

第1章 化学における量子化学の役割

量子化学 (Quantum Chemistry) とは、現代の物理学の基礎と言える量子力学 (Quantum Mechanics) を用いて化学現象を解明する学問である。化学に関する研究で量子化学は必要であろうか？ 答えは "Yes" である。なぜだろうか？ 化学の研究で対象とする現象について、考えてみよう。

1.1 分子の存在と分子構造

化学は物質に関する学問である。物質は、原子、分子、結晶などの形で存在する。分子や結晶は複数の原子の集合体である。なぜ分子や結晶ができるのであろうか？

まず分子、特に最も簡単な2原子分子について考えよう。具体例として N_2 分子を考えよう。 N_2 分子は2つのN原子が結合して形成される。なぜ2つのN原子が傍にあり、それらは互いに接近して結合し N_2 分子を形成するのであろうか？

N_2 の安定な構造を考えよう。この際のN原子間の距離を平衡核間距離という。原子間距離を平衡核間距離よりも長くしたとしよう。この時2つのN原子には互いに引き合うための力が生ずるはずである。逆に原子間距離を平衡核間距離よりも短くすると、N原子には互いに離れようとする外向きの力（斥力）が働く。

平衡核間距離では、2つのN原子には働かない。すなわち、力は0になる。このように原子に働く力 F は原子間距離 R の関数である。すなわち、

$$F = F(R) \quad (1.1)$$

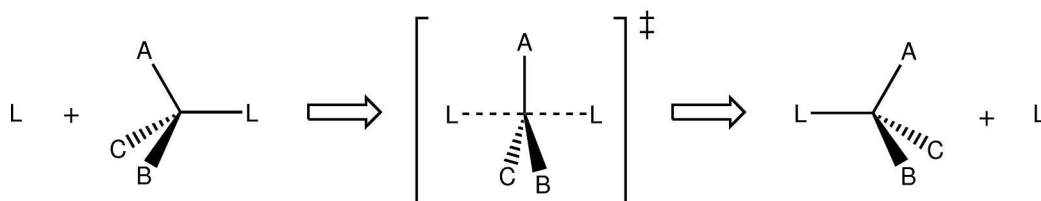
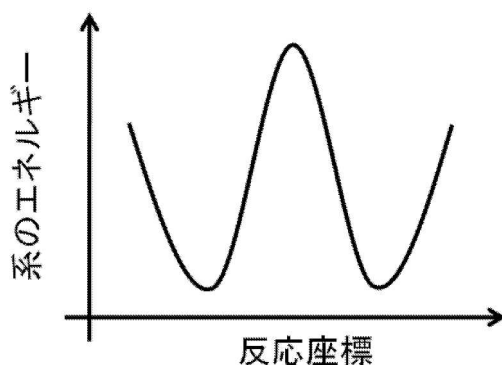
力 F は本来ベクトル量であるが、今考えている N_2 分子ではN原子に働く力は分子軸方向にしか働かないのは自明である。このため、ここでは F をスカラー量として記している。

F はエネルギー E と次式で関係づけられる。

$$F(R) = - \frac{dE(R)}{dR} \quad (1.2)$$

つまり、 E も R の関数であり、 E を R で微分し、マイナスの符号をつけたものが、原子に働く力に相当する。

E は R に依存し、原子が静止している場合のエネルギーに相当するので、 E はポテンシャルエネルギーと呼ばれる。 R による E の変化を示したグラフをポテンシャルエネルギー曲線と言う。実現される分子の構造とは、ポテンシャルエネルギー曲線の極小値に相当する構造である。

図 1.1: S_N2 反応の模式図図 1.2: S_N2 反応でのエネルギー変化

[問題]

2つの原子 A からなる分子 A_2 を考えようとする。分子のエネルギー E が原子間距離（結合距離） R の関数として

$$E(R) = 4^2 \frac{3}{R} - \frac{12}{R} + \frac{3}{R} \frac{6}{R} \quad (1.3)$$

で表わされる時、平衡核間距離と結合エネルギーを求めなさい。

1.2 分子の反応

有機化学で学習する反応の一つに、図 1.1 に示すような S_N2 反応がある。図の反応基質 L が脱離する官能基と同一である場合、この反応過程の進行に伴うエネルギー変化は図 1.2 のようになる。このような曲線はポテンシャルエネルギー曲線の一例である。ここで、図 1.2 の横軸は反応座標と呼ばれ、普通、始状態（反応物に相当）は左のエネルギー極小、終状態（生成物に相当）は右のエネルギー極小に相当するように描かれる。曲線の極大は遷移状態と呼ばれる。

つまり、化学反応とは、分子構造が変化し、分子のエネルギーが変化する現象である。化学反応は始状態と遷移状態のエネルギー差が小さいほど速く進行する。

[問題]

1. 吸熱反応がなぜ進行しにくいのかを、ポテンシャル曲線を使って説明しなさい。
2. ポテンシャル曲線の形として考えられるものを提案しなさい。

1.3 分子の性質

我々の身の回りには美しい色があふれている。例えば、我々が日常的に目にする木々の豊かな緑は、何に由来するのであろうか？

これは太陽の光のうちの一部を、葉を構成する色素分子が吸収（光吸収）するためである。葉にあたった光のうち、吸収されないものが我々の目に届き（太陽光の散乱（光散乱））、我々は物質の色を認識する。

可視光の光吸収は、分子が電子基底状態から電子励起状態へと変化する（電子遷移という）ことによって起こる。電子基底状態、電子励起状態のエネルギーをそれぞれ E_g 、 E_{ex} とすると、吸収される光の波長 λ は

$$h\frac{c}{\lambda} = E_{ex} - E_g \quad (1.4)$$

と表される。ここで、 h はプランク定数、 c は光の伝搬速度である。この式はプランクの式の一つの表現と言える。

みなさんは蛍の光を見たことがあるだろうか？ 蛍は暗闇の中で光る。これは蛍の体内で起こる化学発光によるものである。化学発光とは、化学反応によってできた高エネルギー状態（電子励起状態）にある分子が最も低いエネルギーの状態（電子基底状態）に戻る際に光を放出する現象（発光）である。

つまり、我々の住む光の世界は、分子の状態のエネルギー的な変化によって実現されている。

[問題]

