

(平成 30 年 8 月 20 日実施)

平成 31 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 6 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 質量 m の粒子が 1 次元のポテンシャル $V(x)$ 中にあるときの束縛状態について、以下の問に答えよ。ただし、プランク定数を \hbar で表す。

- 1-1.** ポテンシャル $V(x)$ が連続関数であるとき、束縛状態のエネルギー固有値 E は縮退していないことを示せ。
- 1-2.** **1-1** のポテンシャルが $V(x) = V(-x)$ を満たす偶関数のとき、エネルギーの固有関数は偶関数か奇関数のいずれかになることを示せ。
- 1-3.** ポテンシャル $V(x)$ が図 1 のような無限に深い 1 次元井戸型ポテンシャルであるとき、 n 番目のエネルギー固有値 E_n と E_n に対応する規格化された固有関数 $\psi_n(x)$ を求めよ。ただし、基底状態を $n = 1$ とする。

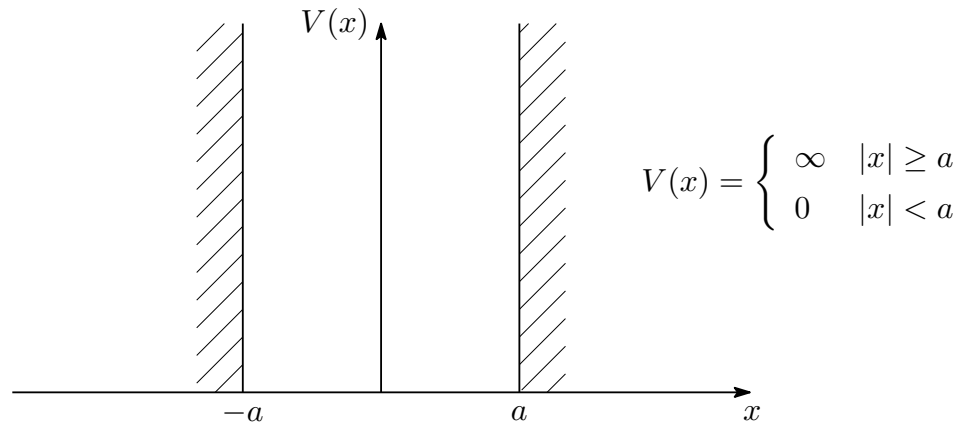


図 1

- 1-4.** この系に摂動ポテンシャル $\lambda V_1(x) = \lambda x$ を加え、 $V(x) = V_0(x) + \lambda V_1(x)$ とする。このとき、 n 番目のエネルギー固有値の変化 ΔE_n は λ の 2 次以上の量となることを示せ。
- 1-5.** この系に時間に依存する摂動ポテンシャル $\lambda V_2(x, t)$ を加え $V(x) = V_0(x) + \lambda V_2(x, t)$ とする。このときの波動関数 $\psi(x, t)$ を摂動がないときの固有関数で展開し

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x)$$

と表す。 λ が小さいとき、 $C_n(t)$ が

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + \lambda C_n^{(1)}(t) + O(\lambda^2)$$

のように λ のべきで展開できるとすると $C_n^{(0)}, C_n^{(1)}$ は次の方程式を満たすことを示せ。

$$i\hbar \frac{dC_n^{(0)}}{dt} = 0,$$

$$i\hbar \frac{dC_n^{(1)}}{dt} = \sum_{l=1}^{\infty} C_l^{(0)} \int_{-a}^a \psi_n^*(x) V_2(x, t) \psi_l(x) dx e^{i(E_n - E_l)t/\hbar}.$$

1-6. 1-5 の摂動ポテンシャルが $t = 0$ に加えられ、

$$V_2(x, t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ xe^{-\alpha t} & t \geq 0 \end{cases}$$

のように変化する場合を考える。 $t = 0$ で基底状態にあるとき、 $t \rightarrow \infty$ で第一励起状態 ψ_2 になる確率を求めよ。

1-7. 次にポテンシャル $V(x)$ が図 2 のような 2 つの無限に深い 1 次元井戸型ポテンシャルである場合を考える。このときの基底状態のエネルギーと固有関数を求めよ。ただし、固有関数の規格化はしなくてよい。また、得られた結果について、1-1、1-2 で示された性質との関係について考察を記せ。

