

## 物性論

【問1】以下の文章を読んで、設問1)～6)に答えよ。

$\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_p-\text{H}$ で表されるポリエン化合物 ( $p = 1$ :エチレン,  $p = 2$ :ブタジエン) の電子遷移を考える。この化合物の紫外可視域での吸収スペクトルには $\pi$ 電子の励起による吸収帯が現れる。この吸収帯の起源を理解するために、当該 $\pi$ 電子を、図1のような

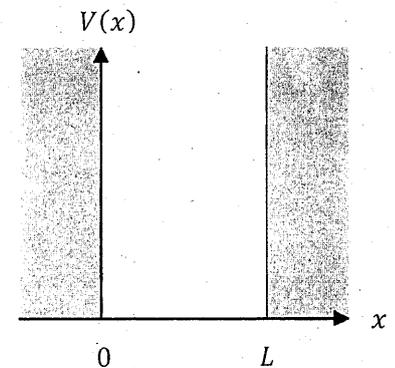


図1

(分子鎖長に相当する)長さ  $L$  の ( $x$  軸に沿った) 一次元の井戸型ポテンシャル  $V(x)$  ( $x < 0$  および  $x > L$  で  $V(x) = \infty$ ,  $0 < x < L$  で  $V(x) = 0$ ) の中を自由に運動する電子として扱い、電子軌道間での遷移について考察してみよう。

1) 上述の系での電子の波動関数  $\varphi(x)$  につき、 $\varphi(0) = 0$  かつ  $\varphi(L) = 0$  としたとき、

$0 < x < L$ における

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + E\varphi = 0 \quad (1)$$

の解を

$$\varphi = A \sin(\alpha x) \quad (2)$$

の形で表したときの  $\alpha$  を、 $L$  を用いて書き表せ。

2) 規格化定数  $A$  を、 $L$  を用いて書き表せ。

- 3) 量子数を  $m, n$  とする2つの電子軌道の波動関数をそれぞれ  $\varphi_m, \varphi_n$  とすると, 両軌道間の遷移モーメント  $\mu_{mn}$  は,

$$\mu_{mn} = e \int_0^L \varphi_m^* x \varphi_n dx \quad (3)$$

となる。式(3)に, 式(1)の解として求めた波動関数を代入すると,

$$m \text{ と } n \text{ との差が偶数の場合: } \mu_{mn} = 0 \quad (4)$$

$$m \text{ と } n \text{ との差が奇数の場合: } \mu_{mn} = \frac{2eL}{\pi^2} \left( \frac{1}{(n+m)^2} - \frac{1}{(n-m)^2} \right) \quad (5)$$

であることがわかる。式(4)と式(5)を導出せよ。

- 4)  $m = N, n = N + 1$  のときの  $N \gg 1$  での遷移モーメント  $\mu(N, N + 1)$  を,  $L$  を用いて書き表せ。
- 5) 上記4) で得た結果に基づき,  $N \rightarrow N + 1$  の電子遷移の強度と, ポリエンの分子鎖長との関係を述べよ。
- 6) 最高占有軌道から最低空軌道への電子遷移が, その他の電子軌道間での遷移よりも起こりやすいことを, 式を用いて示せ。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )では、図2(a)の単位格子に示すように、 $\text{Ti}^{4+}$ イオン(○)に最近接で6つの $\text{O}^{2-}$ イオン(●)が結合した6配位多面体が局所的に形成されており、 $\text{TiO}_2$ をこの6配位多面体が周期的に連結したものとみなせる。配位子場理論に基づく、多面体中の各分子軌道どうしが、 $\text{TiO}_2$ では、さらに結晶全体に広がった分子軌道となり、図2(b)に示すように、主に $\text{O}2p$ 軌道からなる結合に関わるバンド(エ)と $\text{Ti}3d$ 軌道からなる電気伝導性に関わるバンド(オ)を形成する。(A) $\text{TiO}_2$ は基本的に絶縁体であるが、酸素欠損によって、キャリアとして電子が支配的なn型半導体となる。また、紫外光を照射すると、(B)水の光分解や有機物の光酸化などの光触媒作用を示す。

