

平成24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23年8月23日 15:15~18:15)

試験開始の合図があるまで問題冊子を開いてはいけません。開始の合図があるまで、下記の注意事項をよく読んでください。

1. 本冊子は、相関基礎科学系を第一志望とする受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は26ページである。落丁、乱丁又は印刷不鮮明の箇所があった場合には、手を挙げて申し出ること。
3. 第1問~第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. 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	

相関基礎科学系 専門科目

目次

第1問	数学	1～2
第2問	物理学(1)	3～4
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)	11～12
第7問	化学(2)	13～14
第8問	化学(3)	15～17
第9問	化学(4)	18～21
第10問	生物学	22
第11問	科学史・科学哲学(1)	23
第12問	科学史・科学哲学(2)	24
第13問	科学史・科学哲学(3)	25
第14問	科学史・科学哲学(4)	26

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. 1 変数実関数 $f(x)$ に関する常微分方程式

$$f''(x) + e^{f(x)} = 0 \quad (*)$$

について、以下の問いに答えよ。

- (1) $f(x)$ が、方程式 (*) の解であるならば、 $\frac{1}{2}(f'(x))^2 + e^{f(x)}$ が定数であることを示せ。
- (2) 方程式 (*) の一般解を求めよ。

II. 2 変数実関数 $g(x, y)$ に関する偏微分方程式

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} g(x, y) + e^{g(x, y)} = 0 \quad (**)$$

について、以下の問いに答えよ。

- (1) $g(x, y)$ が方程式 (**) の解であるとする。 $u(x), v(y)$ を、 $u'(x) > 0, v'(y) > 0$ をみたす 2 階微分可能な関数とするとき

$$\tilde{g}(x, y) = g(u(x), v(y)) + \log(u'(x)v'(y))$$

も (**) の解であることを示せ。

- (2) g が変数 $x + y$ にのみ依存する関数、つまり $g(x, y) = h(x + y)$ と書けるとき、1 変数関数 h がみたす微分方程式を求めよ。
- (3) x に関する任意関数と y に関する任意関数の両方を含む、方程式 (**) の解を求めよ。

平成24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)

n を自然数として、次のような積分

$$I_n = \int_{-1}^1 dx_1 \int_{-1}^1 dx_2 \dots \int_{-1}^1 dx_n \prod_{1 \leq i < j \leq n} (x_i - x_j)^2$$

の性質を、Vandermonde 行列式の公式

$$\Delta_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_{n-1} & x_n \\ x_1^2 & x_2^2 & x_3^2 & \dots & x_{n-1}^2 & x_n^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ x_1^{n-1} & x_2^{n-1} & x_3^{n-1} & \dots & x_{n-1}^{n-1} & x_n^{n-1} \end{vmatrix} = \prod_{1 \leq i < j \leq n} (x_j - x_i)$$

を用いて調べたい。以下の問いに答えよ。

(1) ルジャンドル多項式 $P_n(x)$ は

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n$$

で定義される。 $P_n(x)$ の x^n の係数 c_n を求めよ。

(2) $\hat{P}_n(x)$ を $\hat{P}_n(x) = \frac{1}{c_n} P_n(x)$ として、 $\tilde{\Delta}_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ を

$$\tilde{\Delta}_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} \hat{P}_0(x_1) & \hat{P}_0(x_2) & \hat{P}_0(x_3) & \dots & \hat{P}_0(x_n) \\ \hat{P}_1(x_1) & \hat{P}_1(x_2) & \hat{P}_1(x_3) & \dots & \hat{P}_1(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{P}_{n-1}(x_1) & \hat{P}_{n-1}(x_2) & \hat{P}_{n-1}(x_3) & \dots & \hat{P}_{n-1}(x_n) \end{vmatrix}$$

と定義する。 $\tilde{\Delta}_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \Delta_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ を示せ。

(3) ルジャンドル多項式は

$$\int_{-1}^1 dx P_n(x) P_m(x) = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm} \quad (\delta_{nm} \text{ はクロネッカーの } \delta \text{ 記号である})$$

という関係式を満たすことが知られている。これを用いて I_2 と I_3 を求めよ。

(4) I_{n+1}/I_n を n を用いて表せ。

(5) n が大きいときには γ を正の定数として $\log I_n \sim -\gamma n^2$ のように近似できる。スターリングの公式

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}} = 1$$

を用いて

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2n} \log \frac{I_n}{I_{n+1}}$$

を求めよ。

平成 24 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) (その 1)

中心力ポテンシャル $V(r)$ の中で質量 m の粒子の量子力学的運動を考える。この運動を記述するエネルギー E の定常状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は、シュレーディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

に従う。ここで、 $\hbar = h/2\pi$ で、 h はプランク定数、 $r = |\mathbf{r}|$ はポテンシャルの中心からの距離を表わす。以下の問いに答えよ。

- (1) S 波の波動関数を $\psi(\mathbf{r}) = u(r)/r$ とおくと、 $u(r)$ が従う方程式が

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - U(r)\right]u(r) = \epsilon u(r) \quad (*)$$

と書けることを示し、 $U(r)$ と $V(r)$ の関係、 ϵ と E の関係を求めよ。必要であれば、 r の任意の関数 $f(r)$ に対し、 $\nabla^2 f(r) = \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right]f(r)$ を用いよ。

- (2) 以下では、 $V(r)$ として井戸型の中心力ポテンシャル：

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & (r < R) \\ 0 & (r \geq R) \end{cases}$$

をとる。但し、 $V_0 > 0$ とする。

E が負の値を取るとき、式 (*) の解は $r > R$ で指数関数的に減衰し、 $u(r) = Ae^{-\kappa r}$ となり、 $\psi(\mathbf{r})$ は局在化した束縛状態を記述する。 κ を E 、 \hbar 、 m を用いて表わせ。

- (3) このとき、領域 $r < R$ での式 (*) の一般解は $u(r) = B \sin(k'r + \delta)$ と書ける。 $r = 0$ の境界条件と $r = R$ での接続条件から、 δ の値と k' のみたすべき条件を求めよ。
- (4) 束縛状態が少なくとも 1 つできるためには V_0 はある値より大きくななければならない。その値 V_c を求めよ。
- (5) E が正の値のときは、 $k = \sqrt{|E|}$ として $u(r)$ は $r > R$ の領域で $u(r) = C \sin(kr + \delta_0)$ と書ける。 $r = R$ での接続条件から、位相のずれ δ_0 と、波数 k 、ポテンシャルのパラメータ V_0 、 R との関係を求めよ。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第 2 問 物理学 (1) (その 2)