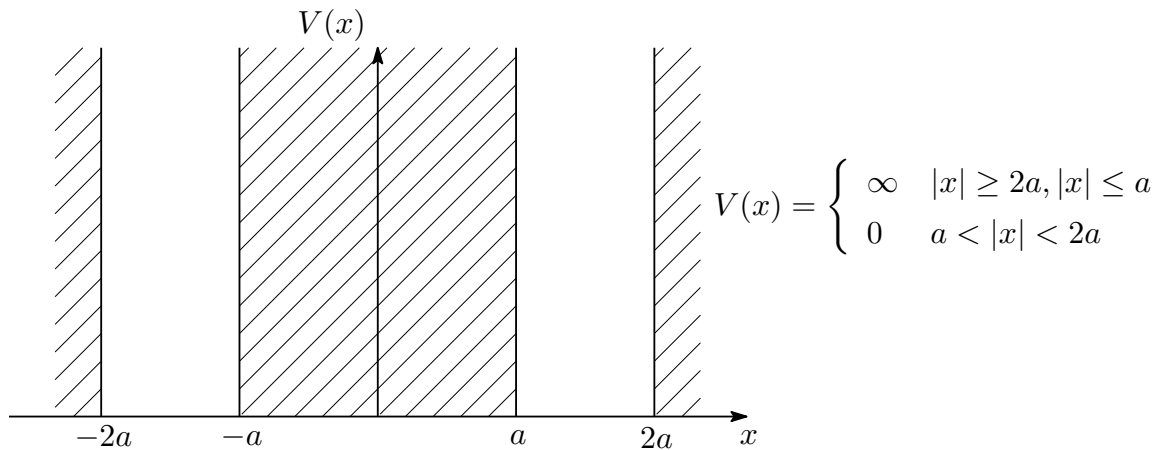


図 2

問 2 ポジトロニウムはスピン $\frac{1}{2}$ をもつ電子と陽電子の束縛状態であり、水素原子の陽子の質量を電子の質量と等しくした原子に相当する。陽電子は電子の反粒子であるため対消滅して崩壊する不安定な原子であるが、ここでは安定した原子として扱う。ポジトロニウムの $1s$ 状態（水素原子の基底状態に対応する状態）における異なるスピンの状態について以下の設問に答えよ。ただし、電子と陽電子のスピン状態 $(|\uparrow\rangle_e, |\downarrow\rangle_e)$, $(|\uparrow\rangle_p, |\downarrow\rangle_p)$ を次のようにそれぞれのスピン演算子 \hat{S}_e, \hat{S}_p の z 成分の固有状態に取る。

$$\begin{aligned}\hat{S}_{az} |\uparrow\rangle_a &= \frac{1}{2} |\uparrow\rangle_a, & \hat{S}_{az} |\downarrow\rangle_a &= -\frac{1}{2} |\downarrow\rangle_a, & a &= e, p, \\ \hat{S}_{a-} |\uparrow\rangle_a &= |\downarrow\rangle_a, & \hat{S}_{a+} |\uparrow\rangle_a &= 0, & \hat{S}_{a\pm} &\equiv \hat{S}_{ax} \pm i\hat{S}_{ay}, \\ \hat{S}_{a+} |\downarrow\rangle_a &= |\uparrow\rangle_a, & \hat{S}_{a-} |\downarrow\rangle_a &= 0.\end{aligned}$$

- 2-1. 全スピン演算子 $\hat{S} = \hat{S}_e + \hat{S}_p$ に対して、 \hat{S}^2 と \hat{S}_z が可換であることを示せ。
- 2-2. \hat{S}^2 と \hat{S}_z のすべての同時固有状態を $|\uparrow\rangle_e |\uparrow\rangle_p$, $|\uparrow\rangle_e |\downarrow\rangle_p$, $|\downarrow\rangle_e |\uparrow\rangle_p$, $|\downarrow\rangle_e |\downarrow\rangle_p$ から作り、規格化された固有状態と対応する固有値を答えよ。
- 2-3. 電子と陽電子の磁気双極子モーメントはスピン演算子に比例し、電子と陽電子の電荷が逆符号であるため $\hat{\mu}_e = -A\hat{S}_e$, $\hat{\mu}_p = A\hat{S}_p$ と表される。電子と陽電子間に磁気双極子モーメントによる相互作用 $\hat{H}_m = -C\hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_p$ が働くとし、この相互作用による $1s$ 状態のエネルギーの変化を求めよ。ただし、 C は定数としてよい。
- 2-4. ポジトロニウムを z 軸の正方向を向く大きさ B の一様な磁場中に置くと、磁気双極子モーメントとの相互作用により

$$\hat{H}_B = -\mathbf{B} \cdot (\hat{\mu}_e + \hat{\mu}_p) = -B(\hat{\mu}_{ez} + \hat{\mu}_{pz})$$

が加わる。 $1s$ 状態で $\hat{H}_m + \hat{H}_B$ がもつすべての固有値（2つの相互作用による $1s$ 状態のエネルギーの変化）を求めよ。

問題 IV

以下の問 1 から問 2 までの全ての設問に答えよ。

問 1 有効数字を二桁として、以下の問に答えよ。ただし、 (P, V, T) はそれぞれ圧力、体積、絶対温度を表し、 R は気体定数、また、 $1 \text{ cal} = 4.2 \text{ J}$ である。

- 1-1. 水 100 g を入れた断熱容器の水中に羽根車が設置されている。この羽根車を、質量 1.0 kg の重りを 1.0 m 落下させて回した。この時、水温は何 K 上昇するか。ただし、重力加速度を 9.8 m/s^2 、水の比熱を $1.0 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ とする。
- 1-2. 状態方程式 $PV = nRT$ に従う n モルの理想気体がある。その温度 T を一定に保ちながら、体積を V_1 から V_2 に変化させた。この時、気体が外部にした仕事の表式を求めよ。
- 1-3. 15°C と 100°C の 2 つの熱源で動作する熱機関の最大効率はいくらか。
- 1-4. 1 気圧 100°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を求めよ。ただし 1 気圧 100°C での水の蒸発熱は 540 cal/g である。
- 1-5. 熱力学第一法則と第二法則に基づき、 n モルの気体のエントロピーと内部エネルギーの微小変化 (dS, dU) が、 (T, V) を独立変数として、それぞれ

