

物質科学専攻 専門科目

数学第1問

A, B を \mathbf{R} の部分集合とする。 \bar{A} を A の閉包とする。次の等式を証明せよ。

$$\overline{A \cup B} = \bar{A} \cup \bar{B}$$

数学第2問

G を群とする。 G の全ての元の位数が1か2であるならば、 G は可換群であることを示せ。

数学第3問

(1) c を正の定数とする $y(x)$ に対する微分方程式

$$x^2 y'' + xy' - cy = 0 \quad x > 0$$

の一般解を $x = e^r$ と変数変換することにより求めよ。

(2) 特に $c = 4$ の場合に $y(1) = 0, y'(1) = 3$ を満足する $y(x)$ を求めよ。

数学第4問

下記の行列を直交行列を使って対角化せよ。

$$\begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 1 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 2 \end{pmatrix}$$

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

水素原子では1個の電子が、中心力場のハミルトニアン H_0 にしたがい、運動している。極座標を使うと H_0 は動径 r と軌道角運動量 L^2 で表され、動径と角度の運動を分離できるので、固有関数は対応する関数の積になる。水素原子のエネルギー固有状態とスピン軌道相互作用について、以下の問いに答えよ。

- 問1 電子スピン S が中心力場内で自由にふるまうと近似すると、波動関数は量子数を使って $|n\rangle|LL_z\rangle|SS_z\rangle$ と表現される。ここで、 n は動径方向の状態を示す主量子数である。このときの基底状態 $1s$ と励起状態 $2p$ それぞれの縮重度(エネルギー縮退した準位の数)を答えよ。また、これら縮退したすべての準位の量子数を (n, L, L_z, S, S_z) という組で書きなさい。
- 問2 物理量に対応する演算子 A, B が可換であることは、 A と B 双方の固有関数(同時固有関数)となる状態が存在することと、同値(等価)であることを示せ。
- 問3 ハミルトニアン H_0 、軌道角運動量演算子 L^2, L_z 、スピン演算子 S^2, S_z は、例えば $[H_0, L^2]=0$ のように可換である。ここでは、それらの1つ $[L^2, L_z]=0$ が成り立つことを示せ。一般に、角運動量演算子 F の交換関係は、 $[F_x, F_y]=iF_z$ (i は虚数単位)と、その添字を循環させたものである。
- 問4 原子内の電子スピンはクーロン力場内で自由にふるまわず、実際にはスピンと軌道角運動量が相互作用する。相互作用の起源を物理的に説明せよ。
- 問5 スピン軌道相互作用を $H_1 = \xi L \cdot S$ と表すとき、電子の全角運動量 $J = L + S$ がハミルトニアン $H_0 + H_1$ と可換であることを示せ。
- 問6 ハミルトニアン $H_0 + H_1$ と角運動量 J が可換なので、エネルギー固有状態は $|n\rangle|JJ_z\rangle$ と表される。 $2p$ 状態において、 J と J_z の取りうる値の組をすべて示せ。
- 問7 スピン軌道相互作用 H_1 の固有値が $(\xi/2)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ であることを示し、さらに、 ξ を使って $2p$ 状態のエネルギーを表せ。ここで、エネルギーの基準として、 H_0 の $2p$ 状態のエネルギーを取りなさい。

物質科学専攻 専門科目

物理第 2 問

図 2-1 は X 線検出に用いられる比例計数管の模式図である。内径 b の円筒の内部に外径 a の細い芯線が中心軸を一致させて張っており、円筒内には不活性ガスが充填されている。

