

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

令和 2 (2020) 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

令和元 (2019) 年 8 月 20 日 (火)

13 : 40 ~ 16 : 40 (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つ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

図1に示すような半径 R の半球面状の滑らかなくぼみの表面に沿って運動する質量 m の質点 A を考える。くぼみのふちは水平である。この球面の中心 O から鉛直下向きに z 軸を取る。点 O と質点 A を結ぶ直線が z 軸となす角を極角 θ で表す。重力加速度の大きさを g とし、摩擦は無視すること。

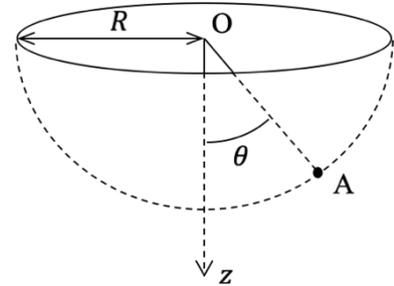


図1

- (1) 質点 A を球面上の $\theta = \alpha$ となるある点に静かに置いたところ、質点 A は周期的な運動を始めた。この運動に関して以下の問いに答えよ。
- (a) 質点 A の速さの最大値を求めよ。
- (b) α が十分に小さく、 $\sin \alpha \approx \alpha$ と近似できるものとする。座標を適宜定めて運動方程式を立てることにより、運動の周期を求めよ。

- (2) 次に、図2のように、質点 A が $\theta = \beta$ で表される円軌道に沿って運動している状態を考える。

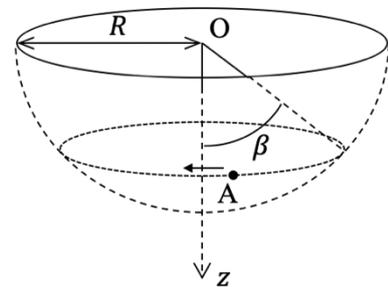


図2

- (a) 質点 A が球面から受ける垂直抗力の大きさを求めよ。
- (b) 質点 A の速さ v_0 を求めよ。
- (3) 図2のように $\theta = \beta$ で表される円軌道に沿って上から見て時計回りに速さ v_0 で運動していた質点 A に対して、瞬間的に斜面に沿って下向きに力積を加える。力積の大きさを I とし、その後の質点 A の運動について以下の問いに答えよ。
- (a) 力積が加わった直後の質点 A の斜面に沿った下向きの速さを求めよ。
- (b) 質点 A が極角 θ の位置にある瞬間を考える。質点 A の速度の、 z 軸のまわりを回転する成分を、 θ 、 β 、および、 v_0 を用いて表せ。

- (c) 力積が加わる前の質点 A と等しい角速度で z 軸のまわりを回転しながら、質点 A をくぼみの上から観測する。力積は、くぼみの表面で静止していた質点 A に、斜面に沿って下向きに与えられたように見える。この観測者には、その直後の質点 A の運動の軌跡は、図 3 に示す 1、2、3 のいずれのように見えるか、理由とともに述べよ。
- (d) 質点 A がくぼみから抜け出すための力積の大きさを I の条件を求めよ。

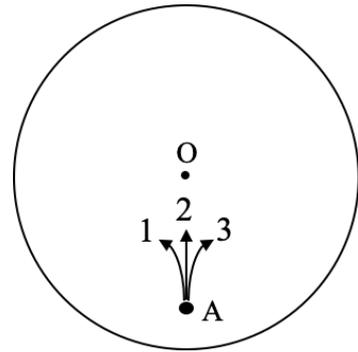
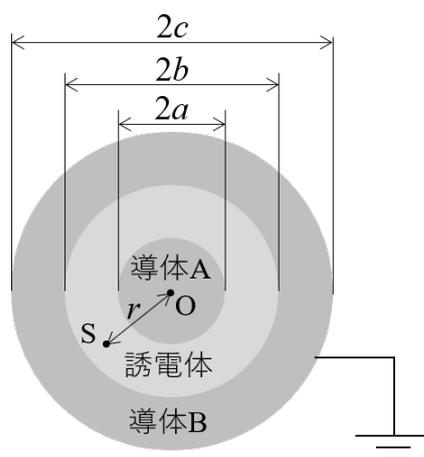


図 3 上から観測した質点 A の軌跡

第2問

直径 $2a$ の無限に長い円柱状の導体Aの外側に、内径 $2b$ 、外径 $2c$ の無限に長い中空円筒導体Bが、導体Aと中心軸を同じくして真空中に置かれている。導体Aと導体Bの間は誘電率 ϵ の誘電体で満たされており、導体Bは接地されているものとする。図はその断面図である。以下の問いに答えよ。ただし、導体Aの中心軸を z 軸、 z 軸から距離 r にある点を点Sとする。点Oは z 軸上にあり、点Oから点Sに引いた線は z 軸に垂直である。また、真空の誘電率を ϵ_0 とする。



図

- (1) 誘電体の電気伝導度 σ が、 $\sigma = 0$ である場合を考える。導体Aの表面上には、電荷が面密度 $\omega(>0)$ で一様に分布しているものとする。
- (a) 点Sにおける電場ベクトル \mathbf{E} および電束密度ベクトル \mathbf{D} の大きさを r の関数として求めよ。また、それぞれのベクトルの向きを答えよ。
- (b) 点Sが誘電体中にあるとき、点Sにおける電気分極ベクトル \mathbf{P} の大きさ P を r の関数として求めよ。また、 \mathbf{P} の向きを答えよ。ただし、 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ である。
- (c) 誘電体内部には、分極電荷が誘起されていないことを示せ。ここで、誘電体内部に誘起される分極電荷の体積密度 ρ_p は、 $\rho_p = -\text{div } \mathbf{P}$ で与えられる。
- (d) 誘電体表面、すなわち、 $r = a$ および $r = b$ の位置に誘起される分極電荷の面密度 $\omega_p(a)$ および $\omega_p(b)$ をそれぞれ求めよ。また、これらをもとに、 z 軸方向単位長さ当たりに誘起される表面分極電荷の総量 Q_s を求めよ。ここで、誘電体表面に誘起される分極電荷の面密度は、 $\omega_p = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ で与えられる。ただし、 \mathbf{n} は誘電体表面の単位法線ベクトルであり、誘電体内部から外に向かう方向を正にとる。

