

平成23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22年8月24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22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)	4~5
第4問	物理学(3)	6
第5問	物理学(4)	7
第6問	化学(1)	8~9
第7問	化学(2)	10~11
第8問	化学(3)	12~14
第9問	化学(4)	15~17
第10問	生物学	18
第11問	科学史・科学哲学(1)	19
第12問	科学史・科学哲学(2)	20
第13問	科学史・科学哲学(3)	21
第14問	科学史・科学哲学(4)	22

平成23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。

A (選択問題)

I.  $n \times n$  行列  $A$  の成分を  $A_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ) と書くとき、 $i > j$  に対して  $A_{ij} = 0$  であるものを上三角行列と言う。

- (1)  $A, B$  を  $n \times n$  上三角行列とするとき、その積  $AB$  もまた上三角行列となることを示せ。
- (2)  $n \times n$  上三角行列  $A$  が正則であるための必要十分条件は、すべての  $i$  に対して  $A_{ii} \neq 0$  であることを示せ。
- (3)  $2 \times 2$  行列  $\begin{pmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  ( $a$  はパラメータ) が対角化できるかどうかを論ぜよ。
- (4)  $n \times n$  上三角行列  $G$  を次のように定義する ( $a_i$  はパラメータ):

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & a_1 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & a_2 \\ \vdots & \vdots & 1 & 0 & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & 1 & a_{n-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

すなわち、ゼロでない成分は、 $G_{ii} = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) および  $G_{in} = a_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ) である。 $G$  の逆行列を求めよ。

II. 次の問に答えよ。

- (1)  $X = \begin{pmatrix} -1 & 4 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$  とするとき、 $X^n = \begin{pmatrix} 1-2n & 4n \\ -n & 1+2n \end{pmatrix}$  となることを示せ。但し  $n$  は正の整数とする。
- (2)  $Y = \begin{pmatrix} 4 & 3 \\ -6 & -5 \end{pmatrix}$  とし、 $\theta$  を実パラメータとするとき

$$\cos(\theta Y) = \begin{pmatrix} 2 \cos \theta - \cos 2\theta & \cos \theta - \cos 2\theta \\ -2 \cos \theta + 2 \cos 2\theta & -\cos \theta + 2 \cos 2\theta \end{pmatrix}$$

となることを示せ。

平成23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)

I. 次の問いに答えよ。

(1) 次の線形微分方程式をみたす関数  $g(x, y)$  の一般形を求めよ。

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} g(x, y) = 0$$

(2) 次の式をみたす関数  $C(\lambda)$  を求めよ。ただし  $x \in (0, \infty)$  とする。

$$\frac{1}{x} = \int_0^{\infty} d\lambda C(\lambda) e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2}$$

II. 領域  $(x, y) \in (0, \infty) \times (0, \infty)$  で定義された実関数  $f(x, y)$  が、線形微分方程式

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - xy \right) f(x, y) = 0 \quad (*)$$

をみたしている。以下の問いに答えよ。

(1) 関数

$$f_1(x, y) = \frac{1}{x} e^{-xy}$$

が (\*) の解であることを確かめよ。

(2) 微分方程式 (\*) を、 $f(x, y) = X(x)Y(y)$  のような変数分離の形で解き、条件

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x, y) = 0$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(x, y) = 0$$

をみたす解の一般形を求めよ。

(3) 前問(2)で求めた解が、(1)の解  $f_1$  を表すように、解に含まれる任意関数を決定せよ。

※ 上記 I および II において、必要ならば、次の Laplace 変換を用いてもよい。

$$g(p) = \int_0^{\infty} dt e^{-pt} f(t)$$

収束域を  $\Re(p) > \sigma$  とするとき、逆変換は、 $a > \sigma$  として

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} dp e^{pt} g(p)$$

平成 23 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 専門科目

第 2 問 物理学 (1)

$z$  軸正方向を向いた強さ  $B$  の一様な磁場の存在下で、 $xy$  平面上を自由に動く電子を、量子力学で考察しよう。

I. まず、スピンの自由度のみを考える。スピン角運動量演算子の  $\alpha$  成分 ( $\alpha = x, y, z$ ) を  $S_\alpha$  と記す。

- (1) スピン演算子  $S_\alpha$  間の交換関係を記せ。
- (2)  $S_z$  の固有状態に対する昇降演算子を記せ。導出は不要、結果のみで良い。

II. 次に、軌道運動のみを考える。座標表示のハミルトニアンは、演算子

$$\pi_\alpha = p_\alpha + eA_\alpha(x, y), \quad (\alpha = x, y)$$

を用いて、次式で与えられる。

$$H = \frac{1}{2m} (\pi_x^2 + \pi_y^2)$$

ここで、 $p_\alpha$  は、電子の座標  $(x, y)$  に正準共役な運動量演算子、 $m$  は電子の質量、 $e > 0$  は素電荷、 $A_\alpha(x, y)$  は次式を満たすベクトルポテンシャルである。

$$B = \frac{\partial A_y(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial A_x(x, y)}{\partial y}$$

- (3)  $H$  には負の固有値がない。 $\pi_\alpha$  のエルミート性に留意して、このことを証明せよ。
- (4)  $\pi_\alpha$  の交換関係は次式で与えられる。この式に現れる  $E_0$  を求めよ。

$$[\pi_x, \pi_y] = -imE_0$$

なお、 $i$  は虚数単位である。

- (5)  $[H, \pi_x]$  と  $[H, \pi_y]$  を求めよ。
- (6)  $[H, \pi_x + a_\pm \pi_y] = \pm b(\pi_x + a_\pm \pi_y)$  を満たす定数、 $a_\pm$  と  $b$  を求めよ。ただし、 $b > 0$ 、複合同順とする。
- (7)  $H$  の固有状態の一つを  $|A\rangle$ 、固有値を  $E_A$  とする。 $|A\rangle$  が基底状態ではない場合、状態  $(\pi_x + a_\pm \pi_y)|A\rangle$  が  $H$  の固有状態であることを示し、固有値を求めよ。
- (8) 基底状態のエネルギーを求めよ。

III. 最後に、スピンと軌道を同時に考えよう。スピン-軌道相互作用があるときのハミルトニアン  $H_S$  は次のようになる。

$$H_S = \frac{1}{2m} (\pi_x^2 + \pi_y^2) + \lambda(\pi_x S_y - \pi_y S_x) - \gamma B S_z$$

