

物質科学専攻 専門科目

数学 第 1 問

n 個の異なる複素数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ が複素数の積に関して群をなしている。このとき $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ を求めよ。

数学 第 2 問

関数空間 $C[0, 1] := \{f \mid f : [0, 1] \rightarrow \mathbb{C} \text{ 連続}\}$ に関して、以下の問いに答えよ。

(1) $f, g \in C[0, 1]$ に対して

$$d(f, g) := \left\{ \int_0^1 |f(x) - g(x)|^2 dx \right\}^{1/2}$$

と定義する。 $d(f, g)$ は距離の公理を満たすことを示せ。

(2) 距離空間 $(C[0, 1], d(\cdot, \cdot))$ は完備か否か、理由とともに述べよ。

数学 第 3 問

$\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$ をヒルベルト空間 $(\mathcal{H}, (\cdot, \cdot))$ における正規直行系とする。このとき、以下の問いに答えよ。

(1) $\mathcal{M} := \{u \in \mathcal{H} \mid (u, e_n) = 0 \ \forall n \in \mathbb{N}\}$ とおく。 \mathcal{M} はヒルベルト空間 \mathcal{H} の閉部分空間であることを示せ。

(2) 任意の $u \in \mathcal{H}$ に対してベッセルの不等式 $\|u\|^2 \geq \sum_{n=1}^{\infty} |(u, e_n)|^2$ が成り立つことを示せ。

数学 第 4 問

以下の問いに答えよ。

(1) 広義積分 $\int_0^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx$ は収束することを示せ。

(2) ルベーグ積分 $\int_0^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx$ は発散することを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

線密度 ρ 、張力 T で x 軸方向に一様に張られた弦を伝わる y 軸方向の横波を考える。弦の変位は小さいものとする。すなわち、時刻 t 、位置 x での弦の変位を $y = u(x, t)$ としたとき、弦の接線と x 軸の成す角を θ に対して、 $\sin \theta \sim \tan \theta \sim \partial u / \partial x$ が成り立つとしてよい。重力の影響は考えない。

問1 弦の変位 $u(x, t)$ が満たす波動方程式を $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ と表したとき、 v を ρ 、 T で示せ。

問2 変位が $u(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$ で表されるとき、 k と ω の間に成り立つ関係式を示せ。また、この波の波長、周期をそれぞれ示せ。

上記の弦の $x = 0$ の位置に有限の質量 $M (M \neq 0)$ をもつおもりを取り付けた。おもりの大きさは無視できる。また、 $x < 0$ 、 $x > 0$ の領域における弦の変位をそれぞれ $y = u_1(x, t)$ 、 $y = u_2(x, t)$ とする。

問3 y 軸方向のおもりの変位を $y = Y(t)$ とする。 $Y(t)$ 、 $u_1(x, t)$ 、 $u_2(x, t)$ の間に成り立つ関係（境界条件）を示せ。

問4 y 軸方向のおもりの運動方程式を示せ。ただし、 $u_1(x, t)$ 、 $u_2(x, t)$ は常に小さいとする。

問5 $x < 0$ から振幅 1 の入射波 $e^{i(kx - \omega t)}$ が入射したとき ($k > 0$)、おもりによって一部が反射波、残りが透過波となった。

$$u_1(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx + \omega t)} \quad (x < 0)$$

$$u_2(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)} \quad (x > 0)$$

と表したとき、 B 、 C をそれぞれ計算せよ。求めた B 、 C と、問2の結果を元にして、波長が長い極限、波長が短い極限で、波がどのように振舞うか説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

屈折率の異なる電荷も電流も生じない等方的で透明な媒質（誘電体）の境界面に光が入射する場合を考える。簡単のために、入射光は単色平面波とする。すなわち、光の電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} がそれぞれ、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$ 、 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$ と書けるとする。 \mathbf{E}_0 および \mathbf{H}_0 は定ベクトルとし、 ω は角振動数、 \mathbf{k} は媒質中の波数ベクトルである。媒質の誘電率を ϵ 、透磁率を μ 、屈折率を n とし、真空中の光の速さを c 、媒質中の光の速さを v とする。単位系は MKSA 有理単位系とする。以下の問いに答えよ。

