

4 章解答

(1) s, p_x, p_y, p_z は互いに直交し、規格化されているので

$$\int \psi_1^* \psi_1 d\tau = \frac{1}{4}(1+1+2) = 1$$

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \frac{1}{4}(1+1-2) = 0$$

$$(\text{以下同様に } \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij})$$

よって $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ は互いに直交し、規格化されている。

また、これらの軌道は s, p_x, p_y, p_z の線形結合からできているので、混成は $1s + 3p$ である。(図は省略)

(2) χ_i は規格直交化されているので

$$\int \chi_i^* \chi_j d\tau = \delta_{ij}$$

よって

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1$$

である。したがって、波動関数 ψ_i に対するエネルギー E_i は

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{\int \psi_i^* H \psi_i d\tau}{\int \psi_i^* \psi_i d\tau} \\ &= \int \psi_i^* H \psi_i d\tau \end{aligned}$$

で与えられる。これと

$$\alpha = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau$$

$$\beta = \int \psi_j^* H \psi_i d\tau \quad (j = i \pm 1)$$

を用いると

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \quad E_2 = \alpha + \beta, \quad E_3 = \alpha + \beta, \quad E_4 = \alpha - \beta, \quad E_5 = \alpha - \beta, \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

となる。(図は省略)

(3) ・fcc

fcc では、格子定数 a と原子の半径 r の関係は

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$$

で与えられる。fcc 格子内に原子は4個あるので、充填率は

$$\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi$$

$$= 0.740$$

・ダイヤモンド

ダイヤモンドでは、格子定数 a と原子の半径 r の関係は

$$r = \frac{\sqrt{3}}{8} a$$

で与えられる。単位格子内には炭素原子は8個あるので、充填率は

$$\frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{8} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi$$

$$= 0.340$$

ダイヤモンドは共有結合結晶であるために、一つの炭素原子が結合できる炭素の数は四つに限られている。このため、原子は最密充填構造をとることができず、充填率は低い。一方、単原子分子 fcc をつくっている結合はファン・デル・ワールス力のみによるものであり、立体的な要因以外に結合できる原子の数を制限するものはない。このため fcc の充填率は高くなる。

- (4) ZnO : 41%, ZnS : 19%, ZnSe : 18%, ZnTe : 9.8%
 CdO : 44%, CdS : 21%, CdSe : 21%, CdTe : 11%
 MgO : 50%, MgS : 26%, MgSe : 25%
 InP : 7.1%, InAs : 7.0%, InSb : 4.6%
 GaP : 6.6%, GaAs : 6.4%, GaSb : 4.0%

(5) ・混成軌道

4.2.1 項参照.

・ドーピング

半導体に少量の不純物を添加することによって、キャリア（電子やホール）を注入する（ドーピング）方法をドーピングという。たとえば、シリコンをリンでドーピングすることにより p 型半導体が、ホウ素でドーピングすることにより n 型半導体が得られる。また、有機物ではポリアセチレンをヨウ素でドーピングすることにより導電性ポリマーが

作成される〔4.3.3 項 (1) 参照〕. C_{60} にカリウムなどのアルカリ金属原子をドーピングすることにより超伝導体 $A^+_3C_{60}^{3-}$ ($A =$ アルカリ金属) が得られる〔3.6.1 項 (4) 参照〕.

・軌道の縮退

異なる複数の波動関数が同じエネルギーに対応する状態で、原子や分子の対称性に起因する. D_{6h} の対称性をもつベンゼンでは、四つの軌道のうち二つは縮退する (4.2.2, 4.2.3 項参照). フラーレン (C_{60}) の HOMO は五重に、LUMO は三重に縮退している. $A^+_3C_{60}^{3-}$ 塩は、LUMO の三重縮退によって有効バンド幅が広がった結果、Mott 絶縁体から逃れ、金属的な性質を示すに至る.

・電子相関

電子間に働くクーロン反発で、これによってバンド理論からは金属になることが予想される 1/2filled の物質が絶縁体となる (Mott 絶縁体). ウィグナー結晶ができるような低密度系や、二次元電子系、遷移金属酸化物 (3.7.5 項参照) は電子相関の強いものが多い. 有機電荷移動錯体では、1/2filled の完全電荷移動型錯体や κ -型(BEDT-TTF) $_2X$ 塩、また有機中性ラジカルや 1:1 の電荷移動化合物 (5.10.3, 6.5.2 項参照) が Mott 絶縁体となる.

(6) 準備中

(7) 電解質溶液中で導電性ポリマーに電気を流してポリマー分子を帯電させることにより、可逆的にアニオンをドーピングすることが可能である. これに伴う体積変化によって、その材料は伸縮する. このような電気化学アクチュエータは、ポリピロールやポリアニリンなどを用いた系で実現されている. また、溶媒分子などの蒸気を膨潤、脱離させることで伸縮性を示したポリマー材料の例もある.

光や熱、電場などに対してその構造が変化する有機分子は、その外場応答とともにバルクでの体積や形状を大きく変化させるものも存在する. これらの分子に導電性をもたせることによって、伸縮性のある有機導電材料が可能になる. 実際にポリピロールなどでは、電荷の注入によってポリマー鎖のコンフィギュレーションが変化し、伸縮性を示すものも報告されている.

また、絶縁性のポリマーにカーボンブラックなどの導電性成分を充填させた材料なども研究されている.