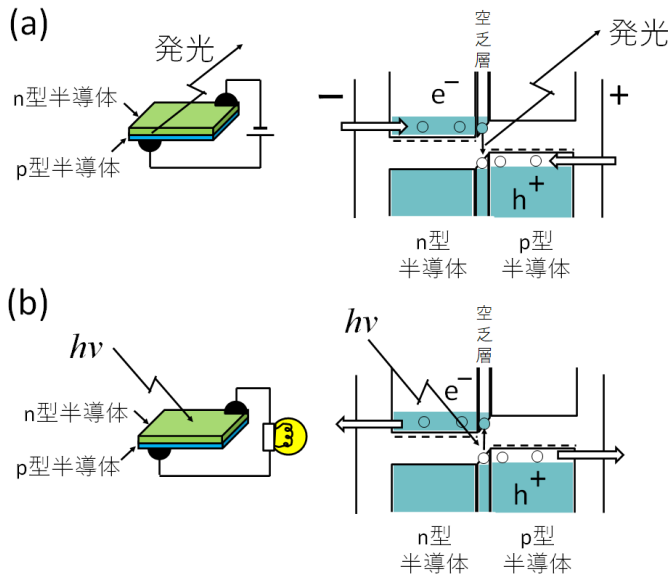


図 12-17 (a)発光ダイオード, (b)太陽電池それぞれの模式図。

また、n 型半導体に厚みの小さい p 型半導体を接合して、さらに n 型半導体を接合した回路 (n p n 型バイポーラトランジスタとよぶ) において、p 型半導体と一方の n 型半導体に電圧を印加すると、p 型半導体に導入された正孔と n 型半導体に導入された電子とが空乏層で電子-正孔再結合することで、電流が流れる (図 12-18(a))³²。ここにさらに、n 型半導体の間に電圧を印加すると、- 電極側の n 型半導体にて伝導する電子の密度が高まるため、p 型半導体の厚みを 100 nm 程度に小さくして作製しておくことで、拡散する電子がもう片側の n 型半導体に届くようになり、+ 電極側へ電子が伝達されるようになる (図 12-18(b))。したがって、このトランジスタは、n 型半導体間の電流が、n p 接合の電流で調整される電子デバイス³³といえる。

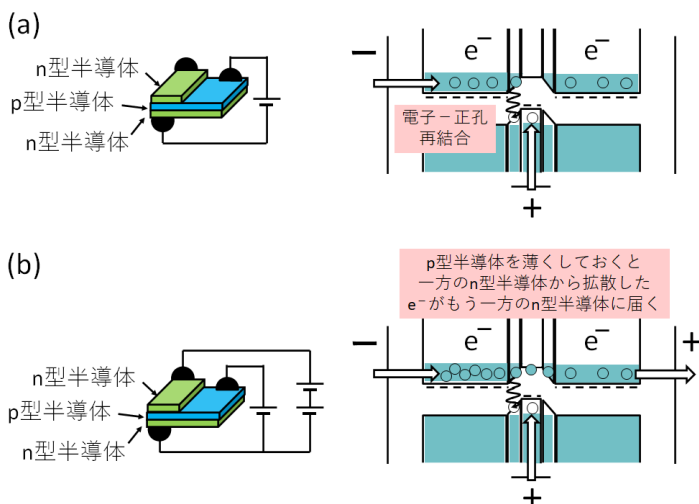
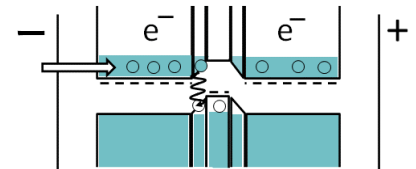


図 12-18 n p n 型バイポーラトランジスタの電流調整機構の模式図。

³² この電流は、電子-正孔再結合により、電極から流れてくる電子と正孔が供給され続けるようになるということである。逆向きに外部電場を印加すると、この n p 接合には電流が流れない。この現象を整流作用とよぶ。このような n p 接合がダイオードである。

³³ この n p 接合に電流を流さなければ、n 型半導体間には電流はほぼ流れない。



これは、整流作用のある n p 接合に対して逆向きに電圧がかかって空乏層が広がるだけだからである。したがって、n p 接合に電流をわずかに流す (ベース電流とよぶ) だけで、指数関数的に n 型半導体間に電流が流れるという特徴がある (電流の増幅とよぶこともある)。この電流 (コレクト電流とよぶ) は、ベース電流に対して著しく大きくなるように電圧をかけてある (これをエミッタ接地とよぶ)。これにより、電流信号を電流信号で調整することで (可変抵抗など別の機構を用いなくとも)、電流信号レベルで演算回路を組むことが可能になった。

また、電流で増幅するのではなく、電圧によって n 型半導体間の電流を増幅することができるトランジスタも開発されており、金属-酸化物-電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor; MOSFET) などがある。詳細は固体物理学のテキストを参照。

電子のトンネル現象

これまでは電子の運動の束縛条件を、ある限られた空間にしか存在しないという理想的な箱型のポテンシャルエネルギー（その空間以外では無限大のポテンシャルエネルギーがあるという条件）としてきた。しかし、その空間を決めるポテンシャルエネルギーは、実際には有限の値である。その場合、波動関数の振幅がその空間を越えてもすぐにゼロにならず、ポテンシャルエネルギーの壁を電子は“すり抜けて”減衰する。これをトンネル現象（もしくはトンネル効果）とよぶ。例えば、第4回 P.21 で説明した二原子分子の振動運動の調和振動子モデルでは、バネ定数で有限のポテンシャルエネルギーが決められる中で、そのバネ末端のとりうる位置の範囲を超えても波動関数の振幅はすぐにゼロにはならず、ポテンシャルエネルギーの範囲から原子振動はすり抜けて減衰し、やや離れた位置でゼロに近づく（Appendix 12. G）。電子の運動を示す波動関数も同様であり、n p n型バイポーラトランジスタのp型半導体の厚みが1~2 nmであれば、電子はトンネル現象によって“すり抜けて”n型半導体の間を伝導する（電子が単に粒子であれば、上記に説明したように拡散が支配する伝導機構になるが、波動性も持ち合わせているためにトンネル現象が起こる）。これを自由電子に近いモデルで説明する。

まず、1次元で有限のポテンシャルエネルギーの壁（厚みは無限大）がある場合の自由電子の運動を考えよう。つまり、x軸上での自由電子について、ポテンシャルエネルギー $V(x)$ は、 $x < 0$ （領域1とする）で $V(x) = 0$ 、 $x \geq 0$ （領域2）で $V(x) = V_0$ ($V_0 > 0$)とする。まず領域1での自由電子のシュレーディンガー方程式は、波動関数を Ψ 、エネルギーを E として

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_eE}{h^2}\Psi = 0 \quad (12.16)$$

であるので、 $k_1 = \sqrt{\frac{8\pi^2m_eE}{h^2}}$ とおいて一般解を

$$\Psi_1 = A\exp(ik_1x) + B\exp(-ik_1x) \quad (12.17)$$

とかくことができる (A, B は定数)。次に、領域2でも同様にして、 $E > V_0$ のときにシュレーディンガー方程式は

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e(E - V_0)}{h^2}\Psi = 0 \quad (12.18)$$

であるので、 $k_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2m_e(E - V_0)}{h^2}}$ とおいて一般解を

$$\Psi_2 = C\exp(ik_2x) + D\exp(-ik_2x) \quad (12.19)$$

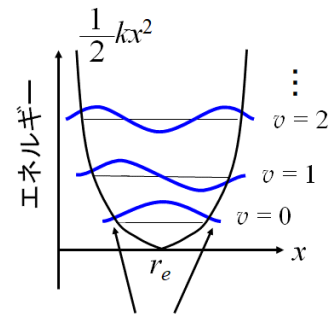
とかくことができる (C, D は定数)。波動関数は $x = 0$ で連続でなければならず³⁴、滑らかに（微分可能）連続であるとして境界条件は

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0) \quad \text{かつ} \quad \left. \frac{d\Psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\Psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

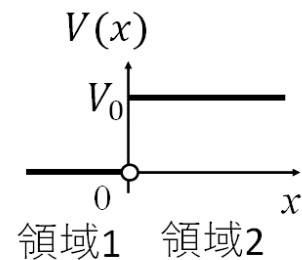
$$\therefore A + B = C + D \quad \text{かつ} \quad ik_1A - ik_1B = ik_2C - ik_2D$$

となる。いま、 $x = 0$ 近傍でのみ領域1で正の方向に進む状態から考えて、領域2では $D = 0$ と近似する（つまり、領域2で負の方向に進む自由電子を無視する）。これにより、

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad \frac{C}{A} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \quad (12.20)$$



ポテンシャルエネルギーの曲線の範囲から振動原子が“すり抜ける”



³⁴ 1次元の時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e(E - V_0)}{h^2}\Psi = 0$$

を

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m_e(E - V_0)}{h^2}\Psi$$

としてから、両辺を（任意の値） a と無限小 ε をつかって、 $x = a - \varepsilon$ から $x = a + \varepsilon$ まで積分すると、

左辺=(Ψ の $x = a + \varepsilon$ での1次導関数)

- (Ψ の $x = a - \varepsilon$ での1次導関数)

右辺= $(V_0 - E)\Psi$ の $x = a - \varepsilon$ から $a + \varepsilon$ までの定積分

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限をとれば右辺がゼロになるため、波動関数 Ψ は連続となる。もしポテンシャル $V(x=a)$ が不連続（左から $V(x = a - 0) = V_1$ 、右から $V(x = a + 0) = V_2$ であり $V_1 \neq V_2$ とする）だとすると、積分した右辺は、

$$\frac{8\pi^2m_e(V_1 + V_2 - 2E)}{h^2}\Psi(x = a)\varepsilon$$

となるため、この値は $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限をとればゼロとなる。よって、 $x = a$ で不連続となる有限のポテンシャルエネルギーであっても波動関数 Ψ は $x = a$ で連続である。

となる。そこで反射係数 R と透過係数 T を次のように定義すると（自由電子の個数と速度をそれぞれ N_0, v と表す）,

$$R \equiv \frac{\text{領域 1 で負の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}}{\text{領域 1 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}} = \frac{v_1 |B|^2 N_0}{v_1 |A|^2 N_0} \\ = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 \quad (12.21)$$

$$T \equiv \frac{\text{領域 2 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}}{\text{領域 1 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}} = \frac{v_2 |C|^2 N_0}{v_1 |A|^2 N_0} \\ = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (12.22)$$

と求まる。この結果は、 $E > V_0$ であっても、反射係数 R はゼロにならない。 $E \gg V_0$ の場合でようやく、 R は 0 に、 T は 1 にそれぞれ漸近することがわかる。いわずもがな、 $R + T = 1$ を満たしている。

一方、 $E < V_0$ の場合、領域 2 でのシュレーディンガー方程式は

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e (E - V_0)}{h^2} \Psi = 0 \quad (12.23)$$

であるので、 $k'_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (V_0 - E)}{h^2}}$ とおいて一般解を

$$\Psi_2 = C' \exp(k'_2 x) + D' \exp(-k'_2 x) \quad (12.24)$$

とかくことができる (C', D' は定数)。波動関数は $x = 0$ で連続でなければならず、滑らか（微分可能）に連続であるとして、境界条件は

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0) \quad \text{かつ} \quad \left. \frac{d\Psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\Psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

$$\therefore A + B = C' + D' \quad \text{かつ} \quad ik_1 A - ik_1 B = k'_2 C' - k'_2 D'$$

