

## 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。
  - (1) 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。
  - (2) 解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。
  - (3) 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。解答用紙の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すること。
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** 次の問いに答えよ。

- (1) 空間内の4点  $(0, 0, z_1)$ ,  $(1, 0, z_2)$ ,  $(0, 1, z_3)$ ,  $(1, 1, z_4)$  が同一平面上にあるための条件を求めよ。
- (2) 空間内の6点  $(2, 0, z_1)$ ,  $(1, \sqrt{3}, z_2)$ ,  $(-1, \sqrt{3}, z_3)$ ,  $(-2, 0, z_4)$ ,  $(-1, -\sqrt{3}, z_5)$ ,  $(1, -\sqrt{3}, z_6)$  が同一平面上にあるとき,  $z_1, z_2, z_3$  を  $z_4, z_5, z_6$  を用いて表せ。

**数学第2問**  $n$  を自然数とする。  $0 \leq t \leq 1$  となる実数  $t$  に対し

$$p_k(t) = {}_n C_k t^k (1-t)^{n-k} \quad (k = 0, 1, \dots, n)$$

とおくとき, 次の問いに答えよ。ここで  ${}_n C_k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$  である。

- (1)  $\sum_{k=0}^n p_k(t) = 1$  であることを示せ。
- (2)  $\mu(t) = \sum_{k=0}^n k p_k(t)$ ,  $\sigma(t)^2 = \sum_{k=0}^n (k - \mu(t))^2 p_k(t)$  とするとき,  $\mu(t) = nt$ ,  $\sigma(t)^2 = nt(1-t)$  となることを示せ。
- (3)  $\delta > 0$  に対し, 不等式

$$\sum_{U_{t,\delta}} p_k(t) \leq \frac{1}{\delta^2 n}$$

が成り立つことを示せ。ここで  $U_{t,\delta} = \{k = 0, 1, \dots, n \mid |\frac{k}{n} - t| > \delta\}$  とする。

- (4) 区間  $[0, 1]$  で連続な関数  $f(t)$  に対し,

$$f_n(t) = \sum_{k=0}^n f\left(\frac{k}{n}\right) p_k(t)$$

とするとき,  $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(t) = f(t)$  となることを示せ。

**数学第3問** 次の問いに答えよ。

- (1) 数  $1, 2, 4, 5, 7, 8$  は  $9$  を法とする積で群をなす。この群は巡回群であることを示せ。
- (2)  $4$  次対称群  $S_4$  の共役類と類等式を求めよ。

# 物質科学専攻 専門科目

## 物理第1問

球対称に分布する電荷によって生じる静電エネルギーについて以下の問いに答えよ。空間は真空とし、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とする。また、無限遠での静電ポテンシャルを0とする。

問1 原点に置かれた点電荷  $q_0$  によって任意の位置ベクトル  $\mathbf{r}$  の位置に生じる電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  と静電ポテンシャル  $\phi(\mathbf{r})$  を求めよ。また、勾配を表す微分演算子  $\nabla$  (または grad) を定義するとき、これを使って  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  と  $\phi(\mathbf{r})$  の関係を表せ。

問2 厚みが無視できる半径  $R$  の球殻 (図1-1) が原点を中心にして置かれている。この球殻に電荷  $Q$  が一様に分布している。

- (1) 球殻の中心からの距離を  $r$  とするとき、球殻の内外に生じる電場の強さ  $E(r)$  を求め、 $E(r)$  を  $r$  を横軸として図示せよ。
- (2) 球殻の静電エネルギーを、以下の手順に従って求めよ。
  - (i) この球殻に電荷  $q$  が一様に分布しているとき、微小電荷  $dq$  を無限遠から球殻まで運ぶのに要する仕事を求める。
  - (ii) (i) の結果を  $q = 0$  から  $Q$  まで積分する。

問3 次に、図1-2に示す半径  $R$  の球内に電荷  $Q$  が一様に分布しているときの静電エネルギーを、問2(2)と同様に電荷を無限遠から運ぶのに要する仕事を考えることによって求めよ。ただし、ここでは電荷の密度を一定に保ちながら球の半径を次第に大きくしていけばよい。

