

受 験 番 号					

東京大学大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻

平成 22（2010）年度大学院入学試験問題

修士課程・博士後期課程共通

専 門 科 目

平成 21（2009）年 8 月 25 日（火）

13 : 30～16 : 30（180 分）

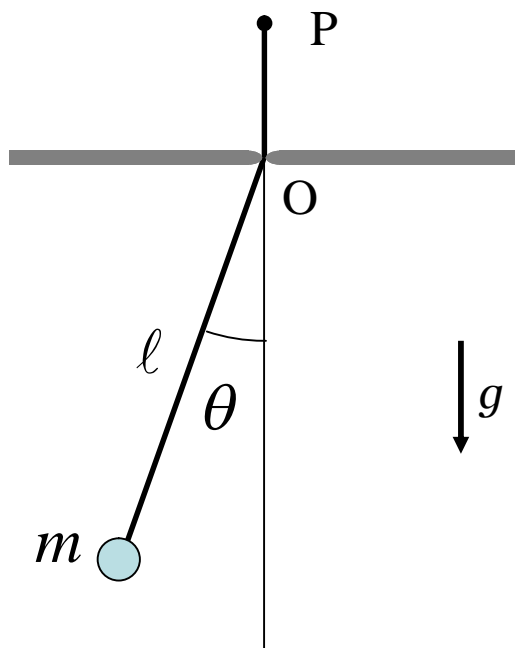
注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 本冊子の総ページ数は 26 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあった場合には申し出て下さい。
3. この問題冊子の中にある第 1 問から第 13 問までの中から 4 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 1 枚を使って下さい。必要ならば裏面を使用しても構いません。その場合、裏面に続くことを明記して下さい。
4. 解答には必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用して下さい。
5. 解答は日本語または英語で記入して下さい。
6. 配布された解答用紙（4 枚）の指定箇所に、受験番号とその解答用紙で解答する問題番号を必ず記入して下さい。
7. この問題冊子にも必ず受験番号を記入して下さい。問題冊子は試験終了後に回収します。
8. 試験開始後は、たとえ棄権する場合でも退室することはできません。

第 1 問

図に示すように、軽くて伸びない糸の先に大きさの無視できる質量 m のおもりを取り付け、振り子を作る。振り子は支点 O を中心にして振れる。振り子の長さ、つまり O からおもりまでの長さは、糸の端の点 P を上下させることで変化できる。おもりは、鉛直線を含むある平面内を運動し、鉛直線と振り子の糸のなす角を θ とする。重力加速度を g 、時間を t で表す。まさつの影響は無視してよい。以下の問に答えよ。

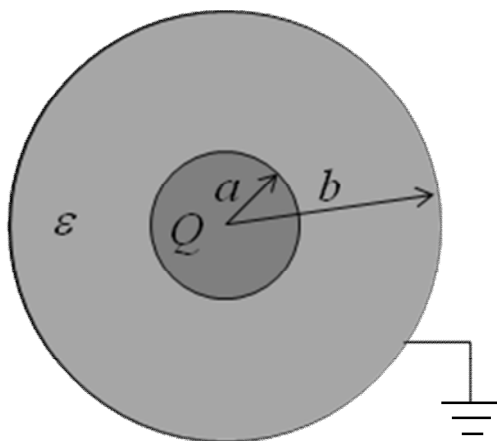
- (1) 振り子の長さを ℓ とする。このとき、振り子の運動は、微小な振れ幅の場合、 $\theta(t) = a \cos(\omega t + \phi)$ で表される (a は振幅、 ϕ は初期位相)。 ω を求めよ。
- (2) (1) の運動で、この系の力学的エネルギー E を求め、 m 、 a 、 ℓ 、 g を用いて表わせ。ただし、位置エネルギーの基準点には O を用いること。
- (3) (1) の運動で、糸の張力の 1 周期での平均 \bar{T} を求め、 m 、 a 、 g を用いて表わせ。
- (4) (1) の状態から、糸の端 P を極めてゆっくり動かし、 ℓ を $\ell + \Delta\ell$ に変化させる ($|\Delta\ell| \ll \ell$)。このとき、糸のエネルギー E は変化するが、その変化量は平均の張力のする仕事に等しい。つまり、 $E(\ell + \Delta\ell) - E(\ell) = -\bar{T}\Delta\ell$ が $\Delta\ell$ の 1 次近似で成り立つ。このとき、振幅 a は $a = A\ell^\alpha$ (A は定数) の関係を満たす。 α を求めよ。
- (5) 系の持つ運動エネルギーの 1 周期での平均 \bar{K} と ω の比 \bar{K}/ω は、 ℓ を変化させても一定に保たれることを示せ。



第2問

半径 a の導体球に電荷 Q が蓄えられており、そのまわりを半径 b の接地された導体球殻が囲んでいる。導体球と導体球殻の中心は一致しており、両者とも理想的な導体である。導体球と導体球殻の間に誘電率 ε の誘電体物質（導電率 $\sigma = 0$ ）が一様に詰まっているとする。図は断面の様子を示す。

- (1) 静電ポテンシャルを中心からの距離の関数として求め、そのグラフを中心から球殻の外までを含む範囲で描け。
- (2) 導体球と導体球殻の間の静電容量を求めよ。
- (3) この誘電体物質が仮に導電率 $\sigma (\neq 0)$ を持つ場合、導体球の電荷は少しずつ減少する。導体球と導体球殻の間の抵抗、および、導体球の電荷が減少する時定数（ $1/e$ になる時間）を求めよ。 e は自然対数の底である。
- (4) この誘電体物質が耐えられる最大の電場の大きさを E_0 とする。ここで、導体球の半径 a を選んで、導体球と導体球殻の間で最大の耐圧が得られるものを作りたい。すなわち、誘電体内の電場の大きさは至るところで E_0 以下にしなければならない。なお、導体球殻の半径 b は与えられた定数とする。導体球の半径 a を b の何倍にすればよいか答えよ。 $\sigma = 0$ が保証されており、電荷の減少は考えなくて良い。
- (5) (4) のとき、導体球・導体球殻間の最大耐圧を b 、 E_0 を用いて表せ。



