

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 28 (2016) 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 27 (2015) 年 8 月 25 日 (火)

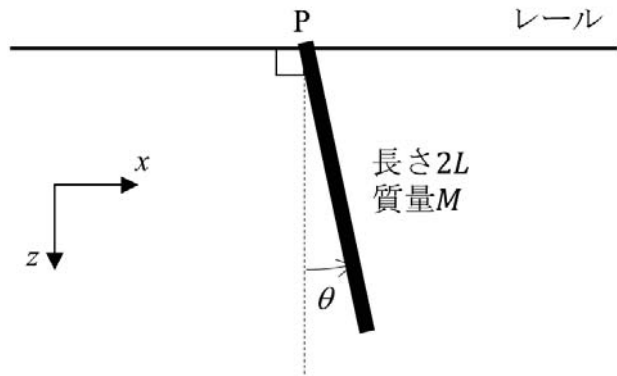
13 : 30 ~ 16 : 30 (180 分)

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

図のように、長さ $2L$ 、質量 M の剛直で一様な棒が水平なレールに吊るされている。棒の太さは長さとは比べて十分に細く、無視できる。 x 軸がレールと平行になり、かつ、 z 軸の正の向きが鉛直下向きとなるように直交座標系を設定する。棒の上端 P はレール上を運動でき、 P のまわりで棒は xz 面内において回転できる。棒の傾きは鉛直下向きから測った角度 θ で表す。ここで、図のように、 x 軸の正の方向に傾いたときを $\theta > 0$ とする。重力加速度を g とし、摩擦は無視すること。



棒の上端 P はレール上を運動でき、 P のまわりで棒は xz 面内において回転できる。棒の傾きは鉛直下向きから測った角度 θ で表す。ここで、図のように、 x 軸の正の方向に傾いたときを $\theta > 0$ とする。重力加速度を g とし、摩擦は無視すること。

- (1) この棒の重心のまわりの慣性モーメント I_0 は、重心から測った位置を表す変数 q を用いて、

$$I_0 = \int_{-L}^L \frac{M}{2L} q^2 dq$$

と書き表せる。積分を実行して、 I_0 を M と L を用いて表せ。

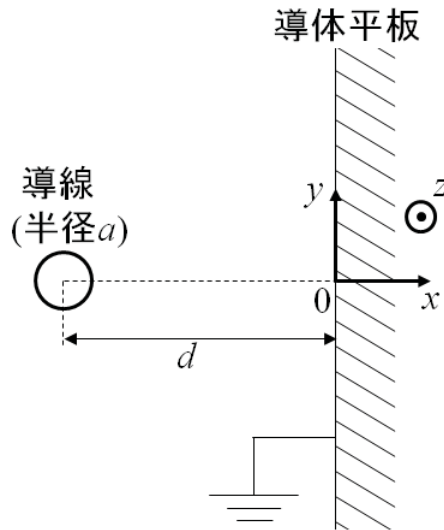
- (2) 棒を $\theta = \theta_0$ だけ傾いた位置で静止させてから、静かに離れた。以下の問いに答えよ。
- 棒の重心の x 座標はどのように時間変化するか。
 - 鉛直下向き ($\theta = 0$) となる瞬間の棒の運動エネルギーを M 、 L 、および、その瞬間における θ の時間微分 Ω を用いて表せ。
 - 棒のエネルギーに着目して、(b) で定義した Ω の絶対値を求めよ。
 - θ_0 が十分小さい場合、 θ の時間変化は単振動で近似できる。このときの運動の周期を求めよ。

- (3) 棒が $x = 0$ の位置で鉛直下向きに静止していた。時刻 $t = 0$ において、上端 P に、力積 A の瞬間的な力を x 軸の正の向きに加えた。 $t > 0$ における棒の運動について、以下の問いに答えよ。
- (a) 棒の重心の x 座標の時間変化を式で表せ。
- (b) 力を加えた直後の θ の時間微分を求めよ。(ヒント: P のまわりの角運動量に注目するとよい。)
- (c) A が十分小さい場合、 θ の時間変化は単振動で近似できる。その解を求めよ。

第2問

真空中に固定された半径 a の無限に長いまっすぐな導線を、単位長さあたりの電荷量が $\lambda (> 0)$ となるように帯電させる。このとき、以下の問いに答えよ。ただし、真空の誘電率を ϵ_0 とせよ。

- (1) 電場の大きさを、導線の中心からの距離 r の関数として表せ。
- (2) 下図のように、導線の中心から距離 $d (>> a)$ の位置に、接地された無限に広い導体平板が、導線と平行に固定されている場合を考える。ただし、導線の中心上的一点から平板表面におろした垂線の足を原点にとり、この垂線と平行な方向を x 方向、導線と平行な方向を z 方向、この両方に垂直な方向を y 方向と定義する。



- (a) 導線と導体平板の間の静電容量は、導線の単位長さあたりいくらになるか。
- (b) 導線に導体平板から働く静電的な力の大きさは、 z 方向単位長さあたりいくらになるか。
- (c) 導体平板の表面に誘起される電荷の密度分布 $\sigma(y)$ を求めよ。
- (d) (c)で求めた電荷密度分布 $\sigma(y)$ を積分して、導体平板表面に誘起される z 方向単位長さあたりの電荷を求めよ。

