

(平成 28 年 8 月 18 日実施)

平成 29 年度

北海道大学大学院理学院 物性物理学専攻・宇宙理学専攻 修士（博士前期）課程入学試験 専門科目問題（午後）

受験に関する注意

- 試験時間： 13:00～15:30 の 2 時間 30 分
- 解答紙、草案紙ともに受験番号を記入する。氏名は記入しない。
- 解答の際、途中の問が解けないときも問題文に記されている結果等を使ってそれ以降の問を解いてよい。
- 試験終了後、解答紙、草案紙ともすべて提出する。
- 物性物理学専攻志望者（宇宙理学専攻を併願する者を含む）：問題 III, IV を解答すること。
- 宇宙理学専攻志望者：
 - － 宇宙物理学・素粒子論・原子核理論・情報メディア科学・原子核反応データ科学を志望するものは問題 III, IV を解答すること。
 - － 惑星宇宙グループ・宇宙物質科学・相転移ダイナミクス・飛翔体観測を志望するものは問題 III, IV, V, VI, VII の中から 2 つの問題を選択して解答すること。
- 配布するものは

専門科目問題冊子	問題 III	3 枚 (A4)
	問題 IV	2 枚 (A4)
	問題 V	2 枚 (A4)
	問題 VI	3 枚 (A4)
	問題 VII	3 枚 (A4)
解答紙	2 問題分	6 枚 (B4) (各問題 3 枚)
草案紙	2 問題分	2 枚 (B4) (各問題 1 枚)

問題 III

以下の問 1 から問 2 までの全ての設問に答えよ。

問 1 静電ポテンシャル中での電子の運動を考える。原点に電荷 Ze (ただし $e > 0$) が固定されているとき、このポテンシャル中での電子のシュレディンガー方程式は、 E をエネルギー固有値、 m_e を電子の質量として

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_e} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}),$$

と書くことが出来る。ここでは中心力ポテンシャル中の波動関数 $\Psi(\vec{r})$ を考えるために、極座標 (r, θ, ϕ) を用いる。 $\vec{r} = (x, y, z) = (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta)$ なる関係に注意せよ。

1-1. $\Psi(\vec{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ と変数分離することにより、 $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$ が満たす方程式をそれぞれ求めよ。ただし、以下に示す極座標でのラプラシアンを使ってもよい。

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

前問で得た方程式を物理的に適切な境界条件の下で解くと、量子化された状態を記述する波動関数として $\Psi(\vec{r}) = \Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ (n : 主量子数、 l : 軌道角運動量量子数、 m : 磁気量子数) を得る。以下では、 $n = 2$ の固有状態に注目する。 $2s$ 軌道 ($n = 2, l = 0, m = 0$) と $2p$ 軌道 ($n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$) の規格化された波動関数 Ψ_{200} , Ψ_{21-1} , Ψ_{210} , Ψ_{211} は

$$\begin{aligned} \Psi_{200}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20}(r), \\ \Psi_{21-1}(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21}(r) \sin \theta e^{-i\phi}, \\ \Psi_{210}(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21}(r) \cos \theta, \\ \Psi_{211}(\vec{r}) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21}(r) \sin \theta e^{i\phi}, \end{aligned}$$

で与えられる。

1-2. 3 つの $2p$ 軌道波動関数 Ψ_{21-1} , Ψ_{210} , Ψ_{211} の適当な線形結合により、3 つの規格直交な実波動関数 Ψ_x , Ψ_y , Ψ_z を作れ。ただし、 $\Psi_x \propto R_{21}(r)x/r$, $\Psi_y \propto R_{21}(r)y/r$, $\Psi_z \propto R_{21}(r)z/r$ なる関数形とせよ。

次に、原点の電荷に加えて z 軸上の $(0, 0, c)$ および $(0, 0, -c)$ の位置に正の電荷 q がある場合を考える。これらの電荷と電子との間にも静電相互作用が働く。この静電相互作用の効果を 1 次の摂動計算により評価しよう。

