

2020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 総合科目

(2019年7月20日 13:00~16:30)

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、相関基礎科学系を志望する受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は31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5問	物理学(4)	○ ○ ○ ○	No.○○○○

6. 特に指定がない限り日本語または英語で解答すること。
7. 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。
8. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
9. 本冊子、解答用紙及び草稿用紙は持ち帰ってはならない。
10. 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 総合科目

目次

第1問	数学	1
第2問	物理学(1)	2~3
第3問	物理学(2)	4~5
第4問	物理学(3)	6~7
第5問	物理学(4)	8~9
第6問	化学(1)	10~12
第7問	化学(2)	13~15
第8問	化学(3)	16~20
第9問	化学(4)	21~24
第10問	生物学(1)	25~26
第11問	生物学(2)	27
第12問	科学史・科学哲学(1)	28
第13問	科学史・科学哲学(2)	29
第14問	科学史・科学哲学(3)	30
第15問	科学史・科学哲学(4)	31

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 1 問 数学

I. x の関数 $y = y(x)$ が, 次の微分方程式を満たしている.

$$2yy'' - (y')^2 + 4y^2 = 0 \quad (\text{A})$$

ただし, ' は x に関する微分である. 以下の問に答えよ.

(1) 自明な解 $y(x) = 0$ 以外の解 $y(x)$ に対して, $(y')^2 y^\beta + 4y$ が, x によらない定数であるとき, 実定数 β の値を求めよ.

(2) 前問で求めた β の値のとき, $y(0) = 2, y'(0) = 0$ を満たす (A) の解 $y(x)$ を求めよ.

II. 次の積分の値を求めよ. ただし, C は複素 z 平面上の $z = 0$ を中心とする単位円周上を反時計向きにまわる積分路である.

$$(1) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3 + 1} \quad (2) \int_C \frac{(z+1)(z+4)}{z^3(z+3)} dz$$

III. n を素数とし, 複素数を成分とする $n \times n$ の正則な行列 X, Y が関係式

$$XY = \omega YX$$

を満たすとする. ここで ω は $\omega \neq 1$ を満たす或る複素数である.

(1) $\omega^n = 1$ を証明せよ. また, X の固有値の集合は, 或る 0 でない複素数 λ を用いて $\{\lambda, \lambda\omega, \lambda\omega^2, \dots, \lambda\omega^{n-1}\}$ と表せることを証明せよ.

(2) $n = 3, \omega = e^{2\pi i/3}$ の場合に, このような行列 X, Y の組で $X^3 = Y^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ を満たすものの例を一つ与えよ.

IV. 2 変数 x, t の関数 $u = u(x, t)$ は次の偏微分方程式を満たす.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t} + 2u \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{B})$$

(1) x, t の関数 $\psi = \psi(x, t)$ により $u = -\frac{\partial}{\partial x} \log \psi$ とおくと, (B) は ψ についての偏微分方程式 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{\psi} \right) = 0$ に変換される. ここで $P = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \frac{\partial \psi}{\partial x} + a_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + a_3 \frac{\partial \psi}{\partial t}$ であり, a_1, a_2, a_3 は定数である. a_1, a_2, a_3 の値を求めよ.

(2) c を定数とし, 前問 (1) の a_1, a_2, a_3 の値のとき, ψ についての線形偏微分方程式 $P = c\psi$ の解で $t = 0$ における初期条件 $\psi(x, 0) = e^{-2x} + e^{-3x}$ を満たすものを求めよ.

(3) 前問 (2) の $\psi(x, t)$ に対応する (B) の解 $u(x, t)$ を求めよ.

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第2問 物理学 (1) (その1)

以下の問I, IIに答えよ。ただし、プランク定数を 2π で割った定数を \hbar とする。

I. 1次元のポテンシャル障壁 $V(x)$ による質量 m の粒子の反射と透過について量子力学的に考察しよう。エネルギー E が正の場合を考え、波動関数 $\psi(x)$ は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

を満たすとする。まず、 V_0 を正の定数として図1のような

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0 \text{ の場合}) \\ V_0 & (x > 0 \text{ の場合}) \end{cases}$$

で定義される $V(x)$ を考え、 $E > V_0$ のときに $x < 0$ の領域から x 軸の正の方向に入射する粒子の反射と透過を考えよう。このとき A, B, C を複素数、 k_1, k_2 を正の実数として $\psi(x)$ が

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & (x < 0 \text{ の場合}) \\ Ce^{ik_2x} & (x > 0 \text{ の場合}) \end{cases}$$

であるとする。

- (1) k_1 と k_2 を求めよ。
- (2) C を A, k_1, k_2 を用いて表せ。
- (3) $k_2|C|^2$ を $k_1|A|^2$ と $k_1|B|^2$ を用いて表せ。

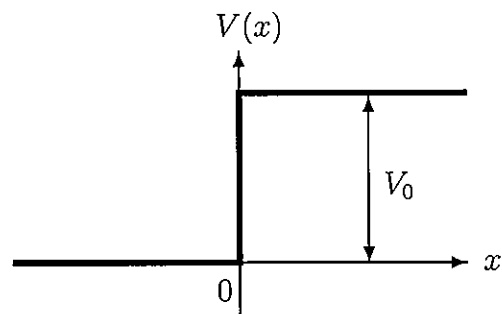


図1

次に同じポテンシャルで $E < V_0$ の場合を考える。

- (4) $\psi(0)$ が正の実数になるように $\psi(x)$ を選んだときの $\psi(x)$ の実部の概形を描け。
- (5) 古典的には粒子はポテンシャル障壁に跳ね返されるだけでポテンシャル障壁の高さは分からない。量子力学的には $x < 0$ の領域の波動関数 $\psi(x)$ の情報からどのようにポテンシャル障壁の高さを知ることができるか簡潔に説明せよ。

最後に a を正の定数として図2のような

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0 \text{ および } x > a \text{ の場合}) \\ V_0 & (0 < x < a \text{ の場合}) \end{cases}$$

で定義される $V(x)$ を考え、反射がなく A, D を複素数として $\psi(x)$ が

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} & (x < 0 \text{ の場合}) \\ De^{ik_1x} & (x > a \text{ の場合}) \end{cases}$$

である場合を考える。

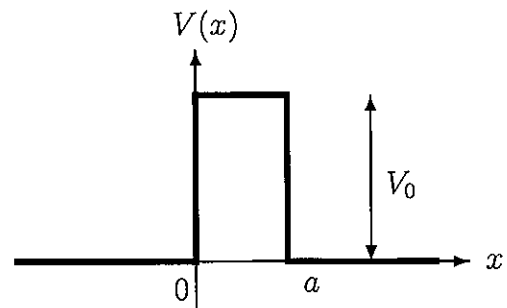


図2

- (6) このようなことが起こるすべての E の値を m, V_0, a, \hbar を用いて表せ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第2問 物理学 (1) (その2)

II. 図3のように番号 $i = 1, 2, 3$ で区別される3つのスピンのうち、それぞれ z 軸方向に上向きと下向きの2つの状態 $|0\rangle_i, |1\rangle_i$ をとることができる。2種類の相互作用 \hat{H}_1, \hat{H}_2 を選択的に切り替え、1番目と2番目のスピンの状態を3番目のスピンによって制御する。簡単のためプランク定数を 2π で割った定数 \hbar を1とし、相互作用 \hat{H}_1, \hat{H}_2 および時間 t を無次元量として取り扱う。

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\hat{\sigma}_z^{(1)}\hat{\sigma}_x^{(3)} - \hat{\sigma}_z^{(2)}\hat{\sigma}_x^{(3)}, \\ \hat{H}_2 &= (\hat{\sigma}_z^{(1)} - \hat{1})(\hat{\sigma}_z^{(3)} - \hat{1}), \\ \sigma_x^{(i)} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z^{(i)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

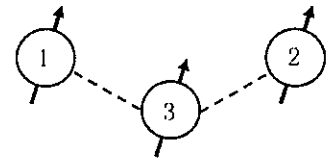


図3

ここで、 $\hat{1}$ は恒等演算子、 $\sigma_x^{(i)}, \sigma_z^{(i)}$ は i 番目のスピンの演算子 $\hat{\sigma}_x^{(i)}, \hat{\sigma}_z^{(i)}$ の行列表現である。各演算子は $\hat{\sigma}_z^{(i)}|0\rangle_i = |0\rangle_i, \hat{\sigma}_z^{(i)}|1\rangle_i = -|1\rangle_i$ を満たす。また、3つのスピンからなる状態を $|1, 0\rangle|0\rangle \equiv |1\rangle_1|0\rangle_2|0\rangle_3$ などと記すことにする。

- (1) $(\sigma_x^{(i)})^2, (\sigma_z^{(i)})^2, \sigma_z^{(i)}\sigma_x^{(i)} + \sigma_x^{(i)}\sigma_z^{(i)}$ を計算せよ。
- (2) $\hat{\sigma}_x^{(i)}$ を $|0\rangle_i, |1\rangle_i$ に作用させた結果をそれぞれ示せ。
- (3) \hat{H}_1 のもとでの時間発展演算子 $\hat{U}_1(t) = \exp(-i\hat{H}_1 t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-i\hat{H}_1 t)^n$ が

$$\hat{U}_1(t) = \cos^2(t)\hat{1} - \sin^2(t)\hat{\sigma}_z^{(1)}\hat{\sigma}_z^{(2)} + i \cos(t)\sin(t)(\hat{\sigma}_z^{(1)} + \hat{\sigma}_z^{(2)})\hat{\sigma}_x^{(3)}$$

を満たすことを示せ。ただし、一般に可換な演算子 \hat{A}, \hat{B} について、 $e^{(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}$ が成り立つことに留意せよ。

- (4) \hat{H}_1 のもとで時間 t_1 、続いて \hat{H}_2 のもとで時間 t_2 だけ相互作用したときの時間発展は $\hat{U}_2(t_2)\hat{U}_1(t_1) = \exp(-i\hat{H}_2 t_2)\exp(-i\hat{H}_1 t_1)$ と記述される。 $|0, 0\rangle|0\rangle, |0, 1\rangle|0\rangle, |1, 0\rangle|0\rangle, |1, 1\rangle|0\rangle$ の4つの状態が $\hat{U}_2(\pi/4)\hat{U}_1(\pi/4)$ の時間発展をしたあとの状態をそれぞれ書き下せ。

