

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 24（2012）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 23（2011）年 8 月 23 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

質量 M の台車が、水平な床の上に置かれている。図1に示すように、この台車には、点 O を通る床に平行な中心軸（紙面に垂直）を持つ半径 r の円柱形のくぼみがある。時刻 $t = 0$ に、静止している台車のくぼみ斜面の一点（ $\theta = \theta_0$ ）に、質量 m の質点を静かに置いた後の系の運動を考える。 θ は、質点の位置から中心軸への垂線が鉛直線となす角度である。また、質点の初速度は 0 であり、質点はこのくぼみに沿ってなめらかに摩擦無く動くことができる。なお、質点および台車の運動は、図1の紙面に平行な面内に限られるものとする。重力加速度を g として、以下の問に答えよ。

- (1) 台車が床に固定されている場合、くぼみ内を振動する質点の周期を求めよ。ただし、 θ_0 は十分小さい、すなわち、 θ が十分小さい（ $\theta \ll 1$ ）として近似せよ。

台車と床との間に摩擦が無く、台車がなめらかに水平運動できる場合を考える。台車の水平方向の変位を X とする。なお、台車の車輪の慣性モーメントは無視できるものとする。

- (2) 質点および台車の運動エネルギーを与える式をそれぞれ示せ。ただし、ここでは、 $\theta \ll 1$ の近似は使わない。
- (3) この系のラグランジュ関数を求めよ。
- (4) (3) で求めたラグランジュ関数から運動方程式を導け。
- (5) (4) の運動方程式から、質点の振動の周期、および、台車の振動の振幅を求めよ。ただし、 θ および $\frac{d\theta}{dt}$ が十分小さいとしてよい。
- (6) (5) の結果を用いて、質点と台車からなるこの系の重心が水平方向に動かないことを示せ。
- (7) また、 $\theta \ll 1$ であれば、静止座標系でみた質点の運動の軌跡が、近似的に放物線になることを示せ。

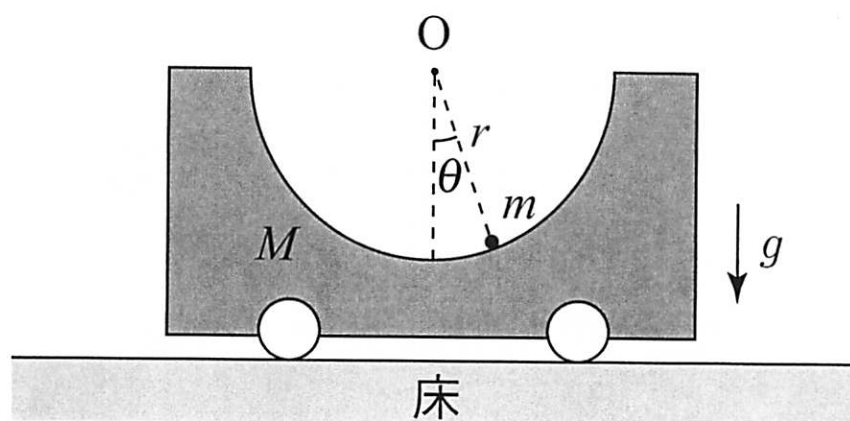


图 1

第 2 問

図 1 のように、真空中（誘電率 ϵ_0 ）に半径 r の導体球が置かれている。導体球の中心は原点 O にあり動かないものとし、導体球は接地されているものとする。導体球の中心から距離 $2r$ 離れた x 軸上の点 $A(2r, 0, 0)$ に、点電荷 $Q (> 0)$ が固定されている。このとき、導体球の表面にはある電荷分布が生じ、導体球の電位は表面を含めて 0 となる。

このような場合に、導体球の表面の電荷分布や導体球の外側の電場を求める方法として、“鏡像法”がある。この方法では、導体球の表面に生じた電荷のかわりに、導体球の内側の x 軸上のある点 $B(b, 0, 0)$ ($0 < b < r$) に点電荷 $Q' (< 0)$ があると仮定する。点 B の位置と Q' の大きさは、点 A の点電荷 Q による電位と点 B の点電荷 Q' による電位の和が球の表面のどの位置でも 0 になるようにとる。このとき、導体球の外側の電場は、点 A の点電荷 Q によって生じる電場と点 B の点電荷 Q' によって生じる電場の重ね合わせに等しい。この方法を使って、以下の問に答えよ。

- (1) b と Q' を、それぞれ、 r および Q によって表せ。
- (2) 導体球の表面における電場の向きは、導体球面に垂直になる。この理由を簡単に説明せよ。
- (3) 導体球の表面の任意の点 P における電場の大きさを、 OP と x 軸のなす角度 θ の関数として表せ。
- (4) (3) の結果を用いて、導体球の表面における電荷の面密度を、 θ の関数として表せ。また、球面全体の電荷の総和を求めよ。
- (5) 導体球が点電荷 Q に及ぼす力の大きさとその向きを求めよ。
- (6) この後、導体球の接地をやめ、導体球を絶縁させた。さらに、導体球に電荷 ΔQ を加えると、点電荷 Q に力が働かなくなった。 ΔQ を求めよ。
- (7) (6) のとき、導体球の電荷の総和は正になっている。しかし、導体球は、点電荷 $Q (> 0)$ に力を及ぼさない。その理由を簡潔に述べよ。

