令和７年度　大学院理学研究科博士前期課程　入学試験

物質科学専攻　専門科目

問題冊子

注意事項

１．解答開始の合図があるまで、問題冊子・解答冊子の中を見てはいけない。それまで、この注意事項をよく読んでおくこと。

２．監督者の指示があれば、解答冊子の表紙の受験番号欄・氏名欄にそれぞれ自分の受験番号・氏名を書くこと。

３．この問題冊子は、数学 3 問、物理 3 問、化学 3 問、情報 2 問の合計 11 問で構成されている。解答開始の合図の後、まず中を開いてこのことを確認すること。

４．これら 11 問のうちから任意の 3 問を選択して解答すること。ただし、情報理学研究室を第一志望とする受験者については、選択する 3 問のうち、情報 2 問の選択を必須とする。

５．解答冊子は 34 枚（表紙 1 枚、解答用紙 33 枚）からなる。表紙の受験番号欄に自分の受験番号を、氏名欄に自分の氏名を、選択マーク欄には選択した問題に〇印を記入すること。

　2 枚目以降の解答用紙については以下の指示に従うこと。

⑴ どの科目についてもあらかじめ問題番号が指定された解答用紙に解答すること。

⑵ 解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。

⑶ 解答用紙の受験番号欄、氏名欄の下にある横線以下に解答すること。解答用紙の余白が足りない場合は裏面を使用しても良い。裏面を使う場合、表の横線以下の部分を使うこと。横線より上の部分に書いた解答は採点されないので注意すること。

６．選択マーク欄に〇印を付ける問題は 3 問を越えてはいけない。〇印を付けた問題の解答用紙だけが採点の対象となる。なお、〇印は試験終了までに記入すること。

７．問題冊子の余白は適宜計算などに使用してよい。

８．解答冊子は、どのページも切り離してはいけない。

９．試験中に、問題冊子や解答冊子の印刷の不明瞭、汚れ、ページの落丁、乱丁などに気がついた場合や、体調が悪くなった場合には、手を挙げて監督者に知らせること。

１０．試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

物 質 科 学 専 攻　　専 門 科 目

数学 第 1 問

$M(4;\mathbb{R})$ を実 4 次正方行列全体の集合とし, 写像 $A\colon \mathbb{R}^2 \to M(4;\mathbb{R})$ を $A(u,v) = \begin{pmatrix} 0 & u & 0 & v \\ u & 0 & v & 0 \\ 0 & v & 0 & u \\ v & 0 & u & 0 \end{pmatrix}$ で定義する. このとき, 次の問いに答えよ.

(1) $\mathbb{R}^4$ の線形変換 S の $\mathbb{R}^4$ の標準基 $\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3, \boldsymbol{e}_4\}$ に関する表現行列が $A(u,v)$ であるとき, S の $\mathbb{R}^4$ の基 $\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_1+\boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_1+\boldsymbol{e}_2+\boldsymbol{e}_3, \boldsymbol{e}_1+\boldsymbol{e}_2+\boldsymbol{e}_3+\boldsymbol{e}_4\}$ に関する表現行列を求めよ.

(2) $A(1,2)$ の実固有値のうち最大のものと, その固有値の固有空間の基を求めよ.

(3) $\displaystyle\int \frac{1}{\det A(u,1)} du$ を計算せよ.

数学 第 2 問

G, G' を群とし, e を G の単位元, e' を G' の単位元とする. f を G から G' への写像とするとき, 次の問いに答えよ.

(1) f が群 G から群 G' への準同型写像であることの定義を述べよ.

(2) f を群 G から群 G' への準同型写像とするとき, $f(e) = e'$ が成り立つことを証明せよ.

(3) f を群 G から群 G' への準同型写像とし, H を G の部分群とする. このとき, f による H の像, 即ち, $f(H) = \{f(a) \in G' \mid a \in H\}$ は G' の部分群となることを証明せよ.

数学 第 3 問

X を $\mathbb{C}$ 上の Hilbert 空間とし, その内積を $(\cdot,\cdot)$, ノルムを $\|\cdot\|$ と表す. $\{x_k \mid k = 1,2,3,\dots\}$ を X の正規直交系とする. このとき, 次の問いに答えよ.

(1) $k \neq m$ を満たす自然数 k, m に対し, $\|x_k - x_m\|$ を求めよ.

