

**平成21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20年8月26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24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. 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。
7. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
8. 本冊子、解答用紙及び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
第3問 物理学（2）	4
第4問 物理学（3）	5 ~ 6
第5問 物理学（4）	7 ~ 8
第6問 化学（1）	9
第7問 化学（2）	10 ~ 11
第8問 化学（3）	12 ~ 13
第9問 化学（4）	14 ~ 19
第10問 生物学	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

平成 21 年度 修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

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)

V を $2n$ 次元複素ベクトル空間、 Q を V 上の 1 次変換で $Q^2 = 0$ を満たすものとする。 Q の核を $\text{Ker } Q = \{v \mid Qv = 0, v \in V\}$ と書く。

- (1) $\text{Ker } Q$ の次元を r とし、その一つの基底を $\{e_1, e_2, \dots, e_r\}$ とする。これに $2n - r$ 個のベクトル $\{f_1, f_2, \dots, f_{2n-r}\}$ を加え、 $\{e_1, \dots, e_r, f_1, \dots, f_{2n-r}\}$ が V の基底をなすようにしたとする。このとき $2n - r$ 個のベクトル $\{Qf_i\}$ は互いに一次独立であることを示せ。
- (2) 一般に $n \leq r$ であることを示せ。
- (3) $QR + RQ = 1$ を満たす一次変換 R が存在する場合、 $n = r$ であることを示せ。
- (4) $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ を、次の形で与えられるパウリ行列とする。

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

また q_1, q_2, q_3 を、全ては 0 でない複素数で $\sum_{i=1}^3 q_i^2 = 0$ を満たすものとし、 $Q = \sum_{i=1}^3 q_i \sigma_i$ とおく。行列 Q のランクを求めよ。

- (5) 前問の行列 $\{\sigma_i\}_{i=1,2,3}$ に 2×2 の単位行列 $\sigma_4 \equiv 1$ を加えた組を $\{\sigma_m\}_{m=1,2,3,4}$ と書く。任意の 2×2 行列 A, B に対して、その内積を $(A, B) \equiv \frac{1}{2} \text{Tr}(A^\dagger B)$ (ただし Tr は行列のトレースを表し、 A^\dagger はエルミート共役を表す) で定義すると、 $\{\sigma_m\}$ が正規直交系をなすことを示せ。
- (6) 前問の結果を利用して、次の恒等式を導け。

$$\delta_{\alpha_1 \alpha_2} \delta_{\alpha_3 \alpha_4} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 (\sigma_m)_{\alpha_1 \alpha_4} (\sigma_m)_{\alpha_3 \alpha_2}.$$

平成 21 年度 修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第 1 問 数学 その 2

B (選択問題)

関係式

$$z = (1 + z)^3 w$$

を満たす変数 z, w について以下の問いに答えよ。

- (1) w を z の関数 $w(z)$ と考えたときに $z = 0$ におけるベキ級数展開

$w(z) = z + \sum_{n \geq 2} a_n z^n$ の係数 a_2, a_3 を求めよ。また a_n の一般式を与える。

z は w の関数 $z = z(w)$ と考えると三つの分枝を持つ。そのうち一つは $\lim_{w \rightarrow 0} z(w)w^{-1} = 1$ を満たし、残りの二つの分枝 $z(w)$ は $w \rightarrow 0$ のとき発散する。

- (2) $\lim_{w \rightarrow 0} z(w)w^{-1} = 1$ を満たす分枝の $w = 0$ におけるベキ級数展開

$$z(w) = w + \sum_{n \geq 2} b_n w^n$$

の係数 b_2, b_3, b_4 を求めよ。

- (3) 留数定理から、係数 b_n は $w = 0$ の十分近傍を反時計回りに一周する積分により

$$b_n = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z(w)}{w^{n+1}} dw \quad (n \geq 2)$$

と表される。ただし $z(w)$ は (2) で選んだ分枝とする。変数変換 $dw = \frac{dz}{dz} dz$ を用いて z 平面上で積分を実行し、 b_n を求めよ。

- (4) (2) のベキ級数 $z(w) = w + \sum_{n \geq 2} b_n w^n$ の収束半径は $\frac{4}{27}$ であることを示せ。

- (5) w が $\frac{4}{27}$ に近い実数値をとるとき、 z の 3 次方程式 $z = (1 + z)^3 w$ はどのような解を持つか。 $w < \frac{4}{27}$, $w = \frac{4}{27}$, $w > \frac{4}{27}$ のそれぞれの場合について簡単に述べよ。

- (6) $w \rightarrow 0$ で発散する z の二つの分枝は、 $w = 0$ の近傍で以下のように振舞う。

$$z(w) = w^{-\alpha}(1 + cw^\beta + o(w^\beta)), \quad z(w) = -w^{-\alpha}(1 - cw^\beta + o(w^\beta)) \quad (\alpha > 0, \beta > 0).$$

定数 α, β, c の値を求めよ。ただし $o(w^\beta)$ は $\lim_{w \rightarrow 0} w^{-\beta} o(w^\beta) = 0$ となる様な高次の項を表す。

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第 2 問 物理学 (1)

弱い外部静電場中にある原子が示す分極を、以下に説明する簡略化されたモデルを用いて量子力学によって調べよう。原子中の電荷分布、すなわち原子核の正電荷と電子分布による負電荷を、外部電場との相互作用に関して正負電荷それぞれごとの平均座標としての中心位置だけに着目して 2 個の点電荷 $q, -q$ ($q > 0$) で置き換える近似を採用する。簡単のため、これら正負電荷中心の運動を外部電場の方向に沿った 1 次元上 (x-軸) で議論できるものとし、それぞれの x-座標を x_0, x_1 とする。外部電場がゼロのとき、原子の定常状態における正電荷と負電荷の中心座標の期待値は一致し、 $x_0 = x_1$ が成り立つ。実際には、ゼロ点振動により正負電荷中心間の相対距離は、この期待値の周りに揺らいでいる。これを取り入れるため、正負電荷分布によるポテンシャルエネルギーを $k(x_0 - x_1)^2/2$ で近似する。 k は原子によって決まる正定数である。

これらの前提のもとでは、外部電場の影響を考慮した原子のハミルトニアンを

$$H = \frac{1}{2M}p_0^2 + \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{k}{2}(x_0 - x_1)^2 + q(\phi(x_0) - \phi(x_1))$$