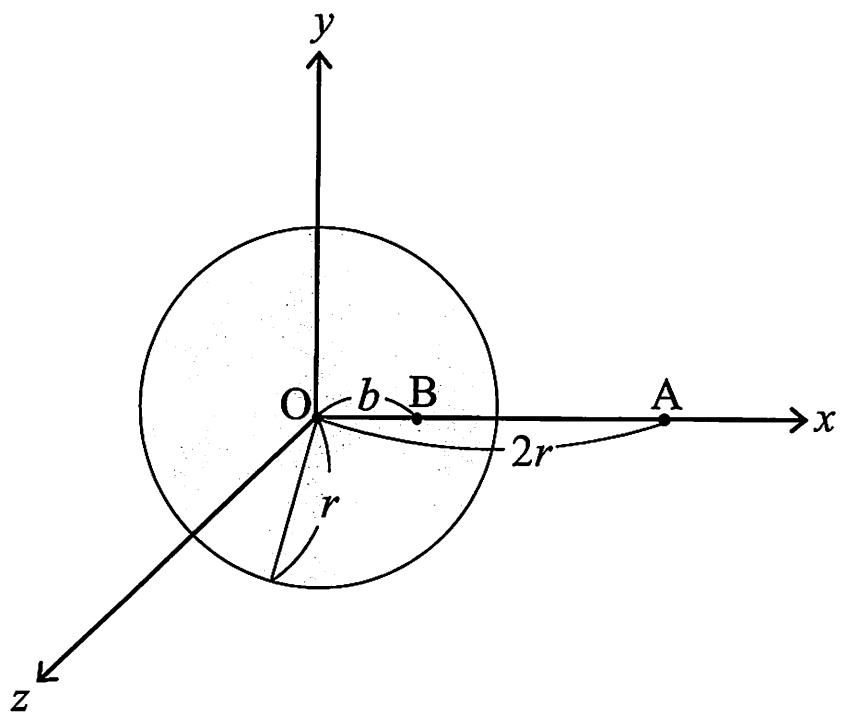


图 1

第3問

図1に示すような深さ無限大、幅が $2a$ の1次元井戸型ポテンシャルの中央に、デルタ関数型のポテンシャル障壁 $s\delta(x)$ ($s > 0$)がある系を考える。このようなポテンシャルに束縛された質量 m を持つ粒子のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(x) + s\delta(x)u(x) = Eu(x) \quad (-a < x < a) \quad \text{①}$$

と表される。ここで、 E は固有エネルギー、 $u(x)$ は時間依存性のない波動関数であり、 $u''(x) = \frac{d^2}{dx^2}u(x)$ である。また、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ であり、 h はプランク定数である。以下の(1)から(6)の問に答えよ。

注) デルタ関数 $\delta(x)$ は、以下で定義される。

$$x \neq 0 \text{ のとき } \delta(x) = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

これより、 $f(x)$ を任意の連続関数として、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0)$$

が成り立つ。

- (1) $-a < x < 0$ の区間における $u(x)$ の一般的な表式と、 $x = -a$ における境界条件を書け。ただし $E > 0$ とする。
- (2) この系は反転対称性を持つので、固有状態は、対称なものと反対称なものに分類することができる。(1)の答えを利用し、対称な固有状態と反対称な固有状態の波動関数を書け。(未定係数を含んだままでよい。)
- (3) $x = 0$ において、 $u'(x) \left(= \frac{d}{dx}u(x) \right)$ に必要な条件を、 ε を正の微小量として $u'(-\varepsilon)$ と $u'(\varepsilon)$ を用いて表せ。(ヒント： $-\varepsilon < x < \varepsilon$ で式①を積分せよ。)
- (4) 反対称な固有状態についてすべての固有エネルギーを求め、最低エネルギー状態における $u(x)$ の形状の概略を図示せよ。
- (5) 対称な固有状態の固有エネルギーを決定する式を求めよ。その解は、縦軸と横軸を適当にとったグラフにおいて、ある三角関数と直線の交点から求めることができる。それらのグラフを図示せよ。また、最低エネルギー状態の $u(x)$ の形状の概略を図示せよ。

- (6) ポテンシャル障壁を次第に小さくしていったとき ($s \rightarrow 0$)、対称な固有状態の固有エネルギーが漸近する値をすべて求めよ。また、 s を 0 から正の非常に大きな値まで連続的に変化させたとき、固有エネルギーはどのように変化するか、定性的に述べよ。

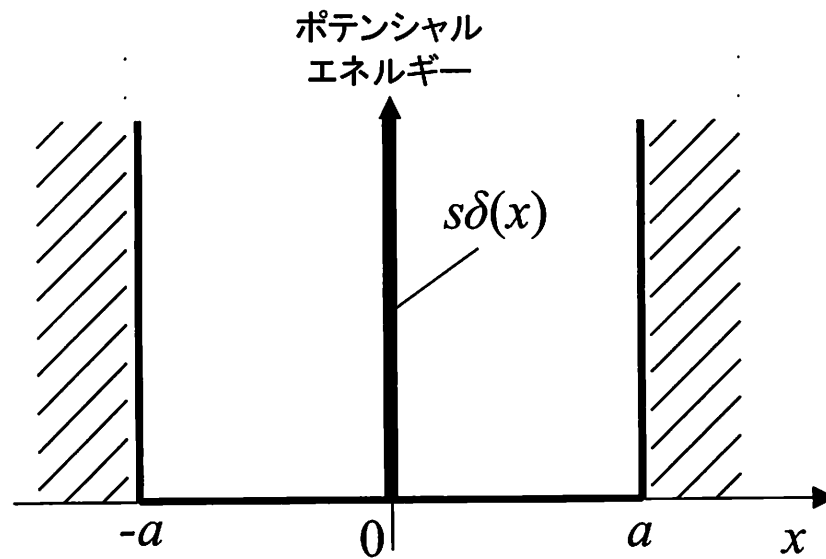


図 1

第4問

温度 T の熱浴と平衡にある、体積 V の箱の中の N 個 ($N \gg 1$) の粒子 (質量 m の単原子分子) からなる理想気体を考える。1 粒子の分配関数は次式で与えられる。

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{E_1(p_x, p_y, p_z)}{kT} \right] dp_x dp_y dp_z$$

ただし、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 p_x, p_y, p_z はそれぞれ運動量の x, y, z 成分、 $E_1(p_x, p_y, p_z)$ は 1 粒子の運動エネルギーである。

- (1) 積分を実行することにより、 Z_1 は次式で与えられることを示せ。

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}$$

[ヒント] $\int_0^{\infty} \exp(-u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

- (2) N 粒子の分配関数 Z_N は、次式で与えられる。

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

この式において、 Z_1 を N 乗すること、および、それを $N!$ で割ることの物理的意味をそれぞれ説明せよ。

- (3) Z_N を用いて、 N 粒子系の平均エネルギー \bar{E} を求めよ。

[ヒント 1] N 粒子系の物理量 ξ の平均値 $\bar{\xi}$ は、次式で与えられる。

$$\bar{\xi} = \frac{V^N}{Z_N h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \xi \exp \left[-\frac{E(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx})}{kT} \right] dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx}$$

ただし、 $p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}$ は N 粒子それぞれの運動量の各成分、

$E(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx})$ は N 粒子系のエネルギーである。

[ヒント 2] $N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (N \gg 1)$

- (4) N 粒子系のエネルギー E の相対的なゆらぎの大きさ、

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{\bar{E}}$$

を求めよ。ただし、 $\Delta E \equiv E - \bar{E}$ 。また、 $\overline{(\Delta E)^2}$ は $(\Delta E)^2$ の平均値を表す。

[ヒント] E^2 の平均値、および $\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \left(\beta \equiv \frac{1}{kT} \right)$ の表式を考えるとよい。

