

平成20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19年8月28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14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	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)	10~11
第8問	化学(3)	12~13
第9問	化学(4)	14~21
第10問	生物学	22~23
第11問	科学史・科学哲学(1)	24
第12問	科学史・科学哲学(2)	25
第13問	科学史・科学哲学(3)	26
第14問	科学史・科学哲学(4)	27

平成 20 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 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)

自然数 n に対し、 n 次実対称行列全体を $\mathcal{P}(n)$ 、 n 次直交行列全体を $O(n)$ と記す。 $\mathcal{P}(n)$ は実ベクトル空間になる。 $O(n)$ の元 g に対し、線形変換 $T_g: \mathcal{P}(n) \rightarrow \mathcal{P}(n)$ を

$$T_g(X) = g X {}^t g \quad (X \in \mathcal{P}(n))$$

によって定める。ここで ${}^t A$ は行列 A の転置を表す。以下の問に答えよ。

(1) $\mathcal{P}(n)$ の次元を求めよ。

(2) $n = 2$ で

$$g = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\theta \in \mathbb{R})$$

の場合に、 $\mathcal{P}(2)$ の基底

$$A_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad A_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

に関する T_g の行列表示を求めよ。

(3) $X, Y \in \mathcal{P}(n)$ に対して $\langle X, Y \rangle = \text{tr}(XY)$ とおく。

(a) \langle, \rangle は $\mathcal{P}(n)$ 上の正定値内積になることを示せ。

(b) T_g は内積 \langle, \rangle に関する直交変換になること、すなわち

$$\langle T_g(X), T_g(Y) \rangle = \langle X, Y \rangle \quad (X, Y \in \mathcal{P}(n), g \in O(n))$$

が成り立つことを示せ。

(4) \mathbb{R}^n の長さ 1 の縦ベクトル $\mathbf{a} = {}^t(a_1, \dots, a_n)$ ($a_1^2 + \dots + a_n^2 = 1$) に対して、行列 $r_{\mathbf{a}}$ を

$$r_{\mathbf{a}} = I - 2\mathbf{a} {}^t \mathbf{a}$$

で定める。ここで I は単位行列である。

(a) $r_{\mathbf{a}} \in O(n)$ を示せ。

(b) $\mathbf{a} = {}^t(1, 0, \dots, 0)$ の場合に $T_{r_{\mathbf{a}}}$ の固有値と固有ベクトルをすべて求めよ。

(c) \mathbf{a} が一般の場合に、 $T_{r_{\mathbf{a}}}$ の固有値とその重複度をすべて求めよ。

平成 20 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)

実軸上の可積分関数 $f(x)$ について、そのフーリエ変換 $\hat{f}(k)$ を以下のように定義する。

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx} dx \quad (k \in \mathbb{R})$$

- (1) 可積分関数 $f(x)$ が積分方程式

$$f(x) + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(x-y)f(y)dy = \rho(x)$$

を満たすとする。ここで $\rho(x)$ と $G(x)$ は与えられた可積分関数である。フーリエ変換 $\hat{f}(k)$ を $\hat{\rho}(k)$ と $\hat{G}(k)$ を用いて表せ。

- (2) $\rho(x)$ が

$$\rho(x) = \frac{1}{x^2 + 1}$$

であるとき、そのフーリエ変換 $\hat{\rho}(k)$ を求めよ。

- (3) $G(x)$ が

$$G(x) = \frac{3(x^2 + 2)}{(x^2 + 1)(x^2 + 4)}$$

であるとき、そのフーリエ変換 $\hat{G}(k)$ を求めよ。

- (4) (1)、(2)、(3) の結果を用いて $f(x)$ を k の具体的な関数のフーリエ逆変換として表示する式を与えよ。

- (5) 関数 $f(x)$ は $x \rightarrow \infty$ のとき指数関数的に減衰する。

$$\lim_{x \rightarrow \infty} e^{\alpha x} f(x) = c$$

となる正の実数 α と c ($c \neq 0$) を求めよ。

- (6) (4) のフーリエ逆変換を実行し、関数 $f(x)$ を求めよ。

平成 20 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)

一様な磁場中で平面上を運動する電子を量子力学で調べ、固有エネルギーを求めてみよう。この電子状態は 1 次元の調和振動子の問題を参考にすることによって解くことができる。

- (1) 1 次元調和振動子のハミルトニアンは次のようである。

$$H_0 = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m}{2}\omega^2x^2$$

ここで、 m は質量、 ω は角振動数、 p と x は運動量演算子と座標演算子で交換関係 $[p, x] = \hbar/i$ を満たす。 p と x を用いて演算子

$$b = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{i}{m\omega}p \right)$$

を作る。 b とそのエルミート共役演算子 b^\dagger の交換関係 $[b, b^\dagger]$ を計算せよ。

- (2) H_0 を b と b^\dagger を用いて表せ。
(3) 2 つの交換関係 $[H_0, b]$ と $[H_0, b^\dagger]$ を計算せよ。
(4) $H_0|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ とする。即ち $|\psi\rangle$ はエネルギー E の固有状態である。状態 $|\phi\rangle = b|\psi\rangle$ のエネルギーを求めよ。
(5) 上記の設問 (4) に基づいて基底状態が満たすべき条件を求めよ。
(6) エネルギー固有値を全て求めよ。

以上の結果を参考にして、磁場中の問題を調べよう。磁場中で xy 面上を運動する電子のハミルトニアンは次のように書ける。

$$H_B = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2$$

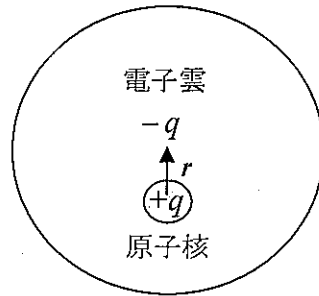
ここで、 m は電子の質量、 $-e$ は電子の電荷 ($e > 0$)、 $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ は二次元の運動量演算子で、二次元座標演算子 $\mathbf{r} = (r_x, r_y)$ との間で正準交換関係 $[p_\alpha, r_\beta] = (\hbar/i)\delta_{\alpha,\beta}$ を満たす。 $(\alpha, \beta$ は x または y を表す。) $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ はベクトルポテンシャルで、 z 方向に加えられた一様な磁場 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = (0, 0, B)$, $B > 0$ を与えるものとする。

- (7) ハイゼンベルグの運動方程式を用いて速度ベクトル演算子 $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ を求めよ。
(8) 速度ベクトル演算子の x, y 成分が満たす交換関係 $[v_x, v_y]$ を求めよ。
(9) 速度ベクトル演算子を用いてハミルトニアン H_B を書き表せ。
(10) ハミルトニアン H_B の固有値を求めよ。

平成20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(2)

