

## 7月17日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

一回生 女子 一名

計二名

質問内容

四回生

1. 量子化学の授業で、1電子原子の電子の波動方程式と固有関数のところを習っているが、
  - (i)極座標を用いたハミルトニアンが分からない。
  - (ii)ノートに書き取った式(重心系での運動エネルギーの表し方)で、途中の式の変形ができない。

一回生

1. 混成軌道が分からないので、初めから説明してほしい。

回答内容

四回生

1. (i) 位置エネルギーを $V(x, y, z)$ として、 $x, y, z$ -直交座標系での1電子原子の電子のハミルトニアンを書き、この式は一般式だから書けなくてはいけない。ただ、そのままでは解けない(固有関数を求められない)ので、位置エネルギーが中心からの距離だけに依存すること(球対称)に注意して、座標系を $(x, y, z)$ から $(r, \vartheta, \varphi)$ に変換すると、ハミルトニアンはテキストにある形になり、固有関数が、 $r$ だけに依存する関数と、 $(\vartheta, \varphi)$ で表される関数との積として求められるようになる、と全体像をまず説明した。座標変換により、位置エネルギーは単に $V(x, y, z) \rightarrow V(r)$ とすればよいが、運動エネルギーに対応する $-\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2$ を $(r, \vartheta, \varphi)$ を用いて表すのは、少し面倒なので、今はテキストにしたがって、書き換えられたハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2 &= -\frac{h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \\ &= -\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 &= -\frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \\ &= -\frac{h^2}{4\pi^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \end{aligned} \quad (2)$$

$r$ -方向の運動エネルギー(式(1)の第1項)+位置エネルギーと回転の運動エネルギー(式(1)の第2項)の和になっていることを理解し、それぞれの固有関数と量子数、固有エネルギーが理解できればよいのではないか。もちろん、ハミルトニアンを座標変換を試みれば、やり方を教えるが、と回答。

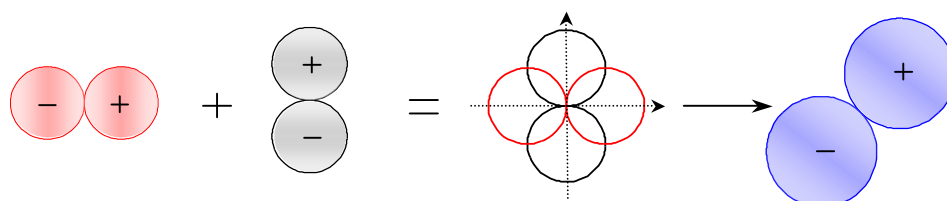
(ii) 質問の式は、電子の運動を重心系で表すとき、電子の質量の代わりに電子と原子核との換算質量を用いればよいことを示す式と思われるが、ノートに書き留めた式の変形の途中が分かればよい、ということであったので、最終式が導けることを確かめた。換算質量を用いる必要性は、例えば H-原子と D-原子の電子スペクトルを比べると、わずかな違いがあるが、それはそれぞれの換算質量を用いて固有エネルギーを書き換えれば説明できることを、付け加えておいた。

### 一回生

1. 混成軌道の一般的な説明を求められたので、要点をまとめると、以下のような説明をして回答とした。

$s$ -軌道と  $p$ -軌道の混成 (*hybridization*) について混成軌道 (*hybrid orbital*) を正しく理解するには、次の順序に沿って考えればよい。

- (1)  $s$ -軌道は方向性をもたない球対称の波動関数で表わされる。
- (2)  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -軌道はそれぞれ直交座標の  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -ベクトルと同じ方向性をもっている。
- (3) 上記(2)のことから、 $p_x$ -,  $p_y$ -軌道を 1:1 の割合で混成すると、図に示すように  $y$ -軸と  $45^\circ$  をなす方向にのびた  $p$ -軌道が新たに形成される。



- (4) 上記(3)のことから、任意の割合で  $p_x$ -,  $p_y$ -軌道を混成すると、 $x, y$ -平面内で任意の方向に向いた  $p$ -軌道を形成することができる。
- (5) これらの結果を  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -軌道 3 種の混成に拡張すると、3次元空間の任意の方向を向く  $p$ -軌道を形成することができる。
- (6)  $s$ -軌道と  $p$ -軌道の混成では、向きは  $p$ -軌道の向きで変わりはないが、一方向により膨らんだ軌道が形成される。
- (7) 上記(5)、(6)から、メタンの C-H 結合を形作る  $sp^3$ -混成の方向と形について容易に答えることができる。それには原子 C を中心に置いた、一辺が 2 の立方体を考え、中心と立方体の頂点の 1 つを結ぶ方向を考えればよい。メタンの場合、その対称性から、たとえば下図(a)に示すような 4 つの頂点を選べばよいことになる。  $s$ -軌道 1、 $p$ -軌道 3、合わせて 4 個の要素から、独立な 4 個の混成軌道ができる。その 1 つ 1 つは形が全く同じだが、方向は図に示すように、中心から 4 つの頂点の方向を向いている。

