

## [専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~D に答えよ.

14 族元素の単体は, を除いてすべて 型構造の結晶を形成し, ①そのバンドギャップは重い元素ほど小さい. Si 結晶はこの構造を有する典型的な半導体で, 図 1 に示すように正四面体配置にある原子が 4 個の最近接原子と共有結合を形成している. このような方向性のある結合は, 4 個の等価な  $sp^3$  混成軌道からなり,  $i$  方向 ( $i=1,2,3,4$ ) の最近接原子に向けた混成軌道は

$$\phi_i = \frac{1}{2}(\phi_s + \lambda \phi_{pi}) \quad (1)$$

の形で表すことができる. ここで,  $\phi_s$  は s 原子軌道関数,  $\phi_{pi}$  は  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  原子軌道関数の線形結合である. 定数  $\lambda$  ( $\lambda > 0$ ) は s-p 混成の割合を示す.

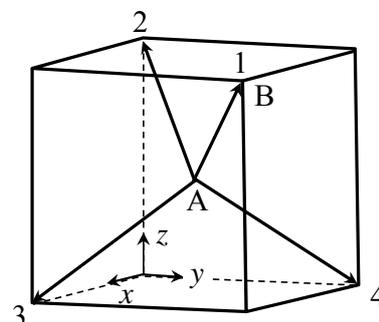


図 1 正四面体配置

また, 化合物半導体 GaAs, ZnSe の結晶構造は, As もしくは Se が  充填した面心立方構造を形成し, その四面体間隙の半分を Ga もしくは Zn が占有した閃亜鉛鉱型構造である. GaAs, ZnSe の結晶は, いずれも Ge 結晶と同じく, 単位胞内に  個の価電子を有する. このように価電子数が等しい化合物は  化合物と呼ばれる. ②これらの半導体結晶では, 最近接原子間距離に違いはほとんどないが, バンドギャップは  $Ge < GaAs < ZnSe$  の順に大きい.

問 A 文章中の  ~  に当てはまる適切な語句あるいは数値を答えよ.

問 B 下線部①のバンドギャップの変化から類推して, 元素が重くなると結晶内の最近接原子間距離と結晶の融点はどのように変化するか, 共有結合の

安定化エネルギーの違いに基づいて述べよ。

問 C 式(1)で表される  $sp^3$  混成軌道について、以下の間に答えよ。

(a) 図 1 の A に位置する原子の原子軌道関数  $\phi_{px}, \phi_{py}, \phi_{pz}$  を用いて、4 個の規格化された  $\phi_{pi} (i = 1, 2, 3, 4)$  軌道関数を表せ。  $i$  および座標軸の方向は図 1 を参考にし、原子軌道関数は規格化されているものとする。

(b)  $i, j (i \neq j)$  方向のなす角度を  $\theta_{ij}$  として、

$$\int \phi_{pi}(\mathbf{r}) \phi_{pj}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \cos \theta_{ij}$$

を満たしているとする。  $\lambda$  と  $\cos \theta_{ij}$  を用いて、混成軌道の直交条件を記せ。

(c)  $\lambda$  と  $\cos \theta_{ij}$  の値を求めよ。

問 D 下線部②の理由を定性的に理解するために、異核二原子分子の分子軌道の考え方を適用する。図 1 の A および B 原子間の結合は、二つの混成軌道の一次結合で表されるものとする。

$$\Psi = c_A \varphi^A + c_B \varphi^B$$

この分子軌道のエネルギー  $E$  は、以下の連立方程式を解くことにより求めることができる。

$$\begin{aligned} E_A c_A + V_{AB} c_B &= E c_A \\ V_{AB} c_A + E_B c_B &= E c_B \end{aligned}$$

ここで、  $E_A, E_B$  は A および B 原子の混成軌道エネルギー、  $V_{AB}$  は混成軌道の重なりによる相互作用エネルギーである。結合性および反結合性軌道のエネルギー差  $\Delta E$  を導出し、  $\Delta E$  がバンドギャップの目安となると考え、下線部②に示した変化の理由を 200 字程度で答えよ。

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~D に答えよ.

