

講義(ノート)の流れに対応した補間説明?的な文を書いてみました。基本的に数式その他はノート、プリントを参照してください。割と長くなっていますが、内容の理解の一助となればと思います。

書いてある内容自体は他のシケプリと大差ない(むしろシケプリが充実しすぎ)ですが、微妙にコレどうなってるの?というときに使えるかもです。

完全な理解とは程遠くよくわかってない部分もあるのでむしろ批判的に読むと良いと思います。間違いやおかしい所があればツッコミを入れてください。

○量子化学の意義

ノート一枚目一番上に書いてあるのが量子化学によってどのようなことができるのか、ということです。プリントにも少し書いてあります。

この講義は構造化学なので特に量子化学の成り立ちから基本的な粒子のモデル、原子の構造などにかけてが中心となります。

○古典物理学の破綻

量子化学が生まれるきっかけとなったものに、古典物理学の破綻というのがあります。

つまりこれまで考えられてきた物理学で説明できないものがあり、それで量子論的な物理学、化学が考え出されたのです。

この講義ではまず古典物理学がいかに破綻しているか、そしてそれをどのように古典物理学はこじつけて解決しようとしたかについてやり、その後その破綻部分を説明するものとして量子化学的な考えを導入しています。

古典物理学部分でわかりづらいのは、破綻について述べつつも古典物理学で説明をつけようとしているところです。

特に水素原子のスペクトルがリュードベリの法則に従う飛び飛びの値をとることについては、古典物理学に仮定を付け加えることで説明を付けています。

実際彼の理論は光を波と考えても成り立ちます。しかし不完全性定理というものがあり、それに矛盾するという形でボーアモデルを否定しているので、わかりづらくなっています。

古典物理学の破綻の代表例が、そこに挙げられている3つ、黒体輻射、光電効果、水素原子スペクトルです。ここではそれらに加えド・ブロイ波を挙げました。

○黒体輻射

黒体輻射は、加熱された物体が放出する電磁波は温度に依存して変化するのですが、それが古典論(レイリー-ジーンズの式)からは説明できない分布(特に高エネルギー側、紫外部)になっているというものです。黒体とはあらゆる波長の電磁波を吸収・放出できると仮定される物質です。それが電磁波などを放出すると考えるので黒体輻射と呼ぶようです。これを説明するにはプランクの量子仮説というものが必要でした。この仮説によれば、各振動子が放出するエネルギーは $h\nu$ の整数倍に限られます。エネルギーが飛び飛びである(量子化されている)と仮定するのです。

○光電効果

光電効果は、金属に光を与えると電子が飛び出てくるという現象です。古典物理学的には振幅の大きな光(エネルギーの大きな波)をぶつけてやれば電子が飛び出てくるはずが、実際にはどんなに振幅が大きくても振動数がある一定値以上でなければ電子が飛び出てこない。つまり光を波として考えると説明ができないという破綻です。

そもそも光が「粒」か「波」かについて議論があったのですが、ヤングの実験により光に波特有の干渉性が発見されてから、光は「波」という考えが定着していたのです。

○ド・ブロイ波

また逆に一般に電子のように非常に小さな質量を持つ物質(粒子)は、波のような性質を持つことがわかりました。

いわゆるド・ブロイ波というやつです。

波の性質は運動するすべての物質にあると考えられますが、質量の大きな、例えば人間などを1つの物質として考える(何回目かの講義でも宿題が出ましたね)と通常その波長はとても小さく、振動しているとは言えないほどです。

しかし質量が小さくなるほどその波長は大きくなり、それ自体が小さな電子や原子といった微粒子になると無視できないほどになります。

○水素原子とボーア理論

水素原子とボーア理論は、水素の発光スペクトルが、経験則的に飛び飛びの値になる（リュードベリの法則に従う）というものに端を発するものです。

古典物理学によるラザフォードの原子モデルでは電子の軌道半径は任意であり、発光スペクトルも飛び飛びにはならないはずで、(実は他にも電磁気学的に考えると一瞬で崩壊してしまうという欠点があります)

