

化学概論のための量子化学

理学研究科化学専攻M2

鈴木那由太

目次

- 0.はじめに
- 1.ド・ブロイ波
- 2.ハイゼンベルグの不確定性原理
- 3.井戸型ポテンシャル
- 4.原子軌道と電子殻

はじめに

授業計画 / Class Plan

上記の授業目的を達成するため以下の項目について講義する。

【前半】

- 第1回 はじめに (量子力学とは)
- 第2回 光と電子の二重性 (波動性と粒子性)
- 第3回 水素原子のボーア・モデル
- 第4回 1次元の箱の中の粒子のシュレーディンガー方程式
- 第5回 水素原子中の電子
- 第6回 多電子原子の構成原理と周期律
- 第7回 量子力学と化学現象

【後半】

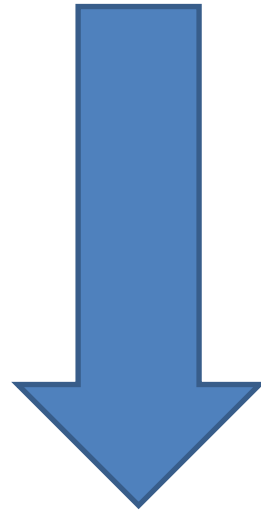
- 第8回 はじめに (熱力学とは)
- 第9回 熱力学第1法則
- 第10回 種々の過程への第一法則の応用
- 第11回 カルノーサイクル
- 第12回 熱力学第二法則とエントロピー
- 第13回 相平衡とギブズ・エネルギー
- 第14回 熱力学と自然現象
- 第15回 まとめ

良く分からないたくさん専門用語の意味を考える
用語同士の関係性を把握することを目標にします

量子物理学・化学について

量子力学の発生

古典力学で説明できないことが出てきた（1900年くらい）



粒子の振る舞いが古典力学で説明できない。
この研究からさまざまな面白いことが分かった。
・粒子が二重性を持つ（1924年）
・シュレーディンガー方程式の発表（1926年）

さまざまな物理・化学の分野に応用されるようになっていく
（というかこれなしでは生きていけないレベルになった）
化学反応、ナノテク、素粒子、半導体、超電導etc

勉強しておかないといけない!!!