問1 次の用語を説明せよ。

(a) 入射面、(b) 反射の法則、(c) 光学的距離（光路長）

問2 フェルマーの原理を用いて、スネルの屈折の式を導け。記号や変数は図 2-1 に示したものをを用いよ。

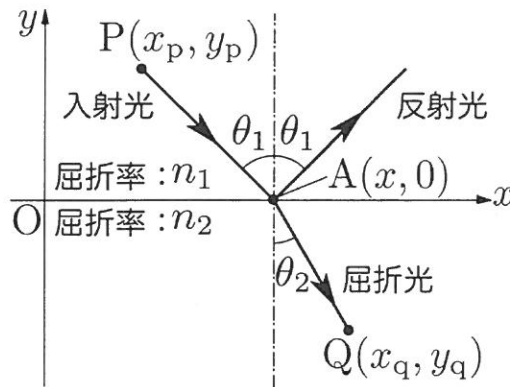


図 2-1

問3 (a) n を c と v を用いて、(b) 屈折率が n の媒質中の波長 λ_n を真空中の波長 λ と n を用いて表せ。

問4 ファラデーの電磁誘導の法則 $(\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t})$ から、 $\mathbf{H} = \frac{1}{v\mu}(\mathbf{u} \times \mathbf{E})$ となることを示せ。ただし、 \mathbf{u} は光の進行方向の単位ベクトルである ($\mathbf{k} = k\mathbf{u}$)。

問5 図2-2は、 xz 平面を境界面とし、 $y \geq 0$ の領域の屈折率が n_1 、 $y < 0$ の領域の屈折率が n_2 ($n_2 > n_1$)の場合を示している。図2-2 (a)はs偏光の、図2-2 (b)はp偏光の場合である。

(a) s偏光の場合について、電場の z 方向と磁場の x 方向の境界条件を示せ。
 (b) p偏光の場合について、電場の x 方向と磁場の z 方向の境界条件を示せ。
 変数は図2-2に示したものをを用いよ。 \mathbf{E} と \mathbf{H} ベクトルは、図の矢印または \odot の方向を正とする。図2-2 (b)では、 $\theta_1 = 0$ で \mathbf{E}_i と \mathbf{E}_r の向きが同じになる方向を \mathbf{E}_r の正とした。

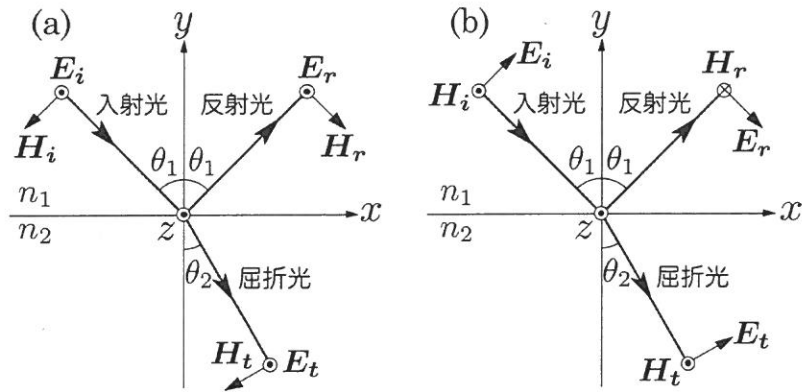


図2-2

問6 $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$ として、p偏光の振幅反射率 $r_p (= E_r/E_i)$ と振幅透過率 $t_p (= E_t/E_i)$ を、 θ_1 と θ_2 を用いて(n_1 、 n_2 は用いずに)求めよ。

問7 ブリュースター角とは何かを説明し、ブリュースター角 θ_B の正接($\tan \theta_B$)を n_1 と n_2 を用いて表せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

問1 ハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_{3D} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2}{2m}$$

