

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 29 (2017) 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 28 (2016) 年 8 月 23 日 (火)

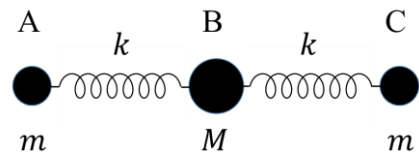
13 : 30 ~ 16 : 30 (180 分)

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 27 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、3つの質点A、B、Cが一つの直線上に並んでおり、AとB、および、BとCは、それぞれ、自然長 l 、ばね定数 k のばねでつながれている。



A、B、Cの質量は、それぞれ、 m 、 M 、 m である。

A、B、Cの位置を、それぞれ、座標 x_A 、 x_B 、 x_C で表す。以下、各質点がこの直線に沿って運動し、かつ、ばねの伸縮は l と比べて十分に小さいものとする。以下の問いに古典力学の範囲で答えよ。ただし、重力、ばねの質量、および、あらゆる摩擦は無視すること。また、(1)から(4)については、外部から力が加わっていないものとする。

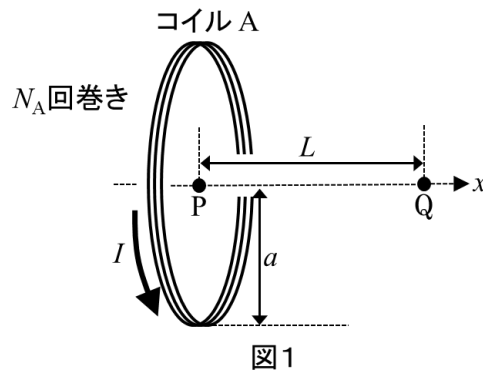
- (1) 質点A、B、Cの運動方程式を書き下せ。
- (2) 重心の位置の運動を簡単に説明せよ。
- (3) すべての質点在同一の角振動数で単振動する運動を固有振動と呼ぶ。固有振動の角振動数をすべて求めよ。
- (4) (3)で求めたそれぞれの解に対応する各質点の振動の振幅と位相について、相対的な関係を記述せよ。式を使っても使わなくてもよい。
- (5) 各質点が $x_A = -l + u$ 、 $x_B = 0$ 、 $x_C = l - u$ の位置で静止するように外部から力を加えておき、時刻 $t = 0$ で離れた。ただし、 $0 < u \ll l$ とする。 $t > 0$ における各質点の位置 x_A 、 x_B 、 x_C を t の関数として表せ。
- (6) $m \ll M$ の場合を考える。各質点が $x_A = -l + u$ 、 $x_B = 0$ 、 $x_C = l$ の位置で静止するように外部から力を加えておき、時刻 $t = 0$ で離れた。ただし、 $0 < u \ll l$ とする。このとき、質点Aは、ある点を中心として振動を始めるが、その振幅が周期的に変化する。この振幅の変化の周期を求めよ。

第2問

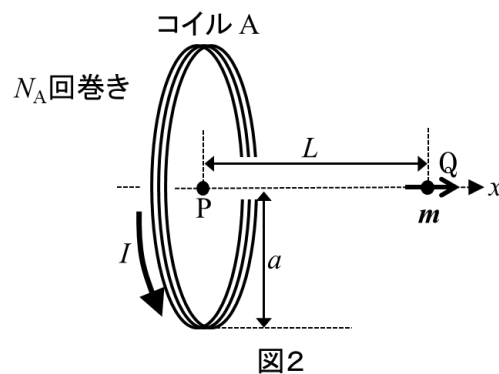
図1のように半径 a の N_A 回巻きの円形コイル A が真空中に固定されている。コイル A の中心を点 P、コイル A の中心軸を x 軸とし、 x 軸上で点 P からの距離が $L (> 0)$ である点を点 Q とする。また、点 P から点 Q に向かう方向を $+x$ 方向とする。コイル A に図1中の矢印に示す向きで定常電流 $I (> 0)$ を流すとき、次の問いに答えよ。ただし、座標原点にある電流素片ベクトル $d\mathbf{I}$ から位置ベクトル \mathbf{r} の位置に生じる磁束密度 $d\mathbf{B}$ は $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ 、真空の透磁率を μ_0 として

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 d\mathbf{I} \times \mathbf{r}}{4\pi r^3}$$

で与えられる。また、(1) から (4) については、コイルの太さや厚みは無視できるものとする。



- (1) 点 Q での磁束密度 \mathbf{B} の大きさと向きを求めよ。
- (2) 図2のように、点 Q に大きさ $m = |\mathbf{m}|$ の磁気モーメントを置く。磁気モーメントは x 軸上にあり、その方向を $+x$ 方向とする。定常電流 I が流れているとき、 \mathbf{m} が受ける力 \mathbf{F} の大きさと向きを求めよ。



- (3) 図3のように、点 Q に半径 b の N_B 回巻きの円形コイル B を、 x 軸が中心軸になるようにして固定する。ここでは $b \ll a$ とし、コイル A に電流を流すことにより生じる、コイル B を貫く磁束密度は一様であり、点 Q における磁束密度と等しいと見なせるとする。このとき、コイル A 、 B の間の相互インダクタンス M を求めよ。