となる。いま、 $x = 0$ 近傍でのみ領域 1 で正の方向に進む状態から考えて、また、領域 2 では発散することはないことを考えれば、 $C' = 0$ とみなせる。これにより、

$$\frac{B}{A} = \frac{ik_1 + k'_2}{ik_1 - k'_2}, \quad \frac{D'}{A} = \frac{2ik_1}{ik_1 - k'_2} \quad (12.25)$$

となる。そこで反射係数 R は、

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(ik_1 + k'_2)(-ik_1 + k'_2)}{(ik_1 - k'_2)(-ik_1 - k'_2)} = 1 \quad (12.26)$$

と求まり、領域 1 では反射のみとなる。領域 2 では電子の存在確率が

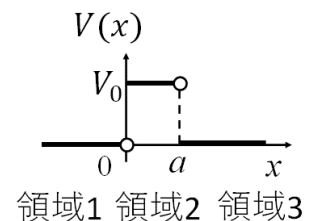
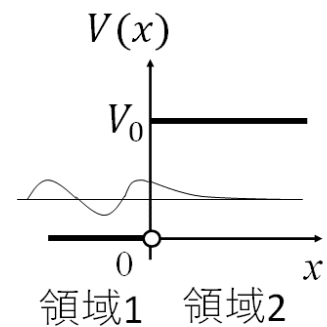
$$|\Psi_2|^2 = |D' \exp(-k'_2 x)|^2 \neq 0$$

であるため、部分的に電子が浸透していることがわかる。

続いて、有限のポテンシャルエネルギーの壁の厚みが a であるときの自由電子の運動を考える。つまり、ポテンシャルエネルギー $V(x)$ は、 $x < 0$ (領域 1 とする) にて $V(x) = 0$, $0 \leq x < a$ (領域 2) にて $V(x) = V_0$ ($V_0 > 0$),

$x \geq a$ (領域 3) にて $V(x) = 0$ とする。先ほどと同様に、 $k_1 = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}}$,

$k'_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (V_0 - E)}{h^2}}$ とおいて (領域 1 と 3 での波動関数のエネルギーは同



一と近似し、さらに V_0 より小さいとして) 一般解を

$$\Psi_1 = A'' \exp(ik_1x) + B'' \exp(-ik_1x) \quad (x < 0) \quad (12.23)$$

$$\Psi_2 = C'' \exp(k'_2x) + D'' \exp(-k'_2x) \quad (0 \leq x < a) \quad (12.24)$$

$$\Psi_3 = E'' \exp(ik_1x) + F'' \exp(-ik_1x) \quad (x \geq a) \quad (12.25)$$

とかくことができる ($A'', B'', C'', D'', E'', F''$ は定数)。ここで、領域 3 では負の方向に流れる電子は無視して、 $F''=0$ とする。境界条件は、波動関数は $x=0, x=a$ で連続でなければならないことから導かれる。 $r = E/V_0$ とし、透過係数 T を次のように定義すると³⁵,

$$T \equiv \frac{\text{領域 3 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}}{\text{領域 1 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{\sinh^2\{\sqrt{8\pi^2 m_e V_0(1-r)} a/h\}}{4r(1-r)}} \quad (12.26)$$

と求まり、図 12-19 に透過係数 T のエネルギー E/V_0 依存性のグラフを示した。波動関数のエネルギー E が $E < V_0$ でも、電子はポテンシャルの壁を確率的に透過することができる。逆に、 $E > V_0$ であっても、電子は完全に透過できるわけではない ($T < 1$)。透過係数 T は厚さ a とポテンシャルエネルギー V_0 の関数であるので、“すり抜けて”くる電子を計測することで、ポテンシャルエネルギーの障壁の情報を得ることができる。

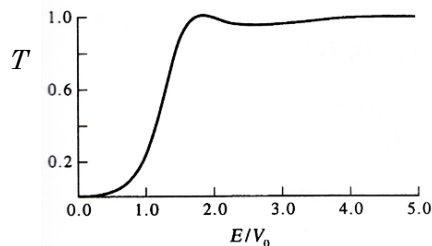
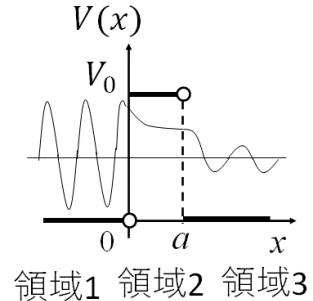


図 12-19 ポテンシャルエネルギー V_0 の障壁をすり抜けるエネルギー E の波動関数の透過係数 T 。

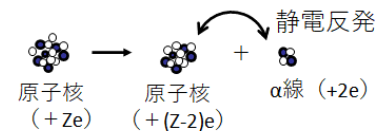
走査型トンネル顕微鏡

これまで説明した電子のトンネル現象を利用した顕微鏡が走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) である³⁶。電気伝導率の高い金属基板の上に有機分子などのサンプルをのせる (通常は、薄膜状サンプルを用いる)。鋭利な金属製探針を + 電極として、金属基板を - 電極として、探針先端を 10 nm くらいまで基板に近づける。すると、金属基板側の電子が有機分子と空気の層を“すり抜けて”探針に移動するようにトンネル現象が起こる (図 12-20)。有機分子のサンプルでは、トンネル伝導する電子が透過する部位が飽和炭化水素であるか、二重結合や三重結合といった π 電子が存在するかで、ポテンシャルエネルギー障壁の厚さが異なる。各部位ごとのトンネル伝導の電流の大きさの違いを色の明るさで表現して、探針を水平方向にずらしてゆくことで二次元画像が得られ、分解能が原子サイズを下回ると分子内の原子像が得られる。走査型トンネル顕微鏡はさらに現在、様々な研究開発へ応用されている。

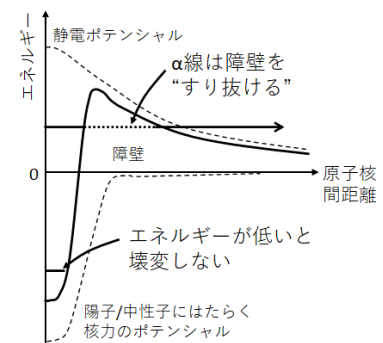
³⁵ 詳細な計算は Appendix 12. H を参照。



³⁶ STM の他にもトンネル現象を利用した測定装置の開発が行われている。その一つが α 壊変 (α 崩壊とよぶこともある) を利用するものである。 α 壊変とは、原子核 $+Ze$ の原子が、 α 線 $+2e$ を放出して原子核を $+(Z-2)e$ に変化させる現象である。



この 2 つの原子核には静電的な反発力をはたらくが、そもそも原子核では陽子や中性子に引力的な核力をはたらいっているため、安定化された原子核が自発的にある確率で壊変することを説明できない。そこで、核力のポテンシャルエネルギー曲線から反発の静電相互作用のエネルギー曲線に遷移する有限のポテンシャルエネルギーの障壁を原子核が“すり抜ける”ことで、壊変が起こるというモデル (ガモフモデルとよぶ) が提案されている。



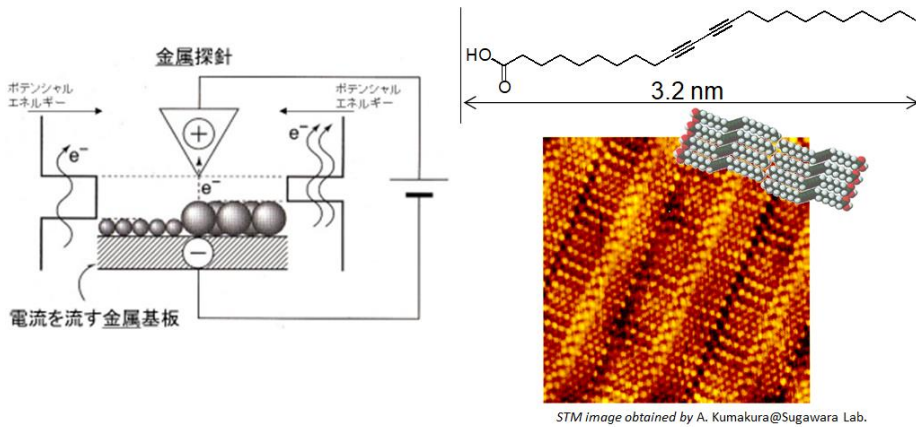


図 12-20 走査型トンネル顕微鏡の概念図とジアセチレン誘導体の薄膜の顕微鏡像。

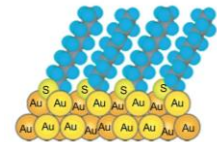
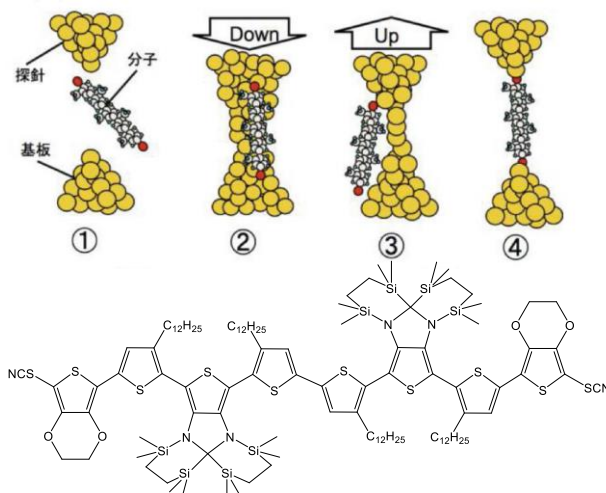
↑
電力不要で壊変する α 線を加速粒子線として利用する可搬型計測装置 (α プロトン X 線分光装置とよぶ) が開発されており、アメリカ航空宇宙局 NASA の火星探査機のアーム部分に搭載されている。アームで採取したサンプル (土壌や岩石) を装置セルに入れ、 α 線を照射することで、励起された原子から放出される特性 X 線や、 α 線との核反応で生じる粒子や散乱されてくる α 線を検出して、サンプル中の原子の電子配置や原子核の情報を得る。

<https://mars.jpl.nasa.gov/mer/mission/overview/>

・単分子エレクトロニクス

金属探針と金属基板を衝突させて、金属原子と結合しやすい官能基³⁷をもつ有機分子の溶液を添加し、探針を徐々に引き上げると、金属探針の先端が完全に基板から離れる手前で、数個の分子 (場合によっては 1 分子) が探針先端と基板とを化学的に架橋した状態が実現する (図 12-21)。

³⁷ 例えば、Au の基板表面には -SH 基 (チオール基とよぶ) が反応して S-Au 結合が形成することが知られている。



T. Bürgi, *Nanoscale*, 7, 15553 (2015)

Yamada et al. *Nano Lett.*, 8, 1237-1240 (2008).

