

## 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 4 問、物理 4 問、化学 4 問の合計 12 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 12 問のうちから任意の 4 問を選択して解答すること。
5. 解答冊子は 23 枚（表紙 1 枚、解答用紙 22 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。  
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。  
解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。  
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。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せよ。
6. 選択マーク欄に○印を付ける問題は 4 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

実数  $\alpha$  に対して,  $G = \left\{ M \mid M = \begin{bmatrix} \cos(n\alpha\pi) & -\sin(n\alpha\pi) \\ \sin(n\alpha\pi) & \cos(n\alpha\pi) \end{bmatrix}, n \in \mathbb{Z} \right\}$  とおく. 以下の問いに答えよ.

- (1)  $G$  は巡回群であることを示し, 生成元を一つ求めよ.
- (2)  $G$  の位数を求めよ.

### 数学 第 2 問

実数全体の集合  $\mathbb{R}$  に通常の位相を与え,  $\mathbb{R}$  の部分集合には相対位相を与える. 以下の問いに答えよ.

- (1) 开区間  $(-1, 1)$  と  $\mathbb{R}$  とは同相であることを示せ.
- (2) 閉区間  $[-1, 1]$  と  $\mathbb{R}$  とは同相でないことを示せ.

### 数学 第 3 問

$f$  を  $\mathbb{R}$  上の周期  $2\pi$  の連続関数とし,  $a_n = \int_{-\pi}^{\pi} e^{inx} f(x) dx$ , ( $n \in \mathbb{Z}$ ) とおく. 以下の問いに答えよ.

- (1)  $a_n \rightarrow 0$  ( $n \rightarrow \pm\infty$ ) を示せ.
- (2)  $f$  が  $C^2$  級ならば,  $|a_n| \leq \frac{c}{1+n^2}$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ) を満たす定数  $c$  が存在することを示せ.

### 数学 第 4 問

ヒルベルト空間  $\mathcal{H}$  の元  $x$  と,  $\mathcal{H}$  の空でない閉部分空間  $\mathcal{L}$  に対して,  $\delta = \inf_{h \in \mathcal{L}} \|x - h\|$  とおく. 以下の問いに答えよ.

- (1)  $x \notin \mathcal{L}$  のとき,  $\delta > 0$  であることを示せ.
- (2)  $\|x - y\| = \delta$  となる  $y \in \mathcal{L}$  が存在することを示せ.

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第 1 問

電流によって発生する磁場について、以下の問いに答えよ。ただし、 $\mu_0$  を真空の透磁率とし、どのように計算したかが分かるように解答せよ。

- 問 1 図 1-1 に示すように、 $x$ - $y$  面内の原点  $O$  を中心とする半径  $a$  の円形回路に、定常電流  $I$  が流れている。このとき、 $z$  軸上にある点  $P(0, 0, z)$  の位置に生じる磁束密度  $\mathbf{B}$  を求めよ。

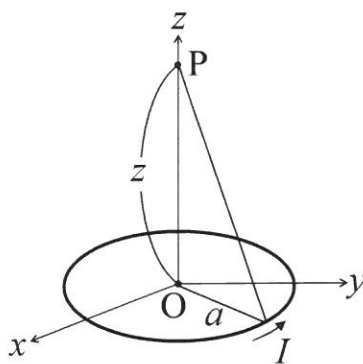


図 1-1

- 問 2 次に、円形電流を磁気双極子とみなし、その磁気双極子モーメント  $\mathbf{m}$  によって生ずる空間内の任意の位置における磁束密度  $\mathbf{B}$  を、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を用いて求める。このとき  $\mathbf{B}$  は、次の式によって表される。

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.1)$$

ただし、 $\nabla \times \mathbf{A}$  はベクトル  $\mathbf{A}$  に対する回転 (rotation) の操作を表す。

- (1) 原点  $O$  にある円形電流から十分離れた、ベクトル  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  の位置におけるベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  は、次の式で与えられる。

$$\mathbf{A} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m} \times \nabla \frac{1}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