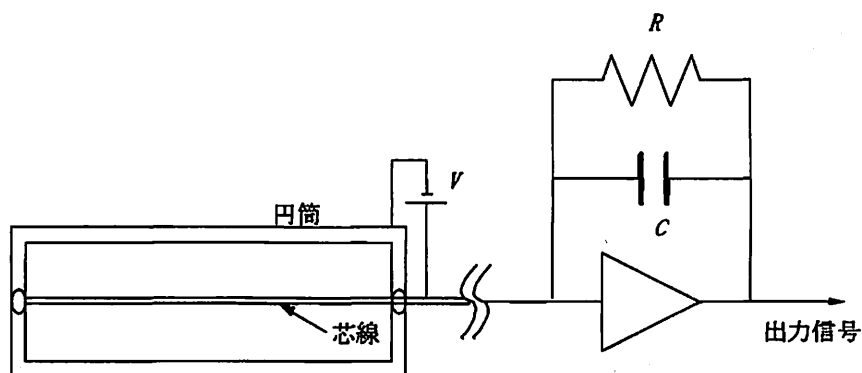


図 2-1

図 2-2 は比例計数管の断面を模式的に表している。今、円筒と芯線の間に電圧 V を印加したところ、単位長さ当たり ρ の電荷が現れた。

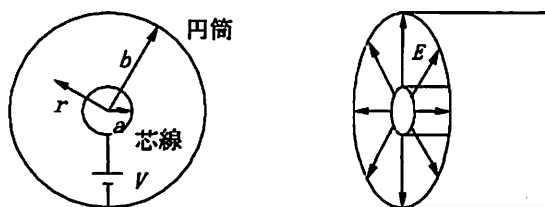


図 2-2

- 問 1 円筒内の誘電率は真空と同じ ϵ_0 とし、円筒の中心から距離 r ($a \leq r < b$) の位置での電場の強さ $E(r)$ を、 ρ 、 ϵ_0 、 r を用いて表せ。ただし、芯線は十分長く、芯線両端での電場の乱れはないものとする。
- 問 2 円筒の中心から距離 r の位置での電場の強さ $E(r)$ を a 、 b 、 V 、 r を用いて表せ。
- 問 3 $a = 30 \mu\text{m}$ 、 $b = 3.0 \text{ cm}$ 、 $V = 2.0 \times 10^3 \text{ V}$ のとき、芯線表面での電場の強さを求めよ。ただし、 $\ln 1000 = 6.9$ とする。

円筒内に入射したX線は、不活性ガスに光電吸収されると電子雲が生成する。その電子雲は芯線に向かって移動し、芯線近傍の強い電場からエネルギーを受け取り、周りの不活性ガスを次々に電離する（電子なだれ）。その結果、芯線にたどり着く電子数は、最初に生成した1次電子の 10^3 から 10^4 倍に増幅される。芯線に到達した電荷は図2-1の右側のコンデンサーに送られ、コンデンサー間の電圧を測定することで、最初に入射したX線のエネルギーを測定することができる。

図2-3は比例計数管の信号処理部の一部を模式的に表している。今、容量 C のコンデンサーに電荷 Q が蓄えられ、時刻 $t = 0$ でスイッチ S を閉じ、抵抗値 R の抵抗を通して電荷が放電される様子を考察する。

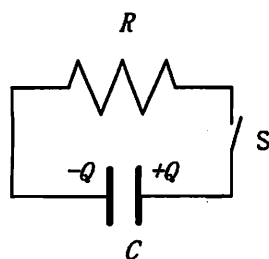


図2-3

- 問4 時刻 t のときのコンデンサーに蓄えられている電荷を $q(t)$ とし、電圧に関するキルヒホッフの法則から、 $q(t)$ の満たすべき微分方程式を示せ。
- 問5 $q(t)$ を Q , C , R および時刻 t の関数として表せ。
- 問6 $C = 5.0 \text{ pF}$, $R = 1.0 \text{ M}\Omega$ のとき、コンデンサーに蓄えられた電荷が $1/e$ になるまでの時間を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第 3 問

問 1 次の文中の (1) ~ (4) に当てはまる数式または数値を答えよ.

2つの散乱中心による X 線の散乱現象を考えよう. 図 3-1 のように, 原点 O と, そこから $d = |d|$ だけ離れた点 P に散乱中心がある. 入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルを, それぞれ k, k' としたとき, 点 O と点 P で散乱された X 線の行路差は, θ および θ' を用いて (1) と表せる. 従って, 散乱後の X 線が強め合う条件は, (2) となる.

2つの散乱中心の代わりに, 多くの原子がブラベー格子で表される位置 r_n に存在していると考えた場合にも, 散乱後の X 線が強め合う条件は同じように考えることができる. その条件を k, k' および r_n を用いて表すと, $\exp(i \text{(3)}) = \text{(4)}$ と書ける.

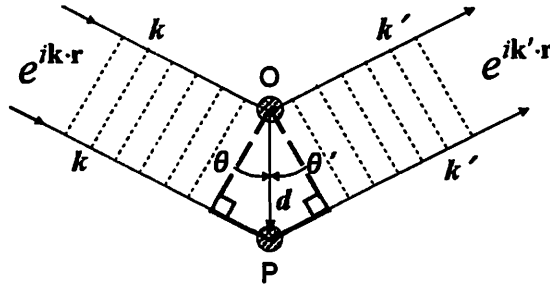


図 3-1

問 2 回折現象は X 線の弾性散乱を考えているので, X 線の波長や振動数は散乱の前後で変化せず, 波数ベクトルの方向だけが異なると考えて良い.

