

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 20（2008）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 19（2007）年 8 月 22 日（水）

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 28 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忘れずに記入して下さい。
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

万有引力をおよぼしあう質量 m の質点（質点 m ）および質量 M の質点（質点 M ）からなる 2 質点系を考える。ここで、 $m \ll M$ である。質点 m の軌道が、図 1 に示すような楕円であるとする。二つの質点間の距離は、質点 m が楕円の長軸上の点 A にあるとき r_1 、点 B にあるとき r_2 （ $r_2 < r_1$ ）である。万有引力定数を G として以下の間に答えよ。

- (1) 角運動量の保存則および力学的エネルギーの保存則を考慮することにより、質点 m が点 A にあるときの速度 v_1 および点 B にあるときの速度 v_2 を、 G 、 M 、 r_1 、 r_2 を用いて表せ。
- (2) 質点 m が楕円の短軸上の点 C にあるときの速度 v_C を、 G 、 M 、 r_1 、 r_2 を用いて表せ。
- (3) $L_0 = m\sqrt{GM r_0}$ （ただし、 $r_0 = \frac{r_1 + r_2}{2}$ ）とおいたとき、質点 M のまわりの質点 m の角運動量の大きさ L を、 L_0 、 r_1 、 r_2 を用いて表せ。
- (4) 2 質点を結ぶ線分が単位時間に掃く面積を、面積速度という。面積速度が $\frac{L}{2m}$ 与えられることを考慮して、質点 m の軌道運動の周期 T を、 G 、 M 、 r_1 、 r_2 を用いて表せ。
- (5) 質点 M に対して質点 m が無遠慮にあるときの位置エネルギーを 0 として、全力学的エネルギー E_0 を、 G 、 m 、 M 、 r_1 、 r_2 を用いて表せ。
- (6) 一定の E_0 に対し、 $L = L_0$ および $L = \frac{\sqrt{3}}{2} L_0$ となる質点 m の二つの軌道の概形を、質点 M の位置を固定して重ねて描け。楕円の中心の位置、長径および短径の長さに注意して描くこと。

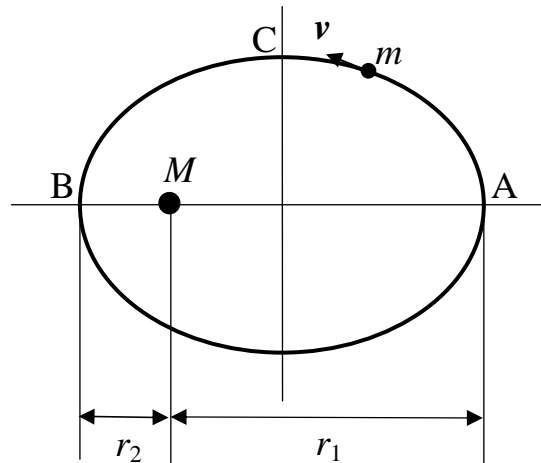


図 1

第2問

十分に長い半径 a の二本の平行導線を考える。導線の中心間の距離は、 d ($\gg a$) である。導線の抵抗は無視できるものとする。

(1) 平行導線の単位長さあたりの電気容量 C_0 について考える。

(a) 二本の導線に単位長さあたりそれぞれ $+\rho$ 、 $-\rho$ の電荷があるとする。導線間の電位差 V が、

$$V = \frac{\rho}{\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{d}{a}\right)$$

で与えられることを示せ。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

(b) 上の結果を用いて、 C_0 を求めよ。

(2) 次に、平行導線の単位長さあたりの自己インダクタンス L_0 について考える。

(a) 二本の導線を十分に遠方でつなげて、一方の導線に電流 I を流し、もう一方の導線にそれと逆向きに同じ大きさの電流が流れたとする。このとき、導線間を貫く単位長さあたりの磁束 Φ が、

$$\Phi = \frac{\mu_0 I}{\pi} \ln\left(\frac{d}{a}\right)$$

で与えられることを示せ。ここで、 μ_0 は真空の透磁率である。

(b) 上の結果を用いて、 L_0 を求めよ。

図1のように、上記の平行導線の右端を十分に遠方で短絡し、左端に電圧源とスイッチを取り付け、時刻 $t=0$ でスイッチを入れた。平行導線に現れる電位差および電流は、平行導線に電気容量 C_0 および自己インダクタンス L_0 があるため、位置および時間の関数になる。図1に示すとおり、導線と平行な方向に x 軸をとり、位置 x および時刻 t における導線間の電位差を $V(x,t)$ 、上と下の導線に流れる電流をそれぞれ $I(x,t)$ および $-I(x,t)$ で表すこととする。

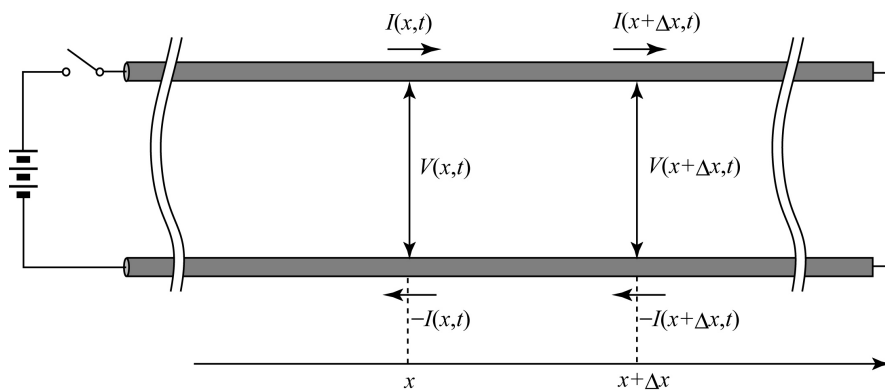


図1

- (3) 平行導線に沿って微小距離 Δx 進んだときの電位差の変化 $\frac{\partial V}{\partial x}\Delta x$ は、電流の変化による電磁誘導によってもたらされる。また、同じく微小距離 Δx 進んだときの電流の変化 $\frac{\partial I}{\partial x}\Delta x$ は、電気容量があるために蓄積される電荷が、電位差の変化に応じて変化することによってもたらされる。これらのことを考慮して、 v^2 を係数とする以下の微分方程式が成り立つことを示せ。

