平成２１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

Ｇ　を　４個の元よりなる群とする。このとき、Ｇ　は　可換群であることを示せ。

数学 第２問

$\mathbf{R}$ を実数全体の集合とする。このとき $x, y \in \mathbf{R}$ に対して $d(x,y) = |x-y|$ とおく。このとき　この d は　距離関数になることを示せ。

数学 第３問

次の行列を直交行列で対角化せよ。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

数学 第４問

定積分 $\displaystyle\iint_E e^{-x^2-y^2}dxdy$ を計算せよ。ここで

$$E = \{(x,y); x^2+y^2 \leqq 1\}.$$

平成 21 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

物理第1問

質量 m の質点が中心力のポテンシャルエネルギー $U(r) = mkr^n$ （ k は定数、n は整数）の場の中で運動している。以下の問いに答えよ。

問1 質点の角運動量 $\vec{\ell} = \vec{r} \times m\vec{v}$ （ $\vec{v}$ は質点の速度）が不変であることを示せ。

問2 質点は平面内で運動する。質点の位置を極座標 (r, θ) で表し、ラグランジュの運動方程式

$$\frac{d}{dt}(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad ただし、q = r, \theta$$

を用いて質点に関する運動方程式を導け。ただし、ラグランジアンは $L = T - U(r)$ （ T は運動エネルギー）で与えられる。

質点の角運動量 $\vec{\ell}$ は不変量である。以下の問いでは $r^2\dot{\theta} \equiv C$（定数）とおいて C を用いよ。

問3 力学的全エネルギー $E = T + U(r)$ は r と $\dot{r}$ の関数として表せることを示せ。その結果、ポテンシャルエネルギーは 1 次元運動のポテンシャル $V(r)$ として表せることがわかる。$V(r)$ の極小（または極大）条件 $\frac{dV(r)}{dr} = 0$ から質点が $r = r_0$ （一定値）で定常運動を行うための k と n の条件と r_0 を求めよ。

問4 質点の定常運動の安定性を考えるために、定常運動を行っている質点に瞬間的な外力（撃力）を加え、質点が $r = r_0 + \delta$ $(\delta \ll r_0)$ のように微小な変位を起こしたとして、その後の運動を k と n の条件を考慮して調べよ。

物質科学専攻　専門科目

物理第2問

真空の誘電率を ε_0 とし、無限遠での電位を 0 とする。以下の問いに答えよ。

問 1 半径 R_0 の導体球に電荷 Q_0 を与えた。

(1) 導体球の中心から距離 R の位置における電場を求めよ。

(2) 導体球の中心から距離 R の位置における電位を求めよ。

問 2 図のように、半径 R_1 の導体球を囲むように、内径 R_2、外径 R_3 $(R_1 < R_2 < R_3)$ の導体球殻を、中心を一致させて置く。導体球に電荷 Q_1、導体球殻に電荷 Q_2 を与えた。

(1) 中心から距離 R の位置における電場を求めよ。

(2) 中心から距離 R の位置における電位を求めよ。

(3) 一般に、2 個の導体 1、導体 2 に、それぞれ電荷 Q_1、Q_2 を与えると、Q_1、Q_2 と導体 1、2 それぞれの電位 ϕ_1、ϕ_2 の間には

$$Q_1 = C_{11}\phi_1 + C_{12}\phi_2$$

$$Q_2 = C_{21}\phi_1 + C_{22}\phi_2$$

が成り立つ。今考えている導体球を導体 1、導体球殻を導体 2 として、係数 C_{11}、C_{12}、C_{21}、C_{22} を求め、$C_{12} = C_{21}$ が成り立つことを示せ。

(4) この導体球と導体球殻からなるコンデンサーの電気容量を求めよ。

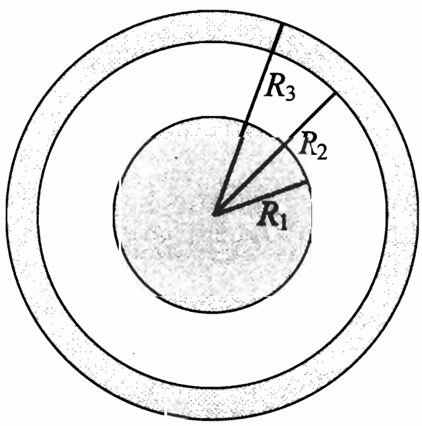


図2－1

物質科学専攻　専門科目

物理第3問

一次元ポテンシャル $V(x)$ の下で一つの電子（質量を m とする。）の運動を考える。

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & |x| > \frac{a}{2} \\ 0 & |x| < \frac{a}{2} \end{cases} \qquad \text{ただし} \quad a > 0$$