ここで、 $\lambda$  はスピン-軌道相互作用の強さを表す定数、 $\gamma$  は磁気回転比である。

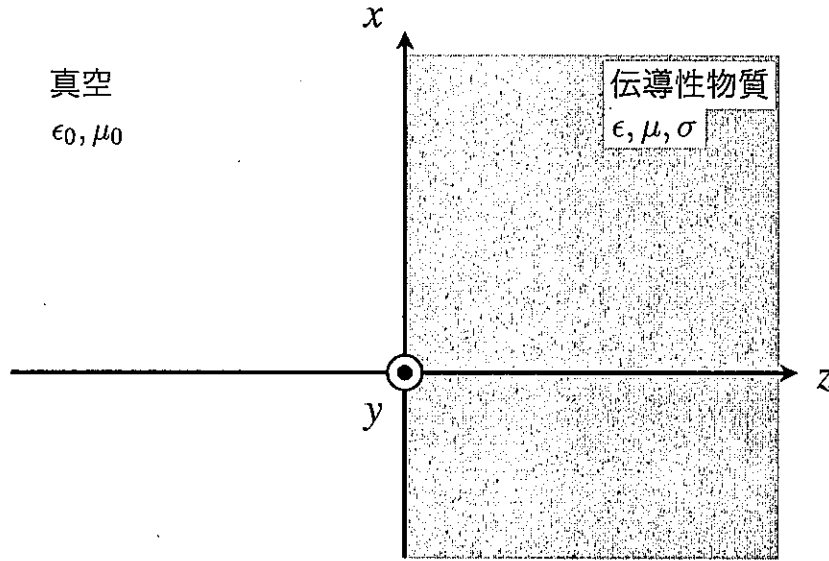
- (9)  $H$  の固有状態  $|A\rangle$  にスピンの  $z$  成分が下向きの電子が入った状態を  $|A, \beta\rangle$  と書き表す。 $H_S|A, \beta\rangle$  はどのような状態か? 定性的に説明せよ。
- (10)  $H_S$  の固有状態はどのようなものであると考えられるか? 詳細な計算をせずに分かる範囲で答えよ。

平成 23 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) (その 1)

電磁波を伝導性の物質に照射すると、一部の電磁波は反射され、物質内に侵入した電磁波の振幅は指数関数的に減衰する。振幅が自然対数の底  $e$  の逆数倍に減衰する距離を侵入長  $\delta$  と定義する。電磁波の侵入長や反射率は電磁波の振動数  $\omega$  に依存してきまる。この依存性を調べよう。

図のように、 $xy$  座標平面を境界として、 $z$  軸の負の領域 ( $z < 0$ ) は真空、正の領域 ( $z > 0$ ) は誘電率  $\epsilon$ 、透磁率  $\mu$ 、電気伝導度  $\sigma$  の等方的な物質で満たされているとする。また、位置ベクトルを  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  とする。以下の問に答えよ。



I. 真空領域では、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、透磁率を  $\mu_0$  として、次のマクスウェル方程式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= 0 & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0 & \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \end{aligned}$$

- (1) 電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 、磁束密度  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  は、それぞれ、真空領域 ( $z < 0$ ) で波動方程式をみたすことを示せ。このとき、電磁波が伝わる速さ  $c$  (光速) を  $\epsilon_0$  および  $\mu_0$  を用いて表せ。
- (2) 波動方程式の、振動数  $\omega$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の平面波解を

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \end{aligned}$$

とおくとき、次式が成り立つことを示せ。

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0 \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 = 0 \quad \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{E}_0 = c\mathbf{B}_0$$

平成 23 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 2)

II. 物質の領域 ( $z > 0$ ) では、電流密度  $i(r, t)$  はオームの法則

$$i(r, t) = \sigma E(r, t)$$

に従う。ただし、境界面や物質内部には真電荷はなく、電荷密度  $\rho(r, t)$  はゼロとしてよい。

(3) 電場  $E(r, t)$  は次の方程式を満たすことを示せ。

$$\left( \epsilon\mu \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) E(r, t) = -\sigma\mu \frac{\partial E}{\partial t}(r, t)$$

III. 振動数  $\omega$ 、波数ベクトル  $k = (0, 0, k)$  の平面電磁波が、物質の領域 ( $z > 0$ ) に入射するとしよう。電場は  $x$  軸方向、磁束密度は  $y$  軸方向を向いているとする。このとき、 $E_0$  を正の実定数、 $r$ 、 $\tau$ 、 $\kappa$  を複素定数として、入射波、反射波、透過波を次のようにおくことができる：

$z < 0$  :

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= E_0 \left[ e^{i(kz - \omega t)} + r e^{i(-kz - \omega t)} \right] \\ B_y(z, t) &= \frac{1}{c} E_0 \left[ e^{i(kz - \omega t)} - r e^{i(-kz - \omega t)} \right] \end{aligned}$$

$z > 0$  :

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= E_0 \tau e^{i(\kappa z - \omega t)} \\ B_y(z, t) &= \frac{\kappa}{\omega} E_0 \tau e^{i(\kappa z - \omega t)} \end{aligned}$$

(4) 物質の領域 ( $z > 0$ ) において、 $\kappa$  は、

$$\epsilon\mu\omega^2 - \kappa^2 = -i\sigma\mu\omega$$

を満たすべきことを示せ。この結果から、 $\sigma/\epsilon\omega \gg 1$  のとき、侵入長  $\delta$  が振動数  $\omega$  の平方根に反比例することを説明せよ。

(5)  $z = 0$  の境界面で、電場  $E$ 、磁束密度  $B$  のゼロでない成分が満たすべき境界条件は次のように与えられる。ただし、 $\mu = \mu_0$  とする。

$$\begin{aligned} E_x(x, y, -0, t) &= E_x(x, y, +0, t) \\ B_y(x, y, -0, t) &= B_y(x, y, +0, t) \end{aligned}$$

マクスウェル方程式とストークスの定理を用いて、電場の成分  $E_x$  について、これを示せ。

(6)  $\sigma/\epsilon\omega \gg 1$  のとき、反射率  $|r|^2$  は 1 に近い値をとる。 $1 - |r|^2$  を近似的に求め、振動数  $\omega$  の平方根に比例することを示せ。

平成 23 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)