(6) E が正で小さい値をとるとき、式 (*) は $r > R$ の領域で

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) = 0$$

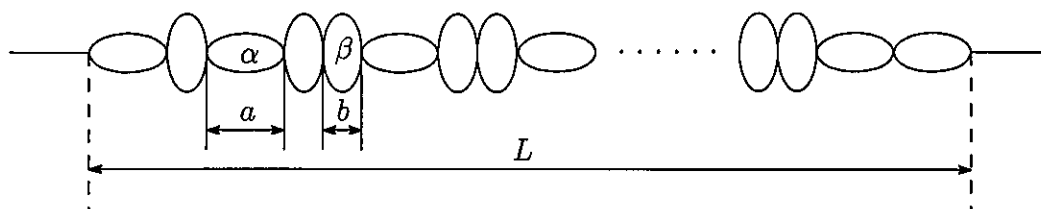
と近似でき、その解は $u(r) \propto (r - a)$ と書ける。 a は散乱長と呼ばれ、低エネルギー散乱を特徴づける量となる。問題 (5) の解と比較し、散乱長 a を位相のずれ δ_0 と k を使って表わせ。

(7) V_0 の値を V_0 の前後で変えたとき、散乱長 a はどのように変化するか述べよ。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 専門科目

第 3 問 物理学 (2) (その 1)

図のように N 個の単量体 (モノマー) が直線上に配列した鎖状分子について考える。鎖状分子は熱平衡状態にあるとし、単量体それぞれにおいて α 、 β のいずれかの状態が確率的に実現しているものとする。状態 α の長さを a 、エネルギーを ϵ_α 、状態 β における長さを $b (< a)$ 、エネルギーを $\epsilon_\beta (< \epsilon_\alpha)$ とする。鎖状分子の両端間の距離を $L (>> a, b)$ とする。 \ln は自然対数、 k_B はボルツマン定数を表すものとする。以下の問いに答えよ。



I.

- (1) 状態 α (β) にある単量体の数が N_α ($N_\beta = N - N_\alpha$) である微視的状态の数 W を求めよ。
- (2) $N \gg 1$ かつ $n_\alpha = N_\alpha/N$ と $n_\beta = N_\beta/N$ がともに 1 程度の大きさであるとき、エントロピー $S = k_B \ln W$ は

$$S \sim -Nk_B(n_\alpha \ln n_\alpha + n_\beta \ln n_\beta)$$

と近似できることを示せ。必要に応じてスターリングの公式

$$x \gg 1 \text{ のとき } \ln x! \sim x \ln x - x$$

を用いてもよい。

- (3) 状態 α 、状態 β にある単量体の数の割合が変化したときの S の変化を ΔS 、系のエネルギー E の変化を ΔE とする。 ΔS 、 ΔE と系の温度 T の間に成り立つ関係を答えよ。ただし $|\Delta S/S| \ll 1$ 、 $|\Delta E/E| \ll 1$ が成り立つものとする。
- (4) 状態 α 、状態 β にある単量体の数の割合が

$$n_\alpha \rightarrow n_\alpha + \Delta n, \quad n_\beta \rightarrow n_\beta - \Delta n, \quad |\Delta n| \ll 1 \quad (*)$$

と変化したときの ΔS 、 ΔE を求め、かつ (3) の結果を踏まえて、 n_α を ϵ_α 、 ϵ_β 、 $k_B T$ を用いて表せ。

平成24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)

(5) 単量体一つ当たりの平均的長さ $l = L/N$ の温度依存性を図示し、その物理的意味を簡潔に考察せよ。

II.

Iで考えた鎖状分子に一定の外力 f が両端にかかっている状況下での熱平衡状態を考える。 f の符号は、鎖状分子を引っ張るとき正の値をとるものとする。

(1) 外力 f の下で I(4) の式(*) のように n_α と n_β が変化するとき、外力によるポテンシャルエネルギーも含めた系のエネルギーの変化を N 、 ϵ_α 、 ϵ_β 、 Δn 、 a 、 b 、 f を用いて表せ。

(2) I(2)(3) と II(1) の結果を踏まえ、 f 、 a 、 b 、 ϵ_α 、 ϵ_β 、 $k_B T$ 、 n_α の間に成り立つ関係式を求めよ。

(3) f を a 、 b 、 ϵ_α 、 ϵ_β 、 $k_B T$ 、 $l (= L/N)$ を用いて表せ。また f の l 依存性の概形を図示し、その物理的意味を簡潔に考察せよ。

平成 24 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) (その 1)

物質の電氣的性質は複素電気伝導度で表現される。複素電気伝導度を測定することを念頭において、以下の問題を考えよう。ただし、物質の透磁率は真空の透磁率 μ_0 に等しいと見なしてよいとする。また、真空の誘電率を ϵ_0 とする。 $x \geq 0$ の領域が物質で占められており、 $x < 0$ の領域は真空である。今、 x 軸負の方向から正の方向に電磁波が入射してくるとする。

I. 入射電場 E_i 、反射電場 E_r 、侵入電場 E_t をそれぞれ、

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^0 e^{ik_0 x} e^{-i\omega t} \\ E_r &= R E_i^0 e^{-ik_0 x} e^{-i\omega t} \\ E_t &= T E_i^0 e^{ikx} e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

とおく。ここで、 $E_i^0 = (0, E_0, 0)$ (E_0 は定数)、 R 、 T はそれぞれ、反射係数、透過係数である。また、真空中の波数は $k_0 = \omega/c$ (ω は角振動数、 c は真空中の光速) であり、 k は物質中の波数である。

(1) $x=0$ での電場及び磁場の接続条件を利用することにより、 R 、 T がそれぞれ、

$$\begin{aligned} R &= \frac{k_0 - k}{k_0 + k} \\ T &= \frac{2k_0}{k_0 + k} \end{aligned}$$

となることを示せ。

(2) これより、物質中の波数 k を反射係数 R で表せ。同じく、 k を透過係数 T で表せ。

II. $x \geq 0$ の領域を占めている物質の電氣的性質が電気伝導度 σ 、誘電率 ϵ で表されるとする。ただし、 σ 、 ϵ は、ともに物質中で一様かつ時間によらない定数であるとする。さらに、物質中での真電荷密度がゼロの場合を考える。この時、電場 E 、磁場 B は物質中で以下の Maxwell 方程式に従う。

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\epsilon E) &= 0 \\ \operatorname{div} B &= 0 \\ \operatorname{rot} E + \frac{\partial B}{\partial t} &= 0 \\ \operatorname{rot} B - \mu_0 \frac{\partial(\epsilon E)}{\partial t} &= \mu_0 j \end{aligned}$$

平成 24 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) (その 2)

ただし、

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

である。

この方程式の解を以下の形で求めよう。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}'_0 e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}'_0 e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

ただし、 $\mathbf{E}'_0 = (0, E'_0, 0)$ 、 $\mathbf{B}'_0 = (0, 0, B'_0)$ であり、 E'_0 、 B'_0 は x 、 t によらない定数とする。