- (5) Z_N を平均エネルギー \bar{E} の近傍の状態の寄与のみを考慮して、

$$Z_N = \Omega(\bar{E}) \exp\left(-\frac{\bar{E}}{kT}\right)$$

と近似する。ここで、 $\Omega(\bar{E})$ はエネルギーが \bar{E} と $\bar{E} + \Delta E$ の間にある微視的状态数である。これより、系のヘルムホルツ自由エネルギー F を、 Z_N を用いて表せ。

- (6) N 粒子系のヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, N)$ を求めよ。

- (7) $F(T, V, N)$ にもとづいて、圧力 P と T 、 V 、 N との関係を求めよ。

第5問

電磁場中におかれた半導体における電気伝導について考える。一様な電場 \mathbf{E} 、磁束密度 \mathbf{B} のもとでの電荷 q のキャリアの運動方程式は、

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})] - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}$$

で与えられる。ここで、 m^* 、 \mathbf{v} 、 τ はそれぞれキャリアの有効質量、平均的な速度（ドリフト速度）、平均自由時間（緩和時間）で、いずれもキャリアの種類ごとに一定値とする。 m^* は等方的であると仮定する。 m^* および τ は、キャリアの移動度 μ と $\mu = |q|\tau/m^*$ の関係にある。

- (1) 半導体中のキャリアが、正孔か電子のいずれか一種類であるとする。

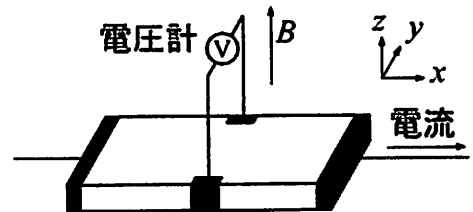
$\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ 、 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ として、正孔と電子のそれぞれの場合について、定常状態における $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の各成分を E_x 、 E_y 、 E_z 、 B 、および、 μ を用いて表せ。

- (2) 電流密度 \mathbf{j} と \mathbf{E} は伝導度テンソル σ を用いて、 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ と表すことができる。行列の形で書けば、

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

となる。 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ のとき、半導体中のキャリアが正孔のみの場合、および、電子のみの場合のそれぞれについて、 σ の各成分を B 、 μ 、素電荷 e 、および、キャリア密度 n_c を用いて表せ。

以下では、図のように、直方体形状の薄い半導体試料が、厚さ方向に平行で一様な磁束密度 B の静磁場中におかれている場合を考える。直交座標系の z 軸を磁場の方向と一致させ、 x 軸と y 軸を試料の辺と平行になるように定義する。電流が x 軸方向にだけ流れるように電極を配置し、 y 軸方向の試料両端の電位差を測定できるようにした。



- (3) 半導体中のキャリアが正孔か電子のいずれか一種類であるとき、 $E_y = R_H B j_x$ の関係で定義されるホール係数 R_H から、キャリアの種類と密度 n_c が求められることを示せ。

- (4) 半導体中にキャリアとして正孔と電子がともに存在するとき、正孔および電子の密度および移動度を、それぞれ n_h 、 n_e および μ_h 、 μ_e として、強磁場 ($\mu_h B \gg 1$ 、 $\mu_e B \gg 1$) におけるホール係数 R_H の表式を求めよ。

第6問

基底状態にある分子 A は波長 λ_0 の光を吸収して励起状態へ遷移し、その後エネルギーを放出して基底状態へ戻る。このときの一連のプロセスを図 1 に示す。ここで、a は光吸収、b、e は発光、c、d、f は無輻射遷移、の各プロセスを表す。 S_0 、 S_1 、 T_1 の状態は、それぞれ、基底一重項、励起一重項、励起三重項を表す。また、b ～ f のプロセスに関する速度定数はそれぞれ $k_b \sim k_f$ である。

この分子 A が溶けている体積 V の溶液がある。この溶液には波長 λ_0 、単位時間当たりのエネルギー I の定常光が照射されている。溶液中には十分な量の A 分子が溶けており、照射された光は A 分子により完全に吸収される。溶媒は考慮しているすべての波長領域で、吸収を全く持たない。発光スペクトルの分散を無視し、b、e のプロセスによる発光はそれぞれ λ_1 、 λ_2 の単一波長を持っていると仮定する。アボガドロ数を N_A 、プランク定数を h 、光速を c とし、以下の (1) ～ (10) の間に答えよ。ただし、(4) ～ (9) の最終的な答えは、 I 、 V 、 $k_b \sim k_f$ 、 λ_0 、 λ_1 、 λ_2 、 N_A 、 h 、 c を用いて記せ。

- (1) b、e の発光プロセスには、それぞれ固有の名称がある。それぞれを記せ。
- (2) c、d、f のプロセスで逆反応を考慮しないのはなぜか、説明せよ。
- (3) 励起状態 S_1 、 T_1 はそれぞれ有限の寿命 τ_{S_1} 、 τ_{T_1} を持つ。 τ_{S_1} 、 τ_{T_1} はどちらが長い、理由を述べて答えよ。
- (4) τ_{S_1} および τ_{T_1} を求めよ。
- (5) 定常光照射により、単位溶液体積、単位時間あたり何モルの A 分子が S_1 状態へ励起されているか。
- (6) 光照射開始から充分時間がたつと、系は定常状態に到達する。この定常状態における、 S_1 状態に励起された A 分子モル濃度 $[S_1]_\infty$ を求めよ。
- (7) 定常状態における、 T_1 状態に励起された A 分子モル濃度 $[T_1]_\infty$ を求めよ。
- (8) 定常状態における、b のプロセスによる総発光強度を求めよ。ただし、総発光強度は溶液全体から出てくる単位時間当たりのエネルギーと定義する。
- (9) 定常状態における、e のプロセスによる総発光強度を求めよ。
- (10) 分子 B は T_1 状態にある A 分子と化学反応を起こすが、 S_0 および S_1 状態の分子 A とは反応しないとする。B を溶液に加えたとき、e のプロセスによる発光強度はどうか (増加する、減少する、変わらない、のいずれかを記せ)。理由を含めて述べよ。