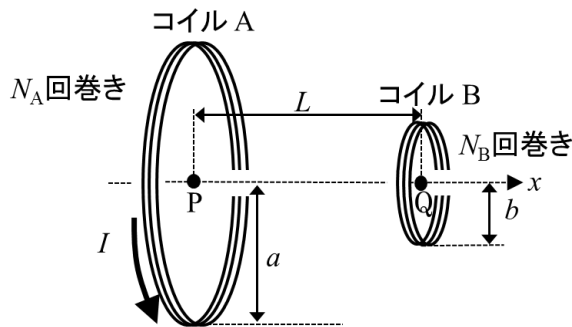


図3

- (4) 図4のように、点 Q に半径 a の N_C 回巻きの円形コイル C を、 x 軸が中心軸になるようにして固定する。コイル C には図4の矢印に示す向きで定常電流 $I/2$ を流す。なお、 P と Q の中点を点 $O(x = 0)$ にとり、 $PO = OQ = D = L/2$ とする。このとき、 x 軸上の磁束密度の大きさの空間分布 $B(x)$ について考える。

- (a) $B(x)$ が点 O で極値を取るような N_C を求めよ。
 (b) (a) の条件のもとで、点 O 付近において、 x 軸上の $B(x)$ の一様性を最も良くしたい。この場合に L の満たすべき条件および点 O における磁束密度の大きさ $B(0)$ を求めよ。

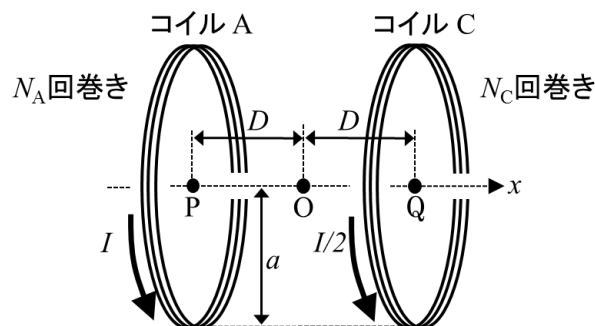


図4

第3問

上向きと下向きの2通りの状態をとることができるスピン量子数 $\frac{1}{2}$ の1つの電子を考える。パウリ行列 $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 、 $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 、 $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ を用いると、 x 、 y 、 z 方向のスピン角運動量の演算子 s_x 、 s_y 、 s_z は、それぞれ以下のように与えられる。

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$s_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

ただし、プランク定数を 2π で割ったものを \hbar とする。以下の問いに答えよ。

- (1) s_z の固有値と規格化された固有ベクトルを求めよ。
- (2) s_x の固有値と規格化された固有ベクトルを求めよ。
- (3) スピンの x 方向の成分を測定したところ上向きであった。その直後、スピンの y 方向の成分を測定したとき、上向きである確率を計算せよ。
- (4) 時刻 $t = 0$ において、スピンの x 方向の成分を測定したところ上向きであった。 $t \geq 0$ において、 z 方向に空間的に均一な磁場 B を印加する。この時のハミルトニアン H は、以下のように表すことができる。

$$H = -\frac{e}{m} B s_z$$

ここで、 $e (< 0)$ 、 m は、それぞれ電子の電荷量、質量である。固有値を E_1 、 E_2 、対応する固有ベクトルをそれぞれ、 $|\varphi_1\rangle$ 、 $|\varphi_2\rangle$ とすると、 t における規格化された状態ベクトル $|\varphi(t)\rangle$ は、以下のように表すことができる。

$$|\varphi(t)\rangle = c_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) |\varphi_1\rangle + c_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) |\varphi_2\rangle$$

ここで、 c_1 、 c_2 は係数である。

- (a) E_1 、 E_2 、 c_1 、 c_2 を求めよ。
- (b) $|\varphi(t)\rangle$ を、 B 、 e 、 m 、 t を用いて表せ。

- (c) s_x 、 s_y 、 s_z の期待値の時間変化を求め、スピンのどのような運動をするか簡潔に述べよ。

第4問

図1のように、電荷量 $\pm q$ の電荷対が z 方向に距離 d だけ離れた構造をもつ仮想的な分子を考える。この分子の電気双極子モーメント \mathbf{p} の大きさは $p = qd$ ($p > 0$) である。ここで、 \mathbf{p} は $(0, 0, \pm p)$ の2つの場合のみが可能であるとする。ボルツマン定数は k とする。

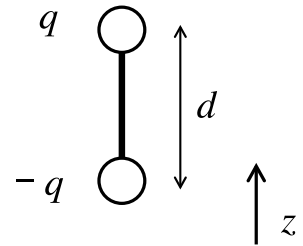


図1

- (1) この分子が温度 T_0 の熱浴に接しているとする。また、 z 方向に外部電場 $\mathbf{E} = (0, 0, E_0)$ を印加する ($E_0 > 0$)。 \mathbf{p} の z 成分の熱平均 $\langle p_z \rangle$ を求めよ。ただし、電場の無い無限遠点からこの分子を電場 \mathbf{E} の存在する場所まで運ぶのに必要な仕事は $-\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ であることを考慮せよ。

上で考えた分子が N 個ある孤立系を考える。図2のように、全ての分子の分子軸は z 軸に平行であり、分子間の相互作用は無視する。 z 方向に均一な外部電場 $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ を印加する ($E > 0$)。系の温度を T 、体積は単位体積であるとする。

