

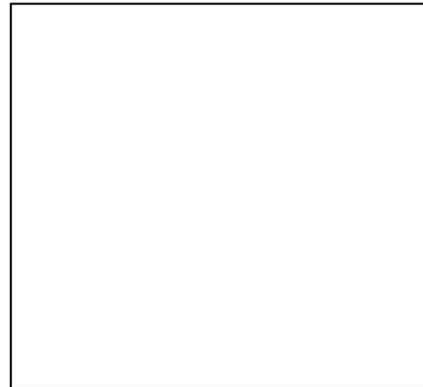
3 回生特別実験Ⅱの手引き (3 回生の皆さんへ)

2004.10.09

表面物理研究室 星野

(1) 水素原子の電子雲を描く

まず、水素原子をイメージしてみましょう！
(右の枠の中に自分の思い描いた水素原子を描いてください)



おそらく、皆さんが書いた水素原子モデルは、正しいものでしょう。古典的なモデルでは、原子核の周りを 1 個の電子が、半径 0.529\AA (ボーア半径) でぐるぐる回っています。しかし、水素原子にはそれ以外にもたくさんの形をしたものが存在します。

大学 2 回生までは、それらの形を知る手段を皆さんは持っていませんでしたが、シュレーディンガーの波動方程式が解けると、さまざまな水素原子の形(⇒電子の分布)を(簡単に)知ることができます。幸い、水素原子だけは解析的に(⇒紙と鉛筆だけでという意味)方程式を解くことができます。(それ以外の原子分子は手では解けません。というより、解析的に解ける現象の方が稀ですが・・・)

では、波動方程式を解くと一体何が出てくるのか？という根本的な問題に当たります。そこからは、一般的に言えば、(1) 波動関数(固有状態, 固有関数)と(2) その状態のエネルギー(固有値)が出てきます。(でもこのままでは、抽象的で何のことやらはつきり分からないでしょう。)

今は、水素原子に限ると、

波動関数 $\Psi(x,y,z,t)$: ある位置 (x,y,z) である時刻 t に水素原子が持っている電子を発見する確率みたいなもの。(正確には、複素共役 Ψ^* を掛けたもの $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ が確率です)

となります。

(もっと厳密には、ある"点"で電子を発見する確率はゼロなので、 $|\Psi(x,y,z)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$ という厚みを持たせ、かつ積分量が 1 に規格化されている必要がありますが・・・。今はそんな細かいことは抜きにします。)

なぜ、こんなにややこしくなるかと言うと、水素原子の電子はいつも必ずボーア半径の軌道上にいるという訳ではない(というより、ある決まった軌道上にいることが許されない! ⇒不確定性原理から) という条件があるからです。したがって、ある位置 (x,y,z) に電子が居る確率 $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ というものを持ち出さざるを得なくなったのです。つまり、1つの電子でも、ときには原子核の近くにいることもあるし、遠くにいることもあります。

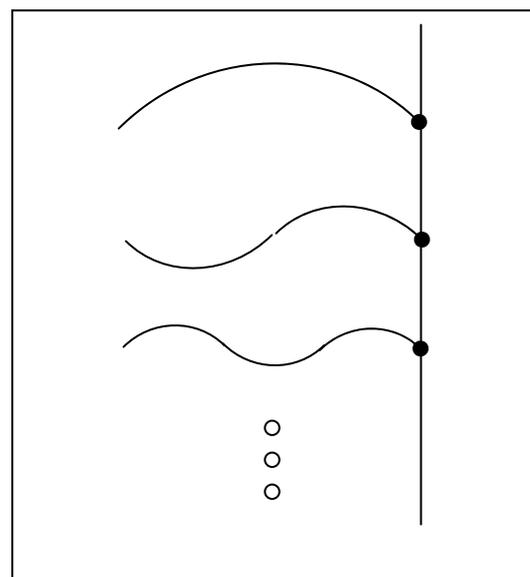
でも、ある位置 (x,y,z) で電子を発見する確率が、時間によって変わってしまうようだと、今日の水素原子と明日の水素原子の形が変わってしまうことにも成りかねないので、位置 (x,y,z) での電子存在確率 Ψ が、時刻 t の関数であってはなりません。このような電子を発見する確率が時間に依存しない状態を、**定常状態**といいます。したがって、電子の分布確率は $\Psi(x,y,z,t)$ から、時刻 t を取り除いて $\Psi(x,y,z)$ としましょう。

このようなある定常状態では、周りから見れば一見穏やかで何も起こっていないように感じることでしょう(水素原子を思い浮かべてください)。したがって、このような系のエネルギーは時間的に大きくなったり、小さくなったりするようなことはなく、ある決まった値になります。たとえば、水素原子の電子は、(基底状態では) -13.6 eV という決まったエネルギーを持っています。定常状態で電子が持つエネルギーのことを、エネルギー固有値と言って、波動方程式から得ることができます。(原子の場合は、固有値のことを電子の束縛エネルギーということが多いです)

結局、(定常状態での)波動方程式から、ある位置 (x,y,z) での電子の分布と、電子の束縛エネルギー値が得られます。これらが分かると、まさにそれは水素原子が分かったということになるではありませんか!

しかしながら、定常状態は1つだけしかないというわけではありません。例えば、長さ2mくらいのヒモの片方を何かに結び付けて、もう片方を手で上下に動かして波を作ったとします。どんな波ができるでしょうか?

まず、ゆっくり揺らすと、一番波長の長い波つまり節がないもの(⇒基底状態: $n=1$)ができます。もう少し、腕からエネルギーを加えると、節が1つの波(第一励起状態: $n=2$)ができ、さらに速く動かすと、節の数が増えていきます($n=\dots$)。波が安定的に存在できるのは、これらの条件以外にはなく、図に示したような



波以外は、安定して存在することはありません。これが、ヒモの振動に対する定常状態(波の場合は定常波)です。("n" という番号を量子数と呼ぶことにしましょう)
当然、水素原子でも、必ずある決まった原子の形(電子雲の形)しか安定的に存在できません。

そこで、今回は数 Å くらいの範囲で、3次元空間にわたってグラフィックスでこの水素原子の電子分布を描いてみよう！というのが課題なのです。ヒモの振動と同様に、水素原子にも、第1励起状態、第2励起状態、第n励起状態が存在します。今までは、基底状態しか知り得なかったと思いますが、励起状態も含めてどのように電子の確率分布が変わるのか、各自でトライしてみましよう！っていう課題です。

では、描いてみる準備として何が必要でしょう？

究極的には、ある位置(x,y,z)での電子の存在確率 $|\Psi|^2$ (Ψ :波動関数という)が分かればいいわけです。これは、今まで説明したように、水素原子に対する波動方程式の解です。