問 1 波動関数を $u(x)$、固有エネルギーを E としたとき、$|x| < \frac{a}{2}$ での 1 電子の Schrödinger 方程式を示せ。

問 2 $x = \pm\frac{a}{2}$ での波動関数 $u(x)$ の境界条件を記せ。

問 3 基底状態と第一励起状態の、固有エネルギーと規格化した波動関数を示せ。

問 4 $|x| < \frac{a}{2}$ のポテンシャルが変化して

$$V'(x) = \lambda\left(\frac{a}{2} - |x|\right) \quad \text{ただし} \quad \lambda > 0$$

の摂動が加わった。このときの基底状態と第一励起状態の固有エネルギーの変化を第一摂動の近似の範囲で求めよ。

平成 21 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

物理第4問

ひとつの点光源から同時刻に出た波長の等しい光は、異なる経路を経由して重ね合わせたとき、強め合ったり弱め合ったりする性質を持っている。これを光の干渉性という。異なる経路を通ってきた２つの光波は光源から十分離れたところでは平面波として扱うことができ、その電場を

$$
\begin{aligned}
E_1(z,t) &= Ae^{i(kz-\omega t)} \\
E_2(z,t) &= Ae^{i\{k(z+\Delta)-\omega t\}}
\end{aligned}
$$

と複素表示する。ここで A は光波の振幅、$k(=\frac{2\pi}{\lambda})$ は波数（λ は波長）、ω は角振動数、 Δ は２つの光波の光路差である。

問１ 重ね合わされた光波の電場 $E(=E_1+E_2)$ は、$E=Ae^{i(kz-\omega t)}\times\{U\}$ と表される。U を求めよ。

問２ 重ね合わせ強度の時間平均 $I(x)$ が

$$
\begin{aligned}
I(x) &= \frac{1}{T}\int_0^T |E_1+E_2|^2 dt \\
&= 2A^2\{1+\cos(k\Delta)\} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

となることを示せ。ここで、T はある一定の観測時間である。

問３ 次に、図３－１に示すようなヤングの干渉実験を考える。今、$i(\xi)d\xi$ を光源の要素 $d\xi$ から波長 λ の光がスリット S_1 を通って P 点に達する強度とすると、２つのスリット S_1、S_2 を通ってスクリーン上の点 $\mathrm{P}(x)$ で重なった強度 $I(\xi,x)$ は (1) 式で $A^2=i(\xi)d\xi$ と考えて、

$$
I(\xi,x)=2i(\xi)\{1+\cos(k\delta)\}d\xi \qquad (2)
$$

と書けるとする。S_1、S_2 を通る２つの光束の光路差を δ とすると

$$
\delta=\frac{2\xi a}{R}+\frac{2xa}{L}
$$

となることを示せ。ただし、$R,L\gg\xi,a,x$ とし、スリットの幅は無視してよい。

問４ 光源の強度分布 $i(\xi)=$ 一定 $=1$ として、(2) 式を光源の大きさ $2r$（$-r$ から r）の範囲で積分すると

$$
I(x)=2r\Big\{2+\frac{2\sin(W\times r)}{(W\times r)}\cos(Y\times x)\Big\} \qquad (3)
$$

となる。W と Y を求めよ。

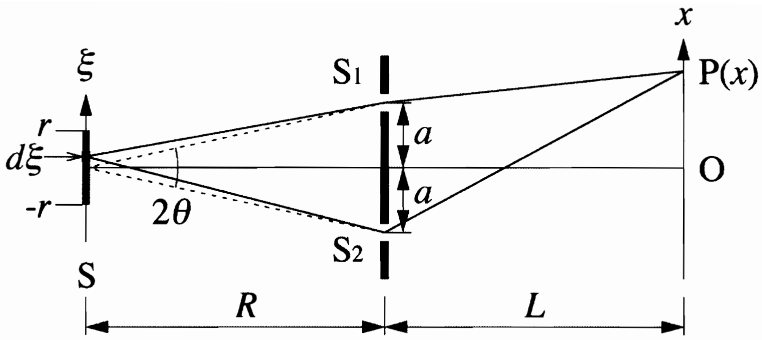


図３－１　ヤングの干渉実験

問５ (3) 式は図３－２に示すような x に対して周期的に強度が変化する干渉縞を表している。干渉性の良さを表す目安として干渉縞の鮮明度 V を

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

と定義する。ここで、$I_{\max}$ と $I_{\min}$ はそれぞれ隣接した干渉縞の強度の極大値と極小値である。(3) 式から V を求めよ。

問６ 光源の大きさを一定としてその大きさを $2r_1$（$-r_1$ から r_1）とする。スリット間距離（$2a$）を 0 から徐々に拡げていくと、V が次第に減少しやがて $V = 0$ になり干渉縞が消える。この時のスリット間隔 $2a_1$ を求めよ。

