

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 5 (2023) 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 4 (2022) 年 8 月 23 日 (火)

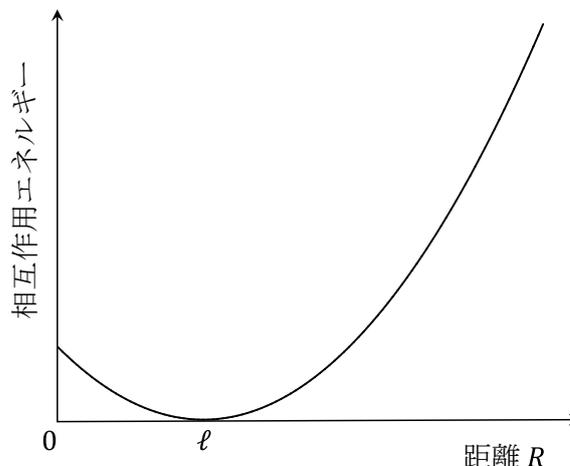
13 : 40 ~ 16 : 40 (180 分)

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 24 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 10 問までの中から 3 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 5 枚を使って下さい。
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. 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。
7. 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_A の質点 A と質量 m_B の質点 B が、互いに力を及ぼしている。図に示すように、この相互作用エネルギーは、質点 A と B の間の距離を R とすると、 $\frac{1}{2}k(R - \ell)^2$ と表される。ここで、 k と ℓ はいずれも正の定数である。質点 A と B の位置をそれぞれ \mathbf{r}_A と \mathbf{r}_B として、以下の問いに答えよ。なお、特にことわりがない場合は、外部からは何も力が働いていないものとする。



- (1) 重心の位置 \mathbf{u} は、

$$\mathbf{u} = \frac{m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B}{m_A + m_B}$$

と表される。重心の運動方程式を求め、どのような運動をするかを述べよ。

- (2) 質点 A が質点 B から受ける力を \mathbf{f} とすると、相対座標 $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$ の運動方程式は、

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) = \mathbf{f}$$

と表すことができる。ここで、 t は時間である。 μ を m_A と m_B を用いて表せ。なお、以下の問いでは、 μ を解答に用いてもよい。

- (3) 質点 A と質点 B が、静止した重心のまわりを一定の角周波数 ω で円運動している。
- 質点 A と B の間の距離を求めよ。
 - 全エネルギーを求めよ。ただし、二つの質点が距離 ℓ だけ離れて静止している場合のエネルギーをゼロとする。
- (4) 質点 A と質点 B が距離 ℓ だけ離れて静止していたところ、質点 A に対して、質点 B に向かう方向に大きさ P の瞬間的な力積が与えられた。
- 二つの質点が衝突するために P が満たすべき条件を求めよ。
 - (a)で求めた条件が満たされない場合、質点間の距離は周期的に変化する。その周期的な変化の周期と振幅を求めよ。
- (5) 質点 A と質点 B が距離 ℓ だけ離れて静止していたところ、質点 A に対して、質点 B に向かう方向とは垂直な向きに瞬間的な力積が与えられた。二つの質点が衝突する可能性があるかないかを述べ、その理由を説明せよ。

第2問

図1に示すように、間隔 a で平行に配置された2本の金属からなる十分に長い太さの無視できるレールを水平におき、それらの左端を抵抗 R で結ぶ。このレールの上をなめらかに動くことができる質量 m の金属棒をレールに対して垂直に置く。磁束密度 $B (> 0)$ の様な磁場を鉛直上向きに印加した。レールおよび金属棒の電気抵抗は無視できるものとし、誘導電流による磁場も無視して良いものとする。以下では、 t は時刻を表し、金属棒に働く力の向きおよびその運動の向きは、図1の右方向を正とする。

- (1) 金属棒を一定の速度 $v (> 0)$ でレール上をなめらかに動かす。このとき、金属棒に対する空気抵抗はないものとする。
 - (a) 抵抗 R に流れる電流の大きさを求めよ。また、その向きは図1の i の向きか、ii の向きか、答えよ。
 - (b) 抵抗 R で消費される単位時間あたりのジュール熱を求めよ。
 - (c) 金属棒を一定の速度 v で動かすために必要な力の大きさを求めよ。
 - (d) 単位時間あたり、金属棒を動かすために必要な仕事は、回路で消費されるエネルギーに等しいことを示せ。

- (2) 時刻 $t = 0$ から、静止していた金属棒に対して一定の力 $F (> 0)$ を加えると、金属棒はレール上をなめらかに動き始めた。このとき、金属棒に対する空気抵抗はないものとする。その後の時刻 t における速度を $v(t)$ として、以下の問いに答えよ。
 - (a) 金属棒の運動方程式を示せ。
 - (b) 金属棒の終速度を求めよ。
 - (c) 時刻 t における抵抗 R に流れる電流 $I(t)$ を t の関数として示せ。

上述の回路に、図2に示すように起電力 $V (> 0)$ の電池およびスイッチをつなげた。時刻 $t = 0$ にスイッチを入れると金属棒がなめらかに動き始めた。

- (3) 金属棒に対する空気抵抗はないものとする。
 - (a) 金属棒は正負どちらの向きに動くか答えよ。また、金属棒の終速度を求めよ。
 - (b) このとき流れる電流 $I(t)$ および金属棒の速度 $v(t)$ を t の関数として示せ。

- (4) 金属棒が動くときに速度に比例する空気抵抗の力 $-\Gamma v(t)$ が働くものとする。ここで、 $\Gamma > 0$ とする。
 - (a) このとき流れる電流 $I(t)$ および金属棒の速度 $v(t)$ を t の関数として示せ。
 - (b) 金属棒が終速度で動いているときにスイッチを切った。スイッチを切った後の

