

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 30 (2018) 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 29 (2017) 年 8 月 22 日 (火)

13 : 30 ~ 16 : 30 (180 分)

注意事項

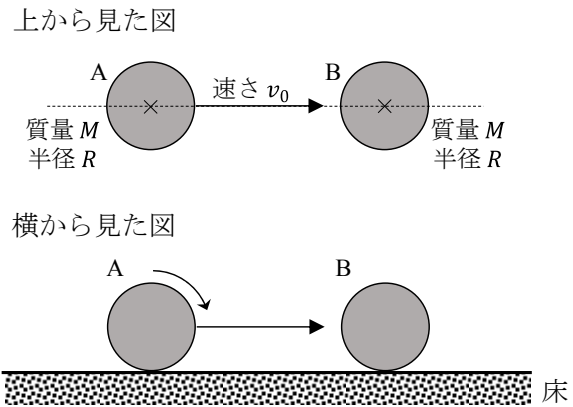
1. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 本冊子の総ページ数は 26 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあつた場合には申し出て下さい。
3. この問題冊子の中にある第 1 問から第 13 問までの中から 4 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 1 枚を使って下さい。必要ならば裏面を使用しても構いません。その場合、裏面に続くことを明記して下さい。
4. 解答には必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用して下さい。
5. 解答は日本語または英語で記入して下さい。
6. 配布された解答用紙（4 枚）の指定箇所に、受験番号とその解答用紙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

質量  $M$ 、半径  $R$  の均質な2つの剛体球 A と B が水平な床の上にある。それぞれの球と床の間にはすべり摩擦は働くが、転がり摩擦は働かないものとする。すべり摩擦力  $F$  はすべり摩擦係数  $\mu$  と重力加速度  $g$  を用いて、 $F = \mu Mg$  と表される。図のように球 A が床の上を速さ  $v_0$  ですべることなく転がり、時刻  $t = 0$  において



静止していた球 B に正面からぶつかった。ここで、球 A と B の衝突は完全弾性衝突であると仮定し、球 A と B の間には摩擦は働かないものとする。以下の問いに答えよ。

- (1) 球の密度  $\rho$  を  $M$  と  $R$  で表せ。
- (2) 球の中心を通る軸に関する慣性モーメント  $I$  は、極座標  $(r, \theta, \phi)$  を導入することにより、

$$I = \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho r^4 \sin^3 \theta \, d\phi \, d\theta \, dr$$

と書ける。ただし、 $\rho$  は球の密度である。積分を実行して、 $I$  を  $M$  と  $R$  で表せ。

- (3) 衝突前の球 A の運動エネルギーを求めよ。
- (4) 衝突時に2つの球の間に働く力積の大きさを  $P$  とおく。それぞれの球について、衝突直後の中心の速さと中心の周りの角速度を  $M$ 、 $R$ 、 $v_0$ 、および、 $P$  で表せ。
- (5) (4) で定義した  $P$  を求めよ。
- (6) 衝突後しばらくの間、それぞれの球はすべりながら床の上を転がる。この状態における運動方程式を考えて、それぞれの球の中心の速さの時間変化を求めよ。
- (7) それぞれの球について、床からすべり摩擦力を受けなくなる時刻を求めよ。
- (8) 衝突後のそれぞれの球の中心の速さの時間変化を、すべり摩擦力が働かなくなった後も含めて図示せよ。



## 第2問

真空中におかれたコンデンサーに関する以下の問いに答えよ。ただし、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、真空の透磁率を  $\mu_0$  とし、極板は厚さが無視できる導体とする。

- (1) 図1に示すような平行板コンデンサーの2枚の極板（極板1および極板2）にそれぞれ単位面積あたり  $\sigma_1$  および  $\sigma_2$  の電荷を帯電させる。ここで両極板は無限に広い面積を持つとする。
- (a) コンデンサーの内側にできる電場  $\mathbf{E}_{in}$ 、極板1の外側にできる電場  $\mathbf{E}_{out1}$ 、極板2の外側にできる電場  $\mathbf{E}_{out2}$  をそれぞれ求めよ。ただし、図1のように  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸を定義する。
- (b) 各極板それぞれについてコンデンサーの内側と外側の表面（図1中の i, ii, iii, iv）における単位面積あたりの電荷を求めよ。
- (2) 図2に示すような半径  $a$  および  $b$  の同心球殻状の導体からなる球形コンデンサーに対して、半径  $a$  の球殻に  $q_a$  の電荷を、半径  $b$  の球殻に  $q_b$  の電荷を、それぞれ帯電させた場合について考える。ただし  $a < b$  として、両球殻の中心  $O$  からの距離を  $r$  とする。
- (a)  $r < a$ 、 $a < r < b$ 、 $b < r$  の各場合について、電場  $\mathbf{E}$  の大きさと方向を求めよ。
- (b) 半径  $a$  の球殻の電位  $\phi_a$  および半径  $b$  の球殻の電位  $\phi_b$  を求めよ。ただし、無限遠の電位をゼロとする。

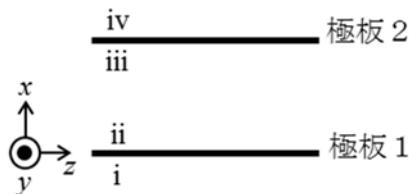


図1

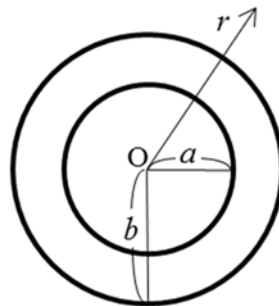


図2

- (3) 図1に示すような平行板コンデンサーを帯電させずに、2つの極板に角振動数  $\omega$ 、波数  $k$  の振動電流を  $z$  方向に流す。時刻  $t$  において、 $y$  方向の単位長さを  $z$  方向に通過する電流を、極板1および極板2のそれぞれについて  $J_1(z, t) = J_0 \cos(\omega t - kz)$  および  $J_2(z, t) = -J_0 \cos(\omega t - kz)$  とする。ただし、 $J_0$  は定数であり、各極板の面積は無限に広いものとし、電流は  $y$  には依らないとする。
- (a) 極板1と極板2に現れる単位面積あたりの電荷をそれぞれ  $z$  と  $t$  の関数として求めよ。(ヒント：電荷保存の法則を用いよ。)
- (b) 電場と磁場はともに2枚の極板間にのみ存在し、電場は  $x$  成分  $E_x$  のみ、磁場は  $y$  成分  $H_y$  のみを持つと仮定する。電荷と電場、電流と磁場の関係から、 $E_x(z, t)$  および  $H_y(z, t)$  を求めよ。
- (c) 上記で仮定した電場と磁場の分布が実現するためには、振動電流の波の速さが光速  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  でなければならない。このことを示せ。