(2) 誘電体の電気伝導度 σ が、 $\sigma \neq 0$ である場合を考える。

- (a) 導体Aと導体Bの間の、 z 軸方向単位長さ当たりの電気抵抗 R と静電容量 C を求めよ。

時刻 $t < 0$ では、内側の導体Aに電池がつながれており、その電位が ϕ_0 に保たれていたものとする。この電池を時刻 $t = 0$ に取り外した。

- (b) 誘電体中の電気分極ベクトル \mathbf{P} の大きさ P は、時間とともに減衰する。この減衰の時定数 τ を求めよ。ここで、 τ は、 P が減衰してもとの値の $1/e$ 倍になるまでにかかる時間として定義される。ただし、 e は自然対数の底である。
- (c) 時刻 $t = 0$ から誘電体中の電気分極がゼロになるまでに、誘電体中で z 軸方向単位長さ当たりに発生する熱量を求めよ。

第3問

1次元調和振動子型のポテンシャル中にある質量 m の粒子を考える。このとき、ハミルトニアン H は、次のように書ける。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

ここで、 x 、 p 、 ω は、それぞれ、位置演算子、運動量演算子、角振動数である。規格化された波動関数 $\varphi_n(x)$ 、固有エネルギー E_n は、次のシュレーディンガー方程式を満たす。

$$H\varphi_n(x) = E_n\varphi_n(x)$$

ここで、 n は負でない整数 ($n = 0, 1, 2, \dots$) であり、 $n = 0$ は基底状態に対応する。次の演算子 A 、 A^\dagger を定義する。

$$A = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right)$$

$$A^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right)$$

ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。このとき、次のような関係式が成り立つ。

$$\varphi_{n+1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} A^\dagger \varphi_n(x)$$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} A \varphi_{n+1}(x)$$

以下の問いに答えよ。

- (1) $A^\dagger A$ を計算することによって、 H を A^\dagger と A を用いて表せ。ただし、交換関係 $[x, p] = i\hbar$ が成り立つことに注意せよ。
- (2) E_0 を求めよ。ただし、 $A\varphi_0 = 0$ であることに注意せよ。
- (3) 交換関係 $[A, A^\dagger]$ を計算することによって、 E_1 を求めよ。
- (4) 状態 φ_n における x の期待値 $\langle \varphi_n | x | \varphi_n \rangle$ を求めよ。

時刻 $t < 0$ で、状態 φ_0 であるとする。 $t \geq 0$ で、 $V(x) = Fx$ の摂動ポテンシャルが加わっている状況を考える。ここで、 F は力を表す正の定数である。 F が十分小さいとし、1次摂動の範囲で考えることができるものとする。このとき、時刻 t における波動関数は、

$$\psi(x, t) = e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \varphi_0(x) + c_1(t) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \varphi_1(x)$$

と書ける。ここで、係数 $c_1(t)$ は、

$$c_1(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \varphi_1 | V | \varphi_0 \rangle e^{i\omega t'} dt'$$

と書ける。

- (5) $c_1(t)$ を計算して、時刻 $t(\geq 0)$ において粒子が状態 φ_1 に見いだされる確率を m 、 ω 、 \hbar 、 F を用いて表せ。
- (6) 時刻 $t(\geq 0)$ における x の期待値 $\langle \psi | x | \psi \rangle$ を m 、 ω 、 F を用いて表せ。また、 $\langle \psi | x | \psi \rangle$ を $0 \leq t \leq \frac{2\pi}{\omega}$ の範囲で t の関数として図示せよ。

第4問

磁場中におかれた N 個の磁気モーメントを内包する体積 V の固体に関する以下の問いに答えよ。ただし、ボルツマン定数を k_B 、真空の透磁率を μ_0 、温度を T とし、各磁気モーメントは十分に離れていて他の磁気モーメントとは相互作用しないものとする。

- (1) 各磁気モーメントが古典的磁気双極子であるとみなせるとする。この場合、各磁気モーメントは、 $-\mu\mu_0 H \cos\theta$ のエネルギーを持つことになる。ここで、 μ は磁気モーメントの大きさ、 H は磁場の大きさを表す。また、 θ は磁気モーメントと磁場のなす角度を表し、任意の値をとることができる。

(a) この系の分配関数 Z を、 T と H の関数として表せ。

(b) この系のヘルムホルツの自由エネルギー F を、 T と H の関数として表せ。

(c) この系の磁化の大きさ $M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T$ を、ランジュバン関数 $L(y) \equiv \coth y - \frac{1}{y}$

を用いて表せ。ここで、 $\coth y = \frac{\exp(y) + \exp(-y)}{\exp(y) - \exp(-y)}$ である。

(d) 強磁場かつ低温の極限 ($\mu\mu_0 H \gg k_B T$) におけるこの系の磁化の大きさ M を求めよ。

(e) 磁場の大きさが非常に小さいとき ($\mu\mu_0 H \ll k_B T$)、この系の帯磁率 χ は温度 T に対して (I. 比例する、II. 反比例する、III. 一定である)。I~III の中で、もっとも適切な番号を答えよ。

また、その理由を、帯磁率が $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0}$ で定義されることを考慮して答えよ。

必要ならば、 $\frac{1}{y^2} - \frac{1}{\sinh^2 y} \approx \frac{1}{3}$ ($0 < y \ll 1$) の近似を使ってよい。

- (2) 上記の古典的描像では、 θ が任意の値をとることができると仮定したが、量子的描像では、 θ は量子数 $J (> 0)$ で決まる離散的な値に限られる。この場合、大きさ H の磁場中における量子数 J の磁気モーメントのエネルギーは、 $g\mu_B M_J \mu_0 H$ と表される。ここで、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子であり、 M_J は $M_J = J, (J-1), (J-2), \dots, (-J+2), (-J+1), -J$ である。

(a) 分配関数 Z が以下の式で与えられることを示せ。

$$Z = \left[\frac{\sinh\left(\frac{g\mu_B(2J+1)\mu_0 H}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B\mu_0 H}{2k_B T}\right)} \right]^N$$

