［化学物理 II（専門）］（全２題）

［問題１］下の文章を読み、問A ～Fに答えよ。

ポテンシャル障壁$V(x)$をもつ系の化学反応について考える。単位時間当たりの反応確率は、座標xを反応物($x<s$)と生成物($x \geq s$)の領域に分ける点 $x=s$を通る流束（確率の流れの密度）$j(s)$により求めることができる。エネルギーが E のときの流束$j(s)$は、時間に依存する波動関数$\Psi(x,t)$を用いて、

$$j(s)=\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)\theta(x-s)\Psi(x,t)dx \tag{1}$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)\frac{i}{h}\{H\theta(x-s)-\theta(x-s)H\}\Psi(x,t)dx \tag{2}$$

$$=\frac{ih}{2m}\left\{\phi(x)\frac{d}{dx}\phi^*(x)-\phi^*(x)\frac{d}{dx}\phi(x)\right\}_{x=s} \tag{3}$$

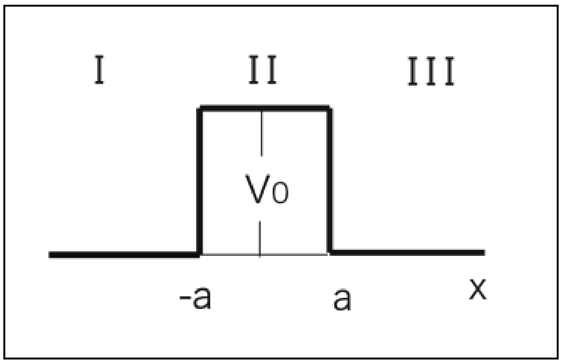
で表される。ここで、$\phi(x)$ は、ハミルトン演算子Hの固有関数, $H\phi(x)=E\phi(x)$、であり、$\Psi(x,t)=\exp\left(-\frac{i}{h}Et\right)\phi(x)$とおくことができる。また、$\theta(x)$ は、$x \geq 0$ のとき$\theta(x)=1$、$x<0$ のとき $\theta(x)=0$となる関数(ヘビサイド関数)である。なお、mは質量、hはプランク定数である。

今、ポテンシャル$V(x)$が下の図で与えられたとする。$E>V_0$のとき、波動関数は、領域 I，II 及び III に対して、

$$\phi_I(x)=e^{ik_1x}+Ae^{-ik_1x} \qquad (x<-a)$$

$$\phi_{II}(x)=Be^{ik_2x}+Ce^{-ik_2x} \qquad (|x|\leq a)$$

$$\phi_{III}(x)=De^{ik_1x} \qquad (x>a)$$



と書くことができる。ここで、

$k_1=\sqrt{2mE}$ 、$k_2=\sqrt{2m(E-V_0)}$ である。

係数A,B,C,Dは、（イ） $x=\pm a$における境界条件を用いて求めることができ、結果は、

$$|D|^2=\frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)\sin^2 2ak_2+4k_1^2k_2^2} \tag{4}$$

となる。流束$j(s)$は、sの値に依存しないことを容易に証明することができる。従って、ポテンシャル障壁の中間点$s=0$における流束は、係数Dを用いて$j(0)=$（ロ）と表すことができる。

問 A　式(1)の物理的意味を 30-40 字程度で簡潔に述べよ。

問 B　式(2)が成り立つことを示せ。

問 C　関係$\frac{d}{dx}\theta(x)=\delta(x)$（$\delta(x)$はディラックのデルタ関数）を用いて式(3)が成り立つことを示せ。

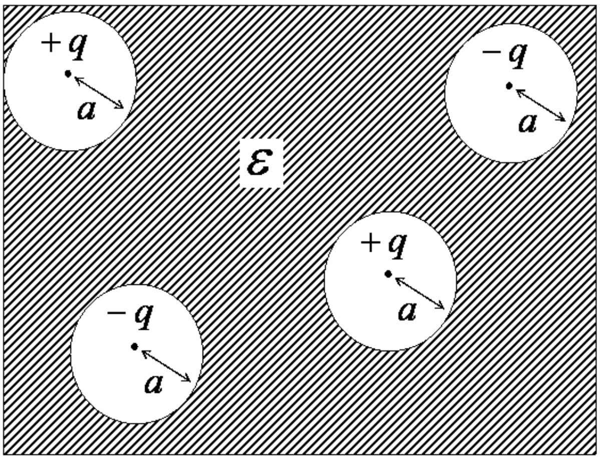
問 D　下線部（イ）の$x=a$における境界条件を示せ。

問 E　式(4)の$|D|^2$は、$E\leq V_0$のときk_1、κ_2、aを用いて表すことができる。ここで、$\kappa_2=-ik_2$である。$E\leq V_0$のときの$|D|^2$を求めよ。

