

表面の電子状態 I

「ベーシック表面化学」第4章※

東京工業大学院理工学研究科
木口 学

※資料中の図番号は『ベーシック表面化学』中の対応するもの

講義の流れ（表面の電子状態 I）

- 3-1. 分子軌道
- 3-2. 原子・分子の軌道からバンドの形成
- 3-3. 電子状態密度
- 3-4. PtH₄²⁻錯体のバンド構造
- 3-5. バンドギャップ
- 3-6. ブロッセ波
- 3-7. 金属, 絶縁体, 半導体

3-1. 軌道間の相互作用による安定化

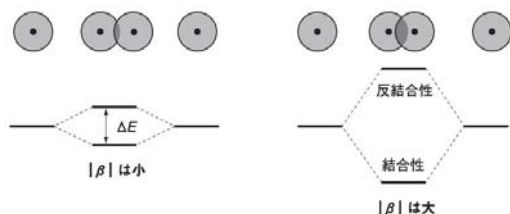


図4.1 相互作用による軌道の分裂

結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差

$$\Delta E = E_- - E_+ = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \sim -2\beta$$

結合性軌道を形成すること
でおおよそ $|\beta|$ だけ安定化

相互作用の大きさに対応する $\beta = \int \varphi_{1sa}^* H \varphi_{1sb} d\tau = \int \varphi_{1sb}^* H \varphi_{1sa} d\tau$
の大きさに依存しエネルギー差も大きくなる

cf. p軌道間のHückel近似でのエネルギー準位間の幅

2原子 $2|\beta|$, 3原子 $\sqrt{2}|\beta|$

3-2. 原子・分子の軌道からバンドの形成

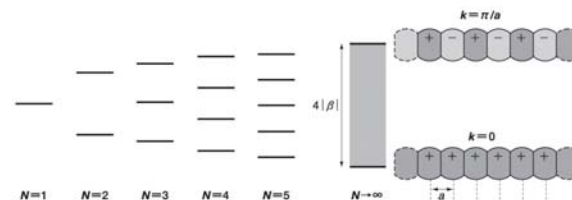


図4.2 原子の一次元構造の生成によるバンド形成の概念図

原子数Nを増やしていくと,

生じる軌道の数: N

最低と最高エネルギー間の幅: 最大 $4|\beta|$ (有限)

となるため, $N \rightarrow +\infty$ で幅 $4|\beta|$ の中に無数のエネルギー準位
が詰まった状態 (バンド) を形成する.

エネルギーの最も低い軌道: 列内の原子軌道が同位相

エネルギーの最も低い軌道: 隣あう原子同士で逆位相

3-2. 軌道の形に依存した軌道エネルギー変化

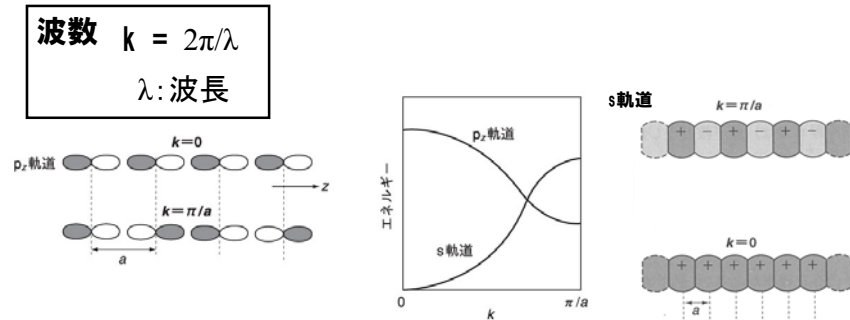


図4.3 各軌道に対応するバンド構造の波数(ベクトル)依存性

	Pz軌道	s軌道
波動関数が同位相 (k=0)	反結合的 エネルギー高い	結合的 エネルギー低い
となりあう原子位置で逆位相 (k=π/a)	結合的 エネルギー低い	反結合的 エネルギー高い

波の波数 $k = 2\pi/\lambda$ に対するエネルギーの変化は軌道の形に依存

3-3. 電子状態密度 (Density of States; DOS)

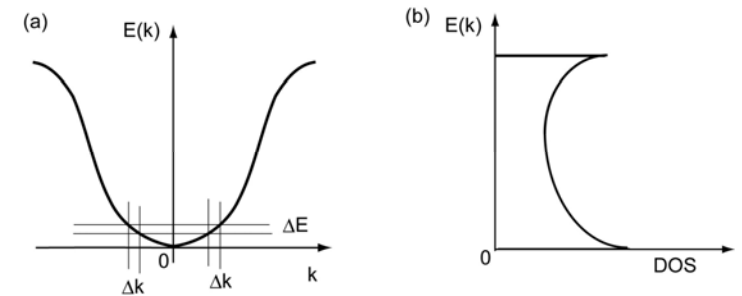


図4.5

電子状態密度・・・エネルギーの微小幅 $E \sim E+dE$ に含まれる状態の数(電子を収容できるエネルギー準位の数)を dE で割ったもの。単位エネルギーあたりの状態数。

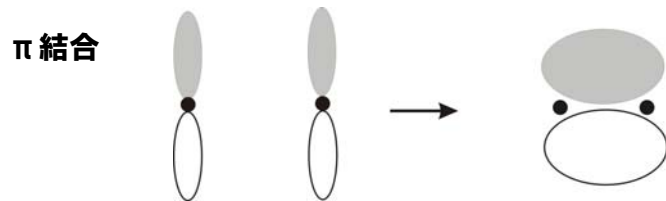
上図では ΔE の幅のエネルギーをとる波数 k の幅 Δk に相当し、(a)の各点での傾きの逆数がDOSとなる。

3-4. π結合、σ結合



SやPz軌道の重なりにより形成される**結合軸の方向に沿った軌道**
強い結合

例) 水素分子



電子雲が結合軸に対して垂直に広がったPxやPy軌道の重なりにより形成される**結合軸に対し垂直方向に沿った軌道**
σ結合より弱い結合

例) アセチレン分子

3-4. PtH₄²⁻錯体のバンド構造

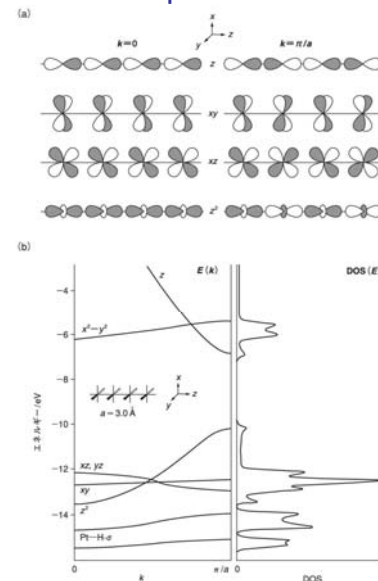


図4.4 正四面体型PtH₄²⁻錯体の重なりによって形成されるバンド構造と電子状態密度

元の分子軌道の形からできる予想
 ・隣の軌道と相互作用が大きなもの ($|\beta|$ が大きい)ほどバンド幅が広い
 e.g. z, z²バンド

・エネルギーのk依存性
 k=0で最大か最小か

DOSの定義から
 ・バンド幅が広いものはDOSが小さく、逆に狭いものはDOSが大きい

元の分子軌道の形からバンド構造が描ける!