

## 物質科学専攻 専門科目

### 数学第1問

三角関数  $\sin x$  を複素平面に解析的に拡張し (ヒント: オイラーの公式を利用せよ)、その拡張された関数の絶対値は 1 を超えることもあることを示せ。

### 数学第2問

$V^{(n)}$  を実  $n$  次元ベクトル空間とする. このとき  $A$  を  $V^{(n)}$  から  $V^{(n)}$  への線形写像で  $A^2 = -E_n$  ならば  $n$  は, 偶数であることを示せ (ここで  $E_n$  は  $n$  次単位行列) .

### 数学第3問

$G$  を群として  $H$  をその部分群とする. そして  $a$  を  $G$  の元とする. すると  $aHa^{-1}$  は,  $G$  の部分群となることを示せ.

### 数学第4問

$$\Omega = \{(x, y, z) \mid 6x + 3y + 2z \leq 6, x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0\}$$

とする. このとき

$$I = \iiint_{\Omega} 2z \, dx \, dy \, dz$$

を求めよ.

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第 1 問

質量  $M$  の太陽から万有引力を受けている質量  $m$  の惑星の運動について考察する。ただし、 $M \gg m$  として、太陽は慣性系の座標原点に固定されているものとする。また、簡単のために、太陽と惑星は質点であるとし、他の星からの力は一切無いとする。万有引力定数を  $G$ 、時間を  $t$  として、以下の問に答えよ。

問 1 惑星の位置ベクトルを  $\mathbf{r}$  とし、その大きさを  $r$  とする。惑星の受ける万有引力  $\mathbf{F}$  を  $\mathbf{r}$  と  $r$  を用いてベクトルで表せ。

問 2 座標原点のまわりの惑星の角運動量  $\mathbf{L}$  は (1) 式で定義される。ただし、 $\mathbf{v}$  は惑星の速度ベクトルである。 $\mathbf{L}$  は保存することを示せ。(ヒント：問 1 の結果を用いて、 $\mathbf{L}$  の時間微分が 0 になることを示せ。)

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (1)$$

問 3  $t=0$  における惑星の速度ベクトルが原点を含む  $xy$  平面上にあるとする。 $\mathbf{L}$  の  $x$  成分と  $y$  成分は 0 になることに注意して、角運動量保存式を極座標 ( $x = r \cos \phi$ ,  $y = r \sin \phi$ ) で表すと、(2) 式が導出されることを示せ。

$$r^2 \frac{d\phi}{dt} = h \quad h \text{ は定数} \quad (2)$$

問 4 万有引力は保存力であり、その位置エネルギーは (3) 式で与えられる。 $-\text{grad}U$  を求めよ。次に、惑星の力学的エネルギーを  $E$  (定数) として、力学的エネルギー保存式を極座標を用いて表せ。ただし、速度の  $r$  方向と  $\phi$  方向の成分はそれぞれ  $\frac{dr}{dt}$ ,  $r \frac{d\phi}{dt}$  である。

$$U = -\frac{GMm}{r} \quad (3)$$

問 5 (2) 式と力学的エネルギー保存式から  $t$  を消去すれば、惑星の軌道を求める方程式は (4) 式の形になることを導け。

$$h \frac{dr}{d\phi} = \pm r^2 \sqrt{\frac{2}{m} \left( E + \frac{GMm}{r} - \frac{mh^2}{2r^2} \right)} \quad (4)$$

問 6 (4) 式から、惑星の軌道方程式は (5) 式のような 2 次曲線 (楕円、放物線、双曲線) になることが導かれる。(5) 式が (4) 式の解になっていることを示せ。

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos(\phi - \alpha)} \quad (5)$$

$$\text{ただし、} \quad p = \frac{h^2}{GM}, \quad \epsilon = \sqrt{1 + \frac{2Eh^2}{G^2 M^2 m}}, \quad \alpha \text{ は定数}$$

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第2問

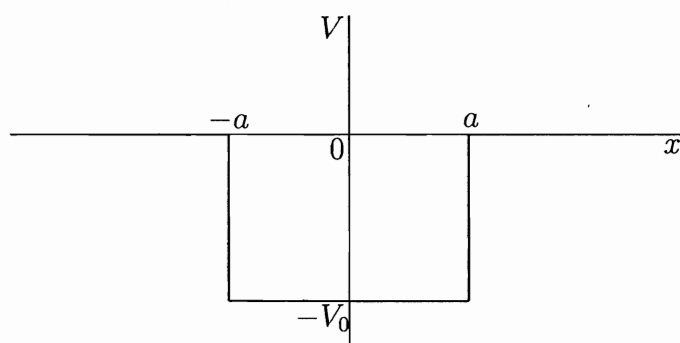
1次元ポテンシャル  $V(x)$  中を運動する質量  $m$  の粒子について考える。エネルギー固有値を  $E$  とした場合の時間を含まないシュレディンガー方程式は