1. 300nm および 500nm の波長の光はそれぞれ紫外光、可視光に相当する。この光を吸収する分子では、電子基底状態と電子励起状態のエネルギー差はどのくらいになるであろうか？ eV 単位で答えなさい。
2. 赤外分光法を用いると CO 分子の伸縮振動に相当する吸収は 2150cm^{-1} 付近に観測される。この吸収に相当する赤外線の波長を計算しなさい。
3. 電子レンジはマイクロ波を照射して食品を加熱する装置である。この電磁波によって、分子はどのような変化をするのであろうか？
4. 光とは何かを説明しなさい。

1.4 化学における重要課題

これまで、分子の構造、化学反応、分子による光吸収と発光、の3つについて述べた。これら全ての現象に共通する要因は何であろうか？答えは、分子の状態のエネルギー的な変化である。ではこのエネルギーとは何に由来するものであろうか？

分子の状態を決めるエネルギーは様々な因子によって決まる。そのうちで最も重要な寄与は電子状態に由来する。それ以外の状態として、分子振動、分子回転、および分子の並進運動が挙げられる。小さな有機分子の場合、電子状態の変化は紫外線ないしは可視光線によって引き起こされる。分子振動状態は赤外領域の光によって変えることができる。回転運動はマイクロ波によって変化する。並進運動は分子の熱運動に相当する。従って、電子状態の変化が最もエネルギー的に大きなものである。

量子力学によれば、電子の状態は電子波動関数 (ψ) で表わされ、電子状態のエネルギーは

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (1.5)$$

と表される。ここで、 \hat{H} はハミルトニアンと呼ばれる演算子である。演算子とは、その右側にある関数を変化させる数学的な記号である。ハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを記述する演算子からなる。

上式は、電子波動関数がわかると分子のエネルギー変化がわかることを意味する。従って、電子状態に関する情報は、分子の構造、化学反応、分子による光吸収と発光の様子を理解するための出発点となる。このため、量子力学理論は化学現象を理解するための基礎と言えるのである。

1.5 なぜ量子力学が必要か？

19世紀後半から、電子や光の関与する現象の中には古典力学（例えばニュートン力学）では説明できないものが見いだされた。様々な研究から、物質は粒子の性質（粒子性）と波の性質（波動性）の両方を有している（粒子性と波動性の二重性と言われる）と考えなくては、そのような現象を説明できないことがわかった。その結果、原子、分子のミクロな世界を理解するために物質の二重性を考慮する量子力学が必要であるとの認識が広まった。

では、電子が波であるとするときどのようなことが起こるであろうか？具体例を考えよう。

狭い空間に電子の波が閉じ込められているとする。例えば、1次元空間において両側に高い壁が存在する状況を考えよう。これは井戸の中に1つの波が閉じ込められる状況に相当する。波は壁で反射され、行ったり来たりする。反射の際に波の位相がずれると、反射された波が元の波を打ち消す場合がある。反射波による打ち消し合いが起こらない場合もある。打ち消し合いが起こらないのは、波の波長が井戸の幅の整数倍の時だけである。つまり、井戸の中で生き残る電子の状態は、特殊な条件を満たす場合に相当する。良く知られているように、波の状態によってそのエネルギーは異なる。このため、電子エネルギーはとびとびの値をとる。この状況は「エネルギーが離散化された」と表現される。

一方、電子が単なる粒子であると、その運動状態はその速度に応じて連続的に変化するはずである。もし電子の状態（あるいはそれに対応するエネルギー）が離散的であるならば、電子の波動性を認めざるを得ない。

物質の光吸収、発光に関する様々な分光実験のデータには、電子状態が離散的であると考えざるを得ないものがたくさんある。従って、現在のところ、電子の波動性は広く認められている。

1.6 有機化学、無機化学と量子化学の関わり

量子化学に関しては、実はすでにいろいろな分野で学習している。最もよく知られているのは、原子軌道であろう。原子の電子状態はs軌道、p軌道、d軌道、f軌道に電子が詰まった状態として説明されている。この軌道とは、1電子波動関数（1つの電子の波の状態）という意味である。

前に、「電子の状態は離散的である」と述べた。状態がとびとびであるから、その状態を量子数と呼ばれる整数で区別できる。

s軌道、p軌道、d軌道、f軌道とは、1つの電子が1つの原子核の近くに存在する原子（水素原子あるいは水素類似原子）における電子波動関数を意味する。これらの軌道は角運動量量子数(l)と呼ばれる量子数で区別される。角運動量量子数 l を反映して、各原子軌道は $(2l+1)$ 重に縮退している。縮退とは、エネルギーが等しいこと（すなわち、状態としては等価であること）を意味する。

例えば、p軌道には p_x 、 p_y 、 p_z の3種類があることが知られている。p軌道では $l=1$ であるから、縮重度は3である。このため、3種類の軌道を考えることになる。

炭素原子は電子を6個もつ原子であり、その電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ のように表わされる。s軌道、p軌道の前にある1、2のような数字も実は主量子数と呼ばれる量子数である。

有機化学では、共有結合には $\frac{1}{2}$ 結合や $\frac{1}{4}$ 結合があるということを学習した。このような結合は、原子軌道の組み合わせによってできる分子軌道に基づいて説明される。

[問題]

1. s軌道、p軌道、d軌道の特徴を図示し、それぞれの名称を答えなさい。ただし、座標軸も記すこと。
2. エチレン分子の2つの炭素の間に形成される結合を、分子軌道を用いて説明しなさい。
3. エチレン分子を紫外光で励起するとC-C結合が長くなる。その理由を分子軌道の概念を使って説明しなさい。
4. 無機化学で学習した金属元素を含む化合物では、金属原子のd軌道に由来する分子軌道が形成される。 Cr_2 分子において、Cr原子の3d軌道から、どのような分子軌道が形成されるかを考えなさい。

第2章 1 電子系の量子化学：基礎編

分子や結晶の電子状態の特徴を理解することは、新しい材料の設計や合成された材料の構造、反応性、物性を理解する上で重要である。この章では、1 電子系の電子状態を例として、量子力学の基礎を説明する。

2.1 水素原子のシュレーディンガー方程式

量子力学によれば、電子状態を表す波動関数^a は、シュレーディンガー方程式と呼ばれる次の方程式を満たす。

$$\hat{H}^a = E^a \quad (2.1)$$

ここで \hat{H} はハミルトニアンと呼ばれる演算子である。水素原子の場合、原子核が座標の原点に位置して静止しているとすれば、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