次に、ある状態 $|\psi\rangle = \alpha|0, 0\rangle|0\rangle + \beta|1, 1\rangle|0\rangle$ (α, β は定数) を用意したところ、予期せぬ相互作用により、1番目のスピンの微小回転してしまい、状態 $|\psi_\epsilon\rangle \equiv \sqrt{1-\epsilon^2}|\psi\rangle + \epsilon\hat{\sigma}_x^{(1)}|\psi\rangle$ に変化した。 ϵ の具体的な大きさは分からないが、状態 $|\psi_\epsilon\rangle$ をもとの状態 $|\psi\rangle$ に戻したい。

- (5) 状態 $|\psi_\epsilon\rangle$ を問(4)の $\hat{U}_2(\pi/4)\hat{U}_1(\pi/4)$ によって時間発展させると、

$$\hat{U}_2(\pi/4)\hat{U}_1(\pi/4)|\psi_\epsilon\rangle = |\phi_1\rangle|1\rangle + |\phi_0\rangle|0\rangle$$

という状態に変化した。1番目と2番目のスピンからなる状態 $|\phi_1\rangle, |\phi_0\rangle$ をそれぞれ具体的に書き下せ。

- (6) 問(5)の状態に対し、3番目のスピンの測定をおこなうと、状態 $|\phi_1\rangle|1\rangle$ と状態 $|\phi_0\rangle|0\rangle$ のいずれかが得られる。それぞれの状態に対してさらに個別にある演算子を作用させると、微小回転量 ϵ の情報なしに状態 $|\psi\rangle$ に戻せる。各状態について必要な演算子を答えよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第3問 物理学 (2) (その1)

以下の問 I, II に答えよ。結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 1次元調和ポテンシャル中に、相互作用しない N 個の同種粒子がある。粒子の質量を m 、角振動数を ω とすると、一粒子ハミルトニアンは $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2$ である。粒子数 N は十分大きく、系は絶対温度 T の平衡状態にある。以下では k_B をボルツマン定数、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 、プランク定数 h を 2π で割った定数を \hbar とする。スターリングの近似式 $N! \simeq N^N e^{-N}$ を用いてよい。

はじめに、カノニカル分布に従う古典粒子の場合について考える。

(1) 分配関数は、以下のように与えられる。□ に当てはまる式を答えよ。

$$Z(T, N) = \frac{1}{h^N N!} \times \square$$

(2) 内部エネルギー E_c 、エントロピー S_c 、化学ポテンシャル μ_c を、 T と N の関数として求めよ。

粒子の量子性を考え、一粒子系のエネルギー準位は $\epsilon_n = \hbar\omega n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) とする。また、エネルギー準位 ϵ_n に入る粒子の数 (分布関数) は、粒子がフェルミ統計に従う場合は $f_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n - \mu_F)} + 1}$ 、ボーズ統計に従う場合は $f_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n - \mu_B)} - 1}$ である。ここで μ_F, μ_B はそれぞれフェルミ粒子、ボーズ粒子の場合の化学ポテンシャルである。スピン自由度は考えなくてよい。

(3) フェルミ分布関数 f_F およびボーズ分布関数 f_B が、マクスウェル・ボルツマン分布関数 $f_M = e^{-\beta(\epsilon_n - \mu_M)}$ で近似できる場合を考える。このときの化学ポテンシャル μ_M とエネルギー E_M を、 T と N の関数としてそれぞれ求めよ。また、 $\hbar\omega \ll k_B T$ のときに、 μ_M と E_M が問(2)で求めた μ_c, E_c に一致することを示せ。

以下では、エネルギー準位 ϵ_n が連続的に分布しているとみなし、エネルギーの関数 $A(\epsilon)$ の和 $\sum_{n=0}^{\infty} A(\epsilon_n)$ を、一粒子状態密度 $D(\epsilon) = \frac{1}{\hbar\omega}$ を用いて積分 $\int_0^{\infty} D(\epsilon) A(\epsilon) d\epsilon$ に置きかえることができるとする。

(4) フェルミ粒子の場合の化学ポテンシャル μ_F 、ボーズ粒子の場合の化学ポテンシャル μ_B を、 T と N の関数としてそれぞれ求めよ。また、同じ温度と粒子数のとき、 μ_F, μ_B, μ_c を大きいものから順に並べよ。

(5) N 個のフェルミ粒子の内部エネルギー E_F 、ボーズ粒子の内部エネルギー E_B を、問(2)で求めた E_c と比較したい。

(a) E_F および E_B を、それぞれ T と μ_F 、 T と μ_B を含む積分の形であらわせ。

(b) 同じ温度と粒子数のとき、 E_F, E_B, E_c を大きいものから順に並べよ。理由も述べること。

2020 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第3問 物理学 (2) (その2)

II. 密閉された容器内で、液体と理想気体が接し、絶対温度 T で熱平衡状態にある。気液界面には、一定の表面張力 $\gamma (> 0)$ が働いている。以下では、重力の影響や温度変化は無視できるとし、気体定数を R とする。[ア] ~ [ク] に入る数式を示し、[ケ], [コ] では適切な語句を選択せよ。また問 (4) では図2を解答用紙に写し、それに適切に記入せよ。

まず一般的な熱平衡状態について考える。

- (1) 圧力変化 dP と化学ポテンシャル変化 $d\mu$ の間には、体積 V 、モル数 N を用いて、次の関係式が成り立つ。

$$[\text{ア}] d\mu - [\text{イ}] dP = 0$$

このことから、理想気体中では、圧力が P_g のときの化学ポテンシャルは $\mu_g = [\text{ウ}]$ と表せる。ただし、ある圧力 $P_g = P_g^0$ において $\mu_g = 0$ とする。また、液体1モルあたりの体積が圧力によらない定数 v_ℓ でかけるとすると、液体中での圧力が P_ℓ であるときの化学ポテンシャルは $\mu_\ell = [\text{エ}]$ と表せる。ただし、 $P_\ell = 0$ において $\mu_\ell = 0$ とする。

次に液体と理想気体が共存している場合の熱平衡状態について考える。

- (2) 液体の体積 V_ℓ とモル数 N_ℓ を、 dV, dN だけ準静的に増加させた。それに伴い、気液界面の表面積 A は dA だけ増加し、理想気体の体積とモル数は dV, dN だけ減少した。この変化により生じた系全体のヘルムホルツの自由エネルギーの変化分 dF は、液体と理想気体の圧力と化学ポテンシャルをそれぞれ $(P_\ell, \mu_\ell), (P_g, \mu_g)$ として以下のように表される。

$$dF = [\text{オ}] dV + \gamma dA + [\text{カ}] dN$$

- (3) 図1のように液体が球状の小さな液滴である場合を考える。液滴の半径 r が、球状を維持したまま dr だけ大きくなった。この変化により生じた系全体のヘルムホルツの自由エネルギーの変化分 dF は、問(2)の dV, dA を、 r を用いて書きかえると

$$dF = [\text{キ}] dr + [\text{カ}] dN$$

と表される。これより、液滴の内外には表面張力により半径 r に依存した圧力差 $P = P_\ell - P_g = [\text{ク}]$ が生じることが分かる。

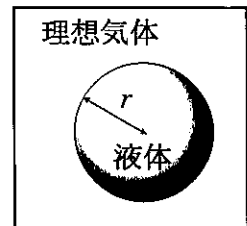


図1

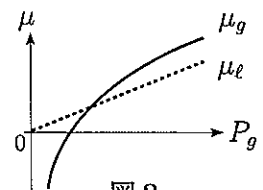


図2

- (4) 液体と平衡状態にある気体の圧力は、飽和蒸気圧 P_g^* とみなせる。液滴の半径 r が十分大きい場合、気液界面は平らとみなすことができ、 $P_\ell = P_g$ が成り立つ。このときの μ_ℓ と μ_g を P_g の関数として図2に示す。 P_g 軸上に P_g^* を書き入れよ。また、半径 r が小さい場合、問(3)で求めた液滴内外の圧力差により、 μ_ℓ と P_g の関係は、 r に応じて変化する。このときの μ_ℓ を図中に実線で書き加え、 P_g^* がどう変化するかを述べよ。
- (5) P_g^* は液滴半径 r に依存し、 r が小さくなると [ケ {高・低}] くなる。これは、小さな液滴ほど蒸発 [コ {しやすい・しにくい}] ことを意味する。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第4問 物理学 (3) (その1)

以下の問 I, II に答えよ。結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 図1に示すような天秤を用いて、おもりの質量を電気的な計測によって求める実験を考える。天秤の腕は、長さ a 、幅 b 、質量 M の密度が一様な長方形の板で、重心 G から距離 h だけ上方にある点 P で水平な回転軸に支えられている。板と回転軸は垂直で、板が水平のとき、重心 G と点 P は鉛直線上にある。板の左端には円周の長さ l の円形状のコイルが、右端には皿が、それぞれ不導体のワイヤで水平に吊るされている。コイルには、導線を介して装置 X が接続されている。図2に示すように、コイル面内には水平かつ放射状に磁束密度が分布し、その大きさはコイル上で一定値 B であるとする。コイル、皿、ワイヤの質量、天秤の板の厚さ、回転軸の摩擦、空気抵抗、コイルが導線から受ける力は無視する。また、重力加速度の大きさを g とする。

- (1) 天秤の腕の回転軸回りの慣性モーメント I_p を求めよ。
- (2) 天秤の腕を微小振動させたときの、振動の角振動数 ω_0 を求めよ。

まず、装置 X として電圧計を接続し、皿を空にした状況を考える。

- (3) 天秤の腕を微小振動させたところ、コイルは振幅 A で鉛直方向に単振動した。微小振動の間、コイル上の磁束密度の大きさは一定値 B で近似できるとする。このとき、コイルに発生する誘導起電力の振幅 V を B, l, ω_0, A を用いて表せ。

次に、装置 X として直流電源を接続し、皿に質量 m のおもりを載せた状況を考える。

- (4) コイルに流す電流の大きさを調節したところ、腕は水平を維持した。このときの電流の大きさ I を B, l, m, g を用いて表せ。
- (5) 皿に載せたおもりの質量 m を、 I と問(3)で計測した V, A 、および ω_0, g のみを用いて表せ。

このようにコイルの長さ l およびコイル上の磁束密度の大きさ B を測定することなく、電気的な計測によって質量を求める手法はワットバランスと呼ばれ、2019年5月20日に施行されたキログラムの新定義に大きく貢献した。

