

平成 31 年度

名古屋大学大学院情報学研究科
複 雜 系 科 学 専攻
入 学 試 験 問 題

専 門

平成 30 年 8 月 8 日 (水)
12:30 ~ 15:30

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまでは、この問題冊子を開いてはならない。
2. 試験終了まで退出してはならない。
3. 外国人留学生は、語学辞書 1 冊に限り使用してよい。
電子辞書の持ち込みは認めない。
4. 外国人留学生は、英語での解答を可とする。
5. 問題冊子、解答用紙 3 枚、草稿用紙 3 枚が配布されていることを確認すること。
6. 問題は数 1、数 2、物 1、物 2、物 3、物 4、化 1、化 2、化 3、化 4、化 5、
生 1、生 2、生 3、地 1、地 2、情 1、情 2、情 3、工 1、工 2、工 3 の 22
科目がある。このうち3 科目を選択して解答すること。なお、選択した科目名
を解答用紙の指定欄に記入すること。
7. 全ての解答用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入すること。
解答用紙に受験者の氏名を記入してはならない。
8. 解答用紙の表面に書ききれない場合は、裏面を使用してもよい。
ただし、裏面を使用した場合は、その旨、解答用紙表面右下に明記すること。
9. 解答用紙は試験終了後に 3 枚とも提出すること。
10. 問題冊子、草稿用紙は試験終了後に持ち帰ること。

数 1

[1] 2次方程式

$$g(\mathbf{x}) = 3x_1^2 + 4x_1x_2 + 3x_2^2 = 1$$

を満たす 2 次元ベクトル $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$ について、次の小間に答えよ。

- 1) この 2 次方程式をベクトル \mathbf{x} と適当な対称行列を用いて書き換えよ。
- 2) \mathbf{x} に適当な正規直交変換を施して $g(\mathbf{x})$ を対角行列を用いた式に書き換えよ。
- 3) この 2 次方程式を満たす点全体の集合を (x_1, x_2) 座標系で図示せよ。
- 4) \mathbf{x} がこの 2 次方程式を満たすとき、関数

$$f(\mathbf{x}) = x_1^2 + x_2^2$$

の最大値と最小値を求めよ。また、最大値と最小値をとるときのそれぞれの (x_1, x_2) を求めよ。

[2] 3 次元ベクトル空間から 2 次元ベクトル空間への写像

$$\mathbf{p} : \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x_1 + x_2 + x_3 \\ x_1 + 2x_2 - x_3 \end{pmatrix}$$

について、次の小間に答えよ。

- 1) \mathbf{p} が線形写像であることを示せ。
- 2) $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ を満たす 3 次元ベクトル全体の集合 V を求めよ。

$$3) V のすべての要素と直交し, \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} を通る平面の方程式を示せ。$$

- $$4) \text{ この平面と原点 } \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ との距離を求めよ。}$$

数2

- [1] 実数変数 t の実数値関数 $u(t)$ の第1階微分を $\dot{u}(t)$, 第2階微分を $\ddot{u}(t)$ と書く。
- 以下に示す各微分方程式の一般解を求めよ。
 - 初期値を $u(0) = 1$, $\dot{u}(0) = 0$ とした場合の各微分方程式の解 $u(t)$ を求め, そのグラフの概形を描け。グラフの横軸・縦軸には目安となる数値も書け。円周率は π のままでよい。
- $\ddot{u} + 16u = 0$
 - $\ddot{u} + 2\dot{u} + 17u = 0$
 - $\ddot{u} + 2\dot{u} + 17u = -\sin 4t$
 - $\ddot{u} + 16u = 8\cos 4t$

- [2] 実数値関数 $u(x, t)$ の偏導関数を $u_t = \frac{\partial u}{\partial t}$, $u_x = \frac{\partial u}{\partial x}$, $u_{xx} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ と書く。変数 x は $0 \leq x \leq L$ の範囲の値をとる。 $u(x, t)$ は境界条件付きの偏微分方程式

$$u_t(x, t) = u_{xx}(x, t), \quad u_x(0, t) = u_x(L, t) = 0$$

を満たすとする。以下の小間に答えよ。

- 次式で定められる関数 $Q(t)$ は $\frac{dQ}{dt} = 0$ を満たすことを証明せよ。

$$Q(t) = \int_0^L u(x, t) dx$$

- 次式で定められる関数 $V(t)$ は $\frac{dV}{dt} \leq 0$ を満たすことを証明せよ。

$$V(t) = \frac{1}{2} \int_0^L \{u_x(x, t)\}^2 dx$$

- m, n を正の整数または 0 とすると, 次式が成立することを証明せよ。

$$\int_0^L \cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \begin{cases} L & (m = n = 0 \text{ の場合}) \\ \frac{1}{2}L & (m = n \neq 0 \text{ の場合}) \\ 0 & (m \neq n \text{ の場合}) \end{cases}$$

- $n = 0, 1, 2, \dots$ に対して $v_n(t)$ は変数 t の微分可能関数とする。次式の関数 $u(x, t)$ が境界条件 $u_x(0, t) = u_x(L, t) = 0$ を満たしていることを示せ。

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(t) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

- 初期条件 $u(x, 0) = f(x)$ が与えられたとして $n = 0, 1, 2, \dots$ について $v_n(0)$ を求めよ。
- 関数 $v_n(t)$ が満たすべき微分方程式を $u_t = u_{xx}$ から導け。また, その微分方程式の一般解を求めよ。

物 1

3次元空間中の N 個の質点からなる系を考え、 i 番目 ($i = 1, \dots, N$) の質点の質量を m_i 、位置ベクトルを \mathbf{r}_i 、運動量ベクトルを $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ とする。質点 i と質点 j の二体相互作用ポテンシャル U_{ij} は $U_{ij} = -G \frac{m_i m_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ であり、質点系はポテンシャル

$U = \sum_{i < j} U_{ij}$ のもとで運動している。なお、 $G (> 0)$ は定数である。また、 $\dot{\mathbf{u}} = \frac{d\mathbf{u}}{dt}$ はベクトル \mathbf{u} の時間微分である。さらに、 $\mathbf{u}^2 = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}$ であり、ベクトル \mathbf{u} の大きさを $|\mathbf{u}| = \sqrt{\mathbf{u}^2}$ とする。そして、 $\sum_{i < j}$ は異なる i, j のすべての組についての和を表す。

以下の間に答えよ。

[1] 質点 j が質点 i に及ぼす力 \mathbf{f}_{ij} は、 $\mathbf{f}_{ij} = -G m_i m_j \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}$ と表されることを示せ。

[2] 全運動量 $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ が保存されることを示せ。

[3] 全角運動量 $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)$ が保存されることを示せ。

$M = \sum_{i=1}^N m_i$ として、 N 個の質点の重心の位置ベクトルは $\mathbf{R} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i$ で定義される。また、重心に対する（重心座標系での）各質点の位置を $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$ とする。

[4] 重心の運動量を $\mathbf{P}_G = M \dot{\mathbf{R}}$ とすると、 $\mathbf{P} = \mathbf{P}_G$ が成立することを示せ。

[5] 重心の角運動量 $\mathbf{L}_G = \mathbf{R} \times M \dot{\mathbf{R}}$ と、重心座標系での角運動量 $\tilde{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N (\tilde{\mathbf{r}}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i)$ により、 $\mathbf{L} = \mathbf{L}_G + \tilde{\mathbf{L}}$ が成立することを示せ。