図

第3問

2次元調和振動子に対する時間依存性のないシュレーディンガー方程式は、図に示すような極座標を用いて、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{2} K r^2 \right] u(r, \theta) = E u(r, \theta) \quad ①$$

と表わされる。 $u(r, \theta)$ は波動関数、 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)、 m は粒子の質量、 K は力の定数であり、この振動子の古典的角振動数は $\omega_c = \sqrt{K/m}$ で与えられる。

①式の解を求めるため、 $u(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ において変数分離を行うと、 λ を定数として

$$r^2 \left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{mK}{\hbar^2} r^2 - \frac{2m}{\hbar^2} E \right] R(r) = \lambda R(r) \quad ②$$

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \Theta(\theta) = \lambda \Theta(\theta) \quad ③$$

が得られる。以下の問に答えよ。

- (1) ③式の規格化された固有関数が

$$\Theta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\theta}$$

で与えられる場合を考える (i は虚数単位)。 λ を n で表し、可能な n の値を示せ。また、 n の物理的な意味を述べよ。

- (2) ②式の固有関数として、

$$R(r) = A e^{-\alpha r^2}$$

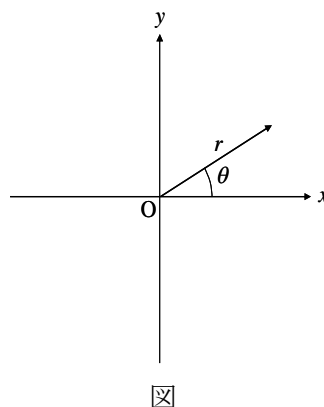
の形をもつ解が存在する。この固有状態に対応する固有エネルギーおよび α を求め、 $u(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ を書き下せ。ただし、 A (実数) は規格化係数である。

- (3) ②式の固有関数として、

$$R(r) = B r e^{-\alpha r^2}$$

の形をもつ解が存在する。(2)と同様に、これに対応する固有エネルギーを求め、 $u(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ を書き下せ。ただし、 B (実数) は規格化係数である。もし縮退がある場合、縮退度を示し、その物理的な意味を述べよ。

- (4) 2次元の調和振動子は x 方向と y 方向の調和振動に分離して考える事もできる。 x 軸上での1次元振動が励起された状態に対応する波動関数 $w(x, y)$ を (3) の解から作れ。



- (5) この系の一般的な状態を表す波動関数 $\Psi(x, y, t)$ の時間発展は、固有状態の重ね合わせで表現できる。 $\Psi(x, y, t)$ が (2) と (4) で求めた波動関数の重ね合わせであるとき、 $(x, y) = (\sqrt{1/\alpha}, 0)$ および $(x, y) = (-\sqrt{1/\alpha}, 0)$ における粒子の存在確率をそれぞれ時間 t の関数として求め、その振舞いを図示せよ (周期が分かるように明記すること)。

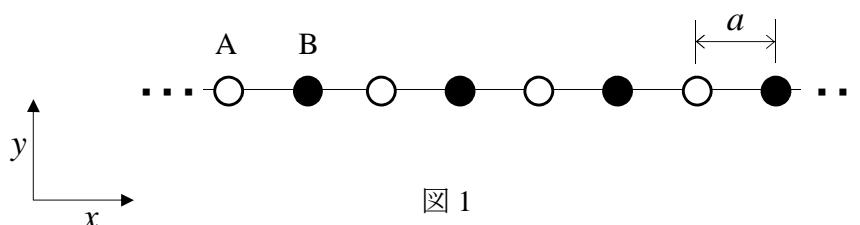
第4問

民間航空機の巡航高度は通常 10 km 付近であり、このとき外気の気温は $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度である。これを下記に従って評価せよ。

- (1) 平衡状態にある大気について、海面からの高度を z 、大気圧を $P(z)$ とするとき、 $\frac{dP}{dz}$ を与える方程式を求めよ。ただし重力加速度を g 、空気の密度を $\rho(z)$ とせよ。
- (2) 空気を理想気体と仮定して、その密度 $\rho(z)$ を、温度 T 、気体定数 R と空気 1 モルあたりの質量 M を用いて表せ。
- (3) 準静的断熱変化の時の理想気体の圧力 P と温度 T の関係式を求めよ。ただし、定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_P の比を $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ とし、 $C_P = C_V + R$ を用いよ。
- (4) (1)、(2)、(3) の結果を用いて、空気が上昇するとき準静的断熱膨張すると仮定して、温度 T と高度 z の満たす方程式を求めよ。
- (5) 空気をエネルギー等分配則が適用できる 2 原子分子理想気体であると仮定する。このとき、定積モル比熱 C_V および定圧モル比熱 C_P を R を用いて表わせ。
- (6) (4) の結果を用いて、海面付近の温度が $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるとき、高度 10 km の気温を求めよ。ただし、空気は 2 原子分子理想気体とし、 $g = 9.8\text{ m s}^{-2}$ 、 $R = 8.3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 、 $M = 2.9 \times 10^{-2}\text{ kg mol}^{-1}$ を用いよ。

第5問

図1のように質量 M_1 の正イオンA（電荷 $q>0$ ）と質量 M_2 の負イオンB（電荷 $-q$ ）が x 方向に間隔 a で交互に並んだ1次元格子を考える。ここで、 $M_1>M_2$ である。



各イオンは、1次元鎖に垂直（ y ）方向にのみ変位できるものとする。 $2n+1$ 番目のイオンがA、 $2n$ 番目のイオンがBであり、それぞれの変位を u_{2n+1} 、 u_{2n} とする。隣り合うイオン間にのみ力の定数 K の力が働くとする、 $2n+1$ 番目と $2n$ 番目の原子についての運動方程式は、 t を時間として以下のようになる。

$$M_1 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = -K(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \quad ①$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -K(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1})$$