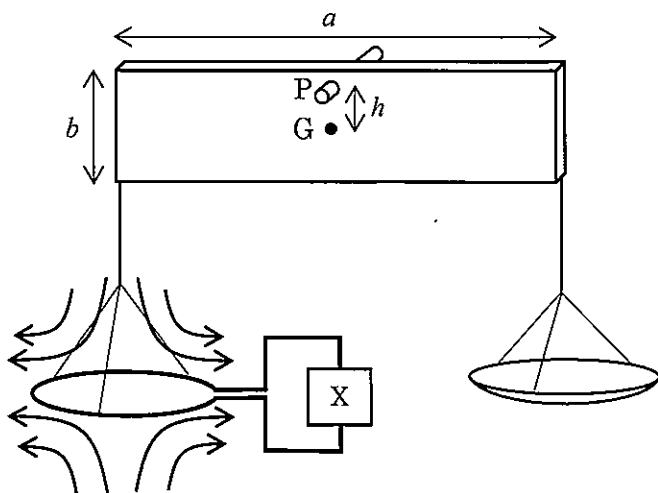


図1

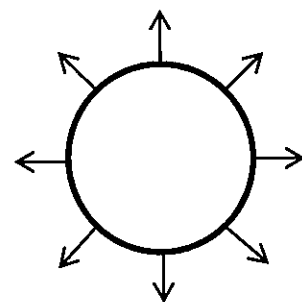


図2

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第4問 物理学 (3) (その2)

II. 磁場中を大きさの無視できる質量 m 、正電荷 q をもつ荷電粒子が運動している。以下では円筒座標系 $r = (r, \theta, z)$ を用い、 r, θ, z 方向の単位ベクトルをそれぞれ e_r, e_θ, e_z とする (e_θ は z 軸上方から見て反時計回りの方向とする)。また重力の影響は考えない。

まず z 軸方向に一定の磁場 $B = B_0 e_z$ ($B_0 > 0$) がある場合を考える。時刻 $t = 0$ で初速度 $v = -u_0 e_\theta$ ($u_0 > 0$) を与えたところ、荷電粒子は z 軸を中心とした回転運動を行った。

- (1) 回転運動の半径 R 、周期 T 、および運動エネルギー $W_{r\theta}^c$ を求めよ。
- (2) この回転運動を時間平均すると、環状電流が流れているとみなすことができる。環状電流の大きさ I を T を用いて表せ。
- (3) 問(2)の環状電流が z 軸上につくる磁場の向きを答えよ。またこの環状電流のつくる磁気モーメント μ_c を B_0 を用いて表せ。なお、磁気モーメントの大きさ μ_c は環状電流が囲む面積と電流の大きさの積で与えられる。

次に、 z 軸方向に緩やかに変化する磁場 $B(r) = -\frac{br}{2} e_r + (B_0 + bz) e_z$ (b は微小な定数) がある場合を考えよう。荷電粒子が $r_1 = (R, 0, 0)$ の位置にあるときに初速度 $v = -u_0 e_\theta + u_z e_z$ ($u_z > 0$) を与えたところ、図3のように荷電粒子は z 軸を中心とするらせん状の運動を行った。ここで $u_0 \gg u_z$ とし、この運動は、環状電流の中心座標がゆっくりと z 軸に沿って動いているとみなすことができるとする。

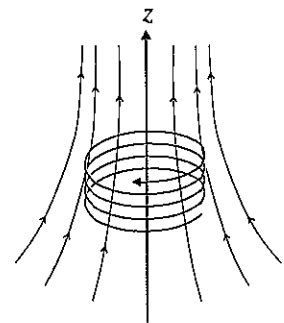


図3

- (4) 環状電流が受ける力と運動に伴う磁気モーメントの変化を考察した以下の文章の ~ の空欄に当てはまる数式を答えよ。

荷電粒子が磁場から受ける力は位置 r_1 で $F = \text{ア} e_r + \text{イ} e_\theta + \text{ウ} e_z$ である。荷電粒子の速さの変化はごくわずかであるとして、力の z 成分の1周期の平均値 \bar{F}_z は で近似できるとする。式を整理すると \bar{F}_z は問(1)での $W_{r\theta}^c$ を用いて となる。問(3)と比較すると、これは磁気モーメント μ_c の磁石が磁場中で受ける力に相当するので、 μ_c を用いて $\bar{F}_z = \text{オ}$ と表せる。

次に、時刻 t における磁気モーメントの大きさ $\mu(t)$ を考察しよう。 $t = 0$ で $z = 0$ を出発してから1周期後の $t = T$ で、荷電粒子の位置が $\Delta z = u_z T$ だけ移動したと考える。この間の z 軸方向の運動エネルギーは T の2次以上の高次の項を無視すると、 $\Delta W_z = \text{カ}$ だけ変化する。全運動エネルギーは保存するので、 z 軸に垂直な運動の運動エネルギーの変化は $\Delta W_{r\theta} = -\Delta W_z$ になる。問(3)の結果を参考にすると、 $t = T$ での磁気モーメントの大きさは、磁場の z 方向成分 $B_z(T) = B_0 + bu_z T$ と $W_{r\theta}(T) = W_{r\theta}^c + \Delta W_{r\theta}$ を用いて $\mu(T) = \text{キ}$ と表すことができるので、 $\mu(T)$ を $W_{r\theta}(T)$ を用いないで表すと、 となる。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第5問 物理学 (4) (その1)

スピン自由度をもつ電子からなる2次元系を考える。系は一辺の大きさが L の正方形をしている。この系のエネルギー分散 $\epsilon(k_x, k_y)$ は、以下の図1のような形の伝導バンドと価電子バンドからなる。

$$\epsilon(k_x, k_y) = \begin{cases} \Delta + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_e} & (\epsilon > 0 \text{ の場合}) \\ -\Delta - \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_h} & (\epsilon < 0 \text{ の場合}) \end{cases}$$

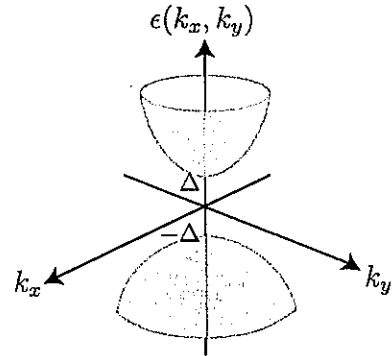


図1

ここで波数を (k_x, k_y) 、伝導バンドの電子の有効質量を m_e 、価電子バンドの正孔の有効質量を m_h とし、 $\Delta > 0$ とする。また、エネルギーが $-2\Delta < \epsilon(k_x, k_y) < 2\Delta$ の範囲のみを考え、電子間の相互作用は無視し、絶対温度を T 、ボルツマン定数を k_B 、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 、プランク定数を 2π で割った定数を \hbar とする。以下の問 I, II に答えよ。結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. まず低温での電子状態を考察する。

- (1) 電気伝導を示す電子系は一般に金属か半導体に分類される。フェルミ準位 ϵ_F が $\epsilon_F > \Delta$ の場合、および $\epsilon_F = 0$ の場合のそれぞれについて、金属か半導体のどちらか答えよ。
- (2) 図1のエネルギー分散の形に注目し、 m_e と m_h のどちらが大きいか答えよ。
- (3) 一電子状態密度 $D(\epsilon)$ を求め、 $-2\Delta < \epsilon < 2\Delta$ の範囲で図示せよ。
- (4) フェルミ準位 ϵ_F が $\Delta < \epsilon_F < 2\Delta$ の場合を考える。絶対零度から少し温度を上げると、化学ポテンシャル μ は ϵ_F と比べてどう変化するかを、理由とともに述べよ。
- (5) 問(4)の場合の低温での電子比熱を簡単に評価したい。次の空欄 ア ~ エ に当てはまる数式を答えよ。

温度 T において一個の電子が得る励起エネルギーはおおよそ ア と評価できる。励起エネルギーの大きさ程度のエネルギー領域で系の状態密度はあまり変化しないとして $D(\epsilon) \simeq D(\epsilon_F)$ と近似すると、励起された電子の総数は イ、系の励起エネルギーは ウ となるので比熱は温度の エ 乗に比例する。

2020 年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 総合科目

第5問 物理学(4) (その2)

II. 次に、化学ポテンシャルが $-\Delta < \mu < \Delta$ の場合に、低温での電気伝導度を半古典的に考える。

- (1) 外部から加えた大きさ E の電場で加速された電子は散乱を受けて、その平均速度 $v(t)$ は以下の運動方程式に従うとする。ただし e は素電荷、 t は時刻、 τ は緩和時間であり、電場方向の1次元運動を考えるとする。

$$m_e \frac{dv(t)}{dt} = -eE - m_e \frac{v(t)}{\tau}$$

この方程式の $v(t)$ の定常解 (t によらない定数) を求めよ。

- (2) 与えられた化学ポテンシャル μ に対して、十分低い温度 T ($T \ll \Delta/k_B$) において励起される電子の密度 n_e および正孔の密度 n_h を求めよ。ただし、近似として $(1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)})^{-1} \simeq e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ を用いよ。
- (3) 問(2)で求めた電子密度 n_e および正孔密度 n_h から有効キャリア密度 $n_{\text{eff}} = \sqrt{n_e n_h}$ を計算し、化学ポテンシャル μ に依存しないことを示せ。
- (4) 有効キャリア密度 n_{eff} の温度変化を測定したところ、図2のような結果を得た。測定値は図2の中に描かれた直線にのるとしてよい。このとき Δ の大きさを eV (電子ボルト) 単位で求めよ。ただし、 $\log_{10} e \simeq 0.43$, $k_B \simeq 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ と近似せよ。

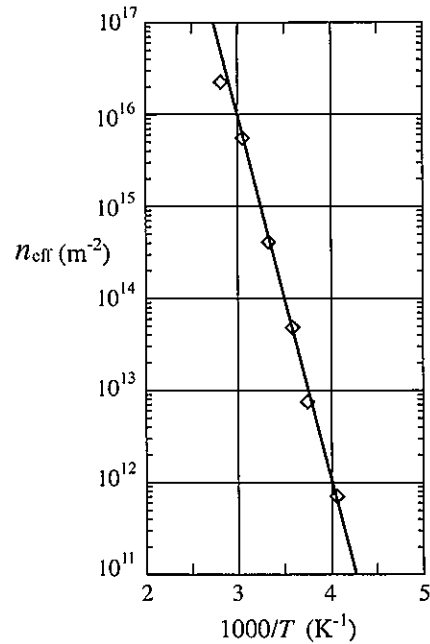


図2

- (5) 電荷の保存則より、励起された伝導帯の電子と価電子帯の正孔の密度が n_{eff} で等しい。また、電子と正孔は、等しい緩和時間 τ を持つとする。このときの電気伝導度を $m_e, m_h, \tau, n_{\text{eff}}, e$ を用いて表せ。
- (6) 以上のことを参考に、ある結晶が金属かあるいは半導体かを電気抵抗測定のみから判断したい。どのように判断するかを図などを用いて、その根拠とともに説明せよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第6問 化学(1) (その1)