逆格子ベクトルを G として, 問 1 で考えた回折の条件を, k と G を用いて表せ.

問 3 同じ原子が, $(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2)$ の座標位置にある面心立方格子において, 逆格子ベクトルを $G = hA + kB + lC$ (A, B, C は基本逆格子ベクトル) とするとき, X 線回折が起こるための, 指数 (hkl) の条件を示せ.

問4 問2の回折条件を幾何学的に表したときに描かれる平面はブラッグ面と呼ばれ、ブリルアンゾーンの境界面の一部を形成する。ブラッグ面による散乱は、X線に対するものだけでなく、結晶中における波数ベクトル k を持った電子に対しても同様に考えることができる。ここで、同一原子からなり、格子定数 a である面心立方格子構造の金属を考えよう。金属中の周期的な結晶ポテンシャルを 0 とし、伝導電子を波数ベクトル k の自由電子とみなす。また、第一ブリルアンゾーン内の波数ベクトル成分を $k = \frac{2\pi}{a}(\eta, \zeta, \xi)$ 、逆格子ベクトルの成分を $G_n = \frac{2\pi}{a}(n_1, n_2, n_3)$ (n_1, n_2, n_3 : 整数) とする。

ブリルアンゾーン中で対称性の高い座標点 (η, ζ, ξ) として、X点 $(0, 0, 1)$ およびL点 $(1/2, 1/2, 1/2)$ を考えるとき、各点での最低エネルギーと、それを与える G_n をすべて示せ。

(電子の質量を m 、プランク定数 2π を \hbar とする。)

問5 一次元の自由電子について、エネルギー E と波数 k の関係を解答用紙の問5 (図3-2) 中に点線で示せ。次に、格子間隔 a でポテンシャル U が周期的に並んだ系を考え、 $E-k$ の関係がどのように変化するか、同じ図中に実線で概略を示すとともに、その理由について説明せよ。

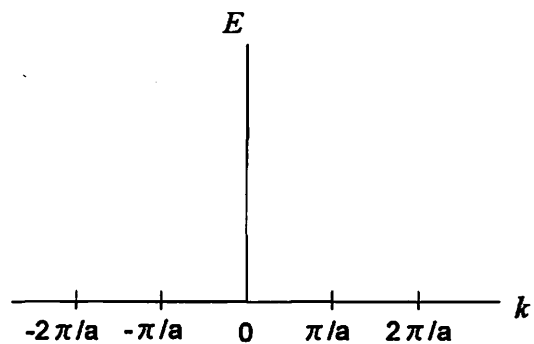


図3-2

物質科学専攻 専門科目

物理 第 4 問

スピンの大きさが $1/2$ で磁気モーメントが μ の電子 N 個が磁場 B の中にある場合を考える。その際、エネルギー準位は Zeeman 効果で分かれる。系は温度 T の熱浴と熱平衡状態にあり、磁気モーメント間の相互作用は、無視できるものとする。なお、ボルツマン定数を k_B とする。

- 問 1 エネルギー準位が、分かれる様子を図示せよ。(それぞれのエネルギー準位でのスピン, 磁気モーメント, 準位間のエネルギーを符号もつけて付記せよ.)
- 問 2 系の分配関数 Z とヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ。
- 問 3 エントロピー S を求め、一定磁場での S の温度依存性を示すグラフを書け。(解答用紙 2 枚目の下部に、低温や高温極限の様子がよくわかるようにグラフを書け.)
- 問 4 内部エネルギー U および比熱 C を求めよ。
- 問 5 全磁化 M を求め、温度が一定の条件で M の磁場依存性を示すグラフを書け。(解答用紙 2 枚目の下部に、低磁場や高磁場極限の様子がよくわかるようにグラフを書け.)

物質科学専攻 専門科目

化学第 1 問

以下の各問いに答えよ。有効数字は 2 桁でよい。

また、必要ならば以下の各定数を用いてよい。

アボガドロ定数 $L = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 気体定数 $R = 0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

光速度 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m sec}^{-1}$ 電子の電荷 $e = -1.6 \times 10^{19} \text{ C}$

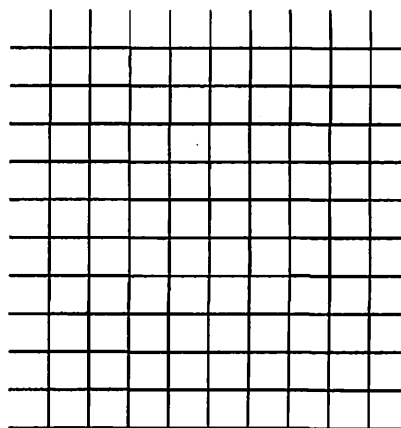
問 1. ヨウ化水素 (HI) 分子の核間距離は 1.60 \AA 、双極子モーメントは $1.40 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ である。

