令和 8 年度　大学院 理学研究科　入学試験

物質科学専攻　専門科目

数学 第 1 問

a, b を実数とし, $A = \begin{pmatrix} 1 & -b+2 & b-2 \\ a-b & a & -b+2 \\ a-b & a-1 & -b+3 \end{pmatrix}$ とおく. このとき, 次の問いに答えよ.

(1) A が対角化可能となるための, a と b に対する必要十分条件を求めよ.

(2) A が逆行列を持つための, a と b に対する必要十分条件を求めよ.

(3) $A\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ を満たす $\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^3$ が存在するための, a と b に対する必要十分条件を求めよ.

数学 第 2 問

G を群とする. G の部分集合 S に対し, G の部分集合 $N(S)$ を

$$N(S) = \left\{ a \in G \;\middle|\; \begin{array}{l} \text{任意の } s \in S \text{ に対して, ある } t, u \in S \text{ で } as = ta \text{ および} \\ sa = au \text{ を満たすものが存在する} \end{array} \right\}$$

と定める. このとき, 次の問いに答えよ.

(1) $a, b \in N(S)$ ならば $ab \in N(S)$ が成立することを示せ.

(2) $N(S)$ は G の部分群であることを示せ.

(3) H を G の部分群とする. このとき H が $N(H)$ の正規部分群であることを示せ.

数学 第 3 問

$\mathbb{C}$ 上の線型空間 X に内積 $\langle \cdot, \cdot \rangle$ が定義されているとする. また, $x \in X$ に対し $\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle}$ と定める. このとき, 次の問いに答えよ.

(1) $x, y \in X,\ \ \alpha \in \mathbb{C}$ に対して, 以下の等式が成立することを示せ.

$$\langle \alpha x + y,\, \alpha x + y \rangle = |\alpha|^2 \|x\|^2 + 2\,\mathrm{Re}(\alpha \langle x, y \rangle) + \|y\|^2.$$

ただし, $w \in \mathbb{C}$ に対し $\mathrm{Re}(w)$ は w の実部を表す.

(2) $x, y \in X$ に対し, 不等式 $|\langle x, y \rangle| \leq \|x\| \|y\|$ が成立することを示せ.

(3) $x, y \in X$ に対し, 不等式 $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$ が成立することを示せ.

(4) X の点列 $\{x_k\}_{k=1}^{\infty}, \{y_k\}_{k=1}^{\infty}$ と $x, y \in X$ は

$$\lim_{k \to \infty} \|x_k - x\| = 0 \quad \text{および} \quad \lim_{k \to \infty} \|y_k - y\| = 0$$

を満たすとする. このとき, 数列 $\left\{ \langle x_k, y_k \rangle \right\}_{k=1}^{\infty}$ は $\langle x, y \rangle$ に収束することを示せ.

物 質 科 学 専 攻　専 門 科 目

物 理 第 1 問

様々な環境下に置かれた電気双極子に関する以下の問いに答えよ。ただし，以下の問いは全て真空中とし，真空の誘電率を ε_0 とする。電気双極子は電荷対 $-q$ と q $(q > 0)$ から成り，$-q$ から q に向かうベクトルを $\boldsymbol{d}$ とすると，電気双極子モーメントは $\boldsymbol{p} = q\boldsymbol{d}$ である。必要があれば，$\boldsymbol{p}$ の大きさを p と表記してよい。

問 1 電気双極子が，固定された点電荷 Q $(Q > 0)$ がつくる静電場中に置かれている。Q は電気双極子の電荷対を結ぶ直線の延長上にあり，$\boldsymbol{d}$ は Q から電気双極子に向かうベクトルと反平行であるとする。このとき，電気双極子にはたらく力の向きを概略図を用いて示せ。

問 2 電気双極子が，一様な電場 $\boldsymbol{E}_0$ (大きさ E_0) の中に置かれている。

(1) $\boldsymbol{E}_0$ のみによる $\boldsymbol{p}$ の静電エネルギーが，$U = -\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E}_0$ で与えられることを示せ。位置ベクトル $\boldsymbol{r}'$ の位置における $\boldsymbol{E}_0$ による静電ポテンシャルが $-\boldsymbol{E}_0 \cdot \boldsymbol{r}'$ で与えられることを用いてもよい。