以下の問I~IIIに答えよ。

I. 気相分子の固体表面への衝突過程を考える。図1のように、固体表面に対して、垂直方向を z 軸にとる。

(1) 気相分子の表面方向への並進運動を考える。以下の規格化されたボルツマンの分布関数(式1)を用いて、熱平衡状態にある分子の、 z 軸方向の速度の絶対値の平均値

$$\overline{|v_z|} \text{が} \overline{|v_z|} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \text{で与えられることを示せ。ここで、} v_z \text{は}$$

z 軸方向の速度、 m は分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T は温度を表す。

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \quad \text{(式1)}$$

(2) 気相分子の数密度を N として、単位面積あたり、単位時間あたりに、表面に分子が衝突する頻度 Z を、 m 、 k_B 、 T 、 N を用いて表せ。

(3) 気相分子に対して、理想気体の状態方程式が成り立つとする。頻度 Z を圧力 P 、 m 、 k_B 、 T を用いて表せ。

(4) 気相に、圧力1 Pa、温度300 Kで酸素分子(分子量32.0)が存在するとする。固体表面上の1個の原子が、 $5.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ を占めるとするとき、この1個の原子に対する酸素分子の単位時間あたりのおおよその衝突頻度を、以下の選択肢(ア)~(オ)から選べ。ただし酸素分子の大きさは無視してよい。ボルツマン定数は、 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ である。

(ア) 10^{-9} s^{-1} (イ) 10^{-5} s^{-1} (ウ) 10^{-1} s^{-1} (エ) 10^3 s^{-1} (オ) 10^7 s^{-1}

(5) 酸素分子が表面に衝突したのち、2個の酸素原子に解離して、表面に吸着するとする。



また、逆に、吸着した酸素が表面から脱離する。



ここで、 $\text{O}_2(\text{g})$ は気相の酸素分子、 $\text{S}(\text{s})$ は固体表面の吸着サイトを表し、2個の酸素原子は、別々の吸着サイトに吸着して、 $\text{O-S}(\text{s})$ となる。吸着反応(式2)は、1個の酸素分子が1次で、2個の吸着サイトがそれぞれ1次で関与する3次反応とみなせ、その反応速度定数を k_a とする。また脱離反応(式3)は、2個の吸着原子が関与する2次反応とみなすことができ、その反応速度定数を k_d とする。気相の酸素分子の数密度を $[\text{O}_2]$ 、単位面積あたりの表面の吸着サイトの数を σ_0 、表面の吸着サイトの中で、原子・分子で占められた吸着サイトの割合、すなわち被覆率を θ とする。

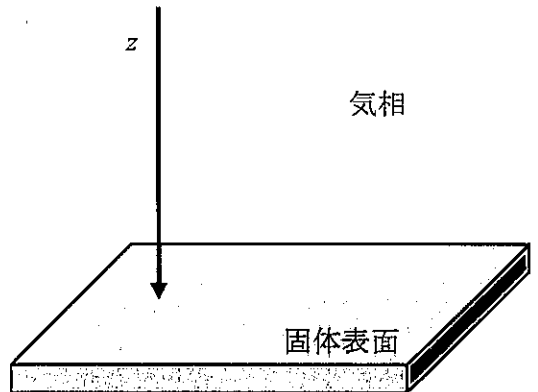


図1 固体表面に対する気相分子の衝突

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第6問 化学(1) (その2)

- (a) 吸着速度 v_a を, k_a , $[O_2]$, σ_0 , θ から必要なものを選んで表せ.
- (b) 脱離速度 v_d を, k_d , $[O_2]$, σ_0 , θ から必要なものを選んで表せ.
- (c) 吸着と脱離が平衡にあるとし, 平衡定数を $K = k_a / k_d$ とおく. 被覆率 θ を平衡定数 K と $[O_2]$ を用いて示せ.
- (d) O_2 が分子のまま吸着する場合と, 解離して吸着する場合で, 被覆率に対する吸着速度はどう変わるか? 80字程度で説明せよ.

II. 質量 m_A および m_B の原子よりなる二原子分子の振動のシュレディンガー方程式は次のように近似できる.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi_v(x) = E_v \psi_v(x) \quad (\text{式1})$$

ここで, $x = r - r_e$ は, 平衡核間距離 r_e からの核間距離 r の変位, \hbar はプランク定数を 2π で割った量, μ は換算質量, k は力の定数, E_v および $\psi_v(x)$ は振動量子数 v に対応するエネルギーと波動関数を表す.

- (1) μ を m_A および m_B を用いて表せ.
- (2) (式1) が現実の分子振動に対して良い近似である場合と, 良い近似でなくなる場合について説明せよ.
- (3) (式1) の解の一つは

$$\psi_0(x) = e^{-ax^2/2} \quad (\text{式2})$$

で表される. 定数 a を \hbar, k, μ を用いて表せ.

- (4) $\psi_0(x) = e^{-ax^2/2}$ に対応する E_0 を \hbar, k, μ を用いて表せ.
- (5) $\psi_0(x) = e^{-ax^2/2}$ に対応する E_0 がポテンシャルエネルギーに等しくなる $x = x_0$ の値を \hbar, k, μ を用いて表せ.
- (6) $\psi_0(x) = e^{-ax^2/2}$ で与えられる波動関数の形状を, 問(5)で求めた $x = x_0$ の様子がはっきり分かるように描け. 解答の際には, 図1を解答用紙へ写すこと.

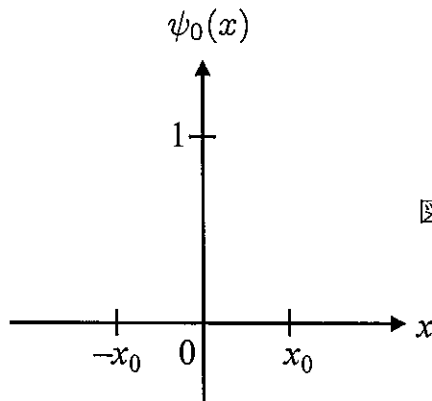


図1 解答用紙へ書き写すグラフのひな形

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第6問 化学(1) (その3)

III. $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の純回転遷移の観測を行ったところ、 104.14 cm^{-1} , 124.83 cm^{-1} , 145.44 cm^{-1} , 165.96 cm^{-1} , 186.38 cm^{-1} の位置に吸収線が観測された。分子回転に関する以下の間に答えよ。

必要があれば、剛体回転子近似における回転エネルギー $hcBJ(J+1)$ と、吸収の純回転遷移における選択則 $\Delta J=1$ を用いてよい。ここで、 h はプランク定数、 c は真空中の光速、 $B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$ は回転定数、 r は核間距離、 μ は換算質量、 J は回転量子数を表す。

(1) 純回転遷移が許容遷移となる分子を次の中から全て選べ。また、選んだ理由も答えよ。

N_2 , CO_2 , H_2O , BF_3

(2) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子において観測された隣接する二本の吸収線の位置 124.83 cm^{-1} , 145.44 cm^{-1} から回転定数 $B(\text{cm}^{-1})$ を小数点以下2桁まで求めよ。ただし、回転エネルギーは剛体回転子近似の式を用いてよい。

(3) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子において観測された 165.96 cm^{-1} の純回転遷移は、どの回転量子数からどの回転量子数への遷移であるか答えよ。ただし、回転エネルギーは剛体回転子近似の式を用いてよい。

(4) $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$ 分子の純回転遷移の観測を行うと、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の場合と比較して隣り合う吸収線の間隔は広がるか狭くなるか理由とともに答えよ。

(5) 回転している $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子には遠心力 $\frac{R^2}{\mu r^3}$ が働き、復元力 $k(r - r_e)$ と釣り合っている。この分子のエネルギーは、

$$E = \frac{R^2}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$$

で表されるとする。この時、

$$\frac{1}{r^2} \sim \frac{1}{r_e^2} \left(1 - 2\frac{x}{r_e}\right)$$

と展開することによって、分子のエネルギーが、 $E = aR^2 + bR^4$ の形で表せることを示せ。

ここで、 r は核間距離、 r_e は平衡核間距離、 $x = r - r_e$ 、 R は回転角運動量ベクトル、 μ は換算質量、 k は力の定数、 a および b は定数である。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第7問 化学(2) (その1)

以下の問 I～III に答えよ。必要であれば次の周期表を参照せよ。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

I. 以下の間に答えよ。

- (1) アンモニア, 四フッ化キセノン, 五塩化リンについて, 以下の間に答えよ。
 - (a) それぞれのルイス構造 (ルイス式) を示せ。共有電子対を “-” で, 孤立電子対 (非共有電子対) を “:” で示すこと。
 - (b) VSEPR (原子価殻電子対反発) モデルに基づきそれぞれの立体構造を推定せよ。結果だけでなく推定の筋道も示すこと。

- (2) アレニウス (Arrhenius), ブレンステッド・ローリー (Brønsted-Lowry), ルイス (Lewis) それぞれによる酸・塩基の定義について, 具体的な反応例 (一つずつでよい) と, その反応で酸・塩基として働いている物質を示しつつ, 簡潔に説明せよ。

- (3) 水素結合を “...” と表すとき, 液体の水とフッ化水素について以下のような理由を述べよ。
 - (a) 水素結合 $F-H \cdots F-H$ の結合エンタルピーの絶対値は, $HO-H \cdots OH_2$ のそれよりも大きい。
 - (b) 水の沸点はフッ化水素のそれよりも高い。

