

平成27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26年8月26日 13:30~17:00)

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、相関基礎科学系を志望する受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は33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	

## 相関基礎科学系 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)	13~16
第8問	化学(3)	17~22
第9問	化学(4)	23~26
第10問	生物学(1)	27~28
第11問	生物学(2)	29
第12問	科学史・科学哲学(1)	30
第13問	科学史・科学哲学(2)	31
第14問	科学史・科学哲学(3)	32
第15問	科学史・科学哲学(4)	33

第 1 問 数学

I.  $n$  を自然数として, 次の  $n \times n$  行列  $A$  を考える.

$$A = \begin{pmatrix} \frac{2}{n} - 1 & \frac{2}{n} & \cdots & \frac{2}{n} \\ \frac{2}{n} & \frac{2}{n} - 1 & & \frac{2}{n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \frac{2}{n} & \frac{2}{n} & \cdots & \frac{2}{n} - 1 \end{pmatrix}.$$

$A$  の固有値をすべて求め, またそれぞれの固有空間の次元を求めよ.

II. 次の定積分を求めよ.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x^4 + 1} dx.$$

III. 実関数  $f(x)$  が区間  $[a, b]$  ( $a, b$  は実数,  $a < b$ ) において下に凸であるとき,  $\alpha, \beta, \gamma \in [a, b]$  ( $\alpha < \beta < \gamma$ ) に対して,

$$\frac{f(\beta) - f(\alpha)}{\beta - \alpha} \leq \frac{f(\gamma) - f(\alpha)}{\gamma - \alpha} \leq \frac{f(\gamma) - f(\beta)}{\gamma - \beta}$$

が成り立つことを示せ.

IV. 実関数  $u(x)$  が, 次の微分方程式をみたしている. ただし,  $u' = \frac{du}{dx}$ ,  $u'' = \frac{d^2u}{dx^2}$  である.

$$2uu'' - u'^2 + u^2 + uu' = 0.$$

以下の問いに答えよ.

(1)  $p = \frac{u'}{u}$  とおくとき,  $p$  のみたす微分方程式を求めよ.

(2)  $u(0) = 1$ ,  $u'(0) = -\frac{1}{2}$  をみたす  $u(x)$  を求めよ.

V. ガンマ関数  $\Gamma(x)$  の積分表示

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (x > 0)$$

を用いて, 階乗関数  $x! = \Gamma(x+1)$  の,  $x \rightarrow \infty$  での漸近級数

$$x^{x+1/2} e^{-x} \left( c_0 + \frac{c_1}{x} + \frac{c_2}{x^2} + \cdots \right)$$

における係数  $c_0$  および  $c_1$  を求めよ. すなわち,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x \left| x^{-x-1/2} e^x \Gamma(x+1) - c_0 - \frac{c_1}{x} \right| = 0$$

となる  $c_0$  と  $c_1$  を求めよ.

平成 27 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 の両方に解答せよ。結果だけでなく導出過程も簡単に記すこと。  
 歳差運動について、I では古典的、II では量子力学的な考察をする。

I. 電荷  $q$  ( $q > 0$ ) を帯びた質量  $m$ , 半径  $a$  のリングが, 図 1 (a) のようにリングの中心軸のまわりに角速度  $\omega$  で回転している。電荷および質量の分布は一様で, 電荷はリングとともに回転し,  $a\omega$  は光の速さよりも十分に小さいとする。リングの太さを無視して以下の問いに答えよ。

- (1) このリングが持つ角運動量を  $\vec{L}$  とする。  $\vec{L}$  の大きさを求めよ。
- (2) 一般に, 円電流が持つ磁気モーメントは  $\vec{\mu} = IA\vec{n}$  で与えられる。ここで,  $I$  は電流の大きさ,  $A$  は電流が囲む面の面積,  $\vec{n}$  は図 1(b) に示す向きで定義される単位法線ベクトルである。図 1 (a) のリングが持つ磁気モーメント  $\vec{\mu}$  の大きさを求めよ。
- (3) 磁気モーメントと角運動量の間には比例関係  $\vec{\mu} = \kappa\vec{L}$  がある。  $\kappa$  を求めよ。
- (4) 図 1 (a) のリングを回転軸と平行でない一様な磁束密度  $\vec{B}$  のもとに置くと, リングの回転軸は歳差運動を始めた。磁束密度の大きさを  $B$  として, 歳差運動の角速度  $\Omega$  を求めよ。ただし, 重力の影響や電磁波の放出は無視でき,  $\Omega$  は  $\omega$  に比べて十分小さいとする。円電流が一様な磁束密度  $\vec{B}$  から受けるトルクは  $\vec{\mu} \times \vec{B}$  で与えられることを用いてよい。

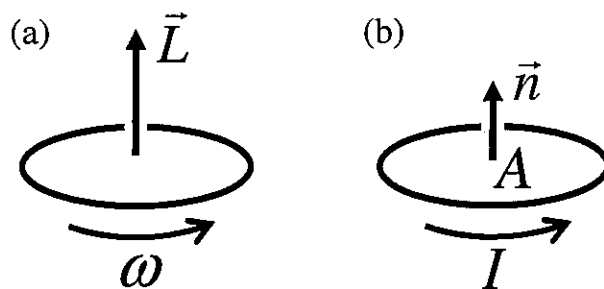


図 1

平成 27 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. 次に一様な磁束密度  $\vec{B}$  のもとに置かれたスピン 1/2 を持つ粒子のスピン状態を考える。粒子のスピン演算子を  $\vec{S}$  とするとき、粒子の磁気モーメント  $\vec{\mu}$  は  $\gamma$  を正の定数として  $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$  と表され、ハミルトニアン  $H$  は

$$H = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B}$$

で表されるとする。プランク定数を  $2\pi$  で割ったものを  $\hbar$  として、スピン演算子の  $z$  成分  $S_z$  の固有状態  $|+\rangle, |-\rangle$  を

$$S_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle, \quad S_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle, \quad \langle +|+\rangle = 1, \quad \langle -|-\rangle = 1$$

とし、スピン演算子  $\vec{S}$  の各成分を

$$S_x = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|), \quad S_y = \frac{\hbar}{2} (-i|+\rangle\langle -| + i|-\rangle\langle +|), \quad S_z = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle +| - |-\rangle\langle -|)$$

と表す。以下、 $\phi$  および  $\theta$  は実数の定数とし、 $B$  は正の定数とする。

- (5) 粒子のスピン状態が  $\cos \phi |+\rangle + \sin \phi |-\rangle$  のとき、スピンの  $z$  成分を測定して  $\hbar/2$  が得られる確率を求めよ。
- (6) 粒子のスピン状態が問 (5) と同じとき、 $S_x$  および  $S_z$  の期待値を求めよ。

以下、ハミルトニアン  $H$  の 2 つの固有値を  $E_1, E_2$  ( $E_2 > E_1$ ) とし、それぞれの固有値に対応する規格化された固有状態を  $|E_1\rangle, |E_2\rangle$  と表す。

- (7) 磁束密度が  $\vec{B} = (B \sin \theta, 0, B \cos \theta)$  と表されるとき、 $E_1, E_2$  を求め、 $|E_1\rangle, |E_2\rangle$  を  $|+\rangle$  と  $|-\rangle$  を用いて表せ。
- (8) 磁束密度が  $\vec{B} = (B, 0, 0)$  のときの  $|E_1\rangle$  と  $|E_2\rangle$  の線形結合を用いて、 $|+\rangle$  を表せ。
- (9) 磁束密度が  $\vec{B} = (B, 0, 0)$  と表され、時刻  $t = 0$  での粒子のスピン状態が  $|+\rangle$  であるとき、時刻  $t$  での粒子のスピン状態  $|\psi(t)\rangle$  を  $|+\rangle$  と  $|-\rangle$  を用いて表せ。
- (10) 時刻  $t$  での粒子のスピン状態が問 (9) の  $|\psi(t)\rangle$  で与えられるとき、 $S_z$  の期待値を  $t$  の関数として求めよ。また、その周期を  $T$  とするとき、 $\tilde{\Omega} = 2\pi/T$  を求めよ。

平成 27 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, III, IV に答えよ。なお、絶対温度を  $T$ 、ボルツマン定数を  $k_B$ 、 $\beta = (k_B T)^{-1}$  とする。また、計算を要する問題は、結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 熱力学における「状態量」とは何かを説明せよ。また、熱力学に登場する物理量で、状態量であるものとそうではないものの例を、それぞれひとつずつあげよ。

II. ある気体の平衡状態は内部エネルギー  $U$  と体積  $V$  だけで定まり、そのエントロピー  $S$  は、 $\Omega$  を正の定数として

$$S = \Omega U^{3/4} V^{1/4}$$

で与えられる。この気体を断熱容器に入れて膨張させたときの、終状態の温度  $T_f$  と始状態の温度  $T_i$  との比  $T_f/T_i$  を、次の 2 つの場合について求めよ。

- (1) 体積を  $V$  から  $aV$  ( $a > 1$ ) に、断熱容器の壁を手でゆっくりと動かして膨張させたとき。
- (2) この気体が入っている体積  $V$  の断熱容器を、体積  $aV$  ( $a > 1$ ) の空の (真空の) 断熱容器に入れておき、内側の容器の壁に穴を開けたとき。

III. 3 つのエネルギー準位を持った分子を考える。三準位のうち、基底準位は二重縮退しており、縮退のない励起準位よりもエネルギーが  $\epsilon$  だけ低い (図 1)。この分子が  $N$  個集まった系が、温度  $T$  のカノニカル分布に従うとして、以下の問に答えよ。ただし、分子間の相互作用はないとする。

- (3) 系の分配関数  $Z$  を求めよ。
- (4) 系のエネルギーの期待値 (カノニカル平均)  $\langle E \rangle$  を求めよ。
- (5) 系のエントロピー  $S$  を  $T$  の関数として求めよ。またその概形を、 $S$  の絶対零度極限および高温極限の値に留意しながら図示せよ。
- (6) 絶対零度では、どの分子も 2 つの基底準位のいずれかの状態にある。このときの場合の数 (全状態数)  $W$  を求め、問 (5) との関係を議論せよ。

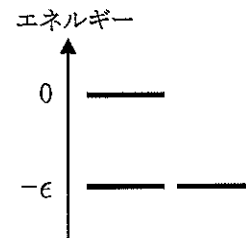


図 1

平成27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2)

IV. カノニカル分布の分配関数を  $Z$ , その  $\beta$  に関する1階微分を  $Z'$ , 2階微分を  $Z''$  と記すことにする. また, カノニカル分布における物理量  $X$  の期待値 (カノニカル平均) を  $\langle X \rangle$  で表すことにする.

