

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 3 問、物理 3 問、化学 3 問の合計 9 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 9 問のうちから任意の 3 問を選択して解答すること。
5. 解答冊子は 24 枚（表紙 1 枚、解答用紙 23 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 3 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

以下の問いに答えよ。

- (1) 次の極限値を求めよ。

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R x e^{-x^2} dx$$

- (2) 次の等式が成り立つことを示せ。

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \int_{-a}^a e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

数学 第 2 問

以下の問いに答えよ。

- (1) 位数が素数である群は真部分群をもたないことを示せ。
(2) S_5 を集合 $\{1, 2, 3, 4, 5\}$ 上の置換全体のなす群とする。 S_5 の元 σ を

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 1 & 4 & 5 & 2 \end{pmatrix}$$

と定義する。このとき σ が生成する S_5 の部分群は真部分群をもたないことを示せ。

数学 第 3 問

実数 a, b ($a < b$) に対して、閉区間 $[a, b]$ で定義された実数値連続関数全体の集合を $C[a, b]$ と書く。
 $C[a, b]$ における和とスカラー倍を、 $u, v \in C[a, b]$ と実数 α に対し

$$(u + v)(x) = u(x) + v(x), \quad (\alpha u)(x) = \alpha u(x) \quad (x \in [a, b])$$

で定義する。また $u \in C[a, b]$ に対し

$$\|u\| = \max_{x \in [a, b]} |u(x)|$$

と定義する。このとき以下の問いに答えよ。

- (1) $\|\cdot\|$ は $C[a, b]$ 上のノルムとなることを示せ。
(2) $C[a, b]$ はノルム $\|\cdot\|$ に関してバナッハ空間となることを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

真空中に置かれた導体板およびコンデンサーについて以下の問いに答えよ。
ただし、真空の誘電率を ϵ_0 、透磁率を μ_0 とする。

- 問1 無限に広い薄い導体板に電荷が一様な面密度 $\sigma (> 0)$ で分布しているときに生じる電場の大きさと向きを答えよ。
- 問2 半径 a の薄い円形極板 2 枚を距離 d だけ離してコンデンサーを構成した。面密度 $\pm\sigma$ の電荷をそれぞれの極板に与えたとき、極板内および極板外の電場の大きさを求めよ。ただし、 $a \gg d$ でコンデンサーの端の部分からの影響は無視してよい。
- 問3 問2のコンデンサーの静電容量 C を求めよ。

次に図 1-1 に示すように、このコンデンサーと抵抗値 R の抵抗を直列につないだ。スイッチを開いた状態で、コンデンサーに $\pm Q_0 (Q_0 > 0)$ の電荷を与え、時刻 $t = 0$ にスイッチを閉じた。

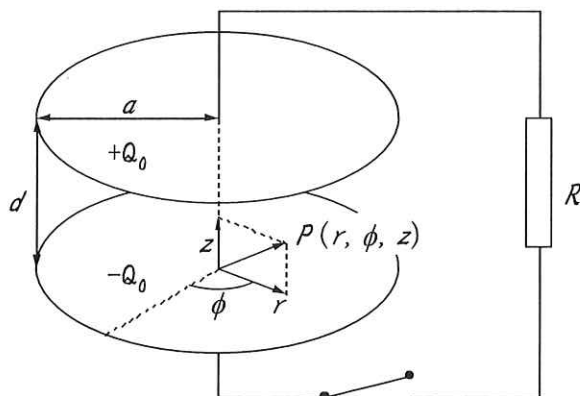


図 1-1

- 問4 コンデンサーの静電容量を C 、時刻 t のときのコンデンサーに蓄えられている電荷を $q(t)$ とし、電圧に関するキルヒホッフの法則から、 $q(t)$ の満たすべき微分方程式を示せ。
- 問5 $q(t)$ と、回路に流れる電流 $i(t)$ を Q_0 、 C 、 R および t の関数として表わせ。
- 問6 図 1-1 のように、コンデンサーの内部に極板の中心軸を z 軸、 z 軸からの距離を r とする円柱座標をとる。極板間の点 $P(r, \phi, z)$ に生じる変位電流 $i_d(t)$ の r 、 ϕ 、 z 成分を求めよ。
- 問7 点 $P(r, \phi, z)$ で、変位電流によって発生する磁束密度 $B(t)$ の r 、 ϕ 、 z 成分を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第2問