図のように、電荷 q ($q > 0$) を持つ原子核に電荷 $-q$ の電子雲が束縛されている原子が、電磁場より受ける力について考える。原子核から見た電子雲の重心の座標を r とする。電子雲には束縛力が働いており、その力はフックの法則 $F = -\kappa r$ (κ は定数) に従うものとする。原子核は電子に比べ十分重く、常に静止していると考えてよい。



I. まず、この原子に空間的に不均一な静電場 E を加えた場合を考える。ただし、電子雲の広がり程度のスケールでは、静電場の空間的変化は十分小さいとする。

- (1) この原子の分極（電気双極子モーメント） p を r を用いて表せ。
- (2) 電場により誘起される分極を $p = \alpha E$ と表したときの係数 α を分極率と呼ぶ。この原子の分極率 α を求めよ。
- (3) この原子の内部に蓄えられている力学的エネルギー（束縛力に対するポテンシャルエネルギー）を α および $E = |E|$ を用いて表せ。
- (4) 分極 p と静電場 E とのクーロン相互作用によるエネルギーを α および $E = |E|$ を用いて表せ。
- (5) この原子の分極のエネルギーは、設問(3)および(4)で答えた二つのエネルギーの和である。このことより、この原子が不均一電場 E から受ける力の向きを答え、その理由を述べよ。

II. 次に、この原子に z 軸正の方向に波数 $k = 2\pi/\lambda$ (λ は波長)、角周波数 $\omega = ck$ (c は光速) で進行する平面電磁波 $E(r, t) = (E_0 e^{i(kz - \omega t)}, 0, 0)$, $B(r, t) = (0, B_0 e^{i(kz - \omega t)}, 0)$ を照射した場合を考える。このとき、原子に誘起される分極は $p = \alpha E$ (α は複素分極率 $\alpha = \alpha' + i\alpha''$) と表せるものとする。

- (6) 分極 p が磁場から受ける力は、一般に $F = \dot{p} \times B$ と表せることを示せ。
- (7) この原子が磁場から受ける力の時間平均を α' または α'' を用いて表せ。
- (8) この原子が単位時間あたりに電磁波から吸収するエネルギーを求めよ（ヒント：電荷 q が dr 変位した際に電場がなす仕事は $dr \cdot qE = dp \cdot E$ である）。
- (9) 設問(8)の結果を用いて、この原子が単位時間あたりに吸収する光子の個数を求めよ。また、この原子が単位時間あたりに受け取る運動量、つまり輻射圧を求め、これが設問(7)の結果と一致することを確かめよ（ヒント：1光子のエネルギーは $\hbar\omega$ 、運動量は $\hbar k$ ）。

平成 20 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)

I. 1 次元イジング模型のハミルトニアンは次のように与えられる.

$$H = -\frac{1}{2}A \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1}, \quad S_i = \pm 1.$$

- (1) 上記の模型で二つのスピン ($N=2$) の場合の分配関数 Z を求めよ.
- (2) 上記の模型で一般の N の場合の分配関数 Z を求めよ. 但し, 結果だけでなく導出の根拠も記せ.
- (3) N が大きい極限で, この模型の比熱 C を計算し, 有限温度での相転移の有無を答えよ.

II. 次に、I の 1 次元イジング模型のハミルトニアンを外場 B がある場合に拡張し, 端のスピン S_1 と S_N も相互作用をする以下のハミルトニアンを考える. (但し, $S_{N+1} = S_1$ とする.)

$$H = -\frac{1}{2}A \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - B \sum_{i=1}^N S_i, \quad S_i = \pm 1.$$

- (4) 二つのスピン ($N=2$) の場合の分配関数 Z を求めよ.
- (5) この外場がある模型で一般の N の場合の分配関数 Z を求めよ.
- (6) 上記の結果から N が大きい場合の自由エネルギー F を求めよ.

平成 20 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)

一辺の長さが L の立方体の単結晶を考える。

- (1) この結晶中の電子の波数ベクトル k としてどのような値が許されるか答えよ。ただし周期的境界条件を用いて良い。

さらに、結晶構造を調べたところ単純立方晶系で、格子定数は a だった。(全体で格子点は N^3 個、ただし $N = L/a$ 。) また、結晶格子の単位構造は 1 つの原子からなり、各原子は最外殻軌道に一つだけ電子を持っていた。

- (2) 結晶中の電子状態はスピン自由度とともに波数ベクトル k で分類される。異なる波数ベクトル k で区別される状態はいくつあるか? 理由とともに記せ。

- (3) この結晶は金属と考えられる。その理由を記せ。

- (4) 伝導帯中の電子のエネルギー ε が、 m^* を有効質量として $\varepsilon = (\hbar^2/2m^*)k^2$ で表される時、伝導帯の状態密度 $D(\varepsilon)$ を求めよ。

- (5) 絶対零度におけるこの物質のフェルミ準位を伝導帯の底から測った値、つまりフェルミエネルギー ε_F を求めよ。

- (6) フェルミ温度 T_F の概算値 (有効数字一桁) を求めよ。ただし、フェルミ温度 T_F とはフェルミエネルギーを温度の次元で表した量であり $k_B T_F = \varepsilon_F$ で定義される。また、 $a = 1\text{\AA}$, $m^* = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ とし、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{Js}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ を用いよ。

- (7) 伝導電子が古典統計 (等分配則) に従う場合の単位体積当たりの電子比熱 (伝導電子による比熱) を求めよ。(ただし数値を計算する必要はない。)

- (8) 実際には伝導電子はフェルミ統計に従い、温度 T がフェルミ温度よりずっと低い時には電子比熱は古典統計の値と大きく異なる。その理由を言葉で説明し、実際の電子比熱の式の概略を $D(\varepsilon_F)$ と $k_B T$ を用いて表せ。

- (9) 有効質量 m^* が重くなると電子比熱はどのように変化するか記せ。

平成 20 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

図 1 にピラジン分子の電子状態のエネルギーを示した。S₀ は電子基底状態、S₁ は最低一重項励起状態、T₁ は最低三重項励起状態である。次の問 1~3 に答えよ。