と表される。第1項は運動エネルギー、第2項はポテンシャルエネルギーに相当する。

式 (2.2) にある記号の意味は以下の通りである。

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

m : 電子の質量

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

e : 素電荷

ϵ_0 : 真空の誘電率

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} : \text{電子と原子核の間の距離}$$

$\mathbf{r} = (x; y; z)$: 電子の位置ベクトル

式 (2.2) 第1項の式を見ているだけでは運動エネルギーに相当することを理解することは難しい。これは、量子力学における対応原理を考えると理解できる。

対応原理によれば、量子力学的演算子の一つである運動量演算子 p_x は

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.3)$$

のように与えられる。従って、運動量 $p = (p_x, p_y, p_z)$ を用いると、ハミルトニアン¹の第1項は、

$$(\text{第1項}) = \frac{p^2}{2m} \quad (2.4)$$

と書ける。これは古典力学において粒子の運動エネルギーとされる量である。磁場のない場合、運動量 p は速度 v を用いると

$$p = mv \quad (2.5)$$

と表される。従って、運動エネルギーは $\frac{1}{2}mv^2$ とも表わされる。

水素原子の場合、電子に対するポテンシャルエネルギーは原子核との引力に由来する。電子は $-e$ クーロン (C) の電荷を持ち、水素原子の電子核は $+e$ クーロンの電荷をもつ。

このような荷電粒子間にはクーロン相互作用が働く。電磁気学によれば、クーロン相互作用によって荷電粒子に働くの力 (クーロン力: F_C) は

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (2.6)$$

と表される。 q_1, q_2 は電荷である。 q_1, q_2 が同符号であれば斥力が働き、異符号であれば引力が働く。

エネルギーは力を積分してマイナス符号をつけたものであるから、この式を積分することによって、クーロン・ポテンシャル (クーロン・エネルギー) (V_C) を表す式が得られる。

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.7)$$

この式から、 q_1, q_2 が同符号であれば反発のためにポテンシャルエネルギーは増加し (クーロン反発)、異符号であれば負になるので安定に寄与する。

2.2 1次元空間にある1電子のシュレーディンガー方程式

3次元空間では電子の座標は (x, y, z) と表される。ここでは、簡単のために1次元空間における電子の状態について考えよう。この空間での座標は1成分のみである。ここではこの座標を x で表わす。

1次元空間に電子が一つ存在する場合、シュレーディンガー方程式はやはり

$$\hat{H}^a = E^a \quad (2.8)$$

である。違いは \hat{H} の中身であり、今の場合はポテンシャルエネルギーに相当する演算子を V とすると、

$$\hat{H} = i \frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (2.9)$$

と書ける。 V としていろいろな関数を考えると様々な量子状態に関する知見が得られる。

2.3 1次元空間の自由電子

ナトリウム金属のように電子が動きやすい固体材料では、電子は材料内を自由に動き回ることができると思うことができる。ここでいう"自由"とは、原子核からのクーロンポテンシャルの影響を受けないという意味である。

この場合 $V = 0$ であるから、シュレーディンガー方程式は、

$$i \frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^a = E^a \quad (2.10)$$

となる。

1次元の場合には、

$$i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^a = E^a \quad (2.11)$$

である。

この方程式を満たす解は厳密に求めることができ、その解（波動関数）は

$$\psi^a = \exp(i k x) \quad (2.12)$$

と表される。

3次元では、

$$\psi^a = \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

ここで、

$$\mathbf{r} = (x; y; z) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{k} = (k_x; k_y; k_z) \quad (2.15)$$

である。

このような関数は平面波を表すものである。ここで \mathbf{k} は波数ベクトル（一次元ならば波数）と呼ばれ、単位長さ当たりの波の数に相当する。波数ベクトルは、固体の導電性を理解する際の基礎となるバンド理論において大変重要である。

1次元、3次元と区別してきたが、3次元空間の自由電子に対するシュレーディンガー方程式は、変数分離によって3つの1次元シュレーディンガー方程式に分離できる。従って、この場合1次元の問題だけを考えればよい。

1次元の話に戻そう。自由電子の波動関数が(2.12)式で与えられるので、エネルギー E は

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.16)$$

と与えられる。

これは、次の2つの方法によって確認することができる。

(方法1) 式(2.12)をシュレーディンガー方程式の左辺に代入すると、

$$(\text{左辺}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \exp(ikx) \quad (2.17)$$

となる。これを右辺と比較することによって、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.18)$$

であることがわかる。

(方法2) シュレーディンガー方程式から、 E は

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dx \quad (2.19)$$

なる関係を用いて計算できる。ここで、積分は不定積分のように書かれているが、本来は適当な範囲で行う定積分である。

原子や分子のような孤立系の場合には、積分区間は -1 から 1 までである。すなわち、

$$E = \int_{-1}^1 \psi^* \hat{H} \psi dx \quad (2.20)$$

今の場合、波動関数が $\exp(i k x)$ で与えられることがわかっているので、

$$E = \int_{-1}^1 \exp(-ikx) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \exp(ikx) dx \quad (2.21)$$

となる。

この例において、方法1と方法2の違いはない。しかし、波動関数が厳密に求められない場合(つまり近似を使って求める場合)は、方法1を使うことはできない。これは、近似波動関数がシュレーディンガー方程式を厳密に満たさないからである。この場合、方法2によってエネルギーを計算せざるを得ない。

平面波型の波動関数 $\exp(i k x)$ はオイラーの公式を用いると \sin と \cos によって表すことができる。オイラーの公式とは、

$$\exp(i\mu) = \cos \mu + i \sin \mu \quad (2.22)$$

である。

従って、平面波は

$$\exp(ikx) = \cos(kx) + i \sin(kx) \quad (2.23)$$

と表される。

$\sin kx$ 、 $\cos kx$ も平面波型波動関数と同様にシュレーディンガー方程式の解と言える。これについては、みなさん自身で確認していただきたい。

第3章 1 電子系の量子化学：1 次元の井戸の中の電子

簡単な問題について、シュレーディンガー方程式を解いてみよう。「簡単な問題」とは、(1) 方程式を厳密にとけるもの、(2) 数値計算によって比較的容易に解を見出せるもの、を意味する。

この章と次の章で示す問題は、実際の原子、分子の電子状態そのものに関するものではない。いわばモデルに関するものである。

3.1 原子分子の問題と1次元の電子状態モデル

量子力学におけるモデル化とは、どのようなハミルトニアンを考えるか、ということである。ハミルトニアンは、運動エネルギーに対応する演算子と、ポテンシャルエネルギーに対応する演算子からなる。従って、具体的なモデル化では、検討する自由度を限定したり、相互作用の形を適当に仮定するものである。