このとき、 u_{2n+1} および u_{2n} は、以下のように表すことができる。

$$u_{2n+1} = u_{10} e^{-i\omega t} e^{ik \cdot (2n+1)a} \quad ②$$

$$u_{2n} = u_{20} e^{-i\omega t} e^{ik \cdot 2na}$$

- (1) ①式および②式を使って、この1次元格子のイオンの格子振動（フォノン）の分散関係（角振動数 ω と波数 k の関係）の表式を、光学型フォノンと音響型フォノンのそれぞれについて求めよ。また、分散関係の概略を図示せよ。

次に、この1次元格子が y 方向および z 方向に等間隔に並んだ3次元結晶を考える。この結晶の xy 面内でのイオンの配列を図2に示す。 z 方向にも同種のイオンが y 方向と同じ間隔で並んでいる。ただし、それぞれの1次元格子間の相互作用は、無視できるものとする。ここで、 y 方向の偏光をもつ電磁波（電場 $\mathbf{E} = (0, E, 0)$ 、角振動数 ω の平面波光）を、図2中白抜き矢印のようにこの結晶の yz 面に垂直に入射すると、 x 方向に進行する光学型横波フォノンが励起される。この横波の波長は x 方向のイオン間隔 a に比べて十分に大きく、波数 k は十分に小さいとする。

- (2) 光学型横波フォノンの波数 k を $k=0$ と近似することにより、この光学型横波フォノンにおける、正負のイオンの相対変位 $u = u_{2n+1} - u_{2n}$ に関する運動方程式を求めよ。ただし、 $\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{1}{m}$ とせよ。
- (3) イオン対の密度を N とすると、分極 $\mathbf{P} = (0, P, 0)$ の y 成分は $P = Nqu$ で与えられる。(2) の結果を用いて、 P と E の間に成り立つ関係式を求めよ。

電磁波および分極は、以下のマクスウェル方程式で記述される。

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = -i\omega (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ \text{rot } \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = i\omega \mu_0 \mathbf{H} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{H} は磁場、 \mathbf{D} は電束密度、 \mathbf{B} は磁束密度であり、 ϵ_0 は真空誘電率、 μ_0 は真空透磁率である (ここでは、 $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ とする)。

- (4) ③式において \mathbf{H} を消去することにより、 P と E の間に成り立つ関係式を求めよ。
- (5) (3) と (4) から得られる P と E の関係から、光学型横波フォノンと電磁波の連成モードの分散関係が得られる。その分散関係を与える表式 (ω の 4 次式) を求め、分散関係の概略を図示せよ。

注) 必要ならば、直交座標系で成り立つ以下の公式を用いよ。

$$\text{rot}(\text{rot} \mathbf{A}) = \text{grad}(\text{div} \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$

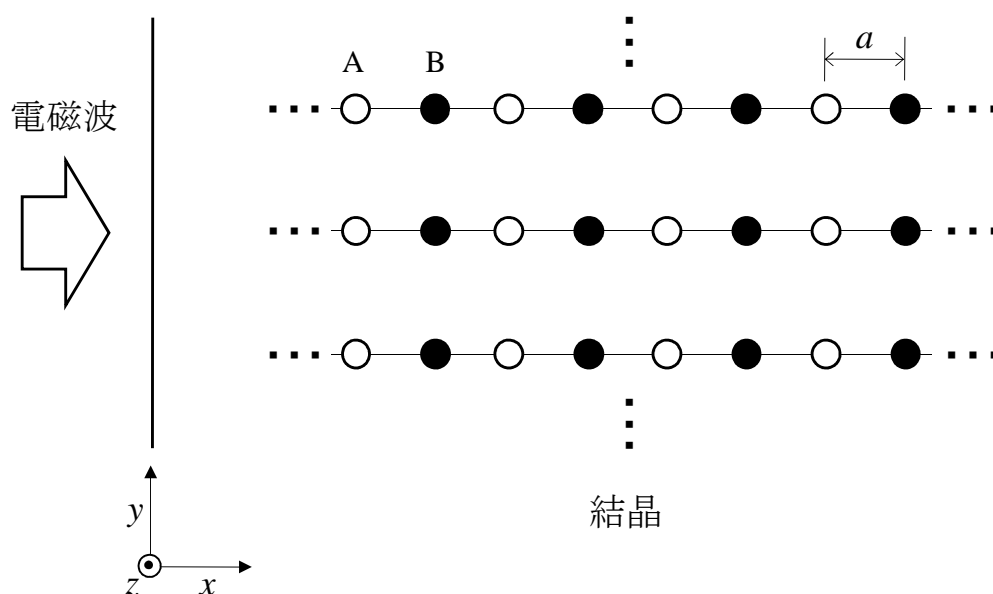
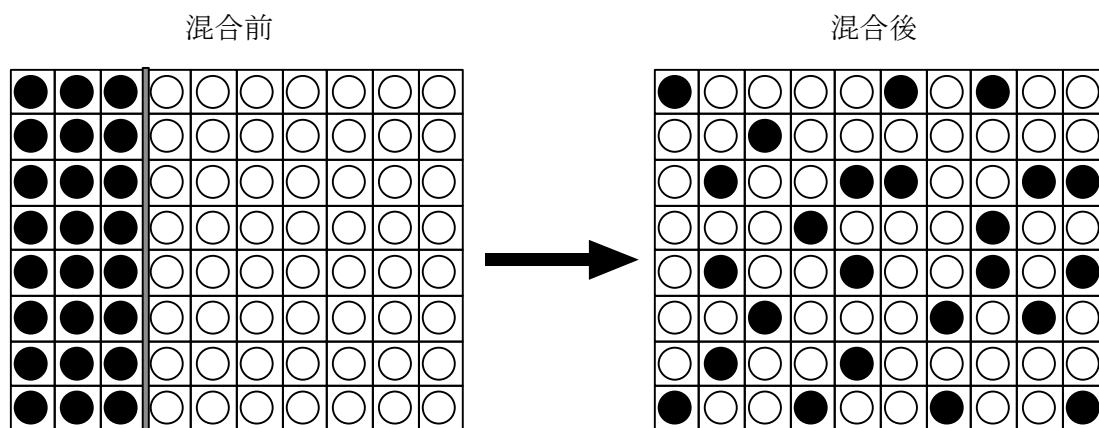


