

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 25（2013）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 24（2012）年 8 月 21 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

半径 a 、質量 M の一様な円柱が水平な床の上を滑ることなく速さ v で転がっている。円柱がゆるやかな斜面（図 1）または段差（図 2）を越えて、高さ h ($h < a$) の水平な床面に上ることを考える。円柱の中心軸 O のまわりの慣性モーメント I_0 は、 $I_0 = \frac{1}{2}Ma^2$ である。重力加速度を g とする。以下の問に答えよ。

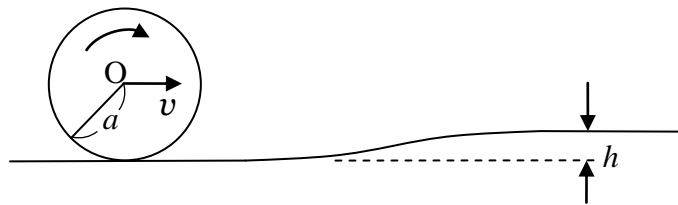


図 1

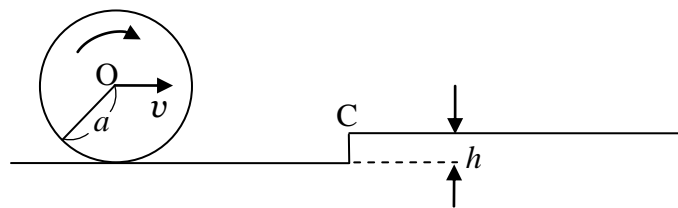


図 2

- (1) 最初に、円柱が斜面または段差の手前を転がっているときを考える。
 - (a) 円柱の運動エネルギー E_0 を求めよ。
 - (b) 円柱の中心軸 O のまわりの角運動量の大きさ L_0 を求めよ。
- (2) 円柱が、滑ることなく図 1 の斜面を上り、高さ h の床面に達する場合を考える。
ただし、このとき円柱は斜面と常に一直線で接しているとする。
 - (a) 斜面を上りきるために必要な速さ v の条件を求めよ。
 - (b) 斜面を上りきった後、高さ h の床面を転がるときの速さ v_1 を求めよ。

(3) 円柱が、図 2 の高さ h の段差を、段差の頂点 C から離れず、また滑らずに上る場合を考える。

- (a) 段差の手前を転がっているとき、段差の頂点 C のまわりの円柱の角運動量の大きさ L_C を求めよ。

ヒント：剛体の重心のまわりの角運動量を L_O 、剛体の質量を M 、重心の並進運動の速度を \mathbf{v} としたとき、任意の点 P のまわりの角運動量 L_P は、 $L_P = L_O - \mathbf{r}_P \times M\mathbf{v}$ と表すことができる。ただし、 \mathbf{r}_P は重心を基点としたときの点 P の位置ベクトルである。

- (b) 図 3 に示すように、円柱が段差に到達した直後に、円柱が C 点のまわりで回転を始めるときの角速度 ω' を求めよ。

ヒント：剛体の重心を通る回転軸のまわりの慣性モーメントを I_0 としたとき、それに平行な任意の回転軸のまわりの慣性モーメント I は、 $I = I_0 + Md^2$ で与えられる。ここで、 M は剛体の質量、 d は 2 つの回転軸間の距離である。

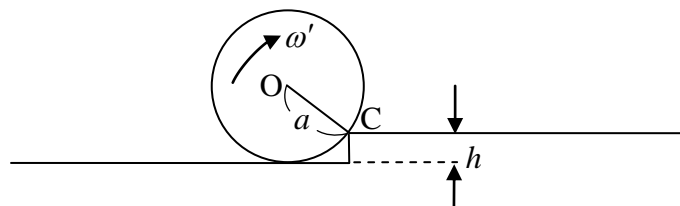


図 3

- (c) 段差を上りきるために必要な速さ v の条件を求めよ。

- (d) 段差を上りきった後に、段差上の床面を転がるときの速さ v_1' を求めよ。

(4) (3) で円柱が段差を上りきった後の運動エネルギーを、(2) で斜面を上りきった後の運動エネルギーと比較せよ。両者に差がある場合は、その差が生じた理由を定性的に説明せよ。

第2問

真空中で、光の単色平面波が、単一スリット（図1）、および、多重スリット（図2）によって回折される場合について考える。

図1、図2において、光（波長 λ ）は z 方向に直進している。スリットは、 z 方向に垂直で開口幅（ w ）の方向が x 方向に一致するように置かれており、 xz 面に垂直方向には十分に長いものとする。回折光は、スリットから十分遠方で、直進方向と成す角度 θ （ $\theta \ll 1$ ）の関数として観測されるものとする。 $\lambda \ll w$ とし、入射光は、 xz 面に垂直方向に偏光しているものとする。

- (1) 図1に示す開口幅 w の単一スリットの場合について、以下の問に答えよ。
- (a) x 軸および z 軸を含む面内において、スリット開口部内の中心と中心から s （ $|s| < w/2$ ）だけ離れた2点で回折された2つの光波が θ 方向で観測される場合、それらの光路差は $s\theta$ で近似されることを示せ。
- (b) θ 方向で観測される回折光の強度 $U(\theta)$ を求めよ。ただし、 $\theta = 0$ で観測される光の強度を U_0 とせよ。
- (c) θ を横軸にとり、 $U(\theta)$ を $-\frac{2\lambda}{w} < \theta < \frac{2\lambda}{w}$ の範囲で定性的に図示せよ。
- (2) 図2に示すように、多重スリットは、開口幅 w のスリットが等しい間隔 d （ $d > 2w$ ）で N 個（ $N = 2n + 1$ 、 n は正の整数）並んでいるものとする。以下の問に答えよ。
- (a) θ 方向で観測される回折光の強度 I_N を求め、(1)(b)で求めた $U(\theta)$ を使い、 $I_N = U(\theta)V_N(\theta)$ と記述したときの $V_N(\theta)$ を答えよ。
- (b) $N = 5$ の場合について、 θ を横軸にとり、 $V_5(\theta)$ を $-\frac{2\lambda}{d} < \theta < \frac{2\lambda}{d}$ の範囲で主なピークの現れる位置、および、極小の現れる位置が分かるように図示せよ。
- (c) スリットの数 N が十分に大きな多重スリットの場合には、 θ が一定の間隔で回折線が観測されるが、一部の回折線は消滅する場合がある。 $d = 50 \mu\text{m}$ 、 $w = 10 \mu\text{m}$ の場合について、最初に消滅する回折線は、直進光に近い方から数えて何番目の回折線かを答えよ。また、消滅する回折線に規則性があるか、どのような規則性があるかを答えよ。