(1) Maxwell 方程式を利用して、物質中の波数 k が

$$k^2 = i\mu_0\omega\tilde{\sigma}$$

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma - i\omega\epsilon$$

と表されることを示せ。ここで得られた $\tilde{\sigma}$ を複素電気伝導度と呼ぶことにする。

(2) 物質表面での電場と磁場の比、

$$Z_s \equiv \mu_0 \left(\frac{E'_0}{B'_0} \right)_{x \rightarrow +0}$$

を表面インピーダンスと呼ぶ。 Z_s を $\tilde{\sigma}$ と ω を用いて表せ。

(3) 物質中の波数は複素量になる。そこで、

$$k \equiv \alpha + i\beta \quad (\alpha, \beta \text{ は実数})$$

とおき、 α 、 β を μ_0 、 ϵ 、 σ 、 ω 等で表せ。

(4) 伝導性が高い場合 ($\sigma \gg \epsilon\omega$)、 α 、 β を求めよ。

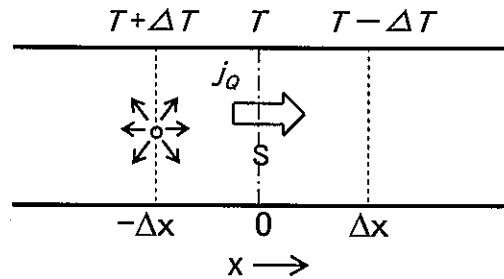
(5) 以上のことから、伝導性の物質中では電磁波が指数関数的に減衰することがわかる。振幅が $1/e$ (e は自然対数の底) になる距離を表皮厚さ δ と呼ぶ。 δ を求めよ。

III. 以上の設問の解答をもとに、物質の交流、特に高周波の電氣的性質を実測するとき、どのようにすればよいか、あるいは、どのような問題に気をつけなければならないか、簡単に論ぜよ。

平成 24 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) (その 1)

x 方向に温度勾配、 $dT/dx < 0$ 、が存在する固体中を x 方向に単位面積あたりに流れる熱流が dT/dx に比例して $j_Q = -K(dT/dx)$ と書けるとき、 K を熱伝導度と呼ぶ。以下で、常温金属の伝導電子による熱伝導度を考えよう。



伝導電子を、1個当たりの平均エネルギー ε を持ち、平均の速さ v (ただし \vec{v} を速度ベクトルとして $v = \langle \vec{v}^2 \rangle^{1/2}$) でランダムに飛びまわっている、局所的な数密度が n の古典的な自由粒子系と考えよう。電子が散乱を繰り返すことによってエネルギーが拡散することで熱エネルギーが運ばれる。 ε 、 v 、 n は一般に温度 T の関数である。各電子は平均として散乱時間 τ 経った後に散乱され、運動方向が初速度によらず完全にランダムになる。同時に、各電子は散乱した場所の温度に対応した ε 、 v を獲得するとともに、対応する電子濃度 n が実現する。

- (1) 平均の速さ v でランダムに飛び回っている電子の x 方向速度成分の二乗平均 $\langle v_x^2 \rangle$ を v で表せ。
- (2) 温度 T にある面 $S(x=0)$ を高温側 ($x < 0$) から低温側 ($x > 0$) に貫くある電子を考える。この電子の速さは前回散乱した場所の温度 $T + \Delta T$ で決まっており、その平均の値を $v + \Delta v$ と表す。この粒子は前回散乱されてから平均として時間 τ 後に面 S を貫いた筈である。前回散乱された場所から面 S までの平均距離 Δx および ΔT を、 $v + \Delta v$ 、 τ 、 dT/dx で表せ。
- (3) 面 S を高温側 ($x < 0$) から低温側 ($x > 0$) に貫く電子は、小問(2)のように、 Δx 離れた場所からやってきたと考えてよい。面 S を高温側 ($x < 0$) から低温側 ($x > 0$) に貫く電子によって運ばれるエネルギー流密度 j_ε^+ を書き下せ。ただし、 Δx 離れた場所での粒子の数密度 $(n + \Delta n)$ 、平均エネルギー $(\varepsilon + \Delta \varepsilon)$ 、平均の速さ $(v + \Delta v)$ を用いて良い。
- (4) 面 S を低温側 ($x > 0$) から高温側 ($x < 0$) に貫く粒子によって運ばれるエネルギー流密度 j_ε^- を同様に考えることにより、正味のエネルギー流密度 j_ε を ε 、 v 、 n 、 $\Delta \varepsilon$ 、 Δv 、 Δn を用いて書き表せ。ただし、微小量の一次項まで考えればよい。

上問(4)で求めたエネルギー流密度 j_ε は、熱流密度 j_Q と電子の正味の流れによるエネルギー流密度の和である。以下の小問でそのことを考えよう。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 5 問 物理学 (4) (その 2)

- (5) 面 S を貫く電子の正味の流れを表す電子流密度 j_n (単位時間あたりに単位面積を貫く電子数) を書き下せ。 ε , v , n , $\Delta\varepsilon$, Δv , Δn のうち必要な記号を用いよ。
- (6) 電子の正味の流れで運ばれるエネルギー流密度を書き下せ。 ε , v , n , $\Delta\varepsilon$, Δv , Δn のうち必要な記号を用いよ。
- (7) 電子の正味の流れによるエネルギー流は熱流ではないことを考慮して、熱流密度 j_Q を書き下せ。 ε , v , n , $\Delta\varepsilon$, Δv , Δn のうち必要な記号を用いよ。
- (8) 熱伝導度 K を求めよ。また、 K を単位体積当たりの電子比熱 C を用いて表せ。
- (9) 電子を古典的粒子と考えるので、温度 T における電子の平均エネルギーは $\varepsilon = (3/2)k_B T$, 平均速度は $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$, 比熱は $C = (3n/2)k_B$ である。ただし、 m は電子質量、 k_B はボルツマン定数とする。これらの古典的な ε , v , C の値は実際の金属における値とは大きく異なる。にもかかわらず、さまざまな金属に対してこれらの値を小問(8)で求めた熱伝導度 K の表式に代入すると、伝導電子からの寄与のほぼ実測値に近い値が得られる。(ただし τ は実測値を用いる。) なぜか、考えを述べよ。
- (10) 金属の熱伝導には伝導電子に加えて格子振動が寄与する。常温金属の熱伝導において、伝導電子と格子振動のどちらの寄与が大きいと思うか。日常経験を思い出して理由とともに答えよ。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

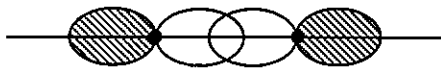
第 6 問 化学 (1) その 1

問 I~II に答えよ。

I. O_2 の電子基底状態 $X^3\Sigma_g^-$ および O_2^+ の電子基底状態 $X^2\Pi_g$ のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す。次の問(1)~(4)に答えよ。

(1) $O_2(X)$ の電子配置を, $(1s\sigma_g)^{\uparrow\downarrow}(1s\sigma_u)^{\uparrow\downarrow}(2s\sigma_g)^{\uparrow\downarrow}(2s\sigma_u)^{\uparrow\downarrow}\dots$ の形式で答えよ。ただし, \uparrow および \downarrow はそれぞれ上向きおよび下向きスピンの電子を表す。

(2) $O_2(X)$ の最高被占軌道(HOMO)は, 原子軌道のどのような線形結合で近似的に表されるか, 下図の例にならない, 図示せよ。ただし, ●印は原子核の位置を表す。



