

物質科学専攻 専門科目

数学第1問

G を群とし、 H をその部分群とする。任意の $a \in G$ に対し、

$$aHa^{-1} = \{aha^{-1} | h \in H\}$$

と定義する。 aHa^{-1} は G の部分群となることを示せ。

数学第2問

(X, d) を距離空間とする。 X の部分集合 A に対して

$$d(x, A) = \inf_{y \in A} d(x, y)$$

とする。以下の命題を証明せよ。

$$(1) \quad d(x, A) = 0 \Leftrightarrow x \in \bar{A}$$

ただし、 \bar{A} は A の閉包とする。

$$(2) \quad |d(x, A) - d(y, A)| \leq d(x, y) \quad (x, y \in X)$$

数学第3問

区間 $[0, 1]$ 上で定義された連続関数の列 $\{f_n\}$ が任意の $x \in [0, 1]$ に対し $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = f(x)$ となるとき、 $f(x)$ の連続性について考察せよ。 $f(x)$ が連続ならば、それを証明せよ。連続でないなら反例をあげよ。

数学第4問

B を Banach 空間として、 B から B への線形写像 T が次の不等式(*)をみたすとき、 T の不動点が B においてただ一つ存在することを証明せよ。

$$(*) \quad \|Tx - Ty\| \leq \alpha \|x - y\| \quad (x, y \in B)$$

ただし、 $0 < \alpha < 1$ とする。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

負の様な電荷密度 $-\rho$ をもつ半径 R の球形領域があり、その外側は真空であるとする。この球の中心を座標原点として以下の問いに答えよ。ただし、SI単位系を用い、真空の誘電率を ϵ_0 とせよ。

- 問1. 球形領域の外側の位置 \vec{r} ($|\vec{r}| = r$) における電場 \vec{E} の大きさ ($|\vec{E}| = E$) と向きを求めよ。
- 問2. 球形領域の内側の位置 \vec{r} における電場 \vec{E} の大きさと向きを求めよ。
- 問3. 前2問を利用して位置 \vec{r} における静電ポテンシャル $\phi(\vec{r})$ を求めよ。ただし、無限遠方の静電ポテンシャルを0とせよ。
- 問4. 次に、電荷 $q > 0$ 、質量 m をもつ粒子がこの球形領域内部で運動することを考える。ただし、運動中に粒子が球外に出ることはないものとする。
- 1) 座標原点におけるポテンシャルエネルギーの値をエネルギー原点にとり直してポテンシャルエネルギーを求め、この粒子の運動を記述するハミルトニアンが、3次元の等方的調和振動子と同じになることを示せ。
 - 2) 定常状態のシュレディンガー方程式が (x, y, z) 座標を用いて変数分離できることを利用して、基底エネルギーを ρ, ϵ_0, q, m および \hbar を用いて表せ。ただし、1次元調和振動子（座標演算子を \hat{x} 、運動量演算子を \hat{p} とする）のハミルトニアン

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$$

の固有値 E_n ($n = 0, 1, \dots$) が、

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (\hbar = \text{プランク定数}/2\pi)$$

で与えられることを利用してよい。

- 3) 第1励起状態のエネルギーを ρ, ϵ_0, q, m および \hbar を用いて表し、縮重度を求めよ。
- 4) 第2励起状態のエネルギーを ρ, ϵ_0, q, m および \hbar を用いて表し、縮重度を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

Cu_3Au は室温では図2-1のように単純立方格子の格子座標 $(0,0,0)$ の位置を金原子が、格子座標 $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ の位置を銅原子が占める秩序構造（規則格子）をとる。温度を 663K 以上にすると上記の四つの座標位置のいずれもが銅原子と金原子により $3:1$ の割合で占有される無秩序相（不規則格子）へ転移する。この秩序—無秩序相転移を粉末X線回折実験で調べた。以下の問いに答えよ。なお、X線の hkl ブラッグ回折（反射）は、結晶の構造因子

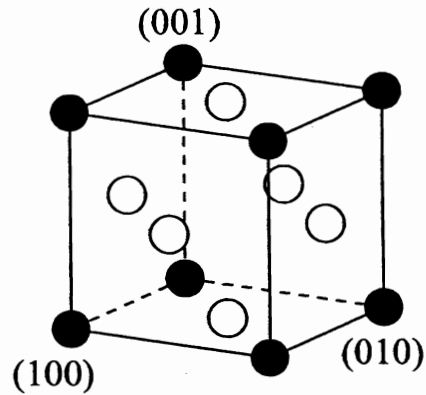


図2-1

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^n f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

