

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 26（2014）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 25（2013）年 8 月 20 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

中心力 $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -m\omega_0^2\mathbf{r}$ を受けている質量 m の質点がある。ここで、 \mathbf{r} は質点の座標であり、 ω_0 は正の定数である。古典力学の範囲で以下の問いに答えよ。

- (1) まず、質点に中心力 $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ 以外の力が働いていない場合を考える。
 - (a) 運動方程式を立てて、質点の運動の一般解を求めよ。
 - (b) (a) で求めた一般解について、原点のまわりの角運動量を計算し、それが時間変化しないことを示せ。
- (2) 次に、この質点が正の電荷 q を持っており、中心力 $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ のほかに磁束密度 $(0, 0, B)$ の一様な静磁場が存在する場合を考える。ただし、 $B > 0$ とする。
 - (a) 運動方程式を示し、質点の z 軸方向の運動が、 x 軸方向や y 軸方向の運動と関係しないことを説明せよ。
 - (b) 質点の x 軸方向と y 軸方向の運動について、同一の角振動数 ω で振動する解を仮定することにより、運動方程式の解を求めよ。
 - (c) (b) で得られた解について、運動の特徴を説明せよ。解が複数ある場合は、それぞれの運動の違いが分かるようにすること。
 - (d) B が小さい場合に、(b) で求めた固有角振動数 ω は B にどのように依存するか。 B の一次までの範囲で、式を用いて示せ。
 - (e) (b) で求めた ω と B の関係をグラフで示せ。重要な値や漸近線を図に入れること。

第2問

真空中の電磁場を記述する Maxwell 方程式は次式で与えられる。ただし、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{B} は磁束密度、 ρ は電荷密度、 \mathbf{j} は電流密度、 ε_0 は真空の誘電率、 μ_0 は真空の透磁率、 t は時間である。

$$\begin{aligned}\operatorname{div}\mathbf{E} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0} & \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div}\mathbf{B} &= 0 & \operatorname{rot}\mathbf{B} &= \mu_0\mathbf{j} + \varepsilon_0\mu_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

- (1) 静磁場において、下記の方程式①が成立することを Maxwell 方程式から導け。ただし、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャルであり、 $\operatorname{div}\mathbf{A}=0$ の関係を満たすものとする。

$$\nabla^2\mathbf{A} = -\mu_0\mathbf{j} \quad \text{①}$$

- (2) 方程式①の解は式②で与えられる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_1) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_2 \quad \text{②}$$

ここで、 $\mathbf{A}(\mathbf{r}_1)$ は位置 \mathbf{r}_1 におけるベクトルポテンシャルである。また、右辺の積分は全空間における体積分であり、 dV_2 は位置 \mathbf{r}_2 における微小体積である。式②から下記の式③を導け。なお、 $\mathbf{B}(\mathbf{r}_1)$ は位置 \mathbf{r}_1 における磁束密度である。

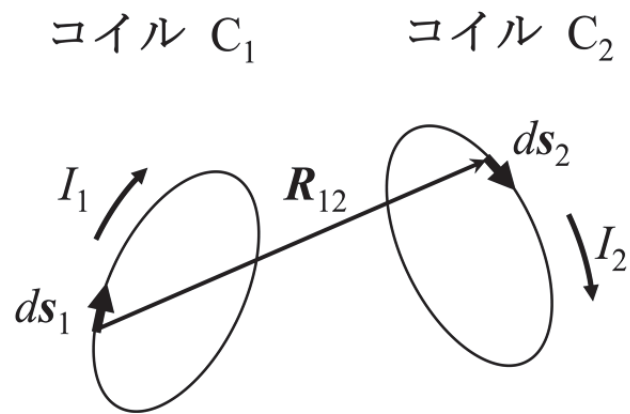
$$\mathbf{B}(\mathbf{r}_1) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} dV_2 \quad \text{③}$$

- (3) 図に示すようなコイル C_1 とコイル C_2 があり、それぞれに電流 I_1 と電流 I_2 が流れている。コイル C_1 の位置 \mathbf{r}_1 における電流素片を $I_1 d\mathbf{s}_1$ 、コイル C_2 の位置 \mathbf{r}_2 における電流素片を $I_2 d\mathbf{s}_2$ とする。また、 $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ とする。以下の問いに答えよ。
- (a) 式③を用いて、電流素片 $I_1 d\mathbf{s}_1$ が位置 \mathbf{r}_2 に作る磁束密度 $d\mathbf{B}(\mathbf{r}_2)$ を記述する式を記せ。また、電流素片 $I_2 d\mathbf{s}_2$ が位置 \mathbf{r}_1 に作る磁束密度 $d\mathbf{B}(\mathbf{r}_1)$ を記述する式を記せ。
- (b) 前問(a)で求めた式は、何という名前の法則か。その法則名を記せ。

- (c) 電流素片 $I_1 d\mathbf{s}_1$ が電流素片 $I_2 d\mathbf{s}_2$ に及ぼす力 \mathbf{F}_{12} 、及び、電流素片 $I_2 d\mathbf{s}_2$ が電流素片 $I_1 d\mathbf{s}_1$ に及ぼす力 \mathbf{F}_{21} をそれぞれ求めよ。また、 \mathbf{F}_{12} と \mathbf{F}_{21} の間に作用反作用の法則が成り立つかどうかについて述べよ。必要ならば、下記のベクトルの公式を用いよ。

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$$

- (d) \mathbf{F}_{12} と \mathbf{F}_{21} をコイル C_1 全体とコイル C_2 全体について積分することによって、コイル C_1 全体とコイル C_2 全体の間働く力について作用反作用の法則が成り立つかどうか調べよ。