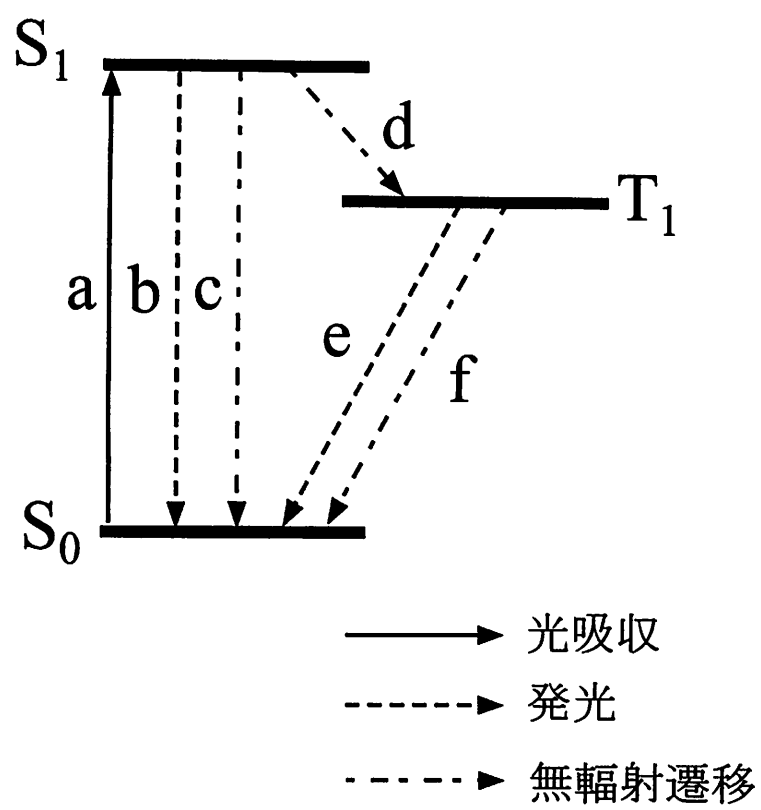


図 1

第7問

多くの共有結合性化合物では、オクテット則が満たされ、結合が安定に存在するという理解がなされる。希ガス原子もオクテット則を満たす閉殻電子構造を持つため、一般に化学反応に対して不活性である。しかし、Xe原子は少し特殊であり、これまでにXeF₂、XeF₄などの分子の存在が見つかった。これらの化合物のルイス構造では、オクテット則を超える過剰な電子がXe原子の周りに存在するにも関わらず、安定な化学結合が形成されている。Xe化合物の化学結合に関して、以下の問に答えよ。

- (1) XeF₂、XeF₄のルイス構造を示し、Xe原子はそれぞれの分子中で、いくつの価電子を持つことになるか答えよ。
- (2) XeF₂は、図1に示すように、Xe原子を中心として、両端にF原子が配置した直線型の分子構造をとる。XeF₂は、電子対を持つXe原子の5p軌道と、不対電子を持つ二つのF原子の2p軌道が相互作用して、 σ 結合を作ることによって形成される。p軌道間の σ 結合により形成される以下のような分子軌道

$$\psi = c_1\chi_{F(1)} + c_2\chi_{Xe} + c_3\chi_{F(2)}$$

を考え、この分子軌道のエネルギーを求めよ。ただし、 χ_{Xe} 、 $\chi_{F(i)}$ は、それぞれ規格化されたXe原子の5p軌道と*i*番目 (*i* = 1, 2) のF原子の2p軌道を表わしている。また、 $c_1 \sim c_3$ は線形結合の係数を表わす。Xe原子とF原子のクーロン積分を、それぞれ α_{Xe} 、 α_F ($0 > \alpha_{Xe} > \alpha_F$) と表わし、Xe原子とF原子間の共鳴積分を β (< 0) とせよ。計算において、F原子間の共鳴積分は小さいとして無視せよ。また、異なる原子間の重なり積分はゼロとして計算すること。ハミルトニアンを H としたときの、クーロン積分と共鳴積分の各々の定義は、以下の通りである。

$$\begin{aligned}\alpha_{Xe} &= \int \chi_{Xe}^* H \chi_{Xe} d\tau \\ \alpha_F &= \int \chi_{F(1)}^* H \chi_{F(1)} d\tau = \int \chi_{F(2)}^* H \chi_{F(2)} d\tau \\ \beta &= \int \chi_{F(1)}^* H \chi_{Xe} d\tau = \int \chi_{Xe}^* H \chi_{F(1)} d\tau = \int \chi_{F(2)}^* H \chi_{Xe} d\tau = \int \chi_{Xe}^* H \chi_{F(2)} d\tau \\ & \quad (\text{ただし、} \int \cdots d\tau \text{ は全空間での積分を表わす。})\end{aligned}$$

- (3) (2)で求めた分子軌道のエネルギーを、小さい方から、 E_b 、 E_m 、 E_a と表わし、

それぞれの分子軌道波動関数を ψ_b 、 ψ_m 、 ψ_a と表わすことにする。この場合の分子軌道のエネルギー準位を、図 2 の例のように、Xe 原子、F 原子の p 軌道のエネルギー準位との位置関係が分かるように示せ。また、この際の分子軌道波動関数を、図 2 を参考にして、位相関係が明らかになるように示せ。以上は定性的に示してあればよい。

- (4) XeF_2 分子において Xe-F 結合が安定に存在する理由を、(3) で取り扱った分子軌道に基づいて説明せよ。
- (5) XeF_2 は直線型の分子であるが、(3) で取り扱った分子軌道の観点からは、 XeF_4 や XeF_6 は、どのような分子構造をとると推測されるか。理由とともに説明せよ。



図 1. XeF_2 の分子構造

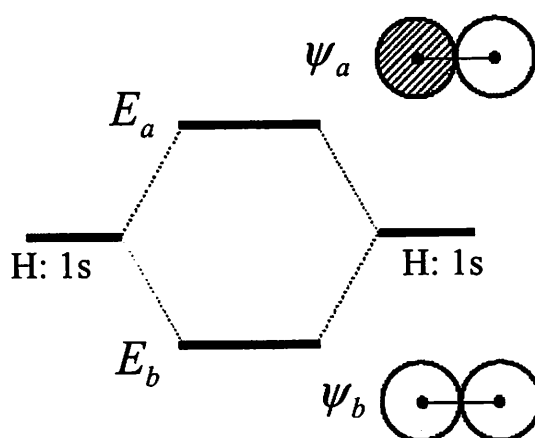


図 2. 分子軌道のエネルギー準位の例（水素分子の場合）

$\left[\begin{array}{l} E_b : \text{結合性軌道のエネルギー、} E_a : \text{反結合性軌道のエネルギー} \\ \psi_b : \text{結合性軌道、} \psi_a : \text{反結合性軌道} \end{array} \right]$

第 8 問

- (1) 固体が解離して気体状のイオンになる反応の標準反応エンタルピーを格子エンタルピーと呼ぶ。1 モルの理想的なイオン結晶を気体状イオンに変える際の格子エンタルピーは、次の式

$$E(r) = -\frac{N_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A_M + \frac{B}{r^n} \quad \text{①}$$