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \quad (1a)$$

$$dU = nC_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right\} dV, \quad (1b)$$

と表せることを示せ。ただし、 C_V は定積モル比熱である。

- 1-6. 定積モル比熱が $C_V = aT$ (a は正の定数) のように温度に比例し、状態方程式 $PV = nRT$ に従う理想気体がある。(1) 式と熱力学第三法則を用いて、この気体のエントロピーと内部エネルギーの表式を求めよ。
- 1-7. 粒子数 N も独立変数に加えたギブス自由エネルギー $G(T, P, N)$ が、化学ポテンシャル

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

を用いて、 $G = \mu N$ と表せることを示せ。

- 1-8. ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

に従う n モルの気体がある。ただし、 (a, b) は正の定数である。この気体の臨界点での圧力 P_c 、体積 V_c 、温度 T_c を求めよ。

問 2 以下の問に答えよ。

- 2-1. 同種粒子 N 個からなる理想気体がある。系の全エネルギー E と全粒子数 N を、一粒子状態のエネルギー ε_q とその占有数 n_q を用いて表せ。ただし、 q は一粒子状態を指定する量子数である。
- 2-2. ボーズ粒子、フェルミ粒子の区別と、粒子のスピンのおおきさとの関係を述べよ。
- 2-3. ボーズ粒子系とフェルミ粒子系のそれぞれにおいて、2-1 の占有数 n_q としてどのような値が許されるか。
- 2-4. 以上の結果を用いて、同種粒子からなる理想気体の大分配関数 Z_G が、次のように表せることを示せ。

$$Z_G = \prod_q \left\{ 1 - \sigma e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu)} \right\}^{-\sigma}, \quad \sigma = \begin{cases} +1 & : \text{ボーズ粒子} \\ -1 & : \text{フェルミ粒子} \end{cases} \quad (2)$$

ただし、 $\beta \equiv 1/k_B T$ 、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ は化学ポテンシャルである。

- 2-5. (2) 式より、粒子数期待値 \bar{N} と内部エネルギー U が、それぞれ次のように表せることを示せ。

$$\bar{N} = \sum_q \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} - \sigma}, \quad U = \sum_q \frac{\varepsilon_q}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} - \sigma}. \quad (3)$$

- 2-6. 光子のエネルギーは、波数ベクトル $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ (n_x, n_y, n_z は整数)、光速 c 、プランク定数 $\hbar \equiv 1.05 \times 10^{-34}$ J·s を用いて、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar c |\mathbf{k}|$$

と表せる。また、同じ \mathbf{k} を持つ光子の自由度は 2 である。以上より、光子の状態密度 $D(\varepsilon) \equiv 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ が、

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \varepsilon^2 \theta(\varepsilon) \quad (4)$$

と表せることを示せ。ただし、 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数、 $V = L^3$ は系の体積、 $\theta(x)$ は $x \geq 0$ と $x < 0$ でそれぞれ 1 と 0 の値を持つ階段関数である。

- 2-7. 光子気体の化学ポテンシャル μ を求めよ。
- 2-8. (3) 式と (4) 式を用いて、光子気体の内部エネルギー U が、

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} V T^4$$

と表せることを示せ。ただし、積分 $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ の関係を用いて良い。

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. $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$ が成り立つことを示せ。ただし $\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y, z)$ は 3 次元のベクトルとする。

1-2. $(\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{A} = \frac{1}{2}\nabla A^2 - \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{A})$ が成り立つことを示せ。ただし $\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y, z)$ は 3 次元のベクトルとする。

1-3. 距離の 2 乗に反比例する中心力をうける物体の運動方程式は、以下のように表される。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -k \left(\frac{\mathbf{r}}{r^3} \right)$$

ここで t は時刻、 \mathbf{r} 、 \mathbf{v} はそれぞれ物体の位置ベクトルと速度ベクトル、 $r = |\mathbf{r}|$ 、 m は物体の質量、 k は比例定数である。このとき $\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ と定義される量は時刻 t に依存しないことを示せ。

問 2 2-1. 直線直交座標系の第 3 軸 (z 軸) の回りに角度 θ だけ回転させる変換行列 $\mathbf{R}(\theta)$ は

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

と表される。これを利用して

$$\sin(\theta_1 + \theta_2) = \sin \theta_1 \cos \theta_2 + \cos \theta_1 \sin \theta_2$$

が成り立つことを示せ。

2-2. 次の行列 \mathbf{A} の逆行列を求めよ。

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

問 3 3-1. $1 + \sqrt{3}i$ の平方根を求めよ。ここで i は虚数単位とする。

3-2. 以下の複素数 z に関する関数 $f(z)$ の極における留数を求めよ。

1) $f(z) = \frac{1}{z}$

2) $f(z) = \frac{z^3 + 3}{z(z-1)^3}$

3-3. 次の定積分の値を求めよ。ここで a, b は実数で $0 < a < b$ とする。

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{a^2 + b^2 - 2ab \cos \theta}$$