(2) $x \in X$ とし, $\alpha_k = (x, x_k)$ $(k = 1,2,3,\dots)$ とおく. このとき, $\left\| x - \sum_{k=1}^{n} \alpha_k x_k \right\|^2$ を計算し, $n \to \infty$ とすることで, 不等式 $\sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_k|^2 \leq \|x\|^2$ を証明せよ.

(3) 点列 $\{x_k\}_{k=1}^{\infty}$ は弱収束すること, 及び強収束しないことを証明せよ.

令和 7 年度　大学院理学研究科　入学試験

物質科学専攻　専門科目

物理第 1 問

図 1-1 のように, 3 次元直交座標系において無限に広い xy 平面で真空と接している金属が, $z>0$ の領域に存在している。この金属の誘電率, 透磁率, 電気伝導率は, それぞれ ε, μ, σ である。角振動数 ω (ω は一定) の電磁波が, この金属に垂直に入射したとする。金属中での電磁波の電場 $\boldsymbol{E}$ と磁束密度 $\boldsymbol{B}$ は次のマクスウェル方程式を満たしている。

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu \left(\boldsymbol{j} + \varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} \right), \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0$$

ここで, ρ と $\boldsymbol{j}$ は電荷密度と電流密度である。t は時間である。金属中ではオームの法則が成り立つ。i は虚数単位である。以下の問いに答えよ。

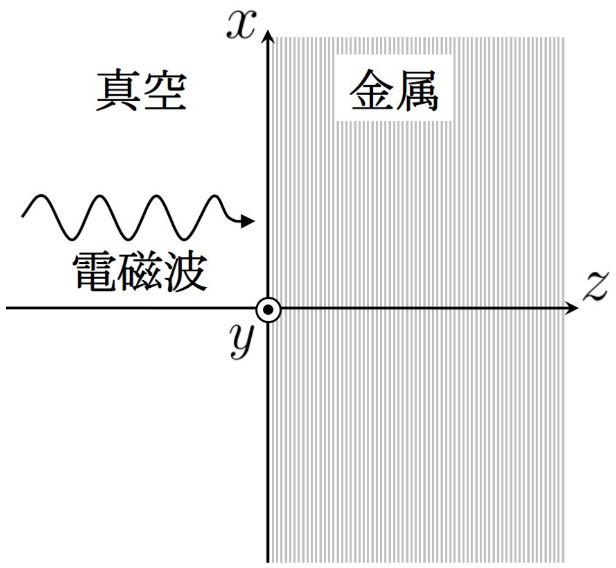


図 1-1

問 1 次の文中の $\boxed{1}$ から $\boxed{8}$ に入る文字や式を答えよ。

任意のベクトル $\boldsymbol{A}$ に対し, $\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{A}) - \nabla^2 \boldsymbol{A}$ の関係が成り立つので,

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} = \frac{1}{\varepsilon}\nabla\left(\boxed{1}\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\boxed{2}\right) \tag{1}$$

が成り立つ。金属中の電荷密度 ρ は次の電荷保存則を満たす。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\boxed{3}\right) = 0 \tag{2}$$

オームの法則 $\boldsymbol{j} = \boxed{4}$ とマクスウェル方程式を用いて, 式 (2) は次のように整理できる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\boxed{5}\right)\rho = 0 \tag{3}$$

式 (3) から, 電荷密度 ρ は次の時間依存性を持つことがわかる。

$$\rho \propto e^{-\left(\boxed{5}\right)t}$$

これより, 金属中で $\sigma/(\omega\varepsilon) \gg 1$ の場合, 電荷はすぐに拡散するので, $\rho = 0$ と仮定して良い。この仮定を用いると, 式 (1) は次のようになる。

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} = \mu\left(\boxed{6}\right) \tag{4}$$

さらに, 式 (4) は次のように整理できる。

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} = \left(\boxed{7}\right)\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} + \left(\boxed{8}\right)\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$$

電磁波の電場 $\boldsymbol{E}$ の成分が $\boldsymbol{E}(z,t) = (E_x(z,t), 0, 0)$ のように表されるとき, $E_x(z,t)$ は次の方程式を満たす。

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = \left(\boxed{7}\right)\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \left(\boxed{8}\right)\frac{\partial E_x}{\partial t} \tag{5}$$