1-3. 新たに加えた 2 つの電荷による静電ポテンシャル $V_0(\vec{r})$ は

$$V_0(\vec{r}) = - \left[\frac{qe}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + c)^2}} + \frac{qe}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - c)^2}} \right],$$

と表される。ここで、電荷は、波動関数の広がり比べて十分遠い位置にあるとする。このとき、 $r/c \ll 1$ として $V_0(\vec{r})$ を r/c について 2 次まで展開し、近似的な静電ポテンシャル $V(\vec{r})$ を求めよ。ルジャンドル多項式 $P_q(t)$ (定義域: $|t| \leq 1$) を用いた以下の展開を使用してよい。

$$|s| \ll 1 \text{ に対して } \frac{1}{\sqrt{1 - 2st + s^2}} = \sum_{q=0}^{\infty} P_q(t)s^q \simeq P_0(t) + P_1(t)s + P_2(t)s^2,$$

$$P_0(t) = 1, \quad P_1(t) = t, \quad P_2(t) = \frac{1}{2}(3t^2 - 1).$$

以下では $V(\vec{r})$ による摂動を考える。

1-4. $2s$ 軌道波動関数 Ψ_{200} と $2p$ 軌道波動関数 Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z について $\langle \Psi_{200} | V(\vec{r}) | \Psi_x \rangle = 0$, $\langle \Psi_{200} | V(\vec{r}) | \Psi_y \rangle = 0$, $\langle \Psi_{200} | V(\vec{r}) | \Psi_z \rangle = 0$ が成立する。これら 3 式のうち 1 つを選び証明せよ。残りは既知として使ってよい。

1-5. $2p$ 軌道波動関数 Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z 同士についても、 $\langle \Psi_x | V(\vec{r}) | \Psi_y \rangle = 0$, $\langle \Psi_y | V(\vec{r}) | \Psi_z \rangle = 0$, $\langle \Psi_z | V(\vec{r}) | \Psi_x \rangle = 0$ が成立する。これら 3 式のうち 1 つを選び証明せよ。残りは既知として使ってよい。

1-6. 以上の結果を用いて、 $n = 2$ の固有状態エネルギーに対する $V(\vec{r})$ によるエネルギー補正を 1 次摂動の範囲で求めよ。ただし、動径方向の積分に関しては以下の記号を用いること。

$$\langle r^2 \rangle_l = \int_0^{\infty} r^2 dr \left[r^2 |R_{2l}(r)|^2 \right]$$

また、得られた結果について、波動関数の形状に注目して定性的に議論せよ。

問 2 電子は軌道角運動量 $\vec{l} = (l_x, l_y, l_z)$ だけでなく、スピン角運動量 $\vec{s} = (s_x, s_y, s_z)$ を持つ。これらの角運動量を合成し、全角運動量 $\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$ の固有状態を調べよう。合成前の角運動量について $\vec{l}^2, l_z, \vec{s}^2, s_z$ は互いに可換なため、それぞれの演算子に対して固有値が $\hbar^2 l(l+1), \hbar m_l, \hbar^2 s(s+1), \hbar m_s$ となる同時固有状態 $|l, m_l; s, m_s\rangle$ が存在する。一方で、全角運動量 $\vec{J}$ については $\vec{J}^2$ と J_z が互いに可換なため、それぞれの演算子に対して固有値が $\hbar^2 J(J+1), \hbar m$ となる同時固有状態 $|J, m\rangle$ が存在する。ここで、 $|l, m_l; s, m_s\rangle, |J, m\rangle$ はいずれも規格化されているとせよ。

2-1. $\vec{J}^2$ と l_z が非可換であることを示せ。証明には一般的な角運動量演算子 $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$ に対して $[L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y$ の関係があること、および昇降演算子 $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ (複合同順) を用いてもよい。同様の考察により、 $\vec{J}^2$ と s_z も非可換であることが示される。

