

[無機化学Ⅱ (専門)] (全2題)

[問題1] 金属元素に関する次の文章 [I] ~ [III] を読んで、問 A~G に答えよ。ただし、 $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ である。

[I] 金属を特徴づける物理的な性質として高い電気伝導性と熱伝導性が挙げられる。これらは金属結合を担う [あ] が容易に結晶中を移動することによる。一方、熱は [い] によっても結晶中を伝わる。そのため、 [う] であるダイヤモンドやサファイアも高い熱伝導性を示す。ただし、これら [う] の熱伝導は、 [い] の [え] を反映して強い異方性を示すことがある。熱伝導度 κ は、熱の運び手の単位体積当たりの [お] C と速度 v 、平均自由行程 l を用いて、 $\kappa = Cv l / 3$ と表される。速度 v は金属については [か] に、 [う] については [い] の群速度に相当すると考えてよい。

問 A 文章 [I] 中の空欄 (あ) ~ (か) に適切な語句を入れよ。

[II] 13 族および 15 族の p ブロック金属には、典型金属に見られる高い対称性をもつ結晶構造から少し歪んだ、比較的対称性の低い結晶構造が見られる。高周期 15 族元素 (As, Sb, Bi) の単体は共通した結晶構造をもち、そのブラベー格子は菱面体 (rhombohedral) 格子である。Bi について、単位格子の 3 つの基本ベクトルの絶対値 (格子定数) は $|a_i| = 4.8 \text{ \AA}$ ($i=1, 2, 3$) であり、それらのなす角度は $\theta = 57^\circ$ である。基本構造には 2 つの Bi 原子が含まれ、これらの格子位置は、 $x \cdot (a_1 + a_2 + a_3)$ のベクトルで表される。ここで $x=0$ および 0.48 である。Bi の結晶構造の単位格子を図 1 に示す。

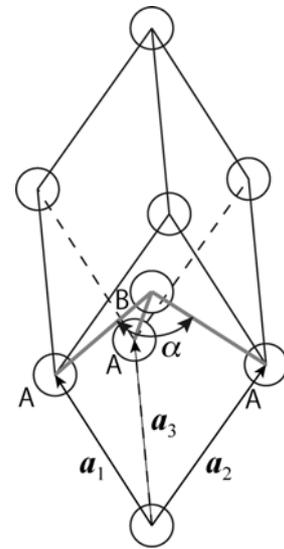


図 1. Bi の結晶構造の単位格子。

問 B 図 1 中の 3 つの A 原子の作る平面へ B 原子から下ろした垂線の長さを計算せよ。また、それを利用して最近接原子間の結合角 (図中の角度 α) を計算せよ。

問 C θ を 60° 、 $x=0.50$ とすると、最近接原子間の結合角は何度になるか。また、その場合の結晶構造は何か、答えよ。

〔Ⅲ〕半導体では不純物が電気伝導性の支配的な因子となりうる。14族元素のSi結晶中に不純物として15族元素Asをドープした場合、格子点に入ったAsは、(き)混成軌道からなる結合状態を構成するには価電子が一つ過剰であるので、伝導帯に電子を放出しやすい不純物準位を形成する。バンド構造の観点からは、伝導帯の下、(く)中に局在した不純物準位を形成し、これは(け)準位と呼ばれる(図2)。比較的低温域では、この準位から電子が伝導帯へ熱的に励起されて、電気伝導に寄与する。伝導帯下端から(け)準位までのエネルギー差 ΔE は不純物準位にある電子の第一イオン化エネルギーに相当するとして、水素原子に対するボーア模型を応用して、近似的に評価することができる。水素原子との違いは、結晶中の電子の有効質量 m_e と比誘電率 ϵ_r とを考慮しなければならないことである。

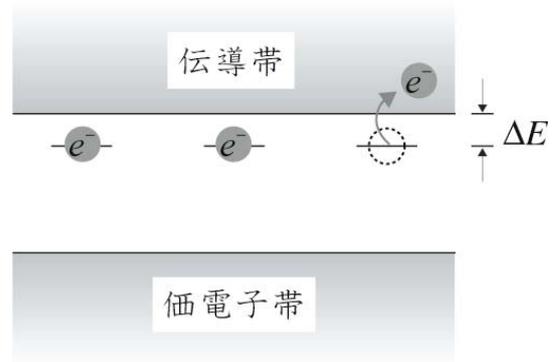


図2. 不純物半導体のバンド構造。

問D 文章〔Ⅲ〕中の空欄(き)～(け)に適切な語句または記号を入れよ。

問E ボーアの量子化条件は、

$$m_e v r = n \hbar \quad (1)$$

である。ここで、 v は電子の速度、 r は軌道半径、 n は正の整数、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったものである。Si結晶中における電子の円運動に対する力の釣り合いの関係とこの(1)式より、Asの不純物準位にある電子の第一イオン化エネルギーを計算せよ。ただし、水素の第一イオン化エネルギーは13.6 eVであり、Si中の比誘電率を $\epsilon_r = 11.7$ 、有効質量を $m_e = 0.200 m$ (m は電子の質量)とせよ。