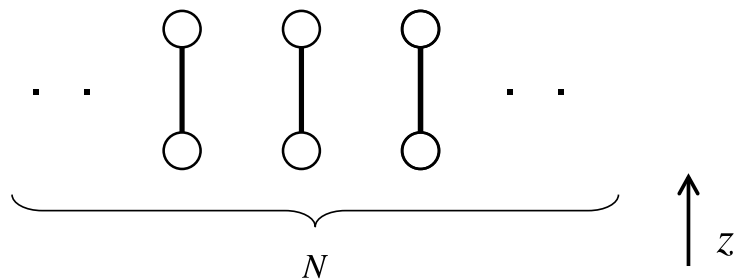


図2

- (2) この系の内部エネルギー U の全微分は、

$$dU = TdS - \Pi dE \quad \text{①}$$

で与えられる。ただし、 S はエントロピー、 Π は分極であり $N \langle p_z \rangle$ で与えられる。このときヘルムホルツの自由エネルギー F の全微分を考えると、

$$dF = -(\text{ a })dE - (\text{ b })dT \quad \text{②}$$

で与えられる。(a)、(b)に入るべき物理量を答えよ。

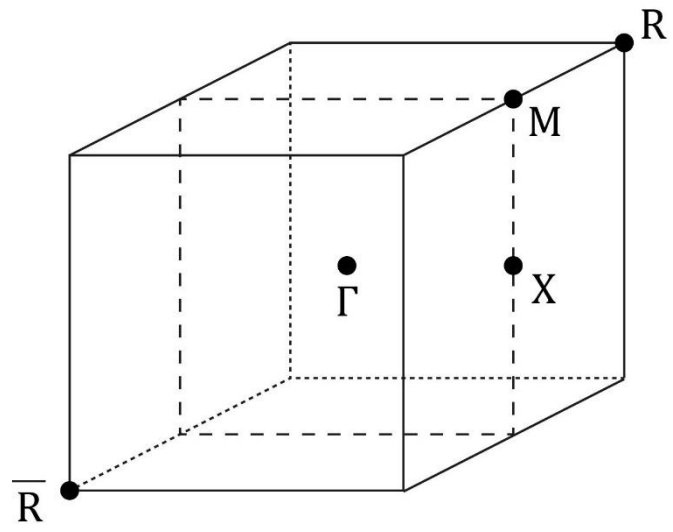
- (3) 分極率 α は $\alpha = \partial \Pi / \partial E$ で定義される。 α と S を求めよ。

- (4) E が一定のもとでの高温極限を考える。そのときの α の温度依存性を示せ。
- (5) T が一定のもとでの強電場極限を考える。そのときの S の値がどうなるか答えよ。また、その理由を説明せよ。
- (6) 系がはじめ (5) の条件下にあり、 E をゆっくりと小さくして $E = 0$ に近づけていく。等温過程の場合と、断熱過程の場合のそれぞれについて、 Π の E 依存性の概略を図示せよ。
- (7) 系がはじめ $T = T_1$ 、 $E = E_1$ の状態にあるとする。断熱的に E を大きくしていき、 $10E_1$ とした。このときの U の変化量を求めよ。

第5問

一辺の長さ L の立方体の単結晶を考える。結晶は格子定数 a の単純立方格子であり、格子点にのみ原子が配列しているとする。自由電子模型を用いて、以下の問いに答えよ。なお、電子の質量を m 、プランク定数を 2π で割ったものを \hbar とする。

- (1) 第1ブリルアンゾーンは、図に示すような立方体となる。その体積を求めよ。
- (2) 第1ブリルアンゾーンの中で、電子のとり得る状態の数を求めよ。
- (3) 原子価が1のとき、フェルミ波数 k_F を求めよ。また、フェルミ面を ΓXM 面で切った断面図を図示せよ。第1ブリルアンゾーンも描くこと。ただし、図に示すように、 Γ 点は立方体の中心にある点、 M 点は立方体の1辺の中点、 X 点は立方体の1つの面の中心にある点とする。
- (4) 原子価が2のとき、 k_F を求めよ。また、フェルミ面を ΓXM 面で切った断面図を図示せよ。第1ブリルアンゾーンも描くこと。
- (5) 図の $\bar{R}-\Gamma-R$ の線分に沿って、エネルギー E を波数 k の関数として表せ。ただし、 R 点での最低エネルギーを $E_1(k_R)$ として、 Γ 点でのエネルギーが $E_1(k_R) \times 8/3$ 以下であるバンドをすべて記述すること。
- (6) (5)の結果の分散関係を還元ゾーン形式で図示せよ。また、 Γ 点でのバンドの縮退度を図に書き入れよ。ただし、スピンの自由度を考慮しないとする。さらに、原子価が2のときのフェルミエネルギーを計算し、図中に書き入れよ。



第6問

以下の問いに答えよ。

(1) 以下の(a)から(d)の分子では、下線の原子が中心となり残りの原子と結合して分子を形成する。原子価殻電子対反発 (Valence Shell Electron Pair Repulsion; VSEPR) 則の考え方にに基づき、各分子の可能な立体構造を議論し、エネルギー的に最も安定な分子構造を図示せよ。さらに、各分子が電気双極子モーメントを持つかどうかを答えよ。

(a) BF₃

(b) IF₅

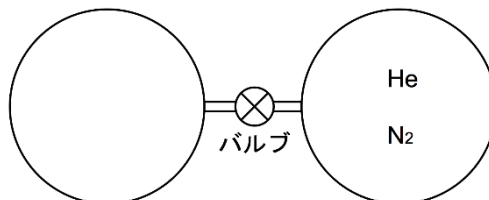
(c) SF₄

(d) SO₂

(2) 理想気体の分子運動論に基づいて、以下の問いに答えよ。途中の計算過程も記すこと。

(a) 分子の平均並進運動エネルギー ($\bar{\epsilon}_{\text{trans}}$) を $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ とする。 m は分子の分子量、 $\overline{v^2}$ は分子の平均二乗速度である。温度 25 °C において、Ne (原子量 20.2) の $\overline{v^2}$ と Ar (原子量 40.0) の $\overline{v^2}$ の比を有効数字 3 桁で求めよ。

(b) バルブで仕切られた 2 つの容器がある (下図)。初期状態ではバルブは閉じており、左の容器は真空で、右の容器の中に同じモル数の N₂ (分子量 28.0) と He (原子量 4.0) の混合気体が入っている。バルブを少しだけ開けたとき、右容器内の He と N₂ の流量の比を答えよ。なお、容器の体積は不変とする。



