

物質科学専攻 専門科目

問題冊子

注意事項

1. 解答開始の合図があるまで、問題冊子・解答冊子の中を見てはいけない。
それまで、この注意事項をよく読んでおくこと。
2. 監督者の指示があれば、解答冊子の表紙の受験番号欄・氏名欄にそれぞれ自分の受験番号・氏名を書くこと。
3. この問題冊子は、数学3問、物理3問、化学3問の合計9問で構成されている。解答開始の合図の後、まず中を開いてこのことを確認すること。
4. これら9問のうちから任意の3問を選択して解答すること。
5. 解答冊子は28枚（表紙1枚、解答用紙27枚）からなる。表紙の受験番号欄に自分の受験番号を、氏名欄に自分の氏名を、選択マーク欄には選択した問題に○印を記入すること。
2枚目以降の解答用紙については以下の指示に従うこと。
どの科目についてもあらかじめ問題番号が指定された解答用紙に解答すること。
解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。
解答用紙の受験番号欄、氏名欄の下にある横線以下に解答すること。余白が足りない場合は裏面を使用しても良い。裏面を使う場合、表の横線以下の部分を使うこと。横線より上の部分に書いた解答は採点されないので注意せよ。
6. 選択マーク欄に○印を付ける問題は3問を越えてはいけない。○印を付けた問題の解答用紙だけが採点の対象となる。なお、○印は試験終了までに記入すること。
7. 問題冊子の余白は適宜計算などに使用してよい。
8. 解答冊子は、どのページも切り離してはいけない。
9. 試験中に、問題冊子や解答冊子の印刷の不明瞭、汚れ、ページの落丁、乱丁などに気がついた場合や、体調が悪くなった場合には、手を挙げて監督者に知らせること。
10. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

物質科学専攻 専門科目

数学 第1問

4次正方行列

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

に対して、以下の問いに答えよ。

- (1) A の行列式の値を求めよ。
- (2) a, b, c, d を実数とする。未知数 x_1, x_2, x_3, x_4 に対する連立1次方程式

$$A \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}$$

が解をもつための a, b, c, d に関する必要十分条件を求めよ。

数学 第2問

G を群とし、 e を G の単位元とすると、以下の問いに答えよ。

- (1) p, q を互いに素な2つの自然数とする。 G の元 x が $x^p = e, x^q = e$ を満たすならば、 $x = e$ が成り立つことを証明せよ。
- (2) G の元 a, b (ただし $b \neq e$) は関係式 $ab = b^2a$ を満たしているとする。もし a の位数が3ならば、 b の位数は7であることを証明せよ。

数学 第3問

関数 $F: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ を

$$F(a, b) = \int_0^1 |e^x - ax - b|^2 dx \quad (a, b \in \mathbb{R})$$

によって定める。ただし e は自然対数の底とする。このとき、以下の問いに答えよ。

- (1) $F(1, 1)$ の値を求めよ。
- (2) 関数 F が極値をとる点を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第1問

質量 m の質点に $-kx$ の復元力が働く1次元調和振動子の運動を考える。ばねが自然長のときの質点の位置を x 座標の原点にとる。 $\omega^2 = \frac{k}{m}$ とし、時刻 $t = 0$ で $x = 0$ 、 $\dot{x} = A\omega$ として、以下の問いに答えよ。

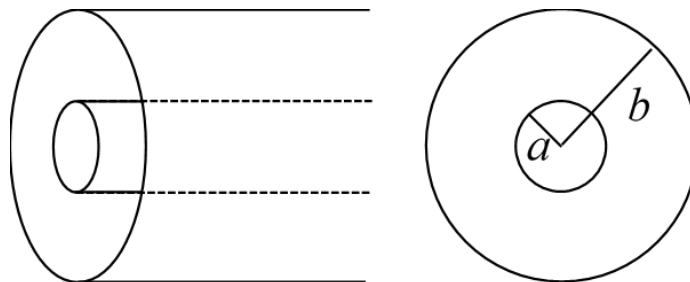
- 問1 この振動のラグランジアン L を示せ。
- 問2 ラグランジュの方程式を用いて、質点の運動方程式を導け。
- 問3 運動方程式を解き、 x を正弦関数(sin)を用いて表せ。
- 問4 x に正準共役な一般化運動量を p_x として、この運動のハミルトニアン $H(x, p_x)$ を求めよ。またこのハミルトニアンが運動の保存量であることを示せ。
- 問5 横軸を x 軸、縦軸を p_x 軸とする位相空間に質点の運動の軌跡を描け。
- 問6 母関数 $W(x, X) = \frac{m\omega}{2}x^2 \cot(\omega X)$ によって、正準共役変数 x 、 p_x から新しい正準共役変数 X 、 P に変換したときのハミルトニアン $\mathcal{H}(X, P)$ を求めよ。なお、母関数 $W(x, X)$ による変換では、 $P = -\frac{\partial W}{\partial X}$ 、 $p_x = \frac{\partial W}{\partial x}$ である。
- 問7 新しい正準共役変数 X 、 P の物理的意味として、与えられた初期条件の範囲内で分かることを述べよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