(2) 図１－1(a) と (b) に示すように，$\boldsymbol{p}$ が $\boldsymbol{E}_0$ に対してそれぞれ平行，反平行になるように電気双極子を置く。(a) と (b) の場合の $\boldsymbol{E}_0$ による静電エネルギーの差 ΔU を求めよ。

(3) 図１－1(c) に示すように，$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{E}_0$ が角度 θ $(0 \leq \theta \leq \pi)$ を成すとき，$\boldsymbol{p}$ にはたらく偶力のモーメントは $\boldsymbol{N} = \boldsymbol{d} \times q\boldsymbol{E}_0$ である。また，$\boldsymbol{p}$ を微小角 $d\theta$ だけ回転させるのに必要な仕事は，$\boldsymbol{N}$ の大きさを N として，$Nd\theta$ である。図１－１の (a) の状態から (b) の状態に回転させるのに必要な仕事を求め，**問 2(2)** で求めた ΔU と比較せよ。

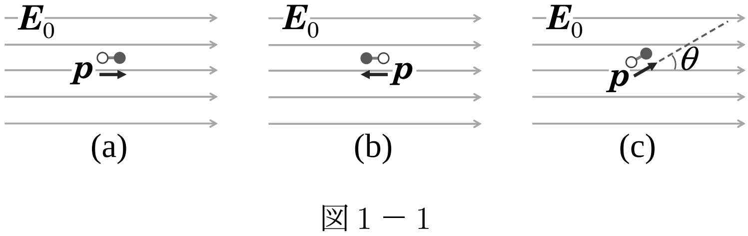


図１－１

問 3　電気双極子が，外的な電場のない空間に置かれている。

(1)　電気双極子の中心からベクトル $\boldsymbol{r}$ 離れた位置に生じる静電ポテンシャルは

$$\phi_0(\boldsymbol{r}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\frac{1}{2}\boldsymbol{d}|} - \frac{1}{|\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}\boldsymbol{d}|}\right) \tag{1.1}$$

で与えられるが，$|\boldsymbol{r}| \gg |\boldsymbol{d}|$ のとき，式 (1.1) は

$$\phi_0(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}|^3} \tag{1.2}$$

と近似できることを示せ。ただし，α と c を定数として，$\left\{1 \pm c\frac{(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{d})}{|\boldsymbol{r}|^2}\right\}^\alpha = 1 \pm \alpha c\frac{(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{d})}{|\boldsymbol{r}|^2}$，$\left(\frac{|\boldsymbol{d}|}{|\boldsymbol{r}|}\right)^2 = 0$ の近似が成り立つものとする。

次に，電気双極子の近くに無限に広い平らな導体板を置き，電気双極子と導体板による静電ポテンシャルと電場，導体板に誘導される電荷密度について考える。図１－２ (a) に示すように，電気双極子を通り，$\boldsymbol{p}$ に平行，かつ $\boldsymbol{p}$ の向きが正になるように x 軸をとる。導体板は x 軸に垂直で，導体板表面と x 軸との交点を xyz 直交座標の原点 O とする。O と電気双極子の中心の距離は a で，$a \gg |\boldsymbol{d}|$ とする。

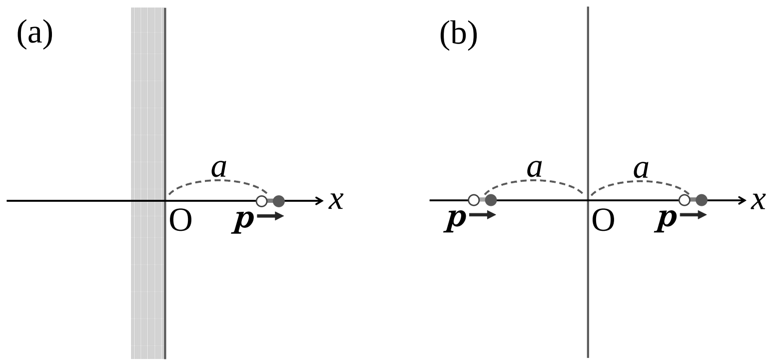


図１－２

(2)　導体表面では静電ポテンシャルが一定の値をとる。その理由を簡潔に述べよ。また，$x \geq 0$ の導体表面近傍における電場の特徴も簡潔に述べよ。

(3)　鏡像法によって静電ポテンシャルを求めるため，図１－２ (b) に示すように，導体板の代わりに，もう一つの電気双極子を仮想的に x 軸上に置く。このとき，仮想的な電気双極子の中心は $x = -a$ の位置に一致し，その電気双極子モーメントの大きさと向きは $x = a$ の位置にある電気双極子に等しい。これら 2 つの電気双極子が点 (x, y, z) につくる静電ポテンシャル $\phi(x, y, z)$ を，式 (1.2) を用いて求めよ。また，$\phi(x, y, z)$ は問 **3(2)** の静電ポテンシャルに関する条件を満たしていることを示せ。

