

平成15年度
広域科学専攻修士課程入試問題

相関基礎科学系 専門科目

(平成14年8月27日 9:00 ~ 12:00)

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16問から4問を選択して解答すること。
4. 渡された4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8問	化学(2)	○○○○	No. ○○○○

6. 本冊子の最後の2枚は草稿用紙である。切り離して使用してもよい。
7. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
8. 本冊子、解答用紙、草稿用紙は持ち帰ってはならない。
9. 次の欄に受験番号と氏名を記入せよ。

受験番号	
氏名	

相關基礎科学系 專門科目

目 次

第 1 問	数学 (1)	1
第 2 問	数学 (2)	2
第 3 問	物理学 (1)	3
第 4 問	物理学 (2)	4
第 5 問	物理学 (3)	5
第 6 問	物理学 (4)	6
第 7 問	化学 (1)	7 ~ 8
第 8 問	化学 (2)	9 ~ 10
第 9 問	化学 (3)	11 ~ 13
第 10 問	化学 (4)	14 ~ 20
第 11 問	科学史・科学哲学 (1)	21
第 12 問	科学史・科学哲学 (2)	22
第 13 問	科学史・科学哲学 (3)	23
第 14 問	科学史・科学哲学 (4)	24
第 15 問	生物学	25
第 16 問	宇宙地球科学	26

第1問 数学(1)

関数 $K(x, t), x \in (-\infty, \infty), t > 0$ を

$$K(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha x - \alpha^2 t} d\alpha$$

と定義する。このとき以下の問いに答えよ。

(1)

$$K(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4t}}$$

となることを示せ。

(2) $\psi(x)$ を $x \in (-\infty, \infty)$ で定義された有界連続関数とするとき、

$$u(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x - \xi, t) \psi(\xi) d\xi$$

と定義すれば、 $u(x, t)$ は

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (t > 0)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} u(x, t) = \psi(x),$$

を満たすことを示せ。

(3) 上で得た解について、 ψ に無関係なある定数 $M > 0$ が存在して以下が成り立つことを示せ。

$$\sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \right| \leq \frac{M}{t} \sup_{-\infty < x < \infty} |\psi(x)|$$

(4) 写像 $U(t), t \geq 0$ を以下のように定義する。

$$\begin{cases} (U(t)\psi)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x - \xi, t) \psi(\xi) d\xi, & t > 0, \\ (U(0)\psi)(x) = \psi(x), \end{cases}$$

このとき、有界連続関数 ψ に対して、以下が成り立つことを示せ。

$$U(t)U(s)\psi = U(t+s)\psi, \quad t \geq 0, s \geq 0$$

平成 15 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 数学 (2)

(1) 3次元実空間の第3軸の回りの微小回転を

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I + i\theta T_3 + \mathcal{O}(\theta^2)$$

と書いたとき、複素行列 T_3 を求めよ (I は単位行列)。

(2) 同様にして T_1 , T_2 を定義すると

$$[T_j, T_k] = i \sum_{m=1}^3 \varepsilon_{jkm} T_m$$

という交換関係を満たす。ただし ε_{jkm} は、 $\varepsilon_{123} = 1$ の完全反対称テンソルである。 $j=1, k=2$ のときに、この関係を確かめよ。

(3) T_3 をユニタリ行列 U によって対角化すると

$$U T_3 U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となることを示せ。 U の具体的な形を求めよ。

$$(4) \quad S_3 =: \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

としたとき

$$[S_j, S_k] = i \sum_{m=1}^3 \varepsilon_{jkm} S_m$$

となる S_1 および S_2 の例を求めよ (パウリ行列をヒントにするとよい)。

(5) 問(4) で答えた S_1 を使って $\exp(i\theta S_1)$ を計算せよ。

また、 $\theta = 2\pi$ としたときのその行列を示せ。

$$(6) \quad K_3 =: k \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

としたとき、問(2) あるいは問(4) の交換関係を満たす K_1 と K_2 が存在する k の値を列記し、そうなる理由を説明せよ ($SU(2)$ の表現あるいは角運動量をヒントにせよ)

第3問 物理学(1)

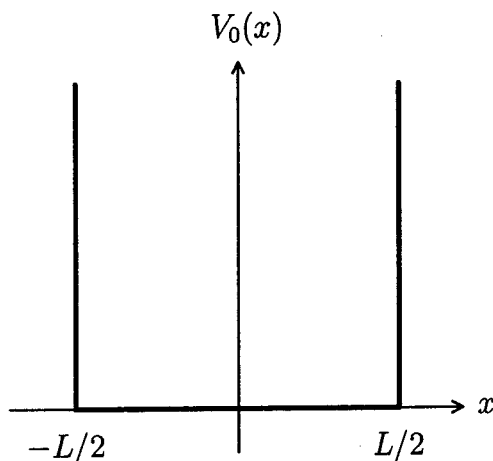
下図のような無限に高い壁に囲まれた幅 L の1次元井戸型ポテンシャル $V_0(x)$ の中に、質量 m の粒子が閉じこめられている。Planck 定数を h として以下の問に答えよ。

1. 粒子の古典的運動を、横軸を座標 x 、縦軸を運動量 p にとった位相空間内の軌跡として描け。
2. この運動に対し Bohr-Sommerfeld の量子条件 $\oint p dx = nh$ (n は整数) を課すことにより、可能な運動量の大きさおよびエネルギーを求めよ。
3. 次に粒子を波として考えて、可能な定在波の波長を求め、前問の結果と比較せよ。
4. 量子力学に従い、この粒子に対するハミルトニアン固有値 (エネルギー準位) および規格化された固有関数を求めよ。
5. このポテンシャルに加えて、

$$V_1(x) = v \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

が加わった時のエネルギー準位のずれを知りたい。考えているエネルギーの大きさに比べて定数 v が微小であるとして、摂動の1次までの近似で求めよ。

6. 前問の結果を古典的位相空間の立場から理解したい。 $V_1(x)$ が加わったときの粒子の古典的運動について、位相空間内の軌跡がどのように変化するか、 $v > 0$ の場合に軌跡の概形を描いて説明せよ。
7. さらに Bohr-Sommerfeld の量子条件の立場から、 v の1次までの近似でエネルギーを求めよ。



平成 15 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 (2)

相互作用を無視できる粒子からなる体積一定の系について考える。一粒子状態 i のエネルギーを $\varepsilon_i (\geq 0)$ 、 i にいる粒子の数を n_i とすると、エネルギー E と粒子数 N はそれぞれ

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i, \quad N = \sum_i n_i$$

で与えられる。温度 T 、化学ポテンシャル μ 一定の下でのグランドカノニカル分布におけるこの系の分配関数 $Z(T, \mu)$ は

$$Z(T, \mu) = \sum_{\text{全ての状態}} e^{-(E-\mu N)/(kT)} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-(\varepsilon_i - \mu)n_i/(kT)}$$