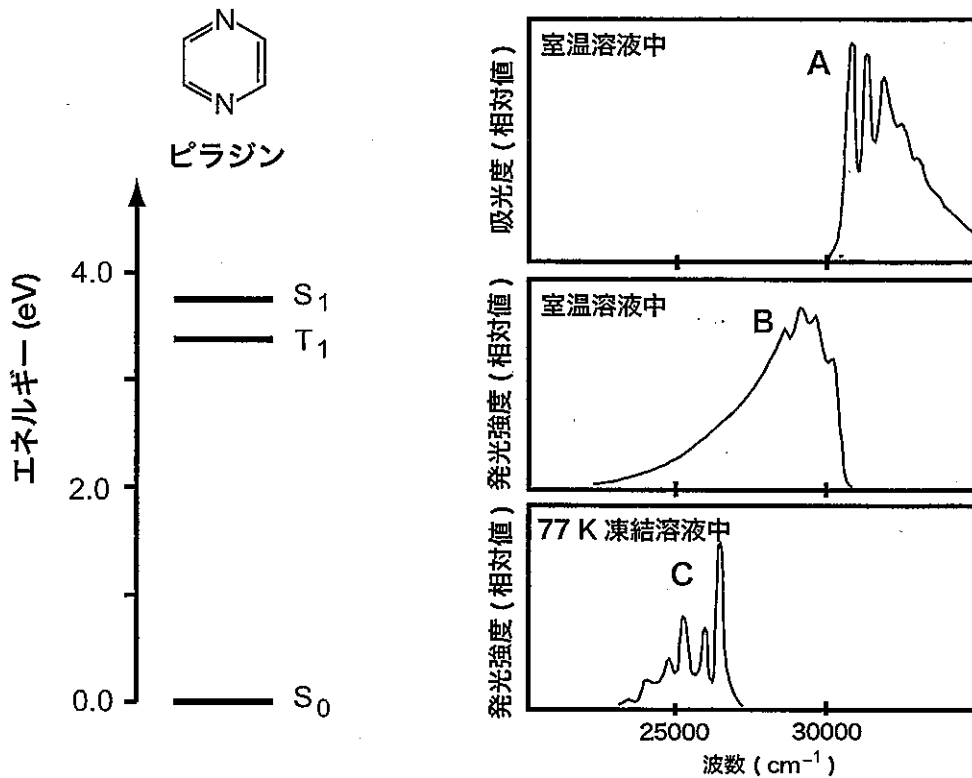
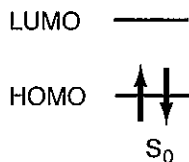


図 1 ピラジンの電子状態

図 2 ピラジンの電子スペクトル

1. ピラジンの電子スペクトルおよび電子状態に関する次の問いに答えよ。

1) 下図にならい、最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) だけに着目して、S₁ および T₁ の電子配置を示せ。



2) 図 2 のスペクトル A, B, C はそれぞれどの電子状態からどの電子状態への遷移によるものか、図 1 にもとづいて答えよ。

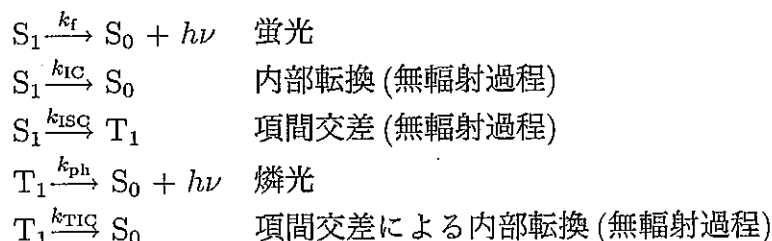
3) ピラジンの N 原子の化学結合を、混成軌道の概念を用いて説明せよ。

4) HOMO は非結合性で全対称の分子軌道である。その概形を、位相 (符号) を明示して、図示せよ。

平成 20 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 6 問 化学 (1) その 2

2. 時刻 $t = 0$ にパルス光励起により瞬間的に S_1 状態を生成させたとする。その後、次の過程が起こる。



ただし、 k_f , k_{IC} , k_{ISC} , k_{ph} および k_{TIC} はそれぞれの過程の速度定数である。時刻 $t > 0$ における蛍光強度は S_1 状態の分子数 $N(t)$ に比例し、また、 $N(t)$ は

$$N(t) = N(0)e^{-t/\tau_f} \quad (1)$$

と表される。ただし、 τ_f は定数であり、これを蛍光寿命と呼ぶ。次の問いに答えよ。

- 1) $N(t)$ に関する速度方程式をもとに、蛍光寿命 τ_f を速度定数 k_f , k_{IC} および k_{ISC} を用いた式で表せ。
 - 2) 生成させた S_1 状態の分子のうち、蛍光を発するものの割合を蛍光量子収率 Φ_f と呼ぶ。蛍光量子収率を速度定数 k_f , k_{IC} および k_{ISC} を用いた式で表せ。
 - 3) ピラジンの蛍光寿命は 1×10^{-10} s、蛍光量子収率は 4×10^{-4} である。速度定数 k_f を求めよ。
 - 4) 多くの分子では、 $k_f > k_{ph}$ である。この理由を答えよ。
3. 一般に、 S_1 状態より T_1 状態の方がエネルギーが低い。これを説明するためのモデルとして、二つの軌道 ϕ_1 と ϕ_2 に 1 個ずつ電子が入った 2 電子系の電子配置の一重項と三重項状態を考え、それらのエネルギーを比較する。

2 電子系の波動関数の空間部分は、電子の交換に関して対称および反対称な関数

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (2)$$

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (3)$$

のいずれかで表される。ただし、 ϕ_1 および ϕ_2 は軌道関数であり、 \mathbf{r}_1 および \mathbf{r}_2 は電子座標を表す。一方、2 電子系の波動関数のスピン部分は

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (4)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (5)$$

平成 20 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 6 問 化学 (1) その 3

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (6)$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad (7)$$

の 4 種類が可能である。全波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、上記の空間部分とスピン部分の積で表される。

二つの電子の反発エネルギーは

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

で定義される。ただし、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。次の問いに答えよ。

- 1) 一重項状態の全波動関数 Ψ^S 、三重項状態の全波動関数 Ψ^T を書き下せ。
- 2) 一重項状態および三重項状態それぞれの電子反発エネルギー V を、クーロン積分 J および交換積分 K で表し、三重項状態の方が V の値が小さいことを示せ。ただし、軌道関数 $\phi_1(\mathbf{r})$ および $\phi_2(\mathbf{r})$ は実関数とせよ。また、クーロン積分 J および交換積分 K は次の式で定義され、 $J > 0$ 、 $K > 0$ である。

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (9)$$

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (10)$$

平成 20 年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 専門科目

第 7 問 化学 (2) その 1

問 1 ~2 に答えよ。

1. イオンおよびイオン結晶の性質は主としてイオンの価数とイオン半径に依存する。

たとえば、陽イオンの水和エンタルピー ΔH_{hyd} は経験的に式 (1) で表される。

$$\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ mol}^{-1} = -\frac{609 Z^2}{r_+ + 0.50} \quad (1)$$

ここで Z はイオンの価数、 r_+ は陽イオンの半径 (Å) である。

式 (1) は電気陰性度が 1.5 以下の元素の陽イオンにはよくあてはまるが、電気陰性度が 1.5 以上の元素の陽イオンではずれることが多い。

- 1) 水和エンタルピーとはどのようなプロセスに伴うエンタルピー変化か。
- 2) 電気陰性度が大きくなると式(1)からどのようにずれるか。その原因を含めて答えよ。