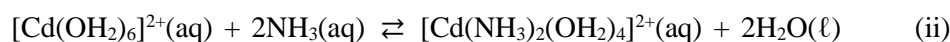
- (3) 1気圧のデュワー瓶中で0℃に保った氷 [H₂O(s)] と水 [H₂O(l)] の混合物がある。H₂O(s) → H₂O(l) の反応について以下の問いに答えよ。
- (a) エントロピーはどう変化するか。また、その理由を記述せよ。
 - (b) エンタルピーはどう変化するか。また、その理由を記述せよ。
 - (c) 上記のエントロピー変化とエンタルピー変化の関係を述べよ。
- (4) 二酸化炭素は温室効果ガスの一つである。二酸化炭素の分子振動モードのうち、逆対称伸縮振動（波数 2349 cm⁻¹）と変角振動（波数 667 cm⁻¹）が地球の温室効果に重要な役割を果たしている。その理由を、地表からの黒体放射（波長 約 4000～25000 nm に分布）、太陽放射（波長 約 300～3000 nm に分布）の観点から 300字程度で述べよ。

第7問

金属錯体に関する以下の問いに答えよ。以下の化学式において、en はエチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) を表す。

(1) 水中において、金属イオンに水分子が配位した錯体はアクア錯体と呼ばれる。

- (a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ が酸として働くことを化学反応式を書いて説明せよ。
- (b) $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ にエチレンジアミンが配位する反応(i)とアンモニアが配位する反応(ii) について考える。



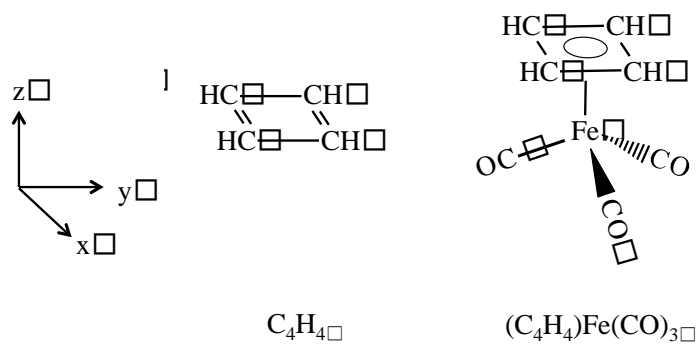
$[\text{Cd}(\text{en})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ の生成定数は、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ の生成定数より約 10 倍大きい。その理由を 100 字程度で説明せよ。

- (c) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ は、トランス体、シス体の構造異性体をもつ。トランス体とシス体の構造を描け。鏡像異性体が存在する場合はそれも含めること。
- (d) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の光吸収スペクトルには、 17000 cm^{-1} と 24000 cm^{-1} 付近に比較的強い吸収ピークが観測される。これらの吸収ピークの起源と 2 つに分裂する理由を説明せよ。

(2) 遷移金属は、様々な有機分子と錯体を形成する。この性質を利用すると、孤立分子としては不安定な分子構造を錯体中で安定に保持することが可能になる。図に示すように、シクロブタジエン (C_4H_4) 分子は、正方形ではなく長方形構造をとる。正方形型では 4 個の π 電子が反芳香族性の配置をとるため孤立分子としては不安定であるからである。一方、遷移金属と錯体を作る場合は、長方形から正方形に近い構造をとる。図は、そのような例の一つである $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ を示している。

- (a) 長方形型シクロブタジエン分子の 4 つの π 分子軌道について、エネルギー準位の概略と分子軌道の概形を描け。
- (b) 長方形型シクロブタジエン分子が、図の $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ のような配置において遷移金属イオンと相互作用する場合、(a)で答えた 4 つの π 分子軌道は、それぞれ、どの 3d 軌道 (d_{yz} 、 d_{zx} 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2}) と有効に相互作用するか答えよ。また、それぞれの相互作用を、 σ 、 π 、 δ 相互作用に分類せよ。

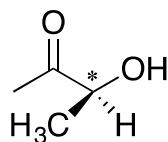
- (c) 錯体において、シクロブタジエンの形状が長方形から正方形に近づく理由を説明せよ。



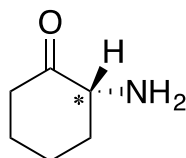
第8問

(1) 次のエナンチオマーの立体中心 (*) の立体配置 (*R* か *S* か) を示せ。

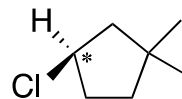
(a)



(b)



(c)



(2) $^1\text{H NMR}$ について以下の問いに答えよ。

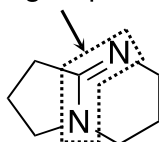
(a) $^1\text{H NMR}$ から導かれる情報を3つ列記せよ。

(b) $^1\text{H NMR}$ においてテトラメチルシランが内部標準としてよく用いられる理由を3つ列記せよ。

(3) ハロシクロプロパンを基質とする $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応は、非環状第二級ハロプロパンの反応に比べて非常に遅い。この事実を遷移状態の違いに着目して説明せよ。

