

物質科学専攻 専門科目 数学

数学第 1 問

実数直線上で関数 $f(x) = \exp(-\frac{1}{x^2})$, (ただし $x \neq 0$), 原点では $f(0) = 0$ を考える。この関数は至る所微分可能であることを証明せよ。

物質科学専攻 専門科目 数学

数学第 2 問

$f(z)$ を複素平面内の連結領域 D で定義された解析関数とする。もし $f(z)$ の微分 $f'(z)$ が恒等的に 0 ならば $f(z)$ は定数であることを証明せよ。

物質科学専攻 専門科目 数学

数学第 3 問

2 次正方行列

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

は対角化できないことを証明せよ。

物質科学専攻 専門科目 数学

数学第 4 問

$f(x)$ を $[0, 2\pi]$ 上で定義された連続関数とする。このとき

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} f(x) \sin nx dx = 0$$

を証明せよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

図1-1に示すように、真空中の xyz 空間の4点 $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, -a, 0)$ に正の点電荷 q_0 が固定して置かれている。真空中の誘電率を ϵ_0 とし、以下の問いに答えよ。

問1 点 $A(0, 0, d)$ に正の点電荷 q_1 を置いたとき、 q_1 にはたらく力の大きさと向きを求めよ。ただし、 $d < a$ である。

問2 次に点 A の点電荷をとりのぞき、点 $B(d, 0, 0)$ に正の点電荷 q_1 を置いたとき、 q_1 にはたらく力の大きさと向きを求めよ。

問3 問2で $d \ll a$ のとき、点 B に置いた点電荷 q_1 にはたらく力が、

$$F(d) = C \frac{d}{a^3}$$

で表されることを示し、 C を求めよ。

問4 点 B に置いた点電荷 q_1 を静かに離すと、点電荷はどのような運動をするか述べよ。ただし、点電荷の質量は m で、点電荷は xy 平面で運動することとし、摩擦や抵抗力は無視できるものとする。

問5 点電荷 q_1 がない状態での、原点 O 、点 A 、点 B のそれぞれの電位 ϕ_0 , ϕ_A , ϕ_B を高い方から順に並べよ。

問6 一般に電荷のないところでは、電位は極大にも極小にもならない。これを、ポアソン方程式またはガウスの法則を用いて説明せよ。

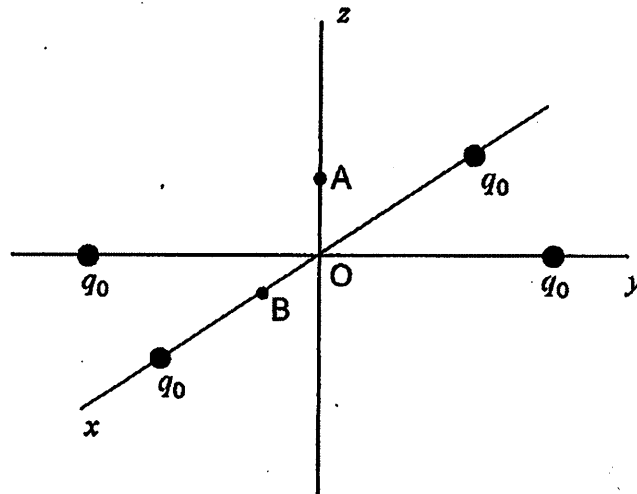


図1-1

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

1次元調和振動子ポテンシャル $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ (ω は角振動数) に束縛された質量 m の粒子のハミルトニアンは,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

と表され, その定常状態の規格直交化された波動関数 $\psi_n(x)$ は, n を 0, 及び正の整数として以下のように表される。

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\alpha x) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right)$$

ただし, $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ で, $H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \left(\frac{d}{dz}\right)^n \exp(-z^2)$ である。