図(b)に示したこれら 4 つの軌道を、矢印で示すように、中心に重ねて描くと、図(c)のテトラポットのよう  
 な形になる。混成軌道の1つが図(c)のような形をしているわけではない。あくまでも1つ1つは  $sp$ -  
 混成で得られる軌道と外形的には同じである。

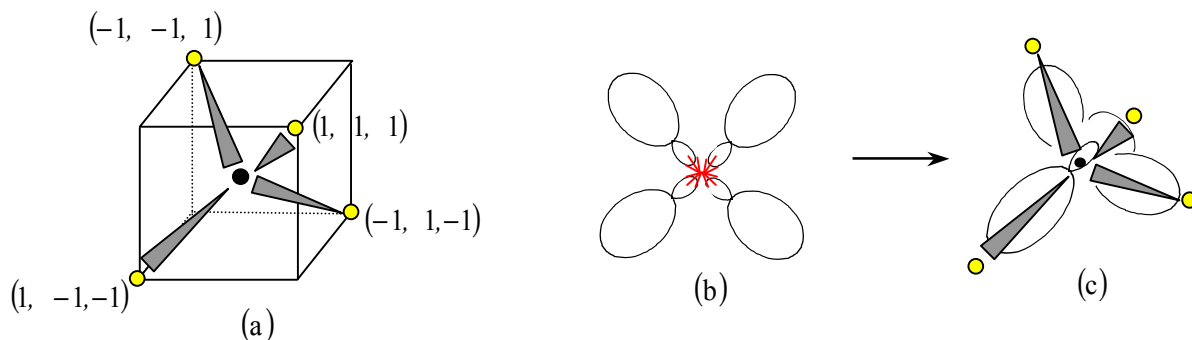


図 混成軌道の方角と立方体の頂点の座標

$sp^3$  混成軌道の1つ1つ

$sp^3$  混成軌道のワンセット

何故混成軌道を用いるのかは、2 原子間の化学結合をそれぞれの原子軌道の1次結合で表すとき、例えば  $s$ -軌道同士、 $s$ -軌道と  $p$ -軌道のように、個別に考えるよりは、結合方向に電子密度が高くなるような混成軌道を準備しておいて、混成軌道と  $s$ -軌道や、混成軌道同士の 1 次結合として結合を考える方が、強い結合を簡単に表すことができる点にある。混成軌道を考えるとき、昇位エネルギーという言葉が用いられるが、学生はその意味が分からなくて、それが混成軌道を理解する妨げとなっているようであった。C-原子を例に、価電子の電子配置  $2s^2 2p^2$  と混成軌道に用いる  $2s 2p^3$  のエネルギー差のことで、後者の方がエネルギーは高く、これを昇位エネルギーという、混成軌道との化学結合により、昇位エネルギーを上回る結合エネルギーが得られるので、結局は混成軌道による化学結合の考えが有利になる、と回答。

7月19日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

男子 三名

計四名

## 質問内容

### 三回生

1. 反応速度論の課題の問題1については、自分で理解できる範囲で解答できるようになったと思う。今日は問題2について見てほしい。(女子)
2. 反応速度論の課題の問題1、2は解答できたが、問題3で問われている内容がよく理解できていないので、どう答えたらよいかかわからない。(男子三名)
3. VSEPR と混成軌道を用いて1中心多原子分子の立体構造を決める問題が分からない。(男子三名)

## 回答内容

### 三回生

1. 問題2の見掛けの速度定数  $k_{obs}$  が、 $[A]_0 \ll [B]_0$  の初期条件下で、 $[B]_0$  に依存することが十分には理解できていなかったもので、問題の表のデーターを相談室のパソコンを使って Excel でプロットしてみるように言った。その結果を見て、 $[B]_0$  に対する依存性について説明し、 $[B]_0$  が大きくなると、 $k_{obs}$  は一定値に近づくこと、それは関数  $x/(1+x)$   $x \geq 0$  の形によく似ていること、その関数を Excel でプロットさせて、2つがよく似ていることを確かめた。これらの結果を踏まえて、授業で習った種々の反応機構の  $k_{obs}$  の濃度依存性を調べてみるように言った。(女子)
2. 問題3を一緒に読み、ポイントの1つは、図1の直線プロットが  $[B]_0$  のある濃度範囲でしか成り立たないこと、つまり反応機構を特定する上で、条件が狭くなっていて、多様な反応機構が考えられることにある、したがって問題の後段の問い、複数の反応機構から1つに特定するにはどのようなことが考えられるかにつながる、と説明。学生のもっている講義プリントには、ある濃度範囲で図1を満たすと思われる反応機構が複数あるので、それらの中から、1つに特定する(またはできる)方法を考えればよいのではないかと、その方法については自分で考えるように言った。(男子三名)
3. 学生は VSEPR と混成軌道の考え2つを同時に用いて、問題に解答するものと誤解をしていた。2つの考え方は別々のもので、一つの化合物について別々の立体構造が予想されることもある。VSEPR の概念を説明した後、VSEPR で予想される立体構造を一覧にした表をもっているか尋ねたが、持ってないとのことなので、自作の表をコピーして参考にするように言った。表は覚えなさいといけなさいか、と訊かれたが、表を覚える必要はないと思う、と回答しておいた。(男子三名)

以上