

平成16年度
広域科学専攻修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

(平成15年8月26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ください。

1. 本冊子は、相関基礎科学系を第一志望又は第二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27ページである。落丁、乱丁又は印刷不鮮明の箇所があった場合には手を挙げて申し出ること。
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、解答した問題の番号、科目名、氏名及び受験番号を、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

| 問題番号 | 科目名 | 氏名 | 受験番号 |
|------|-------|------|---------|
| 第8問 | 化学(2) | ○○○○ | 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 ~ 4 |
| 第 4 問 | 物理学(2) | | 5 |
| 第 5 問 | 物理学(3) | | 6 ~ 7 |
| 第 6 問 | 物理学(4) | | 8 |
| 第 7 問 | 化学(1) | | 9 ~ 11 |
| 第 8 問 | 化学(2) | | 12 ~ 13 |
| 第 9 問 | 化学(3) | | 14 |
| 第 10 問 | 化学(4) | | 15 ~ 21 |
| 第 11 問 | 科学史・科学哲学(1) | | 22 |
| 第 12 問 | 科学史・科学哲学(2) | | 23 |
| 第 13 問 | 科学史・科学哲学(3) | | 24 |
| 第 14 問 | 科学史・科学哲学(4) | | 25 |
| 第 15 問 | 生物学 | | 26 |
| 第 16 問 | 宇宙地球科学 | | 27 |

第 1 問 数学 (1)

n を自然数とし、 $n \times n$ 行列 $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ を

$$a_{ij} = \begin{cases} \alpha & (i = j \text{ のとき}) \\ 1 & (i \neq j \text{ のとき}) \end{cases}$$

により定義する。また、全ての要素が 1 である $n \times n$ 行列を P とする。
次の間に答えよ。

1. A を α, P と $n \times n$ 単位行列 I を用いて表わせ。
2. 任意の自然数 k について P^k を求めよ。
3. 変数 x についての任意の多項式 $f(x)$ に対して

$$f(P) = f(0)I + \frac{f(n) - f(0)}{n}P$$

が成立することを示せ。

4. 任意の自然数 k について A^k を求めよ。
5. $\det A$ を求めよ。
6. A の固有値と固有ベクトルを求めよ。

第2問 数学(2)

以下の偏微分方程式を考える：

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + \epsilon u(x,t) \quad (1)$$

ここで D, ϵ は定数であり、 $D > 0$ とする。

1. 上の偏微分方程式の変数分離型の解を求めよ。
2. a を正の定数とし、変数 x に関する境界条件を $u(0,t) = u(a,t) = 0$ とする。このとき境界条件をみたす変数分離型の解を求めよ。
3. 問2で課した境界条件に加えて、さらに初期条件を $u(x,0) = f(x)$ であるとする。ただし $f(x)$ は区間 $[0, a]$ で与えられた連続微分可能な関数である。このとき解 $u(x,t)$ を求めよ。
4. 変数 x の定義域を $(-\infty, \infty)$ として、初期条件や境界条件は考えないとする。 c を正の定数とするとき、式(1)の解で、 $z = x - ct$ のみの関数であるものを求めよ。
5. 問4の実数解で、符号が一定なものが存在するための c に対する条件を求めよ。

第3問 物理学(1) (その1)

以下の問[A], [B]の両方に答えよ。ただし、 \hbar はプランク定数の $1/2\pi$ 倍である。

[A] 大きさが $\hbar/2$ のスピンよりなる量子系を考える。スピンの3成分 s_x, s_y, s_z を表す演算子は、 z 成分を対角化する表示で、それぞれ次の行列で表される：

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

これらの固有値は、いずれも $\pm\hbar/2$ である。以下の問いに答えよ。答えだけでなく、途中の考え方も簡単に記すこと。

A.1 スピンの y 成分を表す演算子 \hat{s}_y の、固有値 $\pm\hbar/2$ に属する(対応する)規格化された固有ベクトルを $|\pm\rangle$ と記すことにする。これらを求めよ。

A.2 状態 $|+\rangle$ について、スピンの x 成分 s_x を測定したときの期待値を求めよ。

A.3 $|\pm\rangle$ を重ね合わせた状態

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad (2)$$

について、スピンの z 成分 s_z を測ったら、その測定値は100%の確率で $+\hbar/2$ だったという。係数 α, β を求めよ。ただし、 $|\psi\rangle$ は規格化しておくこと。

A.4 $|\pm\rangle$ を重ね合わせた状態(2)において、次の等式が、ある物理量 A について成り立たないとき、「この重ね合わせ状態は A の測定値について干渉効果を示す」と言う：

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = |\alpha|^2\langle+|\hat{A}|+\rangle + |\beta|^2\langle-|\hat{A}|-\rangle \quad (3)$$

前問A.3の状態の場合、 s_z の測定値について干渉効果を示すか？ また、 s_y の測定値について干渉効果を示すか？

[B] ある1次元空間を、保存力だけを受けながら運動する粒子(その位置座標を x とする)がある。そのエネルギー固有値と、規格化されたエネルギー固有関数を、それぞれ $E_n, \phi_n(x)$ とする。ただし、縮退は無く、 n は非負整数($0, 1, 2, \dots$)である。以下の問いに答えよ。答えだけでなく、途中の考え方も簡単に記すこと。

B.1 時刻 $t=0$ における波動関数が

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(x) \quad (4)$$

であるとき、他の時刻 t における波動関数 $\psi(x, t)$ を、 $c_n, \phi_n(x), E_n, t$ を用いて表せ。

B.2 時刻 $t=0$ において波動関数が規格化されていれば、他の時刻 t における波動関数も規格化されていることを示せ。また、このことは、物理的には何を意味するか？

第 3 問 物理学 (1) (その 2)

B.3 E_n が, Ω を正定数として,

$$E_n = \sqrt{n^2 + 1} \hbar \Omega \quad (5)$$

であるとする。 c_0, c_1 を $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$ を満たす複素定数として,

$$\psi(x, 0) = c_0 \phi_0(x) + c_1 \phi_1(x) \quad (6)$$

であるとき, この量子系の状態が, $t=0$ における状態に戻る時刻 t はいつか? (ヒント: x に依らない任意の実数 θ について, $e^{i\theta} \psi(x)$ という波動関数で表される量子状態は, $\psi(x)$ という波動関数で表される量子状態と全く同じであることに注意せよ。)