\hbar はプランク定数を 2π で割った値であるとして, 以下の問いに答えよ。

問1 基底状態と第1励起状態の規格化された波動関数を書け。また, それぞれの状態のエネルギー固有値を示せ。

この系に $V(x) = Ax$ ($A > 0$) で表される小さなポテンシャルがつけ加わったとする。

問2 古典的に考えると, 調和振動の中心は原点からどこに移るか, m, ω, A を用いて表せ。

問3 基底状態のエネルギーは問1で求めた値に比べてどれだけ変化するか, m, ω, A を用いて表せ。

問4 次に, 基底状態のエネルギーの変化を摂動法を用いて近似的に見積もることを考える。1次の摂動での基底状態のエネルギーの変化 $\Delta E_0^{(1)}$ を求めよ。

問5 2次の摂動での基底状態のエネルギーの変化 $\Delta E_0^{(2)}$ を求めよ。ただし, 以下の公式を用いてよい。

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) V(x) \psi_0(x) dx \right)^2}{E_0 - E_n}$$

問6 $V(x)$ が加わったあとの基底状態の波動関数 $\psi_0'(x)$ を $\psi_n(x)$ で展開して,

$$\psi_0'(x) = \psi_0(x) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$$

と表したとする。1次の摂動では、係数 c_n は以下の公式で表されるとして、 $\psi_0'(x)$ を求めよ。また、問2の答との関係について論ぜよ。

$$c_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) V(x) \psi_0(x) dx}{E_0 - E_n}$$

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

1 辺 L の立方体の中に N 個の伝導電子を有する金属について、以下の問いに答えよ。必要があれば、主軸の長さ $2a, 2b, 2c$ を持つ楕円体の体積が $\frac{4\pi}{3}abc$ で表されることを利用してよい。

問 1 自由電子気体モデルを用いて考えた場合、波動ベクトル k をもつ電子状態のエネルギーが、

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

ただし、 $k = \left(\frac{2n_x\pi}{L}, \frac{2n_y\pi}{L}, \frac{2n_z\pi}{L} \right)$ で、 n_x, n_y, n_z は整数

で与えられことを示せ。ただし、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値、 m は電子の質量とする。

問 2 フェルミエネルギー ϵ_F と状態密度 $D(\epsilon)$ を求めよ。

次に、金属が異方的であり、波動ベクトル $k = (k_x, k_y, k_z)$ をもつ電子状態のエネルギーが、

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right)$$

で表される場合を考える。

問 3 フェルミエネルギー ϵ_F と状態密度 $D'(\epsilon)$ を求めよ。

問 4 xy 面内に静磁場をかけた際に観測されるサイクロトロン角周波数を求めよ。ただし、静磁場の大きさを B 、静磁場と x 軸との成す角を θ とせよ。必要があれば、固体中の電子の速度が、 $v = \hbar^{-1} \nabla_k \epsilon$ 、外力 F がかかる場合の運動方程式が、 $\hbar dk/dt = F$ で表されることを利用してよい。

物質科学専攻 専門科目

物理第 4 問

z 軸の正方向にかけた磁場 $B = (0, 0, B)$ 中にスピン S_1 と S_2 がある。このスピン対のハミルトニアンを

$$H = \frac{2\mu_1}{\hbar} S_1 \cdot B + \frac{2\mu_2}{\hbar} S_2 \cdot B + \frac{J}{\hbar^2} S_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

とする。ここで、 μ_1, μ_2, J は正、 $\mu_1 \ll \mu_2$ 、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。以下では、固有状態を基底 $|\alpha_1\alpha_2\rangle, |\alpha_1\beta_2\rangle, |\beta_1\alpha_2\rangle, |\beta_1\beta_2\rangle$ で展開せよ。ただし、角運動量の量子数は $s_i = \frac{S_i}{\hbar} = \frac{1}{2}$ 、基底は $|\alpha_i\rangle = \left|s_{iz} = \frac{1}{2}\right\rangle, |\beta_i\rangle = \left|s_{iz} = -\frac{1}{2}\right\rangle$, ($i = 1, 2$) である。

