平成19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18年８月29日　15:15～18:15）

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３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、解答用紙及び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	

相関基礎科学系　専門科目

目　次

第1問　数学　その1

A または B 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。

A (選択問題)

行列

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

について以下の問に答えよ。

(1) A の固有値 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ と対応する固有ベクトル $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$ を求めよ。

実数を成分に持つ 0 でない 3 次元ベクトル $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)^{\mathrm{T}}$ について、

$$R(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{x}^{\mathrm{T}} A \mathbf{x}}{\mathbf{x}^{\mathrm{T}} \mathbf{x}}$$

と定める。($\mathbf{x}^{\mathrm{T}}$ は $\mathbf{x}$ の転置を表す。)

(2) $\mathbf{x}$ が 0 でない 3 次元ベクトル全体を動くとき、$R(\mathbf{x})$ の最小値 $\min R(\mathbf{x})$ と最大値 $\max R(\mathbf{x})$ を求めよ。

3 次元ベクトル $\mathbf{y}$ について、条件つき最小値と最大値を以下のように定める。

$$F(\mathbf{y}) = \min\{R(\mathbf{x}) \mid \mathbf{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{x} = 0,\ \mathbf{x} \neq 0\},$$
$$G(\mathbf{y}) = \max\{R(\mathbf{x}) \mid \mathbf{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{x} = 0,\ \mathbf{x} \neq 0\}.$$

(3) $F(\mathbf{u}_1), F(\mathbf{u}_2), G(\mathbf{u}_2), G(\mathbf{u}_3)$ の値を求めよ。

(4) 任意のベクトル $\mathbf{y}$ について $F(\mathbf{y}) \leq \lambda_2$ となることを証明せよ。
　(ヒント: 任意のベクトル $\mathbf{y}$ について適当な実数 α, β を選べば $\mathbf{y}^{\mathrm{T}}(\alpha\mathbf{u}_1 + \beta\mathbf{u}_2) = 0$ が成立する。)

(5) (4) と同様にして、任意のベクトル $\mathbf{y}$ について $G(\mathbf{y}) \geq \lambda_2$ となることを証明せよ。

(6) 実数 p, q, r について、対称行列

$$\begin{pmatrix} 0 & -2 & p \\ -2 & 1 & q \\ p & q & r \end{pmatrix}$$

の固有値を $\mu_1 \leq \mu_2 \leq \mu_3$ とする。(1)-(5) の結果を参考にして、p, q, r が動くとき、μ_1, μ_2, μ_3 のとりうる範囲についてどのようなことが言えるか述べよ。

平成19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)

(1) $\mathbf{R}$ 上の微分方程式 :

$$-u''(x)+u(x)=f(x) \qquad (x\in\mathbf{R})$$

を考える。ここで $f(x)$ は与えられた２乗可積分で滑らかな関数で、$u(x)$ は２乗可積分で滑らかな未知関数とする。$\hat{u}$ と $\hat{f}$ を、それぞれ u と f のフーリエ変換とする。たとえば

$$\hat{u}(k)=(2\pi)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}u(x)e^{-ikx}dx \qquad (k\in\mathbf{R})$$

などとする。このとき、$\hat{u}$ と $\hat{f}$ の満たす方程式を求めよ。

(2) (1) と同じ方程式を考える。このとき、

$$u(x)=\int_{-\infty}^{\infty}G_0(x-y)f(y)dy$$

を満たす関数 $G_0(x)$、つまりグリーン関数を求めよ。

(3) 半無限区間 $[0,\infty)$ 上の境界値問題

$$\begin{cases}-u''(x)+u(x)=f(x) & (x\in(0,\infty)),\\ u(0)=0\end{cases}$$

を考える。ここで f, u は $[0,\infty)$ 上の２乗可積分で滑らかな関数であるとする。このとき、

$$u(x)=\int_0^{\infty}G_1(x,y)f(y)dy$$

であるようなグリーン関数 $G_1(x,y)$ を求めよ。(鏡像の原理を用いてもよい。)

(4) 区間 $[0,1]$ 上の境界値問題

$$\begin{cases}-u''(x)+u(x)=f(x) & (x\in(0,1)),\\ u(0)=u(1)=0\end{cases}$$

を考える。ここで f,u は 区間 $[0,1]$ 上の滑らかな関数であるとする。このとき、

$$u(x)=\int_0^{1}G_2(x,y)f(y)dy$$

であるようなグリーン関数 $G_2(x,y)$ を求めよ。

第2問　物理学（1）

量子力学においては，有限な領域に束縛されて運動する粒子の可能なエネルギー準位は，離散的な値を取る．同一エネルギー準位の独立な状態が複数個存在するとき，その準位は縮退していると言う．縮退を系の対称性にもとづき説明できる場合がある．

(1) 対称性から説明がつく縮退の例を一つあげて，簡潔かつ具体的にその内容を説明せよ（3行程度）．ただし，下の設問に出てくる例そのものをここに述べるのは認めない．

1個の粒子（質量 m，スピン 1/2）が，調和振動子型（角振動数 ω）の力およびスピンに依存する力を同時に受けて，1次元の直線上（位置座標 x）を運動しているとする．この系のエネルギー固有状態は，2成分の波動関数

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} \psi_+(x) \\ \psi_-(x) \end{pmatrix} = \psi_+(x) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(x) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

によって表され，ハミルトニアンは

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \Big(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\Big)I, \quad H_1 = (ax+b)\sigma_1$$

であるとする．$p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ は運動量演算子，a, b は時間や座標によらない定数パラメーター，I はスピン自由度に関する 2×2 単位行列 $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$，$\sigma_1$ はパウリ行列　$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$，　$\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$，　$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ の x-成分（第1成分）である．また，スピンを無視したとき（つまり，$a = b = 0$ で波動関数が1成分）の1次元調和振動子のエネルギー固有波動関数を，エネルギー準位に基底状態から順に $n = 0, 1, 2, \ldots$ と番号を付して $f_n(x)$ とおく．

(2) H と σ_1 は同時に対角化できる．$\sigma_1^2 = I$ であるため，σ_1 の固有値は ± 1 である．それぞれの固有値に対応する σ_1 の固有波動関数の一般形を与えよ．

(3) $a \neq 0, b = 0$ のとき，すべてのエネルギー準位は2重に縮退している．

(a) エネルギー固有状態を表す（2成分）波動関数 $\Psi(x)$ を $f_n(x)$ を用いて表し，対応するエネルギー固有値を与えよ．

(b) P を座標反転（$x \to -x$）を引き起こす演算子（$P\Psi(x) = \Psi(-x)$）とする．ハミルトニアンは，演算子 $P_2 = \sigma_2 P, P_3 = \sigma_3 P$ と交換可能であることを示せ．この性質にもとづき2重の縮退を説明せよ．

(4) 次に，$a = 0, b > 0$ のとき，b をある値 b_0 に選ぶと，基底状態だけは縮退しないが，励起状態はすべて2重に縮退する．このとき，c をある正定数としてハミルトニアンは演算子 $Q = p\sigma_2 + cx\sigma_3$ と交換可能である．