(4)　問 **3(3)** の $\phi(x, y, z)$ から電場 $\boldsymbol{E}(x, y, z)$ を求め，それが問 **3(2)** の電場の特徴を満たしているか，論ぜよ。

(5)　問 **3(3)** で求めた $\phi(x, y, z)$ によって導体板表面に誘導される電荷密度 $\sigma(0, y, z)$ を求めよ。

令和 8 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 2 問

ある孤立した量子二準位系のハミルトニアンを $\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} E_1 & G \\ G & E_2 \end{pmatrix}$ とする。結合定数 G は正である。ここで, 量子状態を $|\phi_1\rangle \to \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\phi_2\rangle \to \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ のように列ベクトルに対応させ, 重ね合わせ状態を $|\phi\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle \to \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, $|\phi\rangle$ のエルミート共役を $\langle\phi| \to (a^* \quad b^*)$ と表す。また, $\hat{H}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$ のとき, λ を $\hat{H}$ の固有値, $|\phi\rangle$ を $\hat{H}$ の固有状態と呼ぶ。ただし, 固有状態は規格化して表す。以下では, h はプランク定数, $\hbar = h/(2\pi)$, また, i は虚数単位である。

問 1 $\hat{H}_1$ の固有値を求めよ。

問 2 領域 $0 \leq E_1 \leq 2E_2$ において E_1 を変化させ, 固有値のグラフを描き, 特徴的な点の値を記入せよ。グラフを描く際, E_2 を一定とし, $G \sim 0.2E_2$ とせよ。

問 3 $E_1 = E_2$ のとき, 2 つの固有状態 $|\phi_+\rangle$ と $|\phi_-\rangle$ を列ベクトルで表せ。

次に, 環境と相互作用している量子一準位系を考える。環境の自由度は大きいので減衰定数 Γ_1 を使って, シュレーディンガー方程式は,

$$i\hbar \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = (E_1 - i\Gamma_1)\,\phi_1, \tag{2.1}$$

のように表される。

問 4 微分方程式 (2.1) を解き, 初期条件 $\phi_1\big|_{t=0} = a$ をみたす波動関数 ϕ_1 を求めよ。

環境中の量子二準位系のハミルトニアンを $\hat{H}_2 = \begin{pmatrix} i\Gamma & G \\ G & -i\Gamma \end{pmatrix}$ とする。

問 5. $\hat{H}_2$ の固有値を求めよ。

問 6. 領域 $0 \leq \Gamma \leq 2G$ において, Γ を変化させたときの固有値の実部と虚部を描き, それぞれのグラフに特徴的な点の値を記入せよ。

問 7. $\Gamma = G$ のとき, 唯一の固有状態 $|\phi_{\mathrm{E}}\rangle$ を列ベクトルで表せ。

問 8. $G \ll \Gamma$ のとき, $G \sim 0$ と近似して 2 つの固有状態 $|\phi_{\mathrm{G}}\rangle$ と $|\phi_{\mathrm{L}}\rangle$ を列ベクトルで表せ。

問 9. 状態間の確率密度の流れを表す演算子 $\hat{J} = \dfrac{G}{\hbar}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ について, 次の期待値を求めよ。ただし, 環境中の二準位系は, $\Gamma = 0$ のとき, 孤立二準位系と等価である。

$\Gamma = 0$ のとき, $\langle\phi_+|\hat{J}|\phi_+\rangle$ と $\langle\phi_-|\hat{J}|\phi_-\rangle$.
$\Gamma = G$ のとき, $\langle\phi_{\mathrm{E}}|\hat{J}|\phi_{\mathrm{E}}\rangle$.
$G \ll \Gamma$ のとき, $\langle\phi_{\mathrm{G}}|\hat{J}|\phi_{\mathrm{G}}\rangle$ と $\langle\phi_{\mathrm{L}}|\hat{J}|\phi_{\mathrm{L}}\rangle$.