[6] 全運動エネルギーを T とする。重心の運動エネルギー $T_G = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}^2$ と、重心座標系での運動エネルギー $\tilde{T} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2$ により、 $T = T_G + \tilde{T}$ が成立することを示せ。

物2

- [1] z 軸の正の向きに無限に長い直線上を定常電流 I が流れている。直線電流 I から垂直に距離 ρ 離れた点 P に生じる磁場 $B(r)$ を、次式で与えられるビオ・サバールの法則を使って求めよう。

$$B(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{Idr' \times (r - r')}{|r - r'|^3}$$

ここで、 r は点 P の位置ベクトルで、 r' は電流 I が流れる点の位置ベクトルである。積分は電流の全長にわたって行う。 μ_0 は真空の透磁率とする。

- 1) 磁場 $B(r)$ の向きを図示せよ。
- 2) 磁場 $B(r)$ の大きさ $B(\rho)$ は、ビオ・サバールの法則を使うと、

$$B(\rho) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \rho \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{(\rho^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}$$
 と書けることを示せ。
- 3) 2) の積分を実行して、 $B(\rho) = \frac{\mu_0 I}{2\pi\rho}$ となることを示せ。ここで、 $z = \rho \tan \theta$ とする積分変数の変換を使う。
- 4) 3) で求めた磁場 $B(r)$ について、 z 軸に垂直な平面内に、 z 軸上に中心を持つ円 C を考える。この円に沿って、次の線積分を計算すると、

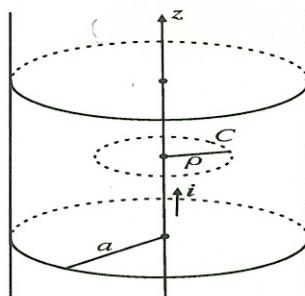
$$\int_C B(r) \cdot dr = \mu_0 I$$
 が成り立つことを示せ。

- [2] 前問 [1] の 4) の関係は、前問の場合だけでなく、一般に成り立ち、電流 I を曲面 S を貫く電流密度 i の総和(面積分)として表わすと以下の関係が成り立つ。

$$\int_C B(r) \cdot dr = \mu_0 \int_S i \cdot dS$$

ここで、 C は曲面 S の境界閉曲線である。この関係をアンペールの法則という。図のように、半径 a の円形断面を持ち中心軸が z 軸に一致する無限に長い円柱状の導体に、一様な電流密度 i で z 方向に電流 I を流す。アンペールの法則を使って、 z 軸から垂直に距離 ρ 離れた点 P に生じる磁場 $B(r)$ を求めよう。

- 1) $\rho < a$ の場合の磁場 $B(r)$ の向きを図示し、大きさ $B(\rho)$ を I を使って求めよ。
- 2) $\rho > a$ の場合の磁場 $B(r)$ の向きを図示し、大きさ $B(\rho)$ を I を使って求めよ。
- 3) 磁場の大きさ $B(\rho)$ のグラフの概形を、横軸を ρ として図示せよ。



物 3

水素分子イオンの量子力学的モデルについて考えよう。陽子 2 個の一方に電子が束縛されている状態を $|1\rangle$, もう一方に束縛されている状態を $|2\rangle$ とする。電子の運動を支配するハミルトニアンが

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & \varepsilon \\ \varepsilon & E_0 \end{pmatrix}$$

で与えられるとする。 E_0, ε はともに実数とする。プランク定数を h として, $\hbar \equiv h/(2\pi)$ とし, 虚数単位を $i \equiv \sqrt{-1}$ とする。以下の間に答えよ。

- [1] 2つの陽子の間隔が大きく, $\varepsilon = 0$ とみなしうる場合, 時間に依存する 2 次元状態ベクトル $|\psi(t)\rangle$ が満たすシュレーディンガー方程式を書き, 時刻 $t = 0$ において電子が片方の陽子に束縛されている初期状態 $\langle 1|\psi(0)\rangle = 1, \langle 2|\psi(0)\rangle = 0$ のもとのでのシュレーディンガー方程式の解

$$\begin{pmatrix} \langle 1|\psi(t)\rangle \\ \langle 2|\psi(t)\rangle \end{pmatrix}$$

を求めよ。

以下では, 2つの陽子の間隔が十分せまく, 陽子の間を電子が遷移する場合 ($\varepsilon > 0$) について考える。

- [2] ハミルトニアン \hat{H} はエルミート演算子か。理由とともに答えよ。

- [3] 時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解いて, エネルギー固有値 E_H, E_L ($E_H > E_L$) と固有ベクトル

$$\begin{pmatrix} \langle 1|E_H\rangle \\ \langle 2|E_H\rangle \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \langle 1|E_L\rangle \\ \langle 2|E_L\rangle \end{pmatrix}$$

を求めよ。

- [4] 時間に依存するシュレーディンガー方程式を書き, 初期状態 $|\psi(0)\rangle$ のもとで以下の形の一般解を求めよ。

$$\begin{pmatrix} \langle 1|\psi(t)\rangle \\ \langle 2|\psi(t)\rangle \end{pmatrix} = \hat{U}(t, 0) \begin{pmatrix} \langle 1|\psi(0)\rangle \\ \langle 2|\psi(0)\rangle \end{pmatrix}$$

- [5] 問 [4] の解における行列 $\hat{U}(t, 0)$ がユニタリ演算子であることを示せ。

- [6] 問 [4] の解において, 電子が片方の陽子に束縛されている初期状態 $\langle 1|\psi(0)\rangle = 1, \langle 2|\psi(0)\rangle = 0$ を仮定したとき, 時刻 t に電子がそれぞれ状態 $|1\rangle, |2\rangle$ をとる確率 P_1, P_2 を求めよ。時刻 t の関数として P_1, P_2 のグラフを描け。両軸の目盛りも記入すること。

- [7] 問 [6] の初期状態のもとで, 時刻 $t = t_1 (> 0)$ に電子の状態を観測したところ状態 $|1\rangle$ をとっていた。時刻 $t_2 (> t_1)$ において電子が状態 $|1\rangle$ をとる確率 $P'_1(t_2)$ を求めよ。

- [8] 問 [4] の解において, 2つの状態が等しい確率 (1/2) で重ね合わされている初期状態 ($\langle 1|\psi(0)\rangle = \langle 2|\psi(0)\rangle = 1/\sqrt{2}$) を仮定したとき, 時刻 t において電子が状態 $|1\rangle$ および状態 $|2\rangle$ をとる確率 P_1 および P_2 を求めよ。

物 4

ハミルトニアンが $H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \phi(x_i) \right)$ で表される N 個の粒子からなる 1 次元の系を考える。各粒子の質量を m , i 番目の粒子の位置を x_i , 運動量を p_i とし, 1 粒子のポテンシャルエネルギー $\phi(x_i)$ は, $\kappa > 0$, $L > 0$ として,

$$\phi(x_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}\kappa x_i^2 & (|x_i| \leq \frac{L}{2}) \\ \infty & (|x_i| > \frac{L}{2}) \end{cases}$$

で与えられる。この系を絶対温度 T のカノニカル分布によって取り扱う。各粒子は互いに区別可能であるとする。ボルツマン定数を k_B , プランク定数を h とし, 各粒子の位相空間内の微視的状態数は h を単位として数えることとする。以下の間に答えよ。ただし, $\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt$ は誤差関数を表し, $\frac{d}{dy} \text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2}$ である。