で与えられる N 個のフェルミ粒子からなる系を考える。粒子のスピンは $1/2$ とする。運動量は、

$$\mathbf{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$$

で、粒子は一辺 L の立方体に閉じ込められており、周期的境界条件を満たしているとする。 $N = 1$ の場合、

$$\phi_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(s)$$

($s = \pm 1/2$, $\mathbf{r} = (x, y, z)$, $V = L^3$) で与えられる一粒子状態が、時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}_{3D}\phi_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r})$$

の解になっていることを示せ。 $\chi(s)$ は、スピンの波動関数を表す。また、波数 \mathbf{k} のとりうる値を求めよ。

問2 前問 (問1) の場合、スピンごとの単位体積あたり一粒子状態密度が

$$N(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}$$

であることを示せ。

問3 ハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_{2D} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{jx}^2 + p_{jy}^2}{2m}$$

で与えられる2次元系では、状態密度がエネルギーによらない定数となることを示せ。

問4 ハミルトニアンが、

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{j=1}^N v_0 \begin{pmatrix} 0 & p_{jx} - ip_{jy} \\ p_{jx} + ip_{jy} & 0 \end{pmatrix}$$

という、2行2列の行列で与えられる2次元系を考える。(v_0 は定数。) 以下では、スピンはすべて上向きにそろった状態であるとして、スピンの波動関数は無視する。 $N = 1$ の場合、時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}_2\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

の解が、

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \pm \frac{k_x + ik_y}{|\mathbf{k}|} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{pmatrix}$$

で与えられることを示し、エネルギー固有値 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を求めよ。 ($\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ と $\mathbf{r} = (x, y)$ は、2成分のベクトル、 c は規格化のための定数である。)

問5 前問(問4)の場合の一粒子状態密度が、 $|\epsilon_{\mathbf{k}}|$ に比例することを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第4問

底がわずかに歪んだ、無限に深い一次元井戸型ポテンシャル $V(x)$

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \\ \lambda \cos \frac{\pi}{a} x & 0 \leq x \leq a \\ +\infty & a < x \end{cases}$$

の下で運動する質量 m の粒子について考える。

問1 最初に、 $\lambda = 0$ の場合について考える。

1. エネルギー固有値と規格化された固有関数を求めよ。
2. 物理量 A の期待値を $\langle A \rangle$ とする。 $\langle x \rangle$ と $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ を求めよ。
3. 前問で求めた $\langle x \rangle$ と $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ と古典力学でのそれらの期待値との関係について記述せよ。

問2 次に、 $\lambda \neq 0$ ($|\lambda| \ll \frac{1}{m} (\frac{\hbar}{a})^2$, ここで $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h はプランク定数) の場合の基底状態にある粒子について考える。

1. 1次摂動の範囲でエネルギー固有値の変化と固有関数を求めよ。
2. 1次摂動の範囲で $0 \leq x \leq \frac{a}{2}$ に粒子が観測される確率を求めよ。

必要があれば下記の公式を用いよ。

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2}(\cos(A - B) - \cos(A + B))$$

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2}(\cos(A - B) + \cos(A + B))$$

$$\sin A \cos B = \frac{1}{2}(\sin(A + B) + \sin(A - B))$$

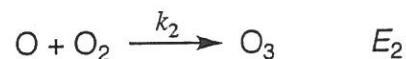
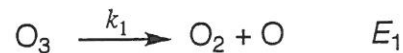
物質科学専攻 専門科目