問 10. 任意の Γ のとき, $|\phi\rangle \to \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ として, 確率密度の時間変化 $\dfrac{\partial}{\partial t}\langle\phi|\phi\rangle = \dfrac{\partial\langle\phi|}{\partial t}|\phi\rangle + \langle\phi|\dfrac{\partial|\phi\rangle}{\partial t}$ を求めよ。ここで, シュレーディンガー方程式 $i\hbar\dfrac{\partial|\phi\rangle}{\partial t} = \hat{H}_2|\phi\rangle$ と, そのエルミート共役を使って時間微分を消去せよ。

物質科学専攻　専門科目

物理第 3 問

N 個の量子的なスピン (スピンの大きさ S) で構成された系の磁性を考える。この系が，z 軸に平行な大きさ H の外部磁場中におかれている。個々のスピンは，i 番目のスピンの変数 S_i^z が $-S, -S+1, \cdots, S-1, S$ の値を取り得る。この系のエネルギーがボーア磁子 μ_B を用いて

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N} 2\mu_\mathrm{B} S_i^z H$$

により求めることができたとして，以下の問に答えよ。ただし，ボルツマン定数を k_B とする。また，各小問の最終的な結果の表現として指数関数が現れる場合には，指数関数を使わず，双曲線関数 ($\cosh, \sinh, \tanh, \coth$ など) で表すこと。

問 1 $S = \dfrac{1}{2}$ の場合を考える。この場合，状態を表す変数が値として取り得るのは $S_i^z = +\dfrac{1}{2}$ と $-\dfrac{1}{2}$ である。系は外界とエネルギーのやり取りが無い孤立系であり，その系が熱平衡状態にあるとして，以下の問いに答えよ。

(1) $+\dfrac{1}{2}$ の状態を取るスピンが N_1 個であったとき，系のエネルギー E を求めよ。

(2) 小問 **(1)** のとき，可能な状態数 W を求めよ。

(3) $N,\ N_1,\ N-N_1$ が十分大きい数であるとして，エントロピー S を求めよ。ただし，大きな数 X に対するスターリングの公式

$$\log X! \sim X \log X - X$$

を用いよ。

(4) $\dfrac{1}{T} = \dfrac{\partial S}{\partial E}$ を用いてエネルギー E と温度 T の関係を求めよ。

問 2 $S = \dfrac{1}{2}$ に限定されない，一般の S の場合を考える。系が温度 T の熱浴と熱平衡にある状況で，$\beta = \dfrac{1}{k_\mathrm{B}T}$ として以下の問いに答えよ。

(1) この系の分配関数を求めよ。

(2) スピン 1 個当たりの磁化 m を求めよ。ただし，m は変数 S_i^z の統計平均 $\langle S_i^z \rangle$ を用いて $m = 2\mu_\mathrm{B}\langle S_i^z \rangle$ で与えられる。

(3) S が大きい場合 ($S \to \infty$) に，m と H の比の極限値 $\displaystyle\lim_{H\to 0}\frac{m}{H}$ を求めよ。ただし，計算の途中で α が小さい時の近似式

$$\alpha \coth \alpha = 1 + \frac{\alpha^2}{3} \cdots$$

を用いてよい。

令和８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

箱の中の粒子に関する以下の問１と問２に答えよ。必要であれば次の値を用いよ。
真空中の光速度　$c = 3.0 \times 10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}$　　プランク定数　$h = 6.6 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$
電子の静止質量　$m_e = 9.1 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$

問 1.　図 1 は、長さ L の一次元の箱の中の粒子における量子数 n、ある関数 A、確率密度を一次元の軸 x に対して描いた図の一部である。ポテンシャルエネルギーは $0 < x < L$ において 0 であり、それ以外の x で $+\infty$ とする。以下の問いに答えよ。