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 I(x,t)}{\partial x^2}$$

また、 v を C_0 および L_0 を用いて表せ。

- (4) 問(1)の(b)、および、問(2)の(b)の結果を使って、 v を求めよ。また、 v の物理的意味を述べよ。

第3問

図 1 に示すポテンシャル障壁に入射する質量 m の粒子の振る舞いを考える。粒子の運動は x 方向に限られるものとして、以下の間に答えよ。

- (1) このポテンシャル障壁に、エネルギー E ($0 < E < V_0$) の粒子を左側から入射した。このとき、粒子の波動関数 $\psi(x)$ は、以下のように与えられる。

$$\psi(x) = e^{ik'x} + re^{-ik'x} \quad (x < 0)$$

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} \quad (0 < x < a)$$

$$\psi(x) = te^{ikx} \quad (x > a)$$

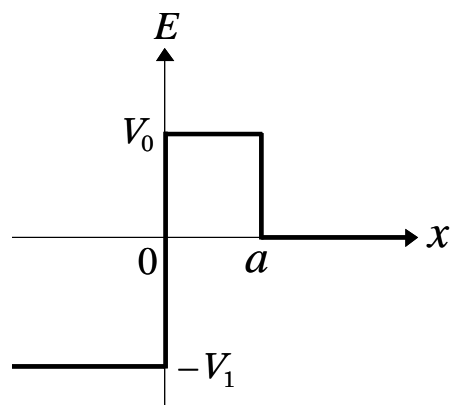


図 1

- (a) k 、 k' および κ を、 m 、 E 、 V_0 、 V_1 を用いて表せ。
- (b) $x = a$ における境界条件を使って、 A および B を、 k 、 κ 、 t 、 a を用いて表せ。
- (c) $x = 0$ における境界条件を使って、 A と B の間に成り立つ関係を、 k' および κ を用いて表せ。
- (d) ポテンシャル障壁に対する粒子の透過率 T は、 $T = \frac{k}{k'} |t|^2$ で与えられる。(b) と (c) の結果を使って、 T を k 、 k' 、 κ 、 a を用いて表せ。
- (e) ポテンシャル障壁に対する粒子の反射率 R は、 $R = |r|^2$ で与えられる。 $V_1 = \frac{3}{2}V_0$ 、 $E = \frac{1}{2}V_0$ であるとき、 T および R を k と a を用いて表せ。また、 ka を横軸にとり、 T および R の概略を図示せよ。

- (2) 図 1 のポテンシャル障壁に、エネルギー E ($-V_1 < E < 0$) の粒子を左側から入射した場合の粒子の振る舞いについて定性的に説明せよ。

- (3) 図1のポテンシャル障壁に、エネルギー E ($0 < E < V_0$) の粒子を左側から入射した場合の透過率 T と右側から入射した場合の透過率 T' の比 $\frac{T'}{T}$ を求めよ。

(ヒント：図2のようなポテンシャル障壁に左側から粒子が入射する場合を考え、(1)の場合と比較せよ。)

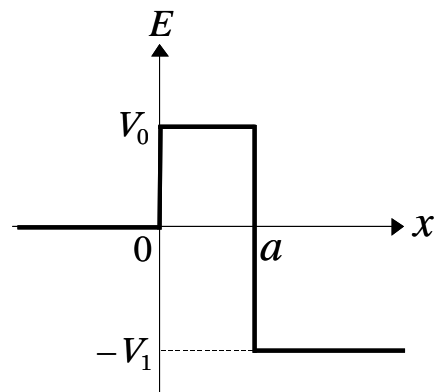


図 2

第4問

質量 m の単原子分子からなる理想気体に囲まれた固体表面を考える。図1のように、単原子分子が固体表面に吸着する場合に、吸着する分子数と気体の圧力 p との関係求めよう。表面には、吸着により一分子あたり ε ($\varepsilon > 0$) だけエネルギーが低下する吸着サイトが M 個ある。一つの吸着サイトには、一つの分子しか吸着できない。また、吸着した分子間には相互作用は働かないものとする。気体の化学ポテンシャルは μ 、系全体の温度は T である。 k をボルツマン定数、 h をプランク定数として、以下の問に答えよ。必要であれば、以下の公式を用いてよい。

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (a > 0)$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \text{ は十分に大きな正の整数})$$

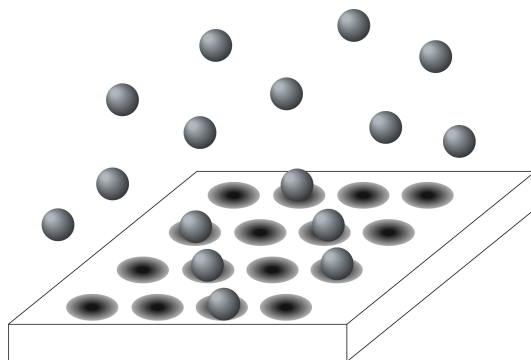


図1

- (1) N 個の分子が吸着したときの吸着分子全体の分配関数 Z_N を求めよ。
- (2) 表面に吸着した分子がまわりの気体と平衡状態にあるとき、吸着分子の数が N 個である確率は、 $Z_N \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right)$ に比例する。このとき、吸着分子の平均数 $\langle N \rangle$ を、 ε と μ の関数として表せ。
- (3) 古典統計力学では、 μ が以下の式で与えられることを示せ。
$$\mu = kT \left(\ln \frac{p}{kT} + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)$$
- (4) 上の式を用いて、吸着率 $\theta = \langle N \rangle / M$ と圧力 p の関係式を求め、 θ を圧力 p の関数として図示せよ。これを吸着曲線と呼ぶ。温度 T や吸着によって低下する一分子あたりのエネルギー ε が変わると、吸着率はどのように変化するか、簡単に答えよ。
- (5) もし吸着した分子間に相互作用が働くとき、吸着曲線はどのように変化するか、相互作用が引力と斥力の場合に分けて、定性的に述べよ。

