

平成19年度 大学院物質理学研究科 入学試験
物質科学専攻 専門科目

数学第1問

$\sqrt{3} + \sqrt{2}$ および $\sqrt{3} - \sqrt{2}$ はともに無理数であることを証明せよ.

数学第2問

関数 $f(x)$ および $g(x)$ はともに $0 \leq x \leq 1$ で単調増加な連続関数で,
 $f(0) = g(0) = 0, f(1) = g(1) = 1$ をみたすものとする. このとき等式

$$\int_0^1 |f(x) - g(x)| dx = \int_0^1 |f^{-1}(t) - g^{-1}(t)| dt$$

が成り立つことを示せ. ただし f^{-1}, g^{-1} は各々 f, g の逆関数である.

数学第3問

A を $m \times n$ 行列, tA を A の転置行列, $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^n, \mathbf{y} \in \mathbf{R}^m$ とするとき, 次の2
条件 (1), (2) は同値であることを示せ.

- (1) $A\mathbf{x} = \mathbf{0}$ なら $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ でなくてはならない.
- (2) 任意の $\mathbf{z} \in \mathbf{R}^m$ に対して ${}^tA\mathbf{y} = \mathbf{z}$ をみたす $\mathbf{y} \in \mathbf{R}^m$ が存在する.

数学第4問

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} = \frac{\pi}{4}$$

であることを証明せよ.

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

図 1 に示すように、自然長が l でばね定数が k の軽いばねでつながれた同じ質量 m をもつ 2 つの質点 A、B (以下、A-B と表記) が、なめらかな水平面上に静止していた。このとき AB を含む直線上を運動する別の質点 C が A に弾性衝突した。衝突後 C は静止し、A-B は同一直線上で運動を開始した。A-B の重心の位置を X 、AB 間の距離を x ($0 < x < 2l$) とし、衝突後の A-B の運動に関する以下の問に答えよ。なお、時間微分の表記法として \dot{x} ($= dx/dt$)、 \ddot{x} ($= d^2x/dt^2$) などを用いてもよい。

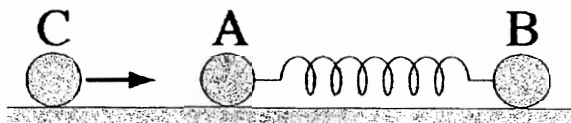


図 1

- 問 1 A-B の運動エネルギーを X 、 x 、および、これらの時間についての導関数の関数として求めよ。
- 問 2 A-B の運動を表すラグランジアンを求めよ。
- 問 3 X と x に対する運動方程式をそれぞれ求めよ。
- 問 4 衝突直後の A の速さを v_0 とするとき、A-B の並進運動のエネルギーと単振動のエネルギーをそれぞれ求めよ。
- 問 5 衝突直後の A の速さを v_0 とするとき、A-B の単振動の振幅および角振動数を求めよ。
- 問 6 衝突後の A-B の運動を 2 原子分子の運動のモデルと考えてみよう。2 つの水素原子 H がばねでつながれたものを水素分子 H_2 とみなすとき、そのばね定数 k を SI 単位で計算せよ。ただし、 H_2 の基準振動の固有角振動数を $8.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、水素の原子量を 1.0、アボガドロ数を 6.0×10^{23} とする。

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

X 線に対する物質の屈折率は 1 よりわずかに小さいことが知られている。X 線に関する以下の問いに答えよ。

[A] いま図 2-1 のように、真空から屈折率 $n = 1 - \delta$ の物質中に入射角 $\pi/2 - \theta_0$ で X 線が入射し、屈折角 $\pi/2 - \theta$ 方向に屈折した場合を考える。

問 1 スネルの法則（屈折の法則）を δ 、 θ_0 、 θ を用いて表せ。

問 2 全反射を起こす最大の角度 θ_c を求めよ。ただし、 $\alpha \ll 1$ のとき、 $\cos \alpha \approx 1 - \alpha^2/2$ が成り立つことを用いよ。