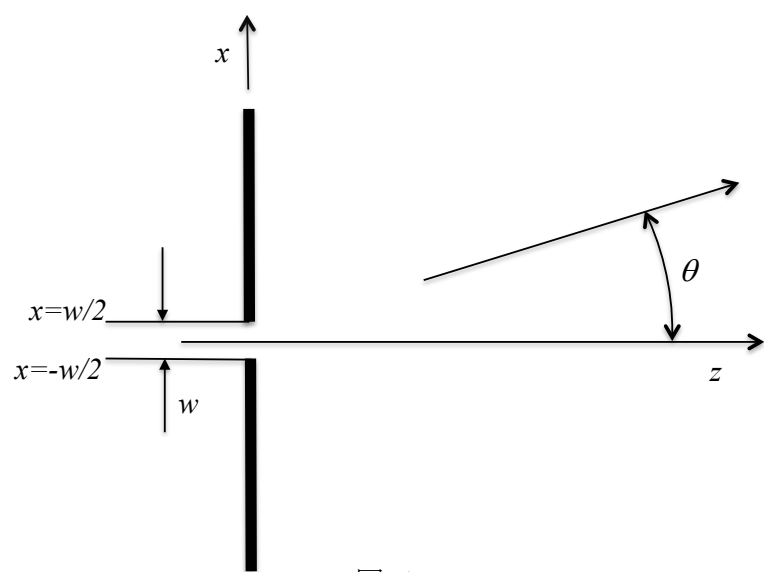


图 1

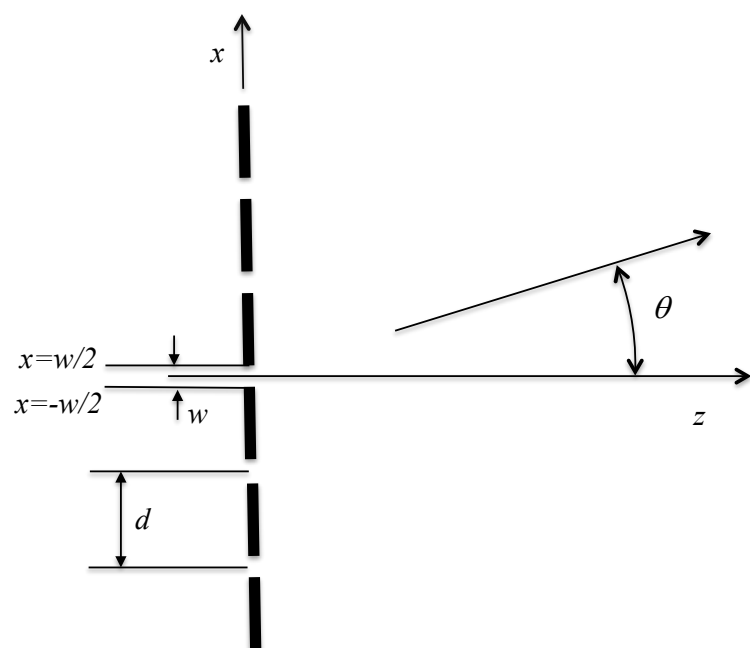


图 2

第3問

以下のシュレディンガー方程式で記述される固有振動数 ω の二次元調和振動子を考える。

$$H_0\phi = E\phi$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}M\omega^2(x^2 + y^2)$$

M は粒子の質量、 x 、 y は粒子の座標であり、 ϕ および E は、それぞれ固有関数および固有エネルギーである。また、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ であり、 h はプランク定数である。ここで、以下の演算子 a^+ 、 a および b^+ 、 b を導入する。

$$a^+ = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}\left(x - \frac{i}{M\omega}P_x\right), \quad a = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{i}{M\omega}P_x\right) \quad \left(P_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$b^+ = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}\left(y - \frac{i}{M\omega}P_y\right), \quad b = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}\left(y + \frac{i}{M\omega}P_y\right) \quad \left(P_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

ハミルトニアン H_0 は、以下のように書くことができる。

$$H_0 = (a^+a + b^+b + 1)\hbar\omega$$

このハミルトニアンのエネルギー固有値 E_{nm} は、

$$E_{nm} = (n + m + 1)\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots, m = 0, 1, 2, \dots)$$

である。ここで、 n および m は、それぞれ、 x 方向および y 方向に関する量子数である。量子数 n 、 m に対応する波動関数 ϕ_{nm} は、 x の関数 u_n 、 y の関数 v_m を使って $\phi_{nm} = u_n v_m$ と表される。このとき、次の関係が成り立つ。

$$a^+u_n = \sqrt{n+1}u_{n+1}, \quad au_{n+1} = \sqrt{n+1}u_n, \quad au_0 = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} u_n^* u_n dx = 1$$

$$b^+v_m = \sqrt{m+1}v_{m+1}, \quad bv_{m+1} = \sqrt{m+1}v_m, \quad bv_0 = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} v_m^* v_m dy = 1$$

基底状態の波動関数は、 $u_0 v_0$ であり、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_0^* v_0^* u_0 v_0 dx dy = 1$$

である。

- (1) 第一励起状態 (エネルギー固有値 $2\hbar\omega$) は二重に縮退している。対応する二つの規格化された波動関数を、 a^+ 、 b^+ 、 u_0 、 v_0 を用いて表せ。
- (2) 第二励起状態 (エネルギー固有値 $3\hbar\omega$) は三重に縮退している。対応する三つの規格化された波動関数を、 a^+ 、 b^+ 、 u_0 、 v_0 を用いて表せ。

次に、この二次元調和振動子に摂動ポテンシャル λxy が加わった場合を考える。 λ は正であり、十分に小さい。

- (3) 摂動ポテンシャル λxy を、 a^+ 、 a 、 b^+ 、 b を用いて表せ。
- (4) この摂動ポテンシャルによって、第一励起状態の二重の縮退は解ける。その場合の二つのエネルギー固有値を、一次の摂動により求めよ。また、対応する波動関数 (0 次の固有関数) を、 a^+ 、 b^+ 、 u_0 、 v_0 を用いて、規格化して示せ。
- (5) このポテンシャル λxy のもとでの二次元調和振動子のエネルギー固有値は、厳密に求めることができる。 $X = \frac{1}{\sqrt{2}}(x+y)$ 、 $Y = \frac{1}{\sqrt{2}}(x-y)$ と変数変換し、 X と Y のシュレディンガー方程式を導くことにより、第一励起状態の縮退が解けて生じた二つの状態のエネルギー固有値の厳密な値を求めよ。二つのエネルギー固有値のそれぞれについて、(4) で近似的に求めた値と厳密な値の差を、 λ の二次まで計算することにより求めよ。