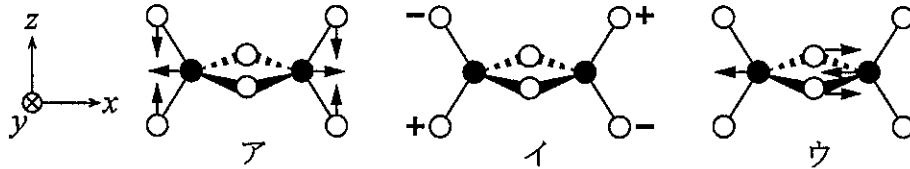
- (4) 14 族元素に関する以下の間に答えよ。
 - (a) ダイヤモンドと黒鉛 (グラファイト) を比べると, 硬さと導電性が大きく異なる。その理由を述べよ。
 - (b) 常温常圧におけるケイ素の単体の結晶構造は, ダイヤモンドと黒鉛のどちらの構造に近いのか, 理由とともに答えよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第7問 化学(2) (その2)

II. ホウ素に関する以下の問に答えよ。

- (1) 次の組み合わせの二つの元素について、原子の第一イオン化エネルギーが大きいのはどちらか。理由とともに答えよ。
 (a) B と C (b) B と Be
- (2) 次の化学種が属する点群を答えよ。
 (a) BF_3 (b) BF_4^-
- (3) B_2H_6 (ジボラン) は、何個の分子振動の自由度を持つか答えよ。
- (4) B_2H_6 の次の基準振動モード(ア)~(ウ)について、赤外吸収とラマン散乱がそれぞれ活性かどうか答えよ。+と-は紙面外への逆位相の振動を表す。必要があれば、 B_2H_6 が属する点群 D_{2h} の指標表を利用せよ。



(5) B_2H_6 中の B-H 結合に関する以下の問に答えよ。

- (a) 次の(ア)~(カ)は B_2H_6 中の二つの BHB 結合を、B 原子の sp^3 混成軌道と H 原子の $1s$ 軌道の重なりで模式的に表したものである。白黒は位相の違いを表す。それぞれを結合性軌道、非結合性軌道、反結合性軌道に分類せよ。



- (b) 問(a)の(ア)~(カ)を、エネルギー的に安定な順に左から並べよ。
- (c) 二つの B 原子を架橋する B-H 結合の結合次数を答えよ。
- (d) 二つの B 原子を架橋する B-H 結合と末端の B-H 結合ではどちらが長い。理由とともに答えよ。

D_{2h} の指標表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(zx)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第7問 化学(2) (その3)

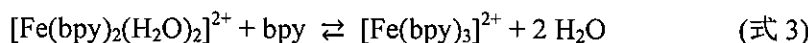
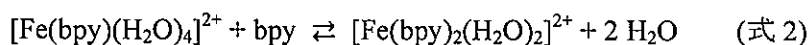
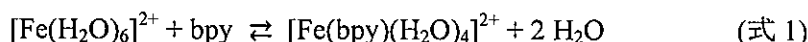
III. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

正八面体六配位 ML_6 錯体 (M は遷移金属イオン, L は単座配位子を示す) の d 軌道の性質の強い分子軌道のエネルギー準位図を図 1 に模式的に示す。

- (1) t_{2g} 軌道が e_g 軌道よりも安定な理由を説明せよ。
- (2) d^6 錯体について、低スピン型錯体の電子配置をスピンの状態が分かるように図示し、結晶場安定化エネルギーを図 1 の Δ およびスピン対形成エネルギー (P) を用いて示せ。
- (3) ある d^6 錯体が低スピン型を取るための条件を Δ と P を用いて示せ。
- (4) 以下に示す配位子の中で、低スピン型 ML_6 錯体をつくりやすいものを一つ選べ。



- (5) 問(4)の解答の配位子が低スピン型 ML_6 錯体をつくりやすい理由を説明せよ。
- (6) $Fe(II)$ イオンと図 2 に示す二座配位子 (2,2'-ビピリジン (bpy)) との錯形成を考える。この錯形成は、(式 1)から(式 3)で示す三段階で進行する。



(式 1)から(式 3)の逐次生成定数をそれぞれ K_1, K_2, K_3 とすると、全生成定数 (β_3) はどのように表されるか。

- (7) 問(6)の(式 1)から(式 3)について、 $\log K_1 = 4.2, \log K_2 = 3.7, \log K_3 = 9.3$ である。通常、逐次生成定数は、 $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > \dots$ となる傾向があるが、 $Fe(II)$ イオンと bpy との錯形成では $K_2 < K_3$ である。これは、 $Fe(II)$ 錯体の電子配置の変化に関連づけて説明されている。 $K_2 < K_3$ となる理由を述べよ。なお、(式 1)から(式 3)で生成する錯体は厳密には正八面体ではないが、これらの錯体の電子配置が正八面体錯体のそれと同じとする。
- (8) 問(6)の(式 1)から(式 3)に示す $Fe(II)$ 錯体のうち、キラルなものを全て列挙し、そのうちのひとつについて Δ 配置を図示せよ。なお、bpy は図 2 に示すように模式的に描いて良い。

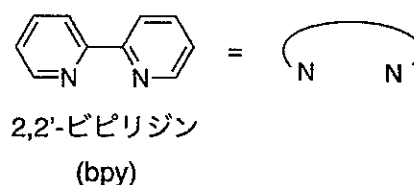
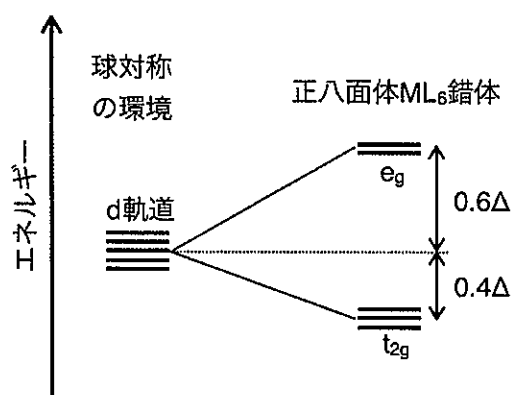


図 1. 正八面体六配位 ML_6 錯体のエネルギー準位図。 図 2. 2,2'-ビピリジンの化学構造式とその模式図。

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第8問 化学(3) (その1)

次の問I~IIIに答えよ。

I. 有機化合物のスペクトルと反応に関する次の問(1)~(3)に答えよ。

(1) 以下の構造式で表されるpentan-2-one (**A**)の ^1H NMRスペクトルの一部を図1に示す(図中の2H, 3Hはそれぞれのシグナルの相対的な積分強度を表している)。化合物**A**について、以下の問に答えよ。

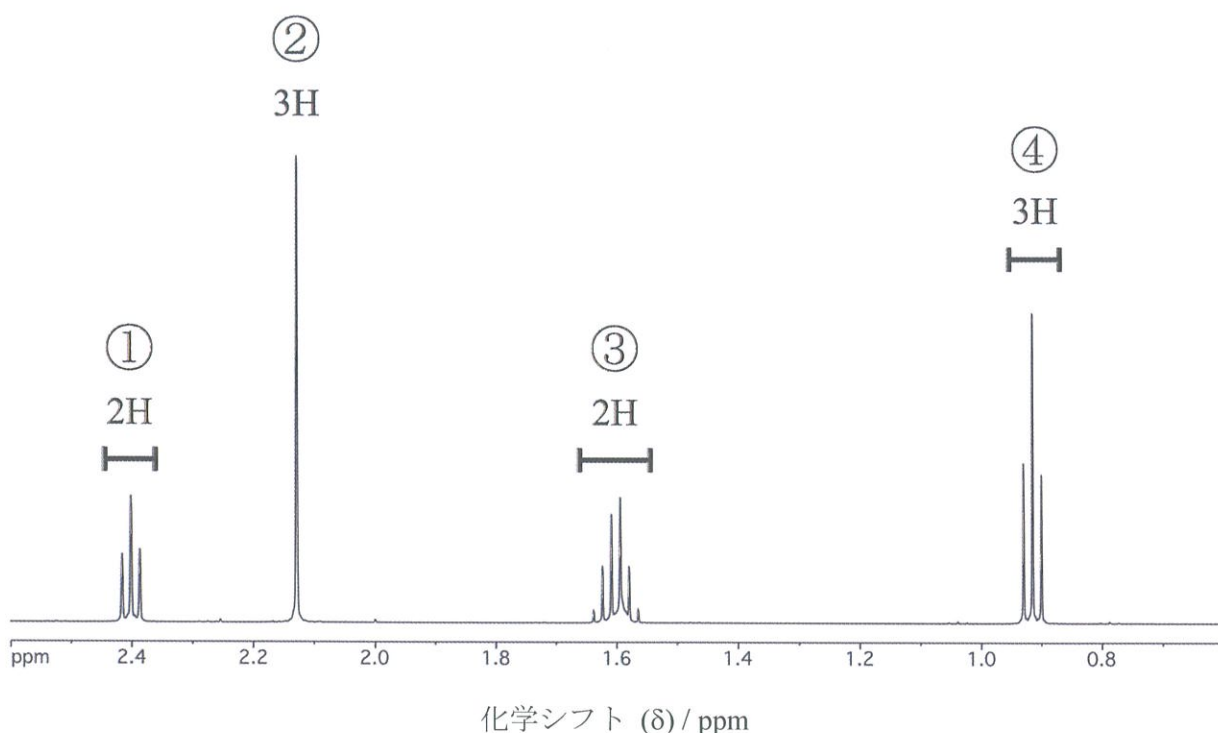
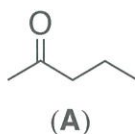


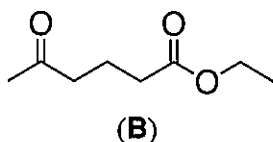
図1 化合物**A**の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)スペクトル

- (a) 化合物**A**の構造式を描き、①のシグナルを与える水素原子が結合した炭素原子を丸で囲め。
- (b) 化合物**A**を酸性の重水中で攪拌した後、 ^1H NMRを測定したところ、①~④の四つのシグナルのうち、二つが消失した。残った二つのシグナルの番号(①~④)とそれぞれの形状(単一線、二重線など)を記せ。
- (c) 化合物**A**に $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ を作用させて得られる炭化水素の構造式を示せ。また、この炭化水素のIUPAC名を英語で記せ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第8問 化学(3) (その2)