ただし、記号  $\nabla$  は勾配 (gradient) の操作を表す。上の式の  $1/r$  についての勾配を計算して、次の式が成り立つことを示せ。

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (1.2)$$

- (2) 式 (1.2) を式 (1.1) に代入し、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  による磁束密度が

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ -\frac{\mathbf{m}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right] \quad (1.3)$$

となることを示せ。計算は、 $\mathbf{B}$  の  $x$  成分だけでよい。

問3 図 1-1 の円形回路の面積を  $S$ 、この回路の面に垂直な単位法線ベクトルを  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$  とすると、磁気双極子モーメントは  $\mathbf{m} = IS\mathbf{n}$  で表される。このとき、問 1 で求めた結果の  $a/z \rightarrow 0$  の極限と、式 (1.3) において  $\mathbf{m} = (0, 0, |\mathbf{m}|)$ 、 $\mathbf{r} = (0, 0, z)$  と置いた結果が一致することを示せ。

問4 図 1-2 に示すように、磁気モーメントが  $\mathbf{m}_1$  の微小な磁石を、原点  $O$  の位置に  $z$  軸の正の方向に向けて置く。磁気モーメントが  $\mathbf{m}_2$  の、もう 1 つの微小な磁石を  $x-z$  面内の  $\mathbf{R}$  の位置に、 $x$  軸の正の方向に向けて置く。

(1) ベクトル  $\mathbf{R}$  と  $z$  軸のなす角度を  $\theta$  とし、 $\mathbf{m}_2$  の原点からの距離を  $R = |\mathbf{R}|$  としたとき、 $\mathbf{m}_1$  が  $\mathbf{m}_2$  の位置につくる磁束密度  $\mathbf{B}$  を、 $\theta$ 、 $R$  とその他必要な文字を用いて表せ。

(2) 一般に、磁束密度  $\mathbf{B}$  によって  $\mathbf{m}_2$  にはトルク  $\mathbf{N} = \mathbf{m}_2 \times \mathbf{B}$  が働くが、ある角度  $\theta$  のときにトルクがゼロになった。このときの  $\theta$  が満たす条件を求めよ。

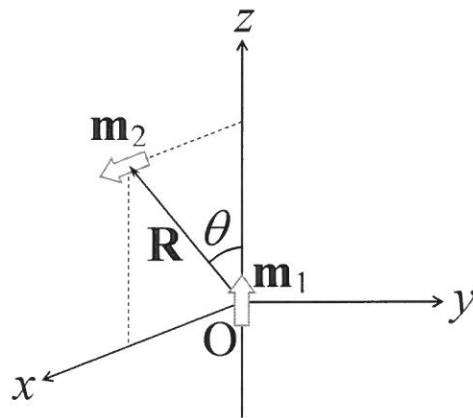


図 1-2

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第2問

角振動数が  $\omega_0$  で、 $x$  軸方向に振動する 1 次元調和振動子に、摂動  $V(x)$  が作用する系のシュレーディンガー方程式は、以下の式で表される。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + V(x) \right] \phi_n(x) = \varepsilon_n \phi_n(x) \quad (2.1)$$

ただし、波動関数を  $\phi_n(x)$ 、プランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割った値を  $\hbar$ 、粒子の質量、およびエネルギーをそれぞれ、 $m$  および  $\varepsilon_n$  とした。以下の問いに答えよ。

問 1 まず初めに、摂動が存在しない  $V(x) = 0$  の場合を考える。

- (1) 新たな変数  $q$  と  $\lambda_n$  を定義し、式 (2.1) は次のように書き換えられる。

$$\left( -\frac{d^2}{dq^2} + q^2 \right) u_n(q) = \lambda_n u_n(q), \quad q = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x, \quad \lambda_n = \frac{2\varepsilon_n}{\hbar\omega_0}$$

ただし、新たな関数  $u_n(q) = \phi_n(x)$  を定義した。ここで、関数  $H_n(q)$  を  $u_n(q) = e^{-q^2/2} H_n(q)$  によって導入すれば、次の固有方程式が得られることを示せ。

$$-\frac{d^2 H_n(q)}{dq^2} + 2q \frac{dH_n(q)}{dq} + H_n(q) = \lambda_n H_n(q) \quad (2.2)$$