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

である。ただし、プランク定数を  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) とする。

問1  $V(-x) = V(x)$  が成り立ち、 $\psi(x)$  は上のシュレディンガー方程式を満たす縮退していない固有状態と仮定する。このとき、 $\psi(x) = +\psi(-x)$  または、 $\psi(x) = -\psi(-x)$  が成り立つことを証明せよ。

問2 問1で得られた結果をもとに、実際に下図のような箱型ポテンシャル  $V(x)$  中に束縛された粒子の定常状態を考える。



- (1) 波動関数  $\psi(x)$  について  $x = \pm a$  での境界条件を記せ。
- (2)  $x \rightarrow \pm\infty$  での波動関数  $\psi(x)$  の条件を記せ。
- (3) 粒子のエネルギー固有値  $E$  を求める式を導け。
- (4)  $V_0 a^2 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}$  のとき束縛状態が存在するかどうかを示せ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第3問

辺の長さが  $L$  で体積  $V$  の立方体の容器に含まれる 3 次元理想ボーズ粒子系について、以下の問に答えよ。粒子の質量を  $m$  とし、波数  $\mathbf{k}$  に対応する運動量をもつ粒子の運動エネルギー  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  は次のように与えられる。

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = |\mathbf{k}|$$

この系は温度が  $T$ , 化学ポテンシャルが  $\mu$  の熱浴と平衡状態にあり、プランク定数を  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ), ボルツマン定数を  $k_B$  とする。

問 1 平面波で表される波数  $\mathbf{k}$  の状態に対し、周期的境界条件が成り立つとした場合に、波数の絶対値の範囲  $k$  から  $k + dk$  に含まれる状態数が、状態密度  $D(k)$  を用いて  $D(k)dk$  で与えられるものとする。このとき、次の式が成り立つことを示せ。

$$D(k) = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2$$

問 2 あるエネルギー  $\varepsilon$  の状態にこの系の粒子を見出す確率が、ボーズ分布関数  $n(\varepsilon) = [e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1]^{-1}$  で与えられることを利用し、系の化学ポテンシャル  $\mu$  と粒子数  $N$  との間に成り立つ関係式を、問 1 の状態密度  $D(k)$  を用いて表せ。

問 3 十分高温では古典的な分布による取り扱いが許される。問 2 の結果を古典近似して得られる式を用い、化学ポテンシャル  $\mu$  と温度の間に成り立つ関係を求めよ。この結果を利用し、高温での  $\mu$  の符号を求めよ。

問 4 温度の低下に伴い  $\mu$  がどのような変化を示すかについて、問 3 で得られた関係式を用いて説明せよ。また、温度が十分低下したとき化学ポテンシャルにどのような不都合が生ずるかについて述べよ。

問 5 問 4 の不都合が生じたとき系がどのような状況にあるかを、以下に定義する熱ド・ブroy波長  $\lambda_T$  と粒子密度  $N/V$  に関連させながら説明せよ。

$$\frac{h^2}{2m\lambda_T^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

必要に応じ、次の定積分の公式を用いよ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/a}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi}/2a^{3/2}, \quad (a > 0)$$

## 物質科学専攻 専門科目

### 物理第 4 問

図 4-1 のように質量  $m$  の質点が間隔  $a/2$  で直線上に並んでいる。一重結合と二重結合が交互に並んだ鎖状物質 (例えば  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ) の振動を考えるために、最近接原子間の力定数が交互に  $C, 2C$  のように強弱があるとする。このとき、図中の質点の変位  $u_s, v_s$  ( $s$  は整数) の従う運動方程式は以下ようになる。

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = 2C(v_s - u_s) - C(u_s - v_{s-1}), \quad m \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - v_s) - 2C(v_s - u_s)$$

問 1  $u_s, v_s$  が波数を  $k$  として以下のような進行波の形の解を持つとき、 $A, B$  の満足する方程式を書け。

$$u_s = A \exp[i(ska - \omega t)], \quad v_s = B \exp[i(ska - \omega t)]$$

問 2  $A = B = 0$  以外の解が存在するための条件式を、 $\omega, C, m, k, a$  を用いて書き下せ。

問 3  $\omega$  を  $C, m, k, a$  で表し、この系のフォノンの分散関係 ( $k$  と  $\omega$  の関係) のグラフの概略を解答欄の図に書き込め。ただし、 $k = 0, k = \pi/a$  の時の  $\omega$  の値も図中に書き込むこと。