茅田博一, 生産と技術 第 67 巻 第 1 号 (2015)

図 12-21 単分子ワイヤーの電気伝導率測定の様式図 (この単分子ワイヤーの末端は、 $R-SCN + 2Au \rightarrow R-S-Au + Au(CN)_{ads}$ という化学反応によりワイヤーを金電極へ化学吸着するための官能基にしてある)。

これにより、基板と探針に電圧を印加して、分子 1 個に外部電場をかけて電気伝導率を測定することができる。中でも、電気伝導率が高い直線型の分子は単分子ワイヤーとよばれる。電子がトンネル伝導するときのポテンシャルエネルギー障壁の厚みは、単分子ワイヤーの長さや HOMO と LUMO のエネルギー差などで決まることが知られている。例えば、ダイオードの機能をもつ単分子ワイヤーが近年、Mayor^{メイヤー}の研究グループから報告された。LUMO のエネルギー準位が異なるベンゼン環とテトラフルオロベンゼン環 (-C₆F₄-) を π 共役系で結合した単分子ワイヤーは整流効果を示し、参照実験として 2 つのベンゼン環もしくはテトラフルオロベンゼン環を結合した単分子ワイヤーは整流効果を示さなかった (図 12-22)。この有機分子の設計が功を奏したのは、オルト位にメチル基 (-CH₃ 基) を結合したビフェニルをワイヤー中心に結合させることによって、ベンゼン環側とテトラフルオロベンゼン環側の π 共役系を歪ませて切断し (節を

つくる), その間をもトンネル伝導させることで, 半導体の n p 接合と類似した電子構造を単分子内で実現できたためと考えられている。

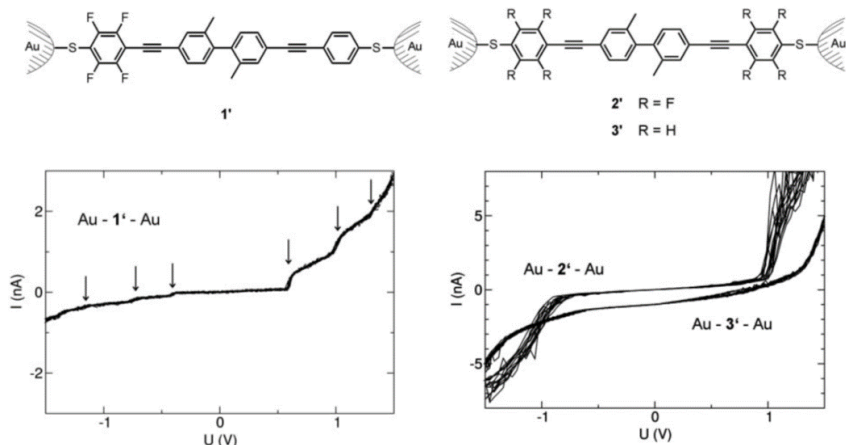


図 12-22 印加する電場を電極間で逆転させると電流が流れにくくなる単分子ワイヤー (単分子ダイオードとよぶ)³⁸。図中の矢印の箇所電流値に離散性が認められ, 単分子ダイオードの分子軌道のエネルギー準位を反映したものと考えられている。

ツアー
Tourの研究グループは, ベンゼン環にニトロ基 ($-\text{NO}_2$) とアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を結合させた単分子ワイヤーの両端に電圧をかけると電流が流れるが, 一定値以上の電圧では, 電流が流れなくなることを見出した (図 12-24)。この単分子ワイヤーが, 電力ヒューズ³⁹ と同じ機能をもつ理由は, ニトロ基とアミノ基が強く分極している置換基であるため, 高い電場のもとで単分子ワイヤーが捻じれ, π 電子の分子軌道が一部で途切れるためと考えられている。このように, 多様な有機分子の特性を利用して単分子レベルの電子回路の開発が現在盛んになっている。

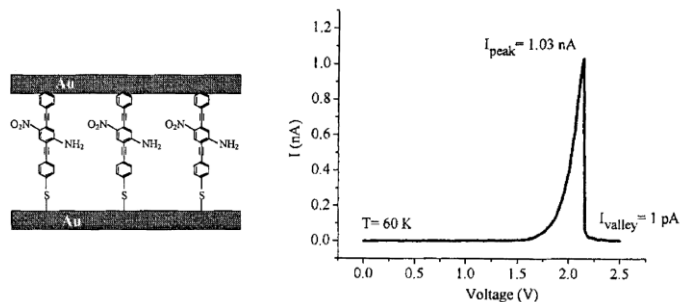
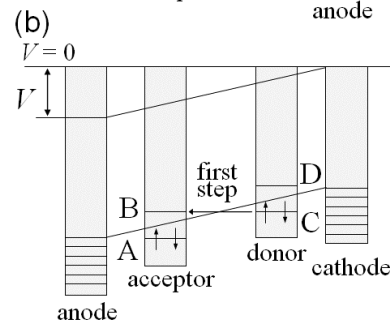
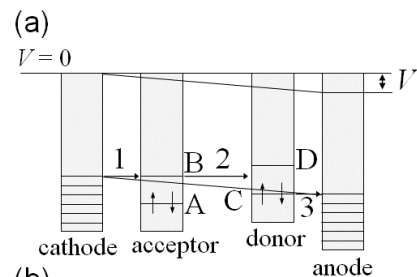


図 12-23 電場の大きさに依存して電流変調する単分子ワイヤー⁴⁰。

・単原子・単分子操作

原子や分子は固体表面上に自発的に吸着することが知られている⁴¹。上記の単分子ワイヤーなどが金属基板や探針の表面と共有結合やイオン結合を形成する場合を化学吸着とよぶ。そのような結合を形成しなくとも (分散力などにより) 原子・分子は固体表面上に吸着する。これを物理吸着とよび, 化学吸着とは区別する。化学吸着も物理吸着も, 固体表面に吸着した原子や分子は表面から離れてもいく (脱離とよぶ) ため, 可逆過程である⁴²。実際, 原子や分子は物理吸着してから, 活性化エネルギーを超えると化学吸着できるようになる (図 12-24)。



Steed, Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed., Wiley, 2009

³⁸ 図の出典:

Elbing et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 8815-8820 (2005)

³⁹ 電力ヒューズ:

電気回路内に組み込まれていて, 普段は導体であるが, 異常に大きな電流が流れるとジュール熱によって一部が焼き切れて, 回路を開く (OFF にする) ことで電子回路を保護する機能をもつ素子。



⁴⁰ 図の出典:

Chen et al., *Science*, 286, 1550 (1999)

⁴¹ 定温定圧条件下での可逆過程は, ギブス自由エネルギー変化によって理解できる (第 1 回)。一般に, 固体表面上で吸着により束縛される原子・分子は, エントロピーを減少 ($\Delta S < 0$) させる。ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であるので, 自発的に吸着が進行する場合, $\Delta G < 0$ であるから $\Delta H < 0$ となり, 吸着は発熱反応であることがわかる。

⁴² 気相の原子・分子 (吸着質 A) の固体表面 S への吸着量と A の圧力の関係は以下の通り。

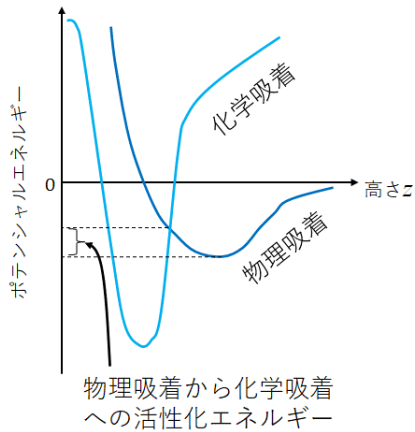


図 12-24 物理吸着と化学吸着のポテンシャルエネルギー曲線の比較。固体表面と共有結合もしくはイオン結合した吸着質は、そのまま表面から離せば、極めて不安定になる（ポテンシャルエネルギーは正とみなせる）。

固体表面に貴ガスが吸着する場合は物理吸着である。貴ガス原子が1個吸着した固体表面のサイトは、隣接したサイトよりもポテンシャルエネルギーが低くなっており、隣接したサイトのポテンシャルエネルギーは相対的に高い。しかし、この隣接サイトに金属探針を近づけて探針-基板間に電場をかけると、そのポテンシャルエネルギーを下げることで、吸着した貴ガス原子は脱離し、別のサイトに再び吸着することができるようになる（図 12-25(a)）。つまり、走査型トンネル顕微鏡の探針は固体表面上で吸着した原子や分子を移動させることができる。また、吸着した原子にむけて探針を接近させ、大きな電流密度を与えて、原子が電子の電流から力積を受けることで、固体表面から浮き上がらせたり表面へ押し付けたりすることで原子や分子を移動させることができる（図 12-25(b)）。さらに、吸着質が分子である場合には、化学吸着している分子（特に一酸化炭素 CO）の分子-金属の配位結合（第 10 回）の LUMO に相当するエネルギーで探針から電子を分子に侵入させ、配位結合に由来する結合次数を下げることで、分子-金属の配位結合を切断し、脱離した分子を探針が基板の他のサイトに吸着させることもできる（図 12-25(c)）。

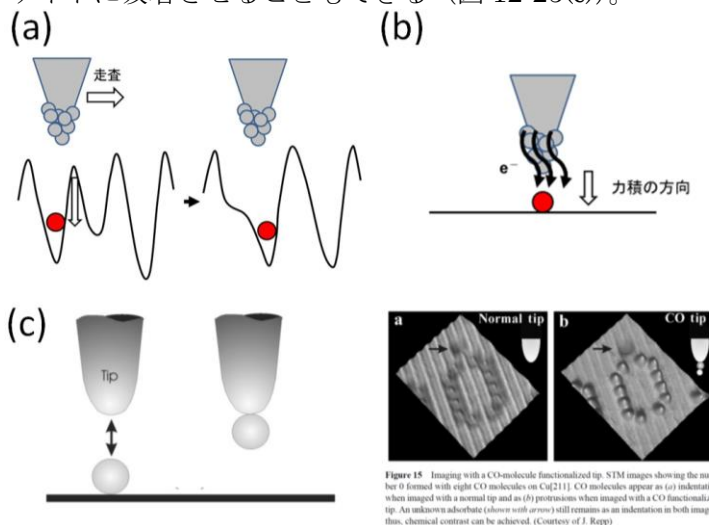
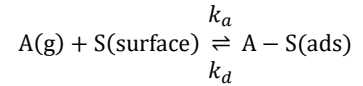


図 12-25 単原子・単分子操作の概念図。(a) 吸着サイトの周囲のポテンシャルエネルギーを探針-基板電圧印加で変化させる。(b) 吸着質に高電流を流して力積を与える。(c) 吸着した分子の分子-金属の配位結合を切断するように LUMO に電子を侵入させる⁴²。分子が吸着して先端のエネルギー準位が変化した探針を用いてイメージングすることも可能である。

↑
吸着速度および脱離速度の反応速度定数をそれぞれ k_a, k_d とおく。



吸着質 A どうしが相互作用せずに独立して吸着・脱離するとして、吸着質 A が表面サイト（表面における吸着可能な領域 Γ_0 ）を占有する割合を θ （表面被覆率とよぶ）とおくと、脱離は 1 次反応とみなせるので反応速度 v_d は

$$v_d = k_d \theta \Gamma_0$$

となり、一方、吸着は 2 次反応とみなせるので反応速度 v_a は

$$v_a = k_a (1 - \theta) \Gamma_0 [A]$$

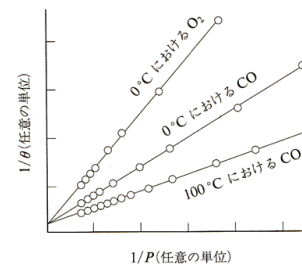
とかける。吸着脱離平衡にあるとき、平衡定数を $K_C = k_a/k_d$ とおけば、

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K_C [A]}$$

と求まる。濃度 $[A]$ が低く A は理想気体としてふるまうと見なせる場合、 p を A の圧力として、

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{bp}$$

と変形できる ($b = K_C/k_B T$)。この関係式をラングミュアの等温吸着式とよぶ。ただし、吸着質は固体表面上に 1 層しか吸着できないわけではなく多層化するのので、この関係式で実験データを説明できる例は限られている。