に關係してその強度が變化する。ここで、和は単位格子内の独立なすべての原子 n 個に関するものであり、 (x_j, y_j, z_j) , f_j はそれぞれ j 番目の格子座標、原子形状因子である。

- 問1. 上記の結晶で金原子と銅原子が同じ大きさであるとして、充填率を求めよ。充填率は同じ大きさの剛体球を最も密に配列したときの単位格子の体積に対する剛体球の占める体積の比である。
- 問2. 秩序相で得られる回折線を、格子面間隔の長いものから順番に5本、ミラー指数で答えよ。
- 問3. 無秩序相へ転移すると、回折線にはどのような変化が現れるか答えよ。
- 問4. 秩序相から無秩序相への一次の転移に伴い密度が小さくなる。転移温度の圧力変化の実験を行って得られる温度—圧力図上の相境界線の勾配について予想される符号を答えよ。また、その理由を述べよ。
- 問5. 相転移には二次転移も知られているが、一次転移と二次転移の違いを述べよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

統計力学に関する以下の各問いに答えよ。

- 問1. 一辺の長さ L の立方体中に N 個の質量 m をもつ単原子分子理想気体が温度 T で熱平衡にあるとき、1粒子あたりの平均エネルギーが $\frac{3}{2}k_B T$ であることを古典統計力学より導け。ただし、 k_B はボルツマン定数である。 $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$ であることを使ってよい。
- 問2. フェルミ統計（フェルミ・ディラック統計）とボース統計（ボース・アインシュタイン統計）について簡潔に述べよ。
- 問3. フェルミ粒子，ボース粒子にはどのようなものがあるか1つ以上例をあげよ。
- 問4. 古典統計力学が適用できるための条件を、「温度」，「化学ポテンシャル」，「状態の占有数」等の言葉を使って述べよ。

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 N 個がバネ定数 C のバネでつながれて、間隔 a (バネの自然長) で一直線上に並んでいる。質点は直線方向のみの運動をするものとして、左から s 番目の質点の直線方向の変位を u_s とすると、その従う運動方程式は

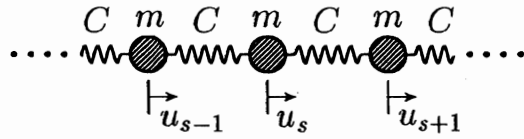


図4-1

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

となる。 $u_0 = u_N$ という周期的境界条件を課すと、この方程式は進行波の解 $u_s = u \exp(iska - \omega t)$ を持ち、全長 L は $L = Na$ で表される。

- 問1. 分散関係 $\omega(k)$ を求め、特に $|k|$ が小さいときの近似式 $\omega = v|k|$ の v を求めよ。
- 問2. 以下の文中の [] に入る適当な式を答えよ。
この系において、簡単のためすべての k で分散関係 $\omega = v|k|$ が成り立つとすると、許される k の値は [A] ごとに一つあることになり、次の式が成り立つ

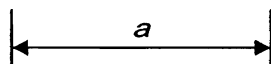
$$N = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [B] dk = \int_0^{\frac{\pi v}{a}} D_0 d\omega$$

ここで、 D_0 はモード密度と呼ばれ、[C] という一定値になっている。

- 問3. 上の D_0 を用いると、この系の有限温度 T での内部エネルギーのうち、温度に依存する項 $U(T)$ は、 \hbar をプランク定数/ 2π として、 $U(T) = \int_0^{\frac{\pi v}{a}} D_0 \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega$ と書き表される。フォノン数 $n(\omega)$ がボーズ統計に従うことに注意すると、熱平均値 $\langle n(\omega) \rangle$ はどのような式で表されるか、結果だけ示せ。ただし、ボルツマン定数を k_B とせよ。
- 問4. 上記の $U(T)$ は低温 ($T \ll \frac{\pi \hbar v}{k_B a}$)、ならびに高温 ($T \gg \frac{\pi \hbar v}{k_B a}$) の極限で T^α に比例する。この α の値を低温、高温それぞれの場合について求めよ。但し、定積分 $\int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx$ は定数であるとしてよい。

