

固体電子工学

第2回 原子軌道と分子軌道

固体の性質

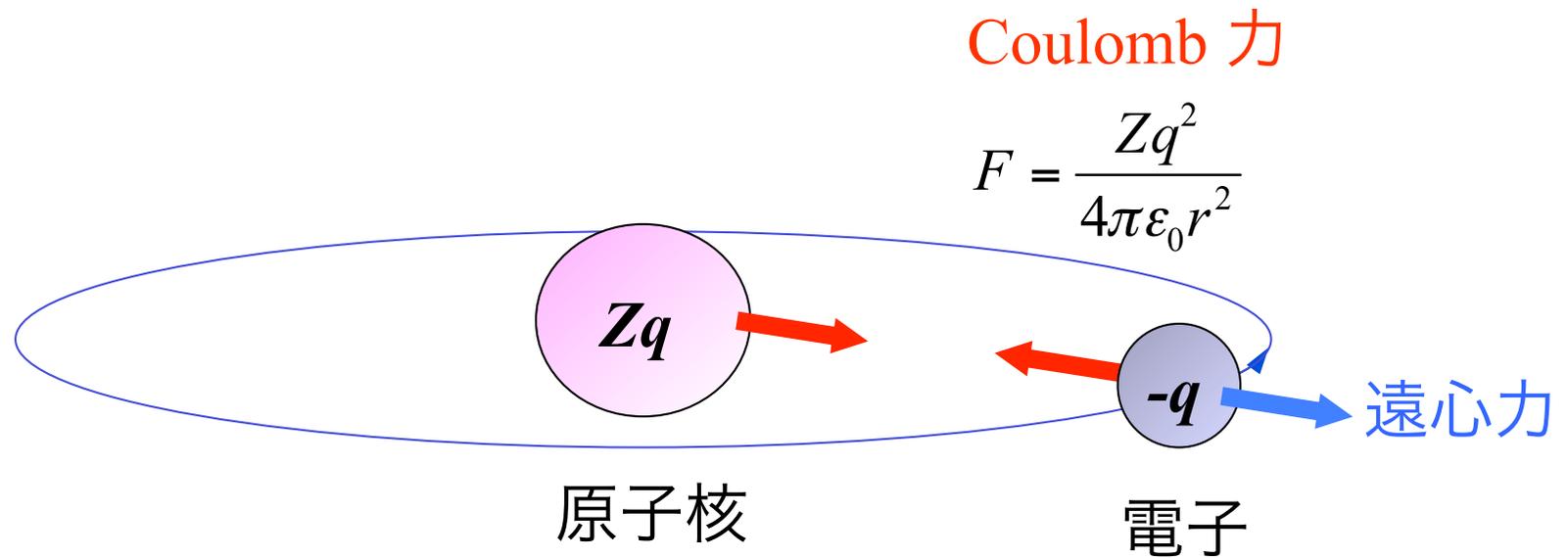
構成している原子の電子状態
についての理解が必要

原子軌道 (AO: Atomic Orbital)

分子軌道 (MO: Molecular Orbital)

原子軌道

基本： 原子に束縛された1個の電子の状態

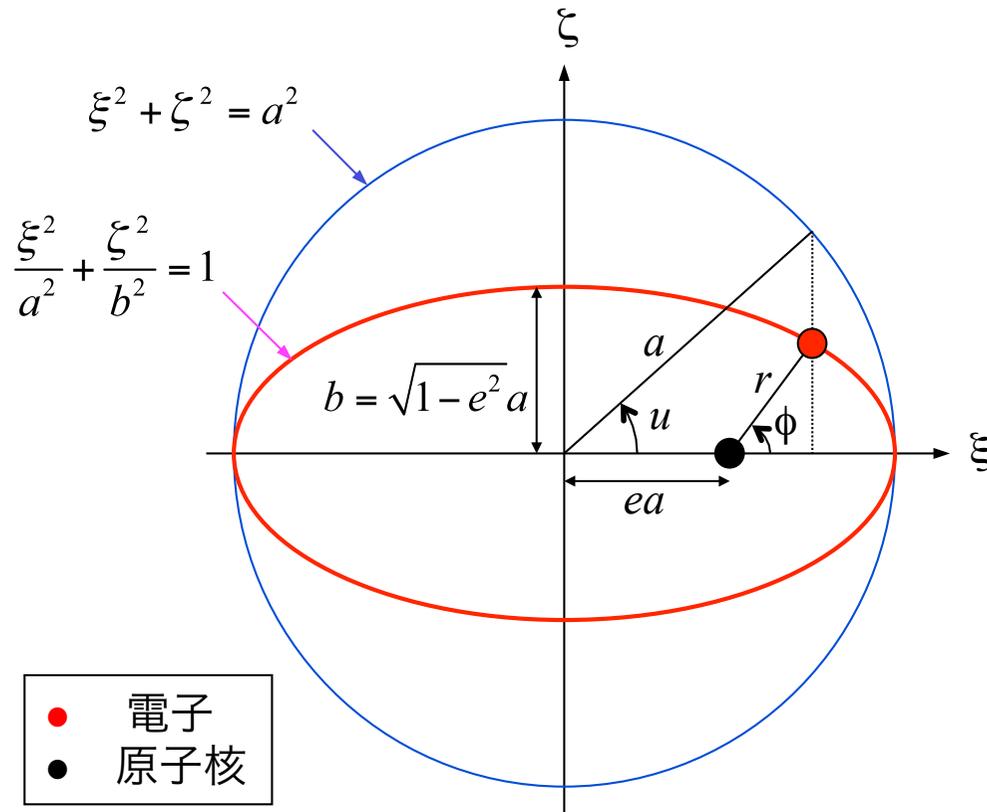


原子核と電子

重さ
存在領域

比較してみよう

古典運動



- 電子
- 原子核

原子核の位置は楕円の焦点
 e は離心率
 a は長半径
 b は短半径

楕円軌道

$$x = a(\cos u - e)$$

$$y = b \sin u$$

$$u - e \sin u = \omega t$$

$$\omega = \sqrt{\frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 m a^3}}$$

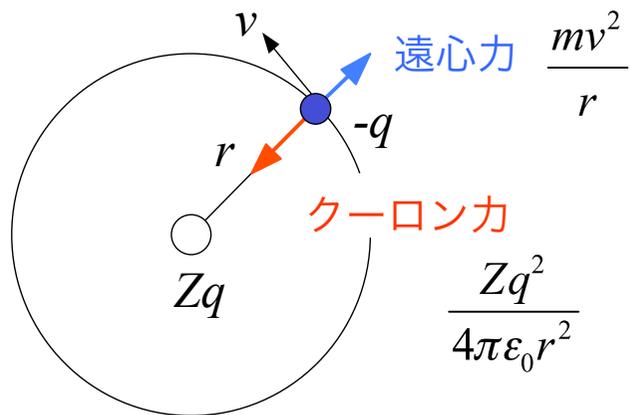
保存量

エネルギー — $E = -\frac{Zq^2}{8\pi\epsilon_0 a}$

角運動量 $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$|\vec{l}| = \sqrt{\frac{mZq^2}{4\pi\epsilon_0 a}} b$$

