

レポート課題 物性化学 T1 理解確認用

1、LCAO や MO、さらには、巨大分子となるときの軌道の特徴から、固体においては分裂した電子準位の概念ではなくバンドが形成される機構についてまとめなさい。

2、バンド構造と基本的な物質の性質に関して議論したい。

(1) イオン性の固体はバンドギャップが大きく高度な絶縁性を持つ。この理由を、構成元素の原子軌道におけるエネルギー差に注目し論じなさい。

(2) 絶縁性の物質と金属のバンド構造について、横軸にエネルギー、縦軸に状態密度を取った概念図を描き、典型的な相違点に注目しながら、それぞれのバンド構造についてまとめなさい。

3、金属固体中での電子の挙動について論じたい。

(1) 自由電子として振る舞うことが知られている。この自由電子モデルについて、気体分子（例えば窒素）との相違に言及しつつ簡潔に説明しなさい。

(2) 他の電子との相互作用ポテンシャルが無視できることから3次元井戸の中の自由粒子として記述できる。この観点から出発し、金属固体中の状態密度についてエネルギー依存性を示す関数を導きなさい。

4、イオン性の固体（イオン固体）の安定構造について議論したい。

(1) 二体(二つの分子やイオンを考える)の相互作用ポテンシャルについて、横軸に二体間の距離、縦軸にポテンシャル関数をとって、その概略図を示し、結晶中で予測される粒子の位置について理由を付して簡潔にまとめなさい。

(2) イオン固体では、ある中心イオン周囲の最近接イオンだけでなく、遠方のイオンの影響も無限級数として考慮することが大事である。これは何故か、理由をまとめなさい。

(3) 結晶全体で陰イオンと陽イオンが N 組ある時のエネルギー E_{Mad} は、マードルング定数 A_M を用いて、以下の通り表される。

$$E_{\text{Mad}} = -N \cdot \frac{A_M}{4\pi\epsilon_0 r} |Z_1 Z_2| e^2$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 r は距離、 Z_i は電荷、 e は電気素量である。隣接イオンの近距離近接に由来する反発分を $E_{\text{rep}} = N \cdot B / r^n$ と ($n: 6\sim 9$) とした場合、最安定構造における格子エネルギーの最小エネルギーを導出しなさい。

5、多くの二元素化合物の固体は、イオン結合性と共有結合性の中間的結合形態をとっている。このような異核二原子分子での結合性と反結合性軌道間のエネルギー差 ΔE は、固体でのエネルギーギャップに対応し物性を議論する上で重要である。

(1) 異核二原子分子 AB を考え、孤立原子 A と B の原子軌道のエネルギーをそれぞれ E_A と E_B ($E_B < E_A$) とし、重なりによる相互作用エネルギーを V_{AB} とする。途中経過を示しながら、 ΔE を求めなさい。

(2) イオン結合性の寄与を $E_i = E_A - E_B$ 、共有結合性の寄与を $E_c = 2V_{AB}$ とし、 ΔE を E_i と E_c を用いて表しなさい。

(3) イオン性度 f_i を、

$$f_i = \frac{E_i}{\Delta E}$$

とした場合、横軸に E_c 、縦軸に E_i を取りグラフ(フィリップス-ファン・フェッツエンのプロット)を描くと、 $f_i = 0.785$ を境界として、イオン性の $NaCl$ 型構造や共有結合性のダイヤモンド型構造が図中でどのような位置関係で現れるか、定性的に論じなさい。

以上