第4問

N 個のスピン $\sigma_i (1 \leq i \leq N)$ が一列に並んでいる。隣り合うスピンには相互作用が働いており、ハミルトニアンは以下のように表されるものとする。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}$$

ここで、 J は隣り合うスピン間に働く相互作用を表す定数であり、 σ_i は ± 1 の値をとる。温度を T 、ボルツマン定数を k_B とする。

- (1) \mathcal{H} を用いて分配関数 Z_N を書き表せ。
- (2) 両端のスピン σ_1 と σ_N を固定した場合の分配関数を、 $Z_N(\sigma_1, \sigma_N)$ と定義する。たとえば、 $Z_2(1,1)$ と $Z_3(1,1)$ は、それぞれ、図1、および、図2の状態に対応する分配関数である。このとき、 $Z_3(1,1)$ を、 $Z_2(1,1)$ 、 $Z_2(1,-1)$ 、 $Z_2(-1,1)$ を用いて表せ。
- (3) $Z_N(1,1)$ を、 $Z_2(1,1)$ 、 $Z_2(1,-1)$ 、 $Z_{N-1}(1,1)$ 、 $Z_{N-1}(-1,1)$ を用いて表せ。
- (4) 次のような行列を定義する。

$$\tilde{Z}_N = \begin{pmatrix} Z_N(1,1) & Z_N(1,-1) \\ Z_N(-1,1) & Z_N(-1,-1) \end{pmatrix}$$

このとき、 \tilde{Z}_N を、 \tilde{Z}_{N-1} と \tilde{Z}_2 を用いて表せ。

- (5) \tilde{Z}_2 の固有値 λ_1 、 λ_2 を求めよ。
- (6) \tilde{Z}_2 が適当なユニタリ行列 \tilde{U} を用いて $\tilde{Z}_2 = \tilde{U} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \tilde{U}^{-1}$ と書けることを利用して、分配関数 Z_N を求めよ。
- (7) $N \gg 1$ のとき、ヘルムホルツの自由エネルギー F 、内部エネルギー U 、及び、比熱 C を求めよ。また、 U/N の温度依存性の概略を図示せよ。

ヒント：関係式 $U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}$ を用いてよい。ただし、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である。

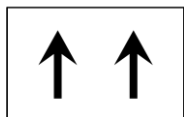


图 1

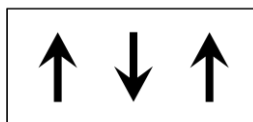
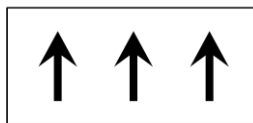


图 2

第5問

同種原子を頂点に持つ正六角形が無限につながって、蜂の巣型の2次元格子（図1）を形成している。2次元直交座標系を図1のように定義し、基本単位ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 の長さを a とする。この格子上の電子に関する以下の問に答えよ。電子の波数ベクトル \mathbf{k} については、還元ゾーン形式で考えること。なお、逆格子空間の原点、第1ブリリユアンゾーンの頂点、および、逆格子空間の原点から第1ブリリユアンゾーン境界におろした垂線の足を、図2に示すように、それぞれ、 Γ 、 K 、 M と名づける。

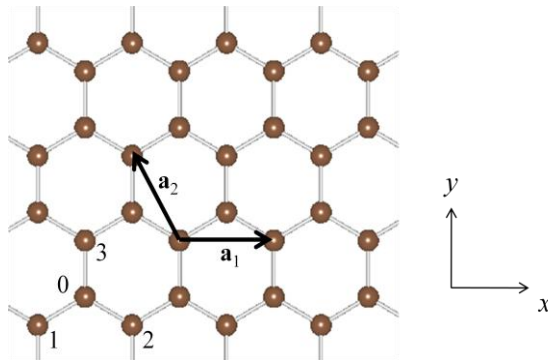


図1

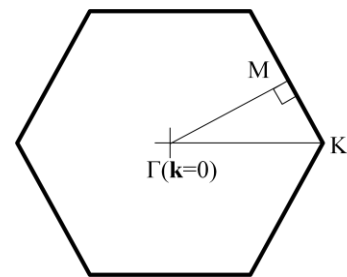


図2

- (1) 2次元逆格子ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 を書き下せ。
- (2) 第1ブリリユアンゾーンが図2のような正六角形となることを示し、その1辺の長さを求めよ。
- (3) この2次元格子上を運動する質量 m の電子に対して自由電子模型を適用し、バ

ンド分散を考える。解答では、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ を用い

てよい。ここで、 h はプランク定数である。

- (a) エネルギーが低い方から1番目と2番目のバンドについて、図2の Γ 、 K 、 M の各点におけるエネルギー E の値を求めよ。
- (b) 解答用紙に図3のような座標軸を描き、エネルギー E が低い方から1番目と2番目のバンドについて、図2の Γ 、 K 、 M の各点を頂点とする直角三角形の各辺に沿った分散関係を図示せよ。

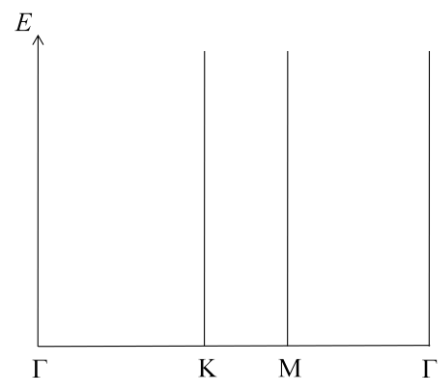


図3

- (4) 次に、この2次元格子上を運動する電子の波動関数を、各原子の波動関数の線形結合で近似することを考える。各原子について1種類の波動関数 ϕ_i のみを考えることとし、係数 c_i を用いて次のように一電子波動関数 Ψ を表す。

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i$$

ここで、 i は原子を区別する添え字である。

- (a) この模型で出現するバンドの数はいくつか。
- (b) 電子の波数ベクトルが \mathbf{k} のとき、図1の原子1、2、3の波動関数の係数 c_1 、 c_2 、 c_3 の間に成り立つ関係を示せ。
- (c) この系の一電子ハミルトニアンを \hat{H} とする。 ϕ_i と ϕ_j の内積、および、 \hat{H} を ϕ_i と ϕ_j ではさんで積分した値について、以下のように近似する。

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij},$$

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = \begin{cases} \varepsilon_0 & (i=j \text{ の場合}) \\ -t & (\text{原子 } i \text{ と原子 } j \text{ が隣り合う場合}) \\ 0 & (\text{上記以外の場合}) \end{cases}$$

