

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 7 (2025) 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 6 (2024) 年 8 月 20 日 (火)

13 : 40 ~ 16 : 40 (180 分)

### 注意事項

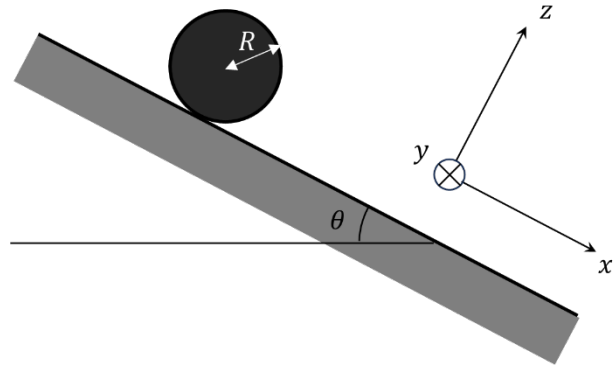
1. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 本冊子の総ページ数は 28 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあった場合には申し出て下さい。
3. この問題冊子の中にある第 1 問から第 10 問までの中から 3 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 1 枚を使って下さい。
4. 解答には必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用して下さい。
5. 解答は日本語または英語で記入して下さい。
6. この問題冊子にも必ず受験番号を記入して下さい。問題冊子は試験終了後に回収します。
7. 試験開始後は、たとえ棄権する場合でも退室することはできません。

空白ページ

空白ページ

## 第1問

半径 $R$ 、質量 $M$ の円柱が、中心軸を水平に保ちながら、傾き $\theta$ の斜面を落下する。円柱は一様であり、剛体とみなすことができる。円柱の中心軸のまわりの慣性モーメントは、正の定数 $p$ を用いて $pMR^2$ と表すことができる。この定数 $p$ を解答に用いてよい。図のように、斜面勾配下向きを $x$ 、斜面に沿った水平方向を $y$ 、斜面の法線方向を $z$ とする直角座標系を取る。重力加速度を $g$ とし、空気抵抗は無視すること。



- (1) まず、斜面と円柱の間に摩擦が働かない場合を考える。
  - (a) 円柱が斜面から受ける垂直抗力の大きさを求めよ。
  - (b) 円柱の重心の $x$ 方向の加速度と、中心軸まわりの角加速度を求めよ。
  
- (2) 次に、斜面と円柱の間に摩擦が働き、円柱が斜面を滑らずに転がる場合を考える。
  - (a) 円柱の重心の $x$ 方向の速度 $v$ と中心軸まわりの角速度 $\omega$ の関係を式で表せ。
  - (b) 円柱が斜面から受ける力を $x$ 方向、 $y$ 方向、 $z$ 方向の成分に分けて表せ。
  - (c) 円柱の重心の $x$ 方向の加速度と、中心軸まわりの角加速度を求めよ。
  - (d) 斜面上に円柱を静かに置いた。その後、重心が距離 $L$ だけ移動するのに必要な時間を求めよ。
  - (e) (d)で、重心が距離 $L$ だけ移動した瞬間の円柱の運動エネルギーを求めよ。
  
- (3) 半径 $R$ 、質量 $M$ の球を用意して、その転がり方を上記の円柱の転がり方と比べる。ここで、球も一様で剛体とみなすことができる。斜面と円柱、および、斜面と球の間には摩擦が働き、両者とも斜面を滑らずに転がるものとする。
  - (a) 円柱の中心軸のまわりの慣性モーメントを計算し、 $p$ の値を求めよ。
  - (b) 球の中心を通る軸のまわりの慣性モーメントを計算して求めよ。
  - (c) 斜面上に静かに置いたあと、重心が距離 $L$ だけ移動するのに長い時間が必要なのはどちらか。移動するのに必要な時間の比の値も求めよ。

空白ページ

## 第2問

誘電率 $\varepsilon$ の等方的媒質（誘電媒質）で満たされた空間中に、内側の半径 $a$ 、外側の半径 $b$ の導体球殻が置かれている。導体球殻の中心は直交座標系 $(x, y, z)$ の原点 $O$ にある。球殻の内側は真空とする。原点 $O$ からの距離を $r$ として、以下の問いに答えよ。ただし、真空の誘電率を $\varepsilon_0$ とし、 $\varepsilon > \varepsilon_0$ とする。

- (1) 導体球殻の無限遠方に対する静電容量 $C$ が $4\pi\varepsilon b$ となることを示せ。

まず、導体球殻の絶縁を保ちつつ、図1のように原点 $O$ に点電荷 $Q (> 0)$ を置いた。

- (2) 導体球殻の内面と外面における誘導電荷面密度をそれぞれ求めよ。
- (3) 原点 $O$ から距離 $r$ の位置における電場ベクトル $\mathbf{E}$ の大きさと向き、ならびに電位 $\varphi$ を求めよ。ただし、電位のゼロ点は無限遠方にとるものとする。
- (4) 導体球殻外部の誘電媒質中の電気分極ベクトル $\mathbf{P}$ の大きさと向きを求めよ。
- (5) (4)の答えを用いて、導体球殻との界面における誘電媒質の表面分極電荷の総量を計算せよ。その結果をもとに、導体球殻が真空中に置かれている場合に比べて導体球殻の外側の電場が小さくなる理由を説明せよ。ただし、誘電体の表面分極電荷密度 $\sigma_p$ は、誘電体表面の単位法線ベクトル $\mathbf{n}$ を用いて $\sigma_p = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ で与えられる。

次に、導体球殻の絶縁を保ったまま、図2のように点電荷 $Q$ を原点 $O$ から点 $A(0, 0, d)$ に移動させた。ただし $d < a$ とする。その後、時刻 $t = 0$ に導体球殻を抵抗 $R$ の抵抗器をはさんで接地した。

- (6) 導体外側表面の電荷量が $t = 0$ の値の $1/e$ となる時刻を求めよ。ただし $e$ は自然対数の底である。
- (7) 接地による電荷の移動が完了するまでの間に生じるジュール熱の総量を求めよ。

以下、 $t = 0$ から十分に時間が経過し、電荷の移動が完了した状態を考える。

- (8) 球殻内部( $r < a$ )での電位は、鏡像法により求めることができる。鏡像法では、図3のように、導体と外部の誘電媒質を真空中で置き換え、 $z$ 軸上の点 $B(0, 0, d')$ に

適当な鏡像電荷 $Q'$ を置くことを考える。ただし $d' > a$ である。導体内側表面( $r = a$ )での境界条件を満たす $d'$ と $Q'$ を、 $d, a, Q$ を用いて表せ。また、球殻の内側( $r < a$ )、球殻の内部( $a \leq r \leq b$ )、球殻の外側( $r > b$ )の各領域における電位分布を、 $z$ 軸から測った極角 $\theta$ と $r$ の関数として表せ。

- (9) 誘導電荷が電荷 $Q$ に及ぼす正味の力の大きさと向きを示せ。また、導体を接地したまま、この力に逆らって電荷 $Q$ をゆっくりと点Aから原点Oまで動かすのに必要な仕事を求めよ。

