

平成13年度
広域科学専攻修士課程入試問題
相関基礎科学系 専門科目

(平成12年8月22日 9:00 ~ 12:00)

試験開始の合図があるまで問題冊子を開いてはいけません。開始の合図があるまで、下記の注意事項をよく読んで下さい。

1. 本冊子は、相関基礎科学系を第一志望とする受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は23ページである。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 第1問～第16問から4問を選択して解答すること。
4. 渡された4枚の解答用紙(両面使用可)は、問題ごとに1枚を使用すること。
5. 解答用紙の上の欄に、科目名(基礎科目、専門科目等の区別)と解答した問題の番号、氏名、受験番号を、次の記入例のように記入すること。なお、氏名、受験番号を記入していない答案は無効である。

記入例

受験科目名	問題別	氏名	受験番号
専門科目	第○問	○○○○	No. ○○○

6. 本冊子の最後の2枚は草稿用紙である。切り離して使用してもよい。
7. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
8. 本冊子、解答用紙、草稿用紙は持ち帰ってはならない。
9. 次の欄に受験番号と氏名を記入せよ。

受験番号	
氏名	

相關基礎科学系 專門科目

目次

第 1 問	数学 (1)	1
第 2 問	数学 (2)	2
第 3 問	物理学 (1)	3
第 4 問	物理学 (2)	4
第 5 問	物理学 (3)	5
第 6 問	物理学 (4)	6
第 7 問	化学 (1)	7 ~ 8
第 8 問	化学 (2)	9 ~ 10
第 9 問	化学 (3)	11 ~ 12
第 10 問	化学 (4)	13 ~ 17
第 11 問	科学史・科学哲学 (1)	18
第 12 問	科学史・科学哲学 (2)	19
第 13 問	科学史・科学哲学 (3)	20
第 14 問	科学史・科学哲学 (4)	21
第 15 問	生物学	22
第 16 問	宇宙地球科学	23

第1問 数学(1)

α, β を $0 < \alpha < 1 < \beta < \infty$ をみたす定数, $\Omega_{\alpha\beta}$ を領域

$$\Omega_{\alpha\beta} = \{z \in \mathbb{C} \mid \alpha < |z| < \beta\}$$

とする. 数列 $\{a_n\}_{n=-\infty}^{\infty}$ に対して, 関数 $f(z)$ を

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n z^n$$

と定義する. このとき, 以下の問に答えよ.

(1) 数列 $\{a_n\}$ が

$$|a_n| \leq \begin{cases} C\alpha^{-n}, & (n \leq -1) \\ C\beta^{-n}, & (n \geq 1) \end{cases}$$

を満たすとする. ここで $C > 0$ は定数. このとき, $f(z)$ は $\Omega_{\alpha\beta}$ で正則であることを示せ.

(2) 逆に, $f(z)$ が $\Omega_{\alpha\beta}$ で正則ならば, 任意の $\alpha < \alpha' < 1 < \beta' < \beta$ を満たす α', β' について, ある定数 $C > 0$ が存在して

$$|a_n| \leq \begin{cases} C(\alpha')^{-n}, & (n \leq -1) \\ C(\beta')^{-n}, & (n \geq 1) \end{cases}$$

が成り立つことを示せ.

(3) $f(z)$ が $\Omega_{\alpha\beta}$ で正則であるとき, 次の等式を証明せよ.

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} r^{2n} |a_n|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(re^{i\theta})|^2 d\theta, \quad (\alpha < r < \beta).$$

第 2 問 数学 (2)

行列 $A = \begin{pmatrix} 5 & -3 & 6 \\ 1 & 1 & 2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ について次の問に答えよ.

- (1) 特性多項式, 固有値を求めよ.
- (2) 適当な正則行列 P により, $P^{-1}AP$ を上半三角行列にせよ.
- (3) 任意の自然数 n について A^n を求めよ.
- (4) $\exp(A)$ を求めよ.

平成13年度修士課程入学試験問題

関連基礎科学系 専門科目

第3問 物理学(1)

I 質量 m の質点が、ばね定数 k のばねに取り付けられ微小振動している。質点は1次元的に運動するものとし、平衡位置から測った質点の位置座標を x 、運動量を p とする。

- (1) ハイゼンベルクの不確定性原理を使って、質点の最低エネルギー状態のエネルギーを計算せよ。

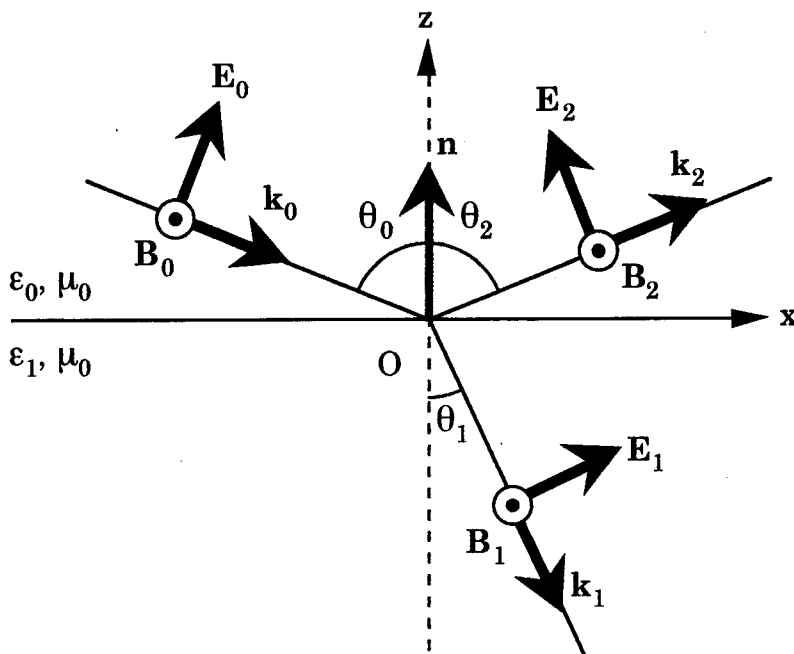
II 電気容量 C のコンデンサーに接続した、自己誘導係数 L を持つ微小回路がある。コンデンサーの電荷を q 、電圧を V 、回路を流れる電流を I 、回路を貫く磁束を ϕ とする。