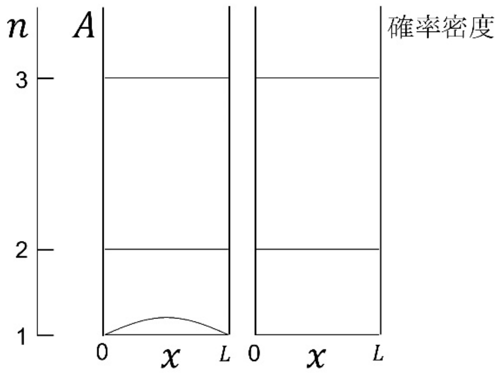


図 1

(1) $n = 1$ の場合における A の曲線が図 1 に描いてある。A は何か。最も適切なものを下から一つ選べ。

ポテンシャルエネルギー、運動エネルギー、波動関数、運動量

(2) $n = 2$ と$n = 3$の場合の A の概形を解答欄に描き入れよ。ただし、x に対する A の図中の横線は、それぞれの n において、A の値が 0 であることを表す。

(3) $n = 1$から$n = 3$までの確率密度の概形を解答欄に描き入れよ。ただし、x に対する確率密度の図中の横線は、それぞれの n において、確率密度が 0 であることを表す。

(4) 一次元のシュレーディンガー方程式の一般解は式(1)のように書ける。ここで、B および C は定数、k は x の係数である。一次元の箱の中の粒子の波動関数 ψ を、L, n, x を用いて表せ。ただし、規格化定数を明らかにせよ。また、式(1)から解を得るまでの導出過程も記せ。

$$\psi = B\cos(kx) + C\sin(kx) \qquad (1)$$

(5) 一次元の箱の中の粒子のエネルギー E_n を、h, L, m_e, n を用いて表せ。シュレーディンガー方程式を利用して、解を得るまでの導出過程も記せ。

問 2.　レチナールは、特定の波長をもつ光を吸収して図 2 の光異性化反応を起こす。以下の問いに答えよ。

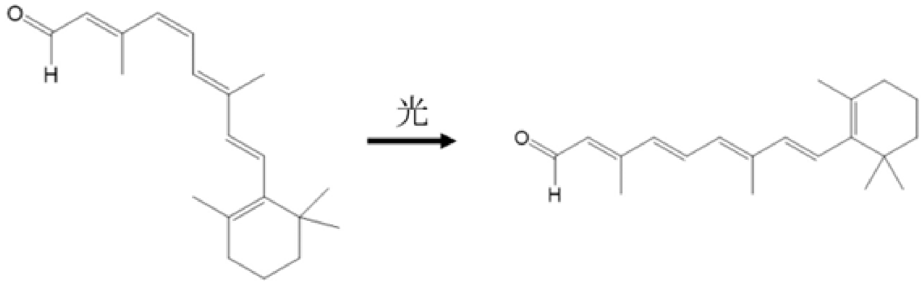


図 2

(1) レチナールに含まれる sp^2 炭素を任意に 1 つ選び、そのsp^2軌道とsp^2軌道に含まれないp軌道を、解答欄に示した元素記号 C の周りにすべて描け。描いた軌道それぞれに、sp^2軌道とp軌道の別を記せ。波動関数の符号は書かないこと。

(2) レチナールのように直鎖の共役炭化水素から成る化合物の電子の一部は、一次元の箱の中の粒子に見立てることができる。この電子は、どの軌道に含まれるか。最も適切なものを下から一つ選べ。

sp^2軌道、　p 軌道、　1s 軌道、　3s 軌道

(3) 一次元の箱の中の粒子に見立てることができる電子は、レチナール分子内にいくつあるか。数字を答えよ。ただし、レチナールの共役鎖におけるすべての結合角は、180°と仮定できるものとする。

(4) レチナール分子内で、一次元の箱の中の粒子に見立てることができる電子系の長さ L はいくらか。ベンゼンにおける炭素－炭素間の結合距離が 140 pm であることを利用して計算し、有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。ただし、レチナールの共役鎖におけるすべての結合角は、180°と仮定できるものとする。

(5) レチナールの光異性化反応を起こす光吸収は、HOMO-LUMO 間のπ–π*遷移に由来する。レチナールの光異性化反応に必要なエネルギーを計算し、有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。計算には、問 2 (4) で計算した電子系の長さ L を用いよ。また、必要に応じて、以下の単位換算を用いよ。$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}}$

(6) 問 2 (5) で計算した光異性化反応に必要なエネルギーをもつ光は何色であると予想されるか。最も適切な色を表 1 の中から一つ選べ。予想した理由も示せ。

表 1

色	紫	青	緑	黄	橙	赤
光の波長 (nm)	380 ~ 430	431 ~ 490	491 ~ 550	551 ~ 590	591 ~ 640	641 ~ 770