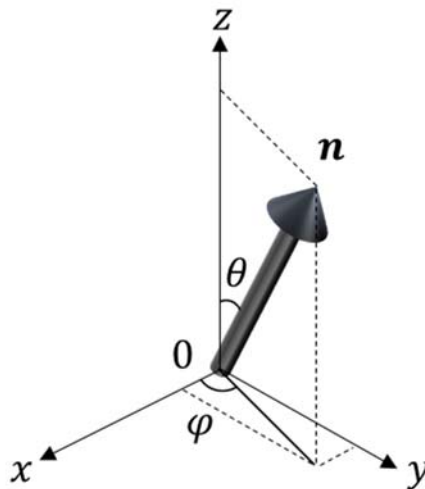
### 第3問

上向き  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  と下向き  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  の2通りの状態の線形結合で表されるスピンを考える。図のように、極座標における単位ベクトルを  $\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$  と定義する。ここで、 $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ) は  $z$  軸とのなす角、 $\varphi$  ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ) は  $xy$  平面上における  $x$  軸との方位角である。スピンの固有値  $\lambda$  ( $> 0$ ) および固有ベクトル  $\chi$  は、次の固有値方程式を満たす。

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})\chi = \lambda\chi$$

ただし、 $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  であり、その  $x, y, z$  成分は、それぞれパウリ行列  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 、 $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ 、 $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  である。以下の問いに答えよ。

- (1)  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \exp(-i\varphi) \\ \sin\theta \exp(i\varphi) & -\cos\theta \end{pmatrix}$  が成り立つことを示せ。
- (2)  $\lambda$  を求めよ。
- (3) 規格化された固有ベクトル  $\chi$  を求めよ。
- (4)  $\sigma_z$  の期待値を求めよ。
- (5) スピンの  $z$  方向の成分を観測した場合、上向きの状態である確率と下向きの状態である確率を求めよ。







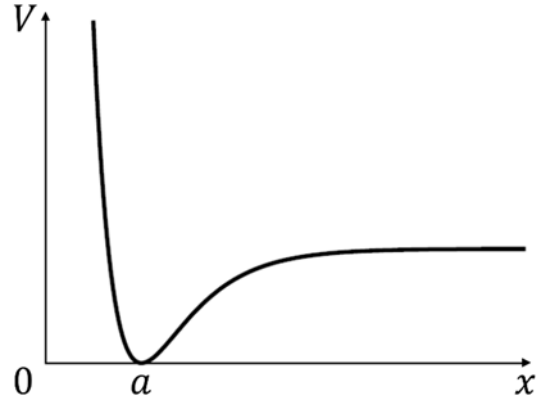
## 第4問

絶対温度  $T$  において、1 次元的に多数の原子が並んでいる系を、古典的な振動子の集まりとして考える。隣り合う原子の間の距離  $x$  に対して、下図のようなポテンシャルエネルギー  $V(x)$  を仮定したとき、この系の熱膨張率を求めたい。ここで、 $V(x)$  は  $x = a$  ( $> 0$ ) において最小値  $V(a) = 0$  を持ち、熱エネルギー  $k_B T$  はポテンシャルエネルギーの深さに比べて充分小さいものとする。

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。 $x = a$  付近でのポテンシャルエネルギーを

$$V(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x-a)^n \quad \text{①}$$

のように、係数  $c_n$  を用いてべき級数展開し、高次の項を無視する近似を行うとき、以下の問いに答えよ。また、 $b > 0$  について成り立つ以下の積分公式を用いてよい。



$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad \text{②}$$

- (1) 式①において、 $c_0 = c_1 = 0$ であることを示せ。
- (2) 式①において、 $c_n = 0$  ( $n \geq 3$ ) としてポテンシャルエネルギーを 2 次関数  $V_0(x) = c_2(x-a)^2$  で近似する場合を考える。ただし、 $c_2 > 0$  とする。

(a) 振動子 1 個の分配関数におけるポテンシャルエネルギーに関する項

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{V_0(x)}{k_B T}} dx$$

を  $c_2$ 、 $k_B$ 、 $T$  を用いて表せ。

(b) この近似の範囲内で、原子間距離  $x$  の平均値  $\langle x \rangle_0$  を求め、熱膨張率

$$\alpha_0 = \frac{1}{a} \frac{d\langle x \rangle_0}{dT}$$

を求めよ。

(3) 式②において、 $b$  を変数とみなすことにより、

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-by^2} dy, \int_{-\infty}^{\infty} y^4 e^{-by^2} dy, \int_{-\infty}^{\infty} y^6 e^{-by^2} dy$$

の積分を計算し、それぞれ  $b$  を用いて表せ。

- (4) 次に、式①において、 $c_n = 0$  ( $n \geq 4$ ) としてポテンシャルエネルギーを 3 次関数  $V_1(x) = c_2(x-a)^2 + c_3(x-a)^3$  で近似する場合を考える。ただし、 $c_2 > 0$ 、 $c_3 < 0$ 、 $(c_3)^2 \ll \frac{(c_2)^3}{k_B T}$  とする。また、以下の計算では、ポテンシャルエネルギーの 3 次の項は熱エネルギー  $k_B T$  に比べて充分小さいとしてよいものとし、必要に応じて、 $|t| \ll 1$  のときに成り立つ近似式  $e^t \simeq 1 + t + \frac{1}{2}t^2$  を用いよ。

- (a) 振動子 1 個の分配関数におけるポテンシャルエネルギーに関する項

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{V_1(x)}{k_B T}} dx$$

について、 $Z_1/Z_0$  を温度  $T$  の 1 次の項まで求めよ。

- (b) この近似の範囲内で、原子間距離  $x$  の平均値  $\langle x \rangle_1$  を温度  $T$  の 1 次の項まで求め、熱膨張率

$$\alpha_1 = \frac{1}{a} \frac{d\langle x \rangle_1}{dT}$$

を求めよ。

- (5) 以上の結果から、固体の熱膨張という現象について、何が要因と考えられるか、簡潔に述べよ。ただし、「ポテンシャルエネルギー」というキーワードを用いること。