したがって、方程式を解かないといけないのですが、式を持ち出して細かいことを言っても、混乱すると思うので飛ばします。言葉で言うと、シュレーディンガーの波動方程式で、水素原子の場合、ポテンシャル $V(r)$ として

$$V(r) = -e^2/r$$

境界条件

$$r \rightarrow \infty \text{ で } E \rightarrow 0, \Psi \rightarrow 0$$

として、極座標系で解くことになります。 $\Psi(x,y,z) \rightarrow \Psi(r,\theta,\phi)$

波動方程式は いろいろな系に適用されるが、結局その系にあったポテンシャルと境界条件の下で解くだけ。
自由粒子であれば、 $V(r) = 0$
調和振動子なら、 $V(r) = m\omega^2 x^2/2$ など。

頑張って鉛筆で計算していくと、結構ややこしい(美しいと思う人もいるかもしれないが...)電子波動関数が得られます(⇒これでやっと、電子雲が描ける!)。先ほどの、ヒモの振動の場合は、n という番号(量子数)のみで定常状態が決まりましたが、水素原子の場合は、(n,l,m)の3つの量子数を指定して、その電子状態が決定されます。その式は(シュレーディンガー波動方程式の解)、

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$$

となります。

ここで、 $R_{nl}(r)$ は、ラゲールの陪多項式、 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ は球面調和関数。

(名前はどうでもいいんですが、それらの式は量子数を与えるととても簡単な式になって、解析関数なのですぐにグラフも描けます。量子力学や物理数学の講義でやるような、一般的な式の形で書くと、同じ式でも拒否反応を起こしそうですが…)

この展開式は、先週配布した中に書かれています。

例えば、 (n,l,m) が $(1,0,0)$ のときは、(1s 軌道=基底状態を知りたいとき)

$$\begin{aligned}\Psi(r,\theta,\phi) &= R_{10}(r) \cdot Y_{00}(\theta,\phi) \\ &= \frac{2}{a^{3/2}} e^{-\frac{r}{a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\end{aligned}$$

(n,l,m) が $(2,1,0)$ のときは、(2p, $m=0$ 軌道を知りたいとき)

$$\begin{aligned}\Psi(r,\theta,\phi) &= R_{21}(r) \cdot Y_{10}(\theta,\phi) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta\end{aligned}$$

(n,l,m) が $(2,1,1)$ のときは、(2p, $m=1$ 軌道を知りたいとき)

$$\begin{aligned}\Psi(r,\theta,\phi) &= R_{21}(r) \cdot Y_{11}(\theta,\phi) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\phi}\end{aligned}$$

a は、ボーア半径

ここで、 (n,l,m) の採ることのできる値にちょっとした決まりがあります。

n (=主量子数)は 1 以上の整数であれば、なんでも OK です。

l (=角運動量子数)は 0 以上 n (主量子数)未満 (順に、 s, p, d, f, g, \dots)

m (=磁気量子数)は、 $-l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l$

< 着目点 >

(A) 横軸 r 、縦軸 $\Psi(r)(=R_{nl}(r))$ のグラフ \Rightarrow 電子の動径分布関数と言う

(θ,ϕ) に関しては、積分したような量にする。

\Rightarrow 波動関数は規格化されているから、その積分量は既に 1 となっている。

したがって、 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ は、1 としてよい。

(B) 2次元平面内に(3次元で描いてもいいですが)、水素原子の電子分布を描く
(いくつか、適当に軌道 (n,l,m) を選んで！)

(C) …

では、実際に水素原子の電子雲を描くテクニックを解説しましょう。すでに、計算機物理等で乱数を使った経験がある人もいると思います。今回は、一様乱数を発生させ棄却法を用い、電子雲を描きます。

[乱数の使い方]

一様乱数のサブルーチンは、いろいろありますが、すでに持っている人はそれを使ってもらって結構です。代表的なものとして、URAND2 というものがあります。まず URAND2 では、[0,1]の範囲で一様な乱数を発生させます。

呼び出す際には、

CALL URAND2(4, POINT, IR)

ここで、第一の引数としては、一度に発生させたい乱数の個数を指定します。

第二引数(POINT)は、発生させた乱数を格納するための配列で、一度に 4 つの乱数を発生させるときには、最初に配列宣言として、

DIMENSION POINT(4)

としておきます。

第三引数(IR)は、乱数を発生させるための種で、まえもって適当な奇数を指定しておいてください。

そうすると、CALL 文を通過するたびに、[0,1]の範囲の 4 つの乱数が POINT(1), POINT(2), POINT(3), POINT(4)にそれぞれ格納されます。乱数の範囲を変えたいときは、後から POINT に適当な数値を掛けたりして調整します。これで、好きな範囲に一様乱数を発生させることができました。

[棄却法]

原子サイズに合うようにスケーリングされた一様乱数を(x,y,z)とします。あとは、この位置で見い出す電子の存在確率 (正確には、電子の個数 $4\pi r^2 |\Psi(x,y,z)|^2$) を棄却法により判定(⇒一様乱数で判定)し、電子の座標をプロットします。

(1) まず、波動関数 $\Psi(r;\theta,\phi)$ は極座標で表されるので、一様乱数(x,y,z)を極座標(r,θ,φ)に変換します。

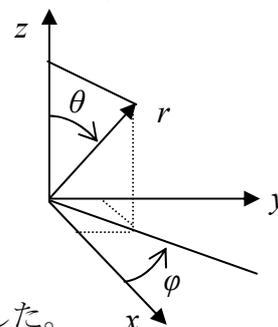
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \sin^{-1}(\sqrt{x^2 + y^2} / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$$

$$\phi = \tan^{-1}(y/x)$$

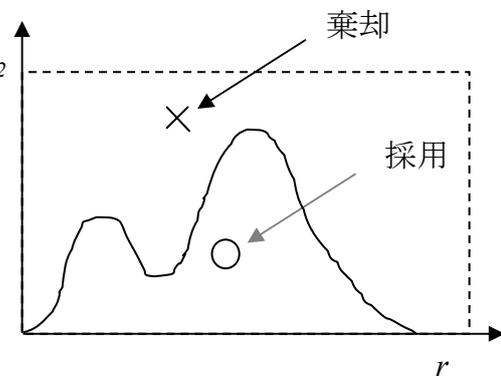
これで、やっと $R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$ に代入できる形になりました。

