

平成17年度
東京大学大学院総合文化研究科
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16年8月31日 14:00~17:00)

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とする受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は26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15問から3問を選択して解答すること。
4. 配付された3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7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	1~2
第2問	物理学(1)	3
第3問	物理学(2)	4
第4問	物理学(3)	5
第5問	物理学(4)	6
第6問	化学(1)	7~9
第7問	化学(2)	10~12
第8問	化学(3)	13~14
第9問	化学(4)	15~20
第10問	科学史・科学哲学(1)	21
第11問	科学史・科学哲学(2)	22
第12問	科学史・科学哲学(3)	23
第13問	科学史・科学哲学(4)	24
第14問	生物学	25
第15問	宇宙地球科学	26

平成17年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第1問 数学 その1

A または B のどちらか 1 題を選択し、それに解答せよ。

- A、B のどちら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。

なお、必要ならばガウス積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ を用いてよい。

A (選択問題)

行列

$$A = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

について以下の問に答えよ。

- (1) 逆行列 A^{-1} を求めよ。
- (2) A の固有値と固有ベクトルを求めよ。
- (3) 任意の自然数 k について A^k を求めよ。
- (4) $AX = XA$ となる 3×3 行列 X の一般形を求めよ。
- (5)

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

とする。 $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ についての積分

$$\int_{\mathbb{R}^3} \exp(-{}^t\mathbf{x}A\mathbf{x}) dx dy dz$$

の値を求めよ。ただし t は転置を表わす。

- (6) ${}^t\mathbf{J} = (a, b, c)$ として $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ についての積分

$$\int_{\mathbb{R}^3} \exp(-{}^t\mathbf{x}A\mathbf{x} + {}^t\mathbf{J}\mathbf{x}) dx dy dz$$

を求めよ。

- (7) 前問の結果を用いて積分

$$\int_{\mathbb{R}^3} xy \exp(-{}^t\mathbf{x}A\mathbf{x}) dx dy dz$$

の値を求めよ。

平成17年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第1問 数学 その2

B (選択問題)

以下の間に答えよ。

(1) $[0, \infty)$ 上の連続関数 $f = f(x)$ が与えられ、ある定数 $C > 0, \alpha > 3$ に対して

$$0 \leq f(x) \leq \frac{C}{(1+x)^\alpha} \quad (x \geq 0)$$

を満たしているとする。このとき

$$(*) \quad 0 \leq \int_0^\infty x^2 f(x) dx < \infty$$

であることを示せ。

(2) 非負値連続関数 $f = f(x)$ が条件 (*) を満たせば、任意の $t > 0$ について

$$\int_t^\infty f(x) dx \leq \frac{1}{t^2} \int_0^\infty x^2 f(x) dx$$

が成立することを示せ。

(3) 次の積分を考える。

$$I = \int_0^\infty \frac{x^2}{1+x^4} dx$$

(a) 関数 $f(x) = \frac{1}{1+x^4}$ が問 (1) の仮定を満たすことを示せ。

(b) I の被積分関数の定義域を複素平面上へ拡張して、 $\frac{z^2}{1+z^4}$ に対する留数積分を用いることで元の I を求めたい。どのような積分路をとればよいか、理由とともに述べよ。

(c) 前問 (b) の留数積分を具体的に実行し、 I を求めよ。

(4) 関数 $f(x) = e^{-x^2}$ が問 (1) の仮定を満たすことを示し、積分

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

を求めよ。必要ならば、前ページ冒頭のガウス積分の公式を用いよ。

(5) c を実数として、次の積分の値を求めよ。ただし積分路は実軸に平行とする。

$$\int_{-\infty+ic}^{\infty+ic} e^{-z^2} dz$$

(6) 前問の結果を利用して、

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \cos x dx$$

を求めよ。

平成17年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第2問 物理学(1)

2個の同種粒子が互いに束縛しあいながら1次元の直線(x 軸)上で運動しているとみなせる量子力学系がある。粒子の質量は m , 2粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギーは、2粒子の位置座標をそれぞれ x_1, x_2 として

$$V(x_1 - x_2) = \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2$$

である。また、粒子は大きさ $\sigma\hbar$ のスピン角運動量を持っている。以下の問に答えよ。結果だけでなく、推論や式変形の概要を示すこと。

なお、粒子の統計は、整数スピン ($\sigma = 0, 1, 2, \dots$) の場合はボーズ統計、半整数スピン ($\sigma = 1/2, 3/2, \dots$) の場合はフェルミ統計である。さらに、もし必要なら演算子 $-\frac{d^2}{dx^2} + \alpha^2 x^2$ の固有関数は、 $P_n(x)$ を n 次の多項式として $P_n(x)e^{-\alpha x^2/2}$ の形 ($\alpha > 0, n = 0, 1, 2, \dots$) をとることを用いよ。以下の問いでは、波動関数の規格化定数は定めなくてよいとする。

1. この系のハミルトニアンを、スピン角運動量の効果は無視して重心運動と相対運動に分離した形で書け。
2. このハミルトニアンで決まる相対運動に関する基底状態と第1励起状態の軌道波動関数を与えよ。
3. 状態を精密に調べたところ、相対運動に関して基底状態は縮退していないが、第1励起状態は3重に縮退していることが分かった。スピンの大きさがどれだけかを考察したうえで、基底状態と第1励起状態を表す4個の波動関数をスピン部分も含めて与えよ。

実際には、下の式で与えられる相互作用エネルギー H_I が存在する結果として、縮退は厳密には成り立っていないことが判明した。

$$H_I = \delta(p_1 s_x^{(1)} + p_2 s_x^{(2)}).$$

ここで、 δ は定数、 p_1, p_2 は、粒子1, 2の1次元運動量演算子、 $s_x^{(1)}, s_x^{(2)}$ は粒子1, 2のスピン角運動量演算子の x 軸成分を表す。このとき、以下の設問に従って相対運動と重心運動に対する H_I の影響を調べよ。

4. まず、相対運動に関するエネルギーは、 H_I を無視した場合からどれだけずれているか、設問3のそれぞれの状態について与えよ。正確な値を答えることができない場合でも、エネルギーのずれがゼロでないとき δ について何次の量であるかを述べよ。
5. 重心運動については、初期時刻の状態は x 軸原点に鋭いピークを持った波束であった。状態の時間発展を観察したところ、2粒子系が相対軌道運動に関して基底状態にある場合には、波束の中心位置が x 軸上で静止したままであった。ところが、相対軌道運動に関して第1励起状態にあるときには、波束の中心位置が静止しているもの、および、それぞれ速度 $v, -v$ で移動する合計3個の異なった波束に分離した。このような現象が起こる理由をそれぞれの場合について説明し、さらに速度の大きさ v を与えよ。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第3問 物理学(2)