(b) ブリルアン関数

$$B_J(y) \equiv \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right)$$

を用いて、磁化の大きさ M が以下の式で与えられることを示せ。

$$M = \frac{g\mu_B\mu_0 J N}{V} B_J\left(\frac{g\mu_B J \mu_0 H}{k_B T}\right)$$

(c) 磁場の大きさが非常に小さいとき ($\mu\mu_0 H \ll k_B T$)、この系の量子的描像における帯磁率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}$ は、古典的描像における帯磁率と比べて、大きくなるか、小さくなるか、を示せ。ただし、 $\mu = g\mu_B J$ であるとし、両者の帯磁率は同じ温度で比べるものとする。必要ならば、 $B_J(y) \approx \frac{J+1}{3}y$ ($0 < y \ll 1$) の近似を使ってよい。

第5問

質量 m の原子が x 方向に無限に並んだ1次元鎖の格子振動を考える。力は隣り合う2原子間にのみ働くものとする。原子は x 方向にのみ変位できる。固有振動の波数を k とする。

- (1) 図1のように、原子は距離 a で等間隔に並んでいるものとする。 n 番目の原子の変位を u_n とする。 $n+1$ 番目の原子が n 番目の原子に及ぼす力 $F_{n+1,n}$ は両者の変位の差に比例し、以下のように表すことができる。

$$F_{n+1,n} = C(u_{n+1} - u_n)$$

ここで、 C は正の定数である。

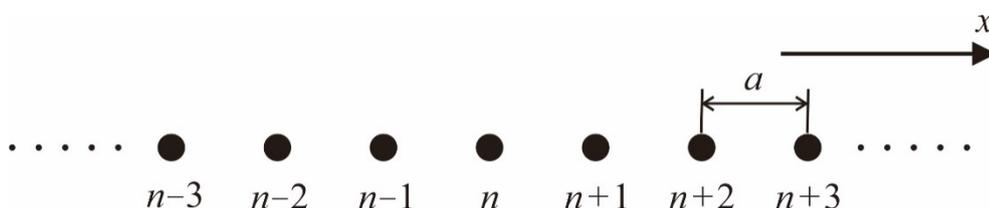


図1

- (a) n 番目の原子について、運動方程式を書き下せ。
 (b) この1次元鎖の格子振動の分散関係(角振動数 ω と波数 k の関係)の表式を求め、その概略を図示せよ。

- (2) 図2のように、原子が交互に異なる間隔で並んでいるものとする。このとき、単位格子に2つの原子が含まれる。単位格子の長さを $2a$ とする。単位格子に含まれる原子のうち、左の原子をL、右の原子をRとする。 s 番目の単位格子(単位格子 s)に含まれる原子L、Rの変位を、それぞれ u_s 、 v_s とする。単位格子 s の原子Rが同じ単位格子内の原子Lに及ぼす力 F_{RL} は、以下のように表すことができる。

$$F_{RL} = C_1(v_s - u_s)$$

また、単位格子 $s+1$ の原子Lが単位格子 s の原子Rに及ぼす力 F_{LR} は、以下のように表すことができる。

$$F_{LR} = C_2(u_{s+1} - v_s)$$

ここで、 C_1 、 C_2 は正の定数である。ただし、 $C_1 > C_2$ とする。

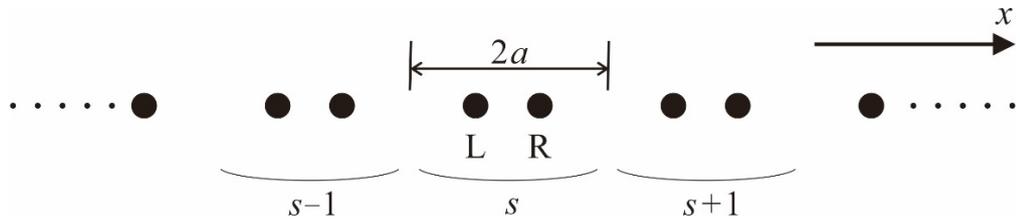


図 2

- (a) 単位格子 s に含まれる 2 つの原子の運動方程式を書き下せ。
- (b) この 1 次元鎖の格子振動の分散関係の表式を求め、その概略を図示せよ。また、 $k = 0$ と $k = \pi/(2a)$ のすべての固有振動の角振動数を求めよ。
- (c) $k = 0$ と $k = \pi/(2a)$ のすべての固有振動について、単位格子 s と $s + 1$ の各原子のある瞬間での変位の向きを、矢印を使って図示せよ。
- (d) $C_1 \gg C_2$ の場合の分散関係の特徴を説明せよ。

第6問

以下の問い(1)、(2)に答えよ。絶対零度は -273°C とし、水の分子量は 18.0 g mol^{-1} とする。数値については有効数字3桁で答えよ。

(1) 水の状態変化について、以下の問いに答えよ。

- (a) 0°C 、1 bar において 1.00 mol の氷が融解する際のエントロピー変化、および、 100°C 、1 bar において 1.00 mol の水が蒸発する際のエントロピー変化をそれぞれ求めよ。ただし、氷の標準融解エンタルピーは 6.01 kJ mol^{-1} 、水の標準蒸発エンタルピーは 40.7 kJ mol^{-1} であるとする。
- (b) 一定圧力 1 bar において、 5°C の水 36.0 g が 120°C の水蒸気に変化する際の系のエントロピー変化を計算せよ。ただし、水、水蒸気の定圧モル熱容量をそれぞれ $75.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、 $33.6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ とし、状態変化に伴うエンタルピー変化には(a)に示した値を用いよ。
- (c) ギブズエネルギー $G = H - TS$ について考える。ギブズエネルギーの全微分が $dG = VdP - SdT$ であることを示せ。ここで、 H はエンタルピー、 T は温度、 P は圧力、 S はエントロピー、 V は体積である。
- (d) (c)の結果より $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ 、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ となる。このことを基に、氷から水に変化する過程での、温度に対するギブズエネルギー変化をグラフとして示せ。さらに、系の圧力を上げた際に、そのグラフがどのように変化するかを示し、これより氷においては圧力を上昇させると融点が下がることを説明せよ。