物質科学専攻 専門科目

化学 第1問



上図のヘキサトリエン分子を考える。以下の問いに答えよ。

- この分子の π 電子の数と π 結合の数を記せ。
- ヘキサトリエン分子の炭素鎖の長さを a として、 a の長さの一次元井戸型ポテンシャル中（無限に深い井戸）を π 電子が自由に動けるとする。この時のシュレディンガー方程式とその境界条件を a 、電子の質量 m 、プランク定数 h または \hbar をつかって書け。なおポテンシャル関数などは適宜定義せよ。
- 上記のシュレディンガー方程式により、下から n 番目の π 電子の電子状態エネルギーを求めよ。なお、上記のシュレディンガー方程式の一般解は k を指標とすると

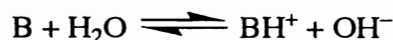
$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$
 とすることができる。
- 光の吸収により、ヘキサトリエン分子の最高被占分子軌道(HOMO)の π 電子が、最低空分子軌道(LUMO)に移るとする。この時の遷移エネルギー ΔE を a 、電子の質量 m 、プランク定数 h または \hbar をつかって求めよ。
- $a = 7.0$ (Å)、 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ (kg)、 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ (Js)、光速 $c = 3.0 \times 10^8$ (m)として、4)の遷移エネルギーを cm^{-1} 単位で求めよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第2問

酸・塩基に関する次の各問いに答えよ。

問1. 塩基 B を水に溶解したときの反応



における平衡定数 K_b は塩基解離定数とよばれ、次式で定義される。

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

- (1) 上記の平衡反応において、お互いに共役関係にある酸・塩基を記せ。
- (2) BH^+ の酸解離定数を K_a とするとき、 K_b を K_a と K_w を用いて表せ。ただし、 K_w は水のイオン積である。
- (3) ある有機カルボン酸 $RCOOH$ (R はある原子団) の pK_a を 5.0 とするとき、そのナトリウム塩 ($RCOONa$) 0.1 mol dm^{-3} 水溶液の pH を求めよ。ただし、 K_w の値は 10^{-14} として計算せよ。

問2. $pK_a = 5.0$ の有機カルボン酸 ($RCOOH$) の水相から有機相への抽出に関して、トルエン-水 (酸性条件下) 間で分配実験を行った。分配平衡後の水相の $[H^+]$ は 0.1 mol dm^{-3} であり、この時、トルエン相と水相のカルボン酸の全濃度はそれぞれ $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ および $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。ただし、カルボン酸はトルエン中で 2 量体を形成し、2 量化反応



の平衡定数 K_{di} の値は 100 であることが分かっている。

- (1) 分配平衡後の水素イオン濃度から考えて、水相中のカルボン酸の解離は無視できると考えられる。その理由を記せ。
- (2) 分配平衡後の水相中のカルボン酸の濃度を $[RCOOH]_w$ 、有機相中のカルボン酸及びその 2 量体の濃度を $[RCOOH]_o$ 、 $[(RCOOH)_2]_o$ と表す時、このカルボン酸の分配比 D をこれらの関数として表せ。ここで、分配比は分配平衡後のそれぞれの相に存在する溶質の全化学種の濃度の比として定義されるものとする。
- (3) このカルボン酸の分配定数 (あるいは、分配係数とも呼ばれる) を K_D とする。この時、分配比 D を、 K_{di} 、 K_D および $[RCOOH]_w$ を用いて表せ。ここで、分配定数は分配平衡後のそれぞれの相に存在する特定の化学種の濃度の比として定義されるものとする。
- (4) 分配定数 K_D の値を求めよ。答えはルート記号を含んでよい。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問1 3種類のコバルト錯体イオン ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{CoCl}_4]^{2-}$) を含む結晶の色を調べたところ、それぞれオレンジ色、ピンク色、青色であった。コバルトの原子番号は27である。以下の問いに答えよ。