- (1) 電磁的エネルギーを q と ϕ で表せ。
- (2) コンデンサーの電荷 q を、問 I における質点の位置座標 x と対応させたとき、 ϕ 、 V 、 I 、 C 、 L に対応するのはそれぞれ何か。
- (3) この系を量子力学系と考え、エネルギー固有値を求めよ。
- (4) この系がエネルギーの固有状態にあるとき、 V と I のゆらぎ（平均2乗根） ΔV と ΔI を計算せよ。また、それらの間に成り立つ不確定性関係を示せ。不確定性が最小になるのはどのような状態か。
- (5) この系が温度 T の熱浴に接しているとき、 V と I のゆらぎを計算し、それらの温度依存性をグラフに表示して説明せよ。
- (6) $C = 10^3$ pF, $L = 1$ μ H であるとする。量子ゆらぎが熱的ゆらぎと同程度になるのは温度がどのくらいのときか。プランク定数は $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js, ボルツマン定数は $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹ である。

第4問 物理学(2)

下図のように $z=0$ の平面(xy 平面)を境界にして真空(誘電率 ϵ_0)と一様な誘電体(誘電率 ϵ_1)が接している。真空中($z>0$)から入射角 θ_0 で入射面(xz 平面)内に偏光した平面波が入射するとき、以下の問いに答えよ。なお誘電体の透磁率は真空の透磁率 μ_0 と等しいとする。

- (1) 入射波の電場、磁場ベクトルをそれぞれ $\mathbf{E}_0 \exp[i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ 、 $\mathbf{B}_0 \exp[i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ とするとき、 \mathbf{E}_0 と \mathbf{B}_0 の関係式を示せ。
- (2) 屈折波と反射波の電場、磁場ベクトルをそれぞれ $\mathbf{E}_1 \exp[i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ 、 $\mathbf{B}_1 \exp[i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ 、および $\mathbf{E}_2 \exp[i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ 、 $\mathbf{B}_2 \exp[i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega t]$ とするとき、入射波を含めた3つの電磁波が境界面で満たすべき条件をすべて解答せよ。
- (3) 反射の法則 $\theta_2 = \theta_0$ 、および屈折の法則(スネルの法則) $k_1 \sin \theta_1 = k_0 \sin \theta_0$ を導け。ただし、 $k_0 = |\mathbf{k}_0|$ 、 $k_1 = |\mathbf{k}_1|$ である。
- (4) 屈折波と反射波の磁場ベクトル \mathbf{B}_1 、 \mathbf{B}_2 を、入射波の磁場ベクトル \mathbf{B}_0 を用いて表せ。
- (5) このとき、ある入射角 θ_B では反射波がなくなる。この入射角 θ_B を求め、なぜなくなるのか物理的な描象を描き説明せよ。
- (6) 夏の水辺でよく用いられる偏光サングラスはある特定の方向の直線偏光しか透過させない。水平偏光を透過させるのか、それともそれとは垂直な偏光を透過させるのか、理由をつけて答えよ。



平成 13 年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第 5 問 物理学 (3)

物質中の伝導電子 (電荷 $-e$) の振る舞いを記述するもっとも簡単なものとして、自由電子モデルがある。これについて、以下の設問 (a) (b) いずれか一つを選択し、解答せよ。

(以下の設問中、数値を求める問題に関しては、桁が合っているか否かを重視し、数値については、さほど厳しくは問わない。必要とあれば、基本定数の値として、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J \cdot sec, 光速 $c = 3 \times 10^8$ m/sec, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C²/Nm², ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, 電子の質量 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg, 電気素量 $|e| = 1.6 \times 10^{-19}$ C を用いよ。)

設問 (a). 電子の運動を古典的に考えられるとして、以下の問に答えよ。ただし、散乱は考えない。

- (1) 交流電場 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ を加えたとき、電子の変位を \mathbf{r} として、運動方程式を書き下せ。
- (2) 分極 $\mathbf{P} = -ner$ を求めよ。ただし、 n は、単位体積あたりの電子数である。
- (3) この物質の比誘電率を、交流電場の周波数 ω の関数として求めよ。
- (4) この物質が等方的であると、また、非磁性的であると、Maxwell 方程式から

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (1)$$

を示せ。

- (5) (1) 式の解として、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \quad (2)$$

の形を仮定したとき、 $|\mathbf{K}|^2$ を ω の関数として求めよ。

- (6) 設問 (5) の結果を物理的に解釈せよ。特に、次で定義される周波数 ω_p はどのような意味を持つか?