- (2) 化学反応について、以下の問いに答えよ。ただし、各物質の 25°Cにおける標準生成エンタルピー、標準モルエントロピーは下記の通りである。

物質	標準生成エンタルピー (kJ mol ⁻¹)	標準モルエントロピー (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
C (グラファイト)	0	5.74
C (ダイヤモンド)	1.90	2.38
CH ₄ (g)	-74.7	186
O ₂ (g)	0	205
CO ₂ (g)	-394	214
H ₂ O(l)	-286	69.9
NH ₃ (g)	-46.1	193
N ₂ (g)	0	192
H ₂ (g)	0	131

- (a) 以下の化学反応が 25°C、1 bar において進行した場合における標準ギブズエネルギー変化を求めよ。この条件で反応が進行するかどうかを答えよ。
- (i) C (グラファイト) → C (ダイヤモンド)
- (ii) CH₄(g) + 2O₂(g) → CO₂(g) + 2H₂O(l)
- (b) 気体の化学反応におけるギブズエネルギー変化 ΔG と圧平衡定数 K の関係は、 $\Delta G = -RT \ln K$ で結ばれる。 R は気体定数 (= 8.31 J K⁻¹ mol⁻¹) である。上記の表を用いて、N₂(g) + 3H₂(g) ⇌ 2NH₃(g)における温度 25°Cでの圧平衡定数を求めよ。さらに、温度 40°Cにおける圧平衡定数を求めよ。この際、標準生成エンタルピーおよび標準モルエントロピーの温度変化は無視できるものとする。25°Cから40°Cに温度を上昇させた際に上記の平衡反応がどちらの方向に動くかを示せ。

第7問

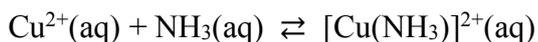
(1) 以下の(a)~(e)の分子またはイオンのルイス構造式を書け。なお、共鳴構造については考慮しなくて良い。

- (a) N₂
- (b) CO
- (c) O₃
- (d) 硫酸イオン
- (e) 過塩素酸イオン

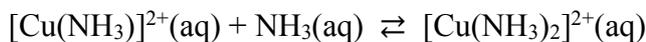
(2) 以下の金属錯体に関する(a)~(d)の問いに答えよ。

(a) 第一遷移系列に属する二価金属イオンについて、それらのエチレンジアミン(en: H₂NCH₂CH₂NH₂) 錯体の全生成定数 (β_{en}) を次項の図1に示す。図1において、 d^9 電子配置をとる Cu²⁺で β_{en} が極大となる理由について、錯体の構造と3d軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) のエネルギー準位、および、電子配置に基づいて説明せよ。

(b) 水溶液中の銅(II)イオンにアンモニアを反応させ、[Cu(NH₃)₄]²⁺が生成する際の逐次生成定数は $\log K_1 = 4.3$, $\log K_2 = 3.7$, $\log K_3 = 3.0$, $\log K_4 = 2.0$ である。この反応、および、逐次生成定数 K_n は下記のように表される。

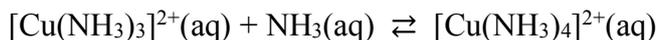


$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+})[\text{NH}_3]}$$

⋮



$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{([\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+})[\text{NH}_3]}$$

[Cu(NH₃)₄]²⁺の全生成定数 $\log \beta_{\text{NH}_3}$ を求め、図1に示す[Cu(en)₂]²⁺の $\log \beta_{en}$ との違いについて述べよ。またこの違いが生じる理由を簡潔に説明せよ。

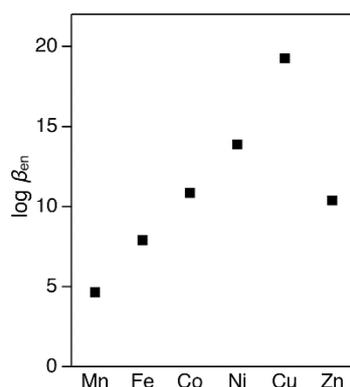
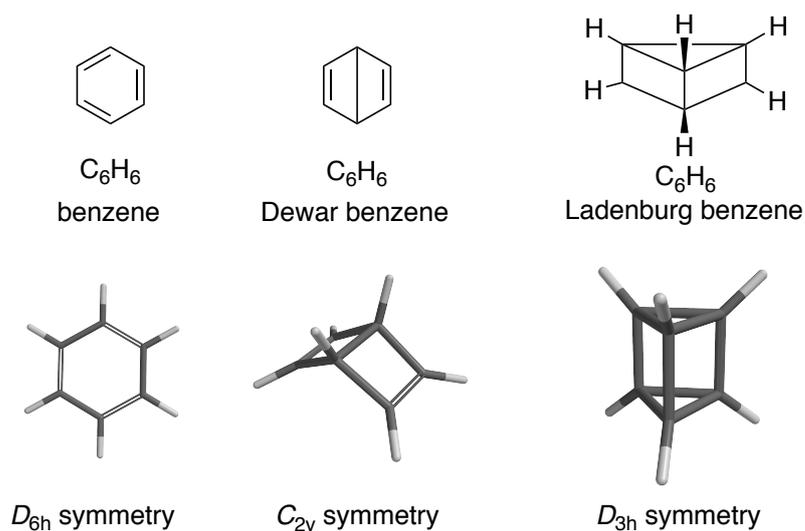


図 1

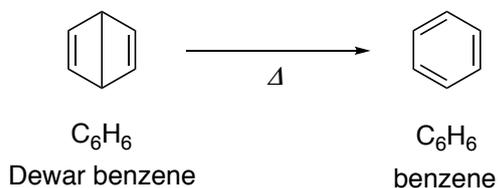
- (c) 赤外吸収スペクトルにおいて、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、および $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ の CO 伸縮振動に由来する赤外吸収の波数が大きいものから小さいものへ順に並べよ。また、その順序になる理由を簡潔に説明せよ。
- (d) 赤外吸収スペクトルにより錯体の構造を推定できる。金属カルボニル錯体である $[\text{M}(\text{CO})_6]$ 、*mer*- $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ 、および、*fac*- $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ の立体構造を図示し、それぞれの構造が属する点群を答えよ。ただし、M は金属原子、L は単座配位子とする。また、CO 伸縮振動に由来する赤外吸収バンドの数が最も少なくなる錯体と最も多くなる錯体をそれぞれ選べ。