量子化学は難しいのか？

なんかとっつきにくい量子化学

- ・ 数学が多い
- ・ 見慣れない記号が多い
- ・ 急に言っても分からないので説明をはしより気味
- ・ 応用先がよくわからない

一粒子系のシュレーディンガー方程式

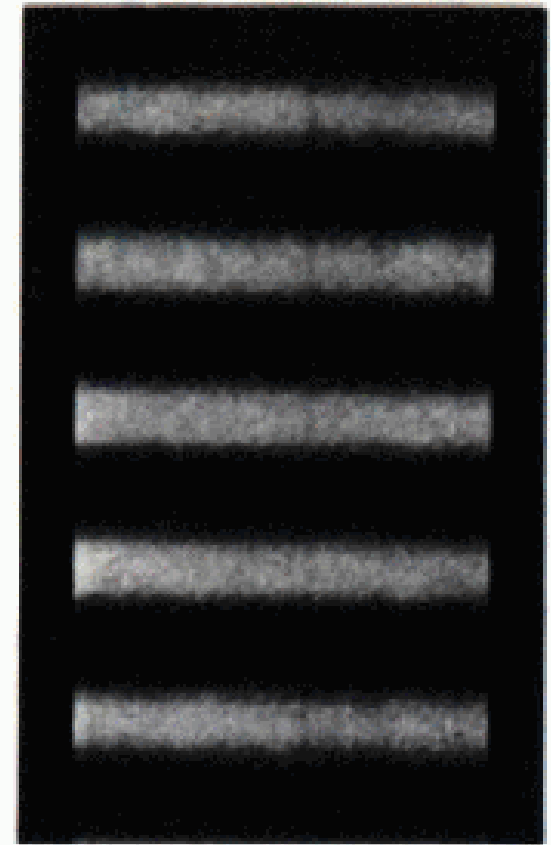
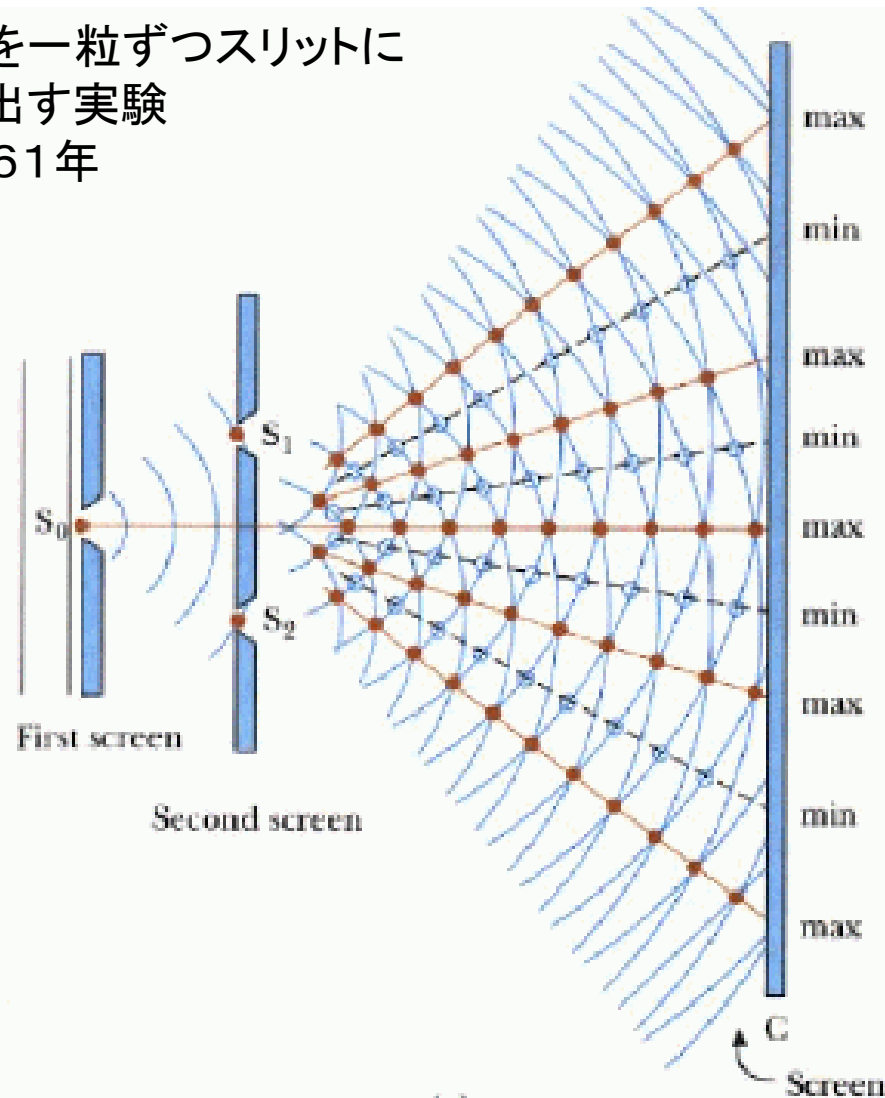
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t)$$

