

2025 年度高知大学大学院総合人間自然科学研究科理工学専攻（修士課程）第1次募集
入学試験 <一般選抜> 数学物理学コース 物理科学分野 専門科目
出題意図

1. 中心力による質点運動の理解度と力学に関するベクトル解析の習熟度をみる。
2. 平行電場中に置かれた導体球を通して、静電場の基本的事項である電気双極子、電位、電場の理解を問う。
3. 英文で出題された問題の読解能力と物理で必要となる基礎的な計算力とその理解を観る。
4. 温度 T の熱浴中に置かれた磁気モーメントをもつ分子を題材として、統計力学の基本的な理解を問う。
5. 粒子の量子論的運動についての理解を問う。
6. 物質の相転移現象を題材に、エントロピー変化やギブズエネルギー変化などを計算により求めて、化学熱力学についての理解を問う問題である。
7. 分子の形成にまつわる近似を扱うことで、波動関数の扱いに習熟し、その物理的な意味を理解できているか問う。

解答例

1

問 1. ポテンシャル力は $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ で与えられるから、極座標を用いて評価すれば

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{r} = -\frac{g}{(r+a)^2} \hat{r}$$

となる。

問 2. 運動方程式は $\vec{F} = m\vec{a}$ より、

$$-\frac{g}{(r+a)^2} \hat{r} = m\ddot{\vec{r}}$$

となる。力学的エネルギーは $E = \frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^2 - \frac{g}{r+a}$ と与えられるから、これを時間微分し、運動方程式を用いれば、

$$\dot{E} = m\dot{\vec{r}} \cdot \ddot{\vec{r}} + \frac{g}{(r+a)^2} \hat{r} \cdot \dot{\vec{r}} = \left(m\ddot{\vec{r}} + \frac{g}{(r+a)^2} \hat{r} \right) \cdot \dot{\vec{r}} = 0$$

となるから、力学的エネルギーは保存する。

問 3. 初め距離 $r = b$ に静止させたときの質点の力学的エネルギーは $E = -\frac{g}{b+a}$ であり、これが運動において保存するから

$$-\frac{g}{b+a} = \frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^2 - \frac{g}{r+a} \rightarrow \frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^2 = \frac{g}{r+a} - \frac{g}{b+a}$$

が成り立つ。これより右辺が最大になるのは $r = 0$ のときであるから、速さの最大値は

$$\sqrt{\dot{\vec{r}}^2} = \sqrt{\frac{2g}{ma} - \frac{2g}{m(b+a)}} = \sqrt{\frac{2gb}{a(b+a)m}}$$

となる。

問 4. 等速円運動であるから初速度を与える円周上の点において位置ベクトルと速度は常に直交するから $\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} = 0$ である。更にこれを時間微分すれば、

$$\dot{\vec{r}}^2 + \vec{r} \cdot \ddot{\vec{r}} = 0 \rightarrow \dot{\vec{r}}^2 + \vec{r} \cdot \frac{\vec{F}(\vec{r})}{m} \Big|_{r=b} = 0 \rightarrow \dot{\vec{r}}^2 = \frac{g}{m(r+a)^2} \vec{r} \cdot \hat{r} \Big|_{r=b} = \frac{g}{m(b+a)^2} b$$

となるから、与える初速度の大きさは

$$\sqrt{\dot{r}^2} = \sqrt{\frac{g}{m(b+a)^2} b}$$

となる。

別解:

等速円運動における質点の位置ベクトルを $\vec{r} = b \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}$ と表示すると、その時間一回微分と二回微分はそれぞれ

$$\dot{\vec{r}} = b \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \dot{\theta}, \quad \ddot{\vec{r}} = -b \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} \dot{\theta}^2 = -\vec{r} \dot{\theta}^2$$