B.4 この粒子の質量を $m (> 0)$ とし, 運動エネルギーを表す演算子を $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ とする。エネルギー $\gg \hbar \Omega$ のときに, 前問の E_n に近いエネルギースペクトルを与えるポテンシャルとして, どのようなものが考えられるか? ひとつあげよ。

第4問 物理学 (2)

3次元理想フェルミ気体について考える。エネルギー $\epsilon_\lambda (> 0)$ の量子状態 λ を占有する粒子数の平均値を $\langle n_\lambda \rangle$ とすれば、全系のエネルギー E と全粒子数 N はそれぞれ

$$E = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle, \quad N = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle,$$

となる。以下の問に答えよ。ただし、化学ポテンシャルは $\zeta (> 0)$ と記す。

1. この粒子の状態密度関数を $D(\epsilon)$ としたときに、上式はそれぞれ

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon, \quad N = \int_0^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$$

と表されることを示せ。ただし、 $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\zeta)/T} + 1}$ はフェルミ分布関数である。ここで、 T は絶対零度であり、ボルツマン定数 k_B は1とした。

2. 絶対零度 ($T = 0$)、および有限温度におけるフェルミ分布関数の概略を図示せよ。
3. 温度が十分低いとして、化学ポテンシャル $\zeta(T)$ を T^2 の項まで、絶対零度での化学ポテンシャル ζ_0 と T の関数として求めよ。必要ならば、以下の関係を用いてもよい。ある関数 $y(\epsilon)$ が、 $y(0) = 0$ および $\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} y(\epsilon) e^{-\epsilon/T} = 0$ を満たすときに、

$$\int_0^{\infty} y'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = y(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} T^2 y''(\zeta) + \dots$$

が成り立つ。

4. この粒子のスピンによる常磁性磁化率を考える。1個のスピンは磁気モーメントは $g\mu_B S$ (μ_B はボーア磁子、スピン $S = 1/2$, $g = 2$ とする) であり、磁束密度 B の磁場によるエネルギーのずれは $\pm \mu_B B$ となる。このとき、磁化率 χ の表式を $f(\epsilon)$, $D(\epsilon)$ を用いて表し、絶対零度での磁化率を求めよ。
5. 磁化率の低温での温度依存性が T^2 の項から始まること、およびその項の係数の符号を議論せよ。

第5問 物理学(3) (その1)

以下の設問[A], [B], [C]から, 任意の1問を選んで解答せよ。

[A] 質量 m の原子からなる無限に長い 1 次元格子の性質を考えよう。格子定数を a とする。隣り合う原子間の結合のポテンシャルエネルギー U を原子間距離 r の関数として表すと, 定性的には下図のようになると考えられる。以下の問に答えよ。

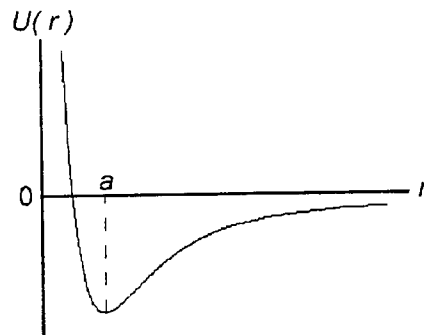
(1) 結晶の結合は何種類のタイプに大別される。知っている結合の名称を 2 つあげ, それぞれについて図のような関数の概形を決めているメカニズムを論じよ。

(2) 原子の平衡位置の周りでの縦振動 (格子の方向に平行な振動) を考察しよう。隣接 2 原子間の距離の変化に対してフックの法則が成り立つとし, ばね定数を c とするとき, n 番目の原子の変位 x_n に関する運動方程式を書け。次に, これを解いてこの 1 次元格子の格子振動の分散関係を求めよ。

(3) 格子振動の波数 $k \rightarrow 0$ と $k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$ での群速度を求めよ。

(4) ばね定数 c を, ポテンシャルエネルギー $U(r)$ を用いて表せ。

(5) $U(r)$ の概形と結晶の熱膨張との関係を定性的に考察せよ。

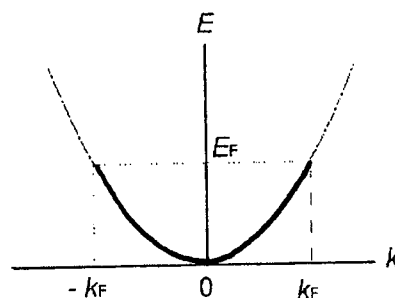


[B] 1 次元導体の電気伝導について考察する。電子の質量を m , 電荷を q , 電子の数密度を n (個/単位長さ) とする。1 次元特有の不安定性などは無視してよい。以下の問に答えよ。

(1) 古典論の範囲で電子の運動方程式を書き, 電気伝導率 σ を求めよ。ただし電子には速度 v に比例する抵抗力 $-\frac{mv}{\tau}$ が働くとする。

(2) τ は物理的にどのような意味をもつか?

(3) 量子論を導入し, 電子状態を波数 k と運動エネルギー E で表す。電子系がフェルミ縮退をしている場合には, 電子系は図の太線部分を占めるから, 電場によって状態を変えることができる電子は, フェルミ波数 k_F , フェルミエネルギー E_F 付近のわずかのものにすぎないはずである。しかし, この場合でも電気伝導率は上の(1)と同様の



第 5 問 物 理 学 (3) (その 2)

結果が得られる。なるべく数式や図も用いてその理由を述べよ。

- (4) 典型的な金属と真性半導体について、電気抵抗率の温度依存性のグラフの概形を描き、それぞれの温度依存性の起因を n , τ などを用いて説明せよ。

[C] 異方性のある2次元バンド構造をもつ金属の電気伝導を考えよう。伝導電子の x , y 面内の運動エネルギー

が有効質量 m_x , m_y を用いて $E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y}$ と書け、 $m_x > m_y > 0$ であるとする。ただし、 \hbar はブ

ランク定数を 2π で割ったものであり、 k_x , k_y はそれぞれ x , y 方向の波数である。以下の問に答えよ。

- (1) フェルミエネルギーが E_F であるときのフェルミ面を描け。
- (2) 電場を x 方向に加えたときの電気伝導率が、電場を y 方向に加えたときの電気伝導率より小さいことを示せ。ただし、電子には速度 v に比例する抵抗力 $-\frac{mv}{\tau}$ が働き、定数 τ は方向によらず一定であるとする。
- (3) 電場を面内の任意の方向に加えたときの、電場と電流の向きを定性的に考察せよ。
- (4) この電子系が格子定数 a の正方格子の中にあり、電子に対する実効的な格子ポテンシャルがバンド幅に比べて十分小さいとする。単位格子あたり 2 個の割合で伝導電子があるとき、この系のフェルミ面と第一 Brillouin 域との関係を図示し、そのようになる理由を述べよ。