- ・ 数学で厳密に再現している
- ・ 本当はちゃんとした話の筋があるけれど、長すぎて授業で教えきれない
- ・ 応用先は果てしなく広い…

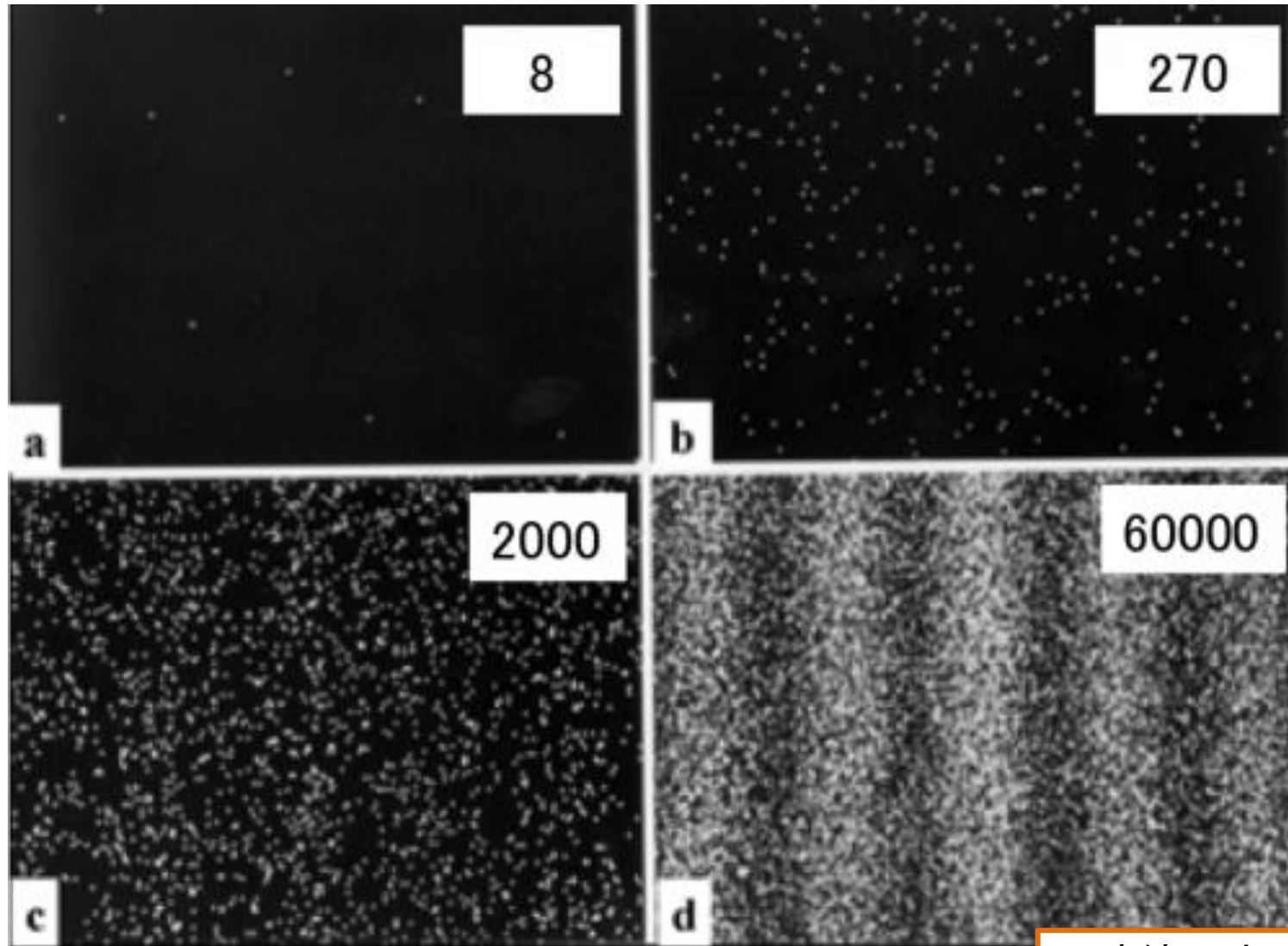
じつはそんなに変なことを言っているわけではない。
理解するのに時間がかかるので、分からないところは図書館・ネットを利用して、
いろいろ調べて学習することが必要。