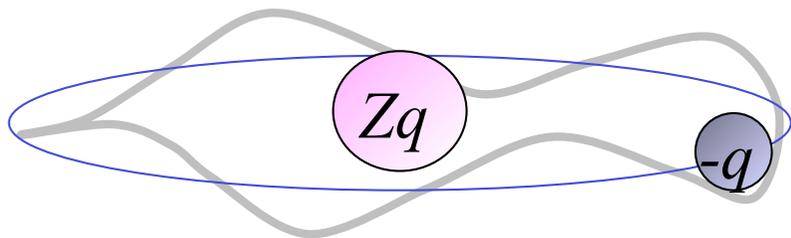
量子論 半古典的な扱い



$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \Rightarrow \quad E = -\frac{Zq^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

電子は波



円周に沿って定在波が立つ条件

$$2\pi r = \lambda n \quad \lambda: \text{波長}$$

ド・ブロイの関係

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

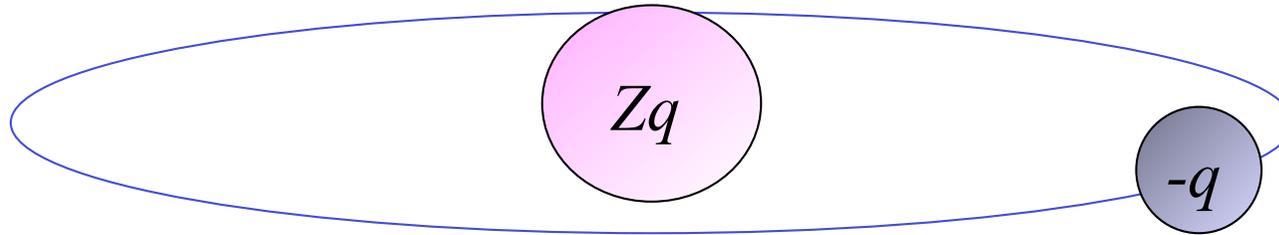
$$\Rightarrow r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z q^2} n^2 = a_B n^2$$

$$a_B = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z q^2} \quad \text{Bohr 半径} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

$$E = -\frac{m Z^2 q^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2}$$

$$Ry = \frac{m q^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad \text{Rydberg} \approx 13.6 \text{ eV}$$

量子力学的扱い



電子の状態は波動関数で表わされる

電子の波動関数 Ψ

電子の存在確率 $|\Psi|^2$

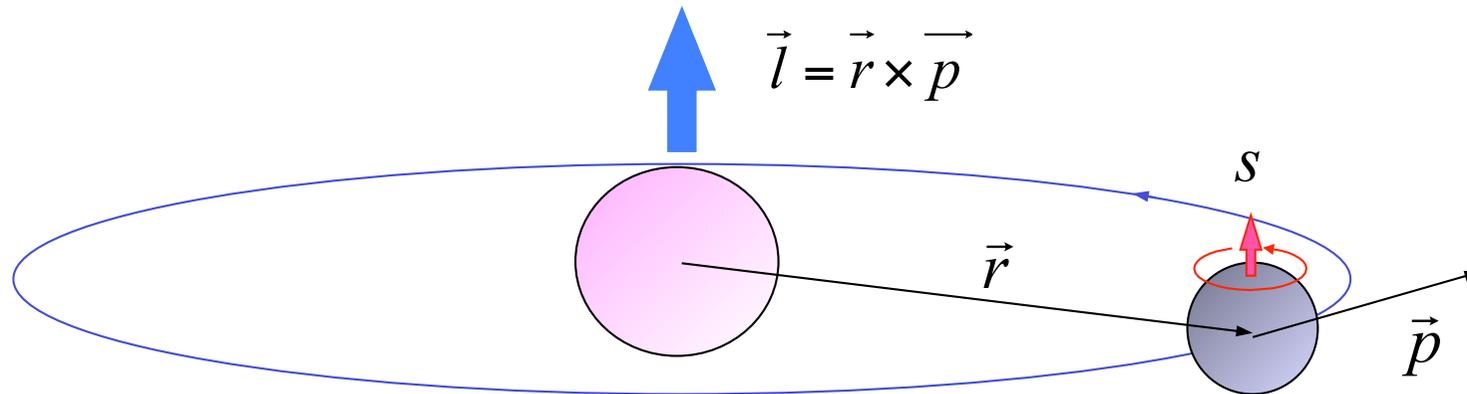
Schrödinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

運動エネルギー

Coulomb ポテンシャル

原子軌道を表す4つの量子数



主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ (K殻、L殻、...)

軌道量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

磁気量子数 $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$

スピン量子数 $s = -1/2, 1/2$

エネルギーは主量子数 n のみで決まる $E = -\frac{Z^2 R_y}{n^2}$

l	軌道	
0	s	<i>sharp</i>
1	p	<i>principal</i>
2	d	<i>diffuse</i>
3	f	<i>fundamental</i>
4	g	
5	h	

原子軌道

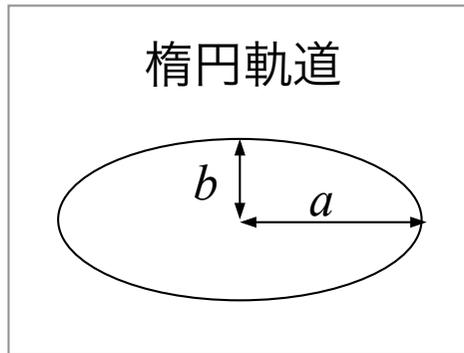
nl で表わす $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$

古典運動との対応

保存量

エネルギー $E = -\frac{Zq^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{a} \rightarrow a = n^2 a_B \iff$ 主量子数 n : 長半径の量子化

角運動量 $L = \sqrt{\frac{mZq^2}{4\pi\epsilon_0 a}} b \rightarrow b = n l a_B \iff$ 軌道量子数 l : 短半径の量子化

