

物質科学専攻 専門科目

数学第 1 問

A, B を n 次実正方行列とし、 A は相異なる n 個の固有値をもつ対称行列とする。 $AB = BA$ が成り立つとき B も対称行列であることを示せ。

数学第 2 問

定積分

$$\int_1^{\infty} \frac{dx}{x^3 + 1}$$

の値を求めよ。

数学第 3 問

アーベル群においては位数 n の要素 a と位数 m の要素 b の積 ab は、 m と n が互いに素ならば位数が mn となる。これを示せ。

数学第 4 問

関数 $f(x)$ は 2 乗可積分、すなわち $\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx < \infty$ であるとする。 $\epsilon > 0$ に対して

$$f_{\epsilon}(x) = \frac{1}{\epsilon} \int_x^{x+\epsilon} f(t) dt$$

とおくとき

$$\lim_{\epsilon \downarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} |f_{\epsilon}(x) - f(x)|^2 dx = 0$$

となることを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第1問

真空中に図 1-1 のような半径 a の円形の輪（円環）があり、総電荷 $Q (> 0)$ を持っている。以下の問に答えよ。なお、中心軸（円の中心を通り円の面に垂直な直線）を z 軸とし、円の中心を原点とする。また、真空の誘電率を ϵ_0 、真空の透磁率を μ_0 とする。

問1 総電荷 Q が円環上に一様に分布するものとして、 z 軸上の任意の点 P での電場を求めよ。

問2 z 軸上で電場の絶対値が最大になる点 P_{\max} の位置を求めよ。

問3 負の電荷 $-q$ をもつ質量 m の質点が z 軸上の $|z| \ll a$ の領域に拘束されているとき、質点 m は単振動することを示し、その周期を求めよ。

問4 円環が z 軸のまわりに一定の角速度 ω で回転するとき、電荷の運動を定常電流と考えて、 z 軸上の任意の点 P での磁束密度を求めよ。ただし、回転により電荷分布は変化しないものとする。

問5 問4の回転する円環に対して、同一の角速度 ω で回転する半径 a のもう1つ円環を図 1-2 のように中心軸を共通に間隔 b で配置する。この条件下で磁束密度 B になるべく均一な領域を z 軸上につくることを考える。それぞれの円環からの距離が等しい z 軸上の点 R で B が極値をとることを示し、さらに、点 R で $d^2B/dz^2 = 0$ となるために必要な a, b 間の条件を求めよ。

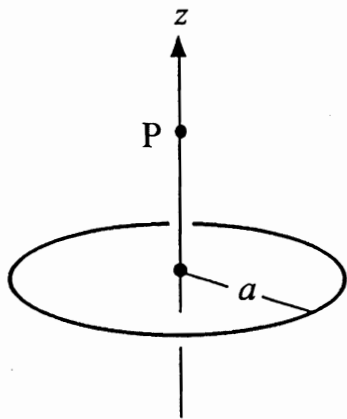


図 1-1

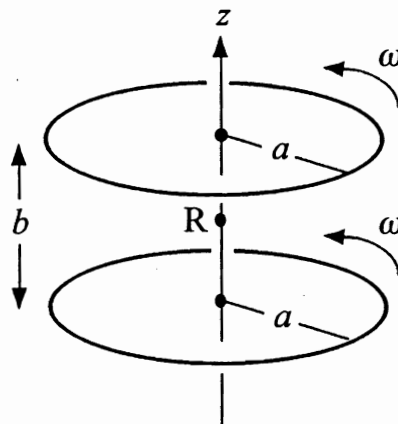


図 1-2

物質科学専攻 専門科目

物理 第2問

次の言葉について簡単に説明せよ。

問1 エントロピー

問2 グランドカノニカルアンサンブル(*grand canonical ensemble*,
大正準集団)

問3 ボース・アインシュタイン凝縮

問4 相転移

問5 平均場近似 (分子場近似)

物質科学専攻 専門科目

物理 第3問

問1 一次元空間での電子の固有状態が、波動関数

$$\psi(x) = Ae^{ikx}$$

で表されている。それはどのような物理的状态か説明せよ。 A 、 k は実定数である。

問2 x 方向の電子の運動量 p と問1の波動関数内の k の関係式を記せ。なおプランク定数を 2π で割った値を \hbar とする。

問3 ある一次元空間の電子状態が波動関数

$$\psi(x) = Be^{-\lambda x^2}, \quad (\lambda > 0),$$

で表されている。

(1) この電子の位置のゆらぎ $\Delta x \equiv \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ を求めよ。ここに記号 $\langle \xi \rangle$ は物理量 ξ の期待値を表す。

(2) この電子の運動量のゆらぎ $\Delta p \equiv \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$ を求めよ。

計算では積分公式: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$ を既知としてよい。

問4 一点に完全に静止する電子は量子力学的に許されない。その理由を問3の結果を踏まえながら簡単に述べよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第4問

金属の自由電子モデルでは、電場 \mathbf{E} の中で質量 m の電子は、運動方程式 $m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}$ に従って加速