[1] 1 粒子の分配関数 z_1 を計算し, $z_1 = \sqrt{\frac{4\pi^2 m}{h^2 \kappa}} k_B T \text{erf} \left(\sqrt{\frac{T_0}{T}} \right)$ となることを示せ。ただし, $T_0 = \frac{\kappa L^2}{8k_B}$ である。

[2] この系の分配関数 Z を 1 粒子の分配関数 z_1 を用いて表せ。

[3] この系のヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ。

[4] この系の圧力 $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$ を求めよ。

[5] この系のエントロピー S を求めよ。

[6] この系の内部エネルギー U を求めよ。

[7] 問 [6] で求めた内部エネルギー U の, $T_0 \ll T$ における近似式を求めよ。ただし, U を $y = \sqrt{\frac{T_0}{T}}$ の関数 $u(y)$ を用いて $U = Nk_B T u(y)$ と表し, $u(y)$ を y の 4 次の項まで展開することによって求めること。なお必要であれば, $\text{erf}(y)$ の展開式 $\text{erf}(y) \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(y - \frac{y^3}{3} + \frac{y^5}{10} \right)$ を利用してよい。

[8] 問 [7] で求めた内部エネルギー U の近似式を用いて, $T_0 \ll T$ におけるこの系の定積熱容量 $C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_L$ を求めよ。

化 1

以下の問 [1] と [2] に答えよ。なお、数値で解答する場合は、小数点以下2桁までよい。

[1] 次の文章の (あ) ~ (え) に入る適切な語句を答えよ。

平面型 BH_3 の各 B-H 結合は、B 原子の 3 つの等価な (あ) 混成軌道のうちの 1 つと H 原子の 1s 軌道から作られ、混成に使われていない (い) 原子軌道は空である。一方、三角錐型 NH_3 の 3 つの N-H 結合には N 原子の 4 つの (う) 混成軌道のうち 3 つが寄与し、残り 1 つの (う) 混成軌道は (え) 電子対を表す。

[2] 平面型分子のアゾメチニリド (1, 図 1) に関する以下の 1)~6) に答えよ。

- 1) ヒュッケル法では、1 の π 型の分子軌道は式(1)で表すことができる。

$$\phi_i = c_{i,1}\chi_1 + c_{i,2}\chi_2 + c_{i,3}\chi_3 \quad (1)$$

ここで、1 は xy 平面上にあるとし、 χ_r は r 番目の原子の $2p_z$ 軌道、 $c_{i,r}$ はその分子軌道係数である。

原子の順番は図 1 のとおりとする。ヒュッケル法を用いて、1 の π 型分子軌道と軌道エネルギーを求めたい。ヒュッケル法には、変分法を用いて導く永年行列式を、簡単に書き下す規則がある。その規則に従い、1 の永年行列式を書き下せ。ただし、炭素原子と窒素原子の $2p$ 軌道のクーロン積分を、それぞれ α と $\alpha+1.5\beta$ とし、それら $2p$ 軌道間の共鳴積分を 0.8β とする。ここで、 α は炭素原子の $2p$ 軌道のクーロン積分、 β は隣り合う炭素原子の $2p$ 軌道間の共鳴積分であり、ともに負の値をもつ。

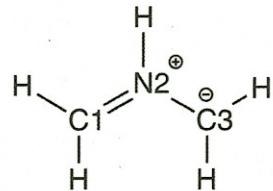


図 1 アゾメチニリド(1)

- 2) ヒュッケル法で求めた 1 の π 型分子軌道と軌道エネルギーを表 1 に示す。3 つの π 型分子軌道を、係数の絶対値の大きさと符号の違いが分かるように、図 2 に示したホルムアルデヒドの例を参考にして図示せよ。

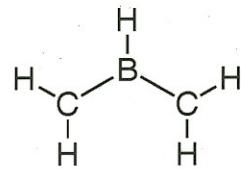
- 3) 1 の π 型分子軌道は、 $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}_2^+$ (イミニウムイオン、2) とメチルアニオンの π 型分子軌道が相互作用してできていると考えることができる。この相互作用によつてもたらされる π 電子の全エネルギーの変化量 (共鳴エネルギー) を求めよ。2 の 2 つの π 型分子軌道は表 1 に示してある。

4) 1 の C1, N2, および C3 の電子密度と, C1-N2 結合と N2-C3 結合の結合次数を求めよ。得られた電子密度と結合次数を 2 の場合と比較し, 共鳴によって電子密度と結合次数にどのような変化がもたらされたかを説明せよ。

5) ピロリジン 3 を生成する, 1 とエチレンの協奏的付加環化反応は起こりやすいと考えられる。この理由を, 1 とエチレンの間の分子軌道の相互作用の観点から 70 字程度で説明せよ。必要ならば図を用いてよい。



6) 1 の N を B に置き換えた CH_2BHCH_2 (2-ボラプロパン-1,3-ジイル, 4) を考える。4 の π 型分子軌道は, 1 の π 型分子軌道と係数の符号が同じで, 同じような形をもつ。5)と同じ観点から考えた場合, 4 とエチレンの協奏的付加環化反応は起こりやすいといえるかどうか, 70 字程度で説明せよ。必要ならば図を用いてよい。



4

表1 アゾメチニイリド 1 とイミニウムイオン 2 の π 型分子軌道と軌道エネルギー

1		2	
π 型分子軌道	軌道エネルギー	π 型分子軌道	軌道エネルギー
$\phi_1 = 0.33\chi_1 + 0.88\chi_2 + 0.33\chi_3$	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.11\beta$	$\phi_1 = 0.40\chi_1 + 0.92\chi_2$	$\varepsilon_1 = \alpha + 1.85\beta$
$\phi_2 = 0.71\chi_1 - 0.71\chi_3$	$\varepsilon_2 = \alpha$	$\phi_2 = 0.92\chi_1 - 0.40\chi_2$	$\varepsilon_2 = \alpha - 0.35\beta$
$\phi_3 = 0.62\chi_1 - 0.47\chi_2 + 0.62\chi_3$	$\varepsilon_3 = \alpha - 0.61\beta$		

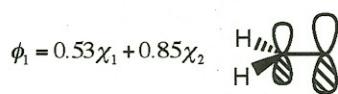


図2 ホルムアルデヒドの π 型被占（占有）分子軌道。白抜きは軌道が正の符号を, 斜線は負の符号を持つことを表す。

化2

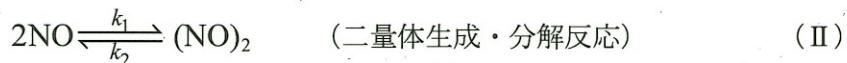
次の文章を読んで、以下の間に答えよ。

一酸化窒素 NO の気相酸化反応を考える。実験的には、NO の酸化反応速度は、(a) NO の分圧について 2 次、O₂ の分圧について 1 次であることが知られている。



このとき、その速度定数 k は、370 K では $12.9 \times 10^{-39} (\text{cm}^3/\text{molecule})^2 \text{s}^{-1}$ 、470 K では $9.04 \times 10^{-39} (\text{cm}^3/\text{molecule})^2 \text{s}^{-1}$ である。この(i)異常な温度効果の理由を考えてみよう。