2-2. 以下では具体的に $l = 1, s = 1/2$ の場合を考える。 $|l = 1, m_l; s = 1/2, m_s\rangle$ を基底にとったときの $\vec{J}^2$ の行列要素 $\langle 1, m'_l; 1/2, m'_s | \vec{J}^2 | 1, m_l; 1/2, m_s \rangle$ を全て求めよ。なお、以下に示す $l_{\pm}$ と $s_{\pm}$ の行列要素を用いてもよい。

$$\langle l, m'_l; s, m'_s | l_{\pm} | l, m_l; s, m_s \rangle = \hbar \sqrt{(l \mp m_l)(l \pm m_l + 1)} \delta_{m'_s, m_s} \delta_{m'_l, m_l \pm 1}, \quad (\text{複合同順})$$

$$\langle l, m'_l; s, m'_s | s_{\pm} | l, m_l; s, m_s \rangle = \hbar \sqrt{(s \mp m_s)(s \pm m_s + 1)} \delta_{m'_s, m_s \pm 1} \delta_{m'_l, m_l}. \quad (\text{複合同順})$$

2-3. 2-2 で求めた $\vec{J}^2$ の表現行列を対角化するユニタリ行列は、 $|1, m_l; 1/2, m_s\rangle$ 基底を $|J, m\rangle$ 基底に変換する変換行列になっている。このユニタリ行列を求め、 $\vec{J}^2$ と J_z に対する固有状態 $|J = 3/2, m = 1/2\rangle$ を $|1, m_l; 1/2, m_s\rangle$ 基底の線形結合で表せ。

問題 IV

以下の問 1 から問 3 までの全ての設問に答えよ。

問 1 以下の問いに答えよ。有効数字は 2 桁とする。ここでは、 $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ とせよ。

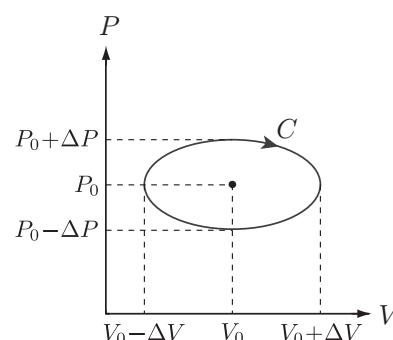
1-1. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温熱源と $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の低温熱源との間で働く熱機関の最大効率を求めよ。

1-2. 1 気圧 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 100 g の水が沸騰して水蒸気になった。この時のエントロピー変化 ΔS [J/K] を求めよ。ただし、1 気圧 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ での水の蒸発熱は 540 cal/g , 熱の仕事当量は 4.2 J/cal である。

1-3. 気体を用いて、体積 V と圧力 P の平面における楕円

$$\left(\frac{P - P_0}{\Delta P}\right)^2 + \left(\frac{V - V_0}{\Delta V}\right)^2 = 1$$

に沿って時計回りに 1 回の循環過程を行うとき（右図参照）、気体が外部にする仕事を求めよ。



1-4. 熱力学第一法則と第二法則は、数式で、それぞれ

$$dU = d'Q + d'W, \quad d'Q \leq TdS.$$

と表せる。ここで、 dU は注目する系の内部エネルギー変化、 $d'Q$ と $d'W$ はそれぞれこの系に外部から加えた微小熱量と微小仕事、 T は系を取り巻く外界の絶対温度、また、 dS は系のエントロピー変化である。系が気体の場合の微小仕事は、気体の圧力 P と体積変化 dV を用いて、次のように書ける。

$$d'W = -PdV$$

以上を既知として、 n モルの気体のエントロピー $S = S(T, V)$ と内部エネルギー $U = U(T, V)$ の微小変化が、定積モル比熱 $C_V = T(\partial S / \partial T)_V / n$ と状態方程式 $P = P(T, V)$ を用いて、次のように表せることを示せ。

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV, \quad dU = nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV. \quad (1)$$

1-5. 定積モル比熱 C_V が一定で、ファンデルワールスの状態方程式

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right] (V - nb) = nRT \quad (a > 0 \text{ と } b > 0 \text{ は定数})$$