から計算できる。ここで、 N_A はアボガドロ定数、 z_+ と z_- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数の絶対値、 e は電気素量、 r はイオン間距離、 ϵ_0 は真空の誘電率、 A_M はマードルング定数、 B は正の定数である。また、 n は 6 ～ 10 の値をとる。以下の問に答えよ。解答には答えだけでなく導出過程も記すこと。

- (a) マードルング定数は、何によって決まるか答えよ。また、式①の第 2 項の物理的起源は何か答えよ。
- (b) 定数 B を平衡イオン間距離 r_0 を用いて表せ。さらに、 r_0 における格子エンタルピーを表す式を導け。
- (c) $n = 9$ として、(b) の結果を使い KCl の格子エンタルピー (kJ mol^{-1}) を計算せよ。ただし、KCl の格子定数は 0.628 nm 、 $A_M = 1.748$ 、 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、である。
- (d) Born-Haber サイクルを描いて、K の標準昇華エンタルピーを求めよ。計算には、格子エンタルピーとして (c) で求めた値を使い、また、その他の必要な数値は表 1 の値を用いよ。
- (e) イオン化合物 CsF、CsCl、CsBr、CsI のなかで最も水に解けやすいのは CsF である。この理由を説明せよ。

- (2) Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni の一酸化物は、塩化ナトリウム型構造をもつ。以下の問に答えよ。解答には答えだけでなく導出過程も記すこと。

- (a) これらの酸化物の多くは、金属元素と酸素の組成比が化学量論からずれる非化学量論性を示す。FeO の非化学量論性の原因は、 Fe^{2+} イオンが抜けて空格子点ができるためである。 Fe^{2+} イオンが抜けるとき、隣接する Fe^{2+} イオンが Fe^{3+} イオンに変化し、空格子点の電荷が補償される。ある FeO 試料の密度が 5.61 g cm^{-3} であった。この試料における Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの個数比を求めよ。計算には、表 2 の値を用いよ。
- (b) CoO は絶縁体であるが、TiO や VO は金属である。この違いを説明せよ。

表 1

K 原子(g)のイオン化エンタルピー	425 kJmol^{-1}
Cl_2 分子(g)の標準解離エンタルピー	242 kJmol^{-1}
Cl 原子(g)の電子取得エンタルピー	-355 kJmol^{-1}
KCl(s)の標準生成エンタルピー	-438 kJmol^{-1}

(s)、(g)は、それぞれ固相、気相を表す。

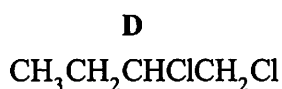
表 2

Fe の原子量	55.8
O の原子量	16.0
アボガドロ定数	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
理想的な化学量論比の FeO の格子定数	0.424 nm

第9問

(1) 未知の有機化合物の決定には、核磁気共鳴分光法(NMR)が広く用いられている。

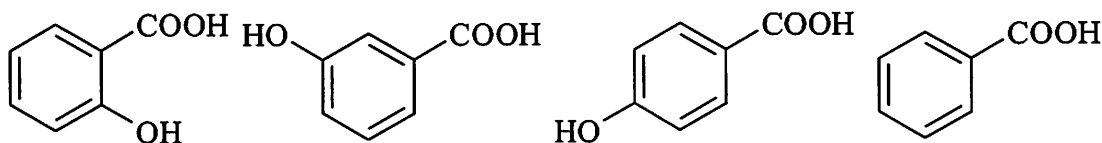
- 分子式 C_6H_{14} を有し、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 $\delta=13.7, 22.7$ 及び 31.7 ppm に三本のピークを示す化合物の構造式を書け。
- あるケトン A は、分子式 $C_6H_{12}O$ を持つ。 1H NMR スペクトルでは、 $\delta=1.2$ 及び 2.1 ppm に面積比 3:1 のピークが見られた。また、A と関連のある、分子式 $C_6H_{12}O_2$ で与えられる二つの異性体 B、C を考える。異性体 B は、 $\delta=1.5$ 及び 2.0 ppm に面積比 3:1 のピークを有する。異性体 C は、 $\delta=1.2$ 及び 3.6 ppm に面積比 3:1 のピークを有する。ただし、全てのピークは一重線であった。A、B、C の構造式をそれぞれ示せ。
- 異性体 D、E、F の構造式と 1H NMR スペクトルの特徴が、以下に示されている。それぞれの異性体に対して、どのスペクトルの特徴が対応するか選び、その理由を説明せよ。



- $\delta=1.5$ (d, 6H), 4.1 (q, 2H) ppm
- $\delta=1.6$ (d, 3H), 2.1 (q, 2H), 3.6 (t, 2H), 4.2 (sex, 1H) ppm
- $\delta=1.0$ (t, 3H), 1.9 (quin, 2H), 3.6 (d, 2H), 3.9 (quin, 1H) ppm

ただし、それぞれのピークの多重度を、s: 一重線、d: 二重線、t: 三重線、q: 四重線、quin: 五重線、sex: 六重線と表示し、 xH はプロトン x 個に相当することを示す。

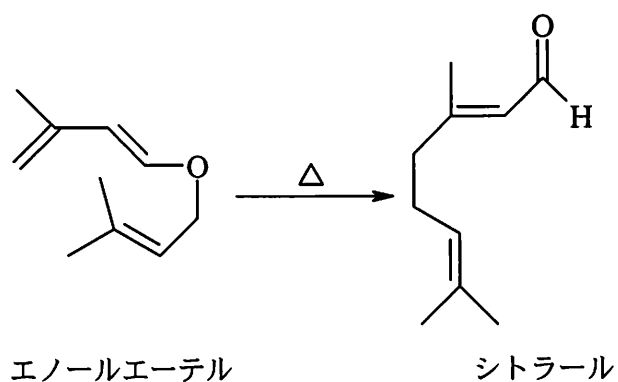
(2) ヒドロキシ安息香酸の3つの異性体と安息香酸の酸性度 (pK_a) について考えよ。



- m*-ヒドロキシ安息香酸と安息香酸の pK_a を比較せよ。 pK_a に違いが生じる理由を説明せよ。
- p*-ヒドロキシ安息香酸と安息香酸の pK_a を比較せよ。 pK_a に違いが生じる理由を説明せよ。
- o*-ヒドロキシ安息香酸と安息香酸の pK_a を比較せよ。 pK_a に違いが生じる理由を説明せよ。
- 4つの化合物を、 pK_a の序列により小さい方から順に示せ。