一例として、1次元の水素原子を考えよう。原子核が座標の原点にあり、電子の座標が x であるとする、ハミルトニアンは

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |x|} \psi = E \psi \quad (3.1)$$

と表される。このとき、ポテンシャルエネルギーは図 3.1 のようになる。

このポテンシャル曲線のモデルとしては、図 3.2 のようなもの考えることができよう。ここで、グラフの両端のエネルギーが 0 であり、井戸の底（深さ $|D|$ ）は原子核によって電子がエネルギー的に安定になる領域とみなすこともできる。

3.2 シュレーディンガー方程式と波動関数の満たすべき条件

幅 L の井戸の中に 1 つの電子が閉じ込められている場合を考えよう。井戸の壁は無限に高いポテンシャルを与えたとする。井戸の中ではポテンシャルエネルギーは 0 とする。

まず境界条件を考えよう。位置 $x = 0$ と $x = L$ に無限の高さのポテンシャル障壁があるので、これらの位置での電子の存在確率はゼロになる。これを式で表すと、

$$\psi(0) = 0 \quad (3.2)$$

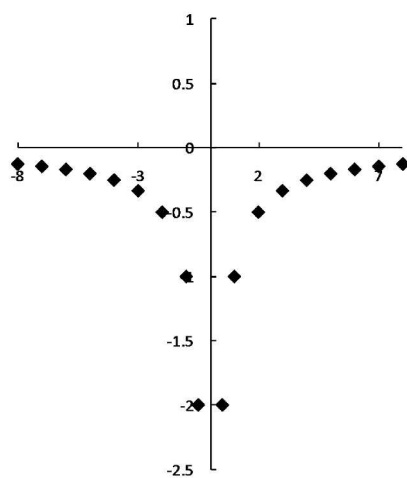


図 3.1: 1次元の水素原子のポテンシャルエネルギー

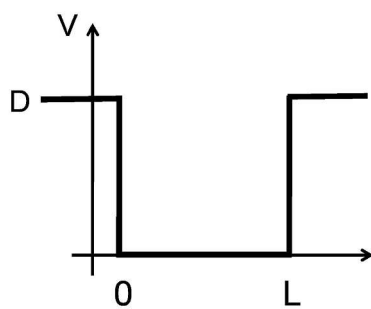


図 3.2: 1次元の水素原子のポテンシャルエネルギーに対するモデル

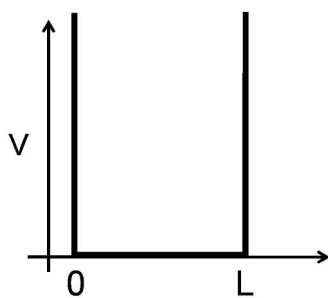


図 3.3: 無限に高い1次元の井戸ポテンシャル

$$\psi^a(L) = 0 \quad (3.3)$$

と書ける。 $x = 0$ の左側、および $x = L$ の右側の領域でも、当然電子は存在しないと考えられる。従って、この井戸の中にある電子の状態だけを考えればよい。

1次元系でのシュレーディンガー方程式は、いつものように

$$\hat{H}^a = E^a \quad (3.4)$$

である。

この系のハミルトニアンとしては、一般に

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (3.5)$$

と書けるが、今の問題では $0 \leq x \leq L$ の領域において $V = 0$ である。従って、シュレーディンガー方程式は自由電子に対する方程式と同じである。

3.3 シュレーディンガー方程式の解

自由電子に対するシュレーディンガー方程式の解となる波動関数は、平面波 $\exp(i kx)$ である。また、オイラーの公式から

$$\exp(i kx) = \cos(kx) + i \sin(kx) \quad (3.6)$$

であるから、 $\cos(kx)$ 、 $\sin(kx)$ もこの方程式の解となりうる。従って、一般解は

$$\psi^a(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3.7)$$

と書ける。

(3.2) 式と (3.3) 式から、境界条件は

$$B = 0 \quad (3.8)$$

従って

$$A \sin(kL) = 0 \quad (3.9)$$

と書ける。 $B = 0$ であるから、 $A = 0$ とはならない。もし $A = 0$ ならば $\psi^a(x) = 0$ となって電子が存在しないことになるからである。このため、 $\sin(kL) = 0$ でなくてはならない。

この条件は、

$$kL = n\pi \quad (3.10)$$

であれば満たされる。ここで $n = 1, 2, \dots$ なる整数である。このように、状態を特徴づける整数を量子数という。

以上のことから、結局、

$$\psi^n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.11)$$

と書ける。

これがシュレーディンガー方程式の解であることを確かめよう。そのためには、(3.11) 式を (3.4) 式の左辺に代入すればよい。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.12)$$

従って、(3.4) 式の右辺との比較から、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad (3.13)$$

であることが分かる。ここで、A の具体的な値は重要でないことに注意しよう。すなわち、A はどのような値をとってもよい。

実際には A の値は ψ^n が次の関係式を満たすものとして決定される。

$$\int_{-1}^{+1} \psi^n \psi^n dx = 1 \quad (3.14)$$

この条件を波動関数の規格化条件という。規格化とは、ある値にそろえるということであり、ここでは「その値を1とする」ということである。

この規格化条件は、波動関数の確率論的解釈に基づく。これは $\psi^n(x)^2$ が粒子を位置 x において見出す確率であるとする考え方（解釈）である。粒子が全空間のどこかに存在するということは、位置 x における存在確率が $\psi^n(x)^2$ を全空間で積分すると1になるということである。従って、波動関数の確率論的解釈から、波動関数の規格化条件が導かれる。

今考えている1次元の井戸においては、 $x < 0$ および $x > L$ の領域での波動関数の値は0である。従って、規格化条件は

$$\int_0^L \psi^n \psi^n dx = 1 \quad (3.15)$$

となる。

これに (3.11) 式を代入すると

$$A^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (3.16)$$

従って、

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (3.17)$$

ここで、A の符号は+でも-でもどちらでもよいことに注意しよう。すなわち、波動関数の符号は不定である。これは、 $\psi^n(x)$ がシュレーディンガー方程式の解ならば、 $\psi^n(x)$ も解であるからである。

以上をまとめると、無限に高い壁に囲まれた 1 次元の井戸の中の電子の状態は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.18)$$

なる波動関数で表され、そのエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{L^2} \quad (3.19)$$