## 第5問

結晶による X 線回折について考える。入射波と散乱波の波動ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{k}_0$ 、 $\mathbf{k}$  とする。ただし、入射波と散乱波の波長は等しいとする。 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  とすると、散乱振幅は結晶を構成する各原子からの散乱の重ね合わせとして、

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \sum_n f_n(\Delta\mathbf{k}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}$$

と書ける。ここで、 $\mathbf{r}_n$  と  $f_n(\Delta\mathbf{k})$  は、それぞれ  $n$  番目の原子の位置ベクトルとその原子散乱因子を表す。結晶の並進対称性により、

$$\mathbf{r}_n = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3 + \boldsymbol{\rho}_m$$

と書ける。ここで、 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  は単位格子ベクトル、 $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  は整数、 $\boldsymbol{\rho}_m$  は単位胞内の  $m$  番目の原子の位置を表すベクトルである。また、 $\mathbf{a}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) 方向の格子点の数を表す整数  $N_j$  を用いて、 $l_j = 0, 1, 2, 3, \dots, N_j - 1$  であるとする。散乱振幅の  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  を含む項をそれぞれ分離して計算することができて、散乱強度が

$$|F(\Delta\mathbf{k})|^2 = |S(\Delta\mathbf{k})|^2 L_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) L_2(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) L_3(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3)$$

のような形に書ける。ここで

$$S(\Delta\mathbf{k}) = \sum_m f_m(\Delta\mathbf{k}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}_m}$$

である。以下の問いに答えよ。

(1)  $L_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)$  は図のように周期  $2\pi$  の周期関数で、 $h$  を整数として  $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1 = 2\pi h$  で最大値をとる。

(a)  $L_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)$  を求めよ。なお、複素数  $s$  ( $s \neq 1$ ) に対して成り立つ以下の公式を用いよ。

$$1 + s + s^2 + s^3 + \dots + s^{N-1} = \frac{1 - s^N}{1 - s} \quad (N: \text{正の整数})$$

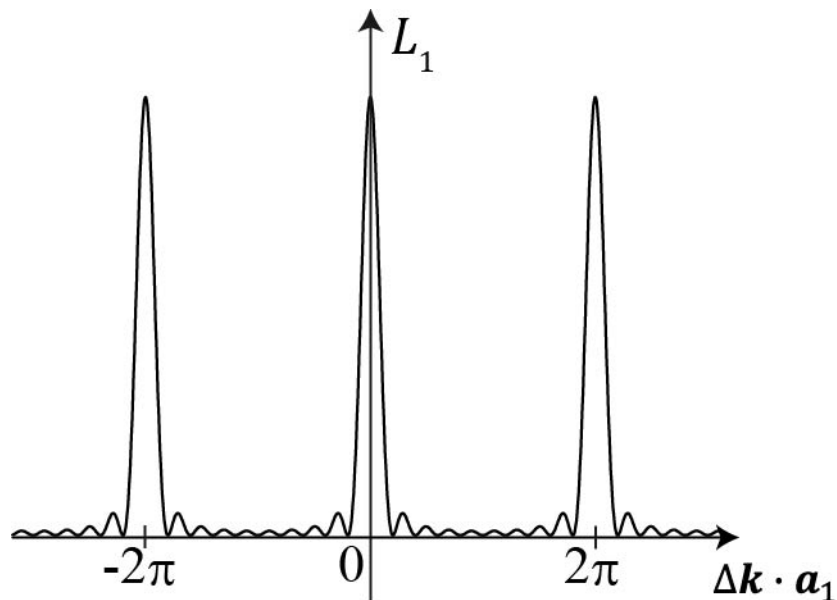
(b)  $L_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)$  の最大値を求めよ。

(c)  $L_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)$  が 0 となる  $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1$  の正の最小値を求め、原子数が多いと  $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1 = 2\pi h$  におけるピークの幅が非常に狭いことを示せ。

(d) 逆格子ベクトルを  $\mathbf{G}$  として、散乱強度が強くなるためには、 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$  となる必要があることを示せ。単位逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$  を用いて、 $\mathbf{G} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$  とする。 $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$  は整数である。

(2) 以下の結晶の  $S(\mathbf{G})$  について考える。ただし  $(h_1 h_2 h_3)$  を、立方格子を単位格子としたときの指数とする。

- (a) 同種原子が体心立方格子で配列している結晶について、指数が (100)、(110)、(111) であるときの  $S(\mathbf{G})$  をそれぞれ求めよ。ただし、 $f_m(\mathbf{G})$  は定数  $f$  であるとする。
- (b) 同種原子が面心立方格子で配列している結晶について、指数が (100)、(110)、(111) であるときの  $S(\mathbf{G})$  をそれぞれ求めよ。ただし、 $f_m(\mathbf{G})$  は定数  $f$  であるとする。
- (c) 陽イオンと陰イオンが NaCl 型構造で配列している結晶について、指数が (111) であるときの  $S(\mathbf{G})$  を求めよ。ただし、陽イオンと陰イオンの  $f_m(\mathbf{G})$  は、それぞれ定数  $f_+$ 、 $f_-$  であるとする。
- (d) KCl と KBr は共に NaCl 型構造をとる。しかし、KBr と比べて KCl では指数が (111) であるときの散乱強度が非常に弱い。その理由について簡単に述べよ。



## 第6問

- (1) 不飽和炭化水素である 1,3-ブタジエン [図 1(i)] について以下の問いに答えよ。  
また、必要ならば、展開公式①を用いよ。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} \\ + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{41} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \end{vmatrix} \quad \text{①}$$

- (a) 1,3-ブタジエンについて、4 個の  $\pi$  電子の分子軌道を Hückel 法で求め、そのエネルギー準位、波動関数の概形、電子配置、最高占有分子軌道(HOMO)、最低非占有分子軌道(LUMO)を表せ。ただし、クーロン積分を  $\alpha$ 、共鳴積分を  $\beta (< 0)$  とする。例として、エチレンについて、2 個の  $\pi$  電子の分子軌道のエネルギー準位 ( $E_1, E_2$ )、波動関数の概形、電子配置、HOMO、LUMO を図 1(ii) に示す。