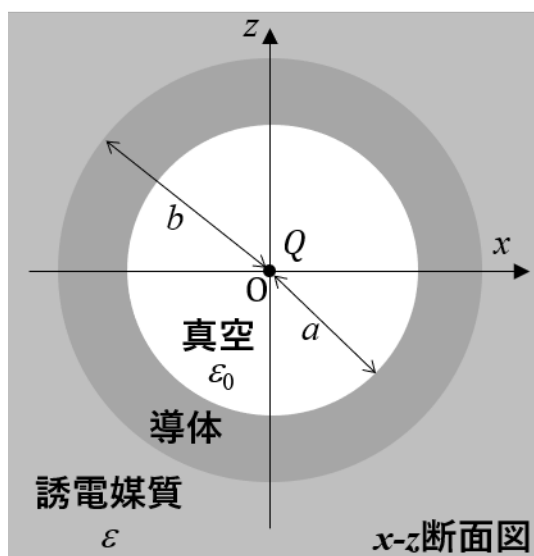


図 1

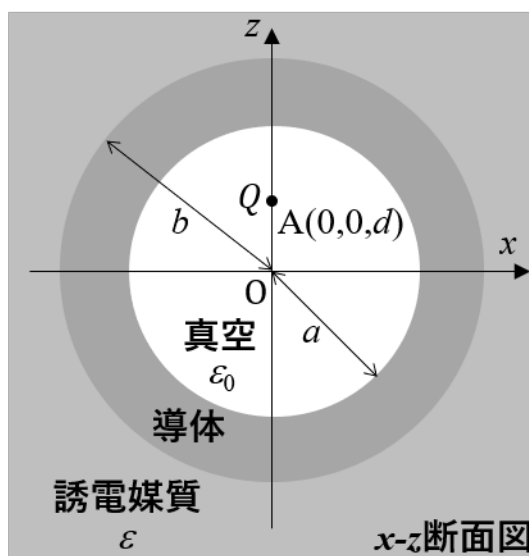


図 2

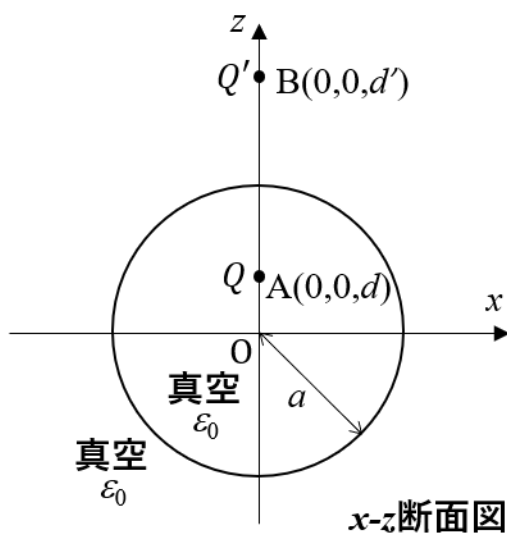


図 3

### 第3問

座標  $x$  で表される 1 次元空間において、ポテンシャル  $V(x)$  中にある質量  $m$  の粒子のハミルトニアン  $H$  は、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

と書ける。なお、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったものである。

まず、ポテンシャル  $V(x)$  が図 1 に示すような  $V_0(x) = -\frac{\hbar^2}{ma} \delta(x)$  の場合について、負のエネルギーを持つ束縛状態を考える。ここで、 $\delta(x)$  はデルタ関数、 $a$  は正の定数とする。

- (1) シュレーディンガー方程式のエネルギー固有値が  $E_0 (< 0)$  であるとき、対応する波動関数が、 $\psi_0(x) = A_0 e^{-\kappa|x|}$  の形で書けることを示し、 $\kappa$  と  $E_0$  の関係を求めよ。ただし  $A_0 > 0$  とする。
- (2)  $x = 0$  近傍におけるシュレーディンガー方程式より、 $x$  を負から正に変化させたときの  $x = 0$  における  $\frac{\psi'_0(x)}{\psi_0(x)}$  の変化量を求めよ。ただし、 $\psi'_0(x) = \frac{d}{dx} \psi_0(x)$  である。
- (3)  $E_0$  を  $m$ 、 $a$ 、 $\hbar$  を用いて表せ。
- (4) 規格化された波動関数  $\psi_0(x)$  を求めよ。

次に、ポテンシャル  $V(x)$  が図 2 に示すような  $V_1(x) = -\frac{\hbar^2}{ma} [\delta(x+d) + \delta(x-d)]$  の場合について、負のエネルギーを持つ束縛状態を考える。ただし、 $d > 0$  とする。

- (5) このとき、波動関数は  $\psi_1(x) = A e^{-\sigma|x+d|} + B e^{-\sigma|x-d|}$  の形で書ける。 $x = \pm d$  での  $\psi'_1(x) = \frac{d}{dx} \psi_1(x)$  に関する条件から得られる  $A$  と  $B$  の関係を、2 行 2 列の行列  $S$  を用いて  $S \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  の形で表せ。ただし  $\sigma > 0$  とし、 $S$  は零行列でないものとする。
- (6) 束縛状態の解が 2 つ得られるための  $d$  に関する条件を求めよ。
- (7) (6) の条件を満たすとき、 $A$  と  $B$  の関係を求め、 $\psi_1(x)$  の解として得られる 2 つの波動関数について概形をそれぞれ図示せよ。なお、ここでは波動関数の規格化をする必要はない。
- (8) (7) で図示した波動関数に対応するエネルギー固有値 2 つのそれぞれが、(3)



で求めた  $E_0$  より、高いか、低いか、等しいかを答えよ。

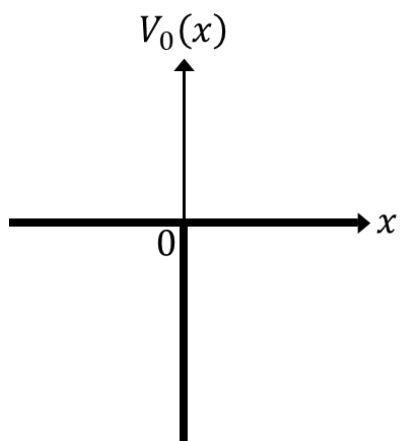


図 1

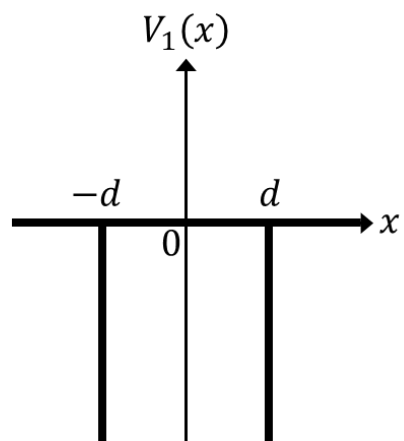


図 2

## 第4問

$n$ モルの気体を作業物質とする熱機関を考える。その気体のヘルムホルツの自由エネルギー $F$ は次のように書ける。

$$F(V, T) = F(V_0, T_0) \frac{T}{T_0} - cnRT \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nRT \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

ここで、 $V$ は気体の体積、 $T$ は気体の温度、 $R$ は気体定数、 $c, V_0, T_0$  は正の定数である。以下の問いに答えよ。

- (1) この気体のエントロピー $S$ の表式を示せ。必要なら、 $S = -\partial F / \partial T$ を用いてよい。
- (2) この気体の内部エネルギー $E$ の表式を示せ。

ピストンのついたシリンダーの内部に、この気体を封入して、下記の順番で操作をするサイクルを考える。

- (i) 等積加熱過程：体積を $V_a$ に固定したシリンダーを温度 $T_2$ の熱浴 A と接触させて、気体の温度を $T_1$ から $T_2$  ( $> T_1$ )にする。
- (ii) 断熱膨張過程：シリンダーを熱浴 A から離し、ピストンを準静的に動かすことで、気体の体積を $V_a$ から $V_b$ に増加させ、気体の温度を $T_2$ から $T_3$  ( $< T_1$ )にする。
- (iii) 等積冷却過程：体積を $V_b$ に固定したシリンダーを温度 $T_4$ の熱浴 B と接触させて、気体の温度を $T_3$ から $T_4$  ( $< T_3$ )にする。
- (iv) 断熱圧縮過程：シリンダーを熱浴 B から離し、ピストンを準静的に動かすことで、気体の体積を $V_b$ から $V_a$ に減少させ、気体の温度を $T_4$ から $T_1$ にする。