(a) b_0 と c を求めよ．また，$H = Q^2/2m$ が成り立つことを示せ．

(b) 基底状態の波動関数 $\Psi_0(x)$ は，$Q\Psi_0 = 0$ を満足することを示し，Ψ_0 を求めよ．

(c) 縮退の性質を Q の性質により説明せよ．

平成19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）その1

あるボース気体を低温に冷却すると，温度 T_c 以下でボース – アインシュタイン凝縮と呼ばれる現象が起きる．３次元空間の体積 V の箱の中に閉じ込められたスピン 0，質量 m の非相対論的粒子からなる理想ボース気体について，この現象を考察しよう．

(1) 1粒子状態 i の1粒子エネルギーを ϵ_i，状態 i を占める粒子数を n_i とすると，ある量子力学的にミクロな状態の全エネルギー E と粒子数 N は，それぞれ $E=\sum_i \epsilon_i n_i$，$N=\sum_i n_i$ と表される．温度 T，化学ポテンシャル μ が与えられたとき，グランドカノニカル分布の大分配関数 $\Xi(T,\mu)$ は

$$\Xi(T,\mu)=\sum_N \sum_{\mathcal{J}(N)} \exp\left(-\beta(E_{\mathcal{J}(N)}-\mu N)\right)$$

で与えられる．ここで，β は k_{B} をボルツマン定数として $\beta=1/k_{\mathrm{B}}T$，$E_{\mathcal{J}(N)}$ は粒子数が N のときのミクロな状態 $\mathcal{J}$ のエネルギー，$\sum_{\mathcal{J}(N)}$ は粒子数が N のときに可能な全てのミクロな状態 $\mathcal{J}$ に関する和を意味する．この大分配関数を各1粒子状態ごとに決まる T,μ の関数 $X_i(\epsilon_i;T,\mu)$ を用いて，

$$\Xi(T,\mu)=\prod_i X_i(\epsilon_i;T,\mu)$$

と表せることを示し，その $X_i(\epsilon_i;T,\mu)$ を求めよ．

(2) グランドカノニカル分布での平均粒子数 $\overline{N}$ は，ボース分布関数

$$f(\epsilon;T,\mu)=\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1}$$

を用いて，

$$\overline{N}=\sum_i f(\epsilon_i;T,\mu) \qquad \text{(i)}$$

と1粒子状態の和で表せることを示せ．

(3) 式 (i) を用いて，化学ポテンシャル μ と平均粒子数 $\overline{N}$ の関係を考えよう．体積 V は十分大きいとして，以下の設問に答えよ．

(a) この理想ボース気体の化学ポテンシャル μ の取り得る値の範囲は $\mu \leq 0$ である．その理由を説明せよ．

第3問　物理学（2）その2

(b) まず，式 (i) の和は全エネルギー領域において，1粒子エネルギー状態密度 $D(\epsilon)$ を用いて積分で表せるとしよう．この仮定のもとで，関数 $F(\alpha)$ を

$$F(\alpha) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\alpha}-1}dx$$

とおいて，平均粒子数 $\overline{N}$ は

$$\overline{N} = K(\beta)F(\beta\mu) \qquad \text{(ii)}$$

の形に書ける．$K(\beta)$ を求めよ．ただし，3次元理想気体の状態密度 $D(\epsilon)$ は

$$D(\epsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon}$$

で与えられる．ここで $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割った定数である．

(c) 化学ポテンシャル μ の温度依存性を (b) の式 (ii) から求めることを考える．式 (ii) の左辺の平均粒子数 $\overline{N}$ は温度に依らず一定としてよい．一方，右辺の $K(\beta)$，$F(\beta\mu)$ は温度の関数であり，また $F(0)$ は有限値をとる．これらに注意すると，ある温度 T_c より低温では式 (ii) を満たす化学ポテンシャルは存在しないことがわかる．この温度 T_c を求めよ．

(d) (c) のように T_c 以下で式 (ii) より化学ポテンシャルが決まらなかったのは，(b) の仮定において，最低エネルギーの寄与が正しく考慮されていなかったためである．そこで，最低エネルギー状態を占める平均粒子数 $\overline{n_0}$ を式 (ii) に加えて，

$$\overline{N} = \overline{n_0} + K(\beta)F(\beta\mu)$$

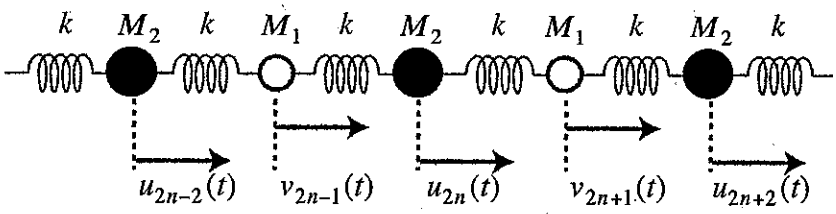
の形に書けるとする．このとき，T_c 以下の温度で $\overline{n_0}$ は有限の値をとらなければならない．$\overline{n_0}$ の温度依存性を $\overline{N}$，T，T_c を用いて表せ．この $\overline{n_0}$ の振舞いがボース－アインシュタイン凝縮の特徴である．

(4) 化学ポテンシャルの温度依存性を簡単な説明とともに図示せよ．

平成19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）

図のように，質量 M_1 と M_2 の２種類の原子（$M_1 < M_2$）が，ばね定数 k のばねを介して，一定間隔 a で並んでいる１次元格子を考える．$2n$ および $(2n+1)$ 番目の原子の平衡位置からの変位をそれぞれ $u_{2n}(t)$ および $v_{2n+1}(t)$ として以下の設問に答えよ．ただし，原子は全部で $2N$ 個あり，変位は１次元方向のみを考えればよい．また，N は十分大きく，周期的境界条件が成り立つとせよ．



(1)　$u_{2n}(t)$，$v_{2n+1}(t)$ のしたがう運動方程式を書き下せ．

(2)　$u_{2n}(t)$ および $v_{2n+1}(t)$ がともに波数 q と角振動数 ω で指定される平面波型の解 $u_{2n}(t) = A\exp[2niaq - i\omega t]$，$v_{2n+1}(t) = B\exp[(2n+1)iaq - i\omega t]$（$A$, B は定数）をもつとして，分散関係（ω を q の関数として表した関係）が，行列式で表した方程式

$$\begin{vmatrix} M_1\omega^2 - 2k & 2k\cos qa \\ 2k\cos qa & M_2\omega^2 - 2k \end{vmatrix} = 0$$

の解で与えられることを示せ．

(3)　q の取り得る値を求めよ．ただし，$|q| \le \dfrac{\pi}{2a}$ となるよう留意せよ．

(4)　(2)の解は，２つの振動モード ω_+ および ω_- を与える（$\omega_+ > \omega_-$）．分散関係を図示せよ．

(5)　(a)　$q \to 0$ の極限において２つの振動モードに対応する原子の動きを調べ，その様子を図示せよ．振動の振幅は，１次元方向と垂直な方向に表示せよ．