電子は粒なの？ 波なの？

電子を一粒ずつスリットに
打ち出す実験
1961年



電子は粒なの？波なの？



干渉縞＝波の性質

ド・ブロイ波 1924年

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

λ : 波長
 p : 運動量 = mv
 h : プランク定数

粒子と波動の性質を結びつける

電子などの小さな粒子

→大きさに対して同じ程度の大きさの波長

→粒子と波動の二重性

野球ボールや車など

→大きさに対して非常に小さな波長

→波動性を持たない

試験の問題：

粒子と同様の考え方で、野球ボールや自動車などの波長も計算することができるので、練習計算を試してみる。



出所：“Wikimedia Commons” Public domain

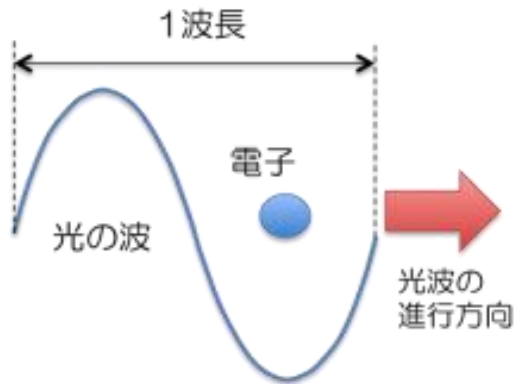
ハイゼンベルグの不確定性原理

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Δx : 位置の誤差
 Δp : 運動量の誤差

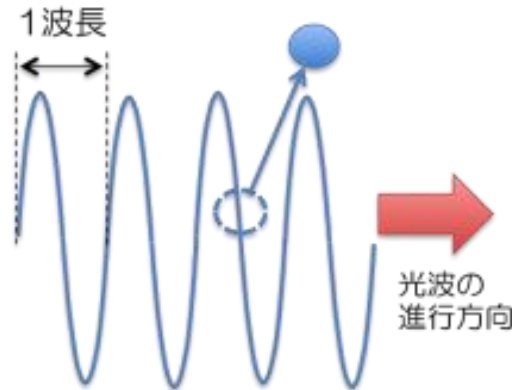
小さい粒子の位置とエネルギーは同時に決められない

●波長が長い場合



波長が長いと、光は電子に
ヒットせず素通りしてしまう

●波長が短い場合



波長が短くなると光のエネルギーが
高くなり、電子を弾き飛ばしてしまう
↓
電子が「元いた位置」はわかるが、
運動の方向や大きさについては不明



出所 : " Wikimedia Commons"
Attribution: Bundesarchiv, Bild 183-R57262
/ Unknown / CC-BY-SA 3.0

←
という測定誤差の説明が多い。
ただ、実際は測定誤差というよりも、
本質的に両方ともは決めれない
というニュアンスが強い

シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

運動エネルギー

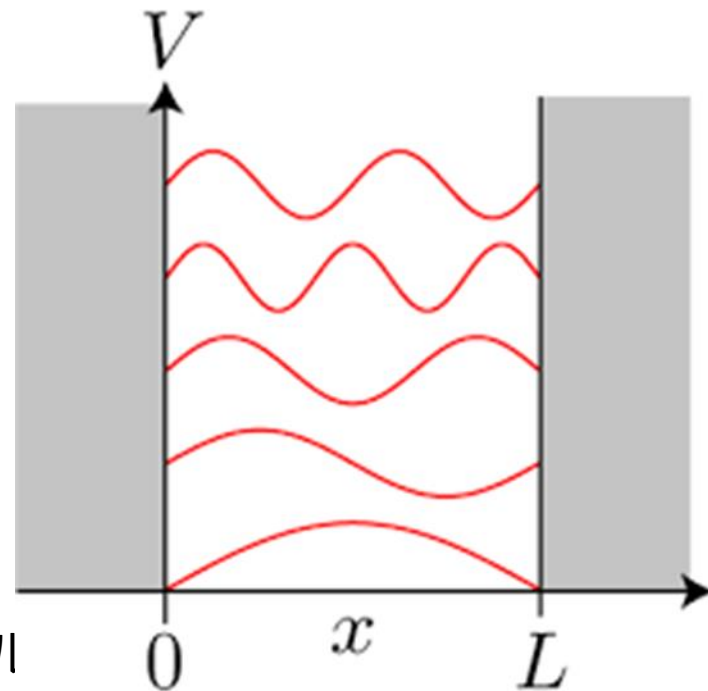
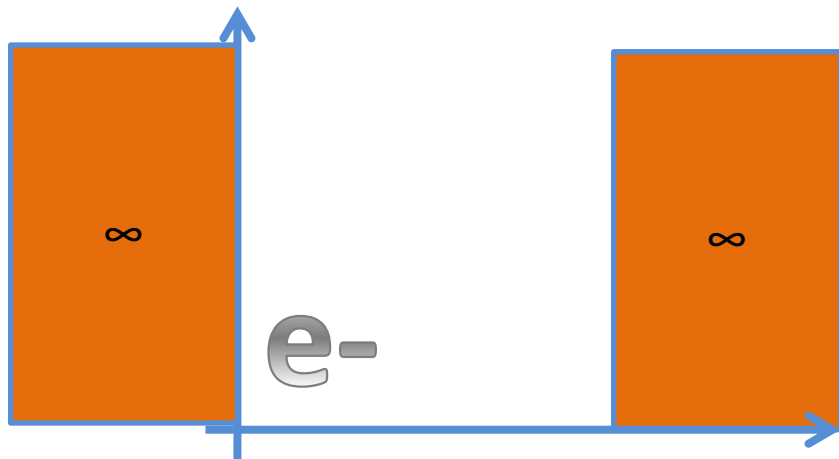
位置エネルギー