- (3) 1 サイクルの間に、気体が外部にする仕事を考える。気体は熱浴 A から熱 $Q_{\text{in}} (> 0)$ を吸収して、熱浴 B に熱 $Q_{\text{out}} (> 0)$ を放出する。その仕事の $Q_{\text{in}}$ に対する割合が熱機関の効率となる。効率を $Q_{\text{in}}, Q_{\text{out}}$ を用いて表せ。
- (4)  $Q_{\text{in}}$ を求めよ。
- (5)  $Q_{\text{out}}$ を求めよ。
- (6) 断熱膨張過程と断熱圧縮過程を考えることにより、 $T_1, T_2, T_3, T_4$ の間に成り立つ関係式を導け。
- (7) この熱機関の効率を計算せよ。ただし、 $T_1, T_2, T_3, T_4$ のうち2つのみ使って表すこと。
- (8) 気体と熱浴を合わせた系全体のエントロピーの1サイクルでの変化を求めよ。また、その値が正か負か0のいずれになるのか答えよ。
- (9) (7) で得られた効率が、同じ熱浴を用いて実現できる熱機関の最大効率に到達しているのか否かを、理由と共に答えよ。

空白ページ

## 第5問

図1を参照して以下の設問に答えよ。

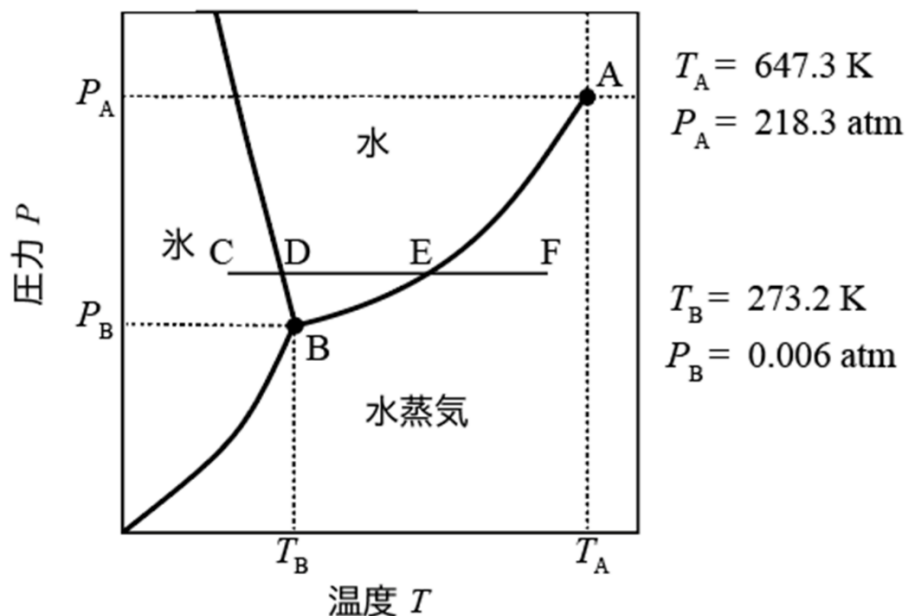


図1 (縦軸及び横軸のスケールは正確ではない)

- (1) 図1は、水の状態図である。点Aおよび点Bの名称を書け。
- (2) 水のような1成分系における相図について以下の問いに答えよ。
  - (a) ギブスの相律について説明せよ。
  - (b) 相境界および点Bにおける可変度 (自由度の数) について論ぜよ。
- (3) 等圧線CDEF (圧力  $p = 1 \text{ atm}$ ) に沿って点Cから点Fまで単位時間当たり一定の熱量  $q$  を与えながらゆっくりと加熱するときの状態変化を考える。以下の問いに答えよ。ただし、氷、水、水蒸気の定圧比熱は、それぞれ、2、4、 $2 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ とし、温度に依存しないものとする。氷の融解モルエンタルピー、水の蒸発モルエンタルピーはそれぞれ、6、 $40 \text{ kJmol}^{-1}$ とする。
  - (a) 時間の関数として温度  $T$  を測定するとどのようなになるか概略図を描き、温度の時間変化を説明せよ。
  - (b) モルエントロピーの変化  $\Delta S_m$  と温度の関係を式を用いて説明せよ。さらに、モルエントロピーの変化  $\Delta S_m$  の温度変化がどのようなになるか概略図を描け。

- (4) 相転移の特徴について、以下の問いに答えよ。ただし、各相における化学ポテンシャルの変化  $d\mu$  は次のように書ける。

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

相境界において 2 相の化学ポテンシャル変化は等しいとしてよい。ここで、 $S_m$  はモルエントロピー、 $V_m$  はモル体積、 $p$  は圧力である。

- (a) 相図における相境界の傾きについて式を用いて説明せよ。  
 (b) 水の固液相境界線の特徴について説明せよ。

図 2 を参照して以下の設問に答えよ。

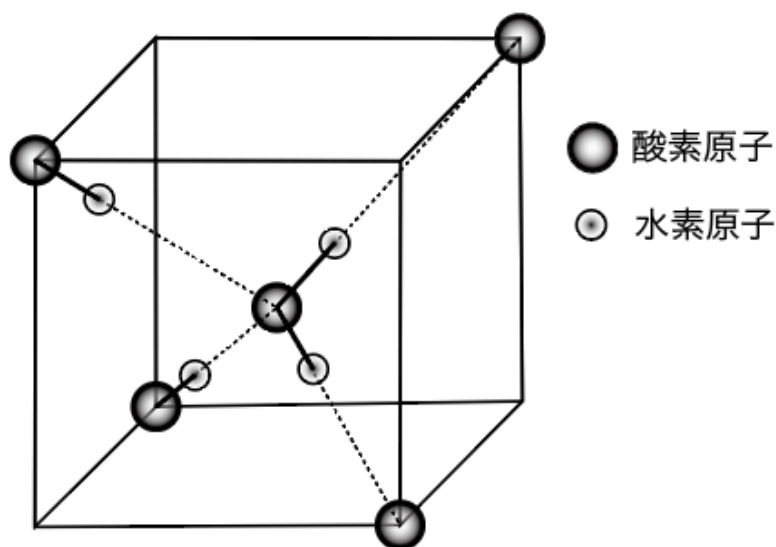


図 2

- (5) 分子からなる結晶では、 $T=0\text{K}$  でも 0 より大きいモルエントロピー（残余モルエントロピー）を示すものがある。氷の結晶中では、図 2 にあるように酸素原子は 4 個の水素原子に四面体的に囲まれ、そのうち 2 個の水素原子とは  $\sigma$  結合で、残りの 2 個の水素原子とは水素結合で相互作用している。氷の結晶構造を参考にして、以下の問いに答えよ。
- (a) 水分子を構成する酸素原子まわりで、水素原子のとりうる配置の総数、及び、許容される数をそれぞれ求めよ。  
 (b) 結晶中で許容される配置の総数を考慮し、水分子結晶の残余モルエントロピーが  $3.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  となることを説明せよ。ただし、気体定数として、 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  を用いよ。

## 第6問

- (1) ケテラーの3角形は、電気陰性度の差 ( $\Delta\chi$ ) と電気陰性度の平均値 ( $\chi_{ave}$ ) から描いた2元系物質に対する化学結合の分類図である(図1)。以下の問いに答えよ。
- (a) A, B, C の各領域における結合の種類を記せ。
- (b) 領域 A, B の化学結合の違いを、原子軌道と結合軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。
- (c) D の領域では、ジントル相と呼ばれる特異な相が出現することがある。この相の結晶構造的特徴と物性を記述せよ。