問７ スリット間隔が $2a_1$ を越えても干渉性は多少保たれているが、非常に低くなる。このように光源の大きさによって干渉可能領域（$2a$）が変化する光学的性質を空間的コヒーレンスと呼ぶ。問６で $V = 0$ のとき光源の中心から２つのスリットを見込む角を $2\theta_1 (= 2a_1/R)$ とし、光源の大きさ $2r_1$ と $2\theta_1$ の積 ($4r_1\theta_1$) の値を λ を用いて表せ。

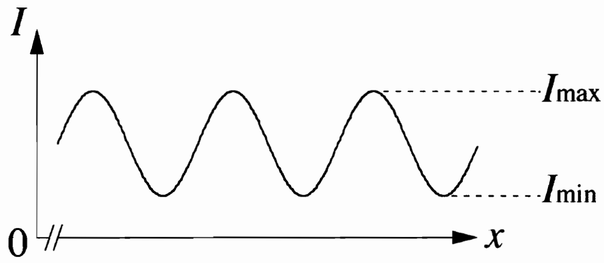


図３－２　干渉縞の強度分布

物質科学専攻　専門科目

化学 第1問

以下の文を読み、問いに答えよ。

熱平衡状態では系の温度(T)、圧力(P)、体積(V)、内部エネルギー(U)など系の状態を定める巨視的な物理量は一定値をとる。このような物理量のことを$\boxed{\quad(1)\quad}$という。今、系の内部エネルギーを温度と体積の関数とすると、その完全微分は、

$$\mathrm{d}U = \boxed{\quad(2)\quad}\mathrm{d}T + \boxed{\quad(3)\quad}\mathrm{d}V$$

と書くことができる。しかし、理想気体は$\boxed{\quad(4)\quad}$の法則により、その内部エネルギーは$\boxed{\quad(5)\quad}$のみの関数となるため、右辺第二項はゼロとなる。$\boxed{\quad(2)\quad}$は$\boxed{\quad(6)\quad}$と呼ばれ、C_Vという記号が用いられる。①<u>C_Vは温度に依存するが、高温では変化は小さく一定値に近づく</u>ため、しばしば定数として取り扱われる。

次に理想気体の断熱可逆過程での系の温度と体積の関係(ポアソンの式)を導こう。上記より、$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T$と表すことができる。一方、第一法則から内部エネルギーの変化は系に与えられた熱と仕事を使って、

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q_{rev} + \mathrm{d}w_{rev} \qquad \text{(添字 rev は可逆を意味する。)}$$

と表されるが、$\mathrm{d}w_{rev} = \boxed{\quad(7)\quad}$であり、また、断熱過程では$\mathrm{d}q_{rev} = 0$であるから、

$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T = \boxed{\quad(7)\quad}$

という等式を導くことができる。

問1.　(1)－(7)に当てはまる適当な語句などを解答用紙の解答欄に記入せよ。

問 2. 下線部①の法則の名称を答えよ。

問 3.　理想気体の断熱可逆過程での系の温度と体積の関係を導け。ただし、C_Vは温度によらず一定とする。

平成 21 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

化学 第２問

注意：化合物 X の濃度は[X]で表すこととする。なお、計算問題および式の導出問題においては、答えを導くために必要な計算過程を記すこと。また、単位を必要とする場合には単位を明記すること。有効数字を 2 桁とする。活量係数を 1 とする。

問 1. 難溶性強電解質である臭化銀（AgBr）を水に加えるとわずかに溶解し，銀イオンおよび臭化物イオンを生成して飽和に達する。この溶解平衡の式は、$AgBr \rightleftarrows Ag^{+} + Br^{-}$ と表される。1 リットルの水に溶解度が S mol/L の臭化銀を加えると、S mol の銀イオンと S mol の臭化物イオンが生成する。臭化銀の溶解度積（K_{sp}）は、生成したイオンの濃度を用いて　$K_{sp} = [Ag^{+}][Br^{-}]$　と表せる。次の設問に答えよ。