と仮定できる。 p_0, p_1 はそれぞれ座標 x_0, x_1 に対応する運動量演算子、 M, m は正電荷および負電荷の全質量、 $\phi(x)$ は x-軸方向を向いた外部電場に対応する電位である。振動数 ν の 1 次元調和振動子のゼロ点エネルギーが、プランク定数を h として $h\nu/2$ であることを用いてよい。

- (1) 外部電場がゼロのとき ($\phi(x) = 0$)、原子の重心系における基底状態のエネルギーを与えよ。
- (2) x-軸向きの外部電場が座標によらない定数 E に等しいときに、原子の重心系の基底状態における相対座標 $x_r = x_0 - x_1$ の期待値とエネルギー固有値を与えよ。
- (3) 次に、外部電場が x-軸上の正方向に十分遠方の位置 $x = R$ にある外部点電荷 Q によって作り出されているとする。この外部点電荷の質量は原子に比べて十分重く、外部点電荷は静止しているとみなせる。このときのハミルトニアンのポテンシャル部分を、 X を原子の重心座標としたとき $R - X \gg |x_r|$ が成りたつものとして $x_r/(R - X)$ に関するテイラー展開の 2 次までの近似で表せ。
- (4) 弱い外部電場の影響による原子全体としての運動は、相対運動に比べてゆっくりしているので、 X を固定して先に相対運動を解くのがよい近似になる。そこで、設問 (3) のハミルトニアンを、原子の重心運動だけを表す部分 $H_1(X, P)$ と相対座標を含む部分 $H_2(x_r, p_r, X)$ に分けて $H = H_1(X, P) + H_2(x_r, p_r, X)$ と分解したときの相対運動ハミルトニアン $H_2(x_r, p_r, X)$ の基底状態エネルギーを与えよ。 p_r, P はそれぞれ x_r, X に対応する運動量演算子である。
- (5) 前問 (4)に基づき、原子の重心に働く力を求めよ。この力は、 $R - X$ が大きいとき 2 種類の異なる項から成っている形に表せる。それぞれの起源と定性的な特徴を論ぜよ。

平成 21 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)

I., II. の両方に答えよ。

I. 十分大きな体積 V の領域にスピン 0 の相互作用しないボース粒子が閉じ込められている。この系のグランドカノニカル分布における熱力学ポテンシャル Ω は、温度 T 、化学ポテンシャル μ 、一粒子状態密度 $D(\epsilon)$ とボルツマン定数 k_B を用いて次のように与えられる：

$$\Omega = k_B T \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \ln(1 - \exp[-(\epsilon - \mu)/k_B T]).$$

以下では $D(\epsilon)$ が

$$D(\epsilon) = \begin{cases} VD_0, & \epsilon \geq 0, \quad (D_0 \text{ は定数}), \\ 0, & \epsilon < 0, \end{cases}$$

で与えられるとし (図 1 参照)、問い合わせに答えよ。

- (1) 全粒子数 N が $N = -\partial\Omega/\partial\mu$ で与えられることを用いて、化学ポテンシャル μ が

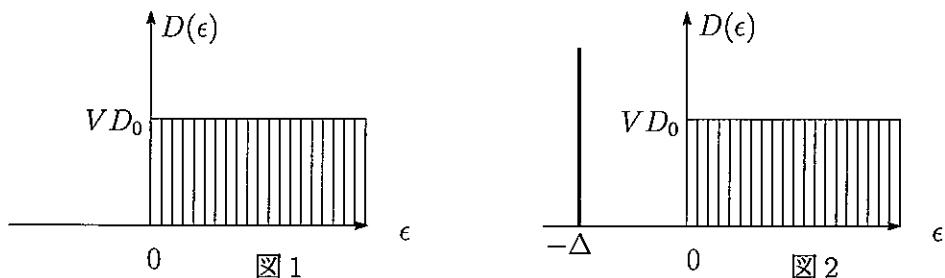
$$\mu = k_B T \ln[1 - \exp[-N/(VD_0 k_B T)]] \quad (\text{A})$$

と表されることを示せ。

- (2) μ の温度依存性をグラフに描け。また低温領域と高温領域における μ の温度依存性の特徴を述べよ。

II. I で扱った系 (以下系 1 と呼ぶ) にさらに $\epsilon = -\Delta$ ($\Delta > 0$) の一粒子状態がひとつ加わった系 (以下系 2 と呼ぶ) を考える (図 2 参照)。全粒子数 N は一定であるとする。系 2 では有限温度においてボース凝縮が起きることを以下示そう。

- (1) ボース凝縮とは何か説明せよ。
 (2) 絶対零度における μ の値 μ_0 を求めよ。
 (3) ボース凝縮温度 T_c 以下の温度では μ は温度によらず一定値 μ_0 を取る。一方、系 1 における化学ポテンシャルの表式 (A) は T_c 以上の系 2 でも成り立つ。これらのことと II(2) の結果を用いて、系 2 では $T_c > 0$ であることを示せ。
 (4) Δ を大きくしたとき、 T_c が上がるか、下がるか答えよ。また $\Delta \rightarrow 0$ のとき T_c はどのような値に近づくか答えよ。



平成 21 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）

電荷 $\pm q$ を持つ 2 種類の荷電粒子からできたプラズマを考える。それぞれの荷電粒子の数と質量 m は等しく、プラズマは全体として電気的に中性であるとする。温度 T でプラズマが熱平衡状態にあるとき、プラズマは局所的にも中性となり、運動量 p を持つそれぞれの荷電粒子はマクスウェル・ボルツマン分布、

$$f_0(p) = \frac{n_0}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p^2}{2mk_B T}\right] \quad (\text{A})$$

に従って空間的に一様に分布する。ここで、 k_B はボルツマン定数で、規格化因子は、式 (A) の運動量積分がそれぞれの荷電粒子の密度 n_0 と等しくなる様にとった。以下の問いに答えよ。