- (2) 式 (2.2) の  $n = 0, 1, 2, 3$  の場合について、 $n$  が偶数か奇数かによって、 $H_n(q)$  がそれぞれ変数  $q$  についての  $n$  次の偶関数、および奇関数の多項式であると仮定して、 $H_n(q)$  (規格化の必要なし) と  $\lambda_n$  の値を求めよ。
- (3) 前問 (2) の、 $n = 0$  の場合に対応する規格化された波動関数  $\phi_0(x)$  が、次の式で表されることを示せ。

$$\phi_0(x) = \left( \frac{m\omega_0}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega_0 x^2 / (2\hbar)} \quad (2.3)$$

必要に応じ、 $I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$  が成り立つことを利用してよい。

- (4) 上の (2) の  $\lambda_n$  についての問いの答えから、1 次元調和振動子の固有エネルギー  $\varepsilon_n$  と  $n$  との関係性を推測せよ。

問2 摂動項が  $V(x) = ax^2$  ( $a$  は正の定数) で与えられる場合の基底状態のエネルギーについて、非摂動系の固有値と固有関数がそれぞれ、 $\varepsilon_0^{(0)}$ 、および  $\phi_0(x)$  を用いて表されるとして、以下の問いに答えよ。

- (1) 問1の式(2.3)を  $\phi_0(x)$  として用い、1次摂動のエネルギー  $\varepsilon_0^{(1)}$ 、すなわち次の積分の値を求めよ。

$$\varepsilon_0^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_0(x)V(x)\phi_0(x)dx$$

参考までに、関数  $x^2e^{-\alpha x^2}$  の  $x$  軸の全領域についての定積分は、問1の(3)に現れる定積分  $I(\alpha)$  の  $\alpha$  に関する導関数と関係がある。

- (2) この場合の摂動項  $V(x)$  を含めた式(2.1)の全ポテンシャルエネルギーは、次の式を用いて表される。

$$\frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 + V(x) = \frac{1}{2}m\left(\omega_0^2 + \frac{2a}{m}\right)x^2$$

この式を用いた場合の基底状態のエネルギー  $\varepsilon_0$  を求めよ。

- (3) 摂動項のパラメータ  $a$  に関して、 $a \ll m\omega_0^2/2$  が成り立つとき、前問(2)の答え  $\varepsilon_0$  について、 $\varepsilon_0 \simeq \varepsilon_0^{(0)} + \varepsilon_0^{(1)}$  の近似が成り立つことを示せ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第3問

長さ  $L$  の容器に閉じ込められた 1 次元の理想ボース気体の系が、温度が  $T$  で化学ポテンシャルが  $\mu$  である熱浴と平衡状態にある。波数が  $k$  であるこの系の粒子のエネルギーは関数  $\varepsilon_k = \hbar v|k|$ , ( $v > 0$ ) を用いて表され、波数  $k$  の状態の平均粒子数は次の式で与えられる。

$$n(k) = \frac{1}{e^{(\hbar v|k| - \mu)/k_B T} - 1} \quad (3.1)$$

ただし、 $v$  は粒子の速さであり、 $\hbar$  はプランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割った値である。この系の温度と化学ポテンシャルとの関係について、以下の問いに答えよ。

問 1 この系において、波数が  $k$  である粒子を  $n$  個見出す確率は、ボルツマン因子(正確には、ギブス因子)に比例する。この場合のボルツマン因子を、温度  $T$  や化学ポテンシャル  $\mu$  を用いて表せ。

問 2 波数が  $k$  である粒子による系の分配関数への寄与  $Z_k$  が、前問のボルツマン因子を用いてどのように求められるか説明せよ。また、実際に分配関数  $Z_k$  を波数  $k$  についての関数として求め、式 (3.1) の平均粒子数  $n(k)$  が、関数  $Z_k$  とその  $\mu$  についての導関数を利用してどのように求められるかを示せ。