問 1 磁場が弱く、式 (1) の第 1 項と第 2 項を無視できるものとする。

- (1) 全角運動量を $S (= S_1 + S_2)$ 、その量子数を $s = \frac{S}{\hbar}$ とするとき、量子数 s, s_1, s_2 を用いて、エネルギー固有値を書き表せ。
- (2) 量子数 s の取りうる値を答えよ。
- (3) エネルギー固有値 E_1, E_2, E_3, E_4 ($E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq E_4$) を求めよ。
- (4) それぞれのエネルギー固有値をとる固有状態 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ を書け。

問 2 磁場が強く、式 (1) の第 3 項を無視できるものとする。

- (1) エネルギー固有値 E_1, E_2, E_3, E_4 ($E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq E_4$) を求めよ。
- (2) それぞれのエネルギー固有値をとる固有状態 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ を書け。

問 3 問 2 の条件を満たすスピン対が独立に N 組存在し、十分に高い温度 T の熱浴に接している。このとき、熱平衡状態における各エネルギー固有状態の占有数は、ボルツマン分布で表すことができる。以下では、 $E_i \ll k_B T$ として、 $\exp(-E_i/k_B T) \approx 1 - E_i/k_B T$ と近似せよ。ここで、 k_B はボルツマン定数である。

- (1) 熱平衡状態における状態 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ の、それぞれの占有数 n_1, n_2, n_3, n_4 を求めよ。
- (2) 熱平衡状態における期待値 $\langle s_{1z} \rangle$ と $\langle s_{2z} \rangle$ を求めよ。
- (3) 熱平衡状態になったのち、状態 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ の遷移に共鳴する電磁波を照射したところ、新たな熱平衡状態に達するより十分に速く、状態 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ の占有数が等しくなった。このときの占有数 n'_1, n'_2, n'_3, n'_4 ($n'_2 = n'_3$) を求め、さらに期待値 $\langle s_{1z} \rangle$ と $\langle s_{2z} \rangle$ を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第 1 問

以下のギブスの自由エネルギーに関する設問に答えよ。なお、 $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ 、 $R = 8.31$ $[\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ 、 $\ln 2 = 0.693$ とする。

問 1. (1) 下の の I ~ V に入る文字、数字、数式を書け。

化合物を構成元素の単体から作るギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ$ を I ギブスエネルギーという。これにより反応したときのギブスエネルギーの変化を計算できる。例えば、 $\text{CH}_4 (g)$ 、 $\text{O}_2 (g)$ 、 $\text{H}_2\text{O} (l)$ および $\text{CO}_2 (g)$ の $\Delta_f G^\circ$ は、 25°C の時、それぞれ -50.7 kJ/mol 、 0 kJ/mol 、 -237.1 kJ/mol 、 -394.4 kJ/mol である。したがって、温度 25°C の時のメタン (気体) の燃焼反応の反応のギブスエネルギー変化 ΔG は II kJ/mol となる。

また、

III

①

の関係があるので、(a) ΔG は、この反応のエンタルピー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS および温度 T から計算することができる。

さらに、熱力学量は相互に IV 変換で結ばれている。ギブスの自由エネルギー G 、エンタルピー H 、内部エネルギー U 、圧力 p 、体積 V 、エントロピー S 、温度 T として、 $G = H - TS$ 、 $H = U + pV$ 、 $dU = TdS - pdV$ が成り立つので、

$$dG = \text{input type="text"/> V \quad \text{②}$$

となる。

(2) 下線部 (a) について、 1 mol の水を、 100°C 、 1 atm の液体から、 100°C 、 1 atm の水蒸気に変化させるときの ΔG および ΔS を求めよ。ただし、 $\Delta H = 40.7\text{ kJ/mol}$ とする。

(3) ギブスのエネルギーの変化 dG が上の②式で与えられたとする。 25°C の等温で、理想気体の圧力を 1 atm から 2 atm まで増加させた時の 1 mol あたりのギブスエネルギーの変化を計算せよ。