(3) $O_2(X)$ と $O_2^+(X)$ の結合エネルギーはどちらが大きい, 図 1 にもとづいて答えよ。

(4) $O_2(X)$ と $O_2^+(X)$ の結合エネルギーが問(3)で答えた大小関係になる理由を分子軌道法にもとづいて答えよ。

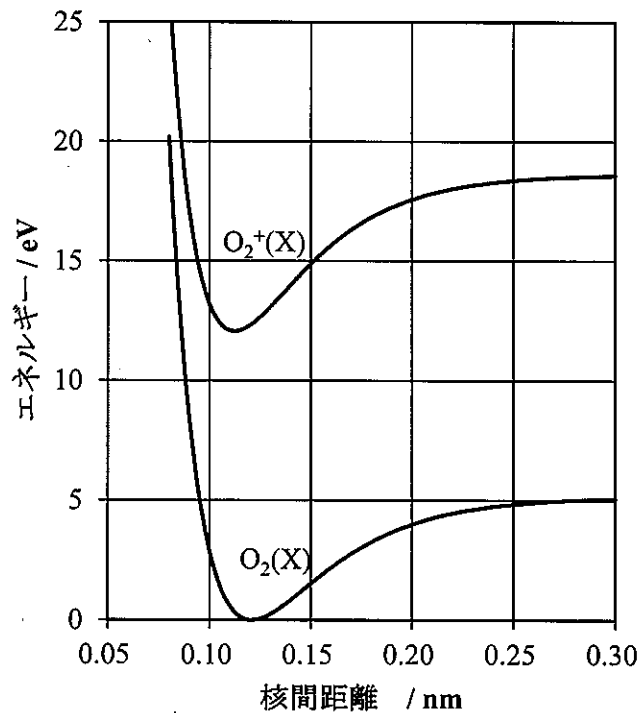
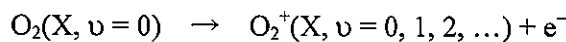


図 1 $O_2(X)$ および $O_2^+(X)$ のポテンシャルエネルギー曲線

II. 気相の O_2 分子に波長 58.4 nm の電磁波を照射し, 放出された電子の運動エネルギー E_k を測定し, 図 2 の光電子スペクトルを得た。一連のピークは



平成 24 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

の光電子スペクトルの振動構造である。ただし、 ν は振動量子数である。下の問(1)~(5)に答えよ。
 ただし、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする。

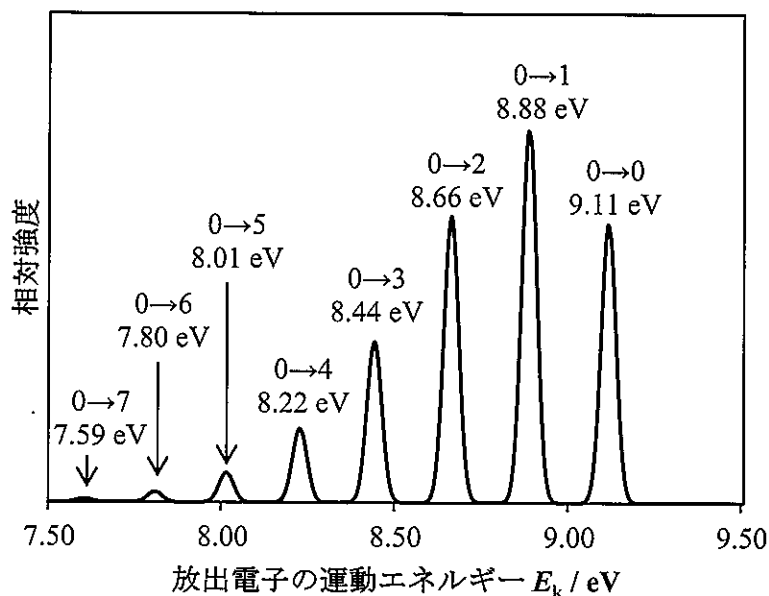


図 2 光電子スペクトル. 各ピークに付した記号は, 例えば, 0→1 は $\text{O}_2(\text{X}, \nu=0) \rightarrow \text{O}_2^+(\text{X}, \nu=1)$ の遷移で, ピーク位置の E_k の値が 8.88 eV であることを表す。

- (1) $\text{O}_2(\text{X}, \nu=0)$ を $\text{O}_2^+(\text{X}, \nu=0)$ にイオン化するのに必要なエネルギー (I_{00}) は何 eV か答えよ。
- (2) $E_k = 9.11 \text{ eV}$ および 8.88 eV のスペクトルの間隔から $\text{O}_2^+(\text{X})$ の分子振動の振動数 (単位 s^{-1}) を求めよ。ただし, $\text{O}_2^+(\text{X})$ の分子振動は調和振動であるとせよ。
- (3) $\text{O}_2(\text{X}) \rightarrow \text{O}_2^+(\text{X}) + e^-$ の断熱イオン化エネルギー I_{ad} を, 問(1)で求めたエネルギーの値 I_{00} , $\text{O}_2(\text{X})$ の振動数 ν , および $\text{O}_2^+(\text{X})$ の振動数 ν^+ を用いて表せ。ただし, $\text{O}_2(\text{X})$ および $\text{O}_2^+(\text{X})$ の分子振動は調和振動であるとせよ。また, 断熱イオン化エネルギーとは, 中性分子と正イオンのポテンシャルエネルギー曲線の極小点のエネルギー差である。
- (4) 図 2 のスペクトルの一連のピークの間隔はほぼ等間隔であるが, E_k が小さくなるにつれ, 間隔が狭くなっている。この理由を答えよ。
- (5) 図 2 のように, スペクトルに多数のピークが観測されているのはなぜか。フランク・コンドンの原理にもとづいて定性的に説明せよ。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 専門科目

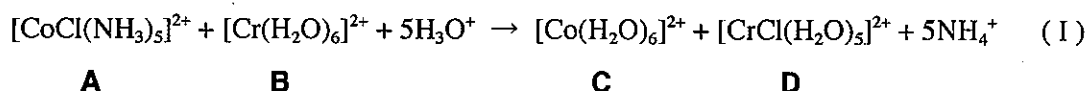
第 7 問 化学 (2) その 1

以下の問(1)~(7)に答えよ。必要であれば下に示す周期表と分光化学系列を用いよ。

族番号	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

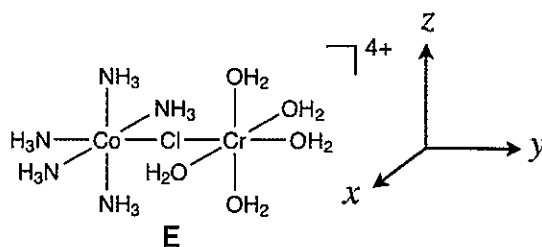
分光化学系列 : $I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < CN^-$

