

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 18 (2006) 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 17 (2005) 年 8 月 24 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 30 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 15 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

図 1 に示すように、質量 M の台車上に、質量 m で大きさを無視できるおもりを載せ、ばね定数 k のばねでつなぐ。台車とおもりは壁に垂直な直線上を運動するとする（この直線を x 軸とし、図 1 の右方向を座標の正とする）。この台車とおもりからなる装置 S を速度 $-V$ で壁に垂直に衝突させる。壁と台車は完全弾性衝突し、一度、台車は壁から離れる（条件によっては、再び衝突する場合もある）。なお、台車とおもり、台車と床面の間には摩擦は働かない。台車の重心の座標を x_1 、おもりの座標を x_2 とする。衝突の直前までは、ばねは自然長でおもりは台車に対して静止していて、 $x_1 = x_2$ であった。以下の問に答えよ。

- (1) 衝突直後の装置 S の重心の速度を求めよ。ただし、衝突時のばねの力による力積は無視できるものとする。
- (2) 壁と台車が離れている間のおもりと台車の運動方程式を書き下せ。
- (3) 衝突後、おもりは台車の上で単振動を始める。この振動の角振動数を求めよ。なお、台車の長さは、おもりの振動振幅に比べて十分長いとする。
- (4) 衝突の時刻を $t = 0$ とし、次に衝突が起きるまでの台車の速度 \dot{x}_1 を時間の関数として求めよ。
- (5) 台車が再び壁と衝突しないための M/m に対する条件を数値的に求めよ。必要ならば下記の関係を用いてよい。

$$\text{任意の実数 } x \text{ に対して } \frac{\sin x}{x} \geq -0.217\dots$$

- (6) $M = m$ の場合、時間が十分経過した後の運動の特徴を説明せよ。

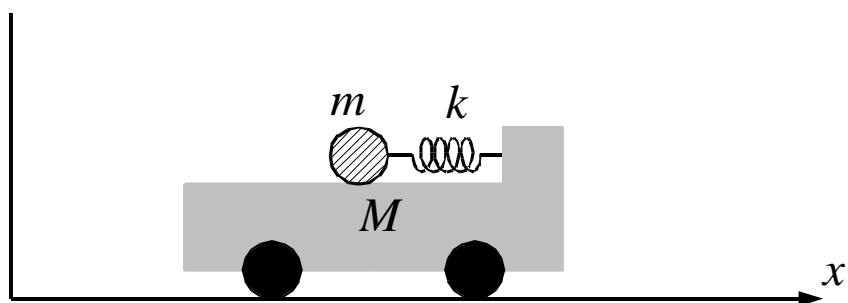


図 1

第2問

透明な媒質の中で発生した電磁波の伝播を考える。図1に示すとおり $x-y$ 面 (y 軸は紙面に垂直) の右側は真空 (誘電率 ε_0)、左側は誘電率 ε_1 ($\varepsilon_1 > \varepsilon_0$) の誘電体であり、透磁率はいずれも μ_0 であるとする。媒質中における電磁波の電場ベクトル \mathbf{E} は、波動方程式

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \varepsilon_1 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$

の解として与えられる。以下では、図1に示すように偏光方向(電場成分の方向)が $x-z$ 面に平行である電磁波(角振動数 ω) についてのみ考える。左側下方向から z 軸に対して角度 θ を持って伝播する平面波の電場(向きは図の矢印方向を正とする)は、

$$E_p(x, z, t) = A_p \exp[-ik_1(x \sin \theta + z \cos \theta) + i\omega t]$$

と表される。ここで A_p は電場の大きさ、 k_1 は電磁波の誘電体内での波数である。

電磁波が界面に入射すると、一部は反射し、一部は透過する。反射波を

$$E'_p(x, z, t) = A'_p \exp[-ik_1(x \sin \theta' - z \cos \theta') + i\omega t],$$

透過波を

$$E''_p(x, z, t) = A''_p \exp[-ik_0(x \sin \phi + z \cos \phi) + i\omega t]$$

として、以下の問に答えよ。ここで、 θ' と ϕ は反射波と透過波の進む角度(図1を参照)、 k_0 は真空中の波数を表す。

- (1) 境界において E_p 、 E'_p 、 E''_p の間にどのような関係が成り立つか。関係式を2

つ書け。ただし全領域で電荷密度 ρ はゼロであるとする。

- (2) (1) の関係式から、反射の法則 $\theta' = \theta$ が成り立つことを証明せよ。

- (3) 屈折の法則 (θ と ϕ の関係) を導け。また、 θ を0からしだいに大きくしていくと、全反射が起こる。その条件を ε_1 と ε_0 を用いて書け。