2. イオン結晶の構造は陽イオンと陰イオンの半径比 r_+/r_- で決まることが多い。

たとえば、ハロゲン化アルカリでは、半径比が大きい時には塩化セシウム型、小さいときには岩塩型構造をとることがよく知られている。また 2 価の陽イオンと陰イオンからなる 1:1 イオン結晶では r_+/r_- が小さい場合に、4 配位構造をもつ閃亜鉛鉱 (ZnS) 型の構造もよく現れる。このイオン半径比と結晶構造の関係は格子エネルギーの考察で説明される。イオン結晶の格子エネルギーは静電エネルギーの占める割合が極めて大きいため、第一次近似として、表 1 のマーデルング定数 M を用いて計算できる静電エネルギーで考察することができる。図 1 は r_- を一定にして、 r_+/r_- を変化させた場合に、塩化セシウム型および岩塩型構造の静電エネルギーがどのように変化するかを示したグラフである。

表 1 結晶構造とマーデルング定数 M

結晶構造	マーデルング定数 M
塩化セシウム型	1.76267
岩塩型	1.74756
閃亜鉛鉱型	1.63206

平成 20 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 2

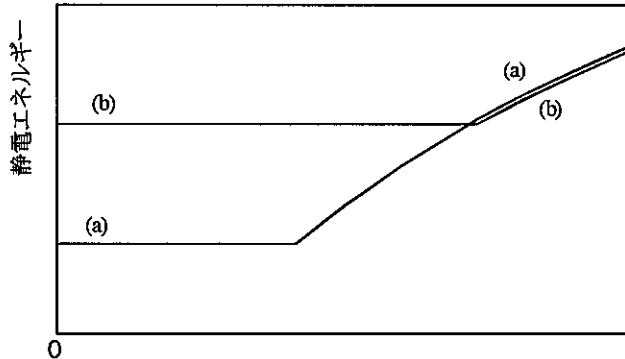


図 1 静電エネルギーの r_+/r_- 依存性

- 1) 岩塩型構造, 塩化セシウム型構造はともに立方晶系に属する. それぞれの結晶構造の単位胞 (単位格子) を図示せよ.
- 2) 立方晶系は単純立方格子, 面心立方格子, 体心立方格子に分類することができる. 岩塩型構造, 塩化セシウム型構造はそれぞれどの格子で記述できるか.
- 3) 岩塩型構造, 塩化セシウム型構造において, 陽イオン, 陰イオンの配位数はそれぞれいくつか記せ.
- 4) ダイヤモンドは, 閃亜鉛鉱の亜鉛と硫黄を炭素に置き換えた構造を持っている. 単体がダイヤモンドと同じ構造をもつすべての元素の元素記号と元素名 (日本語および英語) を記せ.
- 5) 単位胞の格子定数を a , 最近接の陽イオンと陰イオンの距離を r とするとき, a と r の関係を岩塩型構造, 塩化セシウム型構造について記せ.
- 6) イオン結晶の静電エネルギーとマーデルング定数との関係式を記せ.
- 7) 図 1 において, 塩化セシウム型の曲線はどれに相当するか選べ. さらに, 選んだ理由を問 6) の関係式に基づき記せ.
- 8) 塩化セシウム型構造を例にして, 静電エネルギーの曲線が図 1 のように, 途中で折れ曲がって水平になるのはなぜか答えよ. また, 曲線が折れ曲がる点での r_+/r_- の値を求めよ. 算出の根拠も記すこと.
- 9) 閃亜鉛鉱型の静電エネルギーを図 1 に描き加えるとどのようになるか. 図 1 の概略を答案用紙に写し, そこに描き込め.

平成 20 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 1

代表的な五員環複素環式化合物のひとつであるピロール (1) は、ポルフィリンの基本単位として自然界に広く存在し、また電導性高分子の基本構造として用いられるなど、我々の生活になじみの深い化合物である。ピロールに関する以下の問 1 ~ 6 に答えよ。

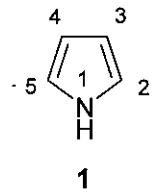
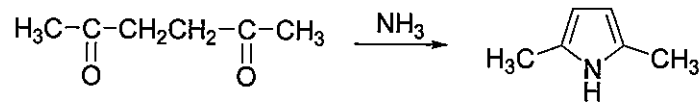
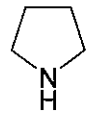


図 1 ピロール

1. ピロール誘導体には様々な合成法が知られているが、そのひとつとして、1,4-ジケトンとアンモニアの反応がある。下式の反応について、ピロール誘導体の生成機構を説明せよ。



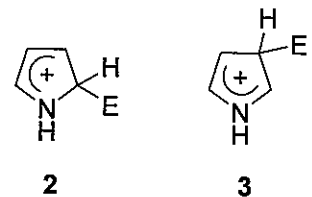
2. ピロールは、ピロール環を飽和させたピロリジンと比較して圧倒的に弱い塩基である。その理由を説明せよ。



ピロリジン

3. ピロールには、イソピロールとよばれる 2 種類の互変異性体が存在する。それらの構造式を書け。

4. ピロールに求電子剤を反応させると、2 位 (図 1 の 2 番あるいは 5 番の炭素原子) で置換反応が起こる。ピロールの 2 位、および 3 位 (図 1 の 3 番あるいは 4 番の炭素原子) に求電子剤 E^+ が攻撃して生成する反応中間体 2、および 3 (右図) を極限構造式を用いて表記することにより、 E^+ の攻撃が 2 位で起こる理由を説明せよ。



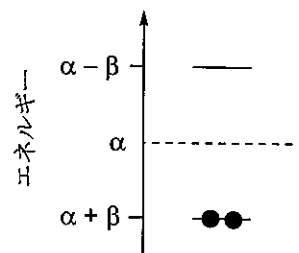
5. 窒素原子を sp^2 混成軌道の原子とみなし、非共有電子対を 2p 軌道に配置すると、ピロールにヒュッケル分子軌道法を適用することができる。以下の問に答えよ。

- 1) 軌道エネルギーを E として、ヒュッケル近似によるピロールの永年方程式を書け。但し、窒素のクーロン積分を $\alpha + 1.5\beta$ 、すべての結合の共鳴積分を β とせよ。原子の番号は、図 1 に付したものをを用いよ。

- 2) 永年方程式を解いた結果、 $(\alpha - E) / \beta = x$ として、 $x = -2.55, -1.15, -0.62, +1.20, +1.62$ を得た。例にならってピロールの電子配置を図示せよ。