第5問

絶対零度において、フェルミ・ディラック分布に従う体積 V の自由電子ガスを考える。電子の総数は N である。電子の質量を m 、エネルギーを ε とする。また、この自由電子ガスのフェルミエネルギーを ε_F とする。プランク定数を h とし、 $\hbar = h/2\pi$ であるとして、以下の問に答えよ。

- (1) この自由電子ガスの状態密度 $D(\varepsilon)$ と ε_F を求めよ。
- (2) この自由電子ガス全体の運動エネルギーを、 N と ε_F を用いて表せ。
- (3) この自由電子ガスに磁束密度 B の静磁場を印加した。このとき、電子のスピン自由度を考慮して、 B に平行および反平行な磁気モーメントを持つ電子の数が、変数 x を用いて、それぞれ $N_+ = N(1+x)/2$ および $N_- = N(1-x)/2$ で与えられるものとする。ここで、電子一個の磁気モーメントの大きさを μ とする。
 - (a) B に平行な磁気モーメントを持つ電子のエネルギー E_+ 、および、反平行な磁気モーメントを持つ電子のエネルギー E_- を求めよ。ただし、ここで求めるエネルギーは、運動エネルギーと磁氣的エネルギーの和である。
 - (b) 磁場が十分に弱い場合の電子の全エネルギー $E_{\text{tot}} (= E_+ + E_-)$ の最小値を求めよ。また、そのときの x と全磁気モーメントを求めよ。

次に、この静磁場中の自由電子ガスにおいて、電子間に働く交換相互作用を導入する。互いに同一方向の磁気モーメントを持つ二つの電子の間に働く相互作用の大きさを $-U$ ($U > 0$) とし、互いに逆方向の磁気モーメントを持つ二つの電子の間には相互作用は働かないものとする。ここで、同一方向の磁気モーメントを持つ電子の数を n としたとき、その中の二つの電子の組み合わせの数は、 $n^2/2$ で与えられるものとする。

- (c) 相互作用エネルギーを含めた電子の全エネルギー E'_{tot} を求めよ。さらに、磁場が十分に弱い場合の E'_{tot} の最小値を求めよ。また、そのときの x と全磁気モーメントを求めよ。相互作用が全磁気モーメントにおよぼす効果について、簡単に述べよ。

第6問

- (1) 分子式が C_5H_8 で表される分子の赤外吸収スペクトルを図1に示す。このスペクトルから推測できる分子の構造を理由とともに記せ。

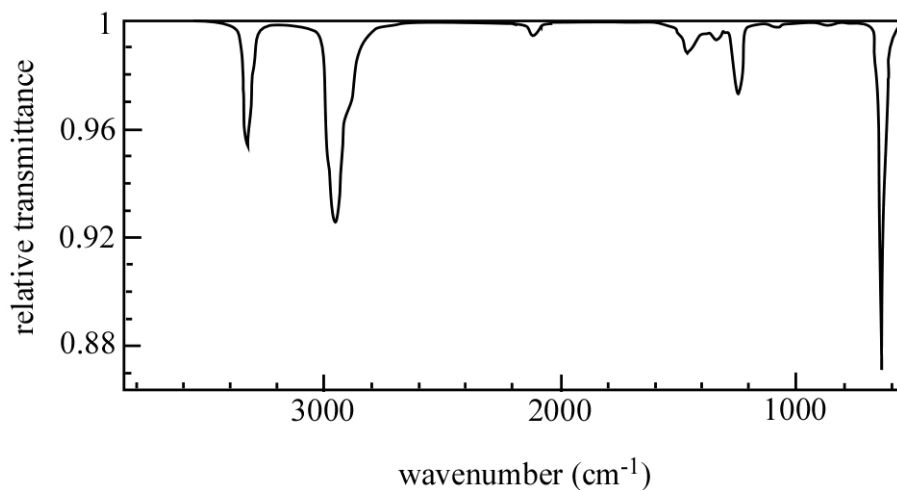


図1

- (2) 図2に示されているナフタレン分子(対称性: D_{2h})の隣り合う炭素原子間の結合距離について、表1の実験値が報告されている。 $d_{i,j}$ は炭素原子*i*と炭素原子*j*の結合距離である。 $d_{1,2}$ 、 $d_{4,5}$ 、 $d_{6,7}$ 、 $d_{9,10}$ は、他の炭素原子間の結合距離に比べて短い。この理由を説明せよ。

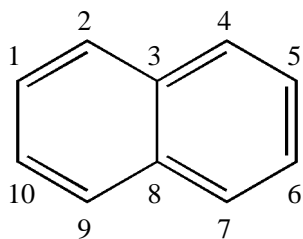


図2

$d_{1,2} = d_{4,5} = d_{6,7} = d_{9,10} = 0.137 \text{ nm}$
$d_{2,3} = d_{3,4} = d_{7,8} = d_{8,9} = 0.142 \text{ nm}$
$d_{5,6} = d_{10,1} = 0.141 \text{ nm}$
$d_{3,8} = 0.142 \text{ nm}$

表1 炭素原子間の結合距離

(3) Diels-Alder 環化付加反応に関して、以下の問に答えよ。

- (a) 1,3-ブタジエンとエチレンからシクロヘキセンが生成する反応機構を、各分子のフロンティア分子軌道を図示し説明せよ。なお、炭素の 2p 軌道は位相がわかるように示せ。
- (b) 図 3 の反応の生成物を立体構造がわかるように示せ。