問2. 例に従い、ギブスの自由エネルギー (G) がどんな条件の時、自発的に反応が進むのかを記せ。

例：エントロピー 「体積 (V) および内部エネルギー (U) 一定のとき、 $dS > 0$ であれば自発的变化に反応が進む」

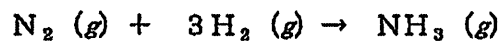
問3. (1)
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

とする。この式と $G = H - TS$ から、ギブス-ヘルムホルツの式

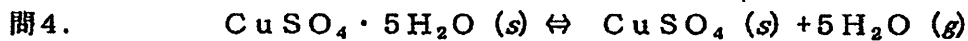
$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

を導出せよ。

(2) ギブス-ヘルムホルツの式を使い、



の反応における $\Delta_r G^\ominus(298\text{ K}) = -16.5\text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta_r H^\ominus(298\text{ K}) = -46.1\text{ kJ/mol}$ から、 $\Delta_r G^\ominus(596\text{ K})$ を計算せよ。



の反応が平衡にあるとする。この反応のギブス自由エネルギーを ΔG とした時、水の平衡蒸気圧 p を気体定数 R と温度 T をつかって表せ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 2 問

酢酸水溶液、酢酸ナトリウム水溶液、および酢酸と酢酸ナトリウムの両者を含む 25°C の水溶液がある。これらの溶液について以下の間に答えなさい。ただし 25°C での酢酸の解離定数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 、水の自己解離定数 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ とする。なお 18 の平方根は約 4.2 である。

問 1. 0.01 M 酢酸水溶液について質量収支の式、電荷収支の式、および酢酸の解離平衡式を示せ。また、この水溶液の水素イオン濃度は $0.1K_a^{1/2}$ で近似できることを示せ。

問 2. 0.01 M 酢酸ナトリウム水溶液について質量収支の式、電荷収支の式を示せ。この水溶液の水素イオン濃度は $10K_a^{1/2}K_w^{1/2}$ で近似できることを示せ。

問 3. 酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合、どのような指示薬を用いたらよいか記せ。

問 4. 酢酸 0.005 M と酢酸ナトリウム 0.005 M とを含む溶液について、質量収支の式、電荷収支の式を示せ。この溶液の pH は $-\text{p}K_a$ (マイナス $\text{p}K_a$) で近似できることを示せ。

問 5. 10^{-9} M 酢酸の pH を電荷収支の式を用いて概算せよ。

問 6. ビーカーに入れた酢酸 0.005 M と酢酸ナトリウム 0.005 M とを含む溶液を加熱・沸騰させた後、 25°C にまで冷却し再び pH を測定した。このときの pH は加熱前の pH に比べて大きくなったか？変わらないか？それとも小さくなったか？記載せよ。なぜそのように判断したか、理由も示せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問1. オゾン (O_3) は、結合距離が 128 pm、結合角が 117° である酸素の同素体分子であり、大気中に約 0.05 ppm 含まれている。オゾンは紫外領域に強い吸収帯をもち、人体に有害な紫外線が地表に届くのを遮断する効果がある。

- (1) オクテット則を満足する様に O_3 のルイス構造を書きなさい。
- (2) O_3 の結合距離は酸素分子 (O_2) の結合距離より長いか、それとも短いかな。理由を付して答えよ。
- (3) O_3 の結合角が 120° より小さくなる理由を、VSEPR 理論をもとに説明せよ。
- (4) O 原子の $2p_x$ 軌道は分子面に垂直であるとすると、それぞれの O 原子の $2p_x$ 軌道からは図 1 に示されるような、3つの分子軌道によるエネルギー準位が作られる。尚、紫外領域の吸収は「b」の準位から「c」の準位への電子励起に対応する遷移である。 O_3 は C_{2v} の点群に属する分子であると考え、「a」～「c」に対応する適切な分子軌道を図 2 のア～エの中から選べ。また、選択された各分子軌道の既約表現を答えよ。但し、 C_{2v} の指標表は表 1 に示す通りである。
- (5) O_3 と等電子構造でかつ等構造である化学種の一例を、化学式で答えなさい。