問 2 $E_x = E_0 e^{-i\omega t - \gamma z}$ が式 (5) の解となっている。振幅 E_0 は定数で, γ は伝播定数である。γ^2 を求めよ。

問 3 伝播定数は, $\gamma = \alpha + i\beta$ のように, 減衰定数 α と位相定数 β を用いて表すことができる。実数 α と β を求めよ。

問 4 $\sigma/(\omega\varepsilon) \gg 1$ の場合を考える。金属に入射した電磁波の電場の振幅が, 真空中での振幅に対し $1/e$ となる金属表面からの距離を求めよ。μ, σ, ω の文字を用いて答えよ。

問 5 一般に金属は温度を下げるとともに電気伝導度が上昇する。電磁波が金属に侵入する長さは, 温度を下げるとどのように変化するか簡潔に述べよ。

物 質 科 学 専 攻　専 門 科 目

物 理 第 2 問

原子のある軌道状態に働くスピン・軌道相互作用 $\zeta(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}})$ について考えよう。ここで，$\zeta(>0)$ は，スピン・軌道相互作用係数である。電子の軌道角運動量演算子を $\hat{\boldsymbol{l}}=(\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z)$，スピン角運動量演算子を $\hat{\boldsymbol{s}}=(\hat{s}_x,\hat{s}_y,\hat{s}_z)$，とし，それぞれの昇降演算子を $\hat{l}_\pm=\hat{l}_x\pm i\hat{l}_y$, $\hat{s}_\pm=\hat{s}_x\pm i\hat{s}_y$, とする。以下では，プランク定数を h, $\hbar=h/(2\pi)$ とする。また，i は虚数単位である。

問 1 スピン・軌道相互作用 $\zeta(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}})$ が，$\hat{l}_\pm$, $\hat{s}_\pm$, $\hat{l}_z$ および $\hat{s}_z$ を用いて，

$$\zeta(\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}})=\frac{1}{2}\zeta(\hat{l}_+\hat{s}_-+\hat{l}_-\hat{s}_+)+\zeta\hat{l}_z\hat{s}_z$$

と表されることを示せ。

原子の軌道状態は，動径分布関数 $R(r)$ と 球面調和関数 $Y_l^m(\theta,\phi)$ を用いて表すことができるが，添え字の l と m は，それぞれ，方位量子数と軌道磁気量子数を意味する。p 軌道状態の場合には $l=1$ であり，これを $u_m(r,\theta,\phi)=R(r)Y_1^m(\theta,\phi)$ と表すことにする。このとき，m は，1，0，-1 の値をとり，さらに，スピンまで考えると，6 重に縮退している。簡単のため，これらの状態を $u_m\alpha$, $u_m\beta$ と表すことにしよう。ここで，α，β は，上向きスピンと下向きスピンを示す。

問 2 スピン角運動量演算子 $\hat{s}_+,\hat{s}_-,\hat{s}_z$ を α および β に作用させた式を示せ。

ここで，パウリ行列を

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

と表すとき，スピン角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{s}}$ の各成分は，

$$\hat{s}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x,\quad \hat{s}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y,\quad \hat{s}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z$$

のように与えられ，α と β に対応する固有ベクトルを，それぞれ，

$$\alpha\longrightarrow\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \beta\longrightarrow\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

とする。

問 3 問 2 で得られた式と，以下に示す式を用いて，6 個の基底 $u_1\alpha$, $u_1\beta$, $u_0\alpha$, $u_0\beta$, $u_{-1}\alpha$, $u_{-1}\beta$ に，問 1 のスピン・軌道相互作用を作用させた計算結果を示せ。

$$\begin{cases}\hat{l}_+Y_l^m=\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}Y_l^{m+1}\\ \hat{l}_-Y_l^m=\hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}Y_l^{m-1}\\ \hat{l}_zY_l^m=m\hbar Y_l^m\end{cases}$$

問 4 問 3 の計算結果を行列で表そう。スピン磁気量子数を $m_s = \pm(1/2)$ とすると，$m + m_s$ の値が等しい基底をまとめることにより，その順番を $u_1\alpha$, $u_0\alpha$, $u_1\beta$, $u_{-1}\alpha$, $u_0\beta$, $u_{-1}\beta$ に入れ替える。この基底の順番に従って，6 行× 6 列の行列を示せ。