光子気体 (電磁場) の熱力学的性質を、格子振動におけるアインシュタインモデルに相当するような、大胆な (現実の電磁場とは合わない面がある) 近似モデルで考えてみよう。温度  $T$  の壁で囲まれた、体積  $V$  の空洞の中の電磁場が、 $V/\gamma$  個の基準振動を持つとする。ただし、 $\gamma$  は正定数で、 $V/\gamma \gg 1$  とする。そして、どの基準振動も同じ角周波数  $\varepsilon/\hbar$  を持つとする。ここで、 $\varepsilon$  は正で  $V$  の関数である。個々の基準振動の持つエネルギーは、 $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$  のように、 $\varepsilon$  の非負整数倍のエネルギーをとりうるとする。 $i$  番目の基準振動が  $n_i\varepsilon$  なるエネルギーを持つとき ( $n_i = 0, 1, 2, \dots$ )、全エネルギーは、

$$E = \sum_{i=1}^{V/\gamma} n_i \varepsilon$$

であり、系のマイクロ状態は、 $n_i$  の組  $(n_1, n_2, \dots, n_{V/\gamma})$  で一意的に指定されるとする。このモデル系について、以下の問いに答えよ。ボルツマン定数は  $k_B$  と記し、問 I から III までの答えは、 $T, V$  と与えられたパラメーターの関数として表すこと。また、結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 以下の量を求めよ。

- (1) 分配関数  $Z$
- (2) Helmholtz の自由エネルギー  $F$
- (3)  $n_i$  の期待値
- (4) 全エネルギー  $E$  の期待値

II. 高温 ( $k_B T \gg \varepsilon$ ) における振る舞いを考える。以下の量を求めよ。

- (5)  $F$  の高温における漸近形
- (6) 高温極限 ( $k_B T/\varepsilon \rightarrow \infty$ ) における定積熱容量  $C_V$

III. 低温 ( $k_B T \ll \varepsilon$ ) における振る舞いを考える。以下の量を求めよ。

- (7)  $F$  の低温における漸近形
- (8) エントロピー  $S$  の低温における漸近形と、その絶対零度極限 ( $V$  を一定にして  $T$  を正の側から 0 に近づけた極限) の値

IV. 実際の光子気体の  $C_V$  は、低温でも高温でも、 $C_V \propto T^{\text{正整数}}$  のように、 $T$  の正べきの関数として振る舞う。この結果が導けるようにするためには、このモデルのどこをどのように改良すればよいか、(計算はしなくてよいから) 主要な改良点を簡単に述べよ。



平成 23 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)

物質中の伝導電子 (電荷  $-e$  ( $e > 0$ ), 質量  $m$ ) の振る舞いを記述するもっとも簡単なものとして、自由電子モデルがある。これについて、電子のスピンも考慮して、以下の設問に答えよ。(必要とあらば、基本定数の値として、プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ , 光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ , 真空の誘電率  $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ , ボルツマン定数  $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , 電子の質量  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , 電気素量  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  を用いよ。)

I. 一辺  $L$  の立方体の箱 (体積  $V$ ) の中の自由電子を考える。ただし、 $L$  は十分大きいとする。

(1) 電子 1 個に対する定常状態のシュレディンガー方程式を書き、エネルギー固有値、エネルギー固有関数を求めよ。ただし、波動関数は周期境界条件を満たす。

(2) この箱のなかに  $N$  個の電子がいる。 $T = 0 \text{ K}$  におけるフェルミ波数  $k_F$ 、フェルミエネルギー  $E_F$  を求めよ。

(3) 単位体積当たりの電子数密度  $n$  が  $5 \times 10^{28} / \text{m}^3$  であるとき、 $k_B T_F = E_F$  で定義するフェルミ温度はいくらか? 有効数字 1 桁で求めよ。

(4) 単位体積当たりの状態密度  $D(E)$  をエネルギー  $E$  の関数として求め、図示せよ。 $D(E_F) = 3n/2E_F$  であることを示せ。

II. この自由電子系に磁場  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  をかけた時の応答を考える。軌道運動に対する磁場の効果は無視して、スピンの効果だけを考えよう。電子は磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu} = -2\mu_B \mathbf{S}$  ( $\hbar \mathbf{S}$  は電子のスピン、 $\mu_B = e\hbar/2m$  はボーア磁子) を持つため、そのエネルギーは磁場中で、 $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  だけシフトする。このことを踏まえて、以下の問いに答えよ。

(5) 引き続き、 $T = 0 \text{ K}$  で考える。 $z$  軸方向上向きスピン、下向きスピンそれぞれの電子数を  $N_+$ 、 $N_-$  としたとき、それらを状態密度を利用した積分で表せ。

(6) 電子に対してはスピンの  $z$  成分  $\hbar S_z = \pm(1/2)\hbar$  であることを利用して、磁化 (単位体積当たりの磁気モーメント) を求めよ。ただし、結果は  $D(E)$  を用いて表してよい。

(7) これから自由電子のスピンによる帯磁率  $\chi = \partial M / \partial B$  を求めよ。ただし、 $\mu_B B$  は  $E_F$  に比して十分小さいとする。

(8) この機構による帯磁率は実は室温まで温度を上げてても近似的に絶対零度の値を保つ。それは何故か? 理由とともに答えよ。

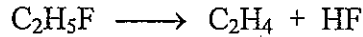
(9) この機構による帯磁率は金属の磁性の特徴をよく表現する。一方、物質の重要な構成要素である原子核もスピンをもっているが、帯磁率にほとんど寄与しない。それは何故か?

平成 23 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 専門科目

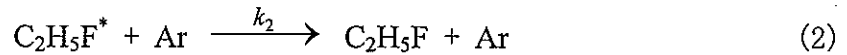
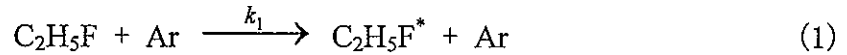
第 6 問 化学 (1) その 1

以下の問I~IIIに答えよ。

I. フルオロエタン $C_2H_5F$ は、高温の気相中で反応式



に従って熱分解し、エチレンとフッ化水素が生成する。フルオロエタンを気体アルゴンで希釈して熱分解反応を行った場合、反応機構は素反応



で説明できる。ただし、 $C_2H_5F^*$ は振動励起したフルオロエタン、 $k_1$ 、 $k_2$ および $k_3$ は反応速度定数を表す。次の問に答えよ。

- (1) 定常状態近似を用い、 $C_2H_5F^*$ の濃度を表す式を求めよ。
- (2) 定常状態におけるエチレンの生成速度を表す式を求めよ。
- (3)  $[Ar]$ が十分大きい極限( $k_2[Ar] \gg k_3$ )で、反応速度は

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{\text{eff}} [C_2H_5F] \quad (4)$$

と表される。見かけの反応速度定数 $k_{\text{eff}}$ を、 $k_1$ 、 $k_2$ および $k_3$ で表せ。

- (4)  $Ar$ の役割は何か。反応(1)と(2)のそれぞれについて、分子のエネルギーに着目して説明せよ。

II. 二原子分子 $AB$ の振動数 $\nu$ は、調和近似の下で

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

で与えられる。ただし、 $k$ は力の定数、 $\mu$ は換算質量である。換算質量は

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (6)$$

と表される。ただし、 $m_A$ および $m_B$ はそれぞれ原子AおよびBの質量である。下の問に答えよ。必要に応じて次の値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $1/\sqrt{2} = 0.7071$ 。