第 8 問

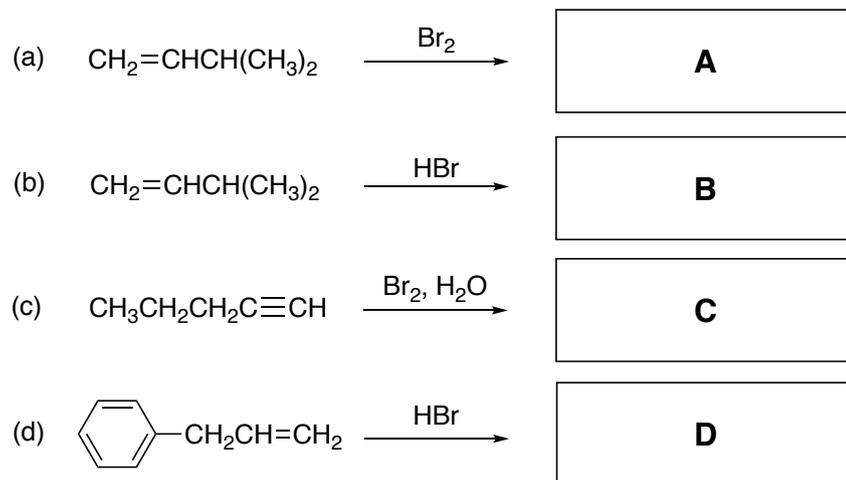
- (1) 19 世紀の後半、ベンゼン (D_{6h} 対称性) の立体異性体である Dewar ベンゼン (C_{2v} 対称性) と Ladenburg ベンゼン (D_{3h} 対称性) が提唱された。以下の問いに答えよ。



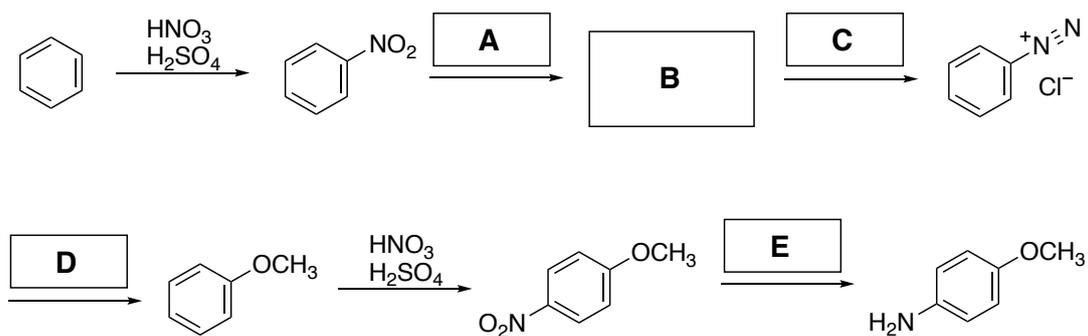
- (a) ベンゼンをモノ臭素化もしくはジ臭素化すると、1 種類のブロモベンゼンおよび 3 種類のジブロモベンゼンの位置異性体が生成する。ベンゼンと同じ性質を示すのは、Dewar ベンゼンと Ladenburg ベンゼンのどちらかを示せ。また、その理由も述べよ。
- (b) 高度にひずんだ Dewar ベンゼンは、熱力学的に不安定であるにもかかわらず、速度論的には安定であると推測される。Dewar ベンゼンの速度論的安定性について簡潔に説明せよ。



(2) 以下の出発原料に Br_2 もしくは HBr を反応させた場合、それぞれ主生成物として **A** から **D** を得た。**A** から **D** にはまる化学構造式を示せ。また、それぞれの化合物名を IUPAC 命名法に基づき命名せよ。なお、 Br_2 もしくは HBr の反応剤はそれぞれ 1 当量用いるものとする。



(3) *p*-メトキシアニリンはベンゼンから以下の経路で合成できる。空欄 **A** から **E** を埋め、反応スキームを完成せよ。



第9問

(1) 電解質溶液についての以下の問いに答えよ。有効数字は2桁とする。

(a) 以下の電解質水溶液のイオン強度 (I) を求めよ。

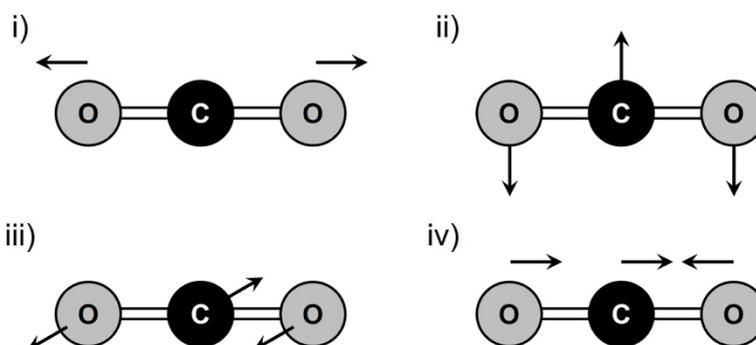
i) 0.10 M NaCl ii) 0.50 M Na₂SO₄ iii) 0.20 M MgSO₄ + 0.15 M KCl

(b) 酸 HA とその共役塩基 A⁻の濃度をそれぞれ[HA]と[A⁻]とし、その間の酸解離定数を pK_a とする。このとき、この溶液の pH は[HA]、[A⁻]、 pK_a を用いてどの様に表されるか示せ。

(c) 生化学実験で用いられる緩衝液に広く使用される HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid) の pK_a は室温で 7.56 である。いま、100 mmol の HEPES を 1 L の純水に溶かし、pH を 7.56 に合わせた緩衝液を作製したとする。ここに 30 mmol の HCl を加えると溶液の pH はどのように変化するか、(b)の結果をもとに答えよ。ただし、HCl の添加による溶液の体積変化は無視するものとする。