それを説明するのがボーア理論です。

彼の理論では電子のエネルギー(角運動量)は軌道によりとびとびの値をとっており(連続でない、量子化されている)、その飛び飛びのエネルギーの軌道間を電子が遷移する際に差分を反映する光(電磁波)を吸収・放出する、そしてその電子運動は古典力学(いわゆる普通の力学)に従うと仮定されます。

彼は軌道角運動量というものを導入し式変形で、観測値から導かれるリュードベリ定数にほぼ一致する定数値を導くことができ、それによって電子がとびとびの値をとることを説明しました。ボーアモデルは粒子を波と考へても成り立つ(定常波の条件となる)ものでしたが、しかしそれは不確定性原理に矛盾するものでした。

不確定性原理によれば、質量の非常に小さなものの位置と運動量を同時に正確に決定することはできません。

しかしボーアモデルではその両方が正確に求まってしまいます。これが矛盾です。

そこで波動方程式(波の式)と粒子の式を同時に満たすようにしてやることで矛盾を解決し、導き出したのがシュレディンガー方程式です。

波動論により得られた光の強度は、粒子を見出す確率と対応します(実験結果的にも)。つまり波としての光の強度が強い所は、粒子としての光が存在しやすい(マクロに見れば光子が多い)ということです。

○波動方程式の導出

振動・波動をやっている人は少しラクかも知れません。

まず1次元での波の式を考えます。なんのことはない。高校でよくやったあれです。

3次元に拡張しても基本は同じです。それによって3次元の波の波動方程式が導かれます。そこに定常波の条件式を代入したものが、定常波の波動方程式です。詳しくはプリントを見てください。

○時間に依存しないシュレディンガー方程式

シュレディンガー方程式には、時間に依存するものと、しないものの2種類があります。

「時間に依存する」シュレディンガー方程式に定常波の条件を加えたものが「時間に依存しない」シュレディンガー方程式です。

しかし講義では先に「時間に依存しない」シュレディンガー方程式から求めているのでわかりづらいです
...

3次元の波の波動方程式が定常波の条件を満たすようにしたもの(時間に依存しない波動方程式)に、ド・ブローイ波から k を導き代入してやると、 p (粒子としての運動量)とラプラシアンとの関係が導かれます。 p は波としてのものではなく、粒子としての運動量ですから、古典力学から導かれる粒子のエネルギーの式を変形してやれば代入できます。これによって波の式でありながら粒子の条件をも満たす式となるのです。つまりド・ブローイ波の式は粒子と波をつなぐ役割を果たします。

ただしそのままでは片方の辺はエネルギーという量を持つのにに対し、もう片方の辺では量を持たない演算子となってしまいます。そこで両辺に波動関数(波の式)をかけてやり、演算子の部分をハミルトニアンとします。そうすることで両辺とも量を表す方程式(シュレディンガー方程式)となります。これは定常波の条件も満たしているので時間に依存しないシュレディンガー方程式となります。

○時間に依存するシュレディンガー方程式

今度は3次元の波の式を指数関数で表してやり、それを時間で偏微分します。

そこに光電効果の時に使った式を用いることで、波動と粒子の橋渡しをします。

するとEの式の形が求まります。細かくはプリントを見てください。

そうして時間に依存するシュレディンガー方程式が求まります。

これに定常波の条件を満たすように波の式を作り代入してやれば時間に依存しないシュレディンガー方程式が導かれます。

○1次元の箱の中の粒子(井戸型ポテンシャル)

ボーアモデルが不確定性原理により破綻したため、波動方程式を用いてシュレディンガー方程式を導きました。

シュレディンガー方程式は微視的粒子(原子や電子)が一般に従うべき式です。これを使って考えてみよう、というのが「1次元の箱の中の粒子」です。

箱ってなんだと思うかも知れませんがポテンシャルが無限な所が壁、その間にポテンシャル0の底があり底で粒子が存在するというものです。

ポテンシャルが無限ということは当然そんなところに粒子は存在できません。その意味で粒子はここではポテンシャル0の1次元の空間=箱に閉じ込められたような形になります。ちなみにこれまでの式ではポテンシャルはクーロン相互作用、電気的な位置エネルギーとなっていました。