窒素雰囲気下、酸性水溶液中で錯体 $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ (A) と錯体 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (B) を混合すると、式(I)に示す反応が進行し、錯体 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (C) と錯体 $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ (D) が得られる。この反応では、はじめに錯体 A と錯体 B から塩素架橋二核錯体 E を形成し、金属イオン間の電子移動の後、錯体 C, D を生成すると考えられている。



- (1) 錯体 A および B について、それぞれ金属イオンの酸化数と d 電子数を求めよ。
- (2) 錯体 C および D について、それぞれ金属イオンの酸化数と d 電子数を求めよ。
- (3) 八面体型の低スピン錯体 A および高スピン錯体 B について、それぞれの基底状態における d 軌道の電子配置を示せ。
- (4) 実際には、錯体 B は歪んだ八面体構造である。考えられる歪み構造を図示し、歪み変形が起こる理由を説明せよ。
- (5) 錯体 B の速い配位子交換は問(4)における B の歪み構造と関係がある。錯体 B の配位子交換が速い理由を説明せよ。

- (6) 錯体 E における電子移動の遷移状態は、右図に示すように Co-Cl-Cr 結合が直線となる構造であると考えられている。錯体 E における電子移動に関する以下の文章の空欄 (ア) から (オ) を埋めよ。座標軸は図のように y 軸上に Co-Cl-Cr 結合をとる。



錯体 E において電子移動は (ア) イオンの (イ) 軌道から (ウ) イオンの (エ) 軌道へ起こる。錯体 E における速い分子内電子移動は金属イオンと架橋配位子間の軌道の相互作用に由来する。このため、(イ) や (エ) と軌道の重なるの大きい架橋配位子の (オ) 軌道が電子移動に関与すると考えられる。

- (7) 式(I)のような電子移動反応は、錯体 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (F) と錯体 $[Co(CN)_5]^{3-}$ (G) から進行することが知られている。この反応では、錯体 E に対応する二核錯体 H を安定に単離できる。以下の問(a)~(d)に答えよ。

- (a) 錯体 F および G について、それぞれ d 電子数を求めよ。

平成 24 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

- (b) 錯体 **F** の d 軌道の電子配置を示し、高スピン型か低スピン型か示せ。
(c) 錯体 **H** の Fe および Co イオンは共に八面体型六配位構造である。錯体 **H** の構造を図示せよ。
(d) 錯体 **H** の安定性に関する以下の文章の空欄 (カ) から (チ) を埋めよ。

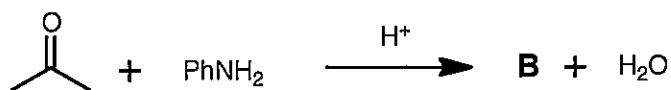
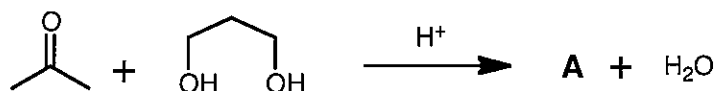
錯体 **H** における電子移動はケース①Fe から Co へとケース②Co から Fe への 2 つの可能性が考えられる。ケース①の場合は電子移動後の Co の d 電子の電子配置は $t_{2g}^{(カ)}e_g^{(キ)}$ となり、Fe の d 電子の電子配置は $t_{2g}^{(ク)}e_g^{(ケ)}$ となる。一方、ケース②では電子移動後の Co の d 電子の電子配置は $t_{2g}^{(コ)}e_g^{(ク)}$ となり、Fe の d 電子の電子配置は $t_{2g}^{(シ)}e_g^{(ス)}$ である。八面体型錯体の金属イオンに由来する e_g 軌道は (セ) 性軌道であることを踏まえると、ケース(ソ)では、電子移動前には Co イオンにおける配位子交換速度は (タ) が、電子移動後では (チ) くなる。このため、ケース(ソ)の電子移動が進行し、二核錯体 **H** が安定に単離されたと考えられる。

平成24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

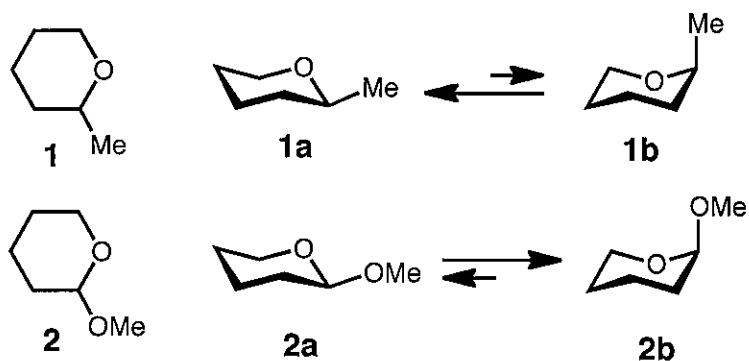
以下の問題I~IIIに答えよ。

I. 次の反応で生成する化合物A, Bは何か. A, Bの構造式を書け.

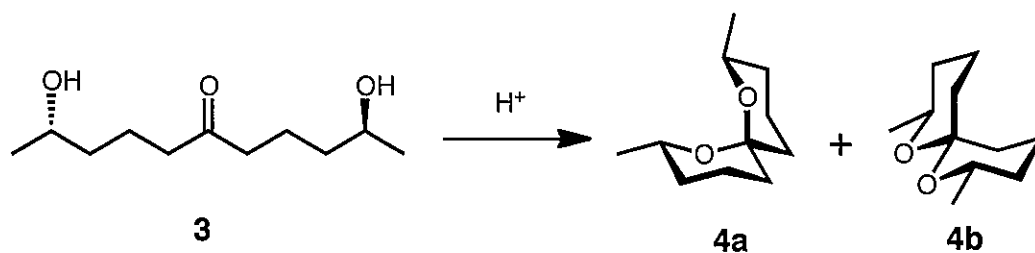


II.

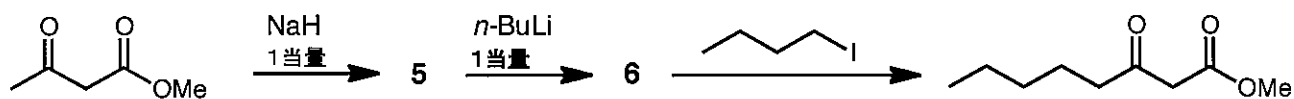
(1) テトラヒドロピラン環にメチル基が結合した2-メチルテトラヒドロピラン**1**では、メチル基がエクアトリアル方向に向いた配座**1a**の方が配座**1b**よりも熱力学的に安定である。一方、電気陰性度が高い酸素を含むメトキシ基が結合した2-メトキシテトラヒドロピラン**2**では、メトキシ基がアキシアル方向に向いた配座**2b**の方が配座**2a**よりも安定であることが知られている。**1a**, **2b**がそれぞれ優勢になる理由を述べよ。



(2) 化合物**3**を酸触媒で処理すると、2つの立体異性体**4a**と**4b**が生成する。どちらの立体異性体が優勢に生じると考えられるか。その理由も述べよ。なお、**4a**と**4b**は、それぞれの立体異性体の最安定配座で描かれている。