千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン 物理化学(下) 東京化学同人, p.1351 (2000)。

42 図の出典：

Hla, S.-W., Rieder, K.-H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 307-330 (2003)

【発展】単一有機分子の反応

上記のように，STM では，探針を介して，固体表面上に吸着した分子の分子軌道に，電子を直接侵入させたり引き抜いたりできることで，有機分子の特定の共有結合を変化させることが可能である。つまり，STM は一分子の中の特定の共有結合を制御し有機反応の機構解明を可能とする新しい実験方法となる。例えば，土壌菌の代謝物として見つかったカリケアミンなどの9員環もしくは10員環エンジイン化合物は，強い抗がん作用があることが報告され，正宗-バーグマン環化反応（図 12-26）によって不對電子を提示することで反応活性となり，がん細胞のDNAを破壊できると説明されているが，この環化反応の詳細はわかっていない。

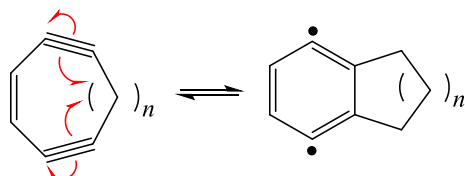
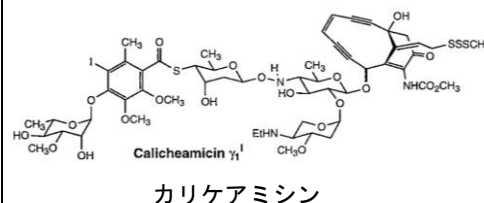


図 12-26 正宗-バーグマン環化反応。

グロス⁴³の研究グループは，固体表面上にジブロモアントラセンを吸着させ，C-Br 結合の LUMO に金属探針から電子を侵入させて，Br \cdot を脱離させアントラセンビラジカルを生成させた。その結果，自発的にアントラセンビラジカルからジイン構造へ変化することを見出し，正宗-バーグマン環化反応は可逆反応であることを実験的に明らかにした（図 12-27）。

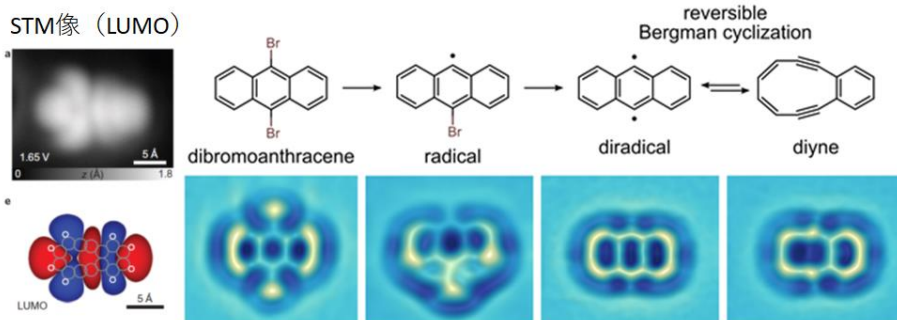
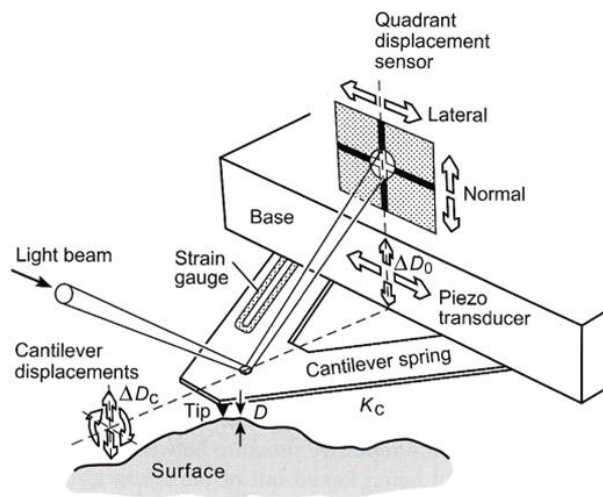


図 12-27 アントラセンのジイン型構造の LUMO の STM 像と AFM 像および単分子型の正宗-バーグマン環化反応⁴³。

43 図の出典：

Schuler et al., *Nat. Chem.*, 8, 220–224 (2016)

この実験では，STM を電子の侵入に用いたため，分子構造変化のその場観察には原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) が用いられた（図 12-28）。原子間力顕微鏡は，Si など共有結合結晶でできた探針（カンチレバーとよぶ）を用いて物質表面近傍（高さ数 nm を保ちながら）を水平方向になぞることで，物質表面とカンチレバーとの間にはたらく分散力によりカンチレバー先端がたわんだり反ったりする現象を，レーザー光（第 6 回 P.20）をカンチレバー先端に照射しておいて反射光の位置ずれとして検出する走査型プローブ顕微鏡の一つである。探針先端のたわみを一定に保つようにカンチレバーを水平方向になぞると，原子分解能レベルで高低差を二次元画像として表示することができる。


 図 12-28 原子間力顕微鏡の模式図⁴⁴。

金属 Cu を触媒としてヨウ化ベンゼンからビフェニルを合成できるウルマンカップリング (図 12-29) も、反応速度の測定結果から反応機構が提案されていたが、固体触媒が関わるために機構検証は困難であった。

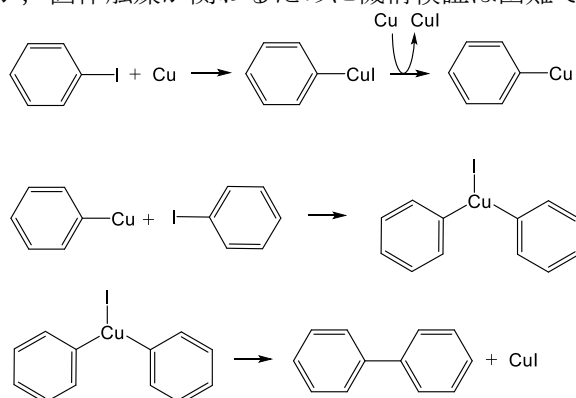


図 12-29 ウルマンカップリングの反応機構。

そこで^{リーダー}Reiderの研究グループは、Cu 固体表面にヨウ化ベンゼンを吸着させ、活性の高い線状欠陥 (ステップ構造とよぶ) の Cu に結合したままヨウ化ベンゼンに STM 探針を近づけ、探針先端で I 原子を操作することでヨウ化ベンゼンを反応させた (図 12-30)。その結果、I 原子はヨウ化ベンゼンから解離し、ステップ構造にて活性化したベンゼン環どうしが、I 原子が吸着した探針で移動させられて 2 量化することを実験的に明らかにした。このように、固体表面上ではあるが、有機反応について分子の特定の共有結合を制御して、反応機構を可視化し、電子状態や分子構造を観察することができる STM や AFM は、従来の反応速度計測実験や分光測定とは異なるアプローチとして、いまや有機化合物の反応や酵素反応の機構解明で重要な役割を担うようになっている。

44 図の出典：

J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed, Academic Press, 2011.

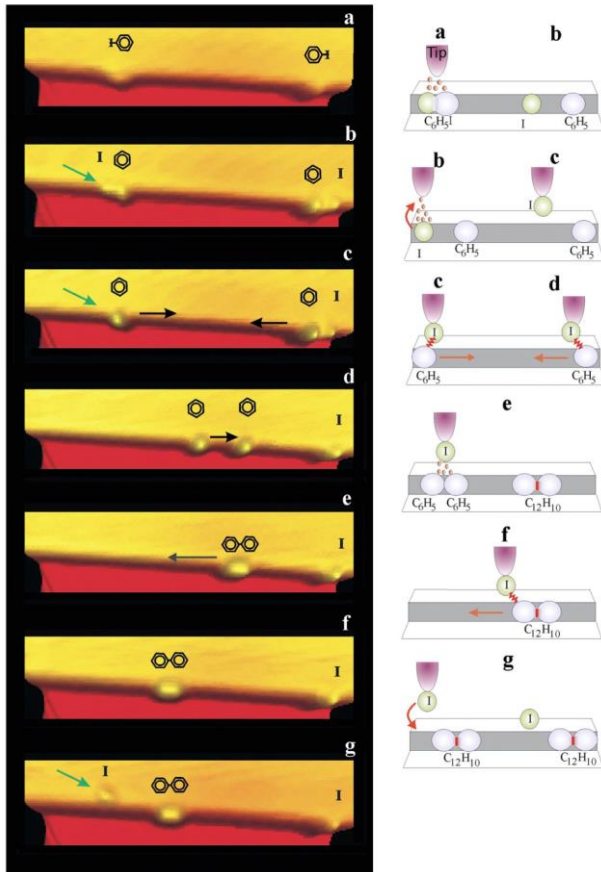


図 12-30 金属 Cu 表面のステップ構造上で進行する単一分子のウルマンカップリングの STM 観測⁴⁵。

⁴⁵ 図の出典：

Hla, S.-W., Rieder, K.-H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*,
54, 307-330 (2003)

Appendix 12. A 物質中を流れる電子の質量（有効質量）

位置 x , 波数 k , エネルギー ε_k , 角振動数 ω として 1 次元での自由電子の波動関数は $\exp i(kx - \omega t)$ と表される。この波動関数で位相 $(kx - \omega t)$ が同一の場所が進行する速度 v_p （位相速度とよぶ）は

$$v_p = \frac{\omega}{k}$$

である。この波動関数のエネルギー ε_k は

$$\varepsilon_k = \frac{h\omega}{2\pi} = \frac{hc}{\lambda}$$

である (h はボルツマン定数, λ は波動関数の波長, c は光速)。1 個の自由電子のみでは電子の存在確率が時間・空間で一様なので（定常波）、電子密度は空間的に変化できないことから外部電場がかかっても電流は流れない。つまり、“電流が流れる”とは、自由電子がいろいろな波数 k をもつ波を重ね合わせてつくられる波の束（波束とよぶ）になってようやくエネルギーを運ぶことができる状態を意味する。波束の移動速度（群速度とよぶ） v_g は

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{2\pi}{h} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \quad ①$$

とかける。時間 δt の間に電場 E によって電子になされる仕事 $\delta \varepsilon$ は

$$\delta \varepsilon = -eE v_g \delta t \quad ②$$

である。一方で、①式を用いて $\delta \varepsilon$ は

$$\delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right) \delta k = \frac{h}{2\pi} v_g \delta k \quad ③$$

とかけるので、②と③より

$$\delta k = - \left(\frac{2\pi e E}{h} \right) \delta t$$

$$\therefore \frac{h}{2\pi} \frac{dk}{dt} = -eE$$

つまり、自由電子の波束は外力 $F = -eE$ によって流れていく運動量を得ている。そこで、群速度を t で微分して波束の加速度を求めると、

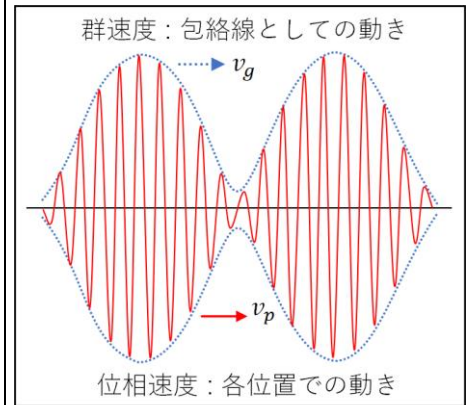
$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\varepsilon_k}{dk} \right) = \frac{2\pi}{h} \frac{dk}{dt} \left(\frac{d^2\varepsilon_k}{dk^2} \right) = \frac{4\pi^2 F}{h^2} \left(\frac{d^2\varepsilon_k}{dk^2} \right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{1}{\left(\frac{d^2\varepsilon_k}{dk^2} \right)} \frac{dv_g}{dt} = F$$

