

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) 同形構造をとる NaCl と KCl の粉末 X 線測定を行うと、結晶構造は同じであるのにもかかわらず、ある同一のミラー指数までに現れる反射の数は、KCl の場合の方が NaCl の場合と同じかそれより少なくなる。このようなことが生じる理由を、以下のうち適切な用語を 3 つだけ用いて説明せよ。(15 点)

用語: 核スピン、加算則、結晶場、散乱強度、消滅則、電子密度、中性子

X 線の散乱強度は、回折を起こす原子種の電子密度の大きさに応じて強くなる。このことを考慮すると、単一の原子種からなる物質では消滅則により観測できなくなる回折条件であっても、類似の回折条件を満たす異種原子 Na^+ , Cl^- からなる周期構造を考えた場合、一般的には Na^+ が形成する面からの散乱と Cl^- が形成する面からの散乱強度が異なるため、両者の回折が弱めあう条件でも完全には回折が相殺せず、弱い散乱としてピークが残る。しかし、NaCl と同形構造の KCl では、 K^+ と Cl^- が Ar 型電子配置となって等電子構造であるため、概ね電子数に依存する散乱強度は K^+ と Cl^- でほぼ等しくなってしまう、弱めあう条件の時にほぼピークが消失してしまう。よって同形構造だとしても、NaCl に比べて見かけ上のピークの数は一減する。

- (2) (ア)~(ク)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「(ア) 異なる」のように解答せよ。なお、同じ用語を何度使用してもよい。(16 点)。

「金属と半導体は ア 機構で伝導性を生じる一方、半導体と絶縁体は イ 機構で伝導性を生じる。このことはバンド理論で説明される。金属では ウ に電子が途中まで詰まり、わずかなエネルギー励起で電荷を運ぶ電荷担体を生じることができのに対し、半導体では電子は エ に完全に充填され、わずかなエネルギーでは電子励起はバンド構造の オ にしか届かず、実質的に電子励起ができないために電荷担体を生じない。しかしながら、実際に我々が生活している室温近傍の環境では、半導体の カ を超えるエネルギーが環境温度により供給され、キ の電子が カ より大きなエネルギーの ク に励起されることにより、実質的に伝導性を生じる。」

用語: 異なる、同じ、価電子帯、禁制帯、空乏帯、伝導帯

「金属と半導体は (ア) 異なる 機構で伝導性を生じる一方、半導体と絶縁体は (イ) 同じ 機構で伝導性を生じる。このことはバンド理論で説明される。金属では (ウ) 伝導帯 に電子が途中まで詰まり、わずかなエネルギー励起で電荷を運ぶ電荷担体を生じることができのに対し、半導体では電子は (エ) 価電子帯 に完全に充填され、わずかなエネルギーでは電子励起はバンド構造の (オ) 禁制帯 にしか届かず、実質的に電子励起ができないために電荷担体を生じない。しかしながら、実際に我々が生活している室温近傍の環境では、半導体の (カ) 禁制帯 を超えるエネルギーが環境温度により供給され、(キ) 価電子帯 の電子が (カ) 禁制帯 より大きなエネルギーの (ク) 伝導帯 に励起されることにより、実質的に伝導性を生じる。」

(ア) 異なる、(イ) 同じ、(ウ) 伝導帯、(エ) 価電子帯、(オ) 禁制帯、(カ) 禁制帯、
(キ) 価電子帯、(ク) 伝導帯

- (3) 原子や分子サイズの個性が失われ、我々が手に取って扱うことのできるような大きさの物質をバルク物質と呼ぶが、常磁性体としてのバルク物質における磁化と、その構成要素である原子、イオン、分子などが持つ磁気モーメントとの関係性を説明せよ。その上で、磁化率 χ はどのように定義されるか、磁化 M 、磁場 H との関係を示しつつ説明せよ。(14 点)

常磁性体の場合、その構成要素である原子、イオン、分子など（の一部）が持つ各々の磁気モーメントの配向は相互に関連性を持たず、熱統計的にランダムな配置を取る。そのため外部磁場を印加していないバルク物質では磁気モーメントの総和が 0 となり、磁化を生じない。一方で外部磁場を印加すると、各磁気モーメントは磁場の方向に配向する方がエネルギー的に安定であるため、ボルツマン分布的に振る舞うとすれば、外部磁場が大きくなればなるほど、その方向に配向する磁気モーメントは大きくなる。通常温度範囲、実現可能な外部磁場では、全ての磁気モーメントの状態が基底状態になるようなことはないため、磁化率が

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0}$$

のように定義されることから、常磁性体の磁化 M はおよそ外部磁場 H に比例する。

- (4) 蛍光とリン光の違いを、発光強度、発光寿命の両方の観点からエネルギー準位を示す図を用いつつ説明せよ。(10 点)

蛍光では発光過程準位間（singlet, 図左 S_0 と S_1 ）のスピンの多重度が共に一重項であるため、遷移が許容遷移となって速い緩和による発光を示すことから、脱励起による発光寿命は相対的に短く、単位時間当たりの光子の放出が多いので発光強度は強くなる。

一方でリン光は励起準位（図右 S_1 ）から項間交差（無輻射遷移）により基底状態とはスピンの多重度が異なる三重項（triplet, 図右 T_1 ）の励起準位へと励起されるため、発光過程準位間のスピンの多重度が異なり禁制遷移となることから、脱励起過程が遅くなることで発光が相対的に長寿命となり、単位時間当たりの脱励起する光子数が少なくなるため発光強度は弱くなる。

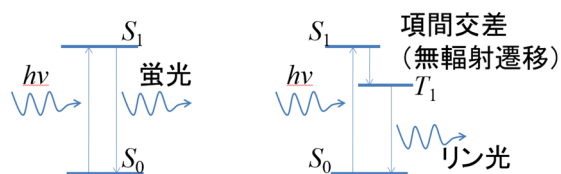


図 蛍光とリン光における励起－脱励起過程のエネルギー準位図

- (5) 単体で超伝導体になりにくい元素がいくつか知られているが、そのうちで理由の異なる元素を具体的に 2 種類挙げ、なぜ超伝導体になりにくいのかを超伝導の発現機構を踏まえて説明せよ。（実際には最先端の研究で様々な工夫により超伝導が発現しているものでもよい）(10 点)

- Au, アルカリ金属などでは金属相が極めて安定なため、超伝導転移は極端な低温でしか超伝導転移しにくいと考えられる。
- Fe などでは、その磁性のために系中で内部磁場が発生するが、そのような磁場はクーパ対形成を阻害して超伝導転移を妨げると考えられる。
- 希ガスなどではガス同士の相互作用がほとんどないことから、超伝導相において重要な電子－格子相互作用が極めて小さいことから超伝導転移しにくいと考えられる。