図1のように、3個の円筒状電極(図のA,B,C : 内径 R 、電極Bの長さ l ($l \gg R$)) を、それぞれの軸を磁場 B と平行に一直線上に並べた。電極Aと電極B、及び、電極Bと電極Cの間隔は、内径 R より十分小さいものとする。これを真空中に置き、電極Aと電極Cは接地し、電極Bには負の電圧 $-V$ を印加した。なお、重力は無視してよい。以下の問いに答えよ。

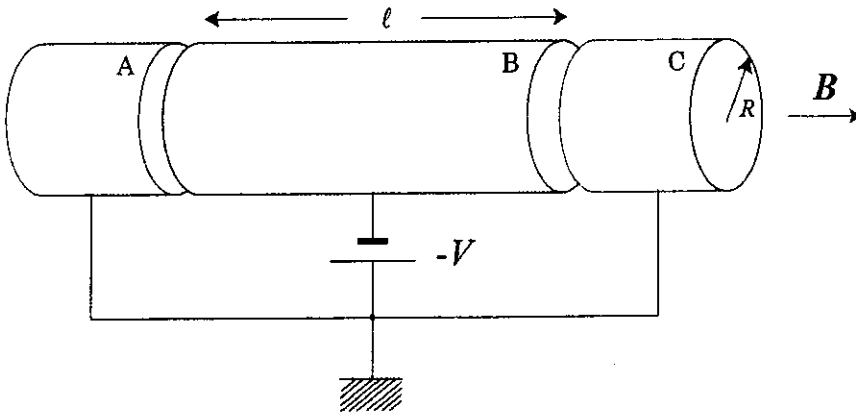


図1

- この様な電位配置と磁場のもとでは、正の電荷を持った荷電粒子は、電極A、電極B、電極Cのいずれにも触れることなく、電極Bの内側に閉じ込められることがある。その理由を定性的に説明せよ。また、閉じ込められるのはどういう条件が満たされるときか、考察せよ。
- 図2のように、正電荷 q 、質量 m の荷電粒子多数が、電極軸の周りに一様な電荷密度 ρ で円柱状(半径 a 、 $a \ll R$) に分布している。この荷電粒子雲内部における電場の強さを、軸からの距離 r の関数として求めよ。ただし、電極Bの両端付近における振る舞いは考えなくてよい。

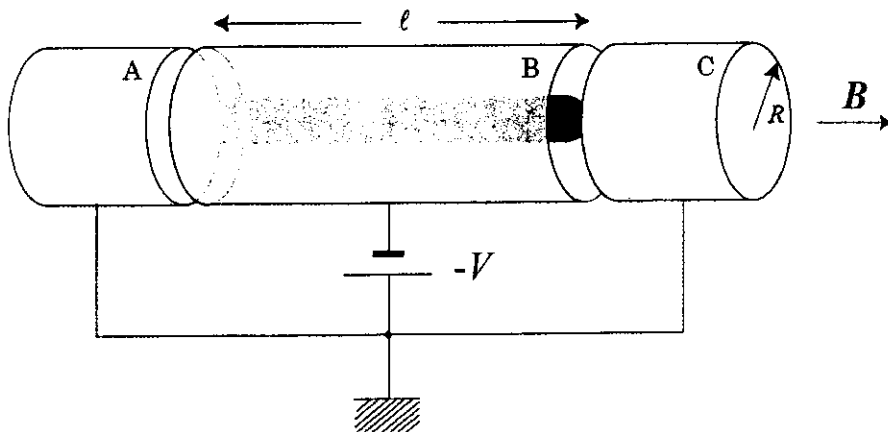


図2

- 軸からの距離 r ($r < a$) にある一つの荷電粒子に注目する。この荷電粒子が、設問2で求めた電場と外からかけている磁場 B のもとで運動すると考え、円筒座標 (r, θ, z) を用いて、 r と θ に関する運動方程式を書け。ただし、荷電粒子の運動により誘起される磁場は無視してよい。
- 図2の円柱状電子雲が一様回転運動をしている場合、その回転角速度を求めよ。さらに、回転方向と磁場の向きとの関係を図示せよ。
- 設問4の結果に基づき、この様な構造でため込むことのできる荷電粒子密度の上限を求めよ。また、この上限を越えると、荷電粒子の雲はどんな振る舞いをするか、定性的に考察せよ。なお、荷電粒子が軸方向に漏れることはないと考えてよい。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第4問 物理学 (3)

N 個の格子点からなる強磁性模型を考える。 σ_i は格子点 $i (= 1 \sim N)$ におけるスピン変数を表し、1 または -1 の値をとるものとする。 任意の2つの格子点 i, j のスピン間にすべて等しい相互作用が働くものとして、次のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{J_0}{N} \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

について考える。(1)において $\sum_{(i,j)}$ は格子点のすべての対 (i, j) についての和を表し、相互作用の係数 J_0/N と外部磁場に比例する量 h はともに正の値をとるものとする。以下の問いに答えよ。

1. 絶対零度 $T = 0$ において、基底状態のエネルギーを求めよ。
2. スピン配置 $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ が与えられたときの系のエネルギーは、次式で与えられるスピン変数の平均値

$$m = \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right) / N \quad (2)$$

と h の関数 $E_N(m, h)$ として書くことができる。 $E_N(m, h)$ を求めよ。

3. m が与えられたとき、(2)を満たす状態の数 $W_N(m)$ を求めよ。

$E_N(m, h)$ と $W_N(m)$ を用いると温度 T における分配関数 $Z_N(h, \beta)$ は

$$Z_N(h, \beta) = \sum_{-1 \leq m \leq 1} e^{-\beta E_N(m, h)} W_N(m) \quad (3)$$

のように書くことができる。ただし β は k_B をボルツマン定数として $\beta = 1/(k_B T)$ で与えられるものとする。 N が1より十分大きいときには、(3)の和を次のように積分に置き換えることができる

$$Z_N(h, \beta) \sim \int_{-1}^1 dm e^{-N\beta f(m, h, \beta)}$$

ここで $f(m, h, \beta)$ は m, h, β の関数であり、 N に依存しない。

4. N が1より十分大きいとき、1格子点当たりの自由エネルギー

$$F(h, \beta) = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\ln Z_N}{N} \right)$$

は、ある条件を満たす $m = m_0$ における $f(m, h, \beta)$ の値

$$F(h, \beta) = f(m_0, h, \beta)$$

で与えられる。 m_0 を決定する方程式を $f(m, h, \beta)$ を用いて表せ。

5. $f(m, h, \beta)$ の関数形を書き下せ。必要ならば次の公式

$$N \gg 1 \text{ のとき } \ln(N!) \sim N \ln N - N$$

を用いてもよい。

6. $h \rightarrow 0$ としたとき、 m_0 は転移温度 T_c 以上でゼロであり、 T_c 以下でゼロでない値をとる。 T_c を求めよ。

平成17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(4)

