

## 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

$\mathbf{R}^4$  の部分空間  $V$  を

$$V = \left\{ \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} \in \mathbf{R}^4 \mid x_1 - x_2 - x_3 - x_4 = 0 \right\}$$

によって定義する。このとき、以下の問いに答えよ。

- (1)  $V$  の一組の基, 及び  $V$  の次元を求めよ。
- (2)  $V$  の一組の正規直交基を求めよ。

数学 第 2 問

$S_4$  を 4 次対称群,  $A_4$  を 4 次交代群とする。また,  $S_4$  の元で, 長さ 3 の巡回置換であるもの全体の集合を  $C$  とおく。このとき、以下の問いに答えよ。

- (1)  $S_4$  の元  $\begin{pmatrix} 3 & 1 & 4 & 2 \\ 2 & 4 & 1 & 3 \end{pmatrix}$  を互いに共通文字を含まないいくつかの巡回置換の積として表せ。また,  $\begin{pmatrix} 3 & 1 & 4 & 2 \\ 2 & 4 & 1 & 3 \end{pmatrix}$  が偶置換であるかどうかを判定せよ。
- (2)  $C$  の全ての元を求めよ。
- (3)  $\sigma \in C$  とする。もし  $\rho, \tau \in S_4$  が  $\rho\sigma\rho^{-1} = \tau\sigma\tau^{-1}$  をみたすならば, 次の (i), (ii) の何れか一方が成り立つことを証明せよ。
  - (i)  $\rho \in A_4$  かつ  $\tau \in A_4$
  - (ii)  $\rho \notin A_4$  かつ  $\tau \notin A_4$
- (4)  $A_4$  を共役類に分けて, 類等式を求めよ。

数学 第 3 問

以下の問いに答えよ。

- (1)  $a > 1$  とする。このとき, 積分  $\int_1^\infty \frac{dy}{y^a}$  を求めよ。
- (2)  $x > 0$  とする。このとき, 積分  $\int_0^\infty \frac{dy}{(x+y)\sqrt{y}}$  を求めよ。
- (3)  $(Tf)(x) = \int_0^\infty \frac{f(y)}{x+y} dy$  と定義するとき,  $T$  は  $L^2(0, \infty)$  から  $L^2(0, \infty)$  への有界作用素であることを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第1問

図1-1のように、原点を  $O$  とする直交座標系  $O-xyz$  と、原点  $O$  を共有し  $O-xyz$  系の  $z$  軸の周りに角度  $\alpha$  回転した別の直交座標系  $O-x'y'z'$  を考えよう。点  $P$  の  $O-xyz$  系における座標を  $(x, y, z)$ 、 $O-x'y'z'$  系における座標を  $(x', y', z')$  とし、 $OP$  の  $xy$  面 ( $x'y'$  面) 上への射影の長さを  $r$ 、射影が  $x'$  軸となす角を  $\beta$  とする。次の問に答えよ。

- 問1 (1)  $O-x'y'z'$  系における  $(x', y')$  座標 を  $r, \beta$  を用いて表せ。  
 (2)  $O-xyz$  系における  $(x, y)$  座標 を  $r, \alpha, \beta$  を用いて表せ。  
 (3) (2) の式を三角関数の加法定理により展開し、(1) の式を用いることにより  $(x, y)$  座標を  $(x', y')$  座標と  $\alpha$  を用いて表せ。  
 (4)  $z$  と  $z'$  の座標も含めて、 $O-x'y'z'$  系の座標から  $O-xyz$  系の座標への変換を表す  $3 \times 3$  行列を示せ。

- 問2 点  $P$  にある質量  $m$  の質点が、ポテンシャル  $U$  のもとで、運動するものとする。回転角が時間  $t$  に依存して  $\alpha = \omega t$  と表されるとき、 $(x, y, z)$  の速度成分  $(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$  を、 $O-x'y'z'$  系の座標  $(x', y', z')$  とその速度成分  $(\dot{x}', \dot{y}', \dot{z}')$  を用いて示せ。  
 ただし、 $t=0$  で、 $x, y, z$  軸と  $x', y', z'$  軸は一致しているものとする。