問 F　本文中のカッコ（ロ）に入る式を、$|D|^2$を用いて書け。

［問題２］

問 A　下記の空欄（［　　イ　　］~［　　ヌ　　］）に入る式を求め説明を完成させよ。



左図のようなモデルを用いて電解質溶液中の静電ポテンシャル（電位）を求める。　誘電率 ε の連続媒体とみなす溶媒の中には電荷 $+q$ を帯びた正イオン種と $-q$ を帯びた負イオン種がともに平均数密度 $\bar{n}$ で含まれるとする。両イオンはともに半径 a の剛体球で、電荷を中心に持つ。一つの正イオンの中心から距離 r における静電ポテンシャル $\phi_+(r)$ を求める。

$\phi_+(r)$、温度 T、k_B（ボルツマン定数）、平均数密度 $\bar{n}$ を用いてその正イオン周囲の負イオンの数密度 $n_-(r)$ を表すと

$$n_-(r) = \bar{n}\exp[\qquad イ \qquad] \quad（r > 2a） \qquad (1)$$

となる。次に両イオン種を考慮して、正イオンの中心から距離 r の位置での電荷密度は $\phi_+(r)$ 等を用いて

$$\rho(r) = [\qquad ロ \qquad] \quad（r > 2a） \qquad (2)$$

と表される。$\phi_+(r)$ を求めるためには極座標におけるポアソン（Poisson）の方程式

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\phi_+(r)\right) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} \quad（r > 2a） \qquad (3)$$

を解く。ここで、$|q\phi_+(r)| << |k_BT|$ という仮定をし、x が十分小さいときに $\exp[x] \approx 1 + x$ と近似すると

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\phi_+(r)\right) = [\qquad ハ \qquad] \quad（r > 2a） \qquad (4)$$

となる。$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_+(r)}{dr}\right)=\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}\left[r\phi_+(r)\right]$ の関係を用い、$b^2=\frac{2}{\varepsilon}\frac{\bar{n}q^2}{k_BT}$ とおくと

$$\frac{d^2}{dr^2}\left[r\phi_+(r)\right]=\left[\qquad ニ \qquad\right] \quad （r>2a） \tag{5}$$

という微分方程式を得る。これを $r\phi_+(r)$ について解けば、$\phi_+(r)$ の一般解は C_1、C_2 を未定定数として

$$\phi_+(r)=\left[\qquad ホ \qquad\right] \quad （r>2a） \tag{6}$$

となる。イオンから十分離れた領域では導体中の電場がゼロになることを考慮すると、$C_2=0$ である。ところで、電束密度（$D(r)=\varepsilon E(r)$）の動径成分はガウスの法則から $r=2a$ において連続であり、残りの未定定数 C_1 を決めることができる。まず、

$$\lim_{r\to 2a+0} D(r)=\left[\qquad ヘ \qquad\right] \tag{7}$$

であり、一方 $a<r<2a$ では他のイオンの電荷が存在しないので、ガウスの法則により、

$$\phi_+(r)=\left[\qquad ト \qquad\right] \quad （a<r<2a） \tag{8}$$

$$\lim_{r\to 2a-0} D(r)=\left[\qquad チ \qquad\right]、 \tag{9}$$

$$\left[\qquad ヘ \qquad\right]=\left[\qquad チ \qquad\right] \tag{10}$$

であるから

$$C_1=\left[\qquad リ \qquad\right]、 \tag{11}$$

$$\phi_+(r)=\left[\qquad ヌ \qquad\right] \quad (r\geq 2a) \tag{12}$$

と決定される。

問 B　問 Aの結果に基づき電解質溶液中の正イオンが作る電場の様子を説明せよ。特に問Aで定義した b というパラメーターの意味を含めて説明せよ。（１００字程度）