

物理化学及び演習 Problem set IV

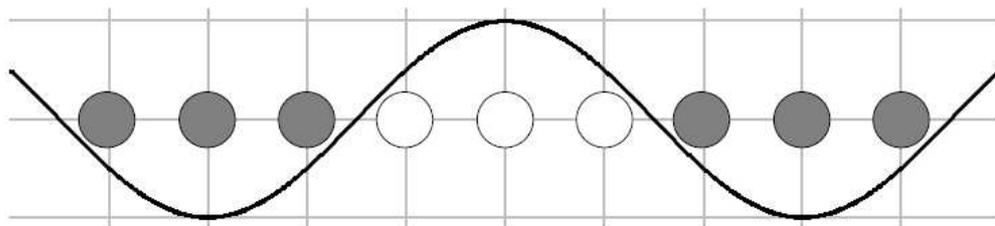
山下・牛山研究室 M1 水口

採点基準 (成績ではありません。ミスは微減点です。)

IV-1	書いていけば加点	
IV-2		5点
IV-3		5点
IV-4	(a)	3点
	(b)	2点

IV-2) 無限に長いまっすぐな鎖状分子があり、この分子の s バンドの 1/3 が占有されているとする。Peierls distortion による安定化が起こるとどのような結合長パターンが形成されるか示せ。

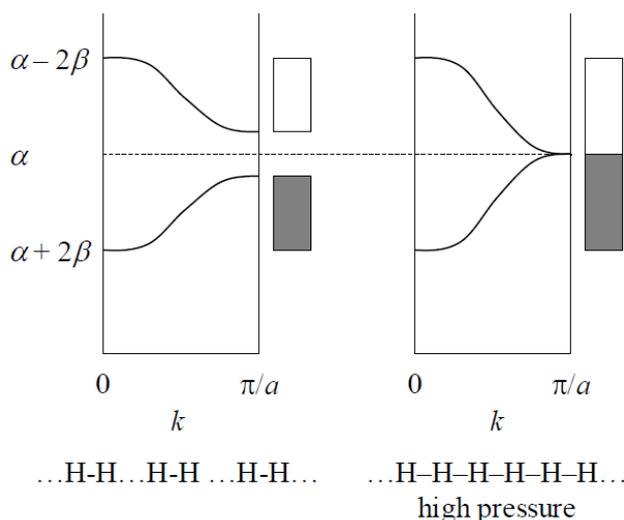
バンドの 1/3 が占有されているので、バンド図では $k = \pi/3a$ (a は結合の長さ) まで電子が入っており、安定化が起こるとここが分裂することになる。つまり長さ $3a$ の新たな周期性が生まれるように、結合性軌道同士は近づき、反結合性軌道同士は遠ざかる。従って



上図での黒同士または白同士は近づき、白と黒の境界は遠くなる。従って結合長パターンは、短短長短短長…の繰り返しとなる。

IV-3) 結晶の $H_2(H-H...H-H...H-H...)$ は絶縁体である。しかし超高压下では導電体になる。それはなぜか。

結晶の H_2 では、問題文にもあるようにパイエルズ転移が起きており結合長が一定でなく、 $(H-H...H-H...H-H...)$ バンドギャップが開いている。しかし超高压下では水素原子間の距離が限界まで縮められどこも一樣になる $(H-H-H-H-H)$ と考えられる。従ってパイエルズ転移による安定化が無くなり、バンドギャップの開きがなくなるため導電体となる。

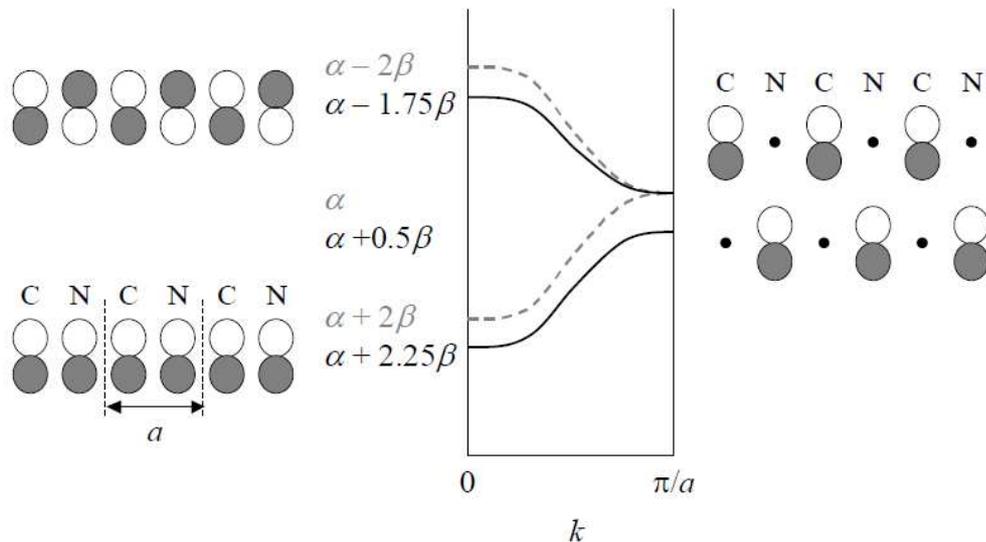


IV-4) ポリアセチレンのあるユニットセル(-C=C-)で、1つのCがNに置き換えられると何が起こるだろうか。単純ヒュッケル方のレベルでは、これは α に $\alpha_N = \alpha_C + 0.5\beta$ を用いることに相当する。

- (a) 単一の結合長をもつポリアセチレンのCがNで置き換えられた場合の π バンドをスケッチせよ。
- (b) 交互の結合長をもつポリアセチレンのCがNで置き換えられた場合の π バンドをスケッチせよ。

(a) $k=0$ では、 α_N は α_C よりも 0.5β 安定である。従って波動関数全体では 0.25β 安定化する。 $k=\pi/a$ では波動関数は周期 a であり、つまり a ごとにゼロになる。ユニットセルの長さが a なので隣り合っている C-N の距離は $a/2$ であるから、C または N 上のみ電子が存在する。N 上に存在しているときだけポリアセチレンよりも安定化するので、バンドが分裂する。

従って以下のようになる。



(b) 上図から明らかなように、すでにバンドは分裂しバンドギャップが出来ている。パリエルス転移はバンドの途中まで電子が詰まっているときにそこで格子振動との相互作用によりギャップが開いて起こるため、この状況ではパリエルス転移による安定化は起こらない。したがってバンド図に変化は無い。