の形に表すことができる。ここで k はボルツマン定数を表す。

1. 粒子がボソンのとき n_i についての和を実行し、 $Z(T, \mu)$ を求めよ。
2. 粒子がフェルミオンのとき n_i についての和を実行し、 $Z(T, \mu)$ を求めよ。
3. 粒子数 N を T 、 μ 、 k 、 ε_i を用いて表せ。但し粒子がボソンかフェルミオンのいずれかの場合について求めればよい。

以下では

$$\lambda = \exp[\mu/(kT)] \ll 1 \quad (1)$$

が成立する場合を考える。このとき粒子がボソンであるかフェルミオンであるかに関わらず、粒子数 N は古典統計の結果

$$N = \lambda \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(kT)] \quad (2)$$

と等しくなる。この結果 (2) を用いて条件 (1) の意味を考えてみよう。具体例として、体積 V の立方体の箱に閉じ込められた、内部自由度のない、質量 m の自由粒子系を考える。このとき一粒子エネルギー状態密度 $D(\varepsilon)$ は

$$D(\varepsilon) = 2^{5/2} \pi V m^{3/2} \varepsilon^{1/2} h^{-3}$$

で与えられる。ここで h はプランク定数である。

4. 粒子数 N を T 、 λ 、 m 、 k 、 h と V を用いて表せ。必要なら以下の定積分の公式を用いてもよい。

$$\int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = 2^{-1} \pi^{1/2}$$

5. 条件 (1) が成り立つとき、平均粒子間距離 (r) と平均的な運動エネルギーをもつ粒子のドブロイ波長 (d) との間に成り立つ関係式を、前問の結果を用いて導け。

平成15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(3)

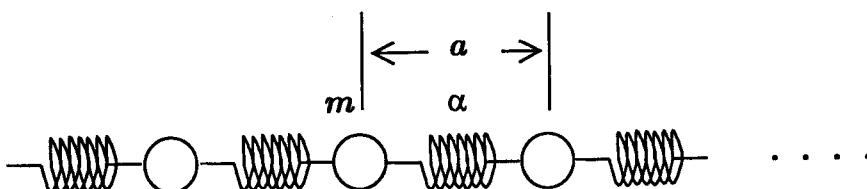
以下の五つの物理量の中から三つを選び、①それらを測定する方法を、図などを使って示し、②その測定量から目的の物理量を導出する方法を数式や図を用いて説明せよ。その際、測定に誤差をもたらす主要な原因とその機構についても論じよ。

ただし、たとえば(1)について「距離計」、(4)について「インダクタンスメーター」などという答えは認めない。

- (1) 地球と月の間の距離 R
- (2) 重力質量 m_G と慣性質量 m_I
- (3) 地表における大気圧 P
- (4) コイルの自己インダクタンス L
- (5) 単一周波数で発振している可視レーザーの光周波数 ν (あるいは波長 λ)

第6問 物理学(4)

質量 m の質点が、図のようにばね定数 α 、長さ a のばねで1次元的に N 個つながっている。 l 番目の質点の平衡位置からのずれを u_l とし、以下の問に答えよ。但し、周期的境界条件、 $u_l = u_{l+N}$ のもとで考えよ。また、質点のずれ u_l は1次元方向のみを考える。



1. $u_l(t)$ について運動方程式を書き下せ。
2. $u_l(t)$ が波数 q と角振動数 ω_q で特徴づけられる平面波的な解を持つことを予想して解を求めよ。
3. ω_q を q の関数として図示せよ。その際、 q が小さい極限での ω_q の漸近形を記せ。
4. ある瞬間 (例えば $t=0$) における変位 u_l の l による変化の様子を、 $q \ll \frac{\pi}{a}$ の場合と $|q| = \frac{\pi}{a}$ の場合について縦軸を u_l 横軸を l として図示せよ。
5. 波数 q には離散値だけが許され、またある有限の範囲内の値だけ考えれば充分である。その理由を記し、値を求めよ。

量子力学的に取り扱くと、 ω_q を持つ一つの振動モードに配分されるエネルギーは $(n_q + \frac{1}{2})\hbar\omega_q$ (n_q ; 整数、 $\hbar = h/2\pi$; h はプランク定数) に量子化される。また、温度 T での n_q の平均値は

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right) - 1} \quad (k; \text{ボルツマン定数}) \quad \text{で与えられる。}$$

6. $kT \ll 2\hbar\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ 、及び $kT \gg 2\hbar\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ の場合の格子比熱をそれぞれに近似的に求めよ。ただし、 N は充分大きな数とする。また、必要なら $\int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{6}$ を用いてよい。

第 7 問 化学 (1) その 1

水分子に関する以下の問に答えよ。ただし、必要に応じて次ページの表 1 の C_{2v} 群の指標表を参照すること。

- 1) 水分子の分子軌道を、酸素原子の $2s$ および $2p$ 軌道と、水素原子の $1s$ 軌道の線形結合で近似すると、全部で何個の分子軌道ができるか。ただし酸素原子の $1s$ 軌道は考えない。

- 2) 上のように考えた分子軌道を使うと水分子の電子配置は、

$$(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2$$

と書くことができる。これらの分子軌道のうち、酸素原子の $2p$ 軌道と同じと考えてよいものはどれか。

- 3) その軌道の概形を位相がわかるように図示せよ。
 4) 水分子は大きな極性を持つ。水分子の構造を書き、そこに双極子モーメントの向きを矢印で示せ。矢印は、極性が正の方向に向くように描け。
 5) 下の式 a、b、c は、それぞれ分子の回転エネルギー準位を表す。それぞれどのような種類の分子に適用されるか。また、水分子の回転エネルギーはどれに属するか。

a. $E/h = BJ(J+1)$ 但し $J = 0, 1, 2 \dots$

b. $E/h = BJ(J+1) + (A-B)K^2$ $J = 0, 1, 2 \dots$ 、 $|K| \leq J$

c. 閉じた式の形で表すことはできない。

- 6) 水分子は 3 原子分子なので 9 個の自由度を持つ。並進、回転、振動の自由度はそれぞれいくつか。
 7) 水分子の基準振動モードをすべて図示し、その対称性を C_{2v} 群の既約表現の記号で示せ。
 8) CH_2 は反応性の高いカルベンのひとつとして知られており、近接した 1 重項と 3 重項の状態を持つ。水分子と分子軌道が基本的に変わらないとすると、それぞれの状態の電子配置はどのように書けるか。2) の電子配置にならって書け。

第7問 化学(1) その2

表1. C_{2v} 群の指標表 (分子の C_2 軸を z -軸、分子面に垂直な軸を y -軸とする)

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

平成15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(2) その1

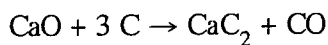
炭化カルシウム CaC_2 (カルシウムカーバイド) に関する設問 1 および 2 の各小問に答えよ。計算を必要とする解答は計算の過程が分かるように記せ。