金属棒の動きについて、その移動距離の時間依存性の概略を図示せよ。

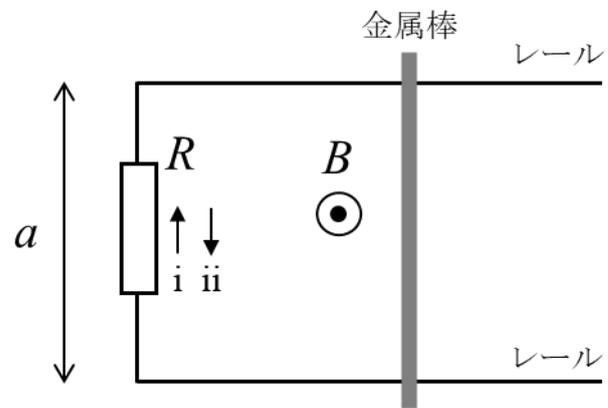


図 1

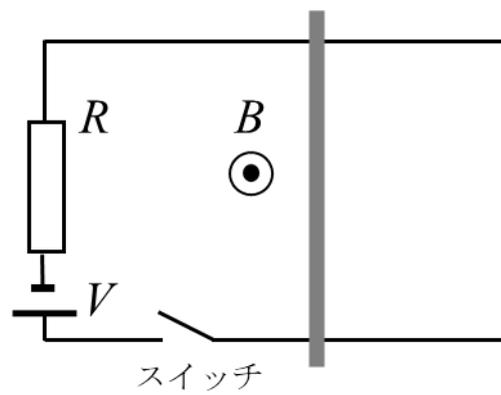


図 2

第3問

以下のようなポテンシャル $V(x)$ からなる幅 L の量子井戸 (図1) を考える。

$$V(x) = \infty \quad (x \leq 0)$$

$$V(x) = 0 \quad (0 < x < L)$$

$$V(x) = \infty \quad (x \geq L)$$

質量 m の粒子が、この量子井戸の中で運動する。粒子の運動は、 x 軸方向に限られるものとする。量子井戸の中($0 < x < L$)での粒子のシュレーディンガー方程式は、ハミルトニアンを

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$
として以下で与えられる。

$$H_0 \varphi^{(0)}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi^{(0)}(x) = E^{(0)} \varphi^{(0)}(x)$$

ここで、 $\varphi^{(0)}(x)$ は粒子の波動関数、 $E^{(0)}$ は粒子のエネルギー、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。量子井戸の中での粒子の規格化した固有関数は、自然数 n を量子数として以下で与えられる。

$$\varphi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(a_n x) \quad (a_n > 0)$$

この固有関数は、正規直交系となっている。

(1) a_n を求めよ。

(2) 固有関数 $\varphi_n^{(0)}(x)$ に対応する固有エネルギー $E_n^{(0)}$ を求めよ。

次に、この量子井戸の $0 < x < L$ の領域にポテンシャル $\lambda H'$ が加わった場合の波動関数と固有エネルギーを、摂動論で考える。 λ は十分に小さい無次元のパラメータである。シュレーディンガー方程式は、以下で与えられる。

$$(H_0 + \lambda H') \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x)$$

固有エネルギー E_n と固有関数 $\varphi_n(x)$ は、それぞれ以下のように λ のべき級数に展開することができる。

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \dots$$

$$\varphi_n(x) = \varphi_n^{(0)}(x) + \lambda \varphi_n^{(1)}(x) + \lambda^2 \varphi_n^{(2)}(x) \dots$$

E_n と $\varphi_n(x)$ の表式をシュレーディンガー方程式に代入し、 λ のべきが等しい項を比較することにより、以下の一連の方程式が得られる。

$$H_0 \varphi_n^{(0)}(x) = E_n^{(0)} \varphi_n^{(0)}(x)$$

$$H_0 \varphi_n^{(1)}(x) + H' \varphi_n^{(0)}(x) = E_n^{(0)} \varphi_n^{(1)}(x) + E_n^{(1)} \varphi_n^{(0)}(x)$$

$$H_0 \varphi_n^{(2)}(x) + H' \varphi_n^{(1)}(x) = E_n^{(0)} \varphi_n^{(2)}(x) + E_n^{(1)} \varphi_n^{(1)}(x) + E_n^{(2)} \varphi_n^{(0)}(x)$$

⋮

$\varphi_n^{(1)}(x)$ および $\varphi_n^{(2)}(x)$ は、以下のように展開することができる。

$$\varphi_n^{(1)}(x) = \sum_{j=1}^{\infty} c_{nj}^{(1)} \varphi_j^{(0)}(x) \quad (c_{nn}^{(1)} = 0)$$

$$\varphi_n^{(2)}(x) = \sum_{j=1}^{\infty} c_{nj}^{(2)} \varphi_j^{(0)}(x)$$

以上の摂動論を使って、以下の問いに答えよ。

(3) 一次の摂動を考える。エネルギー $E_n^{(1)}$ が、 $E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | H' | \varphi_n^{(0)} \rangle$ で与えられることを示せ。

また、 $c_{nj}^{(1)}$ ($j \neq n$)の表式を求めよ。

(4) 二次の摂動を考える。エネルギー $E_n^{(2)}$ が、以下で与えられることを示せ。

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq n)}}^{\infty} \frac{|\langle \varphi_j^{(0)} | H' | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

図2のように、量子井戸の $0 < x < L$ の領域に以下のポテンシャル $V_0(x)$ が加わったときの基底状態を考える。

$$V_0(x) = -v_0 \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) \quad (v_0 > 0)$$

このポテンシャルは、摂動で扱うことができるものとする。

(5) 基底状態のエネルギーを、一次の摂動エネルギーまで計算することにより近似的に求めよ。

(6) 基底状態の波動関数を、一次の摂動により近似的に求めよ。波動関数は規格化しなくて良い。

(7) 粒子が $0 < x \leq \frac{L}{2}$ に見出される確率を、(6)の結果を用いて近似的に求めよ。 v_0 の二乗以上の項は無視せよ。

(8) 基底状態のエネルギーを、二次の摂動エネルギーまで計算することにより近似的に求めよ。

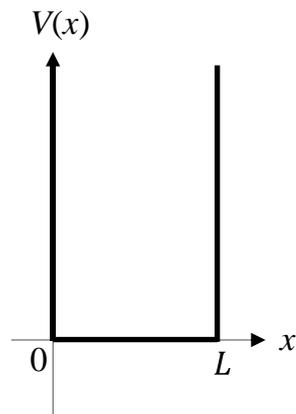


図1

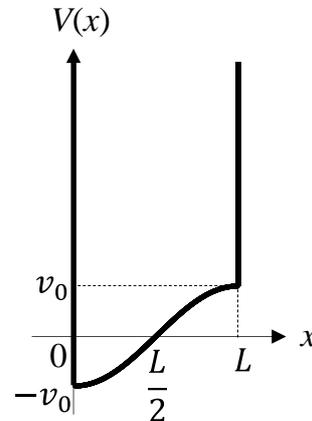


図2

第4問

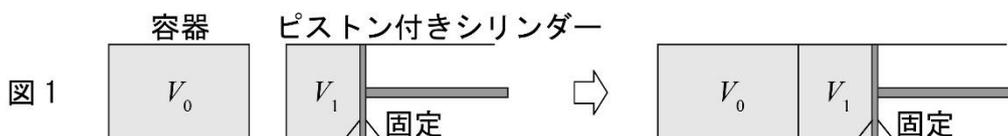
エントロピー S が次のように書ける気体を考える。

$$S = \frac{3}{2}nR \ln\left(\frac{E}{n} + \frac{an}{V}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{n} - b\right) + c$$

