

平成31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

(平成30年7月21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34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	1～2
第2問	物理学（1）	3～4
第3問	物理学（2）	5～6
第4問	物理学（3）	7～8
第5問	物理学（4）	9～10
第6問	化学（1）	11～14
第7問	化学（2）	15～17
第8問	化学（3）	18～23
第9問	化学（4）	24～27
第10問	生物学（1）	28～29
第11問	生物学（2）	30
第12問	科学史・科学哲学（1）	31
第13問	科学史・科学哲学（2）	32
第14問	科学史・科学哲学（3）	33
第15問	科学史・科学哲学（4）	34

平成31年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第1問 数学(その1)

I. x の関数 $f(x)$ および $g(x)$ が, 次の連立微分方程式をみたしている.

$$\begin{aligned}\left(\frac{f'}{f^2}\right)' + \frac{f'^2}{f^3} + \lambda g &= 0 \\ \left(\frac{g'}{g^2}\right)' + \frac{g'^2}{g^3} + \lambda f &= 0\end{aligned}$$

ただし, $\lambda > 0$ は定数であり, ' は x に関する微分である. 以下の問いに答えよ.

[ヒント: 必要なら $f(x) = e^{p(x)}$, $g(x) = e^{q(x)}$ とおいて関数 $p(x)$, $q(x)$ について考えてみよ.]

(1) $\frac{f'}{f} - \frac{g'}{g}$ が, x によらない定数であることを示せ. また, A, B を定数として

$$g = f e^{Ax+B}$$

と表せることを示せ.

(2) $f(0) = g(0) = 1$ かつ $f'(0) = g'(0) = 0$ をみたす解を求めよ.

(3) 一般解を求めよ.

II. 以下の定積分の値を求めよ.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}x\right)}{x^4 - 1} dx$$

III. 正の実数のパラメーター ω に対して, 実関数 $G(x) = \frac{1}{2\omega} e^{-\omega|x|}$ を考え, そのフーリエ変換を $\hat{G}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} G(x)$ とする. また, \mathbb{Z} は整数全体の集合を表し, $\sum_{n \in \mathbb{Z}}$ や $\sum_{m \in \mathbb{Z}}$ は整数全体にわたって和をとることを意味する. 以下の問いに答えよ.

(1) $\hat{G}(k)$ を求めよ.

(2) $\sum_{n \in \mathbb{Z}} G(x+n)$ は x について周期1の関数となる. これを用いて,

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} G(n) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \hat{G}(2\pi m)$$

が成り立つことを示せ.

(3) $\sum_{m \in \mathbb{Z}} e^{i(2\pi m)x} ((2\pi m)^2 + \omega^2)^{-1}$ を求めよ.

平成31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(その2)

IV. $2n$ 個の整数 $(1, 2, \dots, 2n)$ の置換を $(\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(2n))$ と表し, 置換全体の集合を S_{2n} と表す. すなわち

$$S_{2n} = \{ \sigma \mid \sigma = (\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(2n)) \text{ は } (1, 2, \dots, 2n) \text{ の置換} \}$$

とする. また, 置換の符号を

$$\text{sgn}(\sigma) = \begin{cases} +1 & (\sigma \text{ は偶置換}) \\ -1 & (\sigma \text{ は奇置換}) \end{cases}$$

と定義する. このとき $2n$ 次交代行列 (反対称行列) $A = (a_{ij})$ ($i, j = 1, 2, \dots, 2n$) の行列式 $\det A$ は

$$\det A = \sum_{\sigma \in S_{2n}} \text{sgn}(\sigma) a_{1\sigma(1)} a_{2\sigma(2)} \cdots a_{n\sigma(n)}$$

と表すことができる. ここで

$$\text{pf } A = \sum_{\sigma \in F_{2n}} \text{sgn}(\sigma) a_{\sigma(1)\sigma(2)} a_{\sigma(3)\sigma(4)} \cdots a_{\sigma(2n-1)\sigma(n)},$$

$$F_{2n} = \{ \sigma \in S_{2n} \mid \sigma(1) < \sigma(3) < \cdots < \sigma(2n-1); \sigma(2i-1) < \sigma(2i) \ (i = 1, \dots, n) \}$$

によって A の Pfaffian $\text{pf } A$ を定義する. 以下, $n = 2$ として, 問いに答えよ.

(1) $(\text{pf } A)^2 = \det A$ を示せ.

(2) $\text{pf } A = \sum_{j=2}^4 (-1)^j a_{1j} \text{pf } A_{1,j}^{1,j}$ を示せ. ただし $A_{1,j}^{1,j}$ は A から第1行と第 j 行, および第1列と第 j 列を除いて得られる交代行列とする.

(3) $\text{pf } A$ を A の独立な成分 a_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4; i < j$) の関数とみなして,

$$\frac{\partial}{\partial a_{ij}} \text{pf } A = (A^{-1})_{ji} \text{pf } A$$

を示せ. ただし A は正則とする.

平成 31 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. 3 準位からなる量子系を考え、 $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$ を系の状態空間の正規直交基底とする。 E と V を正の定数とし、演算子 \hat{H}_0, \hat{V}_1 と状態 $|\Psi\rangle$ を

$$\hat{H}_0 = E |a\rangle\langle a| + E |b\rangle\langle b| + 3E |c\rangle\langle c|, \quad \hat{V}_1 = V |b\rangle\langle c| + V |c\rangle\langle b|,$$

$$|\Psi\rangle = \frac{1+2i}{3} |a\rangle + \frac{1}{3} |b\rangle + \frac{\sqrt{3}}{3} |c\rangle$$

と定義する。

- (1) 系のハミルトニアンが \hat{H}_0 で与えられ、系の状態が $|\Psi\rangle$ のとき、エネルギーの値を観測して $E, 2E, 3E$ が得られる確率をそれぞれ求めよ。
- (2) 系の状態が $|\Psi\rangle$ のとき、演算子 \hat{V}_1 の期待値を求めよ。
- (3) 時刻 $t = 0$ での系の状態が $|\Psi\rangle$ で与えられ、 \hat{H}_0 をハミルトニアンとして時間発展するとき、時刻 t での演算子 \hat{V}_1 の期待値を求めよ。

次に演算子 $\hat{H}_1, \hat{V}_2, \hat{H}_2$ を

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + g \hat{V}_1, \quad \hat{V}_2 = (1+2i)V |a\rangle\langle c| + \alpha |c\rangle\langle a|, \quad \hat{H}_2 = \hat{H}_0 + g(\hat{V}_1 + \hat{V}_2)$$

と定義する。ここで g は実数、 α は複素数とする。系のエネルギー固有値を E_1, E_2, E_3 とし、 $E_1 \leq E_2 \leq E_3$ を満たすように選び、 g が小さいときのエネルギー固有値の振る舞いを理解するための展開の係数 $E_i^{(n)}$ を

$$E_i = \sum_{n=0}^{\infty} g^n E_i^{(n)} = E_i^{(0)} + g E_i^{(1)} + g^2 E_i^{(2)} + O(g^3) \quad (i = 1, 2, 3)$$

により定義する。

- (4) 系のハミルトニアンが \hat{H}_1 で与えられるとき、 $E_1^{(0)}, E_1^{(2)}, E_2^{(0)}, E_2^{(2)}, E_3^{(0)}, E_3^{(2)}$ を求めよ。
- (5) 系のハミルトニアンが \hat{H}_2 で与えられるとき、系の時間発展がユニタリーになるような α の値を求めよ。以下では α の値はこのように選ばれているとする。
- (6) 系のハミルトニアンが \hat{H}_2 で与えられるとき、 $E_1^{(0)}, E_1^{(2)}, E_2^{(0)}, E_2^{(2)}, E_3^{(0)}, E_3^{(2)}$ を求めよ。
- (7) 系のハミルトニアンが \hat{H}_2 で与えられるとき、 E_2 に対応するエネルギー固有状態を求めよ。規格化はしなくてよい。

平成31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. 1次元のポテンシャルによる粒子の定常的束縛状態について量子力学的に考察しよう。粒子の質量を m , 座標を x , エネルギーを E , 時刻 t の波動関数を $\psi(x) \exp(-iEt/\hbar)$ とし、デルタ関数に比例するポテンシャル $-V\delta(x)$ を考える。ここで V は正の定数である。

- (1) $\psi(x)$ の満たすシュレディンガー方程式を書け。
- (2) 領域 $x < 0$ における $\psi(x)$ および領域 $x > 0$ における $\psi(x)$ を求めよ。規格化はしなくてよい。ただし $E < 0$ とし、この設問においては領域 $x < 0$ と領域 $x > 0$ の接続条件を考慮せずに E を用いて答えてよい。
- (3) $\epsilon > 0$ とし、シュレディンガー方程式を $x = -\epsilon$ から $x = \epsilon$ まで積分することにより、三つの値 $\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \psi'(\epsilon)$, $\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \psi'(-\epsilon)$, $\psi(0)$ の間に成り立つ関係式を求めよ。ただし $\psi'(x) = \frac{d\psi(x)}{dx}$ である。
- (4) 前問の結果と $x = 0$ における波動関数の連続性を用いて束縛状態のエネルギー E を求めよ。結果は m, \hbar, V を用いて表すこと。
- (5) 粒子の位置のゆらぎの目安として、期待値 $\langle x^2 \rangle$ を m, \hbar, V を用いて表せ。
- (6) この束縛状態の運動量 p 表示での波動関数を $\phi(p) \exp(-iEt/\hbar)$ とする。 $\phi(p)$ の具体形を求めよ。規格化はしなくてよい。
- (7) $|\phi(p)|$ は $p = 0$ で最大値をとる。運動量のゆらぎの目安として

$$\left| \frac{\phi(p_0)}{\phi(0)} \right| = \frac{1}{2}$$

となる値 p_0 を m, \hbar, V を用いて表せ。

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 3 問 物理学 (2) (その 1)

以下の問 I, II に答えよ。なお、絶対温度を T 、ボルツマン定数を k_B とする。

I. 熱平衡状態にある流体の熱力学に関する以下の問いに答えよ。ただし流体の粒子数は一定とする。

- (1) 流体に微小な操作を行ったところ、温度が dT 、圧力が dP だけ微小変化したとする。このときのギブス自由エネルギーの微小変化 dG は、

$$dG = \boxed{\text{ア}} dT + \boxed{\text{イ}} dP$$

と書ける。 $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ を、体積 V 、エントロピー S を用いて表せ。