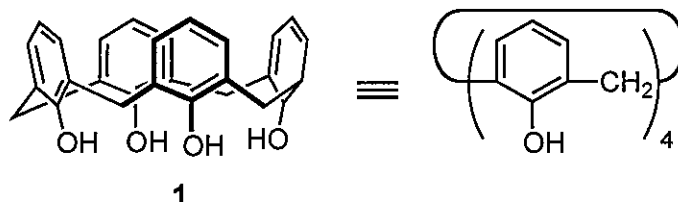
(3) 次の合成経路で、生成すると考えられる中間体**5**と**6**の構造式を書け。



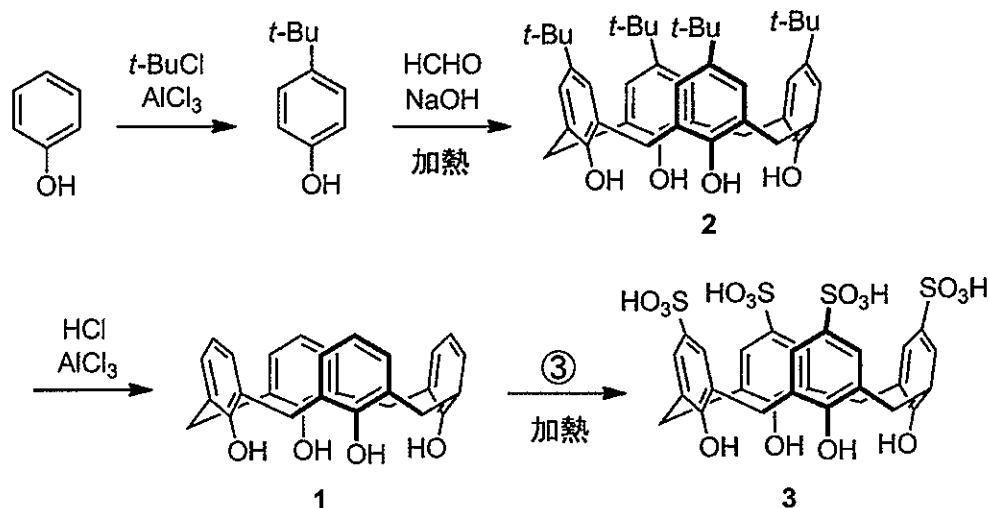
平成24年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第8問 化学(3) その2

III. フェノールがメチレン基を介して環状に結合したカリックス[4]アレーン(1)は、特定の分子を内部に取り込むことのできる機能性分子の骨格として注目されている。以下の問(1)~(7)に解答せよ。



フェノールからカリックス[4]アレーン(1)への合成では、フェノールの*p*-位の炭素をいったん*tert*-ブチル基で保護してから環化し、その後に*tert*-ブチル基を除去することが行われる。すなわち、①フェノールに対し塩化*tert*-ブチルを塩化アルミニウム共存下で加えると、*p*-*tert*-ブチルフェノールが得られる。次に、*p*-*tert*-ブチルフェノールに、少量の水酸化ナトリウムの存在下で加熱しながらホルムアルデヒドを作用させると、*p*-*tert*-ブチルカリックス[4]アレーン(2)が得られる。さらに、②2に塩化アルミニウムと少量の塩酸を作用させると1が得られる。その後、100℃で1に③を作用させれば、3が得られる。

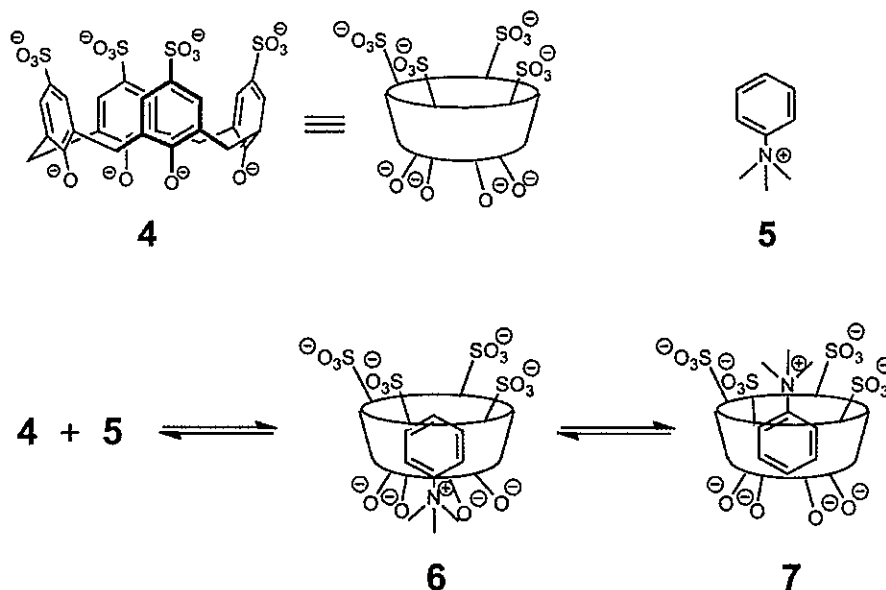


- (1) 下線部①の操作によって進む反応の機構を示せ。
- (2) 下線部②について、反応が進む理由を答えよ。
- (3) ③に当てはまる試薬は何か。名称を記せ。
- (4) フェノールから2を経由して1を合成する理由を答えよ。

平成24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3

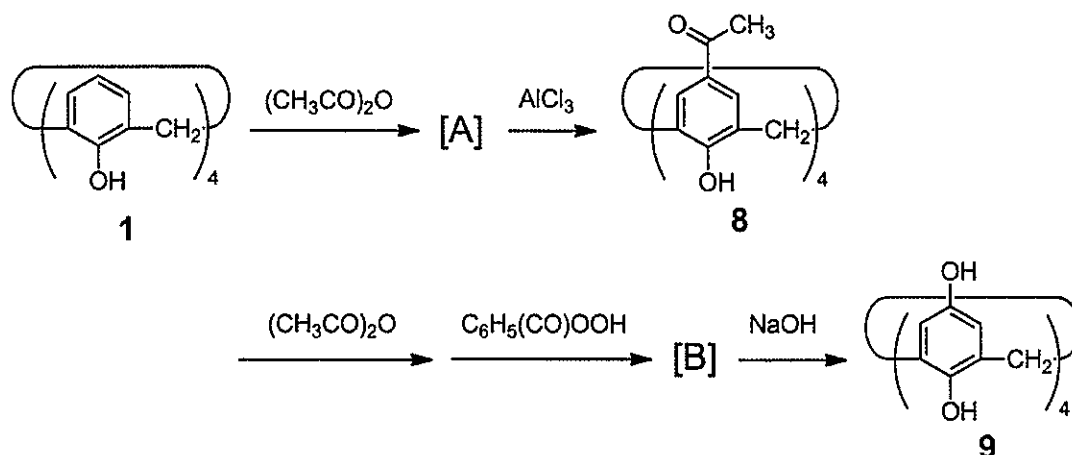
アルカリ性のD₂O中で、**3**は**4**のように解離している。**4**はD₂O中で *N,N,N*-トリメチルアニリニウムイオン(**5**)と 1:1のモル比で分子錯体**6**, **7**を形成し、これらの間には化学平衡が成立している。