(3) 次の反応について考えよ。

- (a) 2-ブロモ-2-メチルブタン (2-bromo-2-methylbutane) とエタノール (ethanol) との反応を考える。生成する可能性のある物質を生成量の多い順に全て構造式で記述し、それぞれの反応機構について説明せよ。
- (b) 分子式 C_4H_8O で示される 2-ブタノン (2-butanone) を、大過剰の水酸化ナトリウムの重水素置換体 (NaOD) の重水 (D_2O) 溶液で処理した。このときに得られる生成物の構造式を記述せよ。また、そのような生成物が得られる理由を説明せよ。ただし、D は水素の同位体である重水素を示す。
- (c) レモングラスの成分として知られるシトラールは、以下の反応のようにエノールエーテルの加熱によって生成する。中間体を含めて生成経路を示し、それぞれの反応について説明せよ。



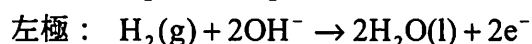
第10問

以下の問に答えよ。計算過程を示すこと。

原子量はそれぞれ H : 1.0、K : 39、O : 16 である。

ファラデー定数は 96500 C mol^{-1} 、気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- (1) 図1のような $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{OH}^- \text{電解質} | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}$ の構成の燃料電池がある。容器には、3 Lの水に168 gのKOHを溶かした水溶液が入っている。この場合、右極と左極における反応は下記ようになる。 O_2 と H_2 の圧力は、いずれも 1 atm である。



括弧内の g、l は、それぞれ、気相、液相を表す。

- (a) 25°C におけるこの電池の理論起電力を求めよ。ただし 25°C における

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ の反応の標準ギブス自由エネルギー変化は、
 237 kJ mol^{-1} である。

- (b) 標準水素電極は、反応 $2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(p_{\text{H}_2}=1\text{ atm})$ が標準状態で

平衡にある電極であり、その電位を0とする。右極の反応

$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ の標準電極電位は 0.401 V である。 25°C に

おける水の自己解離反応 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の平衡定数 $K_w = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$

を求めよ。ただし、 a_{H^+} 、 a_{OH^-} は H^+ 、 OH^- の活量であり、 H_2O の活量 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は 1 とする。

- (c) KOH を溶かした水溶液の pH を求めよ。 H^+ の活量基準は 1 mol L^{-1} とする。溶液は理想希薄溶液であるとする。

- (d) この容器に 1 mol L^{-1} の H_2SO_4 水溶液を 7 L 加えたとき、右極と左極における

反応はどのようなになるか、反応式を示し説明せよ。

- (e) 右極と左極の間に電球を繋ぐと、(d)の H_2SO_4 水溶液を加えていく過程で、電球の明るさはどのように変化するかを説明せよ。
- (2) 現在開発が進められている固体酸化物燃料電池では、おもに酸化物イオン伝導性の固体電解質が使われている。この固体電解質として必要な性質について説明せよ。

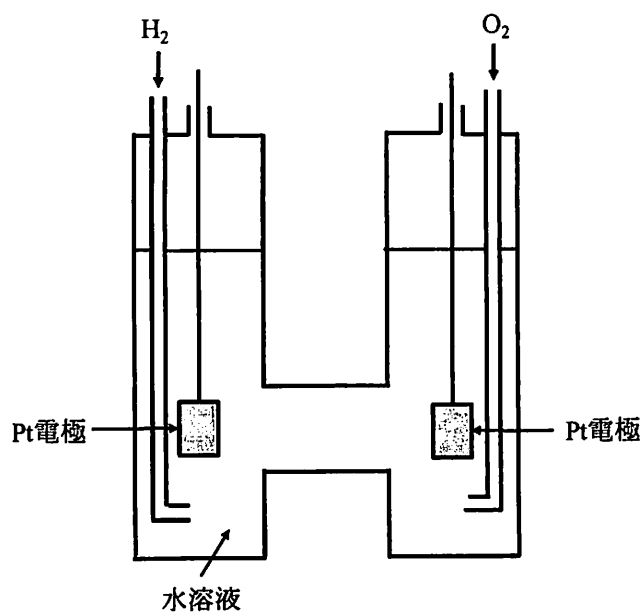
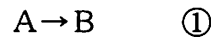


図 1

第 11 問

以下の問に答えよ。

- (1) 式①で表される物質 A から物質 B への不可逆反応について考える。



- (a) この反応が、物質 A についての (イ) 一次反応 (反応速度定数 k_1) である場合、および、(ロ) 二次反応 (反応速度定数 k_2) である場合のそれぞれについて、反応開始後の時刻 t における物質 A の濃度 $C_A(t)$ は、どのような式で表されるか導出せよ。ただし、反応開始時 ($t=0$) における物質 A の濃度を C_{A0} とする。
- (b) 上記の反応が一次反応である場合に、反応が 30% 進行するのに 50℃ では 20 分間、また、100℃ では 5 分間要した。また、この反応速度定数の温度依存性は、アレニウス型である。この反応の活性化エネルギーを求めよ。
- ただし、気体定数は、 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- (2) 化学気相堆積 (CVD: Chemical Vapor Deposition) プロセスについて考える。図

1 (a)、(b) は、CVD プロセスにおける、気相空間と基板の位置関係 (図 1 (a))、および、原料ガスの空間濃度分布 (原料ガスのモル濃度; C 、基板表面からの距離; y) (図 1 (b)) を模式的に示したものである。ただし、 C_g は原料ガス供給源 (基板表面から離れた境界層外の領域) での原料ガスのモル濃度、 C_s は基板表面における原料ガスのモル濃度を表す。境界層での原料ガスの物質移動係数を h_g とする。また、堆積速度は基板上で一定であるとする。

- (a) この CVD プロセスにおいて、基板上での表面反応 (一次反応と仮定) の反応速度定数を k_s とする。定常状態では、この場合の単位時間当たりの堆積物の膜厚の増加速度、すなわち、堆積速度 G は、式②で表わされることを導け。ただし、 V は堆積物の 1 モルの体積を表す。

$$G = \frac{h_g k_s}{k_s + h_g} C_g V \quad \text{②}$$

- (b) この CVD プロセスにおいて、膜の堆積速度を温度の逆数 ($1/T$) で図示すると図 2 のようになった。式②を用いて、領域 I、領域 II のプロセスの律速機構について説明せよ。また、それぞれの場合において、堆積膜の膜厚を制御するための重要なプロセス制御因子は何か説明せよ。