金属または半導体中の伝導電子を箱に閉じ込められた自由電子(電子の質量 m) と考える。電子を量子力学的に扱って平面波状態を考え、箱に閉じ込められた効果を周期的境界条件を適用することによって考慮する。以下の設問に答えよ。ただし、自由電子の運動量ベクトル \mathbf{p} 、波数ベクトル \mathbf{k} 、エネルギー ε の間の関係は $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ と $\varepsilon = (\hbar\mathbf{k})^2/(2m)$ で与えられる。また、波数ベクトル \mathbf{k} の各状態は、電子スピンのために2重に縮退しているとする。

1. 箱が直方体 (x, y, z 方向の長さはそれぞれ L_x, L_y, L_z) である時、許される波数ベクトル \mathbf{k} の x, y, z 方向成分をそれぞれ求めよ。
2. 伝導電子密度を ρ とし、温度が絶対零度ときのフェルミエネルギー E_F を m と ρ を用いて表せ。ただし直方体の各辺の長さ、 L_x, L_y, L_z 、は十分大きいとする。

直方体の z 方向の大きさ L_z のみを小さくしてゆく ($L_z \ll L_x, L_y$) 事を考える。ただし、伝導電子密度 ρ を一定とする。

3. 許される波数ベクトル \mathbf{k} やエネルギー固有値 ε にどのような影響が現れるか記せ。
4. L_z が十分小さいと、絶対零度において波数ベクトルの z 方向成分がゼロ以外の電子が存在しなくなる。それが起こる L_z の値 L_0 を ρ を用いて表せ。

$L_z < L_0$ のために z 方向の運動の自由度が失われた電子系を「2次元電子系」と呼ぶ。

5. 伝導電子密度 ρ は金属で通常 $\rho = 10^{29}/\text{m}^3$ 程度であり、半導体は $\rho = 10^{23}/\text{m}^3$ 程度が多い。 L_0 の概算値(有効数字一桁)をこれらの値を使って金属および半導体に対して計算し、2次元電子系の実現可能性について考えを述べよ。
6. 微小エネルギー区間 $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ に含まれる状態数を $D(\varepsilon)d\varepsilon$ と記したとき、 $D(\varepsilon)$ を状態密度という。2次元電子系の状態密度 $D(\varepsilon)$ を求めよ。
7. 絶対零度での2次元電子系のフェルミエネルギー E_F および全電子の平均エネルギー $\langle E \rangle$ を電子密度 ρ 、質量 m 、および L_z を用いて表せ。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第6問 化学(1) その1

以下の問題1, 2の両方に答えよ.

1. 図1に2原子分子の電子基底状態および第一電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を示す. ここでは, 電子基底状態を X , 第一電子励起状態を A と書くことにする. n, m はそれぞれ X, A 状態での振動の量子数である.

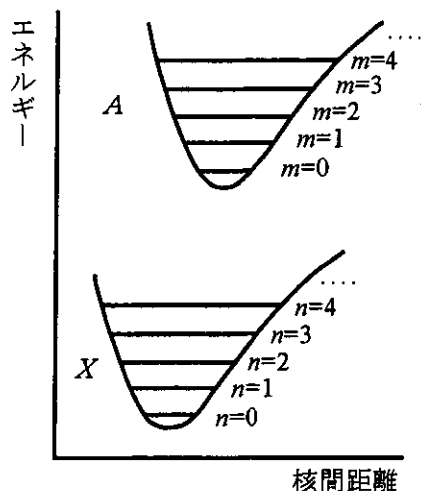


図1 2原子分子のポテンシャルエネルギー曲線

- 1) 分子が温度 T の熱浴と熱平衡にあるとする. X 状態において, 量子数 n で指定される振動準位のエネルギーが E_n ($n=0, 1, 2, \dots$) で与えられる場合, 量子数 n の振動準位にある分子の存在比 f_n を求めよ.
- 2) $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ であるとして, 振動基底状態にある分子の存在比 f_0 を求めよ.
- 3) 赤外スペクトル上には, 一酸化炭素 CO の伸縮振動が 2140 cm^{-1} 付近に現れる. 300 K では, $f_0 \cong 1$ であることを示せ. ただし, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ である.
- 4) 常温では, ほとんどの分子が振動基底状態にある. したがって X 状態から A 状態への光励起は, 全て振動基底状態から起こると仮定してよい. 電子遷移にもとづく吸収スペクトルには, Franck-Condon 原理に支配される振動構造が現れる. 図1に示した2原子分子の場合の, 吸収スペクトルの概略図を示せ.
- 5) 光励起により, 分子が A 状態の振動励起状態に遷移しても, 速い緩和によって速やかに A 状態の振動基底状態 $m=0$ に達する. そこで A 状態から X 状態へ蛍光を発して遷移する場合も, A 状態の振動基底状態から起こると仮定してよい. 図1に示した2原子分子の場合の蛍光スペクトルの概略図を, 吸収スペクトルとの関係が分かるように示し, その特徴を記せ.

平成17年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 専門科目

第6問 化学(1) その2

2. 図2に液体中の芳香族分子Mの光励起および緩和過程を示す。

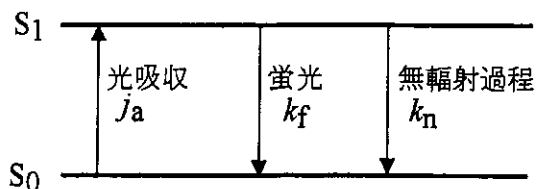


図2 分子の光励起および緩和過程

光吸収により第一励起状態 S_1 に遷移した分子は、蛍光を發して(輻射過程)、あるいは無輻射過程により基底状態 S_0 に戻る。 S_0 、 S_1 状態にある分子をそれぞれ M 、 M^* で表すと、光励起および緩和過程は以下のようなになる。



ここで、(1)–(3)式までの反応の速度定数を j_a 、 k_f 、 k_n とおく。ただし j_a は光の強度に依存する反応速度定数である。また、 S_0 、 S_1 状態にある分子の濃度をそれぞれ、 $[M]$ 、 $[M^*]$ で表す。

- 1) 蛍光を發することなく電子基底状態に緩和する無輻射過程には、どのような過程が考えられるか。
- 2) 光励起および緩和過程における $[M^*]$ の時間変化を表す式 $\frac{d}{dt}[M^*]$ を示せ。
- 3) 一定強度の光によって分子が励起され続けると、定常状態に達する。蛍光の量子収率は、

$$\Phi_F = \frac{k_f[M^*]}{j_a[M]} \quad (4)$$

で与えられる。 Φ_F を反応速度定数 k_f 、 k_n のみを用いて示せ。

平成17年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第6問 化学(1) その3

- 4) 試料液体に消光剤を添加する。消光剤分子 Q には、励起状態にある分子 M* からエネルギーを受け取って、蛍光の量子収率を下げる働きがある。逆に言えば、M* は消光剤分子にエネルギーを受け渡して、蛍光を発することなく基底状態 S₀ に戻る。つまり、



である。このエネルギー移動反応の反応速度定数を k_t とする。消光剤が存在する場合の、 $[M^*]$ の時間変化を表す式 $\frac{d}{dt}[M^*]$ を示せ。ただし、消光剤の濃度は常に一定で $[Q]$ とする。

- 5) 消光剤が存在する場合の蛍光の量子収率

$$\phi_F^Q = \frac{k_f[M^*]}{j_a[M]} \quad (6)$$

を求めよ。

- 6) さらに、消光剤のある場合とない場合の量子収率の比 $\frac{\phi_F}{\phi_F^Q}$ を求めよ。

平成17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(2) その1

設問1, 2の両方に答えよ.

