

(6) について

- ・「式が難しい。量が多い。レベル的に難しい」

なぜかそのような現象があるということではなく、きちんと物理的な背景を持って現象が現れるということを知ってもらいたかったのが、伝導性、磁性の初歩については式の導出を試みましたが、難しかったようです。いずれにしても固体化学で必要な式を伴う概念は 15 回の講義で網羅できるものではないので、来年度は現象論にするかどうか考えます。量の多さも、最低限概観するにはこのくらいか（というよりまだ足りない）と思ったのですが、分量についても減らす方向でやってみます。ただ、「難しいからわかるように説明してくれ」というのは正当な要求だと思いますが、「難しいから（テストを？）簡単にしてくれ」というのは本末転倒です。

- ・「他の科目とのつながりが見えない。結晶学をやっていないとわからない」

物質を理解する上ではやはり重要な概念をたくさん含んでいるので、知っておいて損のない科目なのではないかと思います。対称性など、結晶学の触りの話ですが、こちらも結晶学をやってからわかるのではなく、結晶学の前に知っているべきことかなと思います。

- ・「出席点や中間課題を点数に入れて欲しい」

出席しなくても理解できるのが最良です。出席は目的ではないので、あまり評価したくないのです。

- ・「演習をして欲しい」

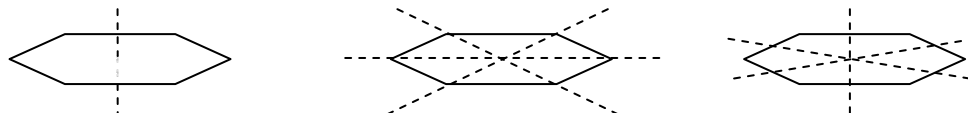
これはした方が良くように思います（元々はしたかったのですが……）。来年準備してみます。

- ・「板書にまとまりが無く、大事なところがわからない」

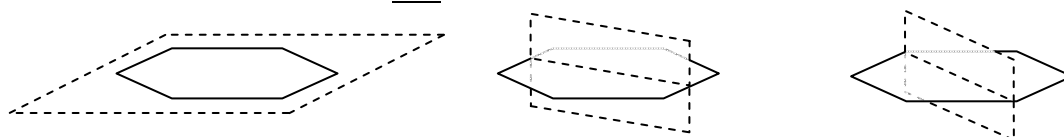
区切りごとにまとめているつもりなのですが、わかりにくいでしょうか。大事なところは黄色で示していたのですが、根源的には（扱った個別のテーマにせよ、この講義全体にせよ）大事かどうかは受講者が決めることかなと思います。

(1) 恒等操作を除く、分子に関する 4 種類の対称操作を挙げ、各々どのような操作か簡単に説明しなさい。また、ベンゼン分子について、それらの対称要素がいくつずつ含まれるか書きなさい（対称操作によっては数値との組み合わせで複数種類発生する場合もあることに注意）。（15 点）

回転：ある軸周りに $1/n$ 回転した場合、操作前後で分子の形状に違いを生じないような操作を n 回回転操作という。ベンゼンでは 6 回回転軸 1 つ、2 回回転軸 3 つ + 3 つなので、計 7



鏡映：ある面に対して鏡像が元の分子形状と一致する操作を鏡映操作という。ベンゼンでは各回転軸に垂直に鏡面があるため、計 7（2 回回転軸に対応するものうち 1 つを図示）



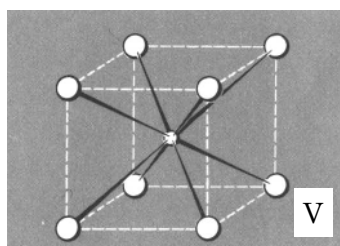
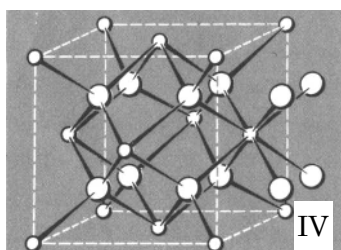
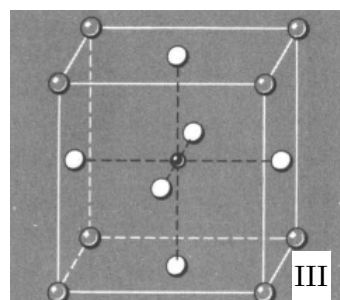
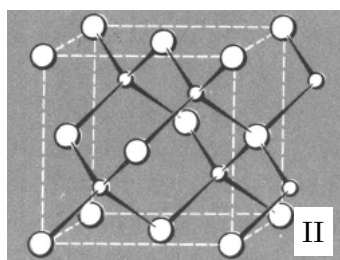
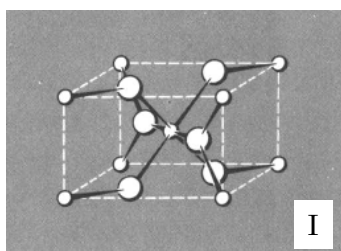
反転：ある固定点に対して点対称の操作をした場合、操作前後で分子の形状が一致する操作を反転操作という。ベンゼンの場合は 1 つしかないので、計 1