この式はニュートンの運動方程式と同じ形であり、有効質量 m^* は

$$m^* \equiv \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{1}{\left(\frac{d^2\varepsilon_k}{dk^2} \right)}$$

と定義される。この式は、結晶における原子核がつくる電磁場の影響で、電流をなす電子は波の束として相対的に加速されることを意味する。有効質量は電子の質量 m_e より大きくなることも小さくなることもある。



<https://optronics-media.com/publication/basics-of-laser-optics-and-components/20210601/72949/>

Appendix 12. B 3次元の自由電子の波動関数とエネルギー

波動関数を Ψ 、エネルギーを E としたとき、粒子（質量 m_e ）が一辺 L の立方体に存在するように制限されているとする。時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

である。最初に、この波動関数 $\Psi(x, y, z)$ は、立方体のすべての壁の位置でゼロになるという境界条件を満足する場合を考えよう。つまり、

$$\Psi(0, y, z) = \Psi(L, y, z) = 0$$

$$\Psi(x, 0, z) = \Psi(x, L, z) = 0$$

$$\Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, L) = 0$$

ここで偏微分方程式の変数分離法を用いる。つまり、

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

とかくことにする。これを上記のシュレーディンガー方程式に代入すれば、

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E$$

が得られる。 x, y, z は独立の変数なので、この式が恒等的に常に成り立つためには

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E_z$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

となる (E_x, E_y, E_z はいずれも定数)。境界条件は

$$X(0) = X(L) = 0, Y(0) = Y(L) = 0, Z(0) = Z(L) = 0$$

であるので、第6回 Appendix 6. Aの結果を利用して

$$X = A_x \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right), E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8m_e L^2} \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots)$$

$$Y = A_y \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right), E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8m_e L^2} \quad (n_y = 1, 2, 3, \dots)$$

$$Z = A_z \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right), E_z = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8m_e L^2} \quad (n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

が得られる (A_x, A_y, A_z はいずれも定数)。つまり、

$$\Psi(x, y, z) = A_x A_y A_z \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

と求まる。規格化条件を用いれば、

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \Psi^* \Psi = 1$$

$$\int_0^L A_x^2 \sin^2\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) dx \times \int_0^L A_y^2 \sin^2\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) dy \times \int_0^L A_z^2 \sin^2\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) dz = 1$$

第6回 Appendix 6.Aの結果を用いて

$$\therefore A_x^2 A_y^2 A_z^2 = \frac{8}{L^3}$$

波動関数の形がわかればよいので、ここでは正の値をとることとし

$$A_x A_y A_z = \sqrt{\frac{8}{L^3}}$$

と求まる。ゆえに

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

が導かれる (ただし, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$)。

次に、結晶全体を表現するために、波動関数 $\Psi(x, y, z)$ が、周期的境界条件として

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

$$\Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z)$$

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z)$$

を満足する場合を考えよう。ここでも偏微分方程式の変数分離法を用いる。つまり、

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

とかく。これを上記のシュレーディンガー方程式に代入すれば、

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E$$

が得られる。 x, y, z は独立の変数なので、この式が恒等的に常に成り立つためには

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E_z$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

となる (E_x, E_y, E_z はいずれも定数)。周期的境界条件は

$$X(x) = X(x + L), \quad Y(y) = Y(y + L), \quad Z(z) = Z(z + L)$$

である。 $X(x)$ の微分方程式で $X(x) = \exp(\alpha x)$ とおくと,

$$\left(-\frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\pi^2 m_e} - E_x\right) \exp(\alpha x) = 0$$

すなわち,

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} i$$

そこで一般解は, C_{x1}, C_{x2} を定数として,

$$X(x) = C_{x1} \exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} x\right) \text{ または } C_{x2} \exp\left(-i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} x\right)$$

とおくことができる。ここでは $X(x) = X(x+L)$ であるので,

$$C_{x1} \exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} x\right) - C_{x1} \exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} (x+L)\right) = 0$$

$$\left\{1 - \exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} L\right)\right\} C_{x1} \exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} x\right) = 0$$

これが任意の x で成り立つには,

$$\exp\left(i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} L\right) = 1$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} L = 2\pi n_x \quad (n_x \text{は整数})$$

となる (複素数平面で考えればよい)。ゆえに

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2m_e L^2} n_x^2 \quad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

が導かれる。波動関数 $X(x)$ は

$$X(x) = C_{x1} \exp\left(i \frac{2\pi n_x}{L} x\right)$$

と求まる (これはもう一つの一般解 $C_{x2} \exp\left(-i \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E_x}{\hbar^2}} x\right)$ を含む)。同様

にして($n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

$$Y(y) = C_{y1} \exp\left(i \frac{2\pi n_y}{L} y\right), \quad Z(z) = C_{z1} \exp\left(i \frac{2\pi n_z}{L} z\right)$$

$$E_y = \frac{\hbar^2}{2m_e L^2} n_y^2, \quad E_z = \frac{\hbar^2}{2m_e L^2} n_z^2$$

となり, 波動関数 $\Psi(x, y, z)$ が

$$\Psi(x, y, z) = C_{x1} C_{y1} C_{z1} \exp\left(i \frac{2\pi n_x}{L} x + i \frac{2\pi n_y}{L} y + i \frac{2\pi n_z}{L} z\right)$$

と表される。規格化条件を満たすのは $C_{x1}C_{y1}C_{z1} = 1$ なので (波動関数の形がわかればよいので符号は正のものとする),

$$\Psi(x, y, z) = \exp\left(i\frac{2\pi n_x}{L}x + i\frac{2\pi n_y}{L}y + i\frac{2\pi n_z}{L}z\right)$$

が導かれる。

Appendix 12. C フェルミディラック分布の関数⁴⁶

電子はフェルミオンなので (第 11 回 P.4 欄外), 自由電子に近いモデルでも 1 電子ずつで異なるエネルギー状態 (量子数の組) になる。最も単純な例は, 一つがエネルギーゼロ, もう一つがエネルギー ε の二状態だけの電子の系 (体積は V , 数は N) を考え, この電子の系の外部環境は熱浴としよう。この電子の系と外部環境の熱浴の全エネルギーを U_0 とする。すると, 第 1 回 Appendix 1. A で扱ったように, 電子がエネルギー ε となる確率 $P(\varepsilon)$ とゼロになる確率 $P(0)$ との比は, W および S を状態のとりうる場合の数とエントロピーをそれぞれ表すとして,

$$\frac{P(\varepsilon)}{P(0)} = \frac{W(U_0 - \varepsilon)}{W(U_0)} = \frac{\exp[S(U_0 - \varepsilon)]}{\exp[S(U_0)]}$$

とかける。熱浴のエントロピー $S(U_0 - \varepsilon)$ はテイラー展開を用いれば

$$S(U_0 - \varepsilon) \sim S(U_0) - \varepsilon \frac{\partial S}{\partial U_0} = S(U_0) - \frac{\varepsilon}{\tau}$$

とかくことができる (ここでの温度 τ は, $\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$ で定義され, $k_B T$ に等

しい)。これを上式に代入して,

$$\frac{P(\varepsilon)}{P(0)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$$

が成り立つ。また二状態だけを考えているので,

$$P(0) + P(\varepsilon) = 1$$

である。ここでさらに, 電子の系と熱浴の外部環境との間で粒子も移動できるとする。このとき, 粒子数の増減は, 粒子が移動しやすいポテンシャル (化学ポテンシャル ζ と定義される) に従うとする。すると,

$$-\frac{\zeta}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

と定義される (つまり, 熱と粒子が系と環境を出入りするとしたとき, 平衡時にはそれぞれの温度と化学ポテンシャルが等しくなっている)。そこで, 熱浴 (電子は N_0 個あるとする) におけるエントロピーを再度考えると, 電子 1 個分の移動にともない

$$S(U_0 - \varepsilon, N_0 - 1) \sim S(U_0, N_0) - \varepsilon \frac{\partial S}{\partial U_0} - 1 \frac{\partial S}{\partial N_0} = S(U_0) - \frac{\varepsilon}{\tau} + \frac{\zeta}{\tau}$$

となるので, 系がエネルギー ε の電子 1 個で占められる確率 $P(1, \varepsilon)$ と粒子が系内に存在せずにエネルギーがゼロである確率 $P(0, 0)$ の比は

$$\frac{P(1, \varepsilon)}{P(0, 0)} = \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon}{\tau}\right)$$

となる。したがって, 規格化した $P(1, \varepsilon)$ は

⁴⁶ 出典

宇野, 津屋, 新関, 森田, 山下『キッテル固体物理学入門』第 8 版, 丸善, (付録 D), 2005.

$$P(1, \varepsilon) = \frac{P(1, \varepsilon)}{P(0,0) + P(1, \varepsilon)} = \frac{P(0,0)\exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon}{\tau}\right)}{P(0,0) + P(0,0)\exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon}{\tau}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{\tau}\right) + 1}$$

と導かれる。これがフェルミ-ディラック分布の関数である。

Appendix 12. D パウリ常磁性⁴⁷

比較的多くの種類の金属では、強磁性体でなければ、磁化率が温度によって減少しないことが実験でわかってきた。これは、第 11 回 P.2 で説明したキュリーの法則を満たさない。パウリはこの磁化率の特徴を次のように説明した。強磁性体でない金属の大部分の電子は、外部磁場を加えても、スピンの向きを逆転させることはできない。そこで、フェルミ準位近傍の電子だけがスピンの向きを逆転させることができると考える。

磁場 B に平行な磁気モーメントをもつ電子の濃度 N_+ は、電子の磁気モーメントを μ 、フェルミ準位のエネルギーを ε_F とすると、絶対零度で

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon + \mu B) d\varepsilon \sim \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{2} \mu B D(\varepsilon_F)$$

であり ($k_B T \ll \varepsilon_F$ として近似)、また、磁場と反平行な磁気モーメントをもつ電子の濃度 N_- は、

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{\mu B}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon - \mu B) d\varepsilon \sim \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{1}{2} \mu B D(\varepsilon_F)$$

である。したがって、磁化 M は、

$$M = \mu(N_+ - N_-) = \mu B D(\varepsilon_F)$$

となる。ここで、式(12.14)から

$$N(\varepsilon) = \frac{V k^3}{3\pi^2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e \varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

両辺の対数をとると、

$$\ln N(\varepsilon) = \frac{3}{2} \ln \varepsilon + I$$

であるから (定数項をまとめて I とした)、

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

を利用して、

$$D(\varepsilon_F) = \left. \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{3N(\varepsilon_F)}{2\varepsilon_F}$$

となる。フェルミ準位のエネルギー ε_F をボルツマン定数 k_B で割った値 $\varepsilon_F/k_B \equiv T_F$ をフェルミ温度とすると、

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3N(\varepsilon_F)}{2k_B T_F}$$

となるので、

$$M = \frac{3\mu^2 N(\varepsilon_F)}{2k_B T_F} B$$

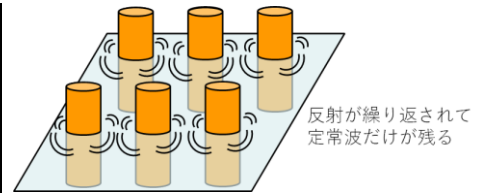
と導出される。つまり、この磁化率は温度に依らない (フェルミ準位のエネルギーで決まる)。

⁴⁷ 出典

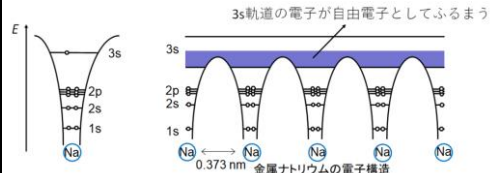
宇野, 津屋, 新関, 森田, 山下『キッテル固体物理学入門』第 8 版, 丸善, 2005.