第 6 問 物理学 (4)

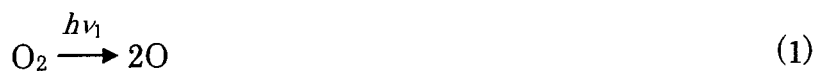
固体の定積比熱に関する以下の問に答えよ。必要に応じて図や式を用いよ。
プランク定数を 2π で割ったもの $\hbar = 1.1 \times 10^{-34}$ J·s、ボルツマン定数 $k_B = 1.4 \times 10^{-23}$ J/K、電子の質量 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg は用いてよい。

- (1) 金属における電子比熱が絶対温度 T に比例する理由を述べよ。
- (2) 金属の電子密度を $8.0 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ とするとき、室温付近における電子比熱を古典的な等エネルギー分配則から得られる値と比較せよ。
- (3) 格子振動 (音響フォノン) による比熱を考える。フォノンが線形の分散関係をもち、その波数ないしは振動数に上限があるとする Debye モデルにもとづき、低温で比熱が T^3 に比例する理由を述べよ。
- (4) 固体の比熱の温度依存性 (低温から高温極限にいたるまで) の概略を図示せよ。

第7問 化学(1) その1

設問1、2の両方に答えよ。

1. 図1に酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線を示す。酸素分子は紫外光を吸収し、基底状態の酸素原子Oに解離する。



また、真空紫外光を吸収し、基底状態の酸素原子Oと第一励起状態にある酸素原子O*に解離する。



図中の点線は酸素分子の振動・回転基底状態を表す。

- 1) (1)式および(2)式の反応に必要な光の波長を求めよ。ただし、光子エネルギーが1 eVの光の波長は1240 nmである。
- 2) 酸素原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ である。最外殻の4個のp電子は、 1S 、 3P 、 1D で表される3つの項を形成する。それぞれの項の全軌道角運動量の量子数Lおよび全スピン角運動量の量子数Sを答えよ。
- 3) 酸素原子の基底状態と第一励起状態はそれぞれ 1S 、 3P 、 1D のどれに対応するか答えよ。

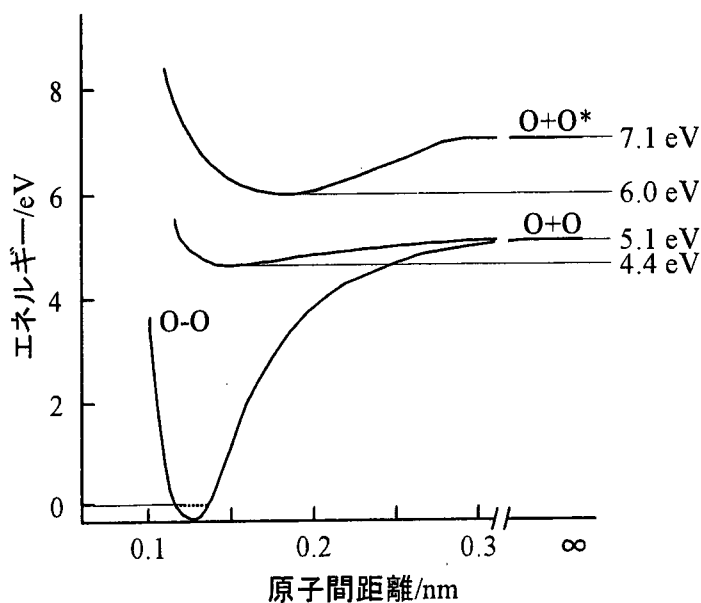


図1 酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線

第 7 問 化学 (1) その 2

2. 大気中のオゾン生成機構についてチャプマンは以下のように考えた。まず、酸素分子 O_2 の光解離



によって生成した酸素原子 O が、酸素分子と反応してオゾン O_3 を生成する。



ここで、 M は反応の第三体で、窒素分子または酸素分子である。一方、生成したオゾンは広い波長範囲にわたって光吸収し、酸素分子と酸素原子に解離する。



また、酸素原子との反応



によって酸素分子を生成する。(3)式から(6)式までの反応の速度定数を j_1 、 k_2 、 j_3 、 k_4 とおく。ただし (3)式および(5)式の光解離反応は、光の強度に依存する反応速度定数 j_1 、 j_3 をもつ単分子反応として進行する。ここでは、原子・分子の数密度をかぎ括弧 [] で表す。

1) (4)式の反応において第三体 M が必要な理由を説明せよ。

2) 酸素原子の数密度 $[O]$ の時間変化 $\frac{d}{dt}[O]$ 、およびオゾン分子の数密度 $[O_3]$ の時間変化

$\frac{d}{dt}[O_3]$ を、上記の反応速度定数および $[O]$ 、 $[O_2]$ 、 $[O_3]$ 、 $[M]$ を用いて表せ。

3) 定常状態近似を用いて、 $[O]$ を j_1 、 k_4 、 $[O_2]$ 、 $[O_3]$ を用いて表せ。

4) 前問の結果をもとに、 $[O_3]$ 、 $[O_2]$ 、 $[M]$ の間に成り立つ関係式を導き、これが $[O_3]$ の 2 次方程式になっていることを示せ。

5) 上記の 2 次方程式を解き、高度 20 km から 80 km の条件において実測された反応速度を用いて近似すると、オゾンの数密度は $[O_3] \propto \sqrt{j_1}[O_2]$ で与えられる。大気中のオゾン

および酸素分子数密度の高度依存性を図 2 に示す。酸素分子の数密度は高度の上昇に伴い単調に減少するが、オゾンの数密度は特定の高度 (成層圏) で極大を持つ。反応速度定数 j_1 が高度に対してどのように依存するかを考えて、極大を持つ理由を説明せよ。

