

筆答専門試験科目

31 大修

材料系・第Ⅰブロック

時間：9:30～10:40

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはならない。

注意事項

1. 12 題の問題の中から 2 題を選んで解答せよ。なお、3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は、1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は、最初の 2 行を空け、3 行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合には、裏面の上部より 4 分の 1 の領域は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに必ず問題番号と受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に、氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を記載し、その記号または番号に対応した解答を記述せよ。
6. 定規、コンパス、電卓などを使用してはならない。
7. 答案用紙は、未記入のものを含め全て提出すること。なお、この問題冊子は持帰ってよい。
8. この問題冊子の問題の出題分野は、以下のとおりである。

番号	分 野	番号	分 野	番号	分 野
I-01	数学	I-02	力学	I-03	有機化学
I-04	無機化学	I-05	物理化学	I-06	高分子科学
I-07	金属化学	I-08	金属組織学	I-09	材料力学
I-10	有機材料物理	I-11	無機固体物理	I-12	無機物理化学

[I-01] 数学

以下の間に答えよ. 解答には導出過程も示せ.

- (1) $x > 0$ において, $\frac{x}{1+x} < \log(1+x) < x$ であることを示せ. ただし, $\log$ は自然対数を表すものとする.

- (2) 閉領域 $D = \{x^2 + y^2 \leq 1, x \geq 0, y \geq 0\}$ において, 次の重積分の値を求めよ.

$$\iint_D \frac{1-x^2-y^2}{1+x^2+y^2} dx dy$$

- (3) 3次の正方行列

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

について, 以下を求めよ.

- ① 行列 A の全ての固有値
- ② 行列 B と可換な全ての3次の正方行列 C
- ③ 行列式 $|AB|$ の値

[I-02] 力学

長さ ℓ で質量の無視できる、まっすぐで変形しない細い棒の端に質量 m の質点 P をとりつけ、反対側の端を水平面上の点 O にとりつけて、図に示すように O を中心として水平面上を回転させた。このときの質点 P の、半径 ℓ の円運動について、以下の (1), (2) それぞれの場合を考える。円の接線方向の速度の大きさを v 、O の周りの角速度の大きさ及び角運動量の大きさを、それぞれ ω 及び L 、重力加速度の大きさを g とする。また、時刻 $t=0$ における v を v_0 とする。棒が受ける空気抵抗や水平面との摩擦力、点 O での摩擦は、無視してよい。

- (1) 質点が v に比例した、大きさ γv の空気抵抗を受ける場合を考える。以下の問①, ②に答えよ。ただし、 γ は正の定数である。質点と水平面との間の摩擦は無視してよい。解答には導出過程も示せ。

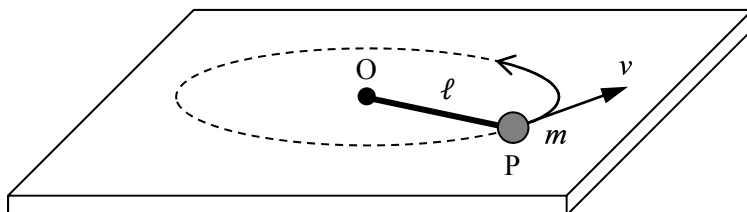
① L の時間変化 dL/dt を、 L を含む式で表せ。

② L が、 $t=0$ での値の $1/e$ になるために要する時間を求めよ。ただし、 e は自然対数の底である。

- (2) 質点が水平面から摩擦力を受け、空気抵抗が無視できる場合を考える。質点は摩擦力を受けて減速し、時刻 $t=0$ での位置から O の周りをちょうど 1 回転したところで静止した。静止するまでの摩擦力の大きさは、質点の速度によらず一定であったとして、以下の問①, ②に答えよ。水平面の動摩擦係数は μ' とせよ。解答には導出過程も示せ。

① $t=0$ から静止するまでにおける、 ω の時間変化 $d\omega/dt$ を求めよ。

② $t=0$ から静止するまでの時間を、 v_0 を含む式で表せ。



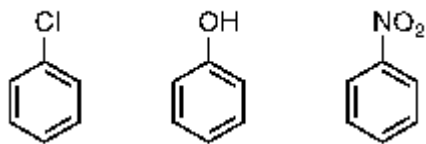
図

[I-03]

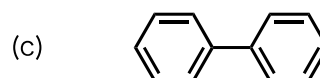
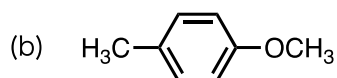
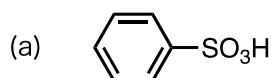
以下の設問に答えよ。

(1) 混酸(硝酸/硫酸)を用いた置換ベンゼンのニトロ化反応について、以下の問①～③に答えよ。

① 次の3つの化合物に示した化合物のニトロ化反応に対する反応性の順を、不等号を用いて記せ。



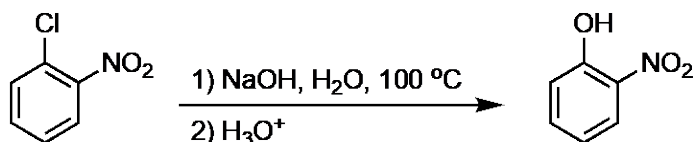
② 次の化合物 (a)～(c) をモノニトロ化 (ニトロ基を 1 個だけ導入) したときに、得られる主生成物の構造を記せ。



③ 混酸を用いてアニリンのニトロ化を行ったところ、反応が円滑に進行して *m*- および *p*-ニトロアニリンの混合物が得られた。この反応で *m*-ニトロアニリンが生成する理由を 3 行以内で記せ。

(2) ハロゲン化アリールの反応に関する以下の問①～③に答えよ。

① 下式の反応条件において、*o*-クロロニトロベンゼンに水酸化ナトリウムを作用させると、置換反応が進行し、*o*-ニトロフェノールが得られた。この反応の機構を記せ。

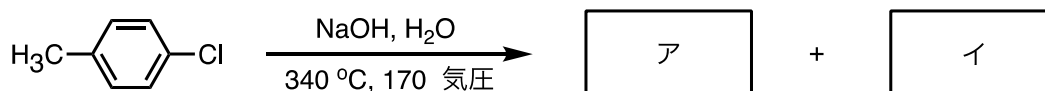


② *m*-クロロニトロベンゼンでは、①と同じ条件で、同様な置換反応は進行しなかった。この理由を、化学式を用いて 2 行以内で記せ。ただし、化学式は行数に含まない。

③ *p*-クロロトルエンを、NaOH と高温高压条件下 (340 °C, 170 気圧) で反応させると、2 種類のフェノール誘導体 ア および イ が、1:1 の比で生成した。

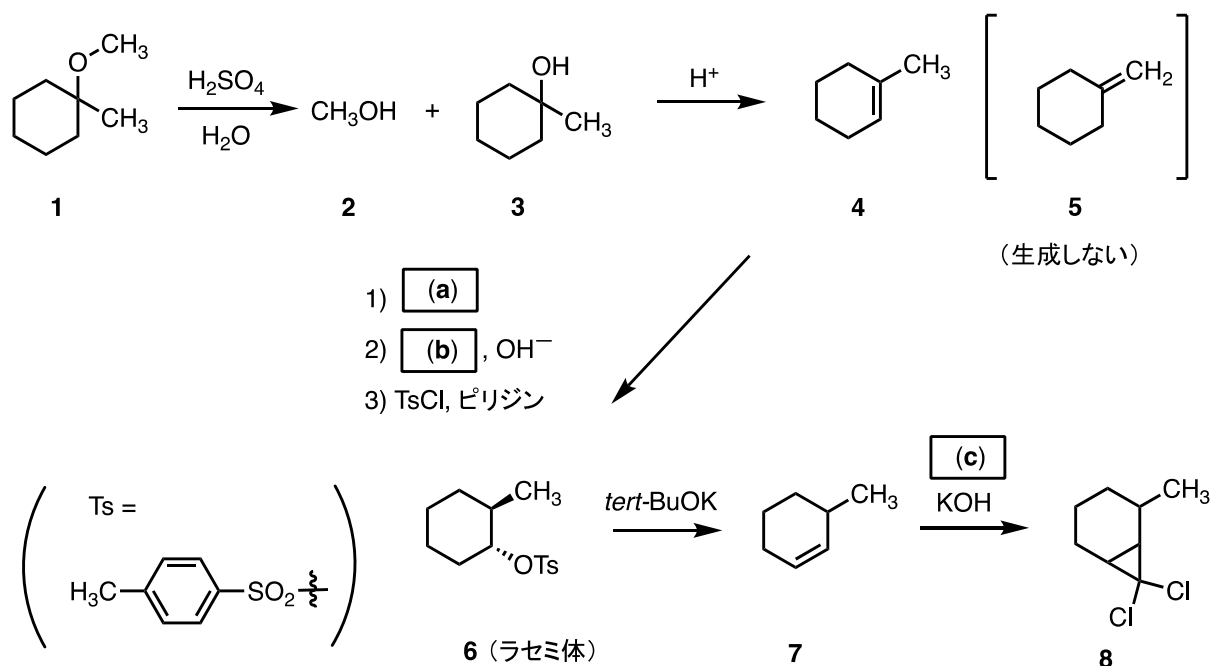
(a) ア および イ の構造を記せ。

(b) これらの化合物が生成する反応の機構を記せ。



(問題は次のページに続く。)

(3) 下のスキームに関する以下の問①～⑦に答えよ。



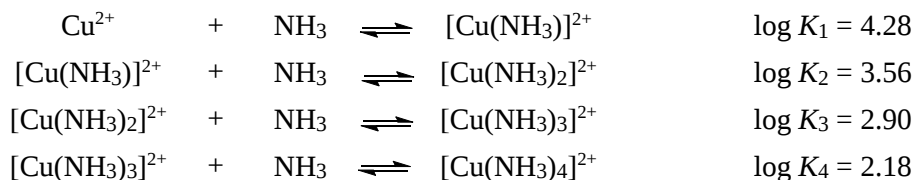
- ① 化合物 **1** から化合物 **2**, **3** への変換を ¹⁸O で標識された H₂O 中で行ったとき, ¹⁸O が導入される化合物の番号を記せ.
- ② 化合物 **2**, **3** のうち, pK_a が大きい方の番号を記せ. また, その理由を共役塩基の安定性に着目して, 2 行以内で記せ.
- ③ 化合物 **3** の酸性条件下での脱離反応では, 化合物 **5** ではなく, 超共役により安定化された化合物 **4** が得られた. この「超共役」とはどのような相互作用によるものであるか, 2 行以内で記せ.
- ④ 化合物 **4** から化合物 **6** を得る反応に用いる, 試薬 (a) および (b) を記せ.
- ⑤ 化合物 **6** から化合物 **7** が得られる反応の遷移状態を立体的に記せ.
- ⑥ 試薬 (c) を記せ.
- ⑦ 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を記せ. ただし, 生成物の立体化学は考慮しなくてよい.

[I-04]

以下の設問に答えよ。

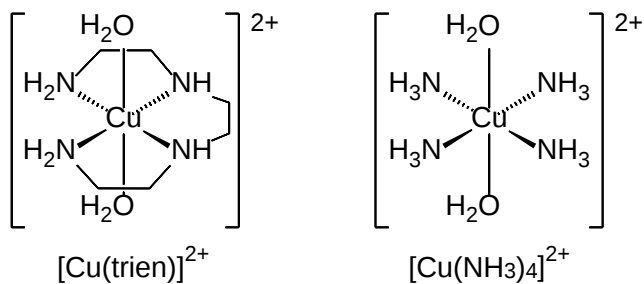
(1) 水溶液中での錯体化学に関する以下の問①～④に答えよ。ただし、構造式中の水和水は省略してある。

① 水溶液中での Cu^{2+} とアンモニア (NH_3) の錯形成反応は、次のように逐次的に進行する。



各式末尾の $\log K_n$ ($n = 1 \sim 4$) は、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 錯体 ($n = 1 \sim 4$) の、それぞれの逐次安定度定数である。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ それぞれに対応する全安定度定数 $\log \beta_1$, $\log \beta_2$, $\log \beta_3$, $\log \beta_4$ の値を求めよ。

② 以下の図に示すように、 $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ 錯体は、窒素原子間が架橋されていることを除き、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ とよく似た錯体構造をもつ。しかし、 $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ の安定度定数 ($\log K = 20.40$) は、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の全安定度定数 ($\log \beta_4$) よりも極めて大きい。その理由を 2 行以内で簡潔に記せ。必要に応じて反応式を示してもよい。ただし、反応式は行数に含まないものとする。また、この効果の名称を答えよ。

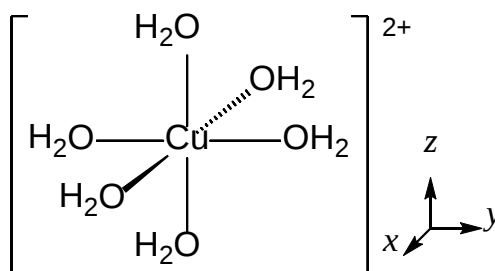


(問題は次のページに続く。)