(2) 以下の構造式で表される化合物**B**について、以下の間に答えよ。



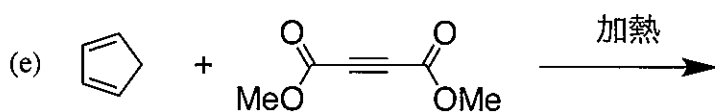
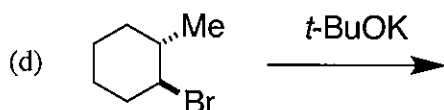
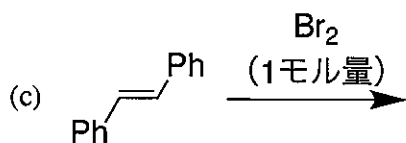
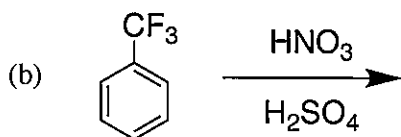
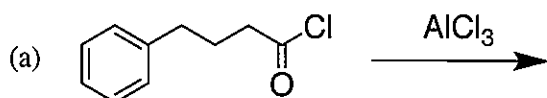
(a) CDCl_3 中で、化合物**B**の ^{13}C NMRスペクトル (^1H はデカップルしてある) を測定したところ、以下のようなデータが得られた (δ は化学シフトを表している)。化合物**B**の構造式を描き、 δ 208.0 ppmのシグナルを与える炭素原子を丸で囲め。

δ 208.0, 173.2, 60.3, 42.5, 33.3, 29.9, 18.9, 14.3 ppm

(b) 化合物**B**にEtOH中、EtONaを作用させ、酸で処理して得られる主生成物の構造式を示せ。

(c) 化合物**B**に対して、グリニャール試薬 MeMgBr を1モル量作用させると、分子式 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ の化合物**C**が主生成物として得られた。化合物**C**の構造式を示せ。

(3) 以下の(a)~(e)のそれぞれの反応で主に生成する有機化合物の構造式を示せ。立体異性体が存在する場合には、立体構造がわかるように示すこと。



2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

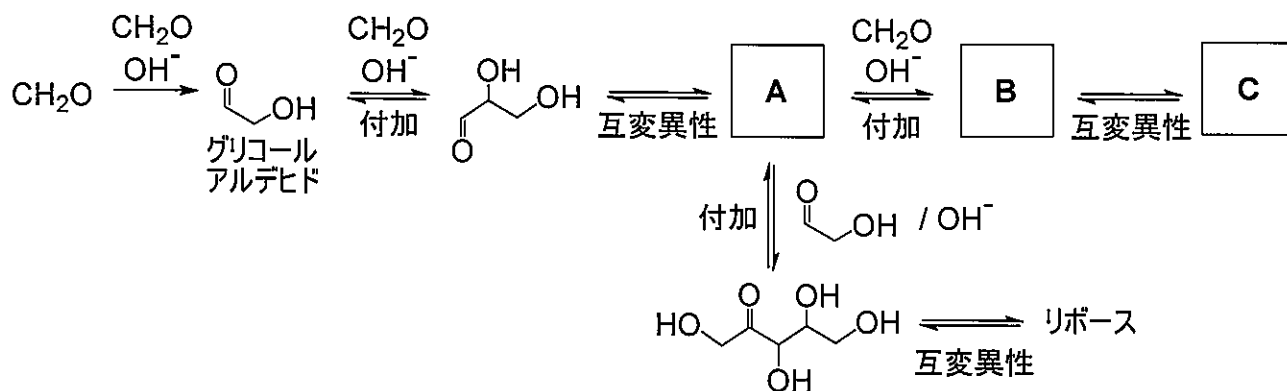
第 8 問 化学 (3) (その 3)

II. ホルムアルデヒドについて次の二つの文章を読んで、問(1)~(6)に答えよ。

ホルムアルデヒドは、他のアルデヒドやケトンと比べて、求核攻撃をさまたげる置換基をもたないため、カルボニル基の反応性が高いことが知られている。例えば、触媒のない条件でも、(i)ホルムアルデヒドに水が付加しメチレングリコール $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ が生成する。また、(ii)酸 (H^+) 触媒存在下で第一級アミン (R-NH_2) をホルムアルデヒドに作用させると、イミン ($\text{R-N}=\text{CH}_2$) が生成し、さらにアминаール ($\text{R-NH-CH}_2\text{-NH-R}$) も生成する。

- (1) 下線部(i)の反応機構を示せ。電子対の動きは巻矢印で示すこと。
- (2) 下線部(ii)の反応機構を示せ。電子対の動きは巻矢印で示すこと。
- (3) ホルムアルデヒドの水溶液 (ホルマリン) は生体組織の固定処理に用いられる。アминаールの生成に基づいて、タンパク質の化学変化の観点から、ホルマリンが生体組織を固定化する理由を簡潔に説明せよ。

塩基 (OH^-) 触媒存在下で、水中のホルムアルデヒドは二量化しグリコールアルデヒドとなる。この反応液中では、下図のように、エノラートを介した付加反応とケト-エノール互変異性も繰り返し起こる。さらに、(iii)化合物Cも2分子のグリコールアルデヒドを与える結果、反応液中のグリコールアルデヒドの濃度が比較的高く保たれ、Aから単糖であるリボースが生成する。



- (4) 化合物A, B, Cの構造式をそれぞれ示せ。立体構造は考慮しなくてよい。
- (5) ホルムアルデヒドにグリコールアルデヒドが付加する反応機構を示せ。電子対の動きは巻矢印で示すこと。
- (6) 下線部(iii)の化学反応の名称を答えよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) (その 4)

III. 有機化合物の物性と反応に関する以下の問(1), (2)に答えよ.

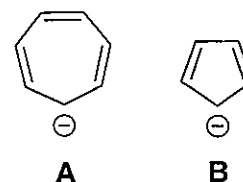
(1) カルボアニオン R^- は有機化学における重要な反応中間体である. イオンサイクロトロン共鳴質量分析法を用いると, (式 1)の反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ = -PA$ を測定することができ, それによってカルボアニオン R^- の気相における熱力学的安定性を定量的に評価することができる (PA をプロトン親和力という). PA の値が小さいほど, その化学種の熱力学的安定性が高いことを示している. 代表的なカルボアニオンの PA を表 1 に示した. 表 1 に基づいて, 以下の問(a)~(c)に答えよ.



表 1. 代表的なカルボアニオンの PA

カルボアニオン	プロトン親和力 PA / kJ mol ⁻¹
CH ₃ ⁻	1743
シクロヘプタトリエ ニルアニオン A	1564
NCCH ₂ ⁻	1557
CH ₃ COCH ₂ ⁻	1543
O ₂ NCH ₂ ⁻	1501
シクロペンタジエニ ルアニオン B	1490

- (a) 気相において, アセトン CH₃COCH₃ とアセトニトリル CH₃CN の酸性はどちらが強いと予想されるか. 判断した理由とともに述べよ.
- (b) CH₃⁻ の一つの H をニトロ基で置換した O₂NCH₂⁻ の PA は著しく小さい. その理由を説明せよ.
- (c) シクロヘプタトリエニルアニオン **A** とシクロペンタジエニルアニオン **B** は同じ環状共役炭化水素アニオンにもかかわらず, PA は著しく異なっている. その理由を説明せよ.



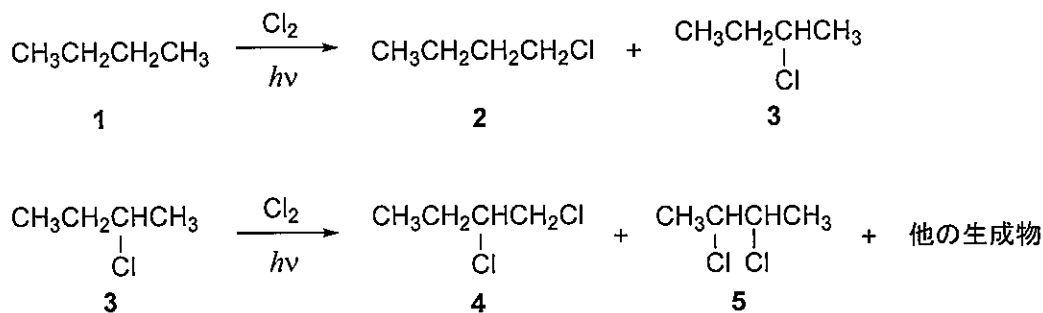
(化学 (3) の問題は次ページに続く)

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第8問 化学(3) (その5)

(2) アルカン RH を光塩素化すると塩化アルキル RCl が生成する。この反応は、塩素ラジカル Cl \cdot による RH からの水素引抜きと、生成したアルキルラジカル R \cdot と Cl $_2$ との反応により、連鎖的に進行することが知られている。ブタン(1)の光塩素化について記された次の文章を読み、以下の問(a)~(d)に答えよ。

ブタンを 35℃ で光塩素化すると、1-クロロブタン(2)と 2-クロロブタン(3)が得られた。次に、光学活性な(S)-2-クロロブタン[(S)-3]を用いて同様に反応を行うと多種類の塩化物が得られたが、そのうちから 1,2-ジクロロブタン(4)と 2,3-ジクロロブタン(5)が単離された。二塩化物 5 はさらに、光学活性な異性体 5a と不活性な異性体 5b に分離され、その生成比は 3 : 7 であった。



- (a) この反応条件において、Cl \cdot により第二級水素は第一級水素に比べて水素 1 個あたり 3.9 倍引抜きやすいことが知られている。1 の塩素化において 2 に対する 3 の生成比はいくらと予想されるか。有効数字 2 桁で答えよ。但し、2 と 3 の生成比は Cl \cdot による水素引抜きの段階で決まるものとする。解答が得られる過程も示すこと。
- (b) 1 から 3 が生成する際には不斉炭素原子が生じ、鏡像異性体 R 体と S 体が生成比 1 : 1 で得られる。(S)-2-クロロブタン[(S)-3]の構造式を、不斉炭素原子の立体配置がわかるように示せ。
- (c) 光塩素化の原料に用いた(S)-3 の光学純度が 50%のとき、得られた 4 の光学純度は何%と予想されるか。また、主に生成する鏡像異性体の立体配置は R か、S か。それぞれ判断した理由とともに述べよ。
- (d) (S)-3 から 5a と 5b が生成するのは、第二の不斉炭素原子が生じたことによるものである。しかし、1 から 3 の生成とは対照的に、5a と 5b の生成比は 1 : 1 ではない。その理由を反応機構に基づいて説明せよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第9問 化学(4) (その1)

次の問I~IIIに答えよ。

I. 以下の1,3-ブタジエンの反応1~3に関する文章を読み、問(1)~(5)に答えよ。

反応1: 1,3-ブタジエンに対して1モル量の臭化水素が求電子付加反応することにより、低温では速度論支配生成物である化合物Aが、高温では熱力学支配生成物である化合物Bが優先的に得られた。