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (3)$$

- (7) 銅の場合、 $n = 5 \times 10^{28}$ m⁻³ である。このとき、 ω_p を求めよ。
- (8) これにより、身の回りのどのような現象が説明できるかについて、言及せよ。

設問 (b). N 個の自由電子を量子力学で考えよう。

- (1) 自由電子が従う Schrödinger 方程式を書き下せ。
- (2) $T = 0$ K で、体積 $V \equiv L^3$ の立方体の箱に対して、周期境界条件を適用することにより、個々の電子の固有関数、エネルギー固有値を求めよ。
- (3) フェルミポテンシャル (フェルミエネルギー) E_F , フェルミ波数 k_F を求めよ。
- (4) 銅では、 $n = 5 \times 10^{28}$ m⁻³ である。このとき、 E_F は、温度にして、何度か?
- (5) フェルミ速度の値を求めよ。
- (6) 以下の文章は、ある材料学の教科書の一文より抜粋したものである。設問 (5) までの結果を元に、以下の文章の記述内容の間違いを指摘せよ。(いくらでもよい。)

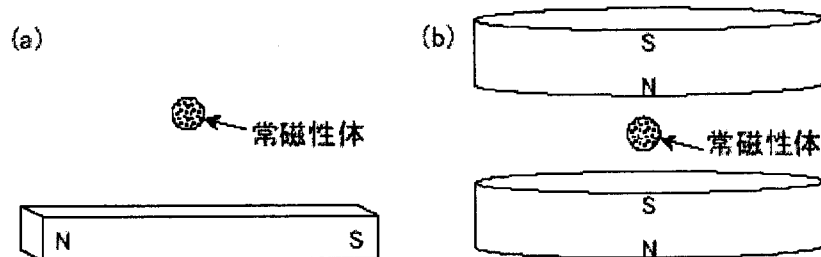
「固体内での電子は電圧をかけない状態でじっと静止しているのではなく、図 2-2 に示すように、常に熱運動していることが知られている。この熱運動してる電子の運動方向は、電圧をかけない限りランダムであるので、電流計などを使って外部からその運動を観測することはできない。熱活性による電子の運動速度は、温度が高いほど大きくなる。例えば、室温ではその速度は 10^5 m/s の程度である。これは、音速よりもはるかに速く、電子が猛スピードで動き回っていることを示している。」

第6問 物理学 (4)

以下の問い [A], [B] に答えよ。

[A] 常磁性体は永久磁石にひきつけられる。次の問いに答えよ。

- (1) 物質をその磁氣的性質で分類するとき、常磁性体はどのような特徴をもっているか。なるべく図や式を用いて説明せよ。
- (2) 軟鉄は本質的には強磁性体であるが、巨視的には磁化率の大きい常磁性体とみなせる。その理由を述べよ。
- (3) 下図のような2つの場合において、常磁性体は磁石の磁場のもとでどのような力を受けるか。図や数式を用いて説明せよ。重力は無視する。(a) 常磁性体を棒磁石の横に置く (b) 常磁性体を十分広い磁極の間に置く



[B] 以下の3つの物理量のなかから2つを選び、①それらを測定する方法を図などを使って示し、②その測定量から目的の物理量を導出する方法を数式や図を用いて説明せよ。さらに、③測定に誤差をもたらす主要な原因とその誤差をもたらす機構を、適宜、図や式を用いて論じよ。

ただし、たとえばキャパシタンス・メータを使えばキャパシタンスが直読できるが、それを答えとするなら、その計測器の原理にわたる説明をすること。電源、電圧計、オシロスコープなどの汎用機器・計測器や、レンズ、ばねなどの汎用器具類を使う場合は、原理に言及する必要はない。

- (1) コンデンサの静電容量 (キャパシタンス) C
- (2) 物体の絶対温度 T (ただし、非接触で測定すること)
- (3) 空気中の光速 c

平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第7問 化学(1) その1

設問1、2の両方に答えよ。

1. 二酸化炭素はわれわれの生命活動にとって不可欠な分子であるが、最近では環境問題でも頻繁に登場するようになった。図1に二酸化炭素の赤外吸収スペクトルを示す。ピークA($\bar{\nu}=2249\text{ cm}^{-1}$)、B($\bar{\nu}=667\text{ cm}^{-1}$)はそれぞれ逆対称伸縮振動、変角振動に帰属されている。また、図2に300 Kの物質(黒体)から放射される電磁波の理論スペクトルを示す。これらの図を参考にして、以下の設問に答えよ。

- 1) 二酸化炭素分子のもつ運動の自由度について記せ。
- 2) 赤外吸収スペクトルでは、対称伸縮振動による吸収ピークが観測されない。この結果から、二酸化炭素の分子構造についてどのような情報が得られるであろうか。
- 3) 分子の振動状態を量子論で扱うと、古典論では説明のつかない現象が現れる。この現象を2つ挙げて、簡単に説明せよ。
- 4) 図1と図2の結果に基づいて、二酸化炭素の温室効果について論じよ。