Appendix 12. E バンドギャップと第一ブリルアンゾーン

外部電場をかけても、あるエネルギー（縮退した量子数の組 (n_x, n_y, n_z) に対応する）をもつ自由電子は常に定常波になってしまっていて、+電極側に流れない状態が存在する。これは、水面上の進行波を周期的に打ち込まれた杭の集団の中に生じさせようとする、その周期に依存した波長をもつ定常波がその杭の周期構造内で生じて、その波長をもつ進行波だけは発生しないことに相応する。伝導する電子がそのようなエネルギーの状態をとりえないことを“バンドギャップが生じる”という（図 12-31）。



48 周期的ポテンシャル $V(\vec{R})$ は第 3 回 P.13 でも説明したように、原子核に対応する格子点周囲のエネルギーになっている。



出典は次の通り。

百武慶文『量子力学 I の講義ノート』

<http://yoshi.sci.ibaraki.ac.jp/量子力学.pdf>

簡単にするために、1 次元空間でポテンシャルエネルギー U は周期 a で周期的であるとして、 $U(x) = U(x - a)$ とする。 $\psi(x)$ が定常的な波動関数であるとすると、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e(E - U(x))}{h^2}\psi(x) = 0$$

$$\therefore \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m_e(E - U(x))}{h^2}$$

$$= -\frac{8\pi^2m_e(E - U(x - a))}{h^2}$$

$$= \frac{1}{\psi(x - a)} \frac{d^2\psi(x - a)}{dx^2}$$

となる。ゆえに、

$$0 = \frac{d}{dx} \left\{ \psi(x - a) \frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x) \frac{d\psi(x - a)}{dx} \right\}$$

が成り立つので、両辺を積分すると (c を積分定数として)、

$$c = \psi(x - a) \frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x) \frac{d\psi(x - a)}{dx}$$

$$= \psi(x) \frac{d\psi(x + a)}{dx} - \psi(x + a) \frac{d\psi(x)}{dx}$$

を得る。この等式より

$$\frac{1}{\psi(x + a) + \psi(x - a)} \frac{d\{\psi(x + a) + \psi(x - a)\}}{dx} = \frac{1}{\psi(x)} \frac{d\psi(x)}{dx}$$

となるので、両辺を積分すると (D を積分定数として)

$$\psi(x + a) + \psi(x - a) = D\psi(x)$$

ここで $\lambda_{\pm} = (D \pm \sqrt{D^2 - 4})/2$ (複合同順) とおくと

$$\psi(x + a) - \lambda_- \psi(x) = \lambda_+ (\psi(x) - \lambda_- \psi(x - a))$$

を得る。そこで

$$\psi(x) - \lambda_- \psi(x - a) \equiv \phi(x)$$

とおけば、 $\phi(x)$ は

$$\phi(x) = \lambda_+ \phi(x - a) \quad \downarrow$$

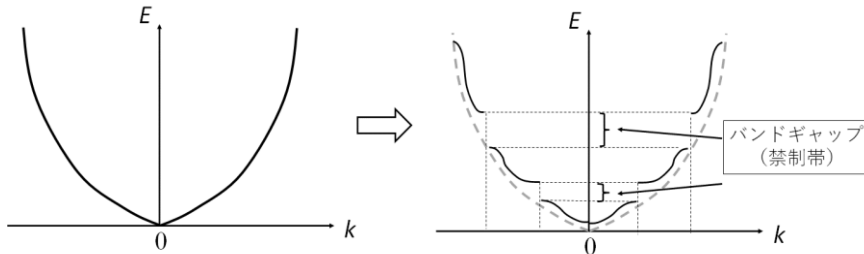


図 12-31 バンドギャップ

^{ブロッホ} Bloch は周期的ポテンシャル $V(\vec{R})$ に対するシュレーディンガー方程式の解は、次の特別な形をとらねばならないという定理を証明した⁴⁸。

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

ここで、 $u_k(\vec{r})$ は $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$ を満たす。つまり、電子の波動関数は周期的ポテンシャルが反映された進行波となる。

自由電子に近いモデルを用いて、図 12-31 のような周期的ポテンシャルにおける波動関数を導こう。このポテンシャルは Kronig と Penney^{クローニツヒ ペニー} によって導入された。

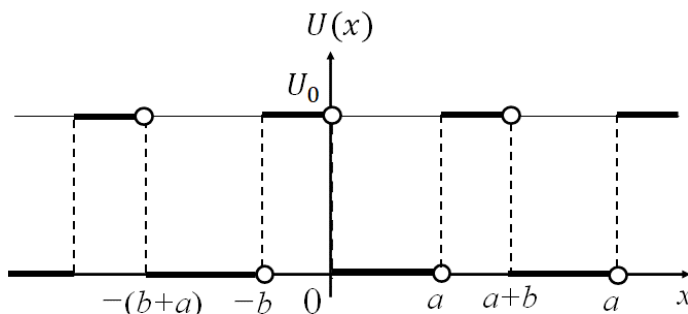


図 12-31 クローニツヒとペニーによって導入された井戸型周期ポテンシャル

波動方程式は

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi$$

である。領域 $0 < x < a$ においては、 $U(x) = 0$ であって、 $k_1 = \sqrt{\frac{8\pi^2m_e E}{h^2}}$ とお

いて一般解を

$$\psi_1 = A \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x)$$

とかくことができる (A, B は定数)。

領域 $-b < x < 0$ は障壁の内部にあるので、 $k_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2m_e(U_0 - E)}{h^2}}$ とお

($U_0 > E$ とする)、一般解を

$$\Psi_2 = C \exp(k_2 x) + D \exp(-k_2 x)$$

とかくことができる (C, D は定数)。

定数 A, B, C, D は、連続かつ滑らか (微分可能) であるとして、境界条件

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0) \quad \text{かつ} \quad \left. \frac{d\Psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\Psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

を満たす必要があるので、

$$A + B = C + D \quad \text{①}$$

$$ik_1(A - B) = k_2(C - D) \quad \text{②}$$

である。また、領域 $a < x < a + b$ の解は、領域 $-b < x < 0$ における解とブロッホの定理で

$$\psi(a < x < a + b) = \psi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)}$$

でむすばれなくてはならない。 $\psi(a)$ と $\psi(-b)$ で関連付けるので、

$$A\exp(ik_1a) + B\exp(-ik_1a) = \{C\exp(-k_2b) + D\exp(k_2b)\}e^{ik(a+b)} \quad \text{③}$$

$$ik_1\{A\exp(ik_1a) - B\exp(-ik_1a)\} = k_2\{C\exp(-k_2b) - D\exp(k_2b)\}e^{ik(a+b)} \quad \text{④}$$

となる。①~④を満たす定数 A, B, C, D の連立方程式を解く。実際には、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ ik_1 & -ik_1 & -k_2 & k_2 \\ \exp(ik_1a) & \exp(-ik_1a) & -\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) & -\exp(k_2b)\exp(ik(a+b)) \\ ik_1\exp(ik_1a) & -ik_1\exp(ik_1a) & -k_2\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) & k_2\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0$$

について、 A, B, C, D いずれも 0 とならないようにするために、行列式が

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ ik_1 & -ik_1 & -k_2 & k_2 \\ \exp(ik_1a) & \exp(-ik_1a) & -\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) & -\exp(k_2b)\exp(ik(a+b)) \\ ik_1\exp(ik_1a) & -ik_1\exp(ik_1a) & -k_2\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) & k_2\exp(-k_2b)\exp(ik(a+b)) \end{vmatrix} = 0$$

となればよい。 $\exp(ik(a+b)) = \lambda$ とおいて余因子展開 (第 6 回 Appendix 6. C) を適用すると⁴⁹,

$$4ik_1k_2(\lambda^2 + 1) - 8ik_1k_2\lambda \cos(k_1a) \cosh(k_2b) + 4i(k_1^2 - k_2^2)\lambda \sin(k_1a) \sinh(k_2b) = 0$$

となる。いま、 $\lambda + \left(\frac{1}{\lambda}\right) = \exp(ik(a+b)) + \exp(-ik(a+b)) = 2\cosk(a+b)$ であることを用いて整理すると、

$$\cos(k_1a) \cosh(k_2b) + \frac{k_1^2 - k_2^2}{2k_1k_2} \sin(k_1a) \sinh(k_2b) = \cosk(a+b)$$

さらに簡単にするために、ポテンシャル障壁の面積 U_0b を一定にしたまま、幅 $b \rightarrow 0$ 、高さ $U_0 \rightarrow \infty$ ($k_2 \rightarrow \infty$) の極限をとる。すると、

$$k_2b \sim 0, \cosh(k_2b) \sim 1, \sinh(k_2b) \sim k_2b, a + b \sim a, \frac{k_1^2 - k_2^2}{2k_1k_2} \sim \frac{k_2}{2k_1}$$

と近似できるので、

$$\cos(k_1a) + \frac{k_2^2b}{2k_1} \sin(k_1a) = \coska \quad \text{⑤}$$

となる。今、パラメータ P (ポテンシャル障壁の大きさの影響を表す) を

$$P = \frac{ak_2^2b}{2} = \frac{ab}{2} \frac{8\pi^2m_e(U_0 - E)}{h^2} \sim \frac{4\pi^2m_eU_0}{h^2} ab$$

とおくと、⑤は

$$\cos(k_1a) + P \frac{\sin(k_1a)}{k_1a} = \coska$$

となる。 $P \rightarrow 0$ のときは

$$k_1 = k \Leftrightarrow \sqrt{\frac{8\pi^2m_eE}{h^2}} = k \Leftrightarrow E = \frac{h^2k^2}{8\pi^2m_e}$$

なので、自由電子に近いモデルとなる。

$P \rightarrow \infty$ のときは

$$\sin(k_1a) = 0 \quad \therefore k_1a = n\pi \quad (n \text{ は整数})$$

となるので、

↑

である波動方程式の解となる。ここで

$$\phi(x) = \lambda_+^n \phi(x - na)$$

となるので、波動関数が発散しないためには

$$|\lambda_+| = 1 \Leftrightarrow \lambda_+ = \exp(i\theta)$$

がなりたつ。すなわち

$$\phi(x) = \phi(x - a)\exp(i\theta)$$

⁴⁹ 出典は次の通り。

土屋英昭 『光デバイス工学特論テキスト』

<https://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-nanoelectronics/Japanese/tsuchiya/hikaridebaisu/hikaridevice2010.pdf>

(最終閲覧日 2023 年 3 月 1 日)

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}} a = n\pi \Leftrightarrow E = \frac{h^2 n^2}{8m_e a^2}$$