反応(I)は、現在、次の 3 つの素反応で表される反応機構によって進むと考えられている。



このように一連の化学反応群が組み合わさって、1 つの閉じた逐次反応を構成するとき、それを (ア) 反応と言う。

ここで、NO、(NO)₂、NO₂、それぞれに着目して、反応速度式を立てると、

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [(\text{NO})_2] \\ \frac{d[(\text{NO})_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [(\text{NO})_2] - k_3 [(\text{NO})_2][\text{O}_2] \end{array} \right. \quad (\text{1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 [(\text{NO})_2][\text{O}_2] \end{array} \right. \quad (\text{2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 [(\text{NO})_2][\text{O}_2] \end{array} \right. \quad (\text{3})$$

となる。ここで中間体(NO)₂ に関する定常状態を仮定して、[(NO)₂] を一定と考えると、NO の酸化速度は、NO₂ の生成速度として、

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3 [\text{O}_2])} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (\text{4})$$

と表される。ただし、反応(I)より、実験的には、

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad (\text{5})$$

が成り立つため、NO の酸化速度が NO₂ の生成速度と等しくなることを利用した。

さて、実験事実(あ)を考慮すると、NOの酸化速度の経験式は、

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO]^2 [O_2] \quad (6)$$

と表せるので、式(4)と比較すると、実験から得られる、反応物濃度に依存しない見かけの速度定数 k は、素反応の速度定数 k_i ($i=1, 2, 3$) を用いて、

$$k = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3 [O_2])} \approx \frac{(イ)}{k_2} \quad (7)$$

と表せることが予想される。

- [1] 下線部(い)の「異常な温度効果」とは、どういうことを指していると思うか、25字以内で答えよ。
- [2] 定常状態法を用いて、式(4)を導出せよ。
- [3] (ア)に入る適切な語句を記せ。
- [4] 下線部(あ)の実験事実を考慮したとき、(イ)に入る適切な数式を記せ。
- [5] 式(7)で表された速度定数 k を用いた経験式(6)が成り立つために必要な条件を、不等式を使って記せ。また、その意味を反応(II)と(III)の進行の速さに関係させて30字以内で述べよ。
- [6] 3つの素反応の反応速度定数が、それぞれ、アレニウスの式

$$k_i = A_i \cdot \exp(-E_{ai} / RT) \quad (i=1, 2, 3) \quad (8)$$

で表されるとする。ここで A_i と E_{ai} は、それぞれ、素反応 i の頻度因子と活性化エネルギーを表し、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。このとき、NOの気相酸化反応(I)の見かけの活性化エネルギー E_a を、素反応の活性化エネルギー E_{ai} ($i=1, 2, 3$) を使って数式で表せ。

- [7] 下線部(い)の「異常な温度効果」が現れる原因是、見かけの活性化エネルギー E_a の値がどうなる場合であると言えるか。

化3

[1]有機分子のキラリティーの概念について以下の間に答えなさい。

- 1) 分子内に不斉炭素が存在しなくても光学活性を示す場合がある。これについて例をあげて説明しなさい。
- 2) 分子内に不斉炭素が存在しても光学活性を示さない場合がある。これについて例をあげて説明しなさい。
- 3) ラセミ体から鏡像異性体を分離する方法を2例あげて説明しなさい。

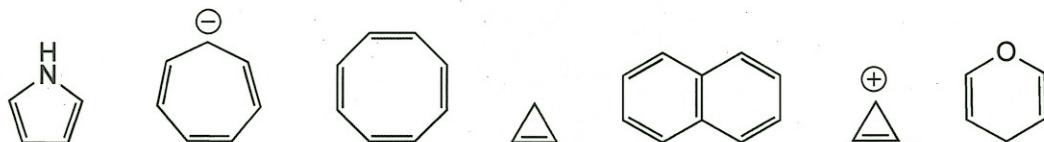
[2]塩基の強さの比較について以下の間に答えなさい。

- 1) 塩基の強さは共役酸の酸解離定数 (pK_a) を用いて表現することができる。塩基をBで表し、Bの共役酸との平衡式を書きなさい。
- 2) 上の平衡反応の平衡定数 K_a 、および pK_a を求める式を書きなさい。
- 3) 次の3種類の塩基を塩基性の強い順に並べ、その理由を述べなさい。

トリメチルアミン、メチルアミン、トリエチルアミン

[3]芳香族性について以下の間に答えなさい。

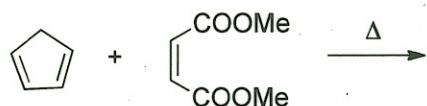
- 1) 化合物が芳香族性を示すためにはどのような要件が必要か述べなさい。
- 2) 次の中から芳香族性を示す化合物を選びなさい。



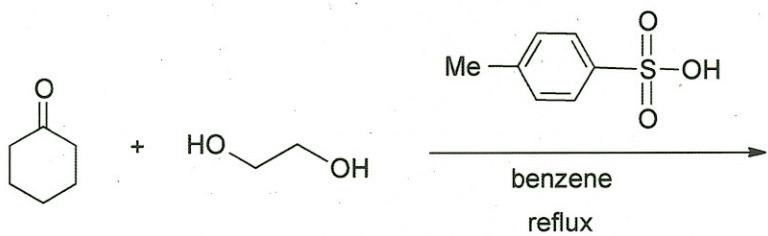
化4

[1] 次から2問を選択し、生成物とそれを与える反応機構について説明しなさい（解答用紙には選択した問題番号を記載すること）。

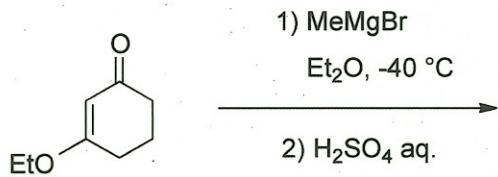
1)



2)

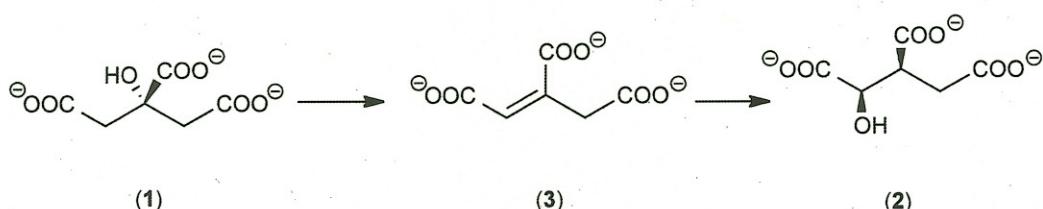


3)

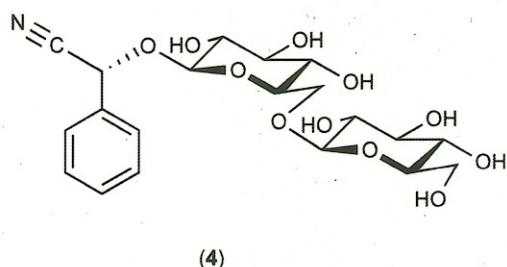


[2] クエン酸回路（別名 TCA 回路）について以下の間に答えなさい。

- 1) この回路において、クエン酸（1）からイソクエン酸（2）への変換は中間体としてシスアコニット酸（3）を経由する。この反応経路を電子の流れを示す矢印を用いて説明しなさい。
- 2) クエン酸（1）とイソクエン酸（2）のような関係の異性体を何というか。
- 3) クエン酸（1）は光学活性かどうかを判断し、その理由を説明しなさい。