第3問

以下の交換関係によって定義される角運動量演算子 $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ を考える。

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad \text{①}$$

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad \text{②}$$

$$[J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad \text{③}$$

ただし、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。さらに、演算子 $J_+ = J_x + iJ_y$ 、 $J_- = J_x - iJ_y$ を導入する。

(1) 式①、②、③を用いて、 $[\mathbf{J}^2, J_z]$ を計算せよ。

(1) の結果から、 \mathbf{J}^2 と J_z を同時に対角化する基底が存在することが分かる。そこで、 \mathbf{J}^2 と J_z の固有値が、それぞれ、 $\alpha\hbar^2$ と $M\hbar$ となる規格化された基底ベクトルを $|\alpha, M\rangle$ とする。すなわち、

$$\mathbf{J}^2|\alpha, M\rangle = \alpha\hbar^2|\alpha, M\rangle$$

$$J_z|\alpha, M\rangle = M\hbar|\alpha, M\rangle$$

である。以下の問いに答えよ。

(2) $|\alpha, M\rangle$ について、

$$\mathbf{J}^2 J_+|\alpha, M\rangle = \alpha\hbar^2 J_+|\alpha, M\rangle$$

$$\mathbf{J}^2 J_-|\alpha, M\rangle = \alpha\hbar^2 J_-|\alpha, M\rangle$$

が成り立つことを示せ。

(3) 式②、③の両辺を $|\alpha, M\rangle$ に作用させることにより

$$J_z J_+|\alpha, M\rangle = (M + 1)\hbar J_+|\alpha, M\rangle \quad \text{④}$$

$$J_z J_-|\alpha, M\rangle = (M - 1)\hbar J_-|\alpha, M\rangle \quad \text{⑤}$$

となることを示せ。

- (4) J_z の固有値 $M\hbar$ の最大値と最小値をそれぞれ $\beta\hbar$ 、 $\beta'\hbar$ とする。このとき、 $M\hbar$ の取りうる値が $\beta\hbar$ 、 $(\beta - 1)\hbar$ 、 \dots 、 $\beta'\hbar$ となることを、式④、⑤を用いて示せ。
- (5) J^2 を J_z 、 J_+ 、 J_- を用いて表せ。
- (6) $J_-|\alpha, M\rangle$ 、 $J_+|\alpha, M\rangle$ について、それぞれ、

$$J_-|\alpha, M\rangle = \hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}|\alpha, M-1\rangle$$

$$J_+|\alpha, M\rangle = \hbar\sqrt{(J-M)(J+M+1)}|\alpha, M+1\rangle$$

が成り立つ。これらを用いて

$$\langle\alpha, M|J^2|\alpha, M\rangle = J(J+1)\hbar^2$$

となることを示せ。

第4問

相互作用の無視できる N 個の粒子からなる系を考える。各粒子は独立に 3 つのエネルギー $\epsilon_1 = -\Delta$ 、 $\epsilon_2 = 0$ 、 $\epsilon_3 = \Delta$ のいずれかの状態をとるものとする。ボルツマン定数を k として、以下の問いに答えよ。ただし、粒子数 N は一定で大きく、 Δ は正の定数であるものとする。

- (1) まず、この系が外界とのエネルギーのやり取りがないとして熱平衡状態について調べよう。エネルギー $\epsilon_1 = -\Delta$ 、 $\epsilon_2 = 0$ 、 $\epsilon_3 = \Delta$ の状態にある粒子数をそれぞれ n_1 、 n_2 、 n_3 とすると、全体の粒子数 N および系全体のエネルギー E は

$$N = n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{①}$$

$$E = -n_1\Delta + n_3\Delta \quad \text{②}$$

と表せる。

- (a) このような状態の総数 W を N 、 n_1 、 n_2 、 n_3 を用いて表せ。
- (b) n_1 、 n_2 、 n_3 が大きいとき、これらの数をそれぞれ 2 倍すると、この系のエントロピー S も 2 倍となる。このことを、大きい整数 n に対して成り立つ以下の近似式を用いることにより示せ。

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (n \gg 1)$$

- (c) この系全体のエネルギーが一定である条件の下で、この系の温度とエネルギーの関係を求めたい。ここで、①、②の条件の下でエントロピーを最大にする確率分布が実現することを用いる。 α および β をラグランジュの未定乗数として、

$$\tilde{S}(n_1, n_2, n_3) = S + \alpha k(N - n_1 - n_2 - n_3) + \beta k(E + n_1\Delta - n_3\Delta)$$

を定義する。 \tilde{S} を n_1 、 n_2 、 n_3 のそれぞれに対して最大化する条件式から、 α を消去することにより、系全体のエネルギー E を N 、 Δ 、 β を用いて表せ。

- (d) (c)の条件下で、絶対温度 T の定義式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いることにより、 $\beta = \frac{1}{kT}$ の関係が得られることを示せ。

- (2) 次に、この系が温度 T の熱浴と接触し、熱平衡状態にある場合について調べよう。

- (a) 1 粒子についての分配関数を求めよ。
- (b) 1 粒子あたりのエネルギーの平均値を求め、この系全体の内部エネルギー U が、(1) で求めたエネルギー E と一致することを示せ。