*各 Shell の波動関数は関数副プログラム(FUNCTION 文)で定義しておくとも楽かも。



ここで、 (r, θ, φ) を代入して得られた $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ は、3次元空間上のある点での電子の発見確率を表しています。この電子を発見する確率 $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ は、 r が小さいところほど当然大きくなります。しかしながら、実際電子は r の小さなところに、ぎゅうぎゅうに詰まっているわけではありません(少ない電子でも狭い領域に居るときは、発見確率が高くなる(\Rightarrow 電子密度 $\rho(r) = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$))。つまり、電子の発見確率と電子の個数とを区別する必要があります。今、問題にしているのは、電子密度ではなく実際の電子の個数分布ですので、電子密度に球殻の体積 $4\pi r^2 |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 \Delta r$ をかけたもので考える必要があります。するとこれは、 $4\pi r^2 \Delta r$ という球殻内の電子の個数となります。したがって、 $4\pi r^2 |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 \Delta r$ を全空間で積分すれば、原子の持つ電子の個数(水素原子なら 1)になるはずですが。

(2) たとえば、得られた波動関数がある動径方向で右図のようになったとしま $4\pi r^2 |\Psi|^2$ 。そのとき、その波動関数のグラフを十分にカバーできる領域(点線の枠)に一様乱数を降らせ、その一様乱数と $4\pi r^2 |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ の値との大小比較により、電子の分布確率を反映した2次元(3次元でOK)の電子分布が得られます。



ここがピンと来ない人が多いかも知れませんが、ゆっくり考えてみてください。一様乱数を発生し、そのままプロットすれば、ディスプレイ上にただ一様に点が分布するだけです。その位置での電子の存在確率を反映させて、出力したいのです。どうすればよいか？

今の場合、電子がそこにいるかいないかは確率で決まりますので、あるしきい値を用いて、いくつ以上はプロットし、いくつ以下はプロットしないという描き方ではダメです。

そこで、位置 (r, θ, φ) での電子分布 $4\pi r^2 |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ を、適当にスケールした一様乱数で判定し、プロットするのです。

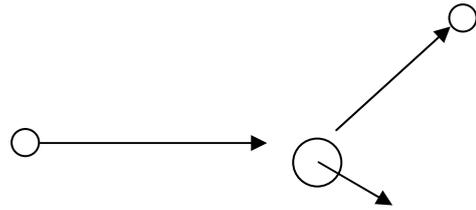
つまり、判定用の一様乱数が、分布関数値 $4\pi r^2 |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$ より小さい値を採れば、出力！グラフよりも大きな値であれば、棄却すればよいのです。

*メインプログラムの部分は、ほんの10行そこそこで作製できますよ。

(2) イオンの散乱軌道を描く

右図のように、とまっている原子に対してイオンを衝突させ、その散乱軌道を描いてみましょう！

ここで、イオンの散乱軌道を描くと言うのは、ある時刻 t でのイオンの位置 (x,y) を知ることにはほかなりません。



もし、相互作用ポテンシャルが分かっていたら、それぞれの運動方程式を解けばよいことになります。なぜなら、ポテンシャルはものを動かそうとする源であり、ポテンシャルの傾きは物体に力を与え、物体は加速度運動を始めます。次式に示すようにNewtonの運動方程式は、ポテンシャルと加速度とを関係づけたものになっています。

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{x}(t) = -\text{grad}V(r)$$

したがって、 $V(r)$ と初期条件が与えられれば、運動方程式を解くことにより、任意の時刻での物体の座標や速度を知ることができます。

たとえば、点電荷の場合、相互作用ポテンシャルとして非遮蔽斥力クーロンポテンシャル $V(r) \propto 1/r$ を適用でき(+-同士や惑星の運動のように、引力のときはポテンシャルの符号がマイナスになるだけです)、解析的に(紙と鉛筆で)解くことが可能です。しかしながら、現実問題として多くの場合、非線形方程式となる場合が多く数値的に解かなければなりません。

まず、具体的に問題を考えてみましょう。例えば、10 keV に加速した He^{2+} イオン(←よく僕たちが実験で使うイオンだから)を、 Si^{14+} (←Si(ケイ素)の原子核)に衝突径数 1.0×10^{-9} cm で衝突させたとしましょう。まず、相互作用ポテンシャルとしては非遮蔽クーロンポテンシャルを採用します。つまり、原子番号を Z_1, Z_2 として、

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

となります。

- ① まず、初期座標 (x_0, y_0) と初速度 (v_{x0}, v_{y0}) は分かっているとします。
 x_0 としては、 -1.0×10^{-8} cmくらいでいいでしょう
 y_0 は、衝突径数となりますので、今の設定では、 1.0×10^{-9} cm
 v_{x0} は入射エネルギー E_0 と入射イオンの質量 M_I から計算します
 v_{y0} は、ゼロとします。

② t 秒後の位置(x,y)を知るには、(以下式は、Fortran 式の代入式で書きます)

$$x = x + v_x \cdot t$$

$$y = y + v_y \cdot t$$

を計算することになります。

③ 次に、 t 秒後の速度(v_x,v_y)を知るには、

$$v_x = v_x + a_x \cdot t$$

$$v_y = v_y + a_y \cdot t$$

④ ここで、加速度 a_x, a_y は、力 F が分かると換算質量 μ を用いて

$$a_x = F_x / \mu$$

$$a_y = F_y / \mu$$

となります。

ここで、力 F_x, F_y はポテンシャルの勾配ですので、

$$F_x \equiv -\text{grad}_x V(r) = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} =$$

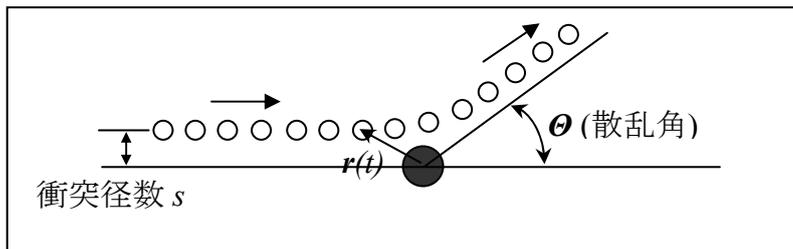
$$F_y \equiv -\text{grad}_y V(r) = -\frac{\partial}{\partial y} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} =$$

と表させるはずですが、 \vec{r} は、標的原子から見たイオンの位置ベクトル

すると、ポテンシャルが分かっていると、力 F が分かり質量で割ることにより物体に働く加速度が求まります。そこまで分かれば、速度がわかり位置も分かります。与えられたポテンシャルは、2 原子間の距離 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ のみの関数ですので、新しい位置が決定されたら、時間 t 秒ごとに また距離 r を計算し、

