

物質科学専攻 数学

数学第 1 問

連続関数列 $\{u_n\}_{n=1}^{\infty}$ が区間 $[a, b]$ で一様収束している。このとき、次の問いに答えよ。

(1) $u_{\infty}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} u_n(x)$ とおくと $u_{\infty}(x)$ は $[a, b]$ 上で連続であることを示せ。

(2) 次の等式を示せ。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b u_n(x) dx = \int_a^b u_{\infty}(x) dx$$

数学第 2 問

\mathbb{C} を複素平面とする。 $D = \mathbb{C} - \{x \mid x \text{ は実数、} x \leq 0\}$ 上の関数 $f(z)$ を

$$f(z) = \log |z| + i \operatorname{Arg} z$$

により定義する。次の問いに答えよ。

(1) $f(z)$ は D 上で解析関数であることを示せ。

(2) $f(z)$ は \mathbb{C} 全体に 1 価解析関数として拡張出来ないことを示せ。

数学第 3 問

4 元数全体の集合

$$\mathbb{H} = \{a + bi + cj + dk \mid a, b, c, d \in \mathbb{R}, i^2 = j^2 = k^2 = -1, ij = -ji = k\}$$

は環をなすことを証明せよ。

数学第 4 問

$(X, (\cdot, \cdot))$ を内積空間とする。次の問いに答えよ。

(1) $u \in X$ に対し $\|u\| = \sqrt{(u, u)}$ と定めると、 $\|\cdot\|$ はノルムの公理を満たすことを示せ。

(2) 中線定理 $\|u + v\|^2 + \|u - v\|^2 = 2(\|u\|^2 + \|v\|^2)$ が成り立つことを示せ。

(3) 次を示せ。

$$(u, v) = \frac{1}{4} (\|u + v\|^2 - \|u - v\|^2 + i\|u + iv\|^2 - i\|u - iv\|^2)$$

物質科学専攻 専門科目

物理 第1問

下図のように、厚みの無視できる導体でできた、半径がそれぞれ a と b ($a < b$) で長さが L の二重円筒が、同軸となるように真空中におかれている。真空中の誘電率を ϵ_0 として以下の問いに答えよ。ただし、 L は a, b に比べて非常に大きく、両端での電場、磁場の乱れは無視できるものとする。

- 問1. 図のように、一端に起電力が V で内部抵抗の無視できる電池をつないだところ、外筒には $-Q$ 、内筒には Q の電荷が現れた。中心軸からの距離が r ($a < r < b$) の点の電場の大きさを Q, L, r, ϵ_0 を用いて表せ。
- 問2. 電荷 Q を V, a, b, L, ϵ_0 を用いて表せ。
- 問3. さらに、抵抗 R を用いてもう一方の端で二つの導体をつないだところ、外筒には軸方向左向きに I 、内筒には右向きに I ($V = RI$) の電流が流れた。このとき、中心軸からの距離が r ($a < r < b$) の点の磁場の大きさを I, r を用いて表せ
- 問4. 上の問いと同じ点におけるポインティング・ベクトル $\vec{E} \times \vec{H}$ (ただし、 \vec{E}, \vec{H} はそれぞれ電場ベクトルと磁場ベクトル) の向きを示し、その大きさを、 V, I, a, b, r を用いて表せ。
- 問5. この二重円筒を中心軸に垂直な平面で切った断面を考える。外筒と内筒には含まれた面 ($a < r < b$ を満足する点でできたドーナツ状の面) 上でポインティング・ベクトルの軸方向の成分を積分せよ。その結果は何に等しくなるか、ポインティング・ベクトルの物理的意味に基づいて論ぜよ。