- 問3 問2の質量  $m$  の質点について、運動エネルギー  $T$  を  $O-x'y'z'$  系の座標と速度成分で表し、ラグランジアン  $L$  を  $O-x'y'z'$  系を用いて示せ。

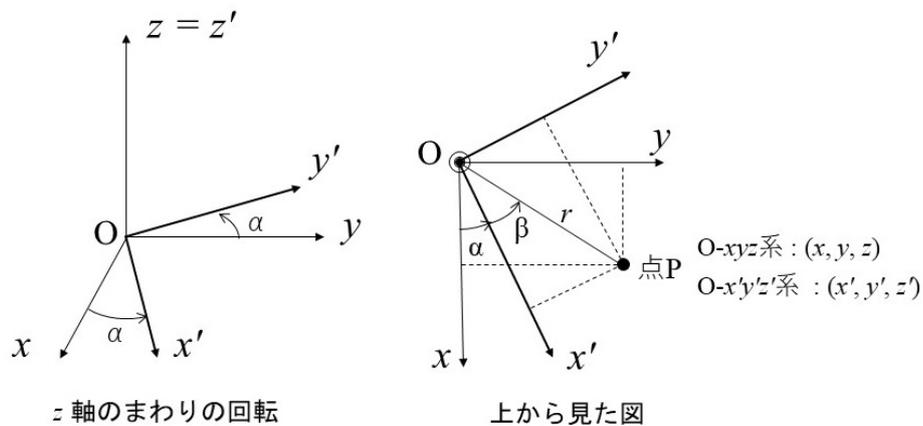


図1-1

- 問 4** 一様な磁束密度  $\mathbb{B}$  を表すベクトル・ポテンシャル  $\mathbb{A}$  は、 $\mathbb{A} = \frac{1}{2} \mathbb{B} \times \mathbf{r}$  ( $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ) で与えられる。 $z$  軸方向に一様な磁束密度が  $\mathbb{B} = (0, 0, B)$  と与えられたとき、 $\mathbb{A}$  の各成分 ( $A_x, A_y, A_z$ ) を求めよ。
- 問 5** 質量  $m$ 、電荷  $q$  の粒子が、 $\mathbb{B} = (0, 0, B)$  および、静電ポテンシャル  $U = q\Phi$  の下で運動するときのラグランジアンは、問 3 の  $L$  において、 $\omega^2$  の項を無視できるとしたとき、 $\omega = \frac{qB}{2m}$  と置き換えたものに等しい。電磁場中の粒子のラグランジアン  $L$  を、 $\mathbb{A}$  と  $\mathbf{r}$  を用いて表せ。(ここで、問 3 の  $L$  の表記について、 $(x', y', z')$   $\rightarrow$   $(x, y, z)$  と改めて記述せよ。)
- 問 6** 問 5 の  $L$  から電磁場中の粒子のハミルトニアン  $H$  を求め、その  $x$  成分について正準方程式を示せ。
- 問 7** 運動量  $\mathbb{P}$  を  $-i\hbar\nabla$  ( $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ ) で、電荷を  $q = -e$  で置き換えて、問 6 のハミルトニアンを展開し、問 4 で求めた  $\mathbb{A}$  の各成分を代入して得られる  $B$  の一次の項について、角運動量演算子の  $z$  成分  $l_z$  を用いて表せ。
- 問 8** 問 7 で求めた  $B$  の一次の項は、正常ゼーマン効果を表している。 $B = B_0$  のとき、 $p$  状態のエネルギー分裂を図示して説明せよ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第2問

物質中の粒子(準粒子)は、波動方程式に従って波束として運動する。波束は、異なる波数をもつ平面波の重ね合わせで表され、その波数分布の中心値を  $k_0$  とする。波束の速度は群速度  $v_g$  に対応し、角周波数  $\omega$  と波数  $k$  を用いて  $v_g = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=k_0}$  で表される。