この条件をシュレディンガー方程式に代入して解けば、粒子の存在状況がわかることとなります。

実際、 $V=0$ として計算すると（変形はプリントを見てください）この状況に固有の波動関数（固有関数）が求まります。

粒子が波になったわけです。この2乗が粒子の存在確率となります（波動関数のボルン解釈）。+−がありますが、存在確率が−なわけではないです。大事なものは二乗です。

変形過程で規格化というものを行っていますがこれは大事なものなので要注意です。

これは何をを行っているかといえば、要するに「粒子の存在確率を全部足せば1になるようにしている」のです。

なぜ1になるようにするか。粒子がどこかにないと困りますよね。かといって2つ以上に増えてもこまる。だからある時での存在確率が全部足して1になれば、その空間のどこかに存在するということが言えるので、それだけのものです。現実的な条件と言えるでしょう。数学的にも全確率=1なのは自然です。

この場合では存在しているのは $x=0\sim a$ の間だけなので、その間での存在確率（固有関数の2乗）を積分=足しあわせて1になるように、 β を設定します。

でそうした固有関数をもう一度最初のシュレディンガー方程式に入れてやれば、固有値（固有エネルギー）が出ます。

これは粒子の持つエネルギーをさします。見ればわかるように、この値は飛び飛びです（量子化されている）。

量子数 $n=0$ ではそもそも波動関数=0となってしまうので除き（その際粒子は存在確率0、つまり存在しない）、 $n=1$ から考えると n の二乗に比例しエネルギーが大きくなっていきます。

$n=1$ 、つまり一番小さいエネルギーを零点エネルギーといいます。

これはつまり、量子論的にはこの粒子のエネルギーが0になることは不可能ということを示しています。古典力学的には絶対0度（運動をしていない）状態でポテンシャルも0になるならその粒子のエネルギーは0とできるはずですが、量子論ではそのような結果になりません。

また古典論でエネルギーは連続だったはずですが、これはとびとびエネルギーの差を考え、 m （質量）を大きくしてやればその間隔が0に近づくことから、実際は飛び飛びのエネルギーが近似的に連続に見えていたのだと量子論から解釈することができます。

さて、この固有関数を出すとき我々は規格化を行いました。もう1つ波動関数には重要な性質があります。直交性です。プリントを見てください。これはつまり n が同じでない波動関数は互いに独立であることを示しています。規格化されていることを合わせて、規格直交関数（系）であるといいます。

で、1次元の箱型ポテンシャル内での粒子の状態がわかると何かいいことがあるのでしょうか。

これを使って考えられるのが共役ポリエンの吸光です。化学実験の人は覚えているかも知れません。

プリントではジフェニルポリエンを例としており、フェニル基の間を1つの箱 (π 電子が動き回れる)として見た時、箱の長さ(鎖長)が長くなれば、その固有エネルギーが密になります。(エネルギー差は a の二乗に反比例する)

吸光とは光のエネルギーを吸収して電子がある軌道から上の軌道に行くことであるので、固有エネルギーが密である、つまり鎖長が長ければその間隔が小さく、必要な光の波長が長く(エネルギーが低く)なることが分かります。

○三次元の箱の中の粒子

3次元の箱の中の粒子も同様に条件を考えることで考察できます。

ただ変数分離という操作が必要です(プリント参照)

ただし量子数が x, y, z で3通り現れ、その組み合わせで状態が決まることとなります。

組み合わせ(状態)が異なっても同じエネルギーを取っているような状態を縮重(縮退)している、といいます。

異なる状態が同じエネルギー(準位)に縮まって重なりあっているイメージなのでしょうか。

何らかの影響で違うエネルギーをとるようになると、縮重(縮退)が解けるなどというようです。

○ばねモデル・調和振動子

箱の中の粒子という見方は粒子の運動(エネルギー)を考えるには便利です。しかし箱というものを設定しているため、位置エネルギーについての考察が抜けています。

そこで2原子分子の振動といった、位置エネルギーが関わってくる現象を理解するのに「ばねモデル」を考えます。

2原子分子の振動を2つの球がバネでつながり運動している(調和振動子)と近似してやれば弾性エネルギーとしてポテンシャルが出せます。これを使えば振動の際に吸収、放出される光(特に赤外領域)が予測できます。