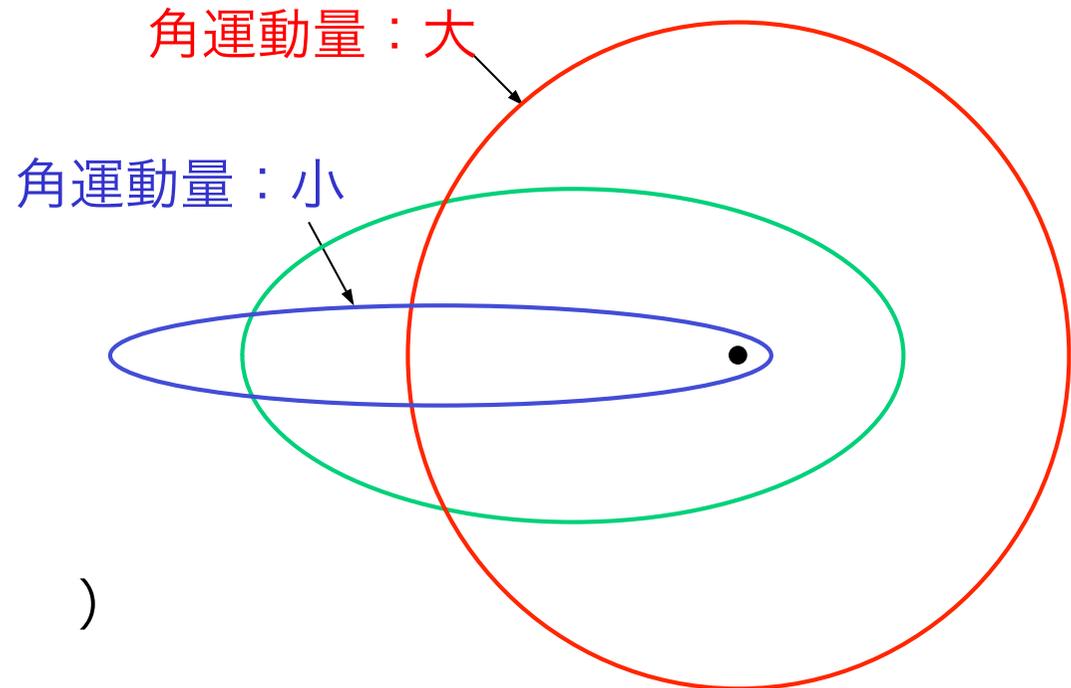


$$b \leq a$$

$$\rightarrow l \leq n$$

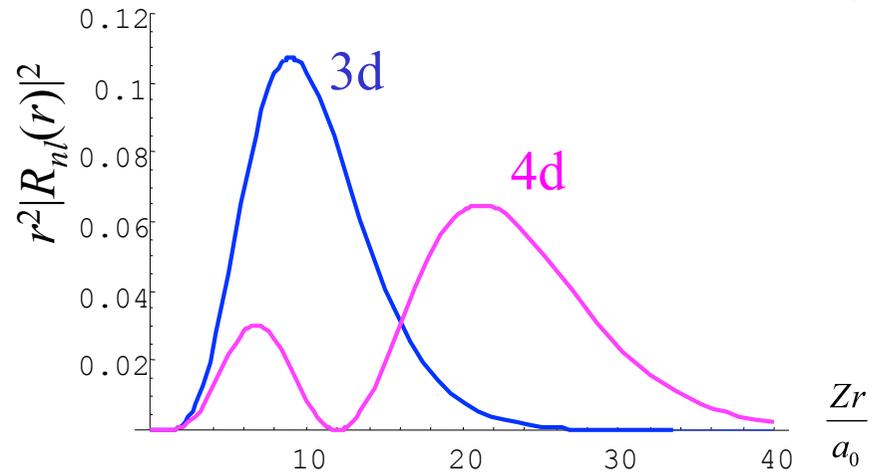
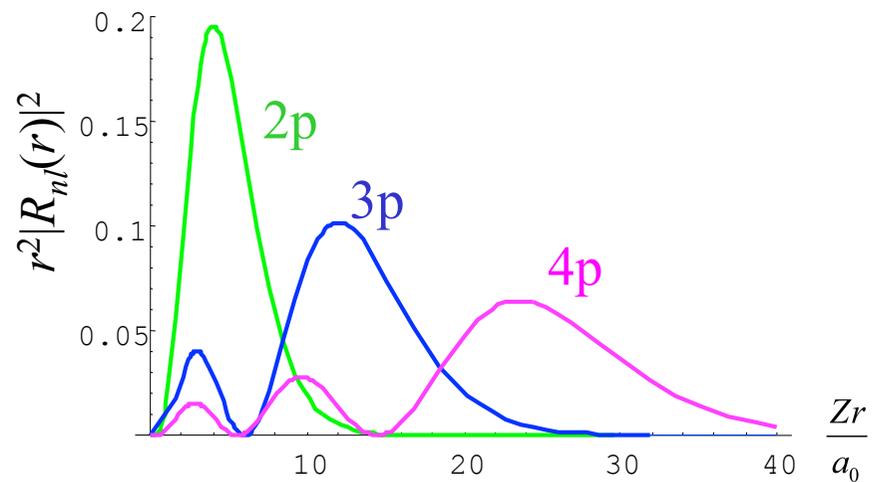
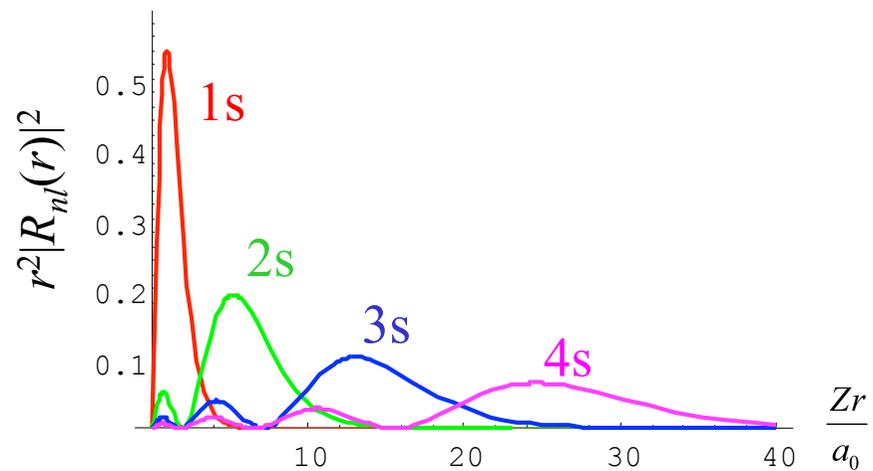
(量子力学では $l < n$)