となる。 $\hbar = h/2\pi$ であるから、これは

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (3.20)$$

とも表わされる。

3.4 波動関数の特徴

前節で求められた波動関数 ((3.18) 式) の特徴を調べてみよう。式からわかるように、波動関数は sin 関数である。

sin 関数で表される波をはじめに記したように

$$\psi(x) = A \sin(kx) \quad (3.21)$$

とあらわすと、この波は k の値が大きくなるにつれて $0 \leq x \leq L$ の範囲内で何度も振動することになる。 k は波長 λ の逆数である。すなわち、 k の値が大きくなると波長が短くなる。

((3.18) 式から、 k が大きくなるのは n が大きい場合である。すなわち、量子数 n が大きくなると波長は短くなるとも言える。波長が短くなると、波動関数の振幅が 0 になる点 (節) がより多くなる。 $n = 1$ は基底状態、 $n = 2$ は励起状態と言え、エネルギーの増加とともに節の数が増えることが分かる。

3.5 エネルギーの特徴

次にエネルギー固有値の特徴を調べてみよう。この系でのエネルギーは ((3.19) 式) で与えられる。

この式からわかることは、エネルギーが n^2 に比例すること、 L^2 に反比例すること、である。 n が大きくなるほど、エネルギー的に隣り合う状態間のエネルギー差が大きくなる。また井戸の幅が広いほど、エネルギーは小さくなり、状態間のエネルギー差も減少することになる。

有機化学で学習する π 共役系分子の場合、 π 電子は分子の作る井戸に捕獲されているとみなすことができる。((3.19) 式より、大きな π 共役系分子では小さな分子よりも励起状態が低くなると予測される。

第4章 1次元系の量子化学：調和振動子

第2章では1次元での自由電子モデル、第3章では1次元の井戸型ポテンシャルの中の電子について考えてきた。ここでは、同じ1次元での問題として、分子振動について説明する。

分子振動の様子を調べることは、物質の同定や物性を理解するうえで重要である。

4.1 分子振動の波動関数

これまで、電子は波であることから、電子波動関数について考えてきた。物質を構成する粒子は電子と原子核の両方である。原子核は電子よりも約2000倍以上重い粒子であるが、やはりミクロな視点では原子核も波として取り扱う必要がある。従って、分子振動の状態も波動関数で表わされる。分子そのものが波の性質をもつと言ってもよい。

分子全体を表わす波動関数と^aと表わすことにすると、この波動関数は電子の座標 $r_i = (x_i; y_i; z_i)$ (i は電子を区別するラベル)と核の座標 $R_M = (X_M; Y_M; Z_M)$ (M は核を区別するラベル)の両方に依存する。すなわち、

$$^a = ^a(\text{frg}; \text{fRg}) \quad (4.1)$$

と書ける。ここでは、すべての電子の座標を frg、全ての原子核の座標を fRg と表わした。

この波動関数は次のシュレーディンガー方程式の解である。

$$\hat{H}^a = E^a \quad (4.2)$$

分子全体のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (4.3)$$

と表わされる。ここで、各項は順に、電子の運動エネルギー、核の運動エネルギー、電子間の相互作用ポテンシャルエネルギー、原子核間の相互作用ポテンシャルエネルギー、電子と原子核の間の相互作用ポテンシャルエネルギー、である。

簡単のために、^aが

$$^a = \odot_e(r) \odot_n(R) \quad (4.4)$$

と表わされるとする。ここで $\odot_e(r)$ は電子波動関数、 $\odot_n(R)$ は原子核の波動関数を意味する。電子波動関数は、原子核が静止している状況での電子に対するシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}_e \odot_e = E_e \odot_e \quad (4.5)$$

の解であることが分かっているとする。(4.5)式において

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (4.6)$$

である。 E_e は電子エネルギーと呼ばれる。

今原子核が静止していると考えているので、 \hat{V}_{nn} は定数である。これと E_e の和

$$U_e = E_e + \hat{V}_{ee} \quad (4.7)$$

は電子に対する全エネルギーと呼ばれる。これは、原子核の運動に対するポテンシャルエネルギーに相当し、原子核の座標に依存する。

(4.4) 式をシュレーディンガー方程式 ((4.2) 式)) に代入すると、

$$\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \psi_e(r) \psi_n(R) = E \psi_e(r) \psi_n(R) \quad (4.8)$$

両辺に左から $\psi_e^*(r)$ をかけ、電子の座標で全空間にわたって積分する。この際、(4.5) 式および (4.7) 式を考えると、

$$\hat{T}_n + U_e \psi_n(R) = E \psi_n(R) \quad (4.9)$$

これは原子核の波動関数に対するシュレーディンガー方程式と言える。この方程式を解けば、原子核の波動関数が求められる。

4.2 分子振動に対するシュレーディンガー方程式

最も簡単な分子振動を考えるために、2原子分子を想定しよう。直線型の N 原子分子においては、振動の自由度は $(3N - 5)$ である。従って、2原子分子では振動の自由度は1となる。以下では、この自由度を変数 Q で表わすことにする。

分子の並進運動、回転運動および振動運動を分離して考えると、分子振動に対するシュレーディンガー方程式が得られる。2原子分子の場合は、(4.9) 式から

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dQ^2} \psi_v(Q) + U_e(Q) \psi_v(Q) = E \psi_v(Q) \quad (4.10)$$

となる。ここで μ は換算質量と呼ばれ、2原子分子を構成する2つの原子の質量 (M_1 , M_2 とする) を用いて、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad (4.11)$$

で定義される。

(4.10) 式は1次元での微分方程式であり、調和振動子に対しては解析的に解くことができる。調和振動子とは、 $U_e(Q)$ が Q に関する2次関数である場合に相当する。