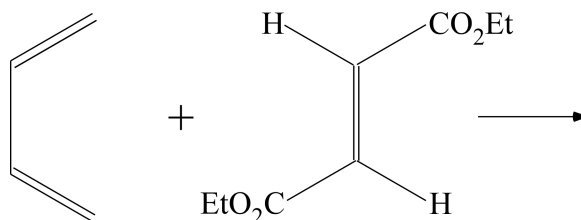


図 3

- (c) 図 4 の反応の生成物を立体構造がわかるように示せ。

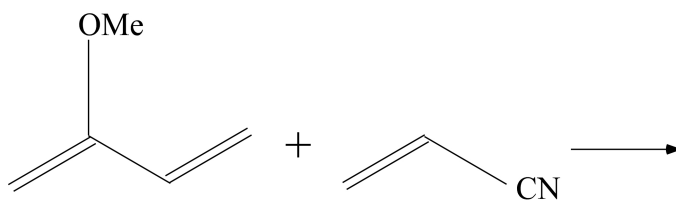


図 4

(4) 以下の問に答えよ。

- (a) 2-メチルプロペンを出発物質として、ヒドロホウ素化を利用して 2-メチル-1-プロパノール（イソブチルアルコール）を合成する反応機構を示せ。
- (b) 2-メチルプロペンを出発物質として、2-メチル-2-プロパノール（*t*-ブチルアルコール）を合成する反応機構を示せ。

第 7 問

図 1 に示した周期表に関して、以下の問に答えよ。

- (1) (ア) から (ト) の元素記号を全て答えよ。
- (2) 以下の記述に対応する元素名を答えよ。
 - (a) 電子親和力が最も大きい元素。
 - (b) 太陽系において最も多く存在する元素。
 - (c) 最初に人工的に作られた元素。
 - (d) スコットランドの **Strontian** で発見された元素。
 - (e) 最大の磁気モーメントを有するイオンとなる元素。
 - (f) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1$ の電子配置を有する元素。
 - (g) 他の金属とアマルガムを形成する元素。
- (3) 各元素の電子配置は、構成原理（組み立て原理）と呼ばれる 3 つの規則に基づいて決まる。これら 3 つの規則について説明せよ。
- (4) 原子のイオン化ポテンシャルは、原子番号が増えるに従って特徴的な変化を示す。図 2 を参考に、Ne から Kr までの間の 25 個の元素について、構成原理（組み立て原理）を考慮してイオン化ポテンシャルの変化の様子を図示せよ。
- (5) 第 15 族元素である N と P における共有結合性の違いとその原因を説明せよ。また、N と P が取り得る酸化数を書け。
- (6) 周期表において、一般に、同一族元素の化学的性質は似ている。その中でも Y とランタニド元素、Zr と Hf、Nb と Ta は、それぞれ、特に化学的類似性が高い元素の組み合わせである。その理由を述べよ。
- (7) ある鉱物の化学分析を行った。重量比は、Na₂O が 7.79%、MgO が 8.43%、Al₂O₃ が 14.50%、SiO₂ が 56.12%、CaO が 12.31%、FeO が 0.38% であった。また、粉末 X 線回折実験などから、この鉱物が輝石に属することがわかった。輝石の理想組成式は、XYZ₂O₆ であり、X は比較的大きな八面体サイトに、Y は小さな八面体サイトにあり、Z は四面体サイトにある。この鉱物の化学式を求めよ。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	¹ H 1.01																	
2	³ Li 6.94	⁴ (ア) 9.01															⁹ F 19.00	¹⁰ Ne 20.18
3	¹¹ Na 22.99	¹² Mg 24.31															¹⁷ (イ) 35.45	¹⁸ Ar 39.95
4	¹⁹ K 39.10	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 44.96	²² Ti 47.87	²³ (エ) 50.94	²⁴ Cr 52.00	²⁵ (オ) 54.94	²⁶ Fe 55.85	²⁷ Co 58.93	²⁸ Ni 58.69	²⁹ (カ) 63.55	³⁰ Zn 65.39	³¹ (キ) 69.72	³² Ge 72.64	³³ As 74.92	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.90	³⁶ Kr 83.80
5	³⁷ (ク) 85.47	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.91	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.94	⁴³ Tc 99	⁴⁴ Ru 101.07	⁴⁵ (ケ) 102.91	⁴⁶ Pd 106.42	⁴⁷ Ag 107.87	⁴⁸ Cd 112.41	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.71	⁵¹ Sb 121.76	⁵² (コ) 127.60	⁵³ I 126.90	⁵⁴ Xe 131.29
6	⁵⁵ Cs 132.91	⁵⁶ (サ) 137.33	La*	⁷² Hf 178.49	⁷³ Ta 180.95	⁷⁴ (シ) 183.84	⁷⁵ Re 186.21	⁷⁶ (ス) 190.23	⁷⁷ Ir 192.22	⁷⁸ Pt 195.08	⁷⁹ Au 196.97	⁸⁰ Hg 200.59	⁸¹ (セ) 204.38	⁸² (ソ) 207.2	⁸³ Bi 208.98	⁸⁴ Po 210	⁸⁵ At 210	⁸⁶ (タ) 222
7	⁸⁷ Fr 223	⁸⁸ Ra 226	Ac#	¹⁰⁴ Rf 261	¹⁰⁵ Db 262	¹⁰⁶ Sg 263	¹⁰⁷ Bh 264	¹⁰⁸ Hs 265	¹⁰⁹ Mt 268									

*	⁵⁷ La 138.91	⁵⁸ Ce 140.12	⁵⁹ (チ) 140.91	⁶⁰ Nd 144.24	⁶¹ Pm 145	⁶² Sm 150.36	⁶³ Eu 151.96	⁶⁴ (ツ) 157.25	⁶⁵ Tb 158.93	⁶⁶ Dy 162.50	⁶⁷ Ho 164.93	⁶⁸ Er 167.26	⁶⁹ (テ) 168.93	⁷⁰ Yb 173.04	⁷¹ Lu 174.97
	⁸⁹ Ac 227	⁹⁰ Th 232.04	⁹¹ Pa 231	⁹² (ト) 238.03	⁹³ Np 237	⁹⁴ Pu 239	⁹⁵ Am 243	⁹⁶ Cm 247	⁹⁷ Bk 247	⁹⁸ Cf 252	⁹⁹ Es 252	¹⁰⁰ Fm 257	¹⁰¹ Md 258	¹⁰² No 259	¹⁰³ Lw 262
#															