1. ホウ素の水素化物(ボラン)は一般に“電子不足化合物”または“電子欠損化合物”と呼ばれる。ボランおよびその誘導体に関して以下の問1)~6)に答えよ。

- 1) もっとも簡単なボランは B_2H_6 の組成をもつ。この化合物の名称を記せ。
- 2) B_2H_6 の構造を、立体的構造がわかるように図示せよ。
- 3) B_2H_6 が“電子不足化合物”と呼ばれる理由を記せ。
- 4) 図1は B_2H_6 のBHBの結合様式を分子軌道法的に説明する軌道のエネルギー相関図である。水素の1s軌道、2つのホウ素の sp^3 混成軌道からBHB軌道が形成されるとする。図1中の軌道1, 2, 3はそれぞれ水素、ホウ素の軌道のどのような線形結合で表されるか。軌道の位相(正負)も含めて図示せよ。また、答案用紙にエネルギー相関図を書いて、電子スピンを含めて電子がどのように配置されるかを記入せよ。

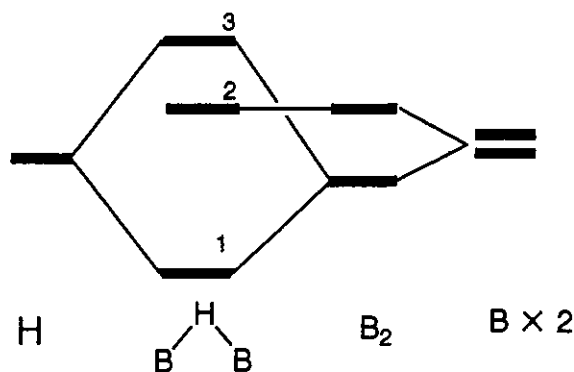


図1 BHBの軌道エネルギー相関図

- 5) 問4)で示したBHBの結合は Δ 中心 \square 電子結合と呼ばれる。 Δ , \square にあてはまる文字を記せ。
- 6) B_2H_6 はトリメチルホスフィン $P(CH_3)_3$ と反応して $BH_3P(CH_3)_3$ を生成する。 BH_3 および $BH_3P(CH_3)_3$ のホウ素まわりの構造をVSEPR(原子価殻電子対反発則)により予測せよ。その結合様式を混成軌道を用いて記せ。また、B-Pの結合様式の名称を記せ。

2. B_2H_6 と $P(CH_3)_3$ との反応生成物 $BH_3P(CH_3)_3$ の確認のために、図2の蒸気圧降下測定装置を用いて分子量の測定を行った。A, Bは水銀マンノメーター(圧力計)で、Aの一端 A_1 部分はトリチェリーの真空になっており、他端 A_2 は純溶媒Cの蒸気と接触している。

平成17年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第7問 化学(2) その2

また、 B_1 および B_2 はそれぞれ溶液 D と純溶媒 C の蒸気にそれぞれ接触している。どちらのマノメーターも左右の水銀柱は毛細管を通してつながっている。図は液体窒素で C、D を凍結してから真空排気した後、二つの真空コックを閉じた状態を示している。C には 5.00 g の塩化メチレンが入っており、D には 5.00 g の塩化メチレンに 0.200 g の $BH_3 \cdot P(CH_3)_3$ を溶解した溶液が入っている。以下の問 1) ~ 4) に答えよ。

必要なら下記の原子量、蒸気圧を利用せよ。

原子量 H: 1.008, B: 10.81, C: 12.01, P: 30.97, Cl: 35.45.

塩化メチレンの蒸気圧 ($0^\circ C$): 128 mmHg.

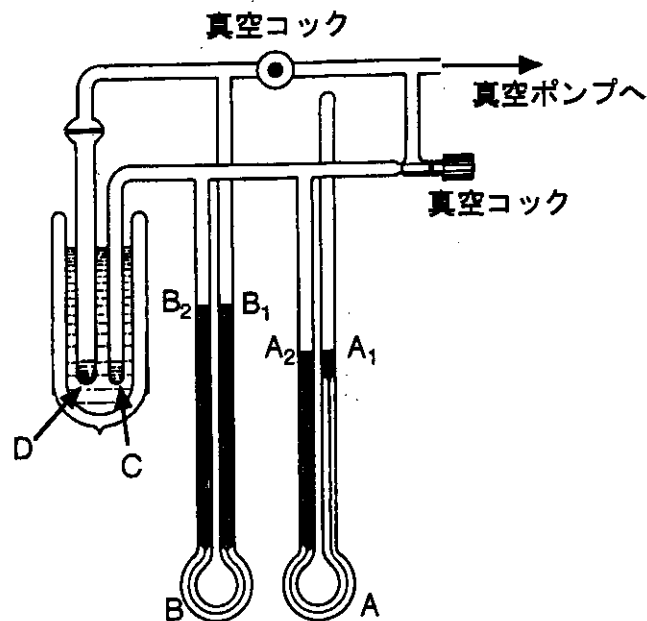
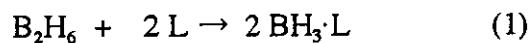


図2 蒸気圧降下測定装置

- 1) 溶媒の蒸気圧を P_0 、溶質のモル分率を x とする。溶質の蒸気圧が溶媒の蒸気圧に比べて無視できるとき、溶液の蒸気圧 P を P_0 および x を用いて表せ。
- 2) 液体窒素の入ったデュワー瓶を氷水のデュワー瓶にかえると、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 の水銀面の高さはそれぞれどのように変化するか。有効数字3桁で答えよ。途中の計算式も記せ。なお、水銀面の高さはカセットメーター（望遠鏡付き測高器）を用いて、精密に測定できるものとする。
- 3) B_2H_6 とルイス塩基 L との反応は、塩基、溶媒の種類によって、(1) または (2) の反応様式をとる。

平成17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(2) その3



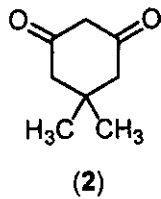
あるルイス塩基Lによる反応生成物が、 $\text{BH}_3\cdot\text{L}$ であるか $[\text{BH}_2\text{L}_2][\text{BH}_4]$ であるかを、ここに示した蒸気圧降下法による分子量の測定で決定できるかどうか。判断せよ。理由も簡潔に述べよ。

- 4) 溶質の種類によらず、溶液の濃度のみに依存する溶液の性質(束一性)を利用して溶質の分子量を決定することができる。束一性を利用する分子量測定法として蒸気圧降下法のほかにどのような方法があるか。

平成17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(3) その2

5. エノール形には2種類のメチル基が存在するにも関わらず, NMR スペクトルでは, エノール形のメチル基に帰属されるシグナルは1本しか観測されない. その理由を説明せよ.
6. NMR スペクトルの積分値から, ケト形とエノール形の存在割合を%で示せ.
7. ジメドン (5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン) (2)における安定な互変異性体は, アセチルアセトン(1)とは逆になっている. その理由を述べよ.