- (4) 全反射が起きているとき、界面近傍 ($z > 0$) において電場の x 方向成分が

$$E''_x(x, z, t) = A''_x \exp[-ik_2 x - z/s + i\omega t]$$

であると仮定して、 k_2 と s を求めよ。また、その意味を説明せよ。

- (5) このとき、電場の z 方向成分は

$$E''_z(x, z, t) = A''_z \exp[-ik_2 x - z/s + i\omega t]$$

と与えられる。 E''_z/E''_x を求めよ。また、これらの式に基づいて、エネルギーの流れについて説明せよ。

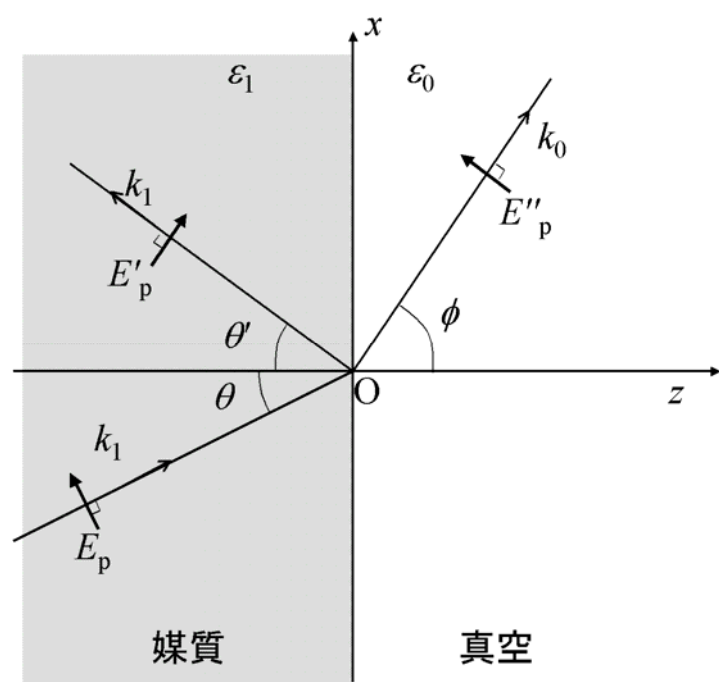


図 1

第3問

図1のような井戸幅 d の非対称な井戸型ポテンシャルを考える。このポテンシャルのもとでの粒子(質量 m)の最低エネルギー E_0 の束縛状態($E_0 < V_0$)について考察する。粒子の運動は、 x 方向に限られるものとする。また、 n は正の整数($n \geq 2$)である。以下では、 V_0 および E_0 を、無次元の正のパラメータ α 、 β を使ってそれぞれ $V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha^2}{d^2}$ 、および、 $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta^2}{d^2}$ と表すことにする。ここで \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。

- (1) 束縛状態が存在するとき、バリア I、バリア II、井戸における波動関数は、それぞれ以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \text{バリア I} \quad (x > d) : \quad & \psi(x) = A \exp(-\kappa x) \\ \text{バリア II} \quad (x < 0) : \quad & \psi(x) = B \exp(\kappa' x) \\ \text{井戸} \quad (0 < x < d) : \quad & \psi(x) = C \cos kx + D \sin kx \end{aligned}$$

κ 、 κ' および k を、 α 、 β 、 d 、 n を用いて表せ。

- (2) $x=0$ における境界条件を、 α 、 β 、 n 、 C 、 D を用いて表せ。
 (3) $x=d$ における境界条件を、 α 、 β 、 C 、 D を用いて表せ。

上記、(2) と (3) の結果から、 α 、 β 、 n の間に以下の関係が成り立つことを導くことができる。

$$\cot \beta = \frac{\beta - \beta^{-1} \cdot \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} \cdot \sqrt{n\alpha^2 - \beta^2}}{\sqrt{\alpha^2 - \beta^2} + \sqrt{n\alpha^2 - \beta^2}}$$

- (4) n が増加するにつれて β はどのように変化するか、定性的に答えよ。また、その物理的理由を簡潔に説明せよ。
 (5) 式が $\beta < \alpha$ で解を持つとき、束縛状態が存在する。このことを使って、 $n=2$ の場合に、束縛状態が存在するための α の条件を求めよ (ヒント: 式の右辺は、 $\beta < \alpha$ において β の増加関数である)。
 (6) $n=4$ のとき、および、 $n=\infty$ のときに、束縛状態が存在するための α の条件を求めよ。

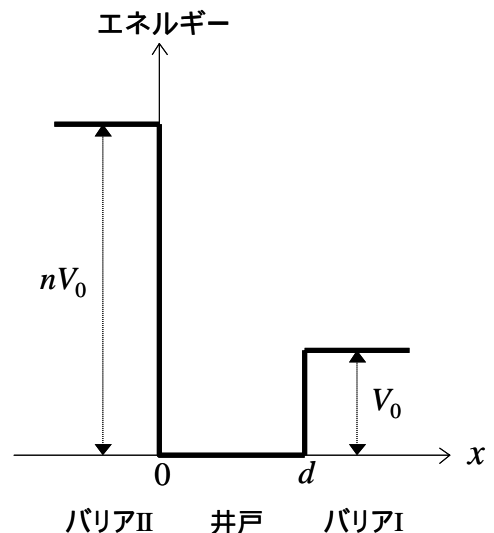


図1

第4問

容積 V の容器内の電磁波が温度 T の熱平衡状態にある。この電磁波を光子気体として扱う。プランク定数を h 、光子の振動数を ν とすれば、この光子はエネルギー $h\nu$ 、運動量 $h\nu/c$ をもつ。 c は光速である。また、光子の数密度分布を $n(\nu, T)$ とすると、電磁波の単位体積あたりの平均エネルギー $u(T)$ は

$$u(T) = \int_0^{\infty} h\nu n(\nu, T) d\nu$$

で与えられる。そして、容器内全体の電磁波の平均エネルギー（内部エネルギー） U は $U = Vu(T)$ となる。以下の問に答えよ。

- (1) 光子が容器の壁と衝突して反射されるとき、壁は光子の運動量変化に相当する力積をうける。壁の法線に対して、角度 θ で入射した振動数 ν の光子 1 個が壁に与える力積を求めよ。壁の反射率を 1 とする。
- (2) 光子の運動方向は等方的であると仮定すると、圧力 p は

$$p = \frac{1}{3}u(T)$$

と表される。これを証明せよ。

- (3) この系のエントロピー S を T と V の関数と考えた時の微分形式

$$dS = \frac{1}{T} [A(T, V)dT + B(T, V)dV]$$

に対して、 A と B を u 、 V 、 T を用いて表せ。

- (4) (3) で求めた A と B を用いて式を表した時、この式が S の全微分となる条件を用いると、 $u = aT^m$ となることがわかる（ a は定数）。 m を求めよ。
- (5) S を T と V の関数として求めよ。ただし、(4) の a を用い、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow 0$ とする。