第7問 化学(1) その3

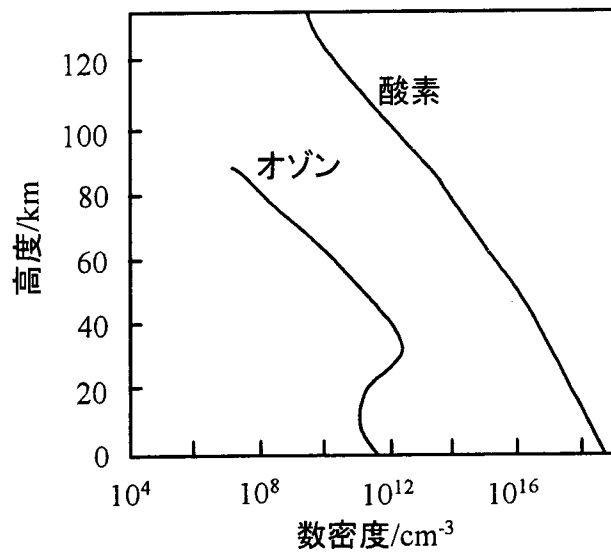


図2 オゾンおよび酸素分子数密度の高度依存性

- 6) 実際の大気中のオゾンの数密度は、チャプマン機構で求められた値の1/2以下である。実際のオゾンの数密度が小さくなる理由を述べよ。

第8問 化学(2) その1

設問1. 2. の両方に答えよ。

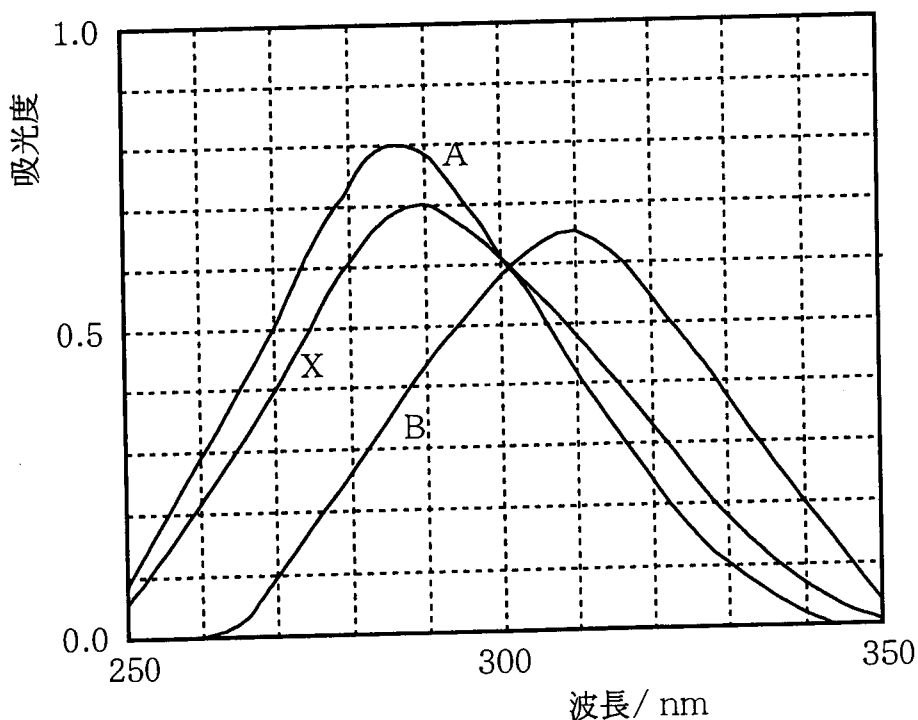
1. 弱酸HYの酸解離指数 pK_a を求めるために、次の溶液A、B、Xについて紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルの測定を行った。

溶液A：硫酸 (0.05 mol dm^{-3}) にHY 0.020 mmol を溶解し、 50 cm^3 定容とした。

溶液B：水酸化ナトリウム水溶液 (0.1 mol dm^{-3}) にHYのナトリウム塩NaY 0.020 mmol を溶解し、 50 cm^3 定容とした。

溶液X：酢酸 (0.1 mol dm^{-3}) と酢酸ナトリウム (0.1 mol dm^{-3}) を1:2で混合して緩衝溶液を作り、この溶液にHY 0.020 mmol を溶解し、 50 cm^3 定容とした。

セル長 1.0 cm の石英セルを用いて溶液A、B、Xの吸収スペクトルを測定したところ、図に示すような吸収スペクトルを得た。



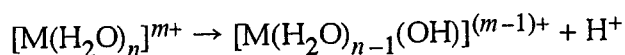
この実験結果に基づき、問1)～5)に答えよ。ただし、測定している波長範囲で酢酸、酢酸イオンによる光吸収はないものとする。 $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$ (リットル)である。解答は途中の考え方も分かるように示すこと。必要なら、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ を用いよ。

第 8 問 化学 (2) その 2

- 1) 化学種 HY と Y⁻ の吸収極大の波長とそのモル吸光係数を求めよ。
- 2) a. 三つのスペクトル線は 1 点で交わっている。このような点を何とよぶか。
b. このような点が存在することは何を意味するか。
c. もし、スペクトルが 1 点で交わらなかった場合には、どういう理由が考えられるか。
- 3) 酢酸の pKa は 4.56 である。溶液 X を調製する際に用いた緩衝溶液の pH の値を求めよ。
- 4) HY の pKa を求めるためには、どの波長で吸光度を読むのが最も適切か。その理由とともに記せ。
- 5) HY の pKa を算出せよ。

2. 次に挙げる物質のブレンステッド酸としての強さの順を、それぞれの組み合わせの中で、強いものから弱いものの順に並び換えよ。またそのように判断した理由もあわせて記せ。aq は水和イオンを示す。

水和イオンについては次式に示す酸としての強さについて考察すること。



- 1) Ca²⁺ aq, Fe³⁺ aq, Na⁺ aq
- 2) Ba²⁺ aq, Ca²⁺ aq, Mg²⁺ aq, Sr²⁺ aq
- 3) H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻
- 4) HBr, HCl, HF, HI

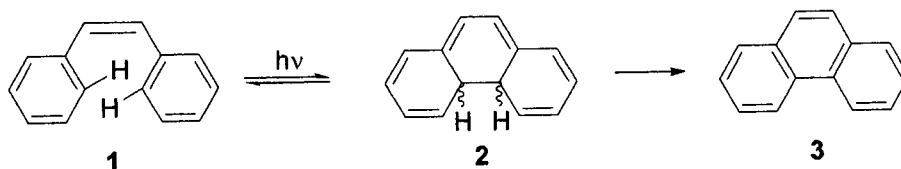
第9問 化学(3)

