

平成 24 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

- (1) ベクトル空間 V において $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ が一次独立ならば、 $\vec{a}_1 + \vec{a}_2, \vec{a}_2 + \vec{a}_3, \vec{a}_3 + \vec{a}_1$ も一次独立となることを示せ。
- (2) ベクトル空間 V において $\vec{a}_1 + \vec{a}_2, \vec{a}_2 + \vec{a}_3, \vec{a}_3 + \vec{a}_4, \vec{a}_4 + \vec{a}_1$ は $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{a}_4$ をどのようにえらんでも一次従属となることを示せ。

数学第 2 問

次の重積分の値を求めよ。

$$\int_0^1 dy \int_{y/2}^y e^{x^2} dx + \int_1^2 dy \int_{y/2}^1 e^{x^2} dx$$

数学第 3 問

H と K を群 G の有限部分群とし、それらの位数が互いに素ならば、共通部分 $H \cap K$ は単位元のみからなることを示せ。

数学第 4 問

極限値

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\sqrt{3}}^{\infty} \left\{ \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x^4} + \frac{1}{x^6} - \cdots + (-1)^n \frac{1}{x^{2n+2}} \right\} dx$$

を求め、その根拠を示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第 1 問

図 1-1 (a) のように、真空中において、 z 軸を中心軸とする半径 R_0 で無限に長い円筒状の領域に単位体積当たり $\rho (\rho > 0)$ の電荷が一様に分布している。真空中的誘電率を ϵ_0 として、以下の問い合わせよ。

問 1 図に示したように、 z 軸を中心軸とする半径 r で高さ d の円筒にガウスの法則を適用して、中心軸から距離 r の位置における電場 $E(r)$ の大きさと向きを、 $r < R_0$, $r \geq R_0$ それぞれの場合について求めよ。

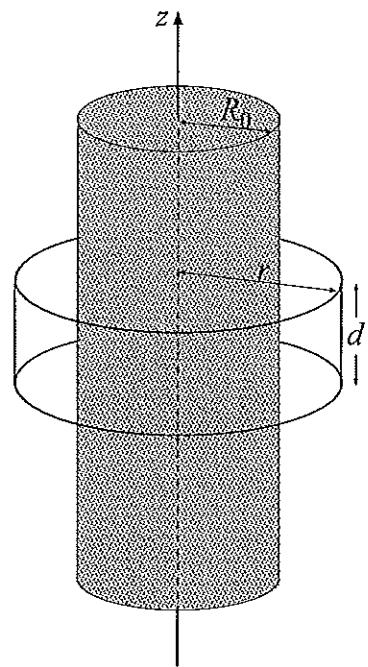
問 2 中心軸から距離 r の位置における電位 $V(r)$ を求めよ。ただし、距離 R_0 の位置の電位が 0 ($V(R_0) = 0$) であるとせよ。

次に、図 1-1 (b) のように、中心軸に垂直な断面内で x 軸と y 軸を定義し、質量 m 、電荷 $-q (q > 0)$ を持ち、時刻 $t = 0$ に $(R, 0)$ の位置にある小球の運動を考える。ただし、 $0 < R < R_0$ であるとする。小球の大きさ、小球と円筒状に一様に分布する電荷の衝突、小球に働く重力、並びに輻射によるエネルギー損失は無視できるものとする。

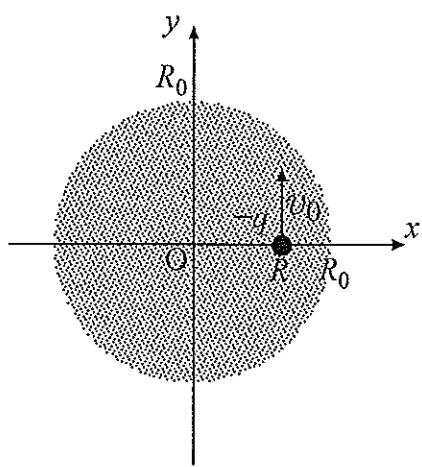
問 3 まず、小球を $(R, 0)$ の位置でそっと放した場合について、時刻 t における小球の位置を求めよ。また、最初に $(R, 0)$ の位置に戻ってくるまでの時間 T を求めよ。

問 4 次に、図 1-1 (b) に示したように、小球を $(R, 0)$ の位置から y 軸に平行な方向に初速度 $v_0 (v_0 > 0)$ で放ったところ、小球は半径 R の円運動をしたとする。このときの v_0 と小球が一周して元の位置に戻ってくるまでの時間 T_0 を求めよ。