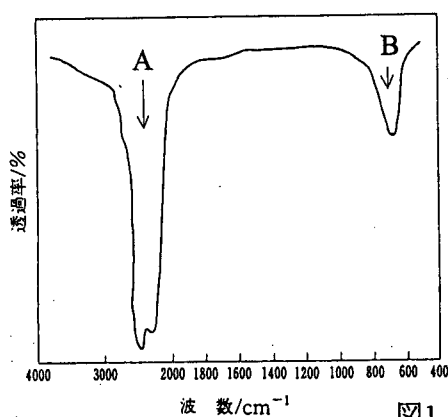


図1

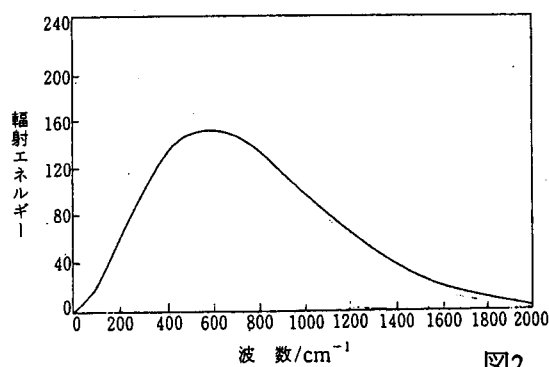


図2

第 7 問 化学 (1) その 2

2. ヨウ素分子 I_2 は水に難溶であるが、KI 水溶液にはよく溶ける。これは、KI 水溶液中で I_2 分子が I^- イオンと結合して I_3^- イオンを形成し、水に溶解するためである。ここでは、 I_3^- イオンの化学結合について分子軌道論の立場から考えてみよう。なお、下図に示したように、 I_3^- イオンは対称直線型の構造をとる。

1) ヨウ素原子の電子配置を例にならって記せ。例 $Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

2) ヨウ素原子 1~3 の $5p_z$ 軌道を $\phi_1 \sim \phi_3$ とすると、 I_3^- イオンの σ 軌道は

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3$$

と表すことができる。Hückel 近似法により、3 種類の σ 軌道のエネルギーをクーロン積分 α 、共鳴積分 β で表せ。但し、重なり積分および隣接していない原子間の共鳴積分は 0 とする。

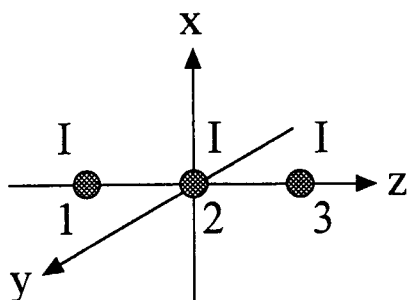
3) I_3^- イオンの σ 軌道においては $\beta > 0$ であることに注意して、3 種類の σ 軌道の概形をエネルギーの低い順に描け。但し、原子軌道の位相関係を明記すること。

4) I_2 分子と I^- イオンが分離した状態より I_3^- イオンを形成した方がエネルギー的に安定である。その根拠を述べよ。

5) I_3^- イオンの化学結合について 3 中心 4 電子結合の立場から説明せよ。

6) I_2 分子と I_3^- イオンでは、どちらが結合距離が短いか答えよ。また、その根拠を述べよ。

7) 溶液中において、 I_2 分子と I^- イオンが分離した状態と I_3^- イオンを形成した状態を識別する実験手段を 1 つ挙げ、どのような原理で識別できるか述べよ。



平成 13 年度 修士課程 入学試験 問題

相関基礎科学系 専門科目

第 8 問 化学 (2) その (1)

設問 1. 2. の両方に答えよ。

1. 周期律 11 族の性質について以下の設問に答えよ。

1) 銅原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ である。また、銅の結晶は面心立方格子をとり、その格子定数は 3.6 \AA である。銅結晶の単位格子内に含まれる原子の数はいくらか。

2) 銅の原子半径を求めよ。

3) 図 1 に銅原子の 3d および 4s 軌道の動径波動関数 $R(r)$ の拡がりを示す。横軸は Bohr 半径 ($a_0 = 0.53 \text{ \AA}$) を単位にとった距離 r 、縦軸は $P(r) = r R(r)$ の値を示す。図 1 の曲線 A、B はいずれの軌道を表わしているか、理由を付して記せ。

4) 2) および 3) の結果をもとにして、銅結晶において 3d, 4s 軌道からできる価電子帯の特徴を述べよ

5) 11 族である Cu, Ag, Au は 1 族である K, Rb, Cs と同様、最外殻の電子配置はそれぞれ $4s^1$, $5s^1$, $6s^1$ である。それにもかかわらず、K, Rb, Cs が強い陽性を示し水と激しく反応するのに対し、Cu, Ag, Au は不活性である。この理由を記せ。

6) Au は電気陰性度が高く、化合する元素との組み合わせによっては陰イオンになる場合がある。実際、 Rb_3AuO では Au^- となっている。 Rb_3AuO の構造は、ペロブスカイト CaTiO_3 の陰イオンと陽イオンの位置を逆にした構造になっており、逆ペロブスカイト型構造と呼ばれている。 Rb_3AuO において、O の最近接イオンは 6 個の Rb イオンであり、第二近接イオンは 8 個の Au イオンである。 Rb_3AuO の単位格子を図に示せ。但し、Rb, Au, O の位置が明確にわかるようにすること。