(b)　$d\omega/dq$ を $q \to 0$ の極限で求めよ．また，その物理的な意味を答えよ．

(c) ２種の原子が正負のイオンであるとき，光と強く相互作用するのは ω_+ と ω_- のどちらのモードであるかを答え，その理由を述べよ．また，もう一方の光とは強く相互作用しないモードの分散を調べるには，どのような実験をしたらよいかを記せ．

(6)　(a)　間隔 a で規則的に並んだ $2N$ 個の質量 M の同種原子からなる１次元格子（ばね定数 k）の分散関係は，$\omega = 2\sqrt{\dfrac{k}{M}}\sin\left|\dfrac{qa}{2}\right|$ となることを示せ．ただし，$|q| \le \dfrac{\pi}{a}$．

(b)　(1)－(5)の２種原子格子において $M_1 \to M$，$M_2 \to M$ の極限における分散関係を調べ，図示せよ．

(c)　(6)(a)と(6)(b)の結果を比較し，両者の関係を論ぜよ．

平成19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）

物質中を流れる電流は，電子または正孔（ホール）によって運ばれると考えられる．これらを総称してキャリヤー（電流の担い手）という．キャリヤーが電子か正孔かを判定することを考えよう．ここでは一種類のキャリヤー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，キャリヤーの電荷を q (電子 : $q<0$，正孔 : $q>0$)，質量を m （電子，正孔いずれに対しても正の量)，密度を n とせよ．

(1) (a) 電流密度を $\boldsymbol{j}$, 速度を $\boldsymbol{v}$ としたとき，$\boldsymbol{j}=nq\boldsymbol{v}$ となることを示せ．

(b) キャリヤーは散乱をうけるため電場 $\boldsymbol{E}$ からもらったエネルギーを失なう．散乱の効果が速度ベクトル $\boldsymbol{v}$ に比例する抵抗力 $-m\boldsymbol{v}/\tau$ で表現できるとして，このときの τ の意味を説明せよ．

(c) キャリヤーに対する運動方程式を書き下せ．定常状態での解を求めることにより，オームの法則 $\boldsymbol{j}=\sigma_0\boldsymbol{E}$ が成り立つことを示し，σ_0 を求めよ．

(2) この設問ではキャリヤーの散乱は考えなくてよい．

(a) 初速度 $\boldsymbol{V}=(V_x,\ V_y,\ 0)$ で運動しているキャリヤーに，運動方向に垂直に静磁場 $\boldsymbol{B}=(0,\ 0,\ B)$ がかけられたとき，キャリヤーの速度を $\boldsymbol{v}=(v_x,\ v_y,\ 0)$ として，運動方程式を書き下せ．

(b) この運動方程式を解くことを考えよう．そこで，$v_\pm\equiv v_x\pm iv_y$ を定義して，運動方程式を $v_\pm$ についての方程式に書きなおし，その意味を説明せよ．運動方程式を解き，キャリヤーがどのような運動をするか述べよ．

(3) (a) 次に，静磁場に垂直に交流電場 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0e^{-i\omega t}$ ($\boldsymbol{E}_0=(E_x,\ E_y,\ 0)$) を加える．さらに，設問(1)(b)の散乱を受けるとして，この場合の運動方程式を書き下せ．

(b) 設問(3)(a)の運動方程式の解を，$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_0e^{-i\omega t}$ ($\boldsymbol{v}_0=(v_{0x},\ v_{0y},\ 0)$) の形に仮定し，設問(2)(b)と同様に，$v_\pm\equiv v_x\pm iv_y$，$E_\pm\equiv E_x\pm iE_y$ を定義して，$v_\pm$ を求めよ．

(c) これよりキャリヤーの電気伝導度 $\sigma_\pm$ (ただし $j_\pm\equiv nqv_\pm=\sigma_\pm E_\pm$) が以下のようにあらわされることを示せ．

$$\sigma_\pm=\sigma_0\frac{1}{1-i(\omega\mp\omega_c)\tau}\qquad\text{(複号同順)}$$

ただし，$\omega_c=qB/m$ である．

(d) $\omega_c\tau$ が1に比べて十分大きい場合，十分小さい場合について，$|\sigma_\pm/\sigma_0|$ を ω の関数として図示せよ．

(e) $\omega_c\tau\gg1$ の条件が満たされるためには，実験的にどのような状況であればよいか．

(f) いままで議論してきた現象を利用すると，物質中のキャリヤーが電子であるのか，正孔であるのかを実験的に区別することができる．どうすればよいか述べよ．

第6問　化学（1）その1

図1に示すように，二酸化炭素(CO_2)と二酸化窒素(NO_2)はともに酸素原子を2個含む3原子分子であるが，電気的・磁気的・化学的性質が著しく異なる．これらの分子について下記の問に答えよ．なお必要なら，以下の値を用いよ．

電気素量：$e = 1.6\times10^{-19}$ C，気体定数：$R = 8.3$ J K^{-1} mol^{-1}

$\sin 67° = 0.92$，$\cos 67° = 0.39$，$\tan 67° = 2.36$

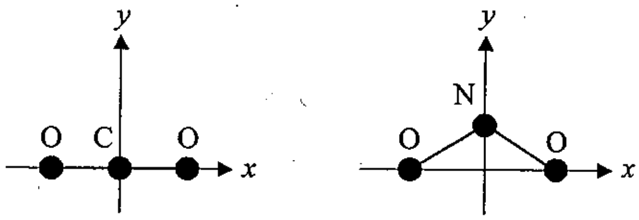


図1. CO_2とNO_2分子の平衡構造

(1) CO_2は無極性分子であるが，NO_2は極性分子である．この違いを対称性の立場から論じよ．

(2) NO_2分子の電気双極子モーメントは，大きさが1.3×10^{-30} C m であり，図1の$+y$軸方向を向いている．窒素原子から酸素原子への電荷の移動量を計算せよ．

(3) CO_2分子において並進運動，回転運動，振動運動の自由度はそれぞれいくつか．また，気相CO_2分子の定積熱容量は298 K で 29 J K^{-1} mol^{-1}である．この値はエネルギー等分配則から予想される値と一致するか？　一致しない場合にはその理由を簡潔に述べよ．

(4) CO_2分子のπ軌道を図2に示す．これらの軌道はC 2pおよびO 2p軌道からなり，各々2重に縮重している．$1\pi_u$軌道よりエネルギーの低い領域には7個のσ軌道があることを考慮して，基底状態におけるCO_2分子のπ電子配置を$(1\pi_u)^2(1\pi_g)^0(2\pi_u)^0$のように記せ．また$CO_2$分子の最高被占軌道(HOMO)から電子を取り去ると，CO_2分子にはどのような構造変化が見込まれるか，理由とともに述べよ．