問 4 最も長波長の  $k = 0, \omega = 0$  の状態では全質点が同位相で動く。その振動状態を表すために、 $u_{s-1}$  が最大になった瞬間とその半周期後の最小となった瞬間における他の質点の変位を、図 4-2 のように矢印で示すことにする。 $k = \pi/a$  のフォノンのうち  $\omega$  の小さい方について、その振動状態を、図 4-2 と同様に解答欄の図に矢印を用いて記せ。

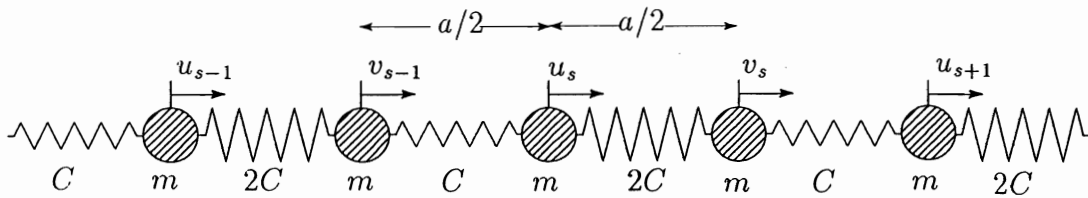


図 4-1

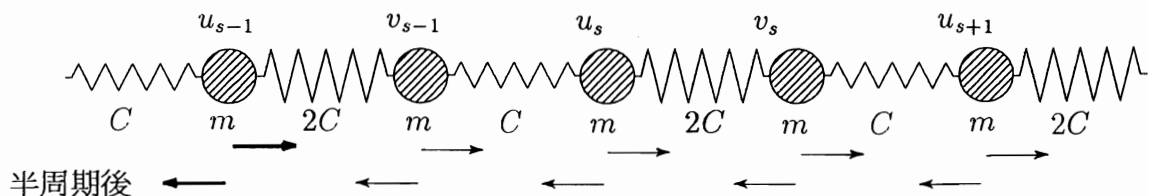


図 4-2

## 物質科学専攻 専門科目

### 化学 第1問

以下の各問に答えよ。数値計算は途中の式も記し、答えは有効数字2桁で求めよ。

- 問1 理想気体と理想溶液はそれぞれ「理想」化されたモデルであるが、それぞれのどのような点が理想化されているのか簡単に説明せよ。
- 問2 希薄溶液において凝固点降下・沸点上昇が起こる理由を簡単に説明せよ。
- 問3 クロルベンゼンとプロモベンゼンの混合溶液は理想溶液としてふるまう。137°Cにおけるそれぞれの蒸気圧は1.2atm、0.60atmであるとして、次の問に答えよ。
- (1) 等モル溶液の137°Cにおける蒸気圧を求めよ。
  - (2) 等モル溶液の137°Cにおける蒸気の組成をモル分率で求めよ。
  - (3) 1atmの大気中で沸点が137°Cとなる混合溶液の溶液、蒸気の組成を求めよ。
- 問4 ある金属Mによる水の還元反応の平衡、 $M(s)+H_2O(g) \rightleftharpoons MO(s)+H_2(g)$ について各問いに答えよ。
- (1) M、MOは蒸気圧を持たないとして、圧平衡定数( $K_p$ )を各成分の分圧( $p(H_2O)$ など)を用いて表せ。
  - (2) 1000Kにおける $K_p=5.0 \times 10^{-2}$ である。 $\ln(5.0 \times 10^{-2})=-3.0$ として、 $\Delta_r G^0$ を求めよ。
  - (3) 800K~1000Kの間で $\Delta_r H^0=-200\text{kJ/mol}$ で変化しないとすると、 $K_p=1$ となるのは何Kの時か求めよ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 化学第2問

炭素は原子記号 C、原子番号 6、原子量 12.01 であり、岩石中に炭酸塩、大気・海洋中に二酸化炭素、生物体中に各種有機物として広く分布する非常に重要な元素である。炭素に関する以下の質問に答えよ。

問1 太陽系宇宙における元素存在度では炭素は第4位に当たる。炭素よりも上位にある元素を存在度の多い順に示せ。

問2 中性の $^{12}_6\text{C}$ 原子には{A}個の陽子、{B}個の中性子、{C}個の電子が存在する。{A}、{B}、{C}に当てはまる整数を答えよ。

