

## 結合・構造論

【問1】 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

分子性固体では、分子内の原子は  結合しているが、分子間では  または  などの弱い相互作用で分子が凝集している。例えば、ドライアイス(CO<sub>2</sub>)では  が、水では  が、分子間の凝集力として支配的である。これらの分子性固体の電子構造は、そのような分子間相互作用が弱いため、単一分子の分子軌道でおおよそ理解される。

イオン性物質であるアルミナや塩化ナトリウムは、室温で固体の無機物質である。(A) これらの結晶は、単位胞としての分子の概念は存在するが、電子構造はバンド構造で理解される。イオン性物質に限らず、セラミックス材料に代表される無機材料でも同様である。

セラミックス材料は、電氣的・機械的に様々な機能性を有した材料であり、構造やサイズによって物性が変化する。例えば、(B) Si 原子と O 原子で構成された SiO<sub>2</sub> は、水晶やシリカガラスとして利用されている。また、(C) 閃亜鉛鉱型構造の半導体である硫化カドミウムは、ナノサイズ化すると、紫外線照射により蛍光を発し、粒子サイズによって蛍光色が変わる。

- 1) 空欄  ~  に適切な語句を入れよ。
- 2) ドライアイスなどの分子性固体は、昇華しやすい性質を有している。昇華現象を温度と圧力の状態図を描いて説明し、なぜドライアイスは、昇華しやすいのか説明せよ。
- 3) 常圧では、生成した氷の密度は、水の密度よりも小さくなる。その理由について述べよ。
- 4) 分子性固体ではない炭素の同素体であるダイヤモンドとグラファイトの構造について、図を用いてそれぞれの物性ととも説明せよ。
- 5) 下線(A)において、イオン性固体物質の電子構造が分子性固体と比べて、バンド構造でよく記述できる理由を述べよ。
- 6) 下線(B)の水晶とシリカガラスは構成元素が同じでも物性が大きく異なる。この物性の違いの理由について、それぞれの構造を図示し説明せよ。
- 7) 下線(C)において、硫化カドミウムナノ粒子のサイズが小さくなると発光波長はどのように変化するか、またバンド構造がどのように変化するか説明せよ。

【問2】酸化マグネシウム(MgO)は図1に示す立方晶 NaCl 型の結晶構造を有している。以下の設問に答えよ。

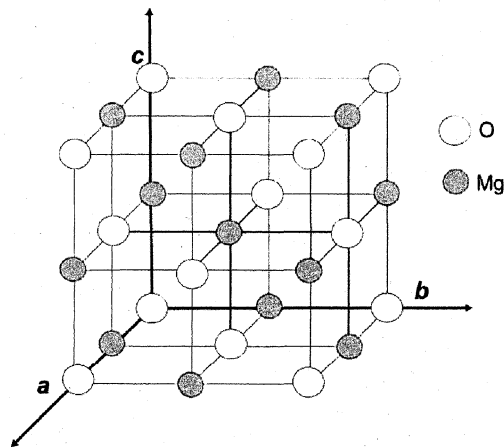


図1

- 1) 図1の単位格子で, MgO のミラー指数 (111), (100), (222) 面をそれぞれ描け。また, それらの面に含まれる原子の配置 (Mg 原子を●, O 原子を○) を示せ。
- 2) マグネシウムイオンの配位数を示せ。また陽イオンの半径を  $r_c$ , 陰イオンの半径を  $r_a$  とした場合, この配位構造が成立するイオン半径比の条件を示せ。
- 3) MgO 単結晶は, カラーセンター(色中心)を生じる場合がある。カラーセンターの生成する機構について説明せよ。

【問3】以下の語句について, それぞれ代表的な物質を1つあげ, 説明せよ。

- 1) 強磁性体
- 2) 強誘電体
- 3) イオン伝導体