必要なら以下の定数を用いよ。

$$\text{気体定数: } R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\ln 10 = 2.303, \log 2 = 0.301, \log 3 = 0.477, \log 7 = 0.845$$

1. 炭化カルシウムは工業的には電気炉中高温で酸化カルシウムと炭素(コークス)から合成される。



炭化カルシウムは水と反応してアセチレンを発生する。また、 600°C 以上で窒素と反応してカルシウムシアナミド CaCN_2 を生成する。カルシウムシアナミドは空気中の窒素を固定したものとみなすことができ、遅効性の窒素肥料として用いられる。

これらの反応に関係する物質の 25°C における標準生成エンタルピー、標準エントロピーを表 1 に示す。

表 1. 関係する物質の標準生成エンタルピー、標準エントロピー (25°C)

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{Ca} (s)$	0	41.42
$\text{CaC}_2 (s)$	-59.8	69.96
$\text{CaO} (s)$	-635.09	39.75
$\text{Ca(OH)}_2 (s)$	-986.09	83.46
$\text{C} (s)$	0	5.74
$\text{CO} (g)$	-110.53	197.67
$\text{C}_2\text{H}_2 (g)$	228.2	200.94
$\text{H}_2\text{O} (l)$	-285.83	69.91

- 1) 炭化カルシウム生成反応は発熱反応か、吸熱反応か、根拠とともに記せ。

- 2) 炭化カルシウムと水からアセチレンが生成する反応を化学反応式で示せ。

その反応の 25°C 、標準状態におけるエンタルピー変化、エントロピー変化、ギブスエネルギー変化の値を算出せよ。

この反応のエントロピー変化の正負および大きさは、反応のどのような性格を反映しているか。

第8問 化学(2) その2

3) 25 °Cにおけるアセチレンの生成平衡圧を求めよ(単位: atm)。

4) シアナミドイオン CN_2^{2-} は、炭素の両端に窒素が結合したイオンである。等電子・等構造の関係を利用して、シアナミドイオンの構造を推定したい。a) およびb)に答えよ。

a) シアナミドイオンの等電子化合物(イオンを含む)を2例示せ。

b) シアナミドイオンが直線状であるか、曲がっているか推定せよ。

2. 炭化カルシウムの結晶構造は、岩塩型構造が変形したものと見なすことができる。岩塩のナトリウムイオン、塩化物イオンの位置にカルシウムイオン、 C_2^{2-} イオンがそれぞれ入っている。 C_2^{2-} イオンは分子軸が結晶軸の一つと平行になって配置されている。そのため、塩化ナトリウムの結晶が 晶系、 格子、 $Z =$ であるのに対して、炭化カルシウムの結晶は 晶系、 格子、 $Z = 2$ になる。格子定数は $a = b = 3.87 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.37 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。結晶中でC—C原子間距離は 1.19 \AA でアセチレンのC—C結合距離とほぼ等しい。

1) 本文中の空欄A、B、D、Eにそれぞれ当てはまる語句を以下の中から選べ。

また空欄Cに入る数値は何か。

三斜、単斜、斜方、正方、三方、六方、等軸(立方)、単純、体心、底心、面心

2) 炭化カルシウムの単位胞(単位格子)の構造の概略を、見取り図で示せ。ただし、カルシウムイオンを格子の原点に置くこと。

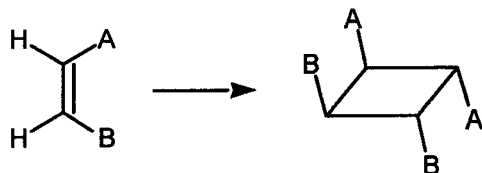
3) 炭化カルシウム中の炭素と最近接のカルシウムまでの距離を求めよ(単位: Å)。

第9問 化学(3)その1

近年、結晶中での化学反応が活発に研究されるようになった。結晶相反応では、溶液反応には見られない反応の選択性が見出されることがあり、注目されている。ここでは、結晶中でのオレフィンの光二量化反応について考えてみる。以下の設問1)~5)に答えよ。

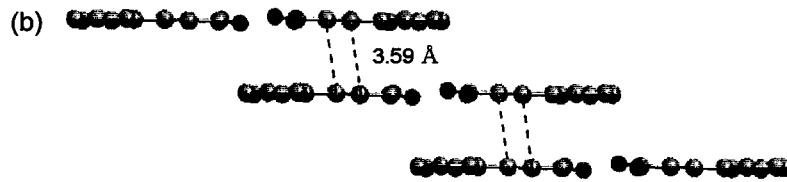
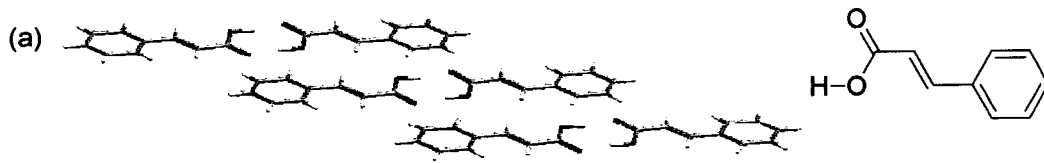
- 1) 2つの異なる置換基を有する trans-オレフィンの二量化反応によって、シクロブタンが生成したとする。このとき生成するすべての立体異性体を、例にならって図示せよ。また、これらの異性体の中で、光学異性の関係にあるものを指摘せよ。解答には、例示した異性体も含めること。なお、シクロブタン環は正方形とみなす。また、オレフィンの異性化は起こらないと仮定する。

(例)

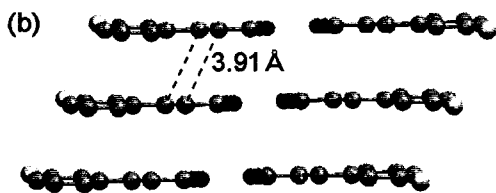
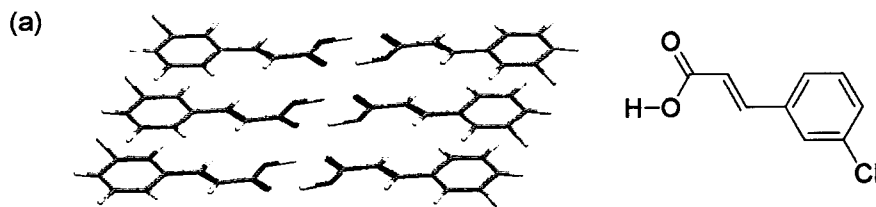