(5) D₂O中で**4**が**5**を取り込んで分子錯体**6**, **7**を形成する場合、¹H-NMRスペクトルで観測される**5**のベンゼン環の水素の化学シフトは、**5**のみの溶液の化学シフトとは異なる。高磁場側または低磁場側のどちらに移動するか、理由とともに答えよ。

(6) このD₂O溶液を酸性 (-log[D⁺] = pD = 0.4) としたとき、溶液中で最も多く生成している分子錯体の構造式を示せ。ただし、**6**, **7**の構造式にならうこと。**3**の水酸基およびスルホ基のp*K*_aはそれぞれ3, 0とする。

(7) **1**のベンゼン環の*p*-位の炭素へ化学修飾することで、新たな分子**8**, **9**を合成する。以下の反応における中間体A, Bの構造式をかけ。ただし、**8**, **9**の構造式にならうこと。



平成 24 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 9 問 化学 (4) その 1

分子の構造と性質に関する以下の問 I ~ III すべてに答えよ。

I. 分子イオン H_3^+ は、宇宙空間の様々な領域に存在することが知られている。このイオンに関する次の問(1)~(6)に答えよ。

(1) H_3^+ イオンが正三角形構造をとるとして、分子軌道を Hückel-MO 近似で考える。クーロン積分を α 、共鳴積分を β として軌道エネルギー準位 E を与える永年方程式を書け。

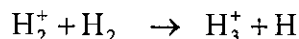
(2) 問(1)の永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 & 1 \\ 1 & \lambda & 1 \\ 1 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0$$

と変形することができる。 λ を α , β , E で表せ。また、この永年方程式は、 $\lambda = -2, 1, 1$ なる根をもつ。これから、軌道エネルギー準位を求めよ。

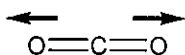
(3) 問(2)で得られた分子軌道に電子を配置することにより、 H_3^+ イオンの電子エネルギーを求めよ。

(4) 暗黒星雲中では、 H_3^+ イオンは宇宙線によってイオン化した H_2^+ イオンと H_2 との、以下のような反応で生成すると考えられている。この反応が発熱反応であることを上の Hückel-MO モデルに基づいて説明せよ。この時、関連する分子、イオンについてクーロン積分、共鳴積分はすべて共通のものを使用するものとする。



(5) 分子の回転スペクトルを観測する電波望遠鏡では、宇宙空間に存在する H_3^+ イオンの観測はできない。それはなぜか。

(6) H_3^+ イオンは、赤外領域の振動回転スペクトルで観測できる。その振動モードの対称性は D_{3h} 群の既約表現を用いると A_1' および E' である。このうち振動遷移が禁制である振動モードはどちらか。また、例にならってその振動モードの概形を描け。



例. 二酸化炭素の振動モードのひとつ。

II. 炭素-炭素二重結合をもつ炭化水素はアルケンとよばれる。アルケンの構造と性質に関する次の問(1)および(2)に答えよ。

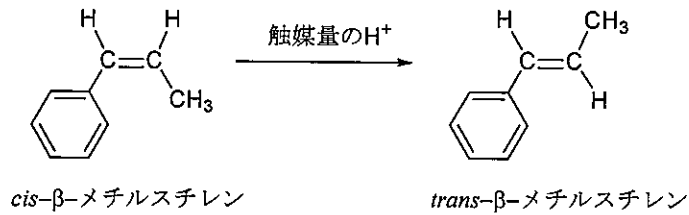
(1) アルケンでは一般に、二重結合を形成する 2 個の炭素原子とそれらに結合した原子はすべて同一平面上にあり、また、二重結合のまわりの回転は阻害されている。

(a) エチレン $CH_2=CH_2$ を例に用いて、アルケンがこのような構造上の特徴をもつ理由を、混成軌道の考え方に基づいて説明せよ。

(b) 二重結合の回転が阻害されているため、一般にアルケンのシス-トランス異性化は熱的には進行しない。しかし、次式のように、触媒量の酸が存在すると、シス-トランス異性化が容易に進行する場合がある。この異性化反応の機構を説明せよ。

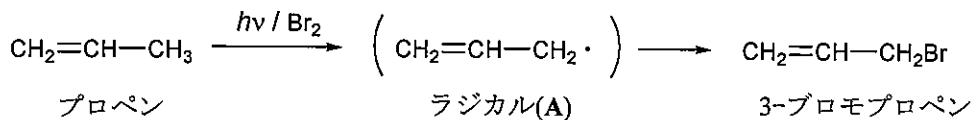
平成 24 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 9 問 化学 (4) その 2

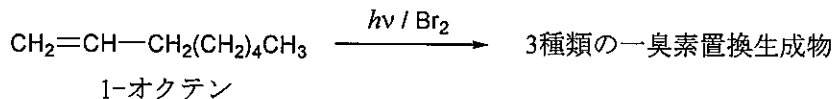


(2) 炭素-炭素二重結合は反応の場となるだけではなく、隣接するアルキル基の反応性に影響を与える。

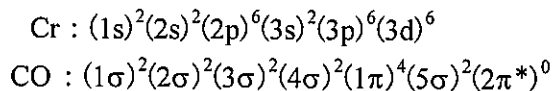
(a) 光照射下において、プロペンに低濃度の臭素 Br_2 を作用させると、メチル基の臭素化が容易に進行し 3-ブロモプロペンが生成する。プロペンの高い反応性は、この反応に介在するラジカル (A) の高い安定性によるものである。ラジカル $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ (B) と比較して、A が安定である理由を説明せよ。



(b) 1-オクテンを前問(a)と同じ条件下で反応させたところ、いずれも炭素-炭素二重結合をもつ 3 種類の一臭素置換体が得られた。それらの構造式を書け。なお、鏡像異性体は考慮しなくてよい。



Ⅲ. 一酸化炭素は遷移金属と結合して、様々なカルボニル錯体を形成する。ヘキサカルボニルクロム $\text{Cr}(\text{CO})_6$ はその典型であり、図 1 の正八面体構造をとる。錯体内の Cr 原子および孤立した CO 分子の電子配置は、



である。以下の問(1)~(5)に答えよ。

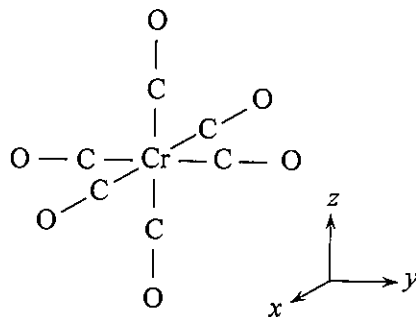


図 1. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の構造。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 専門科目

第 9 問 化学 (4) その 3

(1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ が安定に存在する理由を 18 電子則に基づいて説明せよ。また、18 電子則を用いて、Fe および Ni を中心金属とする安定な単核カルボニル錯体の分子式を推定せよ。なお、必要ならば下表を用いよ。