物質科学専攻　専門科目

化学 第２問

[A]を反応が平衡に達した際の化学種Aのモル濃度とする。log2 = 0.30，log3 = 0.48，log5 = 0.70，log7 = 0.85とする。

問1.　多くの金属イオンと1：1錯体をつくるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を用いた金属イオンの錯滴定を行った。中性のかたちのEDTAは四塩基酸でありH_4Yと表す。H_4Yの各酸解離反応とそれらの酸解離定数（K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}およびK_{a4}）を以下に示す。

$$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+ \qquad K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$$
$$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 2.0 \times 10^{-3}$$
$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = 7.0 \times 10^{-7}$$
$$HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^+ \qquad K_{a4} = 4.0 \times 10^{-11}$$

また，2価の金属イオンとEDTAの錯形成反応を以下に示す。その生成定数をK_fとする。

$$M^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-}$$

以下の問いに答えよ。

(1) EDTA溶液のY^{4-}のモル分率（存在比率）をα_4とする。α_4をEDTAの各化学種濃度を用いて表せ。

(2) EDTA溶液のα_4を酸解離定数（K_{a1}，K_{a2}，K_{a3}およびK_{a4}）と[H^+]を用いて表せ。

(3) EDTA溶液のpHが10.0のときに存在するEDTAの化学種のうち，多いもの二つを答えよ。

(4) α_4 = 0.50となるEDTA溶液のpHを求めよ。ここでは，おもに存在する化学種以外の化学種の濃度を無視してよい。

(5) 2価の金属イオンとEDTAの錯形成反応における条件生成定数（K_f'）は，この反応の生成定数とY^{4-}のモル分率の積である。条件生成定数（K_f'）を反応に関与する化学種の濃度で表せ。このとき，反応溶液中のすべてのEDTAの化学種の総和を[EDTA]とする。

(6) C_M mol/Lの2価の金属イオン溶液V_M mLに，C_Y mol/LのEDTA溶液を滴下して錯滴定を行った。V_Y mL加えたときの遊離金属イオン濃度を求めよ。ただし，当量点以前とする。また，この反応の条件生成定数は大きく，加えたEDTAはすべて金属イオン-EDTA錯体として溶液中に存在する。

(7) 表に，各pHにおけるEDTAのα_4の値を示す。0.2 mol/L EDTA溶液による0.2 mol/L Ca^{2+}溶液の錯滴定において，当量点に達した際のCaY^{2-}濃度がCaに関連する化学種の総濃度の99.9%以上で滴定を行いたい。このときのpHの条件を○○以上または○○以下で答えよ。○○は整数とする。この錯形成反応の生成定数K_fは，4.7×10^{10}とする。

表．各pHにおけるEDTAのα_4の値

pH	α_4	pH	α_4
0	5.5×10^{-22}	7	3.5×10^{-4}
1	5.1×10^{-18}	8	3.9×10^{-3}
2	2.5×10^{-14}	9	3.8×10^{-2}
3	1.8×10^{-11}	10	0.30
4	2.7×10^{-9}	11	0.80
5	2.6×10^{-7}	12	0.98
6	1.7×10^{-5}	13	1.00

(8) 金属イオン-EDTA錯体の配位原子の種類とその配位数を答えよ。

問 2.　Fe^{2+}を含む水溶液に鉄電極を，Cu^{2+}を含む水溶液に銅電極を浸し，両水溶液を塩橋で接続して電池を作製した。ここで，$A + ne^- \rightleftharpoons B$ の半反応における電極電位 E は，次の式で表すことができる。

$$E = E^o - \frac{0.059}{n}\log\frac{[B]}{[A]}$$

E^oは，この半反応の標準酸化還元電位である。また，Fe^{2+}/Fe系およびCu^{2+}/Cu系の標準酸化還元電位$E^o_{Fe2+/Fe}$および$E^o_{Cu2+/Cu}$をそれぞれ下記に示す。

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$　　　$E^o_{Fe2+/Fe} = -0.44$ V

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$　　　$E^o_{Cu2+/Cu} = +0.77$ V

以下の問いに答えよ。

(1) この電池の全反応式をかけ。反応が自発的に進行する方向を右向きとすること。

(2) Fe^{2+}とCu^{2+}の濃度が等しい場合，この電池の起電力を求めよ。

(3) Fe^{2+}の濃度を1桁減少させたとき，電池の起電力何V増加または減少するか答えよ。

(4) Fe^{3+}/Fe^{2+}系の標準酸化還元電位$E^o_{Fe3+/Fe2+}$を下記に示す。

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$　　　$E^o_{Fe3+/Fe2+} = +0.77$ V