第5問

図1はステンレス製の定規を上から見た写真である。表面は粗く、鏡面ではない。片側には1 mm おきに目盛りが付いている。その反対側には0.5 mm おきに目盛りが付いている。図2は定規を真横から見た図である。定規の法線方向を z 軸、長手方向を x 軸とする。ビーム径3 mm のレーザー光を図2のように90度に近い入射角で定規に入射し、十分遠い距離 L にあるスクリーンに映った像を観測した。なお、スクリーンは z 軸と平行に置かれている。

- (1) 1 mm おきの目盛りの部分に波長 λ の赤色のレーザー光を入射したところ、反射光を中心としてスクリーンに明るい点列が観測された。以下の問に答えよ。
- (a) 横軸を z 、縦軸を強度にして、スクリーンに映る明るい点列の強度分布の概略を描け。
 - (b) その時の明点の間隔を求めよ。
 - (c) レーザー光の色を赤色から緑色にした。明点の間隔はどう変化するか。
 - (d) 同様に0.5 mm おきの目盛りの部分に入射した。明点の間隔はどう変化するか。
- (2) 入射角 θ をだんだん小さくしていくと、スクリーンに映った明点の点列の間隔、強度、大きさに以下のような変化が観測された。それぞれの理由を簡単に述べよ。
- (a) 明点の間隔が狭くなった。
 - (b) 明点の強度が弱くなった。
 - (c) 明点の大きさが明点の間隔に比べて大きくなった。

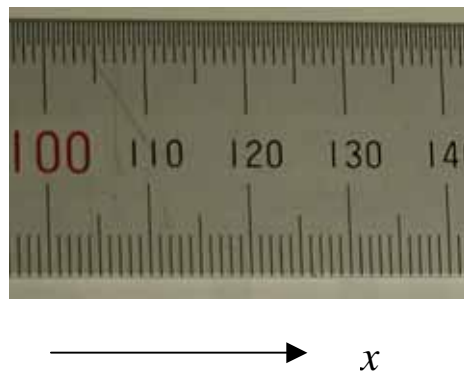


図1

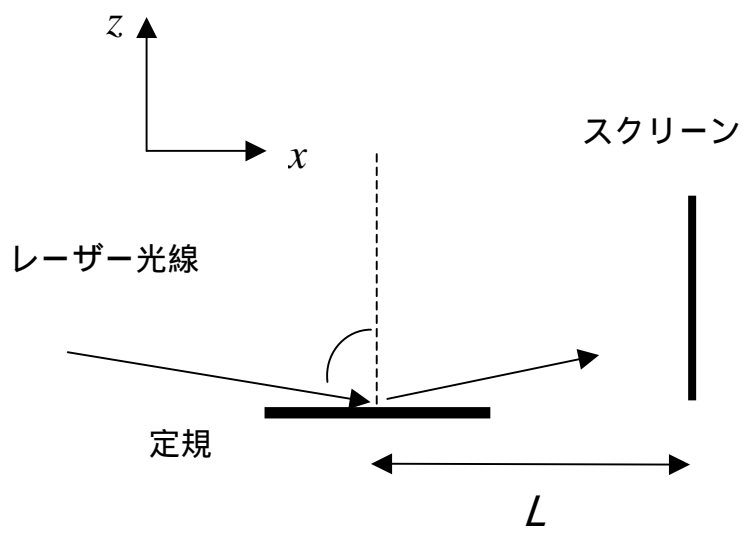
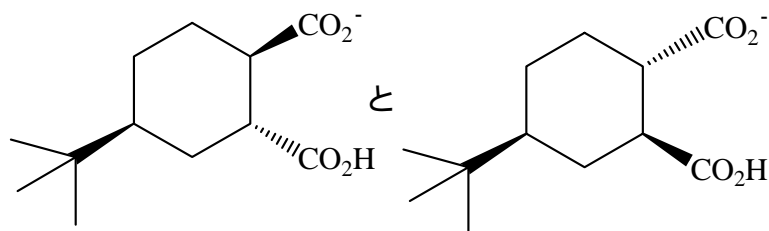