問1  $k_0$  を中心に  $\Delta k$  の拡がりをもった波束を考える代わりに、うなりを考えてみる。うなりを発生する波動関数は、中心波数を  $k_0$  として、間隔  $\Delta k$  だけ離れた2つの波数  $k_1 = k_0 - \frac{\Delta k}{2}$  と  $k_2 = k_0 + \frac{\Delta k}{2}$  の平面波の重ね合わせとして、以下のように表される。

$$\psi(x, t) = e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + e^{i(k_2 x - \omega_2 t)} \quad (2.1)$$

ここで、 $x, t$  はそれぞれ位置、時刻で、 $\omega_1 = \omega_0 - \frac{\Delta \omega}{2}$ 、 $\omega_2 = \omega_0 + \frac{\Delta \omega}{2}$  は、それぞれ  $k_1, k_2$  における角周波数である。以下の問いに答えよ。

- (1)  $\psi(x, t)$  を、 $k_1, k_2, \omega_1, \omega_2$  の代わりに  $k_0, \Delta k, \omega_0, \Delta \omega$  を用いた関数  $\psi(x, t) = A(x, t)e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$  で表す。波動の振幅を表す関数  $A(x, t)$  を求めよ。
- (2)  $k_0$  付近の角周波数の変化率が、 $\Delta k$  程度の領域で一定とみなせるとき、振幅  $A(x, t)$  が最大になる点が  $x$  方向に進む速度を求めて、これが群速度  $v_g$  に一致することを示せ。

問2 質量  $m$  の電子の波束を、波数  $k$  をもつ平面波  $e^{i(kx - \omega t)}$  の重ね合わせ

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (2.2)$$

で与えた。 $\omega$  を  $k$  の関数として、 $k = k_0$  の近傍で  $k$  の1次までテイラー展開すると

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \omega'(k_0)(k - k_0) \quad (2.3)$$

となる。ここで  $\omega'(k_0) = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=k_0} = v_g$  である。いま、この電子の波束がシュレーディンガー方程式

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (2.4)$$

に従って運動した。ここで、ポテンシャルエネルギー  $V$  は定数とみなせるとする。次の問いに答えよ。

- (1) 式(2.3)を式(2.2)に代入することにより、 $|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x - v_g t, 0)|^2$  となることを示せ。
- (2) 式(2.2)を式(2.4)に代入することにより、 $\omega$ を求めよ。
- (3) (2)の結果より、波数 $k = k_0$ での群速度 $v_g$ を求めよ。

**問3** 格子定数 $a$ をもつ1次元系の単純格子における弾性波の分散関係 $\omega(k)$ について考える。ここでは、 $k$ の範囲を $0 \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$ とする。以下の問いに答えよ。

- (1) 図2-1のように、質量 $m$ の $s$ 番目の原子の変位を $u_s$ 、原子1ヶあたりの弾性率を $C$ としたとき、運動方程式は

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - u_s) - C(u_s - u_{s-1}) \quad (2.5)$$

と書ける。この式で、 $u$ を定数として $u_s = u e^{i(ska - \omega t)}$ などとおくことにより、 $\omega$ を、 $m, k, C, a, u$ のうち必要なものを用いて表せ。

- (2) 分散関係 $\omega(k)$ を表すグラフを描け。グラフには $k = \frac{\pi}{a}$ のときの $\omega$ 値を書き込むこと。
- (3) 中心波数 $k_0$ が、(i)  $k_0 \sim 0$ 、(ii)  $k_0 = \frac{\pi}{a}$ 、(iii)  $k_0 \sim \frac{2\pi}{a}$ の場合の群速度 $v_g$ を、それぞれ、 $C, m, a$ のうち必要なものを用いて表せ。