- (3) この系の熱容量 C を求めよ。また、高温の極限($kT \gg \Delta$)と低温の極限($kT \ll \Delta$)に注意して、熱容量の温度依存性の概略を図示せよ。

第5問

ドローデ模型では、外部から入射した光に対する金属の応答は、光の振動電場で誘起される伝導電子の運動によるものと考えられる。等方的な金属において、伝導電子の単位体積あたりの数が N 、有効質量が m^* 、電荷が $-e$ ($e > 0$)、散乱確率が γ であるとき、電子の運動方程式は以下で与えられる。

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad \text{①}$$

ここで、 ω は光の角振動数、 \mathbf{E}_0 は光の電場の振幅を表すベクトル、 \mathbf{r} は伝導電子の変位を表すベクトル、 t は時間である。伝導電子による分極 \mathbf{P}_e は、 $\mathbf{P}_e = -eN\mathbf{r}$ で与えられる。真空の誘電率を ϵ_0 とし、この金属の誘電率 ϵ について、 ω に依存しない成分 $\epsilon_u (> \epsilon_0)$ の存在を仮定する。 $\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ や γ に比べて ω が十分に大きいとき、 ω が増加するにつれて、 ϵ は一定値 ϵ_u に近づく。 $\omega_p \gg \gamma$ であるとして、以下の問いに答えよ。

- (1) 誘電率 ϵ の実部 ϵ_1 を、 ω_p 、 γ 、 ϵ_0 、 ϵ_u 、 ω を用いて表せ。また、 ϵ の虚部 ϵ_2 を、 ω_p 、 γ 、 ϵ_0 、 ω を用いて表せ。
- (2) ①式において $\omega = 0$ 、 $\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = 0$ とすることにより、直流電気伝導度の表式を求めよ。
- (3) 金属において、伝導電子の散乱の要因として考えられるものを二つ挙げよ。

角振動数 ω の光が、真空中からこの金属の平坦な面へ垂直に入射した場合のエネルギー一反射率 R を考える。 R の表式は以下で与えられる。

$$R = \left| \frac{\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2$$

- (4) $\gamma = 0$ 、 $\epsilon_u = 3\epsilon_0$ のとき、 $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 0$ となる角振動数 ω_0 と、 $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1$ となる角振動数 ω_1 を求めよ。
- (5) $\gamma = 0$ 、 $\epsilon_u = 3\epsilon_0$ のとき、 R を縦軸に ω を横軸にとり、 R の ω 依存性の概略を図示せよ。図の横軸に、 ω_0 および ω_1 の位置がわかるように書き入れること。

屈折率 n 、消衰係数 k を使うと、 R は、以下のように表される。

$$R = \frac{\left| \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right|^2}{\left| \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right|^2} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

ここで、

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = n^2 - k^2, \quad \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} = 2nk$$

の関係がある。

- (6) $\omega \ll \gamma \ll \omega_p$ のとき、 n と k が近似的に $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ に比例することを示せ。
- (7) (6) の結果を使って、 $\omega \ll \gamma \ll \omega_p$ のとき、 R が以下の関係を満たすことを示せ。また、 A を ω_p と γ を用いて表せ。

$$R \approx 1 - A\sqrt{\omega}$$

第6問

NaCl (モル質量 58.5 g mol^{-1}) について以下の問いに答えよ。必要ならば、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{m}^{-1}\text{C}^2$ を用いよ。

- (1) NaCl は Na^+ と Cl^- からなるイオン結晶である。その結晶構造を図示せよ。また、そのブラベー格子を答えよ。
- (2) NaCl 結晶中の Na^+ と Cl^- のそれぞれのイオン半径が 0.116 nm 、 0.167 nm であるとするとき、最近接の Na^+ と Cl^- のイオン間距離 L 、および NaCl の質量密度を求めよ。
- (3) 比誘電率が ϵ である媒質中で、距離 r だけ離れた2つの電荷 Q_1 、 Q_2 の間に働く力 F を式で示せ。
- (4) NaCl のイオン解離エネルギーを、距離 L だけ離れた Na^+ と Cl^- のイオン対において、 Na^+ と Cl^- のイオンを無限大の距離まで引き離すというモデルで考える。
 - (a) 真空中において Na^+ と Cl^- のイオンを無限大まで引き離すのに要するエネルギーを考え、一対あたりのイオン解離エネルギー E_0 の値を求めよ。また、1モルあたりのイオン解離エネルギー E_0^{mol} の値を求めよ。
 - (b) NaCl を水に溶解させることは、(a)の操作を水中で行うことに相当する。1モルの NaCl を水に溶解するのに要するエネルギー E_W^{mol} の値を求めよ。ここで水の比誘電率は $\epsilon = 80$ とせよ。
 - (c) イオン解離エネルギー E_0^{mol} 、水和エネルギー $E_{\text{hyd}}^{\text{mol}}$ 、溶解エネルギー E_W^{mol} の関係を図で示し、 $E_{\text{hyd}}^{\text{mol}}$ を L 、 ϵ_0 、 ϵ 、 e 、 N_A を用いた式で表せ。
- (5) (4) で考えたイオン解離エネルギーの評価には重大な欠陥がある。それは何か。また、評価の精度を高めるためにはどうすればいいかについて議論せよ。
- (6) NaCl の水への溶解エンタルピー、溶解エントロピーが、それぞれ、 3.90 kJ mol^{-1} 、 $43.4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ で与えられるとするとき、 300 K における1モルあたりの溶解ギブス自由エネルギーを求めよ。