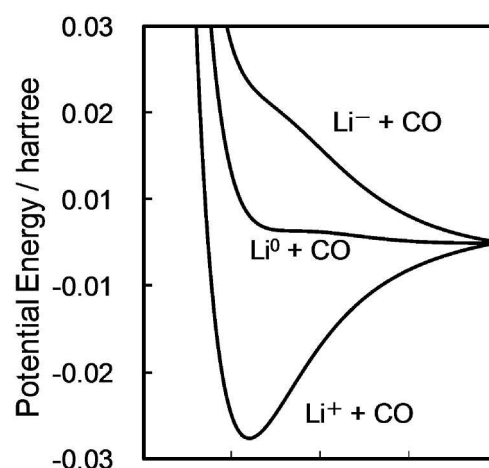


図 4.1: ポテンシャルエネルギー曲線の例

4.3 原子核に対するポテンシャルエネルギー

$U_e(Q)$ の具体例を図 4.1 に示す。Q に対する $U_e(Q)$ 曲線をポテンシャルエネルギー曲線という。

平衡構造の近傍では、この曲線は放物線で近似できる。つまり、ポテンシャル関数を

$$U_e(Q) = \frac{1}{2}kQ^2 \quad (4.12)$$

とする。このような放物線型のポテンシャル曲線に従って振動するものを、調和振動子という。k は力の定数と呼ばれる。

このポテンシャル関数を Q で微分して力を計算すると、

$$F(Q) = -kQ \quad (4.13)$$

となる。この式から、調和振動子とは「フックの法則に従うばね」に相当する。

平衡構造の近傍においてポテンシャル関数を 2 次関数で近似すると述べた。これは、ポテンシャル関数を Taylor 展開し、そのなかで最も次数の低い重要な項 (leading term) のみを考慮することに相当する。具体的に平衡構造 (Q_0) における Taylor 展開の式を書くと、

$$\begin{aligned} U_e(Q) = & U_e(Q_0) + \frac{1}{1!} \frac{dU_e}{dQ} \bigg|_{Q=Q_0} (Q - Q_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2U_e}{dQ^2} \bigg|_{Q=Q_0} (Q - Q_0)^2 \\ & + \frac{1}{3!} \frac{d^3U_e}{dQ^3} \bigg|_{Q=Q_0} (Q - Q_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.14)$$

平衡構造での展開式であるから、Q について 1 次の項の係数 (1 次微分) は 0 になる。

4.4 調和振動子の波動関数と振動エネルギー

2 原子分子の振動に対する波動関数は

$$\hat{H} \psi_v(Q) = E_v \psi_v(Q) \quad (4.15)$$

を満たす。

この方程式の解は

$$\psi_v(Q) = N_v H_v(\alpha Q) \exp(-\alpha^2 Q^2/2) \quad (4.16)$$

である。ここで、 N_v は規格化因子であり、

$$N_v = \frac{1}{(2^v v! \pi)^{1/2}} \quad (4.17)$$

と与えられる。 α は

$$\alpha = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/4} \quad (4.18)$$

である。 H_v はエルミート多項式と呼ばれる多項式であり、 $v = 0, 1, 2, \dots$ の場合には

$$H_0(x) = 1 \quad (4.19)$$

$$H_1(x) = 2x \quad (4.20)$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad (4.21)$$

である。

振動のエネルギー E_v は、

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (4.22)$$

となる。ここで $v = 0, 1, 2, \dots$ であり、振動の量子数と呼ばれる。特に $v = 0$ の場合を零点振動という。

ω は角振動数であり、力の定数 k および換算質量 μ を用いて、

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

と表わされる。従って、実験によって振動数が分かると、換算質量の値を用いて力の定数を計算することができる。これによって、ポテンシャルエネルギー曲線の曲率を求められる。

フックの法則の類推からわかるように、力の定数が大きければバネが固いことになる。ある結合の伸縮振動の場合であれば、これは結合が強いことを意味する。

第5章 電子状態と化学現象の関係

これまでの章では次のことを学習してきた。

- (1) 原子分子レベルのミクロの世界では、物質は粒子性と波動性を有する。
- (2) 波動性のために、物質の状態は波動関数と呼ばれる関数で表わされる。
- (3) 波動関数はシュレーディンガー方程式を満たす。
- (4) シュレーディンガー方程式を解くと、物質のエネルギーが分かる。
- (5) シュレーディンガー方程式は、井戸型ポテンシャルのような単純な問題では解析的に解くことができる。

化学現象を理解する上で、量子力学的粒子である電子の状態を理解することは大変重要である。次の章では、やはり解析的に解くことができる水素原子の問題などを解説するが、詳細を説明する前に、電子状態の理解がなぜ重要かを簡単に説明する。

5.1 2種類の波動関数

分子はミクロな物質である。従って、量子力学によれば、分子全体の状態は波動関数^aで表わされ、それが分子全体に対するシュレーディンガー方程式の解となる。分子のエネルギーとは、この^aに対応するエネルギーを意味する。

分子は電子と原子核からなる。電子と原子核がそれぞれ1つである水素原子の場合、電子の質量に対する原子核の質量の比は、およそ1:1800である。つまり、原子核は電子に比べて極めて重い粒子である。従って、電子がその状態を変える際に、原子核は静止していると考えすることは、よい近似であると思われる。

このように運動の速さが大きくことなる場合には、2種類の粒子の状態を別々に分けて考えることができる。この近似を断熱近似という。その代表例としては、Born-Oppenheimer近似が知られている。これはあくまで近似的な概念であり、実際には電子の状態によって原子核の運動が変化し、原子核の運動によって電子の状態が変化するのであるから、本来は分離することはできないことに注意しよう。

さて、このように電子と原子核を分離して考える場合、分子の波動関数は、電子に対する波動関数 ψ_e と原子核に対する波動関数 ψ_n の積として表わされる。

$$^a = \psi_e \psi_n \quad (5.1)$$

この式において、電子波動関数は、原子核が静止した状態（座標をQとする）でのハミル

トニアンを含むシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}_e(Q) \psi_e(Q) = E_e(Q) \psi_e(Q) \quad (5.2)$$

の解であるとする。ここで、

$$\hat{H}_e(Q) = T_e + V_{ee} + V_{en}(Q) + V_{nn}(Q) \quad (5.3)$$

であり、各項は順に電子の運動エネルギー、電子間の相互作用、電子と原子核の相互作用、原子核どうしの相互作用を表わす。 \hat{H} において、 Q はただの定数となる。

ポテンシャルエネルギー E_e は原子核の座標 Q の関数であるので、ポテンシャルエネルギー関数と呼ばれる。座標に対してこれをプロットしたものが、ポテンシャルエネルギー曲線あるいはポテンシャルエネルギー曲面である。

5.2 エネルギーからわかること

5.2.1 原子核に対するポテンシャルエネルギーはなぜ曲面になるのか？

これまで、2原子分子の例などによって、分子のポテンシャルエネルギー曲線について説明した。復習すると、ポテンシャルエネルギー曲線とは、分子のエネルギーを原子核の位置の関数として表わした曲線である。原子核は3次元空間に存在し、しかも分子には複数の原子 (N 個とする) が存在する。このため、実際には分子のエネルギーは非直線分子の場合は $3N-6$ 、直線分子の場合は $3N-5$ の振動モードに依存する関数であるので、曲線ではなく、曲面である。