- (1) 座標の原点 ($r = 0$) に正のテスト電荷 q_0 を置くと、その周りでプラズマの分極が起こり十分遠方でテスト電荷は遮蔽される。プラズマ中の荷電粒子の新しい平衡分布 $f_{\pm}(p, r)$ は、テスト電荷の周りにできる静電ポテンシャルを $\phi(r)$ とすると、

$$f_{\pm}(p, r) = f_0(p) \exp\left[-\frac{V_{\pm}(r)}{k_B T}\right]$$

となる。ここで $V_{\pm}(r) = \pm q\phi(r)$ は荷電粒子のポテンシャル・エネルギーである。 $q\phi/k_B T$ の大きさが 1 より十分小さいとしてその幕で展開し、その 1 次までの近似で、プラズマ中に分極によって生じる誘導電荷密度

$$\delta\rho(r) = \int d^3p [qf_+(p, r) - qf_-(p, r)]$$

を計算せよ。

- (2) 前問の結果を用いて、電荷密度 $\rho(r)$ の作る静電ポテンシャルにたいするポアソンの方程式

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0}$$

から、 $\phi(r)$ が微分方程式

$$\nabla^2\phi - \kappa^2\phi = -\frac{q_0}{\epsilon_0}\delta(r)$$

をみたすことを示し、 $\kappa (> 0)$ の値を求めよ。ここで、 ϵ_0 は電気定数（真空の誘電率）である。また、この微分方程式の $r \rightarrow \infty$ で有限な解が $\phi(r) = q_0 e^{-\kappa r} / (4\pi\epsilon_0 r)$ となることを用いて、 r が大きいところでの電場の強さ E の振る舞いを、同じ電荷が真空中で作る電場と比較して説明せよ。

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第 4 問 物理学 (3) (その 2)

- (3) 次に、式 (A) の分布を持つ平衡状態のプラズマに外部電場をかけたとき、プラズマ中に誘起される荷電粒子の集団運動を考える。簡単のため、プラズマ粒子は、最初、空間的に一様に分布していると考える。電場 $E(r)$ がかかると、荷電粒子はローレンツ力によって加速され、荷電粒子の運動量分布は時間的に変化する。ある時刻 t 、位置 r におけるプラズマ中のそれぞれの粒子の運動量分布を $f_{\pm}(p, r, t)$ とすると、十分短い時間 Δt 後の運動量分布は、粒子の速度 $v = p/m$ での自由運動による位置の変化 $\Delta r = v\Delta t$ と、それぞれの粒子に働く電場のローレンツ力 $F_{\pm} = \pm qE(r)$ による運動量の変化 $\Delta p = \pm qE(r)\Delta t$ を用いて、時刻 t における分布と

$$f_{\pm}(p, r, t + \Delta t) = f_{\pm}(p \mp qE(r)\Delta t, r - v\Delta t, t) \simeq f_{\pm}(p \mp qE(r)\Delta t, r, t)$$

という関係をみたす。ここで、位置の変化 Δr による運動量分布の変化はゆるやかで無視できるとし、2 粒子衝突による運動量変化も無視した。この両辺を Δt が小さいとして展開し、 $f_{\pm}(p, r, t)$ の時間微分 $\partial f_{\pm}/\partial t$ を運動量勾配 $\nabla_p f_{\pm} = (\frac{\partial f_{\pm}}{\partial p_x}, \frac{\partial f_{\pm}}{\partial p_y}, \frac{\partial f_{\pm}}{\partial p_z})$ を用いて表せ。

- (4) 今、プラズマ中のそれぞれの荷電粒子の運動量分布が平衡分布 (A) から

$$f_{\pm}(p, r, t) = f_0(p) + \delta f_{\pm}(p, r, t)$$

と変化したとする。前問で求めた関係式を使って、 $\delta f_{\pm}(p, r, t)$ の時間についての偏微分を $f_0(p)$ と $E(r)$ を用いて表せ。プラズマ中の電場の強さは小さく、その 1 次の効果まで考慮せよ。その結果を用いて、プラズマ中に誘導される電流密度

$$j(r, t) = q \int dp (v f_+(p, r, t) - v f_-(p, r, t))$$

の時間微分 $\partial j/\partial t$ が電場 E に比例することを示し、その比例係数を求めよ。必要であれば、次の積分公式を用いてよい。

$$\int d^3p p_i p_j e^{-\frac{p^2}{\alpha}} = \frac{1}{2} \pi^{3/2} \alpha^{5/2} \delta_{ij}$$

- (5) 連続の方程式(電荷の保存則),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot j = 0$$

とガウスの法則,

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

を用いて ρ が調和振動子型の微分方程式を満たすことを示し、その固有振動数 ω_P を求めよ。

平成 21 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)

I., II. の両方に解答せよ。

I. 以下の文章は実験指導書(架空)の記述である。これを読み次ページの設問に答えよ。

実験 マイクロ波を使った宇宙の温度測定

測定の原理

周波数 $v \sim v + dv$ 間の黒体輻射のエネルギー密度は $\frac{hv}{\exp[hv/k_B T] - 1} \cdot \frac{8\pi v^2 dv}{c^3}$ と表すことができる。ここで T は輻射体の絶対温度(K), h はプランク定数($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), k_B はボルツマン定数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), c は真空中の光速度($3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)である。また④マイクロ波領域では $hv \ll k_B T$ なので、この式は $k_B T \cdot \frac{8\pi v^2 dv}{c^3}$ と近似できる。

したがって、輻射体から放出される⑤ある周波数のマイクロ波強度と輻射体の温度とは比例関係にある。このことよりマイクロ波強度を測定すれば、そのマイクロ波を発する輻射体の温度を見積もることができる。

測定法

測定する輻射エネルギーは微弱なため感度の高い測定が要求される。たとえば⑥マイクロ波領域ではパラボラアンテナや超低雑音の FET 高周波増幅器が必要となる。これらの装置を一から作り上げるのは困難だが、衛星放送(12 GHz 帯)受信用の市販されている装置は安価な上に高性能であるため、十分に利用可能である。⑦この装置からの信号出力 V_{out} と輻射体の温度 T との関係は、 $V_{\text{out}} = aT + b$ という線形関係にある。しかし、この係数 a, b を理論式から計算により求めるのは困難であるため、通常は実験的に求める(測定系の較正)。較正により係数 a, b を決定した後、宇宙の温度測定を行う。

測定値の補正について

この装置では、宇宙のマイクロ波背景輻射のように、パラボラアンテナが均一な輻射体を一様に捉えているときには輻射体の温度を正しく見積もることができる。しかし、⑧太陽のように、見かけ上の大きさ(視直径)とパラボラアンテナの角度分解能が異なる場合は、測定値に補正を加えなければ正しい温度を見積もることはできない。

平成 21 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 2)