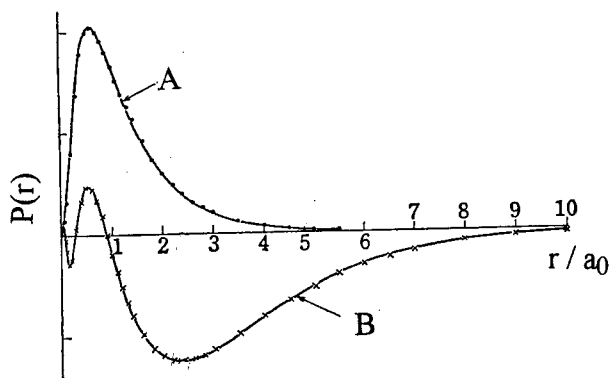


図 1

第 8 問 化学 (2) その (2)

2. 金属錯体の生成定数は金属イオンをM、配位子をLとしたとき、下記の反応の平衡定数で表わされる。 $M + nL \rightleftharpoons ML_n$, $\beta_n = [ML_n]/[M][L]^n$

図2は種々の金属ハロゲン錯体について、生成定数 β_1 の対数値を示したものである。以下の設問に答えよ。

- 1) 銅ハロゲン錯体において、 Cu^+ の場合の生成定数 β_1 は $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順に増大するのに対し、 Cu^{2+} の場合の生成定数 β_1 は $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ の順に増大する。この理由を述べよ。
- 2) 同じ族である Zn, Cd, Hg のハロゲン錯体において、 Zn^{2+} の場合の生成定数 β_1 は $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ の順に増大するのに対し、 Cd^{2+} および Hg^{2+} の場合の生成定数 β_1 は $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順に増大する。この理由を述べよ。
- 3) 金属ハロゲン錯体において、金属イオンの種類によっては、生成定数 β_1 が $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順に増大するものと、 $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ の順に増大するものがある。このことは、金属イオンとハロゲン化物イオンの間に拮抗する2種類の化学結合が存在することを示している。この拮抗する2種類の化学結合について述べよ。また、拮抗する2種類の化学結合と周期律との関係について述べよ。

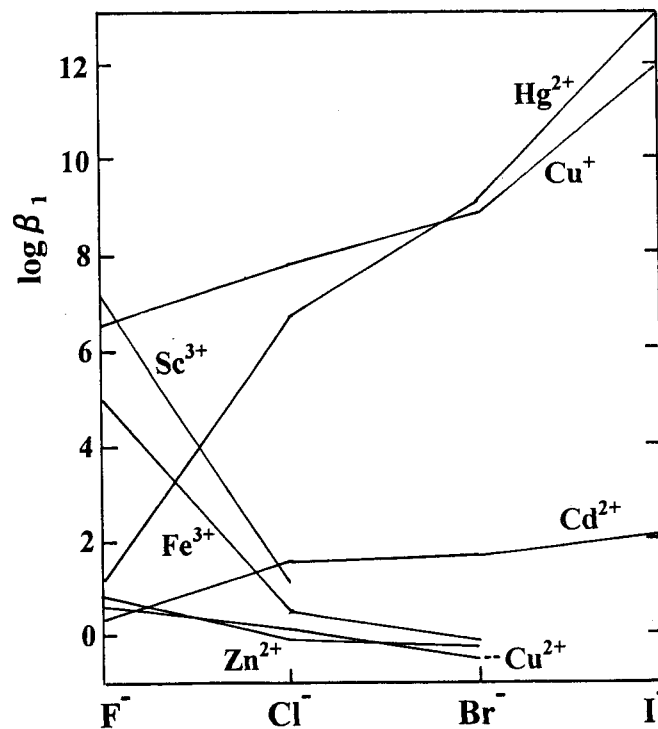
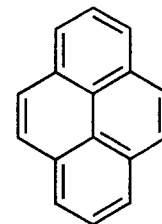


図2 様々な金属ハロゲン錯体の生成定数

第 9 問 化学 (3)

その 1

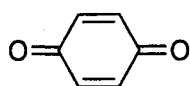
ピレン (P) は、コールタール中に存在する無色の多環状芳香族炭化水素である。P は有機分子としては比較的低いイオン化ポテンシャルを持つので、高い電子供与性にもとづく特異な性質を示す。P を電子受容性化合物 (A) とともに溶媒に溶かし、結晶化させると、P と A を 1:1 に含む混合結晶が得られた。この結晶は、強く着色しており、吸収スペクトルを測定すると、それぞれの成分にはみられない特徴的な吸収が長波長領域に観測される。この吸収帯の極大波長 (λ_{\max}) は、用いた A によって変化した。表 1 に、様々な A に対して生成した混合結晶が示す λ_{\max} を、A の電子親和力とともに掲げる。以下の問に答えよ。なお、分子軌道を示した図において、円の大きさは原子軌道係数の絶対値を反映しており、白黒は原子軌道係数の符号に対応している。



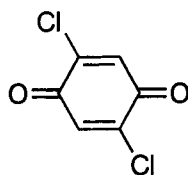
P

表 1 A の電子親和力と P と A との混合結晶が示す吸収極大波長 (λ_{\max})

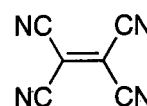
A	A の電子親和力 (eV)	λ_{\max} (nm)
1,4-ベンゾキノン (A1)	1.92	465
2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (A2)	2.41	570
テトラシアノエチレン (A3)	2.90	780



A1

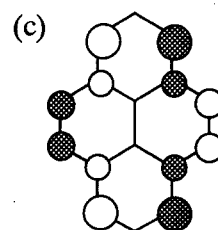
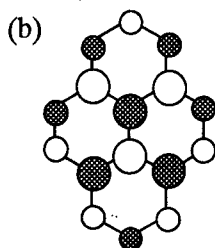
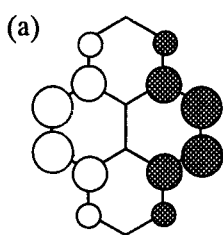