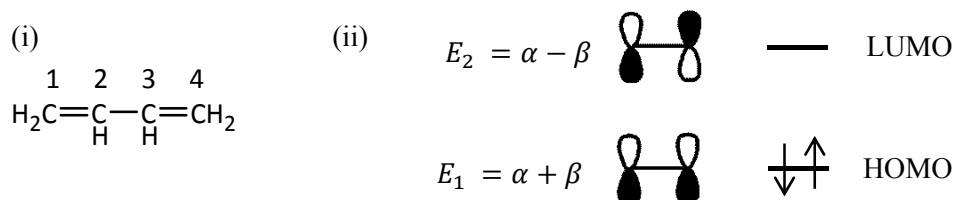


図 1

- (b) 1,3-ブタジエンの全  $\pi$  電子エネルギー  $E_\pi$  を求めよ。
- (c) 1,3-ブタジエンにおいて、C2 と C3 の炭素原子間の共鳴積分を無視した場合の全  $\pi$  電子エネルギー  $E_\pi^\#$  を求め、(b) で得た  $E_\pi$  とどちらが大きいかわけ、そのエネルギー差について説明せよ。
- (d) 1,3-ブタジエンとエチレンを混合して加熱すると、シクロヘキセンを生成する (Diels-Alder 反応)。しかし、エチレンの二量化による付加環化反応は熱的には進行しない。この違いについて、分子軌道を用いて説明せよ。
- (e) 1,3-ブタジエン類縁体である (2E,4E)-2,4-ヘキサジエンは、図 2 のように加熱と光照射により電子環状反応が進み、構造異性体 **A** と **B** を各々生成する。生成物 **A** および **B** について、立体配置 *R, S* も含めた化学構造式を記せ。さらに、その反応機構を、1,3-ブタジエン分子軌道に基づいて説明せよ。

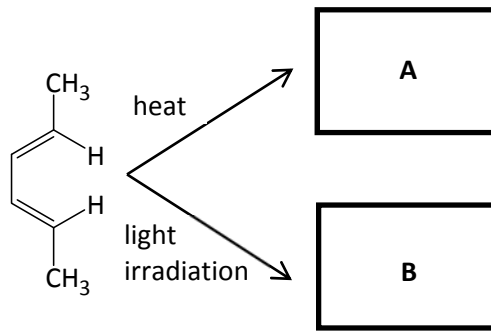


図 2

- (2) 2原子分子の断熱ポテンシャル $V(r)$ は、Morse ポテンシャルとして式②および図3のように表される。

$$V(r) = D_e \left[ \exp \left\{ \frac{-2(r - r_e)}{a} \right\} - 2 \exp \left\{ \frac{-(r - r_e)}{a} \right\} \right] \quad \text{②}$$

ただし、 $r$ は原子核間の距離、 $r_e$ は平衡核間距離、 $D_e$ は結合エネルギー、 $a$ は分子固有の値である。以下の問いに答えよ。

- (a) 分子を構成する2原子の各々の質量は $m_1$ と $m_2$ である。分子の換算質量 $\mu$ を記せ。
- (b) 結合の力の定数 $k$ 、および分子振動の振動数 $\nu$ を、必要なら $D_e$ 、 $a$ 、 $\mu$ を用いて求めよ。
- (c) 水素分子とその同位体、 $H_2$ 、 $HD$ 、 $D_2$ の振動エネルギーの比を求めよ。ただし、 $k$ と $r_e$ は、3つの分子について等しいと仮定する。

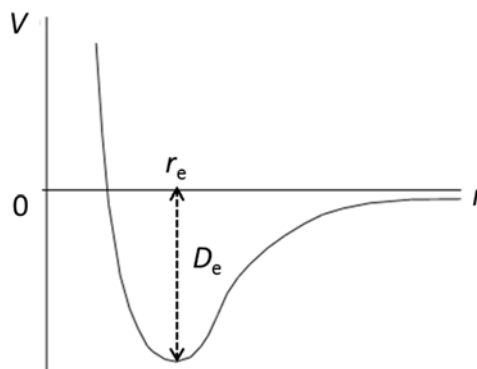


図 3

## 第7問

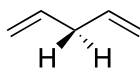
- (1) 遷移金属錯体において、遷移金属イオンの d 軌道は配位子が作る結晶場の対称性に応じて結晶場分裂する。以下の問いに答えよ。
- (a) 平面正四角形及び正四面体の結晶場に置かれたとき、遷移金属イオンの d 軌道が、どのように結晶場分裂するかエネルギー準位を図示せよ。分裂した各準位がどの d 軌道に対応するかも明記せよ。
- (b) 平面正四角形構造の  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  と正四面体構造の  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  は、磁氣的性質が異なる。(a)のエネルギー準位図を基に電子配置を示し、その違いを説明せよ。
- (2)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  または  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  から、次の反応経路 A、B で  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  を合成する。
- 経路 A :  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を HCl と反応させ、 $\text{NH}_3$  を  $\text{Cl}^-$  で置換する。
- 経路 B :  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  を  $\text{NH}_3$  と反応させ、 $\text{Cl}^-$  を  $\text{NH}_3$  で置換する。
- 経路 A、B で得られる  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  のそれぞれの構造を図示せよ。また、その構造をとる理由を説明せよ。
- (3) 周期表の 16 族元素 O、S、Se、Te について以下の問いに答えよ。
- (a) O、S、Se の原子半径は、それぞれ 66、104、117 pm である。O と S の原子半径の差に比べて、S と Se の原子半径の差は小さい。この理由を説明せよ。
- (b) S を一つ含むオキシ酸、および二つ含むオキシ酸において、S がとる酸化数を全てあげよ。
- (c) これらの元素の水素化物  $\text{H}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) において、 $\text{X}-\text{H}$  結合の結合エネルギーは、O、S、Se、Te の順に小さくなる。その理由を説明せよ。
- (d)  $\text{TeCl}_4$  の分子構造を図示し、その構造となる理由を述べよ。
- (4) 遷移金属酸化物 NiO について以下の問いに答えよ。
- (a) NiO は、エネルギーギャップ 3.7 eV の絶縁体である。エネルギーギャップの起源を説明せよ。
- (b) NiO を少量の  $\text{Li}_2\text{O}$  と混ぜて固溶体にすると、室温での電気抵抗が著しく減少する。その理由を説明せよ。