- 2) オレフィンの二量化反応は、一般に熱反応では起こりにくい、光反応で起こりやすく、かつ選択性も高い。この事実をフロンティア軌道理論の考え方にもとづいて説明せよ。
- 3) ケイ皮酸誘導体には、3種類の結晶形 (α 、 β 、 γ) がある。図1にそれぞれの結晶構造を示す。それぞれの結晶中でケイ皮酸誘導体は、分子の平均平面の間隔を約 3.5 \AA に保ちつつ、やや傾きながら積層している。
- a) それぞれの結晶における分子配列の特徴を述べよ。
- b) それぞれの結晶について、紫外線照射を行ったときに生成するシクロブタン誘導体の構造を設問1)の例にならって示せ。また、シクロブタン誘導体が生成しない場合は、その旨を記せ。

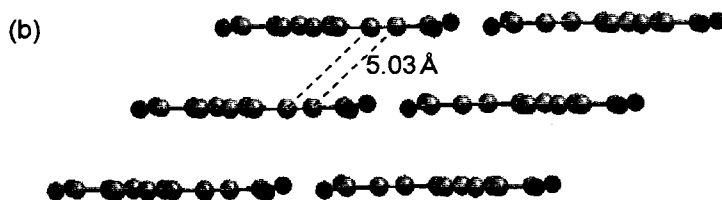
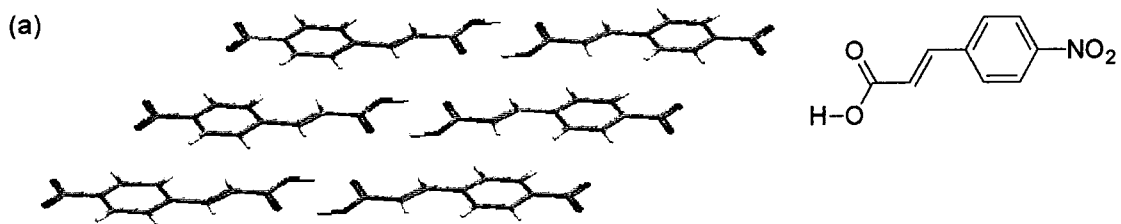
第 9 問 化学 (3) その2



α 形結晶 (ケイ皮酸)



β 形結晶 (*m*-クロロケイ皮酸)



γ 形結晶 (*p*-ニトロケイ皮酸)

図 1 ケイ皮酸誘導体の結晶形。(a) 原子の重なりがない方向から眺めた図。(b) 分子面の横から眺めた図。水素原子は省略してある。

第9問 化学(3)その3

4) Schmidtらは、フェニル基および α -チエニル基が置換したオレフィンについて、結晶中の光二量化反応を研究し、以下の実験事実を見出した。

- 吸収スペクトルを測定したところ、フェニル置換体は317 nm、チエニル置換体は335 nmに最長波長吸収バンドの極大をもつことがわかった。
- 2つのオレフィン、いずれもケイ皮酸誘導体の β 形結晶と同様の分子配列をもつ結晶を与える。
- 2つのオレフィンを任意の割合で混ぜても、純粋な化合物と同様に β 形結晶を与える。

以上の知見を基に、フェニル置換体とチエニル置換体からなる β 形二成分結晶に光照射して(図2参照)、異なる置換基を有するシクロブタン誘導体(ヘテロダイマー)を、最も効率的に得るための条件を考える。

a) 照射光の波長域として適切なものを、以下の選択肢から選び、理由と共に答えよ。

- (イ) 330 nm より短波長 (ロ) 330 nm より長波長

b) a)で選択した波長域の光を二成分結晶に照射したとする。フェニル置換体とチエニル置換体の混合比として適切な比率を、以下の選択肢から選び、理由とともに答えよ。

- (イ) 1:5 (ロ) 1:1 (ハ) 5:1

5) 上記で選択した条件を用いて、この結晶に光照射したところ、ヘテロダイマーが効率良く得られた。

a) このヘテロダイマーは、互いにどのような異性体と言えるか。

b) 溶液中の光反応では2種のヘテロダイマーは1:1の比率で生成する。これに対し、二成分結晶に光を照射して、結晶の一つを取り出して調べてみると、一方の異性体が過剰に生成していることが分かった。この現象を結晶内の分子配列に基づいて説明せよ。

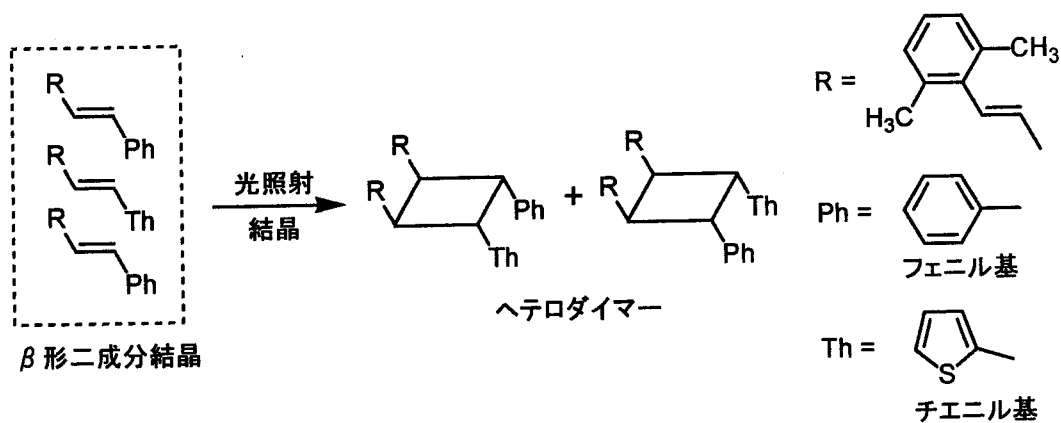


図2 β 形二成分結晶中の光反応

第10問 化学(4) その1

A (物理化学)、B (無機化学)、C (有機化学) から 1 題 を選択し、それに解答せよ。

- ・ A、B、C のうち、いずれ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 (物理化学選択問題)