ここで、 E は気体の内部エネルギー、 V は気体の体積、 n は気体の物質量、 R は気体定数、 a, b, c は正の定数である。ただし、 $an^2/V \ll E$ 、 $bn \ll V$ を満たすとする。以下の問いに答えよ。

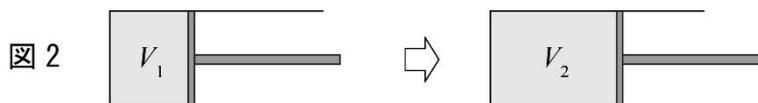
- (1) この気体の温度 T と圧力 p の表式を示せ。必要なら、 $1/T = \partial S / \partial E$ 、 $p/T = \partial S / \partial V$ を用いてよい。
- (2) この気体において、 p, V, n, T の間に成り立つ状態方程式を求めよ。

外界と断熱された、容器とピストン付きシリンダーに、それぞれこの気体を単位物質量 ($n=1 \text{ mol}$) 入れる。容器の体積は V_0 であり、シリンダーの体積は V_1 となるようにピストンが固定されている。容器とシリンダーに入った気体の内部エネルギーを、それぞれ E_0 、 E_1 とする。容器、シリンダー、ピストンの熱容量と質量、また、シリンダーとピストン間の摩擦は無視できる。そして、図1のように、ピストンを固定したままシリンダーを容器に熱的に接触させると、しばらくして熱平衡に達した。この過程について考える。



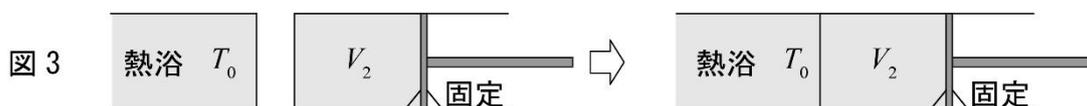
- (3) シリンダーに入った気体の内部エネルギーの変化を求めよ。
- (4) シリンダーに入った気体の内部エネルギーの変化 ΔE を変数としたとき、 ΔE が(3)で求めた値において、系全体のエントロピーが最大となることを示せ。

次に、図2のように、容器をシリンダーから切り離れた後、ピストンの固定を外してシリンダーの体積を準静的に V_1 から V_2 に増やした($V_1 < V_2$)。この過程について考える。ピストンを動かす前の気体の内部エネルギーを E_2 とする。



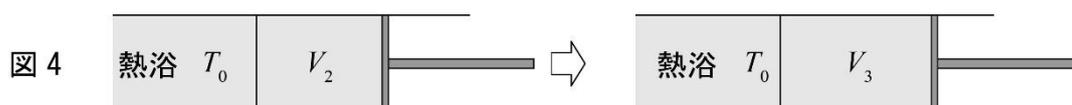
- (5) シリンダーに入った気体の内部エネルギーの変化を求めよ。
- (6) シリンダーに入った気体が外部にした仕事を求めよ。
- (7) もしピストンを準静的とみなせないほど素早く動かして、シリンダーの体積を V_1 から V_2 に増やしたとしても、しばらくすると熱平衡に達する。その場合、内部エネルギーの変化の大きさと気体が外部にした仕事は、それぞれ、(5) と (6) で求めたものと比べて、大きくなる、小さくなる、変わらない、のいずれになるか、理由とともに答えよ。

次に、図3のように、シリンダーの体積を V_2 に保つようにピストンを固定して、シリンダーを温度 T_0 の熱浴に接触させると、しばらくして熱平衡に達した。この過程について考える。熱浴と接触させる前のシリンダーに入った気体の内部エネルギーを E_3 とする。



- (8) シリンダーに入った気体の内部エネルギーの変化を求めよ。
- (9) この過程において、シリンダーに入った気体のエントロピーを減らすことができるかどうか答えよ。もし減らすことができる場合、熱浴の温度 T_0 の条件を述べよ。

最後に、図4のように、ピストンの固定を外して、温度 T_0 の熱浴に接触させたままシリンダーの体積を準静的に V_2 から V_3 に増やした ($V_2 < V_3$)。この過程について考える。

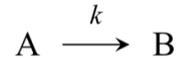


- (10) シリンダーに入った気体の内部エネルギーの変化を求めよ。
- (11) シリンダーに入った気体が外部にした仕事を求めよ。
- (12) もしピストンを準静的とみなせないほど素早く動かして、シリンダーの体積を V_2 から V_3 に増やしたとしても、しばらくすると熱平衡に達する。その場合、内部エネルギーの変化の大きさと気体が外部にした仕事は、それぞれ、(10) と (11) で求めたものと比べて、大きくなる、小さくなる、変わらない、のいずれになるか、理由とともに答えよ。

第5問

(1) 化学反応についての以下の問いに答えよ。

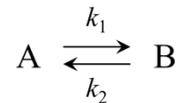
(a) 以下の様に化学種 A が B へと変化し、その反応速度定数を k とする。



t を時間とすると、A および B の濃度変化の速度 $d[A]/dt$ 、 $d[B]/dt$ を、 k と A、B それぞれの濃度 $[A]$ 、 $[B]$ を用いて表せ。

(b) (a) で得た式を積分し、 $[A]$ と $[B]$ を t と k を用いて表せ。ただし、A の初期濃度を $[A]_0$ 、B の初期濃度を 0 とせよ。

(c) A と B との間に可逆的な反応があり、 $A \rightarrow B$ および $B \rightarrow A$ の反応速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 とする。



