11 月 27 日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

一回生　　男子　一名

四回生　　男子　二名

計三名

質問内容

一回生

1. テキスト(楽しい物理化学)の説明問題で、温度を分子論的に説明せよ、にどう答えたらよいかわからないので、教えてほしい。

四回生

1. ある錯体の平衡反応を、配位子の濃度をいろいろと変えた時に見られる吸収スペクトルの変化から調べている。 錯体の平衡定数を求めるのに、式をいろいろ立てて考えてみたが、よくわからないのでみてほしい。
2. 基板上の微小物体が示す界面張力の補正式(見掛けの接触角 ϑ_m と Yang の接触角 ϑ_Y との関係：$\cos\vartheta_m = r \cdot \cos\vartheta_Y$)の解釈と用い方が、自分で納得できないので、みてほしい。

回答内容

一回生

1. テキストの該当箇所では、量子論と統計熱力学が扱われているので、量子論では水素原子の電子軌道を例に、許される原子の(電子の)状態は量子数で指定されるが、温度の概念は入ってこない。 実際、波動方程式には温度は陽に現れないと説明。 一方沢山の原子や分子からなる系では、それぞれの原子や分子すべてについて個々に量子数を指定して系全体の運動状態を知ることは不可能なので、代わりにどの(量子)状態にどの程度分布しているかを知ることによって、系全体の示す性質を理解する方法が用いられる。 それが統計力学であって、分布の様子は温度で決まる。 その例として、気体分子の速度分布を表すマックスウエル・ボルツマンの式と、速度分布図、平均速度の値と温度について説明し、原子や分子の運動状態(分子論)の分布と温度の関係が説明できれば良いのではないか、と回答。

四回生

1. 最も簡単な 1:1 錯体のケースで考えていたので、それに基づいて説明した。 未知数としては[M]、[ML]、[L]の 3 つで、平衡定数 K=[ML]/[M]･[L]はこれら 3 つの未知数が決まれば求められる。 吸収

スペクトルを見たところ、吸光度の測定波長では、L と ML の吸収が重なっているので、それぞれの吸光係数をε_{L}、$\varepsilon_{\mathrm{ML}}$とすると、測定波長における吸光度 OD は$\mathrm{OD}=\varepsilon_{\mathrm{L}}[\mathrm{L}]+\varepsilon_{\mathrm{ML}}[\mathrm{ML}]$で与えられる。吸光係数が既知であれば、吸光度の値と用いた試料の濃度についての等式を連立方程式として、[M]、[ML]、[L]について解けば、これらすべての濃度が定まるので平衡定数は求められる。 ε_{L}は既知であるか、測定値を用いることができるが、$\varepsilon_{\mathrm{ML}}$ が未知の時には、L の試料濃度（$[\mathrm{L}]_0$）をいろいろと変えて吸光度を測定し、既知量についての等式を未知数の数（4 つ）以上の数だけ求め、これらの連立方程式を解けばよい。 この時、平衡定数は L の試料濃度$[\mathrm{L}]_0$によらないことに注意する。 ここまでの説明で学生も分かった様子であったので、最終結果を求めるところまでは説明しなかったが、実際にやってみると、吸光係数が未知の場合、連立方程式をたてそれを解くのは結構複雑なので、解き方の工夫など、最終結果が得られるまでの回答が必要だったように思う。

２．表面積がその射影面積と異なるときに、接触角の補正が質問の式（Wenzel の式）でなぜ与えられるかは知らないが、補正係数rの値によって Yang の接触角ϑ_Yの変化の様子を知ることは簡単ではないか、と回答したが、 そもそも接触角は流体に対して定義されるはずなのに、学生は固体を問題にしていて、質問と回答がなかなかぴったりこなかった。 それで学生が示した補正に関する論文のコピーを読んで考えてみることにした。