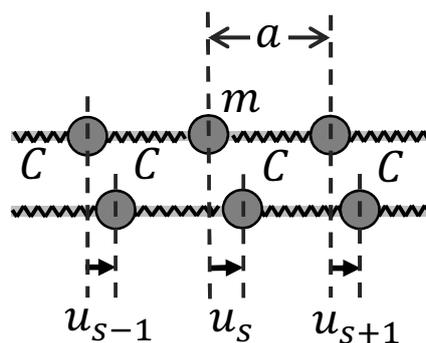


図 2-1

# 物質科学専攻 専門科目

## 物理第3問

ボルツマンの考えに従って、温度  $T$  にあるいくつかの系を考えよう。 $k_B$  をボルツマン定数とし、換算プランク定数を  $\hbar$  としてよい。以下の問いに答えよ。

問1  $n$  は、 $n = 0, 1, 2, \dots$  となる整数であるとする。系が  $n$  番目のエネルギー準位  $\varepsilon_n$  に現れる確率は、 $e^{-\varepsilon_n/(k_B T)}$  に比例すると考える。この確率を規格化するために現れる関数を分配関数  $Z$  と呼ぶ。

- (1) 系が固有振動数  $\omega > 0$  をもつ振動子として振舞っていて  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2)$  となった。このとき、無限級数から得られる  $Z$  の表式を示せ。
- (2) 前問の振動子の平均エネルギー  $E$  を求めよ。ただし、 $E = k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln Z$  となることを用いてもよい。
- (3) 前問において温度が  $T$  のとき、 $n$  の平均値  $\langle n \rangle$  を求めよ。得られた関数と同じ温度依存性を示すと見なせる分布関数の名称を書け。

問2 図3-1のように、一辺が  $L$  の立方体の中に、自由に運動する質量  $m$  の電子が複数個閉じ込められていた。 $\mathbb{K} = (k_x, k_y, k_z)$  として、スピン  $\sigma = \pm 1$  をもつ電子は、式(3.1)が示す空間波動関数で表される状態になっていたとする。

$$\psi_{\mathbb{K}}(x, y, z) = \sqrt{\frac{2^3}{L^3}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z). \quad (3.1)$$

この電子のエネルギーは  $\varepsilon_{\mathbb{K}} = \hbar^2 |\mathbb{K}|^2 / (2m) = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) / (2m)$  であった。この系は周囲の環境と粒子のやり取りも行っていて、 $\mathbb{K}$  と  $\sigma$  が定まった状態に収容される電子の数を  $n_{\mathbb{K}, \sigma}$ 、電子の化学ポテンシャルを  $\mu$  とすると、 $\exp(-(\varepsilon_{\mathbb{K}} - \mu)n_{\mathbb{K}, \sigma} / (k_B T))$  に比例する出現確率が与えられていた。

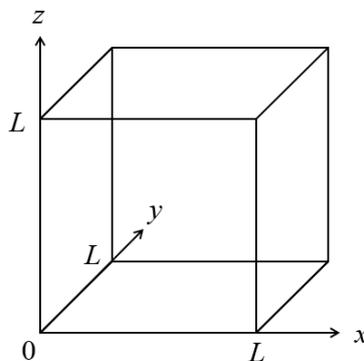


図 3-1

- (1)  $k_x$  を整数  $m_x$  と  $L$  を用いて表し,  $m_x$  が満たす条件を示せ。
- (2) 許される整数  $n_{\mathbb{K},\sigma}$  を列挙して示せ。この規則を定めている原理の名称を書け。
- (3) 系の温度が  $T$  のとき,  $m, \hbar, \mathbb{K}, \sigma, \mu, T, k_B$  のうち必要なものを用いて  $n_{\mathbb{K},\sigma}$  の期待値を与えよ。
- (4) 系において許される状態の数は, 波数空間での体積を, 異なる状態を与える一つの  $\mathbb{K}$  が占める小さな体積で割ることで数えることができる。エネルギーが  $\varepsilon$  よりも小さい状態の数  $N(\varepsilon)$  を定めよ。
- (5) 系の状態密度  $D(\varepsilon)$  は  $dN(\varepsilon)/d\varepsilon$  として定めることができることに注意して, 温度が  $T$  で化学ポテンシャルが  $\mu$  のとき, 立方体の中にある電子の総数の期待値を与える表式を, エネルギー  $\varepsilon$  に関する積分を用いて示せ。