- (1) 下線部①の $h\nu \ll k_B T$ という近似が妥当であるためには、測定対象の温度にはどのような条件が必要か答えよ。なお測定に用いるマイクロ波の周波数は 12 GHz とする。
- (2) 下線部②で記述されている、マイクロ波領域の高感度な測定にパラボラアンテナが用いられる理由を述べよ。
- (3) 測定の原理では $V_{\text{out}} \propto T$ つまり $V_{\text{out}} = aT$ と記述されているが(下線部③)，下線部④では $V_{\text{out}} = aT + b$ となっている。この係数 b がなぜ必要なのか答えよ。
- (4) 下線部④の $V_{\text{out}} = aT + b$ の係数 a , b を実験的に決定する手法を考え、記述せよ。
- (5) 下線部⑤にあるように、太陽の表面温度を見積もる際に行わなければならない補正について具体的に議論せよ。なお太陽の視直径は 0.5 度、パラボラアンテナの角度分解能は 2 度とする。

II. 以下に挙げる 3 つの物理量の中から 2 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。さらに、③測定の不確かさについて、それをもたらす主要な原因とその機構についても論じよ。なお、解答の際には、I. で挙げた実験指導書(架空)の記述を参考にしてよい。

ただし、”重力加速度計”を使えば重力加速度を直読できるが、それを答えとするならば、その計測器の測定原理にまで言及して説明すること。電源、電圧計、オシロスコープなどの汎用機器・計測器や、レンズ、バネなどの汎用器具類を使う場合は、その原理にまで言及する必要はない。

- (1) 地表における重力加速度 g
- (2) 空気の屈折率 n
- (3) 野球の投手が投げる球の速さ v

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第 6 問 化学(1)

化学反応や分子構造を考える際、以下の（1）－（4）の概念や量が重要な役割を果たすことが知られており、化学的基礎用語として良く使われる。

- (1) 電気陰性度
- (2) 立体反発
- (3) 共鳴構造と非局在化エネルギー
- (4) フロンティア軌道相互作用

これらの項目のそれぞれについて、次の問い合わせに答えよ。

- (ア) その化学的内容を、5 行以内で説明せよ。
- (イ) これらの量や概念が背景に持っている量子論的な意味と成立根拠を、分子軌道法などを使って説明せよ。ただし、電気陰性度については、マリケンの電気陰性度に限定して考えよ。

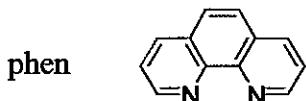
解答は、(1) - (ア), (1) - (イ), (2) - (ア), などと分けて答えよ。全 8 問。

平成 21 年度修士課程入学試験問題

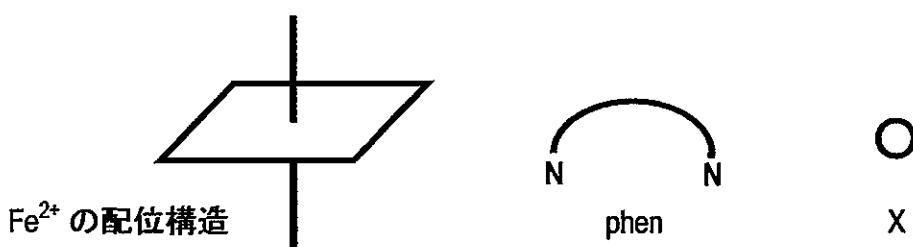
相関基礎科学系 専門科目

第 7 問 化学（2）その 1

2 値の鉄(Fe^{2+})の 1,10-フェナントロリン錯体の立体構造、安定性、磁気特性等に関する以下の問 1~10 に答えよ。1,10-フェナントロリン(phen と略記)は下に示す構造を持ち、二座のキレート配位子として働く。また、以下では、単座配位子(1 値の陰イオン)を X で表し、すべての場合で Fe^{2+} は八面体 6 配位構造をとる。



- [$\text{FeX}_4(\text{phen})_2$]²⁻、トランス形 [$\text{FeX}_2(\text{phen})_2$]、シス形 [$\text{FeX}_2(\text{phen})_2$]、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の 4 種の錯体を考える。これらに光学異性がある場合、その異性体を図示せよ。なお、作図にあたっては、 Fe^{2+} の八面体 6 配位構造、phen、X をそれぞれ次のように略記せよ。



- 現実には、 $[\text{FeX}_2(\text{phen})_2]$ のトランス形構造は非常に形成しにくい。その理由を立体構造の観点より説明せよ。

以下では、 $[\text{FeX}_2(\text{phen})_2]$ 錯体の電子配置と安定性について考察する。

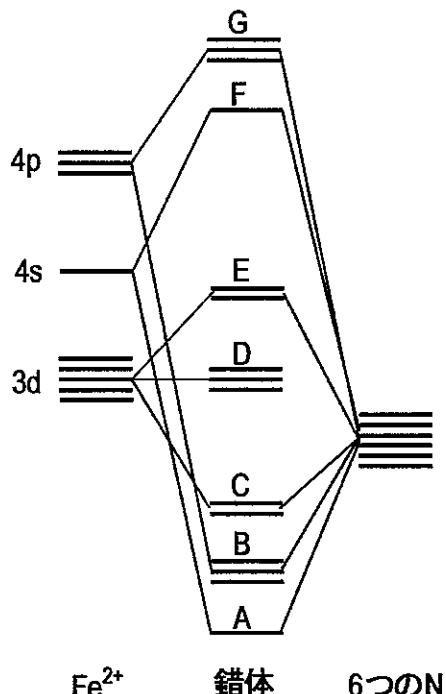
- Fe は 3d 軌道に電子をもつ遷移元素である。3d 軌道を図で示せ。なお、x, y, z 軸の座標軸と、軌道の名称も記すこと。
- 八面体 6 配位構造の結晶場により分裂した d 軌道のエネルギー準位を図示せよ。各エネルギー準位には軌道の名称を記すこと。
- 下に分光化学系列を示す。分光化学系列について説明するとともに、 $[\text{FeCl}_2(\text{phen})_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ のどちらの d 軌道のエネルギー分裂幅が大きいか、分光化学系列に基づいて答えよ。
分光化学系列: $\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{phen} < \text{CN}^-$
- $[\text{FeCl}_2(\text{phen})_2]$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ では磁性が異なっており、それぞれ常磁性、反磁性のどちらかである。解答用紙に、問 4 で作ったエネルギー準位図と同一のものを 2 つ書き、そこに各錯体における電子配置を書き込め。電子は矢印で記し、 спинの向きも明示すること。また、そのような電子配置をとる理由も記すこと。Fe の原子番号は 26 である。
- $[\text{FeCl}_2(\text{phen})_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ のそれぞれの結晶場の安定化エネルギーを、d 軌道のエネルギー分裂幅を Δ として計算せよ。