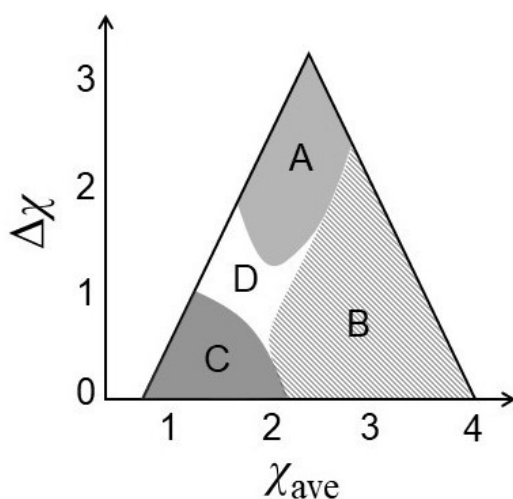


図1

- (2) 3d 遷移元素 M に複数の X 原子 (陰イオン) が等しい M-X 距離で結合する場合の結晶場を考える。以下の問いに答えよ。
- (a) 孤立イオンで5重縮退していた d 軌道のエネルギー準位は、X 原子の正八面体配置及び正四面体配置でどのように分裂するかについて、軌道の情報を付加したエネルギー準位の図を描け。また、そのように分裂する理由を説明せよ。
- (b) 正八面体型結晶場における  $3d^9$  電子配置では、ヤーン・テラー効果によって軌道縮退が解ける場合がある。その機構を軌道と結合距離の観点から記述せよ。

- (3) 結晶構造に関する以下の問いに答えよ。
- (a) 立方晶系の特徴を格子定数、格子軸のなす角、対称要素の観点から記述し、同晶系における格子面間隔  $d_{hkl}$  を格子定数  $a$  とミラー指数  $h, k, l$  を用いて表せ。
- (b) 図 2 は理想的なペロブスカイト型結晶構造をとる  $\text{SrTiO}_3$  である。それぞれのイオン半径を  $r_{\text{Sr}}, r_{\text{Ti}}, r_{\text{O}}$  とする。許容因子  $t$  を、各パラメータ間を関係づける格子定数を含まない分数式として、導出過程も含めて示せ。

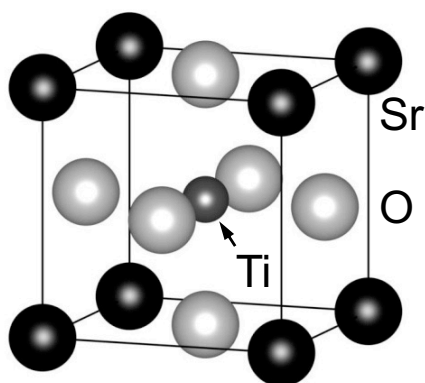


図 2

- (c) 図 3 はウルツ鉱型  $\text{AlN}$  の結晶構造である。この構造は、大きな陰イオン半径をもつ N の六方最密充填の四面体間隙を、小さな陽イオン半径を持つ Al が占めるという特徴をもつ。このような物質は機能性材料としてどのような可能性があるか、結晶構造との関連を交えて記述せよ。

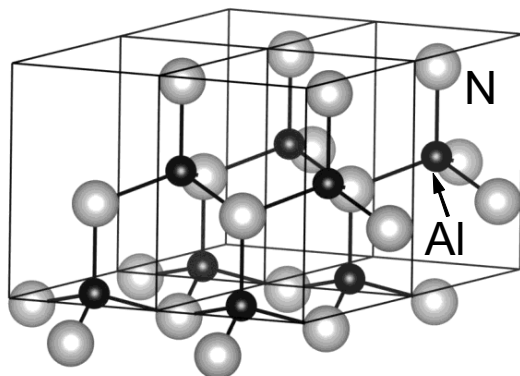


図 3

## 第7問

以下の(1)～(6)のなかで、2つの設問を選択して、選択した設問を最初に示したうえで、解答せよ。

- (1) 図1(c),(d)は有機色素ペリレン(図1(a))およびフルオレセイン(図1(b))の溶液中における吸収・蛍光スペクトルである。この図について以下の問いに答えよ。

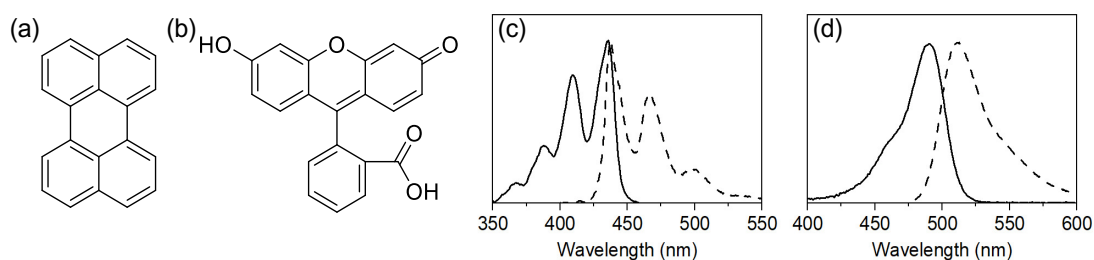


図1

- (A) 図1(c),(d)中の実線は吸収スペクトルと蛍光スペクトルのどちらであるか、理由とともに答えよ。
- (B) フランク=コンドンの原理について、簡潔に説明せよ。
- (C) 図1(c)の実線と破線のスペクトルでは、ともに複数の振動バンドが観測されている。この理由を簡潔に答えよ。
- (D) 図1(c)および図1(d)はそれぞれどちらの化合物のスペクトルか、理由とともに答えよ。
- (2) 図2にルチル構造の単位胞を示した。(a)ルチル構造の特徴と、(b)ルチル構造をとる物質の性質をそれぞれ詳しく説明せよ。(b)については、ルチル構造をとる具体的な物質の性質の説明を含めてもよい。

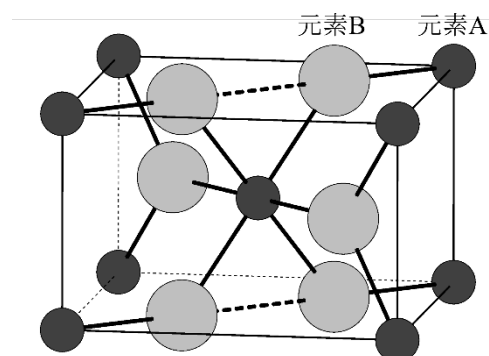
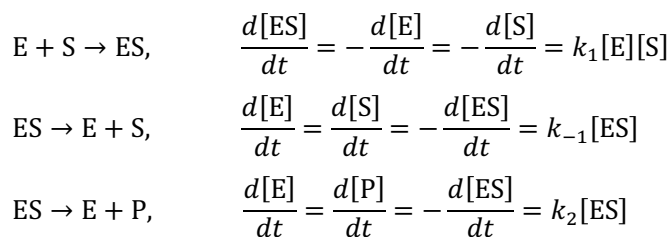


図2



- (3) 基質 S が生成物 P に変わる反応を触媒する酵素 E について、各反応の素過程とその速度式を以下の式で表す



ここで ES は酵素-基質複合体であり、[E]、[S]、[ES]は E、S、ES それぞれの濃度、 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ はそれぞれの素反応の速度定数、 $t$ は時間を表す。E の初期濃度を $[E]_0$ とすると、ミカエリス定数  $K_M$  を  $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$  を用いて表せ。さらに、P が生じる速度  $v$  を表すミカエリス-メンテンの式を、 $[E]_0$ 、[S]、 $K_M$ 、 $k_2$  を用いて、その導出方法とともに示せ。また  $v$  の最大値  $v_{\max}$  を  $k_2$  と  $[E]_0$  を用いて表せ。