- ③ Cu^{2+} 錯体に関する次の文章について、空欄 (a) ～ (h) に最も適切な語句を下記の語群から選べ。ただし、同じ語句を繰り返し用いてもよい。

6 個の水分子が Cu^{2+} に配位すると、八面体アクア錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (下図) が生成する。この構造において、 z 軸に沿った 2 つの $\text{Cu}-\text{O}$ 結合距離は、他の 4 つの $\text{Cu}-\text{O}$ 結合距離と比較して (a) なる。この現象は、(b) と呼ばれる。

Cu^{2+} は (c) 電子配置をもち、 xy 平面上の $\text{Cu}-\text{O}$ 結合軸に沿って配向する (d) 軌道に (e) 個、 z 軸方向の $\text{Cu}-\text{O}$ 結合軸に沿って配向する (f) 軌道に (g) 個の電子が入る。この電子配置に基づき、各 $\text{Cu}-\text{O}$ 結合軸上で生じる (h) の度合いが異なるため、 $\text{Cu}-\text{O}$ 結合距離に差が生じると説明できる。



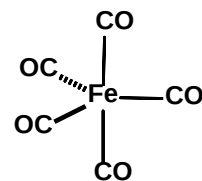
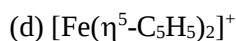
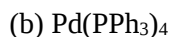
語群 : 1 2 3 4 d^7 d^8 d^9 d^{10} $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ $3d_{yz}$ $3d_{x^2-y^2}$ $3d_{z^2}$
 共通イオン効果 水平化効果 静電反発 電子親和力 トランス効果
 長く 短く 立体障害 ヤーン・テラー歪み

- ④ 銅錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が高い置換活性を示すのに対し、同じ八面体アクア錯体である $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は置換活性をほとんど示さなかった。その理由を Cr^{3+} の電子配置を考慮して 3 行以内で記せ。

(問題は次のページに続く.)

(2) 遷移金属錯体に関する以下の問①～③に答えよ。

① 次に示す遷移金属錯体 (a)～(d) について、錯体の立体構造がよくわかるように、それぞれの構造を例にならって図示せよ。また、中心金属の価電子数を答えよ。



例 : Fe(CO)₅
(18 電子)

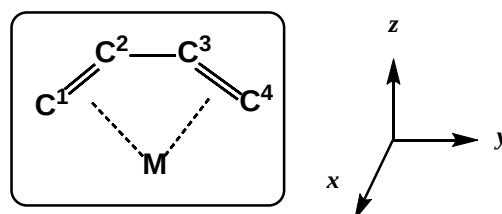
② 白金錯体 Pt(η²-C₂F₄)(η²-C₂H₄)(PR₃) (R: シクロヘキシル) の 2 種類のオレフィン配位子のうち、炭素-炭素結合が長いのはどちらか答えよ。また、その理由を 2 行以内で記せ。

③ η⁴-配位したブタジエン配位子に関する以下の問 (a)～(d) に答えよ。

(a) ブタジエンの π 電子系の分子軌道を右に示す。

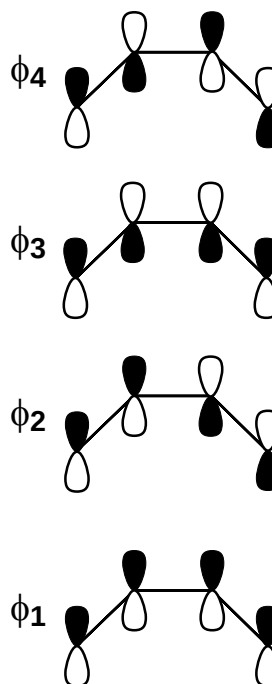
φ₁, φ₂, φ₃, φ₄ のうち、ブタジエンの HOMO と LUMO に相当する分子軌道をそれぞれ答えよ。

(b) 右図の座標軸にしたがい、φ₁, φ₂, φ₃, φ₄ と相互作用が可能な金属の d 軌道を、それぞれ答えよ。



(c) φ₁, φ₂, φ₃, φ₄ との相互作用を考慮したとき、非結合性軌道となる d 軌道を答えよ。

(d) 金属中心の電子密度が増加するにしたがい、ブタジエン配位子の C¹-C² および C²-C³ 結合長は、それぞれどのように変化するか。ブタジエンの分子軌道と金属の d 軌道との相互作用を考慮し、3 行以内で記せ。



[I-05]

以下の設問に答えよ。

(1) 酵素反応に関する下の問①～

⑤に答えよ。

酵素 E の活性部位に基質 S が特異的に結合して酵素－基質複合体 ES を形成する。このとき、ES は E と S にもどるか、反応生成物 P を生じる。この酵素反応を、以下のように仮定する。

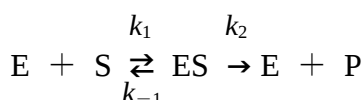
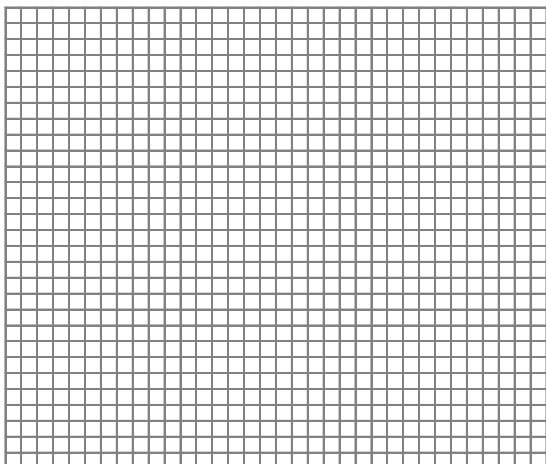


表 基質濃度と初速度の関係

基質濃度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$]	初速度 [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]	
	阻害剤なし	阻害剤添加時
0.0020	0.083	0.050
0.0040	0.125	0.083
0.0080	0.167	0.125
0.0200	0.200	0.167

- ① 反応中間体 ES の濃度[ES]に関する速度式に定常状態近似を適用し、[ES]を求めよ。
- ② 全酵素の濃度 $[E]_0$ について $[E]_0 = [E] + [ES]$ が成り立つとして、生成物 P の生成速度 v が次のように書けることを示せ。 $v = V_{\max} [S] / (K_m + [S])$
ただし、基質は酵素に対して十分量存在し、ミカエリス定数 K_m および最大反応速度 $V_{\max}$ について、 $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$ 、 $V_{\max} = k_2 [E]_0$ が成り立つものとする。
- ③ 種々の基質濃度における酵素反応を行ったところ、その初速度が、上の表の「阻害剤なし」に示す通りに得られた。速度論的パラメータである K_m 、 $V_{\max}$ を有効数字 2 桁まで求めよ。必要があれば、下方の格子を利用して作図し、答えを導いてもよい。
- ④ 上記の実験系に、この酵素反応を阻害する阻害剤を添加したところ、表の「阻害剤添加時」に示す結果が得られた。この結果に基づいて、阻害剤が酵素 E に対してどのような阻害型を示すのか説明せよ。
- ⑤ この酵素を、多孔性担体内部に均一に吸着させて固定化したところ、反応速度は溶液中で反応したときと比較して小さくなった。その理由を 3 行程度で説明せよ。なお、固定化により酵素自体の活性は変化しないものとする。



(問題は次のページに続く.)

(2) 電子移動に関する以下の問①～④に答えよ.

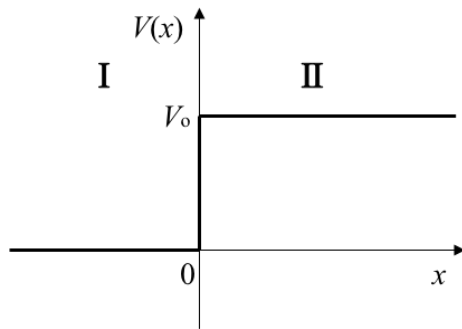


図 1

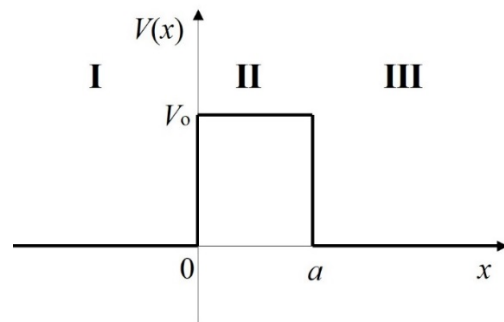


図 2

- ① 図 1 に示す階段型ポテンシャルにおける電子の反射を考える. 2 つの領域 (I) $x < 0$, (II) $0 < x$ におけるシュレーディンガー方程式を記せ. ただし, 電子のエネルギーを E , 質量を m , 各領域の波動関数は $\phi_I(x)$, $\phi_{II}(x)$ とする. また, 各領域でポテンシャル V は, (I) $V = 0$, (II) $V = V_0 > 0$ である.

- ② それぞれの領域の波動関数は以下の式で表される.

$$\text{I: } \phi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\text{II: } \phi_{II}(x) = Ce^{i\beta x}$$

$0 < E < V_0$ のとき, k と β を①を用いて導出せよ.

- ③ $x = 0$ における境界条件を用いて, 反射率 $|B/A|^2$ を求めよ. また, $x > 0$ の領域における電子の存在確率について数式を用いて 2 行程度で説明せよ.

- ④ 次の文章中の空欄 (a) ～ (e) に入る適切な用語や式を以下の語群の中から選べ.

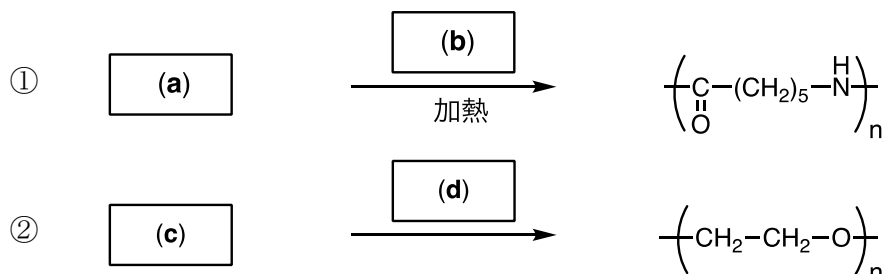
語群: 固有値, 電子供与体, 電子受容体, トンネル, 波動, ポテンシャル, 零点エネルギー, 粒子, 量子閉じ込め, $E > V_0$, $E < V_0$

生体内では, さまざまな酸化還元反応が進み, その過程では酵素の助けによって電子のやり取り, すなわち, 電子移動が起きている. その現象を図 2 のような単純な 1 次元の系を用いて量子力学的に考える. エネルギー $E > 0$ を有する電子が, ポテンシャル V_0 のエネルギー障壁の左側から入射する. この際, E と V_0 の関係が (a) のとき, 古典的に考えれば, エネルギー障壁の右側で電子を見出すことは不可能であるが, 量子力学的に考えると, 障壁の右側に電子が漏れ出しているような現象が起こる. これを (b) 現象と呼ぶ. この現象は電子が (c) としての性質を有するため起こる. 領域(I)に電子を与える (d) が, 領域(III)に電子を受け取る (e) が存在すると電子移動が起こる.