第7問

- (1) 金属イオン M^{2+} と陰イオン X^{2-} により錯体 MX が形成される。 M^{2+} の全イオン濃度に対する錯体 MX の割合を P とする。錯体形成の安定度定数 K 、陰イオン濃度 a を用いて P を表せ。ここで、イオン濃度の単位は mol L^{-1} とする。
- (2) ある分子 Z_2 とイオン Z^- により錯イオン Z_3^- が形成される。 Z^- イオン濃度 0.1 mol L^{-1} の水溶液 1.0 L に 0.3 mol の Z_2 を加えると、 Z^- イオンの70%が錯イオンになった。錯イオン Z_3^- の安定度定数を求めよ。
- (3) 遷移金属 M と一酸化炭素(CO)分子から形成される錯体について以下の問いに答えよ。
- (a) 遷移金属 M に一酸化炭素分子はどのように配位するか答えよ。
- (b) (a)の配位に関与する電子軌道を図示せよ。
- (c) 錯体中のCO分子のC-O結合距離を気相中と比較し、違いを理由とともに説明せよ。
- (4) 温度 25°C におけるDaniell電池(銅-亜鉛電池)の起電力は、以下の標準電極電位 E° によって決まる。

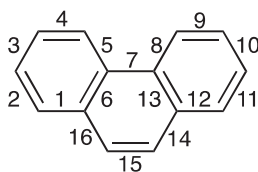


ただし、SHEは標準水素電極である。以下の問いに答えよ。必要ならば、Faraday定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

- (a) 電池反応の標準ギブス自由エネルギー変化を求めよ。
- (b) Cu^{2+} と Zn^{2+} の活量を、それぞれ $a_{\text{Cu(II)}}$ 、 $a_{\text{Zn(II)}}$ とする。この電池の起電力 E を $a_{\text{Cu(II)}}$ と $a_{\text{Zn(II)}}$ を用いた式で示し、 $a_{\text{Cu(II)}} = 1.00$ 、 $a_{\text{Zn(II)}} = 0.100$ の場合の起電力を求めよ。

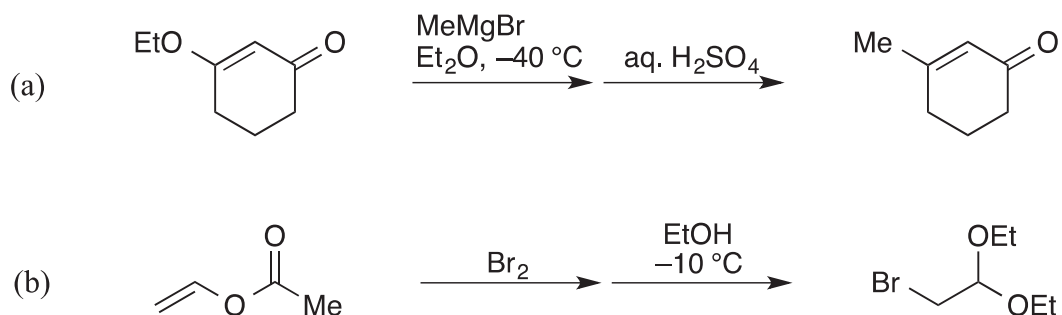
第8問

- (1) 分子式 C_5H_{10} をもつシクロアルカンの構造式をすべて書け。
- (2) 次の化合物はすべて 1H NMR スペクトルにおいて単一線を示す。これらの化合物を化学シフトが小さい方から順に並べよ。
- ベンゼン、 CH_4 、クロロホルム、 CH_3COCH_3 、シクロヘキサン、 $H_2C=CH_2$
- (3) C_4H_9Br の幾何異性体をすべて書き、命名せよ。また、それらを S_N2 反応の反応性が低い方から順に並べよ。なお、光学異性体は考えないものとする。
- (4) アレン $H_2C=C=CH_2$ は二重結合を2つ持つ分子である。各炭素原子の混成状態について説明し、二重結合に関与する分子軌道の概形を図示せよ。
- (5) フェナントレン (phenanthrene) には5つの共鳴構造がある。その1つを下図に示した。残りの4つの共鳴構造を書け。また、図中の1から16の炭素-炭素結合のうち、どの結合が最も短いかを、フェナントレンのすべての共鳴構造から予測し、図の番号を使って答えよ。また、その理由を説明せよ。