A2



A3

1. ピレンの第一イオン化ポテンシャルに最も関係する分子軌道を、下記に示す分子軌道 (a) ~ (c) の中から選び、そう判断した理由とともに答えよ。



第 9 問 化学 (3)

その 2

2. ピレン (P) のイオン化ポテンシャルをさらに小さくするために、アミノ基を持つ P の合成を行なった。まず、P をニトロ化した後、次いで還元を行ない、モノアミノピレンを得た。

1) モノアミノピレンに可能なすべての異性体の構造式を書け。

2) P のニトロ化を行なったところ、1種類のモノニトロピレンが主に得られた。その構造式を示し、そう判断した理由を答えよ。

3) 合成の結果得られた、モノアミノピレンのアミノ基の置換位置は、P のイオン化ポテンシャルを小さくするために効果的な位置といえるか。他の異性体と比較して議論せよ。

3. ピレン (P) と電子受容性化合物 (A) の混合結晶において、これらの分子の集合化に寄与している分子間相互作用について説明せよ。

4. 混合結晶が持つ可視領域の吸収は、成分である P にも A にもない吸収である。図 1 に P, A の最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位と、基底状態の電子配置を模式的に示した。可視領域の電子遷移によって生ずる励起状態の電子配置を、図 1 にならって示せ。

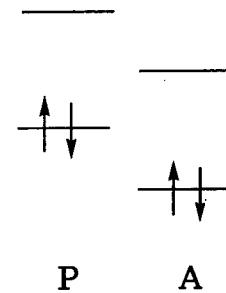
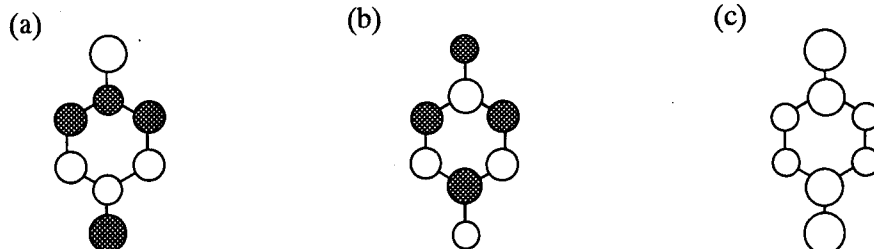


図 1 P, A の基底状態の電子配置

5. ピレンと 1,4-ベンゾキノンの混合結晶が示す最も長波長側の吸収 (λ_{\max}) に、主に関係する *p*-ベンゾキノンの分子軌道を、下記に示す分子軌道 (a) ~ (c) の中から選び、そう判断した理由とともに答えよ。



6. 混合結晶の吸収極大波長 (λ_{\max}) が、電子受容性化合物 (A) により変化する理由を説明せよ。

平成 13 年度 修士課程 入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

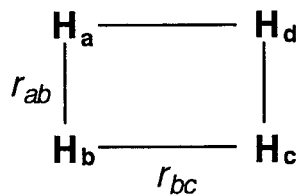
第 10 問 化学 (4) その 1

A (物理化学), B (無機化学), C (有機化学) から 1 題選択し、
それに解答せよ。

- ・ A, B, C のうち、いずれを選択したかを明示すること。
- ・ 複数を選択した場合は、無効とする。

A (物理化学選択問題) 以下の文章を読んで、設問に答えよ。

4 個の水素原子で構成された仮想的な分子 H_4 を考える。 H_4 が長方形の構造 **1** を持つとして以下の問いに答えよ。 なお、構造 **1** では各原子を識別するために、4 個の水素原子を便宜上 H_a , H_b , H_c , H_d と表す。 また、 H_a - H_b 間, H_c - H_d 間の距離を r_{ab} , H_b - H_c 間, H_d - H_a 間の距離を r_{bc} とする。



構造 **1**

- 1) Hückel MO 近似に基づいて、構造 **1** に許されるエネルギー準位を求めるための永年行列式を書け。但し、慣用に従って、クーロン積分を α , H_a - H_b 間の共鳴積分を β , H_b - H_c 間の共鳴積分を β' と表すものとする。
- 2) 永年行列式を解いて H_4 分子に許されるエネルギー準位を求めよ。また、 H_4 分子の基底状態のエネルギーを求めよ。但し、 $r_{ab} < r_{bc}$ とする。
- 3) H_4 分子の最低エネルギー準位に対応する波動関数は

$$\Phi = \phi_a + \phi_b + \phi_c + \phi_d$$

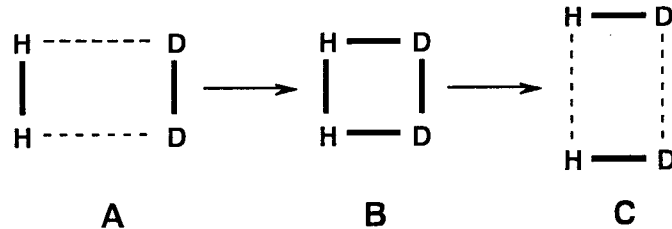
と表すことができる。ここで、 ϕ_a , ϕ_b , ϕ_c , ϕ_d は、それぞれ水素原子 H_a , H_b , H_c , H_d の $1s$ 波動関数である。残りの三つのエネルギー準位に対応する波動関数は ϕ_a , ϕ_b , ϕ_c , ϕ_d を用いて、それぞれどのように書けるか。