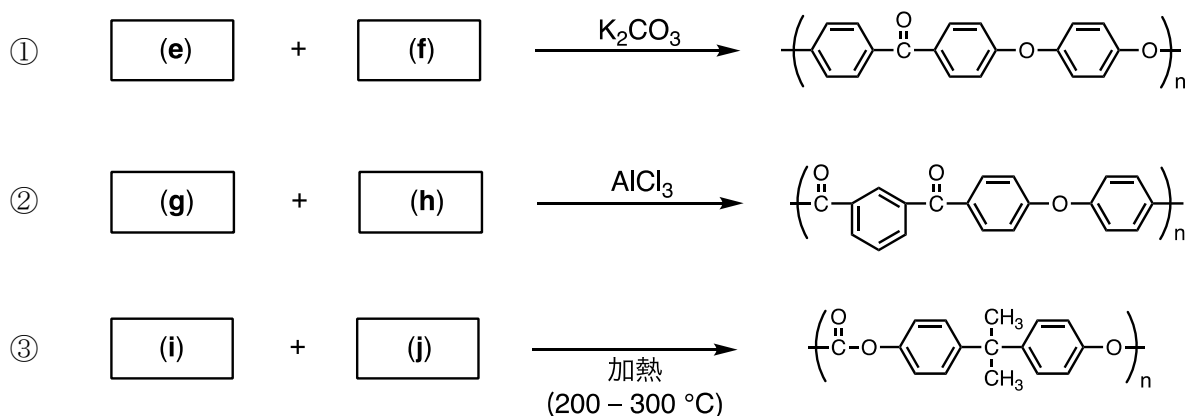
[I-06]

以下の設問に答えよ。

- (1) 以下の①および②の開環重合について、(a)～(d) に当てはまるモノマーおよび開始剤の構造式を記せ。

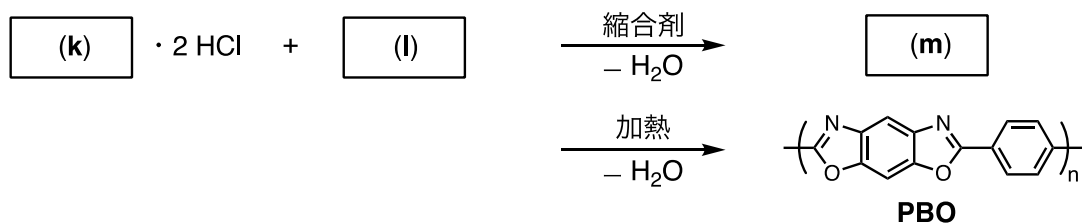


- (2) 以下の①～③の重縮合について、(e)～(j) に当てはまるモノマーの構造式を記せ。



- (3) 以下の問①および②に答えよ。

- ① 下に示すポリ(*p*-フェニレンベンズビスオキサゾール) (PBO) は、縮合剤および加熱による2段階の脱水縮合で合成される。(k)～(m) に当てはまる、モノマーおよび中間生成物であるポリマー、の構造式を記せ。



- ② ポリリン酸に PBO を高濃度で溶解した溶液を紡糸すると、銅線を上回る引張弾性率・強度を示す繊維が得られる。その理由を3行以内で説明せよ。

(問題は次のページに続く。)

(4) 以下の文章について、下記の間①～④に答えよ。

1950 年代に Szwarc によって発見されたリビング重合は、(n) 反応や (o) 反応が進行しない特殊な連鎖重合である。すべてのモノマーが消費された後も成長末端が重合活性を維持しているため、生成する高分子は (ア) リビングポリマー と呼ばれる。一方、近年の研究により (イ) ドーマント種 を活用するリビング重合という新たな概念がもたらされ、制御が困難な (ウ) ラジカル重合 においても精密重合が可能となっている。

① (n) および (o) に当てはまる語句を記せ。

② 下線 (ア) の例として、*sec*-ブチルリチウムを用いるスチレンのリビングアニオン重合で得られるポリマーの生成機構と構造式を記せ。ただし、生成機構においては電子の流れを表す矢印を示し、リビングポリマーの構造式においては繰り返し単位や両末端の構造を示すこと。

③ 下線 (イ) は「休止種」とも呼ばれ重合不活性であるが、一般に重合条件では活性種との間で速い平衡反応が成立する。リビングラジカル重合では、平衡が圧倒的にドーマント種側に偏っている必要がある。その理由を 2 行以内で説明せよ。

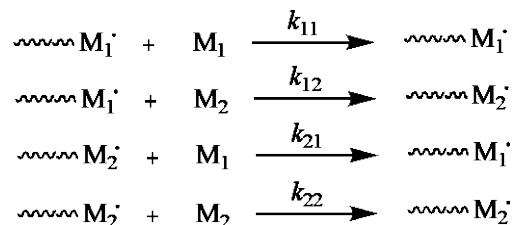
④ 下線 (ウ) に関して、下記 (a)～(e) の記述のうち、正しいものをすべて選べ。

- (a) ビニルモノマーのラジカル重合成長末端は、 sp^3 炭素ラジカルである。
- (b) ラジカル重合成長末端は、空気中の酸素では失活しない。
- (c) ラジカル重合は、懸濁重合や乳化重合で頻繁に利用されている。
- (d) 市販のラジカル重合性モノマーには、偶発的に発生するラジカル種を捕捉して不活性化するために、安定化剤として微量のエタノールが含まれていることが多い。
- (e) 非共役モノマーのラジカル重合では、共役モノマーの場合と比較して、得られる高分子骨格中に頭尾 (head to tail) 構造以外に頭頭 (head to head) 構造が含まれやすい。

(問題は次のページに続く。)

(5) 以下の文章について、下記の間①および②に答えよ。

2 種類以上のモノマー混合物の重合は共重合と呼ばれ、複数のモノマー単位を含む共重合体が得られる。例えば、ビニルモノマー M_1 と M_2 のラジカル共重合の成長反応は次のように表される。



ここで、「 $\sim M_1^\cdot$ 」と「 $\sim M_2^\cdot$ 」は、それぞれ末端が M_1 と M_2 の成長ラジカルを表し、 k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} は各々の反応式における反応速度定数である。

$r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ とするとき、 r_1 および r_2 はそれぞれのモノマー M_1 と M_2 の反応性比と呼ばれ、共重合のしやすさを示す定数である。反応性比の値によって、生成ポリマー中の共重合組成は大きく変化する。

① 反応性比が (a)～(c) である場合の共重合組成曲線を、それぞれ (a) を実線 (—), (b) を点線 (……), (c) を破線 (---) で示せ。ただし、横軸を「仕込み中の M_1 のモル分率 (0～1)」, 縦軸を「生成ポリマー中の M_1 のモル分率 (0～1)」として、すべての解答を 1 つの図中に記入すること。

(a) $r_1 = 1$, $r_2 = 1$

(b) $r_1 < 1$, $r_2 < 1$

(c) $r_1 = 0$, $r_2 = 0$

② $r_1 = 0$, $r_2 = 0$ となるモノマーの組み合わせの例を具体的に記せ。また、その組み合わせの特徴を 2 行以内で説明せよ。

[I-07] 金属化学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (2) に答えよ。

- (1) 1027℃ の過冷却液体銅 1 mol から成る系が、1027℃ の非常に大きい熱容量を持つ熱だめ(外界)と接している。この状態で、過冷却液体銅 1 mol が大気圧下で凝固する場合について考える。ただし、液体銅の定圧モル熱容量 $C_p(L)$ および固体銅の定圧モル熱容量 $C_p(S)$ は以下の式で表せるものとする。ここで、 T は絶対温度である。また、銅の融点を 1087℃ とし、融点における融解熱を $13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

$$C_p(L) = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

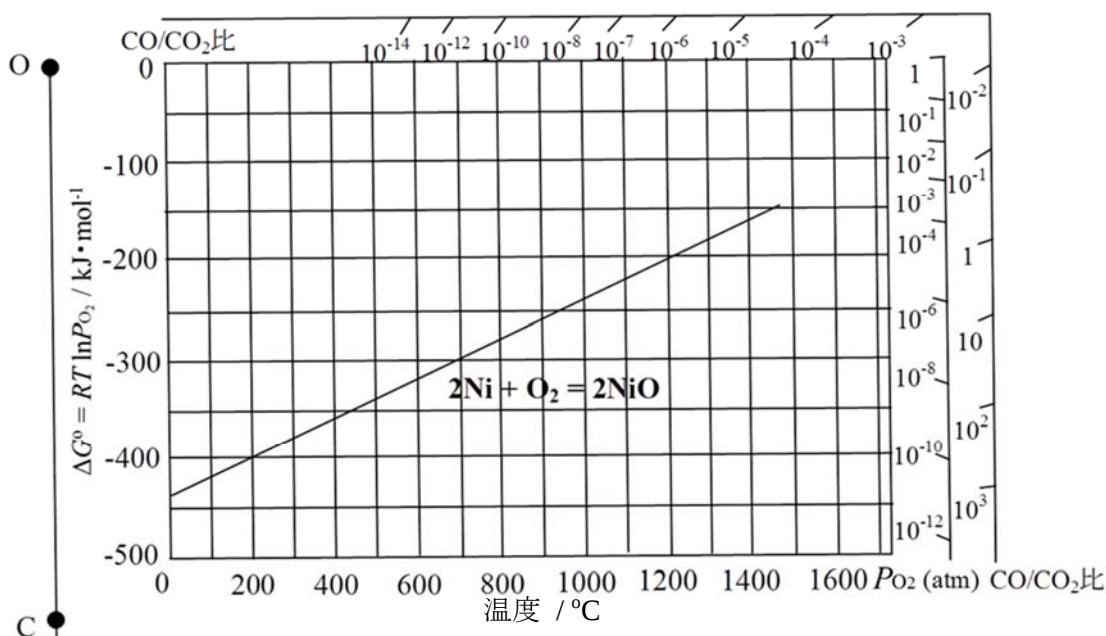
$$C_p(S) = 20 + 6.0 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

以上をふまえて下の問に答えよ。必要ならば、 $\ln 1360 = 7.22$, $\ln 1300 = 7.17$ を用いよ。なお、途中の計算過程も記し、解答は有効数字 2 桁で示せ。

- ① 系のエントロピー変化を求めよ。
- ② 外界のエントロピー変化を求めよ。
- ③ ①と②の結果より、1027℃ における過冷却液体銅の凝固が不可逆過程であることを説明せよ。

- (2) 1200℃, 大気圧下で Ni が CO_2 により酸化され NiO と CO を生成する反応に関して下の問に答えよ。必要ならば、図のエリンガム図を用いよ。ただし、エリンガム図中の ΔG° は図中に示す反応の標準ギブズエネルギー変化、 P_{O_2} は平衡酸素分圧、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

- ① Ni と NiO が平衡するときの相の数と独立な成分の数を求めよ。
- ② Ni と NiO が平衡するときの自由度を求めよ。
- ③ Ni と NiO が平衡する気相中における CO と CO_2 の分圧比 (CO/CO_2 比) を求めよ。
- ④ Ni を 1200℃, 大気圧下において CO/CO_2 比が 1 の混合ガスと反応させた場合、Ni は酸化するかどうか答えよ。また、その理由を反応のギブズエネルギー変化 ΔG を用いて説明せよ。



図

[I-08] 金属組織学

次の文章を読み、以下の問 (1) ～ (2) に答えよ。

図 1 は Fe-Fe₃C 系状態図の一部を模式的に示している。純鉄では、911°C 以上の温度で ㊦ 相、それ以下の温度で ㊧ 相が安定相として存在し、㊦ ⇌ ㊧ 変態温度を A₃ 温度と呼ぶ。A₃ 温度は炭素の固溶に伴い ㊦ 温度まで低下し、その温度において ㊦ 相は ㊧ 相及び ㊨ 相と平衡する。炭素は ㊦ 相には最大約 ㊤ 質量%固溶するが、㊧ 相には ㊦ 質量%しか固溶しない。㊦ 組成を有する鋼を ㊦ 鋼、それより炭素濃度の低い鋼を ㊩ 鋼、それよりも炭素濃度の高い鋼を ㊪ 鋼と呼ぶ。

㊩ 鋼を ㊦ 単相領域内の点 a から徐冷した際の組織変化を考える。温度が A₃ 温度未満まで低下すると ㊧ 相が ㊦ し、その質量分率は温度の低下に伴い ㊫ する。㊦ 温度の直上では、㊦ 相と ㊧ 相の質量分率はそれぞれ約 ㊬ %と約 ㊭ %となる。さらに温度が低下して ㊦ 温度未満になると、㊦ 相は ㊧ 相と ㊨ 相に分解し、㊮ と呼ばれる層状組織が形成される。

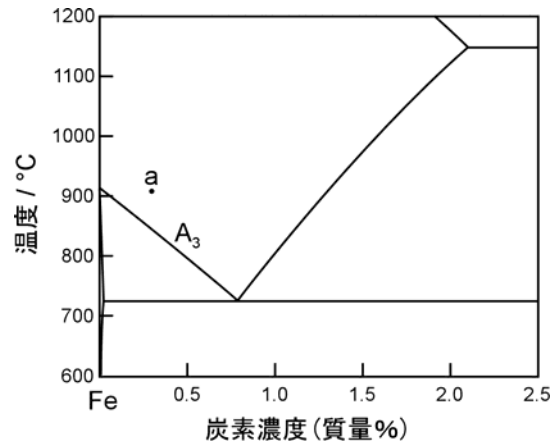


図 1

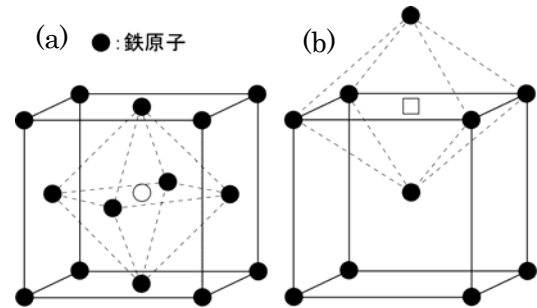


図 2

- (1) ㊦ ～ ㊮ に相応しい語句または数字を答えよ。
- (2) ㊦ 相及び ㊧ 相において炭素は侵入型位置に固溶し、その最大固溶量の差は両相の侵入型位置の大きさの差により定性的に理解できる。原子を球体とみなす剛体球モデルに基づいて、最近接鉄原子が接触していると仮定し、下記の問に答えよ。
 - ① ㊦ 相は面心立方構造をとり、炭素は鉄原子からなる八面体の中心位置(図 2(a) 中○で示される位置)に固溶する。この○の位置と結晶学的に等価なすべての位置を、図 2(a) を解答用紙に描き写して×印で示せ。
 - ② ㊦ 相の○の位置に入り得る球の最大直径を求めよ。ただし、㊦ 相の格子定数 $a = 0.364 \text{ nm}$ とし、必要に応じて $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ として計算し、解答の導出過程も示せ。
 - ③ ㊧ 相は体心立方構造をとり、炭素は鉄原子からなる八面体の中心位置(図 2(b) 中□で示される位置)に固溶する。この□の位置と結晶学的に等価なすべての位置を、図 2(b) を解答用紙に描き写して×印で示せ。
 - ④ ㊧ 相の□の位置に入り得る球の最大直径を求めよ。ただし、㊧ 相の格子定数 $a = 0.287 \text{ nm}$ とし、必要に応じて $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ として計算し、解答の導出過程も示せ。

[I-09] 材料力学

次の文章を読み, 下の問 (1) ~ (2) に答えよ.