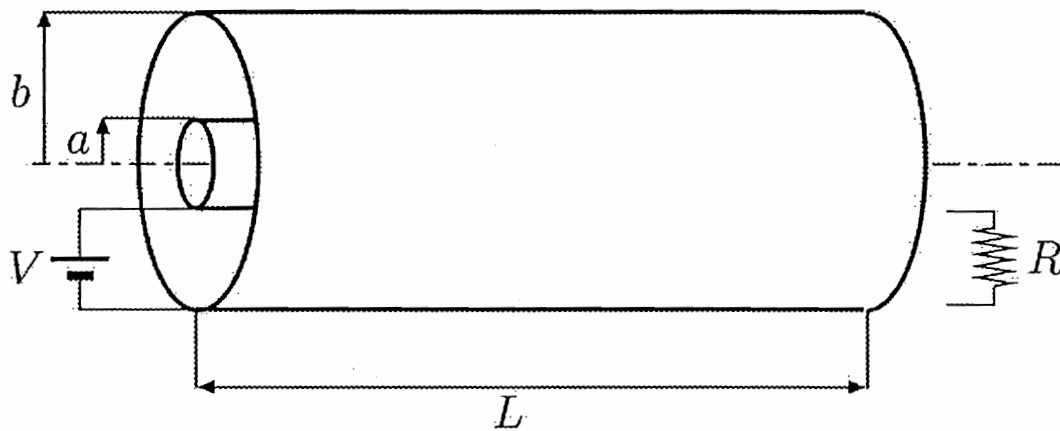


図1

物質科学専攻 専門科目

物理 第2問

結晶におけるブラッグの回折条件は、格子面間隔を d 、X線の波長を λ 、ブラッグ角を θ_B 、回折次数を m とすると、通常

$$2d \sin \theta_B = m\lambda \quad (1)$$

と書けることは良く知られている。しかし厳密には回折条件はX線の結晶中での屈折を考慮する必要があり、この時のブラッグ角を θ'_B として、X線の結晶中での屈折を考慮した回折条件を求めてみよう。ただし、結晶によるX線の吸収は無視し、真空中の屈折率 n_1 は $n_1 = 1$ 、結晶の屈折率 n_2 は $n_2 = 1 - \delta$ とする (δ は正で、 $\delta \ll 1$)。

- 問1. スネルの法則（屈折の法則）を、屈折率が n_1 の媒質から屈折率が n_2 の媒質に入射する場合について図と式を用いて説明せよ。ただし、 $n_1 > n_2$ とし入射角を θ_i 、屈折角を θ_r と表記せよ。
- 問2. 図2は真空中から結晶へX線が入射する様子を示している。O点へ入射する光線AOと屈折光OPについて、スネルの法則を用いて $\cos \phi = \frac{\cos \theta'_B}{1 - \delta}$ となることを示せ。
- 問3. OPの長さを ϕ と d を用いて表せ。
- 問4. QRの長さを θ'_B 、 ϕ 、 d を用いて表せ。
- 問5. 位相がそろって波が強め合う回折条件は、 $2 \text{ア} \text{OP} - 2 \text{イ} \text{QR} = m\lambda$ である。 ア と イ を求めよ。
- 問6. 問5の式からX線の結晶中での屈折を考慮した回折条件は

$$2d \sin \theta'_B \left(1 - \frac{\delta}{\text{ウ}}\right) = m\lambda \quad (2)$$

となる。(2)式の ウ を θ'_B を用いて表せ。ただし、 $\delta \ll 1$ とし、必要なら $\sqrt{1 - \alpha} = 1 - \frac{\alpha}{2}$ ($\alpha \ll 1$)を用いてよい。

- 問7. $\theta'_B = \theta_B + \Delta\theta$ ($\Delta\theta \ll 1$) とおいて、 $\delta = 1.73 \times 10^{-5}$ で $\theta_B = \frac{\pi}{4}$ の時の(1)式と(2)式のブラッグ角のズレ量 $\Delta\theta$ を見積もれ。ただし、 $m = 1$ とする。