- (4) 超伝導現象の基本的な特徴について、物性と機構の観点から記述せよ。さらに、高温超伝導体について、物質例を 2 つ挙げ、それぞれの結晶構造の特徴を説明せよ。
- (5) 分子が集合して固体を構成するとき、周期的な構造をとりやすい理由について、分子間力の観点から説明せよ。また、二重結合を有する閉殻分子で構成される固体が半導体になったとき、パイ軌道の電子が主に電子伝導を担う理由を 2 つあげよ。さらに、隣の分子間での電子の飛び移り積分が比較的大きいときに、周期的な分子から成る半導体の電子伝導性の特徴を、詳しく述べよ。
- (6) 長さ  $b$  のセグメントが  $N$  個連結して構成された高分子鎖を考える。各セグメントは熱的に揺らいでいるため、高分子鎖は様々な形態をとる。図 3 に示すように、高分子鎖の両末端を通る座標軸を考え、高分子鎖の一方の末端を原点にとり、もう一方の末端の座標を  $r$  とする。この時、高分子鎖の形態エントロピー  $S(r)$  は、 $r = 0$  の場合を基準として、以下のように記述される。

$$S(r) - S(0) = -\frac{3}{2}k_B \frac{r^2}{Nb^2}$$

ここで、 $T$  は絶対温度、 $k_B$  はボルツマン定数である。以下の問いに答えよ。

- (a) 高分子鎖の両末端に力を加えて座標軸上で引っ張ると、高分子鎖は元の形態に戻ろうとして復元力が働く。この現象を熱力学的に説明せよ。ただし、高分子鎖の伸長に伴う内部エネルギー変化は無視できるとする。
- (b) 復元力の大きさ  $f(r)$  および高分子一本鎖のバネ定数  $K$  を求めよ。ただし、バネ定数  $K$  は以下の式によって定義される。

$$f(r) = Kr$$

また、 $f(r)$  は高分子鎖のヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  を用いて

$$f(r) = \frac{\partial A}{\partial r}$$

となる。

- (c) バネ定数  $K$  の温度依存性について、高分子と金属でどのように異なるのか述べよ。

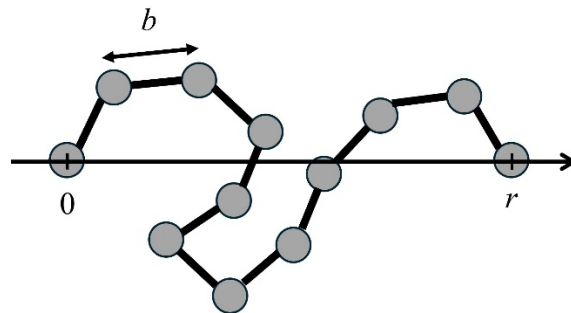


図 3

空白ページ

## 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  $P_0 = 1 \text{ atm}$  とする。気体定数は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $T$  は系の絶対温度である。理想気体を仮定せよ。

- (1) 元素XおよびYに関する以下の反応が平衡状態にあるものとする。



ここで、(g)は気体状態を表す。気体分子 $\alpha$ の分圧を $P(\alpha)$ と表記するものとする。

- (a) 反応(1)の平衡定数 $K$ を、分圧を用いて表せ。分圧の単位にはatmを用いよ。  
 (b) 反応(1)の標準ギブスエネルギー変化を $\Delta G^\circ(T)$ とする。 $K$ を、 $\Delta G^\circ(T)$ を用いて表せ。  
 (c)  $\text{CO}_2(g)$ 、 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{O}_2(g)$ が $T = 1000 \text{ K}$ で平衡状態にあるものとする。 $P(\text{O}_2)$ を $P(\text{CO}_2)/P(\text{CO})$ の関数として表せ。また、 $P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) = 2$ の時の $P(\text{O}_2)$ を求めよ。なお、 $\text{CO}_2(g)$ と $\text{CO}(g)$ の標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G_{\text{CO}_2}^\circ(T)$ および $\Delta_f G_{\text{CO}}^\circ(T)$ は、それぞれ以下の式で与えられるものとする。

$$\Delta_f G_{\text{CO}_2}^\circ(T) = -394380 - 1.13T \text{ J mol}^{-1} \quad (2)$$

$$\Delta_f G_{\text{CO}}^\circ(T) = -111960 - 87.78T \text{ J mol}^{-1} \quad (3)$$

- (2) 元素AおよびBからなるA-B二元系合金を、正則溶体近似を用いて考える。液相および固相のギブスエネルギーをそれぞれ $G^L$ および $G^S$ 、元素iのモル分率を $X_i$ 、純粋成分iの液相におけるギブスエネルギーを $\Delta G_i^{\circ L}$ とすると、定数 $\Omega^L$ および $\Omega^S$ を用いた以下の関係式が成立する。

$$G^L = X_A \Delta G_A^{\circ L} + X_B \Delta G_B^{\circ L} + X_A X_B \Omega^L + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (4)$$

$$G^S = X_A X_B \Omega^S + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (5)$$

- (a)  $\Omega^L$ の名称を答えよ。

図1に、 $\Omega^S$ 、 $\Delta G_i^{\circ L}$ をある値で固定した上で、異なる $\Omega^L$ のもと描いた平衡状態図を示す。(i)、(ii)、(iii)の縦軸は共通である。Lは液相、 $S_1$ および $S_2$ は固相を表す。

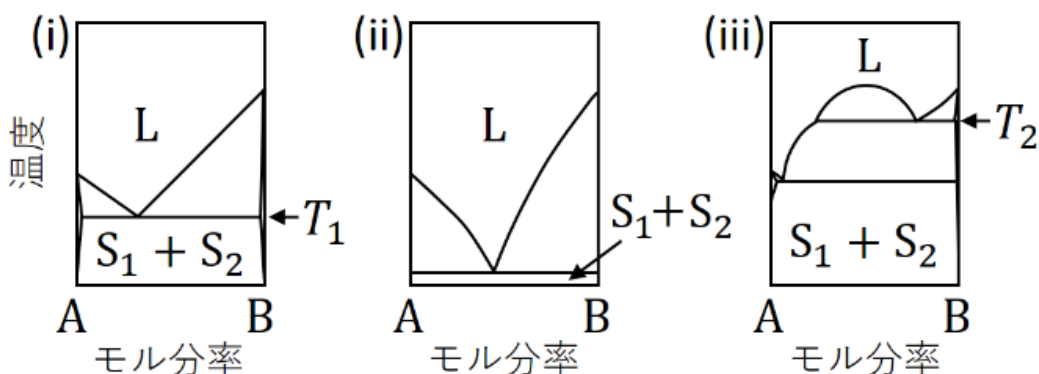


図 1

- (b) (i)と(ii)のうち、より高い $\Omega^L$ を持つのはどちらか、理由とともに述べよ。
- (c) (i)、(ii)、(iii)を、 $\Omega^L$ の高い順に並べよ。
- (d) (i)および(iii)の系において、 $X_B = 0.5$ の液相のみが存在する状態から平衡状態を保ちながらゆっくりと冷却した。(i)の系において温度 $T_1$ で生じる反応、および、(iii)の系において温度 $T_2$ で生じる反応の名称を、それぞれ答えよ。
- A – B固溶体からのスピノーダル分解が生じる条件を考える。
- (e) 絶対温度 $T_s$ 、 $X_A = 0.5$ でスピノーダル分解が生じる。 $\Omega^S$ が満たすべき条件を式で表せ。

(3) 元素D、EおよびFに関するD – E – F 三元系状態図を図2に示す。100 mol% D、100 mol% E、100 mol% F、50 mol% E – 50 mol% Fの4組成のみが固相として存在し、それぞれD、E、F、EFと表記する。液相面上の等温曲線を実線で示し、数値の温度単位はKである。D、E、F、EFの融点は、それぞれ1150 K、950 K、1050 K、880 Kである。3つの液相面が交わる点、P3およびP4に対応する温度は、どちらも550 Kである。

- (a) 温度が十分に高く液相のみが存在する時、点P1および点P2における組成をそれぞれ読み取れ。
- (b) 図3は、1000 Kにおける等温断面図である。800 Kにおける等温断面図を、図3の表記にならい描け。
- (c) 同様に、700 Kにおける等温断面図を描け。
- (d) D – P1擬二元系状態図の概略を、仮想的な系に関する図4の例にならい描け。共存する相(D + E + EF等)を明記すること。

