

物質科学専攻 専門科目

数学第1問

$(X_1, d_1), (X_2, d_2)$ を距離空間とする。直積空間 $X_1 \times X_2$ の点 $x = (x_1, x_2), y = (y_1, y_2) \in X_1 \times X_2$ に対し $d(x, y) = \sqrt{d_1(x_1, y_1)^2 + d_2(x_2, y_2)^2}$ と定める。このとき $(X_1 \times X_2, d)$ が距離空間となることを示せ。

数学第2問

- (1) 複素数を成分とする $n \times n$ 行列でその行列式が 1 となる行列のつくる集合を G とする。行列の積の演算に関して G が群となることを示せ。
- (2) 4 次の対称群 S_4 の元のうち、偶置換となるものを全て書け。

数学第3問

$f(x) \in C^N(\mathbb{R}) (N \geq 1)$ に対し、任意の $x \in \mathbb{R}$ について下記の等式が成り立つことを示せ。

$$f(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{f^{(j)}(0)}{j!} x^j + \frac{x^N}{(N-1)!} \int_0^1 (1-t)^{N-1} f^{(N)}(tx) dt$$

数学第4問

次の微分方程式 (E) について、以下の問いに答えよ。

$$(E) \quad \frac{d^3}{dx^3} y(x) - 2 \frac{d^2}{dx^2} y(x) - 5 \frac{d}{dx} y(x) + 6y(x) = 0$$

- (1) (E) の解の全体は実数体上のベクトル空間となることを示し、その一組の基底を求めよ。
- (2) 次の初期条件 (*) を満たす解 $y(x)$ を (1) で求めた基底を使って表せ。

$$(*) \quad y(0) = 0, \quad \frac{d}{dx} y(0) = 0, \quad \frac{d^2}{dx^2} y(0) = 1$$

物質科学専攻 専門科目

物理 第 1 問

図 1-1 のように半径 R_1 と R_2 ($R_1 < R_2$) の導体の同軸円筒 C_1 , C_2 がある。円筒は無限に長く、厚みは無視できるものとする。円筒の中心に z 軸を、それに垂直に x , y 軸をとり、真空中での誘電率を ϵ_0 , 透磁率を μ_0 として、以下の問いに答えよ。

問 1 静電場に関するガウスの法則を積分を用いた形で書き、それについて簡単に説明せよ。

問 2 円筒 C_1 と C_2 に電荷がそれぞれ面密度 ρ_1 , ρ_2 で一様に分布しているとき、 z 軸から距離 r だけ離れた位置に生じる電場 \vec{E} の大きさと方向を求めよ。

問 3 問 2 の状態から円筒 C_2 だけを接地する。このとき、 z 軸から距離 r だけ離れた位置における静電ポテンシャル ϕ を求めよ。

問 4 この同軸円筒をコンデンサーとみなし、問 3 の結果から単位長さあたりの電気容量を求めよ。

次に、円筒 C_2 の接地をはずし、図 1-2 のように、円筒 C_1 と C_2 にそれぞれ I と $-I$ の定常電流を z 軸方向に一様に流す。

問 5 このとき円筒の内外に生じる磁場 \vec{B} の大きさを、アンペールの法則を用いて求めよ。また、その方向も記せ。

問 6 この電流によって生じる磁場は、円筒の内外に生じるベクトル・ポテンシャル \vec{A} を用いても求めることができる。 \vec{A} は電流の流れる方向に平行であるからその x , y 成分はゼロであり、 z 成分は静電ポテンシャルとの類似性から、問 3 で求めた ϕ において $\epsilon_0 \leftrightarrow 1/\mu_0$, $\rho_1 \leftrightarrow I/(2\pi R_1)$ ($I/(2\pi R_1)$ は電流密度) と置き換えることによって得られる。このとき、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ で得られる磁場が問 5 で求めたものと一致することを示せ。ただし、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ は \vec{A} の回転を表す。