となる。ここで角速度 $\dot{\theta} = \frac{\sqrt{\dot{r}^2}}{b}$ は一定である。運動方程式より、

$$-\vec{r} \dot{\theta}^2 = -\frac{g}{m(r+a)^2} \hat{r}$$

であるから、両辺に $\vec{r} \cdot$ を掛けて整理し、 $r = b$ を代入すれば、

$$\dot{r}^2 = \frac{gb}{m(b+a)^2} \rightarrow \sqrt{\dot{r}^2} = \sqrt{\frac{gb}{m(b+a)^2}}$$

を得る。

2

(略解)

問1. $V_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos\theta = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}$

問2. 双極子モーメントの大きさ $p = ql$ とし、電荷 $+q$, $-q$ の位置から点 P までの距離をそれぞれ r_+ , r_- とすると、

$$V_p = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right) \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\ell z}{r^3} \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\ell r \cos\theta}{r^3} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

問3. $r = R$ のとき $V_0 + V_p = 0$ より、 $\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \mathbf{E}_0$

問4. 導体内部及び表面の電位は一定であり、外部は $V_0 + V_p$ より、

$$V = \begin{cases} 0 & (0 \leq r \leq R) \\ E_0 \cos\theta \left(\frac{R^3}{r^2} - r \right) & (R < r) \end{cases}$$

問5. 導体内部の電場は0である。外部は $\mathbf{E} = -\nabla V$ より、

$$\begin{aligned} E_r &= -\frac{\partial}{\partial r} V = E_0 \cos\theta \left(\frac{2R^3}{r^3} + 1 \right) \\ E_\theta &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} V = E_0 \sin\theta \left(\frac{R^3}{r^3} - 1 \right) \\ E_\varphi &= -\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} V = 0 \end{aligned}$$

問6. 導体表面では $\sigma = \epsilon_0 E_r|_{r=R} = 3\epsilon_0 E_0 \cos\theta$

3

Problem

A:

There may be some methods to calculate this integral, but here surely the most famous one is given:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy.$$

If we take 2d-polar coordinates ($x = r \cos \theta, y = r \sin \theta, dx dy = r dr d\theta$), so

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-ar^2} r dr d\theta = 2\pi \left[-\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}.$$

Finally by taking the square root we obtain the given formula above.

Drawing a graph that shows the characteristic of Gaussian well.

B:

(a) It is odd function, so the integration is always zero.

(b) After taking derivatives of both sides in respect to a, we obtain $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$.

(c) By completing the square,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} dx = e^{\frac{b^2}{4a}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\left(x-\frac{b}{2a}\right)^2} dx = e^{\frac{b^2}{4a}} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

C:

Free to write well.

4

問1. z 軸方向の磁気モーメント $-g_J \mu_B J_z$ の状態にある確率は $e^{-g_J \mu_B J_z B / k_B T}$ に比例するので、 z 軸方向の磁気モーメントの平均値は、

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{J_z=-J}^J (-g_J \mu_B J_z) e^{-g_J \mu_B J_z B / k_B T}}{\sum_{J_z=-J}^J e^{-g_J \mu_B J_z B / k_B T}}$$

で与えられる。

問2. 問1において、指数関数部分について、テーラー展開を用いて、1次まで展開すると

$$\langle \mu_z \rangle \approx \frac{\sum_{J_z=-J}^J (-g_J \mu_B J_z) \left(1 - \frac{g_J \mu_B J_z B}{k_B T}\right)}{\sum_{J_z=-J}^J \left(1 - \frac{g_J \mu_B J_z B}{k_B T}\right)} = \frac{\frac{g_J^2 \mu_B^2 B}{k_B T} \sum_{J_z=-J}^J J_z^2}{2J+1} = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} B$$

となる。

問3. $\mu_B B \gg k_B T$ の条件では問2の式において、 $J_z = -J$ の項のみが残るので、

$$\langle \mu_z \rangle \cong \frac{g_J \mu_B J e^{g_J \mu_B J B / k_B T}}{e^{g_J \mu_B J B / k_B T}} = g_J \mu_B J$$