平成 21 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

分光化学系列の中ほどに位置する NCS^- (N で配位) を单座配位子とする $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ では、低温では反磁性、高温では常磁性、と磁性が温度に応じて変化する現象が見られる。また、この磁性の変化に伴い、 Fe^{2+} と配位原子 N 間の結合距離も顕著に変化する。この $\text{Fe}-\text{N}$ 結合距離の変化の要因について、 σ 結合形成に関与する分子軌道より考察する。図 1 には、 Fe^{2+} 自由イオンの $3d$, $4s$, $4p$ の各軌道、6 つの配位原子 N の孤立電子対の軌道、および、それらから形成される錯体の分子軌道のエネルギー準位を示してある。

図 1



8. 問 4 で考えた分裂した d 軌道は、図 1 の分子軌道 A～G のどれに対応するか答えよ。
9. 図 1 の分子軌道 A～G を解答用紙に書き写し、そこに反磁性状態における電子配置を書き込め。電子は矢印で記し、 спинの向きも明示すること。
10. 常磁性、反磁性状態のどちらの状態において、 $\text{Fe}-\text{N}$ 結合距離が長いか、分子軌道の結合性、反結合性、非結合性の性格を考慮して、理由とともに答えよ。

平成 21 年度修士課程入学試験問題

相關基礎科学系 専門科目

第 8 問 化学 (3) その 1

カルボニル化合物と第一級アミンを反応させると、炭素 - 窒素二重結合をもつ化合物が得られる。この化合物はイミン、あるいはこの反応を最初に報告した H. Schiff (1834 ~ 1915) の名を付してシップ塩基とよばれている。イミン生成反応は、カルボニル化合物の基本的な反応のひとつであるとともに、生体内においてはアミノ酸の代謝に重要な役割を担い、また様々な機能性物質の合成反応としても有用である。イミン生成反応と、この反応によって得られる化合物の性質に関する以下の問 1 ~ 3 に答えよ。

1. 一般にイミン生成反応は、カルボニル化合物 $R^1R^2C=O$ に対する第一級アミン R^3NH_2 の求核付加反応による反応中間物質 (A) の生成とその脱水の二段階の過程を経て、可逆的に進行する (式 1)。



(1) 式 1 における A の構造式を書け。

(2) A の生成過程は H^+ の存在下で加速するが、酸性が強すぎると逆に反応速度は低下する。A の生成過程がこのような H^+ 濃度依存性を示す理由を説明せよ。

(3) ベンズアルデヒド $C_6H_5CH=O$ とアニリン $C_6H_5NH_2$ の反応における A の生成速度は、それぞれの芳香環上に置換基を導入すると著しく変化する。

- (a) アニリンとの反応において、ベンズアルデヒドの *p* 位にメトキシ基を導入すると A の生成速度は増大するか、減少するか。理由とともに記せ。
 (b) ベンズアルデヒドとの反応において、アニリンの *p* 位にメトキシ基を導入すると A の生成速度は増大するか、減少するか。理由とともに記せ。

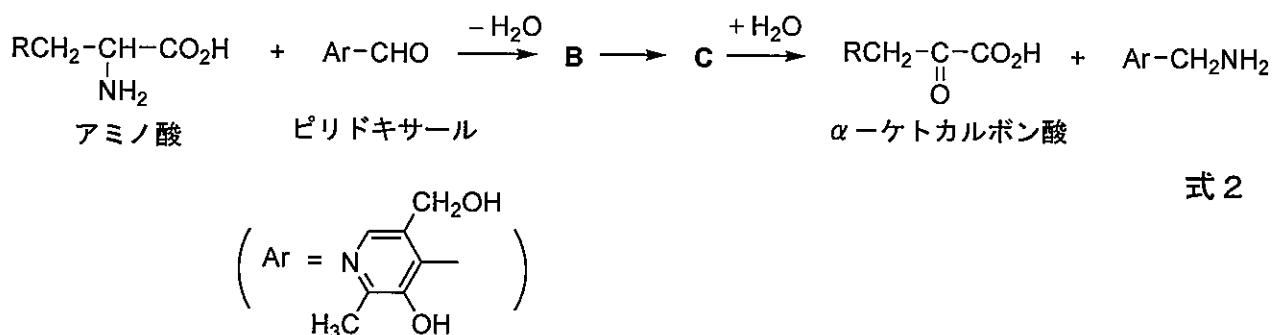
(4) A の脱水過程も酸によって触媒される。酸 H^+ の存在下、A の脱水によってイミンが生成する反応の機構を書け。

(第 8 問 化学 (3) その 2 に続く)

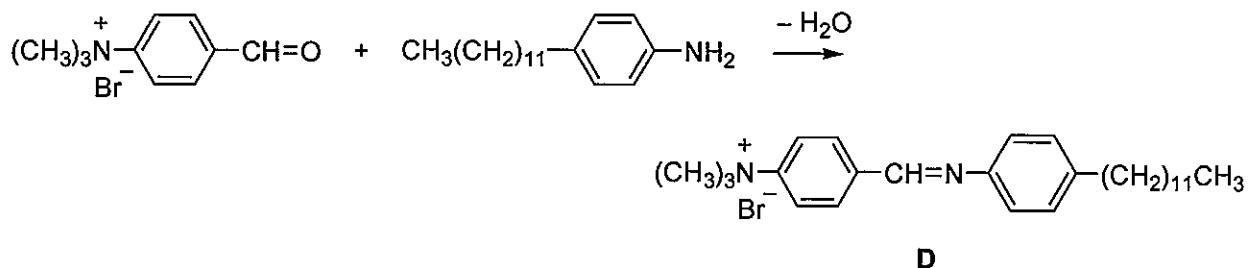
平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第 8 問 化学 (3) その 2

2. 生体内のアミノ酸代謝において、アミノ酸は酵素トランスアミナーゼの作用により α -ケトカルボン酸に変換される。この反応は補酵素としてピリドキサールが関与し、基本的には式 2 のように、イミン **B** の生成と水素原子の移動による別のイミン **C** への転位を経て進行することが知られている。**B** および **C** の構造式を書け。補酵素の芳香環部分は Ar と略記してよい。



3. 末端にトリメチルアンモニオ基($\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ をもつベンズアルデヒドと *p* 位に長鎖アルキル基が置換したアニリンを反応させると、イミン **D** の結晶が得られる。



D を水に溶かすと、**D** からなる膜状の分子集合体が得られる。水中において **D** が集合化する理由、および **D** が形成する膜内の分子配列の特徴について説明せよ。

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第9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, 解答せよ.

