

3 章解答

(1) 6.3.1 項参照.

(2) $\text{Fe (固体)} \rightarrow \text{Fe (気体)} - \Delta H_{\text{sub}} [\text{Fe (固体)}]$

$\text{S (固体)} \rightarrow \text{S (気体)} - \Delta H_{\text{sub}} [\text{S (固体)}]$

$\text{Fe (気体)} \rightarrow \text{Fe}^{1+} (\text{気体}) + e - I_{\text{p}}^1 (\text{Fe})$

$\text{Fe}^{1+} (\text{気体}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{気体}) + e - I_{\text{p}}^2 (\text{Fe})$

$\text{Fe (固体)} + \text{S (固体)} \rightarrow \text{FeS (固体)} - \Delta H_{\text{f}} [\text{FeS (固体)}]$

$\text{S (気体)} + e \rightarrow \text{S}^{1-} (\text{気体}) + E_{\text{A}} (\text{S})$

$\text{FeS (固体)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{気体}) + \text{S}^{2-} (\text{気体}) - \Delta H_{\text{c}}$

以上から

$\text{S}^{1-} (\text{気体}) + e \rightarrow \text{S}^{2-} (\text{気体}) + \Delta H_{\text{sub}} [\text{Fe (固体)}] + \Delta H_{\text{sub}} [\text{S (固体)}] + I_{\text{p}}^1 (\text{Fe}) + I_{\text{p}}^2 (\text{Fe})$
 $-\Delta H_{\text{f}} [\text{FeS (固体)}] - E_{\text{A}} (\text{S}) - \Delta H_{\text{c}}$

したがって、2 電子に対する硫黄の電子親和力 $E_{\text{A}}^2 (\text{S})$ は

$E_{\text{A}}^2 (\text{S}) = \Delta H_{\text{sub}} [\text{Fe (固体)}] + \Delta H_{\text{sub}} [\text{S (固体)}] + I_{\text{p}}^1 (\text{Fe}) + I_{\text{p}}^2 (\text{Fe}) - \Delta H_{\text{f}} [\text{FeS (固体)}]$
 $- E_{\text{A}} (\text{S}) - \Delta H_{\text{c}}$

ここで

$$\Delta H_{\text{c}} = \frac{1.214 \times 10^5 \times 2 \times 2 \times 2}{92 + 170} \left(1 - \frac{34.5}{92 + 170} \right)$$

$$= 3219 \text{ kJ mol}^{-1}$$

より

$$E_{\text{A}}^2 (\text{S}) = -302 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(3) 単位格子内に Na 原子は 2 個あるので, Na 原子のイオン殻が占める体積は

$$2 \times \frac{4}{3} \pi \times (1.16 \text{ \AA})^3 = 13.1 \text{ \AA}^3$$

単位格子の体積は

$$(3.66 \text{ \AA})^3 = 49.0 \text{ \AA}^3$$

よって充填率は

$$\frac{13.1}{49.0} = 26.7\%$$

(4) 各段のイオンは, それぞれ同じ種類の希ガス型電子配置をとっているため, イオン半径はほぼ等しくなる (1: Ne 型, 2: Ar 型, 3: Kr 型, 4: Xe 型). ただし, 原子番号の増加に伴い核電荷が増大し, 電子が原子核から受けるクーロン引力が強くなるため,

同じ段でも原子番号が増加するに従ってイオン半径はわずかに減少していく。

- (5) H^+ は電子をもっていないため、その半径は原子核（陽子）の半径に等しく、 10^{-5} Å という非常に小さい値となる。一方 $H^{\bullet}$, H^- では、電子が原子核の周りを回っているため、電子と原子核の距離が原子半径となり、 H^+ よりも大きな原子半径をもっている。さらに、 H^- は電子を2個もっており、それらは互いに反発するため、 H^- の原子半径は $H^{\bullet}$ の原子半径よりも大きくなる。 H^- は非常に軟らかく、イオン結晶中における対カチオンとの距離はその種類によってさまざまな値をとることができるため、 H^- の原子半径は幅広い値となっている。
- (6) クーパー対の形成において、電子間の斥力を相殺して引力的相互作用を与えているのは電子と格子の相互作用で、そのポテンシャルは V_{el-ph} である。クーパー対の形成に参加する電子の総数はフェルミ準位での状態密度 $D(\epsilon_F)$ に比例し、格子振動の大きさはデバイの特性温度 Θ_D で示される。超伝導転移温度 T_c を高めるためには、 V_{el-ph} , $D(\epsilon_F)$, Θ_D を大きくすることが必要である。このうち、 Θ_D はフォノンの角振動数 ω と関係している（式 3.53）ので、 ω を大きくすれば T_c を高めることができる。式 (3.51) から、 ω を大きくするためには、 K を大きくし m を小さくすればよいことがわかる。