問 5 小球を $(R, 0)$ の位置から初速度 $v_1 (0 < v_1 < v_0)$ で y 軸方向に放ったとする。小球の運動を x 方向、 y 方向それについて調べ、時刻 t における小球の x 座標と y 座標を求めよ。また、 t を消去して軌道 (x と y の関係式) も求めよ。



(a)



(b)

図1-1

物質科学専攻 専門科目

物理 第 2 問

問 1 次の粒子のうち、フェルミ統計に従う粒子だけを選び、番号で答えよ。

1. 電子
2. 光子（フォトン）
3. 原子番号 2, 質量数 4 の中性ヘリウムの原子 ${}^4_2\text{He}$
4. 原子番号 2, 質量数 3 の中性ヘリウムの原子 ${}^3_2\text{He}$
5. 原子番号 19, 質量数 40 の中性カリウムの原子 ${}^{40}_{19}\text{K}$
6. 原子番号 19, 質量数 41 の中性カリウムの原子 ${}^{41}_{19}\text{K}$
7. 原子番号 37, 質量数 87 の中性ルビジウムの原子 ${}^{87}_{37}\text{Rb}$
8. 原子番号 38, 質量数 87 の中性ストロンチウムの原子 ${}^{87}_{38}\text{Sr}$
9. 原子番号 38, 質量数 84 の中性ストロンチウムの原子 ${}^{84}_{38}\text{Sr}$

問 2 スピン $1/2$ の理想フェルミ粒子系のエネルギー準位が ϵ_j , ($j = 0, 1, 2, \dots$, $0 = \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$) で与えられているとき、グランドカノニカル集団の大分配関数 Z_g は、

$$Z_g = \sum \exp\left(-\frac{E - \mu N}{k_B T}\right)$$

で定義される。ここで、和 (\sum) は、すべての可能な状態についての和である。 T は温度、 μ は化学ポテンシャル、 k_B はボルツマン定数、 E は系の全エネルギー、 N は全粒子数である。このとき、大分配関数は

$$Z_g = \prod_{j=0}^{\infty} \left(1 + \exp\left[-\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right]\right)^2$$

になることを示せ。

問 3 スpin $1/2$ の理想フェルミ粒子系が、温度 T 、化学ポテンシャル μ で熱平衡にあるとき、エネルギー準位 ϵ_j を占有するスピン上向き（アップスピン）の粒子数の平均値がフェルミ分布関数で与えられることを導け。

問 4 スpin $1/2$ の理想フェルミ粒子系を考える。この系の、スピンも考慮に入れた状態密度は

$$D(\epsilon) = A\epsilon^\alpha$$

で与えられるとする。ただし A 、 α は定数であり、 $A > 0$ 、 $\alpha > -1$ である。全粒子数を N_0 としたとき、絶対零度での化学ポテンシャルを求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理 第 3 問

問 1 単一のエネルギーを持った X 線光子のビームが、厚さ t の一様な物質の板に対して垂直に入射した場合を考えよう。図 3-1 のように、位置 x での X 線強度を $I(x)$ 、位置 $x+dx$ での X 線強度を $I(x+dx)$ とすると、厚さ dx の非常に薄い層で吸収される X 線の量 δI は、

$\delta I = I(x) - I(x+dx) = -[I(x+dx) - I(x)] = -dI$ と表される。ここで、非常に薄い層で吸収される X 線の量は、層の厚さ、および、層に入射する X 線の強度に比例して増大すると仮定し、その比例定数（線吸収係数）を μ とする。以上の仮定のもとに得られる微分方程式を、 $x = 0$ での強度を $I(0) = I_0$ として解き、板を透過した X 線の強度を求めよ。

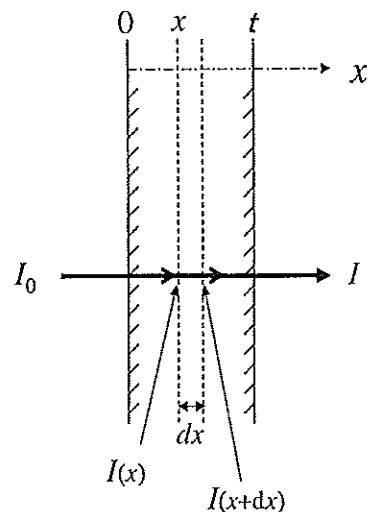


図 3-1

問 2 質量 m の粒子がポテンシャル $V(r)$ にある時のシュレディンガーレイ方程式を

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \phi = i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (3-1)$$