このとき A および B の濃度変化の速度 $d[A]/dt$ 、 $d[B]/dt$ を、 k_1 、 k_2 、 $[A]$ 、 $[B]$ を用いて表せ。

(d) (c) で A と B の初期濃度がそれぞれ $[A]_0$ および 0 のとき、 $[A]$ と $[B]$ が時間的にどのような様に変化するかを考える。十分な時間が経過後、A と B の平衡濃度を $[A]_e$ 、 $[B]_e$ とする。以下の①～⑤に入る数式を $[A]_0$ 、 $[A]_e$ 、 $[B]_e$ 、 k_1 、 k_2 および t を用いて示せ。

$[A]$ と $[A]_e$ の差を x とすると、 $[A] = [A]_e + x$ となり、これを(c)で求めた $d[A]/dt$ の式に代入すると $dx/dt = \text{①} x - (k_1[A]_e - k_2[B]_e)$ となる。ここから

$[B]_e/[A]_e = \text{②}$ であることから、 $x = \text{③}$ と表される。このとき $[A]$ と $[B]$ はそれぞれ $[A] = \text{④}$ 、 $[B] = \text{⑤}$ となる。

(2) 軽水 H_2O と重水 D_2O について、以下の問いに答えよ。なお H、D、O それぞれの原子量は 1、2、16 とし、気体定数 R 、光速 c 、プランク定数 h 、アボガドロ定数 N_A はそれぞれ $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、 $6.636 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(a) 298 K における H_2O と D_2O の密度はそれぞれ 0.9971 g cm^{-3} 、 1.104 g cm^{-3} である。

この時それぞれのモル体積を計算せよ。有効数字は 4 桁とする。

(b) D_2O のイオン積 K_w は $1.35 \times 10^{-15} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。0.01 mol L⁻¹ 重塩酸 DCl 1 mL を D_2O 99 mL に加えたとき、 D^+ および OD^- のそれぞれの濃度を答えよ。有効数字は 3 桁とする。

(c) H_2O と D_2O の融点はそれぞれ 273 K、277 K であり、融解エンタルピー ($\Delta_{\text{fus}}H$) は 6.01 kJ mol^{-1} 、 6.13 kJ mol^{-1} である。ここから H_2O と D_2O の凝固点降下定数 K_f の値を求め、その比がいくらになるか計算せよ。有効数字は 3 桁とする。

(d) 気相中の H_2O と D_2O の基準振動のうち、全対称伸縮振動の振動数がそれぞれ 3657 cm^{-1} 、 2671 cm^{-1} であり、 H_2O に対する D_2O の振動数の比がおよそ 0.73 となる理由について、H と D の質量の違いをもとに説明せよ。

(e) 水素化ホウ素ナトリウム NaBH_4 は水素貯蔵材料としての利用が注目されている。 NaBH_4 は水中で以下の反応により、水素 H_2 を発生する。



このとき発生する H_2 の 2 つの水素原子のうち、一方は NaBH_4 に、もう一方は H_2O に由来する。従って、溶媒に D_2O を用いるとほぼ全ての水素は HD として生成する。しかし、 H_2O と D_2O のモル濃度比が 1:1 の溶媒を用いると、発生する水素のうち、 H_2 の占める割合は、HD より圧倒的に多くなる。発生する H_2 と HD の量が等しくならない理由は以下の様に考えられる。(i) の律速過程が水の酸素-水素間結合の切断であり、その活性化エネルギー (E_a) が O-H 結合と O-D 結合で異なることで、反応速度定数に違いが生じる。

これについて、298 K における液体の H_2O および D_2O の伸縮振動の振動数 (それぞれ 3404 cm^{-1} 、 2504 cm^{-1}) をもとに、O-H 結合の切断と O-D 結合の切断の活性化エネルギーの差 (ΔE_a) を求め、そこから 298 K において反応速度定数が O-D 結合の切断と比べ、O-H 結合の切断で何倍大きくなるか答えよ。有効数字は 3 桁とする。なお O-H 結合と O-D 結合で頻度因子は変化しないものとする。

第6問

(1) 14族元素に関する以下の問いに答えよ。

- (a) 14族元素のポーリングの電気陰性度を表1に示した。Geの電気陰性度がSiの電気陰性度より大きい理由と、Pbの電気陰性度がSnの電気陰性度より大きい理由をそれぞれ説明せよ。

表1

元素	C	Si	Ge	Sn	Pb
電気陰性度	2.55	1.90	2.01	1.96	2.33

- (b) Si、Ge、Pbが、最もとりやすい酸化数をそれぞれ書け。また、酸化数がこのような傾向を示す原因となる効果の名称を記せ。
- (c) 14族元素の単体の性質について説明した以下の文章の、①から⑧に入る適当な語句を答えよ。ただし、③、④、⑧については金属、半導体、絶縁体の中から選べ。また、⑤、⑦については低温、高温から選べ。

14族元素のうち最も軽い元素である炭素は、ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブなどの多くの①をもつ。それと比べて、シリコンやゲルマニウムの①は少ない。シリコンやゲルマニウムでは炭素と異なり②混成軌道が形成されにくいからである。結晶性のシリコンは、純粋な場合には③的な性質を示すが、化学ドーピングにより④となり、様々な電子機器に用いられる。スズの単体は、⑤では⑥と呼ばれダイヤモンド型の結晶構造をとるが、⑦では複雑な結晶構造をとり⑧的な性質を示す。

(2) 黄鉄鉱 FeS_2 は、図1に示した、立方晶の晶系に属するパイライト型の結晶構造をとる。この結晶構造において、全てのFe原子は、図2に示した形式でS原子により八面体型に6配位される。また、全てのS原子は S_2 ダイマーを形成する。図1には、 S_2 ダイマーにおけるS-S結合が二重線で示されている。以下の問いに答えよ。

- (a) Fe原子が正八面体の結晶場に置かれたときの、 $3d$ 軌道のエネルギー準位を示せ。
- (b) 黄鉄鉱 FeS_2 における FeS_6 八面体は、正八面体と比べてわずかに歪んでいる。図2の右図に、 FeS_6 におけるS原子の位置を頂点とする八面体を示した。この図において、三角形ABCとDEFは一辺の長さが332 pmの正三角形であり、三角形AEB、EBD、BDC、DCF、CFA、FAEは全て底辺の長さが332 pm、斜辺の長さが307 pmの二等辺三角形である。Fe原子はこの八面体の中心に位置す