図 2

第6問

2種類の液体 A、B の混合について、以下のモデルを考える。A 分子 (●)、B 分子 (○) は等しい大きさのセルに1分子ずつ配置される。A、B は分子1個あたりの体積が等しく、また混合により変化しない。混合前後の A、B 分子の配置例を下図に便宜的に2次元で示した。(但し、2次元に限定されるものではない。) 混合前の状態では A 分子、B 分子はそれぞれ別々に配置され、混合後は、完全にランダムに分散してセルに配置されたとする。両分子が占めるセルの総数を n 個、A 分子の占める体積の比は ϕ 、B 分子の占める体積の比は $1-\phi$ で与えられるとする。次の問に答えよ。必要に応じてボルツマン定数 k_B を用いてよい。また、セルの総数は十分に大きく、境界の存在は無視できるとする。



- (1) ある1分子についての状態数とは、1分子を配置することのできるセルの数で与えられる。A 分子の混合前における1分子あたりの状態数 Ω_A および A または B 分子の混合後における1分子当りの状態数 Ω_{AB} を求めよ。
- (2) 状態数とエントロピーの関係について説明せよ。また、A 分子の1分子あたりのエントロピー変化 ΔS_A 、B 分子の1分子あたりのエントロピー変化 ΔS_B 、およびセル1つあたりの混合によるエントロピー変化 ΔS_{mix} を求めよ。
- (3) 隣り合うセル間には相互作用エネルギーが生じる。A-A 間の相互作用エネルギー： u_{AA} 、A-B 間の相互作用エネルギー： u_{AB} 、B-B 間の相互作用エネルギー： u_{BB} で与えられる。A 分子の占める1つのセルとそのセルに隣り合う1つのセルとの間に生じる平均の相互作用エネルギー U_A を求めよ。
- (4) 1つのセルに z 個の隣接するセルがある場合、混合前後のセル1個あたりの相互作用エネルギー変化 ΔU_{mix} を求めよ。

- (5) 温度を T として、セル 1 個あたりの混合のヘルムホルツ自由エネルギー変化 ΔF_{mix} を求めよ。
- (6) 混合物がどの体積比に対しても安定して存在する場合、混合物が不安定化する体積比が存在する場合、それぞれについて ϕ を x 軸に ΔF_{mix} を y 軸として図示せよ。また混合物が不安定で自発的に相分離する条件を導出し、理由を説明せよ。ただし準安定状態は安定であると考えてよい。

第7問

ヘリウム原子における2個の電子のハミルトニアンは、原子核を原点に固定すると

$$H = h(1) + h(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad ①$$

$$h(i) = \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \quad (i=1, 2) \quad ②$$

と表わされる。ここで、 m は電子の質量、 \vec{p}_1 、 \vec{p}_2 は2つの電子の運動量、 \vec{r}_1 、 \vec{r}_2 は電子の位置座標、 r_{12} は電子間距離である。 e と ϵ_0 は素電荷と真空の誘電率である。

図1は、ヘリウムの電子基底状態をエネルギーの原点として、第一から第四励起状態のエネルギー位置を示している。なお、第一励起状態は磁場中で3つに分裂する特徴を有し、一方、第三、第四励起状態は、各々、スペクトル項 3P 、 1P と表わされる。以下の問に答えよ。

- (1) ハミルトニアン①からわかるように、電子1は、原子核と電子2がつくる場の中を運動していると考えることができる。有効核電荷モデルでは、核電荷を他の電子が遮蔽する役割を演じているとして、電子1が感じるポテンシャルを

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) = -\frac{(2-\sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1|}$$

のように近似する。ここで、 σ は遮蔽定数と呼ばれる。水素原子のイオン化エネルギーが13.6 eV、ヘリウムの第一イオン化エネルギーが24.5 eVであることを使って、遮蔽定数 σ を求めよ。

- (2) ヘリウムの2電子波動関数は、1電子ハミルトニアン②の固有状態である1s原子軌道などを基底関数として表わせるものとする。例えば、電子基底状態の波動関数は

$$\Psi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

と表わすことができる。ここで、 $\phi_{1s}(1)$ は、1s原子軌道を電子1が占めていることを示しており、 $\alpha(1)$ と $\beta(1)$ は電子1のスピンが上向きおよび下向きであることを示すスピン関数である。第一励起状態と第二励起状態の規格化された波動関数 $\Psi_1(1, 2)$ 、 $\Psi_2(1, 2)$ を理由を述べて示せ。対応する波動関数が複数ある場合には、すべて示せ。

- (3) 第一励起状態と第二励起状態について(2)の波動関数を使ってハミルトニアン①の期待値を書き表し、2つの状態のエネルギー差を示せ。また、エネルギー差が生じる理由を説明せよ。

- (4) 一般に、エネルギーの高い状態から低い状態に電子が遷移すると余剰エネルギーは光子として放出される。この遷移の選択則を、電気双極子近似の範囲で、「光子の角運動量」、「電子の軌道角運動量」および「電子のスピン角運動量」を使って説明し、4つの励起状態から基底状態への遷移が許容か禁制か述べよ。