**問 3** 温度  $T$  にある真性半導体中の電子の状態は, 伝導帯に現れる電子と価電子帯にある正孔を用いて表すことができる。この半導体は, 伝導帯下端  $E_c$  と価電子带上端  $E_v$  により与えられるバンドギャップ  $E_G = E_c - E_v > 0$  をもつとする。エネルギー  $E$  の状態密度は, スピンの自由度も含めて,  $E > E_c$  となる伝導帯の電子に対して  $D_c(E) = A_c(E - E_c)^{1/2}$ ,  $E < E_v$  となる価電子帯に対して  $D_v(E) = A_v(E_v - E)^{1/2}$  と表された。ただし, 2つの定数は  $A_c \simeq A_v$  であったとする。

- (1) 温度  $T$  を  $0 < k_B T < E_G$  を満たす範囲で変化させたところ, この系の電気伝導度が増加することが分かった。温度を下げていったときのこの電気伝導度の大きさの変化について, 電子, 正孔, 励起の3つの用語を用いて40字以内で説明せよ。
- (2) 系の化学ポテンシャルを  $\mu$  とする。電子濃度  $n$  と正孔濃度  $p$  を,  $E$  による積分の形で与えよ。必要ならば,  $A_c, A_v, E_c, E_v$  を用いても構わない。
- (3) 電荷中性条件から  $\mu$  を評価することができる。低温で  $\mu$  の値がどのような値に近づくかを説明せよ。  $E_c - \mu \gg k_B T, \mu - E_v \gg k_B T$  となることと次の積分結果を用いても構わない。

$$\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\alpha\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\alpha^{3/2}}.$$

物質科学専攻 専門科目

化学 第1問

以下の問1と問2に答えよ。必要なら次の諸量を用いよ。

光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$       プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$

電気素量  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

問1. ナトリウム（原子番号 11）原子の基底状態およびある励起状態の角運動量に関する性質をまとめた次の表1を参照しながら、以下の問いに答えよ。

表1

電子状態	電子配置	全軌道角運動量 ( $L$ )	全スピン角運動量 ( $S$ )	全角運動量 ( $J$ )	項	縮退度
基底	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	$^2S_{1/2}$	(ケ)
励起	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3p)^1$	(オ)	(カ)	(キ)	$^2P_{3/2}$	(コ)
				(ク)	$^2P_{1/2}$	(サ)

- 表1の(ア)にあてはまる基底状態の電子配置を、励起状態の電子配置にならって記せ。
- 基底状態は項記号 $^2S_{1/2}$ で表される。これをふまえて、表1の(イ)～(エ)にあてはまる全軌道角運動量( $L$ )、全スピン角運動量( $S$ )および全角運動量( $J$ )の値をそれぞれ記せ。ただし、完全に満たされた副殻に収容されている電子については考えなくてよい。
- 表1にある励起状態は電子スピンの自由度を反映して、エネルギーがわずかに異なる2つの項( $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ )を与える。表1の(オ)～(ク)にあてはまるこれらの状態の $L$ 、 $S$ 、 $J$ の値を記せ。
- 表1の(ケ)～(サ)にあてはまる各状態の縮退度を記せ。
- フントの規則に従って考えた場合、励起状態の2つの項( $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ )のどちらが最安定であるかを具体的に説明せよ。
- 励起状態の2つの項( $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ )から基底状態への遷移に伴い、波長がわずかに異なる輻射が二重輝線として約590 nmの波長域に放出される。こ

の輝線が観測されるスペクトル領域の名称を次の中から1つ選べ。

ガンマ線・X線・真空紫外線・近紫外線・可視光線・近赤外線・マイクロ波

- (7) この波長 590 nm の輻射を、真空中に置かれたセシウム (Cs) の結晶 (仕事関数は 1.9 eV) に照射した場合、結晶表面からの光電子の放出は観測されるか。観測される場合はその光電子の運動エネルギーを eV 単位で求めよ。観測されない場合はその理由を説明せよ。
- (8) 上記の二重輝線の観測は電子がスピンの自由度をもつことに由来するが、同様に、電子スピンの確認につながった実験が 1921 年、シュテルンとゲルラッハにより行われた。この実験では、銀原子のビームが不均一な磁場中に打ち込まれた。観測結果とそれが意味することを簡潔に述べよ。