2原子分子の回転についても同様に2つの球の運動として近似でき、量子化された角運動量が導かれます。こちらはマイクロ波領域が主です。

○水素類似原子

さて、シュレディンガー方程式が以上のようなモデルの場合使えることが分かりました。

しかしそもそも話として、そうした特殊なモデルではなく、現実の原子の周りの電子はどのようになっているのでしょうか。

それを最も簡単な水素原子、及びその類似の場合について考えます。

水素類似原子とは電子が1つで中心（原子核）の電荷が Ze のもので、原子核の電子が水素の整数倍なだけなので水素類似原子というワケです。

実際にシュレディンガー方程式を解くには、 x, y, z の直交座標系ではなく r, θ, ϕ という極座標(球面座標)を用いることにします。ポテンシャルが r の関数となっているからのようです。また波動関数自体もそれぞれ r, θ, ϕ の関数 (R, Θ, Φ) の積として変数分離し、それぞれの関数を求めます。そうすることで、電子の状態が分かります。

極座標への変換やそれからの変数分離などはプリントを見てください。特に極座標への変換は単純なのですが計算量がすごいです。変数分離はそれ自体はちょっとした変形ですが、 a, m, l と所々で置くのがわかりづらいです。

途中で Y を Θ と Φ の積としていますがこれは球面調和関数と呼ばれます。これは角度方向の解です。

そうして変数分離したあとの R, Θ, Φ を実際に求めるにはさらに複雑な計算が必要となります。比較的簡単な Φ の式で、ノートでも導かれています。

動径方向の解である $R(r)$ の形から、原子からの距離 r に対して波動関数がどのような対応をとるかがわかります。

○量子数とその意味

ここで式変形の途中でおいできた m, l ,及び n の、水素類似原子を考える際の意味について考えます。

今エネルギーの式を見てやると、この式はボーアのモデルで求めたものと一致しています。

そして自然数 n の二乗に反比例するようなエネルギーが出てきます。

この n を主量子数と呼びます。これがエネルギーを決定します。また R を変えます。エネルギーを決めるのは n のみであり、同じ n の軌道はエネルギーが同じなので縮重しているともいえるようです。

l はエネルギーの式には出てきませんが、 l の値が変われば R, Θ の形が変わります。軌道の形が変化するので、 l は方位量子数と呼ばれます。また l は Y (球面調和関数)を固有関数とする角運動量の二乗の固有値に出てきており、角運動量と関係があるようです。

では m はどうでしょうか。 m は Θ と Φ (つまり Y , 球面調和関数)を変えます。実は m と磁気は関わりがあり、そのため m は磁気量子数と呼ばれます。

R の式から $l \leq n-1$ 、 Θ の式から $l \geq |m|$ となっていることが分かります。

具体的な組み合わせはノートや他の参考書を見てください。

これらの量子数 n, m, l によって軌道が表されます。それらの軌道はすべて直交するようになっています。つまり別々な軌道というわけです。直交するというのは両方の軌道に同時に存在する粒子の確率が0であるということ意味する…のだと思います。ちょっとここは自信がありません…

よく1s軌道とか2p軌道とか聞くとと思いますが、この2とかpとかはこの量子数に対応しています。

1sや2p,3dとかの数字の部分は n 、アルファベットの部分は l に対応しています。

実際上で説明したように、 n が変われば軌道のエネルギーが変わり、その原点からの距離による形(R)も変化します。そのため1s軌道より2s軌道の方が原子より遠い距離にあるといったことが説明できます。 n の数と R の節(0となり符号が逆転する所)に対応しています。

一方 l が変われば、軌道の形が変化します。 R も変わるため距離に対する対応もそうですが、s,p,d,fとなつてゆき、それぞれの形、例えばsは球形といったようになります。 l の値に空間的な節面(ノード)の数が対応しており、軌道はその数の面で+-を区切られたような形になります。

m は原点からの距離に対する対応は変えず、軌道の形(角度方向)を決めます。