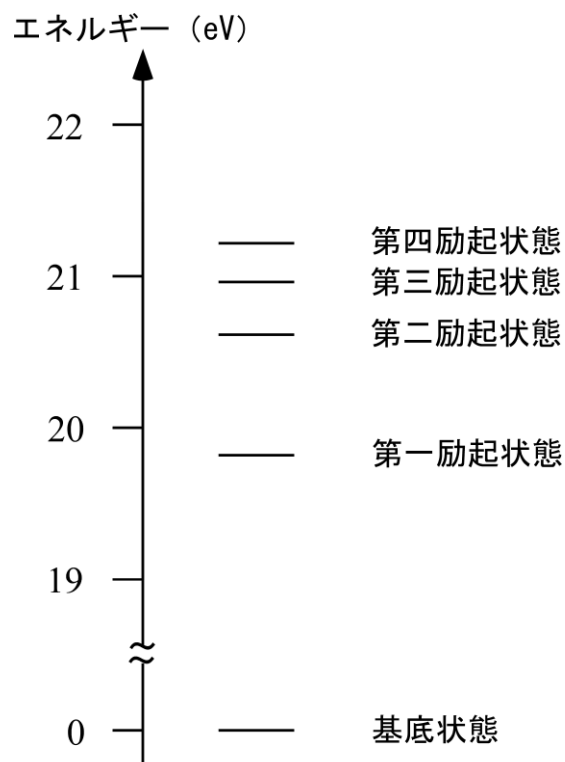


図 1

第8問

ヨウ素に関する以下の問に答えよ。

- (1) ヨウ素は室温、常圧において紫黒色の固体として存在する。その結晶構造は斜方晶系に属し、格子定数は、 $a = 714 \text{ pm}$ 、 $b = 469 \text{ pm}$ 、 $c = 978 \text{ pm}$ である。ヨウ素原子は以下の等価位置に存在する。

$$\begin{array}{llll} 0, y, z; & 0, 0.5-y, 0.5+z; & 0, 0.5+y, 0.5-z; & 0, -y, -z; \\ 0.5, 0.5+y, z; & 0.5, -y, 0.5+z; & 0.5, y, 0.5-z; & 0.5, 0.5-y, -z \end{array}$$

1つのヨウ素原子の原子座標を(0, 0.154, 0.124)として、ヨウ素の結晶構造を模式的に描け。ただし、ヨウ素原子を球で、300 pm 以下の化学結合を太線で表し、単位胞内に一部でも含まれるヨウ素分子をすべて書き表せ。

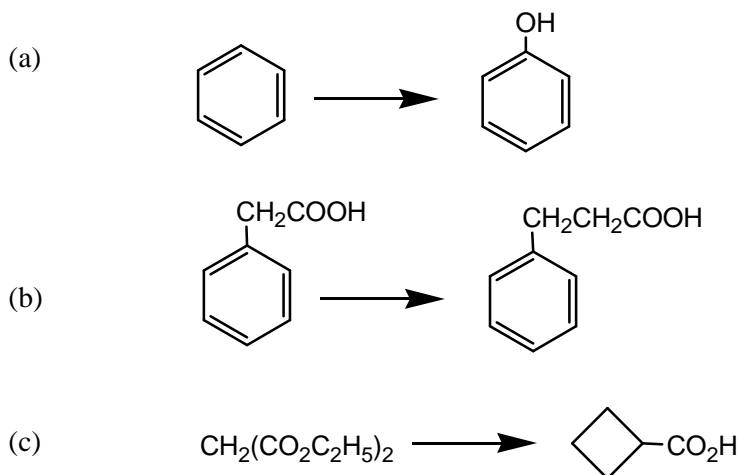
- (2) 上記結晶におけるヨウ素分子の結合距離を求めよ。また、単位胞中に存在するヨウ素原子の数はいくつか。
- (3) 60 GPa の高圧下において、ヨウ素の結晶構造は 424 pm の格子定数をもつ面心立方構造へと変化する。この時の原子間距離を求めよ。また、常圧と比べてヨウ素の体積は何%減少したか。この圧力誘起構造変化の特徴を簡単に述べよ。
- (4) ヨウ素分子 (I_2) の安定性に関して、分子軌道エネルギー準位図を描いて説明せよ。
- (5) 三ヨウ化物イオン (I_3^-) は、ヨウ素分子と同様に、水溶液中または結晶中で直線形のイオンとして安定に存在する。三ヨウ化物イオンの化学結合様式はどのように呼ばれるか。また、その特徴について簡単に説明せよ。

第9問

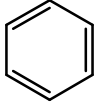
以下の問に答えよ。

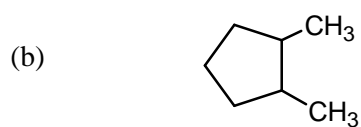
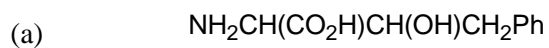
- (1) 化合物 **A** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) は、赤外吸収スペクトルにおいて 1715 cm^{-1} で強い吸収を示し、また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、2重線 ($\delta 1.1, 6\text{H}$)、1重線 ($\delta 2.1, 3\text{H}$)、7重線 ($\delta 2.6, 1\text{H}$) のシグナルを与える。この化合物 **A** のヨードホルム反応は陽性で、水素化アルミニウムリチウムと反応して化合物 **B** となった。この化合物 **B** を濃硫酸と加熱すると、化合物 **C** (C_5H_{10}) が主生成物として蒸留で得られた。化合物 **C** にオゾンを作用させ、金属亜鉛下で処理すると2種の化合物 **D** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) と化合物 **E** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) となり、これらはいずれも $1710 - 1730\text{ cm}^{-1}$ の範囲に赤外吸収を示した。化合物 **E** を臭化エチルマグネシウムおよび酸で処理したところ、化合物 **B** の異性体である化合物 **F** が得られた。これらの化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**E**、**F** の構造式を示せ。