- (2) 前問と同様の状況において、エントロピーの微小変化 dS は、

$$dS = \boxed{\text{ウ}} dT + \boxed{\text{エ}} dP$$

と書ける。 $\boxed{\text{ウ}}$ 、 $\boxed{\text{エ}}$ を、温度 T 、体積 V 、定圧熱容量 C_P 、熱膨張係数 α のみを用いて表せ。ただし定圧熱容量と熱膨張係数は、 $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ 、 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ で定義される。

- (3) 定積熱容量は $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ で定義される。内部エネルギー U をエントロピー S と体積 V の関数 $U(S, V)$ として見たとき、 U は S について下に凸であることを用いて、 $C_V \geq 0$ を示せ。ただし $T > 0$ であり、 U は S について二階微分できるとしてよい。
- (4) この流体について、温度 T を横軸、圧力 P を縦軸とする相図を考える。この流体は二つの相 (相 1、相 2) をもち、その相境界では一次相転移が起こるとする。この相境界における圧力を $P_*(T)$ とするとき、温度 T における相境界の傾き $\frac{dP_*}{dT}$ を、相境界の相 1 側でのエントロピー S_1 と体積 V_1 、相境界の相 2 側でのエントロピー S_2 と体積 V_2 を用いて表せ。
- (5) 前問と同様の設定だが、相境界では二次相転移が起こる場合を考えよう。この二次相転移では、エントロピー S と体積 V は連続であるが、熱膨張係数 α 、定圧熱容量 C_P 、等温圧縮率 κ_T は不連続に変化するとする。このとき、温度 T における相境界の傾き $\frac{dP_*}{dT}$ を、以下の二通りの方法で表せ。ただし等温圧縮率は $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ で定義される。
- (a) 相境界における温度 T と体積 V 、相境界の相 1 側での熱膨張係数 α_1 と定圧熱容量 $C_{P,1}$ 、相境界の相 2 側での熱膨張係数 α_2 と定圧熱容量 $C_{P,2}$ を用いて。ただしこれらの量は有限であるとする。
- (b) 相境界の相 1 側での熱膨張係数 α_1 と等温圧縮率 $\kappa_{T,1}$ 、相境界の相 2 側での熱膨張係数 α_2 と等温圧縮率 $\kappa_{T,2}$ を用いて。ただしこれらの量は有限であるとする。

平成 31 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)

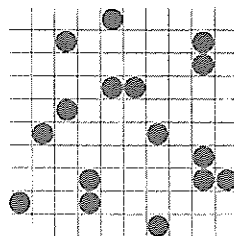
II. 格子気体モデルでは、 D 次元立方体を $M = L^D$ 個の立方体状のセルに分割し、系の中に N 個の粒子が分布する状況を考える。一つの粒子は一つのセルを占め、粒子は互いに重なることはない（二次元の場合の粒子配置の例を図に示した）。一つのセルの D 次元体積を v_0 、系の全体積を $V = v_0 M$ とする。また、系は十分大きく、周期境界条件を課す。系が温度 T の平衡状態にあるとき、以下の問いに答えよ。必要ならば、大きな整数 n に対するスターリングの近似式 $n! \simeq n^n e^{-n}$ を用いてよい。解答には、定数 k_B, v_0, z, ϵ および問題文中に指定された関数の引数を用いよ。

はじめに、粒子は互いに重なることはないが、他に粒子間の相互作用がない場合について考える。

- (1) M 個のセルに N 個の粒子を配置する場合の数 $W(N, M)$ 、系のエントロピー $S(N, M)$ を求めよ。
- (2) 系のヘルムホルツ自由エネルギーを F として、圧力を $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$ で定義する。系の圧力 $P(T, V, N)$ を求めよ。
- (3) 同じ温度、粒子数密度をもつ古典理想気体と比べて、この系の等温圧縮率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N}$ は大きいだろうか、小さいだろうか。理由とともに答えよ。

次に、粒子は互いに重なることはないが、粒子が隣り合ったときに隣接粒子ペアごとに相互作用エネルギー $-\epsilon$ が生じるとする ($\epsilon > 0$)。

- (4) 平均的に考えると、一つのセルの $z = 2D$ 個の隣接セルのうち、 zN/M 個が粒子によって占有される（ブラッグ・ウィリアムズ近似）。系の平均的なエネルギー $U(M, N)$ を求めよ。
- (5) 前問の近似のもとで、ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, N)$ 、圧力 $P(T, V, N)$ を求めよ。
- (6) この近似計算では、任意の次元で、系は臨界点をもつ。臨界温度 T_c と臨界粒子数密度 ρ_c を求めよ。
- (7) 系の粒子数密度を臨界粒子数密度に固定する。温度を臨界温度以下に下げたとき、系はどのような状態になるかを説明せよ。



平成 31 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。

I. 質量 m 、半径 r 、厚さ b 、高さ h の密度が一様な剛体とみなせる円筒 (図 1) が、水平な床の上を初速度の大きさ v_0 、初角速度の大きさ ω_0 で投げ出され、倒れずに滑っていく運動を考える。円筒底面の中心を原点とし、円筒とともに移動する座標系の x, y, z 軸および偏角 θ を図 1 のように定義する。 y 軸の正の向きは常に円筒の進行方向とする。偏角 θ の位置にある円筒底面が床から受ける単位面積あたりの垂直抗力の大きさ $N(\theta)$ と動摩擦力の大きさ $F(\theta)$ の間には、 μ を動摩擦係数として比例関係 $F(\theta) = \mu N(\theta)$ があるとする。

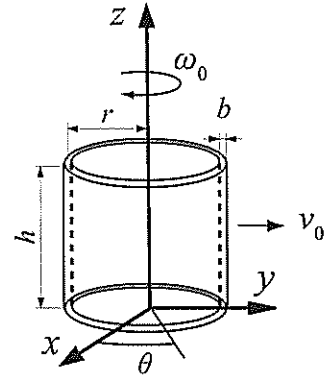


図 1

重力加速度の大きさを g とし、重力は z 軸の負の向きに働く。また、円筒の厚さ b は半径 r より十分小さいとする。空気抵抗の影響は無視して、投げ出された円筒の運動に関する以下の問いに答えよ。

まず、回転させないで円筒を投げ出す場合 ($\omega_0 = 0$) を考える。

- (1) 投げ出した円筒の底面全体が受ける垂直抗力および動摩擦力の大きさを求めよ。
- (2) 投げ出した円筒が動摩擦力を受けて静止するまでの距離を求めよ。
- (3) 円筒に働く慣性力による原点まわりのトルクの大きさを求めよ。
- (4) 投げ出した円筒が床の上を滑っているとき、円筒底面に働く垂直抗力は一様ではない。円筒の前方 ($\theta = \pi/2$ 付近) と後方 ($\theta = -\pi/2$ 付近) のどちらの垂直抗力が大きいか、理由とともに答えよ。

以下では、円筒底面に働く単位面積あたりの垂直抗力の大きさが $N(\theta) = \alpha + \beta \sin \theta$ と表せると仮定する。ここで α, β は定数とする。

- (5) 垂直抗力による原点まわりのトルクの大きさを α, β, r, b のうち必要なものを用いて表せ。
- (6) 円筒が倒れずに滑っていくための条件を h, r, μ を用いて表せ。

次に、右回り (z 軸の正の向きから見て時計回り) に回転させて円筒を投げ出す場合 ($\omega_0 \neq 0$) を考える。

- (7) この円筒の z 軸まわりの慣性モーメント I および円筒とともに移動する座標系での投げ出した直後の運動エネルギーを求めよ。
- (8) 円筒底面に働く動摩擦力の θ 依存性により、円筒の軌道は曲がる。その曲がる向きを理由とともに答えよ。

平成31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. 位置 \mathbf{r} と時刻 t での電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ と磁束密度 $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ はマクスウェル方程式に従う。

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

ここで、 ϵ_0 は電気定数 (真空の誘電率)、 μ_0 は磁気定数 (真空の透磁率)、 $\rho(\mathbf{r}, t)$ は電荷密度、 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は電流密度である。以下の問いに答えよ。

- (1) 質量、長さ、時間、電荷の次元をそれぞれ M, L, T, C と表すとき、 ϵ_0 と μ_0 のそれぞれの次元を M, L, T, C を用いて表せ。
- (2) 電荷も電流もない空間において、電場と磁束密度は波動方程式に従うことを示せ。電場と磁束密度のどちらか一方を示せばよい。
- (3) 電磁波が角振動数 ω 、波数ベクトル \mathbf{k} の平面波であるとき、その電場と磁束密度は直交することを示せ。
- (4) 問 (3) における ω と波数ベクトルの大きさの関係を求めよ。

図2のように、 $x = 0$ と $x = a$ ($a > 0$) にある互いに平行な二枚の導体板に z 方向のみに面電流が流れている状況を考える。二枚の導体板は帯電しておらず、面電流密度の z 成分 $J_z(z, t)$ は y 座標に依存せず、次のように与えられるとする。

$$\begin{aligned} J_z(z, t) &= J_0 \cos(\Omega t - Kz), & (x = 0), \\ J_z(z, t) &= -J_0 \cos(\Omega t - Kz), & (x = a). \end{aligned}$$

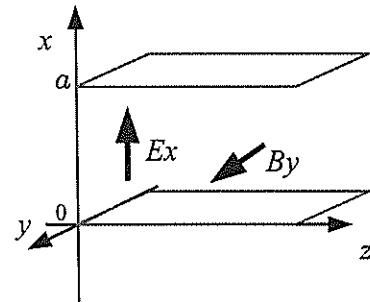


図2

ここで、 J_0, Ω, K は正の実定数とする。

導体板は十分広く、厚みと端の影響は無視できるとする。また、二枚の導体板の外側 ($x < 0$, $x > a$) では電場と磁束密度はゼロであり、二枚の導体板の間では電場の x 成分 $E_x(\mathbf{r}, t)$ と磁束密度の y 成分 $B_y(\mathbf{r}, t)$ のみがゼロでない値をとり得るとする。

- (5) $x = 0$ にある導体板の面電荷密度 $\sigma(z, t)$ を求めよ。
- (6) $E_x(\mathbf{r}, t)$, $B_y(\mathbf{r}, t)$ および Ω と K の関係を求めよ。
- (7) この電磁場のポインティングベクトルを求めよ。