第3問

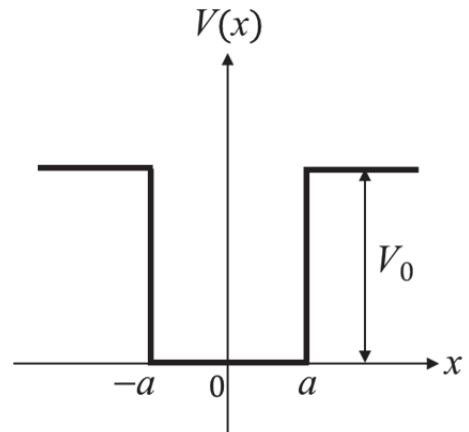
図のような幅が $2a$ の一次元井戸型ポテンシャル、

$$V(x) = V_0 \quad (x < -a)$$

$$V(x) = 0 \quad (-a < x < a)$$

$$V(x) = V_0 \quad (x > a)$$

に束縛された質量 m の粒子を考える ($V_0 > 0$)。プランク定数を 2π で割ったものを \hbar とし、以下の問いに答えよ。



- (1) $V_0 = +\infty$ の場合、各領域での波動関数は、それぞれ、以下のように与えられる。

$$\varphi(x) = 0 \quad (x < -a)$$

$$\varphi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x) \quad (-a < x < a)$$

$$\varphi(x) = 0 \quad (x > a)$$

ここで、 A 、 B は定数、 $\alpha > 0$ である。

- シュレーディンガー方程式を解き、エネルギーが低い方から数えて n 番目の固有エネルギーを求めよ。ただし、 n は自然数とする。
- n 番目の固有エネルギーに対応する波動関数を規格化して示せ。 n が奇数の場合と偶数の場合に分けて考えるとよい。
- 質量 m の電子を 4 個持つ直鎖状の分子を考える。分子中の電子を、一次元井戸型ポテンシャル ($V_0 = +\infty$) に閉じ込められている独立した電子として近似する。このとき、分子に吸収される光の光子エネルギーの中で、最小、および、二番目に小さい値を、 m 、 a 、 \hbar を用いて表せ。

- (2) V_0 が有限の場合、各領域での波動関数は、それぞれ、以下のように与えられる。

$$\varphi(x) = C \exp(\beta x) \quad (x < -a)$$

$$\varphi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x) \quad (-a < x < a)$$

$$\varphi(x) = D \exp(-\beta x) \quad (x > a)$$

ここで、 A 、 B 、 C 、 D は定数、 $\alpha > 0$ 、 $\beta > 0$ である。

- 各領域での固有エネルギーを、 α 、 β を用いて表せ。
- 以下の関係式のいずれかが成り立つことを示せ。

$$\alpha \cot(\alpha a) = -\beta$$

$$\alpha \tan(\alpha a) = \beta$$

- (c) 固有エネルギーは、 αa と βa をそれぞれ横軸と縦軸にとったグラフから求めることができる。解を決定する方法を、グラフを用いて説明せよ。また、 V_0 より低い固有エネルギーの解が3個となる条件を求めよ。

第4問

総エネルギー E_{total} 、総粒子数 N 、体積 V が一定である理想 Fermi 気体を考える。位相空間におけるエネルギーの微小範囲 $E_j - \frac{1}{2}\delta E \leq E \leq E_j + \frac{1}{2}\delta E$ をエネルギー E_j で代表させる (ただし、 $j = 1, 2, \dots$)。位相空間でエネルギー範囲 E_j に含まれる量子状態の数を D_j 、粒子数を N_j とすれば、 N_j 個の Fermi 粒子が D_j 個の量子状態を占有する場合の数 w_j は、

$$w_j = {}_{D_j}C_{N_j} = \frac{D_j!}{N_j!(D_j - N_j)!}$$

で与えられる。ただし、 $N_j \leq D_j$ である。また、Boltzmann 定数を k とすること。

- (1) 総粒子数 N と総エネルギー E_{total} を、 N_j と E_j を用いて表せ。
- (2) 全系の状態は、 E_j に含まれる粒子数 N_j の組 $\{N_j\} = (N_1, N_2, \dots, N_j, \dots)$ で指定される。全系の場合の数 $W(\{N_j\})$ を、 N_j と D_j を用いて表せ。
- (3)
 - (a) この系のエントロピー S を、全系の場合の数 $W(\{N_j\})$ を用いて表せ。
 - (b) この系のエントロピー S を、 N_j と D_j を用いて表せ。ここで、次の近似式を利用してよい。

$$x! \approx x^x e^{-x} \quad (x \gg 1)$$

- (4) 平衡分布は最も確からしい配置 $\{N_j^*\}$ により与えられる。最も確からしい配置を与えるための条件は、 N_j の微小変化 δN_j に対して $\delta \ln W(\{N_j\}) = 0$ が成り立つことである。(3)の結果を用いることにより、この条件を、 D_j と N_j と δN_j を用いて書き下せ。
- (5) この系は、総粒子数 N と総エネルギー E_{total} が一定であるという束縛条件を満たさなければならない。
 - (a) δN_j を用いて、総粒子数 N 一定に対応する束縛条件を書き下せ。
 - (b) δN_j を用いて、総エネルギー E_{total} 一定に対応する束縛条件を書き下せ。
 - (c) (4)、(5) (a)、(5) (b)で求めた3つの条件を同時に満たす配置 $\{N_j^*\}$ は、Lagrange の未定乗数法により求められる。(5) (a)と(5) (b)で求めた束縛

条件に、それぞれ、 a と b を掛けることにより、 $\{N_j^*\}$ を求めるための条件式を書き下せ。

- (d) 前項(c)で求めた条件式を N_j^* について解け。未定乗数 a と b は、そのまま残しておいてよい。また、横軸を E_j 、縦軸を $\frac{N_j^*}{D_j}$ として、求めた分布の概略を図示せよ。

第5問

下図のように、 x 軸上に等しい間隔 a で並んだ N 個の格子点からなる一次元格子を考える。電子はこの格子が作る周期的ポテンシャル $U(x)$ のもとで運動する。一電子の波動関数は、周期的境界条件 $\psi(x + Na) = \psi(x)$ を満たすものとする。このとき、以下の問いに答えよ。ただし、 N は十分に大きいものとする。また、電子の質量を m 、プランク定数を 2π で割った定数を \hbar とする。