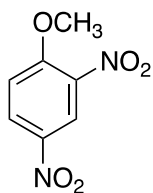
## 第8問

- (1) 1,4-ペンタジエンの中心の C-H 結合の解離エネルギーは  $322 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、アルカンの末端の C-H 結合の解離エネルギー  $1771 \text{ kJ mol}^{-1}$  よりもかなり小さい。その理由を説明せよ。

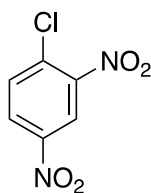


1,4-pentadiene

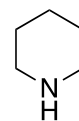
- (2) 水酸化物イオンは、2,4-ジニトロアニソールとピペリジンとの反応では、触媒として働くのに対して、1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼンとピペリジンとの反応では、触媒として働かない。その理由を説明せよ。



2,4-dinitroanisole

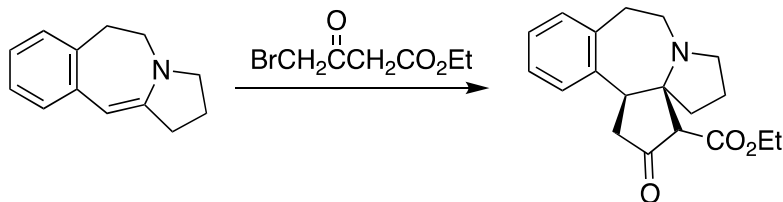


1-chloro-2,4-dinitrobenzene

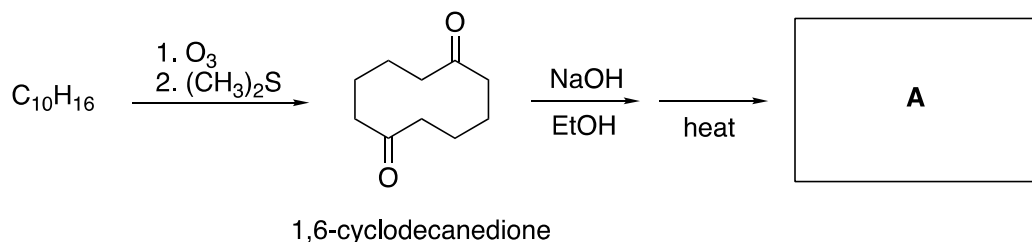


piperidine

- (3) 次の反応の反応機構を示せ。

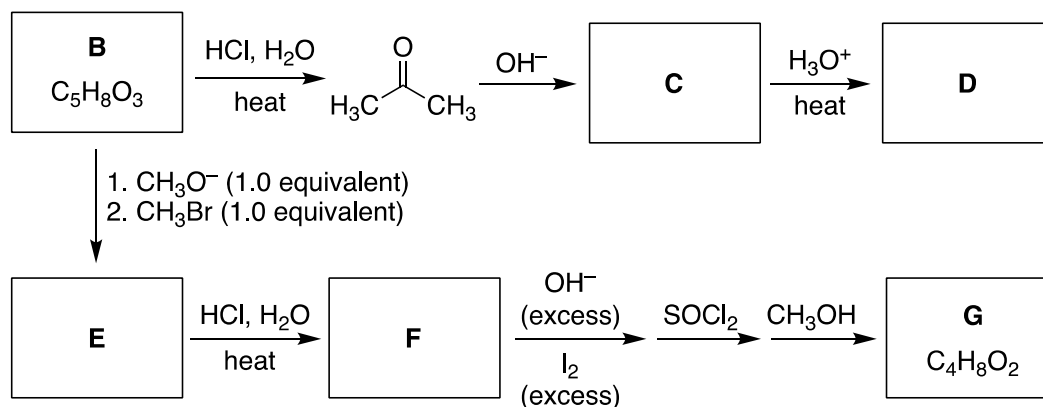


(4) 次の合成反応について、以下の問いに答えよ。



- (a) 出発物質  $C_{10}H_{16}$  の化学構造式を示せ。
- (b) 1,6-シクロデカンジオンをエタノール中、塩基で処理したのち、加熱して得られる化合物 **A** の化学構造式を示せ。

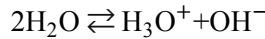
(5) 次の合成反応における **B** から **G** の化合物の化学構造式を示せ。なお、出発物質 **B** は  $^1H$ NMR において、3 本の一重線 (テトラメチルシラン基準、重クロロホルム中、化学シフトは 3.72 ppm、3.49 ppm、2.26 ppm である) でそれぞれの積分比は 3 : 2 : 3 を示し、またヨードホルム試験は陽性である。



## 第9問

(1) 濃度 $C_a$ の弱酸 HA と濃度 $C_b$ のナトリウム塩 NaA を含む水溶液について以下の問いに答えよ。ただし、 $A^-$ は、弱酸 HA の共役塩基である。また、濃度の単位は、 $\text{mol L}^{-1}$ である。与えられていない濃度は $[\text{H}_3\text{O}^+]$ のように書いてよい。

(a) 酸の解離、塩基の加水分解の平衡反応を、以下に示す水の解離の平衡反応に倣って示せ。



(b) 設問の水溶液における A のマスバランスを示せ。

(c) 設問の水溶液における A のチャージバランスを示せ。

(d) 酸解離定数 $K_a$ を濃度 $C_a$ 、 $C_b$ を用いて示せ。

(e) 弱酸とナトリウム塩の濃度が、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ より十分に高い場合について、pH を与える式を導け。

(f) 酢酸の $\text{p}K_a$ は 4.76 である。酢酸濃度  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、酢酸ナトリウム濃度  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  である水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて濃度を  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ にした場合の pH 変化を計算せよ。純水に、水酸化ナトリウムを加え、 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ の水溶液とした時の pH 変化と比較して、その違いを説明せよ。

(2) クロマトグラフィーによる物質の分離について答えよ。

(a) クロマトグラフィーは、カラム内に一定流量で流体（キャリア）を流し、カラム中の物質の滞留時間の違いにより分離する。クロマトグラフィーの効率は理論段数と呼ばれる指数で評価される。理論段数とは何か説明せよ。