問 5 問 4 の行列において，$m + m_s = 1/2$ である基底による部分行列 (2 行× 2 列) について，その固有値を求めよ。

問 6 6 重に縮退していた p 軌道状態が，スピン・軌道相互作用により，どのようにエネルギー分裂するかを図示し，分裂したエネルギーの大きさと各状態の縮退度を記せ。

物質科学専攻　専門科目

物理第 3 問

あるポテンシャル中に閉じ込められた理想ボース気体が，温度 T で化学ポテンシャルが μ である熱浴と熱平衡状態にある。それぞれのボース粒子は同一の質量 m をもち，量子力学に従って運動している。そのエネルギー準位 ε_l は整数 $l \geq 0$ を用いて指定できるとする。また，ボルツマン定数を k_{B} とし，$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ として，以下の問いに答えよ。

問 1 ポテンシャルにより，体積が V である領域内にこの粒子を閉じ込めたとする。まず，閉じ込められた粒子の総数が N である状態を考える。エネルギー ε_l をもつ l 番目の状態に n_l 個の粒子がいる状態の出現確率は,

$$P_{N,\{n_l\}} = \frac{1}{\Xi} \exp\left\{ -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \sum_{l=0}^{\infty} (\varepsilon_l - \mu)\, n_l \right\}$$

となる。ここで，Ξ は規格化定数を与える大分配関数である。ただし，N が固定されていると，n_l には $N = \displaystyle\sum_{l=0}^{\infty} n_l$ なる制限条件 (条件 I) がつく。

Ξ は，$P_{N,\{n_l\}}$ を，N を固定することで条件 I がついた n_l の組み合わせに関して和をとり，さらに N についても全ての可能性の和をとった結果，確率の総和が 1 となるように与えられる。N に関する和をとった結果，条件 I をつけずに n_l に関する和をそれぞれ独立してとるように式変形できる。

(1) Ξ が $1/(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_l)})$ の因子の積として表記できることを示せ。

(2) n_l の期待値 $\bar{n}_l$ は，$\bar{n}_l = 1/(e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)} - 1)$ となることを示せ。

(3) $\bar{n}_l$ が正の実数となるために μ が満たすべき条件を，不等式を用いて示せ。

(4) この系の内部エネルギー U の表式を $\varepsilon_l, \mu, T, k_{\mathrm{B}}$ を用いて表せ。

(5) この系の圧力 P の表式を $\varepsilon_l, \mu, V, T, k_{\mathrm{B}}$ を用いて表せ。

問 2 次に，ボース粒子は x 方向のみに運動し，さらに x 方向の調和型ポテンシャル $\frac{1}{2}kx^2$ によって閉じ込められているとする。ここで，k は正の定数である。また，プランク定数を h，$\hbar = h/(2\pi)$ として，以下の問いに答えよ。

(1) この 1 次元調和型ポテンシャル中で運動する質量 m の古典粒子を考えてみると，その運動は安定点の周りの周期運動になることが分かる。この運動の周期 τ と角振動数 ω を m, k を用いて表せ。

(2) ボース粒子は量子力学に従って運動していることに注意して，粒子のエネルギー ε_l $(l \geq 0)$ を考える。$m, k, \hbar$ および整数 l を用いて ε_l を表せ。式の導出過程を記載する必要はなく，結果のみを示せばよい。

(3) 最小の励起エネルギーを $\varepsilon_{\mathrm{min}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 > 0$ とする。$\varepsilon_{\mathrm{min}}$ 以上のエネルギーをもつ励起状態にある粒子の数 N_{ex} を，$\varepsilon_{\mathrm{min}}$, ε_0, μ, T, k_{B} を用いた級数和で表せ。

μ が基底状態のエネルギーに十分近い値をとっていて，温度 T は $k_{\mathrm{B}}T > \varepsilon_{\mathrm{min}}$ であるとする。前問の N_{ex} を積分で評価すると，N_{ex} が $(1/\varepsilon_{\mathrm{min}})\ln(k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon_{\mathrm{min}})$ にほぼ比例することを示せる。

(4) N_{ex} の近似式を求めよ。ただし，$0 < \Delta x \ll 1$ として，正の実数 $x > 0$ について成り立つ以下の表式を用いて構わない。

$$\frac{d}{dx}\ln(1 - e^{-x}) = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} f(l\Delta x) = \frac{1}{\Delta x}\sum_{l=1}^{\infty} \Delta x f(l\Delta x) \simeq \frac{1}{\Delta x}\int_{\Delta x}^{\infty} dx f(x)$$