全エネルギー

粒子の波動関数を計算するための式
Eやψが分かる！

- ・ 粒子のエネルギーや波動関数（粒子の状態を表す関数）を出すことができる
- ・ $|\psi|^2$ が粒子の存在確率になる

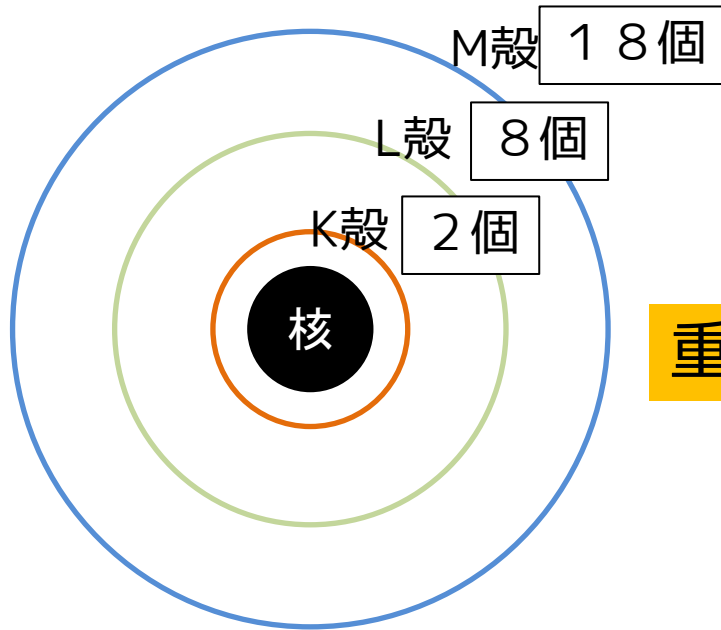
シュレーディンガー方程式の利用例 井戸型ポテンシャル



- ・ シュレーディンガー方程式の簡単な利用モデル
- ・ 2次元井戸型ポテンシャル
- ・ ブタジエンなど分子への応用

ポイント：
解の導出ができるようにしておく

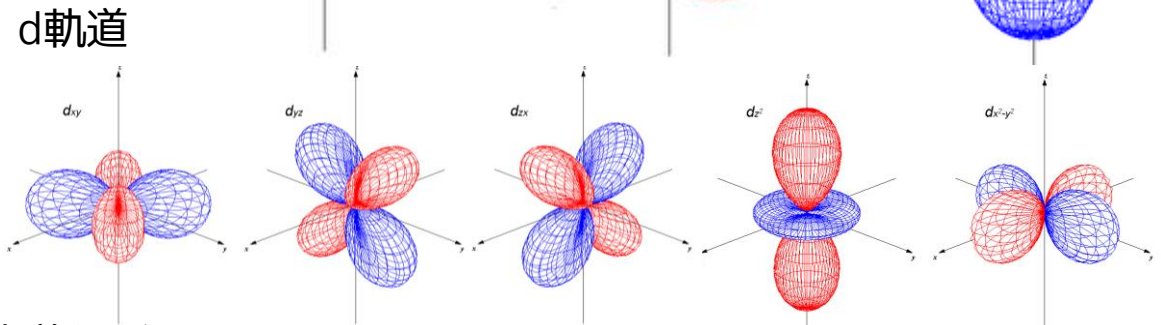
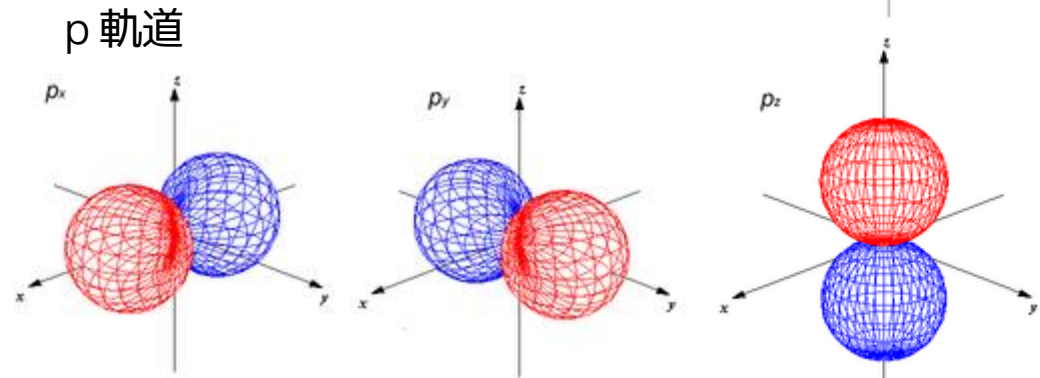
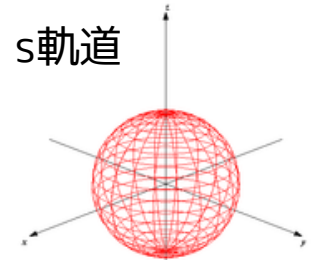
原子軌道と電子殻



