

必要ならば次の定数を使いなさい。 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

【1】2,3 行で説明せよ。必要ならば図や式を用いてよい。

- (a) けい光とりん光
- (b) 分子吸光係数
- (c) キラルとアキラル
- (d) 結晶場（もしくは配位子場）分裂
- (e) フェノールフタレインのような pH 指示薬に使われる色素の変色と π 共役長との関係
- (f) VSEPR
- (g) 金属伝導性を示す物質の電導度の温度依存性

【2】原子番号と元素記号の対応は、 $Z=1$ (H) から 36 (Kr) まで順に以下の通りである。

H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

- (a) H から Kr の周期表を書け。族、周期の番号も付すこと。
- (b) He 原子の基底状態の電子配置を、 $\text{He} : 1s^2$ のように表記する。C, Cl^- , Mn^{2+} の各原子/イオンの基底電子配置を、この表記法にならって答えよ。
- (c) 設問 (b) の各原子/イオンについて、不対電子の数を答えよ。
- (d) 水素原子では、 $n=2$ の s と p の原子軌道のエネルギーは縮重しているが、それより大きな原子ではその縮重は解ける。理由を述べよ。
- (e) メタン CH_4 の四つの C-H 結合は等価である。これは、s 軌道と p 軌道が非等価という事実からは説明できない。炭素の原子軌道では何が起こったとして説明されるか。
- (f) Na 原子と Mg 原子の第一イオン化エネルギーはどちらが大きいのか、説明せよ。
- (g) Cl 原子と Br 原子の電子親和力はどちらが大きいのか、説明せよ。
- (h) この表の原子のうち、電気陰性度の最も大きな原子はどれか。
- (i) Na の第一イオン化エネルギーは 5.14 eV で、Cl の電子親和力は 3.61 eV である。次の反応に必要なエネルギーを kJ mol^{-1} 単位で求めよ。



ただし、(気) は気体状態を示す。1 eV は 1 個の電子を 1 V で加速したときに得られるエネルギーである。

【3】14 族元素のダイヤモンド構造をもつ単体結晶について、単位格子の一辺の長さ(格子定数)、結合解離エネルギー、バンドギャップ E_g は下表のようになっている。なお、同族の Pb は構造が異なり、面心立方格子をもつ。

表 第 14 族のダイヤモンド構造をもつ元素に見られる周期的な傾向

元 素	格子定数/Å	結合解離エネルギー/ kJ mol^{-1}	E_g/eV
C(ダイヤモンド)	3.57	346	5.4
Si	5.43	222	1.1
Ge	5.66	188	0.66
α -Sn	6.49	146	0.1

- (a) 原子間距離と共有結合の強さの関係を記し、そのようになること理由を簡潔に述べよ。
- (b) 結合解離エネルギー と E_g の関係を記し、そのようになること理由を簡潔に述べよ。
- (c) 共有結合性結晶と金属結合性結晶は、それぞれ E_g の大きさとのように関連づけられるか。
- (d) Ge の単結晶は無色透明、着色、黒色のいずれに最も近いのか。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ である。 E_g に相当する光の波長を吸収端として、それより大きなエネルギーの光がすべて吸収されるものとして考えよ。
- (e) 一般に結晶を加圧すれば格子体積は小さくなる。設問 (a,b) を参考にして、Ge 結晶を加圧したとき、 E_g にどのような変化が見られるかを予想せよ。

【4】室温 (300 K 程度) の熱エネルギー kT を計算せよ (eV 単位で記せ)。波長 1000 nm (赤外線) に対応するバンドギャップエネルギーを計算せよ (eV 単位で記せ)。赤外線領域の半導体光電変換素子は室温ではノイズ (暗電流) が多いので低温にすると具合がよい。その理由を考えよ。