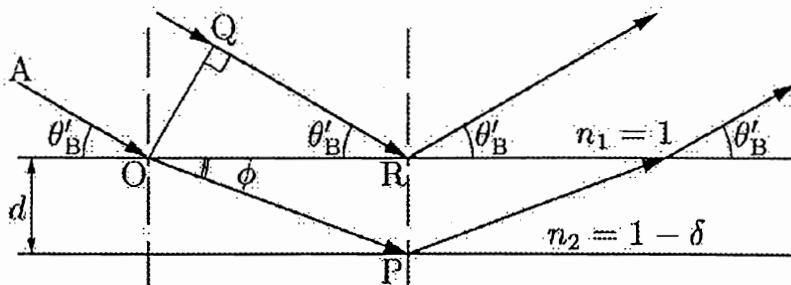


図2

物質科学専攻 専門科目

物理 第3問

1次元系において原点に中心を持つ δ 関数型ポテンシャル $V(x) = V_0\delta(x)$ による散乱状態を考える (V_0 は実数)。粒子の質量及び \hbar (プランク定数/ 2π) を1として以下の問いに答えよ。

- 問1. エネルギー固有値を E として定常状態のシュレディンガー方程式を書け。
- 問2. ϵ を正の微小量とすると、問1のシュレディンガー方程式を $-\epsilon$ から ϵ まで積分する事により (波動関数 $\Psi(x)$ は連続である事に注意)、原点近傍での $\frac{d}{dx}\Psi(x)$ の値の飛びを求めよ。
- 問3. $x = -\infty$ から波数 k の平面波が x の正の向きに入射している状態を考える。この時の波動関数を
- $$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} - Re^{-ikx} & x < 0 \\ Te^{ikx} & 0 < x \end{cases}$$
- として R, T を求めよ。
- 問4. $|R|^2$ と $|T|^2$ の満たす関係式を書き、物理的に解釈せよ。
- 問5. T の位相部分を $e^{-i\phi}$ とする時、 ϕ を k, V_0 を用いて表せ。また R, T を ϕ の関数として表せ。(但し $-\frac{\pi}{2} < \phi < \frac{\pi}{2}$ とする。)
- 問6. 透過率を ϕ の関数として表せ。
- 問7. ϕ が正または負の値を取るそれぞれの理由を物理的に説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第4問

z -方向の大きさ B の外部磁場中におかれた2個の $\frac{1}{2}$ スピン \hat{S}_1, \hat{S}_2 を考える。ここで、 $\hat{\cdot}$ は演算子であることを意味しているものとする。この2スピン間に交換相互作用 $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ ($J > 0$) がはたらいている場合、この系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B B(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})$$

と与えられる。ただし、 g は、 g -因子、 μ_B はボーア磁子 ($\mu_B > 0$) である。この系が温度 T の熱浴と熱平衡にあるとして以下の各問いに答えよ。ただし、ボルツマン定数を k とし、 \hbar (プランク定数/ 2π) を1とせよ。

- 問1. 全スピンを $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ とおいたとき、 $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ は、 \hat{S} を用いて、 $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}\hat{S}^2 - \frac{3}{4}$ と表されることを示せ。
- 問2. 全スピンの大きさ S とその z -成分 \hat{S}_z の固有値 m により、ハミルトニアンの固有値 $E(S, m)$ は決まる。全ての可能な S および m に対して $E(S, m)$ を求めよ。
- 問3. この系の自由エネルギー $F(T, B)$ は、分配関数 $Z = \text{Tr} [e^{-\beta\hat{H}}]$ ($\beta = \frac{1}{kT}$) から、 $F(T, B) = -kT \log Z$ により求められる。 $F(T, B)$ の表式を求めよ。
- 問4. 帯磁率 $\chi(T)$ (温度の関数) は、 $\chi(T) = - \left[\frac{\partial^2 F(T, B)}{\partial B^2} \right]_{B \rightarrow 0}$ により求められる。
- 1) $M(T, B) = - \frac{\partial F(T, B)}{\partial B}$ を計算し、 B について1次までの近似式を求めよ。
 - 2) 上の結果を用い、 $\frac{M(T, B)}{B}$ から $\chi(T)$ を求めよ。
- 問5. 前問で求めた帯磁率 $\chi(T)$ の
- 1) $kT \ll J$ のときの近似を行い、その結果を物理的に説明せよ。
 - 2) $kT \gg J$ のときの近似を行い、その結果を物理的に説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 1 問