(7) エネルギー  $E$  の期待値  $\langle E \rangle$  を  $Z, Z'$  で表せ.

(8) 定積熱容量  $C_V$  を  $T, Z, Z', Z''$  と  $k_B$  で表せ.

(9) カノニカル分布における  $E$  のゆらぎ

$$\delta E \equiv \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$$

は, 系の詳細に依らずに  $T$  と定積熱容量  $C_V$  だけで決まることが知られている.  $\delta E$  を  $T, C_V$  と  $k_B$  で表せ.

(10) 温度  $T$ , 体積  $V$ , 物質量  $N$  で平衡状態が定まる気体を考える.  $T$  と  $N/V$  を一定に保ちながら  $N$  を増加させたとき,  $E$  の相対ゆらぎ  $\delta E / \langle E \rangle$  が  $N$  の関数としてどのように振る舞うかを答えよ. たとえば「 $N$  の指数関数的に減る」, 「 $N$  に比例して増える」など,  $N$  依存性だけ答えれば良い.

平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 4 問 物理学 (3) (その 1)

以下の問 I, II の両方に答えよ。

I. 質量がなく長さ  $l$  の伸びない糸に吊るされた質量  $m$  の質点の、一様な重力場(重力加速度  $g$ )中の運動を考える。いま図 1 のように、糸の固定された片端を原点とし、重力が働く方向を極軸( $\theta=0$ )とした 3 次元の極座標表示(正規直交基底ベクトル  $e_r, e_\theta, e_\phi$ )をとる。極軸は  $z$  軸とも呼ぶことにする。このとき糸はたるまないものとして、以下の設問に答えよ。なお解答では、時間微分は  $\dot{\phi}, \dot{\theta}$  などのように表記すること。

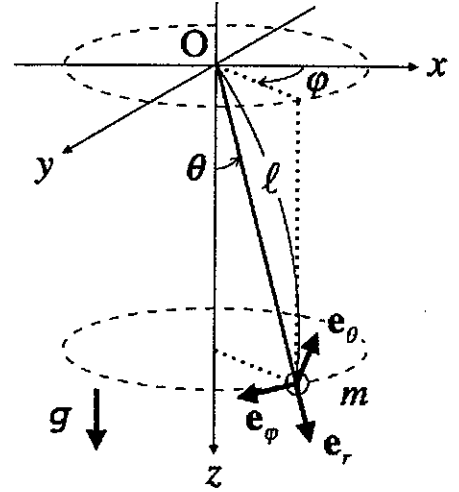


図 1

- (1) 極座標系で質点の位置座標ベクトルは  $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$  と表現できる(ここで  $r = |\mathbf{r}|$ )。「質点が伸びない糸で吊るされている」ことに対応する条件を式で表せ。
- (2) 速度ベクトル  $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$  の  $\mathbf{e}_\theta$  方向成分と  $\mathbf{e}_\phi$  方向成分を  $l, \theta, \phi$  およびその時間微分で表せ。
- (3) この系のラグランジアンを  $m, g, l, \theta, \phi$  およびその時間微分で表せ。
- (4)  $\phi$  についてのラグランジュの運動方程式を示し、原点  $O$  の周りの角運動量  $\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}$  の  $z$  軸方向成分  $L_z$  が保存されることを示せ。
- (5)  $\theta = \theta_0 > 0$  (一定)となる周期運動の周期を求めよ。

次に、問(5)で求めた周期運動をしている系に小さな撃力を加えて  $\theta = \theta_0 + \delta_0$  ( $|\delta_0| \ll \theta_0$ )とした。この過程で角運動量の  $z$  軸方向成分  $L_z = L_0$  は保存されるものとし、糸はたるむことはないとする。

- (6) 撃力を加えた後の運動を図 1 の  $z$  軸正方向から見たとき、質点が  $z$  軸のまわりを 1 周するまでの軌跡の概形を描け。図 2 を解答用紙に写し、運動の軌跡を実線で描くこと。
- (7)  $\theta$  についてのラグランジュの運動方程式をもとにして、撃力を加えた後の  $\delta = \theta - \theta_0$  が従う方程式を導き、質点の運動を説明せよ。なお  $|\delta| \ll \theta_0$  として、以下の近似式を使ってよい。

$$\sin \theta = \sin(\theta_0 + \delta) \approx \sin \theta_0 + \delta \cos \theta_0$$

$$\cos \theta = \cos(\theta_0 + \delta) \approx \cos \theta_0 - \delta \sin \theta_0$$

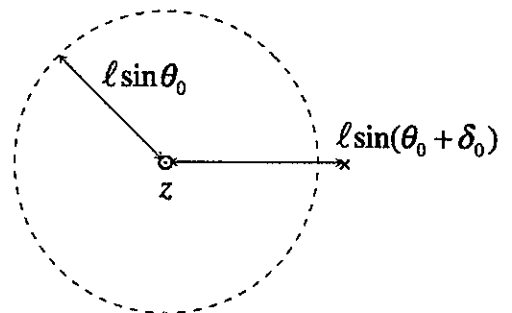


図 2



平成 27 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. 図 3 のように, 真空中の  $xy$  平面( $z=0$ )上の点  $(2a, 0, 0)$  に  $+2Q$  の正電荷, 点  $(-a, 0, 0)$  に  $-Q$  の負電荷を配置した( $a>0$ ). 電気定数(真空の誘電率)を  $\epsilon_0$  とする.

- (8) 点 P における静電ポテンシャル(電位)  $\phi(x, y, 0)$  を求めよ. なお, 無限遠点で  $\phi=0$  とする.
- (9) 無限遠点以外で電位がゼロ, すなわち  $\phi(x, y, 0)=0$  となる点の集合はどのような図形となるか. 座標, 長さなどを含めて記述せよ.
- (10)  $xy$  平面上の  $x<0$  の領域には, 無限遠点以外に電場  $\mathbf{E}(x, y, 0)=\mathbf{0}$  となる点 W がある. 点 W の座標を求めよ.
- (11)  $xy$  平面上の  $-10a \leq x \leq 10a$ ,  $-10a \leq y \leq 10a$  の範囲における電気力線の概形を描け. また, 問(9)で求めた  $\phi(x, y, 0)=0$  となる図形, および問(10)で求めた点 W も一緒に描け.

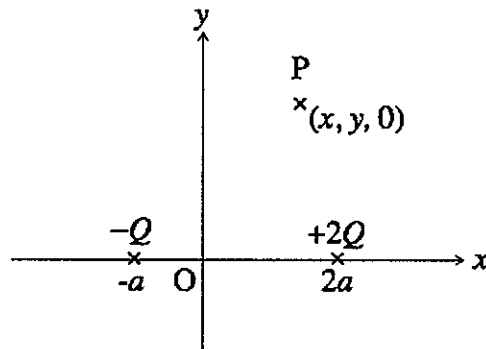


図 3

平成 27 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 のすべてに解答せよ。なお、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったものである。

I. 以下の問 (1)–問 (7) のうち 5 つを選び、例にならって簡潔に答えよ。

(例) 問: 緯度が高いほど気温が低いのはなぜか説明せよ。

答: 緯度が高いほど太陽光が地表に小さい角度であたり温まりにくいから。

- (1) 空が青いのはなぜか説明せよ。
- (2) 偏光板が一枚だけあるとき、その偏光板の偏光方向を知る方法を説明せよ。
- (3) 金属に触るとひんやりと感じる理由を説明せよ。
- (4) 透明な物質のほとんどが電気を通さないが、どのような条件なら透明な導電物質が実現するか答えよ。
- (5) 半導体における電気伝導を担うのが電子か正孔 (ホール) かを知る方法を二つ答えよ。
- (6) 透明で一樣な材質でできた人形がある。人形を破壊せず、その材質の屈折率を知る方法を答えよ。
- (7) 電気抵抗率の温度依存性は金属と半導体でどのように違うか答えよ。

II. 静止した同種原子よりなる二原子分子 (原子 A および B) の一電子状態を考える。簡単のため、原子単体では電子の束縛状態がひとつだけ存在し、その規格化された波動関数  $\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})$  は実数であり、以下の関係を満たすものとする。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = E_0\phi_i(\mathbf{r}) \quad (i = A, B)$$

ここで、 $V_i(\mathbf{r})$  は原子  $i$  の原子核のつくるポテンシャルであり、 $m$  は電子の質量である。

- (8) この分子における電子の基底状態を単原子の状態の線形和  $\Psi = \phi_A + \alpha\phi_B$  ( $\alpha$  は実数) を用いて近似的に求めてみよう。このとき、ハミルトニアン  $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A + V_B$  のエネルギーの期待値の最小値と最小化する  $\alpha$  を求めよ。ただし、この波動関数  $\Psi$  は規格化されていないことに注意すること。なお、 $\phi_A, \phi_B$  の間には以下の関係が成り立つこととし、 $\approx$  は近似的に等しいことを意味する。

$$\begin{aligned} t &= -\int \phi_A(\mathbf{r})V_B(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = -\int \phi_B(\mathbf{r})V_A(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} > 0 \\ \int \phi_A(\mathbf{r})V_B(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} &= \int \phi_B(\mathbf{r})V_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \approx 0 \\ \int \phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} &\approx 0 \end{aligned}$$

平成 27 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. 単一原子における二電子状態を考えよう。その前提として原子には二種類の軌道があり、エネルギーが低い軌道 G の波動関数を  $\phi_G$ 、エネルギーが高い軌道 E の波動関数を  $\phi_E$  とする ( $\phi_G, \phi_E$  は規格化済み)。電子間相互作用を無視すると二つの電子がともに軌道 G を占める基底状態は  $\phi_G$  の積で表すことができる。次に一つの電子が軌道 G、もう一つの電子が軌道 E を占める励起状態を考える。この励起状態は電子間相互作用がなければスピン自由度に関して縮退している。以下、これに関して答えよ。

- (9) まず二電子のスピン状態を考えよう。電子  $i$  ( $i = 1, 2$ ) のスピン演算子を  $s_i$  とし、その量子化軸 ( $z$ ) 成分  $s_i^z$  の規格化された固有関数を  $\alpha_i, \beta_i$  とすると、以下の関係式が成り立つ。

$$s_i^z \alpha_i = \frac{\hbar}{2} \alpha_i, \quad s_i^z \beta_i = -\frac{\hbar}{2} \beta_i$$

一方、合成スピン演算子  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  の二乗である  $\mathbf{S}^2$  の固有値は、量子数  $S$  ( $S = 0, 1$ ) を用いて  $S(S+1)\hbar^2$  とあらわされる。 $S = 0$  と  $S = 1$  に対応する合成スピン演算子の固有状態を  $\alpha_i, \beta_i$  を用いてすべて答えよ。ただし、導出過程を示す必要はない。