- (1)  $H_2$ 分子の振動数は波数 $\nu/c$ で表すと $4400 \text{ cm}^{-1}$ である。ただし、 $c$ は光速である。 $D_2$ 分子の振動数は波数で表すと何 $\text{cm}^{-1}$ か。有効数字2桁で答えよ。
- (2)  $H_2$ の分子振動は赤外活性か不活性か。理由とともに答えよ。

平成 23 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

(3) 二原子分子の振動はラマン活性である。H<sub>2</sub>分子に波長1.0 μmの光を照射したとき観測される振動ラマンバンドの波長を求めよ。

III. H<sub>2</sub>とD<sub>2</sub>の同位体交換反応



の平衡定数について考える。温度 $T$ における圧平衡定数 $K(T)$ は、分子分配関数を用いて

$$K(T) = \frac{(q_{\text{HD}})^2}{q_{\text{H}_2} q_{\text{D}_2}} \quad (8)$$

と表される。ただし、 $q_{\text{H}_2}$ 、 $q_{\text{D}_2}$  および  $q_{\text{HD}}$  はそれぞれ H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub> および HD の分子分配関数である。また、温度  $T$  における二原子分子の分子分配関数は

$$q = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_B T}{\sigma h^2} \times \frac{e^{-hv/2k_B T}}{1 - e^{-hv/k_B T}} \quad (9)$$

で与えられる。ただし、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $m$  は分子の質量、 $\mu$  は換算質量、 $r$  は核間距離、 $\sigma$  は対称数、 $\nu$  は分子振動の振動数である。

式(9)に対して室温で成立する近似、 $1 - e^{-hv/k_B T} \approx 1$  を用い、それを式(8)に代入すると  $K(T)$  は温度に依存しない定数  $C$  および  $\Delta\varepsilon$  を用いて

$$K(T) = C e^{-\Delta\varepsilon/k_B T} \quad (10)$$

と表される。下の問に答えよ。ただし、D原子とH原子の質量比を  $m_D/m_H = 2.00$  とせよ。また、必要に応じて次の値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 。

- (1) 式(10)の  $C$  を2種類の原子質量  $m_H$ 、 $m_D$ 、3種類の分子の換算質量  $\mu_{\text{H}_2}$ 、 $\mu_{\text{D}_2}$ 、 $\mu_{\text{HD}}$  および対称数  $\sigma_{\text{H}_2}$ 、 $\sigma_{\text{D}_2}$ 、 $\sigma_{\text{HD}}$  を用いて表せ。核間距離は同位体置換で変化しないとせよ。
- (2)  $C$  の値を求めよ。ただし、 $\sigma_{\text{H}_2} = 2$ 、 $\sigma_{\text{D}_2} = 2$ 、 $\sigma_{\text{HD}} = 1$  である。
- (3)  $\Delta\varepsilon$  を3種類の分子の振動量子  $h\nu_{\text{H}_2}$ 、 $h\nu_{\text{D}_2}$  および  $h\nu_{\text{HD}}$  を用いて表せ。
- (4)  $\Delta\varepsilon$  の値は正か負か答えよ。
- (5) 温度を上げると式(7)の平衡はどちらへ移動するか。

平成 23 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

以下の問 I~III に答えよ。

I. 氷においては水分子間の水素結合が三次元に広がったネットワーク構造を形成している。氷には多くの結晶構造が存在するが、そのうち Ih, Ic と呼ばれる構造は ZnS の結晶構造と対応させることができる。

(1) ZnS の結晶構造に関する以下の説明について空欄(ア)から(オ)を埋めよ。

ZnS は セン亜鉛鉱型および (ア) 型の結晶構造をとる。これらは陰イオンが最密充填構造を取り、陽イオンが間隙を占める構造である。例えば NaCl では Cl<sup>-</sup>イオンの八面体間隙を Na<sup>+</sup>イオンが占めている。一方、セン亜鉛鉱型では (イ) 構造をとる陰イオンの (ウ) 間隙を陽イオンが占め、(ア) 型では (エ) 構造をとる陰イオンの (オ) 間隙を陽イオンが占める。

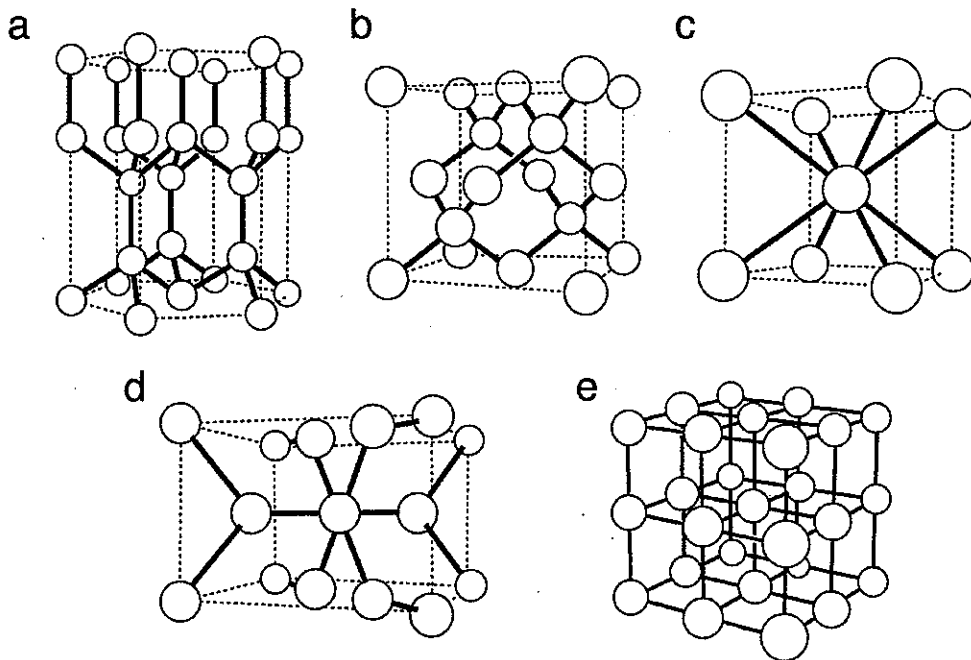
(2) NaCl および CsCl の結晶の格子定数および Cs<sup>+</sup>イオンのイオン半径を表 1 に示す。Na<sup>+</sup>イオンのイオン半径を求めよ。なお、 $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$ ,  $\sqrt{7} = 2.646$  とせよ。