平成 31 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)

以下の問 I, II, III に答えよ。プランク定数 h を 2π で割ったものを \hbar と表し、ボルツマン定数を k_B と表す。

I. 周期 a の 1 次元周期ポテンシャル $V(x+a) = V(x)$ 中の 1 電子に対するシュレディンガー方程式を周期境界条件 $\psi(x+Na) = \psi(x)$ (N は 2 以上の整数) の下で解く。このときハミルトニアンは並進操作 $x \rightarrow x+a$ の下で不変であることからエネルギー固有状態の波動関数 $\psi(x)$ についてどのようなことがいえるか、一行程度で述べよ。

II. 銅などの典型的金属のモデルとして電子の寄与のみを考慮した自由電子系を考える。電子の質量を m 、単位体積あたりの電子数を n とする。系を一辺 L 、体積 $V = L^3$ の立方体とし、 $nV \gg 1$ が成り立つとする。

- (1) 1 個の自由電子に対する時間に依存しないシュレディンガー方程式の固有関数、エネルギー固有値を求めよ。ただし、波動関数 $\psi(x, y, z)$ は周期境界条件 $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$, $\psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z)$, $\psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z)$ を満たすものとする。ここで x, y, z は 3 次元デカルト座標を表す。
- (2) 同様の境界条件を満たす単位体積あたり n 個の自由電子に対して、温度 $T = 0$ 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 n, \hbar, m のうち必要なものを用いて表せ。なお電子のスピン自由度に留意せよ。
- (3) この自由電子系の $T = 0$ K における全エネルギーを E_F, n, V を用いて表せ。
- (4) この自由電子系の $T = 0$ K における圧力 P を求めよ。さらに、その結果を有限温度 T における古典理想気体の圧力と比較し、その違いについて 1 行程度で議論せよ。
- (5) 固体の弾性的性質を表す量の一つに、体積弾性率

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N}$$

(N は粒子数) がある。 B の物理的意味を 1 行程度で簡潔に述べよ。

- (6) 自由電子系を (a) 有限温度 T の古典理想気体として取り扱った場合の体積弾性率、(b) $T = 0$ K の量子論で取り扱った場合の体積弾性率、をそれぞれ求めよ。両者を比較し、その違いについて 1 行程度で物理的に議論せよ。
- (7) $T = 300$ K のある金属において電子密度 $n = 8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、体積弾性率 $B = 1.4 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ が実測値である。この金属を上記の $T = 0$ K の量子論で扱った自由電子気体とみなしたときの体積弾性率を求め、実測値と比較し、その結果を 1 行程度で議論せよ。必要であれば、 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ Js}$ を用いよ。

平成 31 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)

III. 質量 M の同一種類の原子からなる二次元正方格子 (格子定数 a) の横振動を考える。 k, ℓ を整数とし、 (x, y) 座標が $(ka, \ell a)$ で与えられる格子点のまわりで振動している原子の z 方向の変位を $u_{k,\ell}$ とする。各原子に働く力は最近接原子による力のみとし、その力は二つの原子の相対変位の z 成分に比例するフック則に従うものとする。そのばね定数を K とする。この系の振動を $u_{k,\ell} = u_{k+N_x,\ell} = u_{k,\ell+N_y}$ の周期境界条件の下で考える (N は 1 より十分大きい整数)。

- (1) $u_{k,\ell}$ の従う運動方程式を書け。
 (2) 前問で求めた運動方程式の解として、

$$u_{k,\ell} = u_0 \operatorname{Re} \left\{ \exp [i(kq_x a + \ell q_y a - \omega t + \phi)] \right\}, \quad (q_x, q_y) = \left(\frac{2\pi N_x}{Na}, \frac{2\pi N_y}{Na} \right)$$

$$N_x, N_y \in \left\{ -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1 \right\}, \quad \text{ただし } (N_x, N_y) \neq (0, 0)$$

の形を仮定する。ここで Re は複素数の実部を表し、 ϕ は初期位相を表す。 ω は正とする。 ω と $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ の関係 (分散関係) $\omega(\mathbf{q})$ を求めよ。また波長 $2\pi/|\mathbf{q}|$ が格子定数 a に比べて十分長いとき、

$$\omega(\mathbf{q}) = v|\mathbf{q}| \quad (*)$$

と近似できることを示し、 v を M, a, K のうち必要なものを用いて表せ。

- (3) ここまで格子振動を古典力学に従って扱ったが、量子力学的に扱くと温度 T の熱平衡状態における 1 原子あたりの内部エネルギー $E(T)$ と絶対零度における $E(0)$ との差は

$$E(T) - E(0) = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\hbar \omega(\mathbf{q})}{\exp [\hbar \omega(\mathbf{q}) / (k_B T)] - 1}$$

で与えられる。 $k_B T \ll \hbar(K/M)^{\frac{1}{2}}$ が成り立つ低温において比熱は温度の何乗に比例するか答えよ。この温度領域では (*) と近似できるモード (基準振動) のみが比熱に寄与するとしてよい。

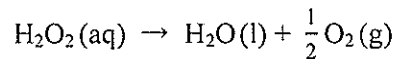
平成 31 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) (その 1)

次の問 I ~ III に答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\log_e 10 \sim 2.3$, $\log_{10} 0.41 \sim -0.39$

I. 次の過酸化水素の分解反応について考える。



過酸化水素の濃度を 2 倍にすると、酸素分子の生成速度も 2 倍になることが実験的に知られており、過酸化水素の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の減少を表す反応速度式は、

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^m$$

と書くことができる。ここで k は反応速度定数、 m はある定数である。 k の温度依存性は次のアレニウスの式、

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

に従うものとする。ここで、 A は前指数因子、 E_a は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は系の温度を表す。また、反応開始時 (時刻 $t = 0$ とする) の過酸化水素の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ が、その半分の濃度になるまでの時間を $\tau_{1/2}$ とする。以下の問に答えよ。

- (1) m はいくつか答えよ。
- (2) $\tau_{1/2}$ を k を用いて表せ。
- (3) この反応系の温度を、325 K から 300 K にすると、 $\tau_{1/2}$ は 10 倍長くなる。反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。ただし、 A は温度に依存しないものとせよ。
- (4) アレニウスの式に含まれる A は、実際には温度に依存する。その要因として考えられることを答えよ。

平成 31 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)

II. 溶液中の溶質分子を基底状態から励起一重項状態へパルス光を用いて瞬間的に励起した。励起分子は蛍光またはりん光を放出して基底状態へ戻るものとする。以下の間に答えよ。

ただし、蛍光およびりん光の放射速度の速度定数を k_f, k_p , 励起一重項状態 (S_1) から励起三重項状態 (T_1) への項間交差の速度定数を k_{ISC} とする。量子収率とは、吸収した光子あたり考えている過程が起こる割合を表し、蛍光およびりん光の量子収率をそれぞれ Φ_f, Φ_p とする。

- (1) $\Phi_f + \Phi_p = 1$ であるとき、速度定数を用いて Φ_f および Φ_p を表せ。
- (2) 一般には $\Phi_f + \Phi_p < 1$ が成立することから、励起分子の緩和過程には蛍光、りん光、項間交差以外の過程が存在すると考えられる。どのような過程が存在するか答えよ。
- (3) 蛍光を発する化合物 X を含んだ溶液について次の実験を行った。この溶液を含んだ長さ $l = 1.0 \text{ mm}$ のセルに、1 秒あたり 1.0×10^{16} 個の光子を含む連続光を照射した。化合物 X のモル濃度 $[X]$ を変化させて、蛍光の強度を測定したところ以下の表にある結果が得られた。なお、蛍光の強度は、1 秒あたりの光子数によって表してある。以下の間に答えよ。
 - (a) 化合物 X の蛍光量子収率 Φ_f を求めよ。
 - (b) ランベルト・ベールの法則が成り立つ条件では、入射光強度 I_0 と、透過光強度 I の間の関係 $I = I_0 10^{-\epsilon c l}$ が成り立つ。ここで、 ϵ はモル吸光係数 ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、 c はモル濃度である。化合物 X のモル吸光係数 ϵ を求めよ。

表 測定された濃度に対する蛍光強度の依存性

$[X] / \text{mol dm}^{-3}$	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-2}	3.0×10^{-1}
蛍光強度 / 10^{15} 光子 s^{-1}	2.0	3.4	3.4

平成 31 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. 水素原子及び水素分子に関する以下の問に答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

真空中の光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$, 電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

- (1) 水素原子のエネルギーは, n を主量子数として $E_n = -13.6 n^{-2} \text{ (eV)}$ によって表される。1s 状態と 2s 状態のエネルギー差をエネルギーの単位として cm^{-1} を用いて答えよ。
- (2) 常温における水素分子 H_2 の電子基底状態 (X 状態) から電子励起状態 (B 状態) への電子遷移にもなう吸収スペクトルを測定した。観測された吸収線の位置を表 1 に示す。90205 cm^{-1} よりも低波数側には吸収線は観測されなかった。これらの吸収線は, X 状態の振動状態 (振動量子数: ν) から, B 状態の振動状態 (振動量子数: ν') への遷移として帰属できる。また, B 状態の解離極限では, n を水素原子の主量子数として $\text{H}(n=1) + \text{H}(n=2)$ に解離することが知られている。分子回転の効果は無視できるものとし, 吸収線中の回転構造は考えなくてよい。以下の問(a)から(f)に答えよ。

ただし, 各電子状態のポテンシャルエネルギー曲線は図 1 に示したモースポテンシャルで近似でき, それぞれのポテンシャルエネルギーの極小値をエネルギーの基準とした時の振動エネルギーは, cm^{-1} を単位として次式で表されるものとする。

$$\text{X 状態の振動エネルギー } G_X(\nu) = 4400 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - 120 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\text{B 状態の振動エネルギー } G_B(\nu') = \omega_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2$$

ここで ω_e および $\omega_e x_e$ は定数である

表 1 B-X 遷移の吸収スペクトル中にあらわれる吸収線の位置

吸収線の位置 (cm^{-1})	90205	91525	92805	94045	95245	96405	97525

平成 31 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 4)