問F 水素の第一ボーア半径が0.530 Åであるとして、波動関数の広がりを目安として、不純物準位の電子の第一ボーア半径を計算せよ。

問G 不純物の波動関数を球でモデル化し、それらが互いに重なり合うようになる(バンドを形成する)不純物のモル濃度(%)を計算せよ。ただし、Si結晶の格子定数は5.43 Åである。

[問題 2] 以下の文章 [I], [II] を読んで, 問 A~H に答えよ.

[I] 図 3 に仮想的な A-B 二元系平衡状態図を示す. ここで, 液相を L とし, 図中 C は成分 B の組成 (モル分率) を表す. また, 圧力は 1 気圧で一定とする. この平衡状態図で, A 側の固相が α 相, B 側の固相が β 相であり, α 相, β 相にはともに固溶域が存在し, その範囲内では均一固溶体を形成する. また, 固相の中間相である γ 相 (A_3B : $C_\gamma=1/4$) および δ 相 (AB_2 : $C_\delta=2/3$) が存在し, (あ)温度 T_6 にある δ 相 (AB_2) を加熱していくと温度 T_1 でいきなり液相へと相転移するが, (い)温度 T_6 にある γ 相 (A_3B) を加熱した場合, ある温度で分解共融する.

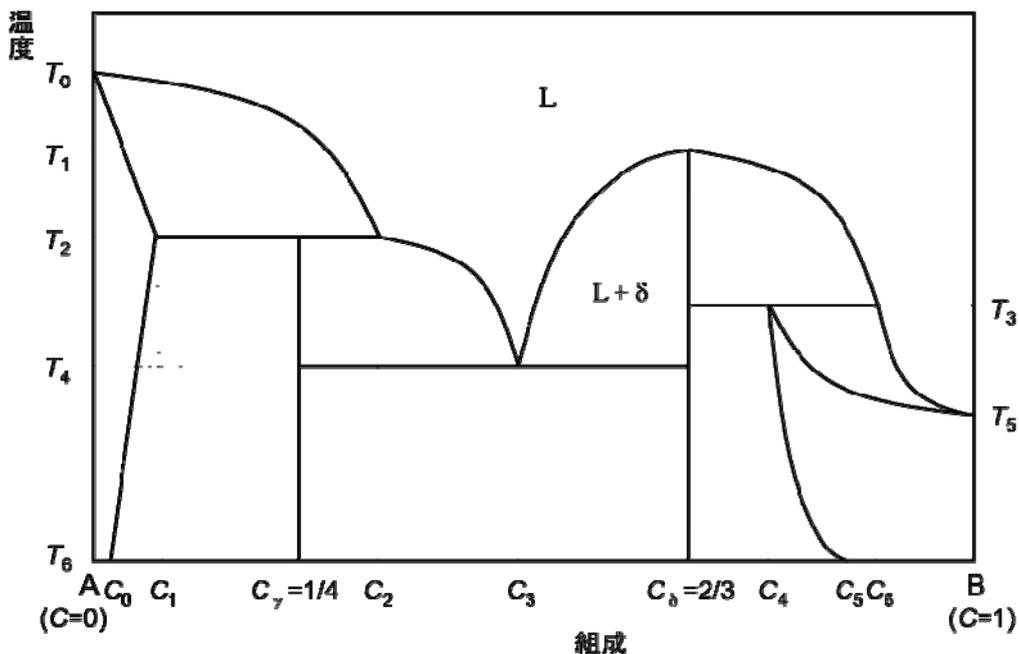


図 3. 仮想的 A-B 二元系平衡状態図.

問 A 図 3 の平衡状態図中に (解答用紙の図を用いよ), Gibbs の相律に関して自由度 $f=0$ の部分を太線等でわかりやすく示せ. また, α 相, β 相の単相領域を斜線で示し, さらに全ての二相共存領域について, どの 2 相が共存しているか, L+ δ (図中に記してある) の様に記せ.

問 B 下線 (あ) の現象名を記せ.

問 C 下線 (い) のある温度とは図中のどの温度か. また, その温度の名称を答えよ. さらに, その温度で生じる相とその組成 (モル分率) を示し, その温度で γ 相の分解共融が完了した時, 生成した相の相対量を求めよ.