平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第10問 化学(4)その2

これまで議論してきた H_4 分子の電子構造を利用して、 $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ の交換反応を考察しよう。この交換反応は、次式のように正方形の構造を持つ遷移状態を経由して進むものと仮定する。



反応経路 2

- 4) 交換反応が進行して、反応系の形状が $A \rightarrow B \rightarrow C$ のように変化するにつれて、前問2)で求めたエネルギー準位はどのように変化するか。変化の様子を定性的に図示せよ。
- 5) 反応の前後で電子が占めている軌道に着目して、この交換反応が反応経路 2を経て有効に進行するか否かを論ぜよ。
- 6) $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ の交換反応を効率よく進行させるためには、一般にどのような実験方法を用いればよいか。

B(無機化学選択問題)

金属の水素化物について問 1,2 の両方に答えよ。

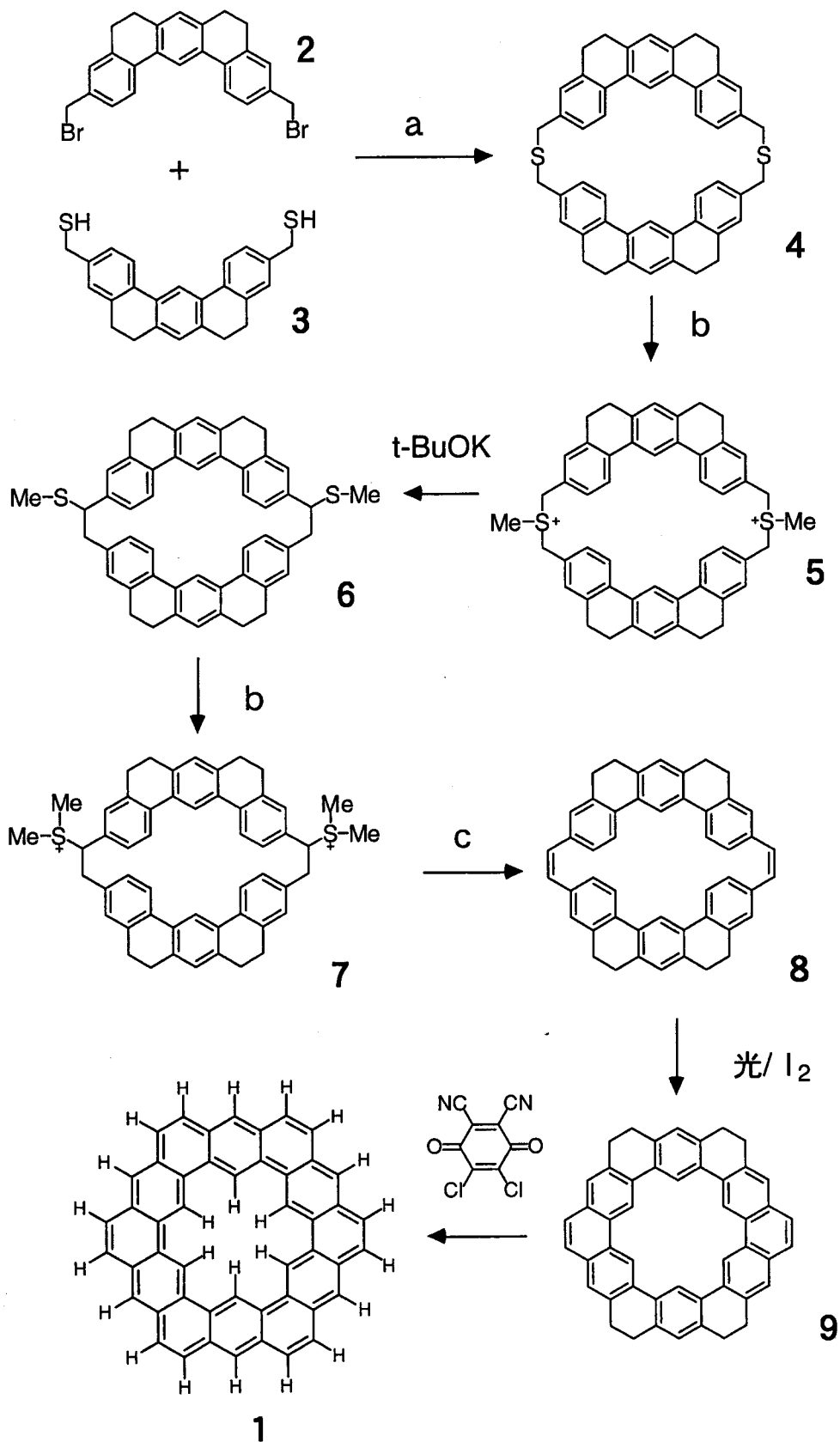
1. アルカリ金属 M は水素気流中で加熱するとアルカリ金属水素化物 MH を生じる。
 - 1) M = Li の場合の水素化物の名称を日本語と英語で記せ。
 - 2) MH の生成自由エネルギー, 生成エンタルピー, 生成エントロピーはそれぞれ正であるか負であるかを推定し, その根拠と共に記せ。
 - 3) 一般に二元水素化物は大きく 3 種類に分類される。そのうちアルカリ金属水素化物は塩型水素化物に分類される。塩型水素化物の特徴を二つ記せ。
 - 4) アルカリ金属水素化物は塩基として働く。その反応の例を反応式を用いて 2 例記せ。
2. 水素分子が金属錯体に酸化的付加する過程は均一系水素添加触媒反応などの重要な過程として知られている。平面四角形の Vaska 錯体 $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (1) は酸化的付加反応を起こしやすい分子としてよく知られている。すなわち, 化合物 1 は H_2 と反応して八面体型錯体 $[IrClH_2(CO)(PPh_3)_2]$ (2) を生じる。
 - 1) 1 から 2 を生成する反応が酸化的付加と呼ばれる理由を記せ。
 - 2) 化合物 1 の名称を日本語で記せ。
 - 3) 化合物 2 は化合物 1 の空のサイトに水素がシス付加することによって生じる。化合物 2 の可能な幾何異性体は 4 種類ある。そのすべてを図示せよ。ただし, 配位子については配位原子のみを示せばよい。
 - 4) 3) で求めた幾何異性体のうち光学異性体をもたないものはどれか。ただしフェニル基の配向は無視できるものとする。
 - 5) 実際には 1 種類の幾何異性体が得られるのみである。その 1H NMR では金属に結合した 2 種類の H シグナル, ^{31}P NMR では 1 種類の P のシグナルを与える。2 の構造は 3) で示した異性体のうちどれに相当するか。根拠と共に記せ。