表 1. 格子定数とイオン半径

NaCl の格子定数	0.564 nm
CsCl の格子定数	0.412 nm
Cs <sup>+</sup> イオンのイオン半径	0.176 nm

(3) 水を -80 °C から -150 °C の間で結晶化するとダイヤモンド構造をもつ氷の結晶(Ic)が得られる。ダイヤモンド構造はセン亜鉛鉱型の結晶構造と類似した構造である。これらの構造間に見られる類似性を述べよ。

(4) Ic の単位格子を図 a-e の中から選べ。図中の白丸は酸素を示し、水素は省略されている。



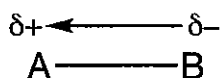
平成 23 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 専門科目

第 7 問 化学 (2) その 2

- (5) 格子定数を  $0.635 \text{ nm}$  とし Ic 構造の氷の密度を求めよ。水素および酸素の原子量はそれぞれ  $1.00$ ,  $16.0$ , アボガドロ数を  $6.02 \times 10^{23}$  とする。
- (6) 多くの物質では蒸発エントロピーは種類によらず近い値を示す。例えば、クロロホルム、ベンゼン、トルエンの蒸発エントロピーはそれぞれ  $87.9$ ,  $89.5$ ,  $87.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。しかし、水の蒸発エントロピーは  $109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とこれらの液体に比べ大きい。この理由を簡潔に説明せよ。

II. イオンの水和に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 水分子の構造を記し、電気双極子を下図の要領に従い図示せよ。



- (2) NaCl 水溶液では  $\text{Na}^+$  イオンに 6 個の水分子が水和した構造を形成する。このとき  $\text{Na}^+$  イオンに水が水和する構造を示せ。
- (3)  $\text{Na}^+$  イオンと異なり  $\text{Li}^+$  イオンは 4 個の水分子が水和した構造を形成する。その理由を簡潔に説明せよ。
- (4) NaCl 水溶液中の  $\text{Cl}^-$  イオンが水和されるとき、 $\text{Cl}^-$  イオンと水分子間の主な相互作用は何か。

III. 水和された金属イオン ( $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ ) はブレンステッド酸として振る舞う。

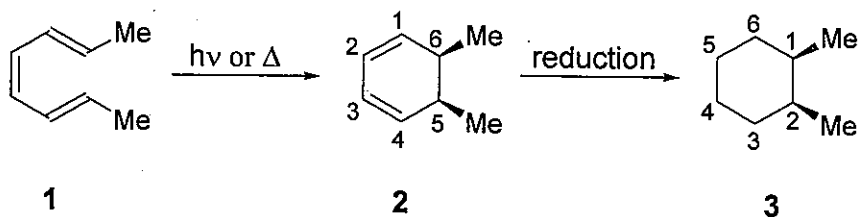
- (1) なぜこのような性質を示すか簡潔に説明せよ。
- (2) 水和された金属イオンの酸性度は中心の金属イオンに依存する。強い酸となるために必要な金属イオンの条件を述べよ。
- (3)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  イオンも水中でブレンステッド酸として振る舞う。その反応式を示せ。
- (4)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  イオンの水溶液中には  $[\text{Fe}_2\text{O}_{11}\text{H}_{20}]^{4+}$  で表される黄茶色のイオン種も生成する。このイオン種を生成する反応式を書き、生成物の構造を立体構造が分かる様に示せ。

平成 23 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 1

以下の問題 I ~ III に答えよ。

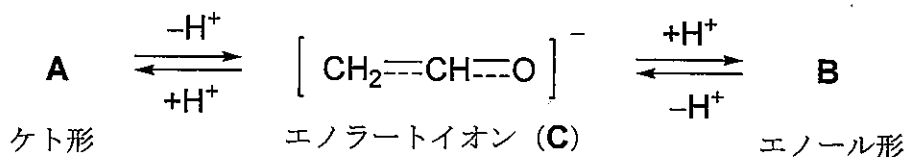
I. *trans,cis,trans*-2,4,6-オクタトリエン(1)から *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサン(3)への変換について、以下の間に答えよ。



- (1) オクタトリエン(1)の  $\pi$  分子軌道のうち、HOMO と LUMO の概形を描け。原子軌道の係数の大きさは考慮しなくてよい。
- (2) オクタトリエン(1)から *cis*-5,6-ジメチルシクロヘキサジエン(2)を得るためには、反応は熱的に進行させるべきか、それとも、光化学的に進行させるべきか。理由を付して答えよ。
- (3) *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサン(3)の C1 および C2 の立体配置を *RS* 表示法で記せ。
- (4) *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサン(3)の最安定配座の立体構造を図示せよ。
- (5) 上問(4)で解答した立体構造には、対称要素として鏡面も対称中心も存在しない。それにもかかわらず、この化合物は光学活性を示さない。その理由を説明せよ。

II.  $\alpha$  水素をもつカルボニル化合物は、溶液中においてケト-エノール互変異性体の平衡混合物として存在する。塩基性条件下では、ケト-エノール互変異性化はエノラートイオンを経由して進行する。以下の間に答えよ。

- (1) 触媒量の塩基の存在下、アセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  のケト-エノール互変異性化は以下のように書くことができる。



- (a) ケト形 A, およびエノール形 B の構造式を、それぞれがもつ官能基が明確にわかるように記せ。
- (b) エノラートイオン C は、2 種類の極限構造で表される共鳴混成体として存在する。C の構造式を共鳴を用いて記せ。

平成 23 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

(2) エノラートイオンの性質に関する知見を得るために、**C**について分子軌道計算を行い、その  $\pi$  分子軌道について表 1 および図 1 を得た。

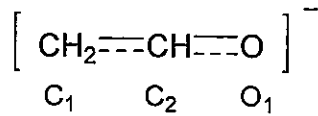


表 1 エノラートイオン **C** の  $\pi$  分子軌道

分子軌道	原子軌道の係数		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	O <sub>1</sub>
$\Psi_3$	0.48	-0.77	0.42
$\Psi_2$	0.82	0.23	-0.53
$\Psi_1$	0.31	0.60	0.74