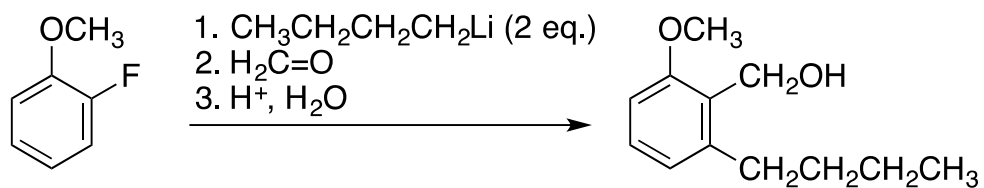
(4) 窒素を含む官能基の中には通常のアミンよりも塩基性のかなり強いものがある。その例として、アミジノ基を有する1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノン-5-エン(DBN)がよく知られている。この塩基のどの窒素がプロトン化されると考えるのが妥当かを示せ。また、これがなぜアミンよりも強い塩基なのかを説明せよ。

amidino group



1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene
(DBN)

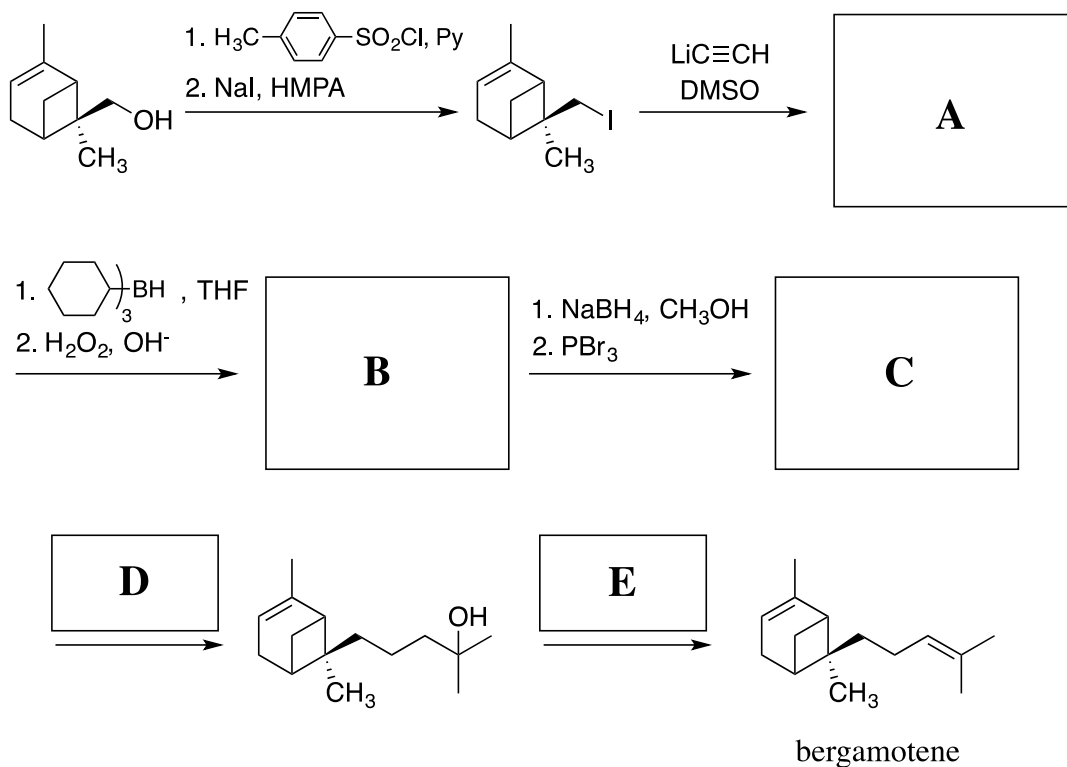
(5) 次の合成反応について、以下の問いに答えよ。



(a) 反応機構を示せ。

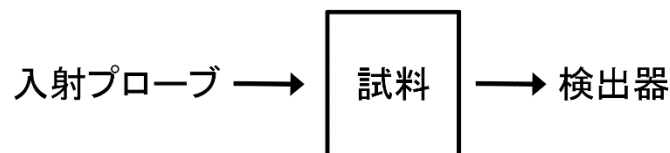
(b) *n*-ブチル基の反応の位置選択性について説明せよ。

(6) ベルガモテン (bergamotene) は以下に示すアルコールから合成する。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

物質科学研究において、多くの分析手法が利用され高度化されつつあり、これらの手法を正しく理解して適切に用いることが重要である。下図を参考にして以下の問いに答えよ。



- (1) 入射プローブに電磁波を用いて試料の振動状態や電子状態を調べる分光手法がある。以下の3つの入射プローブの中から1つ選択し、その分光手法名を挙げよ。さらにその検出原理と具体的な利用例を300字程度で述べよ。
(a) 赤外光 (b) 可視光 (c) 紫外光
- (2) 入射プローブに電磁波や粒子線を用いて試料の組成分析を高感度に行う手法がある。以下の3つの入射プローブの中から1つ選択し、その分析手法名を挙げよ。さらにその検出原理と具体的な利用例を300字程度で述べよ。
(a) X線 (b) 電子線 (c) 中性子線
- (3) 試料を破壊することによって計測する分析手法を、以下の3つの中から1つ選択せよ。さらにその検出原理と具体的な利用例を100字程度で述べよ。
(a) ICP質量分析 (b) 放射化分析法 (c) 原子吸光光度法
- (4) 試料の表面部分の状態を選択的に計測する手法を、以下の3つの中から1つ選択せよ。さらにその検出原理と具体的な利用例を100字程度で述べよ。
(a) 光電子分光法 (b) 核磁気共鳴法 (c) 走査型トンネル分光法
- (5) 画像情報を得るために利用されている2次元検出器を、以下の3つの中から1つ選択せよ。さらにその検出原理と具体的な利用例を300字程度で述べよ。
(a) イメージングプレート (b) CCDカメラ (c) 電子直接検出カメラ