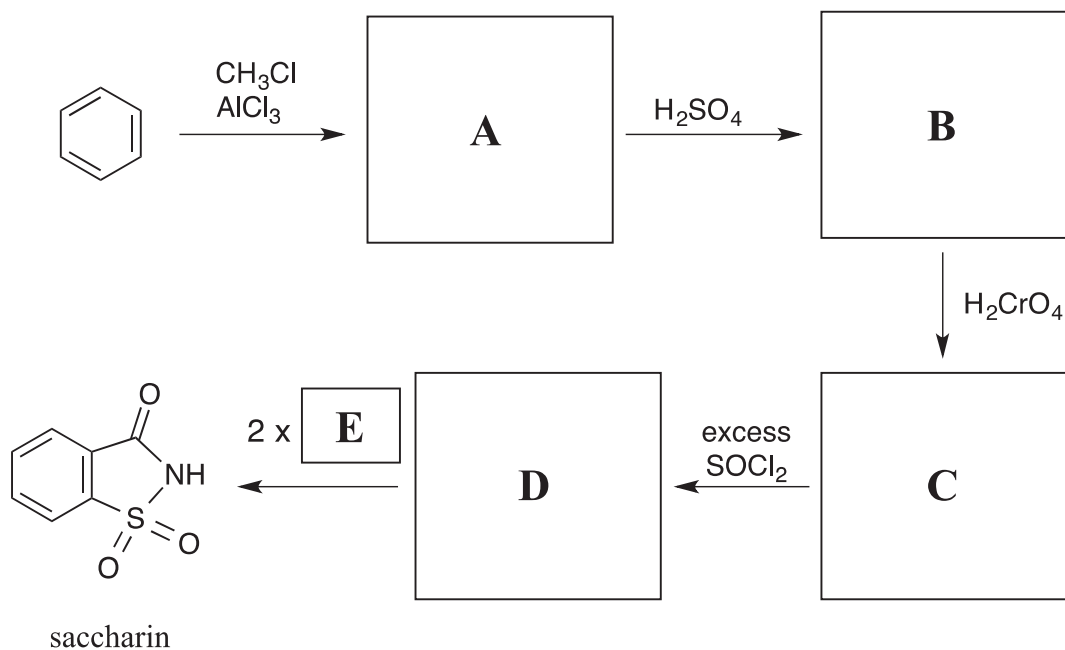


phenanthrene

(6) 次の反応の反応機構を示せ。



(7) 人工甘味料であるサッカリン (saccharin) をベンゼンから合成する。空欄 **A** から **E** を埋めて、以下の反応スキームを完成せよ。



第9問

(1) から (6) の目的のために各試料の分析を行う。それぞれについて、(i)～(iii)の中から最も適切な分析手法を選び、その分析原理に基づいて、どのように分析するかを150字程度で説明せよ。

- (1) 高分子膜の分子配向性の決定
 - (i) 核磁気共鳴法 (ii) 赤外吸収分光法 (iii) 超音波顕微鏡法

- (2) 金属材料中の結晶粒界に偏在する不純物元素の同定
 - (i) 特性 X 線分析法 (ii) 暗視野顕微鏡法 (iii) 電子線回折法

- (3) 溶液中に均一分散しているナノコロイド粒子の平均直径の決定
 - (i) 光音響顕微鏡法 (ii) 原子吸光法 (iii) 動的光散乱法

- (4) 高純度鉄中に存在する不純物の定量分析
 - (i) 誘導結合プラズマ発光分光法 (ii) 走査トンネル顕微鏡法 (iii) 蛍光分光法

- (5) タンパク質分子の分子量の決定
 - (i) ラマン散乱法 (ii) 電気泳動法 (iii) 透過型電子顕微鏡法

- (6) 金蒸着膜に吸着する有機分子の非破壊吸着量計測
 - (i) 表面プラズモン共鳴法 (ii) 二次イオン質量分析法 (iii) 蛍光 X 線分析法

第10問

以下の問いに答えよ。計算過程を示すこと。

(1) ある圧力におけるA-B二元系状態図を図1に示す。Lは液相、 α 、 β は固相である。図1の縦軸は温度を表す。

(a) 点Xの組成の液相を温度 T_1 から温度 T_5 まで平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却する。 T_2 、 T_3 直上、 T_3 直下、 T_4 直上、 T_4 直下のそれぞれの温度で、存在する相とその組成、相の存在割合を示し、冷却中の相の変化を説明せよ。

(b) 点Yの組成の液相を温度 T_1 から温度 T_5 まで平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却する。 T_4 直上、 T_4 直下のそれぞれの温度で、存在する相とその組成、相の存在割合を示し、冷却中の相の変化を説明せよ。