化学 第 1 問

問 1. 気相におけるオゾンの酸素分子への分解反応



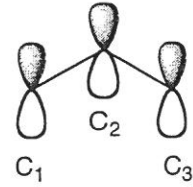
は、以下の複数の反応が関与していることが知られている。



ここで、 k_1, k_2, k_3 は各反応の反応速度定数を、 E_1, E_2, E_3 は各反応の活性化エネルギーを表す。以下の設問に答えよ。

- (1) オクテット則を満足するように、オゾンのルイス構造を書け。
- (2) オゾンの分解速度 $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}$ が満たす微分方程式を、酸素原子に対する定常状態近似を用いる事により、 k_1, k_2, k_3 及びオゾンと酸素分子の濃度 $[\text{O}_3], [\text{O}_2]$ を用いて表せ。
- (3) 酸素分子の濃度がオゾンの濃度に比べて充分大きい場合、(2) で得られた表式を、無視できる項を消去することによって簡略化せよ。
- (4) 逆に、オゾンの濃度が酸素分子の濃度に比べて充分大きい場合、全体としての反応 (A) の見かけの活性化エネルギーはいくらか。 E_1, E_2, E_3 を必要に応じて用い、計算せよ。また、失活するオゾンの寿命は、反応速度定数を用いてどのように表すことができるか。但し、「寿命」とは、初期濃度の $1/e$ (e は自然対数の底) になるのに要する時間をいう。

問2. アリルラジカル($\cdot\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$)が持つ π 電子は分子全体に非局在化している。この分子に対して、 π 電子のみを考えた分子軌道をヒュッケル近似で考える。各炭素原子(C_1 、 C_2 、 C_3 : 右図参照)に起因する、分子面に垂直な三つの π 性の p 軌道をそれぞれ ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 とし、各炭素原子のクーロン積分を α 、結合した原子間の共鳴積分を β とする。尚、ヒュッケル近似により、結合のない炭素原子間の共鳴積分及び隣接原子間の重なり積分は無視できる。以下の設問に答えよ。



- (1) ϕ_1 と ϕ_2 に対する重なり積分 S_{12} はどのような式で表されるか。
- (2) アリルラジカルの π 分子軌道 Ψ は、 $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$ で表される。ここで、 c_1 、 c_2 、 c_3 はLCAOの係数である。この時、 π 軌道のエネルギー(E)を求める3行3列の永年行列式を、 α 、 β 、及び E を用いて表せ。
- (3) 3行3列の行列式

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

は「 $a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32}$ 」のように展開される。これを利用して、 π 軌道のエネルギー E を α 及び β で表せ。また、各エネルギー準位を図示し、そこにスピンの向き(上下の矢印で表す)も含めて電子を配置させよ。

- (4) アリルラジカルの π 結合エネルギーを α 及び β を用いて表せ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 2 問

問 1. pH 緩衝液に関する次の問に答えよ。ただし $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ とする。

- (1) 0.10 M 酢酸(HOAc)と 0.10 M 酢酸ナトリウム(NaOAc)とを含む水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ は、酢酸の解離定数($K_a = [H^+][OAc^-]/[HOAc] = 1.8 \times 10^{-5}$)の値にほぼ一致する。このことを以下の手順で示せ。
- ① 0.1 M 酢酸(HOAc)と 0.1 M 酢酸ナトリウム(NaOAc)とを含む水溶液での物質収支と電荷収支の式を示せ。
 - ② 物質収支、電荷収支の式と解離定数の式をもとに $[H^+] \cong K_a$ となることを示せ。必要ならば 0.2 M HOAc および 0.2 M NaOAc の水素イオン濃度の値、それぞれ 1.9×10^{-3} および 9.5×10^{-10} の値を使っても良い。
- (2) (1)の水溶液 1.0 mL に 0.10 M 塩酸 0.10 mL を加えた場合の $[H^+]$ を求めよ。塩酸添加に伴い、 $[H^+]$ は何倍に増えたかも記載せよ。
- (3) 蒸留水 1.0 mL に 0.10 M 塩酸 0.10 mL を加えた場合の $[H^+]$ を求めよ。塩酸添加に伴い、 $[H^+]$ は何倍に増えたかも記載し、(2)の場合と比較せよ。
- (4) (1)の緩衝液 1.0 mL に蒸留水 1.0 mL を加えた場合の $[H^+]$ を求めよ。
- (5) (1)の緩衝液 1.0 nL(ナノリットル)に蒸留水 1.0 L を加えた場合の $[H^+]$ を求めよ。
- (6) pH メーターの校正用に用いる pH 標準液の代表例としてリン酸緩衝液(pH = 6.86)がある。この緩衝液は $H_2PO_4^-$ と HPO_4^{2-} との間の酸解離平衡を利用している。一方、HOAc と OAc^- との間の酸解離平衡を利用した酢酸緩衝液は標準緩衝液として使用されることはない。標準緩衝液はビーカーに入れた状態で比較的長期にわたって利用されることが多い。このことを踏まえて、酢酸緩衝液が pH 標準液として使われない理由を記載せよ。