- (1) HI 分子の核間距離および双極子モーメントを実験で決定する方法を述べよ。
- (2) HI 分子の結合のイオン性を求めよ。
- (3) HBr 分子の結合のイオン性は HI 分子の結合に比べて大きくなるか、小さくなるか。

問 2. 2 l の容器に 2 mol のヨウ化水素を入れて、 1000 K で水素とヨウ素への分解反応を起こしたときにヨウ化水素の分解量として次の値を得た。この実験は反応初期において逆反応を無視できるとして以下の問いに答えよ。必要であれば下記のグラフを利用してよい。

t(sec)	1	4	10	20
分解量 x(mol)	0.086	0.298	0.612	0.937

- (1) ヨウ化水素を理想気体としたとき、初期状態の容器中の圧力はいくらか。atm を単位として答えよ。
- (2) この分解反応の次数はいくらか。
- (3) $t=1$ および $t=20$ の時の値を用いて、速度定数を求めよ。l mol⁻¹ sec⁻¹ を単位として答えよ。



問 3. 問 2 と同じ容器に同量のヨウ化水素を入れて 720 K で放置したところ、22% が解離して平衡状態に達した。

- (1) この温度における平衡定数はいくらか。
- (2) 平衡に達した容器にさらに 1 mol の水素分子ガスを入れた。再び平衡に達したとき容器中に存在するヨウ素分子は何 mol か。

物質科学専攻 専門科目

化学第 2 問

問 1. 6.00 気圧、300K の理想気体 1.00 モルを温度一定の下で 2.00 気圧まで可逆的に膨張させた。系が外界にする仕事は何ジュールか数値で答えよ。

ただし、気体定数 $R=8.31\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、自然対数 $\ln 2=0.69$ 、 $\ln 3=1.10$ 、 $\ln 7=1.95$ 、 $\ln 10=2.30$ とする。

問 2. 以下の文を読み、設問に答えよ。

熱平衡状態では系の温度(T)、体積(V)、圧力(P)、内部エネルギー(U)、エントロピー(S)などの状態量は一定値をとる。組成が一定の閉じた系で、二つの無限に近い平衡状態 I、I' を考え、状態 I(U, S, V)および状態 I'($U+dU, S+dS, V+dV$)とする。状態 I から状態 I' への変化において、系に入る熱量、仕事を dq, dw とすると、熱力学 (イ) 法則から、 $dU = dq + dw$ と表せる。状態 I から状態 I' への変化は準静過程 (可逆過程) に相当するから、仕事として体積変化の仕事だけが関与する場合、 dq, dw をそれぞれ系の状態量で表すと、 $dq = dq_{rev} = \text{(ロ)}$ 、 $dw = dw_{rev} = \text{(ハ)}$ となる。従って、

$$dU = \text{(ロ)} + \text{(ハ)} \quad \dots\text{(I)}$$

と表すことができる。また、式(I)は U を S, V の関数としたときの全微分の式

$$dU = \text{(ニ)} + \text{(ホ)} \quad \dots\text{(II)}$$

に対応するから、式(I)、(II)から $\text{(ロ)} = \text{(ニ)}$ 、 $\text{(ハ)} = \text{(ホ)}$ の関係が得られる。式(II)は式(I)のように簡単な式となるので S, V を U の自然な変数と呼ぶ。なお添字 rev は可逆を意味する。

(1) (イ)~(ホ)に当てはまる語句、記号等を答えよ。

(2) 系のエンタルピー(H)、ヘルムホルツエネルギー(A)、ギブスエネルギー(G)、を U, T, V, P, S を用いて表せ。

(3) ギブスエネルギーについて、式(I)と同種の式を導き、 G の自然な変数を示せ。また、 G が状態量であることから導出される Maxwell の関係式を示せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問 1. $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ は 2 個の Ru 原子が 4 つの酢酸イオンで架橋された 1 価カチオン型の二核錯体である。この錯体について以下の問いに答えよ (Ru の原子番号は 44)。

- (1) 金属原子の形式酸化数と、2 つの金属原子の d 電子の総数を答えよ。
- (2) この錯体のように、遷移金属同士が架橋配位子により互いに近い距離に位置する時、金属原子間の d 軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})の相互作用により、金属結合が生じることがある。この錯体の場合、対称性により金属原子間で相互作用を起こしうる d 軌道と、生じる分子軌道のエネルギー準位の関係を簡単に図示せよ。分子軌道のエネルギー準位と対称性を表す記号は、あらかじめ解答欄に示してある。 d 軌道の表記は Ru…Ru 方向を z 軸方向とする。
- (3) (2) で示した分子軌道に全ての d 電子を配置し、Ru 原子間の結合次数について説明せよ。