図 2

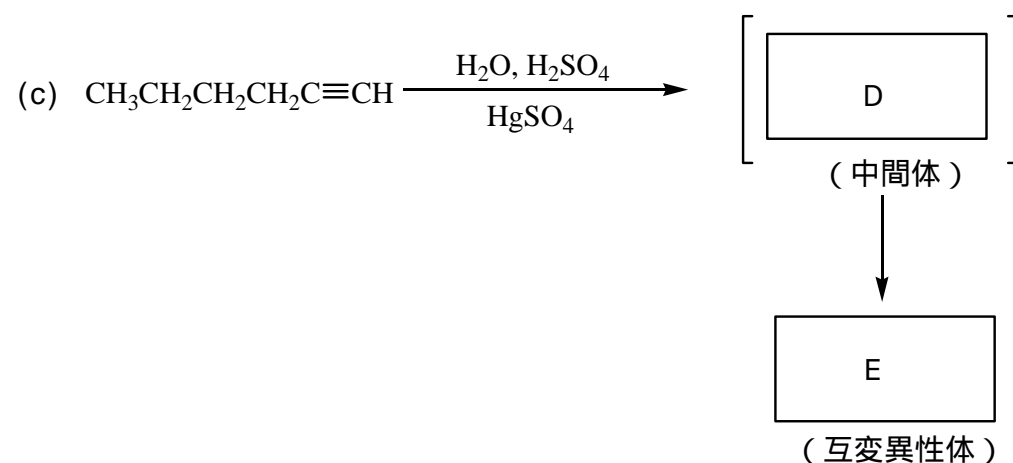
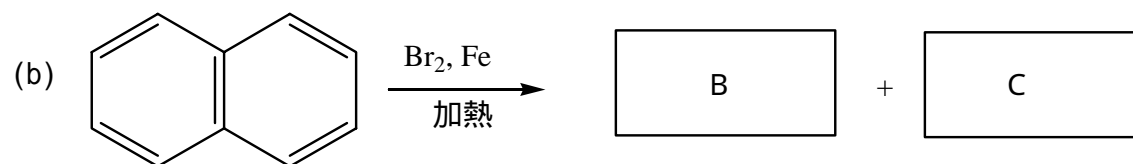
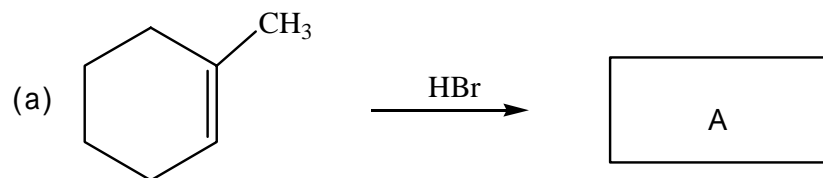
第 6 問

(1) 次の化合物のどちらがより強い酸か、理由と共に述べよ。

- (a) サリチル酸と安息香酸
 (b) *m*-ニトロフェノールと *p*-ニトロフェノール
 (c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ と $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$
 (d)



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



(3) 以下の設問に答えよ。

(a) $(2E,4Z,6E)$ -2,4,6-オクタトリエンおよび $(2E,4Z,6Z)$ -2,4,6-オクタトリエンの構造式を書け。

(b) 図 1 を例として、2,4,6-オクタトリエンの 分子軌道のうち、HOMO および LUMO を示せ。ただし、軌道の大きさは考慮せず、位相のみを考える。

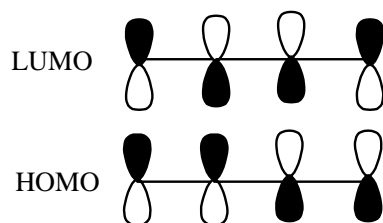


図 1 1,3-ブタジエンの HOMO と LUMO

(c) $(2E,4Z,6E)$ -2,4,6-オクタトリエンの熱および光による環化反応で得られる化合物の立体構造式をそれぞれ示せ。

第7問

配位子が遷移金属イオンに正八面体型で配位すると、d軌道のエネルギー準位が分裂し、分裂が無いときと比較して、3つの軌道_(t_2)のエネルギーが $2\Delta_0/5$ 低下し、2つの軌道_(e_g)のエネルギーが $3\Delta_0/5$ 上昇する。一方で、配位子が正四面体型で配位した場合には、2つの軌道のエネルギーが $3\Delta_t/5$ 低下し、3つの軌道のエネルギーが $2\Delta_t/5$ 上昇する。ここで、 Δ_0 と Δ_t は配位子場分裂のエネルギーであり、 $\Delta_0 = 2\Delta_t$ と近似できる。

以上を参考にして、以下の設問に答えよ。

- (1) 下線部(イ)で示したそれぞれの軌道の概略図を、配位子との位置関係や波動関数の符号が分かるように描け。下線部(ロ)で示したそれぞれの軌道についても、同様に描け。
- (2) 四面体型錯体は、通常、低スピン状態を取らない。その理由を説明せよ。
- (3) 錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性を示すが、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。これら2つの錯体の構造を推定し、電子配置に基づいて磁性の違いを説明せよ。
- (4) 錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のd-d遷移による光の吸収は著しく弱い。その理由を説明せよ。
- (5) スピネル型構造は一般に AB_2O_4 と表され、A位置にある遷移金属イオンには酸素Oが四面体型で配位し、B位置にある遷移金属イオンには酸素Oが八面体型で配位している。 Mn_3O_4 は正スピネル型構造をとり、 Mn^{II} がA位置を占有し、 Mn^{III} がB位置を占有する。一方で、 Fe_3O_4 は逆スピネル型構造をとり、 Fe^{III} はA位置と、B位置の半分を占有し、 Fe^{II} はB位置の残りの半分を占有する。 Mn_3O_4 が正スピネル型構造を、また Fe_3O_4 が逆スピネル型構造をとる理由を、電子配置に基づいて説明せよ。なお、いずれの電子配置も高スピン状態としてよい。

第 8 問

- (1) 二原子分子のポテンシャルエネルギー $u(r)$ を表す経験的関数の一つとしてモース関数がある (式)

$$u(r) = D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r - r_e)] \}^2$$

ここで r は原子間距離、 r_e は平衡原子間距離、 D_e と β は正の定数である。以下の設問に答えよ。

- (a) モース関数の概要を図示せよ。

- (b) 分子の伸縮振動に関する力の定数 $f = \left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)_{r=r_e}$ を、 D_e と β を使って表せ。

- (c) モース関数をポテンシャルエネルギーとするシュレディンガー方程式は解析的に解くことができ、その振動エネルギー準位は、

$$E(n) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

である。ここで、 h はプランク定数、 ν は調和振動子として近似したときの振動数、 n は振動量子数 ($n = 0, 1, 2, \dots$)、 x_e は非調和定数である。基底状態の分子の解離エネルギー D_0 を、(a) で答えた図の中に示せ。