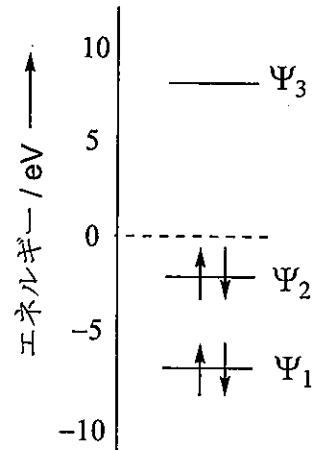


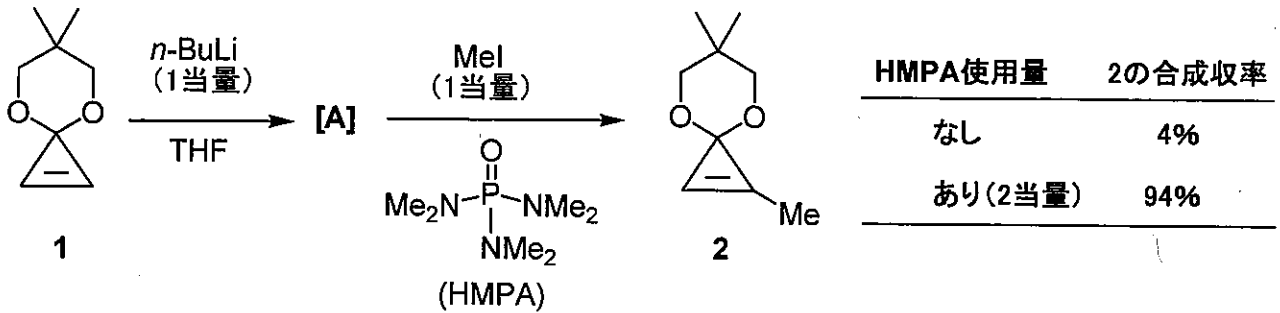
図 1 **C** の  $\pi$  分子軌道の電子配置

- (a) エノラートイオンの負電荷は、どの原子上に最も多く存在するか。表 1 のデータに基づいて推定せよ。
- (b) ヨウ化メチルなどの求電子剤はエノラートイオンのどの位置を攻撃するか。表 1 のデータに基づいて推定せよ。
- (3) 水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  存在下、アセトン  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  に臭素を反応させると、プロモアセトン  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$  が生成する。この反応は、アセトンのエノラートイオンの生成 (段階 1)、および臭素とエノラートイオンの反応 (段階 2) の 2 段階で進行する。
- (a) それぞれの段階の反応機構を示せ。
- (b) どちらの段階が律速段階であるかを実験的に決定したい。そのための方法と、得られた結果の解釈について述べよ。

平成 23 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 専門科目

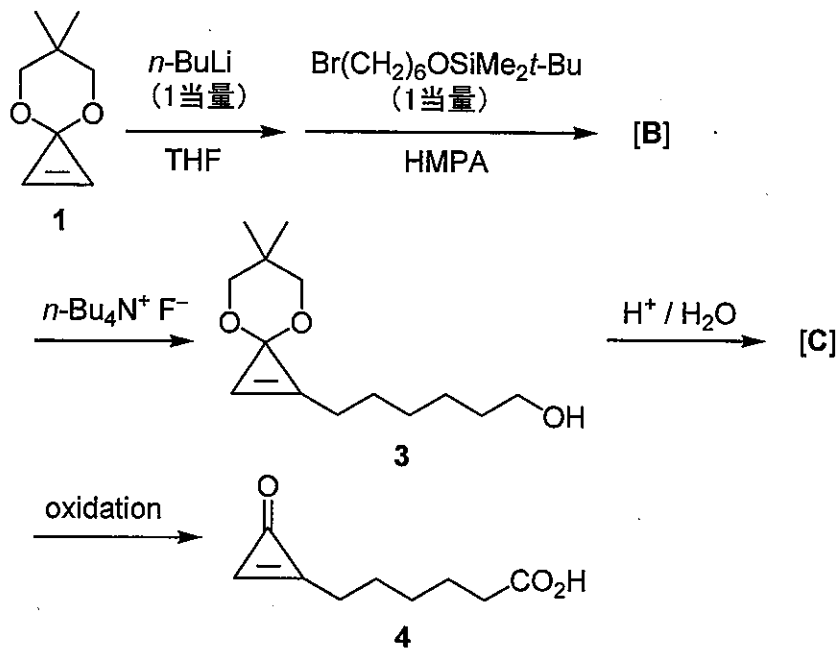
第 8 問 化学 (3) その 3

Ⅲ. 化合物 **1** に、テトラヒドロフラン(THF)溶媒中 1 当量の *n*-BuLi を作用させて中間体 **A** を生成後、1 当量の MeI を加えると、生成物 **2** が得られた。



- (1) 生成する中間体 **A** の分子構造を書け。また、**A** が生成する反応機構を示せ。
- (2) **A** に MeI を加えると **2** は 4% の合成収率で得られたが、2 当量の  $O=P(NMe_2)_3$  (HMPA) を共存させると、**2** の合成収率は 94% に増大した。HMPA はどのような働きで収率を高めたと考えられるか。説明せよ。

**1** を出発物として、カビの代謝産物 **4** の合成を行った。次の問(3)~(6)に答えよ。



- (3) 中間体 **B** と **C** の分子構造を書け。
- (4) **3** から **C** への反応機構を示せ。
- (5) 芳香族性とは何か。説明せよ。
- (6) **4** は芳香族性を示す。その理由を述べよ。



平成 23 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

物質の色と分子の電子状態に関する以下の問 I ~ III すべてに答えよ。

I. アントラセンは紫外領域に吸収をもつが、可視光を吸収しないので無色の固体である。よく精製したアントラセンを適当な溶媒に溶解し、これを液体窒素で冷却する。この試料に対して紫外線を照射すると、①青色の発光が観測される(図 1)。紫外線照射をやめると、今度はわずかに②赤色の発光が観測される。この発光は、紫外線照射をやめてもしばらく続く。③同様の実験を室温で行うと、青色の発光は観測されるが、赤色の発光はほとんど観測されない。

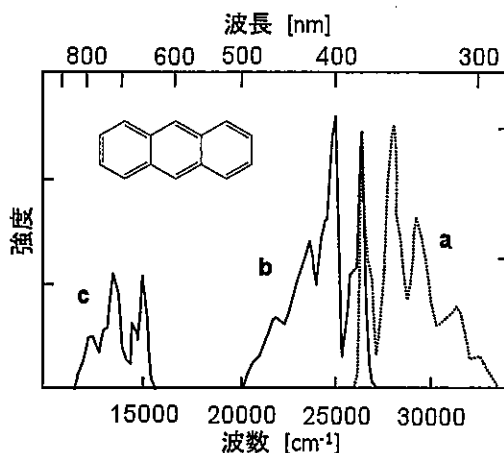


図 1. 液体窒素で冷却したアントラセンの吸収スペクトル(a)と発光スペクトル(bおよびc)。

- (1) 下線部 ①, ② について、それぞれ何という発光か、記せ。
- (2) 吸収スペクトルおよび発光スペクトルに基づいて、アントラセンの電子基底状態および電子励起状態のエネルギーの関係を、縦軸にエネルギー(波数  $\text{cm}^{-1}$  でよい)をとってなるべく定量的に記せ。
- (3) 下線部 ①, ② はどの状態間の遷移によるものか、問(2)に基づいて電子状態のスピン多重度も含めて答えよ。
- (4) 下線部 ③ について、なぜ低温でのみ赤色の発光が観測されるのか、分子が励起状態から基底状態に戻る経路とそれらの反応速度の温度依存性に基づいて答えよ。

