

[無機化学Ⅱ (専門)] (全2題)

[問題 1]

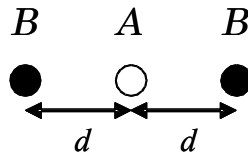
点電荷とみなせる, 一対の陽イオン A と陰イオン B が, 真空中で距離 d におかれているとき, クーロンポテンシャルエネルギーは

$$V_{AB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A e \cdot Z_B e}{d}$$

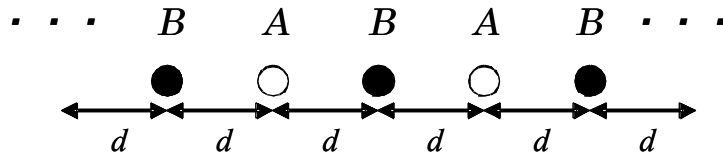
と表される. ただし e : 電気素量, $Z_A e$, $Z_B e$: A 及び B イオンの電荷, ϵ_0 : 真空の誘電率である.

いま, A イオンと B イオンの電荷の大きさが等しいとして, 以下の問いに答えよ.

問 A 陽イオン A を中心に対称な位置に 2 個の陰イオン B が距離 d でおかれているときの, 全クーロンポテンシャルエネルギー V_{total} を計算し, V_{AB} を用いて表せ.



問 B 陽イオン A と陰イオン B が距離 d で交互に無限に直線状に置かれているときの, 全クーロンポテンシャルエネルギー V_{total} を計算し, V_{AB} を用いて表せ.



問 C 一般に、任意の構造のイオン性結晶 AB 中における AB 一対あたりのクーロンポテンシャルエネルギー $V_{\text{cryst.}}$ は、

$$V_{\text{cryst.}} = V_{AB} \mathbf{M}$$

と書かれる。結晶構造によって決まる定数 \mathbf{M} は () とよばれる。

() にあてはまる語句を答え、その物理的意味を 40 字程度で述べよ。

問 D $V_{\text{cryst.}}$ のみを考慮するモデルではイオン間の平衡距離は定まらない。そこで次式

$$V_r = \frac{C}{d^n}$$

で表される項を考慮すると格子エネルギー (U) は $V_{\text{cryst.}} + V_r$ で表される。ここで C は定数、 n は 5 から 12 の間の値をとる。

V_r 項の物理的意味を簡潔に述べ、平衡距離における格子エネルギー U を求めよ。

問 E 上記のようなモデルで計算した格子エネルギーの値は、フッ化リチウムでは 2% 程度の誤差で実測値と一致するが、臭化銀では 10% 近く実測値との差が認められる。

この理由を簡潔に説明せよ。

[問題 2]

ペロブスカイトとよばれる酸化物 ABO_3 の結晶構造は、理想的には立方晶 ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) であり、その原子位置は $A: (1/2, 1/2, 1/2)$, $B: (0, 0, 0)$, $O: (1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$ で与えられる。

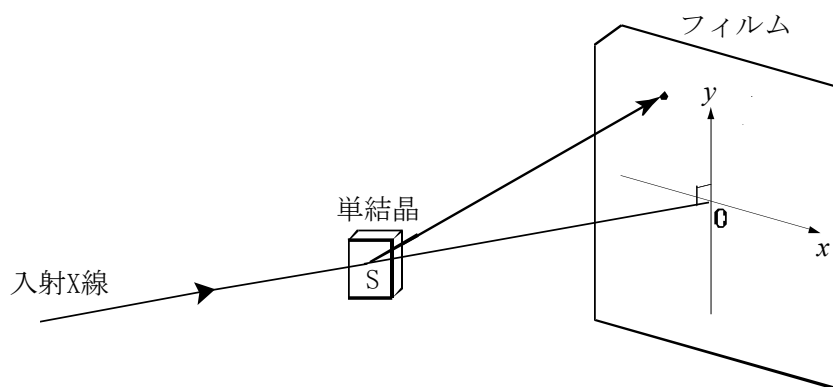
問 A 金属イオン A , B の酸素配位数をそれぞれ答えよ。

問 B $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$ 方向から見た場合、それぞれ積層方向にどのような原子面の繰り返しになっているか、例にならって答えよ。

例 : $-[A_2O - BO_4 - O_4]-$

単結晶の結晶方位を求めるためにはラウエ法が適している。この方法では白色 (連続) X 線を入射し、いろいろな格子面からの回折を入射 X 線に対して垂直におかれた X 線フィルムに記録する。

格子定数 0.40 nm の立方晶ペロブスカイトの単結晶をもちいて、下の図のような配置で結晶から 3.0 cm (図の OS) 離れたところに置いたフィルムでラウエ写真を撮る。



問 C 入射 X 線が結晶の $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 1]$ と平行の場合, それぞれ何回対称の像が得られるか答えよ.

問 D 入射 X 線が結晶の $[0\ 0\ 1]$ と平行で, 結晶の $[1\ 0\ 0]$ が入射 X 線と垂直で上向きになるように結晶が置かれている. このとき $(3\ 3\ 1)$ 面により回折される X 線の波長を有効数字 3 桁で求めよ.
ただし, ある格子面間 $(h_1\ k_1\ l_1)$ と $(h_2\ k_2\ l_2)$ のなす角を ϕ とすると,

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

で与えられる.

問 E 問 D の配置で $(3\ 3\ 1)$ 面, 及びこの面と等価な面からのラウエ斑点はフィルム上のどこに現れるか, 回折斑点の指数とフィルム上の (x, y) 座標を有効数字 2 桁 (cm) で答えよ.