(例) エチレン

永年方程式の解 $x = -1.00, +1.00$ より、右図の電子配置を得る。

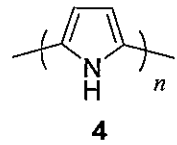


- 3) ピロールの全 π 電子エネルギーを求めよ。また、その値を、孤立した窒素原子の非共有電子対と 2 個のエチレンの全 π 電子エネルギーの総和と比較することにより、ピロールにおける非局在化エネルギーを求めよ。

平成 20 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 8 問 化学 (3) その 2

6. テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$) の存在下、ピロールのアセトニトリル溶液に電気を通ずると、電極上に黒色の薄膜が得られる。この物質は、ピロールが 2 位と 5 位で重合したポリピロール (4) であり、このような電解重合の手法によって得られる 4 は、ピロール約 4 分子あたり 1 個の BF_4^- イオンを含んでいることがわかっている。



1) ポリピロールの電子状態に関する知見を得るために、ピロールの二量体、三量体、四量体を合成し、物性を調べることを計画した。また、それらについて半経験的分子軌道法を用いて計算を行い、 π 軌道エネルギーを求めた。図 2 には、計算によって得られた π 軌道エネルギーと電子配置を、ピロールと比較して示してある。以下の間に答えよ。

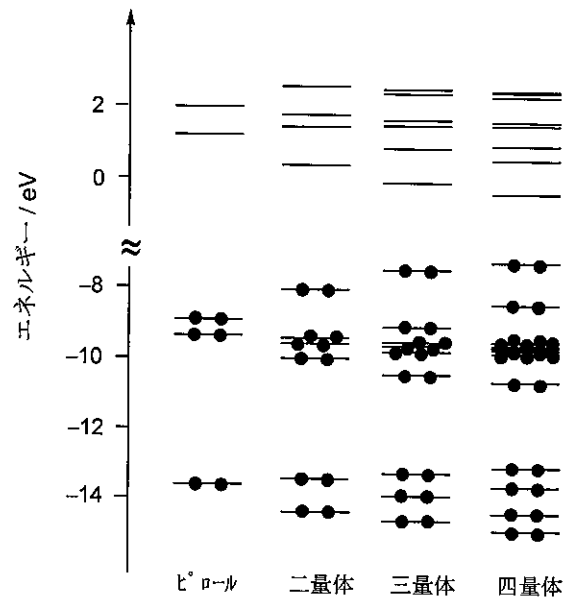


図 2 ピロール, およびその二, 三, 四量体の π 軌道エネルギー準位と電子配置

a) 図 2 ではピロールの数が増加するに従って、最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーが増加している。このことを実験によって検証するためには、何を調べたらよいか。

b) 図 2 ではピロールの数が増加するに従って、HOMO と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー差が減少している。このことを実験によって検証するためには、何を調べたらよいか。

2) 多数のピロールが重合したポリピロール (4) では、軌道は連続的になってバンドを形成し、電子は結合性のバンドを完全に占有することになる。したがって、4 は絶縁体、あるいは反結合性のバンドに熱的に電子が分布すれば半導体となることが予想される。しかし、電解重合によって得られる 4 は高い電気伝導性をもっている。この理由を推定せよ。

平成 20 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, 解答せよ.

- ・ 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. 次式のような平衡反応を考える.



ここで, k_+ , k_- はそれぞれ正反応および逆反応の反応速度定数である. 図 1 に示すように, この反応系が温度 T で平衡状態にあったとする(平衡状態 a). 今, 十分に短い時間内にこの反応系の温度を $T + \Delta T$ に上昇(温度ジャンプ)させると, 系は新たな平衡状態 b に向かって変化する. この現象を「緩和」という. この緩和過程に関して以下の問いに答えよ. 但し, $T \gg \Delta T$ とする.

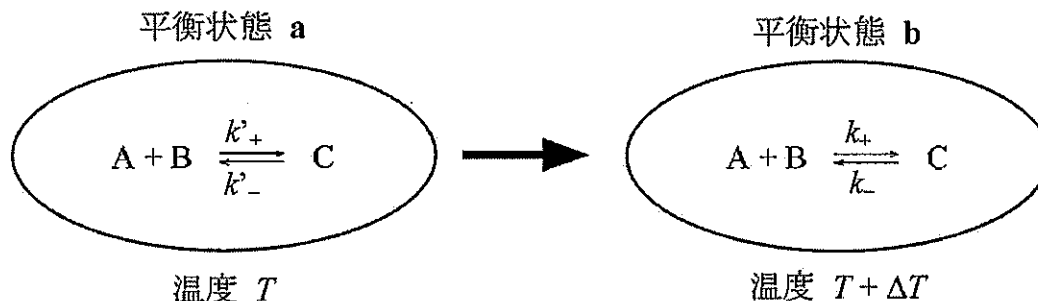


図 1. 温度ジャンプによる平衡状態 a から平衡状態 b への緩和過程

1) 温度 T での平衡状態 a における化学種 A, B, C の平衡濃度をそれぞれ $[A]_e$, $[B]_e$, $[C]_e$, 正反応の速度定数を k_+ , 逆反応の速度定数を k_- としたとき, $[A]_e$, $[B]_e$, $[C]_e$, k_+ , k_- の間に成立する関係を示せ.

2) 温度 $T + \Delta T$ での新たな平衡状態 b における化学種 A, B の平衡濃度をそれぞれ $[A]_e$, $[B]_e$, 正反応の速度定数を k_+ , 逆反応の速度定数を k_- とする. 平衡状態 a から平衡状態 b へ向かう緩和過程の途中での化学種 A の濃度を $[A]$ とし, 平衡濃度 $[A]_e$ からの“ずれ”を $x = [A] - [A]_e$ と定義すると, x の時間変化は

平成 20 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

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

と表される。但し、 $x_0 = [A]_e' - [A]_e$ であり、 τ を緩和時間と呼ぶ。緩和時間 τ が

$$\tau = \frac{1}{k_+ ([A]_e + [B]_e) + k_-} \quad (3)$$

と表されることを示せ。

3) H_2O の解離反応



の 25°C における正反応の速度定数は $k_+ = 1.3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、逆反応の速度定数は $k_- = 2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。反応式(5)の平衡定数 K が

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]_e [\text{OH}^-]_e} \quad (5)$$

と書けることを考慮して、緩和時間 τ を求めよ。有効数字 2 桁で答えよ。

2. 次の複合反応について、下の問に答えよ。



但し、反応(1)の正反応の速度定数を k_1 、逆反応の速度定数を k_{-1} 、反応(2)の速度定数を k_2 とする。

1) この複合反応は、全体として $2\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{D}$ と見なすことができる。この複合反応の速度が

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{C}]} [\text{A}]^2 [\text{C}] \quad (3)$$