(1) まず、 $U(x) = 0$ の場合を考える。

- (a) 波動関数 $\psi(x) = \varphi_k(x)$ とその固有エネルギー E を求めよ。ここで、 k は波数ベクトルである。
- (b) 状態密度を E の関数として求めよ。

(2) (1) で求めた $\varphi_k(x)$ と $\varphi_{k'}(x)$ に関する $U(x)$ の行列要素を、以下のように定義する。

$$U_{k'k} = \int_0^{Na} \varphi_{k'}^*(x) U(x) \varphi_k(x) dx$$

$U(x)$ は、係数 u_K を用いて、次のようにフーリエ級数に展開できる。

$$U(x) = \sum_K e^{iKx} u_K$$

ここで、 K は逆格子ベクトルである。このことを用いて、 k と k' の差がどの逆格子ベクトルとも一致しない場合には、 $U_{k'k} = 0$ となることを示せ。

(3) ポテンシャルエネルギーを $U(x) = -U_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$ とする。ここで、 U_0 は正の小さな実数である。

- (a) ブリルアン帯境界での波動関数を、 $\psi(x) = b\varphi_k(x) + c\varphi_{-k}(x)$ と近似する。固有エネルギーと、対応する規格化された波動関数を求めよ。
- (b) 波動関数の振幅の 2 乗 $|\psi(x)|^2$ の概形を図示せよ。格子点を明示すること。
 $|\psi(x)|^2$ と固有エネルギーとの関係を議論せよ。
- (c) 第一ブリルアン帯において、最低エネルギーを持つバンドの概形を示せ。この系の電子数 n が $2N$ 以下であるとき、金属、絶縁体となるそれぞれの条件について簡単に述べよ。

第6問

(1) 不飽和炭化水素のアリルラジカル ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$)、シクロプロペニルカチオン (C_3H_3^+)、シクロプロペニルアニオン (C_3H_3^-)、シクロプロペニルラジカル ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$) について、単純ヒュッケル法を用いて π 分子軌道を考える。 π 分子軌道 Ψ は、各炭素原子の $2p_z$ 軌道 χ_i ($i=1, 2, 3$) の線形結合で表される。各化学種のクーロン積分を α 、共鳴積分を β (< 0) とし、重なり積分はゼロとする。以下の問いに答えよ。

- アリルラジカル ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$) について、 π 分子軌道のエネルギー、電子配置、規格化した波動関数を求め、図1のエチレンを参考にして波動関数の概形の図とともに示せ。
- アリルラジカル ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$) における π 電子の非局在化エネルギーを求めよ。
- シクロプロペニルカチオン (C_3H_3^+) について、 π 分子軌道のエネルギーを求め、電子配置を示せ。
- シクロプロペニルカチオン (C_3H_3^+)、シクロプロペニルアニオン (C_3H_3^-)、シクロプロペニルラジカル ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$) について、 π 電子の非局在化エネルギーを求め、3つの化学種を非局在化エネルギーが大きい方から順に並べよ。

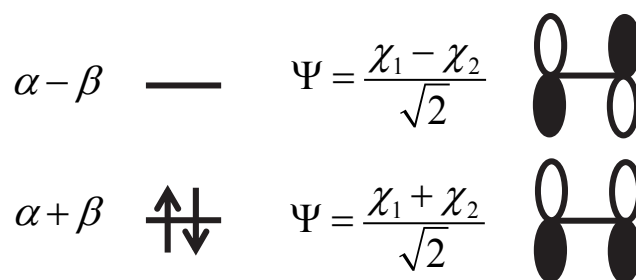
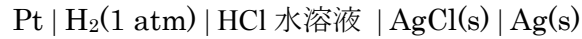


図1 エチレンの π 分子軌道 (HOMO と LUMO) のエネルギー準位、電子配置および波動関数とその概形

(2) 以下のような電池を考える。



HCl 水溶液の質量モル濃度は、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ である。この水溶液の平均活量係数 γ_{\pm} は、25 °C において、デバイーヒュッケルの極限法則に従い以下の式で表される。

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ \cdot z_-| \cdot \left[\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\ominus} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 z_i はイオンの電荷数、 b_i はイオンの質量モル濃度、 b^\ominus は標準状態における質量モル濃度 (1 mol kg^{-1}) である。 $i = +$ は正イオン、 $i = -$ は負イオンを表す。また、AgCl 電極の標準電極電位は、標準水素電極を基準として 0.222 V である。ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。以下の問いに答えよ。

- (a) この電池において、各電極で生じる反応を化学反応式で示せ。
- (b) この電池の 25 °C における起電力を求めよ。また、25 °C におけるこの電池反応のギブスエネルギーの変化 ΔG を求めよ。

第7問

- (1) 水相 (W) と有機相 (O) により溶質 S の分離操作を行う。溶質がいくつかの異なった化学種 (S_1, S_2, \dots) として存在する場合の溶質 S の分配比 D_s は、次のように表される。

$$D_s = \frac{[S_1]_O + [S_2]_O + \dots}{[S_1]_W + [S_2]_W + \dots}$$

ただし、添え字の W と O は、それぞれ、水相と有機相を表す。フェノールを HA で表すとき、フェノールの分配定数 K_D および酸解離定数 K_a は、それぞれ、

$$K_D = \frac{[HA]_O}{[HA]_W} \quad \text{および} \quad K_a = \frac{[H^+]_W [A^-]_W}{[HA]_W} \quad \text{である。}$$