すなわち、振動モードを $(Q_1; Q_2; \dots; Q_M)$ とすると、

$$E = E(Q_1; Q_2; \dots; Q_M) \quad (5.4)$$

と書ける。

5.2.2 ポテンシャルエネルギー曲面と分子の安定構造との関係

分子の安定構造 (平衡構造というのが正確である) は、ポテンシャルエネルギー曲面の極小に相当する。ポテンシャルエネルギー曲面には沢山の極小が存在すると考えられる。エネルギーが最小となる場合を global minimum という。それ以外は local minimum という。

例えば、原子 A と原子 X からなる 2 原子分子を考えよう。反応



では、分子 AX の状態と原子 A、原子 X に解離した状態の 2 つが考えられる。

もし分子 AX のエネルギーが解離した状態よりも安定であれば、分子 AX は global minimum に相当する。逆に不安定であれば、分子 AX は local minimum に相当する。

平衡定数 K は反応の自由エネルギー変化 ΦG と

$$\Phi G = -RT \ln K \quad (5.6)$$

なる関係にある。(5.5) 式の反応では、 ΦG は

$$\Phi G = \sum_i^n \Phi G(A) + \sum_j^o \Phi G(X) - \Phi G(AX) \quad (5.7)$$

であるので、

$$\Phi G < 0 \quad (5.8)$$

ならば分子 AX は安定に存在し続けることができる。もし

$$\Phi G > 0 \quad (5.9)$$

ならば、十分時間がたつと分子は解離することになる。普通、この反応が起こる際の活性化エネルギーが十分に高ければ、分子が解離する確率はほとんどないと考えられる。ここで、「十分に高い」かどうかは、この反応がおこる環境において周囲から供給されるエネルギーと比較して考える必要がある。通常、我々は室温程度の化学反応を考える。この場合は kT 程度の熱エネルギーが供給されるだけであるので、例えば活性化エネルギーが 200 kJ/mol もあれば、正反応の速度は極めて遅い。従って、分子 AX が解離することは考えなくてよいことになる。

さて、ポテンシャルエネルギー曲面において、それが極小をとる条件を考えよう。極値をとるのであるから、極小をとる構造とは、

$$\frac{\partial E}{\partial Q_i} \bigg|_{Q=Q_0} = 0 \quad (5.10)$$

を満たす構造 Q である。これは、この構造で原子に働く力が 0 である構造に相当する。

これは極値をとるための必要条件である。つまり、これは「極大」であっても成立する。「極小」に限定するためには、さらに

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} \bigg|_{Q=Q_0} > 0 \quad (5.11)$$

なる条件が必要である。この式の左辺は力の定数 k に等しい。従って、この関係は力の定数が正となることを意味する。振動数は力の定数と換算質量 1 を用いて、

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.12)$$

と表わせるので、「力の定数が正」であるとは、振動数が実数になることを意味する。

「極大」の場合、ポテンシャルエネルギー曲面は上に凸であるから、力の定数は負になる。この時、対応する振動数は虚数になる。つまり、虚数の振動数を有する点は「極小」ではない。

振動数が虚数となる振動モードが一つである場合、その構造を遷移状態 (transition state) という。この構造でのエネルギーと反応物の状態でのエネルギーとの差を活性化エネルギー (activation energy) と言う。

虚数の振動モードが2つである場合は、鞍点 (saddle point) という。

ポテンシャルエネルギー曲面の極小あるいは遷移状態を求める計算を、構造最適化という。現在、計算機を使った電子状態計算によって様々な分子の解析ができるようになってきているが、その大きな進展には構造最適化を自動化するための計算理論の高速化が極めて重要であった。専門家でなくても分子の構造最適化ができるようになったのは比較的最近のことである。

現在は、様々な電子状態理論を用いて、分子構造の最適化ができるようになっている。また、計算にはいろいろな工夫が必要になるものの、遷移状態を計算により求めることも可能である。

最近の理論研究としては、ポテンシャルエネルギー曲面を自動的に探索する計算アルゴリズムも開発されているが、その高度な応用はこれからの課題である。このような研究によって、従来知られていないような反応生成物や反応中間体が発見される可能性が秘められている。

5.3 電子波動関数からわかること

分子の電子状態に関するシュレーディンガー方程式を解くことができれば、電子波動関数 ψ_e が求まる。この節では、 ψ_e からどのような情報が得られるかを説明する。

5.3.1 電子波動関数と分子のエネルギー

ψ_e が求まると、原子核が静止した状態での分子のエネルギーを計算することができる。

(5.1) 式のシュレーディンガー方程式から導ける式

$$E_e = \int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e d\tau \quad (5.13)$$

によって、電子エネルギー E_e が計算される。

ここで、電子エネルギーとギブズ自由エネルギー G との関係を説明しよう。 G は

$$G = U - TS \quad (5.14)$$

で定義される。 U 、 T 、 S はそれぞれ内部エネルギー、温度、エントロピーである。

内部エネルギーとは、分子の持つエネルギーであるから、分子の運動エネルギー E_t 、回転エネルギー E_r 、振動エネルギー E_v 、電子エネルギー E_e 、および圧力 p と体積 V に由来する項の和

$$U = E_t + E_r + E_v + E_e + pV \quad (5.15)$$

で表わされる。 E_t は熱エネルギー程度、 E_r はマイクロ波程度のエネルギーであり、振動については室温程度では零点振動の寄与しか働かないので、 U の変化において最も大きな寄与をするのは E_e である。

自由エネルギー変化は、化学変化を理解する上で重要な熱力学量である。従って、電子波動関数を計算し化学現象を解析することは、化学研究を行う上で極めて重要である。

5.3.2 電子波動関数と電子状態

電子波動関数は、電子状態を表わす関数である。この中身を調べると、電子状態の特徴を知ることができる。

電子波動関数を計算する際に用いられる理論として、最も基本的なものはハートリー・フォック近似である。この近似理論は、電子波動関数が、

$$\Psi_e = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \tilde{A}_1(r_1) & \tilde{A}_1(r_2) & \cdots & \tilde{A}_1(r_N) \\ \tilde{A}_2(r_1) & \tilde{A}_2(r_2) & \cdots & \tilde{A}_2(r_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tilde{A}_N(r_1) & \tilde{A}_N(r_2) & \cdots & \tilde{A}_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (5.16)$$