- (d) n が大きくなると、振動エネルギー準位の間隔は次第に狭くなり、解離の極限では $\frac{dE(n)}{dn} = 0$ とみなすことができる。 $h\nu$ と x_e を使って解離エネルギー D_0 を表せ。

- (e) 分光実験により、分子の伸縮振動の基本音と倍音がそれぞれ $h\nu_{(1)}$ と $h\nu_{(2)}$ に観測された。解離エネルギー D_0 を、 $h\nu_{(1)}$ と $h\nu_{(2)}$ により表せ。

- (2) 化学反応の速度定数 k は、一般的に、前指数因子 A と反応の活性化エネルギー E_a の関数として

$$k = A \exp(-E_a / k_B T)$$

式で表される。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。反応機構を調べるために、分子内の原子を同位体で置換し反応速度を測定することがある。反応に関与する分子内の原子を同位体に置換すると、反応速度に違いが生じること (速度論的同位体効果と呼ばれる) を利用して反応機構を知ることができる。CH 結合の切断が律速段階である反応について、速度論的同位体効果を考える。H

原子を D 原子で置換しないときの速度定数 k_H と置換したときの速度定数 k_D を 290 K で比較すると、速度定数の比 (k_H/k_D) は約 8 となる。活性化エネルギーは CH (あるいは CD) 結合の解離エネルギーに等しく、また、前指数因子は同位体に依存しないと仮定して、 k_H/k_D が約 8 になることを示せ。以下の数値 (表 1) を用いよ。

表 1

CH 伸縮振動エネルギー	2900 cm ⁻¹ (= 360 meV)
CD 伸縮振動エネルギー	2050 cm ⁻¹
290 K における $k_B T$	25 meV

第9問

図1、2を参照して以下の設問に答えよ。

- (1) 図1は、水の状態図である。点Aおよび点Dの名称を書け。状態方程式が与えられたとき、点Aでの、圧力、体積、温度はどのように決まるか説明せよ。
- (2) 等圧線E F G H (1 atm)に沿って点Eから点Hまで一定の熱量を与えながらゆっくりと加熱するときの状態変化を考える。時間の関数として温度を測定するとどのようになるか概略図を描き、ギブスの相律に基づいて温度の時間変化を説明せよ。ただし、氷、水、水蒸気の定圧比熱は、それぞれ、2、4、 $2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、温度によらないものとする。氷の融解エンタルピー、水の蒸発エンタルピーはそれぞれ、6、40 kJ mol^{-1} である。
- (3) (2)の過程で、1モルの氷を加熱したとして、エントロピー変化を定量的に説明し、温度の関数として概略を図示せよ。点Eの温度は T_0 とし、必要であれば(2)の数値を用いよ。
- (4) 分子からなる結晶では、 $T=0$ でも0より大きいエントロピー（残余エントロピーと呼ばれる）を示すものがある。これは、分子がエネルギー的に等価な複数の幾何学的配置を結晶中でとることができるためである。氷の残余エントロピーは、 $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であると報告されている。氷の結晶中では、図2にあるように酸素原子は4個の水素原子に四面体的に囲まれ、そのうち2個の水素原子とは結合で、残りの2個の水素原子とは水素結合で相互作用している。氷の結晶構造を参考にして、残余エントロピーが $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となることを説明せよ。ただし、気体定数として $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

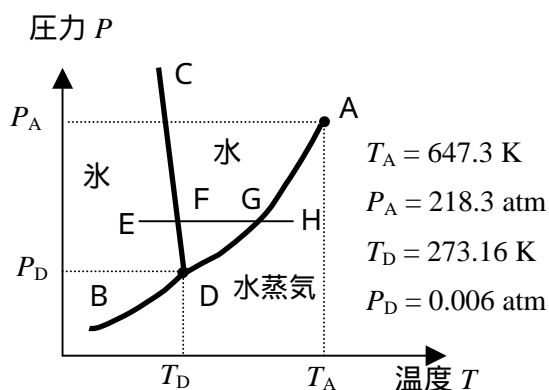


図1

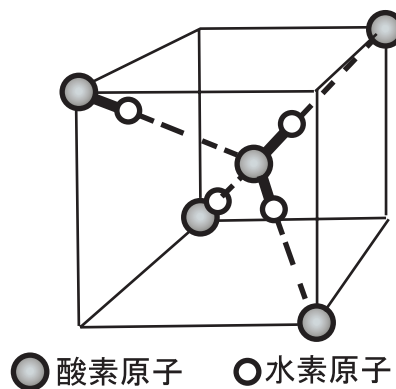


図2

第 10 問

周期表第二周期に属する元素 (Li ~ Ne) からなる等核二原子分子について以下の設問に答えよ。

- (1) 水素分子の場合 (図 1) を参考にして、窒素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図を図示し、電子配置を説明せよ ($1s$ は省略してよい)。また、軌道の性質がわかるように σ や π^* などの記号も加えよ。

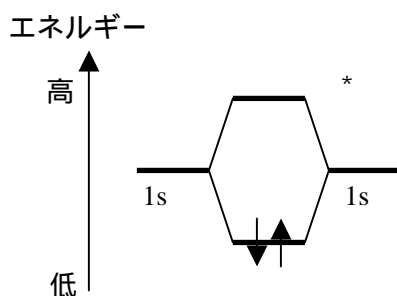


図 1 水素分子の分子軌道エネルギー準位

- (2) 安定に存在しないと思われる分子をすべて答えよ。また、分子軌道論に基づいてその理由を述べよ。
- (3) 常磁性を示すと思われる分子をすべて答えよ。また、分子軌道論に基づいてその理由を述べよ。
- (4) N_2 、 O_2 、 O_2^+ について、分子軌道論を基にそれぞれの結合次数をもとめ、結合解離エネルギーの大きい順に並べよ。
- (5) Li_2 と Li の第一イオン化エネルギーを測定した。分子と原子ではどちらのイオン化エネルギーが小さいか理由を述べて答えよ。 F_2 と F ではどうか同様に予想せよ。