- (a) K_D と K_a および水相における水素イオン濃度 $[H^+]_W$ を用いて、フェノールの分配比 D_1 を表せ。
- (b) $\log_{10} D_1$ は、水相の pH の関数として変化する。 $\log_{10} D_1$ と pH の関係を、pH が低い場合と高い場合について、適切な近似を用いてそれぞれ示せ。また、 $\log_{10} D_1$ の概形を pH の関数として描け。
- (c) ピリジンの分配比 D_2 について (b) と同様の考察を行い、 $\log_{10} D_2$ の概形を pH の関数として描け。
- (d) フェノールとピリジンの混合物を効率よく分離する方法を説明せよ。
- (2) 溶液中の溶質の濃度と光の吸収の関係は、ランベルト-ベール (Lambert-Beer) の法則で記述される。
- (a) モル吸光係数 ε 、モル濃度 C 、光路長 l を用いて、吸光度 $A = -\log_{10}(I/I_0)$ を表せ。ただし、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。 $\log_{10} e$ などの定数は残してよい。
- (b) 原子や分子が光を吸収したのち、ある遷移確率 ϕ_f で放射遷移し発光する場合、発光強度 I_f を I_0 、 ε 、 C 、 l 、 ϕ_f で表せ。さらに、 C が非常に小さいとして近似した結果を示せ。
- (3) ポリアクリルアミドゲル電気泳動は、タンパク質の分離に広く用いられている。
- (a) タンパク質のみの電気泳動において、タンパク質の泳動の最も支配的な要素は何か説明せよ。
- (b) タンパク質の電気泳動では、Sodium dodecyl sulfate (SDS) が用いられることがある。SDS の役割を説明せよ。
- (c) ポリアクリルアミドゲル電気泳動において、SDS を用いたタンパク質の分離の機構を説明せよ。

(4) X線光電子分光法 (XPS) は、固体表面の電子状態を調べる手法として使われている。

- (a) 図1のスペクトル中で **A**、**B**、**C** で示されているピークの帰属を答えよ。
- (b) **D** では、ステップ状に強度の増加がみられる。この構造の起源を説明せよ。
- (c) XPS の分析深さは何によって決まるか説明し、XPS を表面の組成分析に用いることができる理由を説明せよ。
- (d) XPS を用いて非破壊で深さ方向の組成分布を調べる方法について説明せよ。

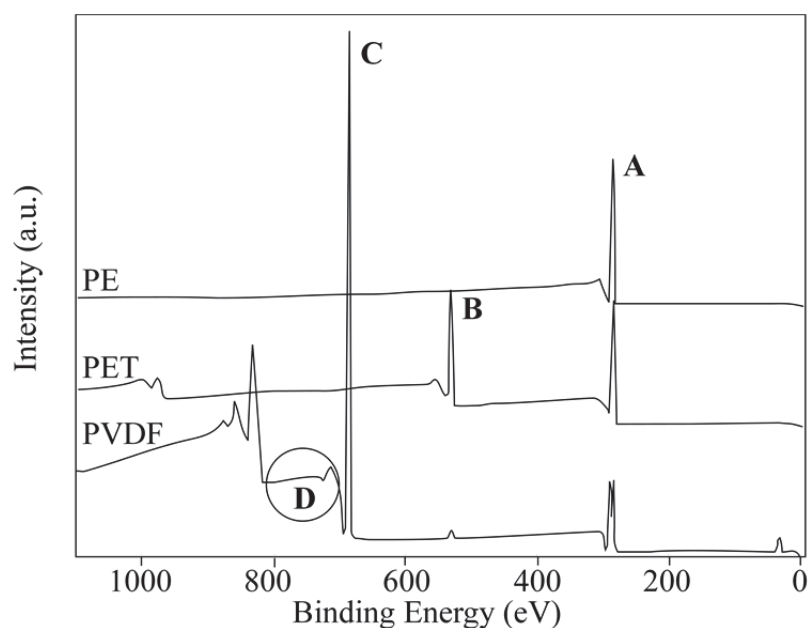
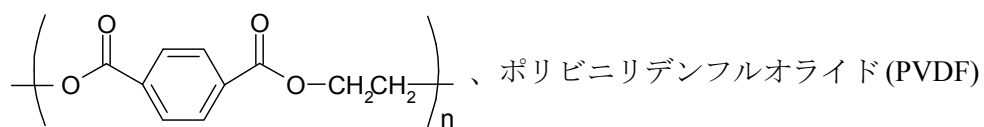


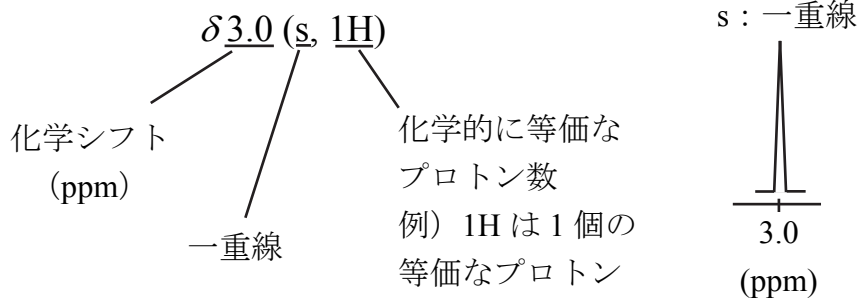
図1 ポリエチレン (PE) $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_n$ 、ポリエチレンテレフタレート (PET)



ポリビニリデンフルオライド (PVDF) $\left(\text{CH}_2\text{CF}_2\right)_n$ の XPS スペクトル。

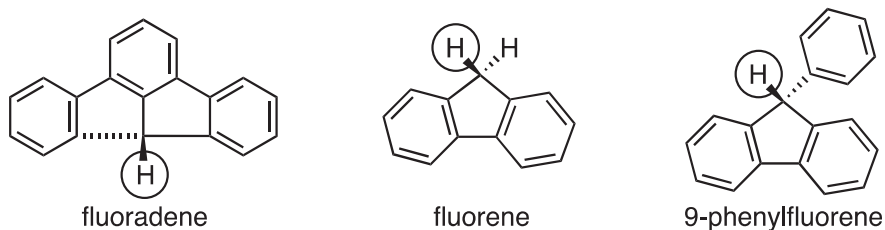
第8問

- (1) 次の分子式およびスペクトルデータから、それぞれの分子の構造を推定せよ。
また、構造決定の過程を説明せよ。ただし、化学シフト δ は、テトラメチルシランのプロトンの値を内部標準 (0 ppm) とする。また、シグナルの分裂は、s : 一重線、t : 三重線、m : 多重線、とする。