問 4 x, t を独立変数とする実関数 $u(x, t)$ に関する一次元の波動方程式

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

を変数分離法を用いて解くことを考える。ただし c は定数とする。解の形を $u(x, t) = X(x)T(t)$ と仮定し、与えられた方程式に代入すると

$$\frac{1}{c^2 T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2}$$

を得る。この式の左辺は t にのみ依存する関数、右辺は x にのみ依存する関数なので、等号が成り立つには左辺も右辺もともに定数でなければならない。この定数を k とおくと、以下の $X(x), T(t)$ に関する方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= kX(x), \\ \frac{d^2 T(t)}{dt^2} &= c^2 kT(t). \end{aligned}$$

これについて以下の問に答えよ。

4-1. $X(x)$ と $T(t)$ に関する方程式を解いて、 $u(x, t)$ の解を求めよ。

4-2. 境界条件と初期条件を

$$u(0, t) = u(L, t) = 0, \quad u(x, 0) = f(x), \quad \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{t=0} = g(x)$$

とする。ここで $f(x), g(x)$ は境界条件を満たす x に関する関数である。このとき $u(x, t)$ の自明でない解を求めよ。

問題 VI

以下の VI-1、VI-2 からいずれか 1 題を選択し解答せよ。

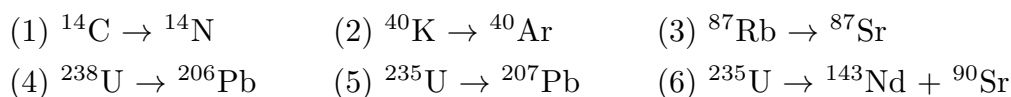
VI - 1

惑星や隕石を構成する岩石または鉱物の生成年代の決定は、主として放射性元素の壊変の原理を用いて行われる。このことに関して、以下の問 1 から問 4 のすべての設問に答えよ。

問 1 天然には様々な種類の放射性壊変が知られる。それらの幾つかを挙げると、

- (a) β^+ 壊変: β^+ 粒子 (陽電子) を放出して、原子核中の陽子が中性子に変化する。結果的に一つ原子番号が減る。
- (b) K 捕獲: 原子核が最も近い K 殻の電子を捕獲して、陽子が中性子に変わる。結果として β^+ 壊変に似る。
- (c) β^- 壊変: β^- 粒子 (電子) を放出して、原子核中の中性子が陽子に変わる。一つ原子番号が増える。
- (d) α 壊変: 原子核から α 粒子 (^4He 原子核) が放出されて、軽い原子核に変わる。結果的に原子番号は 2 だけ、質量数は 4 だけ減る。
- (e) $\alpha\beta^-$ 壊変: α 壊変および β^- 壊変が交互に繰り返される壊変様式。
- (f) 核分裂: 原子核が 2 または 3 個の自由中性子を放出して、2 つの原子核に分裂する。

以下 (1)–(6) のそれぞれの放射性同位体の壊変は、(a)–(f) のどの壊変様式に従うと考えられるか、理由を述べて説明せよ。ただし原子番号は、C: 6, N: 7, K: 19, Ar: 18, Rb: 37, Sr: 38, U: 92, Pb: 82, Nd: 60 である。



問 2 放射性元素の壊変は一定の確率で起こる。このことから、単位時間当りに壊変する元素の数はその元素の元々の数に比例することになる。

- 2-1. 比例定数を $\lambda (> 0: \text{壊変定数})$ 、時刻 t におけるその元素の存在数を N として、壊変の微分方程式を書け。
- 2-2. 壊変前の元素の存在数を N_0 とするとき、時間 t が経過した後の存在数 N_p を求めよ。
- 2-3. 放射性元素の平均寿命 τ は、その元素の数が $1/e$ 倍 (e : 自然対数の底) になる時間として定義される。 λ の代わりに τ を用いて、 N_p を t の関数として表せ。また半減期 $\tau_{1/2}$ とは、 $1/2$ 倍になる時間である。 $\tau_{1/2}$ を用いて、 N_p を t の関数として表せ。

問 3 問 2 に従えば、 N_0 および N_p が分かれば、時刻 0 から現在までの経過時間 t が決まる。これが放射性同位元素を使った年代学の原理である。 N_p は現存の岩石または鉱物中の放射性元素の数なので測定可能であるが、 N_0 は過去 (時刻 0) に存在したはずの数なので測定不可能である。そこで放射性同位体の種類に応じて様々な工夫がなされる。 ^{87}Rb は、Rb(アルカリ元素)の同位体の一つだが放射性であり、半減期 4.88×10^{10} 年で壊変して安定同位体の ^{87}Sr (アルカリ土類) に変化する。Rb と Sr はいずれも岩石 (鉱物) に含まれやすい元素であるが、元素の性質が異なるので違った鉱物に別れて分配される傾向がある。この ^{87}Rb - ^{87}Sr を使った年代測定法の前提を簡単に述べると、

- 1) ある岩石に ^{87}Rb , ^{87}Sr , ^{86}Sr が含まれている。
- 2) ^{87}Rb は放射性同位体である。 ^{87}Sr は安定同位体だが、岩石に元々含まれていた ^{87}Sr と、 ^{87}Rb の壊変によって生じた娘元素としての ^{87}Sr が混合している (ただし両者は同じ同位体なので測定では識別できない)。 ^{86}Sr は安定同位体でかつ放射性起源のものが存在しないので、元々含まれていたもののみである。