(1) 図1のような縦弾性係数 E , 高さ h , 幅 b の長方形断面を有するはりに曲げモーメント M が加わった時の曲げを考える. このとき, 以下の問いに答えよ.

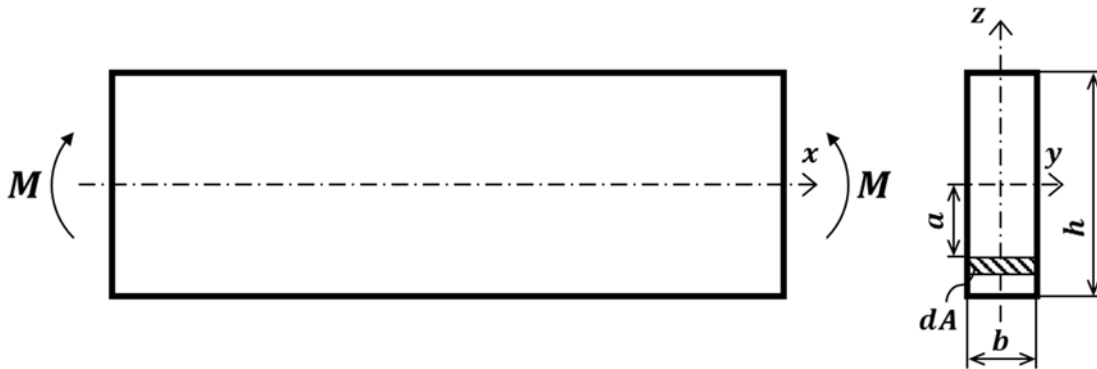


図1

① 以下の ⑦ ~ ④ に入る数式を答えよ.

図1の中立軸からの距離 a にある微小要素を dA とすれば, 断面二次モーメント I_y は,

$$I_y = \int_A \text{⑦} = \text{①} \text{ である.}$$

はりが受ける曲げモーメント M により生じる曲げ応力 σ は, I_y , M , a を用いて表すと,

$$\sigma = \text{⑦} \text{ である.}$$

この断面を有するはりに生じる最大曲げ応力 $\sigma_{\max}$ は, $|a| = \text{⑤} \text{ の面で生じ, } \sigma_{\max}$ を M と断面係数 Z を用いて表すと, $\sigma_{\max} = \text{④} \text{ である.}$

② はりの曲げ剛性(曲げ剛さ)を求めよ.

(2) 図2に示すように, 直径 d の丸棒から図1の長方形断面はりを削り出す時, 最大の曲げ剛性を得るはりと, はりに生じる曲げ応力を最小とするはりの縦横比 h/b をそれぞれ求めよ.

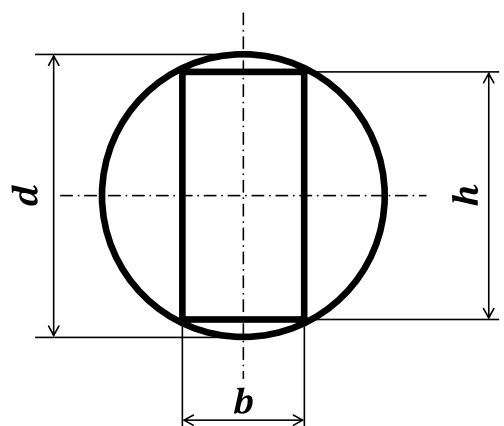
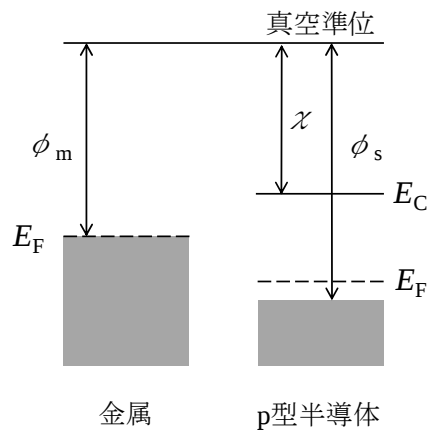


図2

[I-10] 有機材料物理

以下の設問に答えよ.

- (1) 下の図は金属と p 型半導体のエネルギー準位を表したものである. 図の灰色の部分には電子の存在する範囲を, E_F はフェルミ準位, E_C は伝導体の底のエネルギー準位を示している. ここでは, $\phi_m < \phi_s$ とする. 以下の問いに答えよ.



- ① 図中の ϕ_m , ϕ_s で表されるエネルギーはそれぞれ何と呼ばれるか答えよ. また, 図中の χ で表されるエネルギー差は何と呼ばれるか答えよ.
- ② 金属と p 型半導体を接触させ熱平衡状態に達したときのエネルギー準位の図を描け.
- ③ ②の接合界面において金属側から半導体側に正孔が移動するために必要なエネルギー (ポテンシャル障壁) を図中の記号を用いて示せ.
- ④ ②の接合界面に電圧を印加したときの電流特性を簡潔に説明せよ.

- (2) p 型半導体と n 型半導体からなる p-n 接合に関する以下の問いに答えよ. ただし, 半導体の材料はシリコン, その真性キャリア密度を $n_i = 1.50 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 温度 $T = 300 \text{ K}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, 電気素量 $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする.

- ① 熱平衡状態において接合界面近傍でポテンシャル障壁が形成される領域は何と呼ばれるか答えよ.
- ② 接合前の p 型および n 型半導体のフェルミ準位がそれぞれ E_{Fp} , E_{Fn} と表されるとき, これらのフェルミ準位は①のポテンシャル障壁の高さ V_D とどのような関係にあるかを示せ. また, V_D は何と呼ばれるか答えよ.

(問題は次のページに続く.)

- ③接合前の p 型半導体の多数キャリア密度 p_{p0} と n 型半導体の多数キャリア密度 n_{n0} は真性半導体のフェルミ準位 E_{Fi} と真性キャリア密度 n_i を用いて以下の式で表される.

$$p_{p0} = n_i \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_{Fi}}{k_B T}\right)$$
$$n_{n0} = n_i \exp\left(-\frac{E_{Fn} - E_{Fi}}{k_B T}\right)$$

$p_{p0} = 2.25 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $n_{n0} = 1.00 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であるとき, V_D を求めよ. ここでは, $\ln 10 = 2.30$ として計算せよ.

- ④p-n 接合に p 型半導体が正, n 型半導体が負となるように電圧 V を印加すると界面近傍のポテンシャル障壁とキャリア密度はどのように変化するか簡潔に説明せよ.

[I-11]

次の文章を読み、下の問(1)～(4)に答えよ。

メタンを燃料とする固体電解質型燃料電池の模式図を下図に示す。この燃料電池では、酸化物イオンが固体電解質内を移動する。この燃料電池をある一定の温度 T で駆動し、燃料極側にはメタン、酸素極側には酸素がそれぞれ常に分圧1となるように供給される。温度 T における各物質の生成自由エネルギー (ΔG)、生成エンタルピー (ΔH) は下表の通りに与えられ、ファラデー定数を 9.65×10^4 $[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$ とする。

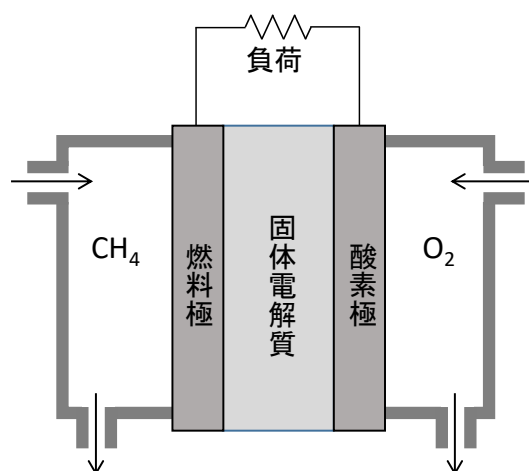


図 固体電解質型燃料電池の模式図

表 温度 T での各物質の生成自由エネルギー (ΔG) と生成エンタルピー (ΔH)

	ΔG [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	ΔH [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
CH_4	-50.7	-74.8
O_2	0	0
CO_2	-393	-394
H_2O	-237	-286

- (1) 燃料極および酸素極で起こる反応について、それぞれ電子 e^- を含む式で示せ。ただし、それぞれの電極で反応する電子数を一致させること。
- (2) この燃料電池の全反応式を示せ。
- (3) この燃料電池の温度 T における最大起電力[V]を求めよ。
- (4) (3)と同じ条件におけるこの電池の最大効率(理論効率)[%]を求めよ。

[I-12]

溶液中のイオンの運動に関する下の問(1)～(4)に答えよ。ただし、変数、式には次のものを用いるものとし、 $\pi = 3.1$ 、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ とせよ。

イオンの価数: z , イオンの質量: m , 摩擦係数: $f = 6\pi\eta a$ (ストークスの式),
粘性係数: η , ストークス半径(流体力学的な半径): a

- (1) 溶液中のイオンは、直流電界 E のもとでドリフト速度 s で移動する。このとき、イオンにはどんな力が働くのかを述べよ。また s を f , E , z , e を用いた式で表せ。
- (2) 27°Cの水溶液中で距離 $l = 8 \text{ mm}$ 離れて置かれた一組の平行平板電極間に直流電圧 3.2 V をかけると、電極間でリチウムイオン Li^+ とナトリウムイオン Na^+ は下の表のドリフト速度 s で移動した。 Li^+ と Na^+ の移動度 u_{Li^+} と u_{Na^+} をそれぞれ計算せよ。
- (3) 水溶液中における Li^+ と Na^+ のストークス半径 a_{Li^+} と a_{Na^+} をそれぞれ計算せよ。ただし、27°Cにおける水の粘性係数は $\eta = 0.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とする。
- (4) (2)および(3)で得られた結果をもとに、水溶液中で直流電界 E が作用する Li^+ と Na^+ の運動について、「イオン半径」、「ストークス半径」、「水分子」、「移動度」の4つの語句を少なくとも1回使って説明せよ。なお、 Li^+ と Na^+ のイオン半径 r_{Li^+} と r_{Na^+} は下の表中に示してある。

表 (2)におけるドリフト速度 s と Li^+ と Na^+ のイオン半径 r

イオン種	ドリフト速度 s [$\times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$]	イオン半径 r [$\times 10^{-12} \text{ m}$]
Li^+	16	59
Na^+	20	102

筆答専門試験科目

31 大修

材料系・第Ⅱブロック

時間：10:50～12:00

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはならない。

注意事項

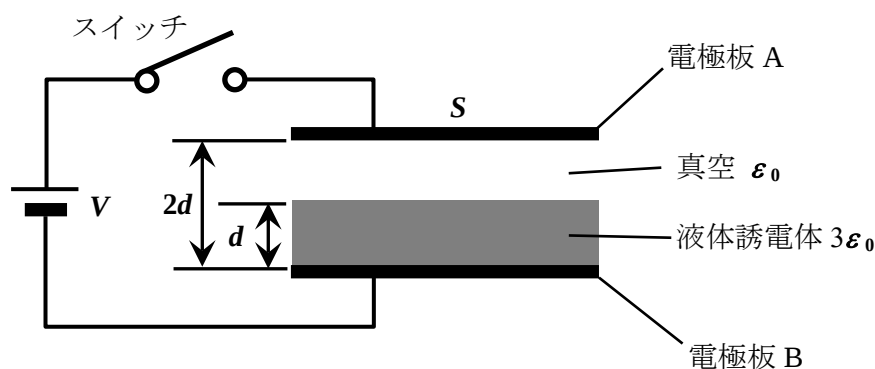
1. 13 題の問題の中から 2 題を選んで解答せよ。なお、3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は、1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は、最初の 2 行を空け、3 行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合には、裏面の上部より 4 分の 1 の領域は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに必ず問題番号と受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に、氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を記載し、その記号または番号に対応した解答を記述せよ。
6. 定規、コンパス、電卓などを使用してはならない。
7. 答案用紙は、未記入のものを含め全て提出すること。なお、この問題冊子は持帰ってよい。
8. この問題冊子の問題の出題分野は、以下のとおりである。