問 2. 水素 (原子番号 1) とフッ素 (原子番号 9) からなるフッ化水素 (HF) の分子軌道に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

下の図 1 は、水素とフッ素の原子軌道からフッ化水素の分子軌道 ( $\psi_1 \sim \psi_6$ ) が形成されていることを模式的に表している。これらのうち、①分子軌道  $\psi_1$  と  $\psi_2$  はフッ素原子の 1s および 2s 原子軌道とほとんど同じであることがわかる。フッ素原子の 3 つの 2p 軌道のうち、分子軸方向に向いた② $2p_z$  軌道は水素原子の 1s 軌道と相互作用して分子軌道  $\psi_3$  と  $\psi_6$  を形成する。 $\psi_3$  と  $\psi_6$  では核間の電子密度分布が異なるため、原子核どうしを結びつける力も異なる。このため、分子軌道  $\psi_3$  は (ア) 性軌道、 $\psi_6$  は (イ) 性軌道と呼ばれる。一方、③フッ素原子の  $2p_x$  および  $2p_y$  軌道は相互作用せず、そのまま分子軌道  $\psi_4$  と  $\psi_5$  となる。このため、分子軌道  $\psi_4$  と  $\psi_5$  は (ウ) 性軌道と呼ばれる。分子軸まわりの回転対称性の観点から分類すると、 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_6$  は (エ) 軌道、 $\psi_4, \psi_5$  は (オ) 軌道である。

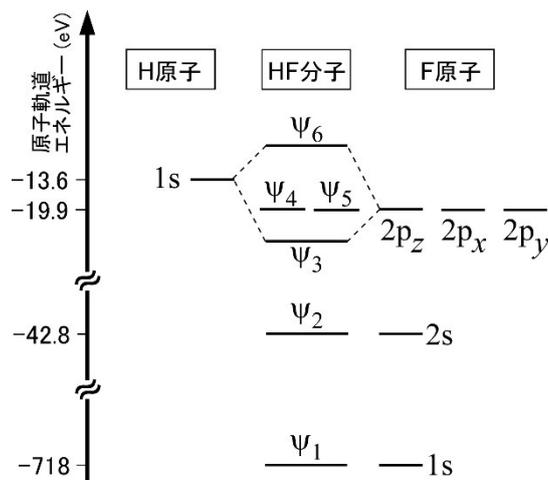


図 1 フッ化水素の分子軌道の形成

- (1) 空欄 (ア) ~ (オ) にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 下線部①の理由を簡潔に述べよ。
- (3) 下線部②③に関して、フッ素原子の  $2p_x$  および  $2p_y$  軌道と  $2p_z$  軌道では分子軌道への寄与が異なる。この理由を具体的に述べよ。
- (4) フッ化水素の基底状態における分子軌道の占有 (電子配置) を、スピンの向きを区別した矢印「↑、↓」を用いて解答用紙中の図に記入せよ。
- (5) フッ化水素の結合次数を求めよ。根拠と計算式も明記せよ。
- (6) 下線部③に関して、フッ化水素の  $\psi_4$  と  $\psi_5$  軌道から電子が出るときのイオン化エネルギー (1550 kJ/mol) は、孤立したフッ素原子の  $2p$  電子のイオン化エネルギー (1795 kJ/mol) よりも小さい。この理由を述べよ。
- (7) フッ化水素のように双極子モーメントをもつ二原子分子の核間距離 ( $r$ ) は、隣り合う回転準位間の遷移に起因する吸収スペクトル (回転スペクトル) から決定することができる。回転線が観測される典型的な周波数は  $10^{11}$  Hz 付近の領域である。このスペクトル領域の名称を次の中から 1 つ選べ。