問題1、2および3の文章を読んで設問に答えよ。

1. 図1のようにエネルギー障壁のある化学反応を考える。反応速度定数 $k(T)$ は温度 T の関数であるが、十分高温の領域においてはアレニウスの式

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}$$

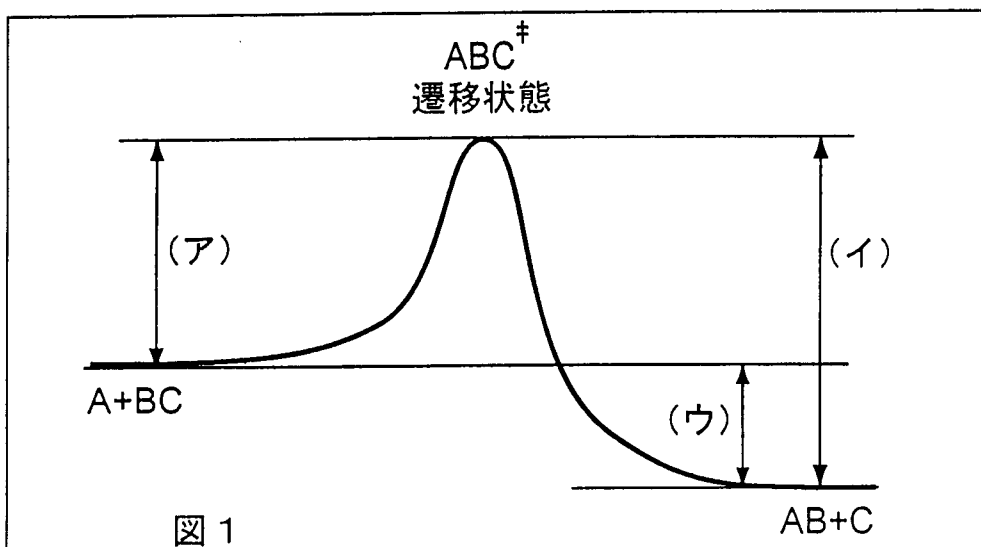
で表されることが知られている。A は頻度因子、R は気体定数、 E_a は活性化エネルギーである。

1) 次の反応



の活性化エネルギーは、それぞれ図1の (ア)、(イ)、(ウ) のどれに対応するか、記号で答えよ。

2) 頻度因子とはどのようなものか、簡潔に説明せよ。



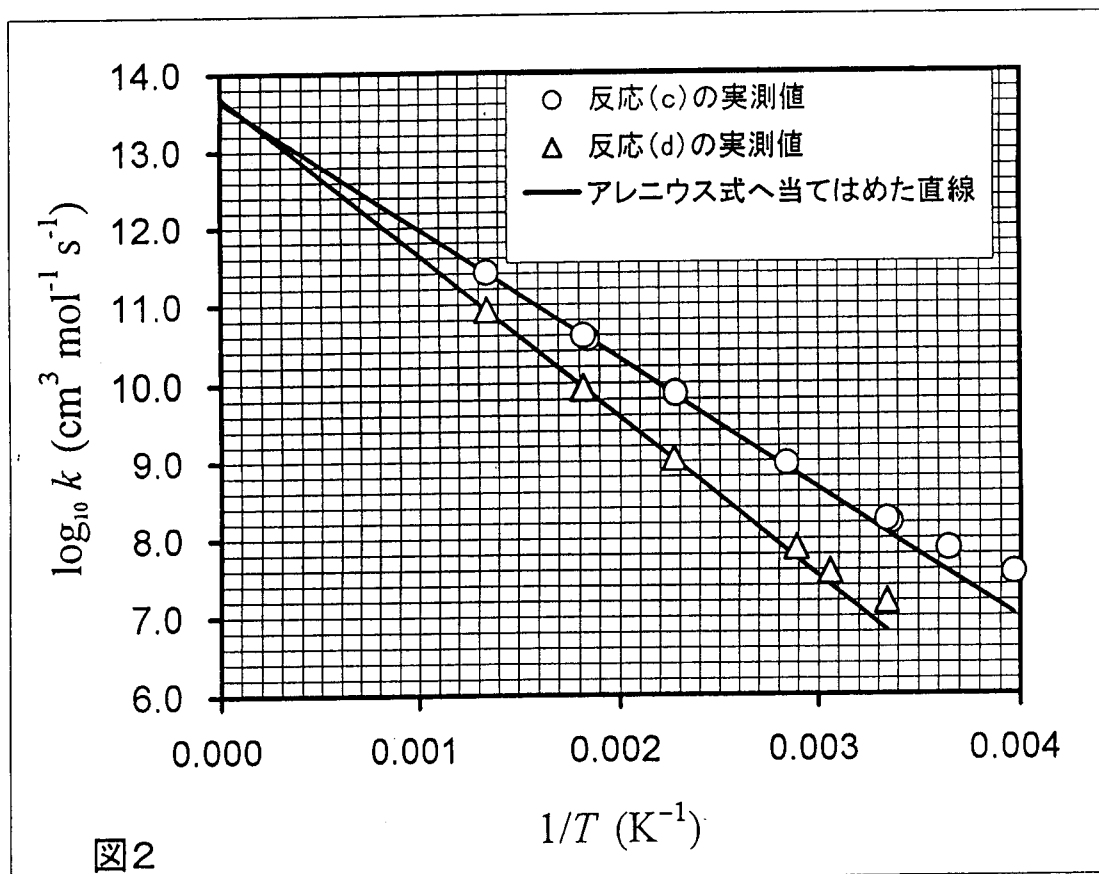
第10問 化学(4) その2

2. 図2は化学反応



の反応速度定数の実測値をプロットしたものである。縦軸は速度定数（単位は $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ）の常用対数、横軸は絶対温度の逆数である。図中の直線は、高温領域で実測値がアレニウス式に当てはまるように引いたものである。

- 1) 図2のグラフから値を読み取り、反応(c)の活性化エネルギーと頻度因子の大きさを求めよ。ただし、頻度因子は常用対数 $\log_{10} A$ の値を求めればよい。有効数字は2桁とせよ。気体定数の値は $R = 8.3 \text{ J K}^{-1}$ 、 $\log_{10} e = 0.43$ である。
- 2) 反応(c)と(d)の活性化エネルギーは、どちらが大きいか、答えよ。
- 3) 低温領域では反応(c)および(d)の速度定数は双方とも、アレニウスの式からずれてくることが図から読み取れる。このずれの原因は何か答えよ。