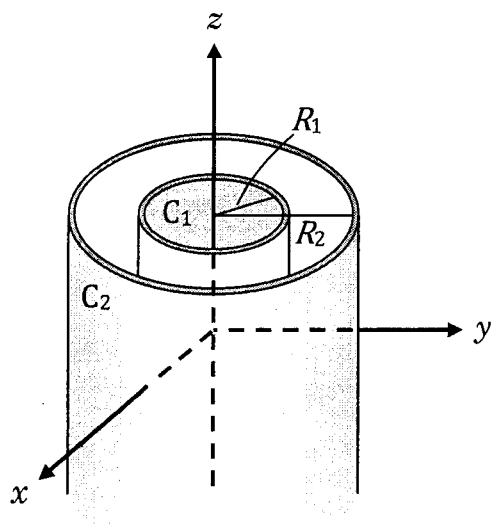


图 1-1

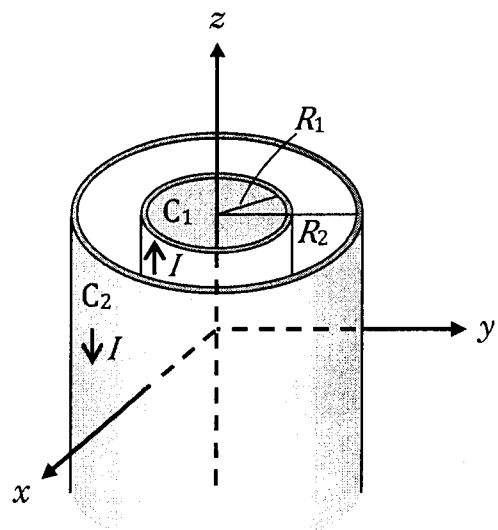


图 1-2

物質科学専攻 専門科目

物理 第 2 問

図 2-1 のような距離 R だけ離れて 1 直線上に置かれた 2 つの同等な 1 次元調和振動子を考える。各振動子は、それぞれ距離 x_1, x_2 だけ離れた異符号の電荷対 $+e, -e$ からなり、これらの電荷対間にはバネ定数 α の復元力が働く。いま正電荷は動かないものとし、負電荷は質量 m , 運動量 p_1, p_2 を持つものとする。全ハミルトニアン H は、非摂動系のハミルトニアンを H_0 , 2 つの振動子間のクーロン相互作用ハミルトニアンを H_1 として、

$$H = H_0 + H_1$$

$$H_0 = p_1^2/(2m) + \alpha x_1^2/2 + p_2^2/(2m) + \alpha x_2^2/2$$

$$H_1 = e^2/R + e^2/(R + x_1 - x_2) - e^2/(R + x_1) - e^2/(R - x_2)$$

で与えられるとして、以下の問いに答えよ。

必要ならば近似式 $(1 \pm x)^n \approx 1 \pm nx + n(n-1)x^2/(2!)$, $x \ll 1$ を用いてよい。

- 問 1 $|x_1|, |x_2|$ は距離 R に比べて十分小さいとして H_1 の式を展開し、最低次の項をとると $H_1 \approx -2e^2 x_1 x_2 / R^3$ で表されることを示せ。
- 問 2 x_s と x_a , p_s と p_a をそれぞれ運動の対称モードと反対称モードの座標及び運動量として、座標変換 $x_s = (x_1 + x_2)/\sqrt{2}$, $x_a = (x_1 - x_2)/\sqrt{2}$ 及び運動量変換 $p_s = (p_1 + p_2)/\sqrt{2}$, $p_a = (p_1 - p_2)/\sqrt{2}$ を用いて、全ハミルトニアン H を対称部分と反対称部分に分離せよ。
- 問 3 非摂動系の調和振動の角振動数 ω_0 は $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ で与えられる。対称振動及び反対称振動の角振動数 ω_s, ω_a を、 e, α, R, ω_0 を用いて表せ。さらに、 ω_s と ω_a を $2e^2/(\alpha R^3)$ のべき級数に展開して 2 次の項まで求めよ。
- 問 4 H で与えられる系の零点エネルギーは $U = \hbar(\omega_s + \omega_a)/2$ と表すことができる。 H_0 で与えられる独立な 2 つの調和振動子の零点エネルギーの和と比較すると、前者と後者のエネルギー差は R^{-6} に比例して減少することを示せ。このエネルギー差による引力をファン・デル・ワールス相互作用という。

