## 2023 年度 無機化学 3 期末試験(2023 年 7 月 25 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。図を用いるよう指示されている場合は、必ず図を描いて説明すること。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。

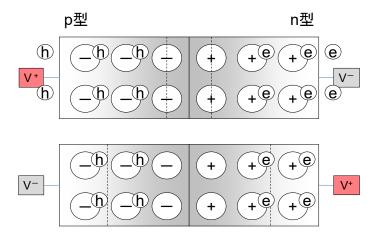
(1)  $(\mathcal{T})$ ~(オ)に当てはまる用語を選択肢から選び、正しい文を完成させ「 $(\mathcal{T})$  LiCI」のように解答せよ。(10 点)。 「X 線は物質中の  $\mathcal{T}$  により散乱され回折現象を起こす。この時ブラッグの回折条件により、入射 X 線と散乱 X 線の光路差が X 線の  $\mathcal{T}$  の整数倍の時に回折 X 線が強め合う条件が成立し、散乱角から回折を生じた  $\mathcal{T}$  の間隔に関する情報が得られる。回折における散乱強度は単位格子が持つ対称性に応じて、X 線の入射角に対して特定の方位で強めあったり弱めあったりし、その規則性を  $\mathcal{T}$  と言う。LiCl, NaCl, KCl, RbCl はいずれも NaCl 型構造を取るが、  $\mathcal{T}$  を考慮すると、イオン種による散乱強度の違いが小さい  $\mathcal{T}$  では散乱により生じる回折スポット(斑点)の数が最も少なくなる。

用語:LiCl、NaCl、KCl、RbCl、位相、位相問題、強度、格子定数、構造因子、周期構造、重原子法、 消滅則、振幅、中性子、直接法、電子、波長、変位、陽子

「X 線は物質中の<u>(ア)電子</u>により散乱され回折現象を起こす。この時ブラッグの回折条件により、入射 X 線 と散乱 X 線の光路差が X 線の<u>(イ) 波長</u>の整数倍の時に回折 X 線が強め合う条件が成立し、散乱角から回折を生じた<u>(ウ)周期構造</u>の間隔に関する情報が得られる。回折における散乱強度は単位格子が持つ対称性に応じて、X 線の入射角に対して特定の方位で強めあったり弱めあったりし、その規則性を<u>(エ)消滅則</u>と言う。LiCl, NaCl, KCl, RbCl はいずれも NaCl 型構造を取るが、<u>(エ)消滅則</u>を考慮すると、イオン種による散乱強度の違いが小さい(オ) KCl では散乱により生じる回折スポット(斑点)の数が最も少なくなる。」

- (ア) 電子、(イ) 波長、(ウ) 周期構造、(エ) 消滅則、(オ) KCI
- (2) p型とn型の半導体を接合したものがダイオードである。p型半導体とn型半導体各々の特徴について述べよ。また、ダイオードがどのような動作をするものか、図を用いて説明せよ。その際にダイオードに流れる電荷担体の種類と移動する向きを必ず明示した上で、異なる動作各々について漏れなく説明すること。(15 点)

p型半導体とn型半導体の特徴としては、電荷担体が各々ホール(正孔)と電子であること、各々の電流の向きと電荷担体の移動する向きは前者は順方向、後者は逆方向になることなどが挙げられる。また、ダイオードの動作については、講義中に使用した次ページの図を使い説明できればよい。この図の上側の場合、 $V^+$ 側からホール(正孔)が、 $V^-$ 側から電子が注入され、それらが接合部に向かって移動するため、空乏帯が縮小して電流が流れる。逆に下側の図では、 $V^-$ 側にホールが汲み出され、 $V^+$ 側には電子が汲み出されて空乏帯が増大するため、電流が流れない。



(3) Curie-Weiss の法則を

 $\chi = \frac{C}{T + \theta}$  C : Curie 定数  $T : 温度、 \theta : Weiss 定数$ 

のように書いた場合 (講義時の定義との差異に注意)、 $\theta$  の符号の正負ならびに絶対値は、磁性体のどのような性質と結びつくか、「反磁性、常磁性、強磁性、反強磁性」のうち、必要な用語を必要な数だけ使用して説明せよ。(15 点)

 $\theta$ の符号が負の場合、温度  $T=-\theta$  K (値としては正の値になることに注意) で磁化率が無限大に発散し、どんな微小磁場でも磁化が全て整列することを示唆することから、強磁性の性質に対応する。また、 $\theta$ の符号が正の場合、有限の温度では磁化率は発散せず、0 K で相互作用のない場合よりも小さな一定の値になる。このことは隣接スピン同士が打ち消しあう反強磁性の性質に対応する。各々 $\theta$ の絶対値の大きさは、強磁性配列、反強磁性配列の相互作用の強さと結びつけることができる。

(4) 金属は、一般的に光を反射する白色の光沢(金属光沢)を示す表面を持つ。その理由を説明せよ。その上で、銀と銅では色味が異なる理由を、「束縛」をキーワードとして用い説明せよ。(10点)

金属は自由電子を持ち、光が照射されたるとその電場と磁場の振動により、表面で自由電子が光と同期した振動を起こし、内部への光の侵入を妨げる。銀の金属光沢は、全可視光領域の光の振動数に亘って自由電子の振動が追随するために、可視光の全波長で反射が起きることから生じる。一方銅は、原子に近接した d 軌道を介した異方性の強い電子軌道による自由電子を持つことから、銀よりも電子が原子核周辺に束縛されており、黄色より高振動数(短波長)の光に対して追随することができず、赤色より低振動数(長波長)の可視光を反射するために、銀よりも赤みを帯びて見える。

(5) 第一種超伝導体と第二種超伝導体について、各々の印加磁場と超伝導体内部の磁化の関係を表す図を描き、 どちらがより臨界磁場が高い傾向にあるか説明せよ。臨界磁場の高い方は、超伝導が破れる直前まで、低い方 とは異なる特殊な構造を取る。どのような構造を取るか図を用いて説明せよ。(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。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、常伝導一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 に及ぶ。このような第二種超伝導体の挙動は、渦糸構造と呼ばれる。