とする。粒子の波動関数 ϕ は規格化されているとすると、その確率密度は $\rho = \phi^* \phi$ と表され、 $V(r)$ が実数のとき確率密度の連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0, \quad (3-2)$$

が成り立つ。

ここで、 $J = \frac{\hbar}{2mi} [\phi^* \nabla \phi - (\nabla \phi^*) \phi]$ は確率密度の流れを、(3-2) 式は確率の保存を表している。

- (1) ポテンシャル $V(r)$ が実数のとき、(3-1) 式とその複素共役を用いて、(3-2) 式が成り立つことを示せ。
- (2) (3-1) 式において、ポテンシャルに虚数の定数 $-iW$ を加えて、 $V(r) - iW$ としたときに $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J$ を計算せよ。
- (3) (2) の答は、単位体積、単位時間あたりの粒子の消滅を意味している。
一方、粒子の速度を v 、物質による粒子の線吸収係数を μ とすると、単位体積、単位時間あたりの物質による粒子の吸収量は $\mu v \phi^* \phi$ と表されるはずである。(2) の答との比較から線吸収係数 μ を求めよ。

問3 物質によるX線の吸収過程において光電効果が起こり、 $1s$ 軌道の電子が放出された場合を考えよう。

$1s$ 軌道にできた空席には、図3-2(a)のようにスピン軌道相互作用により分裂した $2p$ 軌道からの電子が遷移し、図3-2(b)のような蛍光X線スペクトルが観測された。エネルギーは、それぞれ、 $K\alpha_1 = 74.97(\text{keV})$ と $K\alpha_2 = 72.80(\text{keV})$ 、積分強度比は $K\alpha_1 : K\alpha_2 = 2 : 1$ であった。

- (1) 電子の軌道角運動量を l 、スピン角運動量を s とすると、スピン軌道相互作用 \mathcal{H}_{so} は $(\lambda_{so}/\hbar^2) l \cdot s$ (λ_{so} :定数)と表すことができる。全角運動量を $j (= l+s)$ とするとき、 \mathcal{H}_{so} を、各角運動量の量子数 j 、 l 、 s を用いて書き表せ。
- (2) 図3-2(a)において、 \mathcal{H}_{so} により分裂した各軌道の j の値(ア) (イ)と縮重重度(ウ) (エ)を答えよ。
- (3) 図3-2(b)の蛍光X線スペクトルにおける $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のエネルギー値を用いて、 λ_{so} の値および $\mathcal{H}_{so} = 0$ とした場合の縮退した $2p$ 軌道と $1s$ 軌道のエネルギー差(オ)の値を求めよ。

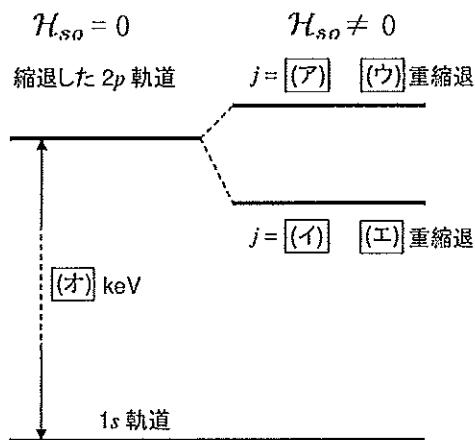


図3-2 (a)

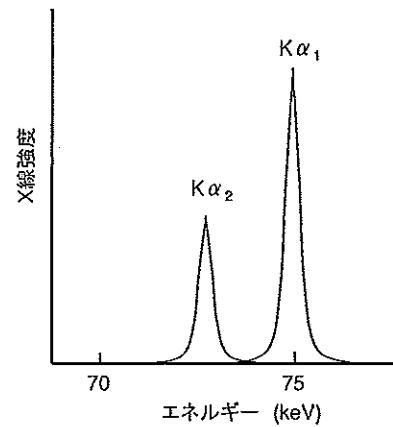


図3-2 (b)