図のように、半径 a および b ($a < b$) の、2つの中空で厚さの無視できる円筒状導体
が中心軸を共通にして置かれ、同軸円筒を形成している。内側円筒と外側円筒の間には、
誘電率 ϵ 、透磁率 μ の絶縁体で満たされている。この同軸円筒の長さは十分長く、端の効
果は考えなくてよいとする。

- 問1 中心軸方向の単位長さあたり $+\lambda$ の電荷を内側円筒に、 $-\lambda$ の電荷を外側円筒に与
える。電荷は、円筒側面に一様に分布すると仮定する。このとき、電場の向きと
大きさを答えよ。
- 問2 問1のとき、内部円筒と外部円筒の電位差を求めよ。得られた結果から、この同
軸円筒の軸方向の単位長さあたりの静電容量を求めよ。
- 問3 内側円筒の半径を 1.0 mm 、外側円筒の半径を 3.0 mm 、両円筒間の空間はポリ
エチレン(誘電率 $\epsilon = 2.0 \times 10^{-11} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$)で隙間なく満たされ、絶縁破壊を起こ
すことなくポリエチレンに印加できる最大の電場の大きさは $1.8 \times 10^7 \text{ V/m}$ であ
る。この同軸円筒で使用できる電圧の最大値はいくらか。有効数字2桁で求めよ。
ただし、 $\ln(3.0) = 1.1$ を用いてよい。
- 問4 外部円筒の半径 b および両円筒間の電位差 V を固定したとき、絶縁破壊防止の
ために、電場の最大値を最小にするような内側円筒の半径 a を決定したい。この
とき、内側円筒の半径 a を、外側円筒の半径 b を使って表せ。
- 問5 内側円筒を電流 I が共通軸に平行方向に流れており、外側円筒には同じ大きさの
電流がそれとは反対向きに流れている。ただし、各円筒の厚みは無視できるほど
薄く、電流は円筒表面だけに流れると仮定する。このとき、電流が作る磁場の方
向と大きさを求めよ。
- 問6 問5のとき、この同軸円筒の軸方向の単位長さあたりの自己インダクタンス L を
求めよ。



物質科学専攻 専門科目

物理第3問

スピン $1/2$ の粒子が磁場 H の中におかれると、Zeeman 効果としてそのエネルギー準位は、 $-\mu H$ 、 $+\mu H$ の二つに分かれ、それぞれ磁場の方向に磁気モーメント $+\mu$ または $-\mu$ を持つ。このような粒子 N 個からなる系が磁場 H の中におかれ、温度 T の熱平衡状態にある場合、これをカノニカル分布で扱うことにより、以下の問いに答えよ。ただし、ボルツマン定数を k_B とし、磁場は $H > 0$ とする。

問1 この系の分配関数 Z を求めよ。

問2 この系のエントロピー S を求め、その温度依存性の概略を図示せよ。また、エントロピーは高温の極限でどのような値に近づくか答えよ。

問3 この系の磁化 M を求め、その温度依存性の概略を図示せよ。また、磁化は低温の極限でどのような値に近づくか答えよ。

問4 この系の磁化率 $\chi = dM/dH (H \rightarrow 0)$ を求め、その温度依存性を図示せよ。

問5 この系の比熱 C を求め、その温度依存性の概略を図示せよ。また、比熱は高温の極限でどのような値に近づくか答えよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第1問