(b) カラム長さを理論段数で割ることで得られる理論段高  $H$  は、値が小さいほど、効率よく分離できることを示している。 $H$  はキャリアの流速  $u$  に対して、下の式および図 1 のように示され、 $H$  には最適の流速が存在する。ただし、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  はカラムの特徴を表す定数である。式右辺の第 1 項と第 2 項は、それぞれどのような影響を示しているか説明せよ。

$$H = Au + \frac{B}{u} + C$$

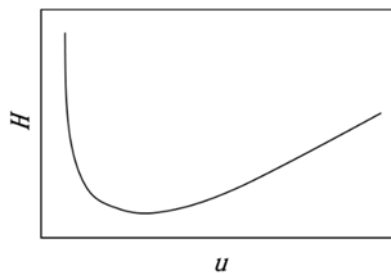


図 1

- (3) X線の吸収は、物質の電子状態の解析に用いられている。X線を用いた分析法に関連した典型的なX線の吸収過程を図2に示す。X線(photon)は破線矢印で電子は実線矢印で示してある。photonにより内殻電子が励起され(①)、生成したホールに外殻から電子が遷移する過程により、外殻電子の励起(②)あるいは電磁波の放出(③)が起こる。

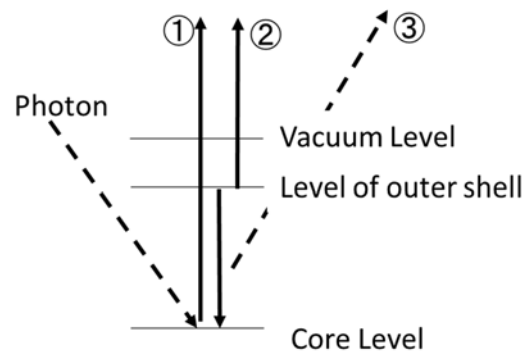


図 2

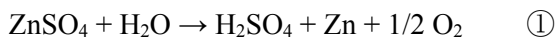
- (a) ①の電子を利用した分析手法の名称を答えよ。
- (b) ②の電子の名称を答えよ。
- (c) Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) 分光は、X線を用いた分析法の一つである。照射するX線のエネルギーを走査し、①、②等の電子、あるいは③の蛍光X線を検出することで、特定元素の吸収端を計測し、電子状態を解析することができる。NEXAFS分光において、電子の検出と蛍光X線の検出では、異なった結果が得られることがあるが、違いを生じる理由を答えよ。

## 第10問

以下の問いに答えよ。計算過程を示すこと。

温度は一定であり 298 K とする。気体は圧力  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  の標準状態にある理想気体とする。 $\text{H}_2\text{O}$  の活量は 1 とし、イオンの標準状態は、濃度  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  の仮想的な理想溶液とする。電位  $E$  は標準水素電極電位(SHE)を基準とする。ファラデー定数は  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数は  $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、Zn の原子量は 65.4 である。

- (1)  $\text{ZnSO}_4$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を含む水溶液中で、図 1 に示すように 2 つの電極間に電圧を印加し進行させる反応①を考える。



$\text{ZnSO}_4$  および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は水溶液中で完全電離するものとする。適宜、表 1 を用いよ。

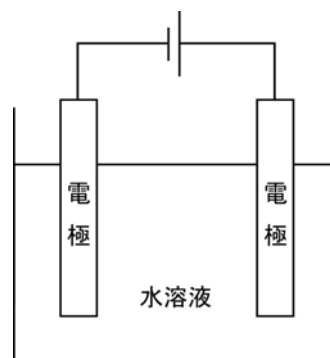


図 1

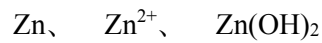
- (a) 反応①が進行するときのアノード反応を記述せよ。
- (b) 反応に関わる全てのイオンが標準状態にあるとき、反応①を進行させるのに必要となる電極間電圧  $V_f^\circ$  [V] を求めよ。
- (c)  $\text{Zn}^{2+}$  の活量を  $x$ 、 $\text{H}^+$  の活量を  $y$  としたとき、反応①を進行させるのに必要となる電極間電圧  $V_f$  [V] を  $x$  および  $y$  の関数として記述せよ。
- (d)  $\text{Zn}^{2+}$  濃度が  $3.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{H}^+$  濃度が  $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  のとき、反応①を進行させるのに必要となる  $V_f$  [V] を(c)の結果を用いて求めよ。 $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{H}^+$  の活量係数には、 $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 1.00 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1}$ 、 $\gamma_{\text{H}^+} = 1.50 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1}$  を用いよ。
- (e) 反応①を用いた電解採取と呼ばれる Zn の製造方法がある。電流効率を 100% とした際、5 kA の電流にて 1 t の Zn を製造するのに必要な時間を求めよ。

表 1

反応	標準ギブズエネルギー変化 [J mol <sup>-1</sup> ]
$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	0
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$-1.47 \times 10^5$
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$-2.37 \times 10^5$

(2) 図 2 は、 $\text{Zn}^{2+}$ の活量を 1 とした Zn のプルベイ図（電位-pH 図）に対応する。

(a) 図 2 の(A)、(B)、(C)の各領域での安定種をそれぞれ下記から選べ。



(b) 図 2 の線[D]は領域(A)と(B)での安定種が関わる反応の平衡条件を示している。この反応を記述せよ。

(c) 図 2 の線[D]は  $\text{pH} = 5.48$  上にある。(b)で記述した反応の平衡定数  $K$  を求めよ。

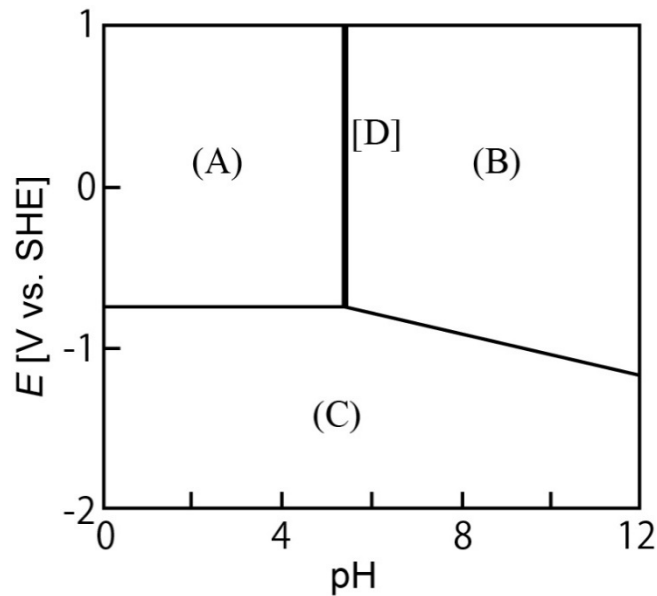


図 2

## 第 11 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) 気体 A から気体 X が生成する反応①と気体 A から気体 Y が生成する反応②の二つの一次不可逆反応が並列で起こる。圧力は 1.00 atm、気体定数を  $R \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とする。