回反（回映）：上記の n 回回転操作後、反転操作を連続して行った場合に操作前後で分子の形状が一致する操作を回反という（上記の n 回回転操作後、鏡映操作を連続して行った場合に操作前後で分子の形状が一致する操作を回映という（回反／回映いずれかが説明されていればよいが、説明は用語に対応していること）。ベンゼンでは回転軸は全て回反軸になるため、計 7

(2) (a)閃亜鉛鉱型、(b)螢石型、(c)ルチル型、(d)ペロブスカイト型、(e)塩化セシウム型の各構造は、単位格子内に以下のような原子座標を持っている。

- (a) 閃亜鉛鉱型 A: $[0, 0, 0]$, $[1/2, 1/2, 0]$, $[1/2, 0, 1/2]$, $[0, 1/2, 1/2]$
 B: $[1/4, 1/4, 1/4]$, $[3/4, 3/4, 1/4]$, $[3/4, 1/4, 3/4]$, $[1/4, 3/4, 3/4]$
- (b) 螢石型 A: $[0, 0, 0]$, $[1/2, 1/2, 0]$, $[1/2, 0, 1/2]$, $[0, 1/2, 1/2]$
 B: $[1/4, 1/4, 1/4]$, $[1/4, 3/4, 1/4]$, $[3/4, 1/4, 1/4]$, $[3/4, 3/4, 1/4]$
 C: $[1/4, 1/4, 3/4]$, $[1/4, 3/4, 3/4]$, $[3/4, 1/4, 3/4]$, $[3/4, 3/4, 3/4]$
- (c) ルチル型 A: $[0, 0, 0]$, $[1/2, 1/2, 1/2]$ B: $[0.3, 0.3, 0]$, $[0.7, 0.7, 0]$, $[0.3, 0.7, 0.5]$, $[0.7, 0.3, 0.5]$
- (d) ペロブスカイト型 A: $[0, 0, 0]$ B: $[1/2, 1/2, 1/2]$ C: $[1/2, 1/2, 0]$, $[1/2, 0, 1/2]$, $[0, 1/2, 1/2]$
- (e) 塩化セシウム型 A: $[0, 0, 0]$ B: $[1/2, 1/2, 1/2]$

図(I)～(V)と、(a)～(e)のような形式で全て対応させなさい。該当する図が無い場合は、(a)～(なし)のように解答しなさい（元々構造を知っているならそれはそれで構わない）。（10 点）



元々構造を知っていれば全く苦労しない問題。

ついで、座標の読み方がわかっているれば考えればわかる。

最後に、単位格子内にある原子の種類と個数だけを手がかりにして解いても解答可能である。

単なる知識問題ではありません。

解答は(a)-(II)／(b)-(IV)／(c)-(I)／(d)-(III)／(e)-(V)

- (3) 金属、半導体、絶縁体の伝導機構の違いを、バンド構造の概念を用いて説明しなさい。また、それらの抵抗値（あるいは伝導度。明示すること）の温度依存性についてなぜそのようなになるかも含めて定性的に説明しなさい。(15 点)

講義第 7 回、伝導性のスライド 6, 7 あるいはスライド 14, 15 のいずれの図を用いて説明しても良い（図は省略）。ポイントは金属では電子が詰まっている一番高いエネルギー（フェルミエネルギーという言葉でも良い）が価電子帯に位置するので、無限小の電場で運動量を獲得できるのに対し、半導体では価電子帯いっぱい電子が詰まっており、無限小の電場では電子を励起できないため、電気が流れないことを述べ、絶縁体は本質的には半導体と同じだが、禁制帯の大きさが大きいことを説明すればよい。

また温度依存性は、金属では結晶格子による散乱で電荷の移動が妨げられるため、温度が上がると格子振動が大きくなり抵抗が上がる（伝導度は下がる）が、半導体では温度が上がると禁制帯を超えて電子が励起され、伝導帯に部分的に電子が満たされ、この電子が移動できるようになるので、抵抗が下がる（伝導性が上がる）。絶縁体では、機構は半導体と類似の性質を示すが、同じだけの電子を励起するのにより高い温度が必要になる。

- (4) 常磁性・反磁性のグループと、強磁性・反強磁性のグループとで異なる点について説明しなさい。(10 点)

前者はスピン間に相互作用が無いが、後者はスピン間に相互作用があり、ある温度以下で秩序化（自発的に整列）する。相互作用の有無だけ答えられれば良いというボーナス問題のつもりでしたが……。

- (5) 第一種超伝導体と第二種超伝導体の違いの中で、臨界磁場の概念が重要ですが、臨界磁場について図を用いて説明し、どちらがより臨界磁場が高い傾向にあるかを述べなさい。また、臨界磁場の高い方は下部臨界磁場と上部臨界磁場の間で、臨界磁場の低い方には無い特殊な構造を取ります。この特殊な構造を図を用いて説明しなさい。(15 点)

講義第 11 回、超伝導のスライド 18 を参照（図は省略）。臨界磁場は超伝導が消失する磁場なので、第一種超伝導体では図中 H_c 、第二種超伝導体では H_{c2} となる。一般に第二種超伝導体の方が臨界磁場は高い傾向にある。

また第二種超伝導体は、下部臨界磁場と上部臨界磁場の間で部分的に常伝導体を形成して、界面エネルギーを損しても、常伝導体部分に磁束を通してしまった方がエネルギー的に安定な状況が生まれるため、このような渦糸構造と呼ばれる特殊な構造を取る。図はスライド 19 を参照。