図は 2 種の液体、X, Y の相互溶解度曲線を表す。この図を見て下問の答を回答欄に記せ。
 なお、図中の領域を次のように定義する。

- I: 曲線 OAP の外側で温度 T_c 以下の領域
- II: 曲線 OAPCQ の内側の領域 (A, C は温度 T_1 と相互溶解度曲線との交点)
- III: 曲線 PCQ の外側で温度 T_c 以下の領域
- IV: 温度 T_c 以上の領域

(1) 次の記述のうち各領域に当てはまるものの記号を選択せよ (複数可)。

- ア. Y の任意の濃度に対し均一な溶液。 イ. X が Y に飽和した溶液。
- ウ. Y が X に飽和した溶液。 エ. 2 相に分離する。
- オ. X を溶媒とする均一な溶液。 カ. Y を溶媒とする均一な溶液 キ. 単一相

(2) A 点での Y の重量濃度(相対値)を Y_A とする。溶液全量 100g の時 溶媒 X 中の Y の重量を表せ。

(3) Y の重量濃度(相対値)が Y_B の時、 T_1 との交点を B とする。溶液全量 100g の時の溶媒 X 中の Y の重量を表せ。

(4) P 点付近で見られる現象を何というか。またその現象を説明せよ。

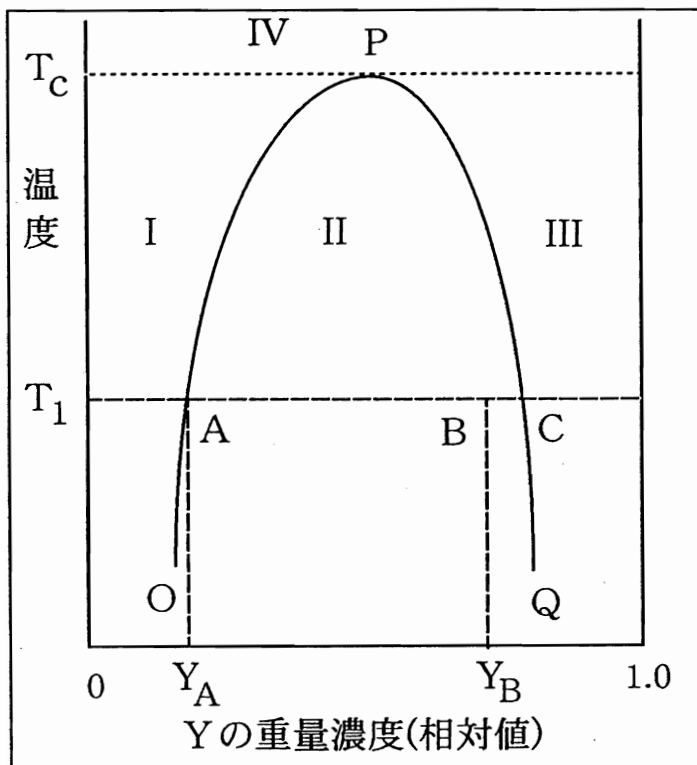
(5) 溶解エンタルピー ΔH は飽和溶液の重量モル濃度を m , 絶対温度 T , 気体定数 R により

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln m}{dT} \quad \text{で与えられる。Y の分子量を } M_Y \text{ とおいて、温度 } T_1 \text{ での溶媒 X に対す}$$

る Y の溶解エンタルピーを相互溶解度曲線より求めたい。A 点での溶解度曲線の勾配を S

とおいて回答欄に適宜式を記入せよ。重量モル濃度の定義、溶媒 1kg 中の溶質の物質質量、と

重量濃度の定義、溶液 1kg 中の溶質の重量、とから重量濃度 $w = g(m)$ と表される。これを逆に解いて $m = f(w)$ とおくと結局上の式を関数 $f(w)$ で表せる。更に df/dw を与えられたパラメータで表すことが出来、最終的に ΔH を R, T, S, Y_A で表現できる。



物質科学専攻 専門科目

化学 第 2 問

問 1. 立方晶系のスピネル型構造をとる遷移金属酸化物 AB_2O_4 について、単位格子の断面図（高さ方向に $1/8$ 毎に描く）を図 2-1 に示す。図 2-1 中の A と B の位置を遷移金属イオンが占める。以下の問いに答えよ。