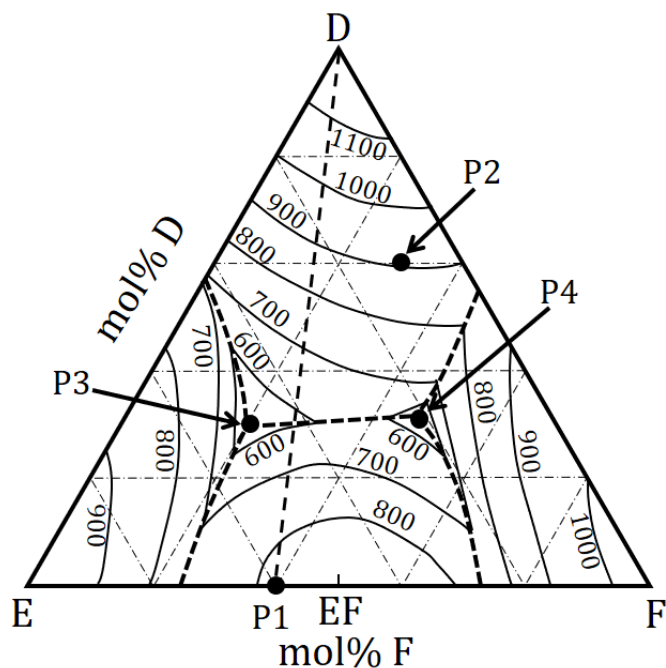


図2

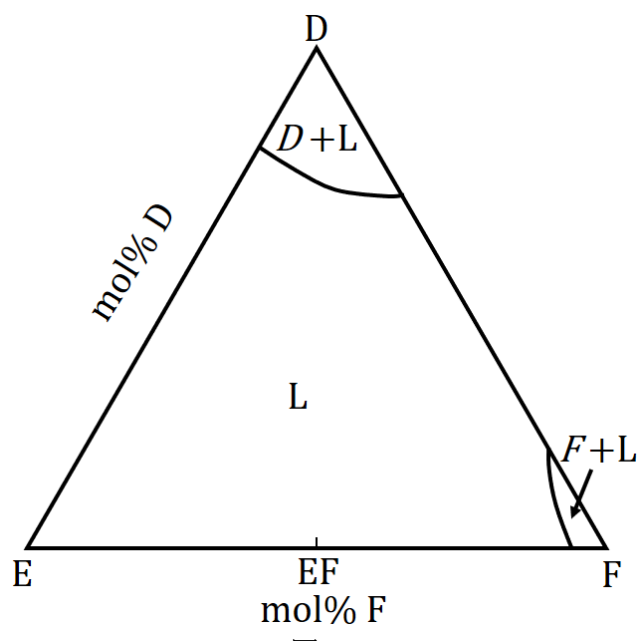


图 3

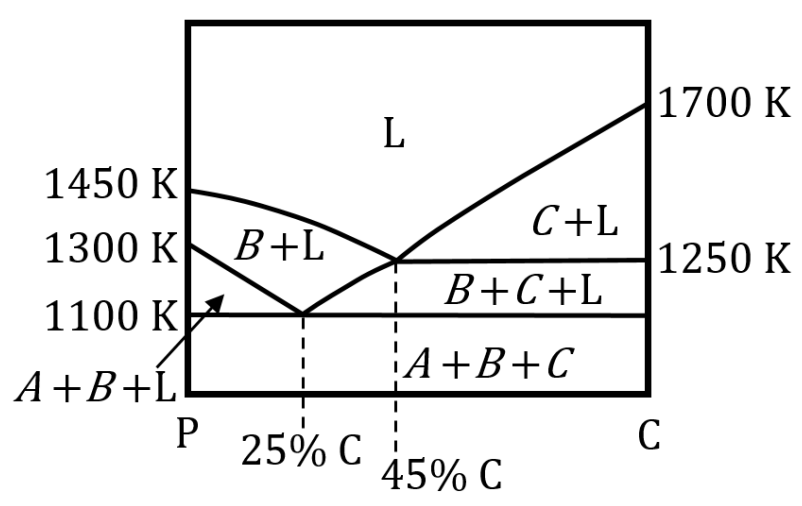


图 4

空白ページ

## 第9問

- (1) 図1(i)は炭素鋼(Fe-C)の状態図の一部、図1(ii)は炭素鋼に生成する層状組織の模式図である。ここで、 $\alpha$ ,  $\gamma$ は、それぞれフェライト、オーステナイトを示す。以下の問いに答えよ。

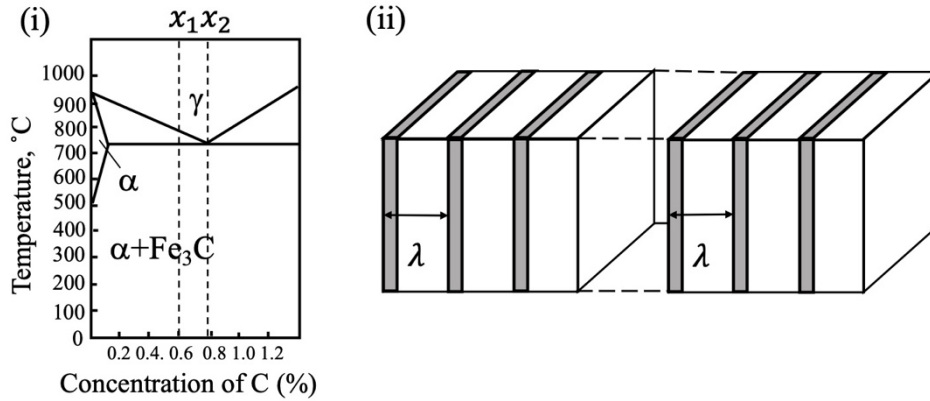


図1

- (a) 図1(i)に関して、下記文章の空欄A~Iに入る適切な語句を答えよ。

炭素濃度 $x_1$ の組成のオーステナイトを900℃から冷却速度1℃/sで冷却すると、初析として800℃で(A)相が生成する。さらに冷却すると、727℃で(B)相と(C)相が層状に生成する(D)変態が起こる。炭素濃度 $x_2$ の組成では、(D)組織のみが形成され、この組成の鋼を(E)と呼ぶ。 $x_2$ よりも炭素濃度が低い炭素鋼を(F)、炭素濃度が高い炭素鋼を(G)と呼ぶ。(G)の初析は(H)となる。一方、オーステナイトを炭素濃度 $x_1$ の組成で冷却速度400℃/sで冷却すると、マルテンサイト変態を起こす。冷却速度1℃/sの変態は拡散を伴うが、冷却速度400℃/sの変態は拡散を伴わない。マルテンサイト変態は、(I)により起こるため、変態中に多くの欠陥が導入される。

- (b) 炭素鋼では非熱弾性マルテンサイト変態が起こる。マルテンサイト変態は、連続冷却中にどのように進行するかを説明せよ。また、冷却中にマルテンサイト変態開始温度以下で冷却を止め、そこで温度を一定時間保持する時、マルテンサイト変態は進行するか否か、理由とともに説明せよ。
- (c) 炭素鋼にマルテンサイト変態が起こる時、オーステナイト中に固溶していた炭素は、マルテンサイト内ではどのように存在するかを説明せよ。またマルテンサイトの結晶構造の特徴について説明せよ。