ガンマ線・X線・真空紫外線・近紫外線・可視光線・近赤外線・マイクロ波

- (8) フッ化水素分子を水素原子とフッ素原子が剛直な棒で結ばれた系とみなした場合の量子力学的な回転状態は離散的なエネルギー構造をもち、各準位のエネルギーは

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

の形で与えられる (単位は J)。 $J$  は回転状態を指定する量子数であり、 $\mu$  (kg) は系の換算質量である。いま回転線が  $D$  (Hz) の等間隔で観測されたとする。核間距離  $r$  (m) の表式を求めよ。導出過程も記せ。

- (9) 上記の回転スペクトルから決定されたフッ化水素の核間距離は  $r = 0.09$  nm である。また、この分子の極性は、水素原子およびフッ素原子上に置かれたそれぞれ  $+0.4e$  および  $-0.4e$  の点電荷で近似的に表すことができるとする。この分子の双極子モーメントの大きさをデバイ (D) 単位で求めよ。ただし、 $1 \text{ D} = 3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$  とする。

## 物質科学専攻 専門科目

## 化学 第2問

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば以下の数値および単位換算を用いよ。

アボガドロ定数：  $L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、電気素量：  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、

真空中の誘電率：  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ 、単位換算：  $1 \text{ C}^2 \text{ F}^{-1} = 1 \text{ J}$

一価の陽イオン  $\text{M}^+$  と一価の陰イオン  $\text{X}^-$  がある。いま、真空中で  $\text{M}^+$  と  $\text{X}^-$  が距離  $r$  (231 pm) だけ離れて対を成している。このとき、①この対のクーロンエネルギー  $U$  は  $\boxed{\text{A}}$  となる。また、②この対 1 mol あたりのエネルギーは  $U$  にアボガドロ定数を乗じたものになる。

$\text{M}^+$  と  $\text{X}^-$  はイオン結晶  $\text{MX}$  を生成する。③ $\text{MX}$  の格子エネルギー  $\Delta U$  はボルン・ランダの式 (式 2-1) から計算することができる。ここで、イオン結晶  $\text{MX}$  の平衡核間距離  $r_0$  は 231 pm である。 $z_+$  および  $z_-$  はそれぞれ  $\text{M}^+$  および  $\text{X}^-$  の価数、 $n$  はボルン指数、 $A$  はマーデルング定数である。

$$\Delta U = -\frac{LA|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2-1)$$

- (1) 下線部①について、 $\text{M}^+$  と  $\text{X}^-$  の間の距離  $r$  を無限遠に離した場合のエネルギー  $U$  (J) はいくらになるか。
- (2) 下線部①について、 $\boxed{\text{A}}$  に当てはまるエネルギー  $U$  (J) を答えよ。ただし、計算過程は不要である。
- (3) 下線部②の対 1 mol あたりのエネルギーよりも、イオン結晶  $\text{MX}$  の格子エネルギーの方が、 $G$  倍だけ安定である。 $G$  を  $A$  と  $n$  を用いて表せ。
- (4)  $\text{M}^+$  と  $\text{X}^-$  のボルン指数は、いずれも 7 である。この結晶のボルン指数を求めよ。計算過程も示せ。
- (5) 下線部③について、ボルン・ランダの式から求められるイオン結晶  $\text{MX}$  の格子エネルギー  $\Delta U$  は  $-900 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。下の表を参考にして、イオン結晶  $\text{MX}$  の結晶構造が何型であるか答えよ。ただし、理由も示せ。



物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

問1. 次の有機合成反応の実験手順は、エステル化反応の実施要綱に記載されている。文章をよく読み、以下の問いに答えよ。

100 mL のナス型フラスコに 15 g の安息香酸と 35 mL のメタノールを入れ、氷冷した。これに①ゆっくりと注意しながら 5 mL の濃硫酸を器壁につたわせて流し込み、よく混合した。還流冷却器を取り付け、②沸騰石を加えてオイルバス上でおだやかに 30 分間加熱還流した。

