

[専門科目 (無機化学)]

[問題 1] 以下の文章を読み、問 A~E に答えよ。

遷移金属の d 軌道は、自由イオンの場合、5 重に縮退しているが、化合物中では結晶場の効果によって縮退が解ける。この現象は結晶場理論によって摂動論的に説明されている。例えば、正八面体配位(O_h 対称)の遷移金属イオンにおいて d 軌道は、エネルギーの高い 軌道とエネルギーの低い 軌道に分裂する。一方、正四面体配位(T_d 対称)の遷移金属イオンの場合には、エネルギーの高い 軌道とエネルギーの低い 軌道に分裂する。これらのエネルギー分裂の大きさは、中心の遷移金属や配位子の種類によって変わり、光の吸収やスピン状態が変化する。また、電子系が格子系と結合し、遷移金属の種類や d 電子数によっては、自発的に格子変形を起こし対称性を下げる。その際、軌道エネルギーの縮退がさらに解け、結晶場安定化エネルギーが増大することで、固体結晶全体のエネルギーを下げることもある。

問 A 文中の空欄 ~ に入る軌道を既約表現で答えよ。

問 B 正八面体配位の遷移金属イオンの位置を原点として、配位子が x, y, z 軸上にくるように座標を取ったとき、 軌道および 軌道に属する 3d 軌道について、図 1 の例のようにその位相がわかるように、それぞれすべて図示せよ。また、それぞれの軌道名を図 1 の例のように記せ。

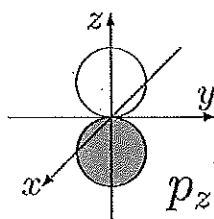


図 1 軌道の例

問 C コバルトの酸化物 CoO では、結晶中で Co は O に正八面体状に配位されており、コバルトと同族のロジウムの酸化物 Rh_2O_3 でも、結晶中で Rh は O にほぼ正八面体状に配位されていると考えてよい。これらの二つの酸化物中の遷移金属イオンのもつスピン量子数 S を、それぞれ理由 (50 字程度) とともに答えよ。

問 D 下線部①は何効果と呼ばれるか、名称を答えよ。

問 E Ti から Cu までの 3d 遷移金属の二価の陽イオンが、八面体配位された弱い結晶場中にあるとき、下線部①の効果の強さを、それぞれのイオンの電子配置を示しながら、「無」、「弱」、または「強」で示せ。