問 D 図 3 中で, 問 C の不変反応以外の全ての不変反応に関し, その不変反応はどのような組成の相が共存するのか, また, どの温度で起こるか答えよ.

問 E 中間相化合物 γ 相の結晶は, 問 C の不変反応のために, 直接 A, B をモル比 3:1 で混合し溶融させ合成することは難しい. その理由を簡潔に述べ, γ 相の結晶を合成する方法を簡単に説明せよ (100 字程度).

[II] 図 3 に現れる γ 相や δ 相のような中間相は特異な物性を示す新規無機化合物となることが多い. また, 図 3 のような二元系平衡状態図において成分 A, B は元素単体に限らず, NiO などの酸化物を両端にとり作成することもできる.

そのような酸化物中間相の例として, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ガーネット型, YIG), LaCoO_3 (ペロブスカイト型), La_2NiO_4 (K_2NiF_4 型) の電子状態について考えよう. この $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は絶縁体のフェリ磁性体であり, Fe イオンには酸素に 4 配位された a サイトと 6 配位された b サイトが存在するが, いずれのサイトも Fe は同じ価数を持ち, とともに電子対形成エネルギーに比べ結晶場分裂 ($\Delta = 10Dq$) は小さい. LaCoO_3 も絶縁体であり, Co は酸素に 6 配位されていて結晶場分裂 ($\Delta = 10Dq$) の方が電子対形成エネルギーより大きいことが知られている. また, La_2NiO_4 は絶縁体の反強磁性体であり, Ni は酸素に 6 配位されている.

問 F イオンモデルを仮定し, 酸素に 4 配位, 6 配位されたサイトが, それぞれ正四面体配位, 正八面体配位のサイトであると仮定して, これらの化合物中の a サイトの Fe, b サイトの Fe および Co, Ni のそれぞれについて, 基底状態の 3d 電子の電子配置を図示せよ. また, それぞれのイオン 1 個当たりの磁気モーメントの大きさは何ボーア (μ_B) か, 3d 電子のスピン角運動量のみを考慮して答えよ. その際, 図 4 のエネルギー図を用い, d_ϵ (t_{2g} または t_2) 軌道, d_γ (e_g または e) 軌道を明示しながらエネルギー図をかき, 図中に電子スピン (上向き, または下向きの矢印を用いよ)

を電子数の分だけ記入すること。

(無機化学Ⅱ・5枚中の5枚目)

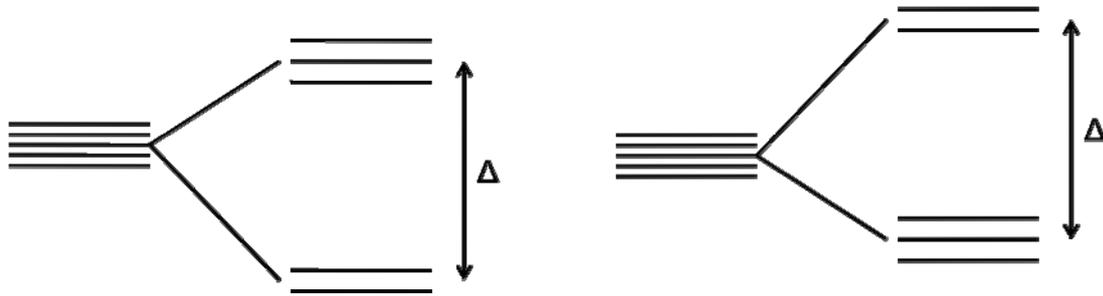


図 4. 結晶場分裂の例. ただし, 図中, 結晶場がない場合のエネルギーレベルは 5 重に縮退し, 結晶場分裂したレベルは 2 重および 3 重に縮退している.

問 G $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の Y サイトは酸素に 8 配位されている. Y は 3 族元素で希土類金属元素と類似の化学的性質を示し, 鉄ガーネットの場合も Y の代わりに希土類金属で置き換えて結晶を合成することができる. その例として $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ があるが, その場合, フント則を仮定し, Dy イオン ($4f^9$) 1 個当たりの磁気モーメントを, ボーア磁子 (μ_B) 単位で表した大きさ, $\mu = g_J \cdot J$, を求めよ. ただし, J は 4f 電子の全角運動量量子数, g_J は J の g 因子で Dy イオンに対して $g_J = 4/3$ である.

問 H イオンの磁気モーメントを求める際に, 問 G では希土類イオンである Dy イオンについて 4f 電子の全角運動量を考慮し, 問 F の 3d 遷移金属イオンの場合には 3d 電子のスピン角運動量だけを考慮したのはなぜか. その理由を 100 字程度で説明せよ.