原子軌道

重要な関係がある！！！！

ポイント：
軌道の形は覚えておく



あと f 軌道など…

原子軌道をどうやって出すのか

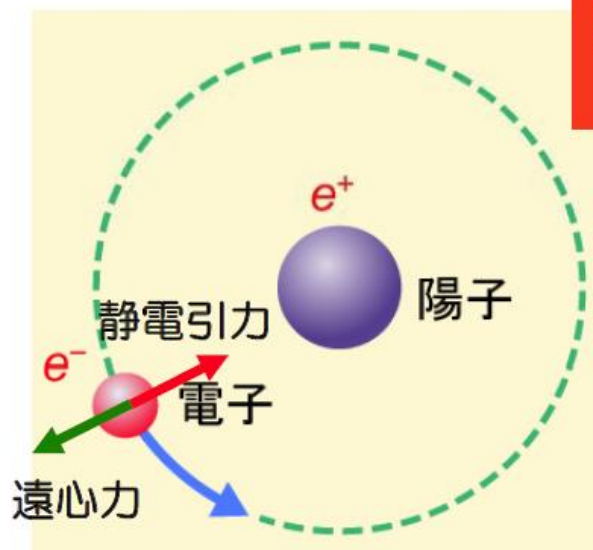
水素原子の電子運動の量子化



E.Schrödinger

シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$



ハミルトニアン演算子 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

運動エネルギー演算子

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

ポテンシャル演算子 $\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E\psi$$

運動エネルギー

位置エネルギー

全エネルギー

原子軌道をどうやって出すのか

波動方程式を実際に解くには直交座標(x, y, z)から極座標(r, θ, φ)に直す。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E\psi \quad (1)$$

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

一般解

$$\text{波動関数 } \psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{ml}(\theta, \phi) \quad (3)$$

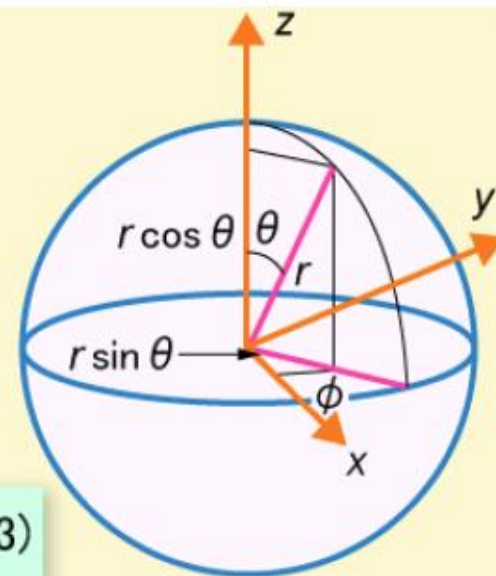
$$\text{エネルギー } E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (4)$$