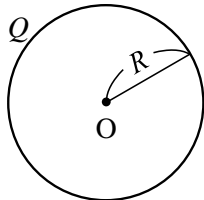


図1-1

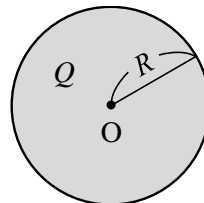


図1-2

問4 問2の球殻と問3の球にそれぞれ等量の電荷  $Q$  を一様に分布させた場合、静電エネルギーに差が生じる原因について考察せよ。

問5 静電エネルギーがどのように蓄えられるのかについて考察する。

(1) 次の等式が成り立つことを示せ。

$$\phi \nabla^2 \phi = \nabla \cdot (\phi \nabla \phi) - (\nabla \phi) \cdot (\nabla \phi)$$

ただし、 $\nabla \cdot \mathbf{A}$  はベクトル  $\mathbf{A}$  の発散を、 $\nabla^2$  はラプラシアンを表す。

(2) 一般に、電荷密度の分布を  $\rho(\mathbf{r})$  とするとき、静電エネルギー  $U$  は体積積分

$$U = \frac{1}{2} \int_V \phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV$$

で与えられる。ここで、体積積分は全空間について行う。この式を、問5(1)の等式、ポアソン方程式、ガウスの定理を用いて変形し、静電エネルギーがどのように蓄えられるのかについて考察せよ。

[ヒント] ガウスの定理は、任意のベクトル  $\mathbf{A}$  を用いて以下で表される。

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) dV = \int_S \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) dS$$

ここで、左辺は体積積分、右辺は面積分を表し、 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  は面積分を行う閉曲面  $S$  上の単位法線ベクトルである。さらに、 $S$  を無限に大きくとったとき、

$$\int_S (\phi \nabla \phi) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) dS = 0$$

としてよい。

(3) 問2の帯電した球殻について、静電エネルギーは空間のどの領域に蓄えられるか。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第2問

質点の質量を  $m$  として、以下の問いに答えよ。

問1 質点がポテンシャル  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$  中を原点まわりで単振動している。

(1) 全力学的エネルギー  $E(t)$ , 運動エネルギー  $K(t)$ , ポテンシャルエネルギー  $P(t)$  のグラフの概形を描き, その関係を説明せよ。

(2) 質点に弱い粘性抵抗力  $F = -m\gamma \frac{dx}{dt}$  が時刻  $t = t_1$  以降に働いた。  $t = t_1$  以降の  $E(t)$  のグラフの概形を描き, 時間変化について説明せよ。ただし、粘性抵抗力は十分小さく、  $E(t)$  は1周期の間で一定とみなしてよい。

問2 質点が以下の1次元ポテンシャル中を運動している。ポテンシャルの極小点を全て見つけ、調和近似を用いて極小点周りの微小振動の角振動数を求めよ。

(1)

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{4}kx^4, \quad (k > 0)$$

(2)

$$V(x) = kx^2 + \frac{1}{3}kx^3 - \frac{1}{4}kx^4, \quad (k < 0)$$

問3 質点が以下の2次元ポテンシャル中を周期的に運動している。

$$V(x, y) = 10kx^2 - 16kxy + 10ky^2, \quad (k > 0)$$

(1) 適当な回転座標変換  $(x, y) \rightarrow (X, Y)$  を行い,  $V(X, Y) = aX^2 + bY^2$  の形でポテンシャルを表せ。

(2)  $X, Y$  方向の固有角振動数を  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  を使って表せ。

(3) 2次元運動の周期  $T$  を  $\omega_0$  を用いて表せ。

(4) 初期条件として  $(x, y) = (c, 0)$ , 初速度  $v_0 = 0$  を考える。このとき質点は点  $(x, y) = (-c, 0)$  を通過することを示せ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第3問

自由電子（質量  $m$ 、電荷  $-e$ ）が  $L \times L$  の周期性を持つ2次元  $xy$  空間に閉じ込められている。この2次元面に垂直（ $z$  軸）に一様な磁場  $\mathbf{B}$ （その大きさは  $B$ ）を印加した。磁場中でのこの自由電子の運動を考える。

最初に磁場を印加する前の電子の運動を考える。

問1 電子の運動量の  $x, y$  成分  $p_x, p_y$  を用いて、この電子のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  を示せ。

問2 この時間を含まないシュレディンガー方程式の固有関数  $\psi(x, y)$  は、 $\psi(x, y) = \phi_x(x)\phi_y(y)$  と変数分離することが可能である。

(1) 平面波  $\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik_x x}$  が  $\phi_x(x)$  となることを示せ。