Fe^{3+}/Fe系の標準酸化還元電位$E^o_{Fe3+/Fe}$を有効数字2桁で求めよ。

(5) Fe^{3+}を含む水溶液に鉄電極を浸してFe^{3+}/Fe系の電位を測定することはできない。その理由を説明せよ。

問3.　直径20 μmの細胞内のナトリウムイオン濃度は12 mmol/Lである。この細胞内のナトリウムイオンの物質量を求めよ。1 μm = 10^{-6} mである。細胞は完全球とみなす。「π」はそのままでよい。

令和 8 年度　大学院　理学研究科　入学試験

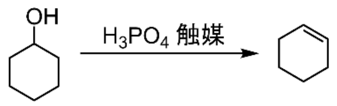
物質科学専攻　専門科目

化学 第３問

問 1.　シクロヘキサン誘導体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。

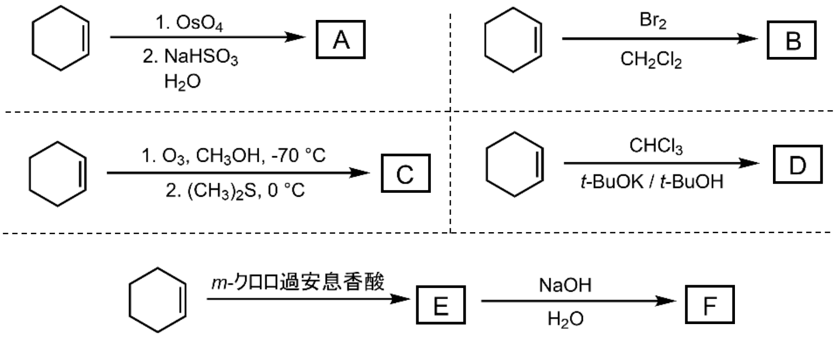
(1) 一置換シクロヘキサンであるシクロヘキサノールのいす型立体配座には、二種類の配座がある。この二つの立体配座の構造をそれぞれ記せ。また、二つの立体配座のうち安定な構造の名称を書き、その理由を述べよ。

(2) シクロヘキサノールをリン酸触媒存在下、加熱すると脱水反応が進行し主生成物としてシクロヘキセンが生成する（反応 1）。この脱水反応の反応機構を巻き矢印を用いて記せ。



反応1

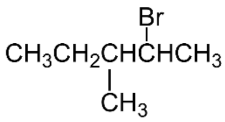
(3) シクロヘキセンを出発原料として以下の反応を行った。各反応で生成する主生成物 $\boxed{A}$ ～ $\boxed{F}$ の構造を記せ。



(4) 二置換シクロヘキサンである 1-メチルシクロヘキサノールをリン酸触媒存在下、加熱すると脱水反応が進行し主生成物として $\boxed{G}$ 、副生成物として $\boxed{H}$ が得られる。化合物 $\boxed{H}$ は、シクロヘキサノンを原料として Wittig 反応を行うことでも得ることができる。化合物 $\boxed{H}$ に硫酸触媒存在下、水和反応を行うと原料である 1-メチルシクロヘキサノールが生成する。また、化合物 $\boxed{H}$ を THF 溶液中 BH_3 と反応させて得られた生成物を、水酸化ナトリウム存在の過酸化水素水で処理すると化合物 $\boxed{I}$ が生成する。化合物 $\boxed{G}$ ～ $\boxed{I}$ の構造を記せ。

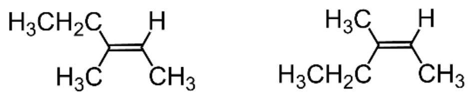
問 2.　ハロアルカンに関する以下の問いに答えよ。

(1) 2-ブロモ-3-メチルペンタンのすべての異性体を立体化学がわかるように示し、すべてのキラル中心の炭素に丸を付けて R, S を帰属せよ。また、それらの異性体の関係（エナンチオマー、ジアステレオマー、メソ体）を示せ。