原子番号	24	25	26	27	28
元素	Cr	Mn	Fe	Co	Ni

以下では、分子軌道法に基づいて $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の化学結合や性質について考えよう。 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ のフロンティア軌道のエネルギーダイアグラムの概略と電子配置を図 2 に示す。

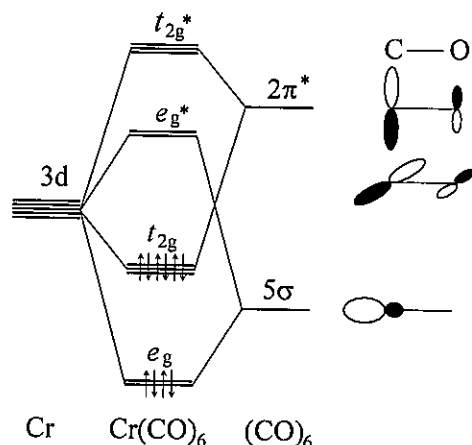
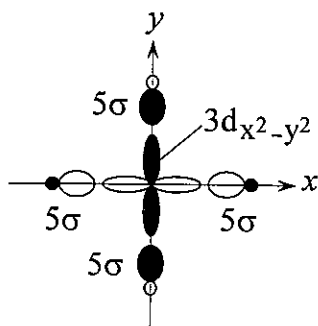


図 2. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ のエネルギーダイアグラムの概略。

$(\text{CO})_6$ において 5σ , $2\pi^*$ 軌道は各々 6 重, 12 重に縮重している。また、これらの軌道と Cr 原子の s および p 軌道との相互作用は省略した。

(2) 図 2 において、Cr $3d(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 軌道と CO $2\pi^*$ 軌道との線形結合により、 t_{2g} および t_{2g}^* 軌道が形成される。 d_{xy} 軌道からなる t_{2g} 軌道の概形を例にならって描け。



例. $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなる e_g 軌道。

平成 24 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

第 9 問 化学 (4) その 4

- (3) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の C-O 間の結合は, 孤立 CO 分子よりも弱くなっている. その理由を金属-配位子間相互作用に基づいて説明せよ.
- (4) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ のスピン多重度および磁性について述べよ.
- (5) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ は常温常圧で無色の固体である. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ が無色である理由を電子構造に基づいて説明せよ.

平成 24 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

次の文を読み、以下の問 1—7 に答えよ。

哺乳動物は、外界から様々な情報を感知し、応答する。例えば、嗅覚を司る嗅細胞の細胞膜上には、G タンパク質共役型受容体 (GPCR) ファミリーの 1 つである嗅覚受容体が存在する。嗅覚受容体において物質が結合することで、においを感知する。GPCR は、構造的特徴から (A) 回膜貫通型受容体とも呼ばれる。ヒトゲノム全体で約 1000 種類ほどの GPCR 遺伝子が見出されているが、リガンドが同定されている GPCR は、そのうちの約半分程度でしかない。

GPCR にリガンドが結合し、GPCR が活性化されると、3 量体 G タンパク質の (B) サブユニットに結合している (C) が (D) に変換される。G タンパク質は、分子スイッチであり、(C) を結合した状態がスイッチ (E) の状態である。一方、(D) を結合した状態は、スイッチ (F) の状態である。G タンパク質の種類によって標的分子の種類も異なる。例えば、ATP から (G) を産生する (H) という酵素や、細胞膜成分の 1 つである (I) を分解して (J) と (K) を産生する (L) という酵素などが存在する。

一方、気体である (M) は、細胞膜を透過する情報伝達物質である。血管平滑筋内では、(M) が (N) を活性化し、(O) が産生される。その結果、平滑筋は、弛緩する。

問 1 文中の (A) ~ (O) 中に入る最も適当な数字や語句を答えよ。

問 2 3 量体 G タンパク質と低分子量 G タンパク質の活性化機構の相違点を説明せよ。

問 3 哺乳動物が、外界からの情報を感知し、応答するためには、細胞間の情報伝達が必要である。細胞間の情報伝達には、どのような様式があるか。細胞間の位置関係や介在する物質の点から 4 つ程度に分類し、説明せよ。

問 4 電気シナプスの特徴について、化学シナプスと比較して説明せよ。

問 5 プレシナプス、ポストシナプス、シナプス小胞、活動電位、カルシウムチャネル、グルタミン酸受容体、シナプス後電位、SNARE タンパク質、グルタミン酸という語句をすべて用いて、化学シナプスにおけるシナプス情報伝達過程について順を追って説明せよ。

問 6 GPCR を持続的あるいは高頻度でリガンド刺激すると、その活性が抑制される脱感作という現象が起こる。この脱感作の機構について、説明せよ。

問 7 ある臓器に特異的に発現している機能不明な GPCR を発見した。

- (1) この受容体に対するリガンドを特定したい。どのような実験を行えば、この受容体に対するリガンドを特定できると考えられるか、説明せよ。
- (2) この受容体の機能を知りたい。どのような実験を行えば、この受容体の機能を解明できると考えられるか、説明せよ。

平成 24 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 原子という概念の歴史的変遷を述べよ。

B 一人称的視点と三人称的視点の関係について論ぜよ。

C 心の働きを探る実験においては、ときに実験参加者を「だます」こと、すなわち実験の真の目的や実験状況について誤った認識を実験参加者にもたせることが必要な場合があるが、このような実験は倫理的に許容されるだろうか。許容されるとすれば、どのような条件のもとで許容されるだろうか。

平成 24 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 中世から近代にかけての自然哲学 (natural philosophy) の歴史と自然誌 (natural history) の歴史を比較し、両者の特徴と関係について自由に論ぜよ。

B あまりにも不合理な信念はじつはもはや信念ではないという見方があるが、この見方について自由に論ぜよ。

C レギュラトリーサイエンスは通常サイエンスとどう異なるだろうか。またどのような関係にあるのだろうか。自由に論ぜよ。

平成 24 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 科学と技術の関係について歴史的観点から自由に論ぜよ。

B 私はあることをすべきだという道徳的判断にはそのことをしようという動機が内在しているという見解があるが、この見解について自由に論ぜよ。

C 科学技術の発展により、事故・災害・疾病等の危険が軽減・解消されることもあれば、より重大化・深刻化することもある。このような事故・災害・疾病等と科学技術との関係について、具体例を挙げながら自由に論ぜよ。

平成 24 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 愚行権 | B 高橋至時 |
| C フィボナッチ | D 衛生警察 |
| E 動物の権利 | F 科学人類学 |
| G アウトリーチ | H 行為者因果 |
| I ラカトシュの研究・プログラム | J 生活世界 |
| K エナクティヴ・アプローチ | L プルトニウム |
| M International Research Council | |
| N 心の理論に関するシミュレーション説と理論説 | |
| O 用量反応関係 (dose-response relationship) | |

草稿用紙

草稿用紙

草稿用紙