第 1 1 問

液体中の不純物を分離する方法に真空処理法がある。これは不純物の溶質と溶媒の蒸気圧の差を利用して、真空下で溶質と溶媒を分離して精製する方法である。

溶媒 B 中に溶質 A が混じっている溶液がある。この溶液は溶質 A が希薄で理想溶液とする。この溶液を温度 T で真空処理すると、溶質 A の蒸発と同時に溶媒 B の蒸発も起こる。処理開始時に質量 a の溶質 A と質量 b の溶媒 B からなる溶液を真空処理したところ、時間 t 経過後に A が質量 y 、B が質量 z だけ蒸発した。溶液表面での蒸発反応について考える。

溶液の表面積を S 、A、B の 1 mol 当たりの質量を M_A 、 M_B 、A、B のモル分率を x_A 、 x_B 、A、B の純物質の蒸気圧を p_A^0 、 p_B^0 、気体定数を R とする。

なお、真空中への物質 X の蒸発速度（単位時間、単位面積当たりの質量） w は

$$w = \sqrt{\frac{M_X}{2\pi RT}} p_X$$

で表される。ここで、 M_X は X の 1 mol 当たりの質量、 p_X は X の蒸気圧である。

(1) 溶液表面での A の蒸気圧 p_A を、A の純物質の蒸気圧 p_A^0 とモル分率 x_A を用いて表せ。

(2) 溶質 A、溶媒 B の蒸発速度式 $\frac{dy}{dt}$ 、 $\frac{dz}{dt}$ を与えられた記号でそれぞれ表せ。

(3) y と z の関係は $1 - \frac{y}{a} = \left(1 - \frac{z}{b}\right)^n$ の形となることを導き、 n を問題に与えられた記号で表せ。

(4) 真空処理による不純物の除去可能性について、 n の値で分類して説明せよ。

第 1 2 問

Cu-Ni 合金（原子量 Cu=63.6、Ni=58.7）について以下の問に答えよ。（ ）には与えられた語句から適当な語句を入れること。ただし、同一の語句を繰り返し使用しても構わない。

- (1) 図 1 は Cu-Ni 合金の状態図である。図において [A] の元素名は ()、[B] の元素名は () であり、典型的な () の 2 元系である。Cu および Ni の結晶構造はともに () であり、() の結晶構造は () となる。

Ni、Cu、共晶、金属間化合物、全率固溶体、析出物、最密六方格子、体心立方格子、面心立方格子
--

- (2) 図 1 において 30 原子% [B] 組成で冷却を行うとき、1,200 において平衡する液相と固相の質量比率を求めよ。

- (3) 上記の冷却が非平衡状態で行われるとき、組成的過冷却が起こる理由を述べよ。また、このときどのような合金組織が形成されていくか述べよ。

- (4) Cu-Ni 合金の固溶体では Vegard 則が成立する。Cu と Ni の格子定数がそれぞれ 0.352 nm と 0.360 nm であるとき、Cu-20 質量%Ni 合金の格子定数を求めよ。

- (5) 30 質量%程度までの Ni を含む Cu-Ni 合金はキュープロニッケルあるいは () と呼ばれ、身近では硬貨の材料である。() や () に優れており、発電所、海水淡水化プラントあるいは船舶で ()、() などに使われている。