問 3 この 1 次元系の粒子密度  $\rho = N/L$  は、すべての波数  $k$  についての平均粒子数  $n(k)$  の和、つまり系全体の粒子数の平均値  $N$  を用いて定義される。以下の問いにしたがって密度  $\rho$  を求めよ。

(1) 粒子密度  $\rho$  を、 $n(k)$  を用いて波数  $k$  についての積分の形で示せ。ただし、波数空間の状態密度は  $L/2\pi$  である。

(2) さらに波数  $k$  についての積分を実行し、密度  $\rho$  を  $T$  と  $\mu$  についての関数として表せ。必要に応じ、式  $1/(e^x - 1) = e^{-x}/(1 - e^{-x})$  が成り立つことを用いてよい。

問 4 温度  $T$  の代わりに、無次元の温度  $\tau = k_B T / (\pi \rho \hbar v)$  を定義する。

(1) 問 3 で得られた結果を利用して、比  $\mu/k_B T$  を温度  $\tau$  についての関数として表せ。

(2) 前問 (1) で得られた比  $\mu/k_B T$  が、低温極限 ( $\tau \ll 1$ ) と高温極限 ( $\tau \gg 1$ ) のそれぞれでどのように表されるか式で示せ。

(3) 条件  $\mu = 0$  が成り立つ場合にボース凝縮が発生するとすれば、ある有限の温度でこの系にボース凝縮が発生するかどうか答えよ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第 4 問

問 1 図 4-1 に示すように、一辺の長さが  $a$  である体心立方格子の基本並進ベクトルを  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  とする。また、 $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸方向の互いに直交する基本単位ベクトルを  $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$  を用いて表すとして、以下の問いに答えよ。

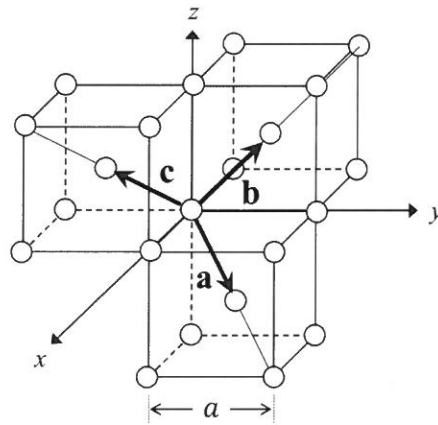


図 4-1

- (1) ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  を、基本単位ベクトル  $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$  を用いて表せ。
- (2)  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  を 3 辺とする基本単位格子の体積  $v_c (= |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|)$  を求めよ。
- (3) 基本逆格子ベクトル  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$ , および  $\mathbf{C}$  と、逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  は、次の式を用いて定義される。

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{v_c} \mathbf{b} \times \mathbf{c}, \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{v_c} \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{v_c} \mathbf{a} \times \mathbf{b}$$

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}, \quad (h, k, l \text{ は整数})$$

ベクトル  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ , および  $\mathbf{G}$  を  $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$  を用いて表せ。

- (4) 結晶格子によって散乱された光 (X線) が互いに強め合う条件は、簡単な幾何学的条件から導くことができる。入射 X 線とその散乱波の波数ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{k}$  および  $\mathbf{k}'$  とすれば、これらのベクトルの差 (散乱ベクトル:  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ) が逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  に一致するとき、散乱波は互いに強め合って回折スポットが生ずる。X 線の弾性散乱の場合を考え、散乱の前後で X 線の波長や振動数に変化がないとしたとき、散乱波が強め合う条件 (回折条件) を  $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{G}$  を用いて表せ。



問2 図4-2は、問1(4)の回折条件を図示したものである。逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  の垂直二等分面はブラッグ面と呼ばれるが、このブラッグ面による散乱は、X線の散乱の場合だけに限られない。すなわち、結晶内の波数ベクトルが  $\mathbf{k}$  である電子も、回折条件を満たせばブラッグ面で散乱され、電子のエネルギーバンド構造にギャップを生じさせる要因になる。