11 月 28 日（2017） 学修相談実施報告

来室学生

二回生　　男子　一名

四回生　　男子　一名

計二名

質問内容

二回生

1．マッカーリー・サイモンで、自由粒子のシュレーディンガーの波動方程式を導くところがあるが、いま一つすっきりしないので、教えてほしい。 なお、章末の問題(2.9）は図書館にあるマッカーリー・サイモンの解答本をみながらではあるが、解くことができ、理解できた。

四回生

1．接触角の補正式（Wenzel の式）がまだすっきりしない。

回答内容

二回生

1．波を表すのに三角関数より複素関数 e^{ikx} (e^{-ikx} でもよい)を用いた方が、シュレーディンガーの波動方程式に慣れる上で便利である。 以下のように考えればよい。

(i) 指数関数の因数は無次元でないといけないので k は x の逆数、つまり長さの逆数の次元を持たなければならない。 そこでそれを波の波長 λ にとると、a を比例定数として式(1)のように表される。

$$e^{ikx} = e^{iax/\lambda} \qquad (1)$$

(ii) 1 波長分 x が変化したとき（$x=\lambda$)、位相は 2π だけ変化するので、式(1)の定数 a は式(2)で表される。

$$a = 2\pi \quad \Rightarrow \quad e^{i2\pi x/\lambda} \qquad (2)$$

(iii) ド・ブロイの式を用いて式(2)の λ を式(3)で置き換えると、式(4)が得られる。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\mathrm{v}} \qquad (3)$$

$$e^{i2\pi x/\lambda} = e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad (4)$$

(iv) 式(4)を x で微分すると式(5)が得られ、それは式($5'$)のように書き直すことができる。

$$\frac{de^{i2\pi x m\mathrm{v}/h}}{dx} = i2\pi m\mathrm{v}/h \times e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad (5)$$

$$-i\hbar\frac{de^{i2\pi x m\mathrm{v}/h}}{dx} = m\mathrm{v} \times e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad (5')$$

(v) 式(4)を x で 2 階微分すると式(6)が得られ、それは式($6'$)、($6''$)のように書き直すことができる。

$$\frac{d^2e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h}}{dx^2} = -(2\pi m\mathrm{v}/h)^2 \times e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h}}{dx^2} == \frac{1}{2}m\mathrm{v}^2 \times e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad (6')$$

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h}}{dx^2} = E \times e^{i2\pi x m\mathrm{v}/h} \qquad (6'')$$

式($6''$)はよく知られえたシュレーディンガーの波動方程式(1 次元の自由粒子)である。

(vi) 式($5'$)、($6''$)から、運動量の演算子が $-i\hbar\dfrac{d}{dx} = \hat{p}_x$ で、(運動)エネルギー演算子が $(\hat{p}_x)^2/2m = -\dfrac{h^2}{8m\pi^2}\dfrac{d^2}{dx^2}$ であることが分かる。

以上の流れで、学生への回答としたが、（vi）については学生の学習がそこまで進んでいないので、詳しくは説明しなかった。ポイントは波を表す式 e^{ikx} とド・ブロイ波の関係式を用いること。そのあと、演習問題（2.9）が解けたことを確認して相談を終えた。

四回生

1．論文を読んで分かった点は、理想的な平面の上に置かれた流体が示す界面張力と、基板の表面を

加工して得られた、3 次元的に複雑な形状を持つ面上の流体が示す界面張力との比較であること、それを定量的には接触角の補正という形で表していること、であった。

流体が示す接触角であることがわかって、議論は噛み合うようになったが、学生は補正式そのものにまだ納得がいかなかった。 問題は、加工面が理想的平面と同じとき、つまり理想的平面との面積比を 1 とすると、補正係数が 2 になってしまうことであった。 理想的平面からのずれを表す種々の特性値のうち、接触角の補正係数 r を求めるのに用いられた特性値 S_{dr} は、論文の表では%で与えられていることに気付いた。 結局、加工面が理想的平面と同じとき、ずれは 0%になるので、$S_{dr}=0$ とすると、r の値は 1 になることで、納得した。

$$S_{dr}=\frac{[加工面の表面積]-[理想平面の面積]}{[理想平面の面積]}\times 100\ (\%)$$

（以上）