8. ジメドン(2)は, 結晶中で分子間水素結合を形成して, 鎖状に配列することが知られている. その配列様式を構造式で示せ.

平成17年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第9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, それに回答せよ.

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

A (物理化学選択問題)

以下の問題 1, 2 の両方に答えよ.

1. HI 分子の振動回転スペクトルが $2,230 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測された.

- 1) 換算質量が μ で力の定数が k の調和振動子と考えて良いとき, 2原子分子の振動エネルギーを表す式を示せ. 結果のみでよい.
- 2) 気体分子の振動スペクトルには回転構造が存在する. この回転構造から分子の何を知ることが出来るか.
- 3) 同位体置換した分子 DI のスペクトルがどの波数域に観測されるか, 10%程度の精度で予測せよ. 結合の力の定数は HI と変わらないとする.

ただし, $m_{\text{H}} = 1.0 \text{ u}$, $m_{\text{D}} = 2.0 \text{ u}$, $m_{\text{I}} = 127 \text{ u}$, $1 \text{ u} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である.

2. O_2 分子の基底状態の電子配置は,

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

となっている. それぞれの小問に答えよ.

- 1) 分子軌道 $1\pi_g$ の概略の形を図示せよ. どのような性格の軌道か.
- 2) $1\pi_g$ を占める 2 電子の波動関数を, 2 電子の軌道関数とスピン関数の積で表す. そのためには, 1 電子の軌道関数を

$$\begin{aligned}\psi_a(k) &= \varphi(r_k, \theta_k) \exp(i\phi_k) \\ \psi_b(k) &= \varphi(r_k, \theta_k) \exp(-i\phi_k)\end{aligned}$$

と表すのが適切である. ここで, r_k , θ_k , ϕ_k は, 分子軸を z 軸とする極座標表示での電子

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第9問 化学(4) その2

$k(k=1, 2)$ の座標である (ここで ϕ_k は z 軸周りの角度である) .
 このとき, 2 電子の軌道関数は,

$$\psi_a(1)\psi_a(2) \quad (\text{A})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (\text{B})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (\text{C})$$

$$\psi_b(1)\psi_b(2) \quad (\text{D})$$

と表せる. ここで, (A)と(D)は $\Lambda = +2$ と -2 であるが, (B)と(C)は $\Lambda = 0$ である. ただし, $\hbar\Lambda$ が全軌道角運動量の z 軸の射影成分を表している.

一方, 上の軌道関数に対応するスピン関数は,

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (\text{p})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{q})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{r})$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad (\text{s})$$

と書ける. このスピン関数を一重項のスピン関数と三重項のスピン関数に分類せよ.

- 3) $(1\pi_g)^2$ の電子配置に対応する 2 電子の波動関数 (スピン軌道関数) は, 上の軌道関数とこのスピン関数の積である. この際に考慮すべき原理は何か.
- 4) 許される軌道関数とスピン関数の組み合わせをすべて挙げ, 完全なスピン軌道関数を書け.
- 5) この電子配置から $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$, および $^1\Delta_g$ の 3 つの電子状態が生じる. 4) で求めたスピン軌道関数が, それぞれどの状態に属するか示せ. ここで Σ は $\Lambda = 0$, Δ は $\Lambda = \pm 2$ の状態に対応する.
- 6) この 3 つの電子状態のうち, 基底状態はどれか示せ. また, それがどのような規則に基づくか簡単に述べよ.
- 7) 結果として電子基底状態の酸素分子にどのような特徴が現れるか挙げよ.

平成17年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第9問 化学(4) その3

以下の問題1, 2の両方に答えよ。

- 4配位 Ni(II) 錯体について以下の間に答えよ。ただし、Ni 原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ である。
 - 4配位金属錯体の代表的な構造に、平面4配位構造と正四面体構造がある。それぞれの構造における d 軌道のエネルギー準位図を図示せよ。エネルギー準位図には d 軌道の種類を明示せよ。d 軌道の角度依存性を図1に示す。
 - $K_2[Ni(CN)_4]$ の磁性を調べたところ反磁性を示した。このことより $[Ni(CN)_4]^{2-}$ の立体構造を推定せよ。また、なぜ反磁性を示すか説明せよ。
 - $[(C_2H_5)_4N]_2[NiCl_4]$ の磁性を調べたところ常磁性を示した。このことより $[NiCl_4]^{2-}$ の立体構造を推定せよ。また、 $[NiCl_4]^{2-}$ の基底状態におけるスピンの多重度を記せ。

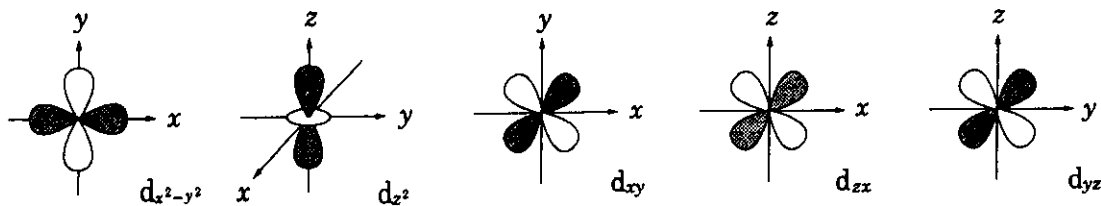


図1 d 軌道の角度依存性。

- フェロセン(ferrocene: bis(η^5 -cyclopentadienyl)iron)は、Fe 原子が2つのシクロペンタジエニル基にはさまれたサンドイッチ構造をもつ分子である。その分子軌道は対称性に従って、Fe の原子軌道と2つのシクロペンタジエニルの π 分子軌道で構成される。この特徴ある分子構造について以下の間に答えよ。ただし、Fe 原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ である。
 - 図2は、互いに向き合った2つのシクロペンタジエニルの π 分子軌道の位相を示したものであり、座標を図のようにとる。対になったシクロペンタジエニルの π 分子軌道((1)-(8))は、Fe 原子の 3d 軌道($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$), 4s 軌道, 4p 軌道($4p_x$, $4p_y$, $4p_z$)と結合して安定な結合性分子軌道($\phi_1 - \phi_8$)を形成している。 π 分子軌道((1)-(8))と結合して安定な結合性分子軌道を形成するための Fe 原子の軌道を(A) ~ (H) に記せ。