3-1. 2-2 で得た式を使って、 ^{87}Rb の壊変によって生じた ^{87}Sr の数を、現在の ^{87}Rb の存在数を使って表せ。即ち、 $N_0 - N_p$ を求めよ。(様々な元素の存在数を区別して表すために、例えば ^{87}Rb の N_p を $(^{87}\text{Rb})_p$ のように括弧表記で代用するとよい)。

3-2. 3-1 の結果を使って、岩石に現在含まれる ^{87}Sr の数すなわち $(^{87}\text{Sr})_p$ を現在の ^{87}Rb の数と壊変定数を用いて表せ。ただし元々 ($t = 0$) 岩石に含まれていた ^{87}Sr の数を $(^{87}\text{Sr})_0$ とする。

3-3. 3-2 で求めた式の両辺を $(^{86}\text{Sr})_p$ で割ることで得る式を示せ。題意より $(^{86}\text{Sr})_p = (^{86}\text{Sr})_0$ であることに注意し、また $(X)_p/(Y)_p$ のような表現は $(X/Y)_p$ という表現に改めよ。

3-4. 以下文中の (あ), (い), (う) にあてはまる数式または言葉を記述せよ。

3-3 で求めた式には大きな利点がある。つまり同位体元素の絶対存在数 (または絶対濃度) を知る必要がなく、異なる同位体の「存在比」を知るだけでよい。岩石の分析において元素の相対存在比のみを測定するのは、絶対数 (または絶対濃度) を測定するよりもはるかに簡単だからである。**3-3** で求めた式には、 $t = 0$ における (あ) の値 (初生ストロンチウム比という) が未知数として含まれるが、異なる 2 つ以上の岩石または鉱物が同じ年代 t を持つことが (つまり同時に生成したということが) 保証されれば、2 つ以上のデータセットから、(い) は直線 (isochron: 等時線) の傾きとして、(う) は y 切片の値として決定できる。

問 4 一般に放射性同位体を使った年代測定法において、測定年代の時刻ゼロ ($t = 0$) の定義が明確であることが大前提である。以下 i)-iv) のそれぞれについて、年代測定法の原理を説明した上で、いったいどういう時刻を出発点として想定しているか答えよ。またその根拠の妥当性および

び問題点について述べよ。

- i) ある月の石を調べたらそれは玄武岩 (火成岩の一種) であった。その中に含まれる幾つかの異なる鉱物中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ の存在比を質量分析計で正確に測定して年代を決定した。
- ii) エコンドライトと呼ばれる火成岩質の隕石が存在する。月よりも小さな天体が壊れたかけらと考えられている。あるエコンドライトには、ショック (衝撃) を強く受けているものがある。ショックで変質した部分の $(^{40}\text{K})_p$ と $(^{40}\text{Ar})_p$ を測定して「K-Ar 法」年代を決定した。
- iii) 原始的な隕石には、CAI と呼ばれる太陽系最古の固体粒子が含まれる。それらのうち、ガスから直接に固体として生成 (凝縮という) した CAI がある。この CAI を「鉛-鉛同位体法」によって年代測定したら、 45.50 ± 0.10 億年という年代が得られた。
- iv) あるサンゴの化石中の炭素同位体比 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_p$ を測定して、 8500 ± 400 年という年代を得た。

VI - 2

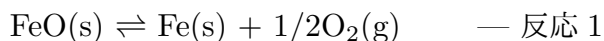
問題の説明を読み、以下の問 1 から問 3 の全ての設問に答えよ。

太陽系の諸惑星と月の金属コアに関して、その存否そして大きさや成分の違いが何故生じたのか、未だに惑星科学の疑問のひとつである。金属コアの主成分は鉄 (Fe) であることは間違いないであろう。しかし鉄は様々な酸化還元状態 (Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ など) をとることが可能で、惑星や隕石の岩石中では、他の化学成分と結合して多様な鉱物として産出する。地球型惑星のマントルの主要鉱物は圧倒的にカンラン石 (Mg,Fe)₂SiO₄ と輝石 (Mg,Fe)SiO₃ である。これらの鉱物の鉄は FeO(2 価の酸化状態) 成分として含まれている。地球のこれら鉱物の Mg:Fe 比はおおよそ、Mg_{0.92}Fe_{0.08} であり、酸化鉄が相当量含まれる。金属鉄は高密度のため重力により今は中心にコアとして沈んでいるが、地球形成期には金属鉄とマントル鉱物が混合状態で共存していた可能性がある。諸説あるが、仮に酸化鉄と金属鉄が平衡状態で共存していたとすると、その状態での酸素分圧 (酸素フュガシティ) が唯一決まってしまう。これを計算して地球の酸化還元状態を考察してみる。

問 1 圧力一定の条件下で達成される熱力学平衡では、系全体の Gibbs 自由エネルギーが最小となる。自由エネルギーは相対値のみ意味があるので、ある物質または化合物 A の自由エネルギーは、それを構成する元素から生成するときのエネルギー差として定義され、これを A の (構成元素からの)Gibbs 生成自由エネルギーと呼び、 $\Delta G_{f,A}$ と書く。 Δ は差を表し、f は formation の意味である。 $\Delta G_{f,A}$ の値は T (温度) と P (圧力) に依存する。慣例により P の標準圧力を 1 bar (=10⁵ Pa) に指定している。1 bar および任意の温度 T における $\Delta G_{f,A}$ の値を、 $\Delta G_{f,A}^{\circ}$ と書く。この $\Delta G_{f,A}^{\circ}$ の値 (1 mol 当りの A について) が熱力学データ表に温度 T の関数として載っている。任意の P, T における $\Delta G_{f,A}$ の値は次のように表せる。

$$\Delta G_{f,A} = \Delta G_{f,A}^{\circ} + RT \ln(a_A) \quad (R: \text{gas constant})$$