- (a) 表 1 中の全ての吸収線において、遷移の始状態は $v=0$ と考えられる。この理由を答えよ。
 (b) 表 1 中 95245 cm^{-1} の吸収線が最も強い吸収を示す。この理由を述べよ。
 (c) X 状態と B 状態の振動基底状態における回転定数について、どちらが大きな値を持つか図を参考にし理由とともに答えよ。
 (d) ω_e および $\omega_e x_e$ の値を求めよ。
 (e) B 状態の解離エネルギー D_e を cm^{-1} を単位として求めよ。X 状態の解離エネルギーが 40900 cm^{-1} であることと (1) の答えを利用してよい。
 (f) H_2 と重水素分子 D_2 の X 状態のポテンシャルエネルギー曲線の形状は、同じであるか、もしくは相違があるか理由とともに答えよ。

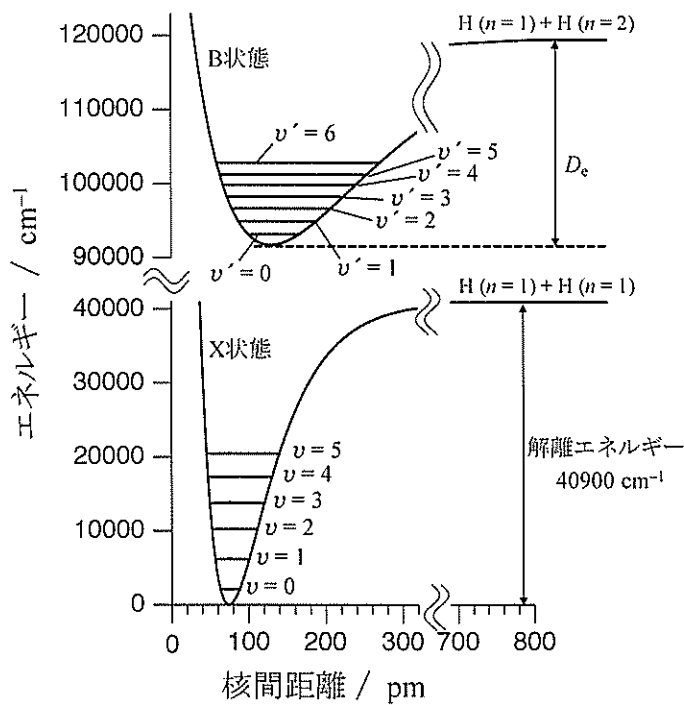


図 1 X 状態, B 状態のポテンシャルエネルギー曲線

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 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) 二酸化硫黄 (SO_2)、亜硫酸イオン (SO_3^{2-})、六フッ化硫黄 (SF_6) 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、共鳴構造と形式電荷を含めて示せ。共有電子対を “-” で、孤立電子対 (非共有電子対) を “:” で示すこと。ただし共鳴構造は多くても 3 つまで示せばよい。
 (b) VSEPR (原子価殻電子対反発) モデルを適用して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) 中性原子 A の電子親和力を $E_a(\text{A})$ と表すとき、以下のような大小関係になる理由を述べよ。
 (a) $E_a(\text{F}) > E_a(\text{O})$ (b) $E_a(\text{C}) > E_a(\text{N})$ (c) $E_a(\text{Na}) > E_a(\text{Mg})$
- (3) 次の反応において、ルイス酸およびルイス塩基として働いているのはそれぞれどの物質か。
 (a) $\text{BrF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BrF}_4^-$ (b) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$ (c) $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$
- (4) 2016 年に命名されたニホニウムの同位体 ^{278}Nh は、 α 壊変と電子捕獲壊変を経て ^{238}U に到る。質量数と原子番号の変化の両方に着目して、 α 壊変と電子捕獲壊変の回数をそれぞれ求めよ。なお電子捕獲壊変では、原子核の陽子の 1 つが電子を捕獲して中性子に変化する。

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) (その 2)

II. 塩化銀結晶の構造は塩化ナトリウム型である。以下の問に答えよ。必要ならば以下の数値を用いてよい。

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 円周率 $\pi \approx 3.14$
 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 原子質量定数 $m_u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 銀の原子量：108 塩素の原子量：35.5

- (1) 隣接する Ag^+ と Cl^- 間の距離は 0.277 nm である。塩化銀結晶の密度 (g cm^{-3}) を有効数字 3 桁で求めよ。答だけでなく、計算の過程も示すこと。
- (2) イオン格子の格子エンタルピーの絶対値を表すボルン・マイヤー式

$$\Delta_L H^\ominus = N_A \boxed{\text{(i)}} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) M$$

について、(i) に入る定数の組み合わせを以下の選択肢から選べ。答だけでなく理由も記すこと。ただし z_A は正イオンの電荷、 z_B は負イオンの電荷、 d は隣接する正イオンと負イオン間の距離、 d^* は距離の次元を持つ定数、 M はマーデルング定数である。

$$\frac{|z_A z_B| e}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \frac{|z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \frac{|z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \quad \frac{4\pi\epsilon_0 d}{|z_A z_B| e^2} \quad \frac{4\pi\epsilon_0 d}{|z_A z_B| e} \quad \frac{4\pi\epsilon_0 d^2}{|z_A z_B| e^2}$$

- (3) 問(2)のマーデルング定数 M の値は、イオンの配置の幾何学的な距離や個数からなる数列の和として求められる。塩化銀結晶における以下の式で、第一近接イオン、第二近接イオン、第三近接イオンそれぞれに対応する項 X 、 Y 、 Z の値を求めよ。答に累乗根が含まれる場合はそのまま残してもよい。

$$M = X + Y + Z - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots$$

- (4) 表 1 に示した値とボルン・ハーバーサイクルを用いて、塩化銀結晶の格子エンタルピーを有効数字 3 桁で求めよ。

表 1. 反応のエンタルピー変化	
	エンタルピー変化 (kJ mol^{-1})
Ag (s) の昇華： $\text{Ag (s)} \rightarrow \text{Ag (g)}$	+289
Ag (g) のイオン化： $\text{Ag (g)} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{ (g)} + \text{e}^- \text{ (g)}$	+732
$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ の解離： $\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{Cl (g)}$	+242
Cl (g) への電子の付加： $\text{Cl (g)} + \text{e}^- \text{ (g)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)}$	-364
AgCl (s) の生成： $\text{Ag (s)} + 1/2 \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{AgCl (s)}$	-127

- (5) 塩化銀結晶について、ボルン・マイヤー式とボルン・ハーバーサイクルを用いて得られる格子エンタルピーの絶対値の差は、フッ化リチウム結晶についての同様の値に比べて大きい。その理由を述べよ。

平成31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、以下の間に答えよ。

3d 系列の遷移金属イオン M^{n+} (n は正の整数) と単座配位子 L から作られる正八面体六配位錯体 (ML_6) および正四面体四配位錯体 (ML_4) の d 軌道について結晶場理論に基づいて考える。

- (1) 結晶場理論では、 L と遷移金属イオン M^{n+} の d 軌道との間のどのような相互作用によりエネルギー準位の分裂が起こるか答えよ。
- (2) ML_6 および ML_4 錯体について、それぞれ d 軌道のエネルギー準位図を模式的に示し、軌道の対称性を記号 (既約表現) で示せ。
- (3) ML_6 および ML_4 錯体について、それぞれ最も安定な d 軌道の名称を全て答えよ。
- (4) ML_6 錯体では L の性質により d 軌道の電子配置が変わることがある。このような現象が起こりうる d 電子数を全て答えよ。
- (5) ML_4 錯体では問(4)に見られるような現象は見つかっていない。その理由を説明せよ。
- (6) 問(4)の現象は、その錯体の磁性の変化として観測できる。ある d 電子数の ML_6 錯体では常磁性と反磁性の間で変化する。その d 電子数とこれを満たす二価の遷移金属イオンの名称を答えよ。
- (7) 問(6)のような錯体の磁性の変化は、同じ配位子を用いても温度を変化させることで実現できる場合がある。このような錯体について、低温から高温へ変化すると、どのような磁性の変化が見られるか、その理由とともに答えよ。
- (8) ML_6 構造をとる金属酸化物の M^{2+} のイオン半径は図1に示すように変化する。ここで、 ML_6 錯体はスピンド多重度が大きい電子配置をとる。これについて以下の間に答えよ。
 - (a) d^0 , d^5 , d^{10} 錯体を比較すると、 M^{2+} のイオン半径は周期表で右に行く程小さくなる。その理由を説明せよ。
 - (b) d^3 , d^4 , d^5 錯体の M^{2+} イオンの半径は周期表で右へ行く程大きくなる。これは、結晶場理論に基づくと、電子の充填された d 軌道と配位子との相互作用から説明できる。 d^3 , d^4 , d^5 錯体の電子配置を比較し、なぜ d^3 , d^4 , d^5 錯体の順にイオン半径が大きくなるか説明せよ。
- (9) M^{2+} イオンに対する水和エンタルピーの d 電子数に伴う変化は、図2に示すようにイオン半径の変化と概ね対応する。ただし、一部例外があり、 d^7 , d^8 , d^9 錯体で比較すると、 d^9 錯体で一番小さい。これは、 d^9 の正八面体錯体が歪む効果で説明できる。以下の間に答えよ。
 - (a) ここで考えられる ML_6 錯体の歪み構造を模式的に示し、それによって変化した d 軌道のエネルギー準位図を模式的に示せ。
 - (b) 問9(a)で示した歪み構造により d^9 錯体の水和エンタルピーが小さくなる理由を説明せよ。

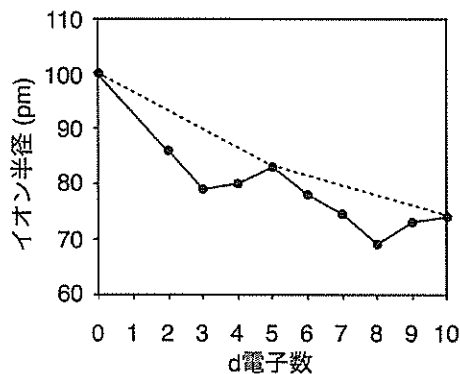


図1. 3d系列の金属酸化物における M^{2+} イオンのイオン半径

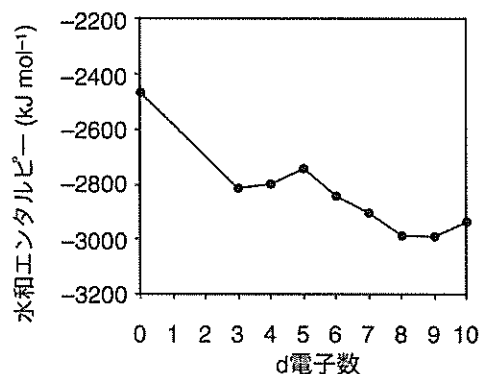


図2. 3d系列の遷移金属イオン(M^{2+})の水和エンタルピー

平成 31 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. 有機化合物の構造と反応に関する次の問(1)~(3)に答えよ。