- ・A, B, Cのうち, いずれを選択したかを明記すること.
- ・2題以上を解答した場合は, 無効とする.

A(物理化学選択問題)

以下の問題1, 2に答えよ.

1. ホルムアルデヒド(HCHO)は, C_{2v} 群に属する平面分子であり, 図1の構造をもつ. この分子の電子状態を計算した結果, 次の分子軌道が得られた.

$$\psi_9 = -0.82\phi_1 + 0.77\phi_3$$

$$\psi_8 = 0.18\phi_2 - 0.87\phi_4 - 0.36\phi_5 + 0.36\phi_6$$

$$\psi_7 = 0.61\phi_1 + 0.68\phi_3$$

$\psi_6 \sim \psi_1$ は省略.

ここで, ψ_j はエネルギーの低い方から j 番目の分子軌道を表す. また, ϕ_1, ϕ_2 はC原子の $2p_x, 2p_y$ 軌道を, ϕ_3, ϕ_4 はO原子の $2p_x, 2p_y$ 軌道を, ϕ_5, ϕ_6 はH原子1, 2の $1s$ 軌道を表す. なお, 上記の原子軌道および分子軌道はすべて規格化されている.

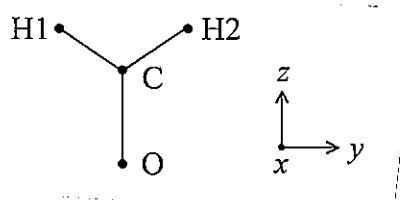


図1. HCHOの分子構造.

1) ψ_9, ψ_8, ψ_7 軌道の概形を例にならって描け.

また, これらの軌道の特徴を簡潔に説明せよ.



例.

2) 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)はどの軌道か, 根拠とともに記せ.

3) ϕ_1, ϕ_3 軌道間の重なり積分の値を求めよ.

4) 表1の指標表を参照して, ψ_9, ψ_8, ψ_7 軌道の対称種(既約表現)を決定せよ. また, $\psi_7 \rightarrow \psi_9$ 遷移および $\psi_8 \rightarrow \psi_9$ 遷移が, 光学的に許容か禁制かを判定せよ.

表1. 指標表.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

平成 21 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2

2. 導電性高分子のモデルとして、図2のように、 $2N$ 個の炭素原子が平面上にあり、炭素間の結合距離が長、短交互に並んだ（これを結合交替という）環状ポリエンを考えよう。 k ($0 < k \leq 1$) をパラメータとして、結合距離の長い炭素間の共鳴積分を $\sqrt{k}\beta$ 、結合距離の短い炭素間の共鳴積分を β/\sqrt{k} とすると、ポリエンの π 軌道のエネルギーは、

$$\varepsilon_j = \alpha \pm \frac{\beta}{\sqrt{k}} \sqrt{1 + 2k \cos\left(\frac{2\pi j}{N}\right) + k^2} \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

と表される。ここで、 α はクーロン積分を表す。結合交替のない環状ポリエンは、 $k=1$ の場合に相当し、 π 軌道のエネルギーは、

$$\varepsilon_j = \alpha \pm 2\beta \cos\left(\frac{\pi j}{N}\right) \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

と表される。

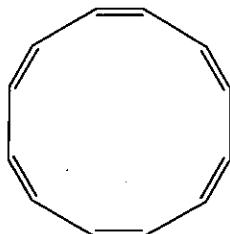
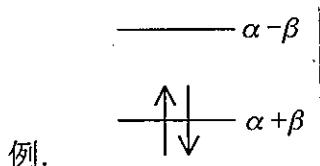


図2. 結合交替のある環状ポリエンの例($N=6$ の場合)。

- 1) 正方形のシクロブタジエン(C_4H_4 , $N=2$)の π 軌道のエネルギーを求めよ。
- 2) $N=4$ のとき、結合交替のある環状ポリエンの π 軌道のエネルギーを求め、基底状態における電子配置を例にならって記せ。



- 3) 炭素鎖が十分に長いとき、結合交替のある環状ポリエンの最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)のエネルギーを求めよ。また、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップから判断すると、この系は半導体（または絶縁体）になることを示せ。
- 4) 前問の結果を用いて、炭素鎖が十分に長くなると、結合交替のない系では金属的な電子構造になることを示せ。

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相關基礎科学系 専門科目

第9問 化学（4） その3

B (無機化学選択問題)

無機化合物の結晶は、元素の組合せが異なっていても同じ構造をとるものが多く、その構造に基づいて型に分類される。組成が 1:1 の二元化合物 (AX) では岩塩型、塩化セシウム型、閃亜鉛鉱型などが代表的な構造である。組成が 1:2 の二元化合物 (AX₂) では、1:1 のものに比べ、構造が一般に複雑であるが、萤石型、ルチル型、ヨウ化カドミウム型などが知られている。このような化合物の各原子の配置は最密充填構造とその隙間への充填に基づいて説明することができる場合が多い。問 1 ~ 6 に答えよ。

1. 岩塩型、塩化セシウム型、閃亜鉛鉱型において、A および X の配位数を記せ。また、原子の最密充填構造とその隙間への充填に基づいて説明できるものはどれか。その構造を最密充填構造に基づいて説明せよ。
2. 岩塩、閃亜鉛鉱、萤石、ルチルはいずれも鉱物名である。それぞれの組成を化学式で記せ。
3. 結晶は、単位胞（単位格子）の形と対称性から、三斜晶系、單斜晶系、斜方晶系、正方晶系、三方晶系、六方晶系、立方晶系の 7 種類に分類できる。萤石型、ルチル型、ヨウ化カドミウム型の格子定数 a , b , c と α , β , γ は、以下のように記すことができる。それぞれの晶系を記せ。

萤石型 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ルチル型 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ヨウ化カドミウム型 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