ここで、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタであり、また、 $t > 0$ とする。図2のK点、および、M点に対応する状態の固有エネルギーをすべて求めよ。

(ヒント： $\langle \phi_i | \hat{H} | \Psi \rangle$ を考えるとよい。)

- (d) 前問の答えを問(3)(b)の答えと比較し、図2のK点とM点では原子が作るポテンシャルの影響がどのように異なるかを、定性的に述べよ。

第6問

- (1) 図1は、周期表の2段目の原子から構成される XY_2 分子の価電子のウォルシュ相関図（2つのXY結合間の角度 θ とエネルギーの関係）である。ただし、 $1\sigma_g$ 軌道、 $2\sigma_g$ 軌道、 $1\sigma_u$ 軌道は除いてある。このとき、以下の各問に答えよ。
- (a) $2\sigma_u$ 軌道と $1\pi_u$ 軌道の波動関数の概形を、位相（+と-）を含め図示せよ。ただし、 $2\sigma_u$ 軌道は、Xの $2p_x$ 軌道とYの $2s$ 軌道の結合からなる分子軌道である。
- (b) XY_2 分子が折れ曲がると二重縮退した π 分子軌道の縮退が解ける理由を、簡単に説明せよ。
- (c) CO_2 分子は直線状、 OF_2 分子は折れ曲がっていることが分かっている。この理由を説明せよ。また、 CF_2 分子が直線状か折れ曲がっているかを、理由とともに答えよ。

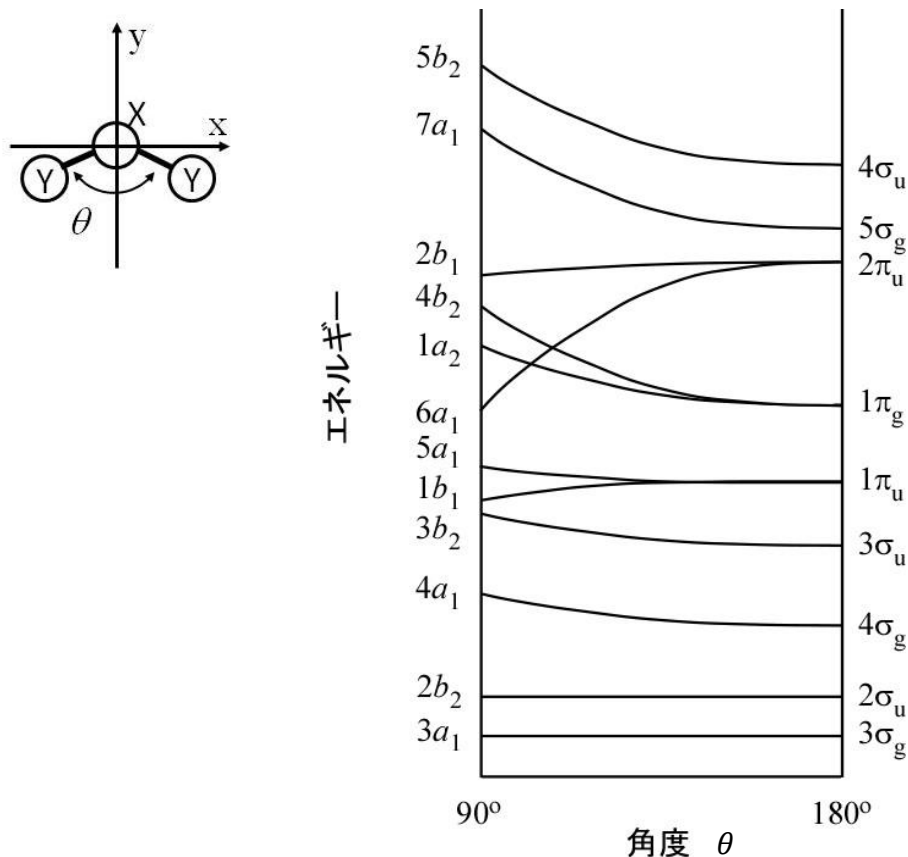


図1 XY_2 分子のウォルシュ相関図

(2) 水素原子の基底状態のハミルトニアンの変分成分は、

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\right) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

で与えられる。ただし、

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

であり、 h はプランク定数である。また、 m_e は電子の質量、 r は原子核から電子までの距離、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は素電荷を表す。以下の各問に答えよ。

(a) $\phi = \exp(-ar)$ という試関数を用い、

$$E_\phi = \frac{\int_0^\infty \phi^* \hat{H} \phi 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \phi^* \phi 4\pi r^2 dr}$$

について変分法を適用することによって、水素原子の基底状態のエネルギーを計算せよ。必要ならば、次の定積分公式を用いよ。

$$\int_0^\infty x^n \exp(-\alpha x) dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

ただし、 $\alpha > 0$ 、 n は、0 および正の整数である。

(b) $\phi = \exp(-br^2)$ という試関数を用い、(a) と同様に変分法を適用することによって、水素原子の基底状態のエネルギーを計算せよ。必要ならば、次の定積分公式を用いよ。

$$\int_0^\infty x \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2\beta}$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-\beta x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{16\beta^3}}$$

$$\int_0^\infty x^4 \exp(-\beta x^2) dx = \sqrt{\frac{9\pi}{64\beta^5}}$$

ただし、 $\beta > 0$ である。

(c) (a) と (b) の結果を比較することにより、水素原子の波動関数の r 依存性について論ぜよ。

第7問

以下の問に答えよ。

- (1) 以下の各事項について、少なくとも1つの式を用いて簡潔に説明せよ（図を含めても良い）。
- (a) Clausius-Clapeyron の式
 - (b) 化学平衡における van't Hoff の式
 - (c) Maxwell-Boltzmann の速度分布
 - (d) Lambert-Beer の法則
 - (e) Fermi-Dirac 分布
- (2) 標準状態における物質 1 mol のエントロピーを、標準モルエントロピーと呼ぶ。以下の2つの物質で、どちらの標準モルエントロピーが大きいかを答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。
- (a) C_2H_2 (気体) と C_2H_6 (気体)
 - (b) I_2 (気体) と I_2 (固体)
 - (c) Ag (固体) とダイヤモンド (固体)
 - (d) Ar (気体) と O_2 (気体)
- (3) 異性体間の平衡 $\text{A} \rightleftharpoons \text{A}'$ を考える。A および A' のエネルギー準位図を図1に示す。基底状態のエネルギーは、Aの方がA'よりも ΔE だけ低い。一方、振動励起準位の間隔はAよりA'の方が狭い。絶対温度を $T(\text{K})$ 、ボルツマン定数を k_B とする。以下の設問に答えよ。