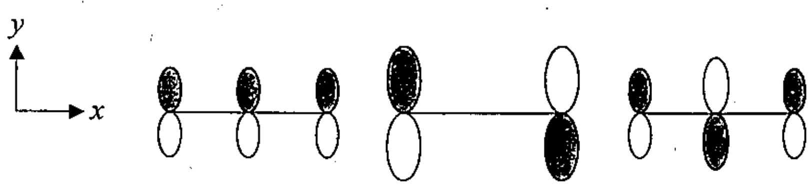


図2. CO_2分子のπ軌道

第6問　化学（1）その2

(5) NO_2 分子は常磁性であり，図 3 に示すような半占軌道(SOMO)をもつ．この軌道は CO_2 分子の $2\pi_u$ 軌道のひとつに対応するものであるが，NO_2 分子が屈曲型の構造をとるため，N 2s 軌道が大きく寄与している．この特徴を考慮して，2 個の NO_2 分子が結合してできる四酸化二窒素(N_2O_4)の分子構造を予測せよ．なお，N_2O_4 は平面分子であり，反磁性であることが知られている．

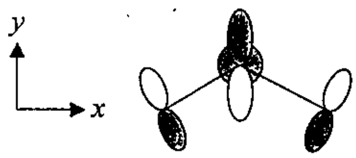


図 3. NO_2 分子の半占軌道

(6) ある温度領域では，気相の N_2O_4 分子は次式に従って気相の NO_2 分子と平衡に達する．圧平衡定数 K_p を，N_2O_4 の解離度 x と全圧 P を用いて表せ．

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

第7問　化学（2）その1

元素あるいは元素単体の性質は、周期表の周期あるいは族の中で単調に変化するものとそうでないものがある．次の表は 10 種類の元素（イ～ヌ）の種々の性質を示したものである．イ～ヌは，Li および Be から始まる 1 族と 2 族の第 2 周期から第 6 周期の元素である．表は単体の密度の大きさの順に並べたものであり，1 族と 2 族の元素は入り混じっている．

元素	密度/g cm^{-3}	融点/℃	原子半径/Å	イオン化エネルギー/kJ mol^{-1} 第一	イオン化エネルギー/kJ mol^{-1} 第二
イ	0.53	180	1.52	520	7298
ロ	0.86	64	2.27	419	$\boxed{c}$
ハ	0.97	98	1.54	$\boxed{a}$	4562
ニ	1.53	39	2.48	403	2632
ホ	1.55	839	1.97	$\boxed{b}$	1145
ヘ	1.74	649	1.60	738	1451
ト	1.85	1278	1.13	899	1757
チ	1.87	28	2.65	376	2422
リ	2.54	769	2.15	549	$\boxed{d}$
ヌ	3.60	729	2.17	503	965

問 (1) から (4) に答えよ．

(1)　水素を除く 1 族および 2 族元素の元素記号，日本語名，英語名を，周期表の上から順に第 6 周期まで全て記せ．例：H　水素　hydrogen.

(2)　イ～ヌに相当する元素の種類を元素記号で記せ．また，そのように帰属した根拠を説明せよ．元素記号が不明の場合は族番号と周期で示してもよい．例：Li, 1–2；Be, 2–2.

(3)　次ページのグラフ用紙を用いて適当なグラフを作成し，第一および第二イオン化エネルギーの空欄 $\boxed{a}$ ～ $\boxed{d}$ に入る値を予測せよ．解答用紙には作成したグラフの概略も併せて示すこと．

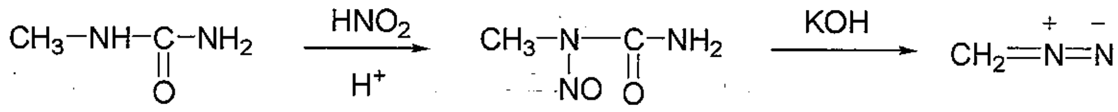
(4)　1 族内での変化の方向と 17 族内での変化の方向が逆になるような性質がある．その性質を述べ，なぜ逆になるかを簡単に説明せよ．

第７問　化学（２）その２

第８問　化学（３）その１

ジアゾ化合物 $RR'CN_2$ は多様な反応性をもち，有機合成化学において有用な化合物であるのみならず，その鋭敏な光感応性を利用してフォトレジスト材料などにも用いられている．ジアゾ化合物の合成と反応性に関する以下の問題Ⅰ～Ⅲに答えよ．

Ⅰ．最も簡単なジアゾ化合物はジアゾメタン CH_2N_2 である．ジアゾメタンは式(1) に示した経路によって合成される．



式(1)

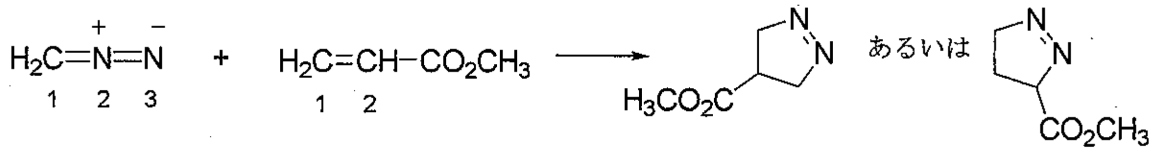
(A)　反応(B)　構造(C)

(1) 尿素誘導体(**A**)は尿素 NH_2CONH_2 とメチルアミン CH_3NH_2 から合成できる．この反応の機構を示せ．

(2) 反応(**B**)では，系内に発生した二原子化学種が反応に関与している．その化学種の化学式を書け．また，その化学種と等電子構造をもつ化合物の分子式を書け．

(3) ジアゾメタンの構造式は，一般に構造(**C**)のように描かれるが，実際は，炭素原子および窒素原子がオクテット則を満たしたもうひとつの極限構造式(**D**)との共鳴混成体として存在する．**D** の構造式を書け．

Ⅱ．ジアゾ化合物 $RR'C{=}N^+{=}N^-$ はアルケン $CH_2{=}CH\text{-}Z$ と付加環化反応して，五員環化合物を与える．この際，２種類の異性体が生成する可能性があるが，一方の異性体が選択的に得られることが多い．ジアゾメタンとアクリル酸メチルとの反応について，下表に示したそれぞれの π 軌道に関する最高被占軌道と最低空軌道のエネルギーと原子軌道係数を参考にして，異性体(**E**)，(**F**)のいずれが主生成物になるかを予想せよ．そう判断した理由も述べよ．



異性体(**E**)　異性体(**F**)

	エネルギー (eV)	原子軌道係数 C1	N2	N3
最高被占軌道	−9.23	0.79	0.14	−0.60
最低空軌道	0.88	0.51	−0.69	0.51