2-ブロモ-3-メチルペンタン

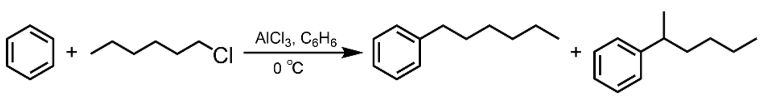
(2) 2-ブロモ-3-メチルペンタンとナトリウムメトキシドを反応させると、3-メチル-2-ペンテンの E 異性体または Z 異性体が生成する。この反応において E 異性体が生成する 2-ブロモ-3-メチルペンタンの異性体を立体化学がわかるように示せ。すべてのキラル中心の炭素に丸を付けて R, S を帰属せよ。ただし、E 異性体が得られる出発物の構造は一つとは限らない。



E異性体　　Z異性体

3-メチル-2-ペンテン

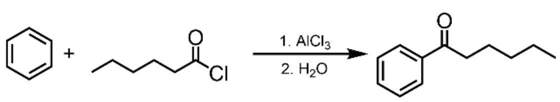
(3) ベンゼンと 1-クロロヘキサンを原料として Friedel-Crafts アルキル化反応を行った（反応 2）。この反応では 2-フェニルヘキサンが主生成物として得られ、1-フェニルヘキサンの収率は低かった。この原因を、反応機構を示しながら説明せよ。



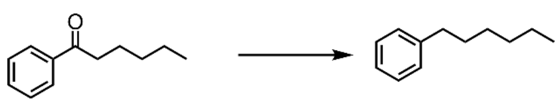
反応2

副生成物　　主生成物

(4) 1-フェニルヘキサンを高収率で得るためには、まず、Friedel-Crafts アシル化反応により n-ペンチルフェニルケトンを合成し（反応 3）、次に、n-ペンチルフェニルケトンのカルボニル基をメチレン基に変換すればよい（反応 4）。反応 4 を進行させるための合成法について、必要な試薬を示して説明せよ。



反応3



反応4

令和８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　以下の積分を導出過程を示しつつ求めよ。

(1) 積分領域Vを$x^2+y^2+z^2 \leq 1,\ z \geq 0$としたとき，$\iiint_V \sqrt{x^2+y^2}dxdydz$ を求めよ。

(2) 積分領域Cを円周$x^2+y^2=1$を反時計回りに沿った曲線とする。$\boldsymbol{F}=(x^2, y^2)$としたとき，曲線$C$に沿った積分$\oint_C \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{dr}$を求めよ。

問2　以下の微分方程式が与えられているとき，以下の問いに答えよ。ただし，$\ddot{x}_1$，$\ddot{x}_2$，$\ddot{x}_3$はそれぞれx_1，x_2，x_3の２階時間微分であり，$k>0$は定数とする。

$$\ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1)$$
$$\ddot{x}_2 = -k(x_2 - x_1) + k(x_3 - x_2)$$
$$\ddot{x}_3 = -k(x_3 - x_2)$$

(1) $\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$としたとき，上式は行列$A$を用いて$\ddot{\boldsymbol{x}}=kA\boldsymbol{x}$と書き表せる。行列$A$の固有値$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$とそれらに対応する規格化された固有ベクトル$\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{v}_3$を求めよ。

(2) $\boldsymbol{x}(t)=f_1(t)\boldsymbol{v}_1+f_2(t)\boldsymbol{v}_2+f_3(t)\boldsymbol{v}_3$としたとき，$f_1(t)$，$f_2(t)$，$f_3(t)$が従う微分方程式を求めよ。

(3) 一般解$\boldsymbol{x}(t)$を求めよ。

問3　ガウス分布 $p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$（$-\infty < x < +\infty$）に従う乱数生成器があるとする。１回目と２回目の生成でそれぞれ乱数x_1，x_2が得られたとする。ただし，それぞれの乱数生成は互いに独立とする。このとき以下の問いに答えよ。

(1) １回目の生成で x_1 が得られ，かつ，和が $s=x_1+x_2$（つまり２回目の生成で$x_2=s-x_1$）となる確率密度分布 $p(x_1,s)$ を求めよ。

(2) 和が s となる確率密度分布 $p(s)=\int p(x_1,s)dx_1$ を計算し，その平均と分散を求めよ。

(3) 和が s となったとき，１回目の生成で得られる乱数がx_1 である条件付き確率密度分布 $p(x_1 \mid s)$ を計算し，その平均と分散を求めよ。