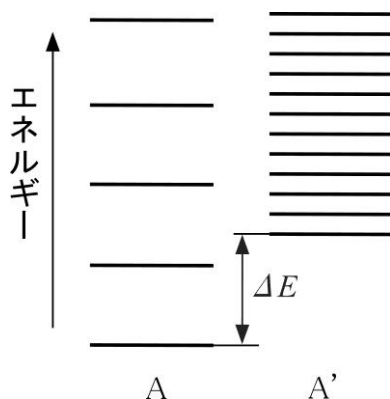
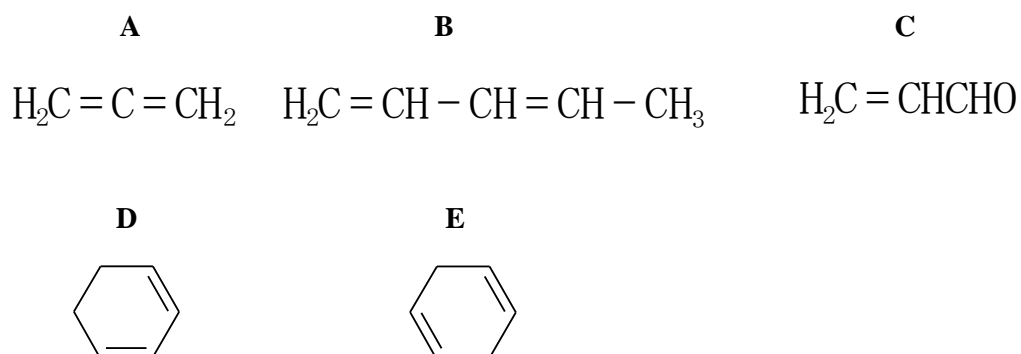


図1

- (a) 十分に時間をかけて系を低温に冷却したとき ($k_{\text{B}}T \ll \Delta E$)、 $A \rightleftharpoons A'$ の平衡はどうか答えよ。
- (b) 系の温度を上昇させたとき ($k_{\text{B}}T \gg \Delta E$)、 $A \rightleftharpoons A'$ の平衡はどうか、ボルツマン分布に基づき説明せよ。

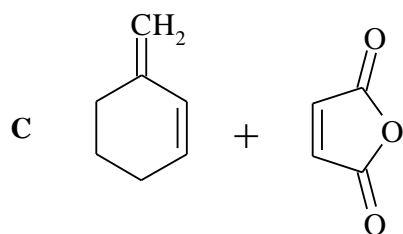
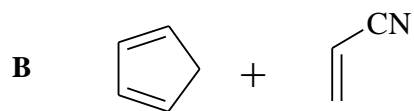
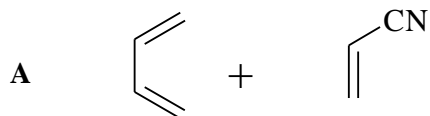
第8問

- (1) ジクロロシクロペンタンの異性体の構造を全て示せ。
- (2) A～E の5つの化合物から共役系を持つものを選べ。



- (3) カルボン酸塩化物 RCOCl とアルコール $\text{R}'\text{OH}$ からエステルが生成する反応機構を、中間体の分子構造と反応に關与する電子の移動を示し、説明せよ。
- (4) アセトアルデヒドとフェニルアセトアルデヒドの互変異性体について、以下の問に答えよ。
- (a) それぞれのエノール型の構造を示せ。
- (b) $K_E = \frac{[\text{エノール型}]}{[\text{ケト型}]}$ で定義される平衡定数は、アセトアルデヒドでは 10^{-7} であり、フェニルアセトアルデヒドでは 10^{-4} である。フェニルアセトアルデヒドでは、エノール型が比較的安定な理由を説明せよ。

(5) Diels-Alder 付加について、以下の問に答えよ。



- (a) **A**、**B**、**C** のそれぞれの反応について、反応が進む場合には反応生成物を立体構造がわかるように示し、反応しない場合にはその理由を答えよ。
- (b) **A**、**B**、**C** のそれぞれの反応のうち最も反応が速いのはどれか、理由とともに答えよ。

(6) フェノールと臭素の反応を、弱塩基性下、及び、弱酸性下で行った。それぞれの反応生成物を示し、反応にどのような違いがあるか説明せよ。

第9問

表1は、周期表の一部を示している。以下の問に答えよ。

- (1) 表1の元素①～⑤について、元素記号と名称を答えよ。
- (2) 化学式 B_2H_6 で表される分子の構造を図示し、結合様式について説明せよ。
- (3) 14族元素の固体結晶の多くはダイヤモンド構造をとるが、元素②の固体結晶は面心立方構造をとる。これら2つの結晶構造について、空間充填率を求めよ。空間充填率とは、原子を互いに接する剛体球とみなしたとき、結晶構造の体積のうち原子が占める割合をいう。
- (4) Sn と元素②の共有結合半径は、それぞれ 0.141 nm、0.146 nm であり、C (0.077 nm) と Si (0.117 nm) の差から期待されるほど、その差は大きくない。この理由を説明せよ。
- (5) Si や Ge、また Ga と元素④の化合物は、半導体材料として用いられる。電気伝導率から半導体のバンドギャップのエネルギーを求める方法について、説明せよ。
- (6) トリメチルアミン $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ は、トリシリルアミン $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ と比べると強い Lewis 塩基性を示す。2つの分子の結合様式 (N-C と N-Si)、および、それぞれの分子構造を考慮して、この理由を説明せよ。
- (7) 元素③は、多様な酸化数をとることが知られている。元素③がとる酸化数をすべて答え、それぞれの酸化数をとる物質の化学式を1つずつ示せ。

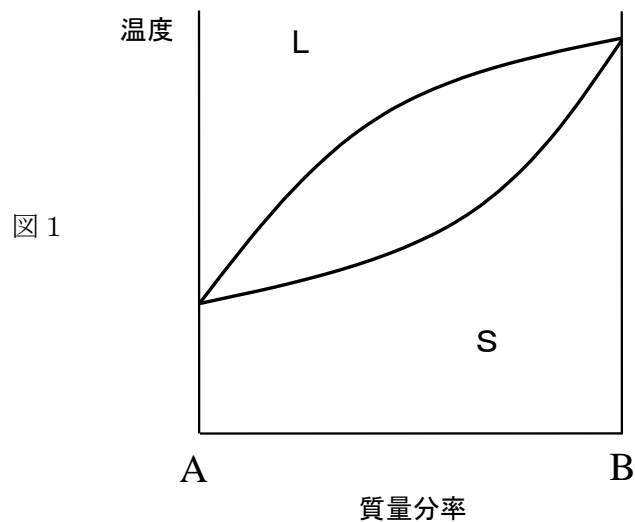
13 族	14 族	15 族
B	C	N
Al	Si	③
Ga	Ge	④
①	Sn	Sb
Tl	②	⑤