- (1) A と B の位置の遷移金属イオンは、酸素イオンによってどのように取り囲まれているか、その配位数と形を答えよ。
- (2) Co_3O_4 もスピネル型構造をとる。コバルトイオンをその酸化数で区別した場合、どのような組成式で表せるか、酸化数を含めて組成式を記せ。
- (3) A と B の位置を遷移金属イオンが占めた場合、それぞれの d 軌道の配位子場分裂の様子を図に描け。
- (4) スピネル型構造をとる $MnCr_2O_4$ では、マンガンイオンは A の位置を、クロムイオンは B の位置を占める。この理由を配位子場安定化エネルギーから簡潔に説明せよ。ただし、Cr は 24 番元素である。

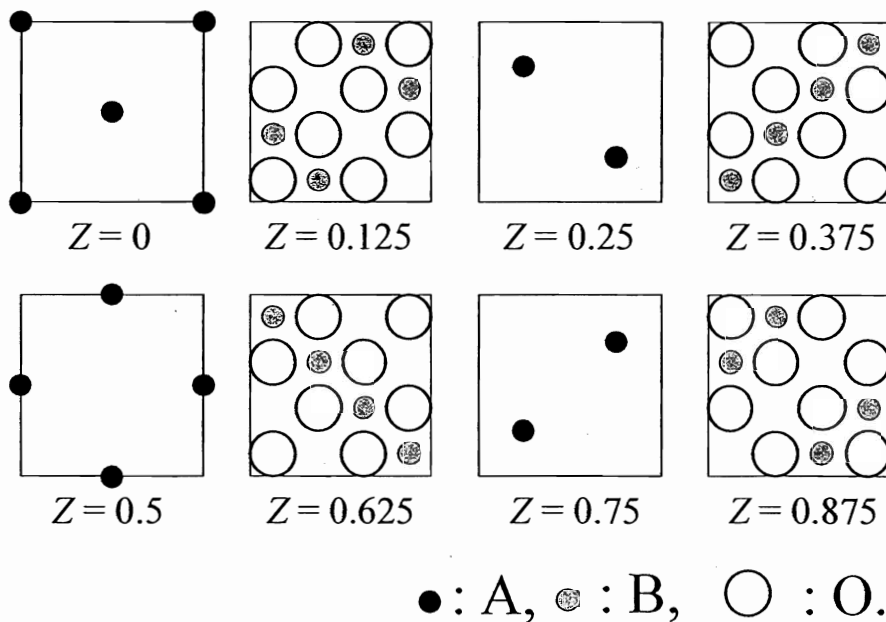


図 2-1 スピネル型化合物の結晶構造の断面図.

化学 第2問 つづき

問2. Cu^{2+} を含む水溶液にアンモニア水を加えると、速やかに反応が起こり Cu^{2+} に配位している水分子は NH_3 に置換される。このときに生成する $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ の割合を NH_3 の濃度に対して計算したものを図2-2に示す。以下の問いに答えよ。

- (1) どのような反応が起こっているか、化学平衡式で示せ。ただし、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ が生成する化学平衡式まで記せ。
- (2) 2.6 mgの $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ を 8 dm^3 の水に溶かした。この水溶液中では、 Cu^{2+} イオンは主としてどのような錯体イオンとして存在するか、答えよ。
- (3) (2)の水溶液に、 NH_3 の濃度が 10^3 mol dm^{-3} 、 10^1 mol dm^{-3} になるようにアンモニア水を加えた。それぞれの NH_3 濃度の水溶液中では、銅イオンはどのような錯体イオンとして存在するか、化学式で示せ。また、それらの割合を図2-2を用いて求めよ。ただし、有効数字は1桁でよい。
- (4) (2)の場合について、逐次安定度定数 k_1 を図2-2を用いて求めよ。ただし、有効数字は1桁でよいが、計算式も示せ。

注) $1 \text{ dm}^3=1$ リットル、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ の化学式量 = 263.79。