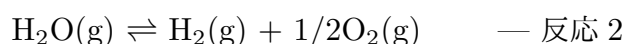
ここで a_A を活動度 (activity) と呼ぶ。A が純粋の物質であれば、1 bar では定義により $a_A = 1$ である。A が気体の場合は、 $a_A = P_A$ (bar を単位とする A の分圧/1 bar) と定義される。簡単のため、今回の問題では純粋の酸化鉄 (FeO) と金属鉄 (Fe) の酸化還元反応を考え、熱力学平衡状態にあるとする。(s: solid; g: gas)。



- 1-1. 任意の P, T における FeO, Fe, および 1/2O₂ の Gibbs 生成自由エネルギー ($\Delta G_{f,\text{FeO}}, \Delta G_{f,\text{Fe}}, 1/2\Delta G_{f,\text{O}_2}$) を活動度 $a_{\text{FeO}}, a_{\text{Fe}}$ または分圧 P_{O_2} を使って表せ。またこれらを用いて反応 1 の平衡定数 K_1 を表せ。
- 1-2. 反応が平衡状態にあれば、反応 1 の左辺と右辺の自由エネルギー差はゼロである。このことを利用して、 $\ln(K_1)$ を自由エネルギーおよび T の関数として表せ。
- 1-3. 簡単のため反応 1 が 1 bar, 1500 K にて進行すると仮定する。この条件下で酸化鉄

FeO(s) と金属鉄 Fe(s) が平衡に共存するための酸素分圧 P_{O_2} を計算せよ。ただし、1 bar, 1500 K での必要な Gibbs 生成自由エネルギーのデータは次の通り。 $\Delta G_{f,FeO}^{\circ} = -175$ kJ/mol、Fe(s) と $O_2(g)$ はこの条件下では基準状態そのものなので Gibbs 生成自由エネルギーはいずれも 0。必要ならば $R \sim 8.3$ J/(K mol)、 $\ln 10 \sim 2.3$ を使え。

問 2 惑星形成期 (つまり原始惑星) では、集積しつつある固体または液体物質が濃密な星雲ガス大気 (太陽大気と同じ組成) と共存し、高温のためガスと固体 (液体) の熱力学平衡が容易に達成されていた可能性がある。その場合、系の酸素分圧は星雲ガス大気の化学反応によって支配されたと考える。星雲ガス大気の主成分は、H(3.43×10^{12}), O(2.00×10^9), C(1×10^9) であり、これらの元素から成る気体分子の間で化学反応が速やかに進行して平衡状態になっていたとする。() 内の数値は、C を 1×10^9 個とした場合の元素存在度である。高温の星雲ガス大気を構成する主要分子種は H_2 , H_2O , CO に限られる。C は全てが O と反応して安定な分子 CO になるとする。残りの O は H_2 と反応してほぼ全てが H_2O となる。H の存在度が圧倒的に大きいので、H は全て H_2 分子として存在すると仮定して計算しても差し支えない。星雲ガス大気の酸素分圧は以下の化学平衡反応から決定できる。



1-3 の計算でも分かるように酸素分圧は非常に小さな値である。そのため主要分子間の化学反応の計算では省略してかまわない。その後、反応 2 に示す主要分子間の反応関係から熱力学平衡計算で求める。

2-1. 反応 2 の平衡定数 K_2 を反応 2 の分子の分圧の式として表せ。また平衡定数 K_2 を 1 bar, 1500 K について計算せよ。ただし、 $\Delta G_{f,H_2O}^{\circ} = -164$ kJ/mol、 $H_2(g)$ と $O_2(g)$ はこの条件下では基準状態そのものなので Gibbs 生成自由エネルギーはいずれも 0。

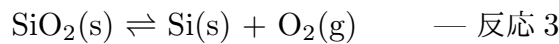
2-2. 題意より、3 つの主要気体分子 H_2 , H_2O , CO の相対存在度が容易に解る。CO=1 個としたときの H_2 と H_2O の数を求めよ。ここで、 O_2 は極めて微量なため無視できる。

2-3. 星雲ガス大気的全圧 (ガス分子全ての合計圧力) が 10^2 bar の場合について、酸素分圧を計算せよ。また酸素分圧が全圧によらないことを説明せよ。ただしこの程度的全圧の場合、標準状態 (1 bar) での熱力学データを使って構わない。必要ならば、 $\log(1717) = 3.235$ を使え。

2-4. 問 1 と問 2 で求めた酸素分圧は、かつて地球の材料物質と星雲ガス大気が熱力学平衡にあったのならば、一致すべきである。しかし問 1 では、酸化鉄をケイ酸塩中の成分としてではなく、簡単のため純粋な FeO 固体 (wustite) としたことにより、比較的大きな誤差がある。FeO をケイ酸塩中の成分 (地球上部マントルの Mg:Fe 比) として計算すると酸素分圧は 3 桁ほど低くなる。それを考慮した上で、問 1 と問 2 の結果の違いを説明