1. 平衡状態における臭化銀の溶解度（S）を求めよ。臭化銀の溶解度積（K_{sp}）を 4.9 x 10^{-13} $(mol/L)^{2}$ とする。
2. 臭化銀を臭化物イオンあるいは銀イオンを含む水溶液中に溶解させた場合、ある効果により溶解度が変化する。この効果について説明した以下の文章の $\boxed{}$ の中を埋めて、または選択して完成させよ。

   溶解度積の値は化学種に固有であり、溶液中の臭化物イオンの濃度を増加させると銀イオンの濃度は $\boxed{\text{(a) 増加・減少}}$ し、溶解度は $\boxed{\text{(b) 大きく・小さく}}$ なる。これを、$\boxed{\text{(c)}}$ 効果という。
3. 0.010 mol/L の臭化カリウム水溶液中に臭化銀を溶解させる場合の溶解度（S）を算出せよ。
4. 溶解度積（K_{sp}）を溶解度（S）で表す一般式を考える。このことについて説明した下記の文章の $\boxed{}$ の中を埋めて完成させよ。

   難溶性強電解質の化学式が M_aN_b であり、M が陽イオンを、N が陰イオンを生成する場合、溶解平衡の式および M_aN_b の溶解度積（K_{sp}）は、

   $$M_aN_b \rightleftarrows aM^{b+} + bN^{a-}$$
   $$K_{sp} = [M^{b+}]^{a}\,[N^{a-}]^{b}$$

   と表せる。ここで、1 mol の M_aN_b が溶解した際に生成される M^{b+}イオンの物質量は $\boxed{\text{(a)}}$ mol および N^{a-}イオンの物質量は $\boxed{\text{(b)}}$ mol である。よって、溶解度積（K_{sp}）を a、b および溶解度（S）を用いて表すと $\boxed{\text{(c)}}$ となる。
5. クロム酸銀（Ag_2CrO_4）の溶解平衡の式を示せ。
6. クロム酸銀の溶解度積（K_{sp}）を、溶解度（S）を用いて表せ。

問 2. 銀イオンを含む溶液中に銀電極を浸漬した場合の電極反応は、

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$$

と表すことができる。この反応の標準電極電位を $E°_{Ag}$（= 0.80 V）とするとネルンストの式から銀電極の電位（E）は、

$$E = E°_{Ag} - \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{F}} \ln \frac{1}{[Ag^+]}$$

となる。ここで、R は気体定数、T は温度、F はファラデー定数である。次の設問に答えよ。

1. 電位（E）の単位はボルトである。ネルンストの式において RT/F がボルトの次元をもつことを示せ。
2. 銀イオン濃度が 1.0 x 10^{-6} M の溶液中における銀電極の電極電位を計算せよ。ただし、(RT/F)ln X = 0.060 log X とする。
3. 5.0 x 10^{-8} M の銀イオンを含む電解質水溶液の入ったビーカーと 5.0 x 10^{-6} M の銀イオンを含む電解質水溶液の入ったビーカーを準備し、それぞれに銀電極を浸漬させた。そして、これらのビーカーを塩橋でつないだ。2 つの電極の電位差（ΔE）を求めよ。ただし、(RT/F)ln X = 0.060 log X とする。
4. 銀電極の周囲を臭化銀で覆った銀/臭化銀電極は、Ag(s)｜AgBr(s)｜Br^- と表すことができる。すなわち、臭化銀が還元されると銀と臭化物イオンが生成する。この半反応を記せ。
5. 銀/臭化銀電極の電極電位を臭化物イオンの濃度を用いてネルンストの式で表せ。標準電極電位を $E°_{AgBr}$ とする。
6. 銀イオンを含む溶液に銀電極を浸漬させたビーカーと臭化物イオンを含む溶液に銀/臭化銀電極を浸漬させたビーカーを準備し塩橋でつないだ。銀イオンおよび臭化物イオンの濃度を調節し、この 2 つの電極の電位差をゼロにした。臭化銀の溶解度積（K_{sp}）を銀電極および銀/臭化銀電極の標準電極電位を用いて表し、溶解度積の値を算出せよ。銀電極の標準電極電位を $E°_{Ag}$ = 0.80 V、銀/臭化銀電極の標準電極電位を $E°_{AgBr}$ = 0.070 V とする。ただし、(RT/F)ln X = 0.060 log X とする。