- (2) 次の反応の効率的な合成方法（反応経路、試薬）を段階的に示せ。

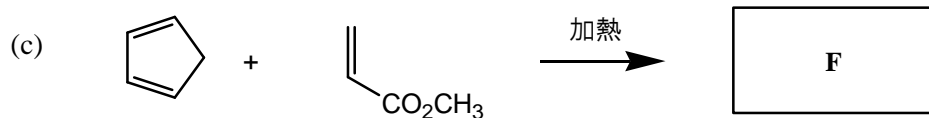
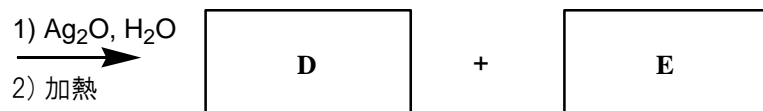
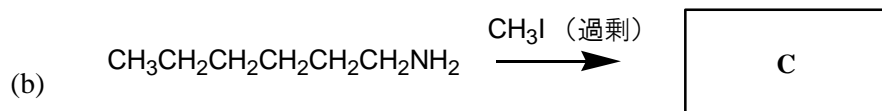
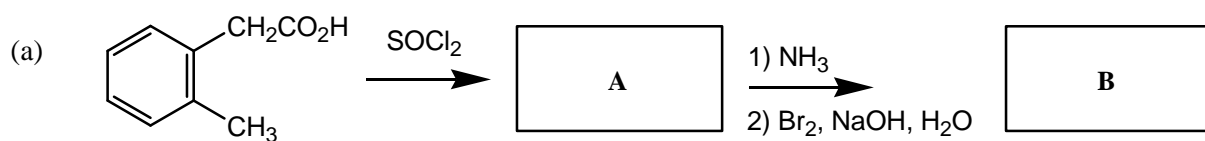


- (3) 次の化合物について、可能なすべての立体配置を書き、鏡像異性体、メソ体を示せ。ただし、(a)については Fischer 投影式を用いて表せ。また、不斉炭素原子に *R* または *S* 配置を記せ。

ただし、 $\text{Ph} =$  である。



- (4) 下記の反応式中の **A** から **F** について、主な生成物の構造式を示せ。



第 10 問

以下の問に答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。気体定数は $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

- (1) 温度 T での化学反応 $A + B = C + D$ の反応のギブスエネルギー変化を ΔG とする。
純物質 X ($X: A, B, C, D$) の化学ポテンシャルを μ_X° とする。 X の化学ポテンシャル μ_X は X の活量 a_X を用いて、

$$\mu_X = \mu_X^\circ + RT \ln a_X$$

で表される。これらより、反応の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° と反応の平衡定数 K の関係を導出せよ。

- (2) 図 1 は $\text{Ca}-\text{S}-\text{O}$ 系の 1500 K での化学ポテンシャル図である。縦軸および横軸の P_{O_2} 、 P_{S_2} はそれぞれ O_2 、 S_2 ガスの分圧である。

- (a) 領域(A)、(B)で安定な化合物は何か。
(b) 図上の線[C]、[D]、[E] の表す化学反応式を示せ。
また、線[C]、[D]、[E] の傾きを計算して求めよ。傾きは

$$\log P_{\text{O}_2} = \alpha \log P_{\text{S}_2} + \beta$$

の定数 α である。

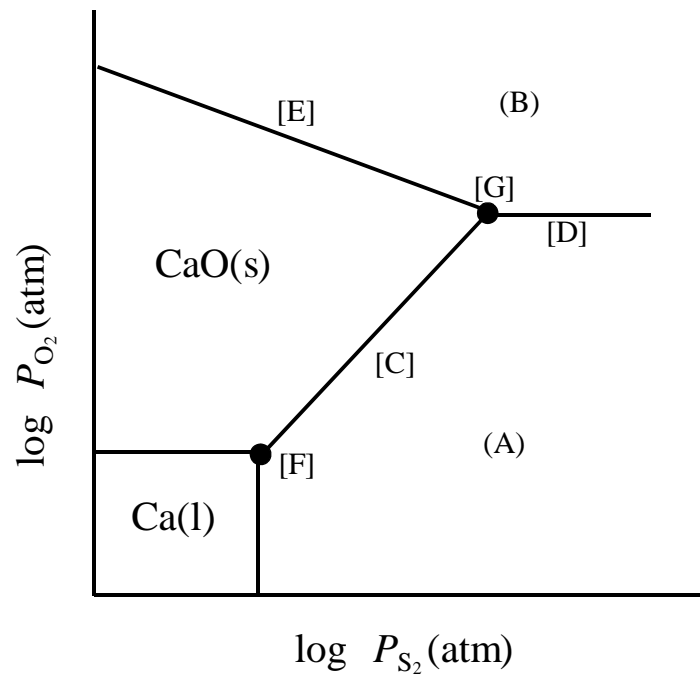
- (c) 点[F]の酸素分圧 $P_{\text{O}_2} \text{ (atm)}$ を以下のデータから求めよ。



- (d) 点[G] の酸素分圧 P_{O_2} 、硫黄分圧 P_{S_2} は 1500 K 、 1700 K でそれぞれ表 1 の値となる。化合物(B)の標準生成ギブスエネルギーを温度の関数として求めよ。

表 1

温度 (K)	酸素分圧 $P_{\text{O}_2} \text{ (atm)}$	硫黄分圧 $P_{\text{S}_2} \text{ (atm)}$
1500	1.90×10^{-8}	1.64×10^{-2}
1700	1.37×10^{-6}	2.09×10^{-1}