第 10 問

A と B の 2 成分からなる A-B 二元系状態図を図 1 に実線で示す。図中の α 、 α_1 、 α_2 はいずれも A-B 固溶体を示す。また、 T は絶対温度、 x_A 、 x_B はそれぞれ A-B 二元系における成分 A、B のモル分率である。以下の問いに答えよ。式の導出過程を示すこと。

- (1) 温度 T_1 において、純粋な A、B の活量を基準とした α の成分 A と B の活量をそれぞれ a_A 、 a_B と表すとき、Gibbs-Duhem の関係式を x_A 、 x_B 、 a_A および a_B を用いて答えよ。
- (2) 図 2 に温度 T_1 における α の組成と成分 A、B の活量の関係が示されている。この図の中で熱力学的に明らかに誤っている箇所を指摘したうえで、正しい組成-活量曲線の概形を描け。
- (3) 定温、定圧の条件で、 α の生成における混合 Gibbs エネルギー変化 ΔG^M が①式で表されるとする。

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \omega x_A x_B \quad \text{①}$$

ここで、 R は気体定数、 ω は定数である。

- (a) 混合 Gibbs エネルギー変化が①式で表される溶体の名称を答えよ。
- (b) 温度 T_3 における混合 Gibbs エネルギー変化の組成依存性は図 3 で示される。組成範囲が $p < x_B < q$ の A-B 二元系は、 $x_B = p$ の α_1 および $x_B = q$ の α_2 の二相に分離して平衡する。 T_3 を p 、 R 、および ω を用いて表せ。
- (c) ①式の変曲点の組成と温度の関係は図 1 の破線で表される。この破線の内側の温度・組成域では特徴的な相分離が観察される。この相分離現象の名称を答えよ。
- (d) (c) の現象の特徴およびその相分離過程を、熱力学および組織形成論の観点から 100 字程度で説明せよ。
- (e) 温度 T_3 における破線の成分 B のモル分率は図 1 に示すように r および s である。 r および s を、 T_3 、 R 、および ω を用いて表せ。
- (f) 全組成範囲に渡って単一の固溶体 α が最安定となる最低温度 T_2 を R および

ω を用いて表せ。

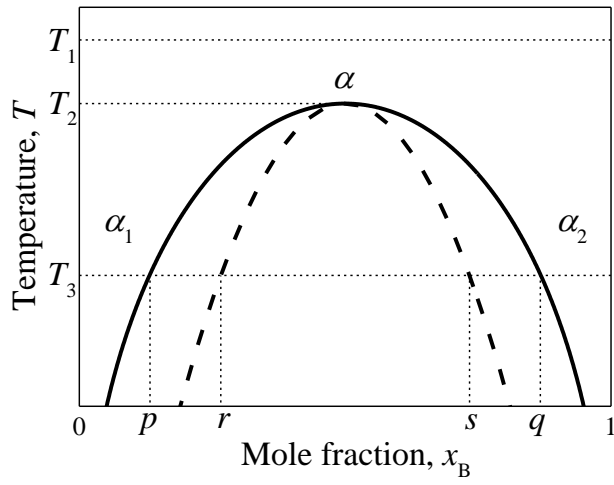


図 1

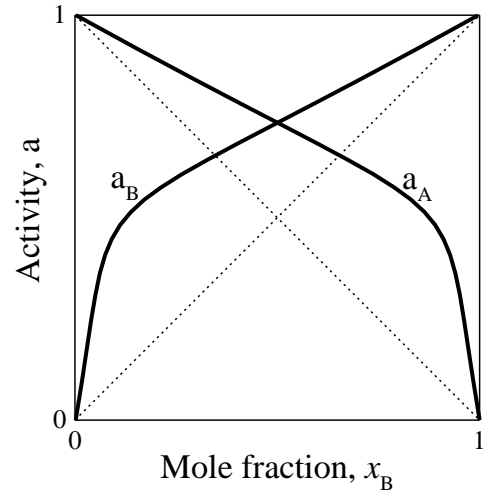


図 2

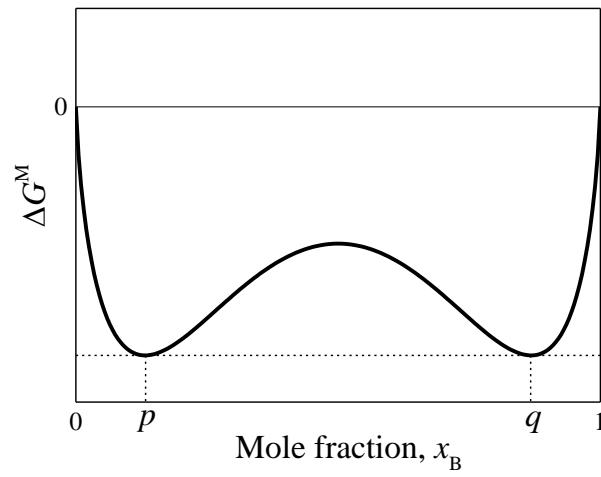


図 3

第 11 問

以下の問いに答えよ。計算過程を示すこと。

- (1) ダイヤモンド構造を有する結晶と体心立方構造を有する結晶について考える。それぞれの結晶の原子が剛体球であり、最近接原子は互いに接している構造とする。
- (a) ダイヤモンド構造、および、体心立方構造を有する結晶に関して、第一近接原子と第二近接原子の数を答えよ。
- (b) ダイヤモンド構造、および、体心立方構造を有する結晶に関して、それぞれの原子の空間充填率を計算せよ。
- (c) 室温、常圧において、ダイヤモンド構造を有する半導体、および、体心立方構造を有する金属の例を 1 つずつ挙げよ。
- (2) 結晶の変形は、一般的に、原子の最密充填面の最密充填方向への結晶すべりにより進行する。
- (a) ダイヤモンド構造、および、体心立方構造を有する結晶に関して、それぞれのすべり系（すべり面、すべり方向）を示せ。
- (b) 結晶のすべり変形には転位の運動が大きな役割を果たしている。代表的な転位である刃状転位について 100 字程度で説明せよ。
- (c) 金属材料の強化方法を 3 つ挙げ、それぞれの強化機構について 50 字程度で説明せよ。
- (3) 結晶の変形は、原子の拡散によっても生じる。またその原子の拡散には空孔が重要な役割を果たす。