問 2. 吸光光度法の基本となる Lambert-Beer の式は $A = \log(I_0/I) = \epsilon l C$ で表される。ここで A : 吸光度、 I_0 : 入射光強度、 I : 透過光強度、 ϵ : モル吸光係数($M^{-1}cm^{-1}$)、 l : 光路長(cm)、 C 濃度(M)である。また、蛍光光度法の基本式は $F = 2.303 \phi I_0 \epsilon l C$ で表される。ここで F : 蛍光強度、 ϕ : 蛍光の量子収率である。次の問に答えよ。

- (1) 吸光測定において、光がわずかな距離 dl 進んだときの光の減少量 $-dI/dl$ は、その場における光の強度 I と光を吸収する化学種の濃度 C に比例する。これをもとに Lambert-Beer の式を導出せよ。但し、常用対数は \log で、自然対数は \ln で記載すること。
- (2) 蛍光強度 F は吸収され分子の励起に使われた光の量と蛍光の量子収率の積で与えられる。蛍光光度法の基本式を導け。ただし、希薄溶液で $\epsilon l C \ll 1$ が成り立つこと、また、 $X \ll 1$ のとき $1 - \exp(-X) \cong X$ と近似できることを利用せよ。

- (3) 入射光強度 I_0 を 10 倍にした時, A 及び F は元の場合と比べてどのようなになるか理由をつけて記せ。
- (4) 一般的に吸光測定に比べて蛍光測定の方が低い濃度まで測定できるとされている。この理由を述べよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 3 問

問 1. ウォルシュ図 (Walsh Diagram) は、典型元素化合物の幾何学構造とその安定性について、定性的に考察するために用いられる。すなわち、ある分子がとっている幾何構造の変形に対する、その分子軌道のエネルギー準位の変化を図示したものである。対称軌道の重なりにより、各軌道の安定性が説明できる。原子価軌道が ns, np のみでできた典型元素 Q が作る水素化物 QH_2 の直線状構造と折れ曲がり構造のウォルシュ図 (図 3-1) について、以下の問いに答えよ。

- (1) QH_2 分子がとりうる直線状構造、および折れ曲がり構造についての、分子の対称性をシェーンフリースの記号による点群で示せ。
- (2) QH_2 の原子価軌道は、二つの水素の $1s$ 軌道と Q の ns, np 軌道で合計 6 個になり、これらの軌道から六つの分子軌道(MO)が作られる。直線状構造の場合は、 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u$ の対称軌道となる。これらの分子軌道の形を対称記号に合うように図 3-2 の原子軌道及び群軌道を組み合わせて図示せよ。ただし $1\pi_u$ は非結合性で縮退しており、 $2\sigma_g, 2\sigma_u$ は反結合性である。
- (3) QH_2 分子が折れ曲がると、対称性が変化することにより、直線状分子の軌道はそれぞれ、 $1a_1, 1b_2, 2a_1, 1b_1, 3a_1, 2b_2$ となる。この時 $1\pi_u$ は縮退が解けて $2a_1$ と $1b_1$ に分かれるが、 $2a_1$ はエネルギー準位が大きく低下している。折れ曲がり構造の時の点群の指標 (図 3-3) を参考に、 $2a_1$ の軌道を図示し、安定化の理由を簡単に説明せよ。
- (4) 水(OH_2)分子は、直線状ではなく H-O-H の結合角が 104.5° である。折れ曲がり構造が安定な理由を述べよ。
- (5) QH_2 が直線状の分子構造を安定にとるためには Q にどのような元素が入れば良いか。例をあげて、説明せよ。