(1) 分子式 C_6H_6O を有する化合物Aに関する文章を読み、以下の問(a)~(c)に答えよ。

化合物Aの 1H NMRスペクトルを図1に示す。化合物Aを酸性の重水中で攪拌し、 1H NMR測定を行ったところ、シグナル①~④のうち①のシグナルの積分値は変化しなかったがその形状は変化し、残りの三つのシグナルはほぼ消失した。このことから、分子式 $C_6H_2D_4O$ を有する化合物Bの生成が確認された。

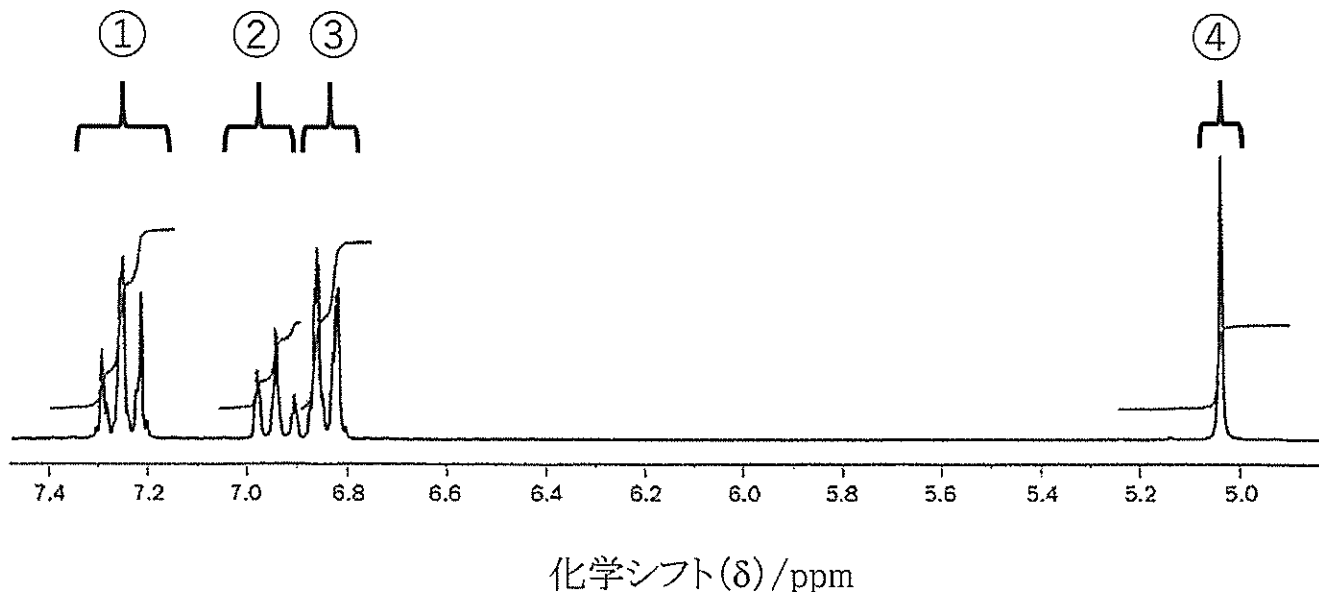


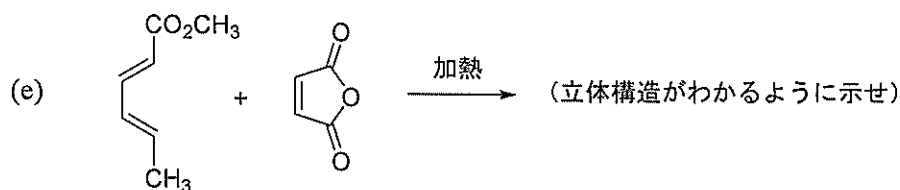
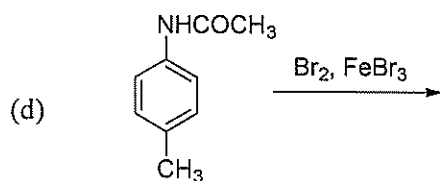
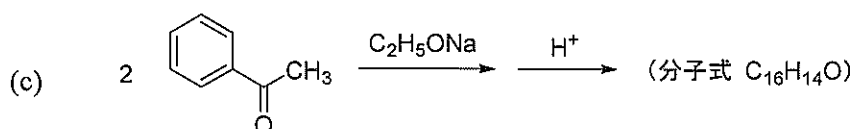
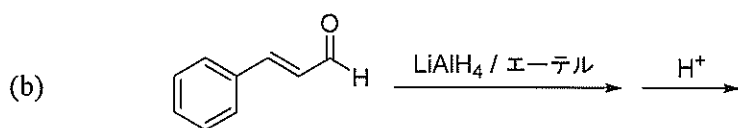
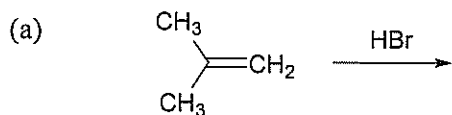
図1 化合物Aの 1H NMRスペクトル (200 MHz)

- (a) 化合物Aの構造式を示せ。
- (b) 化合物Bの構造式を示せ。
- (c) 下線部(i)について、該当するシグナルを①~④の中から選び、そのシグナルの形状変化について具体的に説明せよ。

平成 31 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(a)~(e)のそれぞれの化学反応でおもに生成する有機化合物の構造式を示せ.



(3) 以下の記述についてその理由をそれぞれ述べよ.

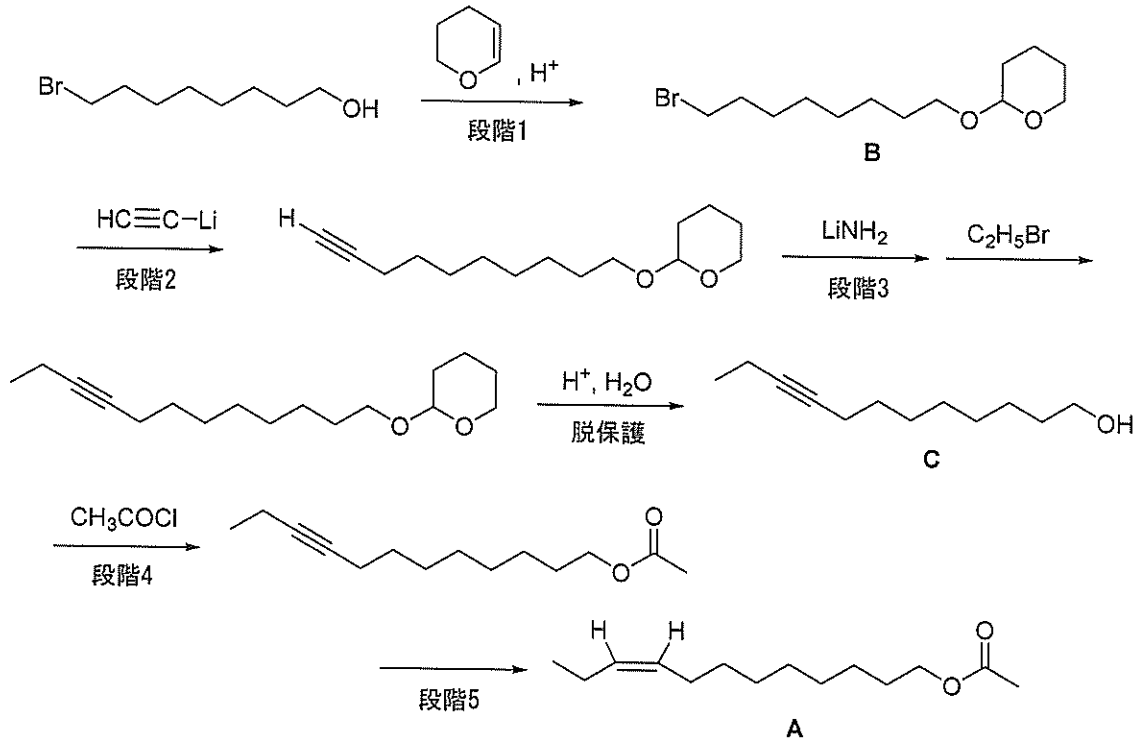
- (a) エタノールは、臭化エチルよりも水によく溶ける.
- (b) 2,2,2-トリフルオロエタノールの酸性は、エタノールよりも強い.
- (c) アニリンの塩基性は、*p*-ニトロアニリンよりも強い.
- (d) *cis*-1,3-ジメチルシクロヘキサンは、*trans*-1,3-ジメチルシクロヘキサンよりも安定である.

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) (その 3)

II. 有機化合物の合成と反応に関する以下の問(1), (2)に答えよ.

(1) スキーム 1 は, ある昆虫の性誘引物質 **A** の合成経路を示したものである. 以下の問(a)~(e)に答えよ.