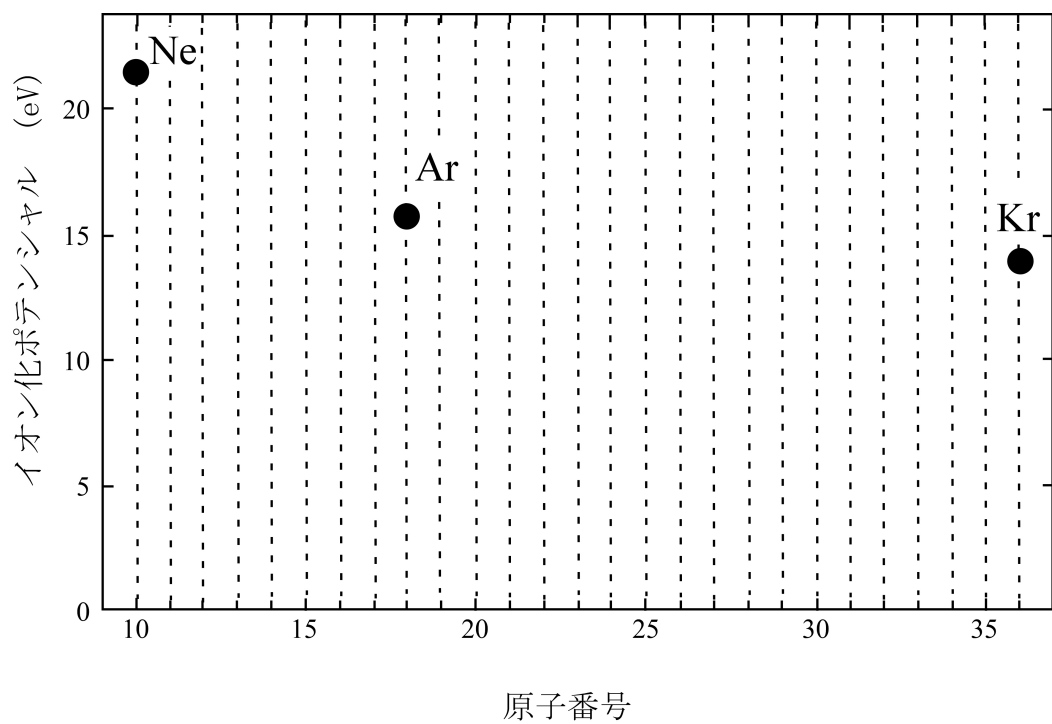


図 2

第8問

分子の回転スペクトルの測定には、マイクロ波吸収分光法がよく用いられる。しかし、 CO_2 の回転スペクトルはこの方法で測定できないため、ラマン分光法によって測定される。図1は、波長488 nmのレーザー光を用いて測定した CO_2 の回転ラマンスペクトルである。以下の問に答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

酸素の原子量：16.00

アボガドロ数： $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

プランク定数： $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 光速度： $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- (1) 図1の(ア)～(ウ)で示したピークまたはピーク群は、それぞれ何と呼ばれるか。その名称を答え、どのような過程によるものか説明せよ。
- (2) 分子を剛体とみなし、遠心力によるひずみを無視すると、量子化された回転のエネルギー準位 $E(J)$ は、

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad [J=0, 1, 2, \dots]$$

のように表される。ここで、 h はプランク定数、 I は慣性モーメント、 J は回転の量子数である。ピーク間のエネルギー差 Δ を表す式を導け。導出の過程も記すこと。

- (3) CO_2 分子の全波動関数は、並進、振動、回転の自由度を表す波動関数と核スピン関数によって記述される。並進、振動、回転の各波動関数のうち、2つの酸素原子を交換する対称操作を行ったとき、回転の波動関数だけが、 $(-1)^J$ のように符号を変える。また、酸素の原子核はスピン0のボーズ粒子である。以上のことを考慮すると(2)の結果はどのように修正されるか。200字程度で説明せよ。ただし、電子波動関数は無視して良いものとする。
- (4) Δ の実測値は、 $\Delta = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ である。(3)の結果を用いて炭素原子と酸素原子の結合距離を求めよ。
- (5) マイクロ波吸収分光法では、 CO_2 の回転スペクトルを測定することができない。その理由を述べよ。
- (6) CO_2 の振動モードを各原子の変位と方向がわかるように図示し、各モードが赤外活性であるか、ラマン活性であるか、について、対称性を考慮することによって説明せよ。