- (10) 次に二電子状態の波動関数  $\Psi$  を考えよう。 $\Psi$  は軌道だけに依存する部分  $\Phi$  とスピンのみに依存する部分  $X$  の積 ( $\Psi = \Phi X$ ) で書けるものとし、電子がフェルミ粒子であることから二電子の交換に対して  $\Psi$  が符号を変えることを要請する。 $X$  が  $\mathbf{S}^2$  の固有状態のとき、量子数  $S = 0$  と  $S = 1$  の違いによって  $\Phi$  の性質がどのように異なるか答えよ。

- (11) 電子間相互作用  $C/r$  ( $r$  は電子間距離、 $C$  は正定数) を導入すると、上で考えた励起状態はスピン自由度に関する縮退が解けて量子数  $S = 0$  と  $S = 1$  を持つエネルギー準位に分裂する。この分裂の幅を以下の  $K, J$  を用いて答えよ。ただし、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  はそれぞれ電子 1, 電子 2 の位置ベクトルであり、励起状態のエネルギーに比べて電子間相互作用は十分に小さいものとする。

$$K = \int |\phi_G(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_E(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{C}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$$

$$J = \int \phi_E^*(\mathbf{r}_1) \phi_G^*(\mathbf{r}_2) \frac{C}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_G(\mathbf{r}_1) \phi_E(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$$

平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) その 1

次の問 I~IV に答えよ。

I. 水素原子のスペクトル線の波数(波長の逆数)は Rydberg の式

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (n < n') \quad (1)$$

で表される。ただし  $n$  および  $n'$  は主量子数,  $R$  は Rydberg 定数であり,  $R = 1.0974 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  である。基底状態の水素原子に波数  $1.0535 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  の光を照射したところ, 光を吸収した。その後, この水素原子は波数  $2.3044 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  の光を放出した。光放出後の水素原子の主量子数を答えよ。

II. 多電子原子の遮蔽効果と有効核電荷の考え方にもとづいて次の問に答えよ。

- (1) O 原子の 1s 軌道と F 原子の 1s 軌道のエネルギーはどちらが低いか, 理由とともに答えよ。  
 (2) 次の二つのイオン化過程に必要なエネルギーはどちらが大きいか, 理由とともに答えよ。



- (3) Ar 原子のイオン化エネルギーと Cl 原子の電子親和力の値はどちらが大きいか, 理由とともに答えよ。

III. 図 1 は  $\text{H}_2\text{O}$  分子の価電子軌道の軌道エネルギーの結合角  $\angle\text{HOH}$  依存性を定性的に表したグラフであり, Walsh ダイアグラムと呼ばれる。

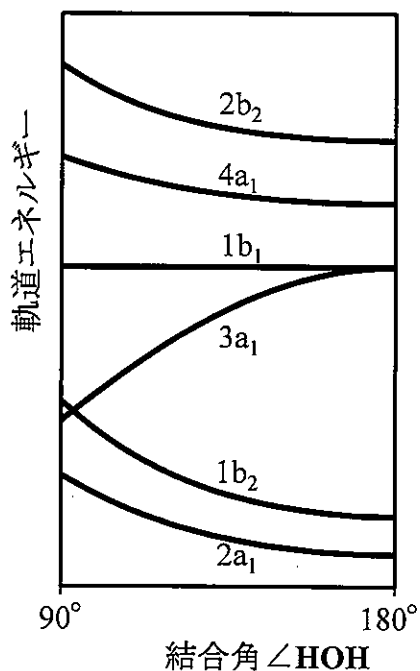


図 1  $\text{H}_2\text{O}$  の Walsh ダイアグラム

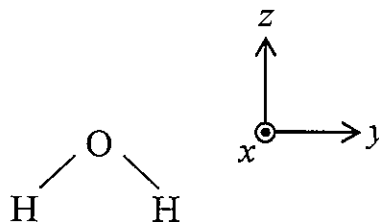


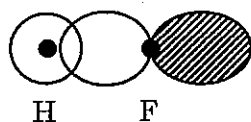
図 2 座標軸の定義

平成 27 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

下の問に答えよ。ただし、図 2 のように、 $\text{H}_2\text{O}$  の分子面に垂直な軸を  $x$  軸、二つの  $\text{OH}$  結合軸の二等分線を  $z$  軸とする。 $\angle\text{HOH} = 180^\circ$  のとき、すなわち直線型  $\text{H}_2\text{O}$  では分子軸が  $y$  軸となる。

- (1) O 原子の基底状態の電子配置を例にならって答えよ。例： $(1s)^2(2s)^1$
- (2)  $\text{H}_2\text{O}$  分子の最高被占軌道(HOMO)は図 1 のどの軌道か答えよ。なお、内殻軌道  $1a_1$  は図 1 に記載されていないことに注意せよ。
- (3) O 原子の  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  軌道のうち一つは  $\text{H}_2\text{O}$  分子の非結合性軌道となる。それはどの  $2p$  軌道か、理由とともに答えよ。
- (4) 問(3)の非結合性軌道は図 1 のどの分子軌道か、理由とともに答えよ。
- (5)  $3a_1$  軌道を原子軌道の線形結合で表したとき、O 原子の  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  軌道のうちどの原子軌道が含まれるか、理由とともに答えよ。
- (6)  $1b_2$  軌道は原子軌道のどのような線形結合で表されるか、屈曲型  $\text{H}_2\text{O}$  の場合について、下図の例にならい、図示せよ。ただし●印は原子核の位置を表す。



例：HF 分子の  $3\sigma$  軌道

- (7) 図 1 の Walsh ダイアグラムは  $\text{BeH}_2$  の分子軌道にも適用できる。Walsh ダイアグラムを用いて、電子基底状態の  $\text{BeH}_2$  分子の結合角  $\angle\text{HBeH}$  を推定し、理由とともに答えよ。

(化学 (1) の問題は次ページに続く)

平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) その 3

IV. 二原子分子の振動・回転に関する下記の問(1)~(6)に答えよ。

ただし、問題文中の  $h$  はプランク定数をあらわす。

- (1) 電子基底状態の  $H_2$  と  $H_2^+$  では、分子振動の振動数が大きいのはどちらか答えよ。その理由を電子配置の観点から説明せよ。
- (2) 電子および振動基底状態における  $H_2$  と  $H_2^+$  の回転定数が大きいのはどちらか答えよ。その理由を電子配置の観点から説明せよ。なお、回転定数は  $\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}$  で表されることを用いてよい。ここで、 $\mu$  は換算質量、 $r$  は平均核間距離である。

分子振動の振動数や回転定数は、赤外吸収スペクトルの計測によって得ることができる。図 1 は 300 K において計測された  $^1H^{35}Cl$  分子の赤外吸収による振動回転スペクトルである。

なお、波数単位での二原子分子の振動回転エネルギー  $\frac{E}{hc}$  は、調和振動・剛体回転近似のもとで次式によってあらわされることを用いてよい。

$$\frac{E}{hc} = \tilde{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) \quad (1)$$

ここで、 $c$  は真空中の光速、 $\tilde{\nu}$  は波数単位での分子振動の振動数、 $v = 0, 1, 2, \dots$  は振動量子数、 $B$  は波数単位での回転定数、 $J = 0, 1, 2, \dots$  は回転量子数である。異なる振動状態における回転定数の違いは無視してよい。

- (3) 赤外吸収による振動スペクトルが観測される分子を次の中から全て選べ。  
 また、選んだ理由を答えよ。  
 $H_2, NO, Cl_2, CO, O_2$

- (4) 二原子分子の  $v = 1, J = 3$  の状態の縮重度を答えよ。

- (5) 図 1 で観測された  $HCl$  分子の吸収線の波数を表 1 に示す。  
 これより、回転定数  $B$  ( $cm^{-1}$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。

- (6) 表 1 から  $HCl$  分子の分子振動の振動数  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) を有効数字 3 桁で求めよ。

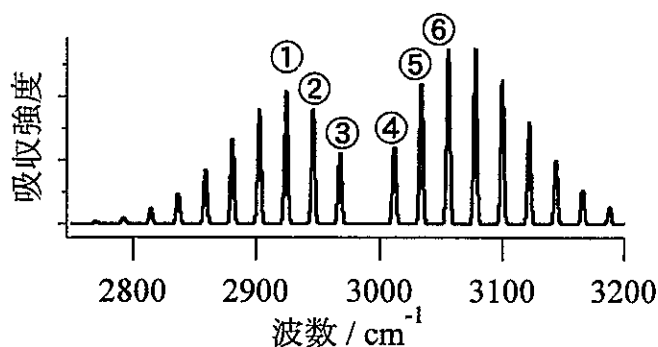


図 1  $HCl$  分子の振動回転スペクトル

表 1  $HCl$  分子の吸収線の波数.  $(v'', J'')$  は遷移前の、 $(v', J')$  は遷移後の振動回転状態をあらわす

ピーク番号	遷移の帰属 $(v', J') \leftarrow (v'', J'')$	波数 / $cm^{-1}$
①	$(1, 2) \leftarrow (0, 3)$	2924
②	$(1, 1) \leftarrow (0, 2)$	2946
③	$(1, 0) \leftarrow (0, 1)$	2968
④	$(1, 1) \leftarrow (0, 0)$	3012
⑤	$(1, 2) \leftarrow (0, 1)$	3034
⑥	$(1, 3) \leftarrow (0, 2)$	3056

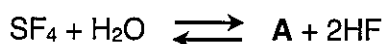
平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) その 1

以下の問 I から IV に答えよ。

I.  $\text{SF}_4$ に関する以下の問(1)から(3)に答えよ。なお、非共有電子対があれば、構造中に「 $\cdot\cdot$ 」として示せ。

- (1)  $\text{SF}_4$ の分子構造を VSEPR モデルから推定し、その理由も簡潔に説明せよ。
- (2)  $\text{SF}_4$  はフッ化テトラメチルアンモニウムとの反応ではルイス酸として働く。この反応で生成するイオン複合体のうちアニオン種について、立体構造を VSEPR モデルにより推定せよ。
- (3)  $\text{SF}_4$ が水と反応するときの反応式を以下に示す。生成物 **A** の立体構造を VSEPR モデルにより推定せよ。