溶液を冷やし、75 mL の水を入れた分液ロートに注入した。エーテル 50 mL でフラスコを洗い、分液ロートに入れて生成物を抽出した。分液ロートを振り混ぜてから水層をビーカーに流し出し、これによって硫酸とメタノールの大部分を取り除いた。エーテル層を 50 mL の水でさらに一回洗ってから、③50 mL の 5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗って未反応の安息香酸を除去した。この時、ときどき圧を抜きながらよく振り、反応が終わるまで続け、そのあと水層を流し出した。④分液ロートのエーテル層を飽和食塩水で洗った。最終的にエーテル溶液を乾燥させるために、⑤エーテル溶液を分液ロートから三角フラスコに注ぎ、無水硫酸ナトリウムを加えた。

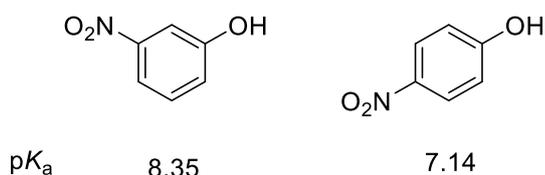
しばらく放置した後、無水硫酸ナトリウムを自然ろ過で除き、エーテル溶液を 100 mL ナス型フラスコに移した。このエーテル溶液を湯浴上で濃縮し、⑥目的の生成物を得た。

- (1) 下線部①の濃硫酸を加える操作において、注意を守らなければ、どのような危険が生じるか推測せよ。
- (2) 下線部②について、沸騰石を入れ忘れて加熱還流を開始してしまった場合、どの様に対処すればよいか示せ。仮に 60°C 近くまで加温した状態で、沸騰石を加えた場合に生じる危険を予測し、対処方法を示すこと。
- (3) 下線部③の実験操作において、分液ロートの内圧が高くなる理由を答えよ。
- (4) 下線部④における飽和食塩水の役割を答えよ。

- (5) 下線部⑤の実験操作において、分液ロートから三角フラスコへエーテル溶液を移す際に、分液ロートのどの部分からエーテル溶液を移すのか、文章およびイラストを使って説明せよ。また、その操作が合理的である理由を記せ。
- (6) 下線部⑥の目的生成物の構造を記せ。
- (7) この実験操作で使用したガラス器具(ナス型フラスコ、冷却器、分液ロート、三角フラスコ)の内、洗浄後、水にぬれた状態で、別の実験に使用しても構わない器具がある。その器具を示し、その理由を述べよ。

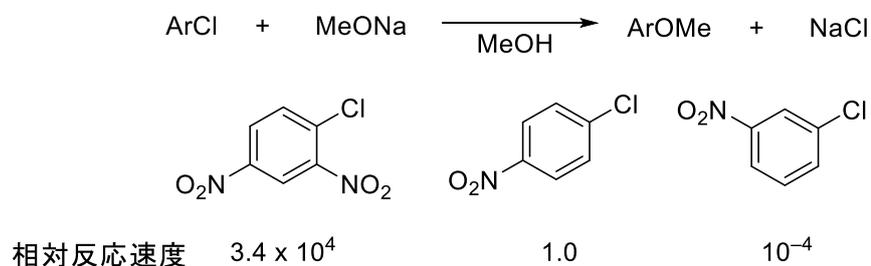
問2. 有機化合物の構造とその性質などに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 次のフェノールの酸性度の違いを、酸解離平衡定数( $pK_a$ )に基づき、その構造との関係を説明せよ。その際、極限構造式を用いて説明すること。



- (2) 分子式  $C_3H_5ClO_2$  のカルボン酸には 2 種類の構造異性体がある。それぞれの  $^1H$ NMR スペクトルを図示せよ。横軸に化学シフト値をとり、積分値、カップリングの様子が分かるように記し、2 種類の構造異性体の差異を分かりやすく示すこと。

- (3) 下に示すクロロアレーン  $ArCl$  の求核置換反応における相対反応性が変化する理由を、反応機構を示した上で説明せよ。



(4) 次の反応が選択的に進行する理由を、反応機構を示した上で説明せよ。同時に進行する可能性がある副反応を示し、それら副反応が進行しにくい理由も示せ。