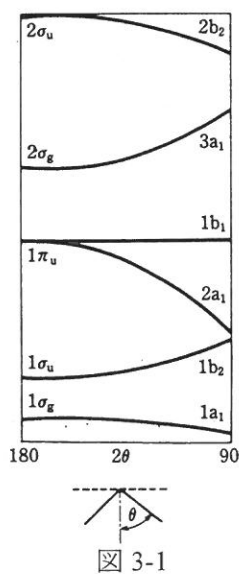


図 3-1

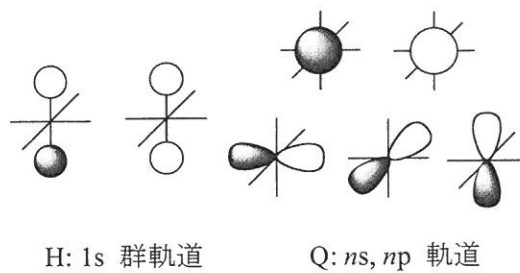


図 3-2

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
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_z	yz

図 3-3

問 2. 8 族金属元素の錯体について、次の問いに答えよ。

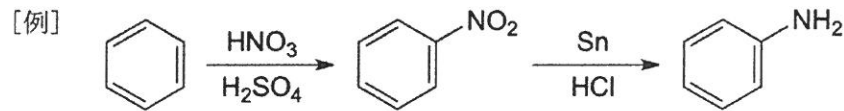
- (1) Fe(III)錯体イオン $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ はいずれも常磁性であるが、磁気モーメントの大きさは2倍以上差がある。それぞれの磁気モーメントの大きさ(単位 μ_{B})を推定し、この差の理由を説明せよ。
- (2) (1)の中心金属を Fe(III)から同族の Ru(III)に換えた錯体の場合の磁気モーメントはそれぞれどうなるか、理由とともに簡単に述べよ。
- (3) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を含む溶液に濃塩酸を加えると、塩化物イオンによる置換反応が起こる。生じたイオンの化学式および、立体構造を記せ。

物質科学専攻 専門科目

化学第4問

問 1. 芳香族炭化水素について、次の問いに答えよ。

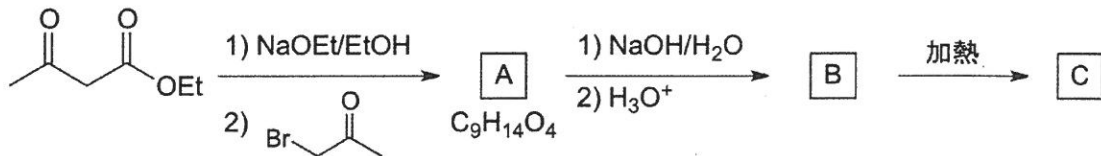
- (1) エチルベンゼンを合成する方法として、ベンゼンとハロゲン化エチルを用いる Friedel-Crafts 反応は適切な方法ではない。この理由を説明せよ。また、ベンゼンからエチルベンゼンを合成する適切な経路を例に示すような流れ図で記せ。



- (2) *m*-キシレンは *p*-キシレンよりも 100 倍も速くニトロ化される。この理由を説明せよ。

問 2. *trans*-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンの安定ないす形配座の構造を記せ。また、この化合物にエタノール中ナトリウムエトキシド(強塩基)を作用させたときに生成する脱離生成物の構造を記せ。

問 3. 次の合成経路における化合物 A~C の構造を記せ。化合物 A の分子式、化合物 B の $^1\text{H NMR}$ データ、化合物 C の IR データと $^1\text{H NMR}$ データを参考にせよ。



化合物 B $^1\text{H NMR}$, δ 2.1 (singlet, 3H), 2.2 (singlet, 3H), 2.9 (doublet, $J = 6.2$ Hz, 2H)
3.8 (triplet, $J = 6.2$ Hz, 1H), 12.0 (singlet, 1H)

化合物 C IR, 1710 cm^{-1}
 $^1\text{H NMR}$, δ 2.2 (singlet, 6H), 2.7 (singlet, 4H)