4. 結晶格子内の原子の位置は一般に分率座標 (x, y, z) で表すことができる。これは a, b, c 軸の長さをそれぞれ単位長 1 として、原子の位置をそれぞれの軸へ投影した時の座標で示したものである。たとえば岩塩型結晶の A および X の分率座標は以下のように表される。

$$A: (0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

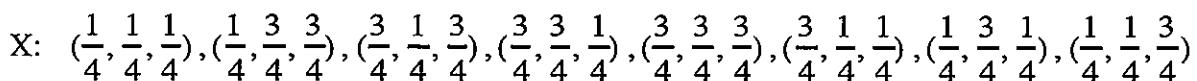
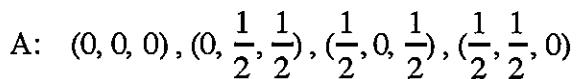
$$X: (\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

平成 21 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 専門科目

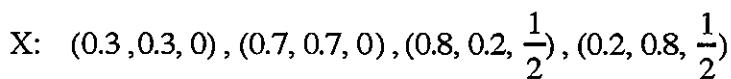
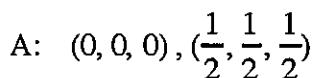
第9問 化学（4） その4

萤石型, ルチル型, ヨウ化カドミウム型構造の原子 A, X の位置は分率座標で以下のように記すことができる。

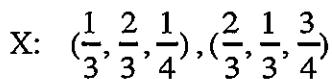
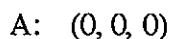
萤石型



ルチル型 (ルチル: $a = 4.71 \text{ \AA}$, $c = 3.06 \text{ \AA}$)



ヨウ化カドミウム型 (CdI_2 : $a = 4.48 \text{ \AA}$, $c = 6.96 \text{ \AA}$)



- 1) ルチル型およびヨウ化カドミウム型構造を棒球モデル (ball-and-stick model) で図示せよ。透視図でも投影図でもよい。
 - 2) 萤石型, ルチル型, ヨウ化カドミウム型構造の各原子の配位数, 配位構造を記せ。
 - 3) 萤石型, ルチル型, ヨウ化カドミウム型構造のなかで, 原子の配置が最密充填構造およびその隙間への充填に基づいて説明できるものはどれか。また, その構造を最密充填構造に基づいて説明せよ。
5. 遷移金属ハロゲン化物 (無水物) ではヨウ化カドミウム型の構造をとるものが多い。これらの化合物は異方性の大きい構造上の特徴から, 特異な機械的性質を持つ。その構造上の特徴と性質について述べよ。
6. AX_2 型二元化合物で萤石型, ルチル型, ヨウ化カドミウム型のいずれにも属さない化合物の例を二つ, 化学式で示せ。

平成 21 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5

C (有機化学選択問題)

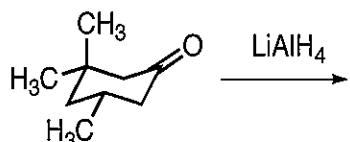
問題IおよびIIの両方に答えよ。

- I. (1) ~ (3) の反応の生成物を示せ。ただし、(3) の問題では、(3-1) および (3-2) のうち、一方を選択して答えよ。生成物に異性体が考えられる場合には、どの異性体が優先するか、また、なぜ優先するかの理由も記せ。

(1)

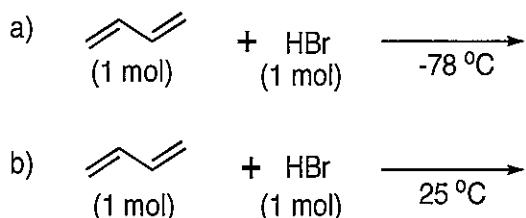


(2)

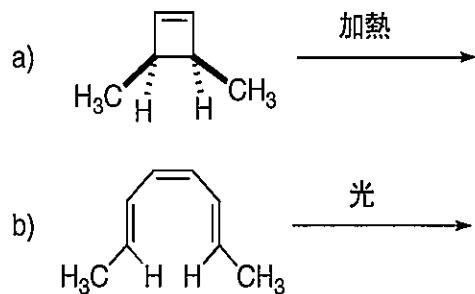


(3)

(3-1)



(3-2)