設問1, 2の両方に答えよ。

設問1

光を照射すると物質の色が変化することがある。その色が他の波長の光の照射ないし加熱によって元の色に戻る場合、この可逆的な色変化はフォトクロミズムとよばれる。フォトクロミズムは、色彩的なおもしろさだけでなく、情報記憶材料としての可能性の観点からも多くの関心を集めている。その代表的な化合物群の一つがジアリールエテン類である。

cis-スチルベン(1)はそのプロトタイプである。1の溶液に紫外光を照射すると、*trans*-スチルベンへの異性化反応の他に、黄色の化合物であるジヒドロフェナントレン(2)への閉環反応が進行する。閉環体2は、空気中では脱水素反応を起こしてフェナントレン(3)となるのに対して、無酸素条件下では速やかに1に戻る。これについて、1) - 4)の間に答えよ。

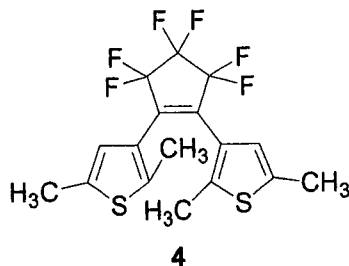


- 1) 1では、オルト位の水素原子どうしの接近を避けるため、C-Ph結合がねじれた立体配座をとる。その構造を、分子構造の対称性が分かるように図示せよ。
- 2) 2には、2種類の立体異性体が存在しうる。それらを構造式を用いて示せ。
- 3) 光閉環反応によって生成するのは、2)で解答したどちらの立体異性体であるか。ヘキサトリエンの反応として考えよ。
- 4) 3)の解答の理由を、分子軌道を用いて説明せよ。

設問2

上に述べたように、*cis*-スチルベン(1)では、光照射によって着色体(2)が生成するものの、2の寿命は短く、1への逆反応が熱的に進行してしまう。しかも、空気中では3への非可逆な変化も起こる。このような問題を分子設計によって解決したのが4である。4は無色の化合物で、この結晶ないし溶液に紫外光を照射すると赤く着色し、これに可視光を照射すると無色に戻る。4の分子設計について、

1) - 3)の間に答えよ。



- 1) エチレン結合を5員環に組み込んでいる。その目的は何か。
- 2) S原子の両隣の炭素原子にメチル基を導入している。その目的は何か。
- 3) アリール基として、ベンゼン環の代わりにチオフェン環を用いている。その目的は何か。

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題を選択し、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)

問題1、2および3の文章を読んで設問に答えよ。

1. 化学結合を形成しない原子・分子間にも弱い相互作用がはたらく。それを分子間力と呼ぶ。イオンの電荷や極性分子の双極子モーメントは分子間力の原因となる。

距離 l だけ離れた位置に置かれた $+q$ および $-q$ (ただし、 $q > 0$) の電荷の対を双極子と呼び、図1のように双極子モーメント $\bar{\mu}$ を定義する。双極子モーメントの大きさは

$$\mu = ql \tag{1}$$

で定義される。

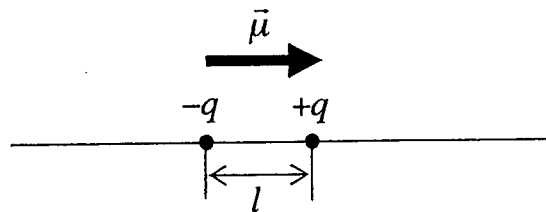


図1. 双極子モーメントの定義

次の分子の永久双極子モーメントの有無を答えよ。永久双極子モーメントを持つものについては、その向きを分子構造とともに図示せよ。

- (a) 水
- (b) 二酸化炭素
- (c) アンモニア
- (d) *trans*-1,2-ジクロロエチレン
- (e) *cis*-1,2-ジクロロエチレン
- (f) *m*-ジブロモベンゼン
- (g) *p*-ジブロモベンゼン

第10問 化学(4) その2

2. 無極性分子にイオンを近づけると、無極性分子は分極して誘起双極子モーメント $\vec{\mu}'$ が生じる。分子に加えられた電場ベクトルを \vec{E} 、分子の分極率を α とすると $\vec{\mu}'$ は

$$\vec{\mu}' = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

で与えられる。また、静電場に置かれた双極子の静電エネルギー U は、電場ベクトルを \vec{E} 、双極子モーメントを $\vec{\mu}$ とすると

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (3)$$

と表される。ただし \cdot はベクトルの内積を表す。

1) 次の原子・分子の分極率の大小関係を推定し、大きいものから順に並べよ。

(a) CH_4 (b) C_6H_6 (ベンゼン) (c) He (d) Ne

2) He に Ne^+ を近づけた場合、 He に生じる誘起双極子モーメントの向きを、 Ne^+ との位置関係を明示して図示せよ。

3) $\text{Ne}^+ - \text{He}$ 間の距離を R 、 He の分極率を α とする。 He に生じる誘起双極子モーメントの大きさを、 R および α を用いて表せ。

4) $\text{Ne}^+ - \text{He}$ 間の引力が静電的な力だけからなると考える。 $\text{Ne}^+ - \text{He}$ 間の結合エネルギーを、 R および α を用いて表せ。

3. 原子に極性分子を近づけると、原子に誘起双極子モーメントが生じ、分子間力が生じる。双極子 - 誘起双極子相互作用モデルにもとづいて、 $\text{Ar} - \text{HF}$ クラスタを形成する分子間力について考える。 $\text{Ar} - \text{HF}$ クラスタの分子構造を図2に示す。

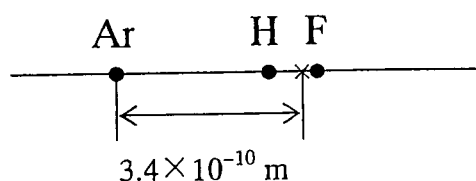


図2. $\text{Ar} - \text{HF}$ クラスタの分子構造。ただし、 \times 印は HF 分子の重心を表す。

1) HF の双極子モーメントおよび Ar に生じる誘起双極子モーメントの向きを図示せよ。

2) 図3のように1次元の座標を考え、 $x = 0$ の位置に双極子を置いたとき、 $x = R$ の位置に生じる静電場の大きさを求めたい。 $x = 1/2$ の位置に $+q$ の電荷が、 $x = -1/2$ の位置に $-q$ の電荷があるとし、 $x = R$ の位置に生じる静電場の大きさを表す式を書き下せ。