に従う n モルの気体がある。ただし R は気体定数である。1-4 の (1) 式を用いて、この気体のエントロピー $S = S(T, V)$ と内部エネルギー $U = U(T, V)$ の表式を求めよ。

問 2 質量 m の単原子分子 N ($\gg 1$) 個からなる古典理想気体が、体積 V の容器に入っており、絶対温度 T の外界と熱的に接触して熱平衡状態にある。この系の古典的ハミルトニアン H は、 $\vec{p}_j$ を粒子 j ($= 1, 2, \dots, N$) の運動量として、次式で与えられる。

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m}$$

スターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用い、また、ボルツマン定数を k 、プランク定数を $\hbar$ として、以下の問いに答えよ。

2-1. 分配関数 $Z = Z(T, V, N)$ の表式を求めよ。ただし、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ である。

2-2. 自由エネルギー $F = F(T, V, N)$ の表式を求めよ。

2-3. 内部エネルギー $U = U(T, V, N)$ の表式を求めよ。

2-4. エントロピー $S = S(T, V, N)$ と圧力 $P = P(T, V, N)$ の表式を求めよ。

2-5. 準静的断熱過程ではエントロピーが変化しない。**2-4** の結果を用いて、準静的断熱過程において「 $PV^\gamma = \text{一定}$ 」 ($\gamma = 5/3$) が成立することを示せ。

2-6. 化学ポテンシャル μ を、絶対温度 T と圧力 P の関数として表せ。

問 3 気体分子 1 個を吸着し得る吸着点 N ($\gg 1$) 個をもつ吸着面がある。吸着された分子のエネルギーは、 $-\varepsilon_0$ (< 0) と与えられる。今、この吸着面が、絶対温度 T と化学ポテンシャル μ を持つ気体と接触している。また、吸着された分子間の相互作用は無視できるものとする。ボルツマン定数を k として、以下の問いに答えよ。

3-1. 吸着分子に対する大分配関数 Z_G を求めよ。

3-2. 吸着された平均分子数 $\bar{n}$ を求めよ。

問題 V

以下の問 1 から問 4 までの全ての設問に答えよ。解答にあたっては結果だけでなく、導出過程も記すこと。

問 1 1-1. $\nabla \times (\nabla \varphi) = 0$ が成り立つことを示せ。ただし $\varphi = \varphi(x, y, z)$ はスカラー関数とする。

1-2. $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ が成り立つことを示せ。ただし $\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y, z)$ はベクトル関数とする。

1-3. 1 次独立な 2 つのベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ から、2 次元の正規直交系 (大きさが 1 で互いに直交するベクトル) を作れ。

問 2 2-1. 次の行列 $\mathbf{A}$ の固有値と固有ベクトルを全て求めよ。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & -2 & 4 \\ 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

2-2. 2-1 に示した行列 $\mathbf{A}$ の N 乗 $\mathbf{A}^N$ を求めよ。ただし N は任意の自然数とする。

問 3 複素数 $z = x + iy$ (x, y は実数、 i は虚数単位) に関する以下の設問に答えよ。

3-1. $z^3 = 1$ の根を全て求め、それを複素平面上に図示せよ。

3-2. 関数 $f(z)$ の実部を $u(x, y)$ 、虚部を $v(x, y)$ とする。 $f(z)$ が正則な場合、関数 u, v は以下の微分方程式を満たすことを示せ。

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}$$

3-3. 次の周回積分の値を求めよ。ただし積分路 C は原点を中心とする半径 1 の円とする。

$$\oint_C \frac{1}{(2z-1)(3z-i)} dz$$

問 4 x, t を独立変数とする関数 $u(x, t)$ に関する一次元の拡散方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

について以下の設問に答えよ。ただし D は定数で $D > 0$ とする。

4-1. $u(x, t) = X(x)T(t)$ とおけると仮定する. このとき $X(x)$ と $T(t)$ の満たす方程式をそれぞれ求めよ.