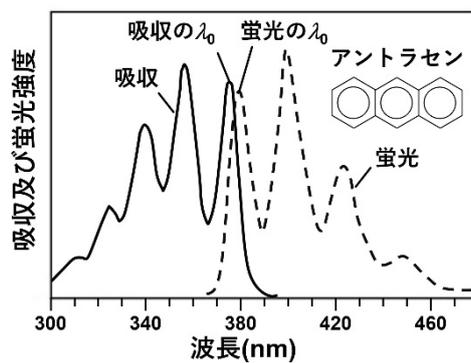
(2) 分光学的分析手法は、分子についての様々な構造やダイナミクスについての知見を与える。以下に示す分光学的分析手法についての問いに答えよ。

(a) 試料の振動状態を調べる代表的な分光学的手法として「フーリエ変換赤外分光法」と「ラマン分光法」がある。次図に示す二酸化炭素 (CO₂) の i)~iv) の 4 つの基準振動のうち、赤外活性のものとラマン活性のものはどれか。またその理由を述べよ。



右図はアントラセン ($C_{14}H_{10}$) の吸収および蛍光スペクトルである。これについて以下の(b)、(c)の問いに図や文章を用いて、簡潔に答えよ。

(b) アントラセンの蛍光スペクトルが吸収スペクトルと鏡像関係にあるのはなぜか、その理由を述べよ。



(c) 吸収スペクトルの最も長波長側のピーク（吸収の λ_0 遷移）と、蛍光スペクトルの最も短波長側のピーク（蛍光の λ_0 遷移）の波長が一致せず、後者がやや長波長側に現れるのはなぜか、その理由を述べよ。

第10問

以下の問いに答えよ。式の導出過程を示すこと。

- (1) A-B二元系合金の成分A、Bの物質量を n_A 、 n_B 部分モルギブズエネルギーを μ_A 、 μ_B とする。合金1モルあたりのギブズエネルギー G を n_A 、 n_B 、 μ_A 、 μ_B を用いて表せ。
- (2) 成分Bのモル分率を x_B とすると、 μ_A 、 μ_B を G 、 x_B 、 $\frac{dG}{dx_B}$ を用いて表せ。
- (3) 一定圧力で、ある温度でのA-B二元系合金の α 相と β 相の G と x_B の関係は図1のように表される。 α 相と β 相が平衡状態にあるとき、成分AとBの化学ポテンシャル、および、 α 相と β 相の x_B を図上で求める方法を、(2)で得た式を用いて説明せよ。
- (4) 図2は、一定圧力でA-B二元系合金の組成(モル分率)と温度 T の関係を示す状態図である。純物質A、 α 相、 β 相、および、L相(液相)の合金1モルあたりのギブズエネルギーと組成の関係、および、平衡する相の成分A、Bの化学ポテンシャルを、温度 T_1 、 T_2 、および、 T_3 についてそれぞれ図示せよ。また、温度 T_1 、 T_2 、および、 T_3 において平衡状態にある相の関係を説明せよ。

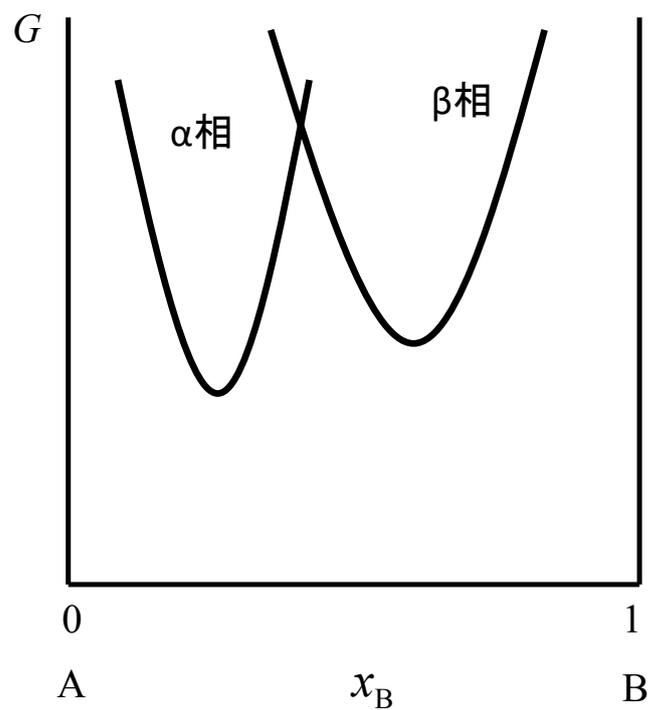


图 1

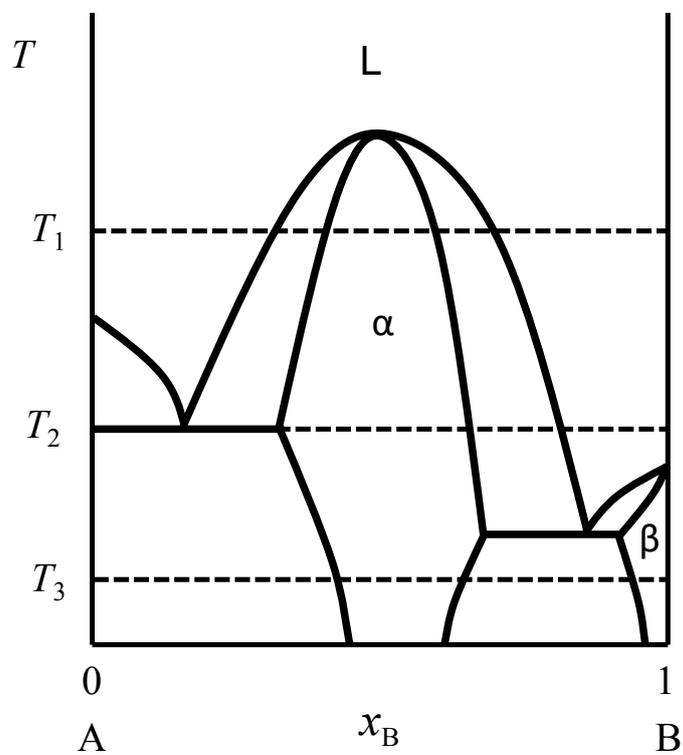


图 2

第 11 問

以下の問いに答えよ。

- (1) プランクの放射則によると、波長 λ の光の単色黒体放射熱流束 $E_{B\lambda}$ は式 (A) で表される。

$$E_{B\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (\text{A})$$

ただし、 c は真空中での光速、 h はプランク定数、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数を表す。