番号	分 野	番号	分 野	番号	分 野
II-01	電磁気学	II-02	量子力学	II-03	統計力学
II-04	有機化学	II-05	無機化学	II-06	物理化学
II-07	高分子科学	II-08	金属物理学	II-09	材料強度学
II-10	熱力学	II-11	有機材料物性	II-12	結晶学
II-13	無機材料物性	—	—	—	—

[II-01] 電磁気学

図に示すように、面積 S で同形の 2 枚の電極板 A, B を間隔 $2d$ で平行に配置した平行平板コンデンサを真空中に固定する。底面が、電極板と同面積、同形で、液体を入れることのできる容器を電極板間に挿入し、その中に誘電率 $3\epsilon_0$ の液体誘電体を厚さ d になるまで入れた。このコンデンサに起電力 V の電池をスイッチを介して接続した。以下の間に答えよ。ただし、コンデンサ端部、電極板間に挿入した液体を入れる容器の電氣的な影響は無視できる。また、この液体誘電体は、コンデンサに電圧を印加しても、その厚さは変化せず、相変化もなく誘電率 $3\epsilon_0$ の一様な誘電体として振舞うものとする。真空の誘電率を ϵ_0 とする。

- (1) スイッチを閉じ、コンデンサを充電した。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間に蓄えられた静電エネルギーを求めよ。
- (2) (1)の後、スイッチを開いた。その後、液体誘電体を追加して厚さを x だけ増加させた。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間の電位差を求めよ。
- (3) (2)の後、再びスイッチを閉じた。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間に蓄えられた静電エネルギーを求めよ。
- (4) (3)の後、スイッチを閉じたままで、液体誘電体の一部を抜きとって厚さを d に戻した。誘電体の厚さを d に戻す前後での電極板 A に蓄えられた電荷の変化量を求めよ。



[II-02] 量子力学

以下の問に答えよ。ただし、Planck 定数 h を 2π で割ったものを $\hbar$ 、虚数単位を i とする。

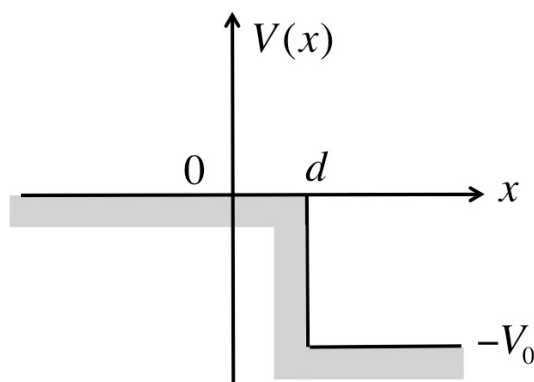
図に示す1次元ポテンシャル $V(x)$ について考える。ここで、 $x < d$ の領域を領域1、 $d \leq x$ の領域を領域2とする。領域1では $V(x) = 0$ 、領域2では $V(x) = -V_0$ である。質量 m の粒子が、 x の負の領域から運動エネルギー E_0 で x 軸の正方向に入射することを考える。 $V_0 > 0$ 、 $d > 0$ とし、 $E_0 > 0$ で一定値の場合について以下の問に答えよ。

- (1) 領域1, 2における波動関数をそれぞれ $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$ として、各領域における時間に依存しない Schrödinger 方程式を記せ。
- (2) $x = d$ における透過率 T を求めよ。導出過程も記せ。
- (3) ポテンシャルが深くなる (V_0 が大きくなる) と、透過率 T はどのように変化するか、縦軸を透過率 T 、横軸を V_0 / E_0 としてグラフに描け。
- (4) 時刻 t における波動関数 $\varphi(x, t)$ に関して、確率密度を $|\varphi(x, t)|^2$ とおいたとき、

$\frac{\partial}{\partial t} |\varphi(x, t)|^2 + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0$ になるような $j(x, t)$ を確率密度の流れと呼ぶ。時間に依存する

Schrödinger 方程式を用いて $j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\varphi^*(x, t) \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial \varphi^*(x, t)}{\partial x} \varphi(x, t) \right)$ となることを導

け。ただし、 $\varphi^*(x, t)$ は $\varphi(x, t)$ の複素共役を意味するものとする。

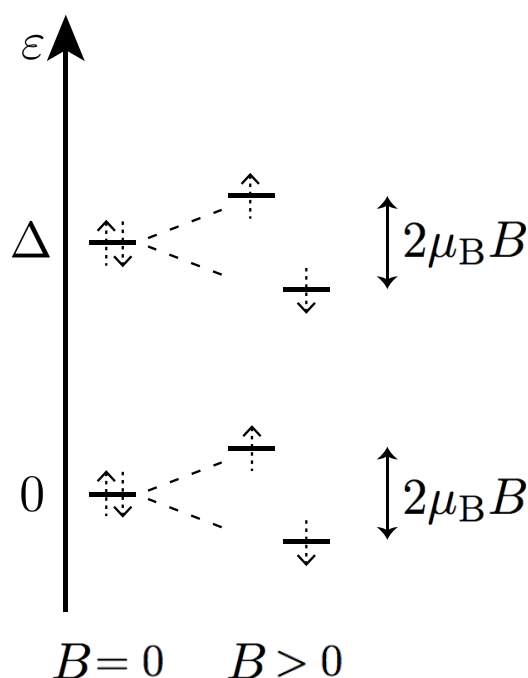


図

[II-03] 統計力学

格子点が N 個あり，すべての格子点ごとに n 個の電子があらわには相互作用せずに局在している系を考える．電子の 1 粒子エネルギーを ε ，系の全エネルギーの期待値を E ，系の分配関数を Z ，磁束密度の大きさを B ，Bohr 磁子を μ_B ，電子の磁気モーメントの磁束密度方向成分を m ，系全体の m の期待値を $\langle m \rangle$ とする．以下の問に答えよ．なお，絶対温度 T ，Boltzmann 定数 k_B により定義される $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ を最終的な解答に用いてよい．

- (1) 一般論として，電子は Fermi-Dirac 統計および Bose-Einstein 統計のいずれに従うか答えよ．
- (2) 系に磁束密度 B を印加すると，上向きスピン状態 $|\uparrow\rangle$ に対しては $m = -\mu_B$ かつ $\varepsilon = \mu_B B$ ，下向きスピン状態 $|\downarrow\rangle$ に対しては $m = \mu_B$ かつ $\varepsilon = -\mu_B B$ となる ($B = 0$ での縮退が磁束密度の印加により解ける事を Zeeman 分裂と呼ぶ)． $n = 1$ の場合，つまり電子数が N の時， Z および磁化率 χ を求めよ．ただし，ここでの磁化率は $\chi \equiv \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial B}$ と定義する．
- (3) 図に示す状況を考える．ここでは， $B = 0$ で $\varepsilon = 0$ ， $\Delta (> 0)$ であった 2 つのエネルギー準位が磁束密度 B の下でそれぞれ Zeeman 分裂しており，上向きスピン状態 $|\uparrow\rangle$ は $\varepsilon = \mu_B B$ または $\Delta + \mu_B B$ ，下向きスピン状態 $|\downarrow\rangle$ は $\varepsilon = -\mu_B B$ または $\Delta - \mu_B B$ のエネルギーをとる． $n = 2$ の場合， Z および $\langle m \rangle$ を求めよ．
- (4) 問 (3) において $2\mu_B B = \Delta$ である場合に対し， $T \rightarrow 0$ における $\langle m \rangle$ を求めよ．

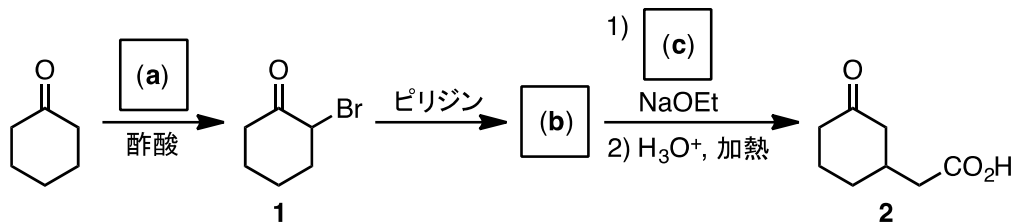


図

[II-04]

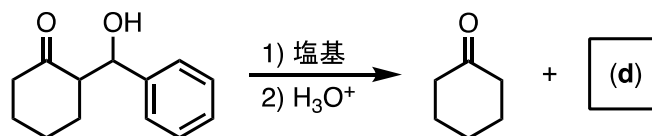
以下の設問に答えよ。

(1) シクロヘキサノンから化合物 **2** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。



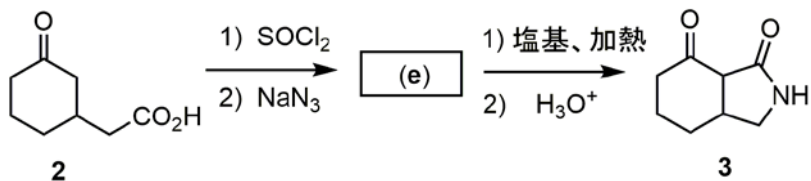
- ① 試薬 **(a)** と **(c)** を記せ。また、化合物 **(b)** の構造式を記せ。
- ② シクロヘキサノンから化合物 **1** が生成する反応の機構を記せ。

(2) 次に示す反応に関する以下の問①および②に答えよ。



- ① 化合物 **(d)** の構造式を記せ。
- ② この反応の機構を記せ。

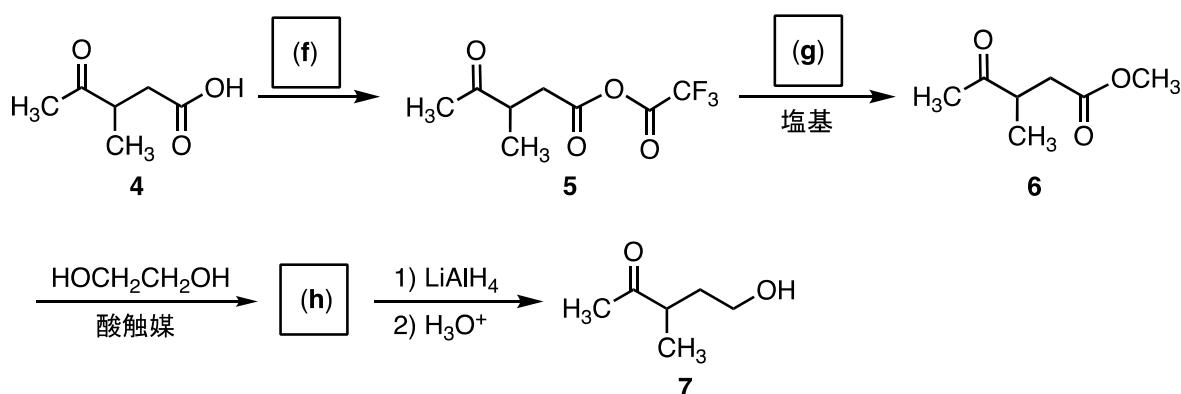
(3) 化合物 **2** から化合物 **3** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。



- ① 化合物 **(e)** の構造式を記せ。
- ② 化合物 **(e)** から Curtius 転位を経由して、化合物 **3** が生成する反応の機構を記せ。

(問題は次のページに続く.)

