

## [無機化学 II (専門)] (全 2 題)

[問題 1] 次の文章を読んで、問 A ~ 問 F について答えよ。

固体における化学結合は、多くの場合イオン結合性と共有結合性の中間の状態にあると考えられる。元素  $A, B$  からなる 2 元素化合物の固体を考えよう。この固体の電子構造を考える基本的なアプローチは、まず  $AB$  2 原子分子のエネルギー状態を考察することからはじめれば良い。簡単のため、 $AB$  各元素には結合に要する原子軌道  $\phi_A, \phi_B$  が一つずつ存在し、それらの線形結合で分子軌道  $\Psi$  が書けるものとする。

$$\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$$

分子軌道のエネルギーを求めるには、次の永年方程式を解けば良い。

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$$

ただし、 $i, j$  の添字は  $A, B$  のいずれかを表し、 $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$  ( $\hat{H}$  は系のハミルトニアン)、 $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$  である。

したがって、 $H_{AA} = E_A, H_{BB} = E_B, H_{AB} = V_{AB}, S_{AB} = S_{BA} = S, S_{AA} = S_{BB} = 1$  とすると、上部の反結合性軌道と下部の結合性軌道の間のエネルギー差  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \boxed{\phantom{0000}}$$

となる。

簡単のため、 $S$  は無視できるとし、また  $E_i = E_A - E_B, E_c = 2V_{AB}$  とすると

$$\Delta E = (E_i^2 + E_c^2)^{1/2}$$

となる。

2つの元素が固体を形成する場合、この結合性軌道および反結合性軌道から、各々のバンドが形成される<sup>(1)</sup>。したがってこの  $\Delta E$  は バンドギャップの目安 と考えれば良い<sup>(2)</sup>。さらに  $f_i = E_i/\Delta E$  は、バンドギャップに対するイオン結合性の寄与を示し、逆に  $\sqrt{1 - f_i^2}$  は共有結合性の寄与とみなすことができる。

問A 上の空白について， $\Delta E$  を  $E_A$ ， $E_B$ ， $V_{AB}$ ，および  $S$  で表せ．

問B GaAs, ZnSe, CuBr についてみると， $E_c$  および  $E_i$  はどのようにになると予想されるか．その理由とともに示せ．

問C 下線 (1) について，原子軌道からバンドが形成される様子を1次元モデルで考えよう． $A$ ， $B$  の原子軌道を  $p_x$  軌道とし，図1のように  $x$  方向に  $A$  および  $B$  が並んでいるものとする．このとき，結合性軌道および反結合性軌道からなるバンドは図2のように表せる．図2の  $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ ， $\delta$  の各点における  $A$ ， $B$  の  $p_x$  軌道の様子を，図3の1~4から選べ．

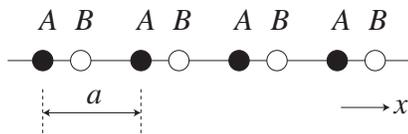


図1:  $A$ ， $B$  2原子からなる1次元格子．

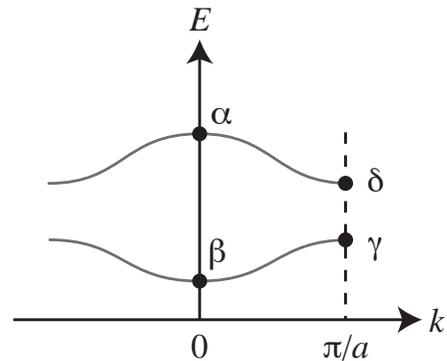


図2:  $AB$  1次元格子のエネルギーバンド．ただし， $k$  は波数を表す．

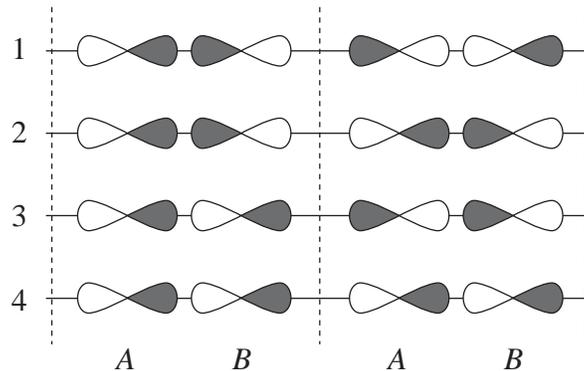


図3: 1次元格子における  $A$ ， $B$  原子の  $p_x$  軌道の模式図．

問 D 下線 (2) について, 図 2 を用いてバンドギャップと  $\Delta E$  の違いを説明せよ.