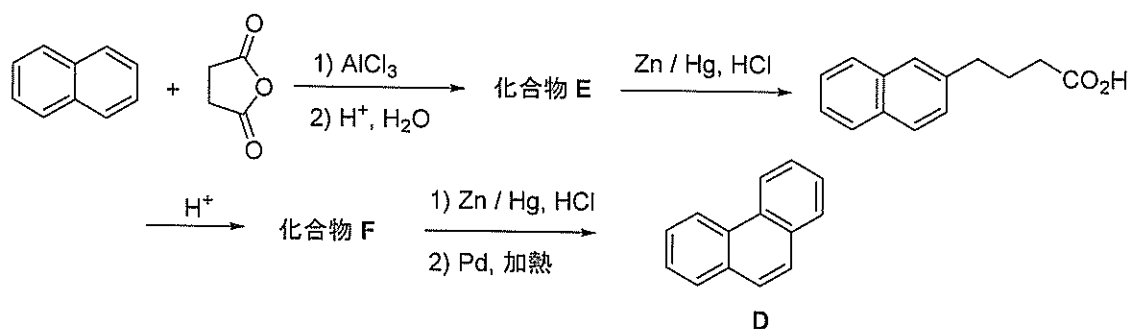


- (a) 段階1は反応物のヒドロキシ基-OHを保護する過程である. この過程が必要である理由を説明せよ.
- (b) 段階2を反応物 **B** に対する試剤 $\text{HC}\equiv\text{C-Li}$ の反応とみるとき, この反応はどのような反応に分類されるか. 最も適当なものを次の①~⑤のうちから一つ選び, 記号で答えよ.
 ①求核置換反応 ②求電子置換反応 ③脱離反応 ④求核付加反応 ⑤求電子付加反応
- (c) 段階3では, 塩基 LiNH_2 によって末端のアルキン水素が H^+ として解離する. アルキン水素 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ が, アルケン水素 $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ やアルカン水素 $\text{R}_3\text{C-H}$ に比べて酸性が強い理由を説明せよ.
- (d) 段階4の反応機構を示せ. 電子対の動きは巻矢印で示すこと. 反応物 **C** は R-OH と書いてよい.
- (e) 段階5を行うために必要な試剤を書け.

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) (その 4)

(2) スキーム 2 はナフタレンからフェナントレン(D)を合成する経路を示したものである。以下の問 (a)~(c)に答えよ。



- (a) 化合物 E の構造式を示せ。
 (b) 化合物 F の構造式を示せ。
 (c) 表 1 はヒュッケル分子軌道法によって求めたフェナントレン (D) の最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) における原子軌道の係数を示したものである。表 1 に基づいて、D をニトロ化した際に最も優先して生成すると推定されるモノニトロ化合物の構造式を示せ。推定した理由も述べること。

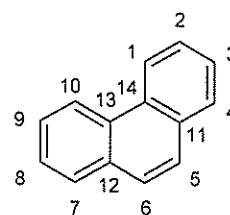


図 1 化合物 D の炭素原子の番号

表 1 フェナントレン(D)のヒュッケル分子軌道

分子軌道	原子軌道の係数*						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
HOMO	0.233	0.315	-0.042	-0.340	0.415	0.415	-0.340
LUMO	0.233	-0.315	-0.042	0.340	-0.415	0.415	-0.340

分子軌道	原子軌道の係数*						
	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14
HOMO	-0.042	0.315	0.233	-0.164	-0.164	-0.174	-0.174
LUMO	0.042	0.315	-0.233	-0.164	0.164	-0.174	0.174

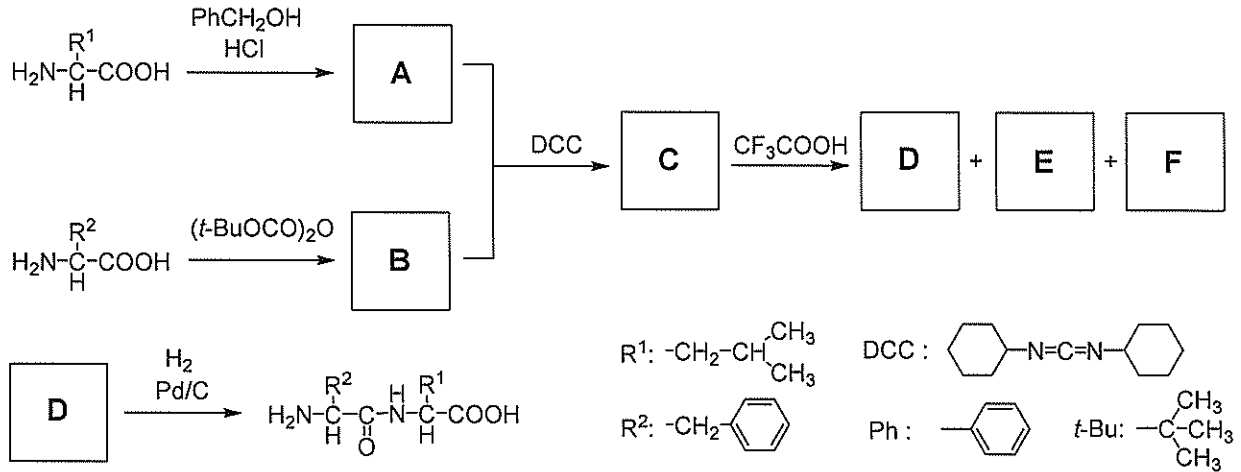
* 炭素原子の番号は図 1 を参照せよ。

平成 31 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)

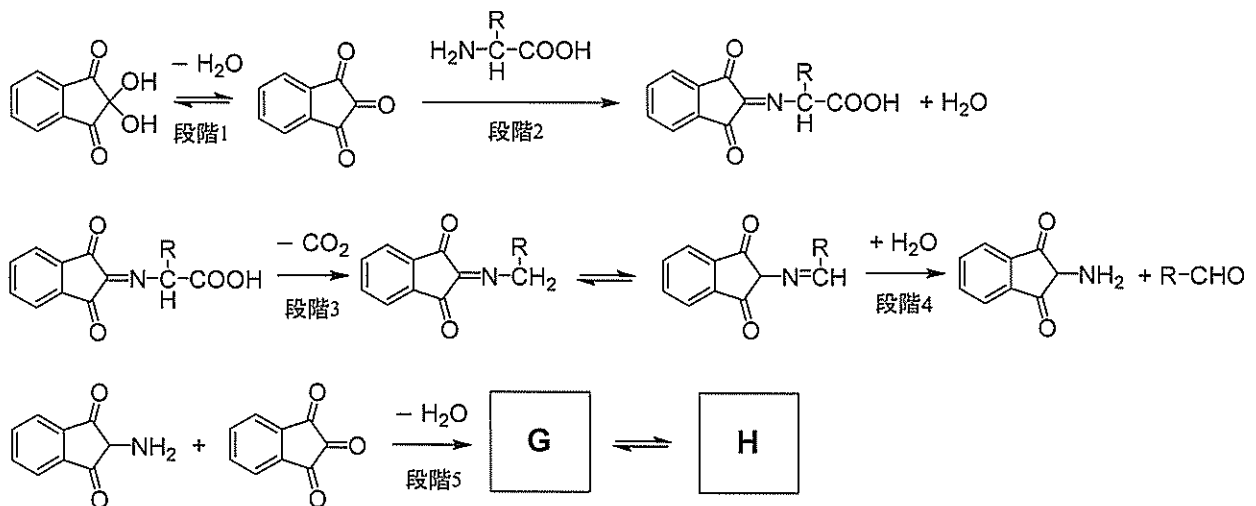
III. アミノ酸とペプチドについて以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1) ロイシンとフェニルアラニンを脱水縮合してジペプチドを合成する反応経路を以下に示す。



- (a) 化合物A, B, Cの構造式を示せ。R¹, R²を用いてよい。立体構造は考慮しなくてよい。
- (b) ラセミ体のロイシンとフェニルアラニンを用いてこの反応経路でジペプチドを合成した場合、このジペプチドには鏡像異性体も含めて何種類の立体異性体があるか。
- (c) 化合物Eはカルボカチオンの反応中間体を経て生成し、化合物Fは気体として生成する。化合物D, E, Fの構造式を示せ。R¹, R²を用いてよい。立体構造は考慮しなくてよい。

(2) アミノ酸水溶液にニンヒドリンを作用させると紫色に呈色する。これは以下の一連の化学反応で理解される。



- (a) 化合物G, Hの構造式を示せ。ただし、GとHは互変異性の関係にある。
- (b) 水溶液が酸性であるとして、段階4の反応機構を示せ。電子対の動きは巻矢印で示すこと。
- (c) 水溶液が呈色しやすいpHは5付近である。上記の化学反応に基づいて、その理由を説明せよ。

平成 31 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 6)

(3) グラミシジンSは、L-バリン (Val) , L-オルニチン (Orn) , L-ロイシン (Leu) , D-フェニルアラニン (Phe) , L-プロリン (Pro) が結合した天然の環状ペプチド (図 1) で、細菌に対して強い抗菌活性を示す抗生物質であるが、体内の正常な細胞にもダメージを与えることが知られている。例えば、グラミシジンSを赤血球に作用させると、細胞膜が壊れ内部のヘモグロビンが赤血球から漏出する (溶血という)。細胞膜は、水中でリン脂質がつくる袋状二分子膜構造に膜タンパク質などが取り込まれた複合体である。血液中に分散したグラミシジンSが赤血球の細胞膜に取り込まれると、分子内での **ア** 結合によって **イ** 構造をつくり (図 2) , グラミシジンSは界面活性を示すようになる。このときの親水性部位は **ウ** の残基である。以上の結果、溶血が起こる。