せよ。

問 3 固体惑星の原材料となる物質もまた太陽大気と同じ元素比を持つ、という仮説はシンプルでかつ惑星科学の抛り所の一つでもある。Lodders [2009] の太陽系元素存在度のデータによると、およそ $\text{Mg} : \text{Si} : \text{Fe} = 1.0 : 1.0 : 0.9$ である。地球をつくった固体物質もまたその元素比を持つならば、大部分の Fe は金属のコアとして存在するので、マンツルの構成鉱物が Mg,Fe-カンラン石と Mg,Fe-輝石と仮定すると、マンツルの平均組成は、単純計算で $\text{Mg} : \text{Si} : \text{Fe} = 1 : 1 : 0.08$ になる。ケイ酸塩全体の $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ 比でいうと 1.08 であり、ほぼ輝石 (=1) に近い。一方上部マンツル組成をペリドタイト的と考えると、それは圧倒的にカンラン石が多い。従って単純なマスバランスから、下部マンツルは (ノルム鉱物として) 輝石の他に過剰な SiO_2 を含まねばならない。しかし、もし過剰な Si がコアの Fe に溶け込むことが可能であれば、この問題を解決すると同時に金属コア (正確には内核) の平均密度が純粋な Fe よりも低いという地球物理学的情報をも説明しうる。(ただしコアの平均密度に関しては、O, C, H など他の軽元素が原因とする説もある)。過剰な Si が金属コアに溶け込むためには次の反応が進行しなければならない。



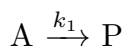
ここで SiO_2 は上部・下部マンツル分離前のケイ酸塩中の SiO_2 成分を指すが、簡単のため純粋な SiO_2 を考慮する。

- 3-1.** 反応 3 の平衡定数 K_3 を活動度と分圧の式として表せ。また平衡定数 K_3 を 1 bar, 1500 K について計算せよ。 $\Delta G_{\text{f},\text{SiO}_2}^{\circ} = -644 \text{ kJ/mol}$ とし、 $\text{Si}(\text{s})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ はこの条件下では基準状態そのものなので Gibbs 生成自由エネルギーはいずれも 0。
- 3-2.** 反応 3 の、つまり Si が金属としてコアの Fe に溶け込むための平衡酸素分圧を計算せよ。結果的にマンツルに Fe を酸化鉄として保持した上で、さらに金属コアに Si を溶かしこむことは可能か不可能か理由をつけて答えよ。もし不可能ならば、マンツルに存在する過剰な SiO_2 をどう説明するか考察せよ。

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 反応物 A から生成物 P が生成する反応について考える。



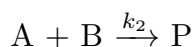
この反応は、反応速度が A の濃度に対して 1 次で依存する 1 次反応である。 k_1 は反応速度定数である。 A の濃度を $[A]$ とし、 $[A]$ の時間変化を $\frac{d[A]}{dt}$ とする。

1-1. $\frac{d[A]}{dt}$ を $[A]$, k_1 を用いて表せ。

1-2. 反応を開始させた時間 ($t = 0$) における A の濃度 (初濃度) を $[A]_0$ とする。 $[A]$ を $[A]_0$, k_1 を用いて時間 t の関数として表せ。

1-3. この 1 次反応の速度定数 k_1 を知るためには、 $[A]$ や $[A]_0$ の絶対値を知る必要はなく、 $[A]$ と $[A]_0$ の比 ($[A]/[A]_0$) が得られれば良い。 その理由を説明せよ。

次に、2 種類の反応物 A, B から 1 種類の生成物 P が生成する反応について考える。



この反応は、反応速度が A, B の濃度それぞれに対して 1 次で依存する 2 次反応である。 k_2 は反応速度定数である。 A, B の濃度を、それぞれ $[A]$, $[B]$ とし、 $[A]$ の時間変化を $\frac{d[A]}{dt}$ とする。

1-4. $\frac{d[A]}{dt}$ を $[A]$, $[B]$, k_2 を用いて表せ。

1-5. 反応を開始させた時間 ($t = 0$) における A, B の濃度 (初濃度) をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$ とする (ただし、 $[A]_0 \neq [B]_0$)。 $[A]_0$ と $[A]$ との差を x としたとき ($x = [A]_0 - [A]$)、 $\frac{dx}{dt}$ を $[A]_0$, $[B]_0$, x , k_2 を用いて表せ。

1-6. $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx = k_2 dt$ の関係が成り立つことを示せ。

1-7. $\ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = -k_2 ([B]_0 - [A]_0) t$ の関係が成り立つことを示せ。

1-8. 1-7 の式から、2 次反応の速度定数 k_2 を求めるためには、2 種類の反応物の初濃度 $[A]_0$ と $[B]_0$ の絶対値が必要であることがわかる。しかし、一方の反応物 B の初濃度が、もう一方の反応物 A の初濃度よりも十分に大きいとき ($[B]_0 \gg [A]_0$)、 $[A]/[A]_0$ と B の初濃度 ($[B]_0$) の絶対値がわかれば k_2 を良い精度で求めることができる。この理由を説明せよ。