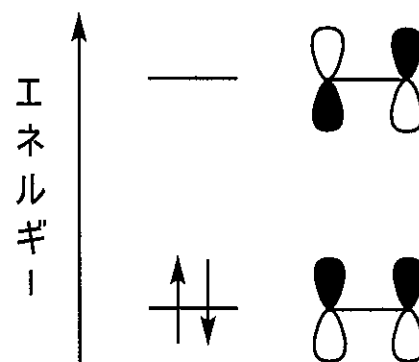
反応2: 1,3-ブタジエンは加熱条件下、一分子が関与する 1 反応により単一の化合物Cを与え、
 と共に、二分子が関与する 2 反応により不斉炭素を有する化合物Dを与えた。

反応3: 1,3-ブタジエンは光化学反応条件下、(a) [4+4]付加環化反応により単一の化合物Eを与え、
 (b) [2+2]付加環化反応により複数の異性体を有する化合物を生成しうる。

- (1) 化合物AおよびBの構造式を示せ。ただし、立体構造を考慮しなくてもよい。
 (2) 1 および 2 に入る適切な語句を下記から選びそれぞれ答えよ。また、化合物CおよびDの構造式を示せ。ただし、立体構造を考慮しなくてもよい。

シグマトロピー転位	[3+3]付加環化反応	求核置換	求電子付加
Woodward-Hoffmann	Diels-Alder	電子環状	双極子付加環化

- (3) 右図はエチレンのπ電子系の電子配置とその分子軌道を模式的に描いたものである。この図を参考に、1,3-ブタジエンの基底状態のπ電子配置とその分子軌道の模式図をそれぞれ記せ。ただし、分子軌道における各軌道係数の相対的な大きさを考慮しなくてよい。



- (4) 下線部(a)の二量反応に関して、化合物Eの構造式を示すと共に、反応に関与する軌道の対称性をもとに化合物Eが得られる理由を述べよ。
 (5) 下線部(b)に関して、生成しうる全ての化合物の構造式を立体構造が分かるように示せ。

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第9問 化学(4) (その2)

II. 水素放電管からの発光スペクトル線のうち、紫外線範囲の波長 λ には(式1)の規則性があることが見出されている。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(1 - \frac{1}{m^2} \right) \quad (\text{式1})$$

ここで R はリュードベリ定数、 m は2以上の整数である。次の問に答えよ。

- (1) この発光系列の名前を答えよ。
- (2) 水素原子のエネルギーを、プランク定数 h 、真空中の光速 c 、主量子数 n 、および R を用いて示せ。
- (3) 主量子数 n で与えられる水素原子のエネルギー準位の縮重度を求めよ。ただし、計算の過程も示すこと。
- (4) 水素放電管からの発光スペクトル線は磁場の影響を受けて分裂する。この現象を何効果と呼ぶか答えよ。
- (5) 水素放電管からの発光スペクトル線はスピン-軌道相互作用の影響によっても分裂する。このスピン-軌道相互作用エネルギー ΔE は(式2)で与えられる。

$$\Delta E = \frac{1}{2} hcA \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \} \quad (\text{式2})$$

ここで l は方位量子数、 s はスピン量子数($s=1/2$)、 A はスピン-軌道カップリング定数、 j は l 、 s を用いて表される新たな角運動量の量子数であり、(式3)の範囲の値をとる。

$$j = |l - s|, \dots, l + s \quad (\text{式3})$$

- (a) 1s軌道、2p軌道がとりうる j の値をそれぞれ示せ。
- (b) 2p軌道のエネルギー準位はスピン-軌道相互作用により、いくつに分裂するか答えよ。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第9問 化学(4) (その3)

III. 周期表の第4周期に属する元素 K, Ca, Ti, Zn に関する以下の問(1)~(6)に答えよ. 表1にこれらの元素の特性をまとめている.

計算に必要であれば, 以下の数値を用いよ.

アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, プランク定数: $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ファラデー定数: $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数: $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 真空中の光速: $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$\ln \alpha \approx 2.30 \log_{10} \alpha$, $\sqrt{2} \approx 1.41$, $\sqrt{3} \approx 1.73$

表1. K, Ca, Ti, Zn の特性

	K	Ca	Ti	Zn
原子番号	19	20	22	30
原子量	39.1	40.1	47.9	65.4
第一イオン化エネルギー $M \rightarrow M^+ + e^-$ (kJ mol^{-1})	419	590	656	906
第二イオン化エネルギー $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$ (kJ mol^{-1})	B	C	1309	A
金属結合半径 (pm)	235	197	147	137
単体の結晶構造 格子定数 (pm)	体心立方 D	面心立方 E	六方晶 $a = 295$ $c = 469$	六方晶 $a = 266$ $c = 494$
単体の密度 (g cm^{-3})	F	1.55	4.50	7.13

(1) 表1の空欄Aに入る値を, 表2とボルン・ハーバーサイクルを用いて, 有効数字三桁で求めよ.

表2. 反応のエンタルピー変化

	エンタルピー変化 (kJ mol^{-1})
$\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn (g)}$	+130
$\text{Zn (g)} \rightarrow \text{Zn}^+ \text{ (g)} + e^- \text{ (g)}$	+906
$\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{Cl (g)}$	+242
$\text{Cl (g)} + e^- \text{ (g)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)}$	-362
$\text{Zn (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \text{ (s)}$	-412
$\text{Zn}^{2+} \text{ (g)} + 2\text{Cl}^- \text{ (g)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \text{ (s)}$	-2698

(2) 表1の空欄B, Cに入る値を, 括弧内の三つの値よりそれぞれ選び, その理由を原子の電子配置に基づき説明せよ. 【3069・1146・1592】

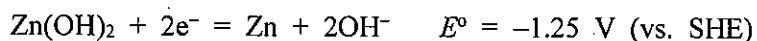
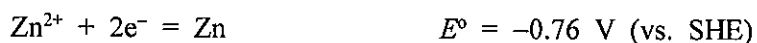
(3) 表1の数値を用いて, D, E, Fに入る値を, 有効数字二桁で求めよ. 計算の過程も記せ.

(化学(4)の問題は次ページに続く)

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第9問 化学(4) (その4)

- (4) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水溶液の光吸収スペクトルは、490 nm に吸収極大を示す。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は正八面体六配位錯体であるとして、3d 軌道の結晶場分裂のエネルギー (kJ mol^{-1}) を有効数字二桁で求めよ。計算の過程も記せ。
- (5) 自然界において、カリウムとカルシウムは炭酸塩やケイ酸塩鉱物、亜鉛は硫化物として存在することが多い。この傾向を、HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則を用いて簡潔に説明せよ。
- (6) 難溶性塩の溶解度積の算出に標準電極電位 (E°) を利用できる。以下に示す標準電極電位より、300 Kにおける $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の水に対する溶解度積 K_{sp} の $\text{p}K_{\text{sp}} (= -\log_{10}K_{\text{sp}})$ を計算し、整数で答えよ。



2020 年度修士課程入学試験問題
関連基礎科学系 総合科目

第 10 問 生物学 (1) (その 1)

動物等の細胞組織中では、代謝によって酸素分子（以後、「酸素」と略）の濃度が低下する。いま、上下をカバーガラスに挟まれた細胞塊を、厚さを無視できる半径 b の 2 次元円盤状の均一な連続体（図 1 の灰色領域）とみなす。細胞塊の外（図 1 の無色領域）は、一定の酸素濃度 C_0 に保たれた溶液で満たされている。細胞塊中の酸素の拡散は (x, y) 面で等方的であり (z 方向は考えない)、その拡散係数を D とする。いま、拡散以外の輸送過程は無視できるとして、時刻 t 、位置 (x, y) における酸素濃度 $C(t, x, y)$ についての時間発展方程式

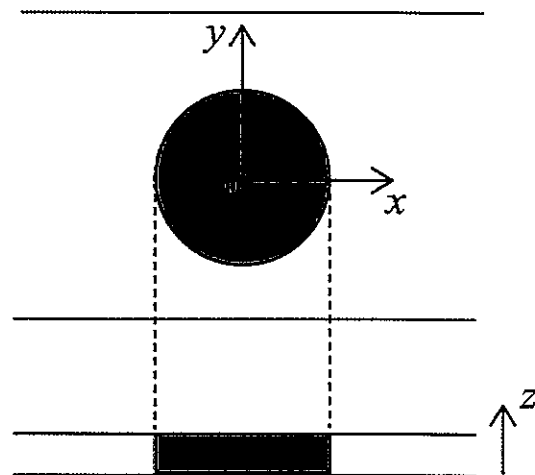


図 1

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad \text{[式 1]}$$

を考える。 k は細胞塊単位面積あたり、単位時間あたりの酸素消費量（正の定数）であり（ただし、酸素がない場合は消費もないとする）、右辺第二項は拡散を表す。次の間に答えよ。

- (1) 細胞塊の中心に原点をとり、 $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$ とする。 C を r と t のみの関数として、2 次元極座標 (r, θ) への変数変換によって [式 1] は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{[式 2]}$$

と書けることを示せ。

- (2) [式 2] の定常状態における一般解は $C(r) = \frac{k}{4D} r^2 + A \log_e(r) + B$ で与えられることを、斉次方程式の解と特殊解を導出することで示せ。ただし、 A, B は定数。 $r = \exp(\tilde{r})$ を用いてよい。

- (3) 定常状態における酸素濃度分布を実際に測定したところ、細胞塊の中心付近の領域 ($0 \leq r \leq a$) では酸素濃度がゼロであり、 $a < r \leq b$ ではゼロでなかった（図 2 の四角プロット）。

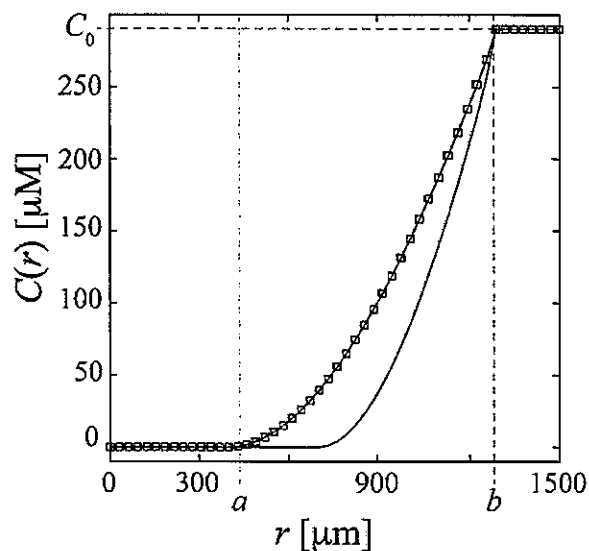


図 2

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第10問 生物学 (1) (その2)