希ガス結晶の凝集エネルギー U_{tot} は、運動エネルギーを無視すると結晶内のすべての原子対について、問4のファン・デル・ワールス相互作用に斥力項を加えた式によって与えられる。いま結晶内に N 個の原子があるとすると、正のパラメータ ε と σ を用いて U_{tot} は、

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\varepsilon \left\{ \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right\}, \quad \sum_j' \text{は } j = i \text{ を除いた和}$$

となる。ただし p_{ij} は、基準にした i 原子と他の j 原子の間の距離 r_{ij} と最隣接間距離 R を用いて $p_{ij} = r_{ij}/R$ で与えられる。和 $\sum_j' p_{ij}^{-6}$ と $\sum_j' p_{ij}^{-12}$ は結晶構造によって決まる定数であり、面心立方構造と体心立方構造について

$$\text{面心立方構造} : \sum_j' p_{ij}^{-12} = 12; \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14$$

$$\text{体心立方構造} : \sum_j' p_{ij}^{-12} = 9.1; \sum_j' p_{ij}^{-6} = 12$$

である。

問5 凝集エネルギーが最小となる距離を R_0 とする。 $(\sigma/R_0)^6$ を与える式を示せ。

問6 上記2つの結晶構造について、 $U_{\text{tot}}(R_0)$ を N と ε を用いて表し、どちらの構造が実現するか述べてよ。

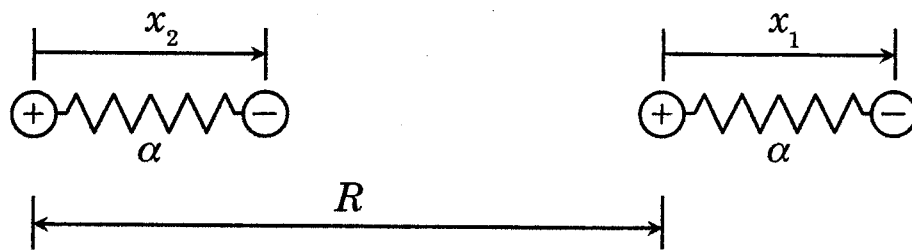


図 2-1

物質科学専攻 専門科目

物理 第3問

スピン量子数 $1/2$ の磁気モーメントを持つ粒子が磁場 B の中に置かれると、ゼーマン相互作用により、エネルギー準位は $+\mu B$, $-\mu B$ に分裂する。ここで、 μ は、磁気モーメントの大きさである。このような磁気モーメントを持つ粒子が体積 V の系に均一に分布し、 N 個含まれる場合を考える。粒子密度を $n \equiv N/V$ と定義する。ボルツマン定数を k_B とし以下の問いの答えよ。

はじめに、粒子間の相互作用が無視できる場合を考える。

- 問 1 $N=1$ の場合の分配関数 Z_1 を温度 T , 磁場 B の関数として求めよ。
- 問 2 N 個の粒子からなる正準集合の分配関数 Z_N を, 温度 T , 磁場 B , 粒子数 N の関数として求めよ。
- 問 3 問 2 の結果を利用して, N 個の粒子からなる系のヘルムホルツの自由エネルギー F を, 温度 T , 磁場 B , 粒子数 N の関数として求めよ。
- 問 4 N 個の磁気モーメントからなる系の磁化 M を, $M = -(\partial F / \partial B)$ の式を用いて, 温度 T , 磁場 B , 粒子数 N の関数として求めよ。
- 問 5 高温・弱磁場 $[(\mu B)/(k_B T) \rightarrow 0]$ のときの単位体積あたりの帯磁率 χ (キュリー則) を, 温度 T , 粒子密度 n の関数として導け。ただし, 単位体積あたりの帯磁率は磁化と磁場の比, $\chi \equiv M/(VB)$ で定義される。