反応①および②の反応速度定数をそれぞれ  $k_1$ 、 $k_2$  とする。反応速度定数はアレニウス型の温度依存性を示す。反応①および②の活性化エネルギーは、温度によらずそれぞれ  $1000 R \text{ J mol}^{-1}$ 、 $2000 R \text{ J mol}^{-1}$  である。

- (a) 500 K で反応速度定数の比  $\frac{k_1}{k_2}$  が 3.00 であるとき、1000 K での反応速度定数

の比  $\frac{k_1}{k_2}$  を求めよ。

- (b) 時刻 0 では A のみが濃度  $C_{A0}$  で存在し、X と Y は存在しなかった。時刻 0 で反応が開始した。時刻  $t$  での A、X、Y の濃度 ( $C_A$ 、 $C_X$ 、 $C_Y$ ) を  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $t$ 、 $C_{A0}$  で表せ。

- (c) 1000 K での (b) の反応を考える。反応終了時 (時刻  $t \rightarrow \infty$ ) の X と Y の分圧の値を求めよ。

- (2) 鉄鋼精錬の転炉プロセスでは、酸素を熔融銑鉄に吹き込むことにより、銑鉄中に含まれる不純物を除去する。どのような不純物が気体としてどのように除去されるか、精錬プロセスについて説明せよ。

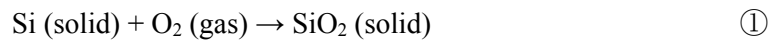




## 第 1 2 問

以下の問いに答えよ。計算過程を示すこと。

- (1) 結晶のシリコンはダイヤモンド構造を有する。
- (a) 単位格子の立方体に含まれる原子の数はいくつか。
- (b) 最近接原子の数、および、第二近接原子の数はいくつか。
- (2) 熱酸化法により、酸素 ( $\text{O}_2$ ) 雰囲気中でシリコン (Si) の基板を酸化させ、基板表面に、厚さ 10.0 nm のシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$  膜) を作製した。このとき反応したシリコンの厚さは、4.43 nm であった。このシリコン酸化膜の密度を求めよ。ただし、この熱酸化法での化学反応は、①式によって記述されるとする。



ここで、原子量は、Si : 28.1、O : 16.0 であり、密度は、Si :  $2.33 \text{ g cm}^{-3}$ 、である。

- (3) (2) の熱酸化法は、酸素分子のシリコン酸化膜中の拡散、および、シリコンーシリコン酸化膜界面でのシリコンとの反応による新たなシリコン酸化膜の形成、の 2 つの過程により進行する。界面付近の構造と酸素分子のモル濃度を図 1 に模式的に示す。この界面での反応は一次反応とする。酸素分子のモル流束  $F$  は、シリコン酸化膜中で一定であるとすると、 $F$  は②式のように表されることを導け。

$$F = \frac{DC_s}{x_0 + D/k} \quad \text{②}$$

ここで、 $D$  はシリコン酸化膜中の酸素分子の拡散係数、 $C_s$  はシリコン酸化膜表面での酸素分子のモル濃度、 $x_0$  はシリコン酸化膜の厚さ、 $k$  は反応速度定数である。また、図中の  $C_i$  はシリコンーシリコン酸化膜界面での酸素分子のモル濃度である。

- (4) (a) (3) の場合に関して、シリコン酸化膜の厚さ  $x_0$  と酸化時間  $t$  の関係式を導け。ただし、単位体積のシリコン酸化膜を形成するのに必要な酸素分子のモル数を  $N$  とし、熱酸化開始時のシリコン酸化膜の厚さを 0 とする。
- (b) (a) で導出した関係式より、厚さ  $x_0$  の酸化時間依存性について 120 文字程度で説明せよ。
- (5) 以下のシリコンの酸化法について、それぞれ 60 文字程度で説明せよ。なお、熱酸化法と比較した特徴についても含めること。
- (a) プラズマ酸化法      (b) 陽極酸化法

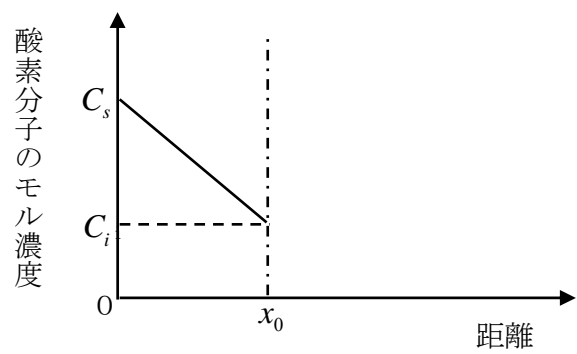
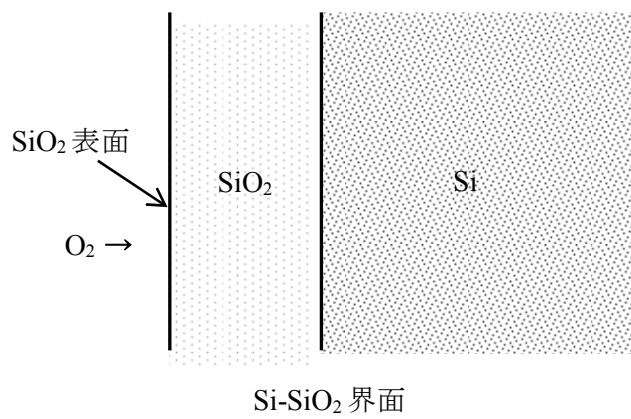


図 1

### 第 1 3 問

エネルギーバンドに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 結晶中の電子状態を表すエネルギーバンドを理解するために、次のモデルが有効である。図 1 のように、 $x$  軸上に陽イオンが周期  $a$ 、長さ  $L$  ( $L \gg a$ ) で配列している。このイオン配列によって作られる 1 次元周期ポテンシャル中の電子に関する次のシュレディンガー方程式の解を考える。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = \varepsilon \psi(x)$$