となる。

問4. 問1の $\langle \mu_z \rangle$ の式を書き換えると次のようになる。

$$\langle \mu_z \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \log Z \quad (1)$$

ここで、 Z は分配関数

$$Z = \sum_{J_z=-J}^J e^{-g_J \mu_B J_z B / k_B T}$$

である。 $x = g_J \mu_B B / k_B T$ に置換して計算を進めると、

$$Z = \sum_{J_z=-J}^J e^{-J_z x} = \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}x\right)}$$

となる。変数を元に戻すと、

$$Z = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2k_B T}\right)}$$

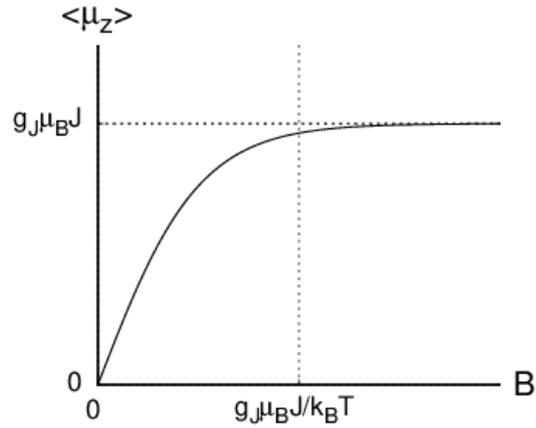
で与えられ、(1)に代入すると

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \log \left\{ \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \left[\log \left\{ \sinh\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}\right) \right\} - \log \left\{ \sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2k_B T}\right) \right\} \right] \\ &= k_B T \left\{ \frac{\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B}{k_B T} \cosh\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{2J+1}{2} \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}\right)} - \frac{\frac{g_J \mu_B}{2k_B T} \cosh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2k_B T}\right)} \right\} \end{aligned}$$

$$= g_J \mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right) \right\}$$

となり、求める答えが得られる。

問5. 問2より低磁場では B に比例し、問3より高磁場の極限では $g_J \mu_B J$ になることに注意すると、次のようになる。



5

問1 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t)$

問2 $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ に問1のシュレーディンガー方程式を代入

問3 ガウスの定理を適用

6

問1. リサーチ：単純正方晶，マシコット：単純直方晶

問2. クラウジウスの不等式

$$\Delta_{\text{tr}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{tr}}H^\circ}{T_{\text{tr}}}$$

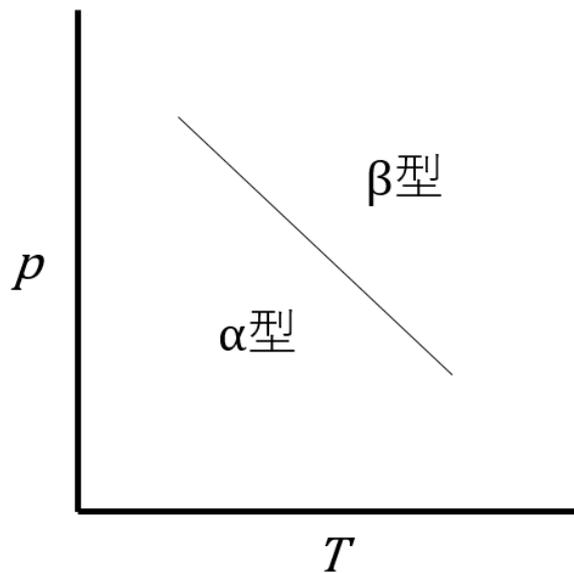
より,

$$\Delta_{\text{tr}}S^\circ = \frac{0.17 \text{ [kJ/mol]}}{762 \text{ [K]}} = 0.223 \dots \cong 0.22 \text{ [J/K/mol]}$$

また, 表 1 より $\Delta_{\text{tr}}V < 0$ であることがわかるので, クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{tr}}S^\circ}{\Delta_{\text{tr}}V}$$

に, $\Delta_{\text{tr}}S^\circ > 0$, $\Delta_{\text{tr}}V < 0$ を代入すると, $p - T$ 図は以下のように描ける。



問3.