表 1

第 10 問

一定圧力での **A—B** 二元系全率固溶系状態図について、以下の問に答えよ。計算過程を示すこと。特に断らない限り、温度はケルビン（**K**）で表すものとする。

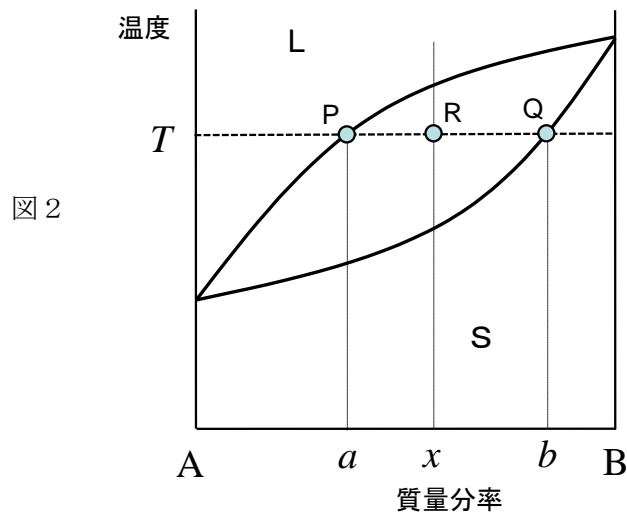
- (1) 図 1 において、固相 **S** と液相 **L** が平衡しているとき、温度と圧力が決まると平衡する固相と液相の組成は決まることを、相律を用いて説明せよ。



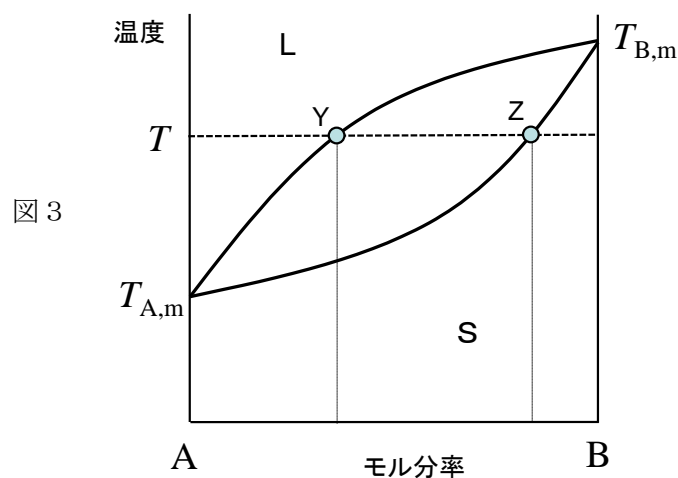
- (2) 図 2 において、点 **R** の組成の液相を冷却すると温度 **T** で点 **P** の組成の液相と点 **Q** の組成の固相が平衡する。このとき、液相の質量 M_L と固相の質量 M_S の比は、

$$\frac{M_L}{M_S} = \frac{b-x}{x-a}$$

となること、すなわち、**RQ** と **PR** の長さの比となること（てこの原理）を示せ。



- (3) 図3において、温度 T で点 Y の組成の液相と点 Z の組成の固相が平衡する。液相は理想溶液、固相は理想固溶体であるとする。 $\mu_{A,s}^\circ$ 、 $\mu_{A,l}^\circ$ はそれぞれ温度 T における純物質 A の固相および液相の化学ポテンシャル、 $x_{A,l}$ は点 Y での成分 A のモル分率、 $x_{A,s}$ は点 Z での成分 A のモル分率、 $T_{A,m}$ 、 $T_{B,m}$ はそれぞれ純物質 A 、 B の融点、 $\Delta H_{A,m}^\circ$ は純物質 A の融解熱、 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は気体定数である。
- (a) 点 Y での液相中成分 A の化学ポテンシャル $\mu_{A,l}$ を、与えられた記号を用いて表せ。
- (b) 点 Z での固相中成分 A の化学ポテンシャル $\mu_{A,s}$ を、与えられた記号を用いて表せ。
- (c) 温度 T で、 Y の組成の液相と Z の組成の固相が平衡する。 $x_{A,l}$ と $x_{A,s}$ の関係を、 T 、 $T_{A,m}$ 、 $\Delta H_{A,m}^\circ$ を用いて表せ。
- (d) 温度をセルシウス度 ($^\circ\text{C}$) で表したとき、 A の融点が 938°C 、 B の融点が 1414°C であった。温度 1200°C で平衡する固相、液相の組成を求めよ。ただし、純物質 A の融解熱 $\Delta H_{A,m}^\circ = 3.68 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ 、純物質 B の融解熱 $\Delta H_{B,m}^\circ = 5.06 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ とせよ。



第 11 問

- (1) 単結晶の半導体ゲルマニウム **Ge** について考える。以下の問に答えよ。
- (a) 最近接原子の数、および、第二近接原子の数はいくつか。
 - (b) 室温における純粋な **Ge** の抵抗率は、 $0.47 \, \Omega \cdot \text{m}$ である。電子と正孔の移動度をそれぞれ $0.40 \, \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、および、 $0.15 \, \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ とすると、真性キャリア密度 n_i はいくらか。ただし、素電荷は、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \, \text{C}$ である。
 - (c) **Ge** に微量の不純物元素としてガリウム **Ga** を添加した場合には、新たにどのような電子準位ができるか説明せよ。
 - (d) **Ge** に微量の不純物元素として **Ga** を添加し、室温において、(b)で導出した真性キャリア密度の 10^3 倍の密度の不純物キャリアを生成させた。**Ga** の原子数は、**Ge** の原子数に対してどのくらいの割合で添加されているか求めよ。ただし、**Ge** の原子量、および、密度は、それぞれ 73、および、 $5.3 \times 10^3 \, \text{kg m}^{-3}$ とし、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} \, \text{mol}^{-1}$ とする。
- (2) 一方向から凝固を進めていく一方向凝固プロセスは、広く用いられている材料プロセス技術である。図 1 (a)のような一方向 (x 方向) 凝固プロセスの中で、溶質の液相、固相内の拡散速度が十分に大きく、液相および固相ともに平衡濃度となっている凝固プロセス (平衡凝固) の場合を考える。固液界面を含む溶質濃度分布は、平衡分配係数 $k (\equiv C_s / C_L)$ が 1 より小さいとき、図 1 (b)のように表される。ただし、 C は溶質濃度、 C_0 は初期の溶質濃度、 C_L は液相中の溶質濃度、 C_s は固相中の溶質濃度を表す。