される。この電子は、不純物などの格子欠陥で散乱されたり、また格子振動のフォノンと相互作用して散乱される。これらの散乱効果を摩擦項として取り入れると、

$$m \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e\mathbf{E}, \quad (1)$$

となる。摩擦係数に現れる τ は、衝突の間の平均自由時間である。

問1 (1) 式から定常状態 (時間微分が0) における電子の移動速度 \mathbf{v} を求めよ。

問2 伝導電子の単位体積当たりの数を n とすると、電流密度 \mathbf{j} は $\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v}$ で表される。電気伝導度を σ とすると、オームの法則 $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ が導かれる。電気伝導度 σ を求めよ。

速度 \mathbf{v} をもつ電子は電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} 中でローレンツ力 \mathbf{F} を受ける: $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ 。

このとき運動方程式は、次のように書ける。

$$m \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

問3 磁場の方向を z 軸にとり、(2) 式をベクトル成分に分けて表記せよ。

磁場が z 方向のみ、外部電場が x 方向のみであるとき、電子は y 方向にも動こうとする。しかし、電流は y 方向には外部に流れ出ることができないので、試料の y 軸方向の両端に正電荷と負電荷がたまって

帯電する。この電荷が作る電場がホール電場 E_y である。ホール係数が、 $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$ で定義される。

j_x は電流の x 成分である。

問4 定常状態において、ホール係数が $R_H = -\frac{1}{ne}$ と表記されることを示せ。

定常状態において、 y 方向の両端を短絡 (ショート) し、 $E_y = 0$ としたときの x 方向の電気抵抗 (電気伝導度の逆数) ρ は $\rho = \rho_0 + \Delta\rho$ で表記される。ここで、 ρ_0 は、磁束密度 $B = 0$ のときの電気抵抗である。 $B = 0$ ときの電気抵抗に対しての増加分 $\Delta\rho$ を磁気抵抗という。

問5 この磁気抵抗が $\Delta\rho = (\omega_c \tau)^2 \rho_0$ と表記できることを示せ。ここで ω_c はサイクロトロン周波数であ

り、 $\omega_c = \frac{eB}{m}$ である。

物質科学専攻 専門科目

化学第1問

熱容量に関する以下の文を読み、下の設問に答えよ。

物体の温度を 1 K だけ上昇させるのに必要な熱量をその物体の熱容量という。物体の体積を一定に保つ場合と圧力を一定に保つ場合とでは必要な熱量が異なるため、定積熱容量(C_V)と定圧熱容量(C_P)には差が生じる。気体の場合にはこの差は大きい。固体では一般にその差は非常に小さく、1 atm, 293 K での銅の C_P と C_V はそれぞれ、 $25.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $24.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。熱容量は通常、温度に依存し、温度が上昇すると増加し、銅のような固体では高温で C_V が $3R$ に近づくことが知られている (Dulong-Petit の法則)。一方、単原子理想気体の場合は気体分子運動論から、 C_V は温度に依らず $(3/2)R$ となることが示されている。(ここに R は気体定数であり、約 $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である)

- [1] C_P 、 C_V の定義を状態量を用いて表せ。
- [2] 下線部で「必要な熱量が異なる」のは何故か説明せよ。
- [3] 理想気体におけるジュールの法則について説明せよ。
- [4] 1モルの理想気体では $C_P - C_V = R$ (Mayer の関係式) となるが、この関係式をジュールの法則を利用して導け。
- [5] 固体の定積熱容量が $3R$ に近づくことを定性的に説明せよ。
- [6] 常温・常圧下でのヘリウムガス(He)と窒素ガス(N_2)の定積熱容量はそれぞれ $12.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $20.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。この違いを気体分子運動論から説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第2問

問1. Ni(II)の四配位錯体 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ および $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ について以下の問いに答えよ。
(Niの原子番号は28である.)

- (1) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面形構造を $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は正四面体形構造をもつ。それぞれの錯体について、Niの d 軌道のエネルギー準位と電子配置を図示せよ。
- (2) 2つの錯体の磁気モーメントの大きさについて予測し、その根拠とともに答えよ。
- (3) Niと同族の $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ および $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ はいずれも平面形構造をとる。その理由を説明せよ。

問2. $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ は2個のCr原子を4つの酢酸イオンで架橋し、Cr...Crの延長上両側に H_2O が1つずつ配位した複核錯体である。この錯体について以下の問いに答えよ。

- (1) 錯体の立体構造を図示し、分子の持つ対称性について述べよ。点群の記号、あるいはステレオ図等を持ちいてもよい。ただし水素原子の配置は無視する。
- (2) 遷移金属原子どうしが近い距離に位置するとき、金属原子間の d 軌道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、 d 軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$)のうち軌道の対称性により金属原子間で相互作用を起こしうる軌道と、生じる結合性軌道の対称性について説明せよ。(Cr...Crの方向を z 軸方向とする)
- (3) (2)で示した軌道にすべての d 電子を配置していくと、Cr原子間の結合次数はどうか説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