[問題 2] 以下の文章を読み、問A~Dに答えよ。

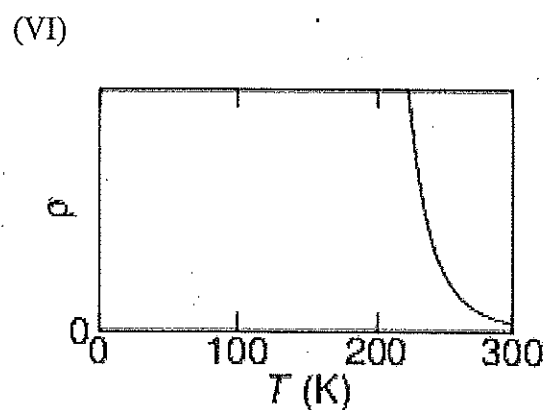
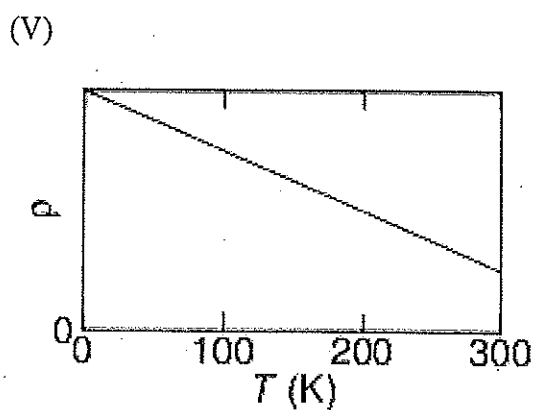
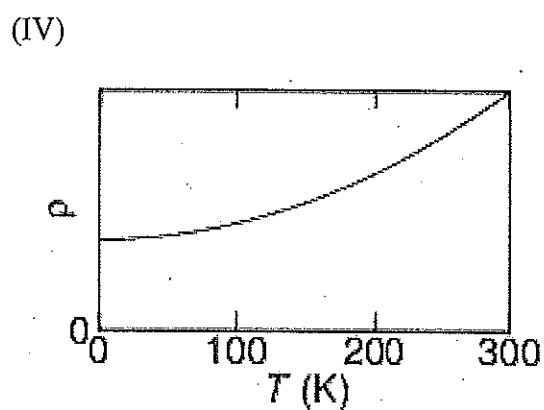
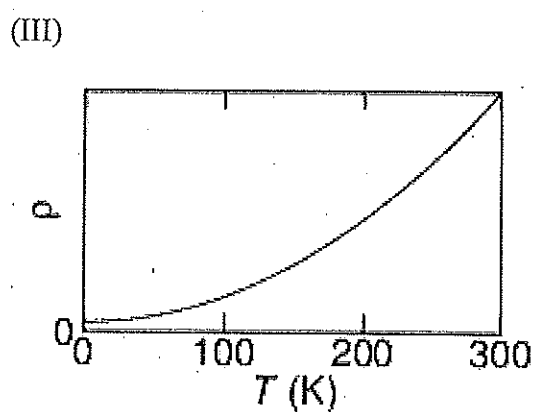
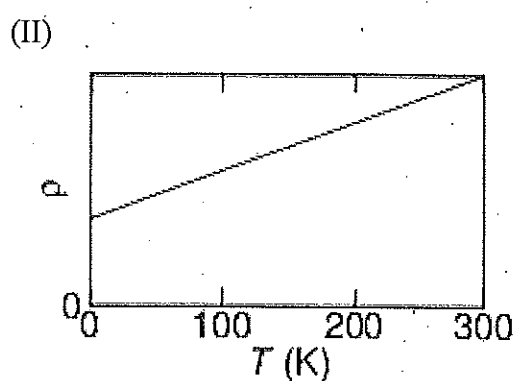
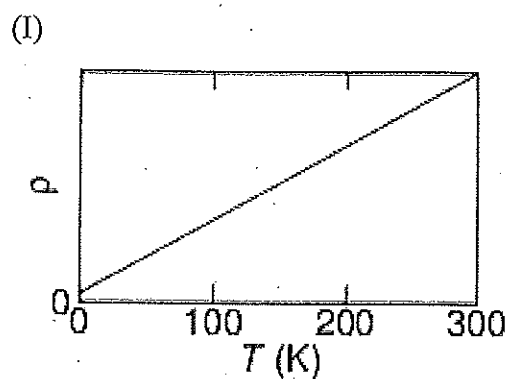
金属結晶は、比較的配位数の大きな結晶構造をとることが多い。例えば、白金は面心立方構造をとり、その配位数は である。一方、共有結合性結晶は、配位数の小さな結晶構造をとることが多い。①ダイヤモンド構造の配位数は である。金属結晶では電気抵抗率が小さく、共有結合性結晶は比較的大きな電気抵抗率を持つ。また、金属と絶縁体の中間的な電気抵抗率をもつ物質を半導体と言う。これらの物質の電気特性は、バンド理論によって説明される。絶縁体や半導体には、電子が完全に詰まっている最もエネルギーの高い 帯と、空いている最低のエネルギーの 帯の間に、バンドギャップが存在する。半導体のバンドギャップは、絶縁体のそれと比べて小さく、その電気特性が様々な影響により変化する。これらの性質を利用して、半導体はトランジスタ、ダイオード、②発光ダイオードなどの様々な電子デバイスに応用されている。

問A 文中の空欄 ~ に入る最も適切な数値や語句を答えよ。

問B 下線部①に関して、以下の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 原子を半径 r の剛体球とし、球同士が接触しているとするとき、格子定数を r を用いて表せ。
- (2) 充填率を、有効数字3桁で求めよ。
- (3) 二種の元素A, Bからなる閃亜鉛鉱型構造 (砒化ガリウム(GaAs)など) の化合物ABでは、下線部①の構造中でA, Bの配列が秩序化される。その際、A, Bの原子を半径 r_A, r_B ($r_A \geq r_B$) の剛体球とし、AとBの剛体球が接する場合 (AとBが互いに最近接同士となる場合) の半径比 r_B/r_A の最小値を求めよ。また、その時の充填率を求めよ。有効数字は3桁とする。

問C 単体金属である白金(Pt)および真性半導体であるケイ素(Si)について、電気抵抗率 ρ と温度 T の関係を表す図として最も適切なものを、以下の図 (I) ~ (VI) よりそれぞれ選んで図の番号で示せ。ただし、図の縦軸はリニアスケール (下端はゼロ) で、上端は図ごとに異なる。



問D 下線部②に関して、以下の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 発光ダイオードの原理を、「*n*型」、「*p*型」などの語句を用いて100字程度で説明せよ。
- (2) 砒化ガリウム(GaAs) は発光ダイオードとして用いられているが、ケイ素(Si) は一般に用いられない。この理由を100字程度で説明せよ。
- (3) 青色の発光波長である450 nmの光を発光ダイオードで得るために、バンドギャップとして適切なエネルギーの値を、eV単位を用い、有効数字3桁で求めよ。ただし、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m/s, 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C とする。