II. 図1に示す正八面体型六配位の錯体 $\text{ML}_6$ に関する以下の問(1)から(6)に答えよ。

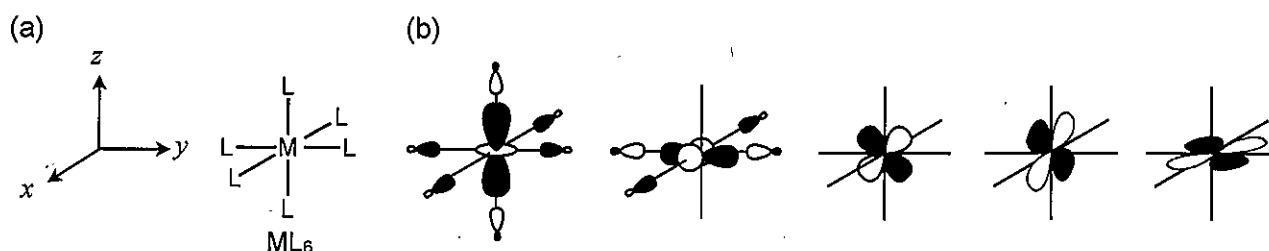


図1. (a) 正八面体型 $\text{ML}_6$ 錯体の構造, (b)  $\text{ML}_6$ 錯体のd軌道の性質の強い分子軌道の模式図

- (1) 結晶場理論によると、5つのd軌道は二重縮重の $e_g$ 軌道と三重縮重の $t_{2g}$ 軌道に分裂する。5つのd軌道はそれぞれ $e_g$ および $t_{2g}$ 軌道のいずれに属するか答えよ。
- (2)  $e_g$ 軌道が $t_{2g}$ 軌道に比べエネルギー準位が高い理由を結晶場理論から簡潔に説明せよ。
- (3)  $e_g$ 軌道と $t_{2g}$ 軌道の分裂幅を $\Delta_0$ とする。表1に示す元素(M)の $\text{M}^{2+}$ イオンの正八面体型錯体について結晶場安定化エネルギーの絶対値を求め、図2に示すグラフを解答欄に作りプロットせよ。なお、高スピン型と低スピン型をとりうる正八面体型錯体については、いずれも高スピン型であるとする。

表1. 元素とその族番号

族番号	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
元素 (M)	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

平成 27 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

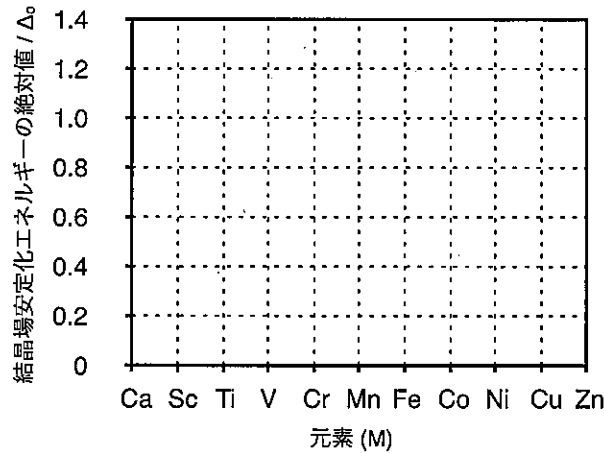


図2. 正八面体型M(II)錯体における結晶場安定化エネルギーの絶対値

- (4) 表1のM<sup>2+</sup>イオンの一部について水和エンタルピーの絶対値を図3に示す. Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>を比較すると, 水和エンタルピーの絶対値は周期表で右に行く程大きい. この理由を以下に示す語句を使って簡潔に説明せよ. 【語句: イオン半径, 有効核電荷】

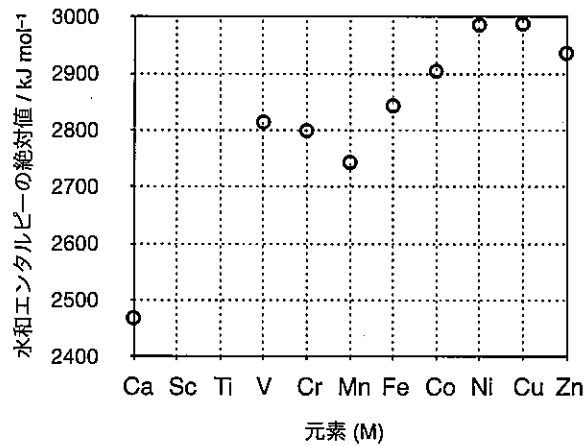


図3. M<sup>2+</sup>イオンの水和エンタルピーの絶対値

- (5) 図3でV<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>イオンを比較すると, 周期表で右に行く程水和エンタルピーの絶対値が小さい. 問(3)で作成した図をもとに, この理由を簡潔に説明せよ.
- (6) 問(5)の理由について, 分子軌道論からも説明できる. 図1(b)にML<sub>6</sub>錯体についてd軌道の性質の強い分子軌道を示す. これをもとに, 以下の文章の空欄aからeにあてはまる最も適切な語句を以下に示す語群から選び答えよ. ただし, LはMとσ性の相互作用のみをする配位子とする.

【語句: s, p, d, f, 結合性, 反結合性, 非結合性, イオン性, 共有結合性, 等しく, 長く, 短く, 多く, 少なく】

分子軌道論によると, 結晶場理論におけるt<sub>2g</sub>軌道とe<sub>g</sub>軌道はそれぞれ  軌道と  軌道に相当する. V<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の順に  軌道に充填される電子の数が  なるため, 金属-配位子結合の結合長はV<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>の順に  なり, このため水和エンタルピーの絶対値はこの順に小さくなる.

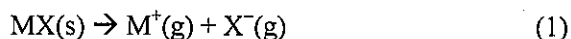


平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) その 3

III. イオン性結晶に関する以下の問(1)から(3)に答えよ。

イオン性結晶の格子エンタルピー  $H_L$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) は、式(1)に示す、結晶が解離して気体の陽イオンと陰イオンを生成する反応のエンタルピー変化を指す。



$H_L$  は格子の生成を含む熱力学サイクル (Born-Haber サイクル) を用いて算出される。

- (1) フッ化リチウム (LiF), ヨウ化カリウム (KI), 酸化カルシウム (CaO) はいずれも塩化ナトリウム型構造をとるイオン性結晶であり,  $H_L$  の値は  $\text{KI} < \text{LiF} < \text{CaO}$  の順に増加する。イオン性結晶の構成イオンを点電荷とみなす構造モデルにもとづき, これらの値の序列の理由を簡潔に説明せよ。
- (2) 塩化カリウム (KCl) の  $H_L$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を表 1 に示すデータと Born-Haber サイクルを用いて計算せよ。

表 1. 反応のエンタルピー変化

	エンタルピー変化 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
K(s)の昇華: $\text{K(s)} \rightarrow \text{K(g)}$	+89
K(g)のイオン化: $\text{K(g)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	+425
$\text{Cl}_2(\text{g})$ の解離: $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$	+244
Cl(g)への電子の付加: $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-355
KCl(s)の生成: $\text{K(s)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KCl(s)}$	-438

- (3) 問(1)で考えた構造モデルにもとづくと, KCl が一価イオン  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  により構成されるよりも, 二価イオン  $\text{K}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{2-}$  により構成される方が, イオン間に働く静電相互作用が強くなるため, 格子エンタルピーは大きくなると考えられる。しかし実際には KCl は  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  により構成されることはない。この理由を以下に示す語句を使って簡潔に説明せよ。【語句: イオン化エンタルピー, 格子エンタルピー】

平成 27 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 4

IV. 酸化還元に関する以下の問(1)(2)に答えよ.

ある電池の起電力  $E_{\text{cell}}$  と Gibbs エネルギー変化  $\Delta G$  の間には, 以下の式(1)が成立する.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (1)$$

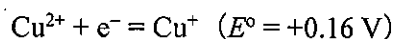
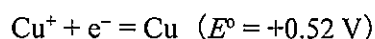
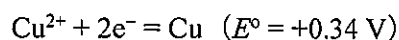
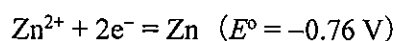
電極反応における還元電位  $E$  について, 反応温度と濃度の依存性を示す, 以下の式(2) (ネルンストの式) が成立する.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2)$$

式(1)(2)について,  $n$  は反応に関与する電子の量論,  $a_{\text{ox}}$ ,  $a_{\text{red}}$  は反応式において酸化体, 還元体の活量である.  $E^\circ$  は標準状態 (298 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa) における標準還元電位である.

計算に必要であれば, 以下の物理定数や関係式を用いよ.

ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ , 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln a = 2.30 \log_{10} a$



(1) 次のような電池を作製した. 多孔質隔壁を挟んで, 片側に硫酸亜鉛水溶液 ( $\text{ZnSO}_4 \text{ aq}$ ) と亜鉛板を入れ, もう片側に硫酸銅水溶液 ( $\text{CuSO}_4 \text{ aq}$ ) と銅板を入れ, 亜鉛板と銅板を導線で結んだ. 以下の(a)から(c)に答えよ. (b)(c)の計算は有効数字 2 桁で答えよ.

(a) この電池の反応式を示せ.

(b)  $\text{ZnSO}_4 \text{ aq}$  および  $\text{CuSO}_4 \text{ aq}$  の活量が 1 のとき, 標準状態における起電力  $E_{\text{cell}}$  (V) と Gibbs エネルギー変化  $\Delta G$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を計算せよ.

(c)  $\text{ZnSO}_4 \text{ aq}$  の活量が 1,  $\text{CuSO}_4 \text{ aq}$  の活量が  $10^{-4}$  のとき, 標準状態における起電力  $E_{\text{cell}}$  (V) と Gibbs エネルギー変化  $\Delta G$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を計算せよ.

(2) 標準状態において式(3)は自発的に進行するか. その根拠も示せ.