問 E 一般に  $f_i$  が小さいほど, バンドギャップは小さい. このことを図 2 を用いて説明せよ.

問 F Phillips と Vechten は, 種々の 2 元素化合物の吸収スペクトルから  $E_i$  および  $E_c$  を実験的に評価した. 図 4 は, 2 元素化合物の  $E_i$ ,  $E_c$ , およびその結晶構造をプロットしたものである. 結晶構造, イオン性および共有結合性, 配位数などの観点からこの図の意味するところを述べよ.

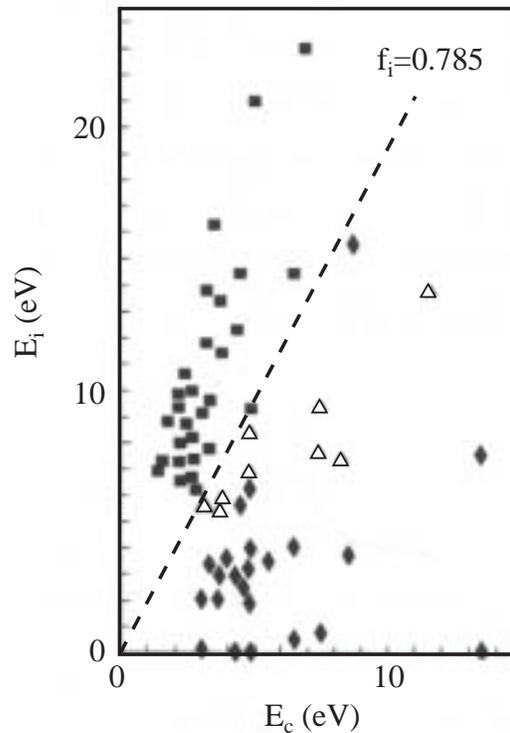


図 4: 2 元素化合物の  $E_i$ ,  $E_c$ , およびその結晶構造.  $\square$ ,  $\triangle$  はそれぞれ閃亜鉛鉱型, ウルツ鉱型および NaCl 型構造を表す.

[問題2] 以下の文章は粉末X線回折を用いた構造解析の原理を述べたものである．  
これを読んで問A～問Eに答えよ．

結晶中の原子の配列は周期的である．単位格子の軸ベクトルを  $a_1, a_2, a_3$  とすると原子位置は  $R_{nj} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + r_j$  ( $n_1, n_2, n_3$  は整数,  $r_j$  は単位格子内の原子位置) と書くことができる．さて, X線は物質中の電子によって散乱される．入射するX線の波数ベクトルを  $k_j$ , 散乱されたX線の波数ベクトルを  $k_f$  として  $K = k_f - k_j$  とすると, 図1に示すように位置  $r$  で散乱された波は原点Oで散乱された波より位相が\_\_\_\_\_だけ進んでいる．よって結晶全体から散乱された波の合成振幅  $A$  は, 各原子の原子散乱因子を  $f_j$  として

$$A = C \sum_{nj} f_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{nj}) = CF(\mathbf{K})G(\mathbf{K}) \quad (1)$$

とかける ( $C$  は定数)．ただし,

$$F(\mathbf{K}) = \text{_____} \quad (2)$$

$$G(\mathbf{K}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp(i\mathbf{K} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \quad (3)$$

である． $G(\mathbf{K})$  は空間格子の対称性によって決まる量であり,  $G(\mathbf{K})$  が有限の値をとるのは  $\mathbf{K}$  が逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  に一致するときのみである．ここで  $h, k, l$  は整数でミラー指数または面指数といい,  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j$  は  $i=j$  のとき  $2\pi$  で  $i \neq j$  のとき 0 の関係がある．また  $F(\mathbf{K})$  は結晶構造因子と呼ばれ単位胞内の電子分布によって決まる量である． $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{hkl}$  のとき (2) 式は  $r_j$  の成分  $(x_j, y_j, z_j)$  と  $h, k, l$  を使って