第10問 化学(4) その3

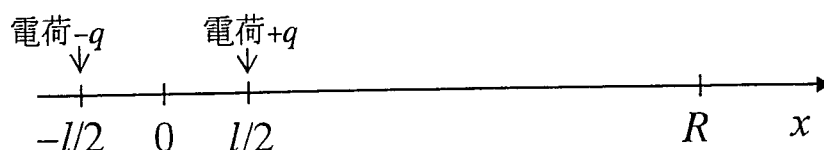


図3. 座標原点におかれた双極子。

- 3) l が R に比べて十分に小さい極限を考え、 $x=R$ の位置に生じる静電場の大きさを R および μ を用いて表せ。ただし、 a が1に比べて十分に小さいときに成り立つ近似式

$$\frac{1}{(1+a)^2} \approx 1 - 2a \quad (4)$$

を用いてよい。

- 4) Ar-HF クラスタでは HF 間距離に比べ Ar-H 間距離が十分長く、HF 分子を双極子であると考えることができる。Ar-HF 間の引力が双極子-誘起双極子相互作用によるものであると考え、その結合エネルギーを表す式を書き下せ。
- 5) 分光学および量子化学計算によれば、Ar と HF の重心位置の間の距離は $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ であることが知られている。この距離を双極子-誘起双極子間の距離 R であると考え、Ar-HF 間の結合エネルギーを求めよ。ただし、HF の双極子モーメントの大きさは $6.37 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ 、Ar の分極率は $1.85 \times 10^{-40} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^2$ 、 $4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 は真空の誘電率) の値は $1.11 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ である。
- 6) 次に掲げる希ガス Rg とハロゲン化水素 HX で形成される Rg-HX クラスタのうち、最も大きい結合エネルギーを持つもの、および、最も小さい結合エネルギーを持つものを答えよ。ただし、双極子-誘起双極子相互作用のみ考慮すればよい。

希ガス: Ar, He, Ne ハロゲン化水素: HBr, HCl, HF

- 7) 実際には、Ar-HF 間の結合エネルギーは $4.4 \times 10^{-21} \text{ J}$ であり、設問5) で求めた値より大きく、双極子-誘起双極子相互作用以外の引力的相互作用も働いていることが知られている。その相互作用はどのようなものであるか答えよ。

第 10 問 化学 (4) その 4

B (無機化学選択問題)

白金錯体 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ は無色透明の絶縁体である。この結晶を水に溶かし臭素を徐々に加えた後、氷冷すると赤銅色をした針状結晶が析出する。この金属光沢をした針状結晶は電気をよく通し、金属として振舞う。この結晶は $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ で、白金の酸化数は+2 から+2.3 に変化している。結晶構造は図 1 に示すように、平面 4 配位錯体 $[Pt(CN)_4]^{1.7-}$ が積み重なって一次元鎖を形成しており、白金イオン間距離が最密充填構造の白金単体の原子間距離 (0.277 nm) に匹敵するほど短くなっている。以下の設問に答えよ。ただし、Pt 原子の電子配置は $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$ である。

- 1) 一般に、Pt(II)は平面 4 配位錯体を形成し、Pt(IV)は 6 配位錯体を形成する。この理由を d 電子数と配位形態に基づいて説明せよ。
- 2) 平面 4 配位白金錯体が積み重なって一次元鎖を形成したとき、5 種類の 5d 軌道 (図 2) および $6p_z$ 軌道は、図 3 に示すようなバンドを形成する。図 3 の軌道 (d), (f) を与える Pt の原子軌道を答えよ。
ただし、一次元鎖方向を z 軸とする。また、図 3 の σ 、 π 、 δ は、それぞれ一次元鎖軸周りの回転に対して符号が変わらない軌道、 180° の回転に対して符号が逆転する軌道、 90° の回転に対して符号が逆転する軌道の対称性を表す。
- 3) 図 3 の軌道(d)で形成されたバンドの下端および上端において、一次元に連なった各 Pt 原子の軌道(d)の位相がどのようなになっているか図示せよ。
- 4) $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ における Pt-Pt 間距離は 0.348 nm であるが、 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ では Pt-Pt 間距離が 0.288 nm まで縮んでいる。Pt の酸化数が+2 から+2.3 に変化することにより Pt-Pt 間距離が著しく縮む理由を述べよ。
- 5) Pt の酸化数が+2 から+2.3 に変化することにより、絶縁体から金属になる理由を述べよ。

第10問 化学(4) その5

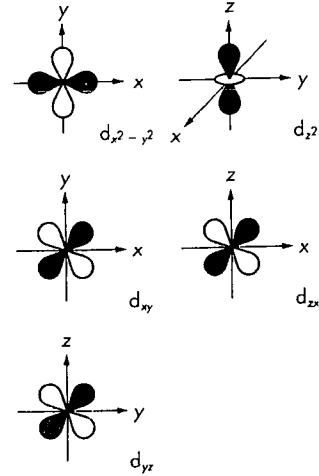
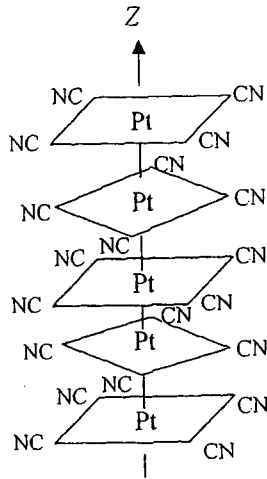
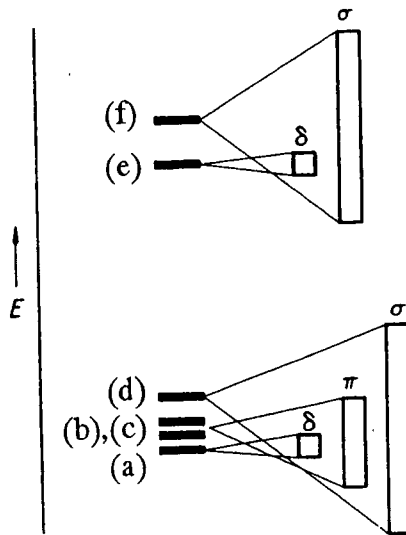