第10問 化学(4) その3

3. 実験で測定される反応熱および活性化エネルギーには、零点振動エネルギーが含まれている(図3参照)。

1) 質量 m_1 の原子と質量 m_2 の原子が結合してできた二原子分子の振動数 ν は

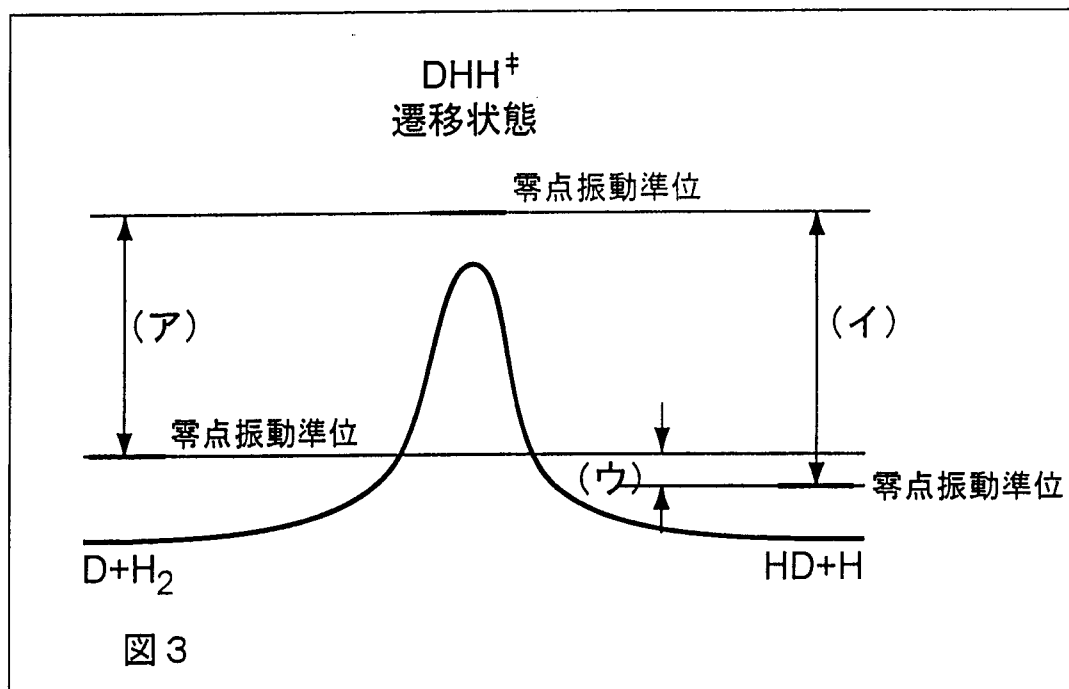
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

と表される。ただし、 k は力の定数である。二原子分子の零点振動エネルギー ε_0 はどのように表されるか。

2) 問題2の2) で考えた、反応(c)と(d)の活性化エネルギーはどちらが大きいのか、反応始状態の零点振動エネルギーに着目して説明せよ。ただし、同位体置換による、遷移状態の零点振動エネルギーの変化は無視してよい。

3) 水素分子 H_2 の分子振動の振動数は 4400 cm^{-1} である。 H_2 、 HD それぞれの零点振動エネルギーを J mol^{-1} の単位で求めよ。有効数字は2桁とせよ。ただし、 D 原子の質量は H 原子の質量の2.0倍であるとしてよい。プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アヴォガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

4) 前問で求めた零点振動エネルギーを用いて、反応(c)の逆反応の活性化エネルギーを求めよ。有効数字は2桁とせよ。



B (無機化学選択問題)

遷移金属イオンが配位結合により錯体を形成すると d 軌道は分裂するが、この分裂のエネルギー間隔は一般に可視光のエネルギーに相当する。正八面体錯体における d 軌道の形を図 1 に示す。以下の設問 1) - 7) に答えよ。

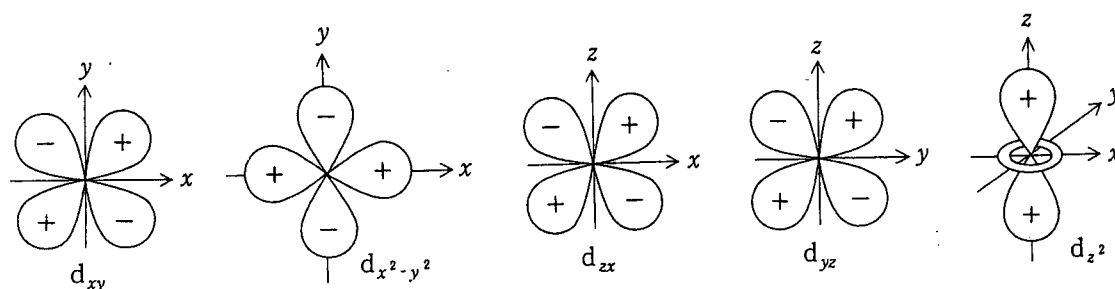
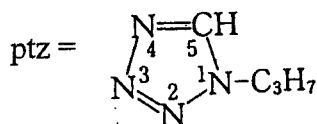


図 1 d 軌道の形

- 1) 正八面体錯体における d 軌道のエネルギー準位の分裂の様子を図示せよ。分裂した準位には、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{zx} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} を明記せよ。
- 2) d 電子の数が 4 ~ 7 の正八面体錯体の場合、基底状態としてフント則が成立している高スピン状態とフント則が破れた低スピン状態が考えられる。d 電子数が 5 の高スピン状態と低スピン状態について、その d 電子配置を図示せよ。ただし、スピンの向きを明記すること。
- 3) $[\text{Fe}(\text{II})(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz} = 1\text{-propyltetrazole}$) では、6 個の ptz が Fe^{2+} に配位する。ここで、配位部位は 4 位の N 原子である。この錯体は、低温から温度を上げていくと 120 K で低スピン・高スピン転移を起こす。図 2 は、8 K および 273 K における $[\text{Fe}(\text{II})(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の可視吸収スペクトルを示したものである。低スピン状態および高スピン状態の色を推定せよ。光の波長と色の関係は下記の通りである。赤: 700 - 600 nm、緑: 560 - 500 nm、青: 480 - 430 nm。また、波数(cm^{-1}) は波長の逆数である。



- 4) 合成スピンの値 S の持つ金属イオンの磁気モーメントは、 $\mu = g[S(S+1)]^{1/2} \mu_B$ で表される。 $\mu_B (= eh/4\pi mc)$ はボーア磁子と呼ばれ、磁化の単位である。120 K で低スピン・高スピン転移を起こす $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体の磁気モーメントの温度変化を図示せよ。ただし、縦軸を磁気モーメント (単位: μ_B)、横軸を温度とし、 $g=2$ とする。なお、Fe 原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$ である。

第10問 化学(4)その5

5) 正八面体 Fe(II)錯体において、低スピン状態から高スピン状態に転移するとき、エントロピーの変化が起こる。取り得る状態の数を W 、ボルツマン定数を k_B とすると、状態のランダムさによるエントロピーは $k_B \ln W$ で表される。

- a) 低スピン・高スピン転移に伴うスピン部分のエントロピー変化の値を求めよ。
 b) 低スピン・高スピン転移に伴う軌道部分のエントロピー変化の値を求めよ。

6) 低スピン・高スピン転移に伴うエントロピー変化を求めるための実験手段を1つ記述せよ。また、その実験で直接得られる測定値からエントロピー変化を求めるための関係式を記述せよ。

7) 10 K における $[\text{Fe(II)(ptz)}_6](\text{BF}_4)_2$ の可視吸収スペクトルを図3(a)に示す。10 K において、 $[\text{Fe(II)(ptz)}_6](\text{BF}_4)_2$ に 514.5 nm の光 (アルゴンイオン・レーザー) を照射すると(b)のスペクトルに変化した。その後、752.7 nm の光 (クリプトンイオン・レーザー) を照射すると(c)のスペクトルに変化した。この実験結果から、514.5 nm および 752.7 nm の光を当てると Fe(II) にどのような変化が起こったのか、説明せよ。

