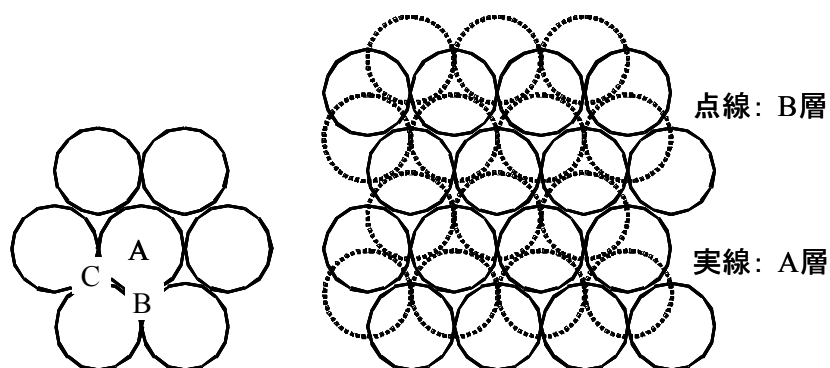


[ 無機化学 I (基礎) ] (全 2 題)

[ 問題 1 ]

無機固体の結晶構造は、剛体球をできるだけ詰めた構造（最密充填構造）が安定であるという観点から考えることができる。

図のようにまず、2 次元的な最密充填層を考えこれを A 層とよぶ。その上にくる最密充填層は A 層のくぼみ B の位置に球を置く (B 層)。3 番目の層の球の置き方は 2 通りあり、B 層のくぼみに A 層の球の真上におく場合 (A 層) と C の位置におく場合 (C 層) が考えられる。このようにしてできた 3 次元的な最密充填構造は ABAB... と ABCABC... の繰り返しで表される積層構造となるが、ABAB... の積層を (ア) 最密充填構造、ABCABC... の積層を (イ) 最密充填構造という。ABCABC... の積層構造は (ウ) 立方格子の配列と同じである。



問 A 上記の (ア), (イ), (ウ) に当てはまる語句を書き入れよ。

問 B 最密充填構造における各々の球の配位数はいくらか。

問 C 最密充填構造における球の空間占有率を求めよ。球の半径を  $r$  として計算式を示し、有効数字 3 桁まで求めよ。

問 D 金属の中には、上記の 2 つの最密充填構造の他に体心立方構造をとるものもある。体心立方構造における球の空間占有率を球の半径を  $r$  として計算式を示し、有効数字 3 桁まで求めよ。

問 E 最密充填構造では, (エ) 個の球に囲まれた四面体隙間と (オ) 個の球に囲まれた八面体隙間の 2 種類の隙間ができる. 球 1 つあたり四面体隙間は (カ) 箇所, 八面体隙間は (キ) 箇所の割合で存在する. (エ), (オ), (カ), (キ) に入る数値を答えよ.

[ 問題 2 ]

問 A 次の文章の空欄にあてはまる最も適切な語句または数値を答えよ。

単一原子や比較的少数の原子からなる分子の軌道は離散的なエネルギーをもつが、十分多数の原子からなる共有結合性固体では、実質的に連続したエネルギーをもつ軌道の集まりが形成される。これをバンドとよぶ。構成原子の価電子が、あるバンドをちょうど満たし、(ア)を隔ててさらに高いエネルギーのバンドには実質的に電子が存在しないとき、この物質は絶縁体であるといわれる。(ア)に隔てられた、エネルギーの低いバンドを(イ)、エネルギーの高いバンドを(ウ)とよぶ。(ア)の幅に相当するエネルギーは通常電子ボルト単位で表す。

共有結合性固体のうち、(ア)が比較的小さく、室温における電気伝導率が  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  程度の値をもつ物質を半導体とよぶ。絶縁体や半導体においてはフェルミエネルギーは(ア)の中にあり、0 K (ケルビン) においては上に述べた電子の分布に対応している。有限温度において(ア)の小さい物質では、(イ)を満たしている電子が(エ)分布に従って一部(ウ)に存在する。この結果(イ)に(オ)が、(ウ)に電子が供給され、電気伝導率が温度上昇とともに増加する。

ケイ素は(カ)族元素でありその単体は約 1.1 電子ボルトの(ア)をもつ半導体の性質を示す。ケイ素単体に微量の(キ)族元素を加えると電子が不足となる。しかし(キ)族元素は(カ)族元素に比べて電気陰性度が(ク)なので、(イ)の上端よりわずかに高いエネルギーに(ケ)準位とよばれる局在準位が形成される。有限温度では(イ)に存在する電子が(ケ)準位に容易に捕捉されることによって、(イ)内に(オ)を生じ、電気伝導率は(キ)族元素の濃度とともに増加する。このような物質を特に(コ)型半導体とよぶ。一方、ケイ素単体に微量の(サ)族元素を加えると電子が過剰となる。この場合には(シ)準位とよばれる局在準位が形成され、(ス)型半導体とよぶ。

問 B 図は半導体の電気伝導率 ( $\sigma$ ) の温度依存性を, 縦軸に  $\log(\sigma)$ , 横軸に温度の逆数 ( $1/T$ ) をとって示したグラフである. このグラフを解答用紙に書き写して, 金属と絶縁体の電気伝導率の変化の様子を書き入れよ.