青銅、赤銅、白銅、硬さ、塑性加工性、断熱性、絶縁性、耐腐食性、限流器、抵抗器、復水器、熱交換器

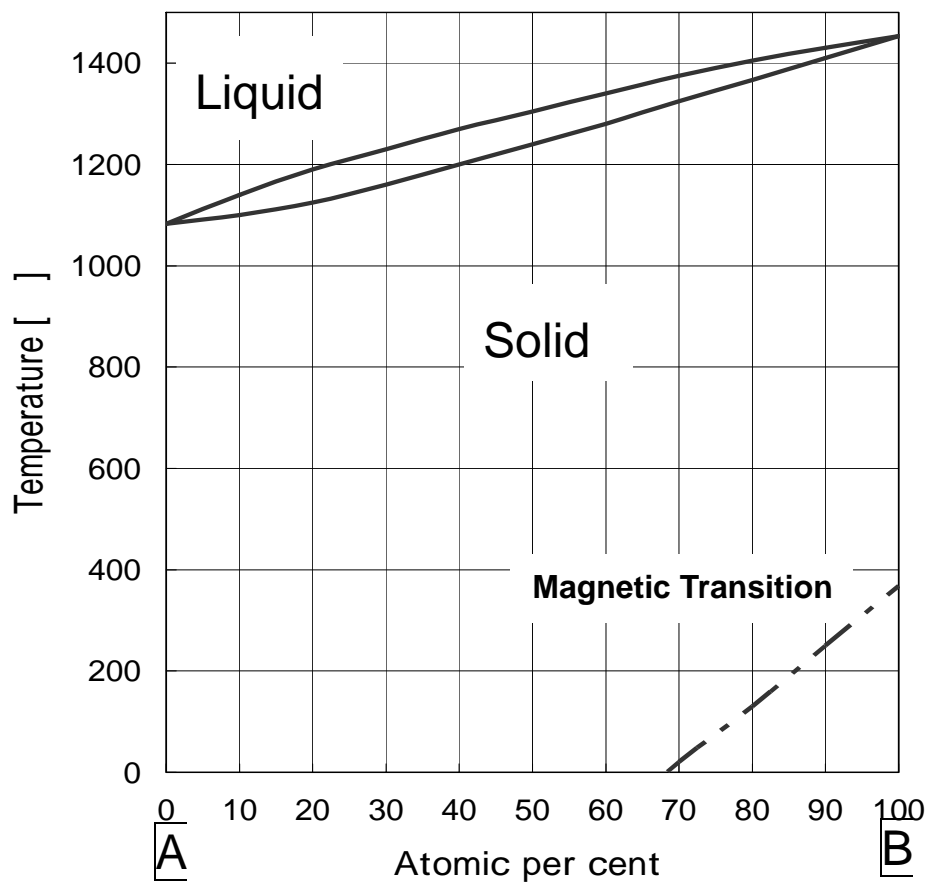


图 1

第 13 問

ダイヤモンドについて以下の問に答えよ。

(1) ダイヤモンドの結晶構造を図に描いて示せ。

(2) ダイヤモンドは、通常、次の反応により合成される。

$\text{C (グラファイト)} \rightarrow \text{C (ダイヤモンド)}$

(a) 900 K においてグラファイトとダイヤモンドが共存する圧力 P を求めよ。

(b) 単一成分系の相変態において、相変態点での圧力 P と温度 T は、下式のような Clausius-Clapeyron の式で記述される関係をもつ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

ここで、 H は相変態におけるエンタルピー変化、 V は相変態における体積変化を表す。この式を導出せよ。

(c) 900 K 近傍の温度領域におけるグラファイトとダイヤモンドの両者が共存する圧力 P を温度 T の関数として表せ。

ただし、以上の問に対して、以下のデータや関係式を用いてもよい。

- 炭素の原子量は、12.0 であり、また、1 atm = 1.01×10^5 Pa である。
- 可逆変化をする系で体積変化以外の仕事をしない場合、以下のような関係で表される。

$$dG = -SdT + VdP \quad dH = TdS + VdP$$

ここで、 G はギブスの自由エネルギー、 S はエントロピーを表す。

- グラファイトからダイヤモンドへの反応において、900 K での標準エンタルピー変化 H_{900}^0 、および、900 K での標準エントロピー変化 S_{900}^0 は、それぞれ、 $1.30 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ 、 $-4.64 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。
- 900 K 近傍の温度領域では、グラファイト、ダイヤモンドを非圧縮性固体とみなしグラファイトからダイヤモンドへの相変態にともなうモル体積変化は $-1.75 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ とする。
- 900 K 近傍の温度領域では、定圧モル比熱 C_p は、グラファイトが $20.8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、ダイヤモンドが $20.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるとする。

(3) グラファイトからのダイヤモンドの合成は、通常、高压高温条件下で行われているが、その理由を述べよ。また、近年、大気圧以下の低压プロセスによるダイヤモンドの合成も各種の方法を用いて行われている。そのプロセス法の名称を具体的に一つ挙げよ。

第 14 問

図 1 から 3 は、Si 結晶、Ge 結晶、GaAs 結晶のバンド構造である。このような結晶中の電子状態を理解するのに、自由電子から出発して弱い周期ポテンシャルを導入する方法（自由電子に近い電子の近似）と、孤立原子の電子状態から出発してそれを重ね合わせる方法（強束縛近似）がある。

強束縛近似での波動関数は下記のように表され、それぞれの原子軌道がバンドを作る。場合によっては、幾つかの原子軌道が混成してバンドを作る。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \varphi_a(\mathbf{r} - \mathbf{l})$$

$\varphi_a(\mathbf{r})$: 原子軌道 ($a = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, \dots$) の波動関数

ここで、 N は原子の総数、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 \mathbf{r} は位置ベクトル、 \mathbf{l} は原子の位置ベクトルである。

この強束縛近似における波動関数は、自由電子に近い電子の近似における波動関数とは大きく異なる。しかし、どちらの近似も、同じ結晶に対しては大まかには同じバンド構造を与え、図のようなバンド構造を定性的に理解することに役立つ。以下の問に答えよ。

- (1) 結晶中の電子の波動関数は、下記のブロッホの定理を満たす必要がある。式の波動関数が、下記の関係を満たすことを示せ。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}') = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}'} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

- (2) 式の強束縛近似の波動関数が、自由電子に近い電子の近似における波動関数と、どのように異なるか答えよ。

- (3) 自由電子に近い電子の近似におけるバンドギャップの起源は、ブリルアン・ゾーンの境界付近の波数を持つ波動関数が定在波を作ると、周期ポテンシャルにより、エネルギーが下がるものと上がるものが生じることによる。強束縛近似におけるバンドギャップの起源を簡潔に説明せよ。

- (4) K 原子の電子配置は、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ であり、K 結晶では 4s バンドの中にフェルミ・エネルギーが位置して金属となっている。Ge 原子の電子配置は、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ であるが、Ge 結晶では μ_F はどのような位置にあり、金属、半金属、半導体、絶縁体のどれになっているか。図も参考にして答えよ。

- (5) Ge 原子の電子配置は、Ga 原子の電子配置と As 原子の電子配置を平均したもの

と同じであり、Ge 結晶と GaAs 結晶は、Ga 原子と As 原子の区別をしなければ結晶構造も同じなので、図からも分かるように両者のバンド構造は似ている。しかし、光学遷移を考えると、Ge 結晶のバンド構造には、Si 結晶と同じように、GaAs 結晶と重要な違いがある。図を参考にして、その違いを答えよ。