る。このような結晶場の場合の $3d$ 軌道のエネルギー準位の概略を、正八面体の結晶場の場合との違いがわかるように図示せよ。また、エネルギー準位にそのような違いが生じる理由を述べよ。

(c) 黄鉄鉱 FeS_2 がどのような磁気的性質を示すか、(b)で議論した電子状態を考慮して答えよ。

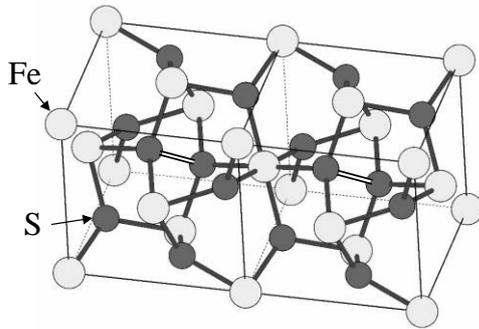


図 1

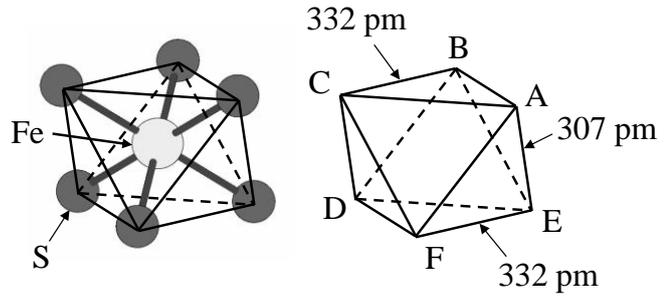


図 2

(3) $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンは、図 3 に示した D_{4h} 対称をもつ分子構造をとる。これについて、以下の問いに答えよ。

(a) Re は 7 族元素である。 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンにおける、Re 原子 1 個あたりの $5d$ 電子数を答えよ。

(b) $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンにおいて、Re の $5d$ 軌道から形成される分子軌道のエネルギー準位の概略を図示せよ。図 4 に示した H_2 分子の場合の例にならい、 $5d$ 軌道と分子軌道の関係がわかるように示すこと。

(c) $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンにおける、HOMO の分子軌道の概形を図示せよ。図 3 を解答用紙に書き写し、その上に分子軌道の概形を描くこと。

(d) $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンにおける、Re–Re 結合の結合次数を答えよ。

(e) $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンの電子数は、 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンの電子数と比べて 2 個多い。その結果、 $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンは $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンと異なる分子構造をもつ。 $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンの分子構造を、図 3 と同様の形式で図示せよ。

(f) $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンの点群を、シェーンフリース記号を用いて答えよ。

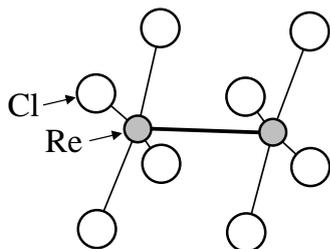


図 3

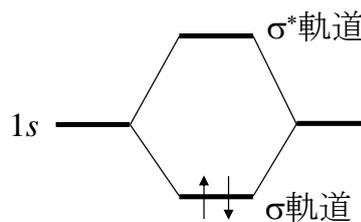


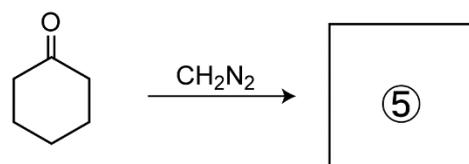
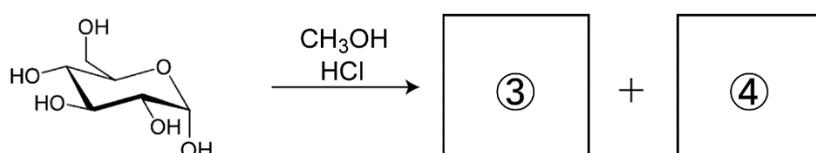
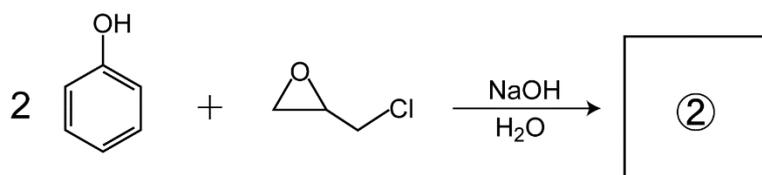
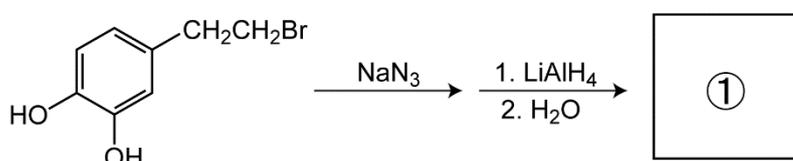
図 4

第7問

- (1) 次の化合物の構造式を示せ。
- (a) 3,5,5-trimethylhexanal
 - (b) 1,8-diaminonaphthalene
 - (c) acetophenone
 - (d) 4-(dimethylamino)pyridine
- (2) 2-ニトロフェノール (融点 44 °C) と 4-ニトロフェノール (融点 114 °C) の融点が異なる理由を説明せよ。
- (3) エタノール、フェノール、チオフェノールの酸性度 pK_a がそれぞれ異なる理由を説明せよ。
- (4) グリシルグリシンとグリシンのどちらのカルボキシル基の pK_a が高いか。理由とともに述べよ。
- (5) 光学活性な(1-クロロエチル)ベンゼンが加水分解されラセミ化する時の反応機構を説明せよ。
- (6) プロペンからヒドロホウ素化と酸化を経てアルコールを得ることができる。この反応機構を説明せよ。

(7) 2等量のフェノールと1等量のアセトンを酸触媒存在下で縮合することで化合物Aが得られる。化合物Aはホスゲン(COCl₂)との縮合重合により、エンジニアリングプラスチックの原料となるポリマーBを生成する。化合物AとポリマーBの構造式を示せ。