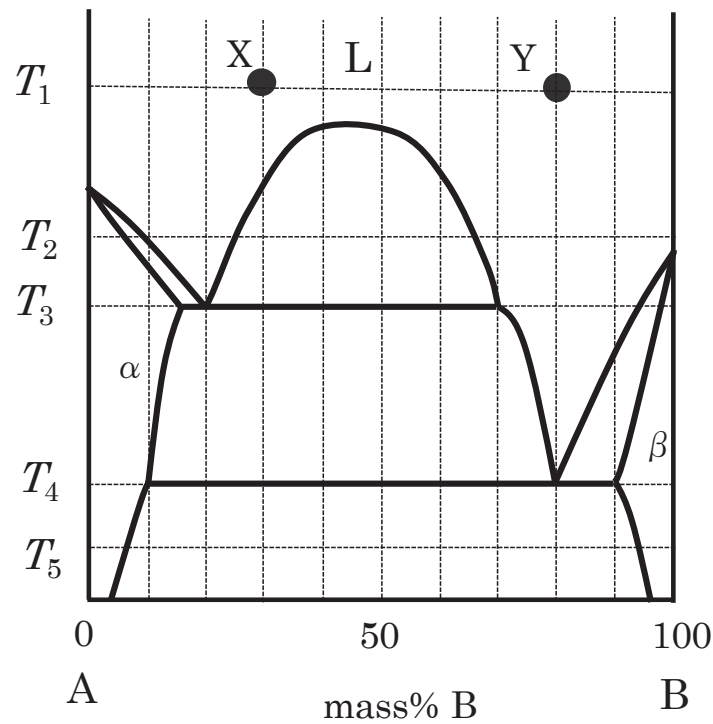


図1

(2) ある圧力における種々の温度での A-B-C 三元共晶系状態図の液相線を図 2 に実線で示す。液相線は 100°C ごとに示されている。点 E は三元共晶点である。

- (a) 三元系状態図の 700°C、1000°C での等温断面図をそれぞれ描き、安定相と共役（共軛）線を示せ。
- (b) 点 X の組成の液相を 1300°C から三元共晶点 E の温度まで平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却したとき、温度による液相組成と固相組成の変化経路を、状態図を描いてその上に示し、変化経路を求めた方法について説明せよ。
- (c) 点 X の組成の液相を 1300°C から平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却した。600°C で存在する安定相をすべて示せ。また、存在する相の量比を求める方法を説明せよ。量比を計算する必要はない。
- (d) 点 X の組成の液相を 1300°C から平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却したとき、三元共晶点 E の温度直上での固相と液相の量比、および固相中 A、B、C の量比、液相の組成を求めよ。