(2)  $x$  成分のエネルギー固有値  $E_x$  を  $k_x$  を用いて表せ。

(3)  $\phi_x(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik_x x}$  が規格化されていることを示せ。

ここで、 $k_x$  は波数ベクトルの  $x$  成分である。

次に、一様な磁場  $\mathbf{B}$  を印加した状況での電子の運動を考える。

問3 ベクトルポテンシャルを  $\mathbf{A}$  とすると  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  と表されることを示せ。

問4 磁場中での電子の運動量は、無磁場中での運動量  $\mathbf{p}$  を  $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$  と変換することで得られる。すなわち、この電子のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[ p_x^2 + \left( p_y - \frac{e}{c} Bx \right)^2 \right]$$

となる。ここで、 $c$  は光速である。

運動量が演算子であることに注意して、 $p_y$  が  $\mathcal{H}$  と可換であることを示せ。

問5  $p_y$  が  $\mathcal{H}$  と可換であることの物理的な意味を述べよ。

問6 問4より  $p_y$  が  $\mathcal{H}$  と可換であることが分かった。この場合には、 $\phi_y(y)$  は平面波  $\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik_y y}$  となる。ここで、 $k_y$  は波数ベクトルの  $y$  成分である。すなわち、固有関数  $\psi(x, y)$  は変数分離されて

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_y y} \phi_x(x)$$

と表される。 $\phi_x(x)$  が満足する時間を含まないシュレディンガー方程式を示せ。

ここで、質量  $m$  の 1 次元調和振動子のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

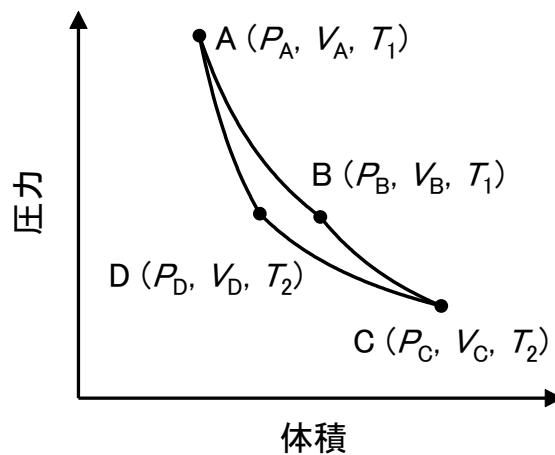
と表され、そのエネルギー固有値は  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ , ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) で与えられる。

**問 7** 1次元調和振動子のエネルギー固有値は既知として、問 6 で求めた時間を含まないシュレディンガー方程式から  $x$  成分のエネルギー固有値  $E_x$  を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第1問

問1. 1モルの単原子分子の理想気体のカルノーサイクルにおける圧力・体積変化の  $P$ - $V$  図(圧力を縦軸、体積を横軸とする図)を下に示す。カルノーサイクルでは、A から B は等温膨張、B から C は断熱膨張、C から D は等温圧縮、D から A は断熱圧縮である。ここで、 $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$ 、 $P_D$  はそれぞれ A、B、C、D での圧力、 $V_A$ 、 $V_B$ 、 $V_C$ 、 $V_D$  はそれぞれ A、B、C、D での体積、 $T_1$ 、 $T_2$  は温度である。気体定数を  $R$ 、 $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$  とする。以下の問いに答えよ。



(1) カルノーサイクルの効率  $\eta$  は

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

となる。 $T_1 = 227^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 27^\circ\text{C}$  のとき、 $\eta$  の値を有効数字1桁で求めよ。

(2) A から B の過程での内部エネルギー変化( $\Delta U_{AB}$ )、エントロピー変化( $\Delta S_{AB}$ )、気体に対して行われた仕事( $w_{AB}$ )、気体に与えられた熱量( $q_{AB}$ )を求めよ。

(3) B から C の過程での内部エネルギー変化( $\Delta U_{BC}$ )、エントロピー変化( $\Delta S_{BC}$ )、気体に対して行われた仕事( $w_{BC}$ )、気体に与えられた熱量( $q_{BC}$ )を求めよ。

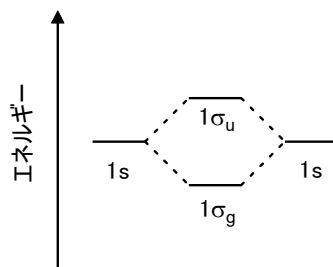
(4) このカルノーサイクルを解答欄の  $T$ - $S$  図(温度を縦軸、エントロピーを横軸とする図)に示せ。



