

以下の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 以下の語句(a)～(e)から三つを選び、それぞれ100字程度で説明せよ。分析手法・機器については原理や特徴、それ以外については具体的な反応や物質を挙げること。必要であれば図を用いてもよい。ただし、図は字数に含めない。
- (a) 逆滴定法
 - (b) 拡散反射分光法
 - (c) 走査型電子顕微鏡
 - (d) 不均化反応
 - (e) Jahn-Teller 効果
- (2) 様々な物質の酸化反応や硫化反応における標準反応 Gibbs エネルギーを温度に対してプロットした図を Ellingham 図と呼ぶ。図 1 に示す Ellingham 図に基づいて、以下の問(f)～(i)に答えよ。図から温度を読み取る場合、50 °C 程度の誤差は許容する。
- (f) 図 1 中の金属酸化物では、温度に対するプロットの傾きは正(右上がり)である。その理由を100字程度で説明せよ。
 - (g) 酸化銀 (Ag_2O) を酸素 10^5 Pa 中で加熱したときに起こる状態変化を化学反応式で表し、その変化が起こる温度を答えよ。
 - (h) 粗製ケイ素 (Si) はケイ砂や石英 (SiO_2) をコークスと混ぜて高温で還元することで得られる。炭素 (C) を用いて SiO_2 を Si に還元する反応の化学反応式を示し、反応に必要な温度を答えよ。
 - (i) 炭素以外に SiO_2 を還元可能な金属を一つ挙げよ。

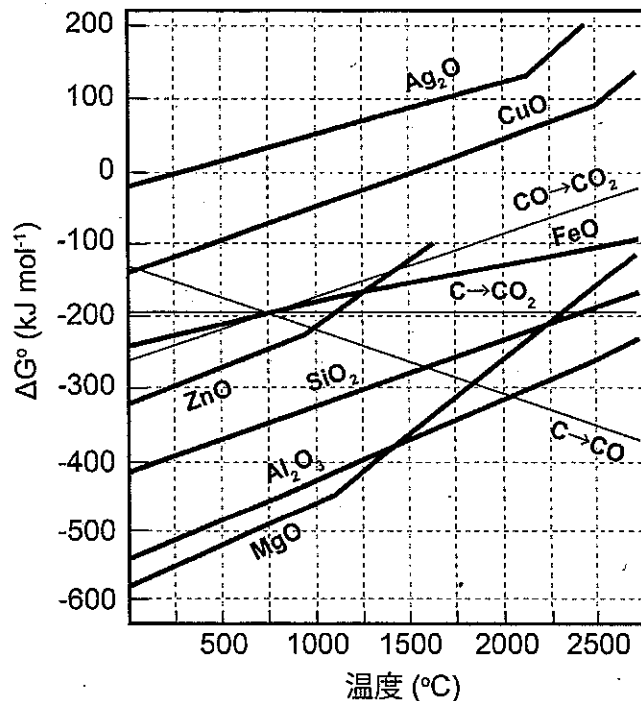


図 1. 各種金属および炭素の酸化反応の Ellingham 図

(3) GaN, GaP および GaAs は 13 族と 15 族の元素からなる化合物半導体で、いずれも四配位の結晶構造をとる。GaN は図 2 の **A** に示すウルツ鉱型の結晶構造が熱力学的に安定であるが、GaP および GaAs は図 2 の **B** に示す閃亜鉛鉱型の構造が熱力学的に安定である。以下の問(j)~(l)に答えよ。

- (j) 図 3 は GaAs の Ga-As 結合を含む平面上の価電子分布密度を等高線で表示したものである。図中の黒丸 **C** と **D** で示した原子のうちいずれが As かを答え、そのように選択した理由を 30 字程度で説明せよ。
- (k) 隣り合う四面体の配置に注目すると、ウルツ鉱型の GaN では図 2 の **A'** に示すように Ga と N が重なり合う配置をとるのに対し、閃亜鉛鉱型の GaAs では図 2 の **B'** に示すように Ga と As がねじれの配置をとる。この構造の違いを価電子の静電的相互作用の観点から 150 字程度で説明せよ。
- (l) 12 族と 16 族の元素からなる化合物半導体である ZnO について、ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型のいずれの構造が熱力学的に安定か答えよ。

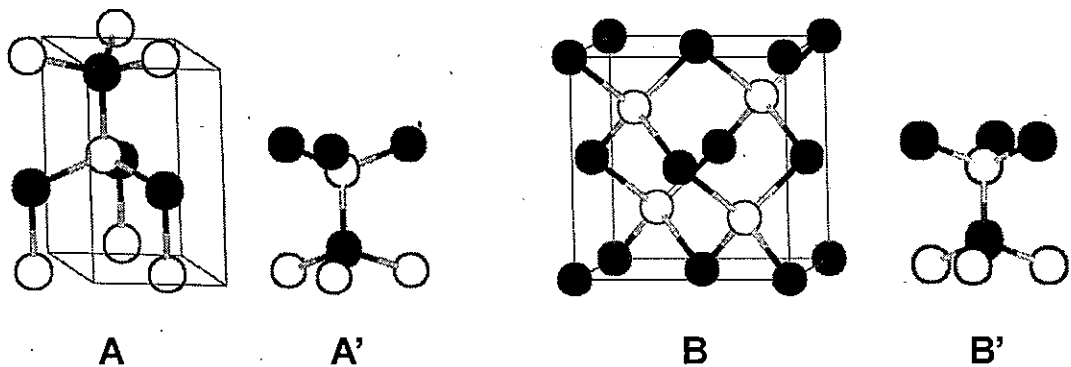


図 2. ウルツ鉱型(**A**)および閃亜鉛鉱型(**B**)の結晶構造。(A')および(B')はそれぞれの構造における隣り合う四面体の配置を抜き出した図。黒丸は陽イオン、白丸は陰イオンを示す。

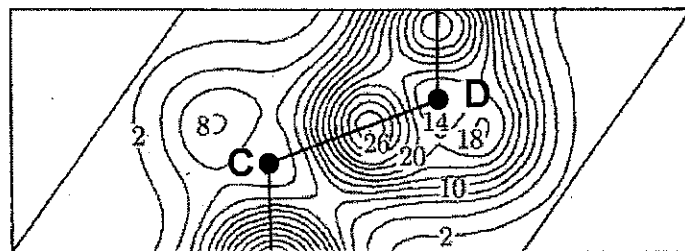


図 3. GaAs 結晶の Ga-As 結合を含む平面上の価電子分布密度の等高線図。黒丸は原子の位置を示し、数字は電子密度(任意単位)を表す。