4-2. **4-1** で求めた方程式を解いて $u(x, t)$ の自明でない解を求めよ。

4-3. x 方向に $2L$ ($L \neq 0$) の周期性を与え、境界条件と初期条件を

$$u(0, t) = u(2L, t), \quad u(x, 0) = f(x)$$

とする。ここで $f(x)$ は境界条件を満たす x に関する任意の関数である。このとき $t \geq 0$ で有界となるような $u(x, t)$ の自明でない解を求めよ。

問題 VI

以下の問 1 から問 3 のすべての設問に答えよ。

問 1 地球の内部構造の模式図を図 1 に示す。以下の問いに答えよ。

- 1-1. 大陸地殻、海洋地殻、上部マントルで最も主要な岩石種はなにか、それぞれ答えよ。またこのなかで最も SiO_2 に富むものと、最も MgO に富む岩石種をそれぞれ答えよ。
- 1-2. リソスフェアとは何か、地殻とマントルの概念との違いが分かるように説明せよ。
- 1-3. 外核が液体であることはどのようにしてわかるか説明せよ。
- 1-4. 内核と外核が主に鉄からできていると考えられる根拠を 3 つ挙げ、それぞれ簡潔に説明せよ。

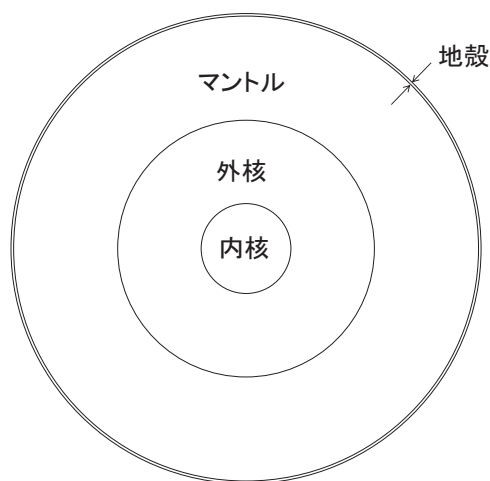


図 1 地球の内部構造の模式図

問 2 地球の歴史に関する以下の問いに答えよ。

- 2-1. 顕生代は大きく 3 つに区分されている。それらを古いものから順にすべて書け。
- 2-2. 上記区分の境界のひとつをなす、約 6500 万年前の大絶滅イベントでは、恐竜やアンモナイトなど多くの生物種が滅んだ。この大絶滅が起きた原因として、小天体の衝突が有力視されている。これは全世界的にこの境界の地層にイリジウムに富む薄い地層が挟まっていることが根拠となっている。なぜイリジウムに富む層があるとそれが小天体の衝突を示唆するのか、イリジウムの化学的性質と、地球の構造の分化と関連づけて説明せよ。
- 2-3. 次の文は原生代について説明したものである。空欄 (a)~(g) に入る適切な語句を答えよ。
この時代の初期と後期に (a) が起こり、赤道まで (b) に覆われた。これに伴い大気中の

(c) の濃度が段階的に増加した。(c) との化学反応によって海洋に溶けていた第一 (d) が第二 (d) となって沈殿し、現在も世界各地に残る (e) が形成された。この時代の後期には高濃度の (c) を必要とする (f) 生物が登場した。次の時代の初期には、これらの多様な種が一斉に現れた。この現象を (g) という。

- 2-4.** ^{40}K は半減期 12.5 億年で ^{40}Ar と ^{40}Ca に放射壊変する。ある火成岩中の鉱物を調べたところ $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ (個数比) が 0.2 であった。この鉱物の形成年代に最も近いのは次の (a)~(h) のどれか、理由と併せて答えよ。ただし、壊変で生じる ^{40}Ar と ^{40}Ca の個数比は 1:9 である。また鉱物は形成時には Ar を含まない。

(a) 1.25 億年, (b) 2.5 億年, (c) 5 億年, (d) 18 億年, (e) 25 億年, (f) 38 億年, (g) 44 億年, (h) 45.6 億年