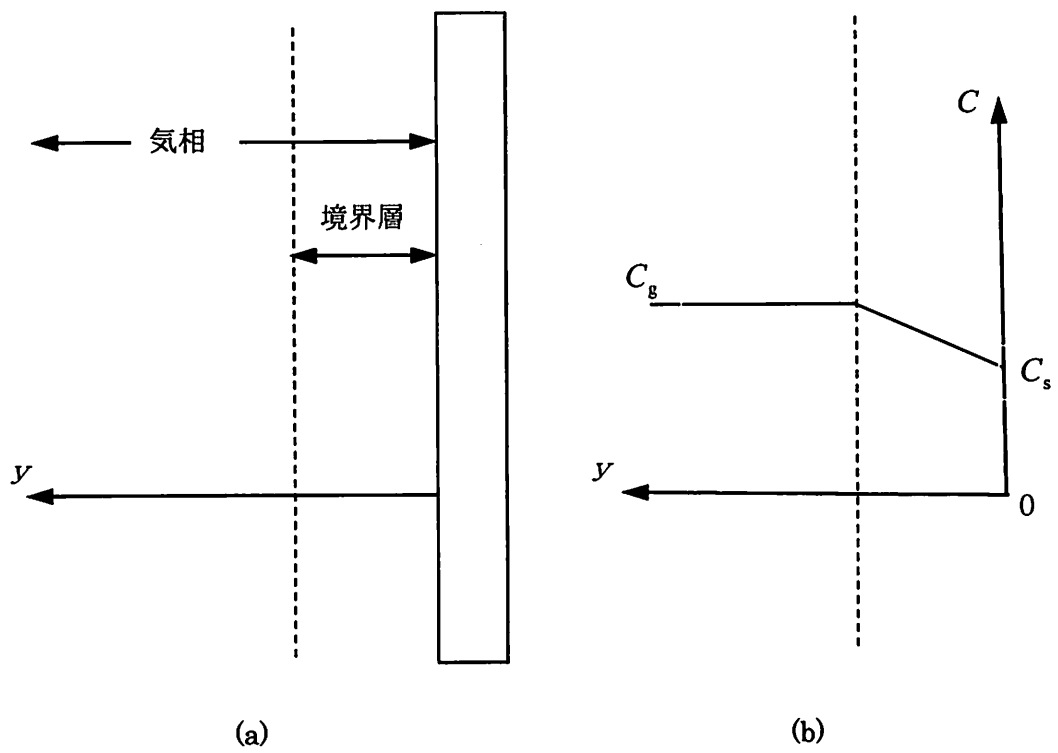


圖 1

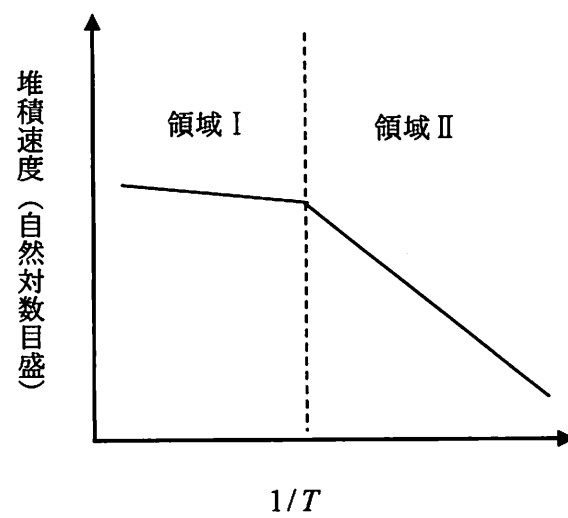


圖 2

第 1 2 問

状態図に関する以下の問に答えよ。式の導出過程、計算過程を詳細に示すこと。気体定数を R とする。

- (1) A-B 二元系合金の状態図は図 1 で示される。固体 A と固体 B は相互に溶解せず、また、A-B 溶液は理想溶液として近似される。A の融解潜熱と融点がそれぞれ L_A 、 T_A^m であるとする。
- (a) 温度 T における A の融解の自由エネルギー変化 ΔG_m を、 L_A 、 T_A^m 、および、 T を用いて示せ。
- (b) 固体 A と平衡する液相線の B のモル分率 x_B^l と、温度 T の関係を示せ。
- (c) 固体 A と平衡する液相線が上に凸の曲線となる条件を、 L_A および T を用いて示せ。
- (d) A および B の融点はそれぞれ 1350 K、1130 K であり、また、A の融解潜熱は 41800 J mol^{-1} である。A-B 二元系の共晶組成が $x_B^E = 0.78$ であるとき、B の融解潜熱を計算せよ。気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

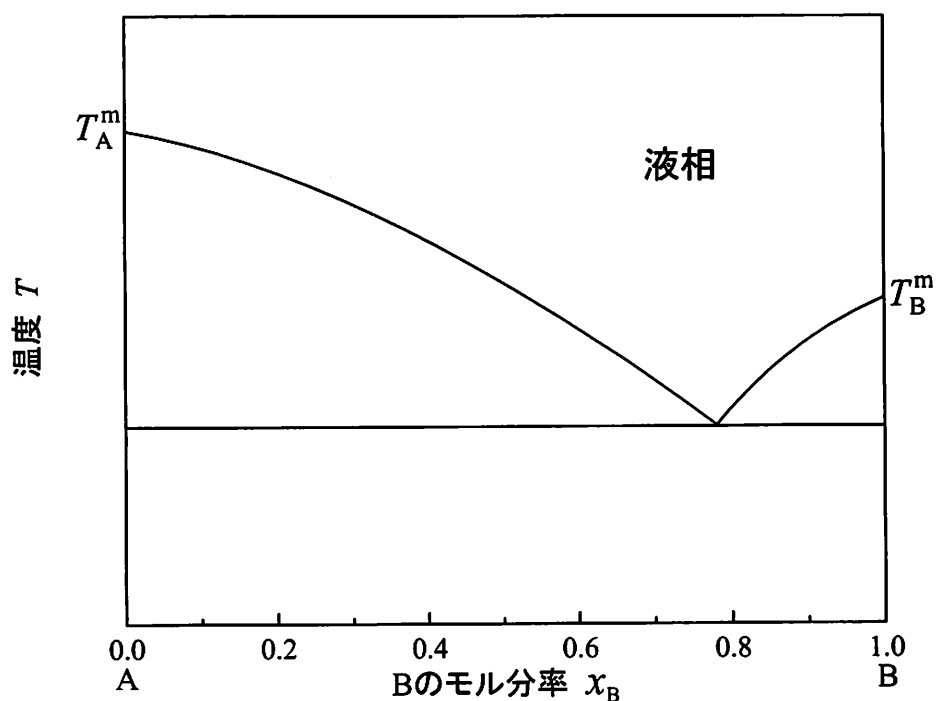


図 1

- (2) 図2はX-Y二元系合金の状態図を示しており、L、 α 、 β 、 γ はそれぞれ、液相、 α 相、 β 相、 γ 相を表す。①および②の組成の液体をゆっくりと冷却した場合の凝固組織の変化を図示し、相の組成と存在比について定量的に説明せよ。