…→距離→力→加速度→速度→位置(出力)→距離→力→…

というように計算を繰り返すことで、イオンの軌道を描くことができます。



計算の際には、なるべく cgs 単位系を使ってください。

定数表

$$1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$1 \text{ \AA} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$e^2 = 14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA} = 14.4 \times 1.6 \times 10^{-12} \times 1.0 \times 10^{-8} \text{ erg} \cdot \text{cm}$$

果たして、皆さんはこのシミュレーション結果は正しいものです！と主張できますか？それとも、もしかしたら間違っている という可能性がありますか？
チェックしておきましょう。最初に説明したように、

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$

という非遮蔽型クーロンポテンシャルの場合、解析的に散乱軌道を計算できます。ここでは、シミュレーションから求めた散乱角と解析的に計算した散乱角の値から、シミュレーション結果の信頼度をチェックしましょう。解析的には、散乱角と衝突径数の関係は(エネルギー保存則及び角運動量保存則とちょっとした幾何学から)、

$$s = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_c} \cdot \cot \frac{\Theta}{2}$$

(ここで、質量中心系での運動エネルギーとして、 $E_c = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0$)

となります。この関係式から分かるように、衝突径数と散乱角は1対1で決まります。

たとえば、 $Z_1=2, Z_2=14, E_0=10 \text{ keV}$ のとき、衝突径数 $s=1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}$ とすれば、散乱角は、およそ $\Theta=25^\circ$ くらいではないですか？

解析解と一致したら、君の軌道計算のプログラムは信頼できるものになっています。

ここまでできたら、プログラムとしては80%くらい完成に近いです。

あとは、衝突径数を徐々に変化させながら(DO文で繰り返す！) 散乱軌道を描いてみるとどうなるでしょう？

それが、シャドーコーンと呼ばれる由縁です。

(先週配布したプリントにも載っています)

つぎに、考察に入ります。そのためには、いくつかの条件でイオン散乱軌道を比較をする必要があります。たとえば、

- (1) 標的原子を替えたとき
- (2) 入射エネルギーを変えたとき
- (3) …

なぜ、そのように散乱軌道に違いが出るのでしょうか？

どのような変化が期待できるか、実験する前にある程度予想を立ててからシミュレーションしましょう！

ところで、いままでやってきたシミュレーションは、あまり現実的ではない、ということにお気づきでしょうか？。解析解とは一致しても、使い物にならない答えを出しています！（上手くいく場合もありますが・・・）。どこが、現実的ではないですか？もう少し、実際の場合に近づけるには何を変えたらいいですか？

それは、用いた原子間ポテンシャルが現実的ではないのです。普通、イオンを標的原子に衝突させる場合、標的は電子を纏っています。しかしながら、いままで用いてきたポテンシャルは、そのような標的原子の持つ電子の効果が入っていません(非遮蔽型クーロンポテンシャル)。したがって、イオンは裸のSi原子核(つまり Si^{14+})と散乱していることになっています。でも、実際は、Si原子核の周りには、14個の電子が存在しており、遠くから見れば原子全体としては電氣的に中性となっています。つまり、電子により原子核の正電荷が遮蔽されていることになります。よって、原子核から少し離れた距離で散乱がおきるような場合、内殻電子による原子核電荷の遮蔽が起こり、静電反発力が弱められることになることに気づくでしょう。

非遮蔽のクーロンポテンシャルは無限遠まで到達しますので、原子核から5 Åくらい離れたところをイオンが通過しても力を受けて軌道が曲がります。でも、電子による遮蔽効果を考えると、原子は中性みたいになりますので、5 Åも離れたところをイオンが通過しても軌道を曲げられることはほとんどありません。それぞれのポテンシャルのグラフを書いて比較してみると、理由がよくわかると思いますよ。

そこで、電子による核電荷の遮蔽効果を含めた相互作用ポテンシャルに変更しましょう。その代表として、(1) Molière(モーリエ) potential、(2) ZBL potential などがあります。それぞれの式の形は、別紙の通りです。非遮蔽場のときと、90%プログラムは同じです。

ただ、力 F_x 、 F_y の式がちょっとだけ変わるだけです。
それでは、シミュレーションしてみてください。

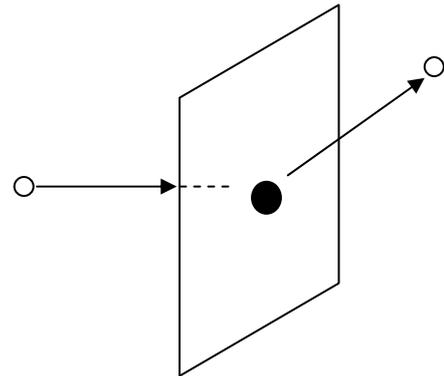
[考察のヒント]

- 非遮蔽型クーロンポテンシャルと遮蔽型クーロンポテンシャルでは、散乱軌道にどのような違いが現れると期待しますか？
- なぜ、そのような違いが現れるのか、物理的に説明してみてください。
- 非遮蔽・遮蔽クーロンポテンシャルで散乱軌道に違いが現れなくなるのは、どのような条件のときでしょうか？
- (発展)今までの散乱軌道は、重心系(質量中心系)で描かれています(標的から見たイオンの位置、つまり相対ベクトル $\vec{r}(t)$ をプロットしている)。実験室系では、どのようになるのでしょうか？標的原子も動きます(=反跳されます)。どのような条件のとき、重心系と実験室系の軌道に違いがなくなりますか？

確かに、入射エネルギーや標的原子、相互作用ポテンシャルを変えると散乱軌道に大きな違いが現れました。ただ単に違いが出た—と言うだけでは、研究としては不十分です。次にその違いを定量的に評価します。そこで出てくるのが、「散乱断面積」という量です。僕たちの研究室にとって、この散乱断面積という値なしには、研究ができないくらい重要な物理量です。

散乱断面積を言葉で言えば、「例えば、 1cm^2 という領域に1個の標的原子が居て、そこに1個のイオンが入射したとします。そのイオンがある角度 Θ に散乱されるというイベントが起こる確率 $d\sigma(\Theta)$ 」となります。

ちょっと極端な場合で考えてみましょう。
 まず、イオンが散乱角 180° に散乱される確率はいくらでしょう？(つまり、正面衝突のとき)
 つぎに、散乱角 0° に散乱される確率は？
 このへんは、カンが働けば、想像できるかもしれませんね。

