

表面の電子状態 I

「ベーシック表面化学」第4章

理化学研究所
横田 泰之

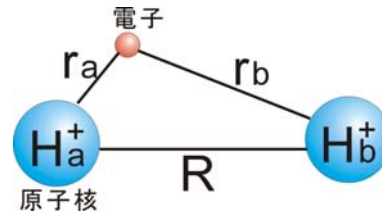
講義の流れ (表面の電子状態 I)

- 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. 分子軌道: H₂⁺分子

H₂⁺の分子軌道

2つの同種の原子軌道から分子軌道を生成

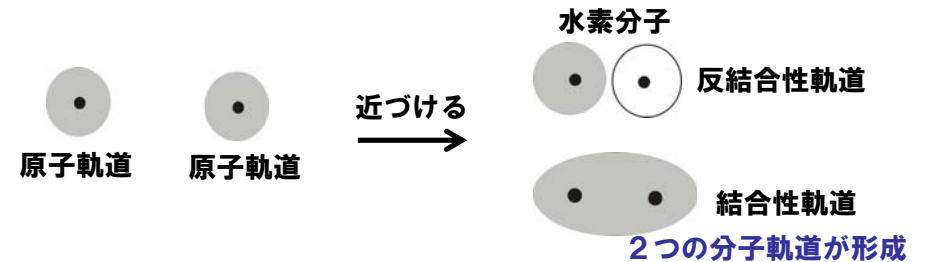


ハミルトニアン
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)$$

Schrödinger方程式
$$H\psi = E\psi$$

波動関数
$$\psi = c_a\phi_{1sa} + c_b\phi_{1sb}$$

3-1. 結合性・反結合性軌道



結合性軌道 **同位相**
$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_{1sa} + \phi_{1sb})$$

反結合性軌道 **逆位相**
$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_{1sa} - \phi_{1sb})$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

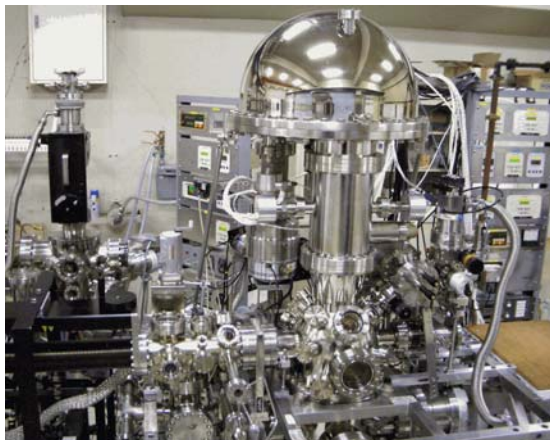
原子軌道が相互作用することで、結合性軌道と反結合性軌道が形成

重なり積分
$$S = \int \phi_{1sa}^* \phi_{1sb} d\tau = \int \phi_{1sb}^* \phi_{1sa} d\tau$$

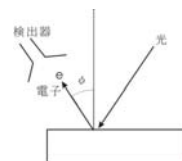
クーロン積分
$$\alpha = \int \phi_{1sa}^* H \phi_{1sa} d\tau = \int \phi_{1sb}^* H \phi_{1sb} d\tau$$

共鳴積分
$$\beta = \int \phi_{1sa}^* H \phi_{1sb} d\tau = \int \phi_{1sb}^* H \phi_{1sa} d\tau$$

3-4. 光電子分光によるバンド構造の決定



光電子分光装置

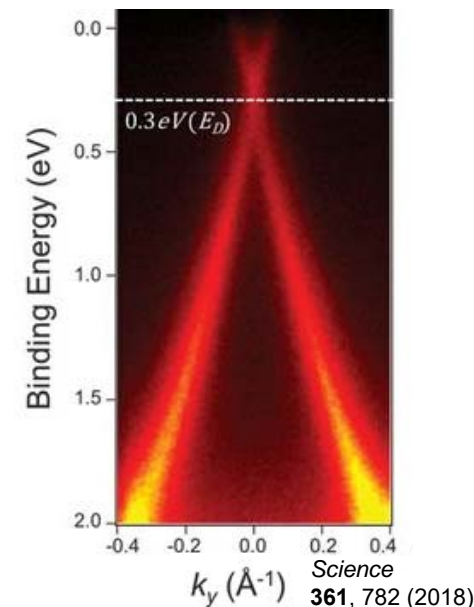
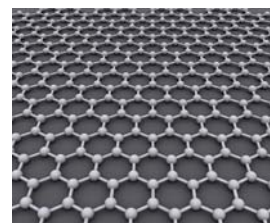
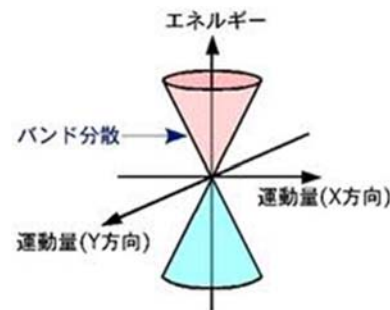


光電子分光：
光を表面に照射して、出てくる光電子の運動エネルギーと放出角度を観測

運動エネルギーと放出角度より、固体中の電子の結合エネルギーと波数の情報を得ることが出来る。

3-4. 光電子分光によるバンド構造の決定の例

グラフェン



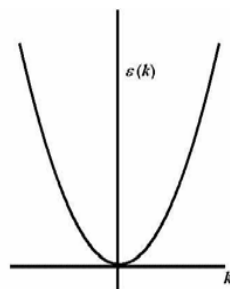
3-5. バンドギャップ：自由電子モデル

自由電子 $V=0$

Schrödinger方程式 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k = E\psi_k$

波動関数 $\psi_k = \exp(ik \cdot r)$

エネルギー $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$



波数の大きな（振動数 高：波長 短）
電子波はエネルギーが高い

3-5. バンドギャップ：定在波の形成

自由電子に近い電子モデル

波動関数 $\psi_k = \exp(ik \cdot r)$ 進行波

周期aの弱いポテンシャルによる散乱を考慮

$$\psi(+)=\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right)+\exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right)=2\cos\frac{\pi}{a}x$$

$$\psi(-)=\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right)-\exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right)=2i\sin\frac{\pi}{a}x$$

定在波が形成