水素原子中の電子は、原子核を中心とした球対称なクーロンポテンシャルの中を運動している。このとき、主量子数 $n = 2$ の $2s$ (方位量子数 $l = 0$ 、磁気量子数 $m = 0$) と $2p$ ($l = 1, m = -1, 0, 1$) の状態は縮退している。以下の問いに答えよ。

問1 $2p$ 状態の波動関数は、極座標を用いて

$$f_0 = R_{21}(r)Y_1^0(\theta, \phi), \quad f_{\pm 1} = R_{21}(r)Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)$$

で与えられる。ここで、

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

であり、 $R_{21}(r)$ は $n = 2, l = 1$ のときの動径波動関数を表す。また、 f_0, f_1, f_{-1} は互いに規格直交化されている。

(1) 直交座標と極座標の関係を用いると、 f_0 は

$$f_0 = \frac{R_{21}(r)}{r} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} z \equiv f_z$$

と書くことができる。同様に直交座標と極座標の関係を用い、 f_1 と f_{-1} の適当な線形結合により、2つの実関数

$$f_x \equiv \frac{R_{21}(r)}{r} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} x, \quad f_y \equiv \frac{R_{21}(r)}{r} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} y$$

を作ることができることを示せ。

(2) f_1 と f_{-1} は規格化され互いに直交していることに注意して、 f_x と f_y が互いに直交していることを示せ。

問2 図2-1に示すように、水素原子の原子核中心を原点として、直交座標で $\mathbf{R}_{\pm} = (0, 0, \pm a)$ の位置に点電荷 q を置いた。これらの電荷が電子の位置 (位置ベクトルを \mathbf{r} とし、 $|\mathbf{r}| < a$ とする) に作るクーロンポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を以下のように求める。

(1) $|\mathbf{r}| = r, \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}_{\pm} = ar \cos \theta_{\pm}$ であるとき

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\pm}|} = \frac{1}{a\sqrt{1 - 2\left(\frac{r}{a}\right)\cos\theta_{\pm} + \left(\frac{r}{a}\right)^2}}$$

となることを示せ。

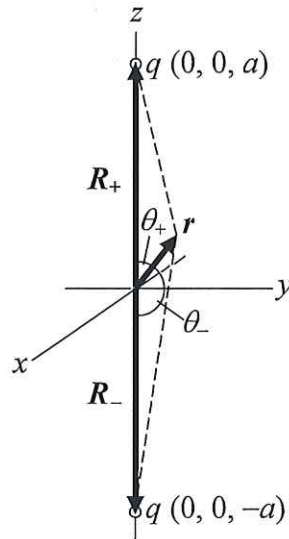


図 2-1

(2) (1) の結果を

$$\frac{1}{\sqrt{1-2t\zeta+t^2}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell}(\zeta)t^{\ell}, \quad t < 1$$

$$P_0(\zeta) = 1, \quad P_1(\zeta) = \zeta, \quad P_2(\zeta) = \frac{1}{2}(3\zeta^2 - 1), \dots$$

$$\cos \theta_- = -\cos \theta_+$$

を用いて 2 次まで展開し、求めるクーロンポテンシャルが

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{2}{a} + \frac{r^2}{a^3} (3 \cos^2 \theta_+ - 1) \right\}$$

で与えられることを示せ。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

問 3 水素原子に $\mathcal{H}' = V_0 r^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$ (V_0 は定数) が摂動として加わったとき、縮退していた $2s$ 状態 (波動関数を f_s とする) と $2p$ 状態のエネルギー準位の変化を求める。以下、 $\langle i | \mathcal{H}' | j \rangle = \iiint f_i^* \mathcal{H}' f_j r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi$ ($i, j = s, x, y, z$) と書く。

(1) \mathcal{H}' の対称性に注意して、 $\langle x | \mathcal{H}' | x \rangle = \langle y | \mathcal{H}' | y \rangle$ を示せ。

(2) $\langle z | \mathcal{H}' | z \rangle$ を計算せよ。ただし、 $\int R_{21}(r)^2 r^4 \, dr = \langle r^2 \rangle$ とせよ。

(3) \mathcal{H}' による $2s$ と $2p$ 状態のエネルギー準位の変化を 1 次摂動の範囲で求めよ。ただし、以下の事実を用いてよい。

(i) \mathcal{H}' と f_i の偶奇性より $\langle i | \mathcal{H}' | j \rangle$ の非対角項は全て 0 である。