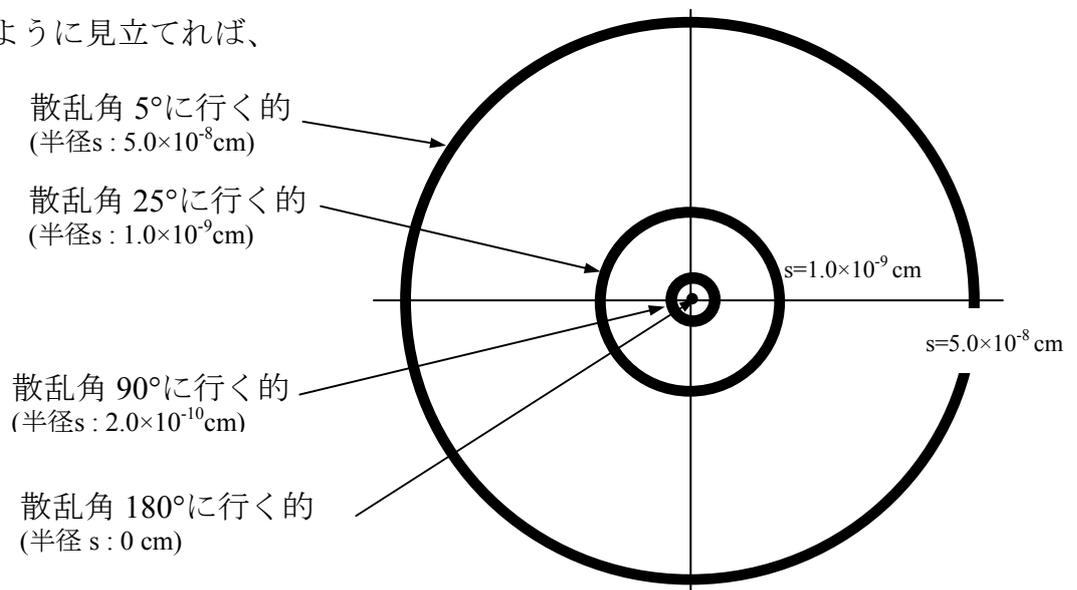


じゃあ、 90° 方向に散乱される確率はいくらでしょう？と言われると、もう分かりません。でも、皆さんはどんな角度に散乱される確率もちゃんと計算できるのです。

9 ページ目で書きましたが、衝突径数と散乱角は1対1で対応します。したがって、ある衝突径数($s=1.0\times 10^{-9}\text{ cm}$)で入射してきたイオンは、必ずある決まった散乱角($E_0=10\text{keV}$ なら $\Theta\approx 25^\circ$)の方向に散乱されます。

シャドーコーンを描いて分かったと思いますが、大きな散乱角で散乱させたいと思った時には、小さな衝突径数で入射しなければなりません。($\Theta = 180^\circ$ なら $s = 0$)

逆に、散乱角 $\Theta = 5^\circ$ くらいであれば、かなり大きな衝突径数($E=10\text{keV}$ とすれば、 $s\sim 5.0\times 10^{-8}\text{ cm}$)で入射することになります。それを、イオンが入射するときの衝突径数を的(マト)のように見立てれば、



となります。この場合も、確率としてある衝突径数の線上にいくようなことは起こりえないので(確率ゼロ)、ある($s, s+\Delta s$)という幅を持たせています。このことから、小さい角度に散乱する確率の方が大きいなあと感じると思います。何しろ"面積"が大きいですから。そこで、皆さんはピンと来るのです。「ある角度に散乱する確率を面積で表現できないだろうか？」

ある角度の間 ($\Theta, \Theta-\Delta\Theta$)に散乱されるには、必ず($s, s+\Delta s$)という衝突径数が対応する訳なので、角($\Theta, \Theta-\Delta\Theta$)の間にイオンが散乱される確率は、($s, s+\Delta s$)の円環の断面積 $2\pi s\Delta s$ が対応するわけです。

実は、この $2\pi s\Delta s$ のことを散乱断面積 $d\sigma(\Theta)$ と呼びます。イオンの入射範囲を最初に 1cm^2 としていたので、円環の断面積がそのまま確率に対応することになります。したがって、散乱断面積の単位は、 cm^2 です。

つまり、散乱断面積の定義式は

$$d\sigma(\Theta) \equiv 2\pi s\Delta s$$

です。

(例) では、断面積の値をちょっと想像してみましょう。例えば、先ほどと同じように 10keV の He イオンが単位面積のどこかに入射して、 $90^\circ\sim 91^\circ$ の範囲に散乱される断面積はいくらくらいだと思いますか？

ここで散乱角 90° に散乱されるイオンは、衝突径数 $s_1=1.994\times 10^{-10}\text{cm}$ で入ってきます。散乱角 91° に散乱されるイオンの衝突径数は、 $s_2=1.960\times 10^{-10}\text{cm}$ です。

すると、 $d\sigma(90^\circ) = 2\pi s\Delta s = 4.258\times 10^{-21}\text{cm}^2$ となります。

この値をどう感じますか？ ん・・・ 10^{-21} という確率。

ただ、この散乱断面積の公式には、散乱角の項が入っていないために実用的ではありません。(Δs の取りかたに制限がかけられない)

そこで私たちは普通、「単位立体角に散乱されるイオンの散乱断面積」を使います。

式としては上の式を立体角 $d\Omega=2\pi\sin\Theta\Delta\Theta$ で割るだけでして、

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \frac{2\pi s\Delta s}{2\pi\sin\Theta\Delta\Theta}$$

となります。これを、散乱の微分断面積(これを単に散乱断面積とも言いますが・・・)といいます。(今回は、この微分断面積を計算してもらいます)

シャドーコーン(イオンの散乱軌道)が正確に描けていれば、簡単に計算することができます。

ではどうするか？

上の例で示したように、まず適当な衝突径数 s_1 で散乱軌道を描かせます。その散乱角を Θ_1 とします。ここまでは、すぐにできますね。

次に、 s_1 よりほんの少し大きな衝突径数 s_2 で軌道を描き、その散乱角 Θ_2 を計算します。 s_2 として、どんな値にしたらよいか迷うかもしれませんが、例えば、 $s_2 = s_1 + s_1/1000$ の1000分の1くらいの値を足したものでいいでしょう。

つまり、1つの微分断面積を計算するには、 s_1, s_2 という2本の散乱軌道を描かなければなりません。(まあ、1つさえ正確に描けていれば、同じものをもう一回走らせるだけなので、問題ないと思います)