と書けることを示せ。

平成 20 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 3

2) 上述の複合反応において、反応(1)の正反応によって生成した B の大部分が逆反応によって A に戻り、僅かな一部の B のみが反応(2)によって D を生成すると仮定する。それぞれの反応素過程の活性化エネルギーを E_1 、 E_{-1} 、 E_2 としたとき、反応全体の活性化エネルギーを E_1 、 E_{-1} 、 E_2 で表せ。

3) 前問(2)の場合に考えうる複合反応のポテンシャルプロファイル*を図 1 にならって作成せよ。但し、 E_1 、 E_{-1} 、 E_2 の大小関係が明瞭に判るように描け。

*ポテンシャルプロファイルとは、反応系から生成系に至る反応座標に沿って、系全体のポテンシャルエネルギーをプロットしたものである。

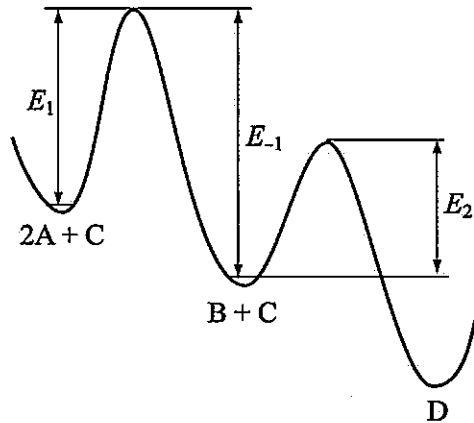


図 1. 複合反応のポテンシャルプロファイル

平成 20 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 4

B (無機化学選択問題)

次の表は、周期表第 4 周期に属する元素 K, Ca, Cu, Zn の様々なデータを集めたものである。これを参照して以下の問 1~13 に答えよ。必要なら以下の値を使用せよ。

アボガドロ定数 $N_A / \text{mol}^{-1} = 6.02 \times 10^{23}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$

	K	Ca	Cu	Zn
原子番号	19	20	29	30
原子量	39.1	40.1	63.6	65.4
宇宙における元素の存在度	ア	イ	ウ	エ
第 1 イオン化エネルギー / eV	オ	カ	7.73	9.39
第 2 イオン化エネルギー / eV	キ	ク	20.3	18.0
電子親和力 / eV	ケ	コ	1.23	< 0
ポーリングの電気陰性度	サ	シ	ス	1.6
金属結合半径 / \AA	セ	1.97	1.28	1.33
単体の結晶構造 (室温)	体心立方	立方最密	立方最密	六方最密
格子定数 / \AA	$a = 5.25$ $\alpha = 90^\circ$	$a = 5.58$ $\alpha = 90^\circ$	$a = 3.62$ $\alpha = 90^\circ$	$a = b = 2.67$ $c = 4.95$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
単体の密度 / g cm^{-3}	0.862	1.55	8.96	ソ
$M^+ + e^- = M$ の標準電極電位 / V	-2.93	/	0.521	/
$M^{2+} + 2e^- = M$ の標準電極電位 / V	/	-2.87	0.337	-0.763

- K, Ca, Cu, Zn の宇宙における元素の存在度の空欄ア, イ, ウ, エに入る値を次の 4 つより選べ。なお、これらのデータは Si (原子番号 14) の元素数を 1×10^6 に規格化した時の値である。
 522 1260 3770 61100
- 基底状態の K, Ca, Cu, Zn 原子の電子配置を、下の例にならって、それぞれ記せ。
 例: Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ あるいは [Ne] $3s^2 3p^5$
- K および Ca の第 1 および第 2 イオン化エネルギーの空欄オ, カ, キ, クに入る値を次の 4 つより選べ。また、選んだ理由を電子配置に基づいて説明せよ。
 4.34 6.11 11.9 31.6
- Cu と Zn の第 1 イオン化エネルギーは Zn のほうが Cu よりも大きく、第 2 イオン化エネルギーは Cu のほうが Zn よりも大きい。この理由を電子配置に基づいて説明せよ。

平成 20 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

5. K および Ca の電子親和力の空欄ケ, コに入るデータを次の 2 つより選べ. また, 選んだ理由を電子配置に基づいて説明せよ.
 0.50 < 0 (負の値であるが正確な値は得られていないことを意味する)
6. K, Ca, Cu のポーリングの電気陰性度の空欄サ, シ, スに入る値を次の 3 つより選べ. また, 選んだ理由を記せ.
 0.8 1.0 1.9
7. K, Ca, Cu, Zn の単体の結晶構造である体心立方格子, 立方最密構造 (面心立方格子), 六方最密構造をそれぞれ図示せよ.
8. K の金属結合半径の空欄セに入る値を, 有効数字 3 桁で求めよ.
9. Zn の単体の密度の空欄ソに入る値を, 有効数字 3 桁で求めよ.
10. Cu^+ は水中で不安定である. このことを標準電極電位のデータより説明せよ.
11. 正八面体 6 配位構造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, Cu^{2+} および Zn^{2+} のそれぞれについて図示し, d 軌道の名称 (d_{xy} , d_{yz} 等) および電子配置を書き入れよ. なお, 電子は矢印で表しスピンの状態を明示すること.
12. 前問の電子配置から, 正八面体 6 配位構造における結晶場安定化エネルギーを Cu^{2+} および Zn^{2+} のそれぞれについて計算せよ. なお, d 軌道の結晶場分裂幅を $10Dq$ とせよ.
13. キレート配位子エチレンジアミン ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, en と略記) と Cu^{2+} および Zn^{2+} との水中での錯平衡 $[\text{M(en)}_2]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{M(en)}_3]^{2+}$ (M は Cu あるいは Zn) の平衡定数は, Cu^{2+} と Zn^{2+} とでどちらの場合が大きいか. 理由とともに記せ.

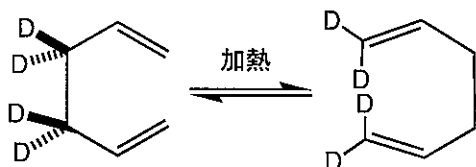
平成 20 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第 9 問 化学 (4) その 6

C (有機化学選択問題)

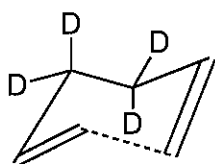
次の問題 1 ~ 7 に答えよ。

3,3,4,4-tetradeuteriohexa-1,5-diene は、加熱により 1,1,6,6-tetradeuteriohexa-1,5-diene と相互変換する。一般にこの型の反応を Cope 転位 ([3,3]シグマトロピー転位) と呼ぶ。