- (1) それぞれのコバルト錯体イオンの名称 (日本語または英語) を記せ。また、中心金属原子まわりの構造について、その名称 (例えば正三角形) を記せ。
- (2) それぞれのコバルト錯体イオンについて、d 軌道の結晶場分裂の様子を図示せよ。また、スピンの方向も含めて d 電子配置を図中に書き込め。
- (3) それぞれのコバルト錯体イオンを含む結晶について、磁気モーメントの大きさをスピン成分のみについて、ボーア磁子 (μ_B) を単位として求めよ。
- (4) 青色の $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ を含む結晶を少量だけ純水に溶かしたところ、水溶液はピンク色を示した。水溶液がピンク色を示す理由を簡潔に説明せよ。
- (5) 1 mol の $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を含む水溶液に 2 mol のエチレンジアミン(en)を加え、溶液中に酸素を吹き込み、濃塩酸を加えて濃縮したところ、緑色のコバルト錯体を得られた。得られたコバルト錯体イオンを化学式で記せ。また、生成したコバルト錯体イオンについては幾何異性体が考えられる。考えられる全ての幾何異性体の構造を図示せよ。

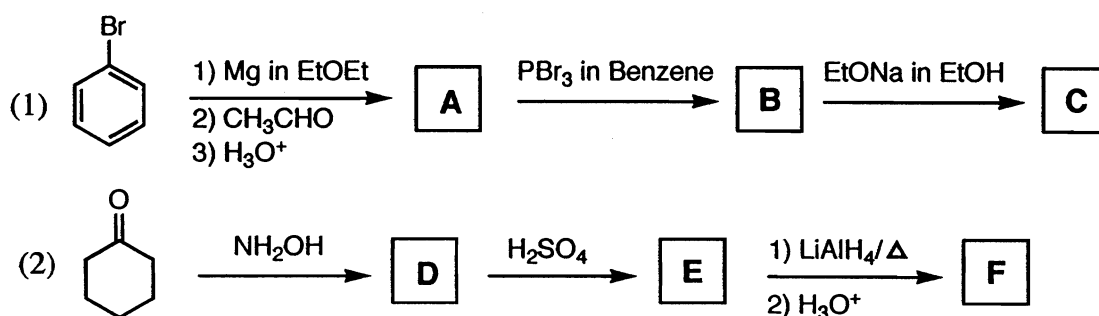
問2 化学組成が $\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{ClO}_4)_2$ と考えられる結晶がある。XPS スペクトルを用いて白金原子の酸化数 (原子価) を測定したところ、酸化数の異なる白金原子が2種類含まれ、その割合は 1:1 であることが分かった。また、X 線回折法を用いて結晶構造を決めたところ、結晶中には2種類の白金錯体が含まれ、それぞれの白金錯体にはエチレンジアミンが2つつ結合し、一方の白金錯体には塩素イオンがトランス位に結合していること、過塩素酸イオン ClO_4^- は対イオンであることがわかった。以下の問いに答えよ。(注: 白金はニッケルと同じ 10 族元素、XPS スペクトルは X 線光電子スペクトル)

- (1) 2種類の白金錯体について、それぞれの白金原子の酸化数を記せ。
- (2) 2種類の白金錯体について、それぞれを化学式で記し、構造を図示せよ。
- (3) 2種類の白金錯体について、d 軌道の結晶場分裂の様子および d 電子配置を図示せよ。
- (4) 酸化数が異なる同種の金属原子を含む金属錯体をなんと呼ぶか、その名称を記せ。

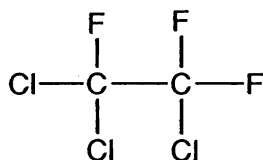
物質科学専攻 専門科目

化学第4問

問1. 次の各反応で生成する化合物 A-F の構造式を示せ。

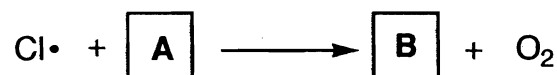


問2. CFC-113 (フロン-113) とオゾンに関する以下の問いに答えよ。



CFC-113

- (1) CFC-113 を IUPAC 命名法 (系統的命名法) で命名せよ。
- (2) CFC-113 の最も安定な立体配座と最も不安定な立体配座をニューマン投影式で示せ。
- (3) CFC-113 は紫外線により塩素ラジカルを生成し、それがオゾン分解してオゾンホールを形成する。塩素がオゾン分解する以下の反応式で、A, B の化学種をルイス式 (点電荷式) で示せ。



- (4) 2-ブテンのオゾン分解で生成する化合物の構造式を示せ。

問3. 以下の各反応の主な生成物を構造式で記せ。

- (1) トルエンと塩化ベンゾイルのルイス酸触媒を用いた Friedel-Crafts 反応
- (2) 1,3-ブタジエンとテトラシアノエチレンの Diels-Alder 反応