

結合・構造論

【問1】次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

アルカリハライドのようなイオン結合性結晶では、陽イオンと陰イオンは静電的に結合するという考えに基づき、陽イオンと陰イオンの半径比によって配位環境が決まると考えることができる。陽イオンの半径を r_C 、陰イオンの半径を r_A とすると、1つの陽イオンに接触できる陰イオンの数（配位数）は表1で与えられる。 r_C/r_A の増大に伴い陽イオンの配位数は増加し、 $r_C/r_A = 1$ では最密充填構造の金属結晶中の金属原子の配位数と同じになる。

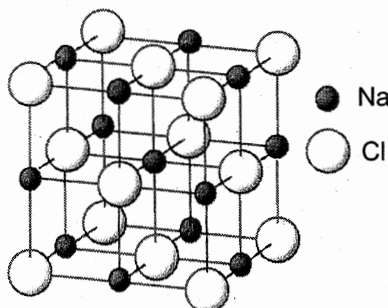
他方、黒鉛やダイヤモンドのような共有結合性結晶では、構成原子間の電気陰性度差が小さく、 sp^2 混成軌道形成による平面3配位構造や sp^3 混成軌道形成による四面体4配位構造など、結合の方向性を反映した配位環境となる。

実際には、イオン結合性結晶や共有結合性結晶における化学結合は、イオン結合性と共有結合性の間の性質を帯びており、2種類の原子からなる1:1型の化合物では、14族元素を中心として、13-15族の組み合わせ、12-16族の組み合わせになるにしたがってイオン結合性が強くなる。

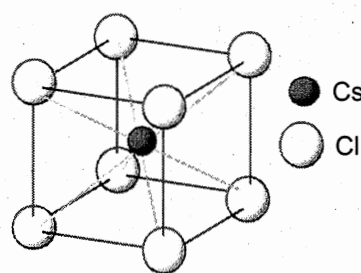
表1 陽イオンと陰イオンのイオン半径比と配位数の関係

イオン半径比 (r_C/r_A)	陽イオンの配位数	配位環境
< 0.155	2	直線型
$0.155 \sim 0.225$	3	平面三角形
$0.225 \sim 0.414$	4	ウ
$0.414 \sim 0.732$	ア	八面体
$0.732 \sim 1.00$	8	エ
1.00	イ	最密充填

- 1) ア ~ エ に入る適切な数値、語句を記せ。
- 2) 金属の最密充填構造には結晶面の積層の違いによって2種類ある。この2つを記せ。
- 3) d^2sp^3 混成軌道が形成された場合、配位環境（配位数、配位多面体）はどうなるか。
- 4) 第4周期の元素からなる半導体 Ge, GaAs, ZnSe について、エネルギーバンドギャップ (E_g) が大きいものを左から順に並べよ。
- 5) アルカリハライドの構造には(a)塩化ナトリウム型構造と(b)塩化セシウム型構造がある。どちらも立方晶系結晶であるが、それぞれのブラベ (Bravais) 格子の名称を記せ。



(a) 塩化ナトリウム型構造



(b) 塩化セシウム型構造

【問2】母体物質の構成原子（イオン）を異種原子（イオン）で少量置換することによって、新たな機能を発現させたり、特性を向上させることができる。以下の1)～3)のそれぞれの項目について、A群から母体物質、B群から置換イオン、C群から適切なキーワードを1つずつ選び、その機能・特性を説明せよ。

- 1) 蛍光体
- 2) 固体電解質
- 3) フェリ磁性体

A群

ルチル (TiO_2), 赤鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 磁鉄鉱 (Fe_3O_4), 石英 (SiO_2), YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), ジルコニア (ZrO_2), ネオジム磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ダイヤモンド (C)

B群

Li^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Ge^{4+} , Ba^{2+} , Ce^{3+} , Hf^{4+}

C群

空格子点, 超交換相互作用, ショットキー欠陥, 二重交換相互作用, 分極, 局在化準位, 非局在化, 電気双極子, p-n 接合