物質科学専攻 専門科目

物理 第 4 問

以下の設問で $r = (x, y, z)$ は空間を, t は時間を表す変数, ω は角振動数である。媒質中を伝播する光の電場 $E(r, t)$ と磁場 $H(r, t)$ は次のマクスウェルの方程式を満足する。

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (4-1)$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + i \quad (4-2)$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (4-3)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (4-4)$$

ここで, B は磁束密度, D は電束密度, i は電流密度, ρ は真電荷密度を表す。さらに等方性の媒質中では、誘電率を ϵ , 透磁率を μ , 電気伝導度を σ とすると、次の関係がある。 ϵ , μ , σ は定数とする。

$$D = \epsilon E \quad (4-5)$$

$$B = \mu H \quad (4-6)$$

$$i = \sigma E \quad (4-7)$$

問 1 まず、電荷を含まず ($\rho = 0$), 電流が生じない ($\sigma = 0$) 媒質（誘電体）の場合を考える。

(1) E が波動方程式

$$\nabla^2 E = \mu \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4-8)$$

を満足することを示せ。(4-2) 式を時間微分し、それに(4-1)式を代入して、ベクトル演算の公式 $\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla(\nabla \cdot A) - \nabla^2 A$ を用いるとよい。

(2) 媒質中の電磁波の速さ v を、 μ と ϵ を用いて表せ。

(3) 媒質の屈折率 n を、 μ_0 , ϵ_0 , μ , ϵ を用いて表せ。 ϵ_0 , μ_0 は真空中の誘電率と透磁率である。

問 2 次に、 $\sigma \neq 0$, $\rho \neq 0$ の媒質（導体）の場合を考える。

(1) (4-2) 式の div を取り、ベクトル演算の公式 $\nabla \cdot (\nabla \times A) = 0$ を用いるなどして、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\sigma}{\epsilon} \rho = 0 \quad (4-9)$$

となることを示せ。

- (2) (4-9) 式を積分して、 ρ を σ と ε を用いて t の関数として表せ。ただし、 $\rho(t=0) = \rho_0$ とせよ。この結果は、 $\rho_0 \neq 0$ であっても、導体では σ が極めて大きいため遅延時間 $\tau(=\varepsilon/\sigma)$ は非常に短くなり、 ρ は時間とともに急速に減衰して0になってしまうことを示している。したがって、導体内部では $\rho = 0$ としてもよいことを意味している。

- (3) 導体内部において、 E が次の方程式

$$\nabla^2 E = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4-10)$$

を満たすことを示せ。

- (4) 単色の平面波の解を考え、 $E = E_0 \exp\{i(\tilde{k} \cdot r - \omega t)\}$ とする。 \tilde{k} は波数ベクトル（複素数）である。

$$\nabla^2 E = \mu\tilde{\varepsilon} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (4-11)$$

において、複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}$ を定義する。 $\tilde{\varepsilon}$ （複素数）を、 ω , ε , σ を用いて表せ。

物質科学専攻 専門科目

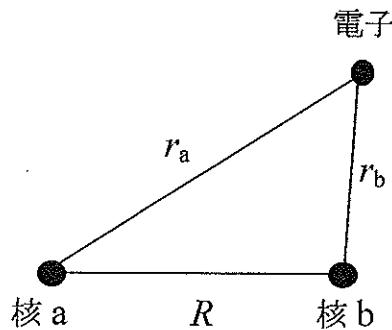
化学第1問

次の文章を読み、各間に答えよ。

水素分子イオンの電子状態について、変分法を用いてエネルギーおよび波動関数を求めた。水素分子イオンの座標系は下の図に示す。電子に比べると核の質量ははるかに大きく、核は静止していると考えて良いので、①系のハミルトニアンは \hat{H} と表される。水素分子イオンの電子状態の波動関数 ψ を、水素原子 a, b の波動関数 ϕ_a , ϕ_b の一次結合で $\psi=c_a\phi_a+c_b\phi_b$ と表し、変分法を用いて c_a , c_b を決定する。

変分原理では、エネルギー期待値の最小値を与える波動関数が、基底状態の真の波動関数に最も近いと考える。即ち、ハミルトニアン \hat{H} と波動関数 ψ を用いて、②エネルギー期待値 Wを表し、その値を最小とする c_a , c_b の組を求めればよい。 ϕ_a , ϕ_b は実数関数で、規格化されているので、③ c_a と c_b の満足する連立方程式 Aが得られる。この連立方程式が $c_a=0$, $c_b=0$ 以外の解を持つ条件として④方程式 Bが得られる。この方程式を解くと、エネルギーが求められる。このエネルギーを方程式 A に代入し、 ψ の規格化条件を用いると c_a と c_b が求められる。