令和７年度　大学院　理学研究科　入学試験

物質科学専攻　専門科目

化学 第１問

水素原子に関する以下の問１～問３に答えよ。必要なら次の諸量を用いよ。

光速度　$c = 3.0 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$　　プランク定数　$h = 6.6 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$

電気素量　$e = 1.6 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$

問 1.　どんな原子でも高温にされたり放電にさらされたりすると、その原子に固有の離散的な振動数だけで構成される発光の輝線スペクトルを示すことが以前より知られていた。スウェーデンの分光学者リュードベリは、水素原子のすべての輝線が観測される波数 $\tilde{\nu}$ ($\mathrm{cm^{-1}}$) を次の式 (1) を用いて説明した。

$$\tilde{\nu} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1)$$

この式において n_1 と n_2　($n_1 < n_2$) は自然数であり、ここでは $R_{\mathrm{H}} = 1.1 \times 10^{5}\ \mathrm{cm^{-1}}$ として計算せよ。なお、波数 ($\mathrm{cm^{-1}}$) とは、長さ 1 cm の中に含まれる電磁波１波長分の数を表す単位である。以下の問いに答えよ。

(1) $n_1 = 1$ から構成される輝線の集まりはライマン系列と呼ばれる。この系列に属する輝線の中で、最も波数の小さい輝線が観測される波長（nm単位、有効数字２桁）を求めよ。考え方と計算式も記せ。

(2) 上の (1) で求めた波長は次のどのスペクトル領域に属するかを答えよ。

ガンマ線　・　X 線　・　紫外光　・　可視光　・　赤外光　・　マイクロ波

(3) $n_1 = 2$ から構成される輝線の集まりはバルマー系列と呼ばれる。この系列の輝線が観測される波長は短波長側に向かってやがて１つの波長に収束していく。この「系列限界」に相当する光を、4.4 eV の仕事関数をもつクロム（Cr）に照射したとき、クロムの表面から光電子の放出は起こるか？計算にもとづく根拠とともに答えよ。ただし１電子ボルトとは、電子１個が 1 V の電位差で加速されたときに得る運動エネルギーの大きさであり、$1\ \mathrm{eV} = (1.6 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}) \times (1\ \mathrm{V}) = 1.6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ とする。

問 2.　量子力学の考えが導入されることによって、原子の中の電子の空間分布が波動関数を用いて記述されるようになり、エネルギー準位構造も明らかになった。水素原子中の電子の空間分布を表す波動関数は、主量子数（n）、方位量子数（l）および磁気量子数（m）の３つの指数で規定される。以下の問いに答えよ。

(1) 1s 状態と 3d 状態のそれぞれに対応する量子数の組み合わせ ($n,\ l,\ m$) を全て書け。

(2) 2s 状態の波動関数は極座標表示で次のように表される。

$$\psi_{2s}(r,\theta,\phi)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}} \tag{2}$$

ここで、a_0 はボーア半径である。いま、水素原子核から $r \sim r+dr$ の動径範囲の球殻内に2s 電子を見出す確率を $P(r)dr$ と書くとする。$P(r)$ の表式を求めよ。ただし、極座標表示における微小体積要素は $d\boldsymbol{v}=r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$ である。

(3) 上で求めた確率分布 $P(r)$ が極大値を示す r の値を（ a_0 を用いた形で）すべて求めよ。

(4) 水素原子が磁場の中に置かれたとき、その電子のエネルギー準位が近接した複数の準位に分裂して観測されることがある。この現象と何と呼ぶか。

(5) 上の（４）の現象により2p 状態のエネルギー準位はいくつに分裂するか。理由とともに記せ。

問 3. 水素原子のはじめの数種の電子状態について、それらの特性とエネルギーを表 1 に示す。この表を見ながら、以下の問いに答えよ。

(1) 電子の運動エネルギーおよび原子核と電子の間の静電的ポテンシャルのみを考慮したハミルトニアンを用いて、水素原子のシュレディンガー方程式を解いたときには、電子のエネルギーは主量子数（n）だけに依存する。しかし、表 1 に示す通り、実際のエネルギーは電子スピンの自由度を反映して、同じ主量子数 $n=2$ の準位が分裂して互いに近いエネルギーをもつ準位の組になっていることがわかる。スピンに関連する相互作用の中でも最も主要であって、分裂により「微細構造」と呼ばれるスペクトルの複雑さを生じさせものを何と呼ぶか。