同一エネルギーでの軌道



動徑密度分布

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

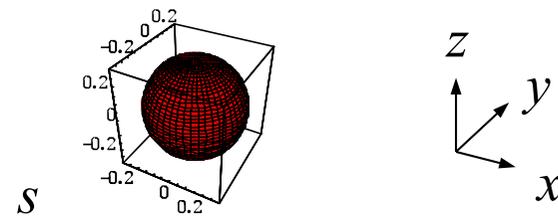


角度密度分布

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\phi}$$

複素数は扱いにくいので実数の波動関数を用いる

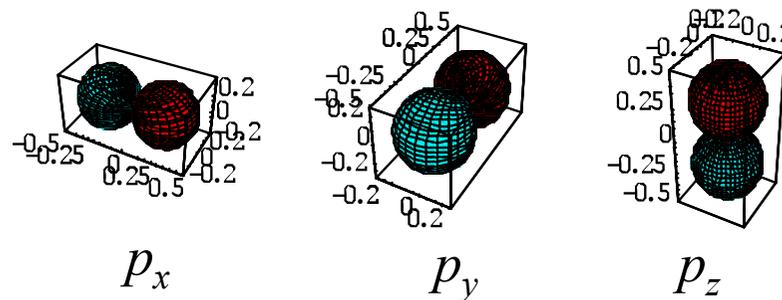
$$s : l=0 \quad s = Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$



$$p : l=1 \quad p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} - Y_{1,1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} + Y_{1,1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

$$p_z = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$



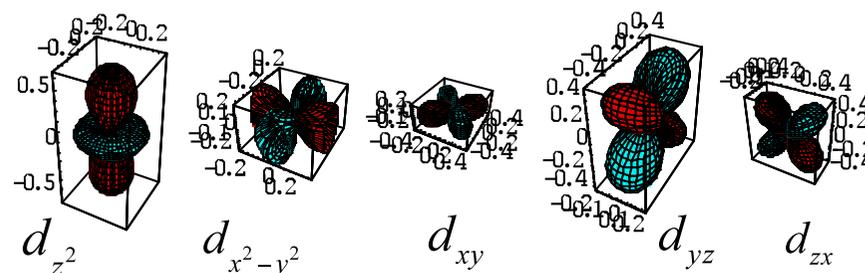
$$d : l=2 \quad d_{z^2} = Y_{2,0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

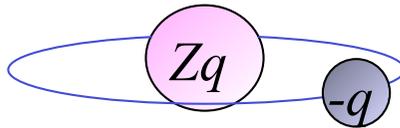
$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{zx}{r^2}$$



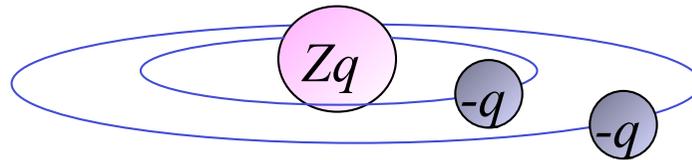
原子軌道の配置

積み上げ法 (Aufbau の原理)

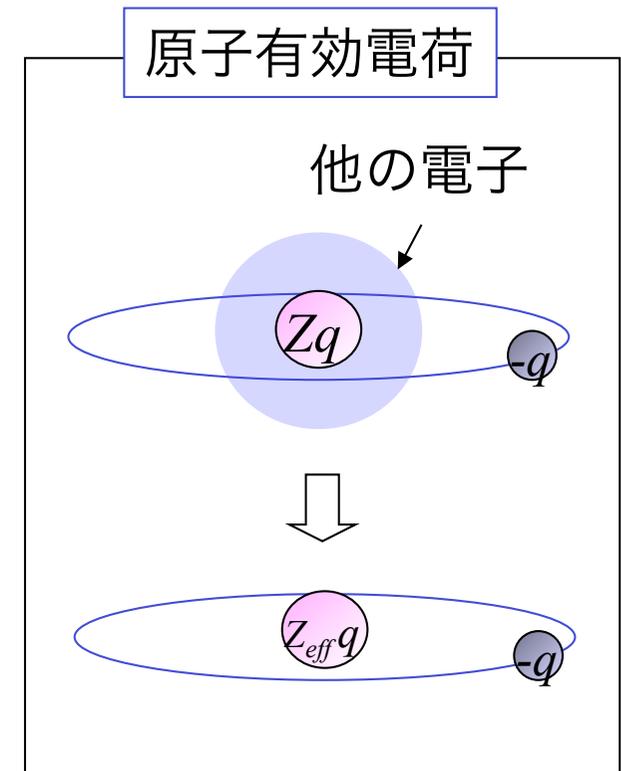
1 個の電子を
最小エネルギー
状態に置く



1 個の電子の状態
はそのままにして、
2 個目の電子を
最小エネルギー
状態に置く



⋮



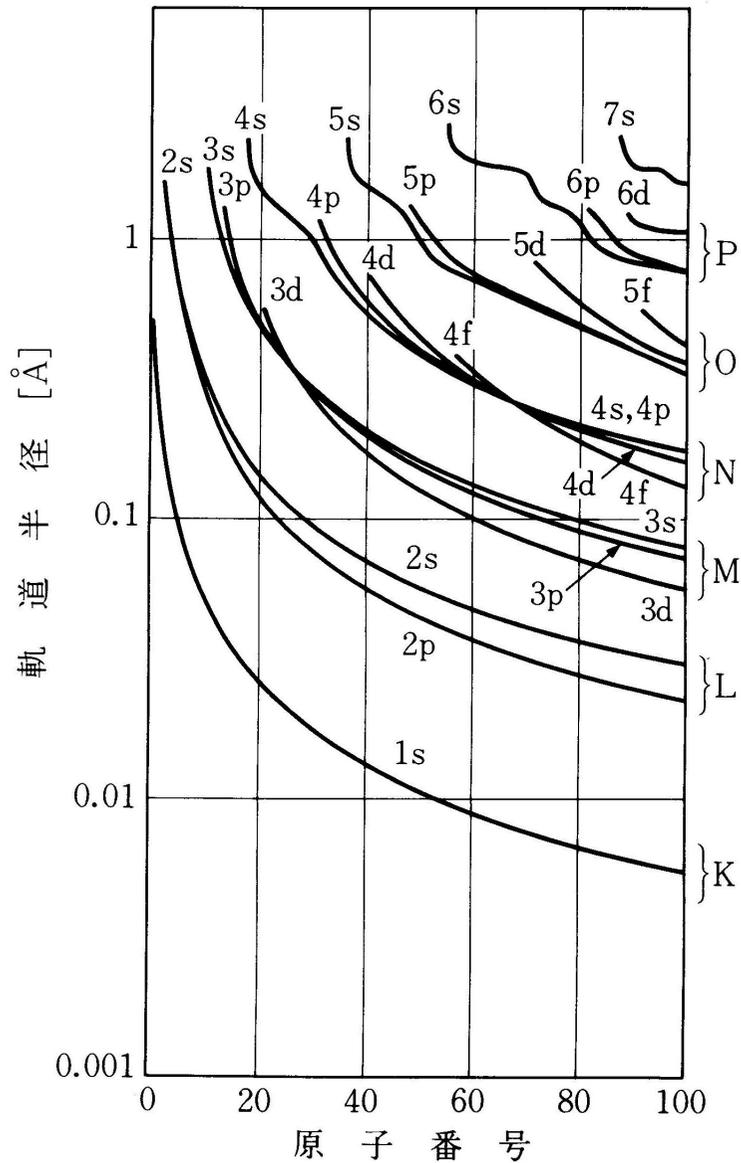
- **パウリの排他律**：電子は 1 つの量子状態に 1 つしか入れない
- エネルギー最小の状態が最も安定