問3 右表を参考に $^{12}_6\text{C}$ の質量を問2で回答した構成粒子の質量の和として求めよ。なお、単位は原子質量単位[amu]を用い、小数点以下6桁まで記せ。

| 原子質量 /amu |          |
|-----------|----------|
| p         | 1.007273 |
| n         | 1.008665 |
| e         | 0.000548 |

問4 問3で求めた値を $^{12}_6\text{C}$ の原子質量と比較して差を求め、このような質量差ができる理由について記せ。

問5 基底状態の自由な炭素原子における、{C}個の電子の電子配置を記せ。

問6 問5のような電子配置を取ったとき、電子のスピンはどのようになるか。簡単に説明せよ。

問7 問6のようにスピンが保たれた時のスピン多重度を示せ。

問8 炭素原子がほかの原子と結合するときは、生成する化合物の全エネルギーが最小になるように原子価電子の再配置が起こり、いわゆる混成軌道が形成されると考えられる。 $i, j$ 方向を向いている混成軌道はつぎのような形で表すことができる。

$$\phi_i = (s + \lambda p_i) / \sqrt{1 + \lambda^2}$$

$$\phi_j = (s + \mu p_j) / \sqrt{1 + \mu^2}$$

ここで、 $p_i, p_j$ は $i, j$ 方向を向いた2p軌道を表し、 $\lambda, \mu$ はs軌道とp軌道の相対的な重みを表す係数である。p軌道はベクトルの性質を持っているので、 $i, j$ 方向の角度 $\theta_{ij}$ は

$$\int p_i p_j d\tau = \cos \theta_{ij}$$

を満たしている。 $\phi_i, \phi_j$ の規格直交条件を利用して $\cos \theta_{ij}$ を $\lambda, \mu$ で表せ。

問9  $sp^3$ 混成の場合、各軌道は正四面体の4つの頂点の方向を向いている。このときの結合角 $\cos \theta_{ij}$ を求めよ。

問10 混成軌道が等価であるときは、 $\lambda = \mu$ である。問8、問9より、 $sp^3$ 混成の混成比 $\lambda$ を求めよ。

## 物質科学専攻 専門科目

### 化学第3問

計算値は有効数字2桁まで求めよ。計算問題には式も書くこと。計算に必要な次の原子量および数値を用いよ。H = 1.008, N = 14.01, O = 16.00, S = 32.07;  $\log 2 = 0.30$ ,  $\log 3 = 0.48$ ,  $\log 7 = 0.85$ ; アボガドロ数  $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ ; 水の自己プロトリス定数  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

問1 滴定に関する以下の各問に答えよ。

- (1) 通常の滴定分析を行うのに必須の器具を4種書け。ただし、標準溶液は調製するものとし、濃度既知の市販溶液および自動滴定装置の利用はしない。
- (2) 約0.1 M NaOH 溶液を純度99.9% 以上のアミド硫酸( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ )を標準試薬として用いて標準化する操作を数値を入れて箇条書きにせよ。必要な指示薬も書け。ただし、測容器の容量は適当に仮定してよい。
- (3) 0.100 M 酢酸 10.00 mL を強塩基である0.100 M NaOH を用いて滴定する場合を考え、当量点におけるpHを計算せよ。ただし、酢酸の酸解離定数  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  とする。
- (4) (3)の滴定において、指示薬を0.10 mL 加えた場合の指示薬による滴定誤差(当量点と終点の差)を求めよ。ただし、指示薬の濃度を0.010 M と仮定する。
- (5) 試料が非常に貴重なので、0.1 mL 以下の溶液を用いて滴定実験を行いたい。どのような方法が考えられるか簡単に述べよ。ただし、(1)の問題とは別で、どのような器具を用いてもよいとする。