フェロセンの結合性分子軌道	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8
対になったシクロペンタジエニル基の π 分子軌道	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
結合する Fe の原子軌道	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)

平成17年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第9問 化学(4) その4

- 2) 対になったシクロペンタジエニルの π 分子軌道と Fe の原子軌道が結合してできた結合性分子軌道のなかで、最も安定な分子軌道を図示せよ。ただし、シクロペンタジエニルの π 分子軌道および Fe の原子軌道の位相を明記すること。
- 3) 遷移金属を含む有機金属錯体では、遷移金属原子のまわりの総価電子数が 18 になると安定になる (18 電子則)。フェロセンは、Fe 原子のまわりの総価電子数が 18 であるため、空气中で昇華できるほど極めて安定である。そのうち、16 個の電子は 8 個の結合性分子軌道($\phi_1 - \phi_8$)に收容されている。残りの 2 個の電子はどのような分子軌道に收容されているか、その分子軌道を図示せよ。ただし、シクロペンタジエニルの π 分子軌道および Fe の原子軌道の位相を明記すること。
- 4) 2 個の芳香族分子と Cr 原子で形成された分子で、Cr 原子のまわりの総価電子数が 18 電子則を満たすサンドイッチ型分子の分子構造を図示せよ。ただし、Cr 原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ である。

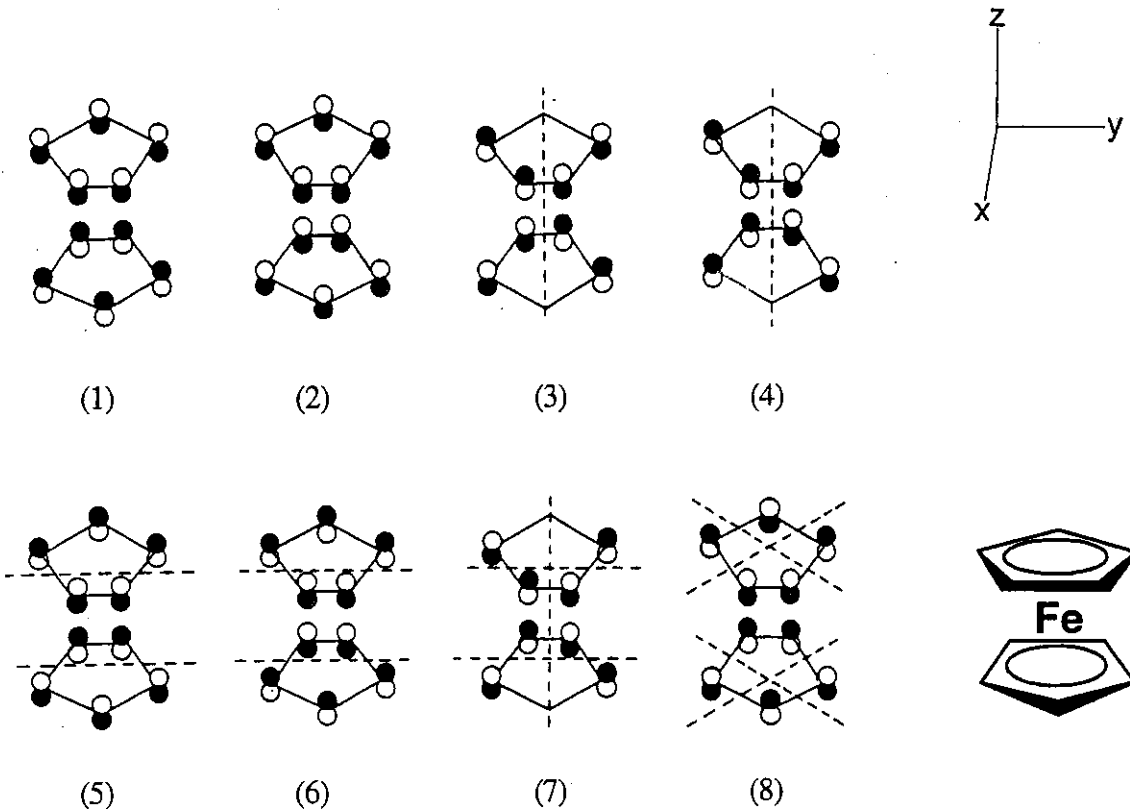


図2 対になったシクロペンタジエニルの π 分子軌道((1)-(8)), およびフェロセンの分子構造。図に示すように、z軸はシクロペンタジエニルの分子面に垂直である。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第9問 化学(4) その5

C (有機化学選択問題)

以下の文章を読み、下線部について問題1～3に答えよ。

生体の外部刺激に対する適応性を分子のレベルで模倣することは、生体反応の本質的理解と新たな機能性材料の創出につながる興味深い研究である。今、外部刺激として光を、また分子の機能性として金属イオン錯形成能を考え、機能性を外部刺激によって制御できる分子を設計してみよう。目的とする分子を創るために、まず、光によって構造を変化させる分子と、金属イオン錯形成能を示す分子が必要になる。前者には、①スチルベン、アゾベンゼンなどが知られており、後者としては、②クラウンエーテル、クリプタンドなどがある。これら二つの分子を一つの分子に組み込むことにより、目的とする分子が得られる。すでに1980年代に、③アゾベンゼンとクラウンエーテルを結合させた分子が合成され、光による金属イオン錯形成能の制御について検討が行なわれた。

1. 下線部①スチルベンには、二種類の幾何異性体、トランス体、シス体が存在する。その間の異性化は加熱しても起こらないが、光照射すると容易に進行する。以下の問1)、2)に答えよ。

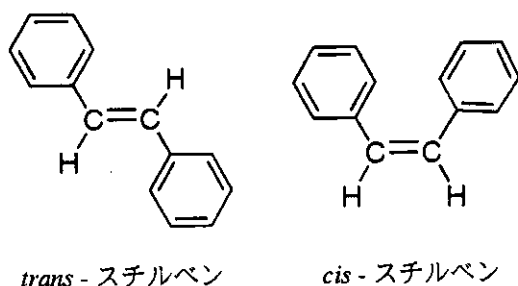


表1 ヒュッケル近似によるエチレンの分子軌道エネルギー(E)と原子軌道係数(c_1, c_2)

分子軌道	E	c_1	c_2
Ψ_2	$\alpha - \beta$	0.707	-0.707
Ψ_1	$\alpha + \beta$	0.707	0.707