問1. 水素原子の1s軌道の電子に関する以下の問いに答えよ。ただし、極座標 (r, θ, ϕ) を用いたとき、1s軌道の波動関数と微小素片の体積はそれぞれ、

$$\psi_{1s}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{①}$$

$$dv = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi \quad \text{②}$$

と表され、 a_0 はボーア半径である。また、必要なら積分公式

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad \text{③}$$

を使ってよい。

(1) 半径 $r \sim r + dr$ の球殻内に電子を見出す確率 $P_{1s}(r)dr$ の表式を求めよ。

(2) 確率 $P_{1s}(r)$ が最大となる半径 r の値を求め、 a_0 を用いて表せ。

(3) この系のポテンシャルエネルギー

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{④}$$

の期待値 $\langle V \rangle$ を求めよ。ただし、 ϵ_0 と $-e$ はそれぞれ真空の誘電率と電子の電荷を表す。また、運動エネルギーの期待値 $\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle V \rangle$ の和が1s電子のエネルギー

$$E_{1s} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad \text{⑤}$$

に等しいことを用いて、 $\langle V \rangle$ と $\langle T \rangle$ の関係を求めよ。

問2. 一次元系(座標 x)のハミルトニアン \hat{H} の最低固有値を E_0 とする。このとき、規格化されたある一価連続な関数 $\phi(x)$ に対して常に、

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx \geq E_0 \quad \text{①}$$

が成立する。この関係式についての以下の問いに答えよ。

(1) 上記の関係式①は何と呼ばれているか。また、それは量子化学の問題の解法においてどのように役立つかを述べよ。

(2) ハミルトニアン \hat{H} の固有関数と固有値をそれぞれ $\psi_0(x)$, $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, \dots 、

E_0, E_1, E_2, \dots とする (簡単のため、縮退していないものとする)。これらの固有関数を用いて規格化された関数 $\phi(x)$ を

$$\phi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (\text{ただし、} \sum_n |c_n|^2 = 1) \quad \textcircled{2}$$

と展開するとき、①式の左辺が

$$I = \sum_n |c_n|^2 E_n \quad \textcircled{3}$$

と表されることを示せ (途中の導出を必ず書くこと)。

(3) 式③の結果を用いると

$$I = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \quad \textcircled{4}$$

のように関係式①が示される。このとき、関係式①の等号が成り立つのは関数 $\phi(x)$ がどんなときかを述べよ。

問 3. 原子および分子の電子配置に関する以下の各問いに答えよ。

(1) 炭素原子 (原子番号 6) の基底状態の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ である。いま全軌道角運動量 (\mathbf{L}) および全スピン角運動量 (\mathbf{S}) のみに注目すると、この電子配置に対する項の記号は $^1\mathbf{S}$, $^3\mathbf{P}$, $^1\mathbf{D}$ と書ける。

(i) 項の記号 $^3\mathbf{P}$ で表される電子状態における全軌道角運動量と全スピン角運動量の大きさはそれぞれいくらか。

(ii) フントの規則にもとづいて考えると、上記の 3 つの項の記号で表される状態のうち最も安定な (エネルギーの低い) 状態はどれか。考え方を含めて説明せよ。

(iii) 全角運動量 ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$) の取りうる値を考え、 J の値を右下の添え字として添えることにより、完全な項の記号を可能なすべての電子状態に対して書き出せ。

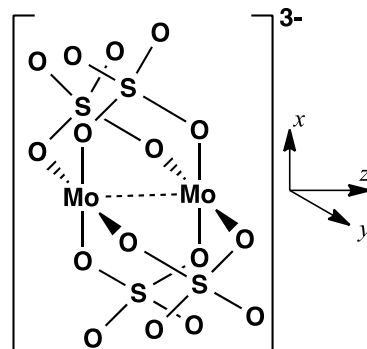
(2) 第 2 周期元素からなる等核二原子分子 (N_2 など) の分子軌道のうち、 $\sigma_u 2p_z$ と $\pi_g 2p_x$ を xz 面で切ったときの断面図を描け (原子核の位置、軌道の対称性、波動関数の符号、節面の有無とその位置がわかるように描くこと)。

ただし、ここで用いる分子軌道の標識では 2 つの核を結ぶ軸を z 軸とし、結合の種類 (σ 結合または π 結合)、結合中点に関する軌道の対称性 (g または u) および分子軌道の元になる原子軌道 ($2p_x$ など) を添えてある。

物質科学専攻 専門科目

化学 第2問

問 1. $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ は 2 つのモリブデンが 4 つの硫酸イオンで架橋された 3 価アニオン型の二核金属錯体である. この錯体は平面 4 配位のモリブデンイオン同士が配位子により架橋され、配位平面が平行になるように接近することで $\text{Mo}-\text{Mo}$ 金属結合が形成される. この錯体について以下の問いに答えよ.