問 2 分子が赤外光を吸収すると、その分子の振動状態は基底状態から励起状態へと遷移する (振動遷移)。分子がどの波数の光を吸収するかを調べることで (赤外吸収スペクトルを得ることで)、その分子の振動や回転に関する情報を得ることができる。図 1 は室温における気相の一酸化炭素 (CO) の赤外吸収スペクトルである。この赤外吸収スペクトルの振動遷移は $n = 0 \rightarrow n' = 1$ であるが (n, n' は振動量子数)、図 1(a) を見ると多くの吸収線が現れていることがわかる。この微細な構造は、振動遷移 $n = 0 \rightarrow n' = 1$ に伴って、回転遷移 $J \rightarrow J'$ も同時に起きていることに由来している (J, J' は回転量子数であり、0 と正の整数をもつ)。このことから振動回転スペクトルとも呼ばれる。

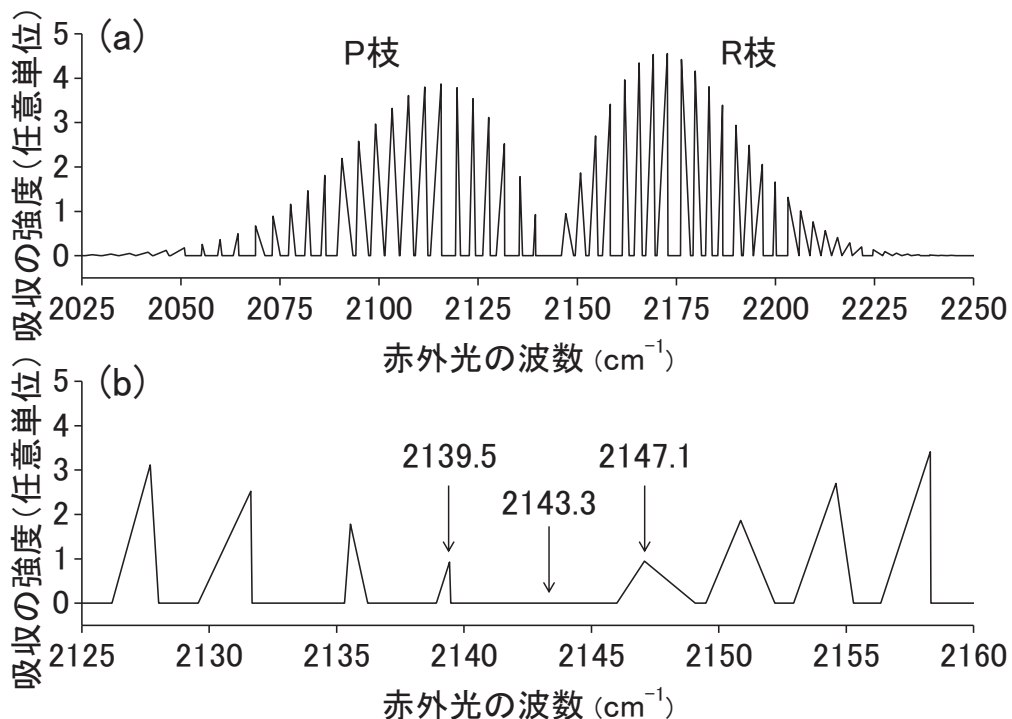


図1: (a) COの赤外吸収スペクトル。(b) (a)の拡大図(2125–2160 cm⁻¹)。

図 1 に示した CO の振動回転スペクトルの吸収線のピーク波数は、励起状態の振動回転準位と、基底状態の振動回転準位とのエネルギー差で表される。CO などの二原子分子の振動回転準位のエネルギー $S(n, J)$ は、振動の項と回転の項の線形結合で表され、分子の非調和性と遠心歪みを無視すると以下で与えられる。

$$S(n, J) = \left(n + \frac{1}{2} \right) E_\nu + BJ(J + 1)$$

ここで E_ν と B はそれぞれ振動エネルギーと回転定数である。CO の場合、振動遷移 $n = 0 \rightarrow n' = 1$ に伴って、2 種類の回転遷移 $J \rightarrow J'$ が起こる。ひとつは $J' = J - 1$ であり、P 枝と呼ばれる。もうひとつは $J' = J + 1$ であり、R 枝と呼ばれる。結果として、CO の振動回転スペクトルは、図 1(a) に示すように、P 枝と R 枝のふたつのグループに分かれる。また図 1(b) から、P 枝と R 枝との中心は 2143.3 cm^{-1} であることがわかった。

- 2-1. P 枝として観測される吸収線の波数を E_ν, B, J を用いて表せ。
- 2-2. R 枝として観測される吸収線の波数を E_ν, B, J を用いて表せ。
- 2-3. 図 1 から、CO の振動エネルギー E_ν を波数 (cm^{-1}) の単位で求めよ。
- 2-4. 図 1 から、CO の回転定数 B を波数 (cm^{-1}) の単位で有効数字 2 桁で求めよ。
- 2-5. 図 1 から、CO の零点振動エネルギーを波数 (cm^{-1}) の単位で有効数字 5 桁で求めよ。
- 2-6. 零点振動エネルギーが正の値を持つ理由を説明せよ。
- 2-7. 一般に、液体や固体の分子の赤外吸収スペクトルの線幅は気相分子と比べて広く、回転遷移による微細な構造は観測されない。この理由について、分子の回転状態から説明せよ。