- (d) 炭素鋼は、マルテンサイト組織により強化されることが知られている。(c)から導き出せるマルテンサイト組織の強化機構を説明せよ。
- (e) マルテンサイト組織を 400 °Cで熱処理をした時の組織の変化を説明せよ。また、組織変化に伴う力学特性の変化を、強度と延性の観点から説明せよ。
- (f) ( D ) 変態が起こるとき、図 1(ii)のように、層状組織を形成する。ここで、層状組織の各相の厚さは一定であり、層間隔 (2つの相の層の厚さの合計) を、 $\lambda$  [m]であるとする。相変態の駆動力 (相変態前後の単位体積あたりの化学自由エネルギーの差) は、過冷度 $\Delta T$ と正の定数 $A$ を用い、 $A\Delta T$  [ $\text{Jm}^{-3}$ ]と表せる。2相の相界面の界面エネルギーを $\Gamma$  [ $\text{Jm}^{-2}$ ]とする時、相変態が進行するための駆動力 $A\Delta T$ を、 $\Gamma$ 、 $\lambda$ を用いた式で示せ。導出過程についても記述すること。

- (2) 図 2 (i)は面間隔 $d$ 、原子間隔 $a$ の理想金属結晶のすべり面に垂直な断面の模式図である。図 2 (ii)は、図 2 (i)の状態の結晶を、せん断応力 $\tau$ で $X$ 方向に $x$  ( $x \leq a$ )だけせん断変形させた時の原子配置を示している。

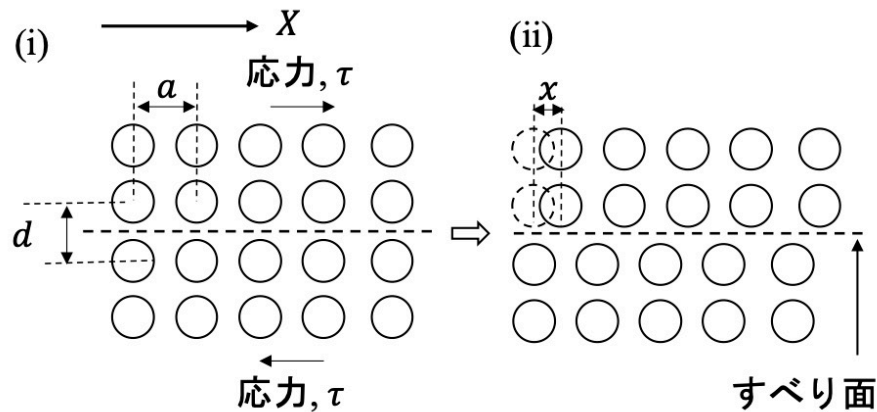


図 2

- (a) 結晶内に発生するせん断応力 $\tau$ の $x$ による周期的な変化を正弦関数で近似する。せん断方向の原子の移動量が $x$ の時のせん断応力 $\tau$ とせん断歪み $\gamma$ を求めよ。
- (b) せん断変形時の剛性率 $\mu$ を求めよ。
- (c) 微小変形を考えると、この理想金属結晶の最大せん断応力 $\tau_{\max}$ を求めよ。

- (3) 金属結晶内の転位の運動を考える。金属結晶内には、転位が熱活性で乗り越えられる短距離障害物と、熱活性では乗り越えられない長距離障害物が存在する。温度が高くなると、転位は、原子の熱振動エネルギーの助けを借りて、ある確率で短距離障害物を乗り越える。図3(i)は、転位があるせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ で結晶内を運動する際の、臨界分解せん断応力と温度の関係を示す。転位が長距離障害物を乗り越えるのに必要な外部せん断応力を $\tau^A$ 、短距離障害物を乗り越えるのに必要な外部せん断応力を $\tau^*$ とすると、 $\tau^*$ は温度 $T$ とせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の関数となり、任意の温度 $T$ の時の塑性変形に必要な応力 $\tau_c$ は、式(1)のように表される。

$$\tau_c = \tau^A + \tau^*(T, \dot{\gamma}) \quad (1)$$

図3(i)で、 $\tau_m$ はひずみ速度 $\dot{\gamma}$ に依存せず、0 Kの時の短距離障害物を乗り越えるのに必要な外部せん断応力である。

長さ $2L$ 、バーガースベクトルの大きさ $b$ の転位が、大きさ $r^*$ の障害物を熱活性により $x$ 方向に移動して乗り越える時、必要な活性化エネルギー $G^*$ は、

$$G^* = \int_{x_1}^{x_1+r^*} (F(x) - \tau^*bL)dx \text{ と書ける。} F(x) \text{ は転位が短距離障害物を乗り越える}$$

ために必要な力である。

- (a) 図3(ii)は、転位が短距離障害物を乗り越えるときの、 $F(x)$ と $x$ の関係を示す。この時、 $G^*$ を $\tau^*$ を含む式で示せ。また、熱エネルギーが温度に比例すると仮定し、 $m, k$ をそれぞれ比例定数、ボルツマン定数とすると、 $G^* = mkT$ と書ける。この2つの式を用いて、 $\tau^*$ を求めよ。
- (b) せん断ひずみ速度が、 $\dot{\gamma} = B \exp(-G^*/kT)$ で表されるとする。ここで $B$ は定数である。一定温度で $\dot{\gamma}$ を増加させる時、 $\tau^*$ の変化を、式を用いて示せ。また、この時の $\tau^*$ の変化を、転位と障害物の関係の変化の観点から説明せよ。
- (c) 図3(i)で、温度 $T_1$ における $G^*$ を求めよ。また、 $T_1$ 以上で $\tau_c$ の温度依存性がない領域が現れる理由を説明せよ。

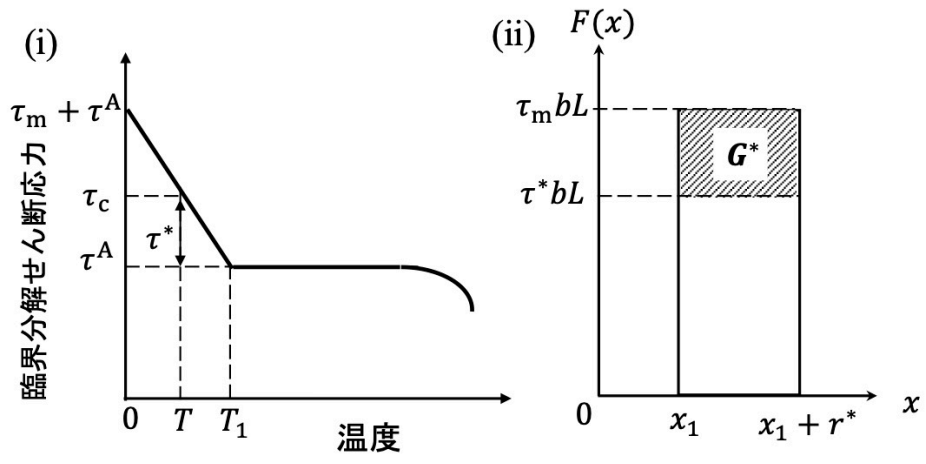


図 3

## 第10問

半導体中のキャリア濃度に関する以下の問いに答えよ。

- (1) GaAs を n 型半導体にする代表的なドナーは Si である。Si は、GaAs 中の Ga と As のどちらの格子サイトを置換するのか、理由とともに答えよ。
- (2) 図 1 (I) は、ある n 型半導体中で元素 X と Y がつくるドナー準位、図 1 (II) はその半導体中の熱平衡状態における電子濃度  $n$  の温度依存性を、それぞれ模式的に示したものである。
- (a) 図 1 (II) の A~D の 4 つの曲線のうち、曲線 A はある濃度  $N_D$  で元素 X をドープしたときの電子濃度  $n$  を表している。以下の (i) および (ii) の場合として適切な曲線を B~D の中からそれぞれ選べ。また、それを選んだ理由を述べよ。
- (i)  $N_D$  の半分の濃度で元素 X をドープしたとき
- (ii) 濃度  $N_D$  で元素 Y をドープしたとき
- (b) 図 1 (II) のように、温度が十分高いとき、ドーパントとなる元素やその濃度に依らずに  $n$  の値が一致する理由を述べよ。

