

- (1) 多くの金属単体の場合、地球上では最密充填構造を取るが、一部の金属は体心格子など、より低い空間充填率の構造を取る。その理由を、体心立方格子を取るアルカリ金属を例に説明せよ。(10 点)

アルカリ金属は陽性が強く、原子核の電子を束縛する力が弱い。そのため自由電子は非局在化しやすく、個々の原子核を結び付ける力が弱い。このことから熱による原子核の振動が大きく、比較的隙間の多い構造である体心立方構造を形成すると考えられる。

ちなみに d 電子を持つ金属では周期表前半で体心立方が現れるが、これは d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} が混じり合った軌道が体心立方を形成する方向に広がっていて、この結合の寄与が強く現れるため。

- (2) 共有結合性、イオン性、分子性、金属結合性の化合物あるいは単体の中で 1 種類について、通常は絶縁体として扱われるものの具体的な物質名を挙げて、伝導性を付与する方法、および伝導性が現れる機構について詳しく説明せよ。(10 点)

共有結合性：ダイヤモンドへのホウ素ドーピングなど

イオン性：酸化物への金属ドーピングなど

分子性：有機物への臭素ドーピングや、ヨウ素の加圧など

金属結合性：金属は通常絶縁体ではないので、この事例は不適切

- (3) Curie-Weiss の法則は

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

C : Curie 定数
T : 温度、 θ : Weiss 定数

のように書ける。 θ が正の時、負の時、0 の時、各々どのような磁性を示すかを挙げて、それらの特徴を説明せよ。(15 点)

θ が正の時：強磁性的相互作用を示し、転移温度以下では隣接するスピン同士が同じ方向に自発的に揃い強磁性体となる。バルクでも大きな磁化を示し、いわゆる永久磁石の性質を示す。

θ が負の時：反強磁性的相互作用を示し、転移温度以下では隣接するスピン同士が反平行に並ぶ。このスピンが向いている方向と、それに垂直な方向に磁場をかけたときに生じる磁化が異なり、平行に磁場をかけた際には磁場の小さい領域でほとんど磁化を生じないのに対し、垂直にかけた場合には磁場に比例した磁化を生じる。

θ が 0 の時：スピン間に相互作用は無く、常磁性を示す。隣接スピン間同士に互いの向きをそろえる力は働かず、外部磁場に対して各々のスピンが平行に向こうとする結果、全体として外部磁場の方向に磁化が生じる。この磁化は磁場を 0 にすると消失する。

- (4) 以下の文中の(a)～(h)に最も適切な用語を選択肢から選び、正しい文を完成させ、「(a) 位相」のように解答せよ。
また、説明に対応する E_0 , E_1 , E_2 からなるエネルギー準位図を描き、(a)～(e)の用語に対応する概念を図中に入れよ。

「励起光の照射により、基底状態 E_0 から高エネルギーの E_2 に励起された電子は、速い (a) により第一励起準位 E_1 へ遷移する。この時、 E_1 , E_0 のスピン多重度を考慮するとその遷移が (b) であるならば、基底状態への脱励起は遅いため、励起光を照射し続けると、 E_0 への電子分布よりも E_1 への分布が大きくなる。このような状態を、基底状態への分布が一番大きい通常の分布に対して、(c) と呼ぶ。こうして得られた分布に、 E_0 – E_1 間に相当する光を照射すると、共鳴により E_1 から E_0 に脱励起が起こるとともに、この準位間のエネルギーに相当し、(d) のそろった光が放射される。この現象を (e) と呼び、増幅された光はレーザーとして利用することができる」(15 点)

用語：位相、スピン許容、スピン禁制、強度、共鳴吸収、反転分布、ボルツマン分布、無輻射遷移、誘導放射、ラポルテ許容、ラポルテ禁制

励起光の照射により、基底状態 E_0 から高エネルギーの E_2 に励起された電子は、速い 無輻射失活 により第一励起準位 E_1 へ遷移する。この時、 E_1 , E_0 のスピン多重度を考慮するとその遷移が スピン禁制 であるならば、基底状態への脱励起は遅いため、励起光を照射し続けると、 E_0 への電子分布よりも E_1 への分布が大きくなる。このような状態を、基底状態への分布が一番大きい通常の分布に対して、反転分布 と呼ぶ。こうして得られた分布に、 E_0 – E_1 間に相当する光を照射すると、共鳴により E_1 から E_0 に脱励起が起こるとともに、この準位間のエネルギーに相当し、位相 のそろった光が放射される。この現象を 誘導放射 と呼び、増幅された光はレーザーとして利用することができる。

- (5) 第一種超伝導体と第二種超伝導体の特徴を、横軸を磁場、縦軸を磁化として各々の区別がつくように定性的に図示した上で説明せよ。その際、臨界磁場が図中でどこに位置するか、各々明示すること。また、より高磁場まで超伝導状態を保つのがどちらを指摘し、そのような状態が維持される機構について説明せよ。(15 点)

超伝導状態では、物質内部に磁束が侵入することなく排除され、磁化は磁場に対して反平行を向き負の値になる。第一種超伝導体では、臨界磁場 H_c 以上の磁場をかけると急激に超伝導性を失い物質内部に磁束が侵入する。この時の臨界磁場の値は物質固有の値を示すが、せいぜい 0.1 T 程度である。

一方、第二種超伝導体では下部臨界磁場 H_{c1} で超伝導体内に磁束が侵入し始めるものの、磁束が通る部分だけが常伝導状態となることで、常伝導–超伝導界面の界面エネルギー分の損をしても、常電動化が系全体に波及せず、全体としては超伝導状態を保つ。さらに磁場を増加させると、やがて上部臨界磁場 H_{c2} で完全に超伝導性を失う。この時、 H_{c1} は第一種超伝導体と同程度だが、 H_{c2} は数十 T に及び、実用的な超伝導磁石は、自身が発生する磁場によって超伝導状態が壊れることのないよう、第二種超伝導体で作られる。