このプランクの放射則 (式 (A)) が提案されるまでは、単色黒体放射熱流束の光の波長依存性は、レーリー・ジーンズの放射則 (式 (B)) と、ウイーンの放射則 (式 (C)) の 2 つの法則が知られていた。この式 (A) が、長波長極限領域ではレーリー・ジーンズの放射則 (式 (B)) に、また、短波長極限領域ではウイーンの放射則 (式 (C)) に近似されることを導け。

$$E_{B\lambda} = \frac{2\pi c k_B T}{\lambda^4} \quad (\text{B})$$

$$E_{B\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (\text{C})$$

- (2) 式 (A) で表わされる単色黒体放射熱流束から、ステファン・ボルツマンの放射式と呼ばれる黒体放射熱流束 E_B を表す式 (D) が導かれることを示せ。

$$E_B = \sigma T^4 \quad (\text{D})$$

ただし、 σ はステファン・ボルツマン定数であり、式 (E) で表される。

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (\text{E})$$

また、次の式 (F) を用いてもよい。

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (\text{F})$$

- (3) 黒体の無限に広い2枚の平行に対向する平板（平板1；温度 1000 K、および、平板2；温度 300 K）がある場合、定常状態における、これらの平板間の放射伝熱量 Q (W m^{-2}) を求めよ。また、2枚の平板の間に、1枚の薄い無限に広い黒体板を新たに平行に置いた場合、定常状態における放射伝熱量はどのように変わるか導け。
- (4) 上述のプランクの放射則は、鉄鋼材料の製造におけるプロセス温度の制御を目的とした、放射スペクトルに関する基礎研究から生まれた。
- (a) 放射温度計の原理、特徴について、100 字程度（英語の場合には 50 語程度）で説明せよ。
- (b) 銑鉄から鋼を作る製鋼プロセスについて、200 字程度（英語の場合には 100 語程度）で説明せよ。

第 1 2 問

化学気相成長法(CVD)による触媒ナノ粒子からのカーボンナノチューブ(CNT)成長プロセスに関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 触媒ナノ粒子の相状態は、CNT 成長に影響を与える。微粒子の融点は大きさに依存する。ここでは、孤立した半径 R の球状 Ni 粒子を考え、液相および固相の表面エネルギーを σ_L および σ_S 、モルエントロピーを S_L および S_S とする。モル体積は相および温度によらず V とする。
- (a) 半径 R の球状で固相の Ni 粒子の化学ポテンシャル μ_S^P と、曲率半径無限大の平板状で固相の Ni の化学ポテンシャル μ_S の差 $\mu_S^P - \mu_S$ を、 σ_S 、 V 、および、 R を用いて表せ。
- (b) 半径 R の球状物質の融点 T_P と平板状物質の融点 T_m との差 $\Delta T = T_P - T_m$ を、モルエントロピー変化量 $\Delta S = S_L - S_S$ 、および、表面エネルギー変化量 $\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_S$ を用いて表せ。考えている温度範囲において ΔS は一定とする。
- (c) 平板状の Ni の融点は1728 K、溶融エンタルピーは $1.75 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ である。 ΔS 、 $\Delta\sigma$ 、および、 V は考えている温度範囲において一定で $\Delta\sigma = -3.50 \times 10^{-1} \text{ J m}^{-2}$ 、 $V = 7.10 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ としたとき、半径10.0 nmの球状 Ni 粒子の融点を求めよ。
- (2) 基板に固定された触媒ナノ粒子に原料ガスを供給し、図 1 のように触媒ナノ粒子から CVD により CNT を一次元成長させる。図 2 に示すように、長さの揃った CNT が基板から垂直に成長するものとし、その成長方向を x 軸、基板表面を $x = 0$ とする。触媒ナノ粒子は半径 R の半球状で、基板上での触媒ナノ粒子の数密度を $(4\pi R^2)^{-1}$ と仮定する。時刻 t における CNT の長さを $L(t)$ とし、 $L(0) \gg R$ である。原料ガスは図 2 上方より供給され、 $x = 0 \sim L(t)$ の範囲において、 x に垂直な平面内で平均化した時刻 t における原料ガス濃度は $C(t, x)$ である。一つの触媒ナノ粒子における単位時間あたりに生成する炭素の物質質量 γ は、 $C(t, 0)$ および定数 k を用いて $\gamma = 2\pi R^2 k C(t, 0)$ と表すことができる。CNT は炭素のみで構成され、触媒近傍を除き半径 R の円柱状に x 方向に成長し、単位体積当たりの質量は ρ である。

- (a) 単位物質長の炭素の質量を M とし、CNTの成長速度 $dL(t)/dt$ を、 $C(t, 0)$ を含む形で表せ。
- (b) CNT先端($x = L(t)$)での原料ガス濃度は時間に依存せず C_T である。 $x = 0 \sim L(t)$ の範囲で原料ガスの濃度勾配は一定で、原料ガスの輸送は拡散係数を D とする Fick の第一法則で記述できるものとするとき、単位時間あたりに基板へ向かう原料ガスの物質流量 Γ を問題に与えられた記号を用いて表せ。
- (c) 基板に輸送された原料ガスが全て CNT 成長に使われ、単位物質長の原料ガスから単位物質長の炭素が生成するものとする。CNT の長さ $L(t)$ を t の関数として表せ。