ジアゾメタン

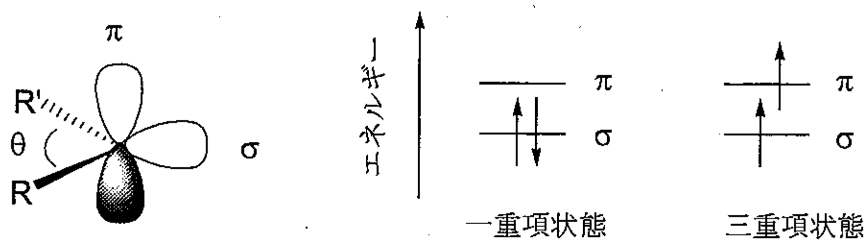
	エネルギー (eV)	原子軌道係数 C1	C2
最高被占軌道	−11.07	0.65	0.66
最低空軌道	−0.08	0.67	−0.49

アクリル酸メチル

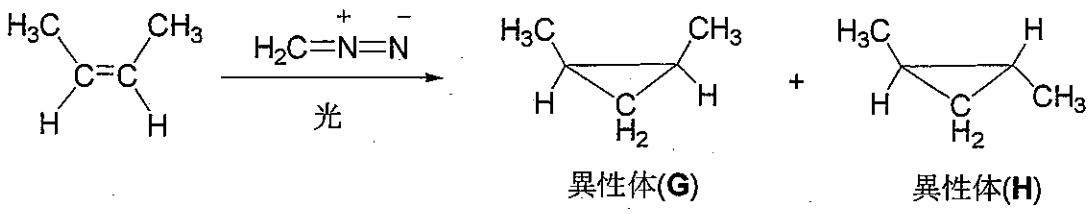
第8問　化学（3）その2

III. ジアゾ化合物 RR'CN$_2$ を加熱するか光を照射すると，窒素 N$_2$ を放出して，カルベンとよばれる二価炭素化学種 RR'C: が生成する．

(1) カルベンの電子状態を，下図に示した σ と π の2個の軌道に2個の電子を配置することによって記述するものとする．カルベンは，一重項状態と，一中心ビラジカルとしての反応性を示す三重項状態をとることができる．それぞれの状態のカルベンでは二価炭素の結合角 θ が異なっており，一重項カルベンの θ は三重項カルベンの θ より小さい。この理由を説明せよ。



(2) カルベンをアルケンの存在下に発生させると，付加環化反応が進行して，三員環化合物が得られる．*cis*-2-ブテンの存在下，ジアゾメタン CH$_2$N$_2$ の光照射によってカルベン CH$_2$: を発生させると，1,2-ジメチルシクロプロパンが得られたが，下記のように，発生させたカルベンの電子状態に依存して異性体比は著しく異なった．カルベンの電子状態によって，異性体比が異なった理由を説明せよ．



カルベンの電子状態	生成比 (%) 異性体(G)	異性体(H)
一重項状態	99	1
三重項状態	67	33

(3) カルベンは一般に室温溶液中では極めて反応性の高い化学種であるが，二価炭素原子に窒素原子が結合したカルベン(R$_2$N)$_2$C: は，室温で単離可能なほど安定となる．窒素原子が結合することによってカルベンが安定化する理由を説明せよ．

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）以下の問題 I，II に答えよ．

I. 分子のスペクトルに関する以下の問に答えよ．

(1) O_2，N_2，HF，CO，HCCH，CH_4，CH_3F のうち純回転スペクトルの観測が可能なものを挙げよ．
(2) 分子の純回転スペクトルが観測可能であるための条件を示せ．
(3) 上の分子の中で赤外の振動スペクトルの観測が可能なものを挙げよ．
(4) CS_2 は対称中心を持つ直線3原子分子であり，変角振動，対称伸縮振動，反対称伸縮振動の3つの振動モードをもつ．それらを図示せよ．また，縮重のある振動モードはどれか．
(5) このうち，赤外の振動スペクトルの観測の出来ない振動モードを挙げ，その理由を説明せよ．
(6) CS_2 で赤外の振動スペクトルが観測の出来ないモードの振動数は，どのような分光法によって決定できるか．
(7) アセチレン分子の振動の自由度は幾つか．このうち，縮重のある振動モードは幾つあるか．

第9問　化学（4）その2

II.　2原子分子の回転エネルギーは，剛体回転子近似の下では以下の式で表される．

$$E_J = hcBJ(J+1)$$

ここで B は波数単位で表した回転定数，J は回転の量子数，h はプランク定数であり，c は光速度である．また，以下の問題でボルツマン定数を k_B とする．これに関連して以下の問に答えよ．

(1) 量子数 J の回転状態の縮重度を示せ．

(2) 分子の回転定数は，実験により高い精度で決定できる．2原子分子の回転定数から分子に関するどのような情報を得ることができるか．

(3) 2原子分子の回転の分子分配関数を状態和の形で示せ．

(4) 分子数 N の系が温度 T の熱平衡にあるとき，特定の J の回転状態に分布している分子数を表す式を示せ．回転の分子分配関数を q とせよ．

(5) (4)で得られた式から分布数が最も多くなる $J = J_{max}$ を与える式を求めよ．

(6) 2原子分子 CS の回転定数は 0.82 cm^{-1} である．300 K で J_{max} は幾つになるか．ただし，$k_B/hc = 0.695$ cm^{-1} K^{-1} である．

(7) 2原子分子の回転遷移の選択則を示し，CS 分子の最も長波長の吸収を与える電磁波の波長を二桁の精度で求めよ．

第9問　化学（4）その3

B（無機化学選択問題）

ハウスマン鉱（Mn_3O_4）に関する以下の問 I およびIIに答えよ．

I．ハウスマン鉱の結晶構造は，スピネル型構造を基本としている．スピネル型構造の一般組成は AB_2O_4（A は+2 価の金属イオン，B は+3 価の金属イオン）であり，O^{2-}イオンが面心立方格子（立方最密構造）をつくり，全金属イオンの 1/3 が O^{2-}イオン 4 個に囲まれた四面体型の隙間を，残りの 2/3 が O^{2-}イオン 6 個に囲まれた八面体型の隙間を占めている．なお，スピネル型構造には正スピネルと逆スピネルの 2 種類がある．すべての A が四面体型の隙間を，すべての B が八面体型の隙間を占めるものを正スピネルという．一方，半分の B が四面体型の隙間を，すべての A と残り半分の B が八面体型の隙間を占めるものを逆スピネルという．以下の問(1)から(5)に答えよ．

(1) 正八面体 6 配位構造（Oh）および正四面体 4 配位構造（Td）の結晶場によって分裂した d 軌道のエネルギーダイアグラムを，それぞれ図示せよ．図には d 軌道の名称（d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}）も記入すること．また，それぞれにおける d 軌道の結晶場分裂の幅をΔ_{Oh}, Δ_{Td} とすると，Δ_{Td} は Δ_{Oh} の何倍の大きさであるか答えよ．

(2) 正八面体 6 配位構造の結晶場により分裂した d 軌道への電子配置を，Mn^{2+}および Mn^{3+}の場合について，それぞれ図示せよ．また，結晶場の安定化エネルギーを，分裂幅 Δ_{Oh} を単位として，それぞれについて求めよ．なお，スピン状態はすべて高スピンとせよ．Mn は，原子番号 25，第 4 周期，第 7 族の元素である．

