

[無機化学Ⅱ(専門)] (全2題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

陰イオンが立方最密充填配列(面心立方格子)のイオン結晶を考える. 図 1 の単位格子中の陰イオンの分率座標は

$$(0 \ 0 \ 0), \quad \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right), \quad \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right),$$

とする.

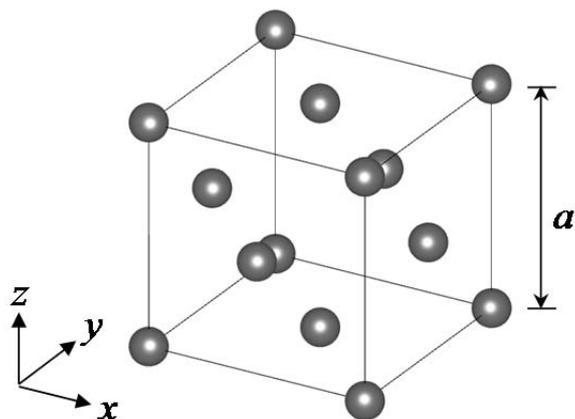


図 1 立方最密充填配列(面心立方格子)の陰イオン

このとき, 陽イオンが占めることができる位置は, 6 個の最近接陰イオンに囲まれた八面体位置と, 4 個の最近接陰イオンに囲まれた四面体位置である.

問 A 八面体位置と四面体位置の分率座標をおのおのすべて記せ.

問 B 陽イオンが四面体位置の全てを占め, 八面体位置が空であるイオン結晶の物質を一つ記せ.

問 C 陽イオンが八面体位置を全て占め、四面体位置が空となるイオン結晶の物質に立方晶フッ化カリウム (KF) がある。KF の格子定数を a とするとき (図 1 参照), ある K^+ イオンから最近接, 第 2 近接, 第 3 近接にあるイオン種とそのイオンまでの距離をそれぞれ記せ。

問 D 1 mol の KF 結晶の格子エンタルピーは, 最近接 $K^+ - F^-$ イオン間の距離 r_0 をもちいて,

$$U = 1.75 N_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

と表すことができる (N_A はアボガドロ定数, e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率, n はボルン指数)。

表 1 の熱力学的データから KF の格子エンタルピーを求め, これから KF の格子定数 a を計算せよ。ただし, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ を用い, ボルン指数 n を 8 とし, 有効数字 3 桁で求めよ。

表 1 熱力学的データ

KF の生成エンタルピー	-567 kJ mol^{-1}
K の昇華エンタルピー	89 kJ mol^{-1}
K のイオン化エンタルピー	425 kJ mol^{-1}
F_2 の解離エンタルピー ($F_2(g) \rightarrow 2 F(g)$)	158 kJ mol^{-1}
F の電子親和力	328 kJ mol^{-1}

問 E 結晶の格子定数は X 線回折を用いて求めることができる。KF と同じ立方晶の結晶構造をとる物質に KCl と KBr がある。図 2 の粉末 X 線回折パターン (a)~(c) は、Cu の特性 X 線 (波長 0.154 nm) を用いて測定したもので、KF, KCl, KBr のいずれかのものである。(a)~(c) の各回折パターン (いくつかの回折ピークの反射指数と回折角度 2θ が書かれている) を与える物質の格子定数を求めよ。また、各回折パターンがどの物質のものであるか答えよ。