(2) 上の (1) で述べた相互作用についての次の説明文において、（ア）～（ウ）にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

『これは、電子のスピン自由度に付随して電子がもつ （ア） モーメントと電子自身の （イ） 運動によって発生する電流が作る （ウ） との間の相互作用である、と捉えることができる。』

(3) 表 1 の（エ）、（オ）にあてはまる励起状態の電子配置を、基底状態の電子配置にならって記せ。

(4) 表 1 の（カ）～（ス）にあてはまる角運動量の大きさを記せ。

(5) 表 1 の（セ）にあてはまる項記号を記せ。

(6) 原子の励起状態から基底状態への遷移のうち実際に起きるのは、始状態と終状態での全軌道角運動量の違い（ΔL）が$\Delta L=\pm 1$ となる遷移であることが知られている。この

選択律によると、表 1 に記載された励起状態から基底状態への可能な遷移は複数あると考えられる。これらの許容遷移のすべてを、下の例にならって項記号で答えよ。

例）$^2D_{5/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$

(7) 上の (6) で考察した複数の遷移は互いに近接したエネルギーで起こるため、高いエネルギー分解能の観測を行うと、わずかに分裂した輝線スペクトルとして観測される。この場合の分裂幅（cm^{-1} 単位）を答えよ。

表 1

電子状態	電子配置	全軌道角運動量（L）	全スピン角運動量（S）	全角運動量（J）	項記号	エネルギー（cm^{-1}）[注 1]
励起 ($n = 2$)	$(2p)^1$	（カ）		$3/2$	（セ）	82259.272
	（エ）	（キ）		（サ）	$^2S_{1/2}$	82258.942
	（オ）	（ク）	（コ）	（シ）	$^2P_{1/2}$	82258.917
基底 ($n = 1$)	$(1s)^1$	（ケ）		（ス）	$^2S_{1/2}$	0.00

[注 1] 基底状態を基準とした相対的エネルギー。

令和７年度　大学院　理学研究科　入学試験

物質科学専攻　専門科目

化学 第２問

問1.　次の錯イオン**1**から**5**について以下の問いに答えよ。なお、Feは8族元素、Niは10族元素である。

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (**1**)　　$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (**2**)　　$[FeCl_4]^{2-}$ (**3**)

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ (**4**)　　$[NiCl_4]^{2-}$ (**5**)

(1) 錯イオン**1**は常磁性であり、錯イオン**2**は反磁性であることがわかっている。それぞれの錯イオンについて、d軌道分裂と基底状態における電子配置を図示せよ。

(2) 錯イオン**2**が反磁性となる理由を説明せよ。

(3) 錯イオン**3**は四面体型の構造をとる。この錯イオンがもつ不対電子の数を答えよ。またその根拠を結晶場の考え方に基づき文と図で説明せよ。

(4) 錯イオン**4**のカリウム塩をIUPAC命名法に従い和語で命名せよ。

(5) 錯イオン**4**は平面型の構造であり、錯イオン**5**は四面体型の構造であることがわかっている。両者の磁性の違いを結晶場の考え方に基づき説明せよ。

問 2.　3 中心 2 電子結合についてジボラン B_2H_6 を例に挙げ文と図で説明せよ。

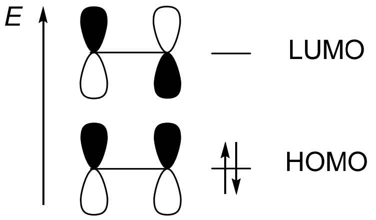
問3.　化合物 18-クラウン-6 の分子構造を図示し、この化合物がアルカリ金属イオンと錯形成する際のイオン選択性について説明せよ。