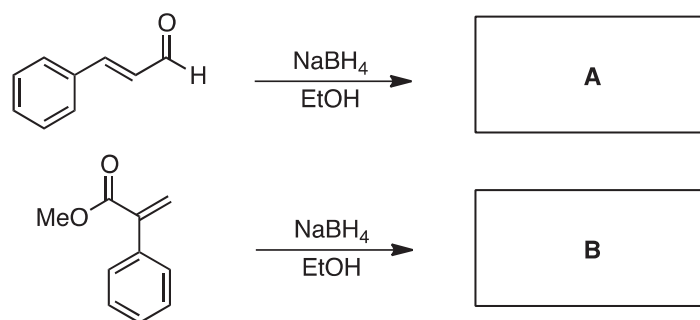


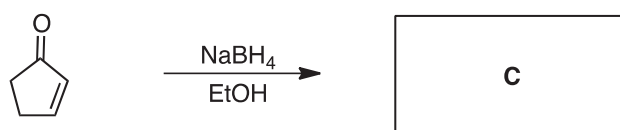
- (a) $C_4H_8Br_2$, 1H NMR: δ 1.9 (s, 6H), 3.9 (s, 2H)
 (b) $C_9H_{10}O_2$, 1H NMR: δ 2.8 (t, 2H), 2.9 (t, 2H), 7.3 (s, 5H), 12 (s, 1H), IR: 3300–2500, 1700, 1220, 702 cm^{-1}
 (c) C_6H_{10} , 1H NMR: δ 1.5 (m, 4H), 1.9 (m, 4H), 5.4 (m, 2H)