平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

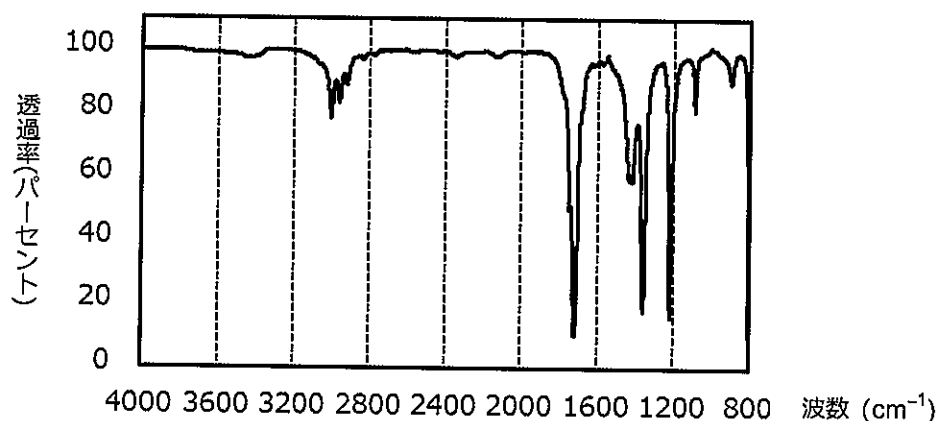
第 8 問 化学 (3) その 1

次の問 I~IV に答えよ。

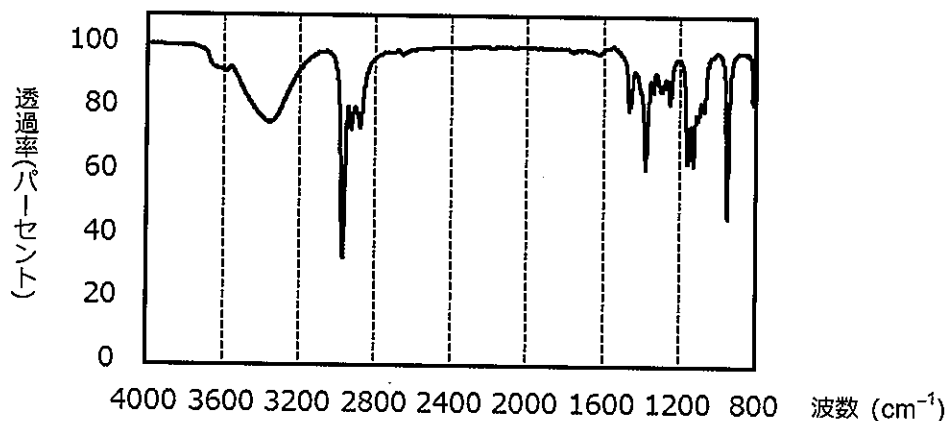
I.  $C_3H_6O$  の分子式をもつ化合物 A に化学操作 X を施して、化合物 B を合成した。次に化合物 B に化学操作 Y を施して化合物 C を合成した。化合物 A, B および C の赤外吸収スペクトルを図 1 に、化合物 C の  $^1H$ -NMR スペクトルを図 2 に示す。問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 化合物 A の分子構造を描け。
- (2) 化学操作 X に必要な試薬と、この時の化合物 A から B への反応式を書け。
- (3) 化合物 C の分子構造を描け。また、そう判断した理由も述べよ。
- (4) 化学操作 Y に必要な試薬と、この時の化合物 B から C への反応式を書け。

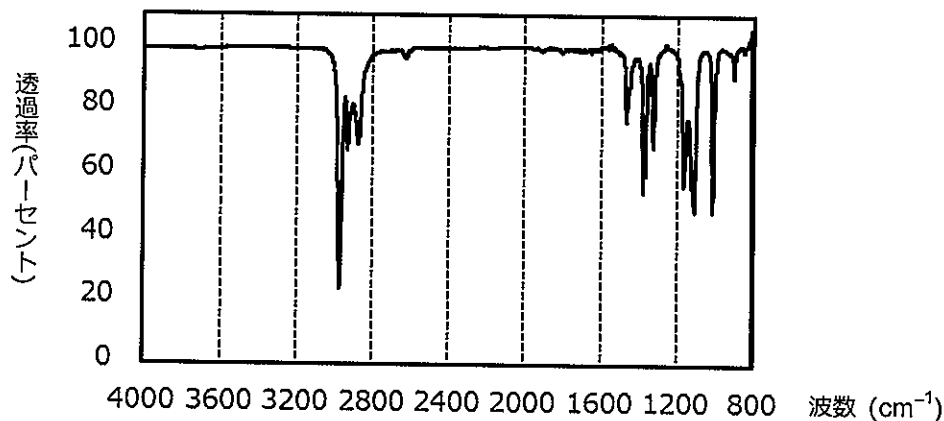
図 1 A



B



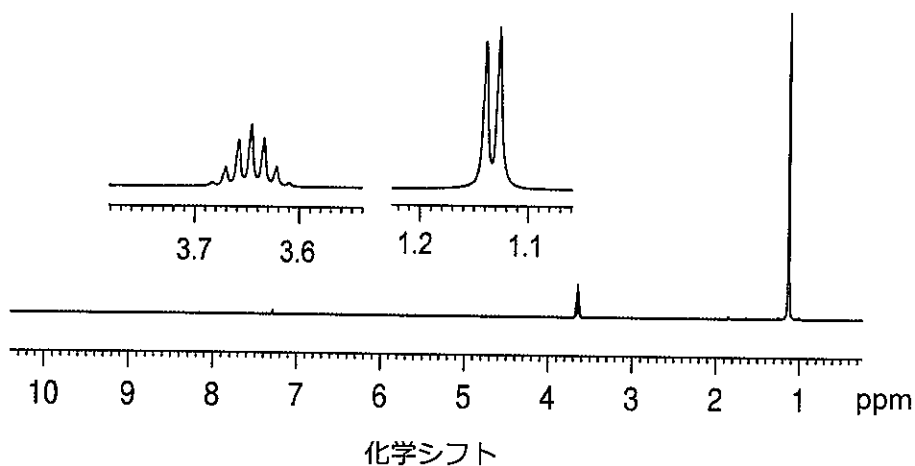
C



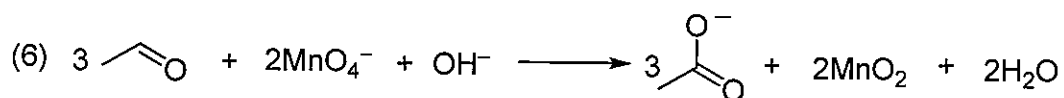
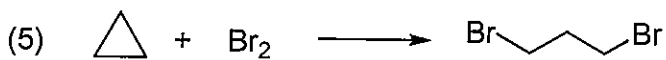
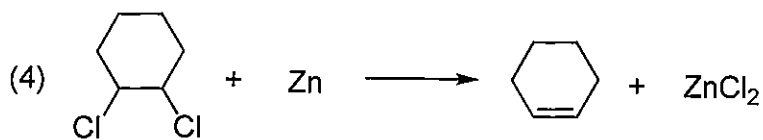
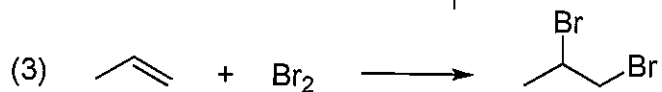
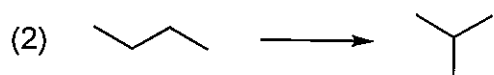
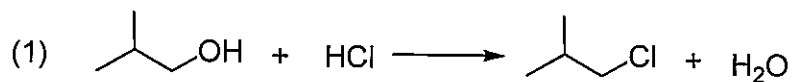
平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 2