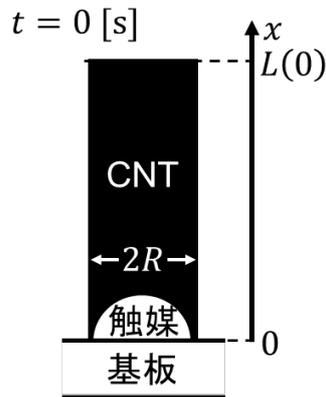


図 1

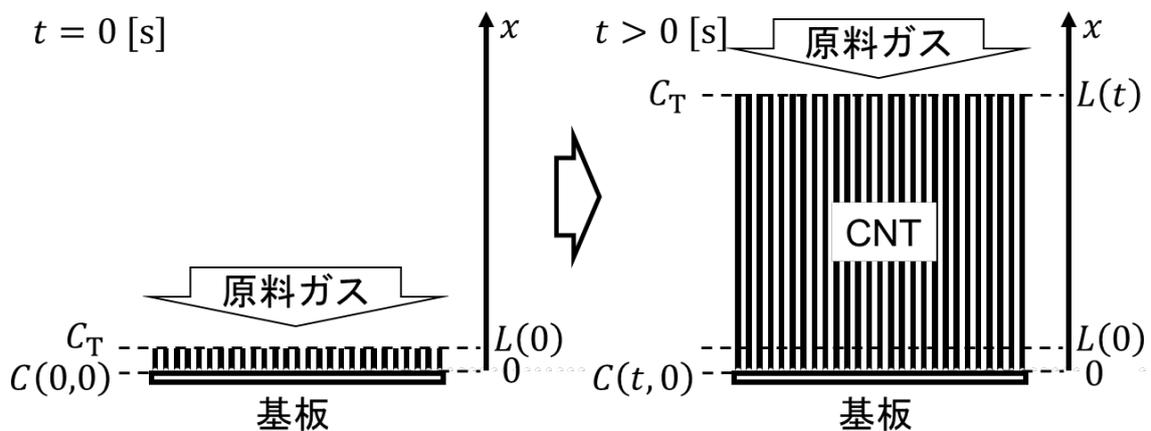


図 2

第 13 問

物質の電気伝導について、以下の問いに答えよ。

- (1) 一般に、結晶金属において自由電子近似が良い近似となる理由を、200 字以内（英語の場合には 100 語以内）で述べよ。
- (2) 図 1 は銅の電気抵抗率の温度依存性である。大まかに図 1 の 3 つの温度領域で考えられる。領域 I の低温で一定値になる抵抗率、領域 II と III の抵抗率の温度依存性、の起源について、100 字以内（英語の場合には 50 語以内）で説明せよ。
- (3) 一般に、結晶半導体において自由電子近似の式が使える理由を、200 字以内（英語の場合には 100 語以内）で述べよ。
- (4) 図 2 は n 型ゲルマニウムの電気伝導率の温度依存性である。温度依存性は、大まかに図 2 の 3 つの温度領域で考えられる。各領域の温度依存性の起源について、その名称を答え、それぞれ 100 字以内（英語の場合には 50 語以内）で説明せよ。
- (5) 図 3 は 3 種類のサーミスターの電気抵抗の温度依存性である。A、B、C は、それぞれ下記のどのサーミスターであるか答えよ。
NTC サーミスター、PTC サーミスター、CTR サーミスター
- (6) PTC サーミスターの代表的な材料は、チタン酸バリウム (BaTiO_3) であり、電気抵抗率は室温で $10^{12} \Omega\text{cm}$ 程度であるが、ある種の元素で置換を行うと $10 \sim 10^2 \Omega\text{cm}$ 程度に減少し、n 型半導体の電気伝導性を示す。この場合、どの元素を何の元素で置換すると、抵抗率が減少するのか、理由と共に答えよ。
- (7) (6) のように元素置換した多結晶 BaTiO_3 の電気抵抗の温度依存性は、PTC という特性を示す。PTC は、どのような温度領域に現れるか、答えよ。

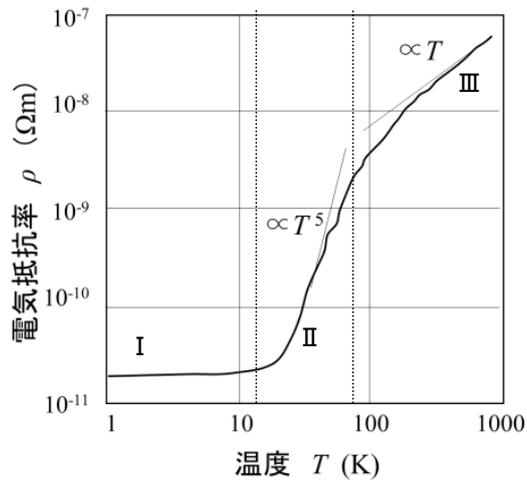


図 1

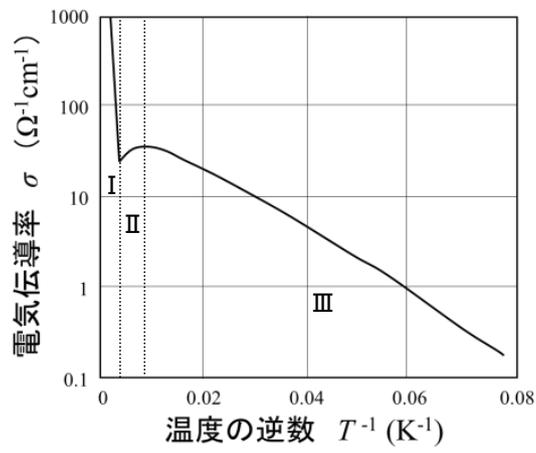


図 2

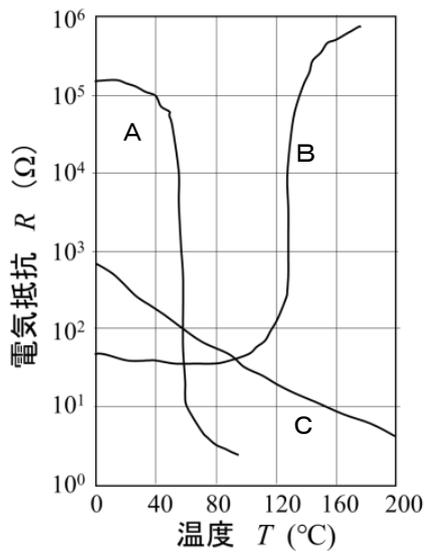


図 3