問 3 金星は、その大きさや質量の類似性からしばしば地球の姉妹星と呼ばれる。表 1 に金星と地球に関する諸量を比較した。以下の設問に答えよ。

表 1 金星と地球の諸量の比較

物理量	金星	地球	比 (金星/地球)
軌道半径 [AU]	0.72	1.00	0.72
質量 [10^{24} kg]	4.8575	5.9724	0.815
平均半径 [km]	6051.8	6371.0	0.950
表面重力加速度 [m/s^2]	8.87	9.80	0.905
有効温度 [K]	226.6	254.0	0.892
平均表面温度 [K]	737	288	—
表面気圧 [hPa]	92000	1014	90.7
アルベド	設問 3-2	0.3	—

- 3-1.** 金星と地球の軌道半径から、金星軌道における太陽放射フラックスは、地球軌道上における値のほぼ 2 倍に等しいことを示せ。
- 3-2.** 金星は有効温度が地球よりも低く、これは金星が日射の吸収する割合が小さいことを示す。惑星軌道上での太陽放射フラックスを F 、有効温度を T_{eff} 、惑星半径を R 、アルベドを A 、ステファンボルツマン定数を σ として、惑星における太陽放射の吸収と惑星放射の釣り合いを表す式を書き下せ。それと表 1 の値を利用し、金星のアルベドを有効数字 1 桁で求めよ。 $(0.892)^4 \simeq 0.63$ を用いて良い。
- 3-3.** 地表面気圧 P_s を惑星大気の質量 M_a 、表面重力加速度 g 、惑星半径 R を用いて表す式を書き下せ。これと表 1 の値を用い、金星大気の質量が地球大気の質量の何倍か、有効数字 1 桁で求めよ。なお大気の厚みは惑星半径に比べ十分小さく、大気の自己重力は無視

できる。

- 3-4.** 金星大気の鉛直気温分布は、地表から有効温度に達する層まで、おおむね断熱減率に従う。金星大気の断熱減率を以下の小設問に従って導け。

i) 1mol の分子を含む空気塊の断熱過程は次式に従う。

$$C_v dT = -P dV$$

ここで C_v は定積モル比熱、 P は圧力、 T は温度、 V は 1mol 当たりの体積である。
ここに理想気体の状態方程式を用いて

$$C_p dT = V dP$$

が成り立つことを示せ。ここで C_p は定圧モル比熱である。

- ii) 1mol あたりの空気の質量を μ とし、密度 ρ を μ と V を用いて表せ。
iii) 静水圧平衡の関係は次式にしたがう

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g$$

ここで z は高度である。これと i), ii) の結果を組み合わせると断熱減率 Γ が

$$\Gamma = \frac{\mu g}{C_p}$$

と書けることを示せ。

- iv) 金星大気の組成を純粋な二酸化炭素と近似して、 Γ の値を有効数字 1 桁で求めよ。
単位を明記すること。二酸化炭素の定圧モル比熱は、37 J/(mol K) とする。
v) 金星大気の気温が有効放射温度に達する高度 [km] を有効数字 1 桁で求めよ。

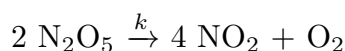
- 3-5.** 地球大気は二酸化炭素に乏しい。しかし海洋や地殻まで含めると、惑星表層に存在する総炭素量は地球と金星で大差がない。地球表層における炭素の化学形態の中で、炭素貯蔵量が最も大きいのは炭酸塩鉱物である。地球表層において大気中の二酸化炭素が炭酸塩鉱物に固定される仕組みを、地球と金星の差異を指摘しつつ説明せよ。

- 3-6.** 金星表面には衝突クレーターが約 1000 個発見されており、全球的にほぼランダムに分布している。これは金星においてはプレートテクトニクスが働いていないことを示唆する。その理由を答えよ。

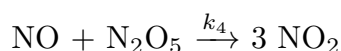
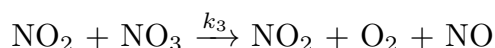
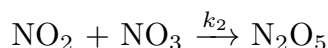
問題 VII