- (1) モリブデンの形式酸化数を答えよ。
- (2) この錯体において、金属間相互作用により形成される d 電子の分子軌道のエネルギー準位図を描き電子を配置せよ。軌道は対称性により低い順位から ($\sigma, \pi, \delta, \delta^*, \pi^*, \sigma^*$) の順番となる。エネルギー準位の両側に、金属同士が相互作用する前の平面 4 配位の 2 つの Mo の d 軌道のエネルギー準位 ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) もそれぞれ描いて電子を配置し、相互作用後の軌道との関係がわかるように点線で結んだダイアグラムを示せ。座標系は $\text{Mo}-\text{O}$ 結合方向を x および y 、 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 結合方向を z 軸に取った場合とする。
- (3) $\text{Mo}-\text{Mo}$ 結合の結合次数を答えよ。

問 2. エチレンジアミン四酢酸 ($\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (=EDTA) は、金属イオンに対し最高 6 つの配位原子で配位する多座配位子として働く。配位子を H_4Y で表すと、水溶液中では 4 つのカルボキシル基が pH により多段階に解離し、全て解離したアルカリ性では六座配位子 Y^{4-} として金属イオン M^{n+} と 1:1 の比で錯体 $[\text{MY}]^{(4-n)-}$ を生成する。この EDTA 錯体の安定度定数 (生成定数) K_{MY} を表 2-1 に示す。EDTA と金属イオンとの錯形成について以下の問いに答えよ。

- (1) EDTA は pH が中性付近の水溶液中では両性イオン (zwitter ion) として存在している。両性イオンとは何か、EDTA の両性イオンの例を 1 つ化学構造式で示し簡単に説明せよ。
- (2) アルカリ性で六座配位子として金属イオンに配位した状態の錯体の立体構造を記せ。ただし金属は M として配位原子以外の原子は線で結んで省略して良い。
- (3) EDTA 錯体の生成定数の表について、 Mn^{2+} から Zn^{2+} の生成定数が原子番号の順で増大し Cu^{2+} で最大になる理由を説明せよ。必要に応じて図を描いて説明しても良い。
- (4) Ca^{2+} と Mg^{2+} は天然の水に含まれており、水の硬度(硬水/軟水)の指標としてその合計の濃度が用いられる。いずれのイオンも EDTA と錯形成をしやすいので、EDTA によるキレート滴定で定量できる。キレート滴定の具体的操作手順について以下の用語を必ず用い、簡単に説明せよ。

試料水溶液・EDTA 水溶液・金属指示薬・アンモニア-塩化アンモニウム
緩衝液・終点

- (5) (4)の滴定で用いられる金属指示薬 (D) もキレート配位子の一種である。キレート滴定において金属指示薬に必要な条件を 2 つあげよ。
- (6) Ca^{2+} と Mg^{2+} は EDTA とのキレート錯体安定度定数が同程度であるため、水溶液に両者が含まれている場合、(4) のキレート滴定法ではその合計濃度しか得られない。2 つのイオンのうち EDTA を用いて一方のイオンだけを定量するにはどのような工夫が必要か答えよ。

表 2-1 EDTA 錯体の安定度定数 K_{MY}
(25°C, イオン強度 0.1, 括弧内は原子番号(Z))

金属イオン (Z)	$\log K_{MY}$	金属イオン (Z)	$\log K_{MY}$
Mg^{2+} (12)	8.83	Co^{2+} (27)	16.26
Ca^{2+} (20)	10.61	Ni^{2+} (28)	18.52
Mn^{2+} (25)	13.81	Cu^{2+} (29)	18.70
Fe^{2+} (26)	14.27	Zn^{2+} (30)	16.44

$$K_{MY} = \frac{[(MY)^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]}$$

問 3. 中心の原子に 3 つの原子が結合した以下の 4 原子の分子またはイオン (a) ~ (d) について以下の問いに答えよ.