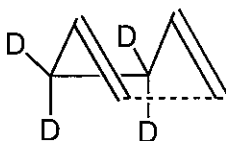


この反応の遷移状態には、いす形配座と舟形配座が考えられるが、より安定な、いす形遷移状態を経て反応は進む。

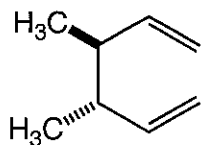
いす形遷移状態



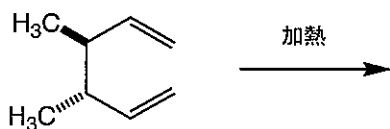
舟形遷移状態



1. 次のジエン化合物の立体異性体を全て書き示せ。



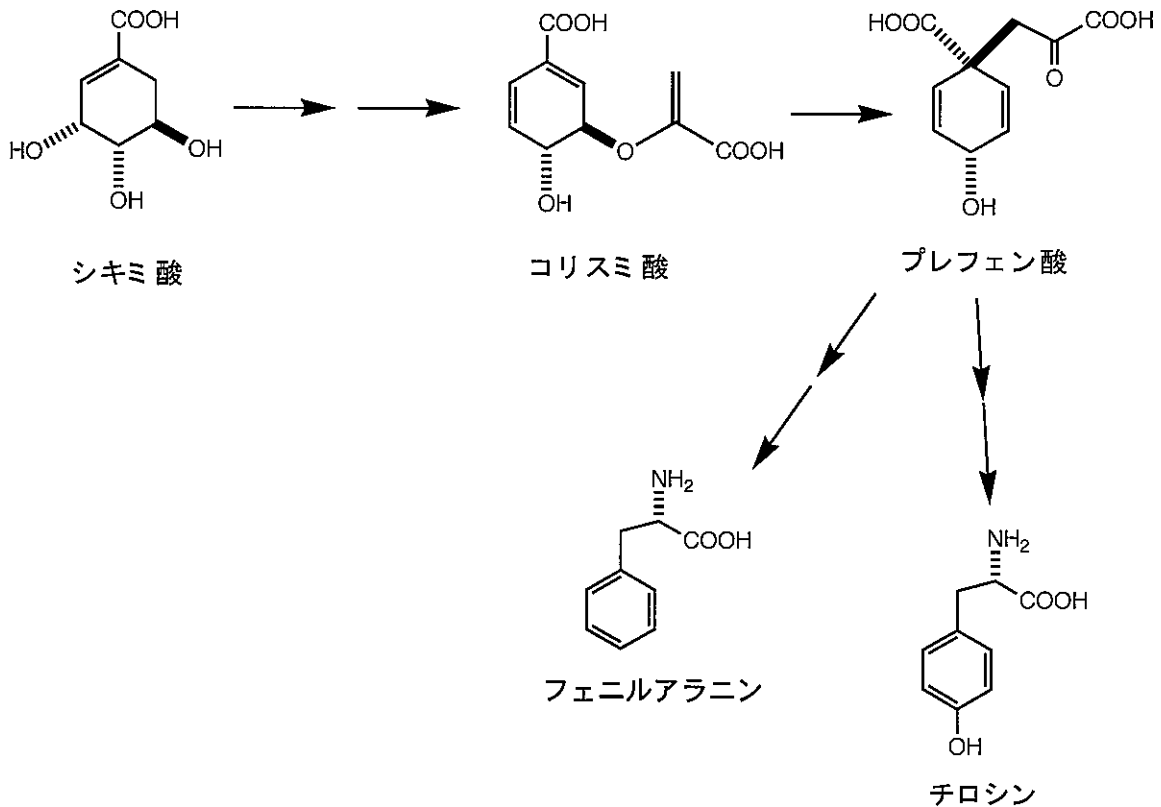
2. このジエン化合物を加熱して Cope 転位させたときの主生成物を書け (立体構造も明示すること)。また、なぜその生成物が主となるのかの理由も示せ。



平成 20 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 7

細菌や植物の生合成経路では、シキミ酸は重要な中間物質として働く。たとえば、必須アミノ酸であるチロシンやフェニルアラニンが生合成される経路では、シキミ酸→コリスミ酸→プレフェン酸の変換が行われる。

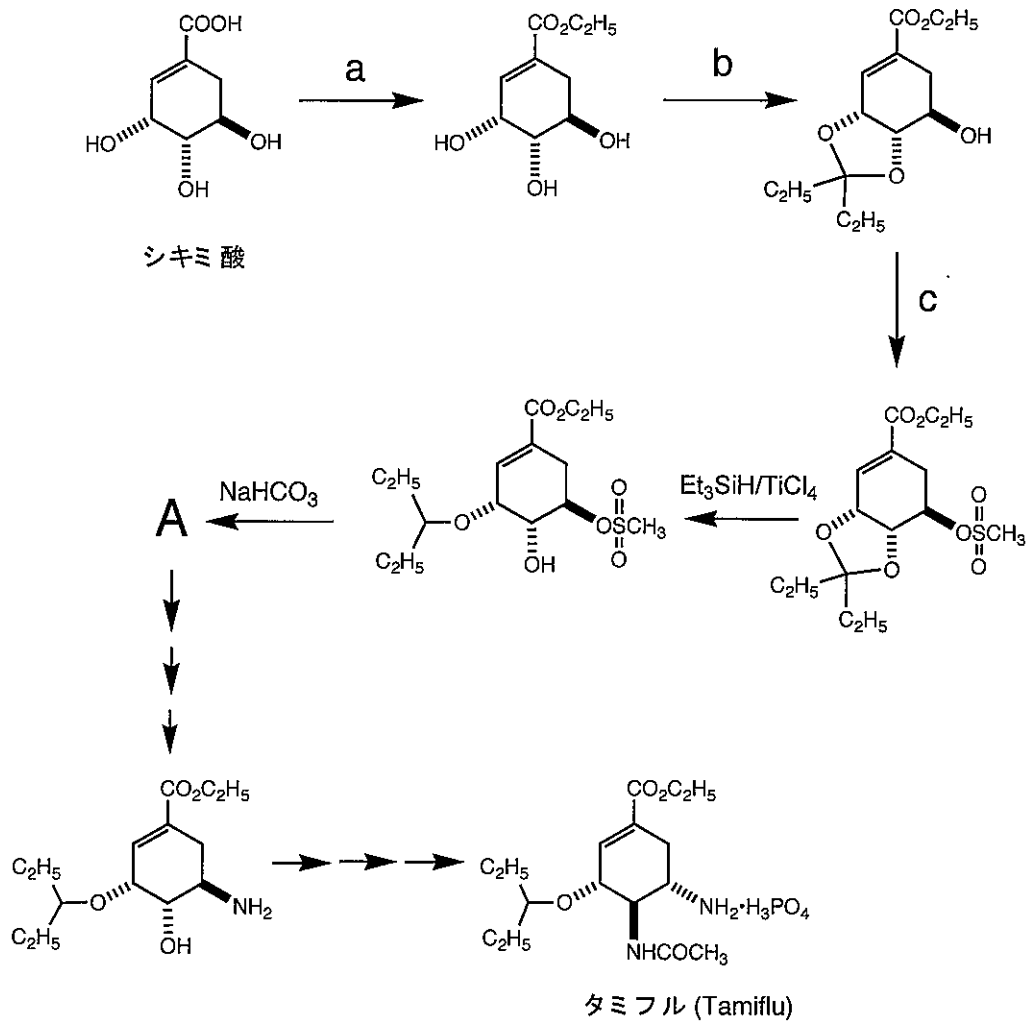


3. コリスミ酸からプレフェン酸への変換は、Cope 転位類似の転位反応である。この転位により、プレフェン酸が生成する反応機構を示せ。

シキミ酸は生合成経路の中間物質としてだけでなく、分子骨格中に複数の不斉点をもつ光学活性物質であることから、種々の医薬品の出発物としても利用されている。たとえば、インフルエンザウィルスの増殖を抑制する薬のタミフルは、植物から得られるシキミ酸を原料にして合成されている。その合成経路の一部を次ページに示した。