II. アゾ色素は一般的に可視光を吸収するため、染料などに用いられる。溶液中では、溶媒によってその吸収スペクトルが変化する。

- (1) 4-フェニルアゾ-1-ナフトール **1** を水とエタノールの混合溶媒に溶解させ、溶媒の混合比を変えると、溶液の吸収スペクトルが変化する(図 2)。20000  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収バンド A は **1** の互変異性体に帰属され、25000  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収バンド B は **1** に帰属される。**1** の互変異性体の構造式を記せ。また、吸収スペクトルが変化する理由を述べよ。

平成 23 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

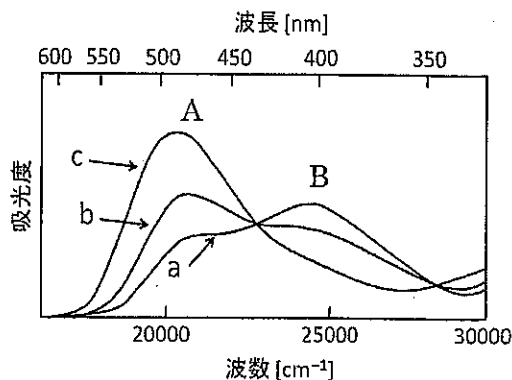
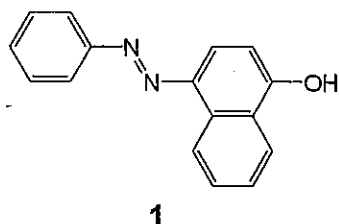


図 2. 水-エタノール混合溶媒中での 1 の紫外可視吸収スペクトル(水の混合比は 0% (a), 30% (b), 80% (c)).

(2) 1 は塩化ベンゼンジアゾニウム 2 と 1-ナフトール 3 から合成することができる。3 の 4 位の炭素原子に 2 のジアゾニウムが反応する理由を、3 の  $\pi$  分子軌道(図 3)に関連付けて答えよ。

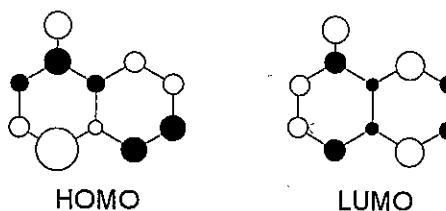
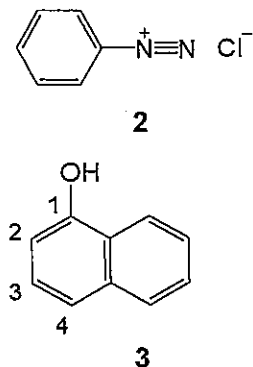


図 3. 3 の最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の模式図。

(3) 2 と 3 から 1 を合成する際に、低温で反応させる必要がある。その理由を述べよ。

Ⅲ. ポルフィリンやフタロシアニンは、種々の金属イオンと結合して一群の金属錯体を形成する。これらの金属錯体の多くは平面分子であり、金属イオンは正方形 4 配位の構造をとる(図 4)。これらの錯体は色素として用いられるばかりでなく、機能性材料として注目されている。

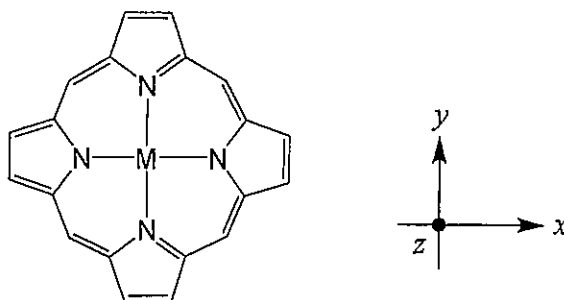


図 4. ポルフィリン錯体の分子構造(正方形 4 配位)。

(1) 一般に、遷移金属錯体は特有の色を示す。着色の原因となる電子励起にはどのようなものがあるか、簡単に説明せよ。

平成 23 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) 正方形 4 配位の場合、遷移金属イオンの d 軌道は図 5 のようにエネルギー分裂する。  $d_{x^2-y^2}$  軌道が他の d 軌道に比べて大きく不安定化するのなぜか、図 6 の d 軌道の概略図を参照して、結晶場理論に基づいて答えよ。

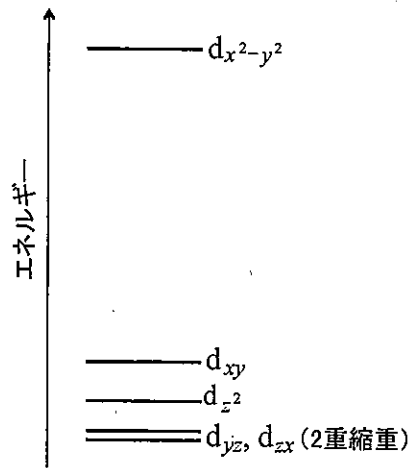


図 5. 遷移金属イオンの d 軌道のエネルギー分裂。

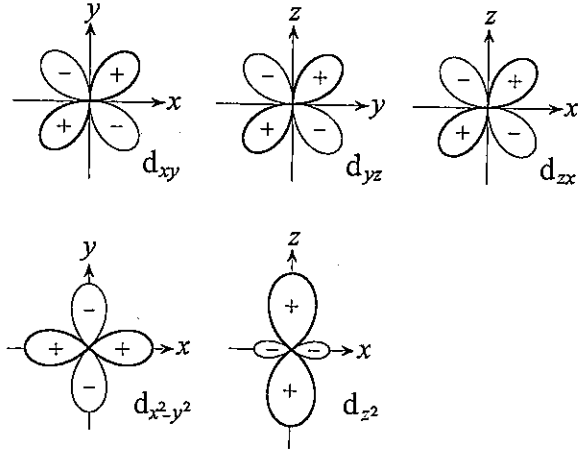


図 6. d 軌道の概略図。

(3) ポルフィリン錯体が重なり型の 2 量体を形成したとき(図 7), d 軌道のエネルギーは図 8 のように変化する。ただし、  $d_{x^2-y^2}$  軌道以外の d 軌道はほぼ縮重していると仮定した。  $\sigma_1$ ,  $\pi_1$ ,  $\delta_1$  軌道はそれぞれどの d 軌道から構成されるか、理由とともに記せ。