(4) ケトカルボン酸 **4** からケトアルコール **7** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。



- ① 試薬 **(f)** と **(g)** を記せ。また、化合物 **(h)** の構造式を記せ。
 ② この反応では **6** が単一生成物として得られる。その理由を、次に示すキーワードをすべて用いて 2 行以内で記せ。

脱離能 電気陰性度 非局在化

(5) マススペクトルにおいて m/z 180 に分子イオンピークをもち、次ページに示す ^1H NMR (測定溶媒：重クロロホルム) および ^{13}C NMR スペクトル (測定溶媒：重ジメチルスルホキシド) を示す有機化合物について、以下の問①～③に答えよ。

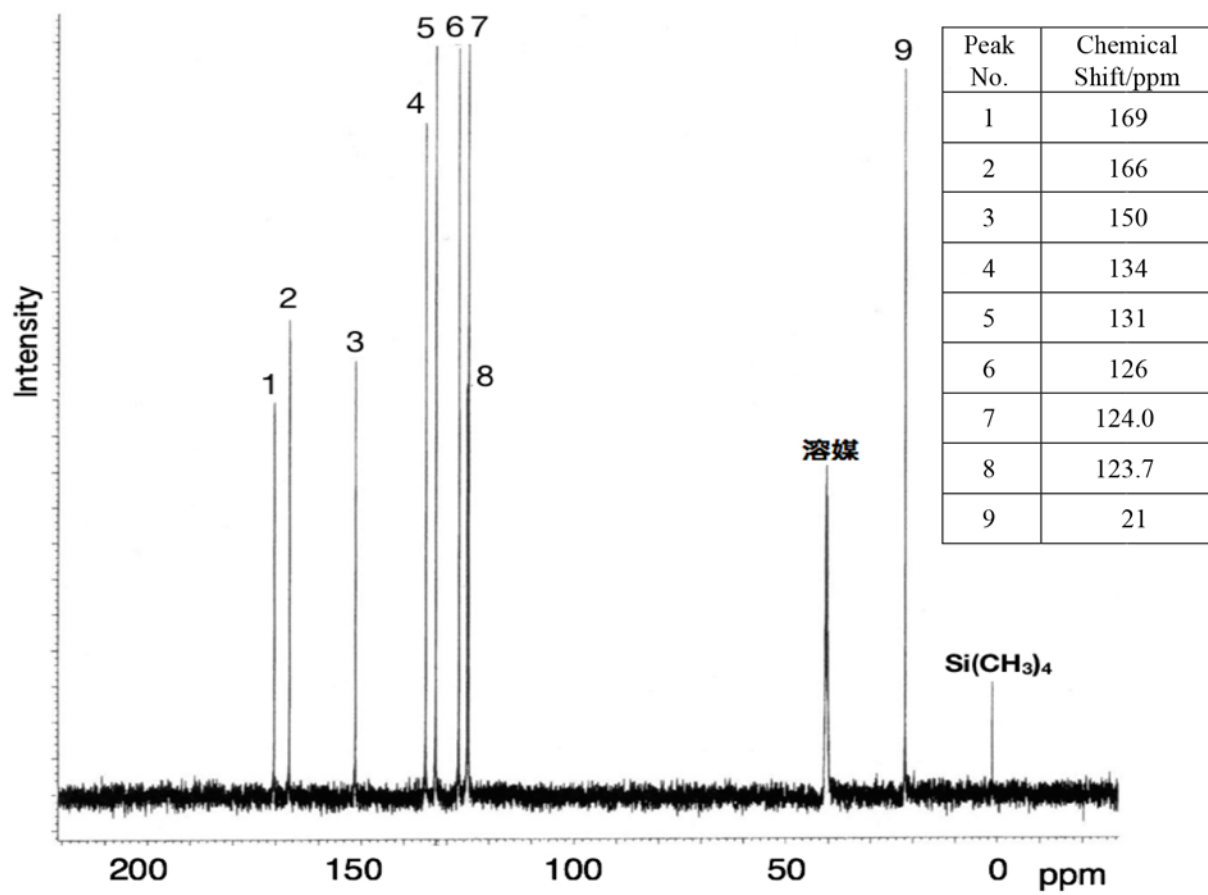
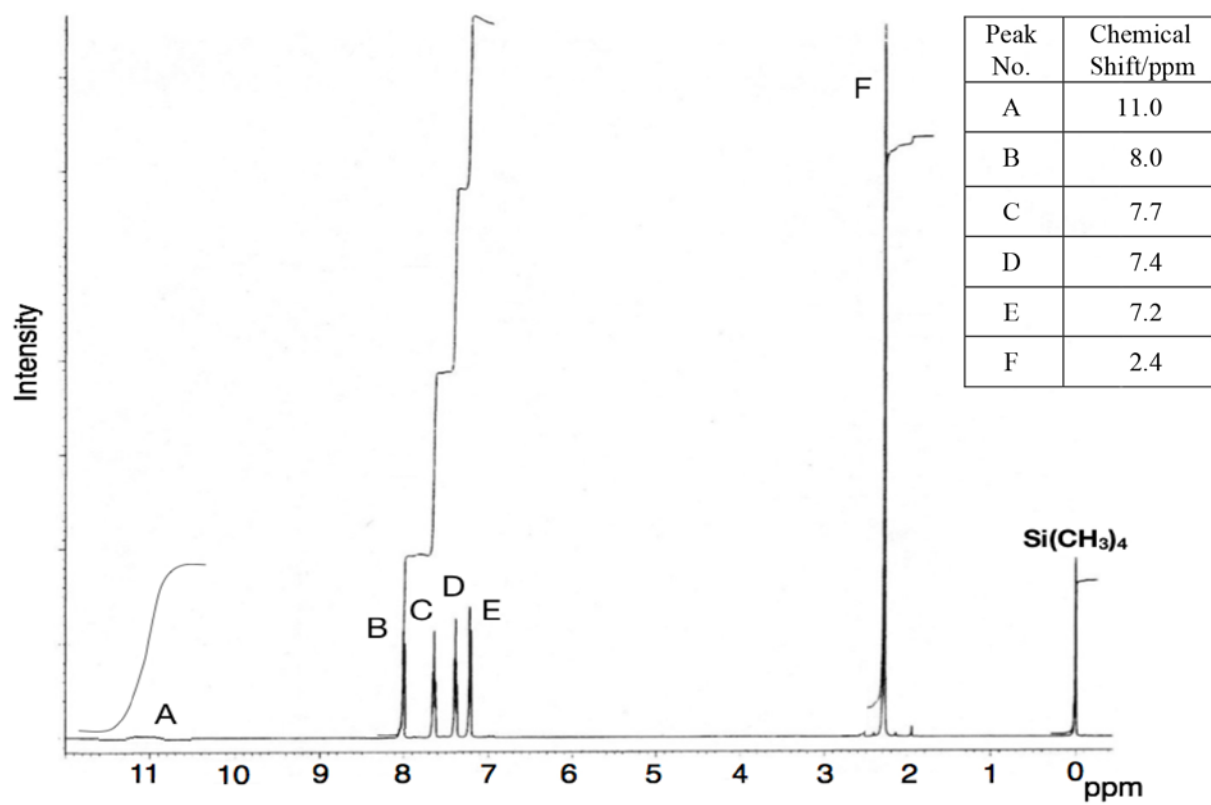
- ① この化合物は、 ^1H NMR スペクトルにおいて 11.0 ppm (Peak No. A) に幅広いピークをもち、IR スペクトルにおいて $3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ に幅広い吸収をもつ。これらのデータから、化合物分子中に存在が推測される官能基の名称を記せ。
 ② 最も単純なケトンであるアセトンは、IR スペクトルにおいて 1715 cm^{-1} にカルボニル基に由来する鋭い吸収をもち、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて 206 ppm のピークをもち、一方、この化合物は 2 つのカルボニル基 X と Y をもち、右の表に示す IR 吸収と ^{13}C NMR ピークをもつ。2 つのカルボニル基に結合していると推測される原子および原子団を、次に示す候補からそれぞれ 2 つずつ選び記せ。ただし、同じものを 2 つ選んでもよい。

	IR / cm^{-1}	^{13}C NMR / ppm
カルボニル基 X	1753	169
カルボニル基 Y	1695	166

アルキル基 酸素原子 炭素-炭素多重結合

- ③ この化合物の ^1H NMR スペクトルにおけるピーク B～E は、それぞれ 5 Hz 以上の結合定数で 1 つ以上のプロトンとスピン-スピン結合している。この化合物の構造式を記せ。

(問題は次のページに続く。)

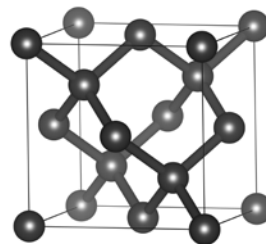


[II-05]

以下の文章を読んで、設問に答えよ。

14 族元素には、生命の根本である炭素，エレクトロニクスの根幹を成すケイ素，代表的な蓄電池である鉛蓄電池を構成する鉛など，人間社会で極めて重要な役割を果たす元素が多く含まれる．ここでは，14 族元素の単体および 14 族元素を含む化合物の性質について考える．

炭素の単体において典型的な 2 つの結晶形態である^(ア)ダイヤモンドとグラファイトは著しく異なる性質を示す．^(イ)ダイヤモンドの単位格子を右図に示す．この構造では各炭素原子が周囲の炭素原子と単結合を形成している．この結合は ① 軌道の重なりにより形成され，強固な共有結合性を示す．このことから，電気抵抗が極めて

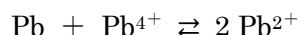


図

②．一方，グラファイトは ③ と呼ばれる炭素のシートが重なり合っていてできている．シート面内の σ 結合は ④ 軌道の重なりで形成され，各炭素原子は ⑤ 個の最近接原子と結合している．また平面に垂直な p 軌道は，重なり合って ⑥ 結合を形成し，その電子は面内に非局在化しているため，ダイヤモンドとは異なる電気抵抗特性を有する．^(ウ)標準状態 (298 K, 100 kPa) におけるダイヤモンドからグラファイトへの変換のギブズエネルギー変化は，約 $-2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である．さらにグラファイトは，炭素シートの層間に原子やイオンが入り込んだ^(エ)層間化合物をつくる特徴を有する．

ケイ素は，同じ原子どうしが鎖状につながる ⑦ と呼ばれる現象が見られ，これは炭素と共通する特徴である．一方，^(オ)標準状態で安定な二酸化物の構造は，炭素とケイ素との間で大きく異なる．立方晶ダイヤモンド構造をとるケイ素は，ドーピングによって p 型や n 型の ⑧ となり，メモリやプロセッサなどの集積回路，さらには^(カ)太陽電池などへ応用されている．

鉛は，他の 14 族元素にはあまり見られない酸化数 +2 が比較的安定であり，^(キ)鉛蓄電池においては次の反応が用いられている．



(1) ① から ⑧ に当てはまる言葉をそれぞれ記せ．

(2) 下線(ア)に示す，単体で互いに原子配列が異なる物質の呼称(a)を答えよ．また，ダイヤモンドとグラファイト以外に，炭素の単体で原子配列が異なる物質(b)を一つ答えよ．ただし物質 ③ を除く．

(3) 下線(イ)について，単位格子ひとつに何個の炭素原子が存在するか答えよ．また，図の立方晶単位格子の格子定数を $a = 3.6 \times 10^{-1} \text{ nm}$ とするとき，ダイヤモンドの密度 $\rho [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ を有効数字 2 桁で求めよ．ただし，炭素の原子量を 12，アボガドロ数を 6.0×10^{23} とする．

(問題は次のページに続く．)

- (4) グラファイトからダイヤモンドを製造する際に求められる条件を、下線(ウ)のエネルギー関係があること、グラファイトの密度が約 $2.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であること、ダイヤモンドはグラファイトと炭素の結合形態が異なること、の3点をふまえて、2行程度で説明せよ。
- (5) 下線(エ)について、波長 λ のX線を用いてX線回折法により測定したところ、グラファイトにイオンが入り込むと、シートの層間方向に対応する面間隔 d が広がることがわかった。このとき、回折が起きる条件において、結晶面とX線のなす回折角 θ は、どのように変化するか。ブラッグの式を用いて1行程度で説明せよ。
- (6) 下線(オ)について、標準状態では、 CO_2 は直線構造をもち、 SiO_2 はSiを中心とする四面体で構成される構造をもつ。この違いが生じる理由を、分子軌道と結合次数の観点から2行程度で説明せよ。
- (7) 下線(カ)について、太陽電池の原理を2行程度で説明せよ。ただし、電子、正孔(ホール)、pn接合という語句を用いよ。また、太陽電池に用いられる半導体のバンドギャップを狭めることにより、どのような効果が期待できるか、1行程度で説明せよ。
- (8) 下線(キ)の反応に関与する物質の標準生成ギブズエネルギーを下の表に示す。これを用いて、(キ)の放電反応式を記せ。また可逆電池としての起電力を有効数字3桁で求めよ。ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ とする。さらに、この起電力を水の分解電圧 1.23 V と比較し、(キ)が水溶液系の実用電池として作動する理由を1行程度で説明せよ。

表

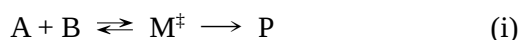
物質	PbSO_4	H_2SO_4	PbO_2	H_2O
標準生成ギブズエネルギー [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	-813.2	-744.2	-217.4	-237.2

[II-06]

以下の設問に答えよ.

- (1) 遷移状態理論(活性錯合体理論)に関する以下の文を読み, 問に答えよ. ただし, 物質 X のモル濃度を $[X]$, h をプランク定数, k をボルツマン定数, T を絶対温度, p を圧力, N_A をアボガドロ数とする.

反応物 A と B から P が生成する反応において, 遷移状態理論では反応物 (A と B) は活性錯合体 ($M^\ddagger$) と平衡になっていると仮定する.



活性錯合体の濃度 $[M^\ddagger]$ を平衡定数 $K^\ddagger$ (無次元) で表すと,

$$[M^\ddagger] = \frac{N_A kT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (\text{ただし } p^\ominus = 10^5 \text{ Pa})$$

と表される. また, 活性錯合体は遷移状態において振動(振動数 ν)していると仮定すると, P の生成速度 $d[P]/dt$ は $[A]$ と $[B]$ を用いて

$$d[P]/dt = \kappa \nu \times \boxed{(a)} = \nu \times \boxed{(a)} \quad (\kappa \text{ は透過係数, ここでは } 1 \text{ とする})$$

と表わすことができる. したがって, ν と $K^\ddagger$ がわかると, P の生成速度が求まる.