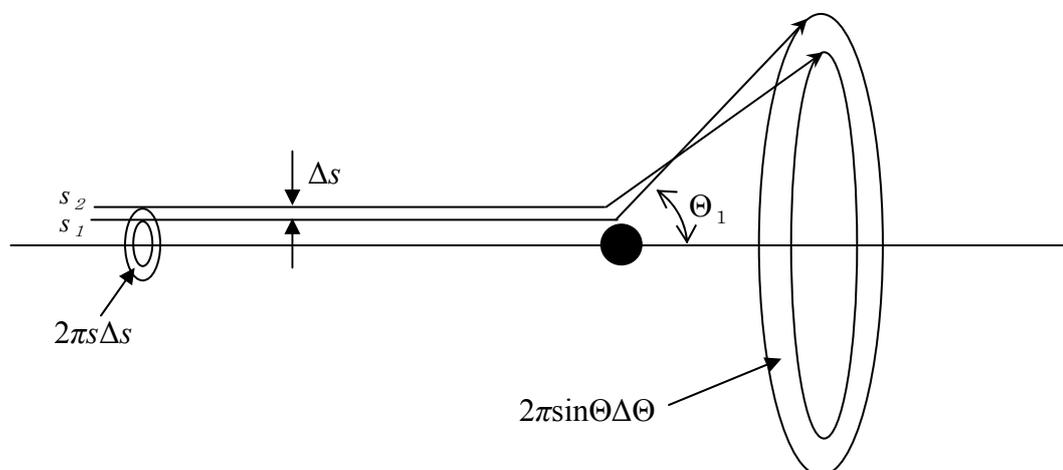
すると 定義式から、

$$\frac{d\sigma(\Theta_1)}{d\Omega} = \frac{2\pi s \Delta s}{2\pi \sin \Theta \Delta \Theta} = \frac{s_1 \cdot (s_1 - s_2)}{\sin \Theta_1 \cdot (\Theta_1 - \Theta_2)}$$

となります。

右辺は、すべて分かった値ですので、 Θ_1 に散乱される断面積が出るのです。

あとは、衝突径数 s_1 や入射エネルギーなどを逐次変えながら、断面積を出力すれば、それぞれの変数に依存した散乱断面積の値を得ることができます。

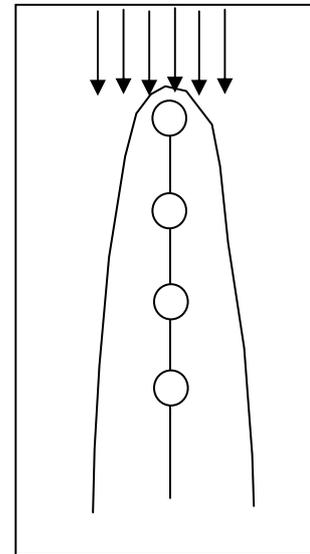


表面物理研究室のすべての研究は、この散乱問題の理解から始まります！

(3) 結晶を構成する原子の熱振動振幅を見積もる

(i) イオンのシャドーイング効果と格子振動

イオンが原子と衝突すると、その背後にイオンが侵入できない領域 シャドーコーンが形成されます。しかし、これは原子の振動をまったく考慮していない時の話です。実際に格子を形成する標的原子は、いつも原点(格子点)に存在している訳ではなく、熱的に振動しています。したがって、たまたま標的原子が格子点から大きく離れてしまっている隙に、イオンが入射してくるとシャドーコーンの内部にもイオンが入り込むことができます。逆にいえば、シャドーコーンの内部に入り込むイオンの割合で格子原子がどのように振動しているかわかるのです。つまり、いつも格子点の近くで振動しているような原子では、シャドーコーンの内部にイオンが入り込むことは難しいでしょう。でも、振動振幅の大きいような原子の場合では、格子点から離れることも多くその隙にイオンがシャドーコーンの内部に入り込む確率が増加します。



今回は、いろいろな結晶に対してその格子振動振幅を求めてみましょう。

(ii) モンテカルロシミュレーションによる熱振動振幅の決定

ある原子列に沿ってイオンを入射し、2層目の原子にイオンが衝突する状況を考えましょう。まず、原子が全く振動していない(格子振動振幅がゼロ)とき、当然2層目の原子に衝突する確率はゼロです。格子振動の振幅がだんだん大きくなると、2層目の原子に衝突するイオンが増えてきます。このように各原子層に入ってきたイオンがその層内の原子と衝突する確率を、「近接衝突確率」を呼びましょう。すると、「近接衝突確率」と格子の振動振幅とは密接に結びついていることが分かるでしょう。振動振幅の大きさによって、2層目原子の衝突確率は変化します。モンテカルロシミュレーションによるイオンの軌道計算と近接衝突確率の計算から、計算機によって振動振幅と衝突確率の対応をつけることができます。

まだ、イオン散乱に関する詳しい解説はしていませんが、イオン散乱実験からは実際にどのくらいのイオンが2層目の原子に衝突しているか知ることができます。すると、実験から得られた衝突確率の値とモンテカルロシミュレーションから、熱振動振幅の値を求めることが可能になるのです。

(ii) Debye 近似と格子の熱振動振幅

格子熱振動振幅に関する物理量で実験から得られるものの一つに、Debye温度があります。理化学辞典で調べても、このDebye温度は参照できるくらいに ごく一般的な量です。この節では、このDebye温度からどのように熱振動振幅が得られるのかを紹

介します。少し数式が多いので、いやな人は読み飛ばしてもらって結構です。

何かが振動するところには、波が立ちます。以下では、「振動する」ということを (\vec{K}, ω) で特徴づけられる波のようにあつかいます。早速、 (\vec{K}, ω) で特徴づけられる振動子があるとします。この振動子が持つ力学的エネルギー $E(\vec{K}, \omega)$ は、つぎのように書けます。

$$E(\vec{K}, \omega) = \frac{p_K^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 u_K^2$$

この式では、運動エネルギーは短い時間で見れば、刻々と変化します。しかし、長い時間で眺めれば、運動エネルギーの平均値としてある定数で表せるような気がします。そこで、運動エネルギーの長時間平均を考えます。

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \frac{M}{2} \int_0^T \frac{d\vec{u}_K}{dt} \cdot \frac{d\vec{u}_K}{dt} \cdot dt \\ &= \frac{M}{2} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\{ \left[\vec{u}_K \cdot \frac{d\vec{u}_K}{dt} \right]_0^T - \int_0^T \vec{u}_K \cdot \frac{d^2\vec{u}_K}{dt^2} dt \right\} \end{aligned}$$

今は、運動として調和振動を考えているので、 $n \rightarrow \infty$ において $du_K/dt = 0$ 。

また、振動に関する Newton の運動方程式から、

$$M \frac{d^2\vec{u}_K}{dt^2} = -M\omega^2 \vec{u}_K$$

であるから、 $\{ \}$ の中の第 2 項へ代入して整理すると、

$$= \frac{M}{2} \omega^2 \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T u_K^2 \cdot dt = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u_K^2 \rangle$$