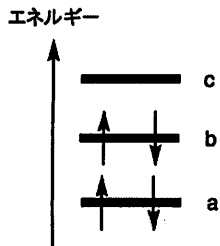


図 1. O_3 の分子軌道エネルギー準位図

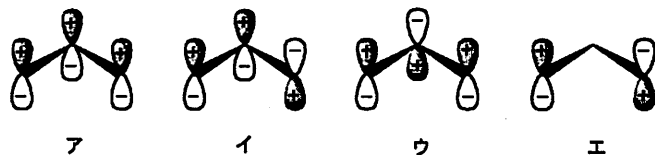


図 2. $2p_x$ 軌道から作られる分子軌道

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

表 1. C_{2v} 点群の指標表

問2. 配位数は錯体の立体構造を決める重要な因子である。例えば、配位数4の錯体の構造は四面体型、あるいは平面四角形型のいずれかであり、配位数6の錯体の構造はそのほとんどが八面体型を取り、三角柱型はまれにしか存在しない。

- (1) 中心金属をM、単座配位子をXまたはLで表し、 MX_2L_2 の化学式を持つ4配位の錯体を考える。XとLは異なる配位子である。 MX_2L_2 に幾何異性体が存在する時、この錯体は四面体型か、それとも平面四角形か。理由を付して答えよ。
- (2) エチレンジアミン(en)は二座配位子であり、 $\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2$ の化学式を持つ6配位の八面体型錯体を考える。この錯体がキラルである時、考えられる構造をすべて図示せよ。
- (3) 4配位金属錯体の中心金属のd軌道が配位子の結晶場によって分裂する様子を考える。四面体型の結晶場におけるd軌道の分裂、および、平面四角形型の結晶場におけるd軌道の分裂の様子を、図3に示すエネルギー準位図を用いた例にならってそれぞれ図示せよ。

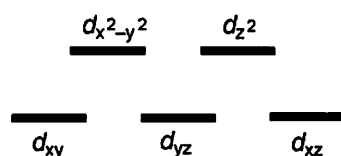


図3. d軌道の八面体結晶場による分裂

- (4) ニッケルの電子配置は $[\text{Ar}]3d^84s^2$ であり、その二価イオン Ni^{2+} は溶液中で特に安定である。その4配位錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の磁気測定を行ったところ、常磁性であった。この錯体の構造を、理由を付して答えよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第 4 問

問 1. 次の式は、Strecker 合成と呼ばれる合成反応の一例である。この反応に関して、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 A および B の各構造式を示せ。
- (2) 化合物 A が生成する機構を示せ。

問 2. 以下の反応で、主に生成が予想される化合物の構造式を示せ。

- (1) 2-メチルプロペンと塩化水素との反応生成物 A。
- (2) E-2-ブテン (トランス-2-ブテン) と臭素との反応生成物 B。ただし、化合物を立体的に表示すること。
- (3) エタノール中での 2-ブロモペンタンとナトリウムエトキシドとの反応生成物 C。
- (4) エタノール中でのベンズアルデヒドおよびプロパナール当量混合物とナトリウムエトキシドとの反応生成物 D。
- (5) 濃硫酸中での安息香酸メチルと濃硝酸との反応生成物 E。

問 3. 芳香族ニトロ化合物についての以下の問いに答えよ。

- (1) 2, 4, 6-トリニトロフェノール (ピクリン酸) は、強い酸として知られている。それが強い酸性を示す理由を、共鳴構造式を書いて説明せよ。
- (2) 2, 4-ジニトロフルオロベンゼン (Sanger 試薬) は、ペプチド類の N-末端アミノ酸の同定に用いられる。この化合物とメチルアミンとの反応の中間体 A と生成物 B の構造式を示せ。