(8) 次の反応の主生成物①～⑤の構造式を示せ。

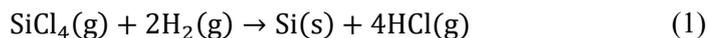


(9) ベンゼンから1-クロロ-3-エチルベンゼンを合成するスキームを示せ。ただし、パラジウム炭素、塩化鉄(III)、塩化アルミニウムを触媒として用いても良い。

第8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。標準圧力を $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 T は絶対温度である。

(1) $\text{SiCl}_4(\text{g})$ を $\text{H}_2(\text{g})$ とともに炉内に送り、 $\text{Si}(\text{s})$ を得る以下の反応について考える。



$$\Delta G_1^\circ = 277380 + 15.22T \log_{10} T - 212.8T \text{ J mol}^{-1} \quad (2)$$

(s)は固相を、(g)は気相を示し、(2)式の ΔG_1° は反応(1)の標準ギブスエネルギー変化である。ここでは、上記以外の化学種は考慮しなくて良い。全圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で一定とし、反応は平衡に達するものとする。気体は理想気体とする。

(a) 1.0 mol の $\text{SiCl}_4(\text{g})$ と $M \text{ mol}$ の $\text{H}_2(\text{g})$ を炉内に送った時、反応(1)によって $n \text{ mol}$ の $\text{Si}(\text{s})$ が得られたとする。その時の平衡定数 K を M および n の関数として示せ。

(b) $T = 1273 \text{ K}$ の時、 1.0 mol の $\text{SiCl}_4(\text{g})$ から 0.80 mol の $\text{Si}(\text{s})$ を得るために必要となる $\text{H}_2(\text{g})$ の反応前の mol 量を有効数字2桁で求めよ。なお、 $M \gg 2$ とした近似を用いて良いものとする。

(2) 純物質の固相(s)および気相(g)が、絶対温度 T 、圧力 p で平衡状態にある。昇華に伴うモルエンタルピーを ΔH とし、考える温度範囲において変化しないものとする。

(a) 温度および圧力の微小変化 dT および dp にともなう、固相の化学ポテンシャルの変化量 $d\mu_s$ を、固相のモルエンタルピー S_s およびモル体積 V_s を用いて表せ。

(b) 以下の関係式を導出せよ。モル体積変化 ΔV は、気相のモル体積 V_g を用いて $\Delta V = V_g - V_s$ である。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3)$$

(c) 以下のクラウジウス-クラペイロンの式を、必要な仮定を立て、導出せよ。

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

(d) Siの平衡蒸気圧は、 1200 K において $2.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 、 1400 K において $1.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ とする。平衡蒸気圧と温度の関係がクラウジウス-クラペイロンの式に従うものとし、 ΔH を有効数字2桁で求めよ。

(3) 元素AとBで構成されるA-B二元系合金の状態図は図1で示される。AとBは相互に固溶せず、また、A-B溶液は理想溶液として近似される。AおよびBの融解潜熱がそれぞれ L_A 、 L_B 、融点がそれぞれ T_A^m 、 T_B^m であるとする。図1中の全ての相で熱容量は等しいものとする。

- (a) 図1における温度 T_0 の名称を答えよ。
- (b) Bのモル分率 $x_B = 0.2$ の液相を、温度 T_1 まで平衡状態を保ちながら冷却した。温度 T_1 で存在する固相と液相の割合、および、液相におけるBのモル分率を図1より読み取り答えよ。
- (c) 温度 T におけるAの融解の自由エネルギー変化 ΔG_m を、 L_A 、 T_A^m 、および、 T を用いて示せ。
- (d) 図1の液相線Iにおける、Bのモル分率 x_B^l と温度 T との間に成立する以下の関係式を導出せよ。

$$RT \ln(1 - x_B^l) = \frac{L_A(T - T_A^m)}{T_A^m} \quad (5)$$

- (e) 液相線Iが上に凸の曲線となる条件を、 L_A と T の関係式として示せ。
- (f) 図1で $T_A^m = 1.40 \times 10^3$ K、 $T_B^m = 1.20 \times 10^3$ K、 $x_B^0 = 0.700$ であり、 $L_A = 4.20 \times 10^4$ J mol⁻¹であるとき、 T_0 および L_B を有効数字3桁で求めよ。

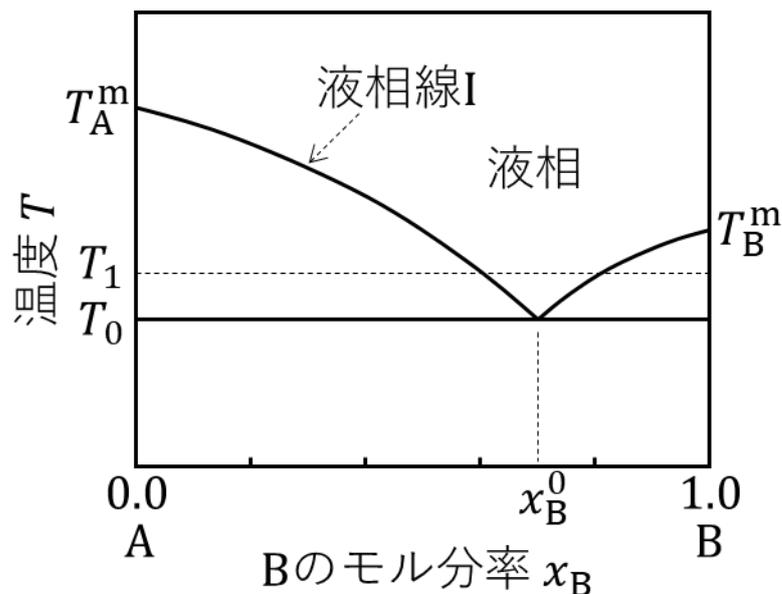


図1

第9問

単結晶の bcc 純金属と fcc 純金属の応力(σ)ひずみ(ϵ)曲線はそれぞれ図 1(a)と(b)のようになる。bcc 純金属と fcc 純金属の変形挙動の違いについて以下の問いに答えよ。