(3) 正四面体 4 配位構造の結晶場により分裂した d 軌道への電子配置を，Mn^{2+}および Mn^{3+}の場合について，それぞれ図示せよ。また，結晶場の安定化エネルギーを，分裂幅 Δ_{Td} を単位として，それぞれについて求めよ．なお，スピン状態はすべて高スピンとせよ．

(4) ハウスマン鉱は，正スピネルと逆スピネルのどちらの構造をとると考えられるか，Mn イオンの結晶場の安定化エネルギーより判定せよ．四面体型の隙間を占める Mn イオンは O^{2-}による正四面体 4 配位構造の結晶場に，八面体型の隙間を占める Mn イオンは O^{2-}による正八面体 6 配位構造の結晶場におかれているものと考えよ．また，スピン状態はすべて高スピンとせよ．

第9問　化学（4）その4

(5) スピネル型構造は，等軸晶系（立方晶系）に属し，たいへん高い対称を持つ構造であるが，実際のハウスマン鉱の結晶構造は，スピネル型構造と同形ではあるものの，正方晶系に属し，少し歪んだ構造となっている．この歪みの生じる原因について Mn イオンの電子配置にもとづいて考察せよ．

II．金属酸化物の還元法のひとつにテルミット法がある．これは，Al が金属酸化物を還元し，自身は Al_2O_3 となる反応を利用するもので，金属酸化物に混ぜた Al 粉末に点火することでおこなう．以下の問(1)から(3)に答えよ．

(1) テルミット法によりハウスマン鉱 Mn_3O_4 を還元して金属 Mn にする化学反応式を記せ．

(2) 300 K における Mn_3O_4 および Al_2O_3 の標準生成エンタルピーと標準生成ギブズエネルギーを下に示す．これらより，Mn_3O_4 および Al_2O_3 の標準生成エントロピーを求めよ．

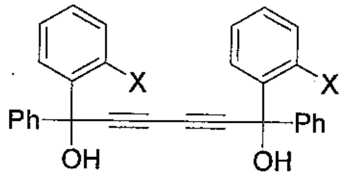
	ΔH°_f / kJ mol^{-1}	ΔG°_f / kJ mol^{-1}
Mn_3O_4	−1388	−1283
Al_2O_3	−1676	−1582

(3) 前問のデータにもとづいて，テルミット法でハウスマン鉱から金属 Mn を得ることができるかどうか，熱力学的に検討せよ．なお，標準生成エンタルピーおよび標準生成エントロピーは温度に依存せず一定値をとるものとする．

第９問　化学（４）その５

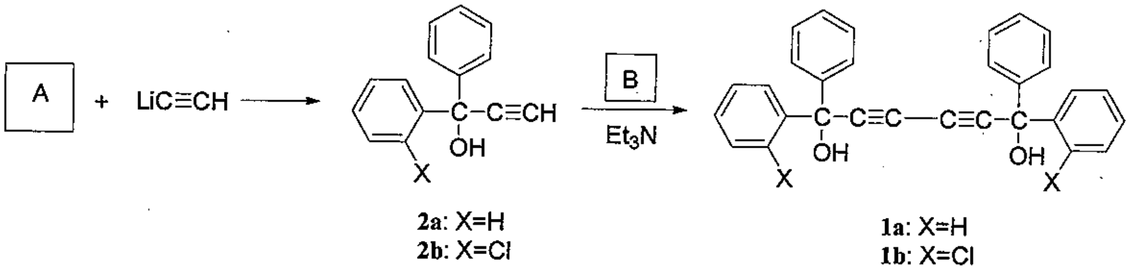
C（有機化学選択問題）

直線上の分子骨格の両端にヒドロキシ基と嵩高い置換基をもつ分子は，包接体（ホストゲスト）結晶を与えやすいと言われている．この指針に沿って設計されたジオール **1a** および **1b** は，実際にホストとしてすぐれた分子であることがわかった．これらの化合物に関する実験の記述 i) – v)を読んで，問(1) – (5)に答えよ．



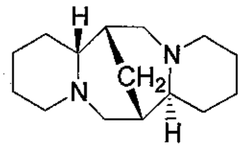
1a: X=H, **1b**: X=Cl

i) ジオール **1a** および **1b** は，反応式(1)にしたがって合成した．



(1)

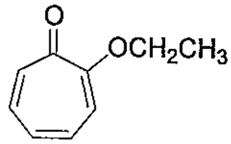
ii) アルコール **2b** は，(±)-体として生成する．光学分割するため，このラセミ体とキラルな塩基(–)-スパルテインをアセトン中で混合溶解し，室温で放置したところ，**2b** との分子錯体（成分比 1:1）が結晶として得られた（収率 51%）．これを希塩酸で分解すると，(–)-**2b** が鏡像体過剰率 55%で得られた（収率 51%）．



(–)-スパルテイン

iii) 分子錯体の単結晶の一つについて X 線結晶解析を行ったところ，結晶中に存在する **2b** は，一方の鏡像異性体だけであることがわかった．

iv) (–)-**1b** とトロポロン誘導体 **3** を炭化水素溶媒中で混合溶解し，室温で放置したところ，(–)-**1b** と **3** との分子錯体 (成分比 1:1) が結晶として得られた．X 線結晶解析を行ったところ，両分子は分子間水素結合を形成し，ホスト分子が空隙にしっかりと取り込まれていることがわかった（図 1）．



3

第９問　化学（４）その６

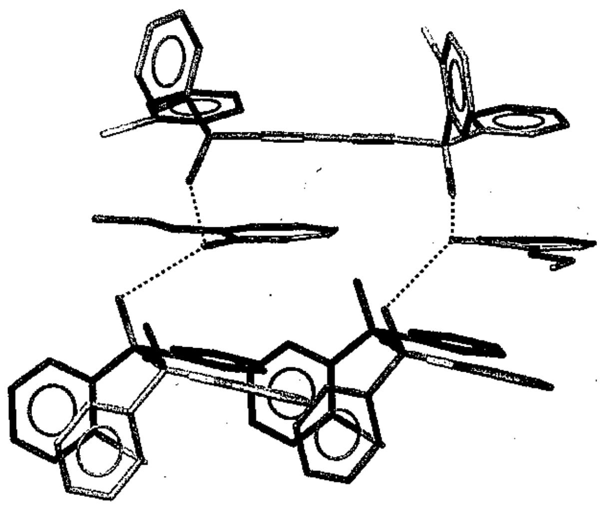
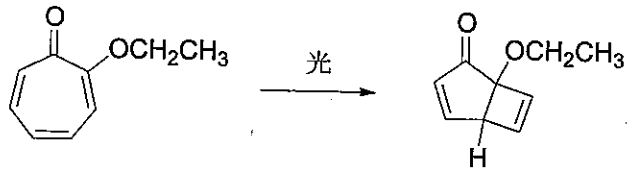