- (a) 結晶が N 個の原子と n 個の空孔で構成されているとする。結晶は十分に大きく、 $N \gg n \gg 1$ が満たされているとする。温度 T 、圧力 P における熱平衡状態での

空孔の濃度 $C_v = \frac{n}{N+n}$ が、式①で表されることを導け。

$$C_v = \exp\left(-\frac{(E_v + P\Delta V) - S_v T}{k_B T}\right) \quad \text{①}$$

ただし、 E_v は 1 個の空孔の形成エネルギー、 S_v は 1 個の空孔の形成エントロピー、 ΔV は 1 個の空孔の形成による体積変化、 k_B はボルツマン定数を表す。また、スターリングの公式は、 $\ln X \cong X \ln X - X$ (ただし、 $X \gg 1$)である。

(b) 原子の拡散による結晶の変形の具体的な例を一つ挙げよ。またその変形機構について 100 字程度で説明せよ。

第 12 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。

- (1) (a) 二原子分子気体 A_2 は熔融金属中へは原子状態 A の形で溶解する。熔融金属中の A は希薄であるとする。このとき、熔融金属中 A の溶解度は、二原子分子気体 A_2 の分圧 P_{A_2} の平方根に比例することを示せ。
- (b) 窒素ガスの熔融鉄中への溶解反応および反応の標準 Gibbs エネルギー変化は次式で表される。 T [K] は絶対温度である。



N_2 ガスの基準状態は圧力 1 atm の N_2 ガス、溶鉄中窒素の基準状態は溶鉄中 1 mass% の \underline{N} である。 \underline{N} の下線は、溶鉄中に溶解していることを表す。

1600 °C で熔融鉄を 1.00×10^{-4} atm の窒素と平衡させる。このとき平衡する溶鉄中の窒素濃度を mass% 単位で求めよ。気体定数は $8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (2) (a) 断面積 A の容器に入れた体積 V の熔融金属を減圧下に保持したときの熔融金属中不純物元素を気体として除去する反応は、熔融金属中の不純物元素の物質移動過程が律速過程であるとする。熔融金属中不純物元素の物質移動係数を k 、熔融金属の表面で気相と平衡している不純物元素濃度を C_0 、時刻を t とする。熔融金属（初期不純物濃度 C_i ）を減圧下に保持した時点時刻 $t=0$ として、熔融金属中不純物（濃度 C ）の除去速度 (dC/dt) を与えられた記号を用いて表せ。また、この微分方程式を解いて、 C を与えられた記号を用いて表せ。熔融金属の蒸発量は非常に少なく無視できるとする。

- (b) 断面積 2.0 m^2 の容器中に 1600 °C で熔融鉄 $7.0 \times 10^3 \text{ kg}$ （初期窒素濃度 0.010 mass%）を保持した。熔融鉄表面を減圧し、表面での窒素濃度を 0.0005 mass% に保つとき、熔融鉄中窒素濃度が 0.010 mass% から 0.005 mass% まで減少するのに要する時間を求めよ。熔融鉄密度は $7.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、熔融鉄中窒素の物質移動係数は $2.0 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ である。

(3) 溶融金属から不純物元素を気体として除去するため、工業的に行われている方法について、150字程度で説明せよ。

第 13 問

以下の問いに答えよ。

格子点のみに原子が存在する結晶中の電子に対する、強束縛近似の波動関数は①式のように表され、それぞれの原子軌道がバンドを作る。

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

$\varphi_a(\mathbf{r})$: 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} は格子ベクトルである。

- (1) ①式の波動関数が、ブロッホの定理、つまり②式の関係を満たすことを示せ。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}'} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{②}$$

ここで、 \mathbf{l}' は格子ベクトルである。

- (2) バンドギャップの起源について、強束縛近似における解釈と、ほとんど自由な電子の近似における解釈は、どのように異なるかを簡潔に説明せよ。

次に、半導体デバイス材料の設計について考える。

- (3) 図 1 は、IV 族半導体、III-V 族半導体、II-VI 族半導体の価電子密度分布である。図中の数字が大きいほど価電子密度が大きく、また、黒点は原子の位置を表す。図 2 は、それぞれの半導体群の平均原子量に対する融点または分解温度とバンドギャップの関係である。図 3 は、それぞれの半導体のエネルギーバンド構造である。価電子帯の上端のエネルギーを、0 eV とする。

それぞれの図の中のアルファベット(a)-(j)は、IV 族半導体、III-V 族半導体、II-VI 族半導体のいずれかの半導体に対応する。それぞれのアルファベットが、どの半導体に対応するか、理由を付けて答えよ。ただし、これらの半導体では、平均原子量がほぼ等しいとき、格子定数もほぼ等しい。

- (4) 図 3 に示したエネルギーバンド構造を基に、次の半導体デバイス用の材料として、最も適したものを選び。解答は、図 3 のアルファベットを 1 つ答え、その根拠について説明せよ。

- A) 200 °Cを超える高温で動作するデバイス
- B) 近赤外発光デバイス
- C) 青色発光デバイス
- D) 電子がキャリアとなる高速デバイスや高周波デバイス