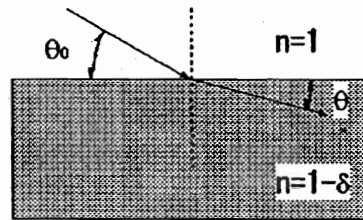


図 2-1

[B]

問 3 強度 I の単色 X 線が、線吸収係数 μ の物質中を微小距離 dz だけ進んだときの強度変化を $-dI$ とする。 dI を I 、 μ 、 dz を用いて表せ。

問 4 $z = 0$ のとき、 $I = I_0$ として、(3) の微分方程式を解き、物質中を距離 d だけ進んだときの強度 I を求めよ。

問 5 波数 k 、屈折率 n の媒質中を $+z$ 方向に進行する X 線の電場は、

$$E = E_0 \exp(inkz)$$

で表される。この X 線が図 2-2 に示す $z > 0$ の領域の複素屈折率 $n = 1 - \delta + i\beta$ の物質中を進行した場合、真空中 ($n = 1$) の場合と比較したとき $z = d$ での電場の位相および振幅が、どの程度変化するか求めよ。

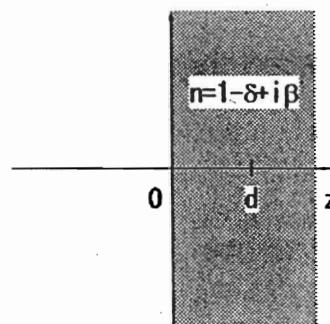


図 2-2

問 6 問 4、問 5 より、 μ を k と β を用いて表せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

z -軸方向にかけた外部磁場 B の中に置かれた 1 個の磁気モーメント μ のハミルトニアンは、次の式で表される。

$$H = -\mu_z B$$

磁気モーメントとスピン角運動量 s との間には、 $\mu = 2\mu_B s$ 、の関係がある。この系が温度 T で熱平衡状態にあるとき、以下の問に答えよ。ただし、 μ_B はボーア磁子を表し、角運動量の単位は $\hbar/2\pi$ とし、スピンの大きさは $1/2$ である。プランク定数、ボルツマン定数をそれぞれ h 、 k_B を用いて表す。

- 問 1 この系の熱力学の分配関数 Z を温度 T と磁場 B の関数として求め、その結果を利用して自由エネルギー F を求めよ。
- 問 2 この系のエントロピー S を、前問の結果を利用して温度と磁場の関数として求めよ。
- 問 3 系を断熱的に変化させるということが、具体的にどのような操作を意味するかについて、エントロピーという用語を用いて簡潔に説明せよ。
- 問 4 断熱的にこの系にかけた外部磁場 B の値が減少し丁度その値が半分になった。このとき系にどのような変化が生じているかについて、その理由とともに述べよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第4問

1次元調和振動子ポテンシャル $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ に束縛された質量 m の粒子のエネルギー一定状態を考える。 ω は角振動数、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。また第 n 励起状態の波動関数を $\Psi_n(x)$ とする。

問 1 この系のエネルギー一定状態のシュレディンガー方程式を書け。

問 2 第 n 励起状態のエネルギー固有値を E_n とする時、 E_n を n, \hbar, ω を用いて表せ。

問 3 a を正の実数として、ハミルトニアン \hat{H} の $\Psi_n(ax)$ による期待値

$$E(a) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n(ax) \hat{H} \Psi_n(ax) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n(ax) \Psi_n(ax) dx}$$

は $a=1$ で極値となるが、その理由を述べよ。

問 4 運動エネルギー演算子及びポテンシャルエネルギー演算子の $\Psi_n(ax)$ による期待値をそれぞれ $T(a), V(a)$ とする。 $T(a)/T(1), V(a)/V(1)$ をそれぞれ a で表せ。また前問を用いて $T(1)$ と $V(1)$ の関係を求めよ。

問 5 \hat{p} を運動量演算子、 \hat{x} を座標演算子として \hat{p}^2 及び \hat{x}^2 の $\Psi_n(x)$ による期待値をそれぞれ $(\Delta p)^2, (\Delta x)^2$ とする。 Δp と Δx の積を n, \hbar を用いて表せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第1問