問2 吸光光度分析について以下の各問に答えよ。

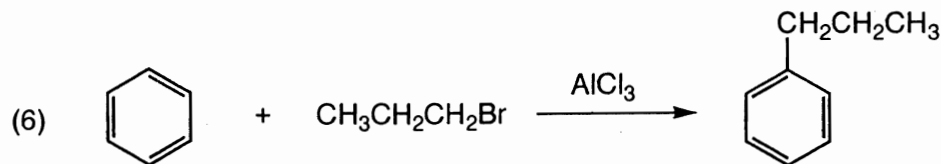
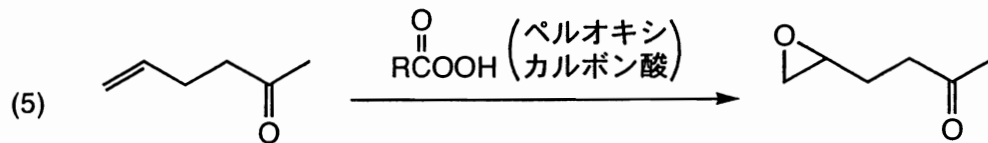
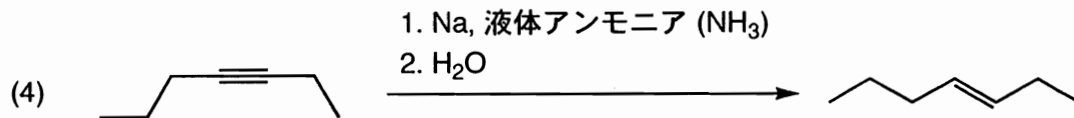
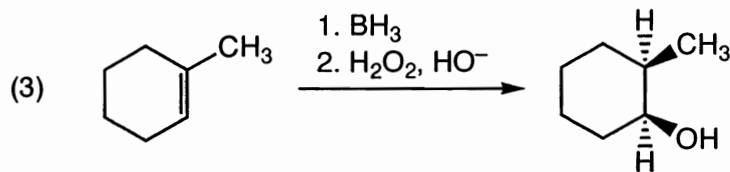
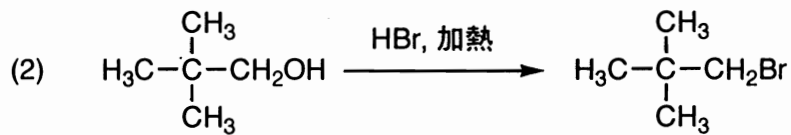
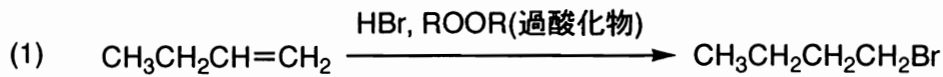
- (1) 吸光光度分析ではランベルト・ベールの法則に基づいて定量分析を行う。ランベルト・ベールの法則が使えるための条件を3つ以上書き、その理由を簡単に説明せよ。
- (2) 吸光光度計を液体クロマトグラフィーの検出器として利用する場合には、できるだけ少ない溶液量を用いて、感度を高く測定する(低い濃度で検出する)ことが要求される。そのためにどのような工夫が考えられるか述べよ。
- (3) 吸光度  $1.0 \times 10^{-5}$  まで検出可能な装置を用いた場合に検出に必要な分子数を計算せよ。ただし、モル吸光係数は  $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 、光源にレーザー光を用いそのビーム直径を1  $\mu\text{m}$  とし、光路長は1.0 cm と仮定せよ。



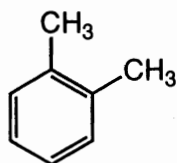
## 物質科学専攻 専門科目

## 化学第4問

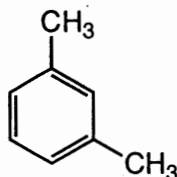
問1 次に示した反応において、生成物の構造が正しい場合は「正」と書き、誤りがあれば正しい生成物の構造を示せ。必要な場合には、立体化学がよくわかるように示すこと。



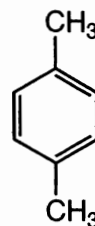
問2 *o*-, *m*-, および *p*-キシレンを1モルずつ含む混合物を Lewis 酸触媒の存在下で1モルの塩素と反応させると、三種類のキシレンのうち一つだけが100%の収率でモノクロル化され残りの二つはまったく反応しない。どの異性体が反応するのか、反応性の差を説明せよ。



*o*-キシレン



*m*-キシレン



*p*-キシレン

問3 化合物A-Cの分子式はいずれもC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oである。これらのIRおよび<sup>13</sup>C NMRスペクトルデータは以下の通りである。

化合物A IR: 1730 cm<sup>-1</sup>  
<sup>13</sup>C NMR: 13.3, 15.7, 45.7, 201.6 ppm

化合物B IR: 3200 cm<sup>-1</sup> (幅広い吸収)  
<sup>13</sup>C NMR: 36.9, 61.3, 117.2, 134.7 ppm

化合物C IR: CH および指紋領域以外は特になし  
<sup>13</sup>C NMR: 25.8, 67.9 ppm

化合物AはNaBH<sub>4</sub>と反応して化合物Dになる。化合物Bはパラジウム触媒存在下、水素ガスと反応して同じ化合物Dになる。化合物Cはそのどちらとも反応しない。化合物DのIRおよび<sup>13</sup>C NMRスペクトルデータは以下の通りである。化合物A-Dの構造を示せ。

化合物D IR: 3200 cm<sup>-1</sup> (幅広い吸収)  
<sup>13</sup>C NMR: 15.2, 20.3, 36.0, 62.9 ppm