$$F(\mathbf{K}_{hkl}) = F_{hkl} = \text{_____} \quad (4)$$

とかける．

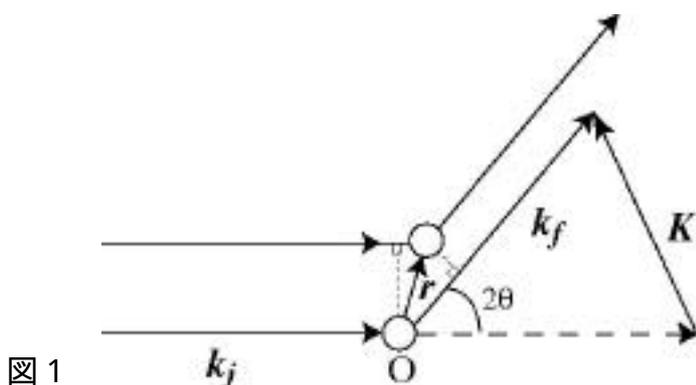


図1

簡単な例として NaCl を考えよう．NaCl の結晶は常圧下では立方晶で  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンがそれぞれ面心立方格子を組んでいる．単位格子の中には各4個の原子を含み,  $\text{Na}^+$  の位置は  $(x_j, y_j, z_j)_{\text{Na}^+} = (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)$ ,  $\text{Cl}^-$  の位置は  $(x_j, y_j, z_j)_{\text{Cl}^-} = (x_j, y_j, z_j)_{\text{Na}^+} + (1/2, 1/2, 1/2)$  と与えられる．したがって  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の原子散乱因子をそれぞれ  $f_{\text{Na}^+}, f_{\text{Cl}^-}$  とすると  $F_{hkl}$  は

$$F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} \{ \quad \quad \quad \} + f_{\text{Cl}^-} \{ \quad \quad \quad \} \quad (4)$$

と表すことができる．式(4)より，

$$\begin{aligned} \text{_____} & \text{のとき, } F_{hkl} = 4(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-}) \\ \text{_____} & \text{のとき, } F_{hkl} = 4(f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-}) \quad (5) \\ \text{_____} & \text{のとき, } F_{hkl} = 0 \end{aligned}$$

とわかる．このようなブラッグ反射の面指数の規則性を消滅則という．

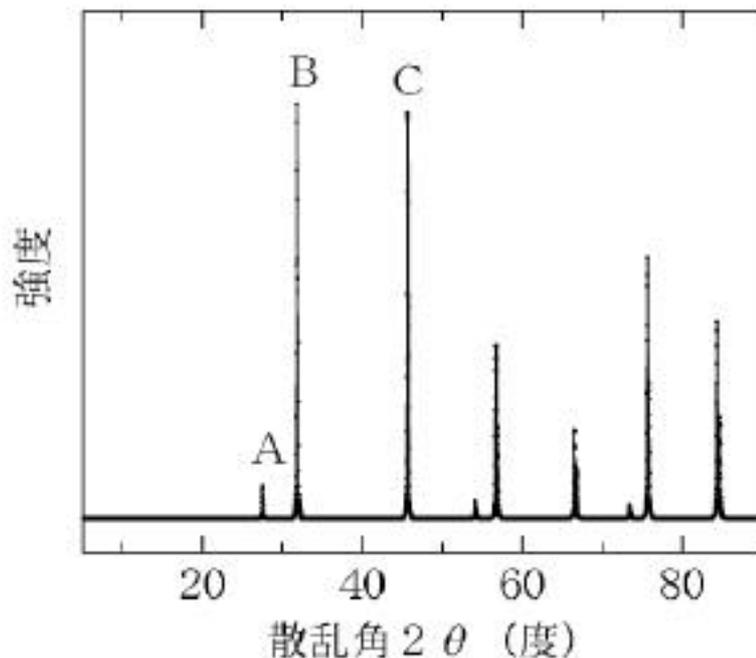


図2

問A 上の空欄 ~ に適当な式を ~ に  $h, k, l$  についての条件を記入せよ．

問B 図2は銅のターゲットを使って測定したNaClの粉末X線回折パターンである．(5)の条件により図中A, B, Cの面指数を決定せよ．

問C X線回折では中性子回折の場合と異なり原子散乱因子は2とともに減少し，ピークAで  $f_{\text{Na}^+} = 9.0$  ,  $f_{\text{Cl}^-} = 13.9$  , ピークBで  $f_{\text{Na}^+} = 8.8$  ,  $f_{\text{Cl}^-} = 12.9$  の値をとる．ピークAとピークBの積分強度比を計算せよ．ただし試料によらない因子(ローレンツ因子や散乱因子)は考慮しなくてよい(図2ではこれらの因子は補正済)．

問D ピークCは  $2\theta = 45.61^\circ$  に観測される．CuK $\alpha$ 線の波長を  $1.54 \text{ \AA}$  として，NaClの格子定数を求めよ．

問E KClもNaClと同構造をとることが知られている．KClの粉末X線回折パターンは図2と比較してどのように変化するか?理由とともに150字以内で議論せよ．