(ii) $\langle s | \mathcal{H}' | s \rangle = 0$ である。

(iii) 1 次摂動の範囲では、縮退していた全ての状態のエネルギーの和は変化しない。

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

スピン磁気量子数の大きさが $\frac{1}{2}$ の磁気モーメントを持つ原子 N 個のみからなる物質を考える。この物質は、低温で強磁性体である。すなわち $T \rightarrow 0$ のとき大きさ $1\mu_B$ の磁気モーメントの方向がそろっていくことがわかっている。また、十分高温のときには、磁気モーメントの方向はランダムに向く。磁気モーメント以外の自由度を全て無視する。 μ_B はボーア磁子を表し、ボルツマン定数を k_B として、以下の問いに答えよ。

はじめに、簡単のために物質中での強磁性を引き起こす相互作用が無視できる(常磁性体)場合を考える。大きさ B の外部磁場が存在する場合には、スピンの内部自由度により 2 重に縮退していた量子状態は、ゼーマン相互作用によりエネルギーが $+\mu_B B$ と $-\mu_B B$ だけ変化した状態に分裂する。

- 問 1 系の磁気モーメントを m , 外部磁場を B として、ゼーマン相互作用を表すハミルトニアンを記せ。
- 問 2 温度 T で大きさ B の外部磁場が存在する場合の物質中の一つの原子の分配関数 $Z_1(T, B)$ を、 T と B の関数として求めよ。次に、この物質の分配関数 $Z(T, B)$ を、 T と B の関数として求めよ。
- 問 3 このとき、外部磁場により縮退の解かれた 2 つの量子状態の占有率を考えることで、この物質のエネルギーの期待値 $E(T, B)$ が $\frac{k_B T}{\mu_B B}$ の関数として次式と成ることを示せ。

$$E(T, B) = -N\mu_B B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

- 問 4 一定の外部磁場 B が存在する場合のこの物質の(定積)比熱 $C_V(T, B)$ を $\frac{k_B T}{\mu_B B}$ の関数として考察し、グラフを描け。
 $T \rightarrow 0$ と $T \rightarrow \infty$ での振る舞いは定性的に正しく示せ。
- 問 5 この物質のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, B)$ を、 T と B の関数として求めよ。問 4 と同様に一定の外部磁場 B が存在する場合のエントロピー $S(T, B) (= -\frac{\partial F(T, B)}{\partial T} \Big|_B)$ を $\frac{k_B T}{\mu_B B}$ の関数として考察し、グラフを描け。
 $T \rightarrow 0$ と $T \rightarrow \infty$ での振る舞いは定性的に正しく示せ。

- 問 6 常磁性体(塩)を用いた実際の断熱消磁で、どのような物理現象が起こるか記せ。次に、 $S(T, B)$ のグラフを用いてその理由を説明せよ。

ここで、断熱消磁とは、強い外部磁場下で常磁性体を十分に冷却した後、断熱状態で外部磁場を小さくすることである。

ここで考えている物質では磁気モーメント間に強磁性を引き起こす相互作用が存在する。そのため $B = 0$ でも十分低温では量子状態の 2 重縮退は解かれる。ここで、ある温度 T と外部磁場 B での上向きと下向き磁気モーメントを持つ原子数をそれぞれ N_{\uparrow} と N_{\downarrow} ($N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$) とする。