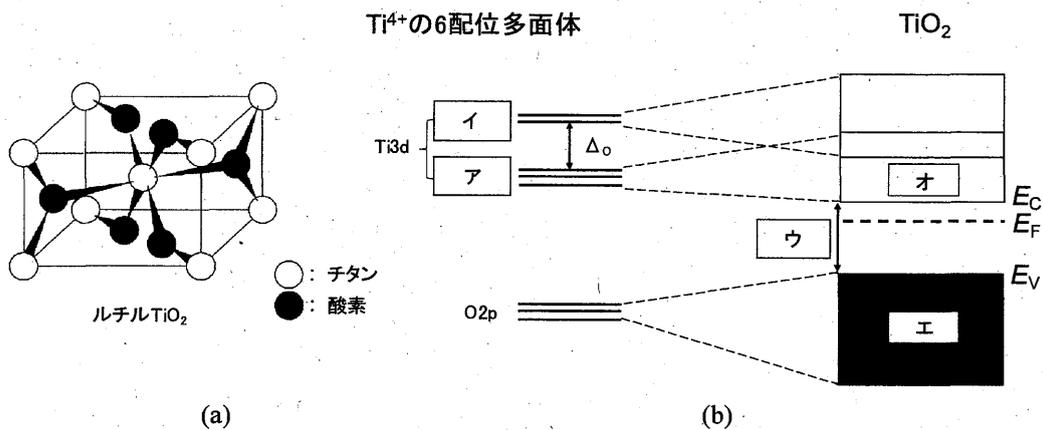


図2 : (a) ルチル型  $\text{TiO}_2$  の単位格子, (b) 6配位多面体の配位子場分裂と  $\text{O}2p$  軌道および  $\text{TiO}_2$  のバンド構造の模式図。  $E_v$  と  $E_c$  は、それぞれ [エ] と [オ] のバンド端のエネルギーである。

- 1) 図および文章中の [ア] ~ [オ] に入る最も適切な語句を答えよ。このうち [ア] と [イ] には、正八面体型の6配位多面体で分裂した  $\text{Ti}3d$  軌道の対称種を答えよ。
- 2)  $\text{TiO}_2$  は可視光に対し透明である。その理由を答えよ。参考までに、O と Ti 原子の軌道エネルギー (eV) を表1に示す。

表1 : O と Ti 原子の軌道エネルギー

O	Ti
[2s] 34.02 eV	[3d] 11.04 eV
[2p] 16.72 eV	[4s] 6.04 eV

- 3) 下線(A)に関連して、十分に低い温度であれば、図2(b)中の半導体のフェルミレベル  $E_F$  は電子の化学ポテンシャルとみなして良い。電子濃度を  $n$ 、 $E_F$  が  $E_c$  となる電子濃度を  $N_c$  として、n型半導体における  $E_F$  を  $E_c$ 、 $N_c$  および  $n$  を用いて表せ。ただし、絶対温度を  $T$  [K]、ボルツマン定数を  $k_B$  とする。
- 4) 下線(B)に関連して、硫酸ナトリウム水溶液を電解質溶液として、 $TiO_2$  電極と Pt 電極で図3のような簡易的な電気化学セルを形成し、 $TiO_2$  電極に紫外線を照射したところ、光電流が流れ、水が光分解して両電極から気泡が発生した。
- i) 抵抗に流れた光電流の向きを右、左で答えよ。また、酸素は  $TiO_2$  電極と Pt 電極のどちらで主に発生したか。
- ii) i)で答えたその理由を述べよ。

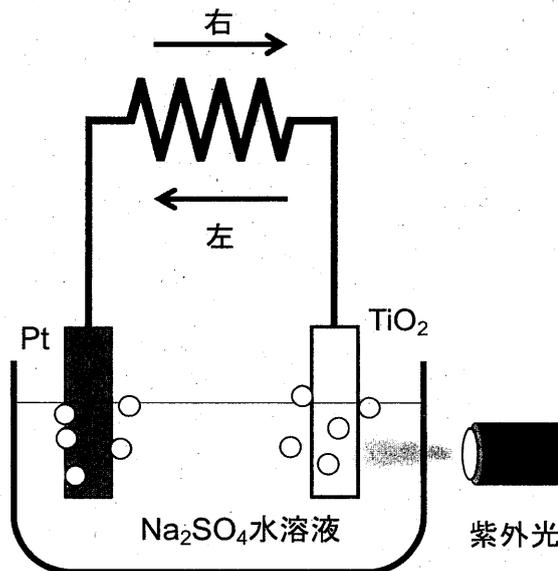


図3 :  $TiO_2$  電極と Pt 電極からなる電気化学セルの模式図