ジルコニア  $\text{ZrO}_2$  にイットリア  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加した酸化物は, 酸化物イオンが電気伝導の担い手となる固体電解質として知られている. これはイットリアの添加によってジルコニア中の酸素原子位置に空格子点 (酸素空孔) が導入され, 酸化物イオンが固体中を拡散できるようになるためである. このためイットリアを添加したジルコニアは, 酸化物固体燃料電池や酸素センサーに使用されている.

問 A ジルコニアの格子定数は, イットリアを添加することで, 下の表 1 に示すように変化した. この時, ジルコニアの結晶系は何から何に変化したか答えよ.

表 1 ジルコニアとイットリアを添加したジルコニアの格子定数

	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
ジルコニア	0.514	0.521	0.531	90.0	99.2	90.0
イットリアを添加した ジルコニア	0.515	0.515	0.515	90.0	90.0	90.0

問 B ジルコニア 1 mol に対し,  $x$  mol (0.1 mol 程度) のイットリアを添加した酸化物の組成式を書き, 酸素空孔が生じる理由を説明せよ. なお, 加えられたすべてのイットリウムは格子位置のジルコニウムを置換するものとし, 各イオンの価数変化はないものとする.

問 C イットリアを添加したジルコニアの電気伝導率は,  $100^\circ\text{C}$  では極めて小さく,  $800^\circ\text{C}$  で約  $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  の値を示した. その一方, リチウムイオンを電気伝導の担い手とするある固体電解質の電気伝導率が  $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  に到達したのは, 約  $100^\circ\text{C}$  であった. この電気伝導性の違いの原因を述べよ.

問 D 固体電解質としてイットリアを添加したジルコニアを利用した酸素センサーの模式図を下に示す. 以下の(a)と(b)に答えよ. ただし, 基準ガスおよび試料ガスはイットリアを添加したジルコニアによって仕切られているものとし, 酸素分圧は  $P_1 > P_2$  とする.

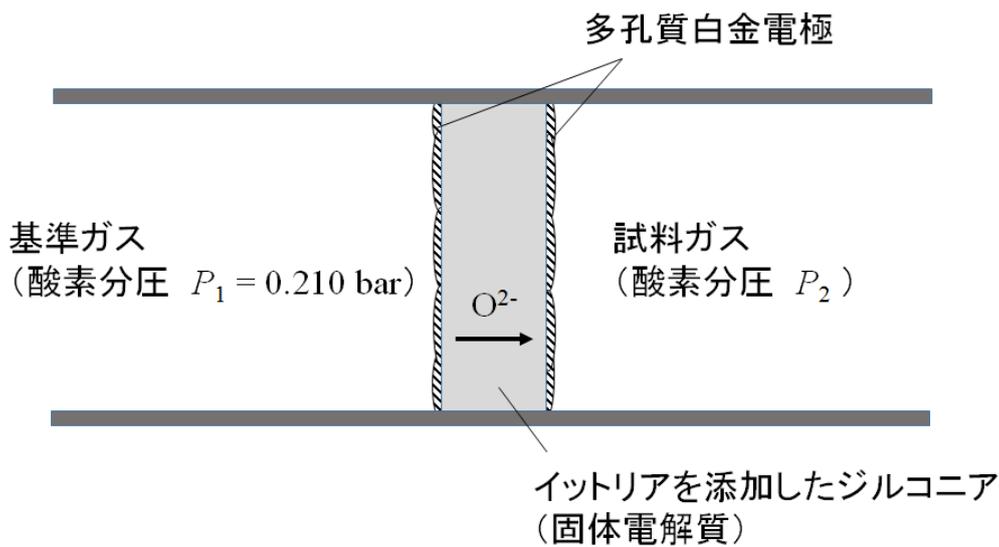


図 2 酸素センサーの模式図

- (a) 基準ガスおよび試料ガス側の白金電極における反応をそれぞれ示せ.
- (b) 温度  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  かつ  $P_2 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ bar}$  のとき, 基準ガス側の電極に対する試料ガス側の電極の電位を, 導出過程を示しながら, 有効数字 3 桁で算出せよ. なお, ガスは理想気体とし, ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ , 気体定数は  $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とする.