問 7 統計力学では、系の微視的な状態数を用いてエントロピーが定義されている。この定義にしたがい、この物質の $S(T, B)$ を求めよ。

n が大きいときのスターリングの近似式 $\ln n! \simeq n(\ln n - 1)$ を用いてよい。

問 8 一定の外部磁場 B_0 の条件下で $S(T, B)$ と $C_V(T, B)$ には

$$C_V(T, B_0) = T \frac{\partial S(T, B_0)}{\partial T}$$

の関係が存在する。物質中での強磁性を引き起こす具体的な相互作用および $C_V(T, B_0)$ の T 依存性の如何にかかわらず、

$$\int_0^{\infty} \frac{C_V(T, B_0)}{T} dT = N k_B \ln 2$$

の関係を満たすことを示せ。

物質科学専攻 専門科目

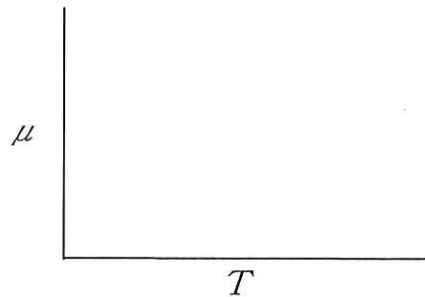
化学第 1 問

問 1. 以下の設問に答えよ。

(1) 「ギブスの自由エネルギー」ということばを使い、化学ポテンシャルについて簡単に説明せよ。

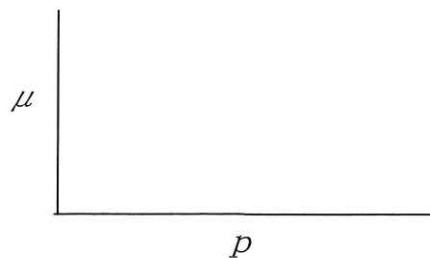
(2) ある純物質の固相、液相、気相の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_s 、 μ_l 、 μ_g とする。また、その物質の固相、液相、気相の 1 モルあたりのエントロピーを、それぞれ S_m^s 、 S_m^l 、 S_m^g とし、温度に対しては一定と仮定する。

今、 $0 < S_m^s < S_m^l < S_m^g$ で、かつ化学ポテンシャル μ は極低温で $\mu_s < \mu_l < \mu_g$ とする。圧力一定の条件で、融点 T_f 、沸点 T_b は、これら化学ポテンシャル μ_s 、 μ_l 、 μ_g によってどう表現できるかを、温度 T と化学ポテンシャル μ の関係を表す下の図を使って説明せよ。



(3) (2) の物質を溶媒として、微量の溶質を混ぜる。その時の沸点上昇、凝固点降下を (2) の図を使って説明せよ。ただし、溶質は不揮発性とし、また溶質は固体の溶媒には溶けないものとする。

(4) 温度一定では、圧力 p 、モル体積 V_m 、により、 $d\mu = V_m dp$ となる。これを使って、温度一定の条件で、圧力 p の増加による気相→液相→固相の相変化が、化学ポテンシャル μ_s 、 μ_l 、 μ_g によってどう表現できるかを、圧力 p と化学ポテンシャル μ の関係を表す下の図を使って説明せよ。



問2. 以下について求めよ。途中の計算式も示せ。答えは有効数字2桁とする。なお、気体定数 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ とする。また、 $\exp(1.61) = 5.0$ 、 $1/\sqrt{21} = 0.22$ を使ってよい。



のような理想気体AとBの平衡状態を考える。この反応でのギブスの自由エネルギーの変化は、反応係数 ν_A と ν_B 、AとBの化学ポテンシャル μ_A と μ_B を使って

$$\Delta G = \mu_B \nu_B - \mu_A \nu_A$$

と書け、平衡時においてはこれが0となる。また、ある物質の気相での化学ポテンシャル μ は、標準圧力を p_0 、標準圧力のときの化学ポテンシャルを μ_0 とすると、温度 T 、気体定数 R 、圧力 p を使って

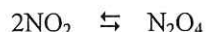
$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

となる。これらを使って、上の反応の標準反応ギブスエネルギー ΔG^0 を圧平衡定数 K_p を使って表せ。ただし、

$$K_p = \left(\frac{p_A}{p_0} \right)^{-\nu_A} \cdot \left(\frac{p_B}{p_0} \right)^{\nu_B}$$

とする。

(2) 二酸化窒素 (NO_2) と二量体 N_2O_4 が以下のような平衡状態にあるとする。



二酸化窒素 (NO_2) と二量体 N_2O_4 の標準生成ギブスエネルギーをそれぞれ、 $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。このときの温度 27°C での上の反応の圧平衡定数 K_p を求めよ。

(3) (2)の反応が平衡状態にあるとき、温度 27°C 、圧力 1.0 bar の時の二酸化窒素 (NO_2) と二量体 N_2O_4 のモル比 ($n_{\text{N}_2\text{O}_4}/n_{\text{NO}_2}$) を求めよ。

問3. 有効核電荷は、電子がどれだけの静電引力を核から受けているかを表す指標である。

(1) ある電子が、どれだけの有効核電荷を受けるかは、実際のイオン価数 Z を使って、 $Z-s$ で与えられる。ここで s は、静電遮蔽効果の大きさをあらわすため、遮蔽定数と呼ばれる。このことを使って、第二周期元素の原子番号による電子親和力の違いを説明せよ。