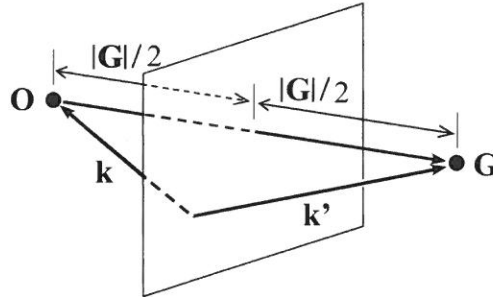


図 4-2

問題を簡単にするため、次式に示す1次元の周期的なポテンシャルの影響を受けて運動する電子について考えてみよう。

$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = \frac{1}{2}V_0[\exp(i2\pi x/a) + \exp(-i2\pi x/a)]$$

このとき、ブリルアンゾーンの境界付近における電子の波数を  $k$  とし、その進行波を平面波  $\phi_0(x) = \exp(ikx)$  で表すと、ブラッグ面で散乱された反射波は、関数  $\phi_1(x) = \exp[ikx - i(2\pi/a)x]$  に比例する成分を持つ。したがって、結晶内の波動関数はこれらの線形結合、 $\phi(x) = A\phi_0(x) + B\phi_1(x)$  によって近似される。

(1) 結晶内の電子の運動は、次のシュレディンガー方程式に従う。

$$H\phi(x) = \varepsilon\phi(x), \quad H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

上の方程式の両辺と、2つの関数  $\phi_i^*(x)$ , ( $i = 0, 1$ ) との積についての次の積分を実行せよ。

$$\int_0^a \phi_i^*(x) H\phi(x) dx = \varepsilon \int_0^a \phi_i^*(x) \phi(x) dx, \quad (i = 0, 1)$$

その結果得られる  $A$  と  $B$  に関する2つの式を、行列の形の固有方程式として表せ。

(2) 前問で求めた方程式を用い、エネルギー固有値を求めよ。

(3)  $k = \pi/a$  とおいたときのエネルギーギャップの値を求めよ。

## 物質科学専攻 専門科目

### 化学 第 1 問

問 1 1 mol のエタン  $C_2H_6$  が  $600^\circ C$  で、圧力一定の酸素過剰条件のもとで完全燃焼した。この燃焼の際に放出された熱量  $q$  は  $1560 \text{ kJ}$  である。各気体を理想気体と仮定して、以下の問の答えよ。なお、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$  とする。

- (1) この反応の熱化学方程式を示せ。
- (2) この反応の内部エネルギー変化  $\Delta U$  を有効桁数 5 桁で答えよ。

問 2 温度  $T_1$  の Ne 気体  $n \text{ mol}$  を  $1 \text{ atm}$  から  $5 \text{ atm}$  まで断熱可逆圧縮したとき、温度が  $T_2$  に変化した。Ne 気体は理想気体と仮定し、以下の問に答えよ。

- (1) この気体になされた仕事  $w$  を求めよ。
- (2) この気体のエンタルピー変化  $\Delta H$  を求めよ。
- (3) 圧縮後の気体の温度  $T_2$  を  $T_1$  を使って示せ。

問 3 次の各過程のエントロピー変化  $\Delta S$  を求めよ。なお、各気体は理想気体とする。

- (1)  $1 \text{ mol}$  の気体を温度  $T$  一定で可逆膨張させて圧力を  $P_1$  から  $P_2$  にした。
- (2) 酸素分子からなる  $1 \text{ mol}$  の気体を定圧で準静的に加熱して温度を  $T_1$  から  $T_2$  にした。
- (3) コックで連結された同体積の容器の一方に He  $1 \text{ mol}$  と Ne  $1 \text{ mol}$  の混合気体、他方に He 気体  $2 \text{ mol}$  が入っている。容器全体は温度  $T$  の恒温槽に浸してある。コックを開いた後、平衡状態にした。