図 1　(−)-**1b** と **3** との分子錯体の結晶構造．破線は分子間水素結合を表す．

v)　この結晶に紫外光を照射したところ，二環式エノン **4** の一つの立体異性体だけが得られた．



3　　　　**4**

(1) 実験 i)について，反応式(1)中の A に該当する構造式を記せ．また，B に該当する試薬名ないし化学式を記せ．

(2) 実験 ii)で得られた **2b** と(−)-スパルテインの分子錯体の結晶中には，(+)-**2b** と(−)-**2b** とがそれぞれ何%ずつ存在しているか．

(3) 実験 iii)によると，ある一粒の単結晶中に含まれる **2b** は，一方の鏡像異性体だけである．しかし，実験 ii)の光学分割では，鏡像体過剰率は 100%に達していない．この結果は，どのように考えれば説明できるか．

(4) 化合物 **3** の溶液に紫外光を照射すると，4π 電子環状反応によって閉環体 **4** が生成する．この反応が Woodward-Hoffmann 則に従うとすると，どのような立体異性体が生ずるか．鏡像異性体も含めて，生成可能な立体異性体を構造式で示せ．

(5) 実験 v)において一つの立体異性体だけが得られた理由を述べよ．

平成19年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系　　専門科目

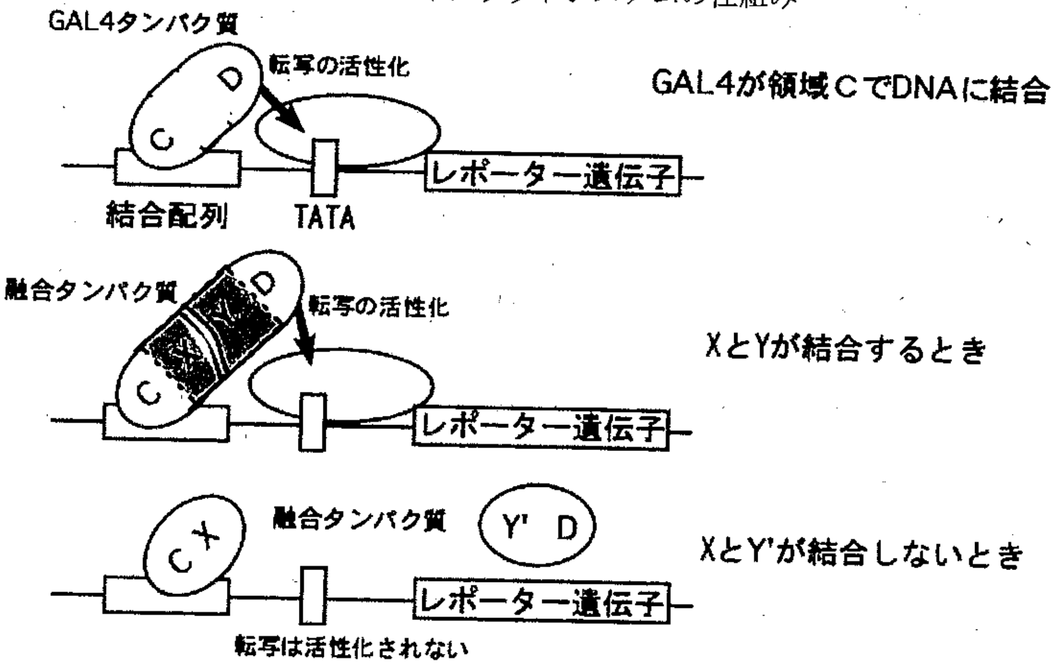
第10問　生物学　その１

次の文Ｉ、IIを読み、以下の問に答えよ。

［文Ｉ］　酵母は、真核生物であるが増殖が速く、古典遺伝学から分子遺伝学へと格好の研究材料としての地位を築いてきた。また、遺伝子導入による形質転換系が確立している。このような理由で、酵母は、さまざまな遺伝子の機能解析のために『生きた微小試験管』として活用されるようになった。タンパク質どうしの相互作用を調べるツーハイブリッドシステム（two hybrid system）は、相互作用分子を同定するために多用されている。酵母の転写活性化因子であるGAL4タンパク質は、DNAに結合する領域Ｃと転写を活性化する領域Ｄに分断することができる。ツーハイブリッドシステムでは、領域Ｃを発現できるプラスミドにタンパク質Ｘの遺伝子を、領域Ｄを発現できるプラスミドにタンパク質Ｙの遺伝子を組み込む。組み込んだ遺伝子産物がGAL4タンパク質の領域ＣおよびＤとの融合タンパク質として酵母の中で発現し、ＸとＹが結合したときに転写活性化因子の機能が発揮され、レポーター遺伝子が転写される（図）。ここで、Ｘと相互作用する未知の分子を探索するときは、Ｙの遺伝子としてcDNAや断片化された染色体DNAを用い、融合タンパク質を発現できるライブラリーを作成する。

*ライブラリーとは、cDNAや染色体DNAなどから調製したDNA断片の集団をプラスミドやファージなどのベクターに組み入れてクローン化したものである。ライブラリーの大きさは組み入れたDNA断片の数（クローンの数）で示される。

図　ツーハイブリッドシステムの仕組み



［文II］　ツーハイブリッドシステムを利用して、ヒト血管内皮細胞のカルシウム結合タンパク質（分子量２万、名称A4）と結合するタンパク質を探索する実験をおこなった。(ア) <u>Ｘの遺伝子としてA4遺伝子をもちいた。</u>次に、(イ) <u>Ｙの遺伝子として領域Ｄ遺伝子の下流にヒト由来のcDNAを挿入した。</u>cDNAを挿入したプラスミドを酵母に導入して、レポーター遺伝子を発現している酵母を単離した。単離した酵母からプラスミドを回収し、組み込まれていたcDNAの塩基配列を調べた。このcDNAは180塩基の長さがあり、データベース検索によって、あるプロテアーゼ（分子量５万、名称M2）をコードする遺伝子の一部であることが判明した。

（次ページにつづく）

平成19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　生物学　その２

問１　文Ⅰに関連して小問に答えよ。

（１）次の15項目を（a）酵母と哺乳動物が共通してもっているが大腸菌にはないもの、（b）酵母と大腸菌に共通して存在するが哺乳動物にはないもの、（c）酵母、哺乳動物そして大腸菌のいずれにもあるもの、（d）前出の（a）－（c）以外のものに分類し，「16. a、17. b」のように記号で答えよ。

１．イントロン（介在配列）、　２．細胞壁、　３．tRNA、　４．デオキシリボヌクレアーゼ、
５．リボソーム、６．ミトコンドリア、　７．ゴルジ体、　８．小胞体、　９．葉緑体、
10. 環状DNA、11. サイトカイン、　12. ホメオボックス、13. 転写後修飾、
14. メッセンジャーRNA、15. 鞭毛