酸素 (Oxygen) は、原子番号 8 の元素であり、地球上では海・大気・地殻のどこにでも多量に存在し、また宇宙でも広く分布している。3 種類の安定同位体と 10 種の放射性同位体が知られているが、地球では ^{16}O が最も存在比が大きく、その 99.7% を占める。また、フッ素に次いで 2 番目に電気陰性度が大きい元素であり、希ガスを除くほとんどの元素と化合物をつくる非常に重要な元素である。酸素に関する以下の質問に答えよ。

問1 基底状態の自由な酸素原子における電子配置を記せ。

問2 酸素原子が 2 つ結合すると酸素分子となる。酸素分子の電子配置を示せ。なお、酸素分子では 2p 由来の分子軌道のエネルギーは高い方から σ_u , π_g , π_u , σ_g の順になる。

問3 $^{16}\text{O}_2$ の伸縮振動に基づくラマン線は 1555 cm^{-1} に見出される。調和振動子近似を仮定してこの伸縮振動の力の定数を求めよ。必要であれば以下の数値を用いてよい。

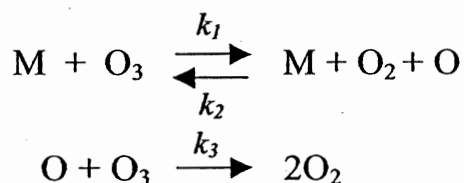
アボガドロ定数 $N_A = 6 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$, 光速 $c = 3 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

問4 基底状態における O_2 分子と O_2^+ 分子イオンの解離エネルギーはそれぞれ $490\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $625\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。 O_2 分子の結合が O_2^+ 分子イオンの結合よりも弱い理由について電子配置を参考にして記せ。

問5 O_2 分子と O_2^+ 分子イオンの磁性はそれぞれ何か。理由を付けて記せ。

問6 酸素原子が 3 つ結合するとオゾン分子となる。酸素とオゾンのように同じ元素から構成される単体であるが結合様式が異なる物質群の関係を何というか。

問7 オゾンの熱分解はつぎの三つの過程を含んでいる。



ここで M は N_2 , CO_2 などの第 3 の気体分子を表し、十分な量が存在するとする。O 原子に関する定常状態近似が成り立つと仮定してオゾンの減少速度を表す速度式を示せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第2問

次の設問[A]、[B]に答えよ。

[A] 1価の正負のイオンが等しいイオン間距離 d を隔てて配列するイオン結晶を考える。この結晶内の1個のイオンに注目した静電エネルギー V_a は

$$V_a = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{d}$$

と表される。但し、イオンは点電荷として扱われている。真空の誘電率は ϵ_0 、電気素量は e であり、 M は結晶構造に依存する定数である。

問1. M は何と呼ばれる定数か。

問2. 実際の結晶ではイオンは有限の大きさを持ち、電子雲の反発に由来する反発ポテンシャルもイオン間相互作用として考慮しなければならない。1個のイオンに注目した反発ポテンシャルを V_r とすると V_r は

$$V_r = \frac{B}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{d^n}$$

と表される。ここで n は定数（ある自然数）である。結局、全ポテンシャル ($V_a + V_r$) が極小値をとる位置がイオンの平衡位置となる。その平衡位置でのイオンの核間距離を d_0 とする。

(1) イオンの平衡位置では B はどの様に表されるか。 M 、 d_0 、 e 、 n を用いて記せ。

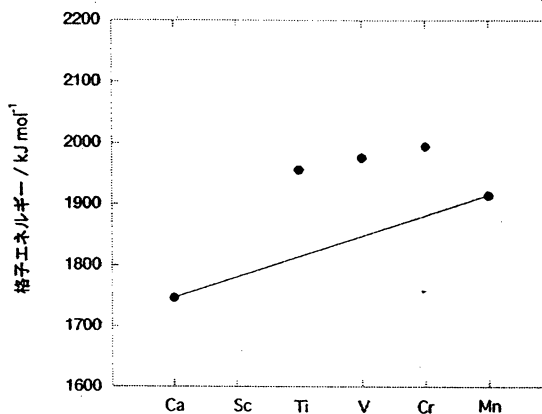
(2) アボガドロ数を N_A として、結晶の格子エネルギー U を N_A 、 M 、 e 、 ϵ_0 、 d_0 、 n を用いて表せ。