図 2 C



II. 次の(1)から(6)の反応は、①置換反応、②付加反応、③脱離反応、④転位反応、⑤酸化・還元反応、のいずれに分類されるか。なお、複数の反応が含まれる場合は、全て示すこと。

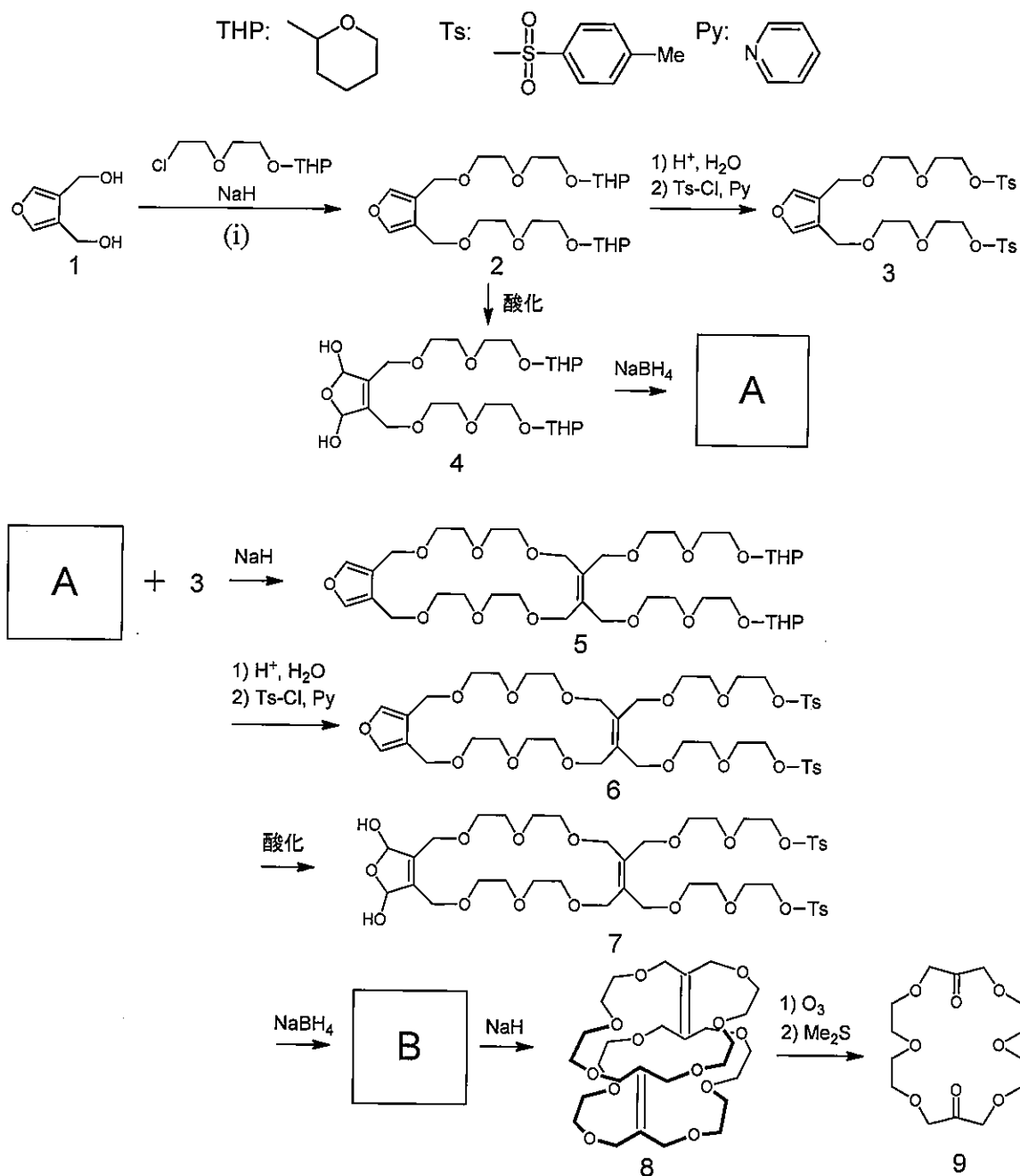


平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 3

Ⅲ. 円筒型ポリエーテルおよび大員環化合物の合成経路を次に示す。以下の問(1)~(5)に答えよ。

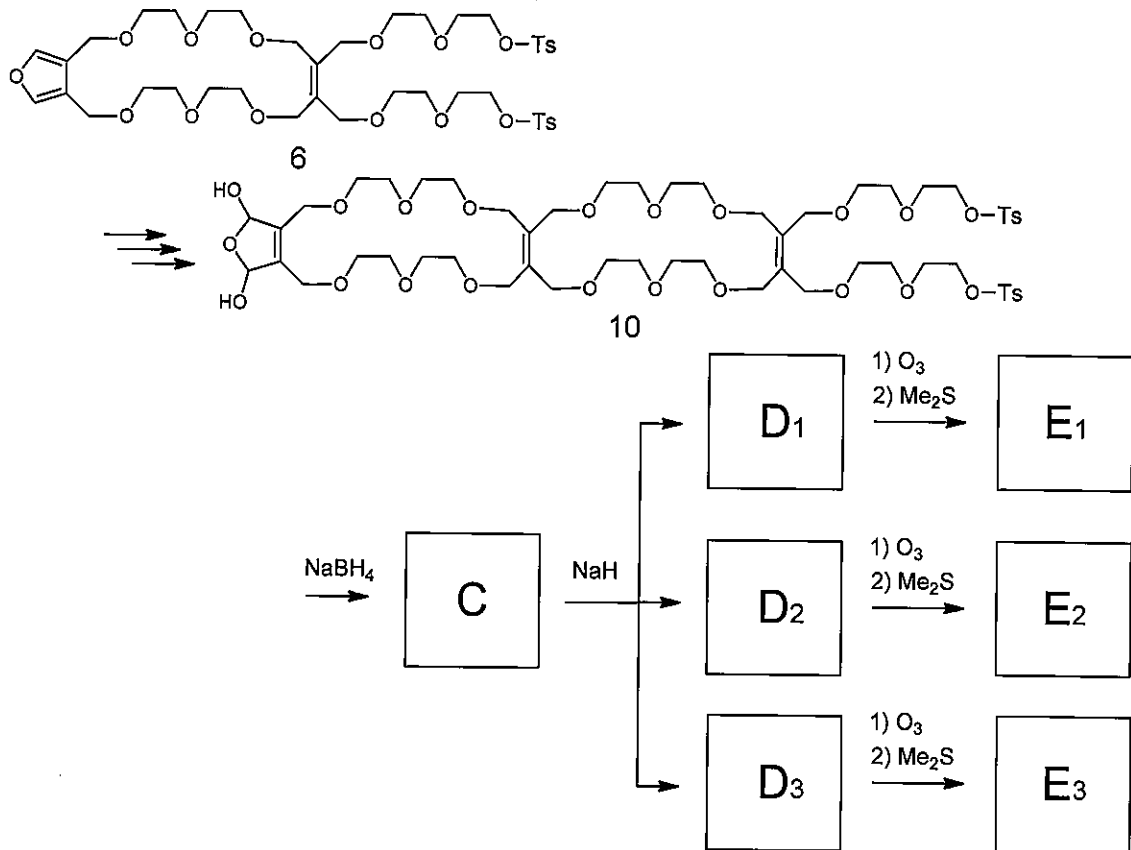
- (1) 反応(i)の機構を説明せよ。
- (2) 化合物A, Bの構造式をそれぞれ示せ。
- (3) 化合物Bから8を合成する際, 反応液中のBが分子間よりも分子内で反応するように, Bの濃度を極めて小さくする。この理由を反応速度論の観点から説明せよ。



平成 27 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

- (4) 化合物 **C** の分子内反応により、分子式  $C_{42}H_{72}O_{18}$  の 3 種の立体異性体 **D**<sub>1</sub>, **D**<sub>2</sub>, **D**<sub>3</sub> が生じる。**D**<sub>1</sub>, **D**<sub>2</sub> は鏡像関係にあり、**D**<sub>3</sub> はアキラルである。不斉炭素原子が含まれないにもかかわらず、**D**<sub>1</sub>, **D**<sub>2</sub> が鏡像関係となる理由を説明せよ。
- (5) **D**<sub>1</sub>, **D**<sub>2</sub>, **D**<sub>3</sub> それぞれにオゾンとジメチルスルフィドを作用させ大員環化合物 **E**<sub>1</sub>, **E**<sub>2</sub>, **E**<sub>3</sub> を得る。反応は完全に進行するものとして、**E**<sub>1</sub>, **E**<sub>2</sub>, **E**<sub>3</sub> の分子式をそれぞれ書け。

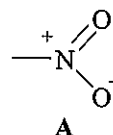


平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 5

IV. ニトロ基-NO<sub>2</sub>が炭素原子に結合した化合物をニトロ化合物という。-NO<sub>2</sub>は強い電子求引性置換基であり、有機化合物に特異な性質を与える場合が多い。ニトロ化合物の構造と性質に関する以下の問(1)~(4)に答えよ。

(1) ニトロ基のルイス構造は A のように書くことができる(非共有電子対は省略してある)。しかし、ニトロ基の 2 個の酸素原子は等価であることが知られており、この意味で A はニトロ基の構造を正しく表していない。ニトロ基の構造を、共鳴の考え方を用いて正しく表記せよ。



(2) ニトロ基は大きな極性をもつので、一般にニトロ化合物の双極子モーメントは大きい。

(a) 解答用紙にニトロ基のルイス構造 A を書き、この置換基の正味の双極子モーメントの方向を矢印で示せ。但し、双極子モーメントの方向は、正から負の方向に向かう十字のついた矢印  $\rightarrow$  によって表すものとする。

(b) ニトロ基の  $\pi$  軌道は、窒素原子と 2 個の酸素原子の 2p 軌道の線形結合で表すことができる。表 1 にヒュッケル近似によって求めたニトロ基の  $\pi$  軌道エネルギーと原子軌道の係数分布を示した。この結果に基づいて、ニトロ基の窒素原子上の電荷  $q_N$ 、および 2 個の酸素原子上の電荷  $q_{O_1}$ 、 $q_{O_2}$  をそれぞれ求めよ。解答が得られる過程も示すこと。但し、原子 X 上の電荷  $q_X$  をつぎのように定義する。

$$q_X = (\text{原子Xが}\pi\text{軌道に供与する電子の数}) - (\text{原子X上の}\pi\text{電子密度})$$

表 1 ニトロ基の  $\pi$  分子軌道

分子軌道	エネルギー*	原子軌道の係数		
		O <sub>1</sub>	N	O <sub>2</sub>
$\Psi_1$	$\alpha + 2.6\beta$	0.37	0.85	0.37
$\Psi_2$	$\alpha + \beta$	0.71	0.00	-0.71
$\Psi_3$	$\alpha + 0.4\beta$	-0.60	0.52	-0.60

\*  $\alpha$  は炭素原子のクーロン積分、 $\beta$  は炭素原子間の共鳴積分であり、 $\alpha < 0, \beta < 0$  である。

(3) ニトロメタン CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (B) の pK<sub>a</sub> は 10.2 であり、B は比較的酸性が強い化合物である。

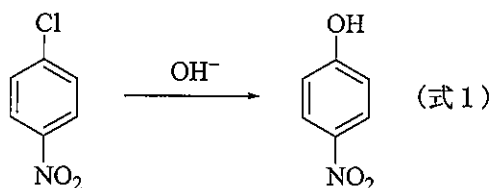
(a) B の酸性が強い理由を、B の脱プロトン化によって生成するアニオンの構造に基づいて説明せよ。

(b) B の水酸化カリウム溶液とベンズアルデヒド C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO を反応させたところ、分子式 C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> をもつ化合物 C が得られた。C の構造式を示せ (ニトロ基が存在する場合には -NO<sub>2</sub> と表記してよい)。また、C の生成機構を説明せよ。

平成 27 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

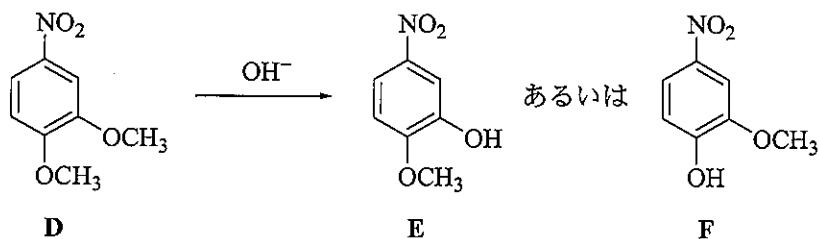
(4) 一般にベンゼン環に置換したハロゲン原子やアルコキシ基の求核置換反応は起こりにくいですが、ベンゼン環にニトロ基を導入するとその反応性は著しく増大する。たとえば、4-クロロニトロベンゼンを水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  と反応させると、4-ニトロフェノールが得られる (式 1)。



この反応は反応中間体を経由する二段階反応であり、反応中間体が生成する段階が律速段階であることが知られている。

(a) 式 1 の反応における反応中間体の構造式を、その構造に最も寄与する共鳴構造で表せ。

(b) 3,4-ジメトキシニトロベンゼン(D)と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  との反応では、メトキシ基の置換反応が進行するが、2 個のメトキシ基には著しい反応性の差が観測される。おもに生成する化合物は E と F のうちどちらか。判断した理由とともに述べよ。





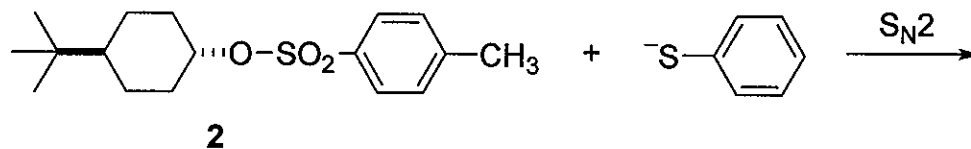
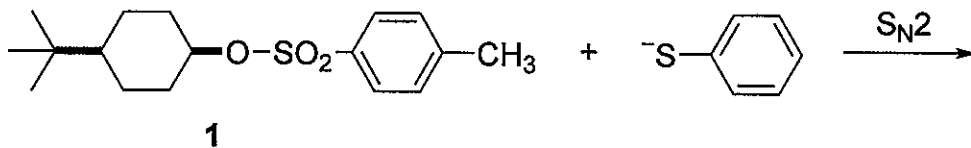
平成 27 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