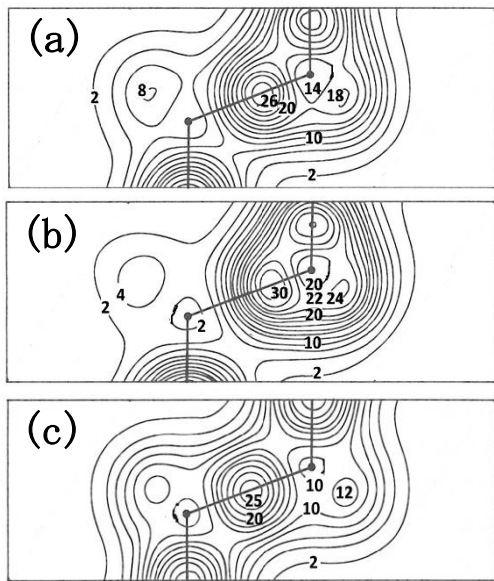


図 1

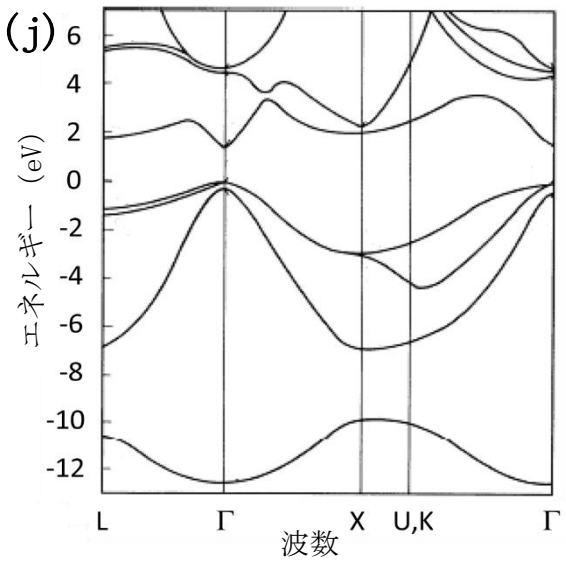
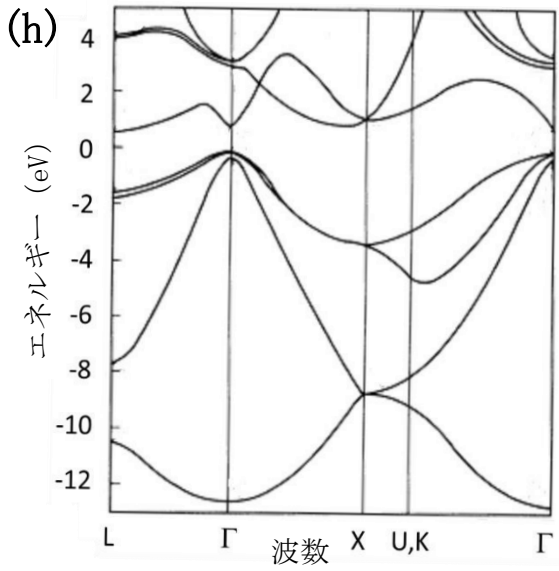
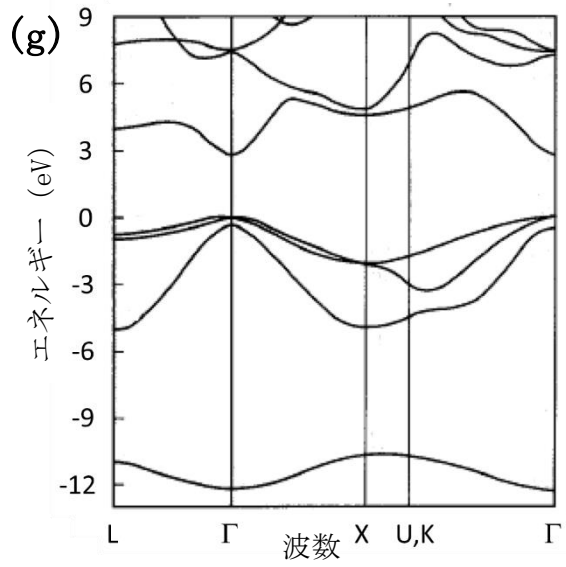


図 3

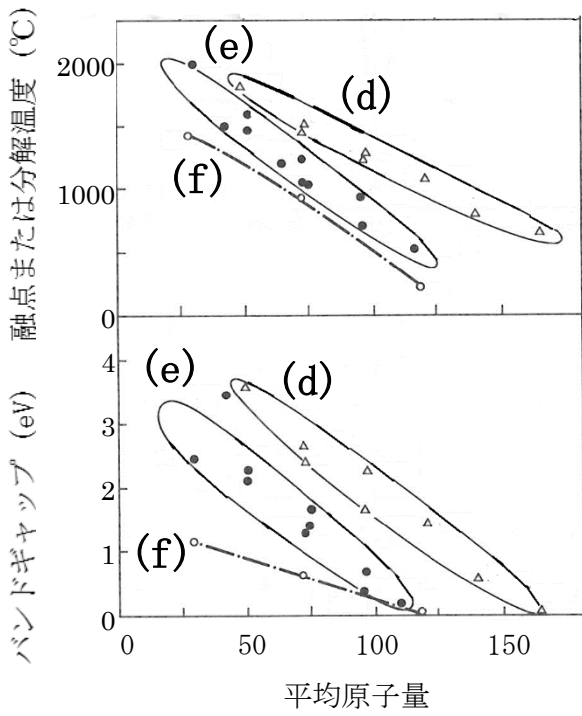


図 2