[3] 未熟な青梅に含まれる成分のアミグダリン（下図、4）について以下の間に答えなさい。



- 1) アミグダリンを動物が食すると中毒が起きる。しかし、アミグダリンそのものには毒性は無い。どのような機構で毒性が生じると考えられるか、その機構を説明しなさい。
- 2) 梅が登熟するにつれてアミグダリンは減少していくことが知られている。これは、梅にとっていかなる生存戦略となっているかを説明しなさい。

化5

[1] ベンゾピラン誘導体 **7** の合成に関する以下の間に答えなさい。**7** の合成経路は、次ページの図に示してある。反応の機構を解答する際には、電子の流れを示す矢印も記すこと。

- 1) 化合物 **1** の構造を反応機構とともに書きなさい。その際、下記に示してある化合物 **1** の ^1H NMR も参考にしなさい。
- 2) 化合物 **2** の構造を反応機構とともに書きなさい。その際、下記に示してある化合物 **2** の ^1H NMR も参考にしなさい。
- 3) 化合物 **3** の構造を書きなさい。
- 4) 化合物 **4** の構造を書きなさい。また、化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を書きなさい。
- 5) 化合物 **7** は、化合物 **5** から 2段階で合成される。それぞれの反応の機構を書きなさい。

化合物 **1** の ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.15 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 6.65 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.63 (br s, 1H).

化合物 **2** の ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.21 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 7.08 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.57 (br s, 1H), 7.67 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 12.47 (s, 1H).

ただし、上記において s は一重線、d は二重線、dd は二重線の二重線、t は三重線、m は多重線、br は幅広線を表す。

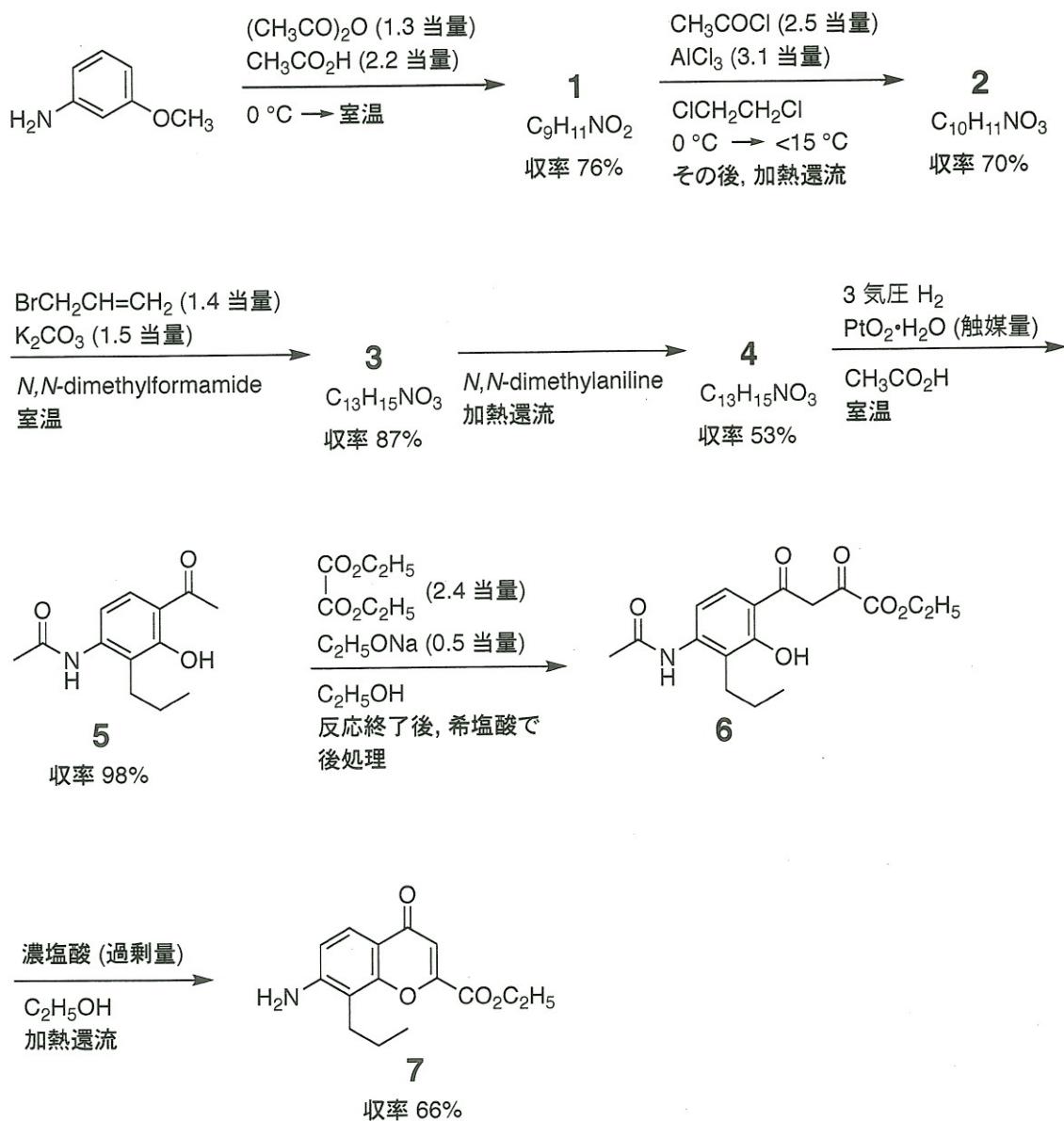


図 ベンゾピラノ誘導体 **7** の合成経路

生1

各間に答えよ。必要に応じて図を用いても良い。

[1] 次の文を読んで各小間に答えよ。

DNA の正確な複製のためには、新生 DNA 鎖に新たに付加されるヌクレオチドが、鑄型鎖のヌクレオチドと決まつた組み合わせで塩基対を形成することが重要である。まれに、異常な組み合わせの塩基対が一過的に形成され、不適切なヌクレオチドが DNA 鎖に付加されることがある。しかし、このようなヌクレオチドは付加後すぐに除去され (A)、替わりに適切なヌクレオチドが付加されることにより、正しい配列を持つDNAが合成される。DNAが合成された後に、塩基が異常な構造へと変化することもある (B)。

- 1) 下線 (A) の仕組みを 50 ~ 100 字程度で説明せよ。
- 2) 下線 (B) の例として以下の 2 つがある。いずれかを選び、その異常を修復する仕組みを 150 ~ 250 字程度で説明せよ。

例 1) 脱アミノ反応によりシトシンがウラシルへと変化する。

例 2) となりあう 2 つのチミン間に共有結合が生じ、チミン・ダイマーができる。

[2] 遺伝子の転写調節において、転写調節因子が特定の調節配列をどのように認識しているのかを、次の語を用いて立体構造の観点から 50 字 ~ 100 字程度で説明せよ。

[転写調節因子、二重ラセンの主溝、塩基対の外縁、DNA 結合モチーフ]

