

## 結合・構造論

【問1】 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

異種原子が、元の結晶構造を変えずに結晶内に溶け込んだ固体を固溶体 (solid solution) と呼ぶ。このうち、サイズの近い原子どうしが結晶の格子点をランダムに置換したものを置換型固溶体 (substitutional solid solution), サイズの小さな原子が結晶の格子間位置に侵入したものを侵入型固溶体 (interstitial solid solution) と呼ぶ。前者は合金系の不規則格子や酸化物などに多く、後者は金属格子の空隙に炭素や窒素が侵入してできる炭化物や窒化物に代表される。固溶体を形成することによって元の結晶の物性を意図的に変化させ、機能を発現させることができる。

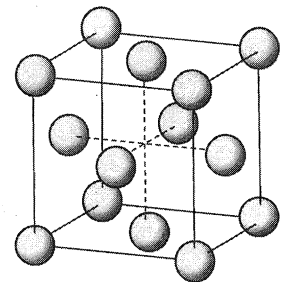


図1 面心立方格子

- 1) Cu も Au も図1に示す面心立方格子 (fcc) の結晶である。2 元系 Cu-Au 合金は高温域で固溶体を形成するが、規則-不規則転移によって転移温度以下では規則構造となる。25 at.%Au 組成の規則相の結晶構造を図1にならって描け。また、この規則相のブラベ格子の名称を記せ。
- 2) 酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の Zr イオンの一部を Ca イオンで置換すると、ホタル石型構造が安定化される。この固溶体では、電気的中性条件を満たすために、①格子間イオンもしくは②空格子点のどちらかの格子欠陥が生成する。①, ②のそれぞれについて、想定される化学式を記せ。
- 3) 上記の設問2)において、実際には②の格子欠陥が生成する。これを確かめるにはどのような手法が考えられるか。
- 4) スピネル型構造のフェライトでは、置換型固溶体の形成によって磁気特性を変化させることができる。 $Fe_3O_4$  の  $Fe^{2+}$  の一部を  $Zn^{2+}$  で置換した固溶体の化学式を価数がわかるように記し、 $Zn^{2+}$  の置換によって磁化がどのように変化するかを構造的視点から説明せよ。
- 5) 侵入型炭化物、窒化物のうち、面心立方格子をつくる金属原子の八面体空隙のすべてが炭素や窒素で占有されたものはどのような結晶構造となるか。また、その結晶構造を有する代表的な炭化物、もしくは窒化物を1つ挙げよ。

【問2】 分子軌道に関する以下の設問に答えよ。

- 1) 第2周期の等核2原子分子のうち、 $N_2$  分子と  $O_2$  分子の分子軌道のエネルギー準位図を描き、それぞれについて電子配置を示せ。
- 2) 設問1) の図をもとに  $O_2$  分子が常磁性を示す理由を説明せよ。
- 3) 電子を奇数個もつ分子は一般に不安定である。その理由を説明せよ。
- 4) 固体のエネルギーバンド構造における価電子帯と伝導帯について、分子軌道における HOMO と LUMO に関連づけて説明せよ。