つまり、 $\langle E \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle$ であるから、

$$\langle E_K \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u_K^2 \rangle + \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u_K^2 \rangle = M \omega^2 \langle u_K^2 \rangle$$

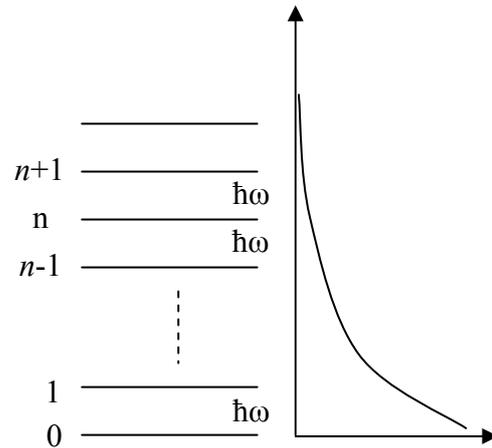
という風に、調和振動子がつもつエネルギーの長時間平均 $\langle E \rangle$ は、ポテンシャルエネルギー U の長時間平均の 2 倍 ($2\langle U \rangle$) になります。これを ヴィリアルの定理 と言います。ここで、 $\langle u_K^2 \rangle$ を 振幅の 2 乗平均 といって、今から求めたい格子の振動振幅に対応するものです。したがって、あとは左辺の $\langle E_K \rangle$ (調和振動子に対するエネルギーの平均) を与えればよいのです。しばらく添え字の K は無視してください。

では、まず 1 個の振動子が持つエネルギーを考えましょう。その振動子がたまたま今、第 n 番目のエネルギー準位にいたとすると、そのエネルギーは、

$$E_K = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_K$$

となります。でも、実際はいつどの準位にいるか分かりません。そこで、これを確率

的に(統計力学的に)扱おうということになるわけです。振動子のように、どの時刻でも粒子の数(振動子の個数)が変わらないような集団が従う分布をカノニカル分布と言います。それに対して、統計平衡に達する際に粒子数の変化が許されるような統計集団をグランドカノニカル分布といいます。振動子は各準位に、図に示したような古典分布(ボルツマン分布)に従って入るとしましょう。ボルツマン分布は、次のような式で書けます。



$$f(\omega, T) = e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$$

このような分布では、当然高い準位を占める確率は、指数関数的に減少することになります。したがって、第 n 番目の準位に励起されている確率 P_n は、

$$P_n = \frac{\exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT})}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT})} = \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}) \cdot (1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}))$$

すると、平均のエネルギー $\langle E_K \rangle$ は、 E_n というエネルギーを持つ振動子が P_n という確率で存在するわけですから、

$$\langle E_K \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P_n = \sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \cdot P_n$$

上の P_n を代入して計算すると、

$$\sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P_n = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar\omega$$

()の中身の、

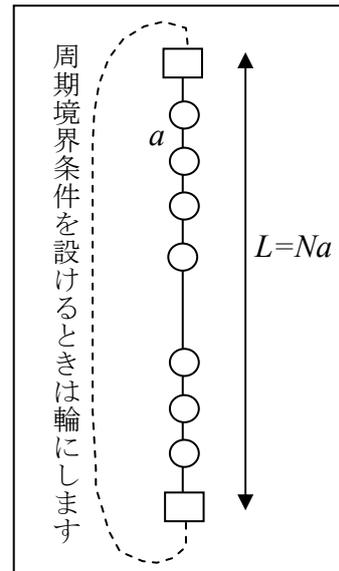
$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$$

をプランク分布と言います(カノニカル集団に対するボース統計)。グランドカノニカル分布では、この分布は、ボース・アインシュタイン分布という名前になります。これでやっと、 $\langle u_K^2 \rangle$ を求める準備ができました。 $\langle u_K^2 \rangle$ としては、最初の方に出てきた式に代入して次のように書けます。

$$\langle u_K^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{M\omega^2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

今まで、説明してきませんでしたでしたが、この振動振幅の2乗平均には K と言う添え字がついています。したがって、今僕たちが知りたい振動振幅の値ではありません。本当のことをいうと、実際に知りたいのは $\langle u^2 \rangle$ という値なのです。格子振動にはいろいろな K を持つ波が混ざり合っています。いままでの議論では、ある K という波数を持つ波だけを考えてきました。したがって、振動子が採りうるすべての波数 K に対する和をとらなければなりません。ここで、 K というベクトルは、 K 空間において各格子点を指す離散的なベクトルです。

一体なぜここで、 K 空間(逆格子空間)が登場するのでしょう。おそらく、みなさんは3回生なので、まだ逆格子空間がピンと来る人は少ないと思います。でも今は、分からなくても全然心配しないでいいのです。すぐ分かるようになるとは言いませんが、みんないつの間にか分かるようになっていて、気づくと後輩に教えていたりするのです。。簡単に説明しましょう。合計 N 個の球が等間隔(球の間隔を" a "としよう)に付いた長さ L のロープがあるとします(球を原子とイメージして欲しいのですが…)。その球が振動する(とりあえず横波みたいに)状況を考えましょう。どのような波がたつと想像できますか?いくつかの異なる波ができますか?皆さんは、この問いにちゃんと答えられなければなりません。そうです! N 個の波(=原子の個数分)ができます。腹の数が1のものから、最大 N 個の波まで合計 N 個の波が考えられます。まとめると、



腹の数	節の数	波長 λ	波数 $K = 2\pi / \lambda$
1	0	$2Na = 2L$	$\rightarrow 0$ としよう
2	1	$Na = L$	$2\pi / L$
3	2	$Na/2 = L/2$	$4\pi / L$
4	3	$Na/3 = L/3$	$6\pi / L$
...
N	$N-1$	$2a$	$(N-1) \times 2\pi / L$

といった波が立つわけです。今ぼくたちが知りたいものを思い出してください。図のような波あったときに、どのような波数 K を持つ波ができるか?ということでした。すると、 K の採りうる値としては、 $2\pi / L$ の整数倍となっていることに気づくでしょう。 K は一般に3次元のベクトルですので、 $2\pi / L$ という立方体の頂点を指していることとなります。すると、波について(周期的なもの)いろいろ考えるときには、 (K_x, K_y, K_z) で作られる空間「 K 空間」で考えたほうが、扱いやすくなります。まだ、ピンと来ないと思いますが、そのうちなんとかなります。

とりあえず、つぎの式を計算することになります。

$$\langle u^2 \rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega}{M \omega^2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

しかしながら、右辺にはどこにも K が見当たりません。実は、ややこしいことに一般的に ω が K ベクトルの関数 $\omega(K)$ なのです。ここまで来ると、もうお手上げという感じがします。計算機で解くのであれば、このような離散的な K ベクトルに関して解くのは得意ですが、解析的に解く際には和を連続的な積分に直した方が楽です。

$$\langle u^2 \rangle = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \cdot \int_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega}{M \omega^2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right) \cdot d\vec{K}$$