平成 20 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 8



4. 上記合成ルートの化学変換 a, c に必要な試薬を示せ.
5. 化学変換 b に必要な試薬を示せ. また, その試薬がどのように反応するのか, 反応機構も示せ.
6. NaHCO₃ の作用で得られる, 中間体 A の化学構造式を推定せよ.
7. タミフルの分子骨格には, 何種類の立体異性体が可能であるか.

平成 20 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

次の文を読んで、以下の問 1-7 に答えよ。

シアノバクテリア（ラン藻、ラン色細菌とも呼ばれる）は、グラム陰性細菌に属する原核生物であるが、高等植物と同じように酸素発生型の光合成を行なう。そのため、光合成研究の実験材料としてよく利用されている。シアノバクテリアの中でも、特に *Synechocystis* sp. PCC6803（以下、*Synechocystis* という）は、容易に遺伝子操作を行なうことができ、しかも、ゲノムの全塩基配列が 1996 年に決定されていて非常に便利であるため、最もよく利用されている。この株の細胞懸濁液に DNA 溶液を添加すると、細胞内に DNA が取り込まれ、その DNA とゲノム DNA との間に相同な領域がある場合には組換えが起こり、取り込まれた DNA がゲノム中に組み込まれる。この性質を利用すれば、遺伝子の導入や破壊を簡単に行うことができる。また、この株は、光合成に必要な遺伝子が破壊されても、グルコースを培地に添加しておけば増殖することができるため、光合成関連遺伝子の機能解析に大変都合がよい。

(7) 光化学系 II (PSII) に関与した遺伝子を単離するために、*Synechocystis* の野生株の細胞をエチルメタンサルホン酸で処理することによって突然変異を誘発させ、PSII が異常になった変異株を分離した。(1) この変異株は、グルコースを添加した培地でしか増殖できなかったが、変異株の細胞を野生株の細胞から調製した DNA と混ぜてインキュベートした後、グルコース無添加の寒天培地に植えたところ、一部の細胞において DNA の組換えが起こり変異が相補されて数日後にはコロニーを形成した。

問 1 細菌にはグラム染色法によって染色されるグラム陽性細菌と、シアノバクテリアのように染色されないグラム陰性細菌が存在するが、両者の細胞の表層構造には大きな違いがみられる。その違いについて説明せよ。

問 2 シアノバクテリアは高等植物と同じように酸素発生型の光合成を行なうが、光合成の初期過程の場であるチラコイド膜の構造には大きな違いがある。シアノバクテリアのチラコイド膜は、比較的単純な構造をしているのに対し、高等植物の葉緑体に存在するチラコイド膜は複雑な構造をしている。高等植物の葉緑体に存在するチラコイド膜の構造的な特徴について説明せよ。

(次ページにつづく)

平成 20 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 3 下線部 (ア) について。

エチルメタンサルホン酸は突然変異の誘発剤としてよく利用されているが、この化合物はどのような突然変異を誘発するのか。次の中から最も適当なものを 1 つ選んで、番号で答えよ。

- (1) 点変異による塩基置換 (2) 挿入変異 (3) 欠失変異 (4) フレームシフト変異

問 4 下線部 (イ) について。

変異株において突然変異をおこした原因遺伝子を同定するために、野生株から調製した DNA を制限酵素で処理し、得られた DNA 断片をサイズにしたがっていくつかのフラクションに分画した。各フラクションについて変異株の相補試験を行なったところ、約 10,000 塩基対の DNA を含むフラクションが変異株を相補することがわかった。そこで、このフラクションに含まれる DNA をプラスミドにつなぎ、大腸菌に導入してライブラリーを作製した。このライブラリーを利用して原因遺伝子を同定する方法を考え、その概要を述べよ。ただし、ライブラリーの作製に使ったプラスミドは、大腸菌の細胞でのみ複製できるものとする。

問 5 変異株の相補を指標にして遺伝子 A を同定することができたが、この遺伝子が本当に PSII に関与していることを確認するために、遺伝子 A の破壊株を作製したい。この遺伝子 A を破壊するためには、どのような構造をした DNA を作製して野生株に導入すればよいか、その DNA の構造の概略を図に示して説明せよ。

問 6 作製した遺伝子 A の破壊株と野生株の細胞から PSII 複合体を精製し、サブユニット組成を SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動で調べて比較したところ、破壊株の PSII 複合体では 1 つのサブユニットが欠損していることが明らかになった。このサブユニットは遺伝子 A によってコードされていると推定されるが、このことを証明するためにはどのような実験を行なえばよいか。その実験の概要を述べよ。

問 7 遺伝子 A の PSII における機能を調べるために、野生株と遺伝子 A の破壊株の細胞から精製した PSII 複合体の活性を測定したい。どのような方法で活性を測定すればよいか、その方法の概要を述べよ。

平成 20 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)

次の設問 A と B からいずれか一つを選んで答えよ。

- A 機械論について、科学史的に論ぜよ。
- B 一般観念は、個々の個別的対象から共通な性質を取り出す抽象の働きによって成立するという考え方がある。この考え方を批判的に検討せよ。

第 12 問 科学史・科学哲学（2）

脳科学は人間の心の理解を可能にするだろうか。脳科学による心の理解の可能性と限界について論ぜよ。

平成 20 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)

新しい発見が、科学的事実と見なされるようになるまでの
プロセスについて、歴史的事例を引用しながら説明せよ。

平成 20 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第 14 問 科学史・科学哲学（4）

以下の A から N までの十四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せよ。

- A actor-network theory
- B アストロラーベ
- C bridge law
- D CUDOS 型エートス
- E 道徳的実在論
- F フロギストン
- G 北里柴三郎
- H 『ミクログラフィア』
- I natural kind
- J 流率法
- K 自然化された認識論
- L 水成説・火成説
- M token-reflexive
- N 直接知覚論