(a) NH_3 (b) ClF_3 (c) BCl_3 (d) OH_3^+

- (1) (a) ~ (d) の立体構造を非共有電子対も含め結合次数がわかるように図示せよ。共鳴構造が考えられる場合はそのうちの 1 つを答えれば良い。
- (2) (a) ~ (d) が理想的な構造をとるとき、その対称性をシェーンフリースの記号 (例えば T_d , D_{4d} など) で答えよ。
- (3) (a) ~ (d) をルイス構造式で表したとき、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、そのルイス構造を示せ。ない場合は「なし」と答えよ。

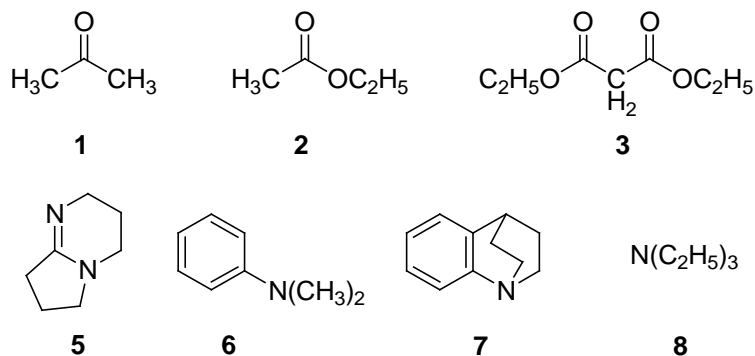
物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

問1. ブロモベンゼン(C_6H_5Br)とマグネシウムとの反応によって生成する Grignard 試薬について、以下の問いに答えよ。

- (1) ブロモベンゼンとマグネシウムとから Grignard 試薬を調製する際、用いる器具・試薬・溶媒や実験手順を記せ。危険性の回避や副反応の抑制などの理由が明確な箇所を取り上げて記述すればよい。理由と関連付けて、具体的に記述すること。
- (2) 調製した Grignard 試薬をプロピレンオキシド()と反応させた。そのときに得られる主生成物の構造を記せ。
- (3) 調製した Grignard 試薬を用いて、ベンゾフェノン($C_6H_5COC_6H_5$)を一段階で選択的に合成したい。その時に用いる反応基質の一例の構造式を記せ。
- (4) 調製した Grignard 試薬に、過剰量の二酸化炭素を吹き込んだ。その反応混合物に硫酸水溶液を加えて、エーテル抽出を行った。その時に得られた主生成物の構造を記せ。
- (5) (4)の反応に用いる二酸化炭素は、ドライアイスもしくは二酸化炭素ボンベから供給できる。二酸化炭素ボンベの色を答えよ。
- (6) (4)の反応のエーテル抽出によって得られた粗生成物には、目的物以外に未反応のブロモベンゼンや Grignard 試薬を調製する際の副生成物などが含まれていた。粗生成物から目的物を単離するためには、分液ロートを用いてどのような抽出操作を行えばよいか、具体的に記述せよ。

問 2. 次の化合物の酸性度、塩基性度に関する問いに答えよ。



- (1) 化合物 **1-3** を、酸性度の高い化合物が右側になるよう、順に並べよ。その理由を、極限構造式を用いて説明せよ。
- (2) 化合物 **1** と **2** を混合し、塩基性条件下にすると、炭素—炭素結合生成反応が進行した。そのとき得られる主生成物の構造を示した上で、その反応が優先する理由を記述せよ。
- (3) 窒素塩基 **5-8** を、塩基性度の高い化合物が右側になるよう、順に並べよ。その理由を説明せよ。

問 3. ベンゼン環に置換基を一つ有する化合物に対して、芳香族求電子置換反応を行い、二置換ベンゼン生成物を得た。置換反応する位置によって、オルト・メタ・パラの三種類の位置異性体が考えられる。以下の問いに答えよ。

- (1) 出発物質の置換基の種類によって、反応位置が異なる。電子求引性置換基と電子供与性置換基の場合に分け、それぞれ置換基の具体例を一つ挙げた上で、置換位置選択性がどうなるか示せ。
- (2) プロトン NMR 測定によって、三種類の位置異性体を区別できるかどうか、論ぜよ。