α : クーロン積分, β : 共鳴積分

- 1) スチルベンの基底状態と励起状態の電子構造の違いを、エチレンをモデルとして考えてみよう。表1には、ヒュッケル近似によって得られたエチレンの分子軌道とエネルギーを示してある。

a) エチレンの基底状態、および光を吸収した直後に生成する励起状態の電子配置を示せ。電子はスピンの向きを考慮して矢印で表記せよ。

b) エチレンの基底状態、および a) で示した励起状態の π 結合次数を求めよ。

- 2) *trans*-スチルベンのベンゼン溶液に 313 nm 光を照射するとシス体への異性化が観測されたが、トランス体とシス体の比が 8:92 の混合物となったところで異性化反応は停止した。光照射によってトランス体がすべてシス体へ異性化しなかった理由を説明せよ。

2. 下線部②クラウンエーテルは金属イオンと安定な会合体を形成する。表2は、18-クラウン-6のアルカリ金属イオンに対する会合体形成定数を示している。以下の問1)、2)に答えよ。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第9問 化学(4) その6

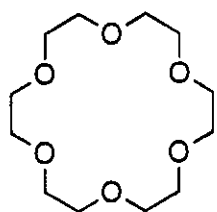
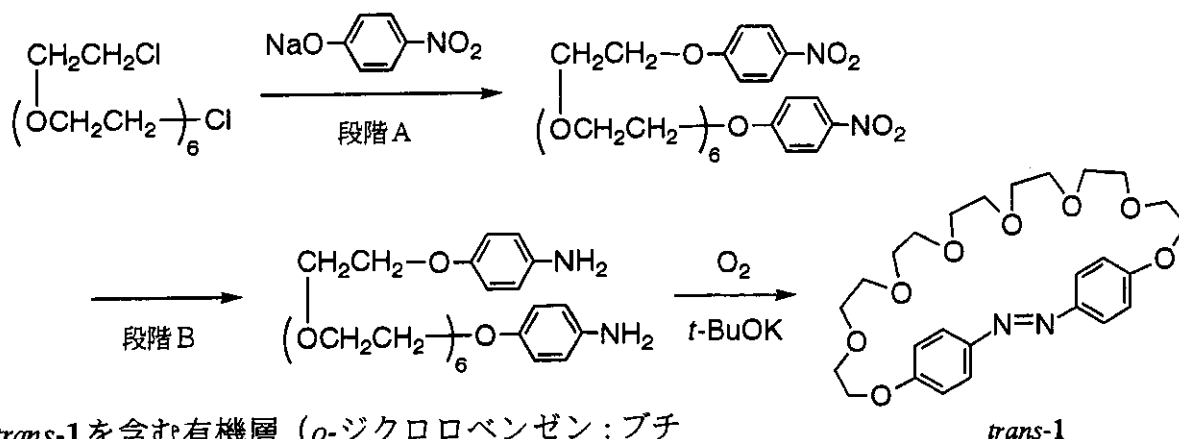


表2 18-クラウン-6とアルカリ金属イオンとの会合体形成定数 (K_s)

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\log_{10} K_s$	4.3	6.1	5.4	4.6

(メタノール中、25℃)

- 表2の条件下、カリウムイオン (K^+) と18-クラウン-6の会合体形成に伴う自由エネルギー変化 ΔG を計算せよ。必要ならば、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\log_e 10 = 2.303$ を用いよ。
- 表2に示すように18-クラウン-6とアルカリ金属イオンとの会合体形成定数は金属イオンによって異なり、 K^+ に対して最大の値を示す。この会合体形成において最も重要な分子間相互作用について説明し、金属イオン選択性が現れた理由を述べよ。
- 目的とする下線部③の化合物1は下記の経路で合成された:



trans-1を含む有機層 (*o*-ジクロロベンゼン:ブチルアルコール 8:2) を K^+ を含む水層と十分に平衡にさせた後に、有機層に抽出された K^+ の比率(抽出率)を測定した。化合物1を暗所においた場合と、光照射した場合の抽出率の測定結果を表3に示した。なお、光照射によって *trans*-1 から *cis*-1 への異性化が進行し、光照射下では *trans*-1 と *cis*-1 の比が 20:80 の混合物となっている。以下の問1)~4)に答えよ。

表3 化合物1による K^+ の有機層への抽出率

	暗所	光照射下
抽出率(%)	0.0	29.8

- 段階Aはエーテルを合成する一般的な方法である。その反応機構を説明せよ。
- 段階Bはニトロ基のアミノ基への還元反応である。この段階に用いることのできる試薬を記せ。
- 表3の結果を用いて、*cis*-1のみが存在する場合の K^+ 抽出率を求めよ。
- 表3の結果は、光による化合物1の異性化によって、 K^+ 抽出能を光で制御できたことを示している。化合物1の K^+ 抽出能が *trans*-1 と *cis*-1 で異なった理由を推定せよ。

平成17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 科学史・科学哲学（1）

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）「ロボットは心をもちうるか」という問いについてのあなたの考えを述べなさい。

（B）江戸時代に日本に導入された西洋科学は、蘭学として独自の展開を見せた。その経緯の概略と、明治以降の近代科学の導入への影響について、歴史的に論じなさい。

平成17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（2）

科学は価値に関係しない事実についての認識活動であるという見方があるが、
はたしてそうだろうか。事実と価値の関係に焦点をあてながらあなた自身の見
解を述べなさい。

平成17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（3）

「17世紀に生まれた近代西欧科学は、その後の発展によって、内容的・制度的な欠陥や不十分な点が明らかになっていった」と考える論者がいる。そのような観点を自由に論評しなさい。

平成17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（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) Noesis/Noema
- (b) 不可識別者同一の原理
- (c) *materia prima*
- (d) 家族的類似性
- (e) *prescriptivism*
- (f) *anomalous monism*
- (g) *grue*のパラドクス
- (h) アカデミー論争
- (i) アルジャブル
- (j) エコロジー
- (k) 土星型原子模型
- (l) イヴァン・パヴロフ
- (m) ライデン瓶
- (n) 理化学研究所

平成17年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第14問 生物学

次の文を読んで、以下の問1-7に答えよ。

ヒトゲノムの特徴の1つは、その約半分が一見無意味な (1) 反復配列から成り立つことである。当然これらゲノム中の繰り返し領域には、ほとんど機能がないと考えられていた。

ところが、遺伝子の (2) 翻訳領域中にもいくつかの特定塩基が繰り返している箇所があり、この繰り返し数が人によって違うことがわかってきた。繰り返しの伸長がある場合には発生の早い段階に特定の細胞で起こり、一個人では体内のどの細胞でもほとんど数は同じである。これが表現型の差をもたらすことがあり、時によっては病気を引き起こすことすらある。(3) しかし、生化学・分子生物学的手法を使って責任遺伝子産物の生理機能を明らかにしない限り、治療法の確立を望むことはできない。