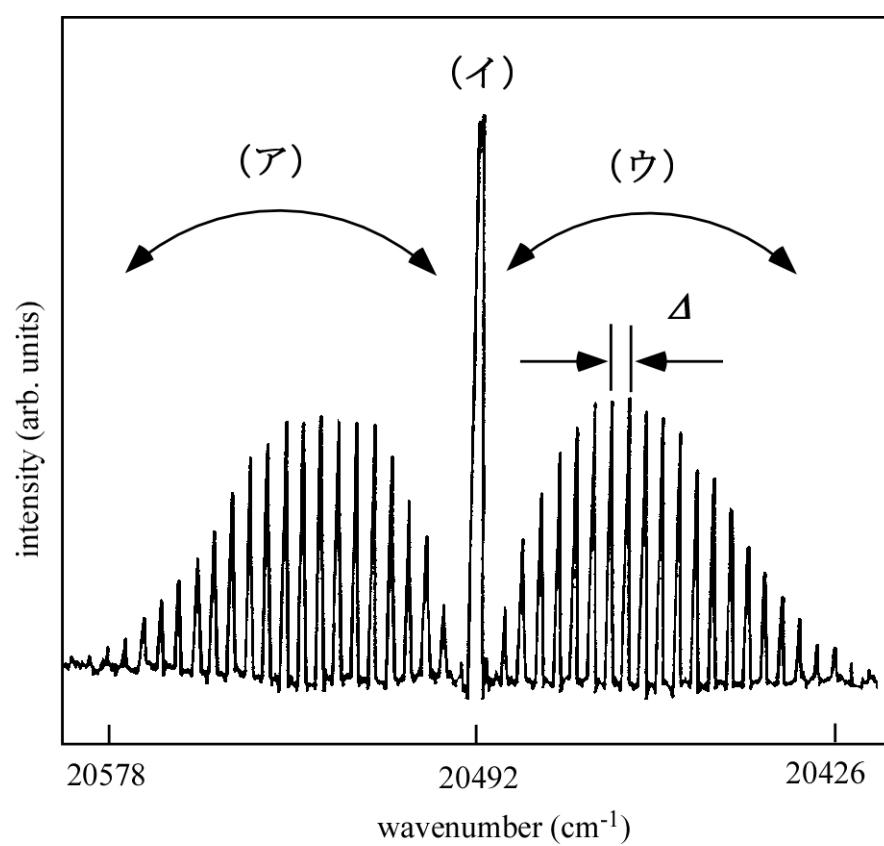


図 1

第9問

水素分子の電子基底状態は、共有結合構造とイオン構造が共鳴した状態として近似される。共有結合構造は、電子が二つの水素原子に等しい確率で存在する状態であり、イオン構造は電子が一方の水素原子のみに存在し、 H^+H^- のように表される状態である。共有結合構造とイオン構造の波動関数は、それぞれ、

$$\Psi_{\text{cov}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \quad \text{①}$$

$$\Psi_{\text{ion}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \quad \text{②}$$

で与えられる。ここで、 φ_A 、 φ_B は二つの水素原子の1s原子軌道である。また、 $\varphi_A(1)$ や $\varphi_A(2)$ は、Aの水素原子の1s原子軌道を電子1、電子2が占めていることを、それぞれ表している。共有結合構造とイオン構造が共鳴した状態は、イオン構造をとる期待値 $P=0.026$ を用いて、

$$\Psi(1,2) = \sqrt{1-P}\Psi_{\text{cov}}(1,2) + \sqrt{P}\Psi_{\text{ion}}(1,2) \quad \text{③}$$

と表すことができる。

以上の記述を参考にして、水素分子の電子状態に関する以下の問に答えよ。原子軌道間の重なり積分は無視して良い。

- (1) 原子価結合法（ハイトラー・ロンドンの理論）に基づく基底状態の波動関数は、共有結合性を過大評価する。一方、分子軌道法（LCAO 近似）に基づく基底状態の波動関数は、イオン結合性を過大評価する。それぞれの近似法に基づいて基底状態の波動関数を求め、これらを説明せよ。
- (2) 原子価結合法に基づく基底状態の波動関数は、解離極限（原子間距離を無限大とする極限）のエネルギーを正しく与える。一方、分子軌道法に基づく基底状態の波動関数は、正しいエネルギーを与えない。それぞれの近似法において解離極限のエネルギーを比較し、これらを説明せよ。
- (3) 分子軌道法における電子励起状態には、スピン一重項状態と三重項状態がある。スピン三重項状態に対する波動関数の軌道部分を求め、三重項状態が原子価結合法に基づく電子励起状態の波動関数に対応することを示せ。

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。

- I 図 1 に示すように、外部圧力 P 、温度 T において、半透膜で仕切られた容器の一方に純粋な液体 A が入っており、もう一方には溶媒 A に溶質 B を希薄に含む溶液が入っている。半透膜を通して液体 A のみが通過する。このときの浸透圧について考える。気体定数は $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。
- (1) μ_A^0 を純粋な液体 A の化学ポテンシャルとする。溶媒 A にモル分率 x_B の溶質 B を希薄に含む溶液中の、溶媒 A の化学ポテンシャル μ_A は、どのように表されるか答えよ。
 - (2) 溶媒 A に溶質 B を含む溶液が半透膜を通して純粋な液体 A と平衡状態にある。このとき、溶質 B を含むことによる化学ポテンシャルの減少は、浸透圧 Π による圧力変化によって生じる化学ポテンシャルの増加で補われていることになる。 V_A を溶媒 A のモル体積として、浸透圧 Π による圧力変化によって生じる化学ポテンシャルの変化は、どのように表されるか答えよ。
 - (3) 浸透圧 Π は溶質 B のモル分率 x_B に比例することを示せ。
 - (4) 1000 g の水に 30 g の NaCl を含む塩水の 25 °C における浸透圧を計算せよ。原子量は、H : 1.0、O : 16.0、Na : 23.0、Cl : 35.5 とする。
 - (5) 半透膜を用いて海水から真水が作られる。逆浸透とよばれるこの現象を利用した真水を作るプロセスを、100 字程度で説明せよ。

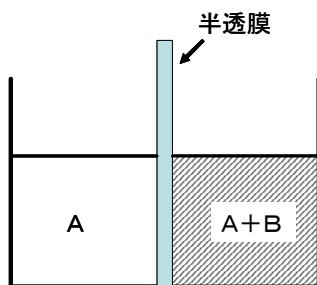


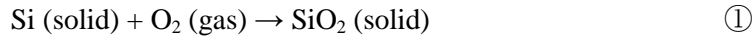
図 1

- II 溶媒 C に希薄に不揮発性の溶質 D を含む溶液がある。これを冷却すると固体 C が晶出した。この溶液の凝固点降下度は、溶質 D のモル分率に比例することを示せ。晶出した固体 C の化学ポテンシャルと溶質 D を含む溶媒 C の化学ポテンシャルが等しいことを考慮せよ。ただし、溶媒 C から固体 C が晶出するときには、溶質 D は固体 C に含まれないものとする。