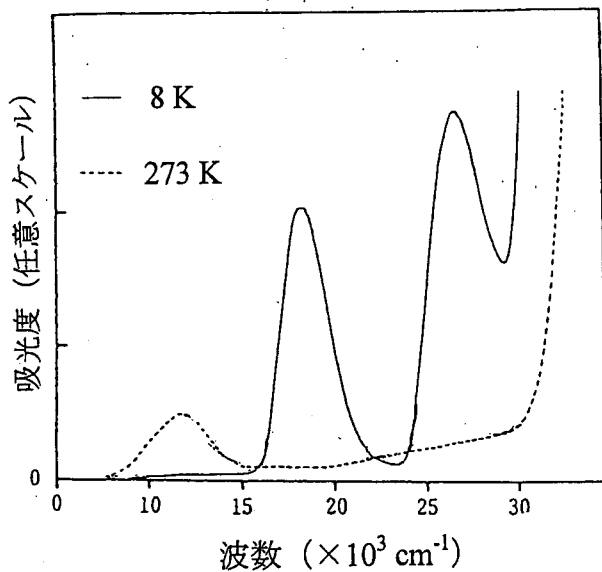


図2 $[\text{Fe(II)(ptz)}_6](\text{BF}_4)_2$ の吸収スペクトル

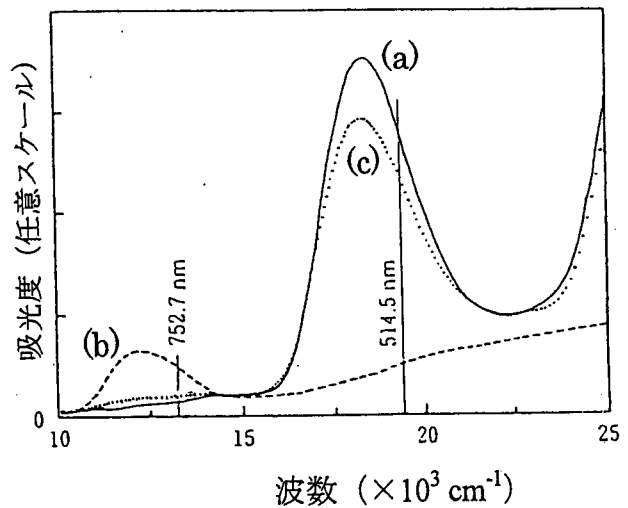


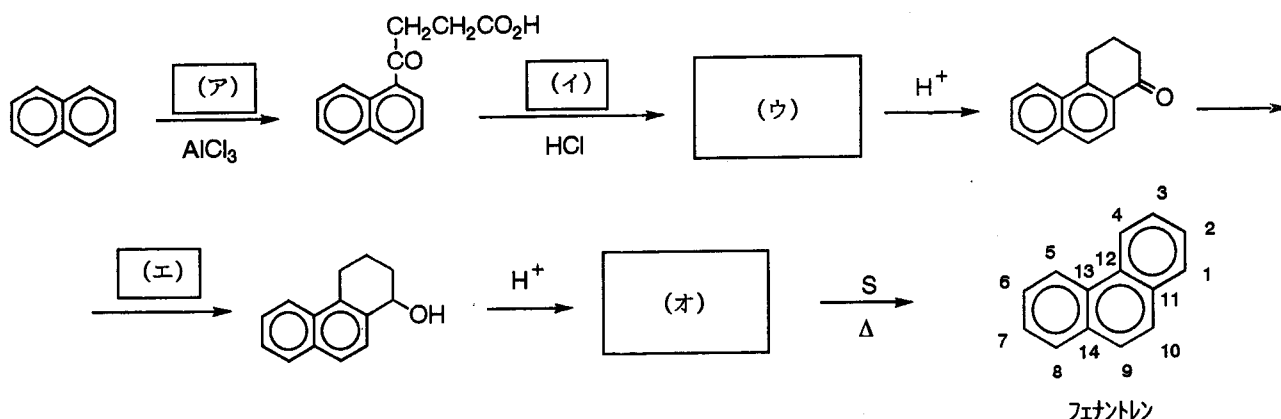
図3 $[\text{Fe(II)(ptz)}_6](\text{BF}_4)_2$ における吸収スペクトルの光照射効果 ($T=10\text{ K}$)

第10問 化学(4)その6

C (有機化学選択問題)

フェナントレンはコールタール中に存在し、様々な有機化合物の合成原料として用いられている。フェナントレンについて以下の問1)~8)に答えよ。

- 1) 次の反応式は、実験室でナフタレンからフェナントレンを合成する経路の一つを示したものである。(ア)~(オ)にあてはまる試薬、あるいは構造式を示せ。



- 2) フェナントレンを、寄与が大きいと考えられる5つの極限構造式の共鳴混成体として表現せよ。
- 3) フェナントレンのC₉-C₁₀結合距離は1.341 Åであり、フェナントレンの他の炭素間結合距離と比較してかなり短い。前問2)で解答した極限構造式のそれぞれの寄与が等しいと仮定して、C₉-C₁₀結合距離が短い理由を述べよ。
- 4) ヒュッケル分子軌道理論を用いて、フェナントレンのπ分子軌道を計算した。結合距離に関する前問3)の議論を、得られた分子軌道に基づいて検証したい。どうしたらよいか。
- 5) 表の軌道A、Bはヒュッケル分子軌道法を用いて計算したフェナントレンの最高被占軌道と最低空軌道の原子軌道係数c_iを表している(炭素原子番号iは問1)の図を参照)。最高被占軌道はA、Bのうちどちらか。そう判断した理由とともに述べよ。

分子軌道	原子軌道係数													
	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄	c ₅	c ₆	c ₇	c ₈	c ₉	c ₁₀	c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₁₄
A	0.34	0.04	-0.32	-0.23	-0.23	-0.32	0.04	0.34	-0.42	-0.42	0.16	0.17	0.17	0.16
B	0.34	-0.04	-0.32	0.23	-0.23	0.32	0.04	-0.34	0.42	-0.42	-0.16	0.17	-0.17	0.16

第10問 化学(4)その7

- 6) フェナントレンに臭化鉄(III)存在下、臭素を反応させると、 $C_{14}H_9Br$ の分子式をもつ生成物Cが得られた。Cの構造式を記せ。そのように判断した理由も述べよ。
- 7) フェナントレンを酸化クロム(VI)で酸化すると、分子式 $C_{14}H_8O_2$ をもつ橙色の結晶(D)が得られた。Dの赤外吸収スペクトルは 1660 cm^{-1} に強い吸収を示した。また、Dの $^1\text{H NMR}$ スペクトルは四種類の水素に由来するピークを示し、いずれのピークもカップリングによる分裂が観測された。Dの構造式を示せ。
- 8) Dを亜鉛で還元するとEが得られたが、溶液中ではEは容易に空気酸化を受け、DとEの1:1混合物を与えた。Eの構造式を示せ。また、混合物中においてDとEの間に働く分子間相互作用について説明せよ。

