

[無機化学 II (専門)] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章を読んで、下の問 A～問 F に答えよ。

結晶場理論では、配位子を負の点電荷とみなし、それらがつくる静電場により中心金属の d 軌道が分裂すると考える。この理論は、個々の化合物について d 軌道分裂の大きさを予言することはできないが、遷移金属化合物のさまざまな性質を理解するのに有用である。八面体結晶場中では、図 1 のように d 軌道は二重縮退した e_g 軌道と三重縮退した t_{2g} 軌道に分裂し、⁽¹⁾ e_g 軌道の方が高エネルギーとなる。これらの軌道に Hund の規則に従って電子を入れることで、最低エネルギーの電子配置が得られる。 $3d^n$ の最初の 3 つの $3d$ 電子はそれぞれ別個の t_{2g} 軌道を占める。⁽²⁾ $3d^4$ では低スピン状態と高スピン状態の 2 つの電子配置が考えられる。低スピン状態と高スピン状態を実験で区別するには磁化測定が有効である。磁気秩序温度より高温では、磁化率 χ は一般に $\chi = C/(T - \theta)$ で表される温度変化をする。これを (ア) の法則と呼ぶ。原子の全角運動量を J ($J = L + S$, L は軌道角運動量、 S はスピン角運動量)、磁性イオンの数を N 、 g 因子を g とすると、 $C = Ng^2J(J+1)\mu_B^2/3k_B$ である。ここで、 μ_B はボーア磁子で、 $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ を (イ) と呼ぶ。

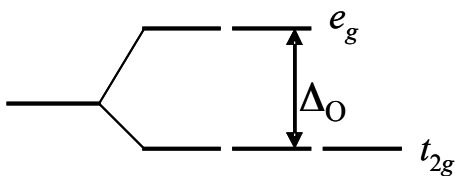


図 1. 八面体結晶場での d 軌道分裂

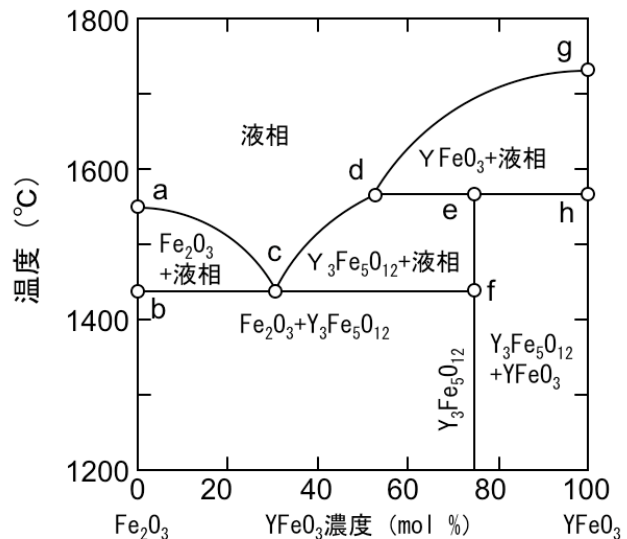


図 2. Fe_2O_3 - YFeO_3 の 2 元系状態図

- 問 A 下線部(1)について、結晶場理論で e_g 軌道の方が高エネルギーとなる理由を 50 字程度で説明せよ。
- 問 B 下線部(2)の 2 つの電子配置を図示し、各々の結晶場安定化エネルギーと、 μ_{eff} を記せ。ただし d 軌道分裂の大きさを Δ_0 、 $g = 2.00$ とし、軌道角運動量の影響は無視して良い。
- 問 C 空欄 (ア)、(イ) に適当な語句を答えよ。
- 問 D 磁化測定の結果、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の μ_{eff} は $5.9 \mu_B$ であった。また、この物質中の Fe の価数は 3 価である。この結果から推論される電子配置を図示せよ。
- 問 E $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と同じく Fe^{3+} を含むのに、 μ_{eff} ははるかに小さい。これはなぜか。100 字程度で答えよ。
- 問 F 図 2 は Fe_2O_3 - YFeO_3 の 2 元系状態図である。図中の c 点を何と呼ぶか答えよ。この状態図をもとに、融液から $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の結晶を得る方法を 100 字以内で述べよ。図中の記号 a~h を用いてよい。