(2) 同族では、第二周期元素に比べ第三周期元素のイオン化エネルギーは小さい。この理由を示せ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第 2 問

問 1. ホウ素の水素化物のひとつであるジボラン (化学式: B_2H_6) について、次の設問に答えよ。

- (1) ジボランの構造を図示せよ。
- (2) この分子に特徴的な「3 中心 2 電子結合」について文章と図を用い説明せよ。

問 2. 次の金属錯体の指定された異性体の構造を図示せよ。その際、配位子を略記することなく図示すること。また、それぞれの異性体を表す記号 (*cis*, *trans*, *fac*, *mer*, Δ , Λ のいずれか) を答えよ。

- (1) $[Ru(py)_3Cl_3]$ (*py* = ピリジン) の 2 つの幾何異性体
- (2) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ (*bpy* = 2,2'-ビピリジン) の 2 つの光学異性体

問 3. ニッケル錯体 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ は反磁性であり、 $[NiCl_4]^{2-}$ および $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ は常磁性であることが知られている。ニッケルは第 4 周期 10 族の元素であり、原子番号は 28 である。このことについて、次の設問に答えよ。

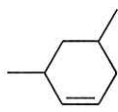
- (1) 各錯体のニッケルイオンは全て同じ酸化数をもつ。ニッケルイオンの酸化数と基底状態における電子配置を下に示す (例) にならって記せ。
(例) $Fe(III): (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5$
- (2) 3 つのニッケル錯体の構造を推定し図示せよ。また、そのように推定した根拠を、問題文中の磁性に関する記述と結晶場理論に基づいて、文章と図を用い説明せよ。

問 4. 金属カルボニル錯体における金属とカルボニル配位子との間の結合は、「 σ 供与結合」と「 π 逆供与結合」とから成り立っている。これら二つの結合について、文章と図を用い説明せよ。

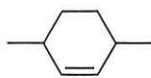
物質科学専攻 専門科目

化学 第3問

問 1. 次の化合物 A~C の立体異性体について答えよ。例にならって、重複しないようすべての立体異性体の構造を記した上、その数を書け。その際、鏡像異性体も数に含めること。



A



B

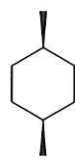


C

例)