（２）領域Dによって転写の活性化がおこったときに図のTATAに結合する酵素は何か。

問２　宿主として用いる酵母の遺伝的変異で、本実験に必要不可欠なものは何か。次の中からひとつを選び番号で答え、その理由を簡潔に記せ。

１．GAL4の領域C欠失変異、　２．GAL4の領域D欠失変異、　３．プロテアーゼ欠失変異、
４．ウラシル非要求性変異、　５．高カルシウムイオン濃度感受性変異、
６．ヒスチジン要求性変異、　７．M期促進因子欠失変異

問３　文Ⅱの下線部（ア）において、Xの遺伝子としてA4遺伝子を導入する際の実験方法として誤った記載を含む文章はどれか。すべて選び番号で答えよ。誤りがないときは０と記せ。

１．融合タンパク質を効率よく発現させるために、領域C遺伝子の後に終止コドンをおき、フレームシフトがおこらないようにスペーサーを入れてA4遺伝子を組み込む。
２．組み込むA4遺伝子は、cDNAではなく、染色体遺伝子のほうが融合タンパク質の発現が高くなって良い。
３．A4の抗体をもっているならば、これを用いて融合タンパク質が発現しているかどうか調べたほうが良い。
４．A4遺伝子を導入したプラスミドをもつ酵母に転写活性化能がないことを確認すべきである。
５．もしA4のアミノ末端が相互作用分子との結合に重要であるならば、領域C遺伝子の上流にA4遺伝子を組み込んでも良い。
６．A4をカルシウム結合型に保つために、塩化カルシウムを含む培地で酵母を生育させる必要がある。

問４　文Ⅱの下線部（イ）について次の小問に答えよ。

（１）本実験では、cDNAを調製するための鋳型となるメッセンジャーRNAはどの臓器・組織・細胞を材料にするのが最適か。ひとつ選んで番号で答えよ。

１．肝臓、２．骨髄、３．骨格筋、　４．白血球、　５．赤血球、　６．血小板、　７．海馬、
８．胎盤、　９．皮膚、　10. 腎臓、　11. へその緒、　12. 精巣

（２）本実験では、メッセンジャーRNAから合成した120万種類のcDNAを領域D遺伝子の下流に挿入してライブラリーを作った。この中で半数がタンパク質をコードする部分に対応すると仮定して、本来のヒトタンパク質が領域Dとの融合タンパク質として発現するのは計算上何個と期待されるか。理由をつけて答えよ。

（３）Yの遺伝子として、cDNAの代わりにヒトの染色体遺伝子を適度に断片化して領域D遺伝子の下流に挿入することも考えられる。この方法を採用したときに予想される問題点（短所）を２行程度で答えよ。

問５　文Ⅱにあるように、ツーハイブリッドシステムを用いて２つの遺伝子産物A4とM2の間に相互作用の可能性が示された。相互作用を実際に確かめるために、どのような生化学的実験をすれば良いか。５行程度で答えよ。

平成19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　宇宙地球科学

銀河回転に関する次の問いに答えよ。

(1) 銀河の回転速度を推定するために、水素原子から放射される波長 21 cm 輝線のドップラー効果を観測する。21 cm 線の放出の原理を簡単に説明せよ。

(2) 下の図に示したように、銀河中心 (点 O) からある程度離れた場所では、星 (太陽を含む) やガス (水素原子など) が $v_r = 220$ km/s の速度で銀河中心の周りを円運動している。いま、図中の点 S にある太陽と点 P にあるガスの視線方向の相対速度 v が 21 cm 線のドップラー効果から分かっているとする。この場合、

$$v = R_0 v_r \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \sin\theta$$

の関係があることを示せ。ここで、下図のように R_0 は銀河中心から太陽 (点 S) までの距離、R は銀河中心から観測したガス (点 P) までの距離、θ はガスの位置 (点 P) の銀径である。(ヒント： 三角形 OSP に正弦定理を適用するとよい。)

(3) 三角形 OSP に余弦定理を適用して、SP 間の距離 d、R、R_0、θ の間の関係を求めよ。

(4) d を既知の量 (R_0, θ, v, v_r) だけを使って表せ。

(5) 解が二つ以上ある場合に、そのがどのような意味を持つのかを説明せよ。さらに、具体例として、$\theta = 30$ 度、$v = 100$ km/s、$R_0 = 8$ kpc (キロパーセク：距離の単位) の場合に、距離 d を 1 桁の精度で求めよ。

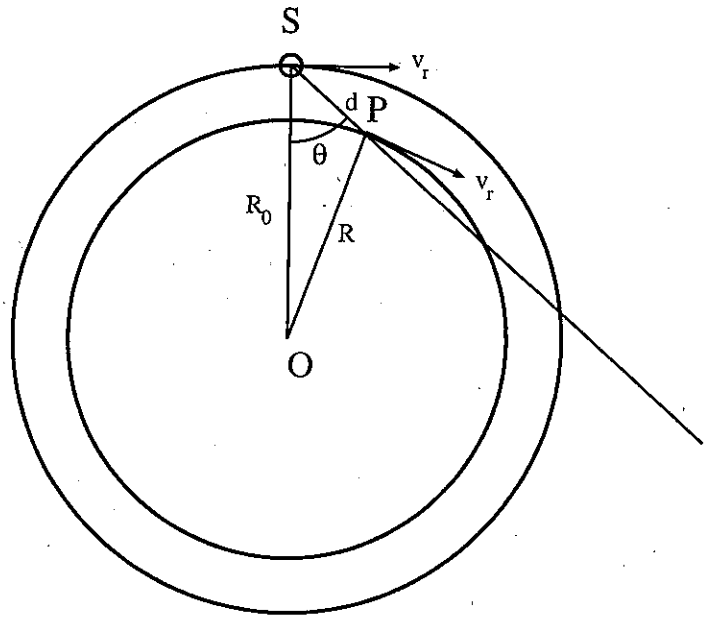


図 1: 銀河回転の模式図。O は銀河中心、S は太陽、P は水素原子 (ガス) の位置、v_r は回転速度。

第12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）「試験を受ける」ことは行為であるが、「くしゃみをする」や「あくびをする」ことは行為ではないと考えられる。では、こうした行為と非行為とはどのように区別されるだろうか。あなたの考えを述べなさい。

（B）16世紀から17世紀にかけて起こった「科学革命」について、コペルニクス、ガリレオ、ケプラー、ニュートンらの業績と意義に言及しながら、その歴史的プロセスを説明しなさい。

第13問　科学史・科学哲学（2）

科学的説明にとって因果概念は不可欠であるか。
あなたの考えを述べなさい。

第14問　科学史・科学哲学（３）

自然科学の進展は人間観を大きく変容させた。このことについて、科学史上の事例を挙げながら論じなさい。

平成19年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系　　専門科目

第15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）esse is percipi

（b）合成原理と文脈原理

（c）科学的実在論

（d）真理の整合説

（e）義務論

（f）オッカムの剃刀

（g）inverted spectrum

（h）Justus von Liebig

（i）真空嫌悪

（j）規制科学

（k）月光協会

（l）ピルトダウン人

（m）渾天説

（n）Carl Friedrich Gauss