$M^\ddagger$ は実在の分子ではないため, 実験的には平衡定数 $K^\ddagger$ は得られない. そのため^(ア) 分子分配関数を使うことによって求める. q_X を X の標準モル分配関数とすると,

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{M^\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_0 / N_A kT} \quad \Delta E_0 = E_0(M^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (\text{零点エネルギーの差})$$

となる. ^(イ) $q_{M^\ddagger}$ のうち振動運動の分子分配関数を $q_{vM^\ddagger}$ とすると,

$$q_{vM^\ddagger} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (ii)$$

である. このことから, $q_{M^\ddagger}$ から振動運動の分子分配関数 $q_{vM^\ddagger}$ を除いたものを $\bar{q}_{M^\ddagger}$ とすると,

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} \frac{N_A \bar{q}_{M^\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_0 / N_A kT}$$

となる.

したがって, (i) 式全体の反応速度定数 k_{total} を

$$d[P]/dt = k_{\text{total}} [A][B]$$

とすると,

$$k_{\text{total}} = \boxed{(b)}$$

と求まる. 未知の ν を含まないこの式は, 遷移状態理論の体系化を行った化学者の名前にちなんで $\boxed{(c)}$ の式と呼ばれている.

(問題は次のページに続く.)

- ① 文中の (a) ～ (c) に適切な式または語句を入れよ.
- ② 下線(ア)の分子分配関数について以下の問に答えよ. 分子のエネルギー ε が $\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_V + \varepsilon_R$ (ε_T , ε_V , ε_R はそれぞれ並進, 振動, 回転のエネルギーを示す) であるとき, 並進, 振動, 回転の分子分配関数をそれぞれ q_T , q_V , q_R とすると, 分子分配関数 q が $q = q_T q_V q_R$ となることを示せ.
- ③ 下線(イ)について, $h\nu/kT \ll 1$ であることから (ii) 式が成立する. 以下の小問 (a), (b) に答えよ.
- (a) 振動のエネルギー準位差が $h\nu$ であるとき, 分子分配関数の定義から振動の分子分配関数 q_V を導出せよ.
- (b) (ii) 式が成立することを示せ. 必要であれば, 近似式 $e^x = 1 + x$ (ただし, $|x| \ll 1$) を用いよ.

(2) 以下の文を読んで、問①～④に答えよ.

メタナール (HCHO) の π 電子の分子軌道 ψ を, 炭素原子と酸素原子の $2p_z$ 軌道の線形結合で近似すると,

$$\psi = c_C \chi_C + c_O \chi_O$$

と表せる. ここで, c_C と c_O は実数の係数であり, χ_C と χ_O はメタナール分子面に直交し規格化された実関数の $2p_z$ 軌道である. 添字の C, O はそれぞれ炭素原子と酸素原子の係数や軌道であることを表している. この場合のハミルトニアンを $\hat{H}$ とすると, 分子軌道 ψ は次の固有値方程式を満たす.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

このときの各積分の値を以下のように定義する.

クーロン積分

$$\int \chi_C^* \hat{H} \chi_C d\tau = \alpha_C$$

$$\int \chi_O^* \hat{H} \chi_O d\tau = \alpha_O$$

共鳴積分

$$\int \chi_C^* \hat{H} \chi_O d\tau = \int \chi_O^* \hat{H} \chi_C d\tau = \beta$$

重なり積分

$$\int \chi_C^* \chi_O d\tau = \int \chi_O^* \chi_C d\tau = S$$

ここで, α_C と α_O は, それぞれ炭素原子と酸素原子のクーロン積分の値を表している. ただし, $\alpha_C < 0$, $\alpha_O < 0$, $\beta < 0$ である. エネルギー E は次式のように各積分の値で表せる.

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{c_C^2 \alpha_C + 2c_C c_O \beta + c_O^2 \alpha_O}{c_C^2 + c_O^2 + 2c_C c_O S}$$

(問題は次のページに続く.)

- ① エネルギー E の式に変分原理を適用すると、次の永年方程式が得られることを示せ.

$$\begin{vmatrix} \alpha_c - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_o - E \end{vmatrix} = 0$$

- ② ①の永年方程式にヒュッケル近似とメタナールのクーロン積分の値に $\alpha_c = \alpha$, $\alpha_o = \alpha + \beta$ を採用して、メタナールの全 π 電子エネルギーを求めよ.
- ③ メタナールの π 結合の特徴を、分子軌道の観点から図に描くとともに、2行程度で説明せよ.
- ④ メタナールとエテン ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の全 π 電子エネルギーの和を基準として、2-プロペナール ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) の π 電子の非局在化エネルギーを求めよ. なお、ヒュッケル近似による 2-プロペナールの π 電子エネルギーは $\alpha + 1.879\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - 0.347\beta$, $\alpha - 1.532\beta$, エテンの π 電子エネルギーは $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$ である.

[II-07]

以下の設問に答えよ。

(1) 以下の文章に関して、下記の間①～④に答えよ。

鎖状高分子からなる半結晶性固体を十分に低温から加熱していくと、温度上昇とともに **(a)** 状態であった非晶(質)部分が軟化し **(b)** 状態となる。ここで、**(c)** 体積の温度変化が **(d)** になる温度はガラス転移点 (T_g) と呼ばれ、一般に T_g の前後で比熱は **(e)** し、弾性率は **(f)** し、誘電率は **(g)** する。さらに昇温を続けると、結晶部分が融解し、この温度は **(h)** (T_m) と呼ばれる。

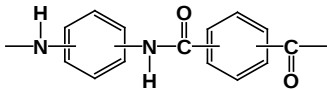
高分子の電氣的、機械的、光学的性質は、一般に T_g や T_m において大きく変化するため、高分子材料の実用的な耐熱性の向上には T_g や T_m の向上が重要となる。高分子の融解の **(i)** 変化を ΔE 、融解のエントロピー変化を ΔS とすると $T_m = \text{**(j)**}$ で表され、分子構造の対称性が高くない場合には $T_g \div \text{**(k)**}$ T_m の経験則が知られている。

① **(a)** ～ **(i)** に適当な用語、**(j)** に適当な数式、**(k)** に適当な分数を入れよ。なお、用語は下記の語群から選択せよ。ただし、同じ用語を複数回選択してもよい。

語群： 圧力、液晶、エンタルピー、温度、ガラス、過冷却、ギブズエネルギー、ゴム、固有、自由、増加(上昇)、体積、低下(減少)、軟化点、比熱、ファンデルワールス、不連続、ヘルムホルツエネルギー、融点、連続

- ② 高分子の ΔE は、おもに分子間相互作用によって支配される。 ΔE に影響を及ぼすおもな分子間相互作用の具体的な名称を 2 つあげよ。また、それらはどのような作用か、をそれぞれ 3 行程度で説明せよ。
- ③ 下表に全芳香族ポリアミドの 6 種の異性体の T_g と T_m を示す。これらのポリアミドにおける T_m の順序がおおよそ下記のような理由を、 ΔE と ΔS それぞれの要素に基づいて 3～5 行で説明せよ。
- ④ 下表におけるパラ／パラ異性体の T_g と T_m を、基本骨格を変えずに顕著に低下させるためには、どのような化学的修飾が有効と考えられるか、その具体的な方法を 2 つあげよ。また、それらが有効である理由をそれぞれ 3 行程度で説明せよ。これまでに報告例のない仮想的修飾でもよい。

表

	T_g (K)	T_m (K)
アミン成分 / 酸成分		
オルト / メタ	533	573
メタ / メタ	543	703
パラ / メタ	573	743
オルト / パラ	533	573
メタ / パラ	563	743
パラ / パラ	793	873

出典：「耐熱・絶縁材料」高分子学会編・共立出版 (1988)

(問題は次のページに続く。)

(2) 高分子の結晶に関する以下の問①～④に答えよ。

- ① イソタクチックポリプロピレン固体試料の密度を測定したところ、 $0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であり、重量分率としての結晶化度は 50 %であった。イソタクチックポリプロピレンの完全結晶の密度が $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であるとき、非晶の密度を求めよ。なお、計算過程も必ず記すこと。
- ② 密度測定以外で高分子材料の結晶化度を求める測定方法をひとつあげ、その測定に用いる装置の名称を記せ。また、測定手順と結晶化度の算出方法について 2 行程度で説明せよ。
- ③ ポリエチレンのキシレン希薄溶液を高温で調製したのち、 80°C に保ったまま放置すると溶液は白濁して結晶が析出してくる。この結晶の形態について模式図を描き、分子鎖の形状を含め、その特徴を 3 行程度で説明せよ。
- ④ イソタクチックポリプロピレンの分子鎖方向の結晶弾性率は、ポリエチレンに比べ、かなり低い。この理由を結晶中の分子鎖のコンホメーションの観点から 4 行程度で説明せよ。なお、模式図を描いて説明に用いてもよい。

[II-08] 金属物理学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (2) に答えよ。

結晶に波長 λ をもつ単色 X 線の平面波が入射している。結晶中の電子は、入射 X 線の ① により振動させられ、入射 X 線と ② 波長をもつ散乱 X 線を ③ 方向に放射する。原子 1 個からの散乱 X 線は、原子を構成する ④ からの散乱 X 線が重ね合わされたものであり、その強度は原子散乱因子 f で与えられる。散乱方向と入射 X 線の進行方向がなす角を 2θ とすると、 f は $\theta=0^\circ$ では ⑤ に比例し、 θ が増加すると単調に ⑥ する。

実格子の基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ と格子座標 x , y , z により、単位胞内の原子位置は、 $x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ と表される。一方、逆格子の基本ベクトルは $\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c} / V$, $\mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a} / V$, $\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b} / V$ と定義され、 (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} は ⑦ に等しい。ここで V は単位胞の体積である。

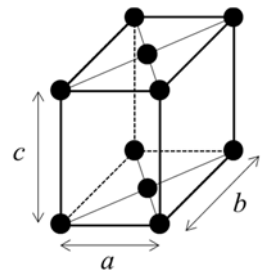
結晶を構成する多数の原子からの散乱 X 線が重ね合わされる場合、 d_{hkl} , λ , θ が ⑧ を満たすとき、回折 X 線が生じる。結晶の単位胞が、原子散乱因子が f である原子 n 個からなり、 j 番目の原子の格子座標を x_j , y_j , z_j とすると、 (hkl) 面による回折の結晶構造因子 F_{hkl} は次式で表される。

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

(1)以上の文中の ① ～ ⑧ に入る語句または数式として、正しいものを㉑～㉘の中から選べ。同じものを複数回選んでもよい。なお解答にあたっては 内の番号を明記せよ。

- ㉑ 最外殻電子, ㉒ 磁場, ㉓ 等しい, ㉔ 異なる, ㉕ 非弾性散乱, ㉖ 増加, ㉗ 減少, ㉘ 特定の, ㉙ 電場, ㉚ 中心力場, ㉛ 全電子, ㉜ あらゆる, ㉝ イオン価数, ㉞ 原子番号, ㉟ 比例, ㊱ 反比例, ㊲ 比電荷, ㊳ 不完全内殻, ㊴ $|\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*|^{-1}$, ㊵ $|\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*|$, ㊶ $|\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*|^2$, ㊷ $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$, ㊸ $2d_{hkl} \sin 2\theta = \lambda$

(2)図は、黒丸で示した単一元素からなる底心斜方構造である。この結晶からは 200, 040, 003 回折がいずれも $2\theta = \zeta$ において生じるとして、以下の問に答えよ。



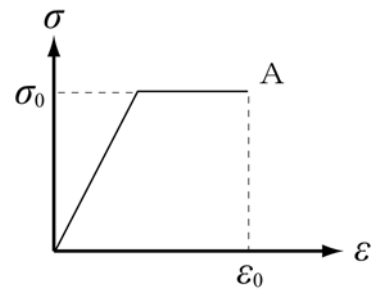
図

- ① d_{hkl} を a, b, c, h, k, l を用いて表せ。
- ② (110) 面の法線と $[110]$ がなす角を ϕ とする。 $\cos \phi$ を求めよ。
- ③ $\zeta = 90^\circ$ として a, b, c および λ を求めよ。ただし $V = 24 \text{ \AA}^3$ とせよ。
- ④ F_{hkl} を、 f と h, k, l を用いて表せ。また $F_{hkl} = 0$ となる条件を示せ。
- ⑤ F_{201} と F_{202} を、 f を用いて表せ。またそれらの絶対値の大小関係を理由と共に示せ。