図 2 に示す帯域溶融法は、一方向凝固プロセスの一種であり、溶質 (不純物) を除去して物質の純度を向上させるための有力な精製法である。固相内の溶質の拡散速度が凝固速度に比べて十分に小さく、溶融帯域の液相中の溶質の拡散速度は十分に大きいため液相中での溶質濃度は均一である場合を考える。また、 k は 1 より小さく、凝固する際の固液界面は平衡であるとする。長さ a の棒状の物質に対して、溶融帯域 (長さ b) を左端から右端まで 1 回移動し、溶融凝固させた。以下の問に答えよ。

(a) この場合の物質中の溶質濃度分布はどのようなになるか、図 1 (b)と同様に表せ。

(b) 溶融凝固後の固相中の溶質濃度分布は、 $0 \leq x \leq a-b$ の範囲では、距離 x の関数として式①で表されることを示せ。

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kx}{b}\right) \quad \text{①}$$

(c) 溶質濃度 20 ppm の不純物が含まれている棒状の Ge を、帯域溶融法により高純度化する。棒状 Ge の長さ $a = 1.0 \text{ m}$ 、溶融帯域の長さ $b = 5.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、 $k = 2.0 \times 10^{-2}$ としたとき、1 回の溶融帯域の移動で溶質濃度が初期濃度の 10 % 以下になる距離 x を求めよ。

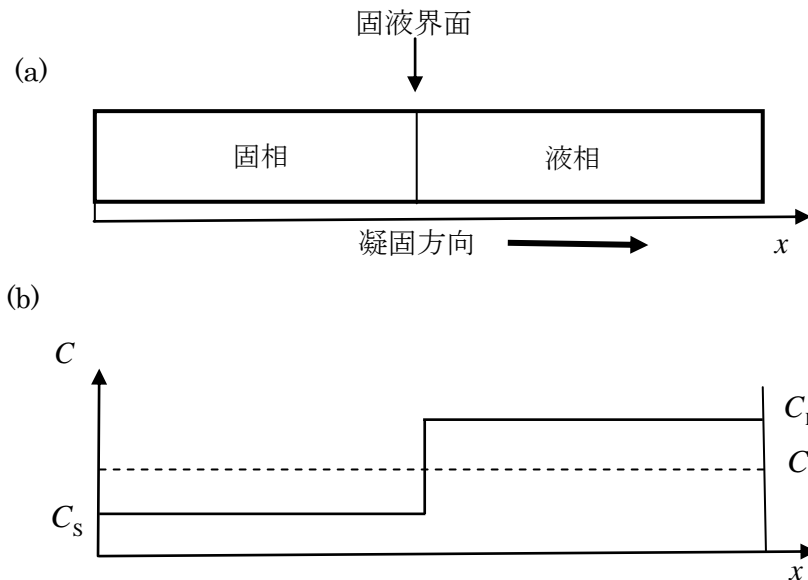


図 1

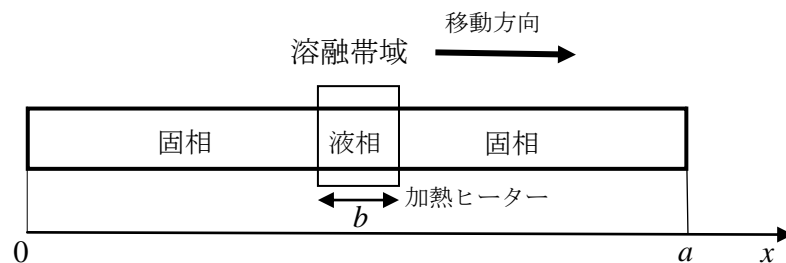
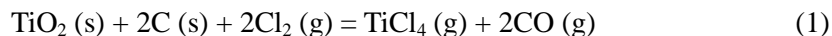


図 2

第 12 問

チタンの工業的製造プロセスの一つに Kroll 法がある。このプロセスでは、第一段階として、原料となる TiO_2 を炭素系還元剤共存のもと 1000°C 程度で塩化して TiCl_4 ガスを得る (反応(1))。第二段階では、液体 Mg 中に TiCl_4 ガスを通じて Ti に還元する (反応(2))。本プロセスに関して、以下の間に答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。気体は理想気体とする。データが必要な場合は、表 1 の値を用いよ。反応 (1)、(2)、および、表 1 の反応における (s)、(l)、(g) は、それぞれ、固相、液相、気相を表す。アボガドロ定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるとする。原子量は、 $\text{Ti} : 47.87$ 、 $\text{O} : 16.00$ である。



- (1) 原料のひとつにルチル TiO_2 がある。ルチル構造は正方晶系であり、その単位格子は図 1 で示される。格子定数 a は $4.594 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、密度は $4.250 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ である。格子定数 c を求めよ。
- (2) 図 2 は、 1000°C 、 1 atm における $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{O}$ 系のポテンシャル図である。
- (a) $\text{Ti} (\text{s})$ と $\text{TiO} (\text{s})$ が平衡するときの P_{O_2} を計算せよ。ただし、 P_{O_2} は O_2 の分圧である。
- (b) TiCl_4 の分圧がほぼ一定と見なされるとき、線 A は $\log_{10} P_{\text{Cl}_2} = \alpha \log_{10} P_{\text{O}_2} + \beta$ の直線で表される。 α を求めよ。ただし、 P_{Cl_2} は Cl_2 の分圧である。
- (3) TiO_2 を炭素により還元して Ti を得ることはできないため、Kroll 法では反応 (1) により TiCl_4 を生成したうえで、反応 (2) により Mg で還元して Ti を得ている。 1000°C において、 $\text{TiO}_2 (\text{s})$ を炭素により直接還元して $\text{Ti} (\text{s})$ を得ることはできない理由を熱力学的に説明せよ。
- (4) 航空機の構造材料として、従来の鉄鋼材料やアルミニウム材料に替わりチタン材料の利用が進みつつある。鉄鋼材料、アルミニウム材料、チタン材料の特性を比較しつつ、その理由を 300 字程度で説明せよ。

表 1

反応	標準エンタルピー 変化 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	標準エントロピー 変化 $\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	温度範囲 T / K
$\text{Ti(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO(s)}$	-530.06	-85.79	1166~1873
$\text{Ti(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s})$	-938.99	-176.24	1166~1873
$\text{Ti(s)} + 3/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_3(\text{g})$	-545.62	-54.46	1166~1873
$\text{Ti(s)} + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g})$	-765.80	-122.55	1166~1873
$\text{C(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$	-111.90	87.79	300~1873
$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-394.48	1.31	300~1873