無限大の井戸型ポテンシャル（幅 a ）の自由粒子モデルとなる。 P が有限の値の時、 k を $k \pm \frac{2n\pi}{a}$ と変化させても $\cos\left[\left(k \pm \frac{2n\pi}{a}\right)a\right] = \cos ka$ となるので、エネルギー分散図は $\frac{2\pi}{a}$ を周期とする周期関数となる。 $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ の範囲で繰り返しを表示することができ、この範囲を第一ブリルアンゾーンとよぶ（図 12-32）。

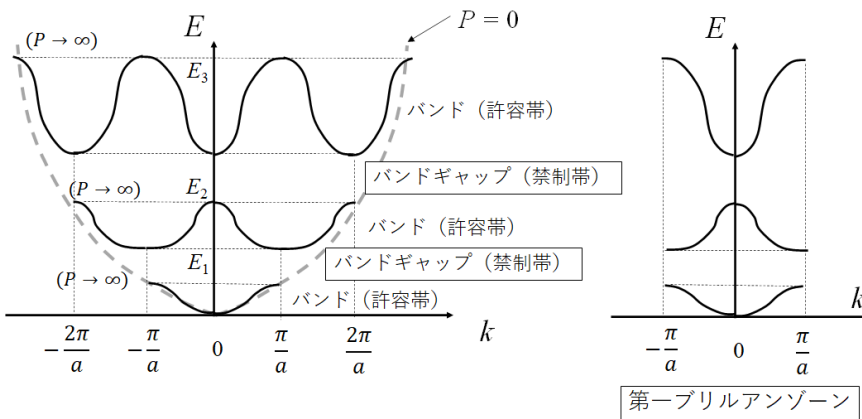


図 12-32 バンドとバンドギャップの形成に関する
クローニッヒ・ペニーのモデル

Appendix 12. F シュレーディンガー方程式によるロンドンの分散エネルギーと交換斥力の導出⁵⁰

ここでは最も単純な例として、基底状態にある 2 個の He 原子間にはたらく相互作用に取り組む⁵¹。He 原子どうしが近づいた際の状態について、He 原子 A, B の波動関数をそれぞれ ψ_A, ψ_B とおくと、He-He の二原子凝集体の波動関数 Ψ は、

$$\Psi = \psi_A \psi_B$$

であり、ボルン-オッペンハイマー近似のもとで、シュレーディンガー方程式

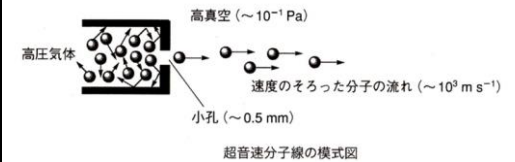
$$\left\{ -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_3^2 - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_4^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{3A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{3B}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{4A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{4B}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^4 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{4e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi$$

を満たす。ここで、電子（質量は m_e ）1, 2, 3, 4 と原子核 A, B との距離を

50 出典：

大野公一『量子物理化学』東京大学出版会, p.302-307 (1989)

51 極低温の超音速分子線で He₁₀ や He₃₀ などの凝集体（ファンデルワールス錯体分子とよぶ）が生成することが実験的に知られており、その結合エネルギーは、9.15 J mol⁻¹と極めて小さい。



それぞれ r_{iA}, r_{iB} とし、電子間距離を r_{ij} 、原子核間距離を R としている。このままでは解くことができないので、

$$\hat{H}_A = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \sum_{i=1}^2 \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

$$\hat{H}_B = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_3^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_4^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{34}} - \sum_{i=3}^4 \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}}$$

を満たすハミルトニアンおよびハミルトニアン \hat{H}' を考えることで、

$$(\hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}')\Psi = E\Psi \quad \text{ただし} \quad \hat{H}_A\psi_A = E_A\psi_A, \quad \hat{H}_B\psi_B = E_B\psi_B$$

と書き直すことにする。原子核間距離 R を ∞ にとれば \hat{H}' はゼロになるので、摂動項とみなしてよい。ここで、 R が大きい場合は、 \hat{H}' は各 He 原子での原子核と電子がなす双極子どうしのポテンシャルエネルギー V と考えてよい。これは、クーロン引力を考えれば

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{3B}} \right)$$

であり、電子 1, 3 の座標を右図のようにそれぞれ (x_1, y_1, z_1) (原子核 A を原点にした座標)、 (x_3, y_3, z_3) (原子核 B を原点にした座標) とおくと、

$$r_{13} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2}$$

$$r_{1A} = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2}$$

$$r_{3B} = \sqrt{x_3^2 + y_3^2 + (z_3 + R)^2}$$

とかける。これら座標の値が R より著しく小さい場合、

$$\frac{1}{r_{13}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{1}{2} \left\{ \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{R^2} \right\} + \frac{34R^2(z_1 - z_2)^2}{8R^4} + \dots \right]$$

$$\frac{1}{r_{1A}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{1}{2} \left\{ \frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 - 2Rz_1}{R^2} \right\} + \frac{34R^2 z_1^2}{8R^4} + \dots \right]$$

$$\frac{1}{r_{3B}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{1}{2} \left\{ \frac{x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 + 2Rz_3}{R^2} \right\} + \frac{34R^2 z_3^2}{8R^4} + \dots \right]$$

と展開させることができるので、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2)$$

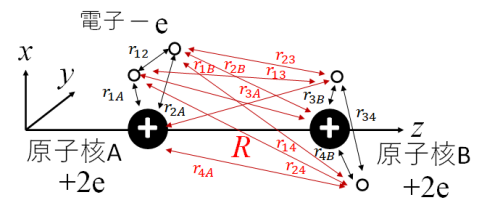
となる。したがってハミルトニアン \hat{H}' は

$$\hat{H}' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 (2\hat{z}_i \hat{z}_j - \hat{x}_i \hat{x}_j - \hat{y}_i \hat{y}_j)$$

とかける。摂動法 (第 4 回 Appendix 4. G) を適用すると、摂動のないエネルギー E_0 、1 次の補正項 E' 、2 次の補正項 E'' はそれぞれ次のように表される。

$$E^0 = E_A + E_B = 2E_A = 2 \int \psi_A^* \hat{H}_A \psi_A d\tau$$

$$E' = \int \Psi_0^* \hat{H}' \Psi_0 d\tau = \int \psi_A^* \psi_B^* \hat{H}' \psi_A \psi_B d\tau$$



$$E'' = \sum_k \frac{H'_{0k}H'_{k0}}{E_0 - E_k}$$

ただし、 Ψ_0 は基底状態、 $\Psi_k (k = 1, 2, \dots)$ は励起状態の波動関数（エネルギーは E_k ）をそれぞれ表している。そして H'_{0k} は

$$H'_{0k} = \int \Psi_0^* \hat{H}' \Psi_k d\tau$$

という状態遷移を表す。ここで、 E_0 も E' も He-He の凝集体形成には関係ない（ $\int \psi_A^* x_i \psi_A dx_i$ は奇関数の積分なのでゼロになる）ことから、分散エネルギーは E'' に相当する。

まず、励起状態と基底状態の差を平均した値 $\langle E_k - E_0 \rangle$ は、各 He 原子のイオン化エネルギー I_A, I_B の和とみなせる（平均励起エネルギー近似とよぶ）ため、

$$E'' = - \sum_k \frac{H'_{0k}H'_{k0}}{I_A + I_B}$$

となり、さらに

$$\begin{aligned} \sum_k H'_{0k}H'_{k0} &= \int \Psi_0^* \hat{H}' \Psi_k \Psi_k^* \hat{H}' \Psi_0 d\tau = \int \Psi_0^* \hat{H}' \hat{H}' \Psi_0 d\tau \\ &= \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \int \psi_A^* \psi_B^* \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 (\hat{x}_i^2 \hat{x}_j^2 + \hat{y}_i^2 \hat{y}_j^2 + 4\hat{z}_i^2 \hat{z}_j^2) \psi_A \psi_B d\tau \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\hat{r}_i^2 = \hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2 + \hat{z}_i^2$ とおくと、

$$\int \psi_A^* \hat{x}_i^2 \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \hat{y}_i^2 \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \hat{z}_i^2 \psi_A d\tau = \frac{1}{3} \int \psi_A^* \hat{r}_i^2 \psi_A d\tau$$

であるので（ i を j として、 ψ_A を ψ_B としても成り立つ）、

$$\sum_k H'_{0k}H'_{k0} = \frac{2}{3} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \sum_{i=1}^2 \int \psi_A^* \hat{r}_i^2 \psi_A d\tau \sum_{j=3}^4 \int \psi_B^* \hat{r}_j^2 \psi_B d\tau$$

となる。ここで、He 原子 A の分極率 α_A は、

$$\alpha_A = \frac{2e^2}{3I_A} \sum_{i=1}^2 \int \psi_A^* \hat{r}_i^2 \psi_A d\tau$$

とかけるので（He 原子 B の分極率 α_B も同様）⁵²、

$$E'' = - \frac{3}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6}$$

を得る。このことから、分散エネルギーは負の値であり、He 原子間ひいては分子間に引力を与え、距離 R のみならずイオン化エネルギーと分極率に依存することがわかる。つまり、イオン化エネルギーの大きな分子が異方的で接触面積が大きくなるように近接できるほど、分散力は強くなる。

次に、交換斥力を説明しよう。He-He 軌道の波動関数だけでなくスピンの波動関数もあわせた全波動関数 Φ を、スレーター行列式（第 11 回 P.4 欄外）を用いて表すと（1s 軌道に限定する）、

⁵² 分極率：

電気感受率ともよぶ。電場で誘起される原子や分子の電気双極子モーメント \vec{P} が電場 \vec{E} に比例するとしたときの比例係数をさす。

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

例えば z 軸方向で電場 E がかかっているとすると、電子のふるまいのハミルトニアン \hat{H} は電場がないときのハミルトニアン \hat{H}_0 を用いて

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + ezE$$

と表され、これを満たす波動関数を考える。摂動法を適用すると、2 次の補正項として電場に比例する係数があらわれる。詳細は量子力学のテキストを参照。

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_A(1)\alpha(1) & \psi_A(1)\beta(1) & \psi_B(1)\alpha(1) & \psi_B(1)\beta(1) \\ \psi_A(2)\alpha(2) & \psi_A(2)\beta(2) & \psi_B(2)\alpha(2) & \psi_B(2)\beta(2) \\ \psi_A(3)\alpha(3) & \psi_A(3)\beta(3) & \psi_B(3)\alpha(3) & \psi_B(3)\beta(3) \\ \psi_A(4)\alpha(4) & \psi_A(4)\beta(4) & \psi_B(4)\alpha(4) & \psi_B(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

この全波動関数の基底状態のエネルギー E^{tot} は, $\hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}' = \hat{H}$ として

$$E^{tot} = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

と求まる。ここで計算結果のみを示すと,

$$E^{tot} = E_A + E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + J - K - L$$

と表される。ここで,

$$J = 4 \int \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} \right) \psi_A(1)^* \psi_A(1) \psi_A(2)^* \psi_A(2) d\tau$$

$$K = 2 \int \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \right) \psi_A(1)^* \psi_B(1) \psi_A(2)^* \psi_B(2) d\tau$$

$$L = 4 \int \psi_A(1)^* \psi_B(1) d\tau \times \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_A(1)^* \psi_A(1) \psi_A(2)^* \psi_B(2) d\tau$$

であり, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + J - K - L$ の項は R が小さくなると, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ とともに正の大きな値となり⁵³, 強い斥力の原因となるため, 交換斥力とよばれる。