第 9 問 化学 (4) その 1

以下の問 I と II に答えよ。

I. シクロヘキサン  $C_6H_{12}$  とその置換体に関する以下の問に答えよ。

- (1) シクロヘキサンの最安定配座を、立体構造がわかるように、C-H 結合も省略せずに図示せよ。
- (2) メチルシクロヘキサンは 2 種類の配座異性体の平衡混合物として存在する。それらの立体構造を図示し、どちらが安定であるかを理由とともに記せ。理由の説明には、ニューマン投影式を用いよ。
- (3) (2) の配座平衡の平衡定数  $K$  を、配座異性体間の標準生成 Gibbs エネルギーの差  $\Delta G^\circ$ 、温度  $T$ 、および気体定数  $R$  を含む式で表せ。そのうえで、温度が低下すると、配座平衡はどちらの異性体に偏るかを示せ。
- (4) 1,3-ジメチルシクロヘキサンには、ジアステレオマーの関係にある 2 種類の異性体が存在し、その一方はキラル、他方はアキラルである。両異性体を構造式で示すとともに、キラル、アキラルの別を示せ。
- (5) シクロヘキサン置換体 **1** と **2** が、それぞれチオフェノレートイオン  $PhS^-$  と  $S_N2$  反応をした場合、予想される生成物を構造式で示せ。また、**1** と **2** とでは、どちらの反応が速く進行すると考えられるか、理由とともに記せ。



平成 27 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. 白金の二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  に関する以下の問(1)~(8)に答えよ。配位子  $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$  は 2 つの P を配位原子とする二座配位子で、それぞれの P が異なる Pt に配位している。それぞれの Pt は平面 4 配位構造をとり、4 つの  $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$  の P から配位を受け、図 1 に示す二核の構造が形成されている。なお、白金は原子番号 78, 6 周期, 10 族の元素である。

- (1) 配位子  $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$  のルイス構造を書け。非共有電子対, 形式電荷も省略せずに示すこと。
- (2) 二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  を  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  とモデル化し, その分子軌道 (MO) を考察する。はじめに, 図 2 に示す単核の平面 4 配位構造の錯体  $\text{PtP}_4^{2-}$  について考える。白金の 5d 軌道のうち, 配位子と  $\sigma$  結合を作りうるものはどれか。d 軌道の名称 ( $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$  等) で答えよ。また,  $\pi$  結合を作りうるものはどれか。図 3 に d 軌道の形状を示すので参考にせよ。

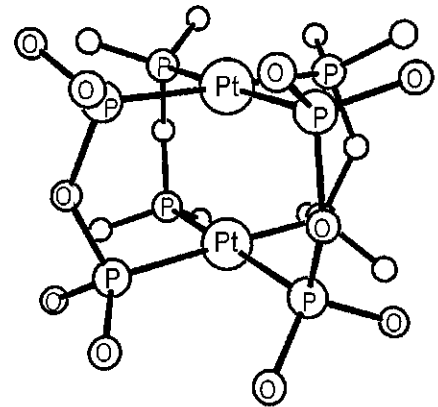


図 1  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  の構造 (H 原子は省いてある)

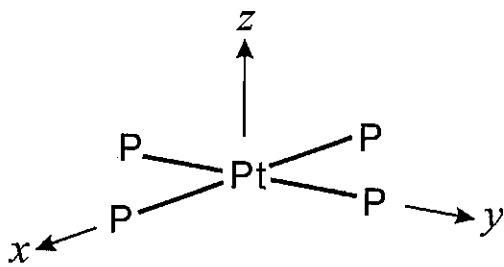


図 2  $\text{PtP}_4^{2-}$  の平面 4 配位構造

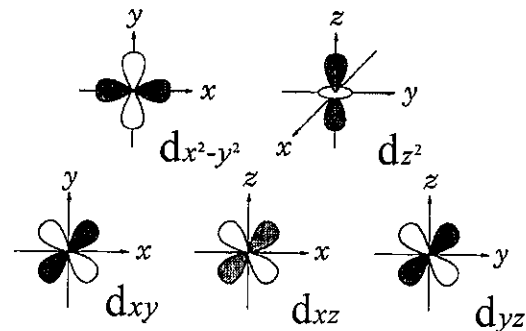


図 3 d 軌道の形状

(3) 図 4 に, 単核の平面 4 配位錯体  $\text{PtP}_4^{2-}$  の HOMO, LUMO 付近の MO ( $\Psi_1 \sim \Psi_5$ ) の簡略化したエネルギーダイアグラムを示す。  $\Psi_4$  の形成には白金の  $5d_{z^2}$  と  $6s$  軌道が,  $\Psi_5$  の形成には  $6p_z$  軌道が大きく寄与している。  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$  の形成には白金の  $5d$  軌道が大きく寄与しているが, それぞれについて, その  $5d$  軌道の名称を, 軌道の対称性を考慮して答えよ。なお,  $5d_{x^2-y^2}$  軌道が主体となってできる MO のエネルギー準位はこのダイアグラムの範囲外にある。

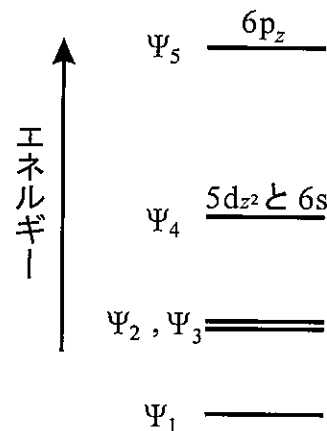


図 4 平面 4 配位錯体  $\text{PtP}_4^{2-}$  の MO のエネルギーダイアグラム

平成 27 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

- (4) 単核の平面 4 配位錯体  $\text{PtP}_4^{2-}$  を  $z$  軸方向に 2 つ積み重ねて二核錯体  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  を作る. 図 5 の中央部は, 2 つの  $\text{PtP}_4^{2-}$  の MO を組み合わせて作った  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  の MO の HOMO, LUMO 付近のエネルギーダイアグラムである. この MO には, 2 つの  $\text{Pt}^{2+}$  の 5d 電子のみが配置される. 図 5 の  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  の MO を答案用紙に書き写し, そこに, スピン状態がわかるように  $\uparrow$  および  $\downarrow$  の記号で,  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  の基底状態における電子の配置を書き入れよ.

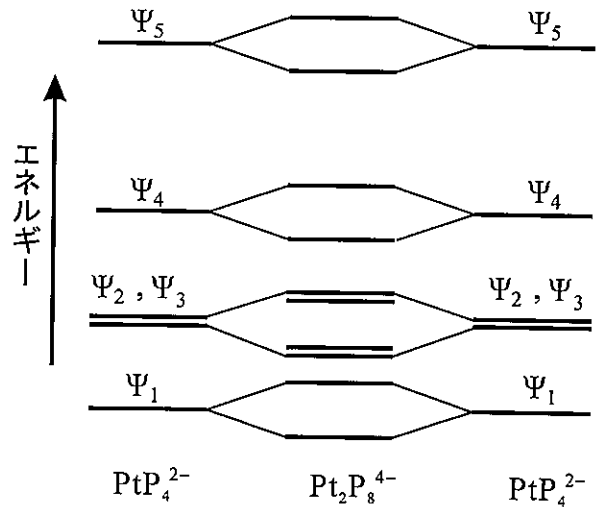


図 5 平面 4 配位錯体  $\text{PtP}_4^{2-}$  と二核錯体  $\text{Pt}_2\text{P}_8^{4-}$  の MO のエネルギーダイアグラム

- (5) 二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  は光を吸収すると発光する. 光吸収と発光について述べた下の文章の [a]~[m]に入る適切な語を, 次に示す語群の中から選べ. 同じ語を繰り返し使ってもかまわない.

語群

van der Waals 相互作用 疎水性相互作用 スピン・軌道相互作用 アゴスチック相互作用  
 リン光 ケイ光 一重項 三重項 許容 禁制

一般に, 閉殻分子のスピン状態は, 電子基底状態では [a] をとるが, 励起状態では [a] の他に [b] もとり得る. 状態間の遷移には許容遷移と禁制遷移があり, スピンに関しては, 異なるスピン多重度間の遷移は [c], 同じスピン多重度間の遷移は [d] である. 従って, 基底状態分子の光吸収による電子遷移で生じる励起状態は, 許容遷移で生じる [e] となる. 一方, [f] 状態と [g] 状態間の遷移は, 本来は禁制であるが, [h] があると禁制が解ける. この相互作用は有機分子では小さいが, 原子番号の大きな元素を含む金属錯体では大きい. したがって, 金属錯体では, 光吸収による電子遷移によって [i] の励起状態が生じやすい. 一般にスピン多重度のみ異なる同じ電子配置の励起状態においては, [j] 状態のエネルギー準位は [k] 状態よりも低い.

励起状態から基底状態への遷移には, 発光を伴わない無輻射遷移と, 発光を伴う輻射遷移がある. そして, その発光には, 励起一重項状態からの発光である [l] と, 励起三重項状態からの発光である [m] とがある.

平成 27 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

- (6) 二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  の吸収スペクトルは、波長 368 nm と 452 nm に吸収極大を示す。極大波長 368 nm の吸収は強いが (モル吸光係数  $\epsilon = 33500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、452 nm の吸収は非常に弱い ( $\epsilon = 120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。これらの光吸収は、いずれも HOMO から LUMO への一電子遷移による。452 nm の光を吸収して生じる励起状態の電子配置として考えられるものを、問(4)と同様にスピン状態がわかるように記せ。
- (7) 二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  の 2 つの Pt 間の結合性について、基底状態と、波長 368 nm の光を吸収して生じる励起状態とで比較し説明せよ。
- (8) 二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  は波長 368 nm の光を吸収すると波長 403 nm と 515 nm を極大とする発光を示す。また、波長 452 nm の光を吸収すると波長 515 nm を極大とする発光を示す。なぜ、これらの発光の波長が吸光の波長よりも長波長となるかを、図 6 を答案用紙に書き写し、そこに励起状態のポテンシャル曲線を書き加えて説明せよ。

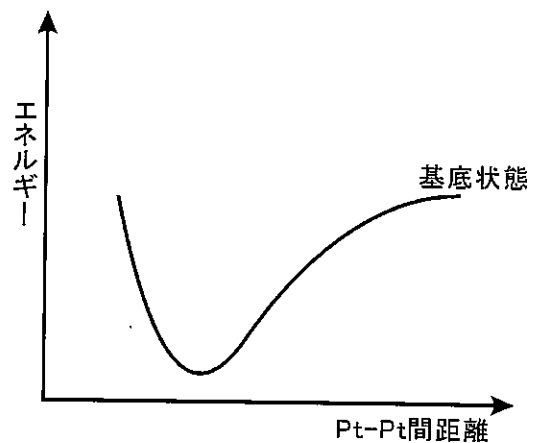


図 6 Pt-Pt 間距離とポテンシャルの関係

平成 27 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)