物質科学専攻　専門科目

化学 第３問

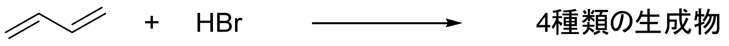
問 1.　ジエンに関する以下の問いに答えよ。必要な場合は立体化学を明記せよ。

(1) 下図はエテン $H_2C{=}CH_2$ の π 分子軌道と電子配置を示したものである。これを参考に、解答欄にある 1,3-ブタジエン $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ の π 分子軌道と電子配置の図を完成せよ。また、1,3-ブタジエンの最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）にあたる軌道を Φ_1~ Φ_4 からそれぞれ選んで記号で答えよ。

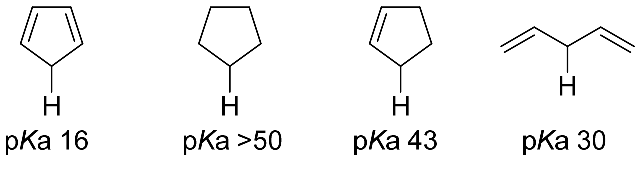


(2) 2,3-ペンタジエン $H_3C{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3$ は不斉炭素原子を有さないがキラルになる。2,3-ペンタジエンの 2 つのエナンチオマーの構造を書け。

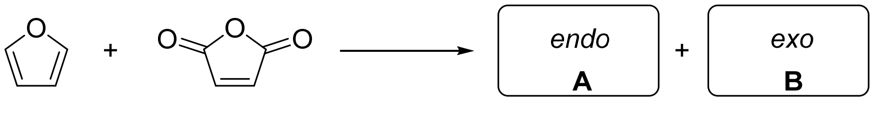
(3) 1,3-ブタジエンと臭化水素を反応させたところ、立体異性体を含めて 4 種類の生成物が得られた。4 種類の生成物の構造を書け。



(4) 下図に示すようにシクロペンタジエンの p*K*a は、シクロペンタン、シクロペンテン、および 1,4-ペンタジエンに比べ顕著に小さい。この理由を説明せよ。

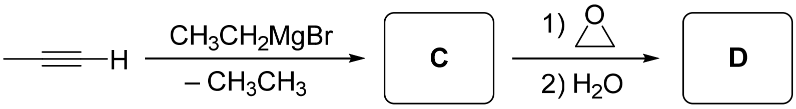


(5) 共役ジエンの代表的な反応の一つに Diels-Alder 反応が挙げられる。以下に示すフランと無水マレイン酸との Diels-Alder 反応では、*endo*（エンド）付加体 **A** と *exo*（エキソ）付加体 **B** が生成する。生成物 **A** と **B** の構造を書け。

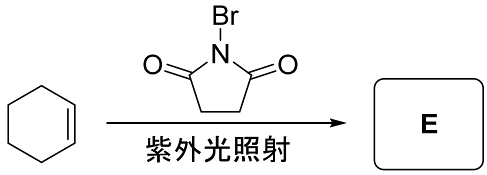


問 2.　以下の反応(6)~(10)の空欄 **C-K** に入る主生成物の構造式を書け。主生成物としてラセミ体が生じる場合は、両方のエナンチオマーの構造を書くこと。

(6)



(7)

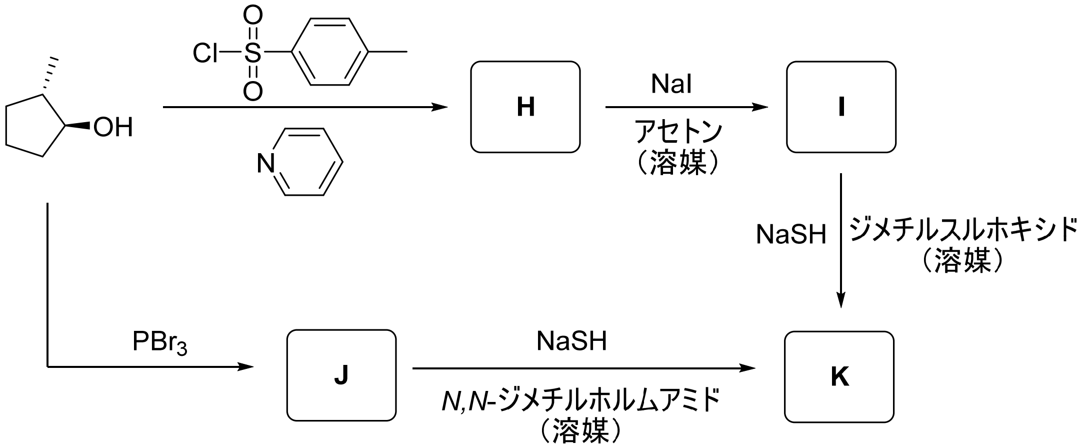


(8)