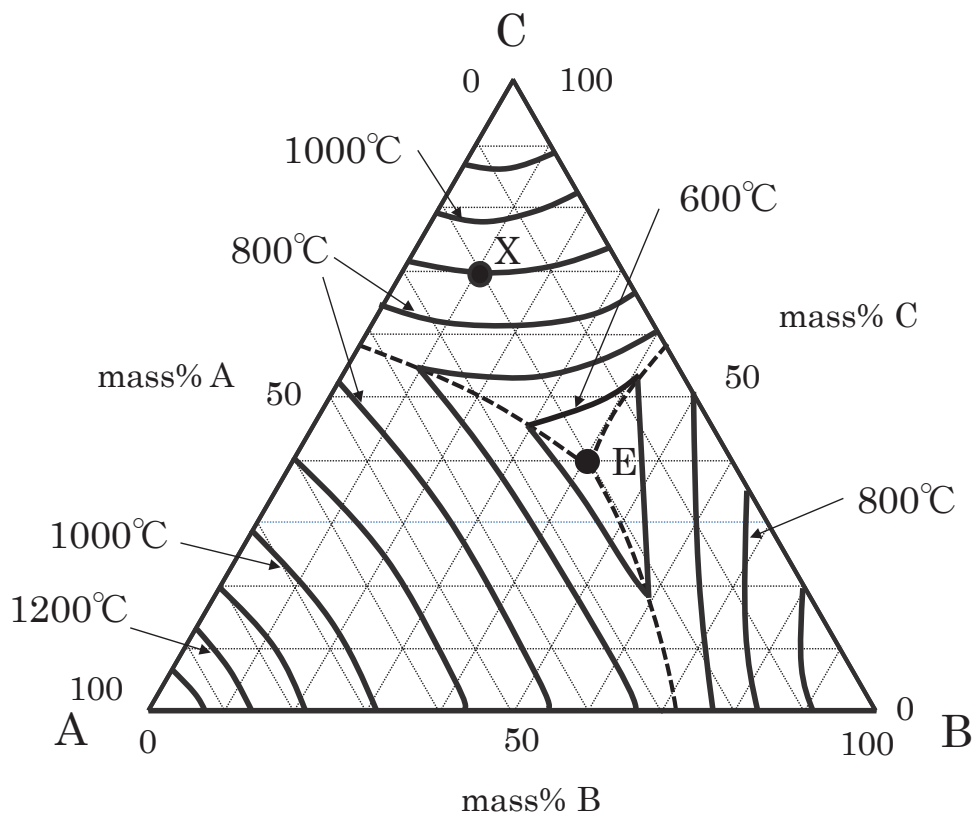


図 2

第 11 問

図 1 のような六方最密充填 (hcp) 構造を有する金属結晶について以下の問いに答えよ。計算過程も示すこと。

- (1) 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理想的な構造を考える。
 - (a) 結晶の格子定数 a と c の比 (軸比 c/a) を計算せよ。
 - (b) 原子の空間充填率を計算せよ。
 - (c) hcp 構造の中に存在する 2 種類の格子間隙について、それぞれどのような多面体の中心に位置するのか、また、単位格子中に存在する格子間隙の数はいくつになるか説明せよ。さらに、それぞれの場合の格子間隙に入りうる最大の剛体球の半径を計算せよ。
- (2) 一般に、金属結晶の塑性変形は、原子の最密充填面の最密充填方向への結晶すべり変形により進行する。
 - (a) (1) で議論した理想的な hcp 構造を有する金属のすべり系 (すべり面、すべり方向) を示せ。
 - (b) 実際の金属結晶においては軸比 c/a の大きさによって、すべり系は変化する。この理由を説明せよ。
- (3) 六方最密充填 (hcp) 構造と面心立方 (fcc) 構造との比較を考える。
 - (a) hcp 構造と fcc 構造について、原子の空間充填率、および、原子面の積層の観点から比較せよ。
 - (b) 一般に hcp 構造の金属は fcc 構造の金属に比べて塑性変形が困難である。その理由を説明せよ。
- (4) 室温で hcp 構造をとる金属を一つ挙げ、製造方法、特性、および、どのような合金として使われるか説明せよ。

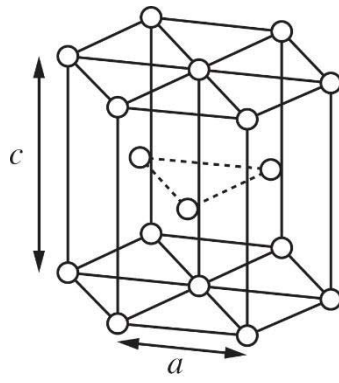


图 1

第 1 2 問

液体の凝固プロセスに関す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。固相から液相へ相変化するときの固相の単位体積あたりの自由エネルギー変化を ε 、液相－固相間の単位面積あたりの界面エネルギーを σ_{LS} とする。また、 ε と σ_{LS} は固液界面の曲率半径に依存しないものとする。原子量は、H:1、O:16 である。

- (1) 一定圧力下における均一核生成を考える。温度が均一な液相内に 1 つの半径 r の微小な球状固相が生じたとする。
- (a) このときの系全体における自由エネルギー変化 ΔG_{Hom} を ε 、 σ_{LS} および r を用いて表せ。
- (b) 一旦生じた微小固相が安定に存在する臨界半径 r^* を ε および σ_{LS} を用いて表せ。
- (c) r^* より小さい半径を持つ微小固相が生じた場合、安定な固相成長核とならない。このような状態の微小固相の名称を答えよ。
- (d) 233 K に過冷却された水から均一核生成により球状氷微粒子が生成する場合の臨界半径を求めよ。ただし、温度 T において固相から液相へ相変化するときの単位体積あたりの自由エネルギー変化 ε は①式で表される。

$$\varepsilon = \frac{L}{V} \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) \quad \text{①}$$

ここで、 V は固体のモル体積、 L は固体のモル融解熱、 T_m は融点である。氷のモル融解熱を $5.94 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ 、氷の密度を 0.917 g cm^{-3} 、氷の融点を 273 K、水－氷間の界面エネルギーを $2.50 \times 10^{-6} \text{ J cm}^{-2}$ とする。

- (2) 次に図 1 に示すような一定圧力下における不均一核生成について考える。液相に不溶な基板上に生じた固相は半径 r の球体の一部であり、基板－液相－固相の 3 相が接する点 X での接触角を θ とする。また、固相－基板間、および、液相－基板間の単位面積あたりの界面エネルギーをそれぞれ σ_{SP} 、 σ_{LP} とする。
- (a) σ_{LS} 、 σ_{SP} および σ_{LP} の間の関係式を示せ。
- (b) このときの系全体における自由エネルギー変化 ΔG_{Het} を r 、 θ 、 ε および σ_{LS} を用いて表せ。

- (3) (1) で示された均一核生成の場合の臨界半径での自由エネルギー変化を ΔG_{Hom}^* とし、(2) で示された不均一核生成の場合の臨界半径での自由エネルギー変化を ΔG_{Het}^* とする。
- (a) $\Delta G_{\text{Het}}^*/\Delta G_{\text{Hom}}^*$ を θ の関数として表せ。
- (b) 横軸を θ 、縦軸を $\Delta G_{\text{Het}}^*/\Delta G_{\text{Hom}}^*$ として、その関係の概要を図示せよ。
- (4) 一般に金属材料の凝固プロセスでは微細な多結晶組織であるほど材料の機械的特性が向上する。微細な多結晶で構成される凝固組織を作り出すために考えられる手段について 100 字程度で説明せよ。