平成21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

化学 第3問

以下の設問を読み、問いに答えよ。

アンモニアガスは室温の水 1cm^{3}に対し、0℃換算で 700 cm^{3}まで溶解する。この飽和アンモニア水の密度は室温で 0.9 g /cm^{3}である。室温の水の密度を 1 g /cm^{3}とし、アンモニア濃度1Mの室温での解離定数pK_b は 4.8とする。また、問５以下の問題において金属は Fe, Cu, Zn, Ag, Pb のどれかとする。

問 1.　室温の飽和アンモニア水の濃度を重量百分率で表せ。

問 2.　1M 溶液にするには、上の溶液を何倍に希釈すればよいか。

問 3.　1M 溶液の pH を求めよ。

問 4.　この溶液を更に希釈すると pH は増加するか、減少するか、理由を付して答えよ。

問 5.　希薄なアンモニア水に金属の 2 価の塩素化物水溶液を加えたところ白濁し、次に過剰なアンモニア水を添加したところ無色透明になった。この金属と反応式を示せ。

問 6.　希薄なアンモニア水に金属の 2 価の塩素化物水溶液を加えたところ青色を呈し、更に過剰のアンモニア水を添加したところ深青色の溶液になった。この金属と反応式を示せ。

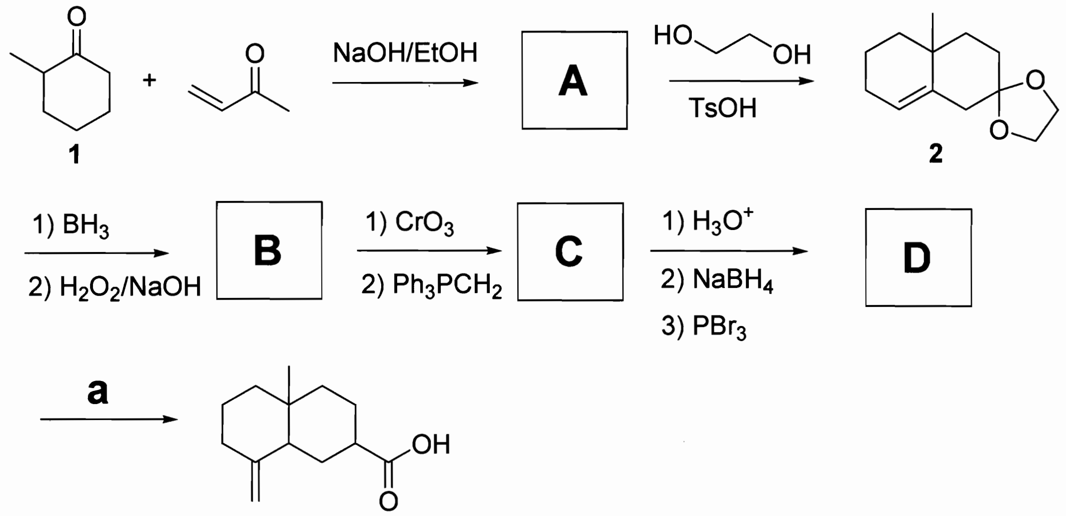
問 7.　金属の 1 価の塩素化物は水に難溶であるが、アンモニア水に溶けて褐色となり、過剰なアンモニア水には無色透明に溶解する。この金属と反応式を示せ。

平成 21 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

化学 第４問

問１．次の反応スキームに関して、以下の問いに答えよ。

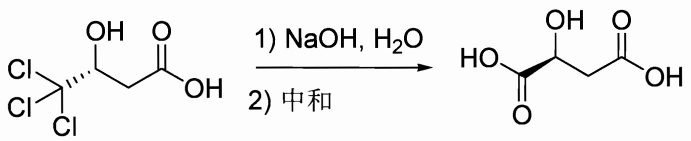


(1) 化合物Ａ－Ｄの構造を示せ。

(2) 出発物質 **1** のカルボニル炭素を同位体炭素元素で標識した場合、化合物 **2** においてどの位置が同位体標識されるか。化合物 **2** の構造を書き、その位置に●をつけよ。

(3) 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２．次の加水分解反応について、以下の問いに答えよ。



(1) 出発物質および生成物のキラル中心の R,S 立体配置を帰属せよ。

(2) 立体反転している理由について、反応途中に生成する反応中間体の構造を示した上、説明せよ。