- (a) $C = 0$ に低下するまでの距離 $L = b - a$ は k と D にどのように依存すると予想されるか、理由とともに2、3行で定性的に述べよ。
- (b) 問(2)の一般解 $C(r)$ と $C = 0$ が $r = a$ でなめらかに接続するとして a の値を求めたい。 $r = a$ と $r = b$ の境界条件に注意して、 a は以下の陰関数から求まることを示せ。

$$1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2 + \left(\frac{a}{b}\right)^2 \log_e \left(\frac{a}{b}\right)^2 = \frac{4C_0 D}{kb^2} \quad [\text{式3}]$$

- (c) $L \ll b$ のとき、 L を求めよ。ただし、[式3]の左辺を L/b の2次までで近似すること。

- (4) 別の実験で求めた k と D の値を代入して、問(2)(3)で得た理論曲線を描いた(図2の実線)。実測値(図2の四角プロット)からのずれの理由として、生体組織中で酸素に結合する、あるタンパク質の存在が考えられる。このタンパク質を精製し、総濃度 X_T に調製した水溶液を酸素濃度 C で平衡化し、このタンパク質と酸素との複合体の濃度 X_c を測定した。図3はその結果を表わす。定常状態で C と X_c の関係は、解離定数 K を用いて

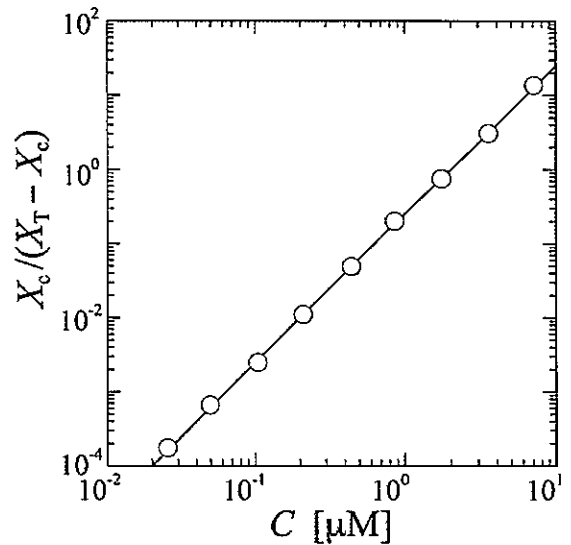


図3

$$\frac{X_c}{X_T} = \frac{C^n}{K^n + C^n}$$

に従うとして、図3のグラフから K と n の値を求めよ。

- (5) 細胞塊中に問(4)のタンパク質が均一に存在し、酸素との結合と解離が十分速く平衡に達していると仮定すると、細胞塊中の酸素の拡散はどのように影響を受けると考えられるか。 K と X_T への依存性を含めて2、3行で考察せよ。ただし、このタンパク質は酸素消費には影響しないとする。
- (6) 酸素代謝は、神経組織の電気的な活動とも密接な関連がある。局所的な神経活動を計測するための原理を一つ挙げ、説明せよ。ただし、局所脳血流量(regional cerebral blood flow, rCBF)という用語を使い、酸素代謝との関係性に言及すること。既存の技術を説明しても、新たな可能性を挙げて議論しても良い。

2020 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 11 問 生物学 (2)

細胞周期に関する次の文を読み、以下の問 I ~ VI に答えよ。

サイクリン依存性キナーゼ (CDK) は細胞周期進行のエンジンとも称される酵素であり、複数の基質をリン酸化することで細胞周期の各時期に特有の多様な変化をもたらす。たとえば (a) 分裂期 (M 期) に活性化された CDK は染色体凝縮、(b) 核膜崩壊、紡錘体形成などを引き起こす。すべての染色体が紡錘体の中央に正しく整列したのちに M 期は後期へと進むが、後期の開始には (c) CDK の不活性化が必須である。

問 I 下線部 (a) について。CDK が活性化される機構について 2 行程度で説明せよ。

問 II 下線部 (b) について。動物細胞においてリン酸化により核膜崩壊が引き起こされるしくみについて、リン酸化により起こる具体的な変化に言及しながら 5 行程度で説明せよ。

問 III 生物種によっては核膜崩壊を伴わない分裂を行う。この場合の紡錘体形成、染色体分配、娘細胞核形成について、核膜崩壊を伴う細胞との違いがわかるように説明せよ。説明のために図を用いてもよいが、図のみの解答には配点しない。

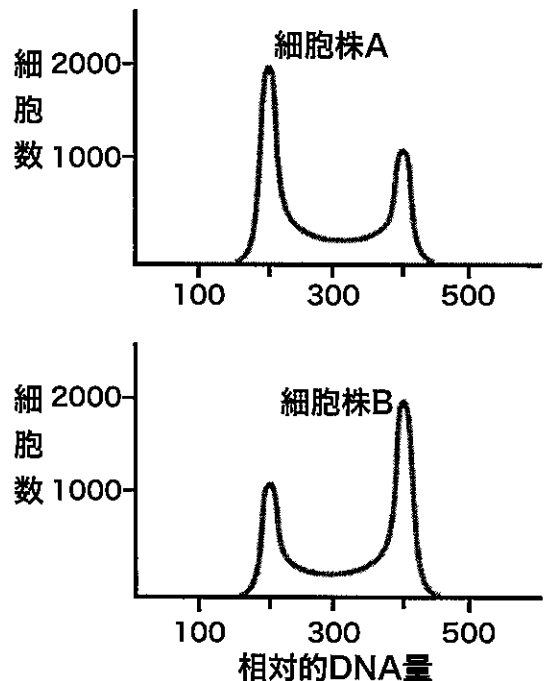
問 IV 下線部 (c) について。M 期中期直前の細胞に CDK 阻害剤を作用させて CDK を不活性化すると、細胞は通常の後期・終期とは異なる細胞内変化を示しながら M 期を脱して G1 期に入る。CDK 阻害剤では誘起できない後期・終期の細胞内変化を 1 つあげ、誘起できない理由について、通常 M 期におこる反応を記載しながら説明せよ。

問 V M 期中期から後期への移行時に起こる細胞内変化のうち CDK の不活性化に起因しないものを調べるため、M 期における CDK の不活性化が起こらない状況を作り出したい。どのような方法を用いればよいかを考え、説明せよ。

問 VI 非同調的に増殖中の細胞株 A、B がある。細胞株 A、B の S 期の長さは 6 時間、M 期の長さは 1 時間であり、細胞集団中の M 期細胞の割合はいずれも 4% であった。また、フローサイトメーターを用いて細胞の DNA 含有量を調べたところ、右の図に示すヒストグラムとなった。

(1) 培地に微小管重合阻害剤を加えてから 4 時間後に観察した場合、細胞株 A、B の M 期細胞の割合はそれぞれどの程度になっていると考えられるか、理由とともに答えよ。

(2) 培地に DNA 合成阻害剤を加え 24 時間培養した後、阻害剤を含まない培地に取り替えた。その後 M 期の細胞の割合は時間経過と共にどのように変化すると考えられるか。細胞株 A、B それぞれについて、理由とともに説明せよ。



2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 12 問 科学史・科学哲学（1）

次の A・B のうち、1 題を選び、答えなさい。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 日本における大規模な科学の受容は 19 世紀後半に始まったが、比較的短期間のうちに、研究と教育において西洋諸国の水準に到達したと言われる。その理由の一つは、科学者の職業としての確立、学協会の活動の拡充、科学の教育課程の整備などを通して、当時の科学が、科学を生んだ思想的・文化的環境を離れて移植できるものになっていたことであると主張する論者がいる。当時の西洋における科学やそれを取り巻く環境、日本を含む非西洋圏における西洋科学の受容などに関する具体的な事例を挙げながら、このような主張の妥当性について論じなさい。

B 経験は意識に現れるものに尽きるのだろうか。この問いをふまえつつ、経験と意識の関係について自由に論じなさい。

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 13 問 科学史・科学哲学（2）

次の A・B のうち、1 題を選び、答えなさい。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 社会のさまざまな場面においてビッグ・データを活用することには、どのような長所と短所があるだろうか。また、ビッグ・データの利用には、どのような社会的な規制が必要だろうか。具体的な利用法を挙げながら論じなさい。

B コペルニクスの著作『天球回転論』は、1543 年に出版された当初、その読者によってどのように受容されたか述べてなさい。またその後、約一世紀半の間、地動説はどのように人々の間で受容されていったか、ガリレオの果たした役割などにも言及しながら論じなさい。

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 14 問 科学史・科学哲学（3）

次の A・Bのうち、1題を選び、答えなさい。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 ある哲学理論を擁護したり批判したりするときには、しばしば思考実験が用いられる。他方で、思考実験の有用性に懐疑的な哲学者もいる。思考実験の具体例を挙げつつ、哲学における思考実験の有用性について自由に論じなさい。

B 差別と科学の関係について自由に論じなさい。

2020 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 15 問 科学史・科学哲学（4）

次の A から N までの言葉・文章から 4 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しなさい。（M、N については説明のなかに文章の訳を含めても良い。）5 つ以上選択した場合は、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) Arthur Stanley Eddington
- (B) カイザー・ヴィルヘルム協会
- (C) 間主観性（相互主観性）
- (D) 国際地球観測年
- (E) 市民科学
- (F) 通約（共約）不可能性
- (G) ディープ・エコロジー
- (H) 『動物の心臓ならびに血液の運動に関する解剖学的研究』
- (I) 反事実的条件文
- (J) ブレイン・マシン・インターフェイス
- (K) user-led research
- (L) ラッセルの記述の理論

(M) Das Erkennen objektiver Kausalzusammenhänge, die immer nur von außen gesehen werden, nennen wir niemals Verstehen, sondern immer „*Erklären*“.

Karl Jaspers, *Allgemeine Psychopathologie*, 1913, 1973.

(N) La notion de précurseur est pour l'historien une notion très dangereuse.

Alexandre Koyré, *La révolution astronomique*, 1961.

草稿用紙

草稿用紙

草稿用紙