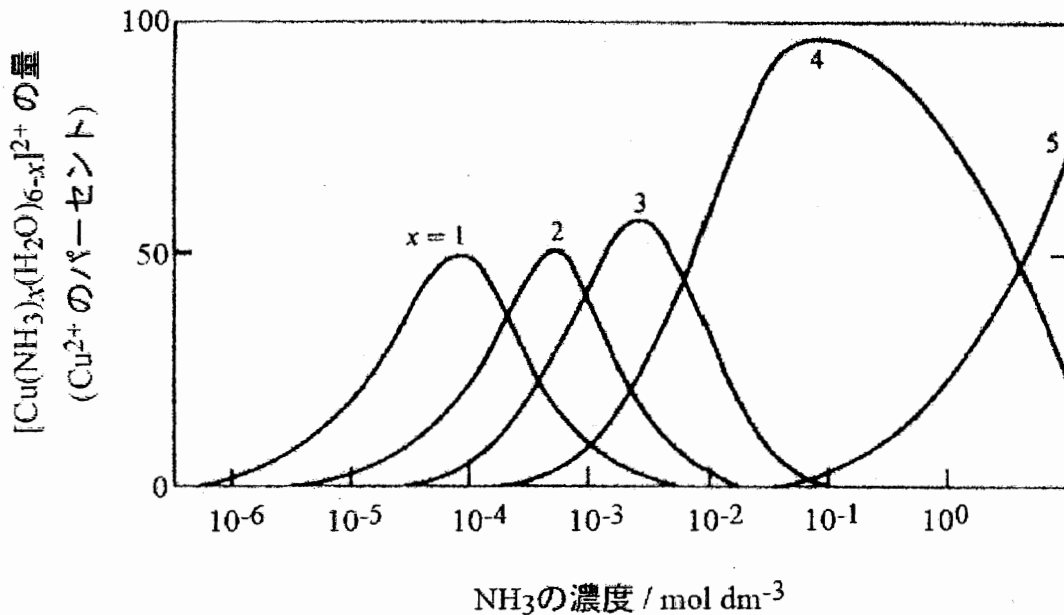


図2-2 NH_3 の濃度に対する $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ の割合。

物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

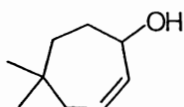
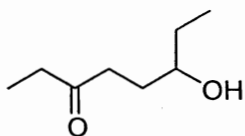
問 1. 下記の化合物の IUPAC 名称を構造式に、構造式を英語の IUPAC 名称に直せ。

(a) 3-bromo-2-chlorophenol

(b) 4-hydroxy-3-methoxybenzenecarbaldehyde

(c)

(d)



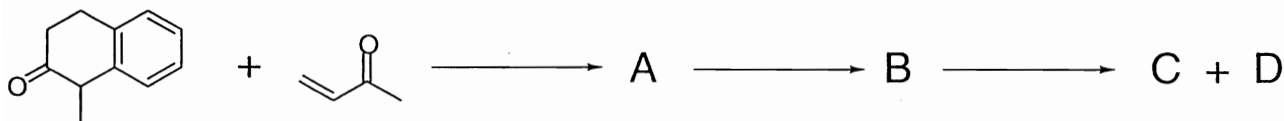
問 2. ベンゼンに硫酸存在下、1-ブタノールを反応させた。次の問に答えよ。

(a) 最初に生成する化合物の組成式は $C_{10}H_{14}$ である。この反応の名称を示せ。

(b) 最初に生成する化合物の構造式を示せ。複数の化合物が生成可能な場合は主生成物を示せ。

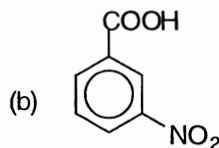
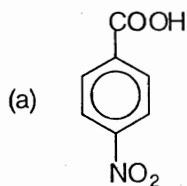
(c) 反応をさらに進行させると $C_{14}H_{22}$ の生成物が得られる。その構造式を示せ。複数の化合物が生成可能な場合は主生成物を示せ。