Z_{eff} の値 (Clementi-Raimondi)

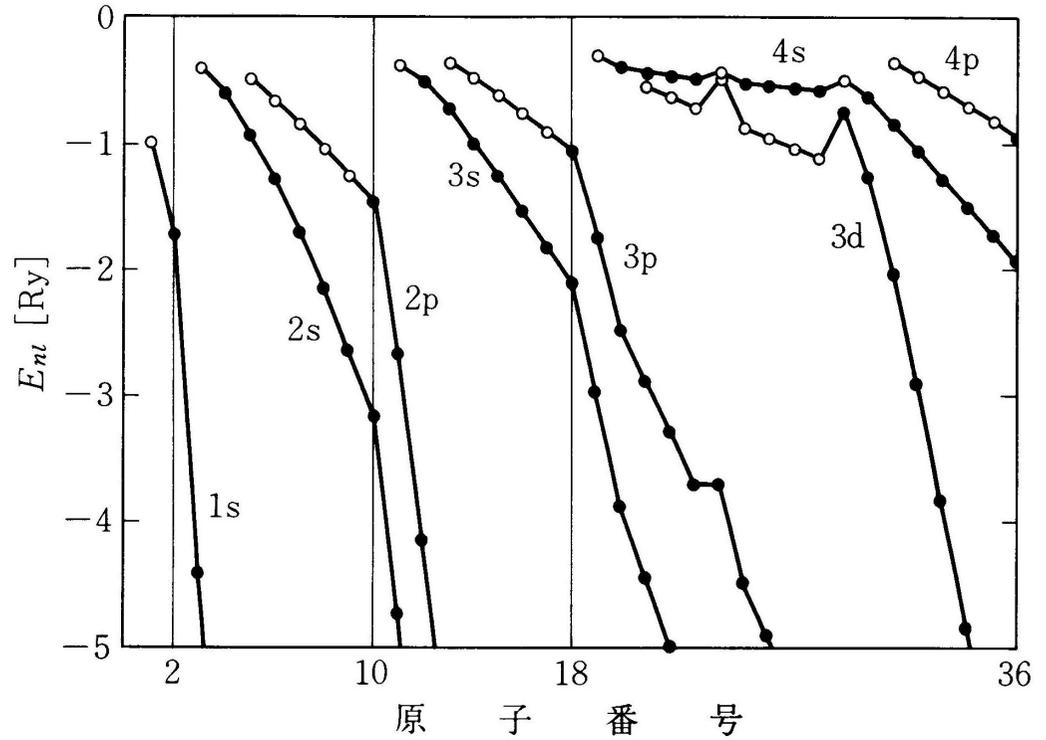
Z	1s	2s	2p
1(H)	1.0		
2(He)	1.69		
3(Li)	2.69	1.28	
4(Be)	3.68	1.91	
5(B)	4.68	2.58	2.42
6(C)	5.67	3.22	3.14
7(N)	6.66	3.85	3.83
8(O)	7.66	4.49	4.45
9(F)	8.65	5.13	5.10
10(Ne)	9.64	5.76	5.76

Z	元素名		電子の軌道	最外殻の電子配置
1	水素	H	$1s^1$	1 $\overset{s}{\uparrow}$
2	ヘリウム	He	$1s^2$	1 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$
3	リチウム	Li	$1s^2 2s^1$	2 $\overset{s}{\uparrow}$ $\overset{p}{\quad}$ $\overset{p}{\quad}$ $\overset{p}{\quad}$
4	ベリリウム	Be	$1s^2 2s^2$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\quad}$ $\overset{p}{\quad}$ $\overset{p}{\quad}$
5	ボロン	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\quad}$ $\overset{p}{\quad}$
6	炭素	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\quad}$
7	窒素	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$
8	酸素	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$
9	フッ素	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow}$
10	ネオン	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	2 $\overset{s}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$ $\overset{p}{\uparrow\downarrow}$

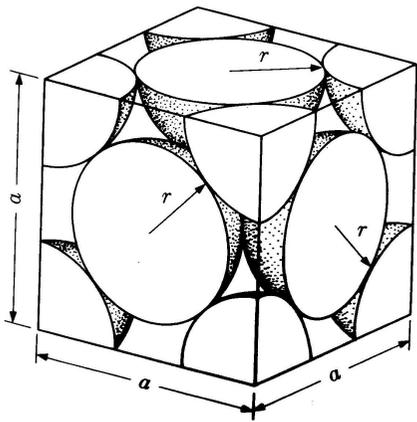
Hundの法則



1-10 図 孤立中性自由原子の電子軌道半径
(J. T. Waber and D. T. Cromer : J. Chem. Phys. 42 (1965) 4116)