- (2) 次の化合物について、○で囲んだ水素に注目して、各化合物の酸性度が強い順に並べよ。また、理由を簡単に述べよ。

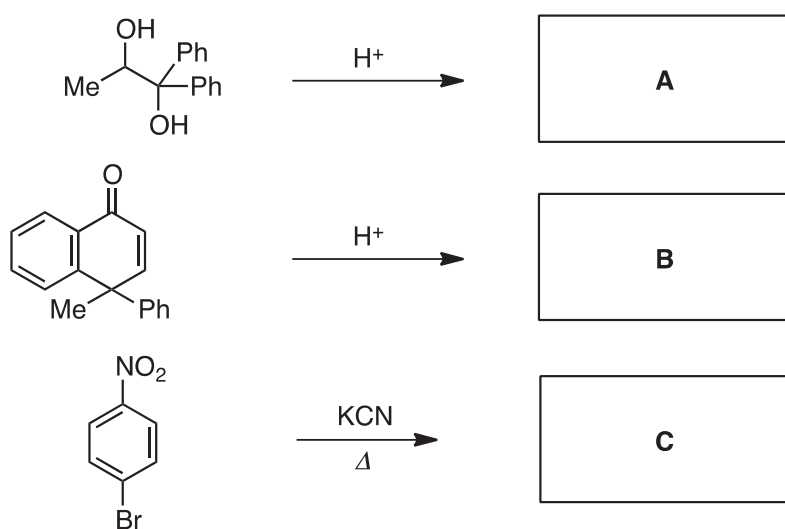


- (3) 次の反応の主生成物 A～C を示せ。

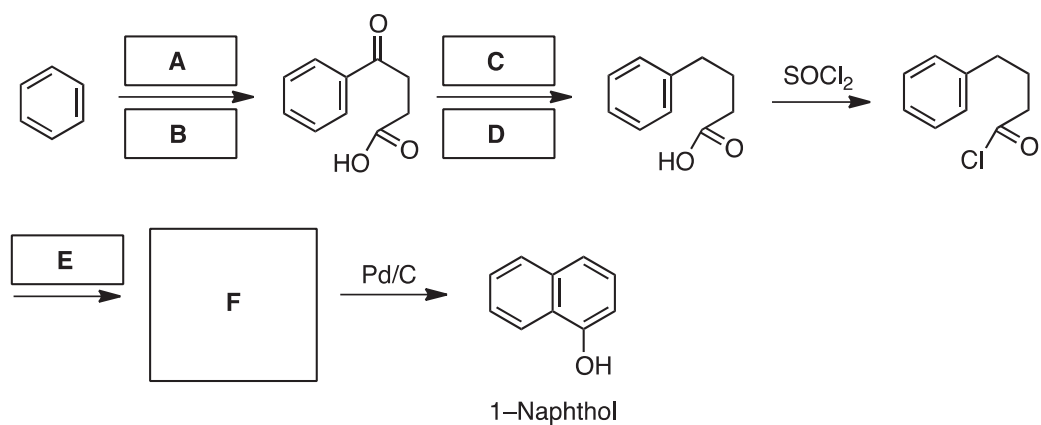




(4) 次の反応の主生成物 **A**~**C** および反応機構を示せ。



(5) 1-ナフトールは、ベンゼンから 5 ステップで合成可能である。空欄 **A**~**F** を埋めて、反応スキームを完成せよ。



第9問

以下の問いに答えよ。

- (1) 図1は、Rb～Agの融点を示している。図の実線が示すように、融点は山型の形状を描いて変化する。各金属の電子配置や結合の起源を考えて、この理由を説明せよ。
- (2) Dulong-Petitの法則によると、固体のモル比熱は $3R$ である。ここで、 R は気体定数($R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)である。多くの金属の室温でのモル比熱は、この法則に従っている。一方、ダイヤモンドの室温でのモル比熱は、 $6.18 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、この法則から大きくはずれている。この理由を説明せよ。
- (3) 遷移金属イオンが正八面体配位子場中におかれているとき、5つの3d軌道がどのように分裂するか示し、3d軌道の形と分裂の関係を説明せよ。また、正八面体配位子場がヤーン-テラー歪みで変形して対称性が D_{4h} になったとき、3d軌道の分裂がどのように変わるかを説明せよ。
- (4) 図2は、2価金属の塩化物 MCl_2 の格子エネルギーを金属の種類に応じてプロットしたものである。この図から、格子エネルギーは、①破線で示すように右肩上がりになること、②実線で示すように2コブの山型を描くこと、という2つの特徴をもつことがわかる。それぞれの理由を説明せよ。ただし、これらの塩化物中では、金属イオンは塩化物イオンの八面体配列に囲まれている。
- (5) ある正八面体型 M^{2+} 錯体の磁気モーメントは、金属イオン1個あたり $3.9 \mu_B$ であった。ここで、 μ_B はボーア磁子である。これにあてはまる金属イオンを、ScからCuまでの3d遷移金属の中からすべて選び、その理由を述べよ。磁気モーメント μ は、

$$\mu = \left\{ \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\} \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

で表される。ここで、 S 、 L 、 J は、それぞれ、スピン量子数、軌道角運動量量子数、全角運動量量子数である。

- (6) 遷移金属は、一酸化炭素と反応してカルボニル錯体を作る。18電子則によると、化学式 $Co_2(CO)_8$ で表されるカルボニル化合物には2種類の構造異性体が考えられる。それぞれについて、構造を図示し、18電子則を満たしていることを示せ。また、この2つを実験的に区別する方法を100字程度で説明せよ。

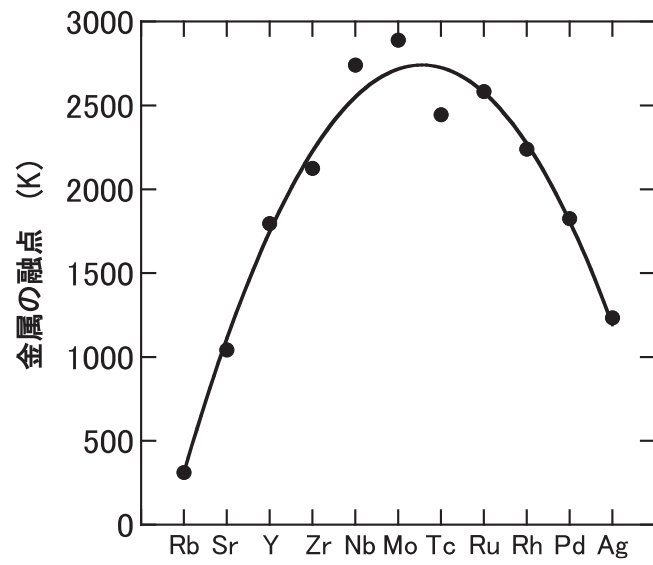


図 1

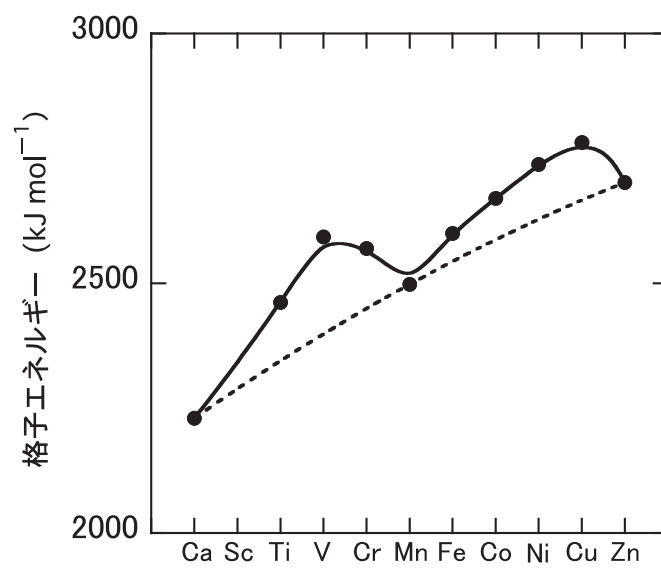


図 2

第 10 問

以下の問いに答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。 \ln は自然対数、 \log は常用対数である。

[1]

A-B 二元系溶液の成分 A、B のモル分率を x_A 、 x_B 、部分モルギブスエネルギーを \bar{G}_A 、 \bar{G}_B とする。A-B 二元系溶液で、定温、定圧ではギブス・デュエムの式

$$x_A d\bar{G}_A + x_B d\bar{G}_B = 0$$

が成り立つ。

(1) A-B 二元系溶液の成分 A が希薄である濃度範囲では、成分 A の純物質基準の活量 a_A は $a_A = \gamma_A^\circ \cdot x_A$ で表される。ここで、 γ_A° は成分 A の活量係数で一定である。このとき、成分 B の純物質基準の活量 a_B は $a_B = x_B$ (理想溶液の挙動) となることを導出せよ。

(2) ギブス・デュエムの式 $x_A d\bar{G}_A + x_B d\bar{G}_B = 0$ より、 $x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B = 0$ を導出せよ。ここで、 γ_A 、 γ_B は成分 A、B の純物質基準の活量係数である。