Appendix 12. G 原子振動のトンネル現象⁵⁴

第4回 P.20 で調和振動子モデルによる原子振動のエネルギーは, 式(4.74)

にある通り ($\alpha = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{h}$ とおいている),

$$E_v = \frac{h\alpha}{4\pi^2\mu} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

と表される (k はバネ定数, μ は換算質量, v は振動の量子数で $v = 0, 1, 2, \dots$)。このエネルギーから各振動準位での振動子の最大振幅 a ($a > 0$) を見積もるには, このエネルギーと調和振動子のポテンシャルエネルギーが等しいとして,

$$\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} k a^2 \quad \therefore a = \sqrt{\frac{2v+1}{\alpha}}$$

例えば, $v = 0$ のときに, 波動関数 $\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$ が最大振幅 a

よりも大きな振幅をもつ確率は

$$\begin{aligned} \int_a^\infty \Psi_0^*(x) \Psi_0(x) dx + \int_{-\infty}^{-a} \Psi_0^*(x) \Psi_0(x) dx &= 2 \int_a^\infty |\Psi_0(x)|^2 dx \\ &= 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_a^\infty \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_1^\infty \exp(-z^2) dz = 0.157 \end{aligned}$$

であることがわかる⁵⁵。

⁵³ ここまでの説明では, 交換斥力が R^{12} に反比例して大きくなることはわからず, より詳細な計算を要する。一方で,

バッキンガム Buckingham は原子間距離を説明するために,

$$U(R) = A \exp(-BR) - \frac{C}{R^6}$$

という別のポテンシャル (バッキンガムのポテンシャル) を提案している (A, B, C は定数)。この斥力は, 閉殻の電子が互いの原子軌道に侵入するときを生じるものとしている。

⁵⁴ 出典:

真船文隆「量子化学」化学同人, p.194-196.

⁵⁵ 式変形の最後は, $z = \sqrt{\alpha}x$ で置き換えた。 $dz = \sqrt{\alpha}dx$ である。積分区間については, $x = a = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ では z は 1 となる。

最後の数値の計算には WolframAlpha を用いた。

<https://ja.wolframalpha.com/examples/mathematics/>

Appendix 12. H 有限のポテンシャルエネルギーの壁の厚みが a であるときの電子のふるまいと透過係数の導出⁵⁶

ポテンシャルエネルギーが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (0 < x < a) \\ 0 & (x > a) \end{cases}$$

 であるとき、領域 1 では、 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = E \psi_1$ より、

$$\psi_1(x) = A'' e^{ik_1 x} + B'' e^{-ik_1 x} \quad (x < 0)$$

 領域 2 では、 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + V_0 \psi_2 = E \psi_2$ より ($E < V_0$ とする)、

$$\psi_2(x) = C'' e^{k'_2 x} + D'' e^{-k'_2 x} \quad (0 < x < a)$$

 領域 3 では、 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} = E \psi_3$ より、

$$\psi_3(x) = E'' e^{ik_1 x} + F'' e^{-ik_1 x} \quad (x > a)$$

 が一般解として成り立つ ($A'', B'', C'', D'', E'', F''$ は定数)。ただし、

$$k_1 = \left(\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad k'_2 = \left(\frac{8\pi^2 m_e (V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

 とおいた。領域 3 から領域 1 へ進行する波動関数は無視できるとした上で ($F'' = 0$)、境界条件 ($x = 0, a$ で連続かつ微分可能) を考えると、

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

からは、

$$A'' + B'' = C'' + D'', \quad ik_1(A'' - B'') = k'_2(C'' - D'')$$

また、

$$\psi_2(a) = \psi_3(a), \quad \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_3}{dx} \right|_{x=a}$$

からは、

$$C'' e^{k'_2 a} + D'' e^{-k'_2 a} = E'' e^{ik_1 a}, \quad k'_2 C'' e^{k'_2 a} - k'_2 D'' e^{-k'_2 a} = ik_1 E'' e^{ik_1 a}$$

となる。ゆえに、

$$ik_1[A'' - (C'' + D'' - A'')] = k'_2(C'' - D'')$$

$$2ik_1 A'' = (ik_1 + k'_2)C'' + (ik_1 - k'_2)D''$$

となる。さらに、

$$2k'_2 C'' e^{k'_2 a} = (k'_2 + ik_1) E'' e^{ik_1 a}$$

$$C'' = \frac{(k'_2 + ik_1) E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2 e^{k'_2 a}}$$

および、

$$2k'_2 D'' e^{-k'_2 a} = (k'_2 - ik_1) E'' e^{ik_1 a}$$

$$D'' = \frac{(k'_2 - ik_1) E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2 e^{-k'_2 a}}$$

 と変形できる。よって、 C'', D'' を消去して A'' と E'' の関係を求めると、

$$2ik_1 A'' = (ik_1 + k'_2) \frac{(k'_2 + ik_1) E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2 e^{k'_2 a}} + (ik_1 - k'_2) \frac{(k'_2 - ik_1) E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2 e^{-k'_2 a}}$$

$$= \frac{E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2} \left[\frac{(k'_2 + ik_1)^2}{e^{k'_2 a}} + \frac{-(ik_1 - k'_2)^2}{e^{-k'_2 a}} \right]$$

$$= \frac{E'' e^{ik_1 a}}{2k'_2} [(k'_2{}^2 - k_1^2 + 2ik_1 k'_2) e^{-k'_2 a} + (k_1^2 - k'_2{}^2 + 2ik_1 k'_2) e^{k'_2 a}]$$

となることから、

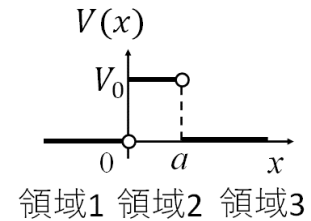
$$\frac{E''}{A''} = \frac{4ik_1 k'_2 e^{-ik_1 a}}{k_1^2 (e^{k'_2 a} - e^{-k'_2 a}) - k'_2{}^2 (e^{k'_2 a} - e^{-k'_2 a}) + 2ik_1 k'_2 (e^{k'_2 a} + e^{-k'_2 a})}$$

$$= \frac{4ik_1 k'_2 e^{-ik_1 a}}{2(k'_2{}^2 - k_1^2) \sinh(k'_2 a) + 4ik_1 k'_2 \cosh(k'_2 a)}$$

 と求まる⁵⁷。ここで、透過係数 T は

$$T \equiv \frac{\text{領域 3 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}}{\text{領域 1 で正の方向に流れる電子の確率} \times \text{速度} \times \text{個数}} = \frac{|E''|^2}{|A''|^2}$$

⁵⁶ 出典：

 McQuarrie, Simon, *Physical Chemistry, Problems and Solutions*, Heather Cox, p.105-110 (1997).

⁵⁷ 式変形には次を用いた。

$$\sinh u = \frac{e^u - e^{-u}}{2}$$

$$\cosh u = \frac{e^u + e^{-u}}{2}$$

であることから

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{(4ik_1k'_2e^{-ik_1a})^2}{(2(k'_2 - k_1^2)\sinh(k'_2a) + 4ik_1k'_2\cosh(k'_2a))^2} \\
 &= \frac{16k_1^2k'_2^2}{4(k'_2 - k_1^2)^2\sinh^2(k'_2a) + 16k_1^2k'_2^2\cosh^2(k'_2a)}
 \end{aligned}$$

ここで、 $\cosh^2 u = 1 + \sinh^2 u$ をもちいて

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{16k_1^2k'_2^2}{(4k_1^4 - 8k_1^2k'_2^2 + 4k_1^4)\sinh^2 k'_2a + 16k_1^2k'_2^2\sinh^2 k'_2a + 16k_1^2k'_2^2} \\
 &= \frac{16k_1^2k'_2^2}{4(k_1^2 + k_1^2)^2\sinh^2 k'_2a + 16k_1^2k'_2^2} \\
 &= \frac{4}{4 + \frac{(k_1^2 + k_1^2)^2}{k_1^2k'_2^2}\sinh^2 k'_2a}
 \end{aligned}$$

が得られる。 $k_1 = \left(\frac{8\pi^2m_eE}{h^2}\right)^{1/2}$, $k'_2 = \left(\frac{8\pi^2m_e(V_0-E)}{h^2}\right)^{1/2}$ を代入して $r = E/V_0$ とおくと

$$T = \frac{1}{1 + \frac{\sinh^2\{\sqrt{8\pi^2m_eV_0(1-r)} a/h\}}{4r(1-r)}}$$

が導かれる。

演習問題

周期表の一部は以下の通りである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

[12-1]

リン化アルミニウム AlP のダイヤモンド類似構造（リンとアルミニウムの原子が交互に並んだダイヤモンド構造）をとる共有結合結晶のバンドギャップは、同周期のケイ素 Si の共有結合結晶（ダイヤモンド構造）のそれよりも大きいか小さいか答えよ。

[12-1]の略解：
大きい

[12-2]

図1は、 Na 原子の原子軌道の一部（ $3s$ 軌道と $3p$ 軌道）と Na 結晶のバンド構造（価電子のみ）を模式的に図示したものである。四角はエネルギーバンドを表し、その中には最も寄与の大きい原子軌道の名称を示している。図2は、塩化ナトリウム型酸化バナジウム VO 結晶のバンド構造を部分的に図示している。図2を書き写し、図1にならって V 原子と O 原子の原子軌道の一部（ V 原子の $3d$ 軌道と $4s$ 軌道、 O の $2s$ 軌道と $2p$ 軌道）を書き入れ、原子軌道とバンド構造の対応関係も含めて図2を完成させよ（ただし、図1、図2ともに四角の大きさは各バンドに収容できる電子数を反映していないことに注意すること）。また、この VO 結晶は絶縁体か導体（半導体を含む）かを答えよ。

[12-2]の略解：

下から3段目の VO のバンド構造が V の t_{2g} 軌道（ d 電子は3個）に由来する。よって、 VO 結晶は導体である。
（実際には VO は常温で半導体で、昇温すると導体へ相転移する）。

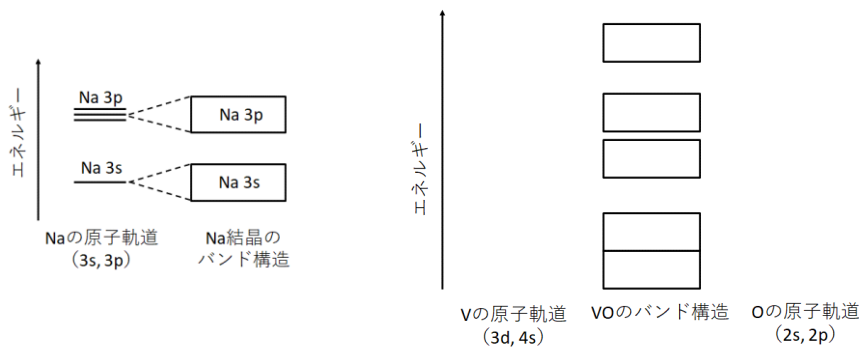


図1 Na の原子軌道と Na 結晶のバンド構造

図2 V 、 O の原子軌道と VO 結晶のバンド構造

[12-3]

半導体であるゲルマニウム Ge 固体に亜鉛 Zn をドーピングした固体は、 n 型半導体と p 型半導体のどちらであるか。ガリウムヒ素 GaAs でできた半導体の中のガリウムの一部がリン P に置き換えられた固体ではどうか。

[12-3]の略解：

Zn をドーピングした Ge : p 型半導体
 P をドーピングした GaAs : n 型半導体