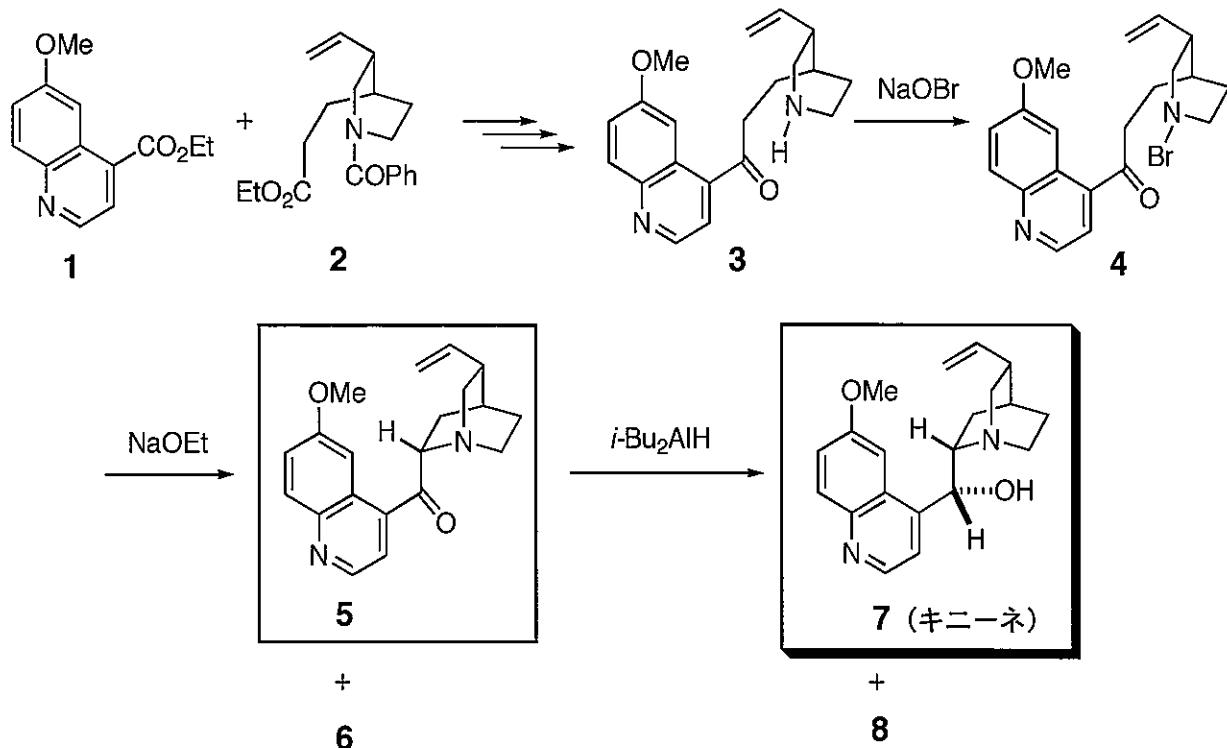


第9問 化学（4）その6

II. キニーネ(7)はマラリアの唯一の特効薬であり、キナの樹皮から抽出される天然アルカロイドである。下にキニーネの化学合成経路の一部を示してある。

以下の問（1）～（6）に答えよ。

- (1) キニーネにはいくつの不斉炭素があるか。また、キニーネの構造式を書き、各不斉炭素の立体配置をR/S表示せよ。
- (2) 化合物1と化合物2から化合物3へ化学変換する（複数の反応段階を経る）のに必要なそれぞれの試薬、およびその反応機構を示せ。
- (3) 化合物4から化合物5への反応機構を示せ。
- (4) 化合物4から化合物5へ変換する際に、化合物5以外に生成すると考えられる異性体6の構造を示せ。
- (5) 化合物5から化合物7へ変換する際に、同時に生成すると考えられる異性体8の構造を示せ。
- (6) (5)の反応において生成するキニーネ(7)と異性体8とを分離するには、どのような方法を用いたらよいかを記せ。



平成 21 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

細胞では細胞膜をはさんで細胞膜電位が生じている。細胞膜電位に関する以下の問 1～問 4 に簡潔に（多くて 4 行程度）答えよ。なお、図を用いても良い。

問 1 静止膜電位の維持に主に関与しているイオンおよびイオンチャネルについて。

- (1) 静止膜電位の値はおよそ何 mV か。
- (2) 静止膜電位決定に主に寄与しているイオンは何か。
- (3) そのイオンに関わるイオンチャネルの性質を述べよ。

問 2 神経細胞などにおける活動電位に関して。

- (1) 活動電位の発生に寄与しているイオンは何か。
- (2) そのイオンに関わるイオンチャネルの性質を述べよ。
- (3) 活動電位の値はおよそ何 mV か。
- (4) 活動電位の値は何によって決まってくるか、その要素を二つあげよ。
- (5) 単一活動電位のパルスの幅（時間）は通常どの程度か。
- (6) 閾値と全か無かの法則について説明せよ。
- (7) 活動電位の伝播においてイオンチャネルにおける絶対不応期が必要な理由を述べよ。
- (8) 活動電位の発生を阻害する神経毒を一つあげよ。
- (9) 跳躍伝導の仕組みと意義について述べよ。

問 3 神経毒の作用について。

- (1) ω -コノトキシンは L 型 Ca^{2+} チャネルを阻害する神経毒である。この毒素を作用させると神經伝達においてどのような阻害が生じるか、理由と共に述べよ。
- (2) サリンはコリンエ斯特ラーゼの阻害剤であるがゆえに神経毒として働く。この毒素を作用させると神經伝達においてどのような阻害が生じるか、理由と共に述べよ。

問 4 細胞膜電位が関係する生理現象の一つとして、ゾウリムシが障害物にぶつかった時に見せる逃避行動がある。

- (1) ゾウリムシの逃避行動の概略を述べよ。
- (2) この現象に細胞膜電位がどのようにかかわっているかについて述べよ。
- (3) この現象では細胞内 Ca^{2+} 濃度の上昇が鍵となっている。この Ca^{2+} が細胞外からの流入によるものか、細胞内の貯蔵からの放出によるかを調べるための実験計画を二つ立て、その概要と予想される結果をそれぞれについて述べよ。

平成 21 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、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 17世紀の理論力学はどのような学者たちによってどのようにして成立したのか。科学史的観点から論ぜよ。

B 科学的対象に関する反実在論の一種として「社会構成主義」という見方が知られている。しばしば、社会構成主義に対して以下のような批判がなされる。この批判に対して、自らの見解を述べよ。

「社会構成主義は、科学的対象の認知の成立には、実験活動とさまざまな実験装置、科学者のネットワークなどが必要となることを強調する。ところが、社会構成主義は、それだけにとどまらず、科学的対象の存在自体も、こうした実験装置や科学者のネットワークに依存しているとまで主張する。しかし、このような見方は観念論的飛躍であり、間違っている。」

C 科学技術の巨大化について具体例を挙げながら説明し、科学技術の巨大化に対するあなたの考えを自由に論ぜよ。

平成 21 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、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 西洋で発展した数学・自然科学と東アジアで発展した数学・自然科学について、それらの類似点と相違点を、歴史的な具体例に則して論ぜよ。
- B ある行為が合理的であるのはどのような場合か。また、ある行為が不合理であるのはどのような場合か。行為の合理性と不合理性について論ぜよ。
- C 人体の資源化および人体改造について、科学技術政策もしくは科学技術倫理の観点から論ぜよ。

平成 21 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、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 次の(1)～(3)のうち、一つを選び、その内容と経緯を歴史的に説明せよ。複数解答した場合は、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。

- (1) 17世紀に起こった数学の理論転換
- (2) 18世紀末に起こった化学の理論転換
- (3) 20世紀初頭に起こった物理学の理論転換

B 「倫理や道徳の命題は事実の命題と同じく、客観的で、真理値をもつ」という主張がある。この主張の内容について説明し、それに対するあなたの考えを述べよ。

C 日本の中央官庁における技術官僚の活動や、彼らが辿る経歴の特徴について、二つ以上の省庁の例を挙げて論ぜよ。

平成 21 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せよ。五つ以上解答した場合は、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 abduction | I リバタリアニズム |
| B ア・プリオリとア・ポステリオリ | J リスク・コミュニケーション |
| C ceteris paribus law | K 李善蘭 |
| D Ernst Haeckel | L 周転円 |
| E インフォームド・コンセント | M トランスサイエンス |
| F 解釈学的循環 | N Viète, <i>In artem analyticem isagogie</i> |
| G 神の誠実 | O 四大公害病 |
| H 落体法則 | |