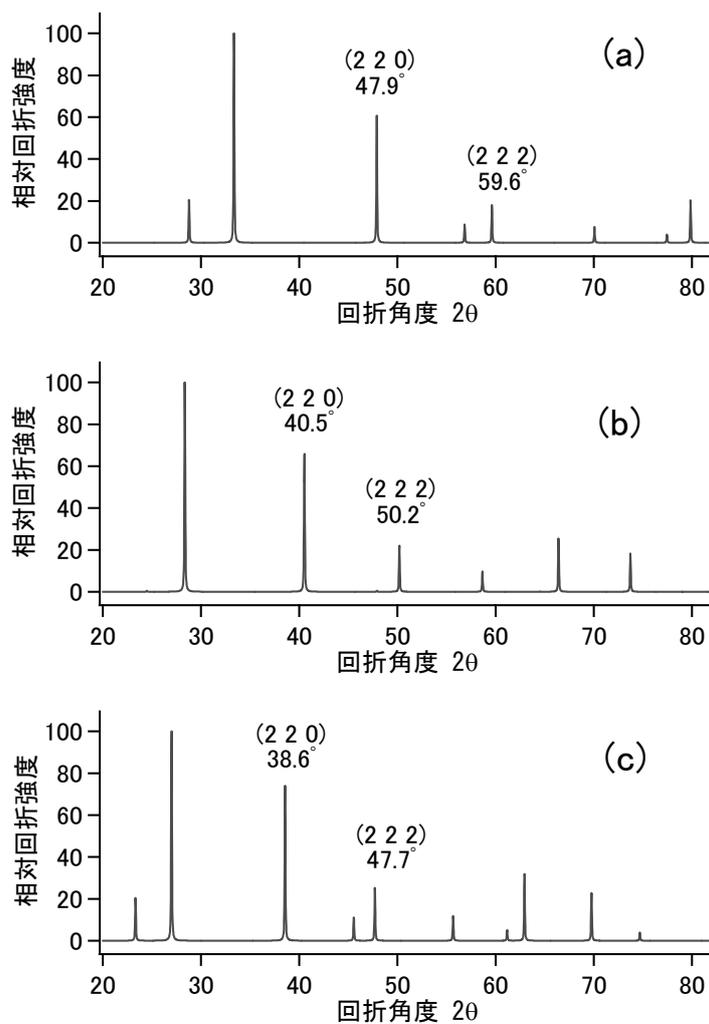


図 2 粉末 X 線回折パターン

[問題 2] 金属, 半導体に関する以下の問 A~D に答えよ. 必要ならば, 電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹, 1 eV = 1.60×10^{-19} J を用いてよい.

問 A 金属はバンド内にフェルミ準位 E_F をもち, 電気伝導性を示す. フェルミ準位 E_F がバンドのほぼ真ん中にある場合, 温度 $T = 0$ K においてバンドの下半分の準位が電子で満たされている (図 3). 熱平衡状態においてエネルギー E の準位を電子が占める確率 $f(E)$ は, 十分低い温度領域において, (2) 式で与えられる.

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

電子がフェルミ準位よりエネルギー δ だけ上の準位を占める確率が, フェルミ準位よりエネルギー δ だけ下の準位が空 (正孔に対応) である確率に等しいことを示せ.

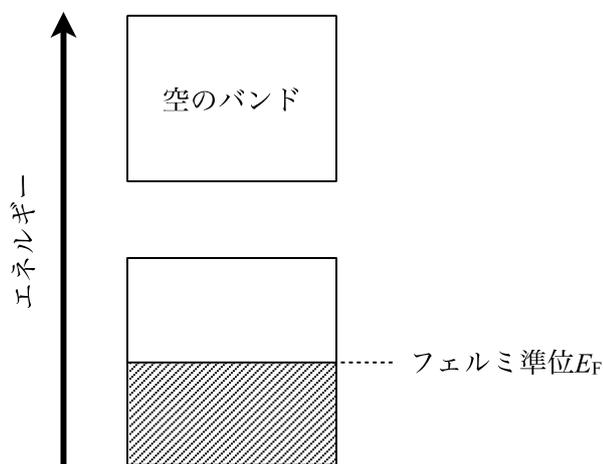


図 3 フェルミ準位 E_F がバンドのほぼ真ん中にある場合のバンド構造の模式図 (斜線部は電子に占有されている部分を表す)

- 問 B 金属と真性半導体の電気伝導度の温度依存性の違いとそれが生じる原因を、あわせて 100 字程度で述べよ。
- 問 C 閃亜鉛鉱構造をもつ硫化亜鉛 (ZnS) は真性半導体であり, 298 K におけるバンドギャップ (禁制帯) E_g の大きさは 3.54 eV であった. ZnS の吸収端波長を求めよ. また, その結果から予想される ZnS 単結晶の色を答えよ.
- 問 D ケイ素 (Si: [Ne](3s)²(3p)²) の結晶はダイヤモンド型構造をとる. 通常, Si 結晶に異なる元素を微量に導入 (ドーピング) すると不純物半導体となり, ドーピングする元素の種類により *p* 型半導体と *n* 型半導体に分類される. Si 結晶にホウ素 (B: (1s)²(2s)²(2p)¹) をドーピングすると, *p* 型あるいは *n* 型いずれの半導体が生じるか. 図 3 のようなバンド構造を描き, 理由を付して答えよ.