

[専門科目 (無機化学)]

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~B に答えよ.

問 A Pt(II)錯体である $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に対し  $\text{NH}_3$  を作用させて得られる $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ と,  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ に  $\text{Cl}^-$ を作用させて得られる $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の立体構造の違いについて  
記せ. また, そのような違いが生じる理由を記せ.

問 B 以下の問(1)~(4)に答えよ. なお, 必要であれば以下の数値を使って良  
い.

アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  
光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , 電気素量  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

多くの電子機器のディスプレイには電極として透明導電性材料が使われている.  
その代表的なものに ITO と呼ばれるスズ (Sn) をドープした酸化インジウム  
( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) がある.  $\text{In}_2\text{O}_3$  はビックスバイト型の結晶構造をとり, 格子定数  $a =$   
 $1.01 \text{ nm}$  の立方晶単位格子に 80 個の原子 (16 組成式) を含んでいる. また, バ  
ンドギャップはおよそ  $3.75 \text{ eV}$  である.

- (1)  $\text{In}_2\text{O}_3$  におけるバンド間遷移による光の吸収端波長の値を有効数字 3 桁で  
求め, この波長が赤外線, 可視光線, 紫外線のいずれの波長領域にあるか  
を答えよ.
- (2) 一般的には, 可視光透過性と金属のような高い電気伝導性を併せ持つ材  
料はそれほど多くはない. その理由を述べよ.

- (3) Sn を 3%ドープした酸化インジウム ( $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ ) のキャリアの種類とキャリア濃度を有効数字 3 桁で求めよ. ただし, 伝導キャリアは Sn を導入することによってのみ生成すると仮定し, Sn ドープによる結晶格子の僅かな変化は無視して良い.
- (4)  $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$  の室温での電気特性を, 図 1 に示す大きさの試料 (長さ  $l=80$  mm, 幅  $w=4.0$  mm, 厚さ  $d=2.0$  mm) の長さ方向の両端に端子をつけて 100 mA の電流を流して測定したところ, 端子間の電圧は 2.5 mV であった.  $\text{In}_{1.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$  の電気抵抗率と移動度を有効数字 2 桁で求めよ. ただし, Sn ドープによって生成したキャリアは全て電気伝導に寄与すると仮定する. また, 電気特性を測定する際の端子の接触抵抗などは無視すること.

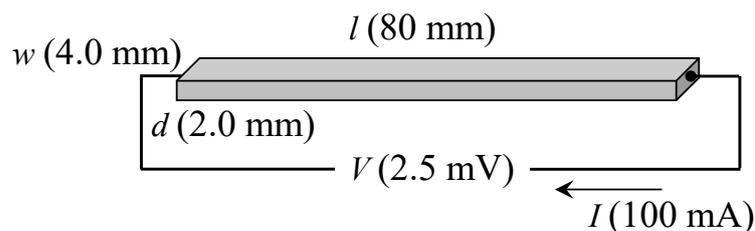


図 1 電気特性測定の様式図

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~C に答えよ.

ガーネット型酸化物とは,  $\text{R}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$  (R は希土類やアルカリ土類金属イオンなど, A および B は遷移金属イオン) で表される組成の化合物で, その結晶構造は立方晶系に属する. 単位格子当りで考えると, 24 個の R イオン, 16 個の A イオン, 24 個の B イオン, 96 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンからなる. 図 2 に示す構造を詳しく見てみると, 頂点を共有した  $\text{AO}_6$  八面体と  $\text{BO}_4$  四面体が存在し, その間隙に R イオンが入っている. なお,  $\text{AO}_6$  八面体同士, または  $\text{BO}_4$  四面体同士が頂点を共有することはない.

このようなガーネット構造を有する物質の例として、化学式  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  で表されるイットリウム鉄ガーネット (YIG) や  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  で表されるイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) がある。YIG では、Fe イオンの電子配置は高スピン状態となっており、 $\text{AO}_6$  八面体中の Fe イオンのスピンと  $\text{BO}_4$  四面体中にある Fe イオンのスピンの間では反強磁性相互作用がはたらき、フェリ磁性を示す。

