2021 年度 無機化学 3 期末試験(2021 年 7 月 20 日実施 担当: 榎本真哉)

以下の問題について、途中経過も含めて解答を書け。必要に応じて図等を加え、対応した説明と共に解答すること。解答は講義で紹介した範囲の説明で構わないが、もちろんより深い理解の立場から解答しても構わない。

- (1)(a)閃亜鉛鉱型、(b)蛍石型、(c)ルチル型、(d)ペロブスカイト型の各構造の原子座標は以下の通りである。
 - (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]

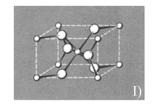
(b) 蛍石型 A: [0 0 0], [1/2 1/2 0], [1/2 0 1/2], [0 1/2 1/2]

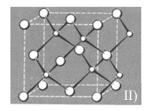
B: [1/4 1/4 1/4], [1/4 3/4 1/4], [3/4 1/4 1/4], [3/4 3/4 1/4] [1/4 1/4 3/4], [1/4 3/4 3/4], [3/4 1/4 3/4], [3/4 3/4 3/4]

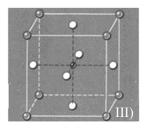
(c) ルチル型 A: [0 0 0], [1/2 1/2 1/2] B: [0.3 0.3 0], [0.7 0.7 0], [0.3 0.7 0.5], [0.7 0.3 0.5]

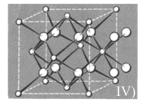
(d) ペロブスカイト型 A: [0 0 0] B: [1/2 1/2 1/2] C: [1/2 1/2 0], [1/2 0 1/2], [0 1/2 1/2]

図 I)~IV)と、(a)-(I)のような形式で全て対応させよ。該当する図が無い場合は、(a)-(なし)のように解答せよ (元々構造を知っているならそれはそれで構わない)。なお図中の異なる大きさ、色の丸は、各々が異なる原子 であることを表している。(8点)









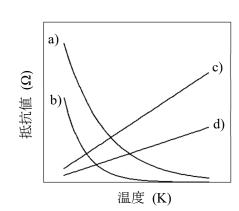
元々構造を知っていれば全く苦労しない問題。

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)

(2) 銅と銀の抵抗値を測定したところ、右図の $a\sim d$ のいずれかの温度 依存性を示した。各々どれに該当するか、理由を述べた上で選択せよ。この情報だけでは決定できない場合は、該当する可能性のあるものを全て挙げ、理由を説明せよ。なお、銅および銀の電気伝導率(電気抵抗率の逆数)は、各々 6.0×10^7 , 6.3×10^7 (S/m)であり、図の両軸は線形軸である(対数軸ではない)。(15 点)



物理量の単位に注意を払えるかどうかということを聞いている。銅、銀、共に金属であるので、温度低下に伴い抵抗値の下がる c)、d)のいずれかである。しかし、測定の対象となるのは「抵抗値(Ω)」であり、測定体の断面積、測定端子間距離などが与えられないと、抵抗率や伝導率に換算できないため、いずれであるかは判定できない。

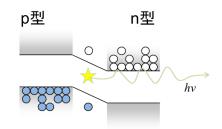
(3) (\mathcal{P}) ~ (\mathfrak{D}) に当てはまる用語を選択肢から選び、正しい文を完成させ、「 (\mathcal{P}) 軌道角運動量」のように解答せよ。同じ用語を 2 回以上用いてもよい。(12 点)

「個々の原子に ア が残る場合、各原子が固有の磁気モーメントを生じる局在磁性を示す。この時、隣接する各原子の磁気モーメント間に相互作用が働かない場合、系全体としては イ となる。 イ の磁化率は正の値を示し、このことは磁場に対して イ が引き付けられる性質を示すことを示唆する。一方、隣接する各原子の磁気モーメントが平行に配列するような相互作用が働く磁性体は ウ 、反平行に働く場合は、 エ となる。永久磁石とは一般的に室温で オ であるものを指し、原理的には、外部磁場が無くても磁気モーメントが系全体として平行配列する カ を生じる」

用語: 軌道角運動量、強磁性体、キュリーの法則、キュリー・ワイスの法則、共有電子対、クーパー対、磁気異方性、磁気ヒステリシス、自発磁化、常磁性体、スピン角運動量、ゼロ抵抗、反強磁性体、反磁性体、非共有電子対、不対電子、ボーア磁子

- (ア) 不対電子 (イ) 常磁性体 (ウ) 強磁性体 (エ) 反強磁性体
- (オ) 強磁性体 (カ) 自発磁化
- (4) 発光ダイオードの動作原理を、図を用いて説明せよ。(10点)

p型半導体とn型半導体を接続し、p型側に電池の正極、n型側に電池の負極を接続することで、接合部に向かって正孔(ホール)と電子が移動し、両者が結合することで光を放出する。



(5) 一般的な条件で鉄の単体が超伝導現象を生じない理由を説明せよ。また、現在では鉄の単体の超伝導現象発現は達成されているが、どのような条件が必要であったかを、超伝導現象がそれまで見られなかった理由と関連させて説明せよ。(15点)

BCS 理論によれば、超伝導が成立するためには、本来集団の中で同じ量子状態を取れないフェルミ粒子である電子が格子との相互作用によってクーパー対と呼ばれる対を形成し、同じ量子状態を取ることのできるボーズ粒子として振舞うことが重要である。しかし磁場が存在すると、電子のスピンが平行になる作用が働き、この対形成を妨げるため、超伝導現象が阻害される。鉄は強磁性的相互作用を示して内部に磁性を発生させることから超伝導現象が妨げられるが、鉄に超高圧をかけることにより鉄原子同士が接近し、それらが持つスピン同士が対を形成して打ち消しあってしまい、磁場が消失する。これによって超電導現象を妨げる効果が失われ、鉄の単体でも超伝導現象を示すことが明らかになった。