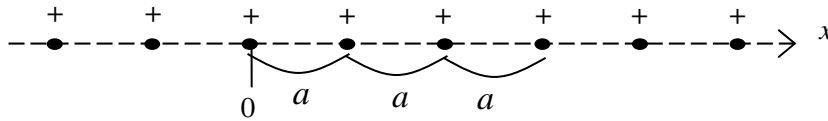


図 1

ここで、 $m$  は電子の質量、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  で  $h$  はプランク定数、 $V(x)$  はイオンによる引力のポテンシャル、 $\psi(x)$  は波動関数、 $\varepsilon$  は固有エネルギーである。周期が  $a$  であることから、

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx} \quad (G = \frac{2\pi}{a}n, \quad n: \text{整数})$$

と書ける。図 1 のように、ある 1 つのイオンの位置を  $x$  の原点にとると、 $V(x)$  は、実の偶関数となる。また、エネルギーの原点はどこにとってもよい。そこで、

$$V_0 = 0, \quad V_{\frac{2\pi}{a}} = V_{-\frac{2\pi}{a}} = V < 0$$

とする。

長さ  $L$  の周期的境界条件の下で、このシュレディンガー方程式の解を、

$$\psi(x) = \sum_k C_k e^{ikx} \quad (k = \frac{2\pi}{L}l, \quad l: \text{整数})$$

と書く。第 1 ブリルアンゾーンの境界付近 ( $k \approx \frac{\pi}{a}$ ) の解を考えると、次の 2 元連立方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C_k + V C_{k-\frac{2\pi}{a}} &= \varepsilon_k C_k \\ \frac{\hbar^2}{2m} (k - \frac{2\pi}{a})^2 C_{k-\frac{2\pi}{a}} + V C_k &= \varepsilon_k C_{k-\frac{2\pi}{a}} \end{aligned}$$

- (a) この連立方程式が解を持つ条件から、 $k = \frac{\pi}{a}$  に対する  $\varepsilon_k$  を求め、エネルギーギャップ  $\varepsilon_g$  が生じることを示せ。また、 $\varepsilon_g$  の大きさを求めよ。

- (b)  $\epsilon_k$  を  $k$  の関数として図示せよ。ただし、 $k$  の範囲は、第1ブリルアンゾーン内に限ること。
- (c) (a)の場合に、波動関数  $\psi(x)$  を求め、 $\epsilon_g$  が生じる理由を説明せよ。
- (d) 金属、半導体、絶縁体の違いを、(b)で描いた図を使って示せ。

(2) 図2のような金属/酸化膜(絶縁体)/p型半導体の3層からなる接合構造を考える。金属のフェルミ準位 ( $\epsilon_F$ ) と p型半導体のそれが等しい、理想の場合には、図3のエネルギーバンド図のようになる。

ここで、 $\epsilon_c$ 、 $\epsilon_i$ 、 $\epsilon_v$  は、伝導帯の下端、真性半導体のフェルミ準位、価電子帯の上端のエネルギーである。

- (a) この接合構造の金属側に電圧  $V_B$  を印加すると、図4の ① 空乏状態、② 反転状態、および、図に無い ③ 蓄積状態、のいずれかの状態が実現する。「③蓄積状態」のエネルギーバンド図を、図4に倣って描け。
- (b) この接合構造を利用した電子デバイスの名称を答えよ。そのデバイスは、(a)の①~③のどの状態を利用しているか答えよ。

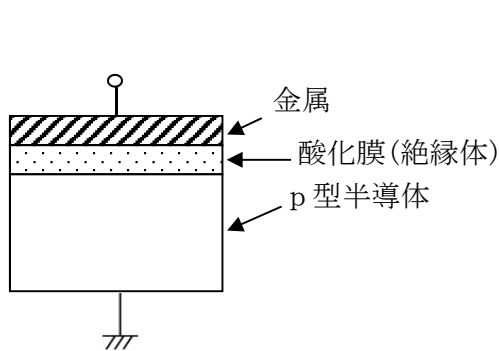


図2

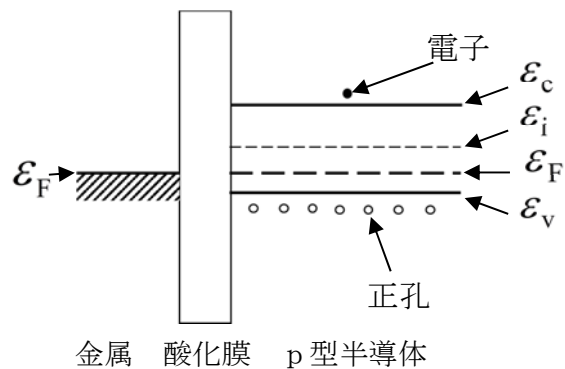


図3

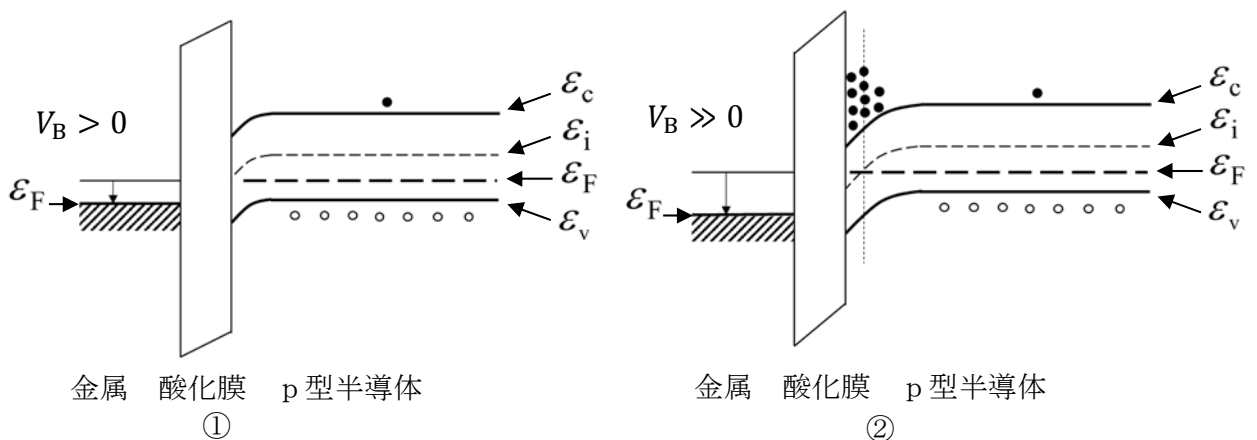


図4