第 11 問

半導体デバイスにおいて重要な、シリコン酸化膜 (SiO_2) について、以下の間に答えよ。

- (1) 酸素中でシリコン (Si) の基板を熱酸化させ、基板表面に、厚さ 10 nm のシリコン酸化膜を作製した。このとき反応したシリコンの厚さを求めよ。ただし、この熱酸化の化学反応は、以下の①式によって記述されるとする。



また、原子量は、Si : 28.1、O : 16.0 であり、密度は、Si : 2.33 g/cm^3 、 SiO_2 : 2.21 g/cm^3 であるとする。

- (2) (1) の熱酸化は、図 1 に模式的に示すように、酸素分子 (O_2) が、表面のシリコン酸化膜を拡散によって通り抜け、シリコン-シリコン酸化膜界面でシリコンと反応して新たなシリコン酸化膜を形成し進行することが知られている。この界面での反応は一次反応とする。酸素分子のモル流束 F は、反応速度定数を k 、シリコン-シリコン酸化膜界面での酸素分子のモル濃度を C_i とすると、 $F = kC_i$ で表される。定常状態では、 F は以下の②式のように表されることを導け。

$$F = \frac{DC_s}{x_0 + D/k} \quad \text{②}$$

ここで、 C_s は酸素分子のシリコン酸化膜表面でのモル濃度、 D は酸素分子のシリコン酸化膜中の拡散係数、 x_0 はシリコン酸化膜の膜厚である。

- (3) シリコン酸化膜の厚さ x_0 と酸化時間 t の関係式を導け。ただし、単位体積のシリコン酸化膜を形成するのに必要な酸素分子のモル数を N とし、熱酸化開始時のシリコン酸化膜の膜厚を 0 とする。また、その式より、厚さ x_0 は、(A) プロセス開始初期段階では酸化時間 t に対して直線的に増加し、(B) その後に酸化時間 t の 1/2 乗に比例して増加するようになる、ことを示せ。
- (4) 半導体集積回路におけるシリコン酸化膜の役割を 3 つ挙げよ。

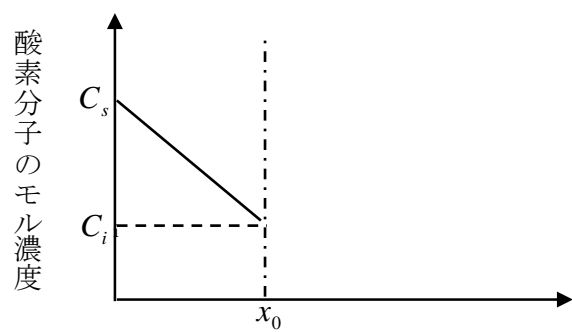
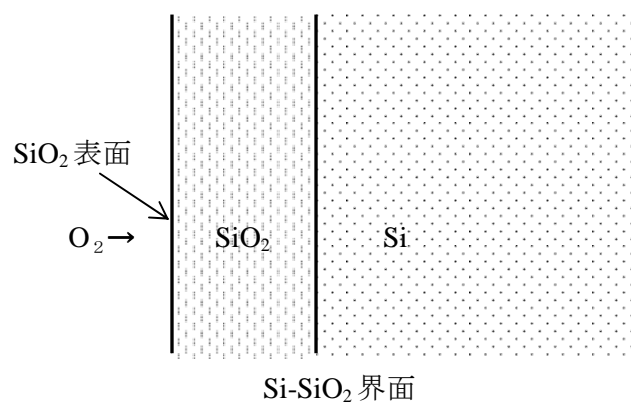


図 1

第 1 2 問

以下の問に答えよ。なお、X 線測定には Cu K α 線（波長 $\lambda=0.1541$ nm）を使用した。

- (1) 単体結晶の X 線回折において禁制反射となる面指数 ($h k l$) の条件は、以下に示す結晶構造因子 F から求めることができる。

$$F = \sum_m f \exp\{2\pi i(m_1 h + m_2 k + m_3 l)\} \quad \text{①}$$

ここで、 f は原子散乱因子、 (m_1, m_2, m_3) は単位格子中 m 番目の原子の格子座標を表す。例えば、面心立方格子の場合、格子座標 $(0,0,0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ の 4 個の原子が単位格子中に含まれ、その結晶構造因子 F は、偶数と奇数が混合する面指数 ($h k l$) のときに $F=0$ となり、禁制反射となる。体心立方格子において禁制反射となる面指数の条件を、その導出過程を含めて求めよ。

- (2) 物質 A の結晶構造を粉末 X 線回折法 ($\theta-2\theta$ 法) を用いて測定したところ、最も低角度側から 3 つの回折ピークが表 1 に示すように得られた。このとき、物質 A の結晶構造は、単純立方格子、面心立方格子、体心立方格子のいずれであるか、理由とともに答えよ。
- (3) (2) の物質 A に、物質 B (物質 A と同じ結晶格子、格子定数 a_B は物質 A の格子定数 a_A よりも小さい) を添加した固溶体を作製し、粉末 X 線回折法 ($\theta-2\theta$ 法) を用いて格子定数を決定した。この物質 A-物質 B 二元系は、図 1 に示す 3 つの状態図のいずれかであることが分かっている。ただし、固溶体作製にあたっては十分な時間熱処理を行い、その後、室温まで急冷した。また、固溶に伴う格子定数変化は、ベガード則に従うものとする。
- (a) 図 1 ①の状態図において、組成 X_3 の固溶体を温度 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 の各温度において熱処理し、室温で格子定数を測定した。このとき、固溶体 α 相の格子定数は熱処理温度に対してどのように変化するか図示せよ。また、その理由を述べよ。
- (b) 図 1 ③の状態図において、組成 X_4 の固溶体を温度 T_0 、 T_1 、 T_2 、 T_3 の各温度において熱処理し、室温で格子定数を測定した。このとき、 α 相および β 相の格子定数はどのように変化するか図示せよ。また、その理由を述べよ。
- (c) 温度 T_2 において組成 X_1 、 X_2 、 X_3 の固溶体をそれぞれ作製したところ、表 1 に示したピーク 1 の回折角度 (2θ) が、表 2 に示すように変化した。このとき、物質 A-物質 B 二元系は図 1 に示したどの状態図となるか、理由とともに答えよ。