図1 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ における Pt 一次元鎖構造

図2 d 軌道の角度依存性



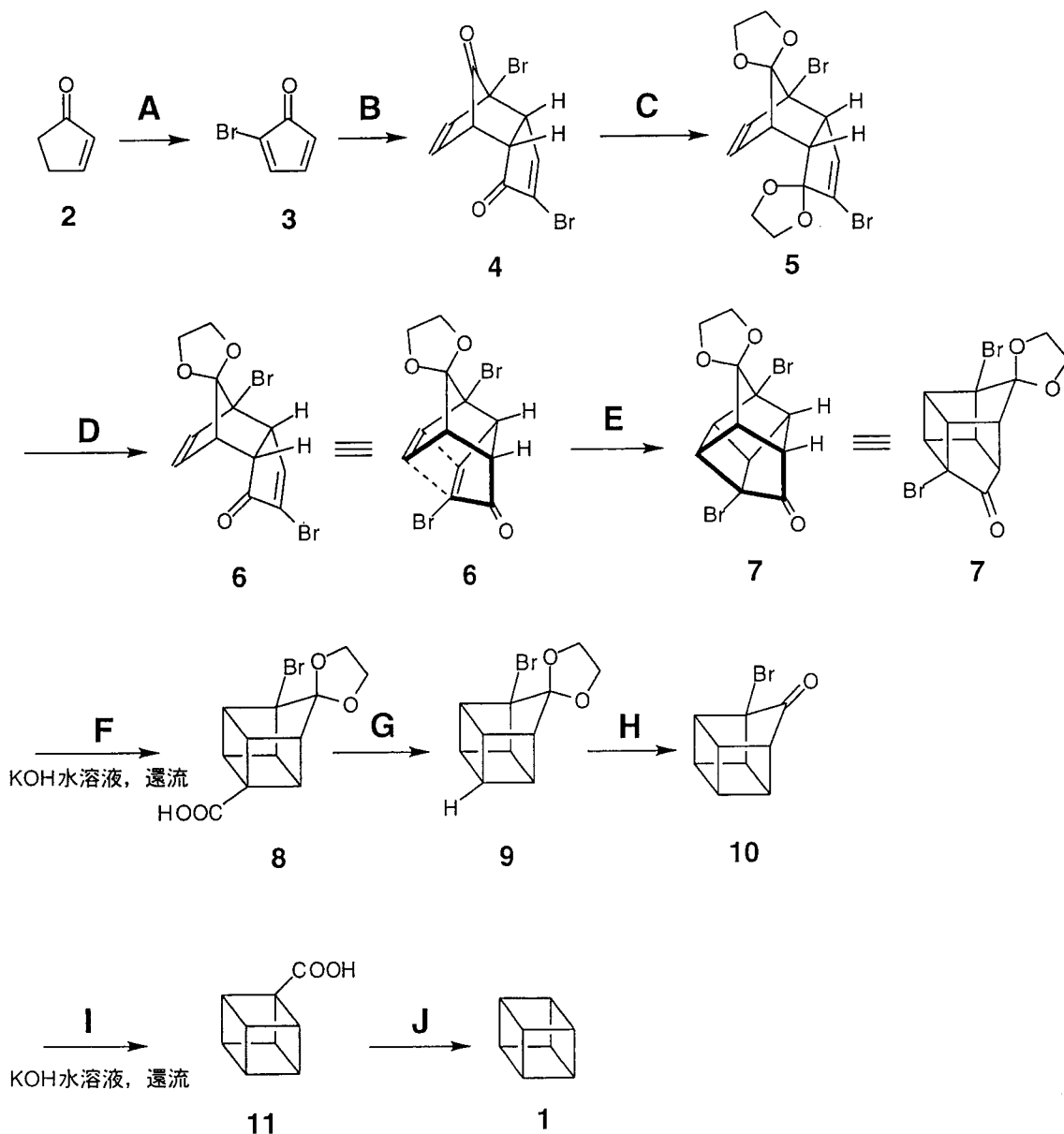
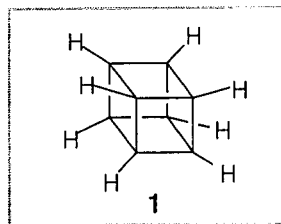
$[Pt(CN)_4]^{2-}$ の Pt 一次元鎖状 錯体のバンド 5d, $6p_z$ 軌道

図3 Pt 一次元鎖構造によって形成されるバンド構造

第10問 化学(4) その6

C (有機化学選択問題)

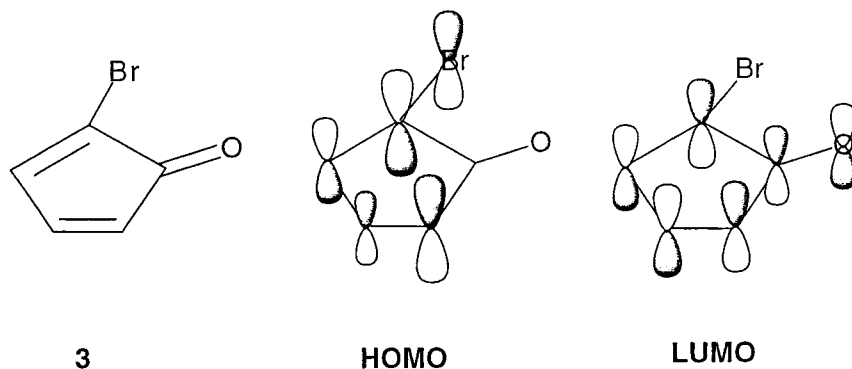
サイコロ (cube) 状の炭化水素化合物 cubane (キューバン、 C_8H_8 、**1**) は、高歪み化合物であり、米国のP. E. Eatonらにより、下に示した合成ルートで1964年に初めて合成された。以下の設問1)~7)に答えよ。



第10問 化学(4) その7

設問

- 1) 2-シクロペンテノン(**2**)から合成される化合物**3**は、反応性が高いので、生成すると直ちに二分子間でDiels-Alder反応を起こし、*endo*付加体である**4**を与える。
- (a) *endo*付加体**4**を与えるためには、化合物**3** どうしはどのような相対配置で接近すると考えられるか。図示せよ。また、新しく結合する炭素間を破線で結べ。
- (b) *endo*付加体**4**の生成が*exo*体より優先する理由を、**3**の分子軌道のHOMOとLUMOを用いて説明せよ。なお、ローブの大きさは、分子軌道における各軌道係数の大小、白と影は位相の違いを示している。