問 4 以下の問に答えよ。

- (1) 内部エネルギーの微分が自然な変数を使って  $dU = TdS - PdV$  と表せるとき、ヘルムホルツ自由エネルギー  $A$  とギブスの自由エネルギー  $G$  の微分をそれぞれ自然な変数を用いて示せ。
- (2) (1)の各式から導かれるマックスウエルの関係式を示せ。
- (3) 断熱圧縮率、等温圧縮率、定積熱容量そして定圧熱容量をそれぞれ、

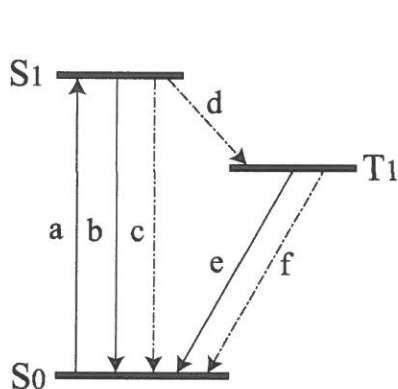
$\kappa_S$ 、 $\kappa_T$ 、 $C_V$ 、 $C_P$  として次の関係式を導け。

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_P}$$

## 物質科学専攻 専門科目

## 化学第 2 問

光化学に関する(1)~(6)の間に答えよ。



左の図は一重項基底状態  $S_0$  にある分子が、光によって一重項励起状態  $S_1$  に励起された後に、再び基底状態  $S_0$  に戻る典型的な道筋を書いたものである。点線で示した  $c, d, f$  は電磁波の吸収放出を伴わない無輻射遷移プロセスを示す。また実線の矢印  $a$  は光吸収のプロセス、実線の矢印  $b, e$  は発光のプロセスを示す。また、 $T_1$  は三重項励起状態と呼ばれる、基底状態とスピン状態が異なる励起状態である。 $b, c, d, e, f$  のプロセスに相当する速度定数を、 $k_b, k_c, k_d, k_e, k_f$  と定義する。

- (1)  $b, e$  の発光プロセスには固有の名称がある。それぞれに関して、固有の名称を記せ。
- (2)  $d, f$  の無輻射遷移プロセスには共通する別の名称がある。それを記せ。
- (3) 定常光照射により、単位時間・単位体積あたり  $I$  の割合で、 $S_0$  にある分子が  $S_1$  に励起されているとする。定常状態において、 $S_1$  にある単位体積あたりの分子濃度  $[S_1]$  を、 $I$  と一連の速度定数を用いてあらわせ。
- (4) (3) と同じ定常光照射を考える。定常状態において、 $T_1$  にある単位体積あたりの分子濃度  $[T_1]$  を、 $I$  と一連の速度定数を用いてあらわせ。
- (5)  $b$  の発光プロセスの量子収率  $\phi_b$  および  $e$  の発光プロセスの量子収率  $\phi_e$  を、それぞれ一連の速度定数を用いてあらわせ。
- (6) 一重項励起状態から三重項励起状態への変換 (図の  $d$  のプロセス) は、ベンゼンのように軽元素のみからなる分子よりも、Pt や Ir 等重元素を含む分子で大きいと一般にいわれている。このような考え方の根拠となる量子力学の概念として最も適切なものを、 $m) \cdot q)$  の選択肢から一つ選び、そのように考えた根拠について簡単に述べよ。

$m)$ 不確定性原理、 $n)$ スピン-軌道相互作用、 $o)$ 分子軌道、 $p)$ トンネル効果、 $q)$ ゼーマン効果

物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

問 1. 6 配位コバルト(III)錯体  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  ( $\text{en} =$  エチレンジアミン)が取り得る異性体の構造を全て図示せよ。また、各構造の下に、その異性体を表す記号 ( $\text{trans}$ ,  $\text{cis}$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$  あるいはそれらの組み合わせ) を記せ。

問 2. 結晶場について、次の設問に答えよ。

(1) 金属原子 (または金属イオン) が次の 3 つの結晶場 (a)~(c) におかれた場合、 $d$  軌道はそれぞれどのように分裂するか、文章と図により説明せよ。