表 1

回折ピーク	回折角度 2θ (°)
1	38.49
2	44.75
3	65.15

表 2

組成	回折角度 2θ (°)
X_1	40.29
X_2	40.69
X_3	40.67

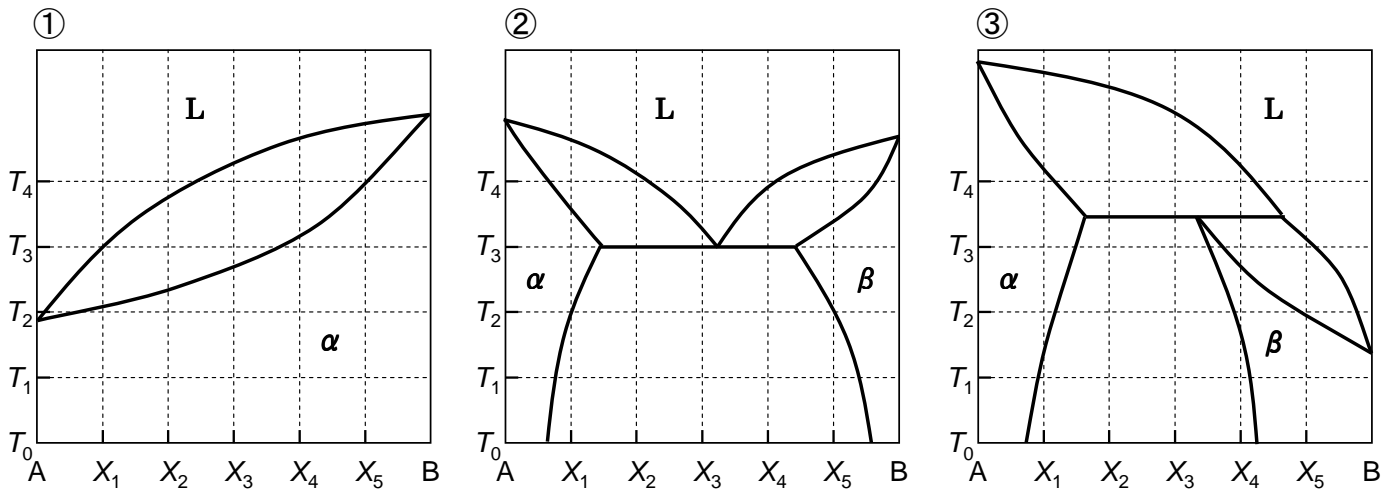


図 1

第 13 問

固体の電気伝導に関して、以下の問に答えよ。

(1) アルミニウムとシリコンは、それぞれ典型的な金属と半導体であり、電子が電気伝導を担う。

(a) 固体中の電子の状態を記述するのに自由電子近似は有効である。断熱近似と、一電子近似を適用した上で、自由電子近似が成り立つ根拠を述べよ。

(b) 自由電子近似の下では、電気伝導率 σ は、下記の物理量を使ってどのような式で書けるか示せ。

n : 価電子の数密度 e : 素電荷 τ : 緩和時間 m : 電子質量

(c) アルミニウムとシリコンの立方晶の格子定数は、それぞれ 0.404 nm と 0.543 nm である。それぞれの価電子の数密度 (cm^{-3}) を求めよ。

(d) 純粋なアルミニウムとシリコンの室温での電気伝導率の値は、それぞれ約 $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と約 $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。これだけ大きく違う理由は、(b)、(c)の結果からは説明できないことを示し、その理由を述べよ。

(2) ZrO_2 に適量の CaO を添加した安定化ジルコニアセラミックスは固体電解質であり、主にイオンが電気伝導を担う。ただし、酸素分圧 P_{O_2} や温度によっては、イオン伝導とは別の伝導機構が現れる。

(a) イオン伝導が生じる理由を、点欠陥の視点から説明せよ。

(b) 1000 °Cにおける電気伝導率の酸素分圧依存性を図 1 に示す。電気伝導率は、酸素分圧に対してほぼ一定の領域（図中 I）と酸素分圧に対して変化する領域（図中 II）が現れる。それぞれの領域でこのような酸素分圧依存性となる理由を述べよ。

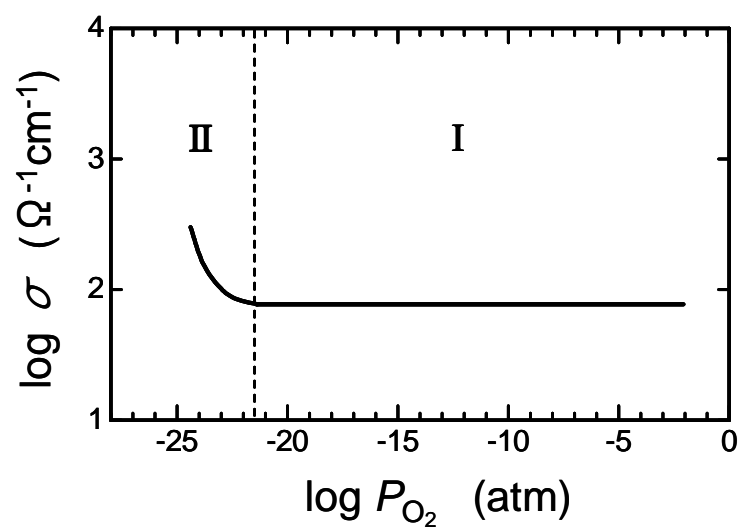


Fig 1