- 2) **B**の[4+2]付加環化過程は熱反応で進み、**E**の[2+2]付加環化過程は光化学反応で進む。その理由を、エチレンと1,3-ブタジエンの分子軌道を用いて説明せよ。
- 3) **C**の変換(**4**から**5**)に必要な試薬を示せ。
- 4) **F**および**I**の変換は、ともにFavorskii転位と呼ばれる反応である。**7**から**8**への変換において、生成物として**8**のみが得られたことを考慮して、**7**から**8**への変換の反応機構を説明せよ。
- 5) **H**の変換(**9**から**10**)に必要な試薬を示せ。
- 6) **G**および**J**の変換は、ともに (a) 塩化チオニル (SOCl_2) と反応させ、(b) ピリジンの存在下で*t*-ブチルヒドロペルオキシド (*t*-BuOOH) と反応させ、(c) 150 °Cで熱分解するものである。**J**の変換(**11**から**1**)に関して、(a)および(b)のそれぞれの反応操作で生成する化合物の構造式を示せ。また、(c)の反応機構を説明せよ。
- 7) **11**の ^{13}C NMR測定では、何種類のシグナルが観測されると考えられるか。また、最も低磁場に観測される炭素はどの炭素か。

第11問 科学史・科学哲学（1）

科学と技術の関係について「技術は科学の応用である」という見解があるが、この見解を批判的に検討しなさい。

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） 確実な知識のもとにすべての知識を基礎づけようとする、いわゆる「基礎づけ主義」と呼ばれる考え方、およびそれに対する批判をまとめ、そうした問題に対するあなた自身の考え方を述べなさい。

（B） アラビア科学史について概説し、その世界科学史に対する貢献について述べなさい。

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）「ペガサスは存在しない。しかし、この命題が有意味であるためには、ペガサスは何らかの意味で存在しなければならない」。この主張の内容を説明し、それに関するあなた自身の考えを述べなさい。

（B）東アジアと西洋の大規模な文化的交流は、主として16世紀と19世紀に生じたと考えることができる。これら二つの時期の交流の特徴と影響について、両時期を比較しつつ、科学史の観点から論じなさい。

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) normal science
- (b) 論理主義
- (c) paternalism
- (d) ピュシスとノモス
- (e) de re/ de dicto
- (f) 現存在 (Dasein)
- (g) 心脳同一説
- (h) Benjamin Franklin
- (i) サルバルサン
- (j) 『磁石論』
- (k) 『パラボラの求積』
- (l) 点竄術
- (m) 『医学典範』
- (n) 前成説と後成説

第 15 問 生物学

次の文を読み、以下の問に答えよ。

Balk ら (1971)は、ニワトリ繊維芽細胞を用いて、その増殖を促進する因子の研究をおこなった。この細胞は血漿添加培養液ではほとんど増殖しないが、血清添加培養液では活発に増殖した。その後、血清に含まれる成長因子 X が生化学的に単離された。成長因子 X は、糖タンパク質であった。

^{125}I で標識された成長因子 X を繊維芽細胞と 4°C でインキュベートしたところ、(1)成長因子 X は細胞と結合した。 (2)その結合は血漿タンパク質 Y を加えると濃度依存的に抑制された。

Ross ら(1976)は、この成長因子 X が創傷治癒や動脈硬化に関与していると予測した。後者においては、動脈の内側を被っている (3) 細胞が血中の (4) などの沈着による傷害を受け、その箇所に (5) が凝集し、成長因子 X の局所濃度が増加すると考えた。その結果、(3) 細胞の外側に存在する (6) 細胞が増殖し動脈壁の肥厚を起こすと考えた。これが、いわゆる傷害反応説である。

- 問1 この成長因子 X は何であると考えられるか。成長因子の名称を答え、その根拠を述べよ。
- 問2 成長因子 X を還元剤で処理すると失活した。このことから成長因子 X について何がいえるか。簡潔に述べよ。
- 問3 成長因子 X はサブユニット構造をもっている。そのサブユニット組成を知るにはどのような実験を行えば良いか。簡潔に述べよ。
- 問4 下線部(1)の結合が成長因子 X に特異的であることを確かめる実験を考え、その概略を 2 行以内で述べよ。
- 問5 下線部(2)の現象をもたらす血漿タンパク質 Y の創傷治癒における役割について 2 行以内で述べよ。
- 問6 この成長因子 X の受容体の分子構造を明らかにしたい。受容体を分離精製し一次構造を決定する方法を 4 行以内で述べよ。なお、精製した成長因子 X は十分にあるものとする。
- 問7 文中の (3) ~ (6) 内に入る適当な語を記せ。

第16問 宇宙地球科学

以下の設問に答えよ。ただし、解答にあたっては必要ならば以下の数値を用いるか、あるいは参考とせよ。

1AU(天文単位) = 1.50×10^8 km、太陽光度 $L_{\odot} = 3.85 \times 10^{26}$ J/sec、 $10^{1/2} = 3.16$ 、 $20^{1/2} = 4.47$ 、 $30^{1/2} = 5.48$ 、 $40^{1/2} = 6.32$ 、 $445^{1/4} = 4.59$ 、 $556^{1/4} = 4.86$ 、 $667^{1/4} = 5.08$ 、 $778^{1/4} = 5.28$ 、 $889^{1/4} = 5.46$ 、 $\pi = 3.14$ 。ただし、必要でないものも混ざっているので注意すること。

1. 海王星の直径はおよそ25000kmである。地球から観測すると海王星の直径を見込む角度(視直径)は何秒か? 有効数字2桁で答えよ。ただし、地球と海王星の距離は30AUとせよ。
2. 海王星の位置で受け取る太陽からの単位時間、単位面積当たりの輻射エネルギーは、地球の位置で受け取るエネルギー量の何倍か? 地球も海王星も太陽周りを円軌道していると仮定し、また海王星の軌道半径を30AUとせよ。
3. 海王星は惑星なので、内部でエネルギーの生成をほとんど行っていない。そこで以下では全く行っていないものと仮定する。また海王星の表面温度分布は時間変化していないものとする。表面から放出する輻射のエネルギーと太陽から受け取っているエネルギーは釣りあっていると考えることができる。表面から放射される単位時間、単位面積当たりのエネルギーは、表面温度を T とした場合、 σT^4 のように書くことができる。ただし、 σ はステファン・ボルツマン定数で、 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ J/m²/sec/K⁴ である。 T の値を、Kelvin を単位にして有効数字2桁で求めよ。なお、海王星の表面は球面とし、表面から一様に輻射を放出していると仮定せよ。また太陽からの輻射は、海王星表面で全て吸収されると仮定せよ。
4. 上と同様の仮定のもとで、地球の表面温度を有効数字2桁で推定せよ。ただし、地球は太陽周りを円運動しているものとする。