問2. 等核二原子分子を考える。以下の問いに答えよ。

(1) Hの電子配置は $1s^1$ である。Heの電子配置を示せ。

(2) 各原子の $1s$ 軌道から形成される分子軌道のエネルギー準位図を下に示す。  
 $\text{He}_2$ が化学結合を形成しない理由をこの図を用いて説明せよ。

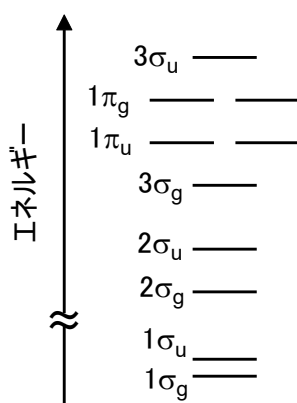


(3)  $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$ の分子軌道のエネルギー準位の模式図を下に示す。

(a)  $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$ の電子配置を、スピンの向きを $\uparrow$ 、 $\downarrow$ として解答欄の図中に示せ。

(b)  $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$ の結合次数を答えよ。

(c)  $\text{O}_2$ が常磁性、 $\text{F}_2$ が反磁性を示す理由を答えよ。



(4)  $\text{O}_2$ 分子の伸縮振動について、以下の問いに答えよ。同位体質量が16.0のOのみから構成されているとする。アボガドロ数を $6.0 \times 10^{23}$ とする。

(a) 分子振動の振動数 $\nu$ は、力の定数 $k$ と換算質量 $\mu$ を用い次のように与えられる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\text{O}_2$ 分子の伸縮振動に関する力の定数は $k = 1.2 \times 10^3 \text{ Nm}^{-1}$ である。振動数 $\nu$ の値をHzの単位を用いて有効数字1桁で求めよ。

(b) (a)の振動数は赤外線領域であるが、 $\text{O}_2$ 分子は赤外吸収をしない。この理由を述べよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第2問

問1. 遷移元素の一つである Ti は、周期表の第4周期・4族に位置しており、原子番号は22である。これに関連し以下の問いに答えよ。

- (1) Ti の元素名を記せ。
- (2) Ti の3価イオン  $\text{Ti}^{3+}$  の基底状態の電子配置として最もふさわしいものはどれか。次の(a)から(h)の中から一つだけ選べ。ここで、[Ar]はArの基底状態の電子配置を表す。

- |   |   |   |
|---|---|---|
| (a) [Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> | (b) [Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>1</sup> | (c) [Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> |
| (d) [Ar]3d <sup>2</sup>                 | (e) [Ar]4s <sup>2</sup>                 | (f) [Ar]4s <sup>1</sup>                 |
| (g) [Ar]3d <sup>1</sup>                 | (h) [Ar]                                |   |

- (3)  $\text{Ti}^{3+}$  イオンの水溶液は、薄い赤紫色を呈する。この色の原因となる電子遷移を結晶場理論に基づいて説明せよ。図を用いて良い。

問2. ジボラン  $\text{B}_2\text{H}_6$  は電子不足化合物とよばれる化合物の一つである。これについて以下の問いに答えよ。

- (1) ジボランにおける B 原子は四面体の構造をとる。この事実より、B 原子はどのような混成軌道を形成していると考えられるか。その混成軌道の名称を記せ。
- (2) ジボランの立体構造を図示せよ。
- (3) ジボランに含まれる化学結合の特徴を文と図により説明せよ。

問 3. 金属錯体と配位子について以下の問いに答えよ。

(1) 「カルボニル配位子」および「アクア配位子」の化学式をそれぞれ記せ。

(2) Co(III)錯体 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ( $\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )の光学異性体の構造を図示し、それぞれの光学異性体を表す記号を記せ。

(3) 4配位 Ni(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。この事実をもとに錯体の構造を図示せよ。また、その構造とした理由を述べよ。