(s)、(l) は固相、液相を示す

図 1

第 11 問

以下の問に答えよ。

- (1) 物質の拡散現象に関するフィックの第一法則、および、フィックの第二法則を説明せよ。
- (2) 図 1 に模式的に示すように、全率固溶する金属 A と金属 B の拡散対をつくり、接触面に垂直な方向 (z 軸方向) に相互拡散させる。ただし、金属 A から金属 B の方向を + 方向 (正方向) とする。
- (a) 金属 B 原子が金属 A 原子よりも移動しやすい場合では、+ 方向への金属 A の流束が、- 方向への金属 B の流束よりも小さくなるために、式①で表わされる + 方向への空孔の流束 J_v が生じることを示せ。ただし、金属 A と金属 B の自己拡散係数を、それぞれ、 D_A 、 D_B とし、また、それぞれのモル濃度を c_A 、 c_B とする。

$$J_v = (D_B - D_A) \left(\frac{dc_B}{dz} \right) \quad \text{①}$$

- (b) このとき、相互拡散係数 \tilde{D}_{A-B} は、式②で表わされることを示せ。

$$\tilde{D}_{A-B} = x_B D_A + x_A D_B \quad \text{②}$$

ここで、 x_A と x_B は、それぞれ金属 A と金属 B のモル分率を表す。

- (3) 図 2 に模式的に示すように、モリブデン線を巻き付けた 70 mass% Cu-30 mass% Zn の黄銅の表面に厚さ 2.5 mm の銅をめっきした試料を 1058 K で 1～58 日間加熱して、拡散に伴うモリブデン線の移動の状態を測定した。モリブデン線は銅にも亜鉛にも固溶せず、マーカーとして用いられている。このときに起こる現象について説明せよ。ただし、銅原子の拡散は、亜鉛原子の拡散より遅い。

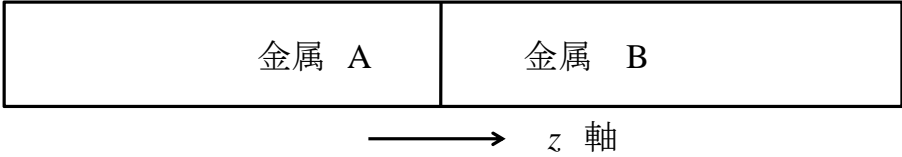


図 1

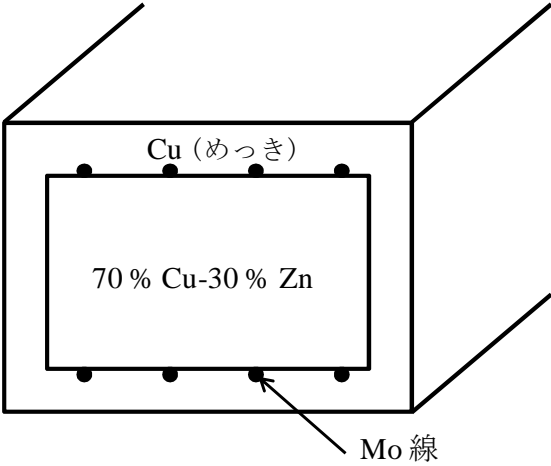


図 2

第 12 問

図 1 は物質 A および物質 B の二元系状態図を示している。以下の問に答えよ。なお、図 1 中に示した α 相は立方晶である。

- (1) 図 1 は何と呼ばれる状態図か。その名称を答えよ。また、図 1 中に示した (ア) ~ (ウ) の領域に存在する相の名称、および、点 (エ) で生じる反応の名称および反応式を答えよ。
- (2) 図 1 中に示した組成 X の物質に、熱処理を施したところ図 2 に模式的に示すような板状析出物が α 相中に析出した。図 1 を解答用紙に書き写し、その図を用いてこの熱処理方法を簡潔に説明せよ。なお、 α 相と板状析出物の組成の関係についても言及すること。
- (3) この析出物の α 相に対する方位関係をステレオ投影法により求めたい。図 3 は、この析出物の α 相に対する方位関係を模式的に示している。図中に示したすべての方位は α 相に関する方位であり、また、図中に示した角度 θ は 45° である。
 - (a) 図 4 は立方晶の 001 ステレオ投影極点図である。図 4 中に示した各極点 (オ) ~ (ケ) の指数、および、大円 (コ) の晶帯軸の指数をそれぞれ求めよ。
 - (b) 011 極を 001 極の位置にくるよう回転させたとき、 $\bar{1}11$ 極はどの位置に移動するか。図 4 を解答用紙に書き写し、移動後の位置を示し説明せよ。ただし、図 4 を書き写す際にはすべての極点を必ずしも写す必要はない。
 - (c) 図 3 に示した ab 方向を表わす極点、および、その方向を晶帯軸とする晶帯円を、図 4 を解答用紙に書き写して示せ。ただし、図 4 を書き写す際にはすべての極点を必ずしも写す必要はない。
 - (d) 図 3 に示した bc 方向を表わす極点を、(c) で用いた極点図中に示し、その求め方を簡潔に説明せよ。
 - (e) 板状析出物の面 abc に対応する α 相の面指数は、(d) で使用した極点図を用いてどのように求められるか、説明せよ。
- (4) 金属材料では (2) のように微細に析出物を形成させて強化する手法が知られている。このような材料を一つあげて説明するとともに、強化される理由を説明せよ。