[3] 細胞内のタンパク質の量を転写後に制御する仕組みについて、例を 1 つ挙げて 100 ~ 200 字程度で説明せよ。

生2

以下の (a) ~ (d) の実験方法から 2 つを選び、それぞれについて各間に答えよ。必要に応じて図を用いててもよい。

- (a) クロマチン免疫沈降法
- (b) レポーターASSAY法
- (c) ノーザンプロット法
- (d) CRISPR 系によるゲノム編集（遺伝子導入法は問わない）

[1] 目的を 20 字から 40 字程度で説明せよ。

[2] 原理を 200 字から 300 字程度で説明せよ。

[3] 手順を 300 字から 400 字程度で説明せよ。

生3

[1] タンパク質の構造について述べた下記の文章の空欄に適切な語句を入れて文章を完成させよ。アミノ酸の名称を入れる場合は語群から選べ。

タンパク質は20種のアミノ酸が（ア）結合でつながってできた生体高分子で、特定の形（構造）をとることで機能をはたす。タンパク質の構造には4つのレベルがある。タンパク質のアミノ酸（イ）を一次構造とよび、（ウ）末端から（エ）末端までのアミノ酸の並びを指す。二次構造はタンパク質に繰り返し現れる規則的な構造を指し、主なものに（オ）や（カ）がある。この2つの二次構造はアミノ酸間の（キ）結合によって安定化される。タンパク質中の二次構造が三次元空間中に配置されることでタンパク質の立体構造が確定する。これを三次構造と言う。三次構造はさまざまな相互作用により安定化される。荷電アミノ酸の間にはたらく静電相互作用はその1つであり、（ク）電荷をもつアミノ酸の（ケ）やアルギニンと、（コ）電荷をもつアミノ酸の（サ）やアスパラギン酸の間には塩橋が形成される。より強固な（シ）結合が形成される場合もあり、システイン間で形成されるジスルフィド結合がこれに該当する。これらの他に（ス）や（セ）といった疎水性のアミノ酸の間に働く相互作用などが三次構造の安定化に寄与している。タンパク質の中には他のタンパク質と結合し複合体を形成するものもある。この複合体の構造を四次構造と言う。同じタンパク質からなるものを（ソ）多量体とよび、異なるタンパク質からなるものを（タ）多量体とよぶ。（チ）を運搬するヘモグロビンは α サブユニットと β サブユニットからなる（タ）多量体である。

語群：バリン、スレオニン、リジン、イソロイシン、セリン、グルタミン酸

[2] 細胞内のイオン濃度は膜タンパク質による輸送によって調節されている。カルシウムイオンの能動輸送と受動輸送について、語群にある単語を適切に用いて知るところを述べよ（100～150文字程度）。

語群：カルシウムポンプ、カルシウムチャネル、濃度勾配、ATP

地 1

地球の大気の歴史について以下の間に答えよ。

[1] 地球形成初期に存在した大気を原始大気というが、これには一次原始大気と二次原始大気があったと考えられている。両者について、起源および組成を中心にそれぞれ説明せよ。

[2] 大気に含まれる酸素の変遷について、地球表層に存在する鉄およびオゾンの変遷を含めて説明せよ。

地 2

地球上の2地点間の距離および方位について以下の間に答えよ。

[1] 2地点間の距離の定義として、測地線と大圏コースがある。両者の違いが分かるようにそれぞれ説明せよ。

[2] ある地点から別の地点への方位角の定義について説明せよ。

[3] 世界図でよく用いられるメルカトル図法では、東京のほぼ真東（つまり方位角 90° ）の方角にアメリカのサンフランシスコやロサンゼルスがあるようによく錯覚される。このことについて以下の間に答えよ。

1) 東京の真東の方角に位置する国を下記から一つ選べ。

カナダ メキシコ エクアドル チリ

2) メルカトル図法で2地点（例えば東京とロサンゼルス）間を直線で結んだ線は等角航路と呼ばれる。この線の持つ意味を、メルカトル図法の特徴を含めて説明せよ。

情 1

C 言語プログラミングに関する以下の間に答えよ。ただし、\は¥と同じである。

- [1] 次のプログラムの出力結果を示せ。

```
#include <stdio.h>
int main() {
    int a = 0X0f0f;
    printf("%d %x %x %x\n", a, a%2, a&0X2468, a<<2);
    return 0;
}
```

- [2] n 番目のフィボナッチ数を a_n で表すと、 $a_0 = 0, a_1 = 1, n \geq 2$ では $a_n = a_{n-2} + a_{n-1}$ で定義される。以下は n を標準入力から受け取り、 a_n を計算するプログラムである。

```
#include <stdio.h>
int n;

int fib(int k) {
    if(k==0||k==(1)) return (2);
    else return (3);
}

int fib2(int a1, int a2, int k) {
    if(k==(4)) return a1;
    else return (5);
}

int main() {
    scanf("%d", &n);
    printf("%d %d\n", n, fib(n));
    printf("%d %d\n", n, fib2(0, 1, 0));
    return 0;
}
```

- 1) a_n を再帰法で計算する関数 `fib` の空欄を適切に埋めよ。
- 2) `fib2` は、`fib` よりも少ない計算量で a_n を計算する関数である。関数 `fib2` の空欄を適切に埋めよ。
- 3) $n = 5$ としてこのプログラムを実行したとき、関数 `fib` と `fib2` が呼び出される回数をそれぞれ答えよ。

- [3] 以下の成績表を処理するプログラムを作成する。空欄を適切に埋めよ。また、プログラムの実行結果を示せ。

学籍番号	国語	数学
1	60	100
2	75	40
3	70	70
4	10	0
5	80	70

```
#include <stdio.h>
int sum(int x[][5], int sid) {
    int i, s=[(1)];
    for(i=0; i<2; i++) s += x[i][(2)];
    return s;
}

float mean(int x[][5], int tid) {
    int j; float m=0.0;
    for(j=0; j<(3); j++) m += [(4)];
    return m/5.0;
}

int count(int x[][5], int tid) {
    int j, n=0;
    float m;
    m=mean([(5)], tid);
    for(j=0; j<5; j++) {[ (6) ]}
    return n;
}

int main() {
    int scores[][5]=[ (7) ];
    printf("学籍番号2の国語は%d点です\n", scores[(8)][(9)]);
    printf("学籍番号3の合計点は%d点です\n", sum(scores, 3));
    printf("国語の平均点は%.1f点です\n", mean(scores, 0));
    printf("数学の点数が平均点以上は%d名です\n", count(scores, [(10)]));
    return 0;
}
```

情 2

A と B, それぞれ 35 名ずつのサッカーチームが立食形式のパーティーを開き, 各メンバが会場のテーブル間を移動する様子を以下のモデルで表現した。

- 会場には 10 台のテーブルが円環状に並べられている。また, 初期時刻において, 各メンバはテーブル 1 つを等しい確率で選んでそこにいるものとする。
- 各時刻において, 各メンバは現在のテーブル構成を見て, 次の時刻に訪れるテーブルを次のように選ぶ。自分のいるテーブルにいる全人数に対する, 相手チームのメンバの人数の比率を計算する。その比率が閾値 T 以下の場合, 次の時刻においてもそのテーブルにとどまり, それ以外の場合は左右いずれかの隣のテーブルを等しい確率で選ぶ。以上の判断を全員が独立に行った後, それに基づいて次の時刻に同時に移動する。