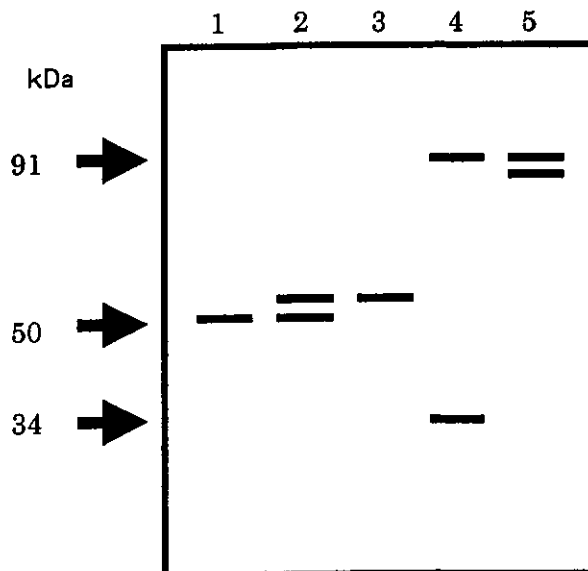
問1 下線部(1)反復配列の例を1つあげよ。ただし、正確な専門用語でなくてもよいが、その場合にはどういうものか詳しく説明せよ。

問2 下線部(2)のような繰り返しによって、ただ1種類のアミノ酸の繰り返しに翻訳される場合、最低いくつの塩基の繰り返しがあると考えられるか。

問3 標準遺伝暗号表では、1種類のアミノ酸を指定するコドンが複数個あるのが普通である。例えばフェニルアラニンは、UUUかUUCという2つのコドンで指定されている。20種類のアミノ酸のうち、奇数個のコドンで指定されるアミノ酸は何種類あるか。

問4 ある遺伝子の翻訳領域中にGAGATという5塩基がある。ある病気の人では、この部分が十回繰り返されているとすると、タンパク質の相当箇所には何種類のアミノ酸が繰り返されることになるか。理由とともに述べよ。

問5 Xという病気は、責任遺伝子産物YのN末端の近くにグルタミンというアミノ酸が長く並ぶために発病する優性遺伝疾患である。通常平均18個であるのに対し、それが38個以上に伸びると病気になる。正常なYの翻訳領域は、1,365塩基で構成されているとすると、X患者由来の細胞と正常由来の細胞抽出液を、抗Y抗体を用いてウェスタンブロットしたときの染色図を、レーン1から5の間からそれぞれ選べ。



問6 Yは、ゴルジ体に存在していると考えられている。動物の細胞からゴルジ体を分離する一般的な方法を5行程度で詳しく述べよ。

問7 下線部(3)に示すように、塩基配列だけが知られていてYの生理機能が全く未知の場合、それを明らかにするためには、どのような実験を行えばよいか。3つの異なる方法を1つにつき2行以上使って詳しく説明せよ(方法の名前だけ書くのは不可)。

平成17年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 専門科目

第15問 宇宙地球科学

図1に、地震波トモグラフィーにより得られた北米大陸とその周辺地域の地下構造の鉛直断面図を示す。ただし、図中のA-A'、B-B'の断面はそれぞれ図2における線A-A'、B-B'に沿ったものである。図1において、暗いところは平均的なマントルと比べて地震波速度が遅いところ、明るいところは遅いところを表す。（図の下の凡例参照のこと。）この図から、マントルの構造とプレート・テクトニクスやホットスポットとの関連についてどのようなことが読みとれるか述べよ。

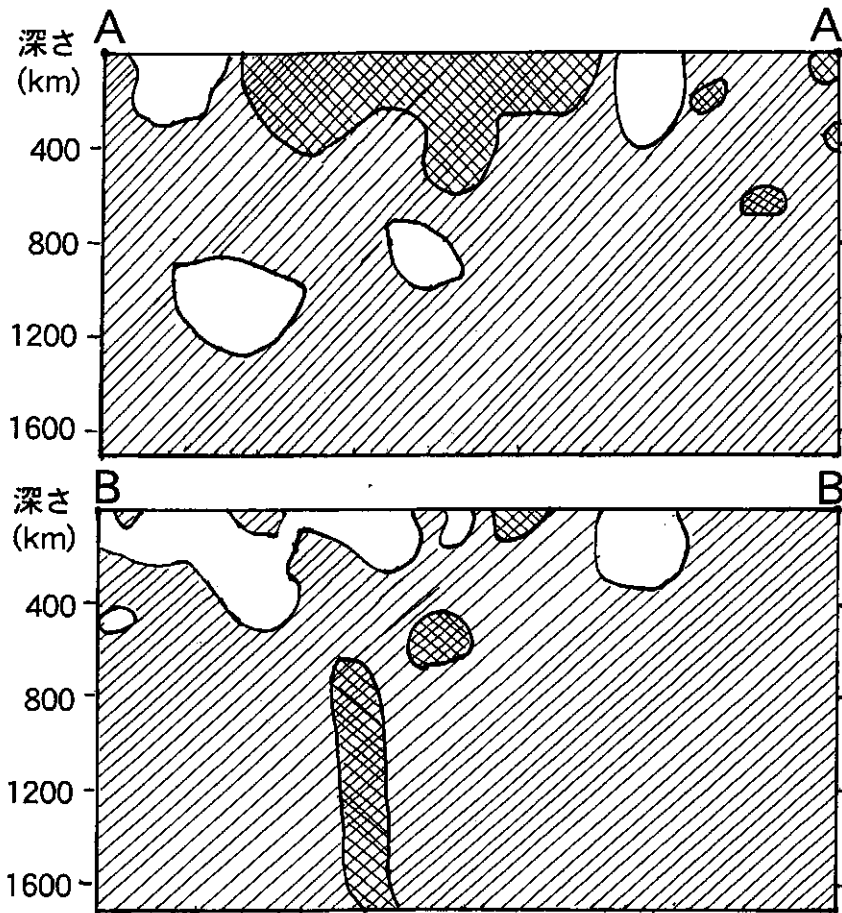


図1 地下構造の鉛直断面図

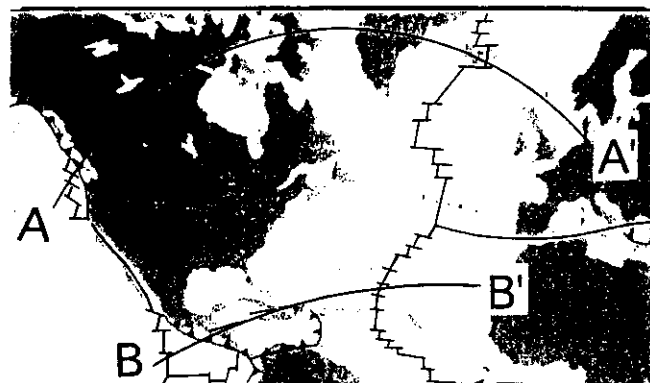


図2 図1に示された鉛直断面の位置

草稿用紙

草稿用紙