第11問 科学史・科学哲学（1）

科学における思考実験そして／あるいはコンピュータ・シミュレーションの役割について、歴史的または哲学的観点から論じなさい。

第12問 科学史・科学哲学（2）

次の設問（A）と（B）からいずれか一つを選んで解答しなさい。

（A）人格の同一性の問題について、いくつかの主要な説を挙げながら、あなた自身の考えを述べなさい。

（B）日本の江戸時代の学問思想は、世界史的に見てもユニークな面白さをもっていたと考えられる。特に数学と自然科学に焦点を合わせて、科学史的に論じなさい。

平成15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)

次の設問(A)と(B)からいずれか一つを選んで解答しなさい。

(A) 次の文章を読み、そこで論じられている問題を整理した上で、その問題に対するあなたの考えを述べなさい。

私に今前方三尺のところにコップの姿が見えている。このとき、「私は何を見ているか」と問われれば、状況が正常である限り、「私はコップを見ている」と答える。そして、私の見ているのは、物理的に実在するコップであり、私が知覚しているのはその物理的コップの像である、と付け加えることは科学的常識に沿ったことである。さらに、物理学者と生理学者は、このコップの知覚像の出現と、一連の物理的生理的過程とが時空的に対応していることを示してくれる。即ち、光源から電磁波が発射され、物理的コップおよびその周囲の事物で反射され、反射光はコップと私の眼球の間を伝わり、網膜にある模様を持った刺戟を与え、それが電氣的過程となって視神経を伝わり、大脳皮質にある物理化学的変化を起す、このときコップの像が私に見える、と言うのである。

しかし、この対応説に従えば、コップの知覚像の生起に対応するものは、一連の物理化学的過程の複雑な鎖であって、その鎖の中の一環に過ぎない物理的コップではない。事実、物理的コップが存在しても、上の鎖の他の環が欠ければ、コップの知覚は生じないし、他の環が変化すれば、コップの知覚像もまた変化する。したがって、「私が見ているものは何か」という問に対し、「私は一連の物理化学的過程を見ている」と答え、また、「コップの知覚像は何の像なのか」という問に対しては、「かくかくの物理化学的過程の像である」と答えるべきではないだろうか。しかし、このような答がもってまわった印象を与え、「コップを見ている」という答の方が率直正確であるように思われるのはどうしてだろうか。
(大森荘蔵『言語・知覚・世界』より)

(B) ヨーロッパにおける自然探求と宗教の関係の歴史的変遷について論じなさい。

第14問 科学史・科学哲学（4）

以下の用語から四つを選択し、科学史的ないし哲学的観点から簡明に説明しなさい。

- (a) Lebenswelt
- (b) 反省的均衡 (reflective equilibrium)
- (c) myth of the given
- (d) 形相と質料
- (e) private language
- (f) rigid designator
- (g) 「中国語の部屋」の思考実験
- (h) イエズス会
- (i) ミクロコスモスとマクロコスモス
- (j) Michael Faraday
- (k) オリザニン
- (l) 印刷術
- (m) Hermann Weyl
- (n) アシロマ会議

平成 15 年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第 15 問 生物学

次の文を読み、以下の問いに答えよ。

PCR 法をもちいると容易に目的の DNA を得ることができるが、目的の遺伝子の配列の情報が少なくとも一部は分かっている必要がある。反応液には鋳型となる DNA、2 種類のプライマー、4 種類のデオキシヌクレオチド、さらに DNA ポリメラーゼを加える。そして温度変化のサイクルを与え、DNA 鎖の変性、アニール、伸長（合成）という過程を繰り返し行い、試験管内での DNA 複製を行わせる。PCR 法で増幅した DNA 断片は T4 DNA リガーゼという酵素を用いてプラスミドなどにクローニングが可能である。

PCR 反応に用いられる DNA ポリメラーゼは *Thermus aquaticus* という細菌のもので、市販されている。その製造過程を調べてみると、*Thermus aquaticus* から単離したこの DNA ポリメラーゼの遺伝子を大腸菌内で発現させて製造していることがわかった。文献上そのタンパク質をコードする遺伝子領域は 2499 塩基の長さであった。

1. 配列を参考に PCR 法で増幅した真核生物の遺伝子断片をクローニングし、大腸菌で発現させる場合、鋳型とする DNA としてはゲノム DNA ではなく、mRNA から調製した cDNA の集団を用いる方が無難である。その理由を述べよ。
2. 下に示すある生物のタンパク質の開始コドンから終始コドンまでをコードする配列を得たいと考えた。

ATGACCAACAAGTGTCTCCTCCAA.....(中略).... AACAGACTTACAGGTTACCTCCGAAACTGA
MetThrAsnLysCysLeuLeuGln AsnArgLeuThrGlyTyrLeuArgAsn -

- 2 種類のプライマー DNA を合成する必要がある。それぞれ長さ 20 塩基のプライマーとして、その配列を考案せよ。1 文字表記で 5' 端の塩基を左端にして 2 つの配列を答えよ。クローニングのためなどの目的で余計な塩基配列をつける必要はないものとする。
3. PCR 反応に加えるべき二価の金属イオンの種類と、その必要な理由をのべよ。
4. *Thermus aquaticus* が生きている状態で DNA の複製を行う際に、温度変化に依存せずに DNA 鎖の変性をどのように行っているのかを述べよ。
5. T4 DNA リガーゼという酵素をもちいて DNA 断片同士のライゲーション反応を行う際に、反応液中に ATP を加える。この ATP の役割を述べよ。
6. *Thermus aquaticus* が分類上 真正細菌、古細菌のどちらに属するかを判断したい。その場合に、何を調べればよいか、その根拠となる点を述べなさい。
7. この DNA ポリメラーゼを *Thermus aquaticus* から直接精製せずに、大腸菌で発現させ、精製する方法の有利な点として考えられる点を述べよ。
8. この DNA ポリメラーゼの標品のおよその分子量を推定せよ。計算の根拠も書くこと。

第16問 宇宙地球科学

地球型惑星上で、どのようなテクトニックな活動が起こっているかを明らかにするために、人工衛星をこの惑星の周りを公転する軌道に乗せたとせよ。さらに、この人工衛星は、惑星表面の写真撮影と、惑星のまわりの磁場・重力場を測定をして、そのデータを地球に送ってきているとして以下の問いに答えよ。

- 1) 地球型惑星とはどのような惑星か。
- 2) われわれの太陽系に於ける地球型惑星の具体例を思いつく限り列挙せよ。
- 3) この惑星において、プレート・テクトニクスが起こっているかどうかを調べるためには、人工衛星から送られてくるデータのどのような特徴に注目すると良いか議論せよ。