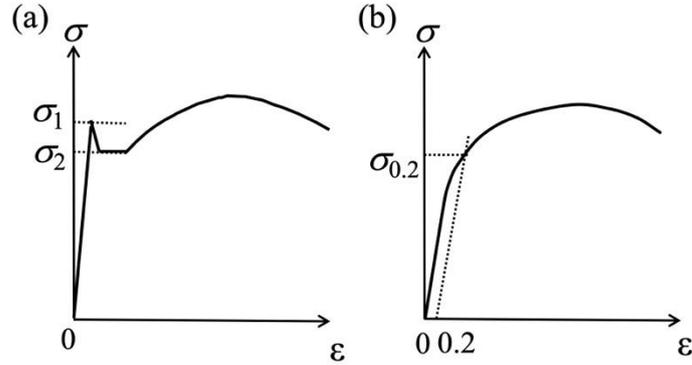


図 1

- (1) 図 2 は長さ L 、バーガースベクトル \mathbf{b} の1本の刃状転位が、長さ L 、幅 W 、高さ H 、の結晶の端からすべり面上を距離 x だけ運動した状態を模式的に示したものである。この結晶の塑性せん断ひずみ γ を示せ。また、転位密度を ρ とすると、転位密度 ρ と塑性せん断ひずみ γ の関係式を示せ。さらにひずみ速度 $d\gamma/dt$ (ここで t は時間とする)と転位の移動速度 v との関係式を示せ。

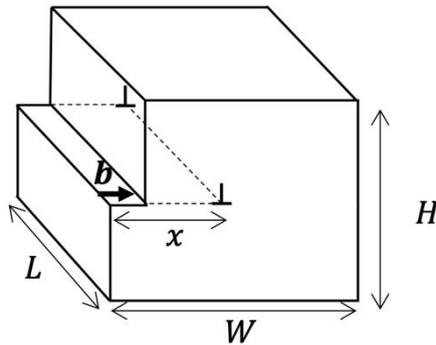


図 2

- (2) bcc 純金属は、図 1(a)のような応力ひずみ曲線を描く。 σ_1 、 σ_2 に対応する応力の名前を答えよ。bcc 純金属では、完全転位が運動する時、容易に交差すべりを起こす。このような場合に、転位密度 ρ と転位移動速度 v の変化と関連して応力ひずみ曲線にピーク値 σ_1 、局所的最小値 σ_2 のような特徴が現れる理由を説明せよ。
- (3) fcc 純金属で、 $\{111\}$ すべり面を転位が運動する時、完全転位が2つの部分転位に分解している状態を考える。 (111) すべり面で完全転位が式(1)のように分解する

とき、完全転位であるよりも2つの部分転位に分解した状態の方が安定である理由を説明せよ。ここで a はfcc構造の格子定数である。

$$\frac{a}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] \quad (1)$$

- (4) fcc 純金属内で完全転位が部分転位に分解すると、図3に示すように部分転位間に積層欠陥が生成する。部分転位のラインベクトルを x_3 軸の正方向とし、すべり面の法線方向を x_2 とする $x_1x_2x_3$ 直交座標系を用いる。ここで、バーガースベクトルを $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ とする部分転位をそれぞれ部分転位1および部分転位2とする。積層欠陥の幅が d である時、部分転位2が部分転位1に作る応力場のらせん成分と刃状成分を、 3×3 の行列でそれぞれ示せ。ただし、 $x_1x_2x_3$ 直交座標系において x_3 方向にラインベクトルを有する転位周辺の応力場は式(2), (3)のように与えられるものとする。 μ は剛性率、 ν はポアソン比である。

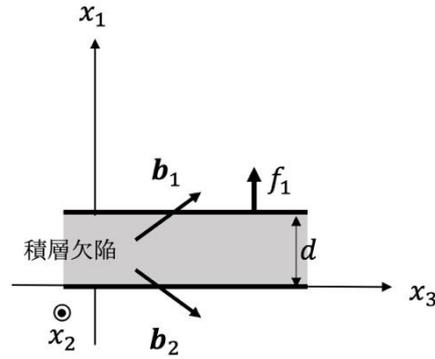


図3

らせん成分(\mathbf{b} は x_3 正方向に平行)

$$[\sigma_{ij}^s] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \\ 0 & 0 & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} \\ -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

刃状成分(\mathbf{b} は x_1 正方向に平行)

$$[\sigma_{ij}^e] = \begin{bmatrix} -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0 \\ \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\mu b \nu}{\pi(1-\nu)} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \end{bmatrix} \quad (3)$$

- (5) 転位に働く力 $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3)$ は、転位にかかる応力 σ_{ij} 、転位のバーガスベクトルを $\mathbf{b}_1 = (b_1^1, b_2^1, b_3^1)$ 、転位線のラインベクトルを $\mathbf{t} = [0, 0, 1]$ とすると、ピーチ・ケーラーの式、 $\mathbf{f} = \mathbf{G} \times \mathbf{t}$ から求められる。ただし、 $G_j = \sum_i \sigma_{ij} b_i$ である。図 3 で、単位長さの部分転位 1 が部分転位 2 によって受ける x_1 方向の力 f_1 を、 σ_{ij} と \mathbf{b}_1 を用いて示せ。計算過程を示すこと。
- (6) 部分転位 1 のバーガスベクトルが $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{a}{2\sqrt{6}}, 0, \frac{a}{2\sqrt{2}} \right)$ であるとする。ここで a は fcc 純金属の格子定数である。 f_1 を a を含む式で表せ。またこの力は斥力か、引力かを答えよ。
- (7) 部分転位 1 に働く応力 f_1 は、積層欠陥エネルギー Γ_{SF} から計算できる張力とつりあう。積層欠陥エネルギー Γ_{SF} と平衡転位間距離 d_{eq} の関係を示し、積層欠陥エネルギーが大きくなると平衡転位間距離がどのように変化するかを答えよ。
- (8) fcc 純金属は、図 1(b) のような応力ひずみ曲線を示す。転位密度 ρ と転位移動速度 v の関係を用いて、応力ひずみ曲線に図 1(a) のようにピーク値 σ_1 、局所的最小値 σ_2 のような特徴が明確に現れない理由を説明せよ。ただし、(3)、(7) の解を踏まえて答えること。