問 3. 下式に示す 2 つの化合物の混合物に塩基を作用させて生成する最初の化合物 A の構造式を示し、なぜその化合物が最もできやすいかを 30 字以内で説明せよ。



さらに反応時間を延ばすと化合物 A は化合物 B に変化し、さらに加熱すると化合物 C と D が生成する。それぞれの化合物を構造式で示せ。

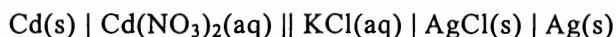
問 4. 次の 2 つの化合物のうち、酸としてより強い化合物を記号で示し、その理由を説明せよ。説明には図を用いてもかまわない。



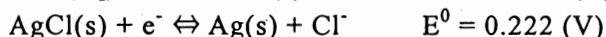
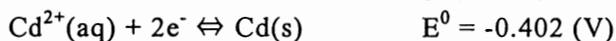
物質科学専攻 専門科目

化学 第4問

問1. 次のように組み立てられたガルバニセル(電池)がある。



このセルについて以下の問いに答えよ。標準電位 (E^0) は次の通りとする。



(1) 自発的に進行する酸化還元反応を記し、相当する標準起電力(標準セル電圧)を求めよ

(2) (1)の酸化還元反応の 25°Cにおける平衡定数の対数値 ($\log K$) を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、 R を気体定数、 T を絶対温度、 F をファラデー定数としたとき、25°Cにおいて、 $2.303RT/F = 0.059 \text{ (V)}$ とする。

問2. $1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/l)}$ HCl 水溶液の pH はほぼ 2.0 であるが、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ HCl 水溶液の pH は 6.8 であり、7.0 とはならない。この理由を溶液中イオンバランス(マスバランスおよびチャージバランス)の式から説明しなさい。

問3. ある酸塩基指示薬(HIn)を pH7 の水に 10^{-5} (mol/l) になるように溶解し、長さ 1cm のセルを用いて紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、波長 600nm の位置に吸収が現れ、その吸光度(A)は 0.2 であった。この指示薬を 0.1 (mol/l)水酸化ナトリウム水溶液に同じ濃度で溶解して同様の測定をしてみると、同じ波長における吸光度は 1.0 に増加していたが、0.01 (mol/l)水酸化ナトリウム水溶液に溶解しても 0.1 (mol/l)の場合と全く同じスペクトルが得られた。

(1) 溶液中の総指示薬濃度を C 、脱プロトン化学種 (In^-) のモル吸光係数を ϵ 、酸解離定数を K_a 、セル長を 1cm とした場合、吸光度 A と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の関係を式で示せ。

(2) この試薬の脱プロトン化学種 (In^-) のモル吸光係数を計算しなさい。

(3) 上記実験が終了した時点で、この指示薬の酸解離定数 ($\text{p}K_a$) はどの程度の範囲にあることが予測されるか? また、この試薬の $\text{p}K_a$ を正確に求めたい場合、この実験以降、どのような実験をすればよいか?

問4. 液体クロマトグラフィーに関する下記の問いに答えよ。

(1) 下記の文章の (A) ~ (E) に入る言葉を語群から選び、書きなさい。

逆相液体クロマトグラフィーでは一般に、(A) を修飾したシリカゲルを (B) として用いる。液体クロマトグラフィーの検出器は試料によって使い分けることが多い。(C) は紫外・可視領域に吸収を持つ物質の分析、(D) はイオン性物質の分析に適しており、双方とも古くから汎用検出器として用いられてきた。また、万能検出器として (E) もよく用いられるが、一般に感度が低い。

- (a) 質量検出器 (b) 電気伝導度検出器 (c) 紫外・可視吸収検出器 (d) 屈折率検出器
(e) 蛍光検出器 (f) シラノール基 (g) オクタデシル基 (h) ベンゼンスルホン酸基 (i) 固定相
(j) 移動相

(2) ベンゼン、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、アントラセンを含む混合試料を、逆相高速液体クロマトグラフィーで分離した結果、クロマトグラムに3つのピークが現れた。最も保持時間の長い成分と、最も保持時間の短い成分はどの物質であると考えられるか? また、その理由を書きなさい。