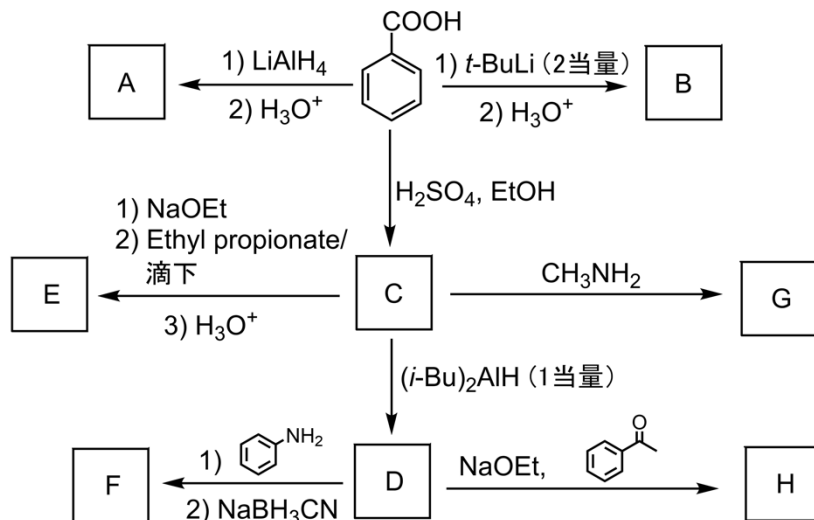
(4) 4配位 Ni(II)錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性である。この事実をもとに錯体の構造を図示せよ。また、その構造とした理由を述べよ。

物質科学専攻 専門科目

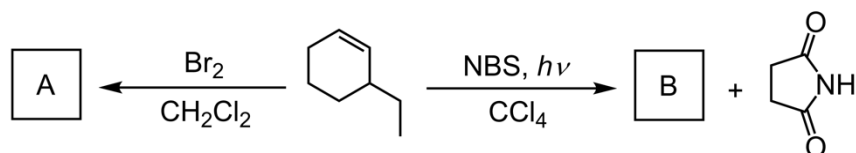
化学 第3問

問1. 安息香酸について以下の問いに答えよ。

- (1) 安息香酸  $\text{PhCOOH}$  の希薄水溶液中における酸解離反応の反応式を記せ。
- (2) (1)の反応に対応する平衡定数  $K_a$  を表す式を、各化学種の濃度 $[\text{PhCOOH}]$ 、 $[\text{PhCOO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ を用いて記せ。ただし、溶媒の活量は1とみなす。
- (3) (1)の平衡反応における  $\text{p}K_a$  と  $\text{pH}$  の関係を表した式である Henderson-Hasselbalch 式を導出せよ。
- (4) (1)で示した安息香酸の水溶液中における平衡反応の  $\text{p}K_a$  は 4.2 である。安息香酸は  $\text{pH} 2$ 、 $\text{pH} 7$ 、 $\text{pH} 12$  の水溶液中ではどのような形で存在するか、それぞれ構造式で示せ。
- (5) 電子供与性の  $-\text{OMe}$  基(メトキシ基)がパラ位に結合した  $p$ -メトキシ安息香酸の  $\text{p}K_a$  は安息香酸の  $\text{p}K_a$  より大きくなり酸性度が減少する。しかし、 $m$ -メトキシ安息香酸の  $\text{p}K_a$  は安息香酸の  $\text{p}K_a$  より小さくなり酸性度が増加する。メトキシ基の結合位置によりメトキシ安息香酸の酸性度が異なる理由を説明せよ。
- (6) 安息香酸を出発物質とした変換反応スキームを以下に示す。各反応で得られる主生成物 A~H の構造式を示せ。

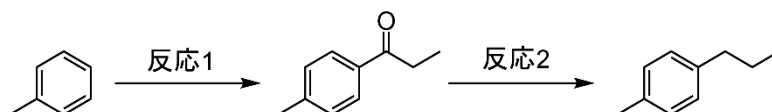


問 2. 3-エチルシクロヘキセンの臭素化について、以下の問いに答えよ。



- (1) 3-エチルシクロヘキセンを臭素と反応させたときの主生成物 **A** の構造を立体構造が分かるように示せ。また、**A** が生成するときの反応機構を示せ。
- (2) 3-エチルシクロヘキセンの  $N$ -ブロモスクシンイミド (NBS) を用いた臭素化反応で生成する化合物 **B** について、可能性のある構造を立体構造が分かるようにすべて記せ。

問 3. トルエンを出発物質として 1-メチル-4-プロピルベンゼンの合成を以下のスキームに従って行った。以下の問いに答えよ。



- (1) 反応 1 に必要な試薬を記せ。
- (2) 反応 2 で、カルボニル基をメチレン基に変換する方法は複数知られている。それらのうちの 3 種類の方法をとりあげ、それぞれ試薬や反応過程を明記しながら示せ。