[II-09] 材料強度学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (4) に答えよ。

ある金属材料の一軸引張試験を行なったところ、応力一定でひずみが増加する降伏点伸びが観察された。全ひずみ $\varepsilon = \varepsilon_0$ となる点 A で試験を中断した際の公称応力－公称ひずみ線図を図に示す。点 A での応力 σ は σ_0 、塑性ひずみ ε^p は ε_0^p とし、試験片平行部は均一変形しているものとする。



図

- (1) 図は、引張試験中の荷重 F 、試験片平行部の伸び量 Δl を σ と ε^p に換算することで作図されている。引張試験前の試験片平行部の断面積は A_0 、標点間距離は l_0 とする。 σ と F 、ならびに ε と Δl の関係式を文中の記号を用いて答えよ。
- (2) 降伏点伸びがあらわれる金属の強化機構の一つ挙げ、この強化機構の原理を簡単に説明せよ。
- (3) 図にならって公称応力－公称ひずみ線図を解答用紙に描き、外力がした塑性変形仕事 W の面積領域を斜線で示せ。ただし、全ひずみ、塑性ひずみ、弾性ひずみの違いがそれぞれ区別できるように ε_0 と ε_0^p を図中に明記せよ。
- (4) この金属材料の巨視的な塑性変形と微視的な転位のすべり運動には、 W について次式の関係が成り立つとする。

$$W = \int_V \sigma \varepsilon^p dV = \tau b L s \quad \text{式 (1)}$$

ここで、試験片平行部の体積を V 、転位にかかるせん断応力を τ 、転位のバーガースベクトルの大きさを b 、 V 内に分布する可動転位の全長を L 、転位の平均移動距離を s とする。

- ① $\varepsilon_0^p = 0.001$ のとき、 $\sigma_0 = 100 \text{ MPa}$ であった。 V 内で σ と ε^p は一様に分布しているとして、単位体積あたりの塑性変形仕事 $W/V [\text{J} \cdot \text{m}^{-3}]$ を求めよ。
- ② 式 (1) の両辺を V で割り、 W/V を転位密度 ρ を用いて記述せよ。ただし、解答には文中の記号を用いること。
- ③ $\rho = 10^{12} \text{ m}^{-2}$ であった。せん断応力 $\tau = 0.5 \sigma$ として、 $s [\text{m}]$ を求めよ。ただし、 $b = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする。

[II-10] 熱力学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (2) に答えよ。

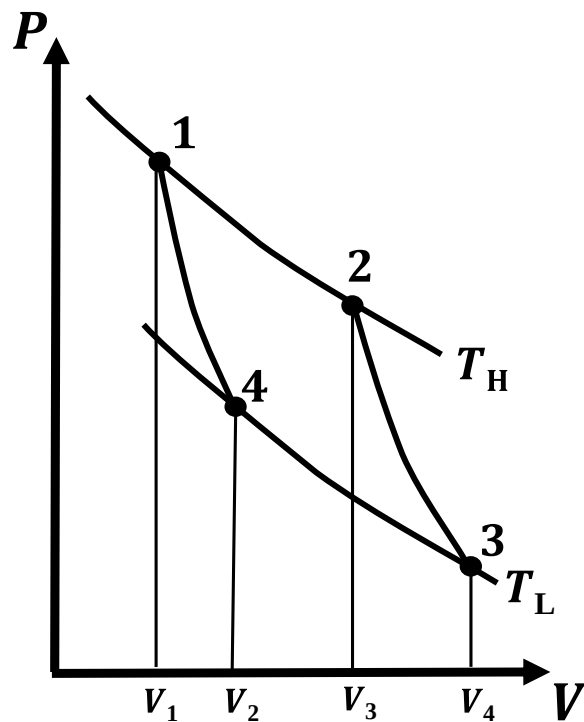
図は、理想気体を用いた熱サイクルの一つである [①] の圧力 P と体積 V の関係を示す。温度 T_H の高温熱源と温度 T_L の低温熱源を用意することにより、4段階の準静的変化を行わせるものである。図において断熱膨張過程は [②] であり、この過程では系の [③] が一定に保たれた状態で体積が変化する。一方、等温圧縮過程は [④] であり、この過程では系の [⑤] が一定に保たれた状態で体積が変化するため、系に [⑥] が与えられ [⑦] が放出される。

(1) 以上の文中の [①] ～ [⑦] に入る語句として、最も適切と思われる項目を以下の㉑～㉘から選べ。同じものを複数回選んでもよい。なお解答にあたっては [] 内の番号を明記せよ。

- ㉑ランキンサイクル、㉒スターリングサイクル、㉓カルノーサイクル、㉔オットーサイクル、
 ㉕ $1 \rightarrow 2$ 、㉖ $2 \rightarrow 3$ 、㉗ $3 \rightarrow 4$ 、㉘ $4 \rightarrow 1$ 、㉙熱、㉚仕事、㉛エントロピー、㉜温度、
 ㉝エンタルピー

(2) 圧力 P 、体積 V 、気体定数 R 、温度 T 及びモル数 n を用いて、理想気体の状態方程式を表すと $PV=nRT$ となる。また理想気体の定積熱容量を C_V とする。

- ① 図中の $1 \rightarrow 2$ の過程に対する仕事 W_{12} を求めよ。
 ② 図中の $2 \rightarrow 3$ の過程に対する仕事 W_{23} を求めよ。
 ③ 図中の $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ の熱サイクルに対する熱効率 η を求めよ。



図

[II-11] 有機材料物性

以下の設問に答えよ.

(1) ①～⑤から 3 つの項目を選び, それぞれ 100 字程度で説明せよ.

必要であれば図や式を用いてよい.

- ① 結晶性高分子の結晶弾性率を求める方法
- ② 結晶性高分子の平衡融点を求める方法
- ③ 結晶性高分子の長周期を求める方法
- ④ 結晶性高分子の広角 X 線回折における回折ピーク幅とそれを決める因子(両者の関係)
- ⑤ 高分子材料の応力緩和現象とクリープ現象

(2) ガラス転移温度が室温より高いある結晶性高分子を熔融状態から室温まで急冷し, 非晶フィルム(試料 A)を作製した. また, 試料 A を結晶化速度が最大となる温度で結晶化が十分に進行するまで熱処理し, 結晶化フィルム(試料 B)を作製した. 試料 A と試料 B の貯蔵弾性率の温度分散の違いについて述べよ. 必要であれば, 図を用いても良い.

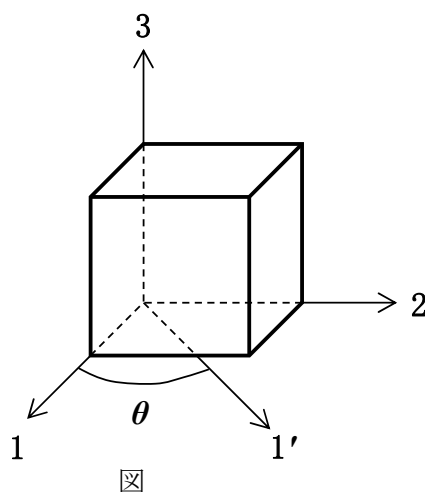
(3) 2 階テンソル成分の座標変換は次式で表される.

$$T'_{ij} = a_{ip} a_{jq} T_{pq} \equiv \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 (a_{ip} a_{jq} T_{pq})$$

ここで, T_{pq} , T'_{ij} は, それぞれ, 直交座標系 $\Sigma(x, y, z)$, $\Sigma'(x', y', z')$ に関する 2 階テンソル T の成分である. また, a_{mn} は Σ から Σ' への座標変換の行列 $A = [a_{mn}]$ の成分である.

図に示す立体は立方体の材料であり, 1, 2, 3 の方向に, それぞれ, ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} のひずみ(2 階テンソル量)が生じている. すなわち, 生じているひずみは次式で表される.

$$[\varepsilon_{pq}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

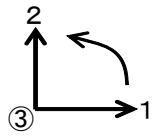


図の $1'$ 方向(3 に垂直で, 1 から 2 に向かって角度 θ の方向)のひずみを求めよ.

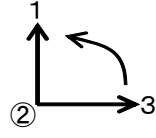
(問題は次のページに続く.)

< ヒント > 回転の座標変換行列

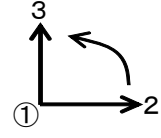
(○で示した軸を回転中心とし、矢印の方向に角度 θ だけ回転)



$$[a_{mn}] = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



$$[a_{mn}] = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}$$



$$[a_{mn}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

[II-12]

ペロブスカイト型構造をもつ酸化物に関する下の問(1)～(3)に答えよ.

- (1) 次の文章中の空欄①～⑩に最も適する用語, 数字, 記号, 化学式を下の枠から選び, 文章を完成せよ.

ペロブスカイト型構造は化学式が ① で表され, この構造をもつ代表的な酸化物に, 室温で ② 晶系に属するチタン酸ストロンチウムや ③ 晶系に属するチタン酸バリウムがある. チタン酸ストロンチウムの結晶構造では Sr^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} の各イオンがそれぞれ単位格子の ④, ⑤, ⑥ の位置にあり, Sr^{2+} イオンは ⑦ 個の O^{2-} イオンに囲まれ, Ti^{4+} イオンは ⑧ 個の O^{2-} イオンに囲まれている. 室温で ③ 晶系に属するチタン酸バリウムも, 温度を上げていくと相転移し, ② 晶系に属する結晶となる. ② 晶系の対称要素として, 方向指数 ⑨ で表される方向に ⑩ 軸があり, この対称要素は ③ 晶系には無い.

AB_2X_5 ABX_3 A_2BX_4 単斜 直方(斜方) 三方 正方 立方 頂点 面心 体心 底心 各辺の中点 3 4 6 8 12 $\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$ 2 回回転 3 回回転 4 回回転 6 回回転

- (2) チタン酸ストロンチウムのブラベ格子と単位構造(基本構造)を図示せよ.
- (3) チタン酸ストロンチウムに対して X 線回折を行うと, 001 回折の X 線強度が 002 回折の X 線強度より小さい. この理由について, 回折 X 線の強度が結晶構造因子 (F_{hkl}) の 2 乗に比例することをふまえて説明せよ. ただし, F_{hkl} は

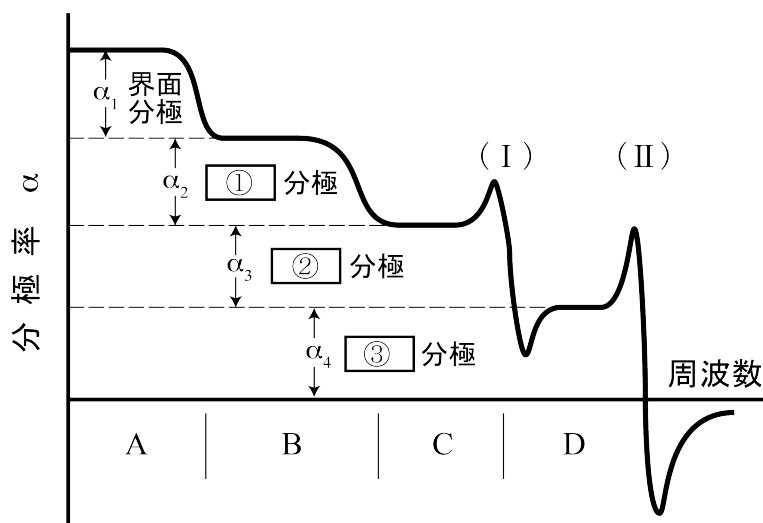
$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

で表され, f_j は単位格子内の j 番目の原子の原子散乱因子であり, j 番目が Sr, Ti, O のとき, それぞれの f_j を 38, 22, 8 とする. また, i は虚数 ($i^2 = -1$), h, k, l は回折指数, x_j, y_j, z_j は単位格子内の j 番目の原子の分率座標である.

[II-13]

物質に電場を作用させると分極が生じる。下図は、物質に電場を作用させた際に生じる分極率 α の周波数依存性の模式図である。下記の文章を読み、下の問(1)～(4)に答えよ。

- (1) 物質に作用させる電場の周波数が低い場合(図中 A), 分極率は大きく4つの因子 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ の和と考えることができる。図中の空欄①～③に最も適する言葉を入れよ。
- (2) 液体で α_2 の大きい物質は, B の周波数領域で電場に対してどのように振る舞うかを, 模式図と文章で説明せよ。
- (3) A から C の周波数領域で生じる分極を利用したさまざまな素子がある。固体物質でこれらの分極を用いている素子を一つ挙げ, その機能は物質の持つどのような分極特性から生じるのかを, 模式図と文章で説明せよ。
- (4) 周波数が大きな領域(図中 D)では, 極大と極小を持った大きな変化が二つの周波数領域で観測される(図中の I と II)。この領域の周波数で振動する電場は電磁波であり, 光学的現象と密接に関係している。I と II はそれぞれどのような現象によって生じるのか, それぞれの現象を表す名前とそれぞれの機構を塩化ナトリウムまたはダイヤモンドを例として説明せよ。



図