問3. Born-Haber サイクルによって実験的に見積もられる格子エネルギーを U_{BH} とする。LiCl 結晶では、問2の計算で求められる U と U_{BH} の値は非常に良く一致するが、AgCl 結晶では大きな差が生じる。その理由を簡潔に述べよ。

[B] Mn の電子配置は $[\text{Ar}]3d^54s^2$ である。以下の間に答えよ。

問 4. 正 8 面体型錯体 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ では、6 個の H_2O が Mn^{2+} に配位して弱い配位子場を形成している。この錯体は淡紅色をしているが、その d-d 遷移に基づくモル吸光係数は $0.05\sim 0.15 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であり、同じ構造を持つ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の d-d 遷移に基づくモル吸光係数 ($5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に比べて非常に小さい。その理由を簡潔に述べよ。

問 5. 第 4 周期の 2 族 (Ca) から 7 族 (Mn) までの元素において、その 2 価イオンの酸化物 (6 配位型) の格子エネルギーは、原子番号の増加と共に右図のような挙動を示す。Ca と Mn を結ぶ単調な増加を示す直線から、他の元素がずれる理由を考察せよ。



物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ の標準酸化還元電位は+0.34 V、 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ の標準酸化還元電位は-0.76 Vである。ガルバニ電池 $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ を構成した場合、次の間に答えよ。温度は 25°C であり、平衡電位 E と標準酸化還元電位 E° との関係は Nernst 式、 $E = E^\circ - (0.059/n)\log(a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}})$ で与えられるものとする。ここで n は反応電子数、 a_{Red} および a_{Ox} は、それぞれ還元体および酸化体の活量である。

- (1) Zn^{2+} の活量を 1.0 M、 Cu^{2+} の活量を 0.010 M とした場合の起電力を求めよ。
- (2) この電池の起電力を測定する場合の留意すべき点を二点、それぞれ「電流」および「液間電位」という用語を使って記載せよ。
- (3) (1) のガルバニ電池 $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a=1.0\text{ M})||\text{Cu}^{2+}(a=0.010\text{ M})|\text{Cu}$ に外部回路をつないで回路をショートさせたときに起こる電池内の全化学反応を記せ。
- (4) 上記の電池反応をもとにして、亜鉛板を $\text{Cu}^{2+}(a=0.010\text{ M})$ 溶液中に挿入した場合にどのようなことが起こるか説明せよ。

問2. 沈殿滴定に関する次の間に答えよ。

- (1) 0.100 M NaI 溶液 100 ml を 0.100 M AgNO_3 によって滴定する場合 ($\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$)、 AgNO_3 を 99 ml 加えたとき、および 100 ml 加えたときの溶液中の I 濃度を求め、差を比較せよ。但し、 AgI の溶解度積は 1.0×10^{-16} とする。
- (2) 反応の終点を求めるための方法を2種類挙げ、これらの方法について簡単に説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第4問 次に示す反応式に関する以下の問に答えよ。

- 問1. A にはいる2つの生成物の内、より多く生成する化合物の構造を示し、反応選択性が生ずる理由を30字以内で示せ。
- 問2. 反応 a を行うための適切な試薬と反応条件を具体的に示せ。
- 問3. 化合物 B の構造を示せ。
- 問4. 反応 b からは HCl が1モル発生した。反応 b を行うための適切な試薬と反応条件を具体的に示せ。また、生成物 C の構造を示せ。
- 問5. 反応 c と d を行うための適切な試薬と反応条件を具体的に示せ。
- 問6. 反応 e を行うために必要な試薬の合成法を反応式で示せ。
- 問7. D が生成する際に水が1モル発生する。D は複数の化合物を最初含むが最終的には1種類になる。最終生成物の構造を示せ。
- 問8. 化合物 E と F の構造を示せ。