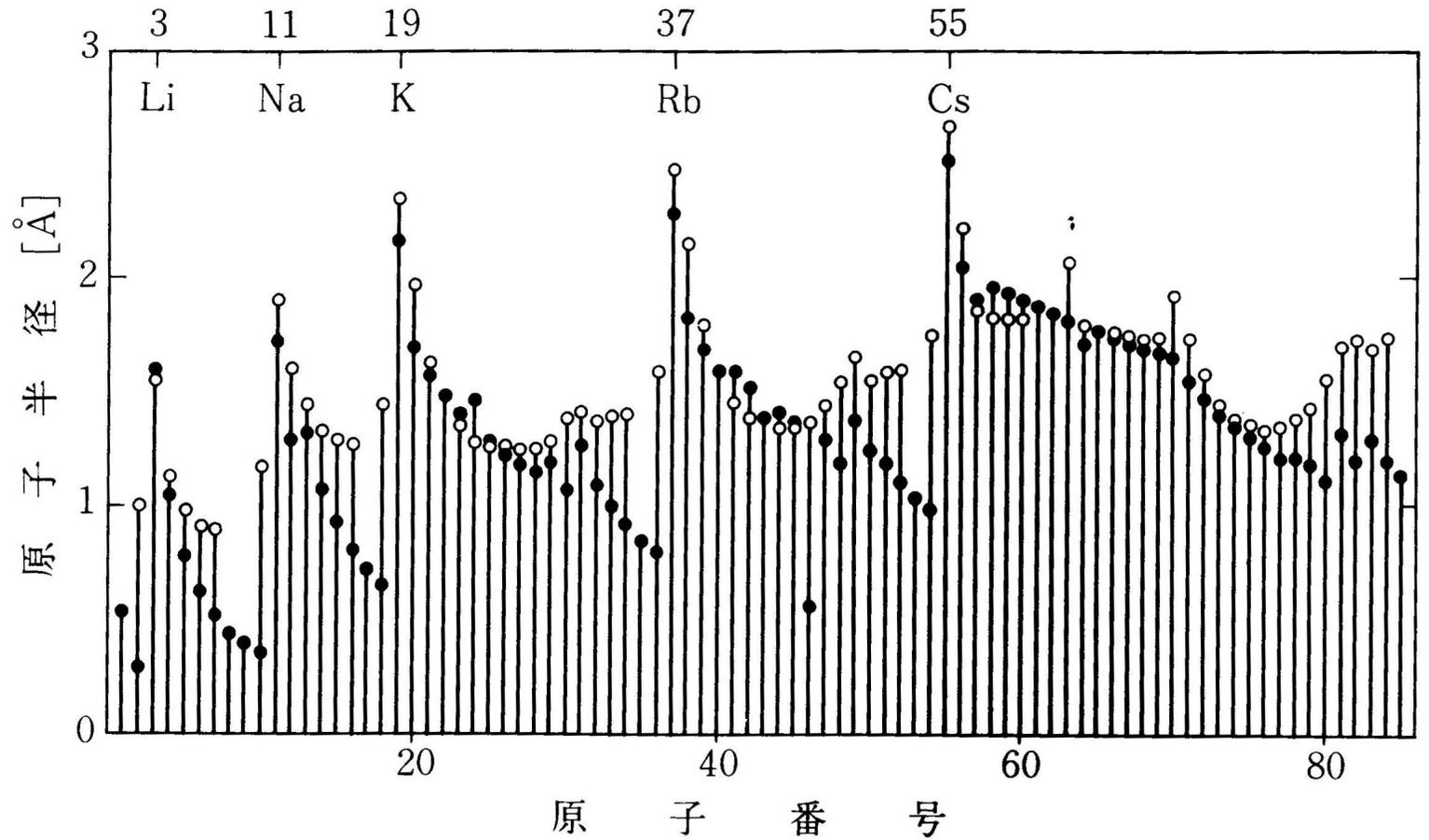


1-11 図 基底状態の孤立自由原子の外殻電子軌道エネルギー (F. Herman と S. Skillman の計算結果). ○印は開殻, ●印は閉殻を示す.



1-3図 面心立方結晶の格子定数と原子半径の関係

溝口 正「物質化学の基礎 物性物理学」裳華房より抜粋



1-4図 中性原子半径。ゴールドシュミット径 (白丸) と孤立自由原子の外殻電子密度 (計算値) が最大となる径 (黒丸)。

原子軌道 → 分子軌道

LCAO法 Linear Combination of Atomic Orbital

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \quad \varphi_i : \text{原子軌道の波動関数}$$

エネルギーが最小となるように c_i を決める

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}}$$

$$S_{jk} = \int \varphi_j^* \varphi_k dV \quad H_{jk} = \int \varphi_j^* H \varphi_k dV$$

エネルギーが最小

$$\frac{\partial E}{\partial c_j} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1}^n (H_{jk} - ES_{jk}) c_k = 0 \quad \Rightarrow \quad |H_{jk} - ES_{jk}| = 0$$

2 個の原子
それぞれの原子に 1 個の電子

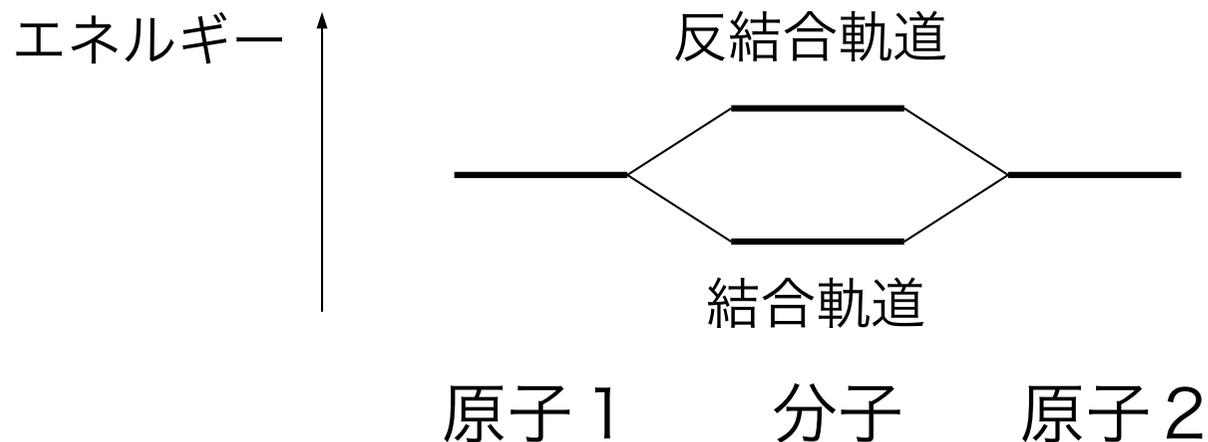
$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0$$

$$\Rightarrow E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}} \quad \frac{c_1}{c_2} = \pm 1$$

通常は $H_{12} < 0$

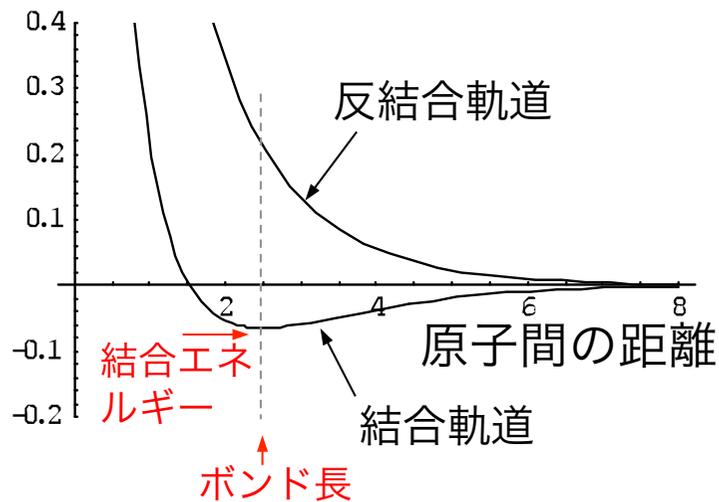
$$c_1 = c_2 \quad \Psi = c_1 (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{結合軌道}$$

$$c_1 = -c_2 \quad \Psi = c_1 (\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{反結合軌道}$$

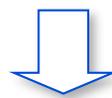
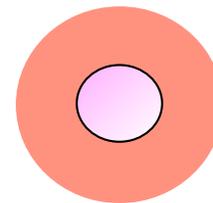
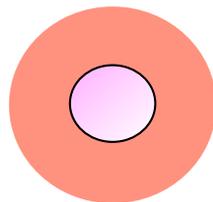