第10問

Si および Ge を用いた半導体の歪みエンジニアリングに関する以下の問いに答えよ。

- (1) Si および Ge の結晶は図1のダイヤモンド構造をとる。最密充填構造ではなく図1の構造が選ばれる理由を、「Si 原子と Ge 原子の最外殻電子数」と「共有結合の特徴」の2つの点に留意して説明せよ。
- (2) Si と Ge は全域固溶し、図1の構造において Si 原子と Ge 原子がランダムに配置された合金をつくる。いま、Si と Ge の原子比がそれぞれ $x_{\text{Si}} = 0.700$ 、 $x_{\text{Ge}} = 0.300$ である合金の単結晶の(001)面上に、Si 薄膜をエピタキシャル成長させる。
- (a) エピタキシャル成長させた Si の膜厚が十分薄いときには、膜の面内方向の格子は下地に完全に一致する。合金は歪まないものとして、Si 薄膜の面内方向に生じる歪みを有効数字2桁で求めよ。ただし Si 結晶および Ge 結晶の格子定数はそれぞれ $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ および $a_{\text{Ge}} = 5.67 \text{ \AA}$ とし、合金の格子定数 a を、 $a = x_{\text{Si}}a_{\text{Si}} + x_{\text{Ge}}a_{\text{Ge}}$ で近似せよ。
- (b) 図2は伸長歪みによる Si 中の電子の移動度の変化を表す。エピタキシャル成長させた Si 薄膜の膜厚が十分薄いとき、面内方向の電子移動度が、歪みのない Si の何倍になるかを有効数字2桁で推定せよ。
- (c) エピタキシャル成長させる Si 薄膜の膜厚が厚くなると、面内方向の電子移動度が(b)で示す値よりも低下する。この現象の原因を「格子定数」「転位」の2つの言葉を用いて簡潔に説明せよ。
- (d) Si と Ge からなる合金の結晶の清浄な(001)面上に、単位面積あたりに存在する未結合手の数を、この結晶の格子定数 a の関数で表せ。なお表面での原子配列の再構成は起こらないものとせよ。
- (e) 上記の未結合手は、大気中や液中で容易に他の元素との結合へ変化する。Si 結晶の清浄表面を大気に暴露すると生じる主な結合と、希釈したフッ化水素水溶液に浸漬すると生じる主な結合を、それぞれ答えよ。

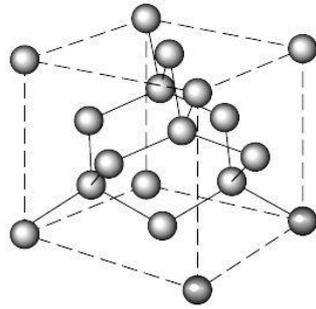


図 1

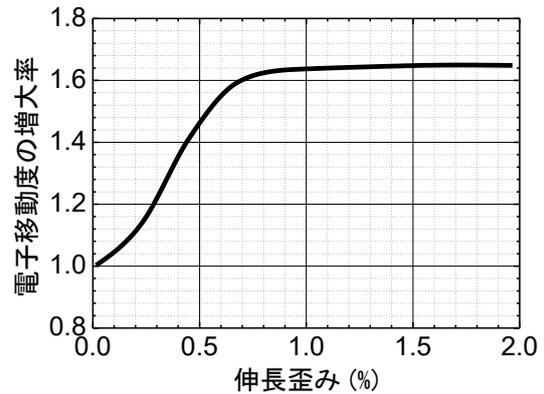


図 2

(3) 問い(2)において、歪みによって半導体中の電子の移動度が変化する原因として、伝導帯中の電子の運動エネルギー E とその運動量との関係が歪みによって変化することが挙げられる。

- (a) 電荷 q 、質量 m の電子が、電界 F の存在下で散乱を受けながら運動するときの移動度を μ とする。電子は電界 F により加速される一方、平均散乱時間 τ ごとに運動量を完全に失うとみなせる。このとき時間平均した速度を μF とする。 μ を m 、 q 、 τ を用いた式で表せ。導出過程も示すこと。
- (b) 伝導帯中の電子の運動は、自由電子とは異なる質量を持つとみなすことで自由電子の運動と同様に扱うことができる。この質量を有効質量 m^* と表す。伝導帯中の電子のエネルギー E と波数ベクトル \mathbf{k} の関係は、ポテンシャルエネルギーを E_0 として式(1)のように表される。 E を $|\mathbf{k}|$ で2階微分したものと m^* の関係を示せ。ただし $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)である。

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} \quad (1)$$

- (c) 図3は2種類の半導体A、Bについて伝導帯下端での E と \mathbf{k} の関係を模式的に示したものである(図中の Γ 、 L 、 X の記号は逆格子空間におけるブリルアン域の境界面上の対称点の名称を表す)。(a)および(b)で得られた関係を考慮して、AとBのどちらが高い電子の移動度を示すか、理由とともに答えよ。ただしAとBの電子の平均散乱時間 τ は等しいものとする。これらの曲線の底の形状は放物線状とみなしてよく、また図のスケールは同一である。

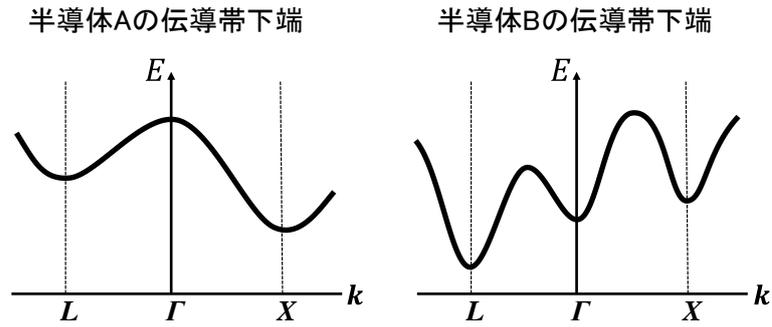


図 3

- (4) Si 基板にエピタキシャル成長させた Ge を用いて発光素子をつくり、チップ上の金属配線の一部を赤外光通信で置き換える技術が開発されている。しかし、その実現には Ge 結晶に意図的な伸長歪みの導入が必須である。
- 歪みの無い Ge の発光素子への応用が困難である理由を、Ge の電子構造を考慮して簡潔に説明せよ。
 - 伸長歪みを与える前と後のそれぞれについて、Ge の伝導帯下端および価電子帯上端における電子のエネルギー E と波数ベクトル k の関係を模式的に描き、伸長歪みによって Ge 発光素子の効率が飛躍的に向上する理由を説明せよ。