現実には磁気モーメント間には相互作用が働く。ワイスは強磁性を説明するために、ひとつの磁気モーメントに働く他の磁気モーメントからの相互作用が、単位体積あたりの磁化 $m=M/V$ に比例する磁場 (分子場) として記述できるとして、以下の式を提案した。

$$B_{\text{eff}} = B + B'; \quad B' = \lambda m \quad (\lambda > 0)$$

ここで、 B_{eff} は磁気モーメントに働く有効磁場、 B は外部から印加された磁場、 B' が分子場、 λ は分子場を記述する比例係数である。

- 問 6 ワイス近似に基づき、高温・弱磁場 $[(\mu B_{eff})/(k_B T) \rightarrow 0]$ のときの単位体積あたりの帯磁率 χ (キュリー・ワイス則) を、温度 T 、粒子密度 n の関数として導け。ただし、単位体積あたりの帯磁率は磁化と外部磁場の比、 $\chi \equiv M/(VB)$ で定義される。
- 問 7 キュリー・ワイス則における強磁性転移温度を求めよ。
- 問 8 実際は、キュリー・ワイス則では強磁性転移温度は正確に見積もれない。その理由を述べよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第 4 問

x 軸上にある質量 m の質点に復元力 $F = -kx$ ($k > 0$) が働いている。このときの運動方程式は $m d^2x/dt^2 = -kx$ で与えられ、質点は単振動する。

問 1 角振動数 ω_0 と周期 T_0 を求めよ。

問 2 運動方程式の一般解 $x_0(t)$ を、2 つの任意定数を用いて求めよ。

問 3 初期条件が $t = 0$ で $x = A_1$, $dx/dt = 0$ のときの解 $x_1(t)$ を求めよ。

次に、復元力 $F = -kx$ に加えて、速さに比例する抵抗力 $R = -2m\gamma dx/dt$ ($\gamma > 0$) が働く場合を考える。

問 4 運動方程式を示し、復元力に対して抵抗力が比較的小さい場合 ($\gamma^2 - \omega_0^2 < 0$) の一般解 $x_2(t)$ を、2 つの任意定数を用いて求めよ。

問 5 質点が $x = 0$ を同じ向きに通過する時刻の間隔 T_2 を求めよ。

問 6 初期条件が $t = 0$ で $x = 0$, $dx/dt = v_2$ のときの解 $x_2(t)$ を求めよ。

問 7 横軸に t をとり、 $x_2(t)$ の変化の様子の概略を図示せよ。

さらに、周期的な外力 $F' = F_0 \cos \omega t$ が加わる場合を考える。

問 8 運動方程式を示し、時間が十分に経ったときの解 $x_3(t)$ を求めよ。ただし、 $\gamma^2 - \omega_0^2 < 0$ とする。

問 9 $\xi = \omega/\omega_0$, $\eta = \gamma/\omega_0$ とおく。 $x_3(t)$ の振幅を ξ の関数としたとき、振幅が極大を持つ η の範囲を求め、そのときの角振動数 ω_R を求めよ。このように振幅に極大が現れることを振幅共鳴という。