以下の間に答えなさい。

- [1] この文脈において, 閾値 T の大小はそれぞれ各メンバのどのような心理特性を表現していると解釈できるか, 示しなさい。
- [2] 次ページに示す図 1 は, T のいくつかの条件でこのモデルを実行した際の状態を表している。各列が円環状に並ぶテーブルを表し, 中央の数値が各テーブルの総人数, 上段の丸がチーム A の人数, 下段の丸がチーム B の人数を示している。また, 右端のテーブルは左端のテーブルと隣り合っている。図 1 (i), (ii) は, $T=0.25, 0.65$ のいずれかの条件で実行し, 十分時間が経ち収束した状態の典型例である。各図が T のどの条件に対応するか理由とともに簡潔に答えなさい。
- [3] 図 1 (i) の条件では, 人が極端に多く集まるテーブルと, わずかにしか集まらないテーブルに大きく分かれる傾向がよく観察された。その理由を説明しなさい。
- [4] $T=0.1$ の条件で十分長い時間実行したとき, 図 1 (iii) に示すように, 両チームのメンバが存在するテーブルと全く存在しないテーブルが交互に並び, それが時刻ごとに入れ替わりつづけた。その理由を説明しなさい。
- [5] このモデルが, 「個々人の選り好みが強くなくても, 集団全体として強い住み分けが生じうる」ことを示唆していると考えると, それは図 1 の例のどの部分から読み取れるか理由とともに説明しなさい。
- [6] このモデルの現実的でないと考えられる点を 2 つ挙げなさい。また, それそれを解決するにはモデルをどのように改変することが考えられるか, 例を挙げなさい。

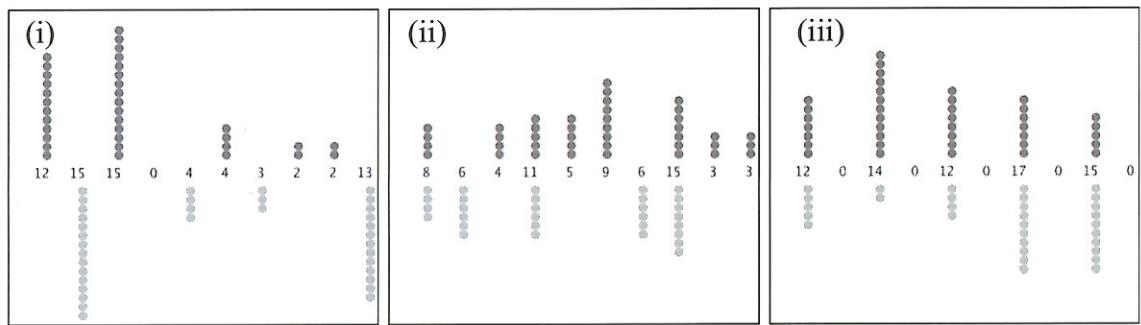


図 1

情 3

相異なる n 個の自然数がある。これらの自然数を、先頭を 1 番、最後を n 番として、一列に並べる。自然数の一列の並びを表すために、インデックス 1 から n で参照する一次元配列を用いる。インデックス用の変数を i, j, p とする。これらの変数は、1 以上、 n 以下の値を取り、 $i \leq p \leq j$ の関係があるとする。そして、例えば、配列 A のインデックス i の要素は、 $A[i]$ で参照できるものとする。

自然数の列から k 番目に小さい値を求める関数 k_th を作る。ただし、 $1 \leq k \leq n$ とする。関数 k_th を作る準備として、次ページに手続きを示す関数 $partition$ を導入する。関数 $partition$ は、一次元配列 A とインデックス i, j の、全部で 3 つの引数を取る。そして、 i と j が等しい場合、 i を返す。 $i < j$ の場合、まず、変数 $pivot$ にインデックス j の要素 $A[j]$ の値を代入する。そして、インデックス i から j の間にある $j - i + 1$ 個の要素が持つ値を並べ替え、変数 $pivot$ の値が格納される要素のインデックス p を値として返す。この値を返すときは、インデックス i から p の要素の値は変数 $pivot$ の値以下に、インデックス p から j の要素の値は変数 $pivot$ の値以上となる。

[1] $n=8$ の配列 B

インデックス	1	2	3	4	5	6	7	8
配列 B	50	10	80	30	70	20	40	60

に対し、 $partition(B, 3, 7)$ として関数 $partition$ を呼び出した場合の処理過程を、以下の例にならい、 ip, id の値と配列 B の要素の並びの変更が行われる行番号（手続き中の 1 から 15 の番号）と、変更後の ip, id の値と配列 B の要素の並びを明記することで示せ。操作は行われるが、見かけ上の変更がない場合も省略しないものとする。また、この関数呼び出しにより、関数 $partition$ が返す値を示せ。

処理過程の説明の例

行番号	id の値	ip の値	配列 B の要素の並び
3	3	未定	50 10 80 30 70 20 40 60
4	3	3	50 10 80 30 70 20 40 60

[2] 配列 A において、インデックス i より小さいインデックスの全ての要素（0 個以上とする）の値は、インデックス i 以上の全ての要素の値より小さく、また、インデックス j より大きいインデックスの全ての要素（0 個以上とする）の値は、インデックス j 以下の全ての要素の値より大きいという条件を導入しよう。この条件の下で、関数呼び出し $partition(A, i, j)$ が p を返したとき、配列 A における p 番目に小さい自然数を求めよ。また、その理由を述べよ。

手続き $\text{partition}(A, i, j)$

1. もし i と j が等しければ, i を返し, 手続きを終了する。
2. 変数 $pivot$ に $A[j]$ の値を代入する。
3. 変数 id に i の値を代入する。
4. 変数 ip に i の値を代入する。
5. 繰り返し begin
 6. もし id の値と j の値が等しければ, 繰り返しを終了する。
 7. もし $A[id]$ の値が $pivot$ の値以下であれば,
 8. begin
 9. $A[ip]$ の値と $A[id]$ の値を交換する。
 10. $ip + 1$ の値を ip に代入する。
 11. end
 12. $id + 1$ の値を id に代入する。
 13. 繰り返し end
 14. $A[ip]$ の値と $A[j]$ の値を交換する。
 15. ip の値を返し, 手続きを終了する。

[3] 問 [2] で導入した条件のもとで, $i \leq k \leq j$ であるインデックス i, j に対して, 関数呼び出し $\text{partition}(A, i, j)$ が値 p を返したとしよう。 p が k より大きい場合, k 番目に小さい自然数は, 配列 A のインデックスのうち, どの範囲にあるか述べよ。また, p が k より小さい場合, k 番目に小さい自然数は, 配列 A のインデックスのうち, どの範囲にあるか述べよ。

[4] 問 [2] と問 [3] を考慮し, $\text{k_th}(A, 1, n, k)$ として呼び出すと, k 番目に小さい自然数を返す関数 k_th を作ろう。以下において, インデックス i, j, k, p 間の比較, 関数 k_th の再帰呼び出しや, 配列 A の要素の参照を用いて, (ア)から(カ)を埋めよ。

手続き $\text{k_th}(A, i, j, k)$

1. 変数 p に $\text{partition}(A, i, j)$ が返す値を代入する。
2. もし (ア) であれば, (イ) を返し, 手続きを終了する。
3. もし (ウ) であれば, (エ) を返し, 手続きを終了する。
4. もし (オ) であれば, (カ) を返し, 手続きを終了する。