- (a) 正八面体結晶場
- (b) 正方歪みを受けた八面体結晶場
- (c) 平面正方形結晶場

(2) 6 配位ニッケル(II)錯体  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は常磁性であり、4 配位ニッケル(II)錯体  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  は反磁性であることが知られる。この事実を錯体の構造と結晶場の考え方をを用い説明せよ。ここで、Ni は第 4 周期・10 族の元素である。

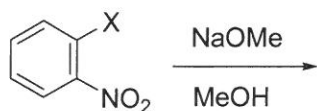
(3) 上の設問(1)の(b)に当てはまる「正方歪みを受けた八面体構造」を持つ金属錯体の例を一つ挙げよ。また、そのような歪みを持つ構造が安定である理由を簡潔に述べよ。

問 3. 6 配位チタン(III)錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の水溶液は薄い赤紫色を呈する。この色の原因となる電子遷移について説明せよ。ここで、Ti は第 4 周期・4 族の元素である。

## 物質科学専攻 専門科目

## 化学 第 4 問

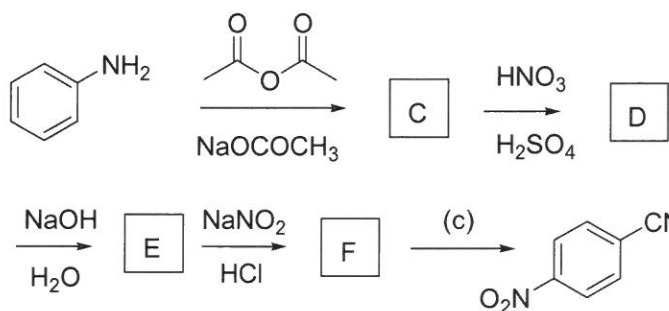
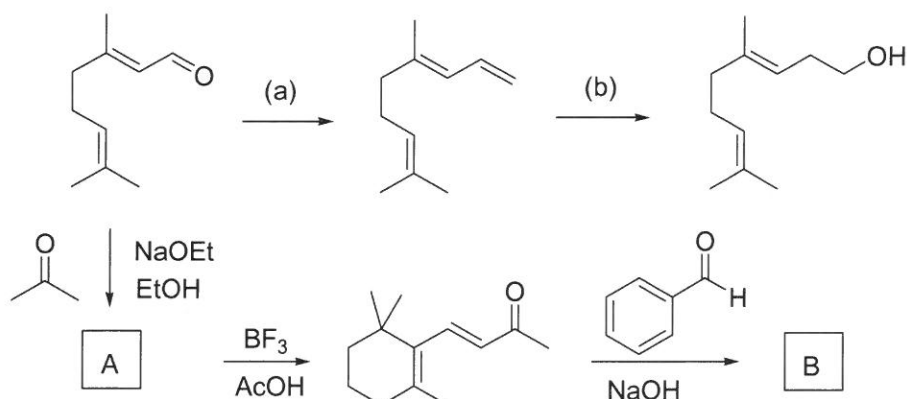
問 1. *o*-ニトロハロベンゼンの求核置換反応について、以下の問いに答えよ。



反応速度  $X: F > Cl, Br > I$

- (1) 反応生成物の構造式を示せ。
- (2) フルオロ体は、クロロ体あるいは、ブromo体よりも反応性が高い。これは、ハロゲンの電気陰性度と関係している。反応機構に基づいて、フルオロ体の反応性が高い理由を説明せよ。

問 2. 次の合成経路における化合物 A ~ F の構造式を記せ。また、変換反応(a) ~ (c)を行うのに適切な試薬を示せ。



## 物質科学専攻 専門科目

問 3. 次の合成経路について、以下の問いに答えよ。

- (1) 化合物 G の構造式、および変換反応(d)を行うのに適切な試薬を示せ  
 (2) 変換反応(e)を行うには多段階な反応を用いる。その多段階の反応式を反応条件とともに示せ。  
 (3) 変換反応(f)において、Grignard 試薬を用いると、目的物以外にも、副生成物が得られる。副生成物は、目的物と同じ分子式を持つ。その副生成物の構造式を示せ。また、目的物を選択的に得るために適切な試薬を示せ。