問 2. コバルト(III)の八面体 6 配位錯体の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{CoF}_6]^{3-}$ について以下の問いに答えよ (Co の原子番号は 27)。

- (1) 2 つ錯体の一方は反磁性(diamagnetic)もう一方は常磁性(paramagnetic)を示す。常磁性を示す錯体はどちらであるか、異なる磁性を示す理由とともに答えよ。
- (2) (1)の常磁性錯体の磁気モーメントの大きさ(μ_B を単位として)を予測せよ。

問 3. 15 族の水素化物 NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 の分子は、いずれも三角錐構造をとる。これらの結合距離、角度、沸点、融点は以下の表の通りである。以下の問いに答えよ。

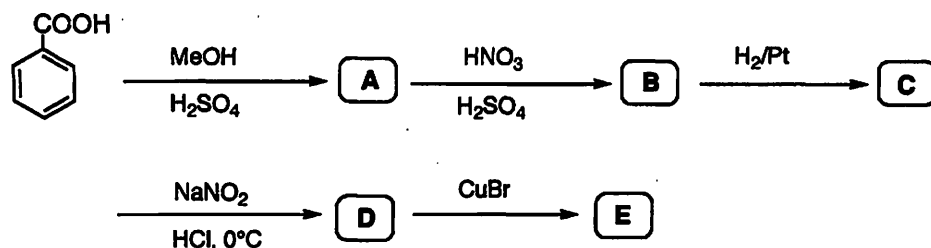
	AH_3	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
A—H (Å)		1.03	1.42	1.52	1.71
H—A—H (°)		107.8	93.5	91.8	91.7
m. p. (°C)		-77.7	-134	-117	-88
b. p. (°C)		-33.3	-87.7	-62.5	-18

- (1) NH_3 が平面三角形構造をとらない理由を答えよ。
- (2) NH_3 の沸点が他の水素化物に比べて高い理由を答えよ。
- (3) NH_3 の結合角は四面体角に近いが、 PH_3 , AsH_3 , SbH_3 の結合角は直角に近くなっている。この違いについて簡単に考察せよ。

物質科学専攻 専門科目

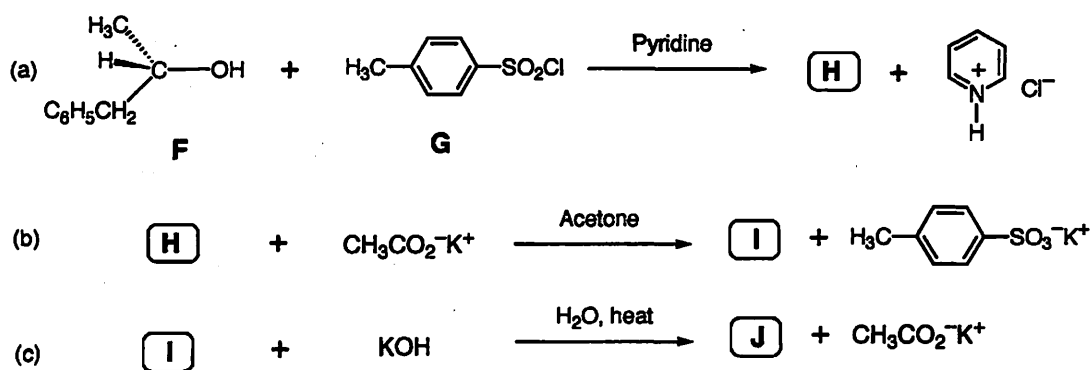
化学第 4 問

問 1. X 君は、安息香酸を出発原料として用いて、次の経路で化合物 A-E を合成した。
この合成実験に関して、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 A-E の各構造式を示せ。
- (2) 安息香酸から化合物 A を合成する反応は、実際には平衡反応である。化合物 A を定量的に合成するには、どのような工夫が必要か説明せよ。
- (3) 化合物 A から化合物 B を合成する反応の機構を、巻き矢印を用いて説明せよ。ただし、試薬はニトロニウムイオン (NO_2^+) として考えよ。

問 2. 次の (a)-(c) の各反応に関して、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 F および化合物 G の名称を示せ。
- (2) 化合物 H-J の構造式を示せ。ただし、立体配置も明示すること。