LCAO 法による計算

エネルギー

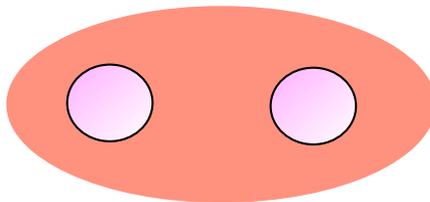


原子軌道

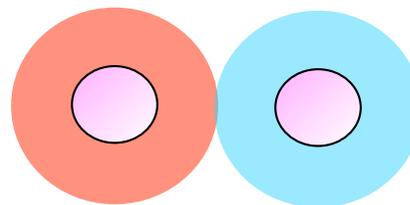


分子軌道

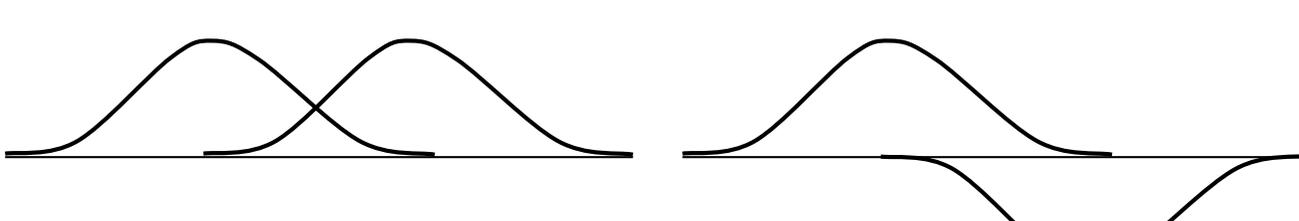
結合軌道



反結合軌道



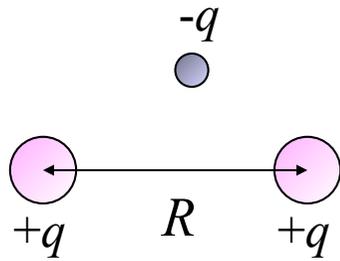
波動関数



電子の存在確率

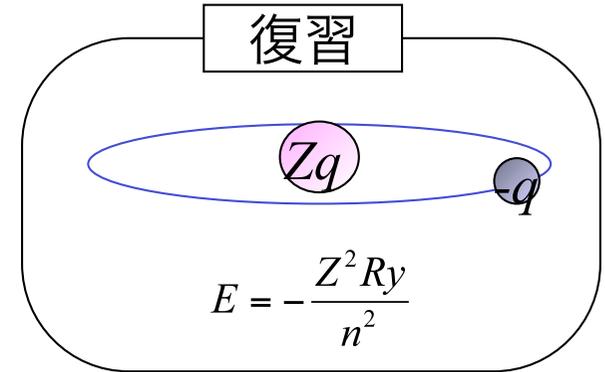


H₂⁺ に対する考察(Slater)

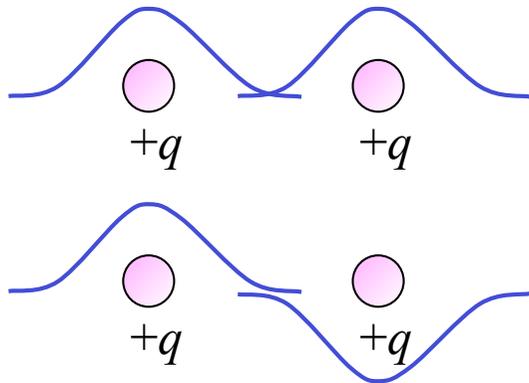


$R \rightarrow \infty$ H + H⁺ $E = -Ry$

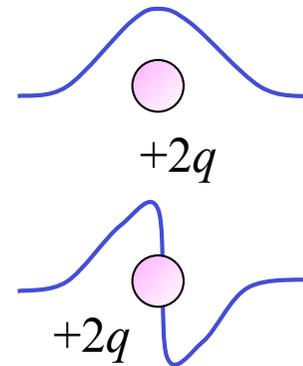
$R \rightarrow 0$ He⁺ $E = -4Ry$



$R \neq 0$

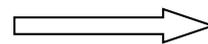
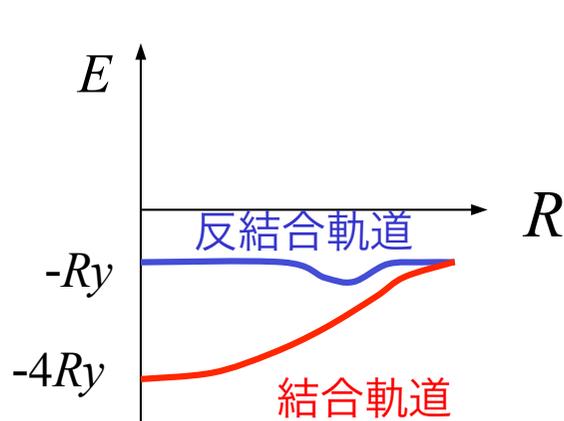