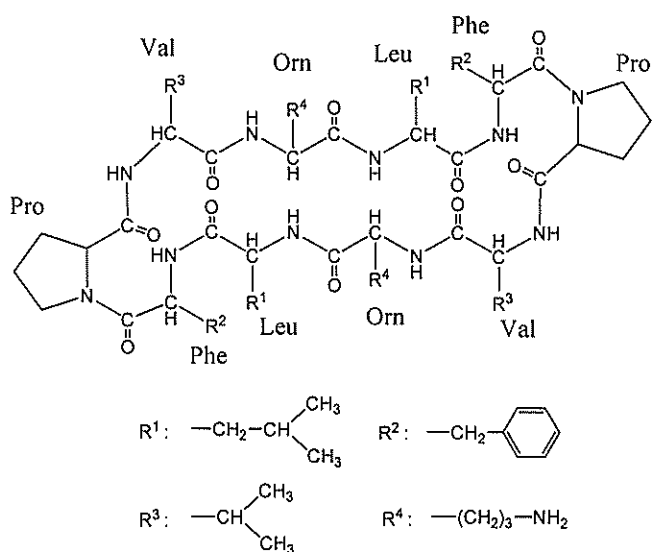


図 1 グラミシジンSの構造式

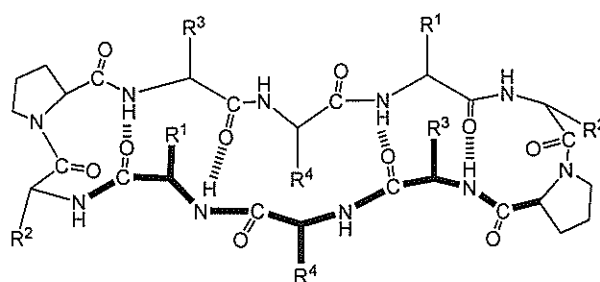


図 2 細胞膜に取り込まれたグラミシジンSの立体構造の模式図

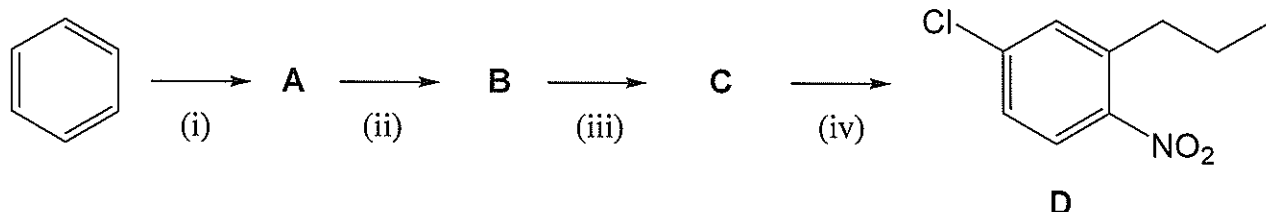
- (a) **ア** に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (b) **イ** に当てはまる適切な2次構造の名称を答えよ。
- (c) **ウ** に当てはまるアミノ酸を上記5つの中から1つ選べ。
- (d) 細胞膜に取り込まれたグラミシジンSが界面活性を示すと溶血が起こる理由を説明せよ。

平成 31 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 I から III の間に答えよ。

I. 以下のスキーム 1 に従い、三置換ベンゼン **D** を合成する。その合成戦略として、ベンゼンから段階(i)~(iv)を経て合成する。以下の文章を読み、問(1)~(5)に答えよ。



まず、生成物 **D** の前駆体となる化合物 **C** について考える。段階(iv)で二置換の芳香族前駆体 **C** に対して、三つ目の置換基となる、クロロ基、ニトロ基またはプロピル基のどれかを導入するので、**C** の候補として三種類の構造 **C1**, **C2**, **C3** が考えられる。**C1** の 反応は目的としない位置で起こるために用いることはできない。一方、**C2** の 反応は二つの置換基により不活性化された芳香環には起こらないので、段階(iv)で用いることができない。このため、化合物 **C** の構造は **C3** と決まる。段階(iv)では **C** の 反応により **D** を得る。次に **C** の合成法を考える。**C** の二つの置換基は共に 配向性でないことと、 反応により 基の導入を行うと副反応として転位反応や 反応が進行することから、**C** の前駆体となる **B** は 反応によって 基を導入した化合物と決まる。段階(iii)で **C** は **B** の 反応により、段階(ii)で **B** は **A** の 反応によりそれぞれ合成できる。段階(i)で一置換ベンゼン **A** は塩化アルミニウム存在下、 C_2H_5COCl とベンゼンとの 反応により得る。

- (1) 化合物 **D** の IUPAC 名を英語で記せ。
- (2) 化合物 **C1** 及び **C2** の構造式を示せ。
- (3) 化合物 **A** ~ **C** の構造式を示せ。
- (4) ~ に入る適切な語句を下記から一つずつ選びそれぞれ答えよ。

クロロ, 第一級アルキル, ビニル, アシル, ニトロ, オルト, メタ, パラ, オルト-パラ

- (5) ~ に入る適切な反応名を下記から一つずつ選びそれぞれ答えよ。

Friedel-Crafts アシル化, 塩素化, 多重アルキル化, Jones 酸化, Grignard, ニトロ化,

Friedel-Crafts アルキル化, Wolff-Kishner 還元

平成 31 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. 井戸型ポテンシャルの中の粒子について、以下の間に答えよ。

(1) 一次元の井戸型ポテンシャルの中を運動する粒子のふるまいを量子論にもとづいて考える。粒子の質量を m 、プランク定数を h とする。

- (a) 図 1 a のポテンシャルの中の粒子について、 $0 < x < a$ の範囲におけるハミルトニアン H_0 を書け。
 (b) シュレディンガー方程式を解いて、粒子の波動関数と固有エネルギーを求めよ。解き方も示せ。
 (c) 図 1 b では、 $a/2 \leq x < a$ の範囲でポテンシャルエネルギーが V_0 だけ高くなっている。ハミルトニアン H は

$$H = H_0 + H'$$

$$H' = \begin{cases} 0 & (0 < x < a/2) \\ V_0 & (a/2 \leq x < a) \end{cases}$$

で与えられ、 H' を摂動とみなす。一次の摂動項を考慮した時の、粒子のとりうるエネルギーの最小値を求めよ。解き方も示せ。

(2) 図 1 a のポテンシャルを三次元に拡張して、三次元の箱型ポテンシャルの中を運動する粒子を考える。

- (a) 無限大のポテンシャル障壁で三次元的に囲まれた、一辺 a の立方体の中の粒子の固有エネルギーを求めよ。ただし、立方体の一つの頂点を原点とし、3つの辺を x, y, z 軸とおく。
 (b) 二番目にエネルギーの低い状態の縮重度を、理由とともに記せ。
 (c) (2)(a)の結果を E として、並進運動の分子分配関数を書け。ただし、温度を T 、ボルツマン定数を k_B とせよ。

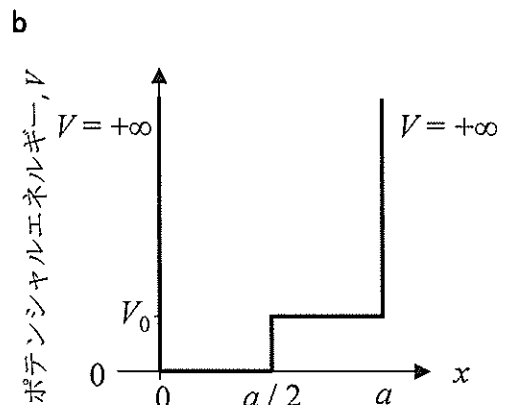
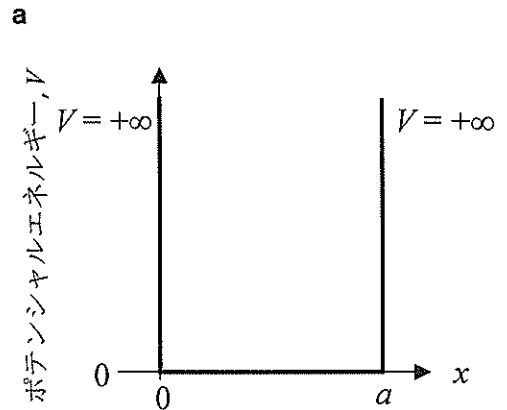


図 1 ポテンシャルエネルギー, V

平成 31 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. 以下の問(1)(2)に答えよ.

(1) 熱分析に関する以下の問に答えよ.

熱分析は、物質の温度に対する物性評価として、様々な分野で利用されている。その手法として、試料を加熱または冷却しながら、質量変化を測定する熱重量分析 (Thermogravimetry Analysis, TGA)、試料と基準物質 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の温度差を測定する示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, DTA) が挙げられる。TGAとDTAとの複合型の装置 (TG-DTA) が広く普及しており、試料の熱分解反応過程など、質量変化を伴う現象の分析が行われている。

図 1 a と b は、乾燥窒素あるいは乾燥空気の雰囲気下で測定したシュウ酸カルシウム一水和物 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のTG-DTA曲線である。以下の問(a)から(c)に答えよ。

原子量は Ca : 40, O : 16, C : 12, H : 1.0 とする。

- (a) 図 1 a に示す $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のTG-DTA曲線について、室温から900°Cまでに気体の発生を伴いながら3段階の反応が起こり、900°Cでは酸化カルシウム (CaO) になった。それぞれの段階でおこった反応式を示せ。
- (b) 図 1 a と b は、乾燥窒素あるいは乾燥空気の雰囲気下で得られたTG-DTA曲線である。図 1 bはどちらの雰囲気下で測定を行ったか、理由とともに記せ。また、図 1 b の2段階目でおこった反応について、反応式を示せ。
- (c) 3段階の反応で発生する気体の混合物を一括して同定する手法として、適切なものを挙げよ。

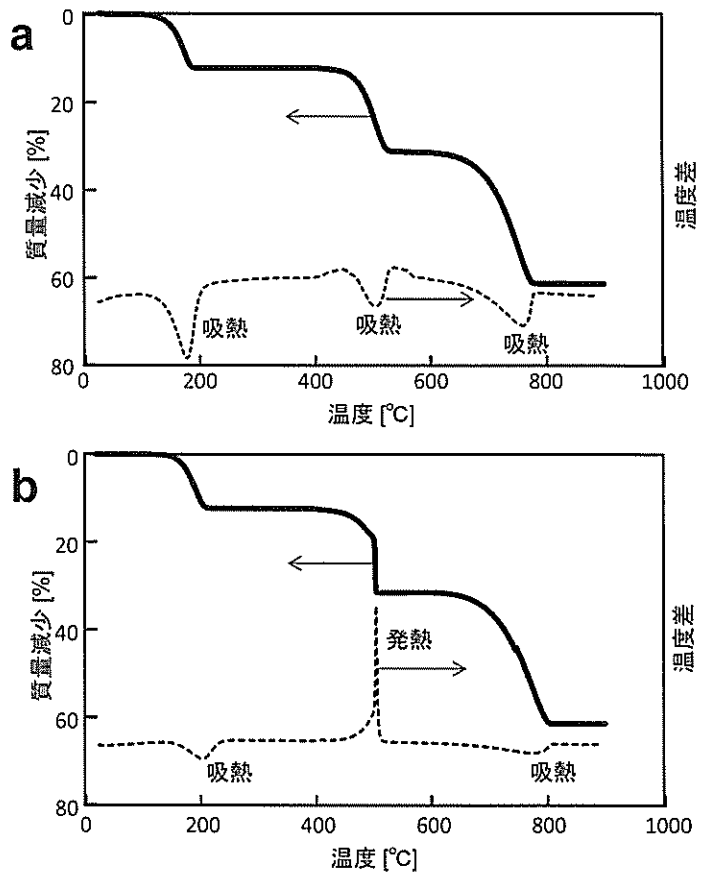


図 1 測定雰囲気の異なる $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のTG-DTA曲線

平成 31 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)