一般的に K は ω で表現できるので、積分変数を K から ω に変換することを考えましょう。ここでは、とりあえず $d\vec{K}$ をどう $d\omega$ に変換できるか ということになります。(つまり、 \vec{K} が $d\vec{K}$ だけ変化したときに、 ω がどのくらい変化(= $d\omega$)するのが知りたい)次式のように、 $d\vec{K}$ は K 空間内の微小"体積"ですので、 ω 一定の微小曲面とそれに垂直な微小な線分に分解できます。

$$d\vec{K} = dS_{\omega=const} \cdot dK_{\perp}$$

一般に、 K 空間の中では ω 一定の面は複雑な形をしています。したがって、 K ベクトルの方向によっては、 ω の値がほとんど変わらないところがあれば、急激に変わるようなところもあります。でも、 ω 一定の面をとっておくと、後でいいことがあります。

一方、 K 空間の中で K ベクトルが dK_{\perp} だけ変化したときの ω の微小変化 $d\omega$ は、当然 K 空間の中での、 $\omega(K)$ の勾配 $\nabla_K \omega(K)$ を用いて(次頁の図みたいな感じ)、

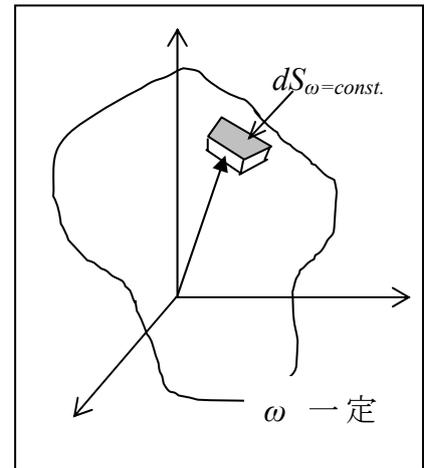
$$d\omega = \nabla_K \omega(K) \cdot dK_{\perp}$$

と表されます。すると、 $d\vec{K}$ と $d\omega$ の間には、

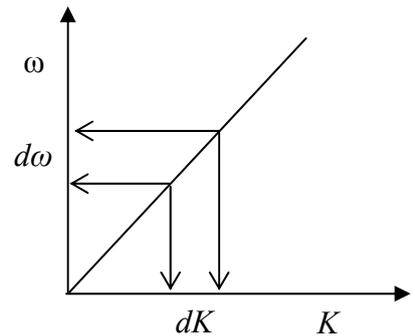
$$d\vec{K} = dS_{\omega=const} \cdot \frac{d\omega}{\nabla_K \omega(K)}$$

という関係が成り立ちます。 $\langle u_K \rangle$ の式は、

$$\langle u^2 \rangle = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \cdot \int_S \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{M \omega^2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right) \cdot dS_{\omega=const} \cdot \frac{d\omega}{\nabla_K \omega(K)}$$



となり、積分変数を $d\omega$ にすることができました。ここまでは、一般的な式ですので、 $dS_{\omega=const}$ や $\nabla_K \omega(K)$ の与えかたによってどんな状況にも適応することが可能です。でも、手で解こうとしたときには、 $dS_{\omega=const}$ と $\nabla_K \omega(K)$ に何か具体的な関係を与えなければなりません。そこで、連続媒質近似(Debye近似)という最もシンプルなモデルが登場するわけです。積分区間に現れた ω_D をデバイ振動数と言います。この量が積分の上限に設定されているということは、それ以上の高い振動数を持つ波は足す必要がないということの意味します。では、 ω_D はどのような値なのでしょう？今、格子原子が振動子として振動するわけですので、最小の波長としてはそれらの原子間隔の2倍よりも小さくなることはありません。つまり格子振動では、最大の振動数が存在するのです。それを ω_D としています。



まず、 K と ω は一体どのような関係式で結ばれているのかということが分からないと計算が進みません？ここで K と ω を結びつける関係式は、普通「分散式」という名前と呼ばれるほど重要な量です。ここでは、波として一番簡単な「弦」を伝わる波(連続媒質の場合でも同じ)では、 $\omega = v \cdot K$ となりますので、 ω は K に比例します。さらに、 ω の傾きもどんな K に対しても一定値となります。一般に ω 一定の面は、 K 空間上で様々な形をとりますが、連続媒質のように、傾き v が一定のとき、 ω が一定の面では K ベクトルの大きさはやはり一定となります。したがって、 ω 一定の面は、球面になることがわかります(これが ω 一定の面をとったご利益)。このようなモデルを適用すると、 ω 一定面上での面積積分ができ(球面の表面積になる)、

$$\int_S dS_{\omega=const} = 4\pi K^2 = 4\pi \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 \quad (\text{球面の表面積})$$

一方、 ω の傾きは v ですので、

$$\nabla_K \omega(K) = v$$

となります。

$$\langle u^2 \rangle = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{M \omega^2} \left(\frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{4\pi \omega^2}{v^3} d\omega$$

とできました。が、まだ余計な v が入っています。でももう少しで解けます。 K ベクトルの採りうる個数は、自由度を含めた原子の数 N' (自由度を含めると $3N$) (単位胞の数)という制限があります。 K ベクトルの数は、一辺が $(2\pi/L)$ という立方体の格子点の数ですので、

$$N' = 3N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \int_{\vec{k}} d\vec{k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{4\pi\omega^2}{v^3} d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \frac{4\pi\omega_D^3}{3v^3}$$

です。ここで、上の2つの被積分関数に現れた $4\pi\omega^2/v^3$ の項を状態密度(=Z(ω))と呼び、 ω という振動子が占めることができる座席のキャパシティーを表します。

最後に、上の式をその上の式へ代入して v を消去すると、

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9N\hbar}{M\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right) \cdot d\omega$$

となりました。今、1つの振動子に着目しているので、 $N'=3N=1$ としましょう。また、デバイ振動数 ω_D とデバイ温度 Θ_D の関係

$$k\Theta_D = \hbar\omega_D$$

から、この式を変形したものが別紙の式になります。私たちは、実験的にデバイ温度 Θ_D が与えられると、この式から3次元振動振幅の2乗平均 $\langle u^2 \rangle$ を求めることができ、格子原子がどのような振動振幅で振動しているか知ることができるのです。

- 3次元熱振動振幅の2乗平均

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{Mk_B \theta_D^2} \left[\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{\theta_D}{4T} \right]$$

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$$

Debye Function

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$$