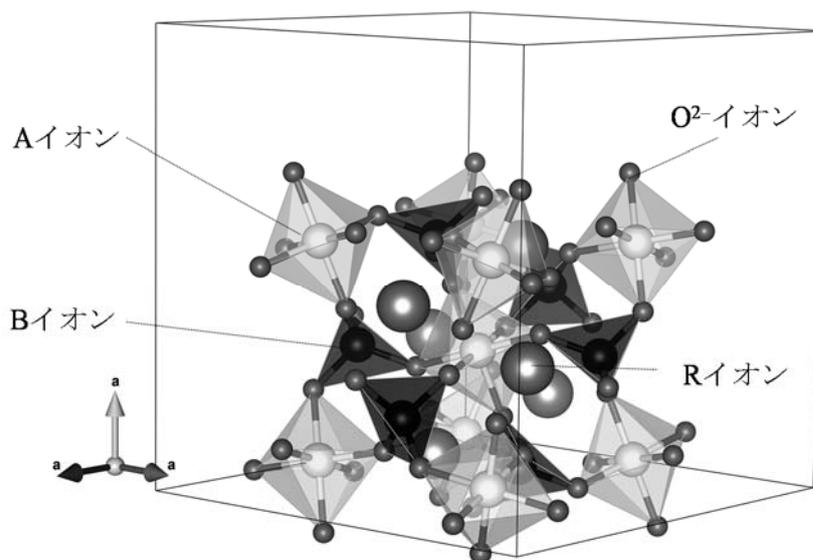


図 2 ガーネット型酸化物  $\text{R}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$  の結晶構造 (単位格子の約 1/8 部分が描かれている)。実線は単位格子を示す。

問 A ガーネット型酸化物に関して、以下の問(1)~(2)に答えよ。

- (1) YIG の A イオンと B イオンの位置にある Fe イオンの結晶場分裂エネルギーをそれぞれ  $\Delta_A$ ,  $\Delta_B$  とするとき、各位置における Fe イオンの  $d$  軌道のエネルギー準位について、 $\Delta_A$  と  $\Delta_B$  との大小関係、軌道の対称性、ならびに電子数が分かるように図示せよ。

(2) YAG にネオジム (Nd) イオンを添加した化合物 (Nd: YAG) は、固体レーザー材料として用いられている。図 3 には、YAG に添加した Nd イオンのエネルギー準位図 (いくつかの準位については項記号を付してある) を示してある。この図を基に、①から④の準位を用いて Nd: YAG のレーザー発振について説明せよ。

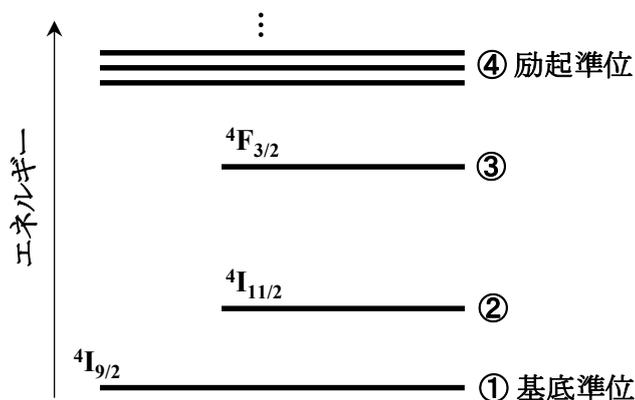


図 3 YAG 中における Nd イオンのエネルギー準位図

問 B 基底状態における単位組成式あたりの YIG のフェリ磁性モーメントの値をボーア磁子 ( $\mu_B$ ) 単位で求めよ。なお、磁気回転比 ( $g$  因子) は 2 とする。

問 C ガーネット型酸化物では、各金属イオンを異種の金属イオンで置換することが出来る。YIG においては、たとえば Gd イオンは R イオンを、Cr イオンは A イオンを、Al イオンは B イオンを優先的に置換することが知られている。このとき、Gd イオン、Cr イオン、および Al イオンの置換量をそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  とすれば、組成式は  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y-z}Cr_yAl_zO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 2$  の組成領域では単相試料が得られている) と書くこと

ができる. この組成式で表わされる物質に関して, 以下の問(1)~(3)に答えよ.

- (1) 置換量  $x = 0, y = z = 0.2$  である物質の基底状態における単位組成式あたりの磁気モーメントの値をボーア磁子 ( $\mu_B$ ) 単位で求めよ. なお, 磁気回転比 ( $g$  因子) は 2 とする.
- (2) 置換量  $x = 3, y = z = 0$  である物質 ( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) の磁気モーメントを低温 (5 K) において測定したところ, 単位組成式あたり  $16.0 \mu_B$  であった. Gd イオンの磁気モーメントの値と  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の基底状態の磁気構造を記せ. なお, 磁気構造は, 例にならい, 各々の金属イオンの磁気モーメントの向きがわかるように記せ. [ 例:  $\text{Gd}(\uparrow)$  ]
- (3) 次に示す表は, 置換量  $z$  を変化させた ( $x = y = 0$ ) 物質について, 結晶構造解析により得られた単位格子の体積と, 赤外吸収スペクトルにより得られた  $\text{BO}_4$  四面体の非対称伸縮振動のピーク位置をまとめたものである.  $z$  の変化に応じてこのように体積および振動のピーク位置が変化する主な理由をそれぞれ 80 字程度で記せ.

表. 置換量  $z$  に対する室温における単位格子の体積と  
非対称伸縮振動のピーク位置の変化

$Z$	単位格子の体積 ( $\text{nm}^3$ )	ピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	1.944	570.6
0.2	1.938	572.5
0.6	1.913	576.7
1.0	1.894	582.4
1.8	1.871	598.5