以下の解答では、電子の質量： m_e 、真空の誘電率： ϵ_0 、電子の電荷： e を用いよ。また、解答は解答欄に記し、問 2, 3, 5, 6, 8 については、途中の式も解答用紙に記せ。



問 1. 下線①の水素分子イオンのハミルトニアン \hat{H} を求めよ。

問 2. 下線②で示したエネルギー期待値 W を H_{aa} , H_{bb} , H_{ab} , S_{aa} などを用いて表せ。但し,

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau, H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau, H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau, S_{aa} = \int \phi_a \phi_b d\tau \text{である。}$$

問 3. 下線③で示した c_a と c_b の満足する連立方程式 A を求めよ。

問 4. 下線④で示した方程式 B を求めよ。

問 5. ϕ_a , ϕ_b 共に水素原子の 1s 関数として、水素分子イオンのエネルギーを H_{aa} , H_{bb} , H_{ab} ,

S_{aa} などを用いて表せ。

問 6. c_a , c_b を求め、水素分子イオンの波動関数を求めよ。

問 7. H_{aa} は何を表しているか、式を用いて簡単に説明せよ。

問 8. 得られた波動関数は結合性と反結合性のものからなる。電子の密度分布にどのような相違があるか説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 2 問

問 1. 酸素分子は 2 原子分子である。分子軌道法の考えによると、2 つの原子の 2s, 2p 原子軌道が混成し、結合性(σ あるいは π)および反結合性軌道(σ^* あるいは π^*)を形成する。このことについて以下の問いに答えよ。

- (1) 酸素分子における分子軌道のエネルギー準位図を簡単に記せ。それぞれの軌道準位に σ , π などの対称性を表す記号も示せ。さらにスピンの方向も考慮して電子を配置せよ。ただし、2s と 2p は混成軌道を作らないと考えてよい。各原子の原子軌道は、あらかじめ解答欄に示してある。
- (2) HOMO (最上位占有軌道) と LUMO (最低非占有軌道) の分子軌道の形を符号も含めて簡単に図示せよ。
- (3) 酸素分子の結合次数について簡単に説明せよ。
- (4) 同様の分子軌道を形成する二核分子 O₂, NO, N₂, CO のうち常磁性を示すものを、その理由とともに答えよ。

問 2. 白金(II)錯体 [PtCl₂(NH₃)₂] は平面四配位型の構造をもつ。これについて以下の問いに答えよ。

- (1) この錯体の全ての異性体の構造をその名称とともにあげよ。
- (2) 錯体に Ag⁺ イオンを反応させて Cl⁻ を取り除いて [Pt(NH₃)₂(OH₂)₂]²⁺ の形にし、さらにシユウ酸(C₂H₂O₄)を加えることにより生成される中性錯体の構造をそれぞれの異性体について示せ。
- (3) この錯体は、[PtCl₄]²⁻ あるいは [Pt(NH₃)₄]²⁺ の錯体イオンを用い、配位子の交換反応によって生成させることができる。1 であげた異性体をそれぞれ生成するための反応について簡単に説明せよ。

問 3. コバルト(III)錯体イオン [CoF₆]³⁻ と [Co(CN)₆]³⁻ は、ともに八面体六配位型構造である。これらの錯体について以下の問いに答えよ。

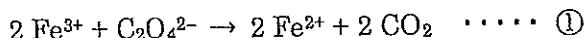
- (1) 二つの錯体は異なる磁性を示す。このことについて d 電子配置および配位子場分裂の大きさを考えて簡単に理由を説明せよ。
- (2) この錯体の中心金属が Co³⁺ から Co²⁺ に変わると、配位子場分裂の大きさはどうなるか、理由とともに記せ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

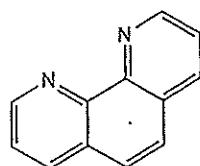
トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 水溶液に単色光を照射するとオキサラト錯体が分解して Fe(II)への還元が起こる。この生成した Fe(II)を定量化することにより、実験で使用した照射光の光量、正確には照射光の光子数を決定することができる。次の文章(i)及び(ii)を読み、以下の設間に答えよ。