(3) A-B 二元系溶液の成分 A の純物質基準の活量係数 γ_A は、温度 $T = 800 \text{ K}$ で

$$\ln \gamma_A = 0.75x_B^2 - 0.25x_B^3$$

と表される。成分 B の純物質基準の活量係数 γ_B を x_A の関数として表せ。

(4) 純液体 B の蒸気圧 P_B° は

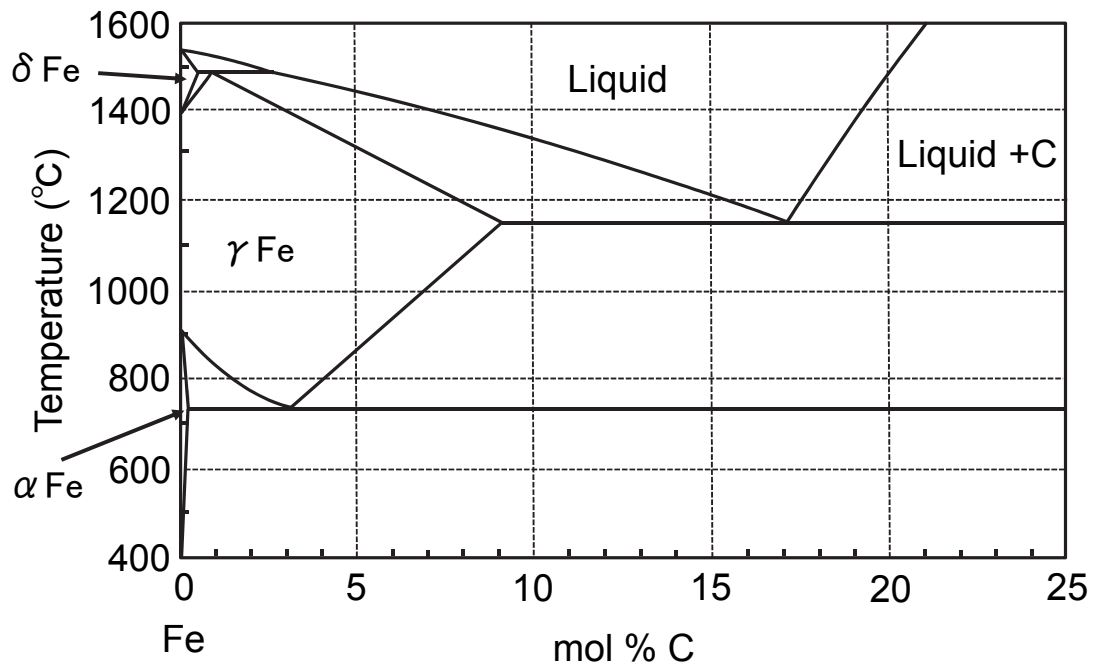
$$\log P_B^\circ (\text{atm}) = -\frac{7000}{T} - 1.20 \log T + 9.50$$

と表される。ここで、 T は絶対温度である。(3) の結果を用いて、温度 $T = 800 \text{ K}$ で 30 mol%A - 70 mol%B 二元系溶液の成分 B の蒸気圧を求めよ。

[2]

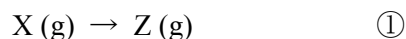
図は、鉄－炭素(Fe－C)二元系状態図である。原子量は、C:12.0、Fe:55.8である。

- (1) α 鉄、 γ 鉄中に炭素はどのような形で固溶するか説明せよ。
- (2) α 鉄中炭素の溶解度が γ 鉄中炭素の溶解度より小さい理由を説明せよ。
- (3) 800 °C での γ 鉄中炭素の溶解度(mass%)はいくらか。
- (4) 1300 °C での溶融鉄中炭素の溶解度(mass%)はいくらか。
- (5) 1600 °C で炭素を1 mass% 含む溶融鉄を、平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却する。冷却中の相の組織の変化を説明せよ。



第 11 問

温度 T_0 の環境に設置された、外径 $2r_0$ 、内径 $2r_1$ の直円管の中を気体が流れている。この気体には物質 X が含まれており、気体中で発熱を伴う不可逆反応 ① が進行して物質 Z が生成する。そのため、気体から定常的に熱が放出されており、定常状態における気体の温度は T_1 である。以下の問いに答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。反応 ① における括弧内の g は気相を表す。管の外径に比べて直円管は十分に長いため、直円管の端面の影響は無視できるものとする。また、この気体と直円管の間、および、直円管と環境の間の熱伝達係数は十分に大きいものとする。温度は絶対温度で表す。



- (1) 図 1 に示す円柱座標系（半径方向： r 、円周方向： θ 、中心軸方向： z ）を考えたとき、直円管の壁内（ $r_1 \leq r \leq r_0$ ）の温度分布を表す式を導出せよ。直円管の熱伝導率は λ_1 である。なお、円柱座標系における固体中の定常状態の熱伝導方程式は、以下の通りである。

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$$

$$\mathbf{q} = (q_r, q_\theta, q_z)$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

ここで、 q_r 、 q_θ 、 q_z はそれぞれ r 方向、 θ 方向、 z 方向の熱流束、 λ は熱伝導率、 T は温度である。

- (2) 直円管壁を通して直円管の内部から外部に輸送される、直円管の単位長さ、単位時間あたりの熱量を求めよ。

(3)

- (a) 反応 ① の反応速度定数を測定したところ、 320 K で $2.30 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 500 K で $1.20 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。反応速度定数の温度依存性が Arrhenius の式で表されるとき、反応 ① の活性化エネルギー $E (\text{J mol}^{-1})$ を求めよ。
- (b) $T_0 = 300 \text{ K}$ 、 $r_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、 $r_1 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、 $\lambda_1 = 1.00 \times 10^2 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のとき、 $T_1 = 350 \text{ K}$ であった。いま、直円管の材料を変更して気体の温度を上げ、反応 ① の反応速度を 3 倍にしたい。 $T_0 = 300 \text{ K}$ で、直円管の外径および内径を上記と変えないとき、選択すべき直円管材料の熱伝導率 $\lambda_N (\text{J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1})$ を求めよ。