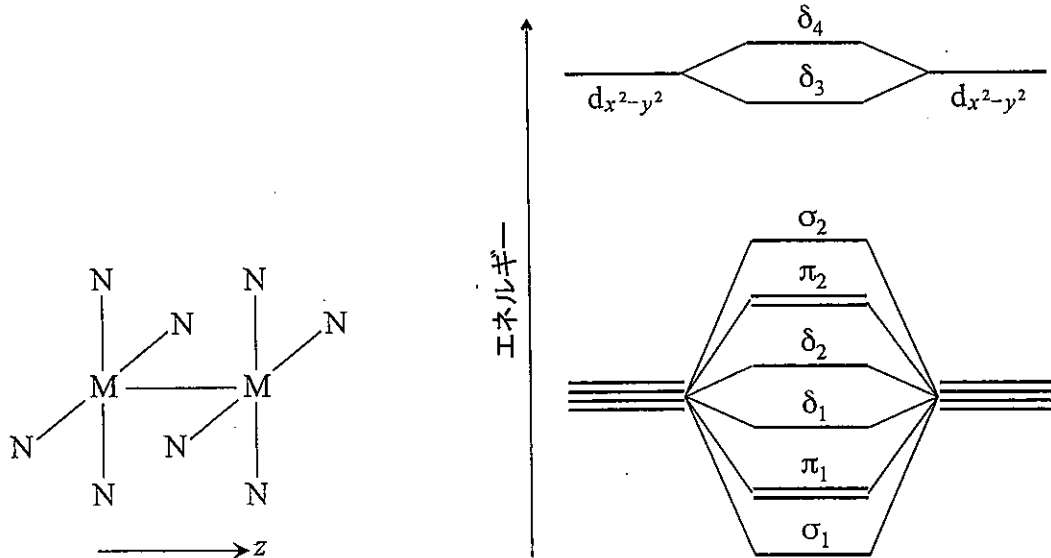


図 7. 重なり型 2 量体の概略図。

図 8. 重なり型 2 量体で形成される分子軌道ダイアグラム。

(4) 問(3)において、単量体の金属イオンの d 電子数が  $n$  個 ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) のとき、2 量体の d 電子配置を記せ。また、2 量体の磁性について述べよ。  $n = 1, 2, 3, 4$  のそれぞれの場合について答えること。

平成 23 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

細胞骨格とそれに関連するモーター分子について、以下の問 1~5 に答えよ。

問 1 細胞骨格となる 3 種類のフィラメントについて、その名称を挙げよ。また、それらの構造の特徴と細胞内の役割について、それぞれ 2 行程度で説明せよ。

問 2 上記 3 種類の細胞骨格のうち、対応するモーター分子が存在しないものはどれか。また、その理由はどのように考えられるか述べよ。

問 3 試験管内で重合させたアクチンフィラメントの重合状態を確認する方法を 3 つ挙げ、その原理を含めて説明せよ。

問 4 モーター分子の多くは 1 つの分子内に 2 つのモータードメインをもつ構造をとっている。このようなモーター分子には、1 分子が細胞骨格上を離れずに連続的に運動する「歩く」モーターと、1 分子では連続的に運動できない「走る」モーターの 2 種類が存在する。

- (1) 2 種類のモーターの作用機構の違いを、ATP 加水分解にカップルしたクロスブリッジサイクルに関連させて説明せよ。
- (2) 筋肉や鞭毛などの運動には「走る」モーターが、小胞や物質の輸送においては「歩く」モーターが使われている。生体内で 2 種類のモーターが使い分けられている理由について、5 行以内で論ぜよ。

問 5 アメーバ、マクロファージなどの細胞や、形態形成を行っている組織の細胞は、基板や他の組織の表面上を移動している。

- (1) 移動している細胞の先端に見られる共通の構造はどのようなものか説明せよ。
- (2) 細胞の移動は、細胞骨格やモータータンパク質の働きが統合されておこる現象である。この過程について説明せよ。
- (3) 細胞が動く方向を決定して移動するしくみについて、Gタンパク質と関連させて説明せよ。

平成 23 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 A～C のうち、一題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 古代から近代までの自然学と数学の関わりについて歴史的に論ぜよ。

B 意識についての科学的探求は意識の本質を明らかにしうるだろうか。これについて論ぜよ。

C 裁判における科学の役割について論ぜよ。

平成 23 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 専門科目

第 12 問 科学史・科学哲学 (2)

次の A~C のうち、一題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 科学の研究活動における図像の役割について、歴史上の事例を挙げながら論ぜよ。

B 出来事同士が因果関係にあるとはどういうことだろうか。

(1) 因果関係とは何か。これに関する代表的見解を述べよ。

(2) (1)で述べた見解を、自らの意見を交えて批判的に検討せよ。

C 科学技術コミュニケーションにおいては、わかりやすさは重要であるが、そのために厳密さや科学的正しさを犠牲にすることは許されないという考え方がある。この考え方について、具体的事例を挙げながら自由に論ぜよ。

平成 23 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 専門科目

第 13 問 科学史・科学哲学（3）

次の A～C のうち、一題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 第二次世界大戦において、各国の科学研究がどのような役割を果たしたか、具体的な事例を挙げながら論ぜよ。

B 科学的知識は事実によって正当化されると言えるだろうか。これについて論ぜよ。

C 脳神経倫理学は生命倫理学の一分野であるという考え方があるが、これについて自由に論ぜよ。ただし、以下の三つの言葉のうち一つ以上を必ず用いること。

人格（パーソン）      自然化      自由意志

平成 23 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 O までの十五の言葉から四つを選択し、科学史的、哲学的、ないし科学技術論的観点から説明せよ。五つ以上解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号はその解答の冒頭に明記すること。

- |                          |              |
|--------------------------|--------------|
| A カルノー・サイクル              | B 超越論的感性論    |
| C Marie Skłodowska Curie | D 反射炉        |
| E 熟議民主主義                 | F モード論       |
| G プラシーボ効果                | H 錯覚論法       |
| I タスキーギ事件                | J 『科学の社会的機能』 |
| K 指示の因果説                 | L 志向性        |
| M 瀉血                     | N 自然神学       |
| O 砂山のパラドックス              |              |