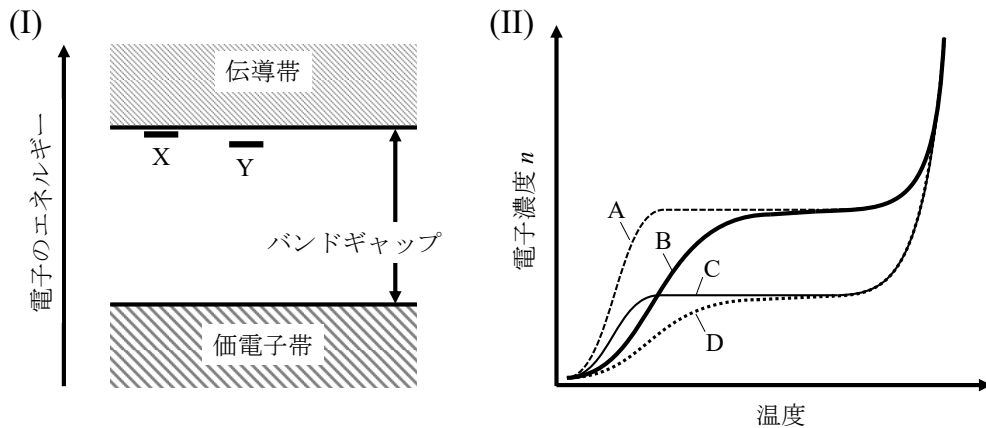


図 1

- (3) キャリア濃度が定常状態にあれば、キャリアの生成と再結合が釣り合っている。単位体積あたりのキャリアの生成速度は、熱平衡状態で光照射によるキャリア励起のないときに  $G_{th}$ 、バンドギャップを超えるエネルギーの光を照射しているときに  $G_{th} + G_L$  であるものとする。一方、単位体積あたりのキャリア再結合速度

$R$ は、電子濃度 $n$ およびホール濃度 $p$ に比例し、再結合の速度定数 $\beta$ を用いて $R = \beta np$ で与えられるとする。以下では、熱平衡状態の電子濃度を $n_0$ 、ホール濃度を $p_0$ とし、光照射による温度の変化は無視せよ。

- (a)  $G_{th}$ と $n_0$ 、 $p_0$ の関係を、 $\beta$ を用いて表せ。
- (b) 光の照射を行うと、照射前の熱平衡状態よりも電子濃度が $\Delta n$ 、ホール濃度が $\Delta p$ 増大して定常状態となった。 $G_{th}$ 、 $G_L$ 、 $n_0$ 、 $\Delta n$ 、 $p_0$ 、 $\Delta p$ の間に成り立つ関係を、 $\beta$ を用いて表せ。

以下では、 $n$ 型半導体中のホールの濃度に注目する。ただし、光照射による電子濃度およびホール濃度の増大量 $\Delta n$ 、 $\Delta p$ が、 $n_0$ よりも十分に小さいものとせよ。

- (c) 光を照射された  $n$  型半導体中のホール濃度が定常状態にあるとき、ホール濃度の増大量が  $\Delta p \approx G_L(\beta n_0)^{-1}$  と近似できることを示せ。導出過程も記すこと。
- (d) 上記の(c)の状態から、時刻 $t = 0$ において光を遮断したところ、ホール濃度 $p(t)$ は図2に模式的に示すように時間と共に減衰した。ホール濃度は半導体全体で均一であるものとする。
  - (i) 時刻 $t (> 0)$ におけるホール濃度 $p(t)$ が、 $dp(t)/dt \approx -\beta n_0(p(t) - p_0)$  の関係を満たすことを示せ。
  - (ii)  $G_L$ 、 $n_0$ 、 $p_0$ 、 $\beta$ を用い、 $p(t)$ を $t$ の関数として表せ。導出過程も示すこと。

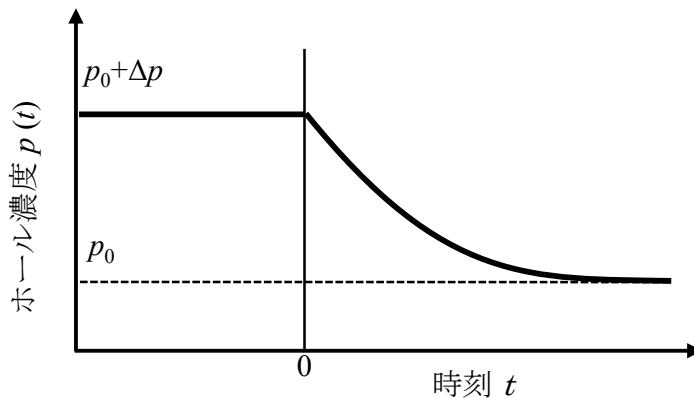


図 2

(e) 図 3 (I)のように、 $x$ 方向に十分な長さを持つ  $n$  型半導体の試料の表面( $x = 0$ )に光を照射するときの、位置 $x$ でのホール濃度  $p(x)$  の分布を考える。簡単のため、光の吸収長は試料長さに比べて十分小さく、光は  $x = 0$ においてのみキャリアを生成し、試料の内部( $x > 0$ )への光の侵入はないものと近似する。 $x = 0$ で過剰となったホールは、拡散によって $x$ 軸の方向へ 1 次元に輸送される。ホールの拡散係数を $D$ とする。

(i) 図 3 (I)の $F(x)$ は、位置 $x$ の断面を拡散によって通過するホールの、単位面積あたり単位時間あたりの量である。図 3 (II)に示す、位置 $x$ と位置 $x + \Delta x$ の平面で挟まれた微小幅 $\Delta x$ の空間では、 $F(x)$ の流入と $F(x + \Delta x)$ の流出と同時に、キャリアの再結合が生じる。 $p(x)$ の分布が定常状態であるとき、この微小幅 $\Delta x$ の空間におけるホールの数の収支を表す式を示せ。

(ii)  $p(x)$ は、定数 $a$ 、 $b$ を用いて $[a \exp(bx) + p_0]$ と表せる。定数 $a$ 、 $b$ をそれぞれ求めよ。ただし、 $p(0) = p_0 + G_L(\beta n_0)^{-1}$ としてよい。導出過程も示すこと。

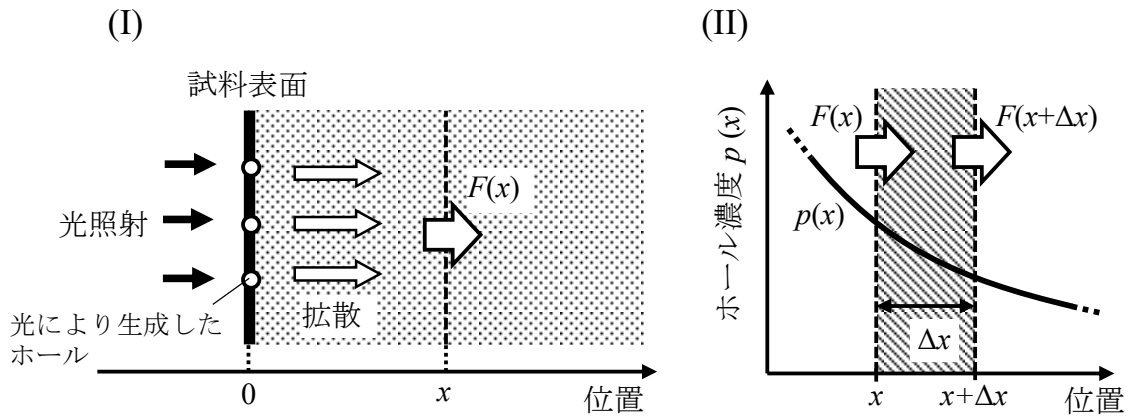


図 3

空白ページ