[問題 2]

結晶の格子比熱について、文章 I、文章 II を読んで、問 A～問 G に答えよ。 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数とする。

文章 I

結晶中の原子を、平衡点の近傍で調和振動する振動子と考え、それらは全て同一の振動エネルギー $h\nu$ をもつとする。結晶中の原子数を N 、温度を T とする。 n 次励起状態にある振動子のエネルギー E_n は (ア) と表される。また、基底状態にある振動子の数を N_0 とすると、 n 次励起状態にある振動子の数 N_n は (イ) と表される。

問 A 空欄 (ア)、(イ) に適当な式を答えよ。

問 B 振動方向の自由度が 3 であることを考慮すると、全エネルギーは $E = 3 \sum_{n=0}^{\infty} E_n N_n$ となる。 E を ν 、 N 、 T を用いて表せ。級数 $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}$ (但し $r < 1$) を用いてもよい。

問 C 比熱 dE/dT を求めよ。

問 D $T \rightarrow \infty$ においてデュロン・プティの法則を導け。

文章 II

ダイヤモンドは単位格子 (図 3) に (ウ) 個の炭素原子を含み、格子振動には、(エ) 個の光学モードと (オ) 個の音響モードが存在する。

問 E 空欄 (ウ)、(エ)、(オ) に適当な数字を答えよ。

問 F 図 4 は、ダイヤモンドの比熱の実測値と、問 C で求めた比熱の計算値 ($h\nu/k_B=1400$ K とおいた) を比較したものである。低温領域において計算値と実測値にずれ (矢印) が生じる原因について 50 字程度で説明せよ。

問 G シリコン結晶の比熱の温度依存性をダイヤモンドの場合と比較するとどのような違いがあるか、50 字程度で述べよ。

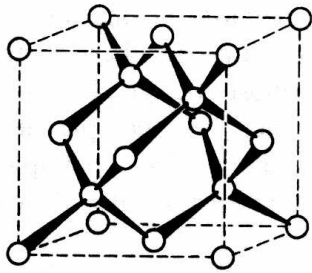


図3. ダイヤモンドの単位格子。

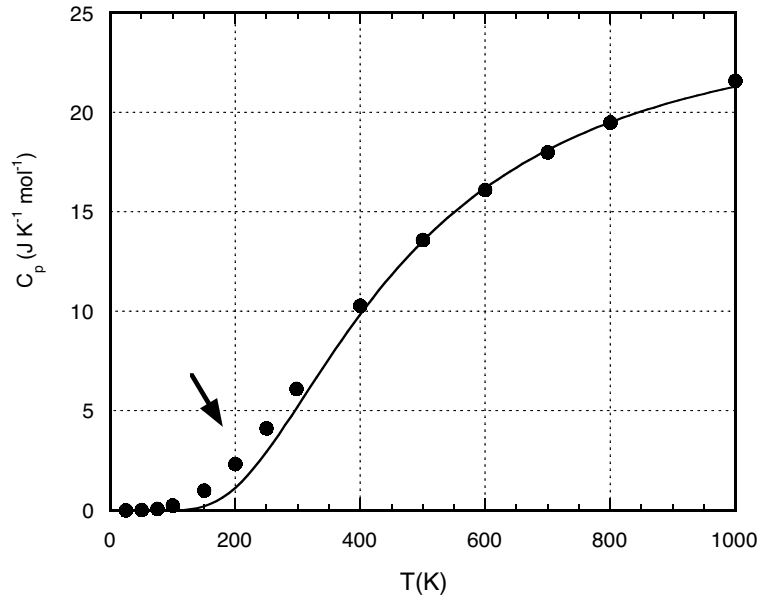


図4. ダイヤモンドの比熱の実測値(黒丸)と計算値(実線)の比較。矢印で示した付近で不一致が見られる。