I. 大腸菌は、細胞表面に生えた複数のべん毛を利用し、水中を遊泳する。その遊泳運動のパターンをモデル化して、図 1 のように「ラン」と呼ばれる直進運動と「タンブリング」と呼ばれるランダムな方向転換の組み合わせとして考えよう。

(1) 定常環境中に置かれたある個体が、時刻  $t = 0$  でタンブリングを終え、ランを始めたとする。タンブリング頻度  $\lambda$  は一定とし、短いタイムステップ  $\tau$  のあいだにタンブリングを起こす確率は常に  $\lambda\tau$  ( $\ll 1$ ) とする。時刻  $t = n\tau$  ( $n$  は自然数) において、初めてタンブリングが発生する確率  $q(t)$  を求めたい。 $n$  を消去して、 $q(t)$  を  $\lambda, t, \tau$  で表せ。

(2) 上で求めた  $q(t)$  を利用し、 $t$  を固定したまま  $f(t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{q(t)}{\tau}$  を計算せよ。タンブリング間隔時間の確率分布  $f(t)$  が指数分布になることを示せ。

(3)  $f(t)$  の期待値と標準偏差を答えよ。

(4) 定常環境中に置かれた多数の個体を観察し、タンブリング間隔時間の頻度分布を測定したところ、図 2 の結果を得た。このグラフからタンブリング頻度  $\lambda$  の概算値を求めよ。ただし、観察容器の大きさや個体間の相互作用は無視でき、全ての個体は常に同じタンブリング頻度  $\lambda$  に従って確率的にタンブリングを起こしていると仮定してよい。計算では  $\log_e 10 \approx 2.3$  を用いてよい。グラフからどのように値を読んだか明記すること。

(5) 環境中に含まれる物質 A の濃度を上げると、大腸菌のタンブリング頻度は一過的に低下し、逆に物質 A の濃度を下げると、タンブリング頻度が一過的に上昇したとする。この結果を踏まえ、もし環境中に物質 A の一方向の単調な濃度勾配があるとき、大腸菌の個体集団は全体として、どの方向へ移動していくと考えられるか、理由とともに答えよ。また、この物質 A は、誘因物質と忌避物質のいずれだと考えられるか。

平成 27 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)

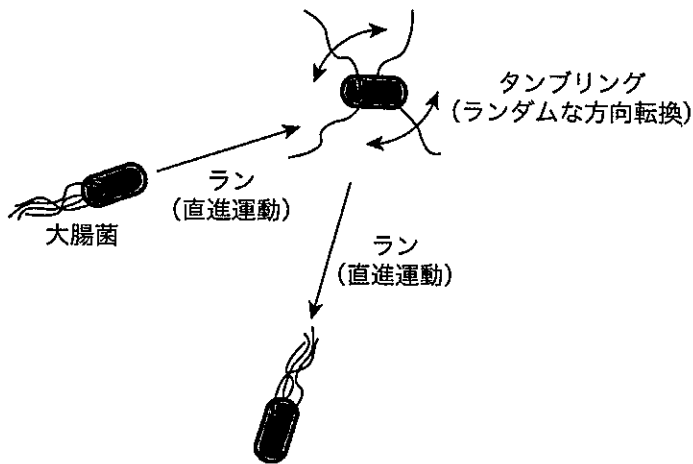


図 1

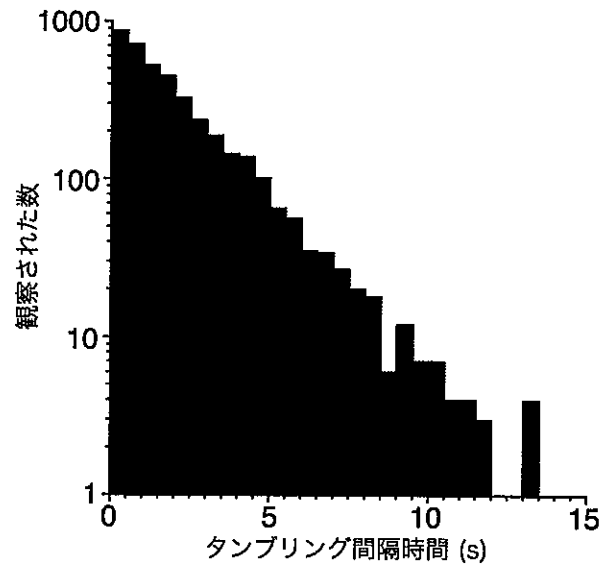


図 2

II. 神経伝達について、以下の問いに答えよ。

- (1) ニューロンの軸索に髄鞘 (ミエリン鞘) がある場合と無い場合では、活動電位の伝導速度が異なることが知られている。なぜ髄鞘がないと伝導に時間がかかるのかを、イオンチャネルの電気的性質から説明せよ。
- (2) 髄鞘のないニューロンで軸索の中途を電気刺激した時、活動電位は細胞体に対してどの方向に伝導するか。また、脳内のニューロンの場合は活動電位がどの方向に伝導するかを述べ、その違いの原因を説明せよ。
- (3) ラモン・イ・カハールは、さまざまな神経組織標本を光学顕微鏡で観察しただけで、情報がどの方向に伝達されるかを見抜いた。それは、どのような推論に基づくものだったかを想像して説明せよ。

平成 27 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)

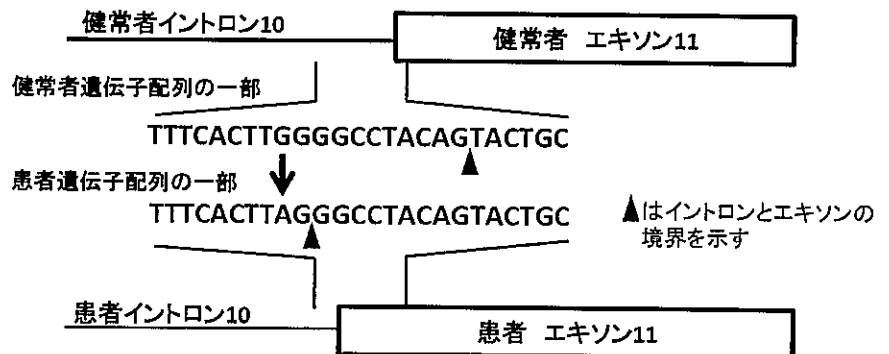
以下の文を読み、以下の問 I - VII に答えよ。

フェニルアラニンに関する代謝の異常で引き起こされるフェニルケトン尿症 (略して PKU) というヒトの病気がある。フェニルアラニンからチロシンが生じる反応に関与する酵素 (フェニルアラニンヒドロキシラーゼ : PAH) の遺伝子に突然変異がおこって引き起こされる。PAH は主に肝臓で機能するが、PAH がはたらかないとフェニルアラニンが別の反応系にまわって副産物が合成され、その蓄積が脳の発達に悪影響を与えるために病気になるとされる。PKU の患者は世界中で知られるが、地域によって原因となる遺伝子変異として異なる型のものが発見される。ある研究者が南ヨーロッパでみられる PKU 患者の PAH 遺伝子の配列を調べた。その結果、配列の一箇所で通常 G のところが A に変化していた (図中矢印)。次にこの PAH 遺伝子のイントロン-エキソン構造を明らかとする解析を行った。患者の肝臓の中に存在する PAH タンパク質を検出したところ、患者でも健常者と同レベル量のタンパク質が検出されたが、この患者 (ホモ接合体とする) の肝臓で PAH 酵素活性は検出されなかった。

問 I フェニルアラニンとチロシンの構造を書け。

問 II 患者から細胞の提供を受けたあと、この患者の PAH 遺伝子配列中のイントロン領域とエキソン領域を決定する実験を考案し、用いる手法と手順を簡潔に説明せよ。ヒトゲノム配列情報は公開されており、それを利用できるものとする。

問 III この患者の PAH mRNA の配列を調べた結果、図で示すようにイントロン 10 とエキソン 11 との境界が変化していることがわかった。なぜ遺伝子配列上一箇所の G から A への変化で、このようなイントロンとエキソンの境界の違いが生まれたかを説明せよ。



問 IV イントロン 10 とエキソン 11 との境界が変わった結果、この患者の肝臓で発現する PAH タンパク質の一次配列がどのようになるかを述べよ。

問 V 特異的に PAH タンパク質の量を検出するために応用可能な技術の名前一つと、その実験技術を応用する際に研究者が独自に用意すべき物とを合わせて記せ。

問 VI この患者の肝臓にある PAH タンパク質の量と酵素活性を結びつける説明をせよ。

問 VII 健常者の PAH タンパク質の立体構造が明らかとなり、エキソン 11 部分のアミノ酸配列はこの酵素の触媒活性部位の周辺に位置することがわかった。問 IV と問 VI での回答を結びつける説明をせよ。

平成 27 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 感情が認知において果たす役割について論じなさい。

B 17世紀に発明された顕微鏡は、その後、生物について何をどのように明らかにしていたか、歴史的に説明しなさい。



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 科学の対象は、人間の関心から独立にその本質によって区別される状態や事物、過程などのタイプ（自然種 natural kinds）であるとする考え方がある。この考え方について自由に論じなさい。

B 遺伝子診断・検査が起こしうる社会的・倫理的問題について論じなさい。

平成 27 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 20世紀前半に相対性理論や量子力学が登場し、力学に代わって物質に関する科学の基礎理論となった。ここでは科学において何らかの断絶が生じていたと考えるべきであろうか、それとも両者を通じて継続しているものがあると考えられるべきであろうか、或いはその両方がいずれも正しいのであろうか。科学史的観点から論じなさい。

B 科学研究における不正行為とは何であり、それはどのような点で不正とみなされるのか。過去に起こった出来事を挙げながら、そこに含まれる倫理的問題について論じなさい。

平成 27 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P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からPまでの文章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) カテゴリー錯誤
- (B) 人格の同一性
- (C) 無知のヴェール
- (D) 現象学的還元
- (E) コペルニクスの転回
- (F) 保存(preservation)と保全(conservation)
- (G) 生権力
- (H) 王立協会
- (I) 高木兼寛
- (J) Union of Concerned Scientists (憂慮する科学者同盟)
- (K) Nicolaus Steno
- (L) 天工開物

(M)

L. Wittgenstein, *Philosophische Untersuchungen* (1953)

(N)

Voltaire, *Lettres philosophiques* (1734)

(O)

«ДАРВИНИЗМ», *Словарь иностранных слов, вошедших в состав русского языка.* Павленков Ф. (1907)

(P)

伏尔泰著、梁守锵译:《风俗论》(1995)

# 草稿用紙

# 草稿用紙

草稿用紙