第 10 問 化学 (4) その 4

C (有機化学選択問題)

1978年ドイツ・マックスプランク研究所のH.A.Staabらにより、はじめて化合物1のkekuleneが合成・単離され、その構造が調べられた。次の設問に答えよ。

1. 2と3から大環状化合物4を合成するには、どのような試薬aを加えたらよいか。
2. 2と3から大環状化合物4を合成する反応では、目的物4以外に副生成物としてはどのような化合物が考えられるか。化学構造式で示せ。
3. 2.の副生成物をできるだけ抑えて、4の合成収率を向上させるには、どのような工夫をすればよいか。具体的な方法とその理由を記せ。
4. 4から5および6から7を合成するには、どのような試薬bを加えたらよいか。
5. 5から6が生成する反応機構を示せ。
6. 7から8が生成するには、どのような試薬cを用いたらよいか。
7. 9から1を合成する際に、2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinoneが用いられた。この試薬はどのような働きをしているか説明せよ。
8. kekulene1の ^1H NMRスペクトルでは、何種類の異なったプロトンシグナルが観測されると予想されるか。



平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第11問 科学史・科学哲学（1）

原子力やクローン生物の開発など、社会に否定的な影響も及ぼしかねないといわれる科学技術の産物に関し、「それを生み出した科学者・技術者に責任がある」とする立場と、「それを生み出した科学者・技術者の研究自体は自由に行われるべきであり、科学技術の産物を利用する側に責任がある」とする立場がある。両者を対比しながら、科学者・技術者の社会的責任について論じなさい。

平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第12問 科学史・科学哲学(2)

次の設問(A)と(B)からいずれか一つを選んで解答しなさい。

(A) 自然科学が示唆する世界観と人間の自由との関係について論じなさい。

(B) 数学、自然諸科学(物理学、化学、生物学などの学科)が「近代的」であるとはどういうことを意味すると考えられるか。一つの学科をあげて、歴史的観点から特徴づけて論じなさい。

平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第13問 科学史・科学哲学（3）

次の設問（A）と（B）からいずれか一つを選んで解答しなさい。

（A）語の意味はそれが表す観念であるとする考え方を検討しなさい。

（B）科学の歴史において、大学などの高等教育機関が果たした役割について論じなさい。

第14問 科学史・科学哲学（4）

以下の用語から四つを選択し、科学史的ないし哲学的観点から簡明に説明しなさい。

- (a) 直観主義（論理学、数学における）
- (b) behaviorism
- (c) instrumentalism
- (d) transzendente Analytik
- (e) secondary qualities
- (f) 現実態と可能態
- (g) 翻訳の不確定性
- (h) 三上義夫
- (i) オッペンハイマー事件
- (j) 『本草綱目』
- (k) Max Planck
- (l) 陰陽五行説
- (m) Louis Pasteur
- (n) 『天文対話』

第15問 生物学

以下の問いに答えよ。

1. ベンケイソウ科やサボテン科の多くの植物は砂漠に適応した植物であり、イネは砂漠に適応した植物ではないと考えられる。その理由を炭酸固定経路を中心に説明せよ。
2. 細胞の信号伝達において細胞外からの信号は、多くの場合細胞表面の信号受容タンパク質により認識される。このタンパク質にはイオンチャネル連結型、Gタンパク質連結型、酵素連結型などに分類することができる。
バクテリアでは走化性などに関わる信号伝達系が知られており、ヒスチジンプロテインキナーゼが重要な役割を果たしている。この信号伝達系の仕組みについて他の信号伝達系との比較をまじえて論ぜよ。

平成13年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第16問 宇宙地球科学

約40億年間に及ぶ地球生命史は主として過去に堆積した地層中から産する化石記録に基づいて解明されてきた。

1. 化石の定義を述べよ。
2. 地質年代区分および対比において微化石のデータが有効である理由を3つ述べよ。
3. 化学化石について説明し、その研究意義を具体例を挙げて説明せよ。