(6) トランジスタが発明された際に用いられた半導体材料は Ge 結晶であったが、その後 Si 結晶が主流となった。Ge 結晶が使われなくなった理由を簡潔に述べよ。

(7) Si 結晶が使えない GaAs 結晶の典型的な用途を一つ挙げよ。また、その理由をバンド構造から簡潔に説明せよ。

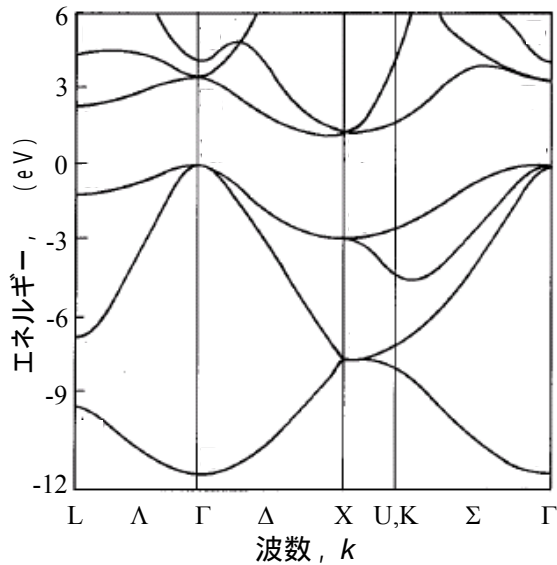


図1 Si 結晶のバンド構造

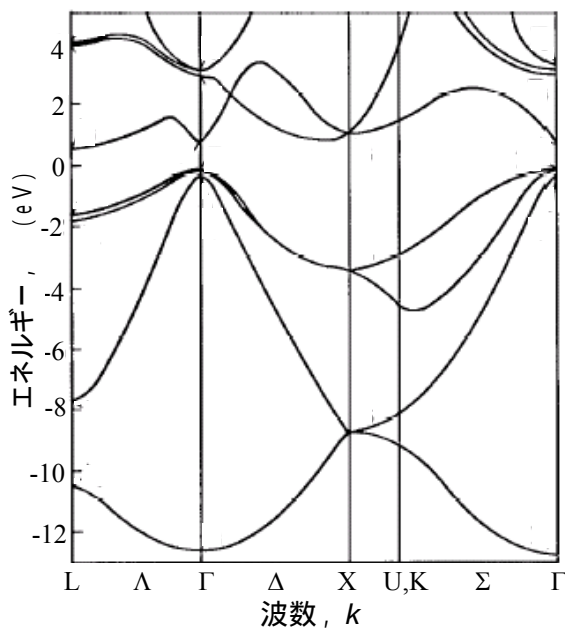


図2 Ge 結晶のバンド構造

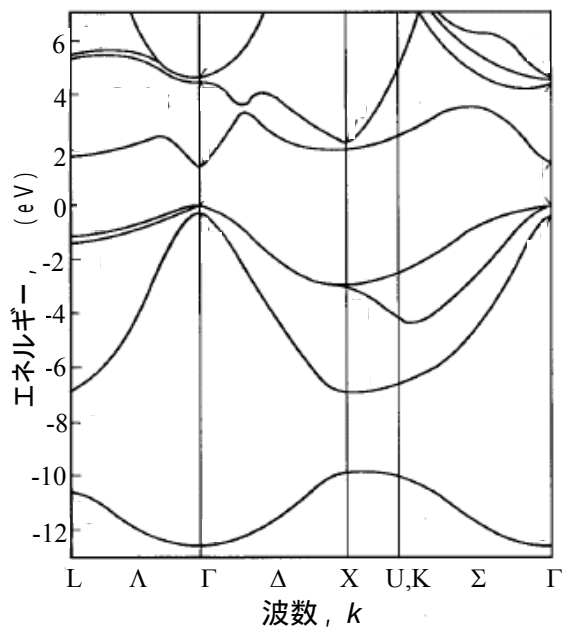


図3 GaAs 結晶のバンド構造

第 15 問

不定比性を有する酸化物には、ある条件下において半導体の性質が現れることがある。以下の問に答えよ。

(1) CeO_2 を還元雰囲気下で熱処理を行うと半導体の性質が現れる。このとき、主な空孔は酸素空孔であるものとする。

(a) 半導体の性質が現れる理由を説明せよ。

(b) 温度一定のもと、この半導体の電気伝導率 σ を、酸素分圧を変化させて測定した。このとき、電気伝導率 σ が酸素分圧 P_{O_2} に対して以下のような関係となる酸素分圧の範囲が存在した。

$$\sigma \propto P_{\text{O}_2}^n$$

ここで、 n の値は、 $-\frac{1}{4}$ である。このような関係が現れる理由について、反応式を適宜用いて説明せよ。

(c) (b)とは異なるある酸素分圧の範囲では、式において $n = -\frac{1}{6}$ となる関係が現れた。このような関係となるときの酸素分圧の範囲は、(b)のような関係となる酸素分圧の範囲と比較して、どのように異なるか説明せよ。

(2) BaTiO_3 に、添加剤として適量の Nb_2O_5 を固溶させると、半導体の性質が現れる。このとき、NbはTiサイトを置換するものとする。

(a) Nb_2O_5 を固溶させることにより半導体となる理由を述べよ。

(b) 固溶させた Nb_2O_5 がすべて半導体の性質の出現に関与するわけではない。この理由を点欠陥の生成という観点から説明せよ。

(c) このような半導体の性質を持つ BaTiO_3 多結晶体は、どのような電気的特性をもつかその名称とともに説明せよ。