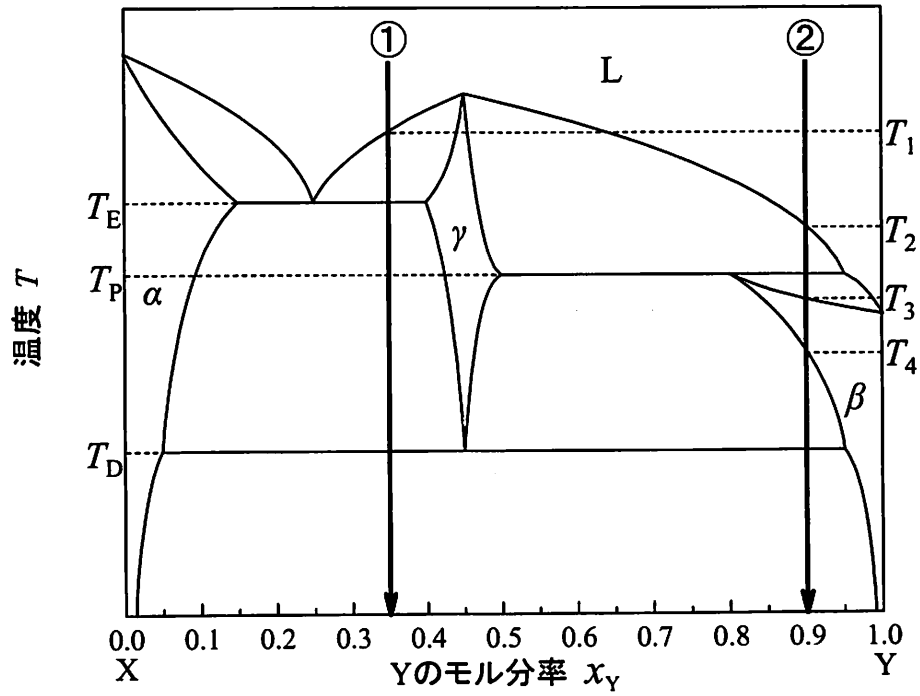


図2

第13問

結晶中の電子の簡単なモデルである弱い周期ポテンシャル中の電子系と、透明導電膜に関する以下の問に答えよ。

- I 自由電子のエネルギー ε と波数 k の関係は、 $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ である。ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 m は電子の質量である。

(1) 周期 a の 1 次元格子における 1 次元電子系を考える。

- (a) 自由電子のエネルギーバンド (ε と k の関係) を、還元ゾーン形式で、 k の範囲を正の第一ブリルアン・ゾーン内に限って、下から 2 番目のバンドまで書け。ただし、縦軸のエネルギーの単位は、 $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$ を 1 とせよ。

(b) この格子上に、周期 a の弱い周期ポテンシャル

$$V = V_0 \exp\left(i \frac{2\pi}{a} x\right) + V_0 \exp\left(-i \frac{2\pi}{a} x\right) = 2V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right)$$

がある場合、電子のエネルギーバンドはどのように変化するか、(1) (a) で書いた図に追加して定性的に示せ。

- (2) 次に、格子定数 a を持つ 2 次元正方格子における 2 次元電子系を考える。第 1 ブリルアン・ゾーンは図 1 のようになる。図 1 には、ブリルアン・ゾーンの特徴的な点、 Γ 、 X 、 M が示されている。

- (a) 自由電子の ΓX 線上のエネルギーバンドは、 k_y が 0 なので、(1) (a) の k を k_x にしたものと同じである。XM 線上のエネルギーバンドを、還元ゾーン形式で、下から 2 番目のバンドまで書け。ただし、縦軸のエネルギーの単位は、 $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$ を 1 とせよ。

(b) この格子上に、周期 a の弱い周期ポテンシャル

$$V = 2V_0 \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a} y\right) \right\}$$

がある場合、 ΓX 線上のエネルギーバンドの変化は、(1) (b) の k を k_x にしたものと同じである。XM 線上のエネルギーバンドは、どのように変化するか。

(2) (a) で書いた図に追加して定性的に示せ。

- (3) 多くの材料に使われる 3 次元結晶中の電子のモデルは 3 次元電子系でなければならないが、簡単のため (1) で考えた 1 次元電子系で考える。

(a) 自由電子近似ではすべての結晶が金属になってしまうが、周期ポテンシャルを導入すると半導体や絶縁体の存在を説明できる。その理由を、(1) (b)で書いた図を使って説明せよ。

(b) 半導体や絶縁体にドーピングされた伝導電子による電気伝導率 σ は、 $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ と書ける。ここで、 n 、 τ 、 m^* は、それぞれ伝導電子の密度、緩和時間、有効質量であり、 e は素電荷である。伝導電子の質量が真空中の電子の質量 m ではなく、有効質量 m^* になる理由を、(1) (b)で書いた図を使って説明せよ。

II 近年、透明導電膜の材料研究が盛んに進められている。

(1) 透明導電膜の材料になる半導体または絶縁体結晶中の電子のモデルとして、I (1)と(3)で取り扱った1次元電子系を考える。透明導電膜の材料として、I (1)と(3)で使ったパラメーター、 V_0 、 n 、 τ 、 m^* は、それぞれどのような値を持つことが望ましいか、定性的に答えよ。

(2) 透明導電膜として、現在、実用的に用いられているのは、インジウムスズ酸化物 (ITO : indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn}$) を直流マグネトロンスパッタリングで製膜されたものである。最近、レアメタルであるインジウムを用いない代替材料への転換を目指した材料開発、材料プロセス開発の研究が活発に進められている。その代替の材料と実用プロセスについて、具体的に一つずつ挙げよ。

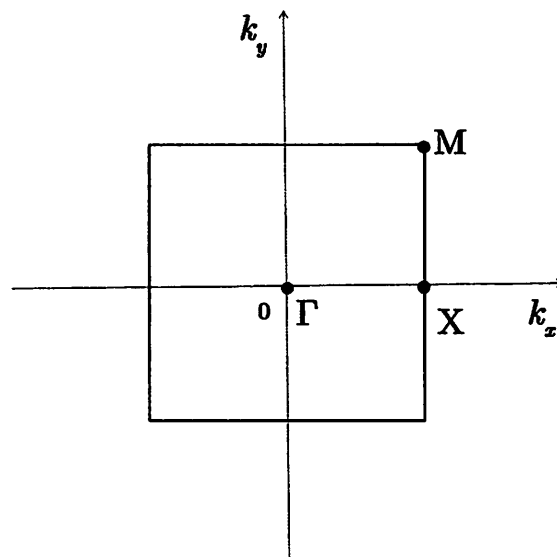


図1 2次元正方格子における第1ブリルアン・ゾーン