工 1

[1] 図 1 と 2 に示すような二種類のはりがある。これらのはりの長さは ℓ , ヤング率（縦弾性係数）は E （一定）, 断面二次モーメントは I （一定）とする。中点 C に荷重 W を作用させるとき、図 1 と 2 のはりについて、中点 C の変位を求めよ。

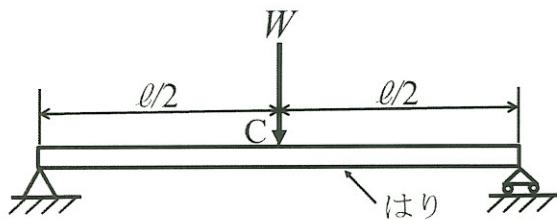


図 1

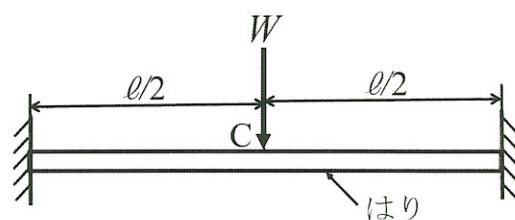


図 2

[2] 図 3 に示す厚さ t の板で作られた半径 r の十分長い薄肉円筒が内圧 p を受けている。板材料のヤング率とポアソン比をそれぞれ E と ν とするとき、以下の間に答えよ。

- 1) 両端から十分離れた部分の微小要素 A に発生する応力 σ_θ と σ_z を求めよ。
- 2) 微小要素 A に発生するひずみ ε_θ と ε_z を求めよ。
- 3) また、両端に z 軸周りのトルク T が作用するとき、微小要素 A の主応力と主方向を求めよ。ただし、薄肉円筒は静止しているものとする。

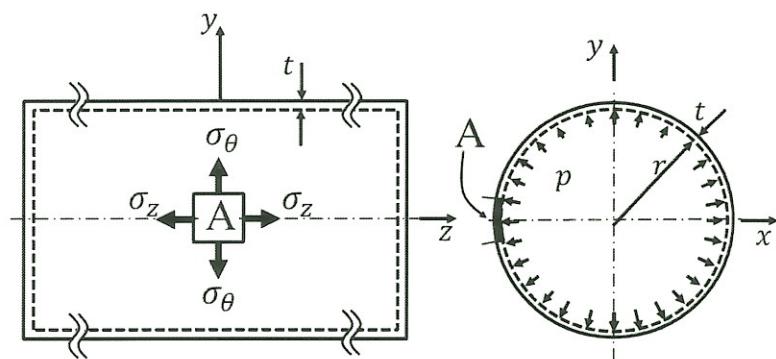


図 3

工2

[1] 図1のように、水が貯められたタンクの底部の小孔から、水が大気中に流出している。以下の間に答えよ。ただし、水深を h 、小孔の断面積を A_0 とし、小孔における流れのエネルギー損失、水流と空気の摩擦、および表面張力はないものとする。また、 h の時間変化は無視できるものとする。

- 1) 小孔における水の速度を求めよ。
- 2) 小孔から鉛直下向きに x だけ離れた位置における、水流の断面積 $A(x)$ を求めよ。

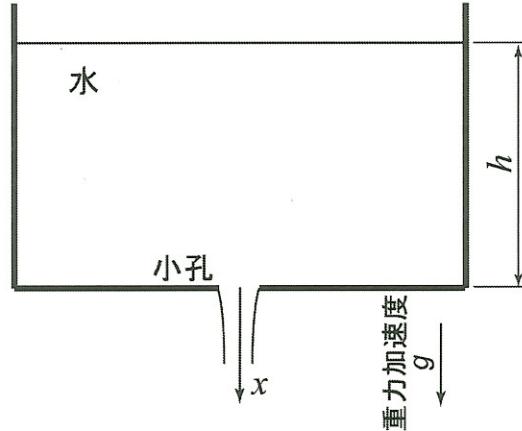


図1

[2] 図2のように、水が貯められたタンクの底部の小孔を半球殻が塞いでいる。半球殻を鉛直上方に引き上げるための力 F を求めよ。ただし、水の密度を ρ 、水深を h 、半球殻の外径および質量をそれぞれ $2r_0$ および m とする。なお、 $h > r_0$ とする。

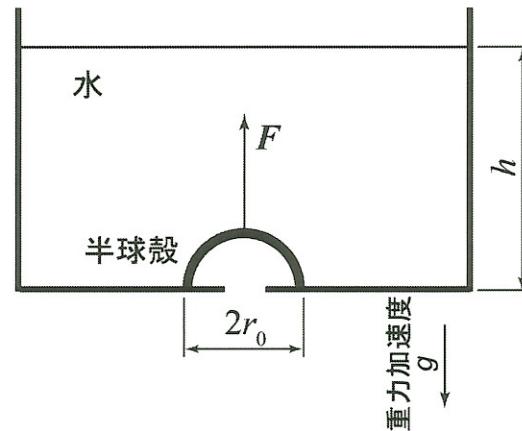


図2

[3] 以下の用語について、それぞれ 150 字以内で説明せよ。ただし、数式や図を併用してもよい。

- 1) ポテンシャル流れ
- 2) 境界層
- 3) 後流

工3

時間関数 $f(t)$ をラプラス変換した関数を $F(s)$ のように書くこととする。

[1] ブロック線図を図1, 単位ステップ応答を図2に示すフィードバック制御系について, 以下の間に答えよ。ただし, 図中の k, p, a, b は正の実数である。

- 1) 入力 $R(s)$ から出力 $Y(s)$ までの閉ループ伝達関数を求めよ。
- 2) 入力 $R(s)$ から偏差 $E(s)$ までの伝達関数を求めよ。
- 3) 単位ステップ入力のときの偏差を $e(t) = 0.5[\exp(-2t) + \exp(-8t)]$ として, p, a, b の値を求めよ。
- 4) 問3)で求めた p, a, b の値を用いて, k の値を求めよ。

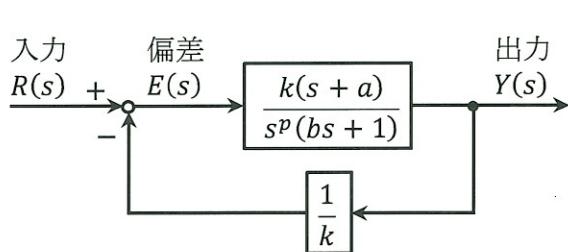


図1

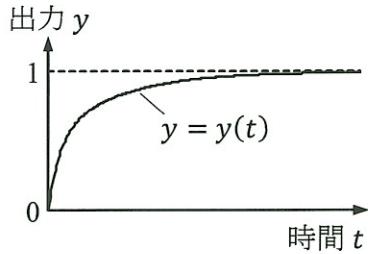


図2

[2] 一巡伝達関数が $L(s) = \frac{k}{s(s^2+8s+25)}$ となる直結フィードバック制御系について,

以下の間に答えよ。ただし, k は正の実数である。

- 1) ゲイン余裕を 20 dB とするための k の値を求めよ。
- 2) ステップ応答の定常状態が振幅一定の周期振動となる場合の k の値を求めよ。
- 3) 閉ループ制御系のすべての極の実部が -2 より小さいときの k の値を求めよ。