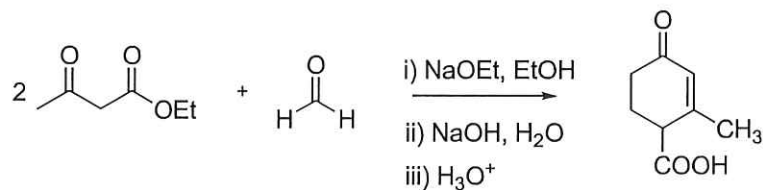


の場合、



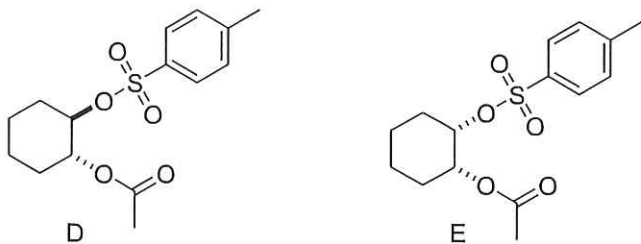
の 2 つの立体異性体を持つ。

問 2. 次の反応について、以下の問いに答えよ

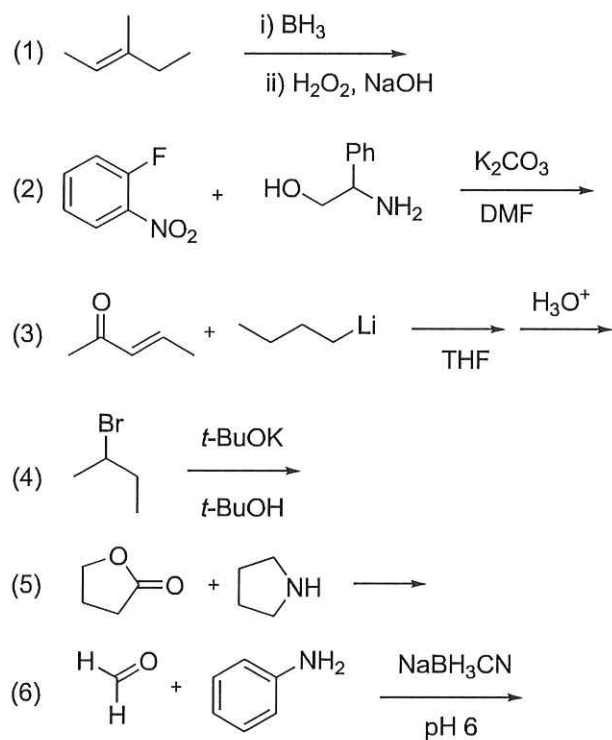


- (1) 反応の第一段階はアセト酢酸エチルとホルムアルデヒドの間のアルドール縮合であり、 α,β -不飽和生成物を与える。この段階の反応式を書き、 α,β -不飽和生成物の構造を示せ。
- (2) 反応の第二段階はアセト酢酸エチルと第一段階の不飽和生成物との共役付加 (Michael 反応) である。この段階の反応式を書き、共役付加生成物の構造を示せ。
- (3) 第三段階、第四段階は、それぞれ分子内アルドール環化による置換シクロヘキサノンの生成と脱炭酸である。それぞれの反応式を書き、各段階の生成物を示せ。

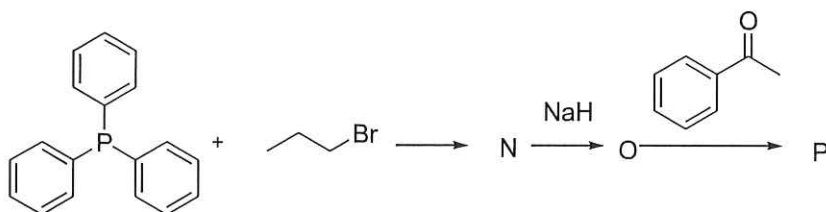
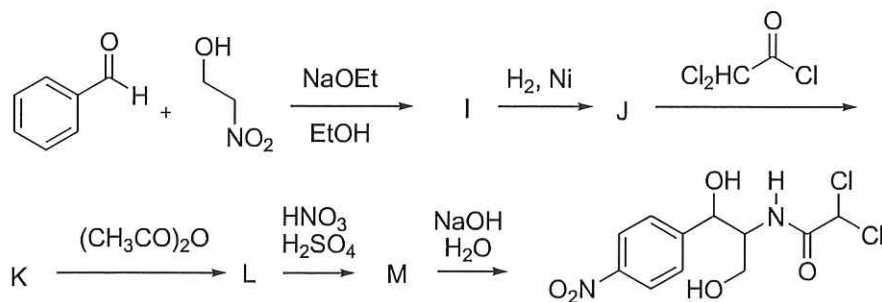
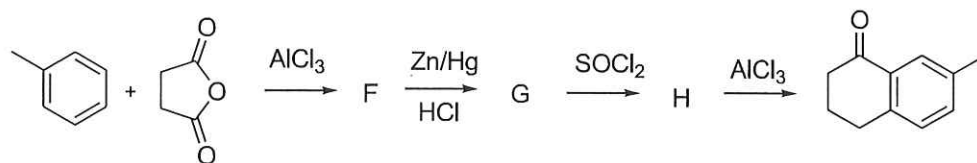
問3. 次の化合物 D および E を用いて、酢酸による加溶媒分解を行ったところ、化合物 D は、化合物 E に比べて、670 倍速く反応した。それぞれの反応で得られる生成物の構造を、立体化学がわかるように示した上、反応速度の異なる理由を書け。その際、立体配座を明記して説明すること。



問4. 次の反応で得られる主生成物の構造を記せ。



問5. 次の多段階の合成反応について、以下の問いに答えよ。



- (1) 反応途中の化合物および生成物 F~P の構造を記せ。
- (2) F から G への変換反応を、異なる反応条件で行いたい。どのような反応条件を用いればよいか、記せ。
- (3) M の加水分解反応を行う際、副反応を起こしやすい。どのような副反応が起こるか、示せ。

問6. NMRは、有機化合物の構造決定に役立つ。次の化合物の ^1H NMR スペクトルを図示せよ。その際、横軸に化学シフト値をとり、積分値、カップリングの様子がわかるように記せ。