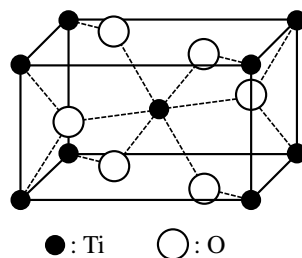


図 1

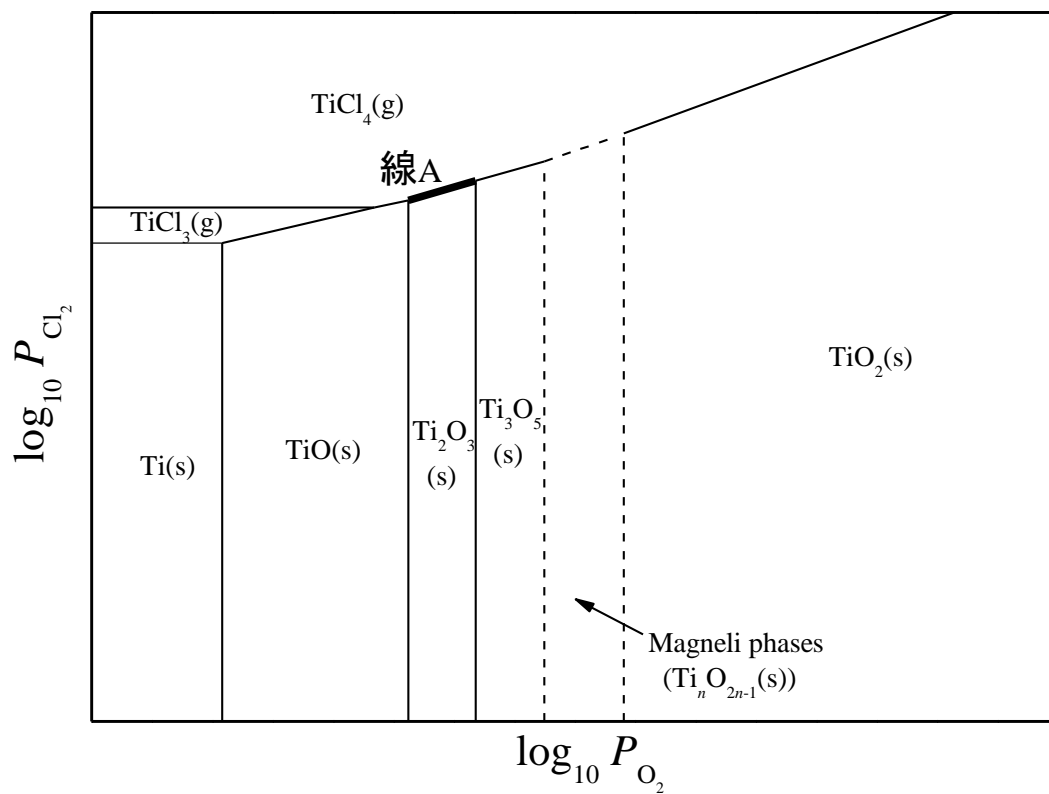


図 2

第 13 問

高分子（ポリマー）の力学的性質は、ゴム弾性と粘弾性の 2 つに大別される。ゴム弾性について、以下の問に答えよ。

- (1) 下記の式は、統計力学と熱力学を結び付ける重要な式である。

$$k_B \log W$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 \log は自然対数、 W は統計力学における状態数である。この式で表される熱力学で重要な量は何か答えよ。

- (2) ゴム弾性の発現機構を考えるため、最も簡単なモデルである一次元鎖（ N 個の要素からなる鎖が一次的に図 1 のように連なっているもの）を考える。ここで、 a を各要素の長さ、 L を鎖の両端の間の距離とする。

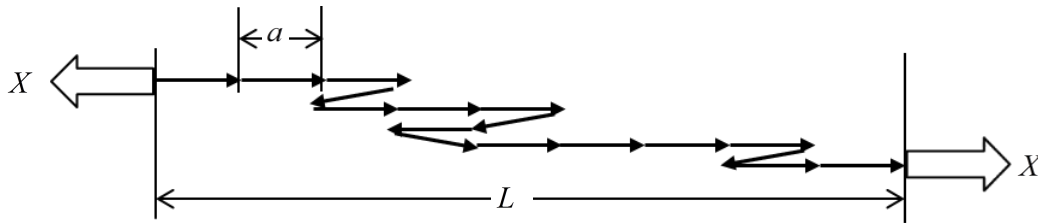


図 1 一次元鎖

- (a) 右向き of 要素の数 n_+ と、左向き of 要素の数 n_- を、 N 、 a 、 L を使って表せ。ただし、 $n_+ > n_-$ とする。
- (b) 一つの L に対する場合の数（鎖の状態数） W を、 N 、 n_+ 、 n_- を使って表せ。
- (c) この鎖を長さ L に保つのに必要な両端にかかる張力 X は、次の熱力学の関係式により求まる。

$$X = -T \left(\frac{\partial}{\partial L} (k_B \log W) \right)_T$$

この式と (a)、(b) の結果を使って、 X が L に比例することを導け。ただし、 N 、 n_+ 、 n_- は 1 に比べて十分大きく、 L は Na に比べて十分小さいとする。必要ならば、以下の近似式を使って良い。

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

$$\log(1+x) \approx x \quad (|x| \ll 1)$$

- (d) 通常の固体の弾性は、原子間力に起因するエネルギー弾性である。ゴム弾性は、どの様にエネルギー弾性と異なるか簡潔に説明せよ。

(3)

- (a) ゴム弾性は、各高分子に固有なある温度以上で発現する。この温度は何と呼ばれるか。また、この温度以下では、どのような力学的性質を示すか。
- (b) ゴム弾性に関する下の記述の中で、間違っているものをすべて選び、その理由を答えよ。
 - (i) 通常の固体の弾性率は $10^9 \sim 10^{11}$ Pa であるが、ゴムの弾性率は $10^5 \sim 10^6$ Pa である。
 - (ii) ゴムは、弱い力でも 5~10 倍にも伸び、伸びきった状態でも応力は小さい。
 - (iii) ゴムの弾性率は、絶対温度の 2 乗に比例する。
 - (iv) 急激（断熱的）に伸長するとゴムの温度が下降し、圧縮するとゴムの温度が上昇する。
 - (v) ゴムの変形による体積変化は極めて小さく、ポアソン比が $\frac{1}{3}$ に近い。