以下の問 1 から問 2 までの全ての設問に答えよ。

問 1 地球の大気化学において重要な化学物質として窒素酸化物が挙げられる。窒素酸化物の主な成分は、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO₂)、硝酸ラジカル (NO₃)、五酸化二窒素 (N₂O₅) などである。N₂O₅ は大気中で、



という自己分解反応を起こす。この自己分解反応の反応機構は、中間体として NO と NO₃ を介した以下のようなものが提案されている。



各矢印の上にある k, k_1, k_2, k_3, k_4 は各反応の速度定数である。

- 1-1. NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₂ の濃度を、それぞれ [NO], [NO₂], [NO₃], [N₂O₅], [O₂] とする。[N₂O₅] の時間変化を $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$ とするとき、 $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$ を、[NO], [NO₂], [NO₃], [N₂O₅], [O₂], k_1, k_2, k_3, k_4 のなかから必要なものを用いて表せ。
- 1-2. 自己分解反応が進み始めると、中間体である NO と NO₃ が生成される。これら中間体は反応性に富むため、反応のごく初期にある低い濃度へと達したあと、それ以降の濃度の時間変化は無視できるほど小さくなる。そのため、N₂O₅ の自己分解反応が進んでいるあいだ、これら中間体の濃度はほぼ一定であるとみなせる。これを定常状態近似という。定常状態近似を用いて、[NO] と [NO₃] を、[NO₂], [N₂O₅], [O₂], k_1, k_2, k_3, k_4 のなかから必要なものを用いて表せ。
- 1-3. 1-1 と 1-2 の結果を用いて、自己分解反応の全体の速度定数 k を、 k_1, k_2, k_3, k_4 のなかから必要なものを用いて表せ。
- 1-4. 定常状態近似のもと、N₂O₅ の自己分解反応は、N₂O₅ の濃度に対して何次の反応であるとみなせるか述べよ。
- 1-5. N₂O₅ の濃度が、自己分解反応によって初期濃度の半分になるまでの時間 (半減期) t を k を用いて表せ。

問 2 分子は光を吸収すると、電子基底状態から電子励起状態へと遷移する。分子が吸収できる光の波長は分子によってそれぞれ異なるため、分子の光吸収スペクトル (分子がどの波長の光をどの程度吸収するかを表わしたもの) と、天体観測から得られた光のスペクトルとを比較することで、その天体にどのような分子が存在するかがわかる。図 1, 2, 3 はそれぞれ、一酸化炭素 (CO)、塩素分子 (Cl_2)、ヨウ素分子 (I_2) の光吸収スペクトルである。3つのスペクトルを比較すると、確かに同じ二原子分子でもその形は大きく異なっている。一般に、二原子分子 (AB とする) のポテンシャルエネルギー曲線は図 4 や図 5 のように示すことができる。図の横軸は分子内の原子核間距離、縦軸は分子内のポテンシャルエネルギーである。電子励起状態にある分子や原子には右肩で*をつけて表している。