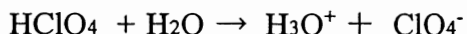
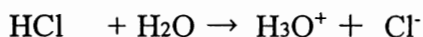
化学第3問

酸塩基滴定および pH に関する次の問いに答えよ。計算問題には式も書くこと。必要であれば、 $\log 2 = 0.3010$, $\log 3 = 0.4771$, $\log 7 = 0.8451$ を用いよ。

問1. 10.00 mL, 0.100 M 二酸塩基 B ($pK_{b1} = 3.00$, $pK_{b2} = 9.00$) を 0.100 M HCl で滴定する場合について、以下の問いに答えよ。

- 滴定の第一および第二当量点を求めよ。
- 滴定を始める前の 0.100 M B を含む溶液の pH を計算せよ。
- pH = 11.00 となるときの滴定値を求めよ。
- 第二当量点での pH を求めよ。
- 0.100 M HCl を 25.00 mL 滴下した時の溶液の pH を求めよ。

問2. 強酸である HCl および HClO_4 は水中では以下の式で示されるように完全に解離している。



これら強酸を水の代わりに酢酸（氷酢酸）に溶解すると、強酸の解離はどのような式に書き表せるか。水の代わりに酢酸を溶媒として用いると HCl と HClO_4 の分別滴定が可能である。その理由を説明せよ。

問3. 水の自己イオン化定数 K_w は 25 °C では $1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ である。45 °C では $K_w = 4.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ である。0.1 M HCl を 0.1 M NaOH で滴定する場合、25 °C および 45 °C での当量点における pH を計算せよ。

問4. 中和（酸塩基）滴定における滴定曲線の当量点付近での pH の変化が大きい方が終点の判定がしやすい。中和滴定における当量点付近での pH の変化が大きくなるための条件を2つあげ、酸を NaOH で滴定する場合について簡単に説明せよ。

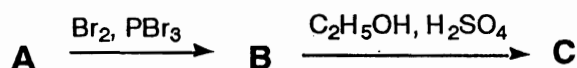
問5. 指示薬を用いて試料である弱塩基を強酸で滴定する操作において、終点を超えて強酸を滴下してしまった。弱塩基は貴重であるので、実験を初めからやり直すことはできない。この滴定液を用いて、実験的に終点を求めることが可能な方法を述べよ。ただし、必要であれば他の塩基や酸は用いてもよい。

物質科学専攻 専門科目

化学第4問

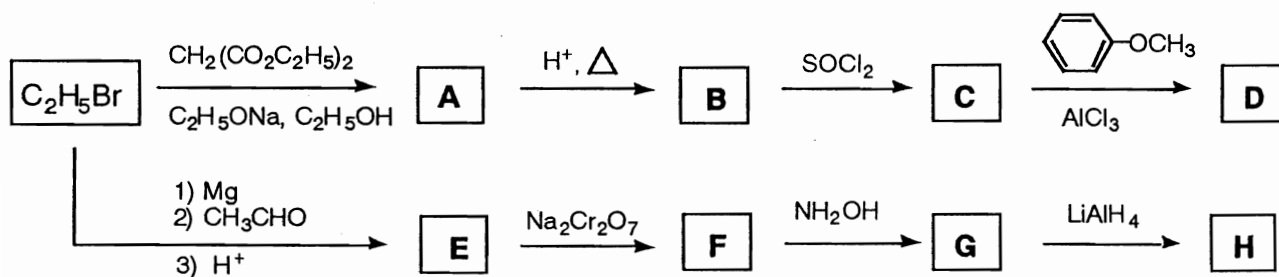
問1. 酢酸分子 (A) に関する以下の1) - 5) に答えよ。

- 1) 酢酸分子中にある二つの酸素原子の混成軌道の相違について説明せよ。
- 2) 酢酸分子を用いて以下の反応を行った。生成物 B 及び C の構造式を記せ。



- 3) C の ^1H NMR スペクトル (CDCl_3 溶媒、室温) を測定した場合に予想される、C の吸収スペクトルの概略を図示せよ。
- 4) C の ^{13}C NMR スペクトル (CDCl_3 溶媒、室温) をプロトンデカップリング法で測定した場合、C に帰属される吸収は合計何本観測されると予想されるか。また、オフレゾナンスデカップリング法 (プロトンとのスピンスピン相互作用が現れる方法) で測定した場合には、合計何本の吸収が観測されると予想されるか。それぞれについて記せ。
- 5) B \rightarrow C の反応機構を示せ。

問2. エチルブロミド ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) を原料として用いて以下の反応を行った。1) - 4) の問いに答えよ。



- 1) 各反応で得られる主生成物 A - H の構造式を示せ。
- 2) C から D を合成する反応の機構を示せ。
- 3) E はラセミ体で得られる。それぞれの立体構造式を描け。
- 4) E のラセミ体混合物を硫酸水溶液中で加熱して得られる生成物 (異性体の混合物) をすべて記せ。また、それらの内で主生成物と考えられるものを示せ。