α 型(リサーチ) = β 型(マシコット)

として, 表 1 の値を用いて $\Delta_{\text{r}}G^\circ$ を計算すると,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{マシコット}) - \Delta_f H^\circ(\text{リサーチ}) = -217.3 - (-219.0) \\ &= -1.7 \text{ [kJ/mol]}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{マシコット}) - S^\circ(\text{リサーチ}) = 68.7 - 66.5 = 2.2 \text{ [J/K/mol]}$$

より,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -1.7 - 298 \times (2.2 \times 10^{-3}) = 2.3556 \cong 2.4 \text{ [kJ/mol]}$$

- 問4. 温度一定の下では, $d\Delta G = \Delta V dp$ が成り立つ。また, 求める圧力 p_{eq} でのギブズエネルギー変化 $\Delta G'$ は $\Delta G' = 0$ であるので, 標準圧力(1 bar)から求める圧力 p_{eq} まで積分すると,

$$\int_{\Delta G^\circ}^{\Delta G'} d\Delta G = \int_1^{p_{\text{eq}}} \Delta V dP$$

より,

$$0 - \Delta G^\circ = \Delta V(p_{\text{eq}} - 1) \times 10^5$$

- 問3より $\Delta_r G^\circ = 2.4 \text{ [kJ/mol]}$, および表1より $\Delta V = -0.4 \times 10^{-6} \text{ [m}^3\text{/mol]}$ を代入すると,

$$-2.4 \times 10^3 = -0.4 \times 10^{-6} \times (p_{\text{eq}} - 1) \times 10^5$$

したがって,

$$(p_{\text{eq}} - 1) = 60 \times 10^3 \quad \therefore p_{\text{eq}} = 6.0 \times 10^4 \text{ [bar]}$$

7

問1. O (原子番号8) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

S (原子番号 16) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$

V (原子番号 23) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^3$

問 2. 原子価結合法は, 2つの原子の軌道関数 A,B に 1 個ずつ独立に電子が入っている状態 (AB) を元に考える。分子形成にあたって電子のラベルが交換された 2つの状態 (A(1)B(2)と B(1)A(2)) の線形和として軌道の波動関数を書く: $\Psi = C\{A(1)B(2) \pm B(1)A(2)\}$ 。なお, \pm 符号のうち, 実際に実現している (エネルギーが低い) のは+の方である。C は規格化定数。

分子軌道法は, 2つの原子核が近づいた状態でのポテンシャルを考え, そのポテンシャル下での一電子軌道 (分子軌道) を考えるものである。普通, 分子軌道は原子軌道の線形和で書く: $\Psi = C(A \pm B)$ 。そうして形成された分子軌道に, 構成原理に基づいて複数の電子が入っていく。

問 3. (a) とともに π 反結合性軌道, O_2^+ ... 1 個, O_2 ... 2 個, O_2^- ... 3 個

(b) O_2^+ が最も短い。結合次数 $(= \frac{1}{2}\{(\text{結合性軌道に入る電子の数}) - (\text{反結合性軌道に入る電子の数})\})$ が最も大きいため。なお, O_2^+ , O_2 , O_2^- の結合次数はそれぞれ 5/2, 2, 3/2。

問 4. ヒュッケル近似とは 3つの近似からなり, (1) すべての重なり積分を 0 とおく, (2) 隣接しない原子間の共鳴積分はすべて 0 とおく, (3) 残りのすべての共鳴積分を等しいとおく, とした近似である。その結果, ハミルトニアン行列は次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

ここで α はクーロン積分で $\alpha \equiv \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i$, β は共鳴積分で $\beta \equiv \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j$ (i, j は互いに隣接する原子をそれぞれ表す) である。