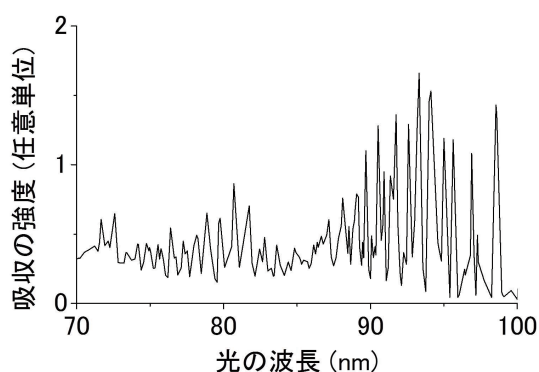


図1: CO の光吸収スペクトル

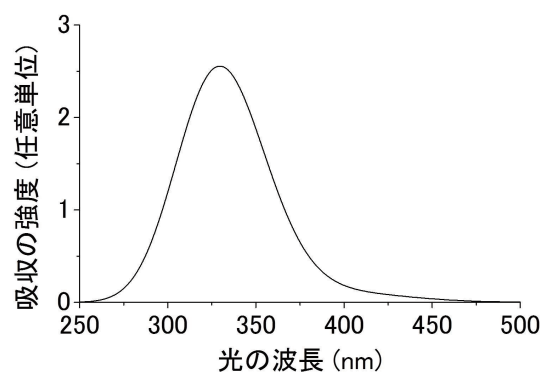


図2: Cl_2 の光吸収スペクトル

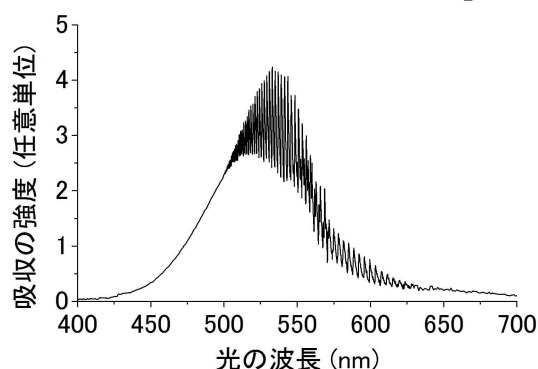


図3: I_2 の光吸収スペクトル

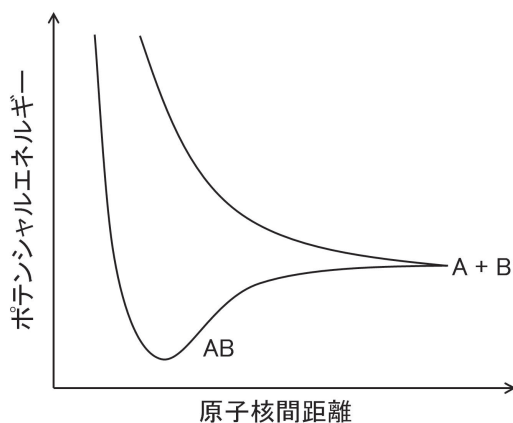


図4

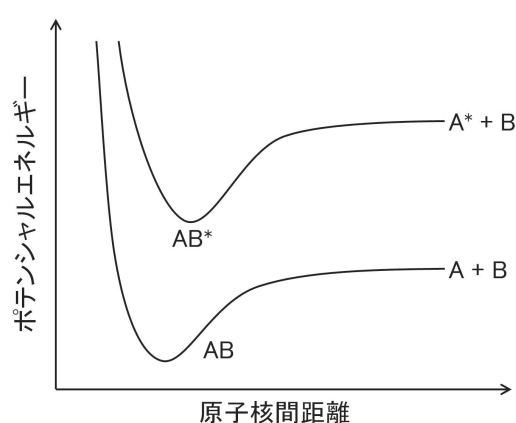


図5

- 2-1.** CO のスペクトルは微細な構造をもっている。図 4 と図 5 のうち、CO のポテンシャルエネルギー曲線として適切なものを選び。また、なぜ CO の光吸収スペクトルは微細な構造をもつのか、その理由を述べよ。
- 2-2.** 電子励起状態へと遷移した CO について、考えられる脱励起過程を述べよ。
- 2-3.** Cl₂ のスペクトルは連続帯として観測されている。図 4 と図 5 のうち、Cl₂ のポテンシャルエネルギー曲線として適切なものを選び。また、なぜ Cl₂ の光吸収スペクトルは連続帯として観測されるのか、その理由を述べよ。

I₂ の場合、そのスペクトルは 400-500 nm の光波長領域では連続帯であり、500-650 nm の光波長領域では微細な構造をもっている。しかし CO の場合とは異なり、500-650 nm の I₂ のスペクトルは、微細な構造と連続帯とが重なった複雑な形をしていることがわかる。これは、I₂ がこの波長領域において前期解離をおこなっているためである。

- 2-4.** 前期解離の意味を説明せよ。
- 2-5.** I₂ のポテンシャルエネルギー曲線の概念図を描写せよ。