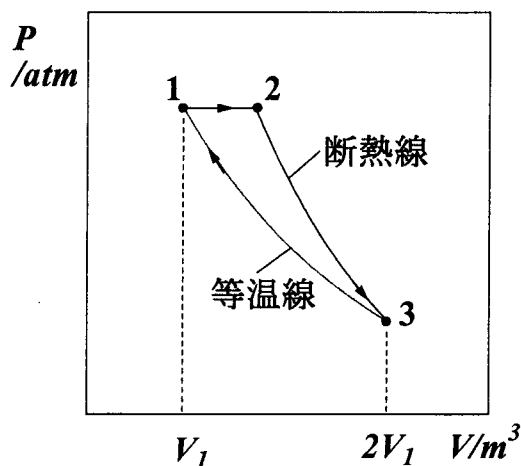
物質科学専攻 専門科目

化学第 1 問

問1. 次の熱機関に関する問に答えよ。

- (1) カルノーの定理について述べよ。
- (2) 高熱源と低熱源の温度をそれぞれ T_2 と T_1 とするカルノーサイクルの効率： e を答えよ。
- (3) 35°C の外気温の下で働いているクーラーで室内の温度を 25°C に保っている。室内から 2000 kcal の熱を引き出すために必要な最小の仕事を求めよ。

問2. 1 mol の理想気体を下図に示すような、 $1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 1$ の可逆サイクルにかけた。状態 1、2、3 の温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 とし、状態 1 と 3 の体積をそれぞれ V_1 と $2V_1$ として以下の問に答えよ。



- (1) $1\rightarrow 2$ 、 $2\rightarrow 3$ 、 $3\rightarrow 1$ の各過程のエントロピー変化： ΔS_{12} 、 ΔS_{23} 、 ΔS_{31} を求めよ。
- (2) T_1 と T_2 の関係を求めよ。
- (3) $3\rightarrow 1$ の過程での Gibbs の自由エネルギー変化： ΔG を求めよ。

問3. 次の関係式を導け。なお、 C_p 、 C_v 、 κ そして α はそれぞれ定圧熱容量、定積熱容量、等温圧縮率そして体膨張率である。

- (1)
$$C_p - C_v = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$
- (2)
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa} T - P$$
- (3)
$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

物質科学専攻 専門科目

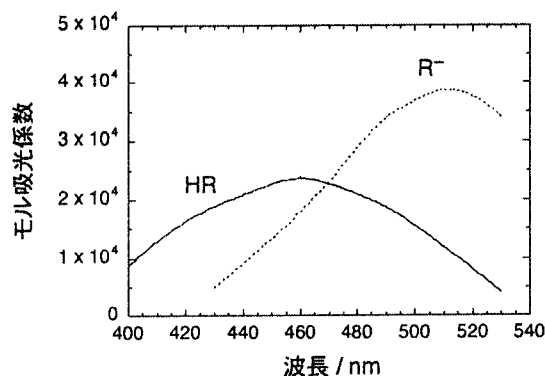
化学 第 2 問

以下の各設問に答えよ。ただし、 25°C における酢酸 (CH_3COOH) の酸解離定数は $K_a = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ($\text{p}K_a = 4.74$) とし、特に断りがない限り 25°C の下で実験操作が行われたものとする。また、必要ならば以下の数値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2$$

- (1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸ナトリウムと $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸を含む水溶液の pH を計算せよ。なお、 $[\text{H}^+] \ll [\text{Na}^+]$ である点に注意せよ。
- (2) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸カリウム水溶液中に酢酸を加えた時の解離を考える。
- ① この硫酸カリウム水溶液のイオン強度 I を計算せよ。
 - ② この硫酸カリウム水溶液中での酢酸の濃度解離定数は、どのような計算を行えば見積もることができるか。次の用語を用いて言葉で説明しなさい。
「デバイ-ヒュッケル式」・「熱力学的解離定数」

- (3) 弱酸の色素 HR (酸解離定数: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) を含む希薄な酢酸水溶液がある。この酢酸溶液の吸光度を光路長 1 cm の光学セルで水を対照に測定したところ、波長 460 nm で 0.36 、 510 nm で 0.54 の値を示した。なお、この条件における各有色化学種 (HR 及び R^-) のモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) を示したスペクトルは右図の通りであり、化学種の会合などは起こっていない。
- ① この溶液中の色素濃度を計算せよ。
 - ② この溶液の pH を求めよ。