$R_{nl}(r)$: 動径 r を変数とする多項式

$Y_{ml}(\theta, \phi)$: 角度 θ, ϕ を変数とする球関数

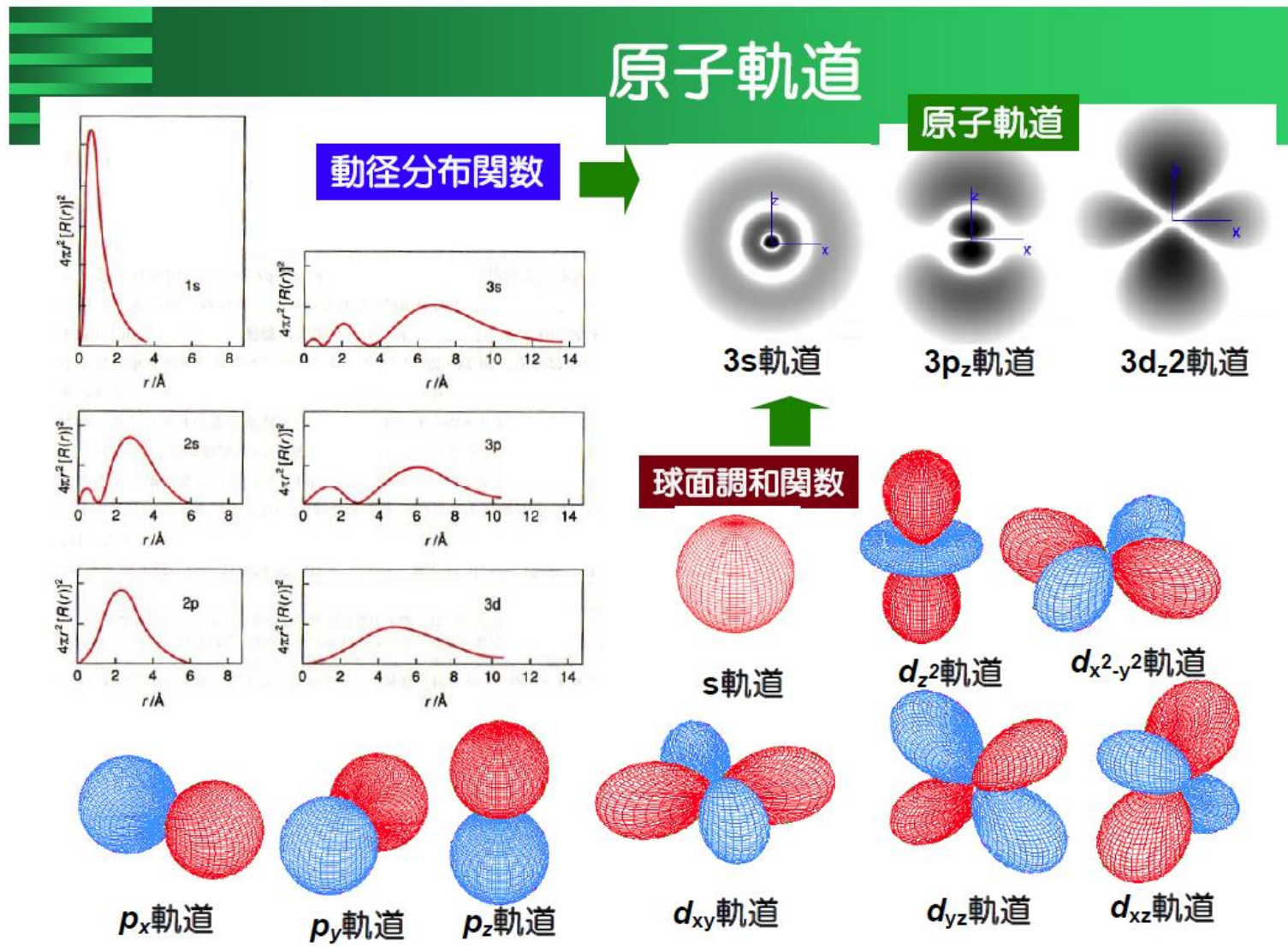
$a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ (ボーア半径) m_e : 電子の質量

n, l, m : 量子数 (整数値)



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

原子軌道をどうやって出すのか



量子数の組み合わせとパウリの排他原理

パウリの排他原理：ある状態を取る電子は一つしかない

	主量子数 n	方位量子数 l	磁気量子数 m	スピン量子数 s	電子の数
K殻	0	0	0	$\pm 1/2$	2
L殻	1	0	0	$\pm 1/2$	2
		1	0, ± 1	$\pm 1/2$	6
M殻	2	0	0	$\pm 1/2$	2
		1	0, ± 1	$\pm 1/2$	6
		2	0, $\pm 1, \pm 2$	$\pm 1/2$	10

n : 原子軌道のグループ分けを決める (電子殻)

l : s, p, d, f などを決める

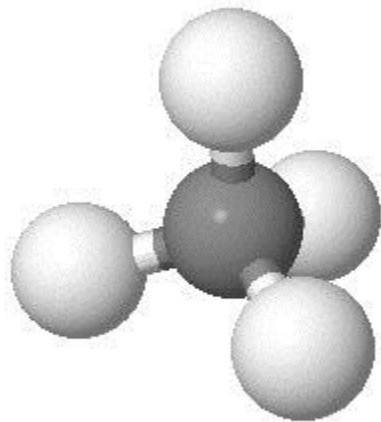
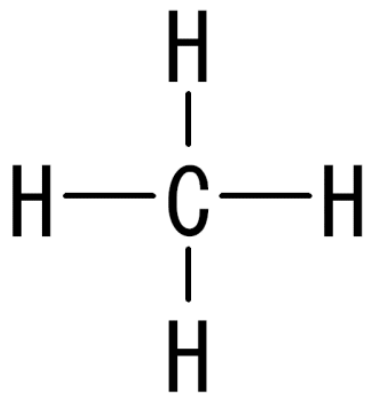
m : 軌道の向きを決める (px, py, pz など)