(9)

※芳香族化合物

(10)



令和７年度　大学院　理学研究科　入学試験

物質科学専攻　専門科目

情報 第１問

問１　行列に関して以下の問いに答えよ。

(1) $A=\begin{pmatrix}1 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 1\end{pmatrix}$の固有値と固有ベクトルを求めよ。

(2) Aを対角化することで、A^nの各成分を求めよ。

問２　ベクトルに関して以下の問いに答えよ。ただし、$\boldsymbol{r}=(x,y,z),\ r=|\boldsymbol{r}|$とする。

(1) $\frac{1}{r}$の勾配(grad)を求めよ。

(2) ベクトル$\boldsymbol{V}=(\sin x\,, zx, z\cos x)$の発散(div)と回転(rot)を求めよ。

(3) ベクトル$\boldsymbol{V}=r^2\boldsymbol{r}$としたとき、ガウスの定理を用いて $\iiint\nabla\cdot\boldsymbol{V}dxdydz$ を求めよ。ただし、積分範囲は原点を中心とした半径aの球内とする。

問３　$f(\boldsymbol{r})$のフーリエ変換を$\hat{f}(\boldsymbol{k})=\iiint f(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}dxdydz$と定義する。ただし、$\boldsymbol{r}=(x,y,z),\ \boldsymbol{k}=(k_x,k_y,k_z)$とする。このとき以下の問いに答えよ。

(1) $f(\boldsymbol{r})=f(r)$のときに、

$$\hat{f}(\boldsymbol{k})=\frac{4\pi}{k}\int_0^\infty r\sin(kr)\,f(r)\,dr$$

となることを示せ。ただし、$r=|\boldsymbol{r}|,\ k=|\boldsymbol{k}|$とする。

(2) $f(r)=\begin{cases}\alpha+\beta r & r\le\sigma\\ 0 & r>\sigma\end{cases}$ のフーリエ変換$\hat{f}(\boldsymbol{k})$を求めよ。

令和７年度　大学院　理学研究科　入学試験

物 質 科 学 専 攻　専 門 科 目

情報第２問

確率分布密度$p(x)$と$q(x)$のカルバックーライブラー情報量

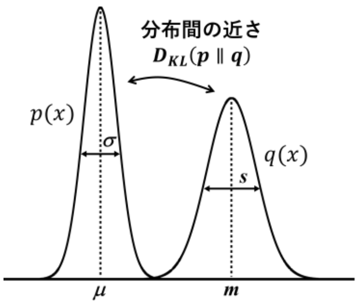
$$D_{KL}(p \parallel q) = -\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \ln \frac{q(x)}{p(x)} dx$$

は２つの分布間の近さを表すものとして知られている。

$p(x)$と$q(x)$がそれぞれガウス分布

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right],$$

$$q(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2s^2}\right]$$



のとき、以下の問いに答えよ。ただし、$\sigma > 0, s > 0$で、定義域は$(-\infty, +\infty)$とする。

問１　$D_{KL}(p \parallel q) = -\ln\left(\frac{\sigma}{s}\right) + \frac{\sigma^2+(\mu-m)^2}{2s^2} - \frac{1}{2}$となることを示せ。以下の問いではこの結果を用いてもよいこととする。

問２　$q(x)$のmとsは変化せず、$p(x)$のμとσのみを変化させるとする。このとき、$D_{KL}(p \parallel q) \geq 0$となることを示せ。また、$D_{KL}(p \parallel q) = 0$となる条件を求めよ。

問３　標準化$\frac{x-m}{s} = \tilde{x}$を行うことで、$p(x)$を$\tilde{p}(\tilde{x})$に、$q(x)$を$\tilde{q}(\tilde{x})$に変換したとする。このときの、$\tilde{p}(\tilde{x}), \tilde{q}(\tilde{x}), D_{KL}(\tilde{p} \parallel \tilde{q})$を求めよ。

問４　$s = 1, m = 0$とする。μとσに条件 $(\mu-1)^2 + (\sigma-1)^2 = \frac{1}{4}$ が課せられているとき、$D_{KL}(p \parallel q)$を最小とするμとσを求めよ。