- (4) AgCl は水に難溶性の塩であり、その溶解度積は $K_{\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ である。この時、水に対する AgCl の溶解度を mol dm^{-3} の単位で求めよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問 1. 16 族、17 族の元素を中心とする (a) ~ (e) の分子あるいはイオンについて、次の問いに答えよ。

(a) ClO_4^- (b) ICl_2^- (c) ClF_3 (d) SO_2 (e) $\text{OH}_2(\text{水})$

- (1) 中心原子（化学式の先頭の原子）の原子価電子のうち、非共有電子対の数をそれぞれ答えよ。
- (2) ルイス構造で表したとき、中心原子がオクテット則を満たさないものを記号で答えよ。
- (3) (a)~(d)の分子あるいはイオンの立体構造を非共有電子対も含めて、それぞれ簡単に図示せよ。
- (4) (e)の H-O-H 結合角は、 104.5° である。この角度が四面体角 (109.5°) よりも小さくなる理由を簡単に述べよ。
- (5) (e)の中心原子を酸素からイオウあるいはセレンに代えた H_2S 、 H_2Se の場合、結合角はどうか、理由を含め説明せよ。

問 2. 10 族金属元素の錯体について、次の問いに答えよ。

- (1) PtBr_4^{2-} イオンは、平面型四配位構造をとる。中心金属の 5 つの d 軌道の分裂を、元の縮重した軌道と並べて、定性的なエネルギー準位図で表せ。分子の対称性を D_{4h} として(表 3-1 参照)、それぞれの軌道の対象要素を既約表現で記入し、電子をスピンの向きを考えて軌道に配置せよ。
- (2) NiBr_4^{2-} は PtBr_4^{2-} とは異なり四面体四配位構造をとる。この理由を説明せよ。
- (3) NiBr_4^{2-} の磁性と磁気モーメントの大きさについて説明せよ。
- (4) Ni(II) 錯体で平面四配位構造をとるためには、どのような配位子が適しているか、具体的な例を少なくとも 1 つ示し、説明せよ。

表 3-1

| D_{4h} ($4/mmm$) | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|-------------------------|---|--------|-------|---------|----------|----|--------|------------|-------------|-------------|----------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) |

物質科学専攻 専門科目

化学第4問

問1. カルボン酸塩化物について、以下の問いに答えよ。

(1) カルボン酸塩化物を、対応するカルボン酸から合成するとき、塩化オキサリル (Cl-CO-CO-Cl) と触媒量のジメチルホルムアミドを用いる方法がある。塩化オキサリルとジメチルホルムアミドとが反応して、反応性中間体が発生し、カルボン酸と反応性中間体との反応によって、酸塩化物とジメチルホルムアミドが生成する。

(a) 反応中間体の構造を記せ。

(b) カルボン酸(RCOOH)と反応中間体との反応を完成し、電子の動きを巻き矢印で示せ。

(2) カルボン酸塩化物と *N,O*-ジメチルヒドロキシアミン(MeO-NH-Me) から、Weinreb アミドが合成できる。

(a) 塩化ベンゾイルから合成される Weinreb アミドの構造を記せ。

(b) (a) のアミドを、過剰量のメチルグリニア試薬(MeMgBr)と反応させ、酸を加えて反応を停止したときに得られる生成物の構造式を示せ。

(c) (b) の反応の途中、酸を加える前に得られる反応中間体の構造を示せ。ただし、Weinreb アミドの特徴がよくわかるように、記述すること。

(3) カルボン酸塩化物を、トリエチルアミンなどの塩基と作用させ、エノラートを発生させると、エステルから発生させたエノラートとは、異なる反応性を持つ。その理由とともに、酸塩化物由来のエノラートから生成する短寿命活性種の構造を記せ。ただし、酸塩化物として、ジクロロアセチルクロリドを用いること。

(4) 芳香族ヘテロ化合物と塩化アセチルとの反応について、

(a) チオフェンから得られる生成物の構造を示せ。

(b) ピリジンから得られる生成物の構造を示せ。

問2. 以下の反応の空欄 A-C にあてはまる化合物の構造を示せ。