$R \rightarrow 0$

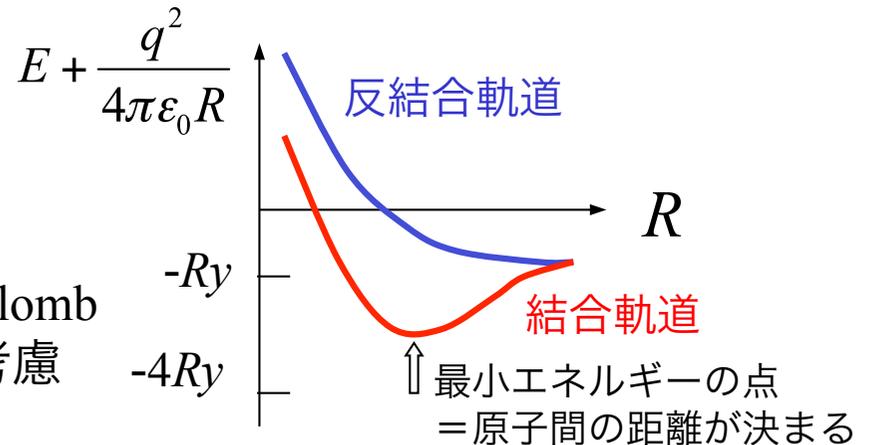


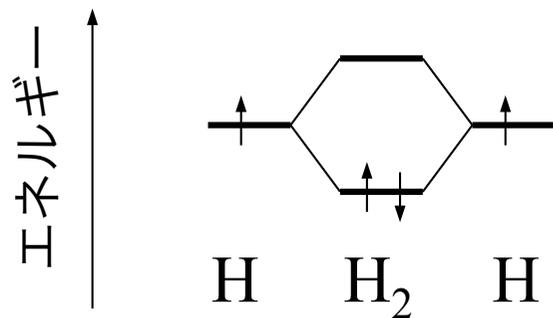
1s 軌道 $E = -4Ry$

2p_z 軌道 $E = -Ry$



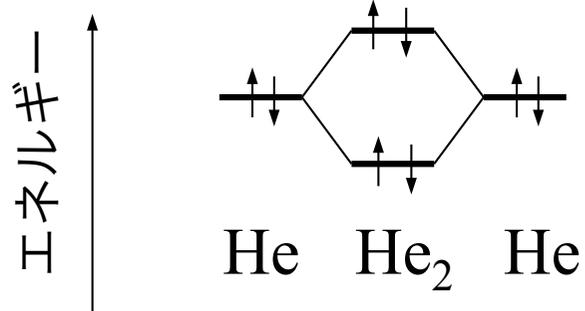
原子核間のCoulomb
エネルギーを考慮





水素

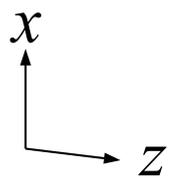
分子を形成した方がエネルギー小
H原子よりも H₂ 分子の方が安定



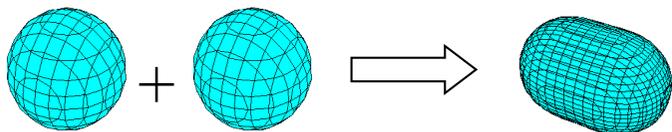
ヘリウム

分子を形成してもエネルギー
は小さくならない

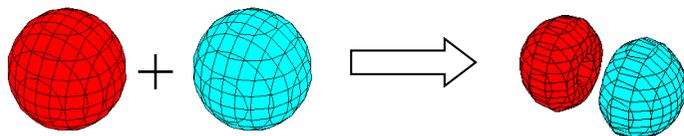
He₂ 分子よりも He 原子の方が安定



s 軌道

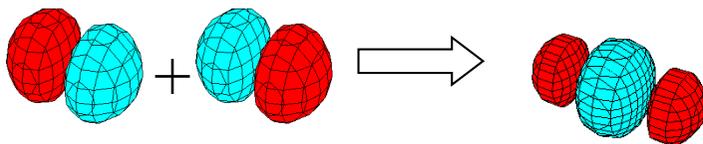


σ_s

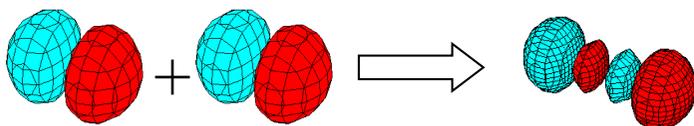


σ_s^*

p_z 軌道

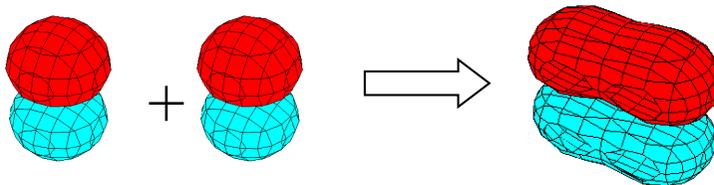


σ_p

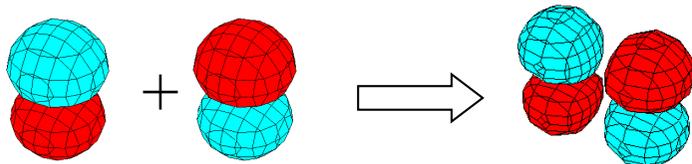


σ_p^*

p_x 軌道



π_p

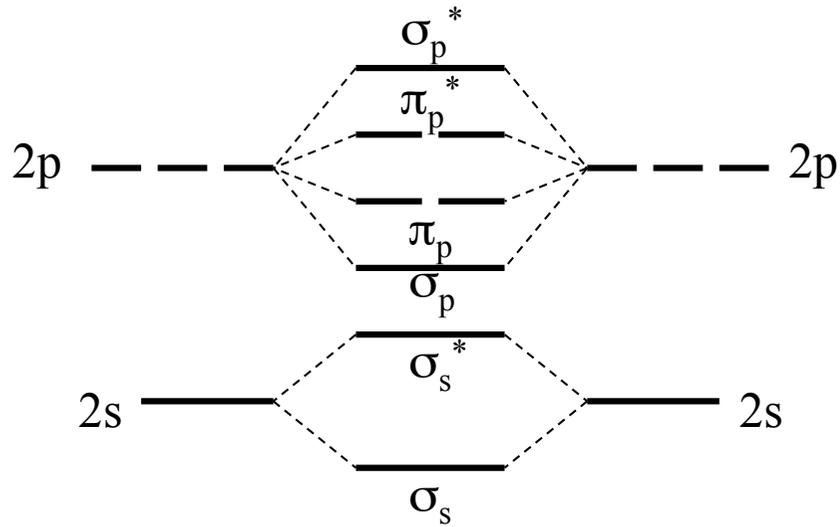


π_p^*

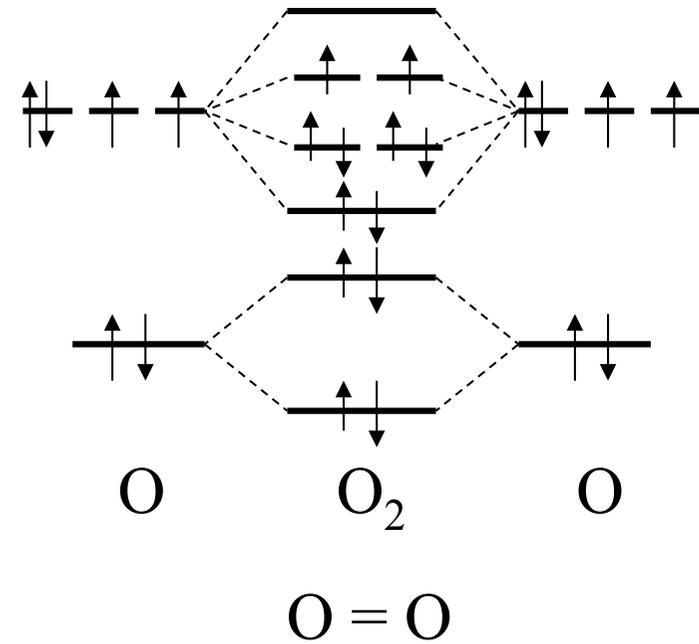
n = 2 の場合

1s : 内殻電子 (core electron)

2s, 2p : 価電子 (valance electron)



例) O_2



結合多重度 (bond order)

= (結合軌道の数 - 反結合軌道の数) / 2

	結合多重度	ボンド長 (Å)	結合エネルギー (eV)
H ₂ ⁺	1/2	1.052	2.7
H ₂	1	0.741	4.5
Li ₂	1	2.673	1.0
B ₂	1	1.59	3.0
C ₂	2	1.2425	6.2
N ₂	3	1.098	9.8
O ₂	2	1.207	5.1
O ₂ ⁺	2 1/2	1.116	6.7
O ₂ ⁻	1 1/2	1.35	4.1
O ₂ ²⁻	1	1.49	-
F ₂	1	1.412	1.6