(4) 以下の各材料を、熱伝導率が高い順に並べよ。

- ・石英ガラス
- ・アルミニウム
- ・18-8 ステンレス鋼
- ・銅

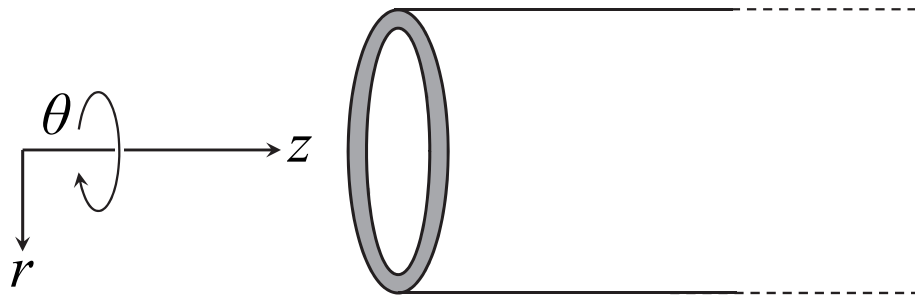


図 1

第 12 問

面心立方 (fcc) 構造を有する金属結晶について、以下の問いに答えよ。

- (1) 最近接原子の数、および、第二近接原子の数はいくつか。
- (2) fcc 構造には、八面体格子間位置と四面体格子間位置が存在する。
 - (a) 立方体単位格子中に、これらの格子間位置はそれぞれいくつあるか。
 - (b) この金属原子が半径 r の剛体球であり、最近接原子は互いに接しているものとする。八面体および四面体格子間位置に入りうる最大寸法の剛体球の半径を、この金属原子の半径 r を用いて計算せよ。その計算過程も明記すること。
- (3) この金属結晶の (hkl) 面の結晶構造因子を計算せよ。その計算過程も明記すること。また、その結果から、この金属結晶の面指数 (100) と (110) の X 線回折線が出現しないことを説明せよ。
- (4) 金属結晶の塑性変形には、転位の運動が大きな役割を果たしている。
 - (a) 代表的な転位である、刃状転位、および、らせん転位について説明せよ。
 - (b) 完全転位と不完全転位の相違点を説明せよ。
- (5) 一般に、金属結晶の塑性変形は、原子の最密充填面の最密方向への結晶すべり変形により進行する。
 - (a) fcc 構造を有する金属のすべり系を示せ。
 - (b) このすべり系ですべり変形が生じる場合、特徴的な不完全転位とともに、ある面欠陥が形成されることがある。このときの不完全転位、および、面欠陥の名称を記し、その面欠陥が生成する機構を述べよ。
- (6) 金属材料の高強度化の設計指針として、(5) で述べた結晶すべり変形の抑制があげられる。この指針をもとにして工業的に用いられている金属材料の高強度化の方法を二つあげ、それぞれについて説明せよ。

第 13 問

以下の問いに答えよ。

- (1) バンドギャップ ε_g を持つ半導体を考える。価電子帯の上端のエネルギーは ε_v 、伝導帯の下端のエネルギーは ε_c であり、 $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ である。伝導電子と正孔を、それぞれ有効質量 m_e と m_h を持つ自由粒子と考える。質量が m でエネルギーが ε の自由電子の状態密度 $D(\varepsilon)$ とフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ は、下記の式で表される。

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

ここで、 T は絶対温度、 $\hbar = h/(2\pi)$ 、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 μ は化学ポテンシャルである。

- (a) 伝導帯の電子の状態密度 $D_c(\varepsilon)$ 、および、価電子帯のホールの状態密度 $D_v(\varepsilon)$ を求めよ。
- (b) (a)の結果を使って、伝導電子密度 n と正孔密度 p を求め、 n と p の積 np が μ に依存しないことを示せ。ただし、 ε_g は $k_B T$ に比べて十分大きく、フェルミ分布はボルツマン分布で近似できるものとする。また、下記の定積分を使って良い。

$$\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx = \frac{1}{2} \pi^{\frac{1}{2}}$$

- (2) 真性半導体の伝導電子密度 n_i と正孔密度 p_i を求めよ。(ヒント : $np = n_i^2$)
- (3) 半導体にドナー不純物をドーピングした場合を考える。ドナー準位のエネルギーを ε_d 、単位体積当たりのドナーの数を N_d とする。1つのドナー準位には、電子が存在しないか、上向きスピンの電子が1つ存在するか、下向きスピンの電子が1つ存在するか、のいずれかである。電子が2つ存在する場合は考えない。したがって、1つのドナー準位に存在する電子の平均の数は、

$$\frac{2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right)} = \frac{1}{2 \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

であり、ドナー準位に存在する電子密度 n_d は、

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

である。また、電荷の中性条件より $n + n_d = p + N_d$ である。以下で、低温から高温に至る 3 つの温度域について考える。ただし、不純物をドーピングした場合においても、(1) (b) で求めた n や p の式が成り立つ。

- (a) 低温で、 $p \ll n \ll n_d$ となる温度域について考える。

$$n + n_d = p + N_d \text{ より、}$$

$$n \approx N_d - n_d = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right)}$$

である。フェルミ分布がボルツマン分布で近似できるので、さらに、

$$n \approx \frac{N_d}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right)$$

と近似して良い。これと (1) (b) で求めた n の表式から μ を消去して、 n を求めよ。

- (b) 高温で、 $n_d \ll N_d$ となる温度域について考える。

(i) $n + n_d = p + N_d$ より、 $n - p \approx N_d$ である。また、(2) より、 $np = n_i^2$ である。この 2 式を連立させることにより、 n を N_d および n_i を用いて表せ。

(ii) $n_i \ll N_d$ となる温度域において、(i) で得られた n はどのように近似できるか答えよ。

(iii) (ii) よりさらに高温で、 $n_i \gg N_d$ となる温度域において、(i) で得られた n はどのように近似できるか答えよ。

- (c) (a) および (b) の結果を用いて、 n の温度依存性を模式的に表せ。ただし、縦軸は n の対数とし、横軸は温度の逆数とせよ。

- (4) シリコン (Si) に、極微量のホウ素 (B) を添加した場合、および、極微量のリン (P) を添加した場合、それぞれについてどのような電子準位が新たにできるか説明せよ。

- (5) 以下のシリコンの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