(i) 希硫酸 ($5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) に $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ を溶かして $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度に調整した溶液を作製する。この溶液 25.0 mL を光反応容器に入れ、400 nm の単色光で 30 分間照射を行った。照射した光は全て反応容器内の溶液に吸収されいると見なしてよい。この時に起こる光反応は次式のように表すことができる。



尚、上記光反応①に基づく Fe^{2+} 生成の量子収量は、400 nm の光照射に対しては 1.1 である事が分かっている。

(ii) Fe^{2+} は、右図の構造を持つ 1,10-フェナントロリン (phen) と 1 : 3 の割合で結合して橙赤色の安定な錯体 ($Fe(\text{phen})_3^{2+}$) を形成する。この錯体の吸収極大波長は 510 nm であり、その波長でのモル吸光係数は $1.1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。



1,10-フェナントロリン

実験(i)による試料の光照射後、この 25.0 mL の溶液から 1.0 mL を取り出して 5 mL のメスフラスコに入れ、さらに、phen が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ になるように (A)pH = 3.7 の緩衝液を用いてこのメスフラスコを標線まで満たした。メスフラスコで定量した溶液の、510 nm における吸光度を 1 cm の光学セルを用いて測定したところ 0.44 であった。尚、この溶液中では $Fe(\text{phen})_3^{2+}$ 以外に 510 nm の光を吸収する物質はない。

問1. 400 nm の光子のエネルギーは何 J か。ただし、光速度は $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数は $6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ として計算せよ。

問2. 錯体 $Fe(\text{phen})_3^{2+}$ の構造について述べよ。

問3. 下線部(A)に関して

- (1) pH = 3.7 の溶液を調製するには、 0.50 mol dm^{-3} の酢酸水溶液と 0.50 mol dm^{-3} の酢酸ナトリウム水溶液をどの様な体積比で混合すればよいか。ただし、酢酸ナトリウムは強電解質であり、酢酸の pK_a は 4.7 であるとする。

(2) 弱酸性溶液を使用する理由を述べよ。

問4. (ii)で吸収スペクトル測定を行った溶液の $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ の濃度を求めよ。

問5. 本実験(i)において、400 nm の光照射 30 分間で光反応容器内に Fe^{2+} は何モル生成したか。

問6. 本実験で使用した 400 nm の照射光の強さを、1 秒当たりの光子数（モル数）で表せ。また、これは何 W に相当するか。アボガドロ数を 6.0×10^{23} として計算せよ。

物質科学専攻 専門科目

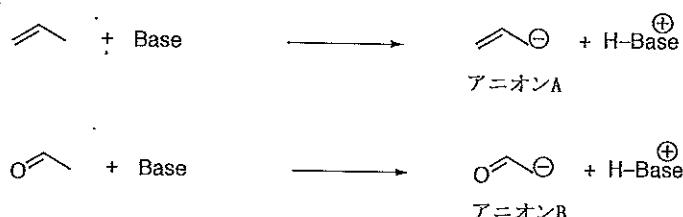
化学第4問

問1. 塩基に関する以下の間に答えよ。

- (1) 塩基 (B) の強さはその共役酸 (BH^+) の弱さで表現できる。次の3つアミンの塩基性の違いをその構造から説明せよ。



- (2) 有機物にその酸性に相当する塩基 (=Base) を加えると対応するアニオン (共役塩基) が生成する。ここで特定の塩基を異なる有機物に用いた場合、有機物の酸性度に応じて平衡位置が異なる。プロパンとアセトアルデヒドを比較すると、それらの解離比は、アニオン A / プロパンよりアニオン B / アセトアルデヒドの方が大きい。アニオンの共鳴安定化自体はアニオン A の方が B より大きいにも関わらずこのような平衡位置になる理由を説明せよ。

問2. 有機塩素化合物($\text{R}-\text{Cl}$)から NaOH を用いた置換反応によりアルコール($\text{R}-\text{OH}$)を合成する際、ヨウ化ナトリウム(NaI)が反応の触媒になる理由を説明せよ。

問3. ベンゼンとニトロニウムイオンの反応について考える。以下の間に答えよ。(式中、副生物は生成物と同時に生成する Co-product をさす)

- (1) 次の反応を完成し、電子の動きを巻き矢印で示せ。



- (2) 同じニトロ化反応をトルエンや安息香酸メチルで行った場合、(1)の反応に比べて速度がどのように違うか。図に示す反応位置それぞれについて説明せよ。