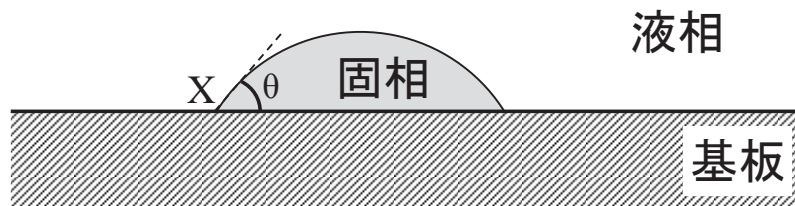


図 1

第 13 問

X 線や電子の結晶格子による散乱について、以下の問いに答えよ。計算過程も示すこと。

- (1) 図 1 のように波長が λ の X 線や電子線が、原子面間隔が d の結晶格子に入射する場合を考える。入射線 1、2、3 が互いに平行、対応する回折線 1'、2'、3' が互いに平行である。破線は、原子 K や M から入射線や回折線に下ろした垂線であり、L、N、P、Q は、垂線と入射線や回折線との交点である。
- (a) 最表面の 2 原子 M、K による回折線 1' と 2' が常に強め合うとき、入射角 θ_1 と回折角 θ_2 の関係を、理由と共に答えよ。
- (b) (a) の条件が満たされた上で、最表面の原子 M と、その直下の原子 R による回折線 1' と 3' が強め合う条件式を、理由と共に答えよ。また、この条件式を何と呼ぶか答えよ。
- (c) 物質①の単結晶（立方格子、格子定数 $a = 0.30 \text{ nm}$ ）に、X 線回折実験でよく使う波長 0.15 nm の $\text{CuK}\alpha$ 線を入射したときと、電子顕微鏡でよく使う波長 0.0019 nm の電子線を入射したときで、強い回折線が得られる方向は、どのように異なるか、理由と共に答えよ。
- (d) 物質①の単結晶に、波長 0.0019 nm の電子線をある方位から入射して、結晶から 1.0 m 離れた位置にある透過側の平面上で回折図形を観測した。図 2 に、その回折図形の一部を模式的に示す。この回折図形において、透過斑点 O（指数は 000）から回折斑点 A までの距離と、透過斑点 O から回折斑点 D までの距離は等しく 12.7 mm で、OA と OD は互いに垂直である。このとき、電子の入射方位を求め、結晶構造が、単純立方、面心立方、体心立方のいずれであるかを決定せよ。その理由を答えよ。また、回折斑点 A ~ D の指数をそれぞれ求めよ。
- (2) 物質②の単結晶（単純立方格子、格子定数 b ）中では、波数ベクトルの x 成分 k_x が π/b である電子状態と、 k_x が $-\pi/b$ である電子状態は、混じりあって 2 つの定在波を作り、一方のエネルギーが上がり、他方のエネルギーが下がって、エネルギーギャップが生じる。エネルギーギャップは、波数ベクトルの y 成分 k_y

や z 成分 k_z が $\pm\pi/b$ の時でも同様に生じる。

- (a) この状況は、 $k_x = \pi/b$ の入射電子が結晶格子によって強く散乱されて、 $k_x = -\pi/b$ の回折電子が生じたと考えることができる。 $k_y = k_z = 0$ の場合、(1) (b)で求めた条件式が満たされていることを示せ。
- (b) 結晶格子による価電子の散乱は十分に強いと仮定する。 $b = 0.19 \text{ nm}$ で、価電子密度 $n = 2.0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ のとき、この結晶は金属である。その理由を答えよ。次に、絶縁体となる場合は、 n が何倍になれば良いか、答えよ。

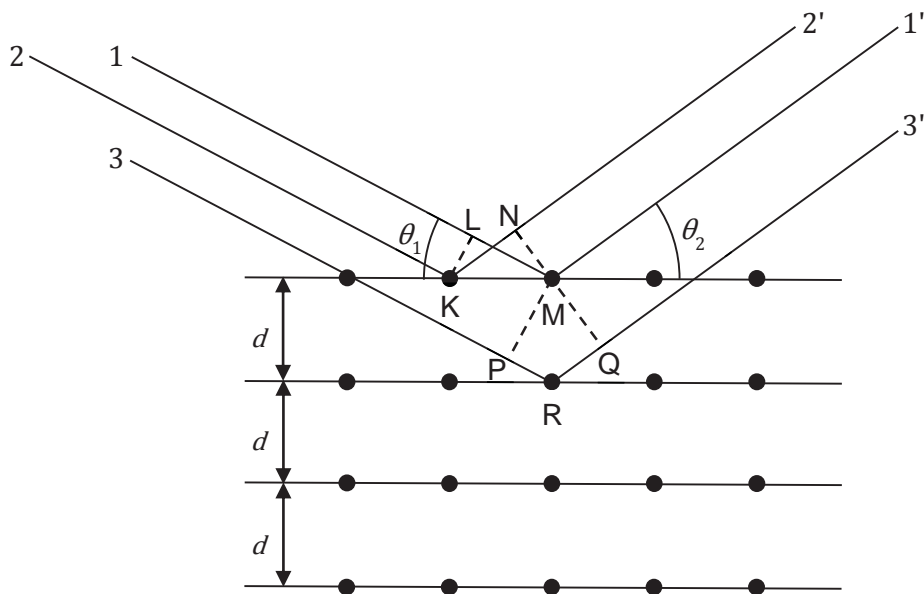


図 1

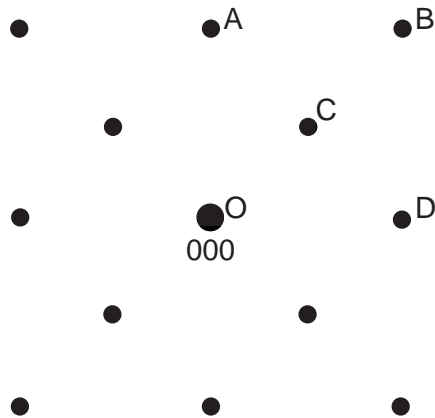


図 2