(2) X線回折法に関する以下の問に答えよ。

X線回折は、電子による X線の弾性散乱を利用した、結晶の構造情報を得るための手法である。X線(波長 λ)の散乱を、結晶中の距離 d だけ離れた鏡面からの反射とみなせば、X線が干渉により強め合う条件として①ブラッグの式が成立する。すなわち、平行な X線が、原子が規則的に配列した結晶面に対して角度 θ で入射したとき、散乱角も θ である場合に散乱 X線の位相が揃い、結晶面間の距離 d に対応した角度 θ に X線の回折ピークが現れる。

塩化セシウム(CsCl)と臭化セシウム(CsBr)の X線回折パターンに関する以下の問(a)から(c)に答えよ。

- (a) 下線部①のブラッグの式を λ, θ, d を用い、式の導出に必要な図とともに記せ。
- (b) CsClとCsBrは同一の結晶構造(塩化セシウム型)をとる。単位格子の構造を図示せよ。
- (c) CsClとCsBrの回折ピークは、どちらが低角度側に現れるか。その理由を、以下のキーワードをすべて用いて説明せよ。

【キーワード】イオン半径・格子定数・ブラッグの式

平成 31 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 1)

次の問 I~III に答えよ。

I. 細胞膜上のあるイオンチャネルが、閉 (C と表す) 状態および開 (O と表す) 状態の 2 つの状態をとるとする。そのイオンチャネルのみが N 個分布した細胞膜を考え、時刻 t における O 状態と C 状態にあるイオンチャネルの個数を、それぞれ $N_o(t)$, $N - N_o(t)$ 個とする (N は一定)。また、C 状態から O 状態への変化の反応速度定数を k_+ 、O 状態から C 状態への変化の反応速度定数を k_- とおく。次の問(1)~(3)に答えよ。

(1) $\frac{dN_o(t)}{dt}$ を $N_o(t)$, N , k_+ , k_- で表せ。

(2) 初期条件を $N_o(0) = 0$ として、(1)の微分方程式を解け。

(3) \tilde{N}_o, \tilde{N}_c は、定常状態における O 状態と C 状態のそれぞれの個数とする。O 状態と C 状態の自由エネルギーの差を ΔF として、温度 T で $\frac{\tilde{N}_o}{\tilde{N}_c} = e^{(-\Delta F/k_B T)}$ が成り立つとしよう (k_B はボルツマン定数)。細胞膜の膜電位 V と、自由エネルギー差 ΔF の関係が、 $\frac{\Delta F}{k_B T} = -\alpha V + \beta$ (α, β は正の定数) と近似できるとき、このイオンチャネルの O 状態の割合 $\frac{\tilde{N}_o}{N}$ を V で表せ。また、横軸を V 、縦軸を $\frac{\tilde{N}_o}{N}$ として、グラフの概形を軸との交点や漸近線などと共に示せ。

II. 細胞膜の膜電位に依存して閉状態と開状態の割合が変化するイオンチャネルを、電位依存性イオンチャネルと呼ぶ。神経細胞の細胞膜には、ナトリウムイオンとカリウムイオンそれぞれに選択性のある電位依存性イオンチャネルが多数埋め込まれている。ある神経細胞では、細胞外に対して細胞内の方が電位は低く、静止電位 (定常的な膜電位) は -80 mV であった。また、この定常状態では、細胞内と細胞外のナトリウムイオン濃度がそれぞれ 10 mM , 145 mM で、カリウムイオン濃度が細胞内と細胞外でそれぞれ 150 mM , 4 mM だった。外部からこの神経細胞の細胞体へ刺激を加えたとき、活動電位が生じた。次の問(1), (2)に答えよ。

平成 31 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)

(1) 横軸を時間、縦軸を膜電位として、この活動電位の概形を図示せよ。なお、時間の単位は ms として、刺激が入力された時点を 0 ms とし、縦軸にはゼロ点を明示すること。また、この膜電位変化においてナトリウムイオンとカリウムイオンが流れる向きをそれぞれ簡潔に答えよ。

(2) 神経細胞の細胞膜には、上記の電位依存性イオンチャネルに加えて、ナトリウム-カリウムポンプという膜タンパク質も多数埋め込まれている。この膜タンパク質は、ATP 分子 1 個の加水分解によってナトリウムイオン 3 個を一方向に運搬すると同時に、カリウムイオン 2 個をその逆方向に運搬する。神経細胞におけるナトリウム-カリウムポンプにはどのような役割があるかを説明せよ。

III. 1906年にノーベル生理学・医学賞を受賞したカハールとゴルジは、それぞれ対立する仮説を提唱していた。カハールは神経細胞が脳の基本単位となるという「ニューロン説」を、ゴルジは脳組織自体がすべて網状につながってできているという「網状説」を唱えた。カハールはどのようにして自説の確信を得ることができたのだろうか。当時の技術では、組織切片の作製と細胞体などの染色は可能であった。当時の技術でカハールが自説を確信できた根拠について推測して述べよ。また、現代であればどのような手法によって両者の決着が可能か論じなさい。

平成31年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第11問 生物学(2)

細胞生物学に関する次の文を読み、以下の問I～IVに答えよ。

動物の初期発生では、(a) 胚の細胞が組織単位で大きく移動し、その結果、胚の構造が複雑になる。細胞が動く時、細胞膜には様々な力がかかり、細胞の形が変化することで、結果的に組織の形状が変化する。近年、形態形成と細胞にかかる力、そして細胞形状の関連について様々な研究が行われている。

問I 下線部(a)について。細胞骨格に関する以下の表について、ア～コにあてはまる語句を答えよ。解答は ア-DNA のように記述し、ク～コについては、太い・中間の太さ・細いのいずれかから選んで記入せよ。また、サ～スについては、それぞれ1行程度の文で記述し、セ～タについては、解答用紙に細胞をそれぞれ1つずつ描き、その中に図示せよ。

	アクチン繊維	微小管	ア
構成タンパク質	アクチン	イ	サイトケラチンなど
極性の有無	ウ	エ	オ
重合に関わるヌクレオチド	カ	キ	(なし)
太さ	ク	ケ	コ
役割	サ	シ	ス
局在	セ	ソ	タ

問II 動物細胞の接着装置のうち、細胞内でアクチンと連結するもの2種類の名称を挙げ、その特徴とアクチンとの連結に関与する分子を挙げながら全部で3行程度で記せ。

問III ある動物胚における、単層の細胞群を考える。この細胞群は、細胞が隙間なく充填しているものとする。

- (1) この細胞群のうち、ある1つの細胞をレーザー破壊すると、その周辺に位置する細胞の形状はどのように変化すると予想されるか。理由とともに記せ。
- (2) この細胞群の形状が正方形であるとする。細胞群を構成する細胞数や、個々の細胞の形状を変化させることなく、細胞群の形状を正方形から長方形に変形させるためには個々の細胞は細胞群が伸長する方向に対してどのように移動することが必要か。理由とともに記せ。
- (3) 個々の細胞の頂端面(表面側の細胞面)が収縮すると、細胞群全体は結果的にどのように変形するか。収縮前後の細胞群の様子を、細胞群を横から見た断面図で記せ。

問IV 「ある注目する組織の変形は、アクチン-ミオシン複合体の収縮による細胞形状の変化によってひきおこされる」という作業仮説を検証するためには、どのような実験を計画する必要があるか。5行程度で説明せよ。

平成 31 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 科学の研究は、現在、多くの専門分野の多くの科学者によって、多大な財政支援を受け数多くの設備を利用しつつ進められているが、そのような集団的な営為としての科学研究活動は歴史的に形成されてきたものである。1800 年頃、1900 年頃、2000 年頃という 3 つの時期における科学研究のあり方を比較しながら、自然科学者による科学研究活動が質的および量的に拡大してきた過程を科学史的観点から論じなさい。

B 共感とは何であり、それは認識および行為においてどのような役割を果たすだろうか。自由に論じなさい。

平成 31 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 精神障害（発達障害などを含む）は社会が作り出したものであるという考え方について、この考え方が社会的な制度や実践へもたらす影響にも言及しながら、自由に論じなさい。

B 次の二つの設問に答えよ。

I. 酸素の発見の過程、並びにその発見の前後における燃焼や呼吸の現象を説明する理論の変遷について述べなさい。

II. 前設問で言及されている歴史的過程は「化学革命」と呼ばれることがある。その理由を述べるとともに、その科学史的意義について論じなさい。

平成 31 年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 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 科学（人文社会の領域を含む）においてはしばしばモデルが用いられる。モデルとは何か、それはどのような役割を果たしているか、自由に論じなさい。

B 人間以外を対象としたバイオテクノロジーの利用には、さまざまな可能性がある。推進すべき用途、推進すべきでない用途としては、それぞれどのようなものがあるだろうか。その判断基準は何だろうか。また、人間を対象としたバイオテクノロジーとの違いはどこにあるだろうか。これらについて論じなさい。

平成 31 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 O 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、O 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) エカント
- (B) 科学コミュニケーションにおける欠如モデル
- (C) 科学的实在論
- (D) 『幾何原本』
- (E) 行為の因果説
- (F) 指示的不透明性
- (G) シンギュラリティ
- (H) デュアルユース
- (I) ウィリアム・ハーシェル
- (J) プラントハンター
- (K) リベラル優生思想
- (L) 論理実証主義

(M) Der Naturalismus ist eine Folgeerscheinung der Entdeckung der Natur, der Natur im Sinne einer Einheit des räumlich-zeitlichen Seins nach exakten Naturgesetzen.

Edmund Husserl, *Philosophie als strenge Wissenschaft*, 1911.

(N) Une société normalisatrice est l'effet historique d'une technologie de pouvoir centrée sur la vie.

Michel Foucault, *Histoire de la sexualité 1: La volonté de savoir*, 1976.

(O) 日法八十一。元始黃鐘初九自乘，一會之數，得日法。閏法十九，因為章歲。合天地終數，得閏法。統法千五百三十九。以閏法乘日法，得統法。

（『漢書』卷二十一下「律曆志第一下」）

草稿用紙

草稿用紙

草稿用紙