s : スピンの向きを決める

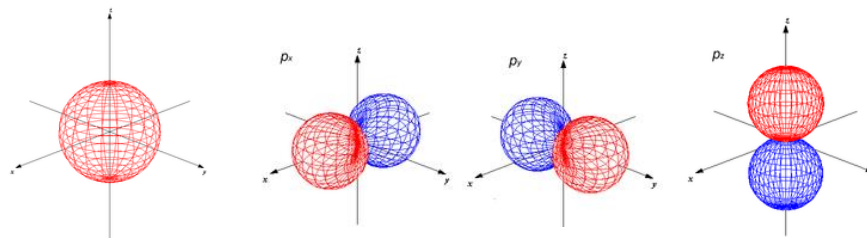
n:0以上の整数, $l \leq n$, $|m| \leq l$, $s = \pm 1/2$

ポイント：
量子数の表を書けるようにする

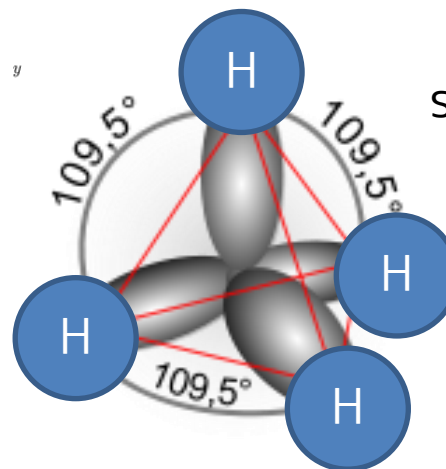
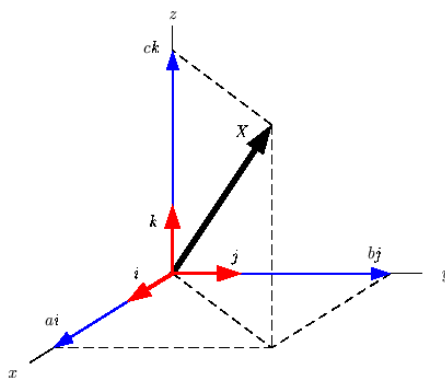
原子軌道をどのように利用するか



炭素の2s、2p軌道



混成



sp³混成軌道

なぜ四面体なのか？

図：wikipedia
(sp³混成軌道) より、
by Sven (2006)

用語の整理

- ・ ハミルトニアン演算子：波動関数に対して作用させる演算子で、波動関数のエネルギーを固有値として持つ。
- ・ 波動関数：シュレーディンガー方程式の解。物理的な意味はない。
2乗が電子の存在確率（←決まり）
- ・ 動径関数：波動関数の動径部分
- ・ 球面調和関数：波動関数の角度部分、軌道の形が分かる。
- ・ 動径分布関数：動径関数に距離 r をかけたもの（動径関数とは別）節の数が分かる。

学習のポイント

- ・ シュレーディンガー方程式の形を覚える
- ・ 動径分布関数から節の数が分かるようにする

おすすめの書籍

- ・ 高校数学でわかるシュレディンガー方程式
読み物気分ですらすらと勉強ができます
- ・ 単位が取れる量子化学ノート
必要な知識や計算がコンパクトにまとまっています
- ・ 量子化学 基礎の基礎
章立てが丁寧で、知りたい情報を調べやすいです。
内容も簡潔で理解しやすいです。

- ・ 化学新シリーズ 量子化学
式や表が詳細に載っており説明が丁寧です
- ・ 量子化学基礎からのアプローチ
内容が詳細で、グラフが多いため分子軌道のイメージなどが
つかみやすいです。

参考

変分法

シュレディンガー方程式から、
エネルギーは次のように書ける。

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

これを微分して極小を求める
→一番安定なエネルギーと軌道が見つかる

参考 分子の軌道のモデル

分子軌道法:

原子軌道の線形結合をとって分子軌道を作る→電子を詰めていく

$$\psi_j^{\text{MO}} = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i^{\text{AO}}$$

原子価結合法:

原子軌道に電子が入ったものを組み合わせる

水素Aに入った電子: $\phi_{Ha}(1)\alpha(1)$

水素Bに入った電子: $\phi_{Hb}(2)\beta(2)$

合体!

$$\Psi = \phi_{Ha}(1)\alpha(1) \phi_{Hb}(2)\beta(2)$$

参考 分子軌道と変分法

原子軌道を選ぶ



分子軌道のもとを作る
・分子軌道法
・原子価結合法



分子軌道の係数を決める
・変分法
・規格化