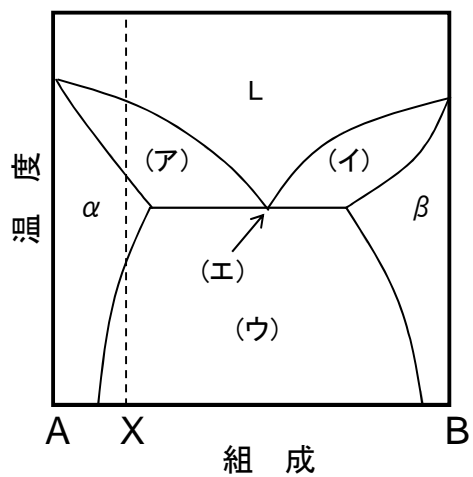


図 1

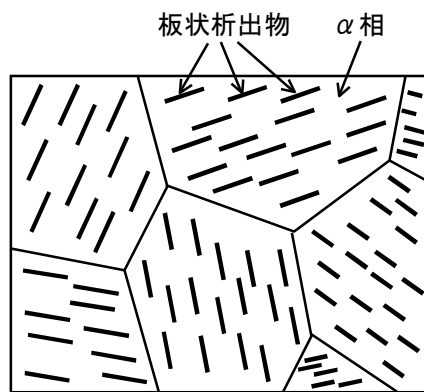


図 2

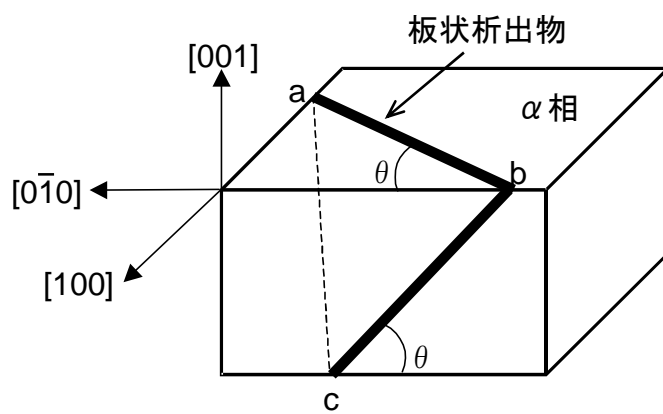


図 3

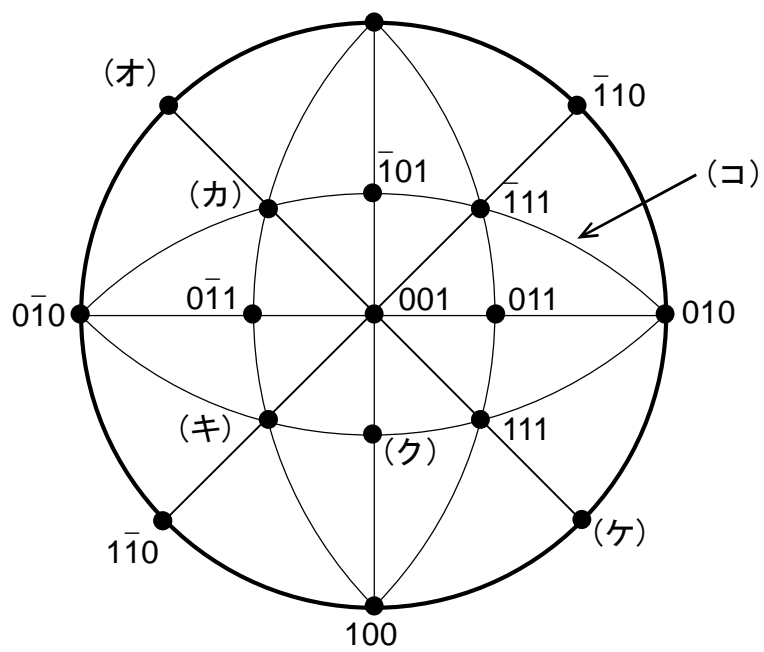


図 4

第 13 問

以下の問に答えよ。

- (1) ある半導体を p 型および n 型にドーピングしたものによる p-n 接合を作る。その電流 (I)・電圧 (V) 特性は、式①で表わされ、図 1 のようになる。この場合の模式的なエネルギーバンドを図示し、その I - V 特性が、式①および図 1 のようになることを簡潔に説明せよ。ここで、 I_s は飽和電流、 e は素電荷、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。

$$I = I_s \{ \exp(eV/k_B T) - 1 \} \quad \text{①}$$

- (2) p-n 接合の応用として、太陽電池が使われている。
- (a) 半導体のバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光照射下で、(1) で解答したエネルギーバンド図がどのように変化するかを説明せよ。
- (b) 太陽電池の発電原理について、図 1 の電流・電圧特性が (a) の光照射下でどのように変化するかを考えて説明せよ。
- (c) (a) の光照射下での太陽電池の短絡電流を I_L として、開放電圧 V_{oc} を求めよ。
- (d) (a) の光照射下での太陽電池の最大出力電圧 (V_m)、最大出力電力 (P_m) が、それぞれ式②、③で与えられることを示せ。

$$V_m = V_{oc} - \frac{k_B T}{e} \ln \left(1 + \frac{eV_m}{k_B T} \right) \quad \text{②}$$

$$P_m = (I_s + I_L) \left\{ V_{oc} - \frac{k_B T}{e} \ln \left(1 + \frac{eV_m}{k_B T} \right) \right\} \left(1 + \frac{k_B T}{eV_m} \right)^{-1} \quad \text{③}$$

- (3) 太陽電池用の半導体として一般に用いられているシリコンに関する、以下に示す製造プロセスに関して簡潔に説明せよ。
- (a) シーメンス (Siemens) 法
- (b) チョクラルスキー (Czochralski) 法

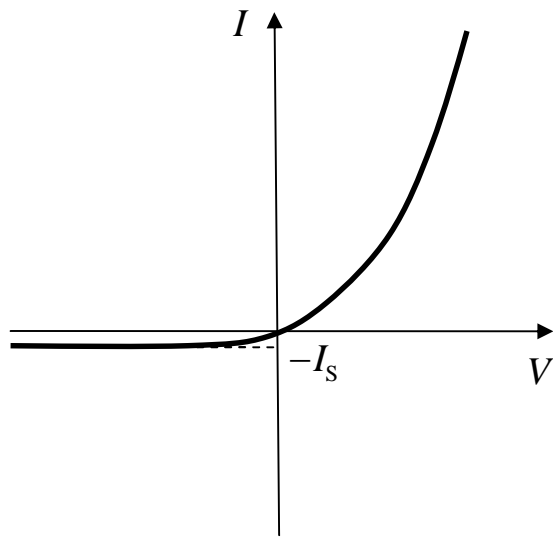


図 1 p-n 接合の電流 - 電圧特性