なるスレーター行列式で表わされるとし、それを構成する軌道関数 \tilde{A} (原子軌道や分子軌道に相当) を変分法によって決定する理論である。ここで、変分法は電子エネルギー E_e に対して用いられる。なお、軌道関数とは、1つの電子の波動関数 (1電子波動関数) を意味する。このように、全波動関数を1つ1つの構成粒子の軌道関数によって表わす近似を軌道近似あるいは独立粒子近似という。

さて、波動関数と電子配置の関係について説明しよう。例えば炭素原子の電子配置は

$$C : (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad (5.17)$$

のように表わされる。これは、スレーター行列式において、1s、2s、1s 軌道を成分とするものがすべて2つずつ現れることに対応する。

行列式は2つの行あるいは列が等しければ0になる。電子配置の問題については、分子軌道関数 \tilde{A} は電子の空間的な分布とスピンと呼ばれる磁石の性質の2つを加味して表現される。スピンの状態としては、上向きの磁石に対応する[®] スピンと、下向きの磁石に対応する⁻ スピンの2つがある。

軌道関数として1s 軌道进行と考えると、

$$\tilde{A} = (1s)^{\circ} \text{あるいは} (1s)^{-} \quad (5.18)$$

の2つがあり、これらがスレーター行列式の成分となる。

電子スピンの状態は \uparrow が \downarrow の2つしかない。従って、「1つの軌道関数には電子が2つまで入ることができる」と説明される。この考え方をパウリの原理という。

5.3.3 電子波動関数と電子密度分布および物理量の関係

有機化学や無機化学では化学結合について極性があることを学習する。極性は原子の電気陰性度によるとされる。電気陰性度とは電子を引き寄せる度合いを表わす尺度と考えられる。つまり、分子の中での電子分布を予測する尺度と言える。

波動関数は粒子の存在確率を表わすものと考えられている。波動関数を ψ とすると、領域 $(x; x + dx)$ に粒子を見出す確率は $\psi^a \psi^a dx$ であるとされる。電子数を N とすると、これは $3N$ 次元の空間における存在確率である。

普通電子密度と言えば $3N$ 次元ではなく、 3 次元空間での分布を考える。この分布を求めるためには、 $\psi^a \psi^a$ を $(3N-3)$ 個の変数で積分すればよい。つまり、

$$\frac{1}{2} = \int \int \cdots \int_{i=1}^{Z+1} \psi^a \psi^a dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N \quad (5.19)$$

が 3 次元空間 (x,y,z) での電子密度分布を表わす。

ここで、 $\psi^a \psi^a$ を全空間で積分する式を考えよう。波動関数が規格化されているとすると、

$$\int \int \cdots \int_{i=1}^{Z+1} \psi^a \psi^a dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N = 1 \quad (5.20)$$

となる。この式は $\frac{1}{2}$ を用いると、

$$\int \int \int_{i=1}^{Z+1} \frac{1}{2}(x; y; z) dx dy dz = 1 \quad (5.21)$$

となる。つまり $\frac{1}{2}$ を残りの 3 変数で積分すると積分は 1 となる。今分子には N 個電子があると考えているので、空間での電子密度は $N \frac{1}{2}(x; y; z)$ で表わされる。

この考え方の類推から、量子力学では注目する物理量の期待値 $\langle \hat{O} \rangle$ は、その物理量を表わす演算子を \hat{O} とすると

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \int \cdots \int_{i=1}^{Z+1} \psi^a \hat{O} \psi^a dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N \quad (5.22)$$

で求められるとする。例えば、電子数を表わす演算子と \hat{N} とする。 $\hat{N} = N$ (定数)とすると、

$$\langle \hat{N} \rangle = \int \int \cdots \int_{i=1}^{Z+1} \psi^a \hat{N} \psi^a dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N = N \quad (5.23)$$

となるので、確かに電子数が求められる。

分子の極性を表わす指標として、分子の電気双極子モーメントという物理量が測定されることがある。電気双極子モーメントとは、空間内に $+q$ の電荷と $-q$ の電荷が存在し、後者から前者への方向ベクトルが \mathbf{r} であるときに、

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r} \quad (5.24)$$

と表わされるベクトル量である。

分子の電気双極子モーメントは、電子の位置座標の期待値

$$\mathbf{p}_e = -e \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \int \mathbf{r}_i \psi^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (5.25)$$

から計算される。本来この式は電子の位置座標の期待値でしかないが、この積分を “電気双極子モーメント” ということがある。実際には、これは電子（負電荷）全体の重心を表わしている。本当の電気双極子モーメントを計算するためには、更に正電荷の重心を考える必要がある。

第6章 電子状態理論：簡単な分子軌道法

6.1 波動関数と分子軌道

分子の電子状態を理論的に求めるためには、電子波動関数に対するシュレーディンガー方程式を解けばよい。電子波動関数や方程式に含まれるハミルトニアンは、注目する分子に含まれる全ての電子に依存する。従って、この方程式を厳密に解くことはできない。このため、近似を用いて電子状態を計算する必要がある。このような近似のうちでもっとも単純なものは、軌道近似と呼ばれる方法である。これは独立粒子近似、あるいは平均場近似とも呼ばれる。軌道近似を用いて分子の電子状態を求める方法を分子軌道法と言う。

軌道近似の代表例は Hartree-Fock 法である。前章で説明したように、この方法は波動関数がスレーター行列式

$$\Psi_e = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \tilde{A}_1(r_1) & \tilde{A}_1(r_2) & \cdots & \tilde{A}_1(r_N) \\ \tilde{A}_2(r_1) & \tilde{A}_2(r_2) & \cdots & \tilde{A}_2(r_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tilde{A}_N(r_1) & \tilde{A}_N(r_2) & \cdots & \tilde{A}_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (6.1)$$

で表わされると考えるものである。ここで \tilde{A} は分子軌道を表わす。分子軌道とは、1つの電子の空間的な分布とスピン状態を表現するものである。Hartree-Fock 法では、このような仮定の下で計算される全エネルギーが最小になるための条件を満たすように分子軌道が決定される。このためには、変分法と呼ばれる方法が用いられる。

分子軌道の規格直交条件を課して変分法を用いると、分子軌道関数 \tilde{A} はハートリー・フォック方程式と呼ばれる次のような方程式を満たす。

$$F \tilde{A} = \epsilon \tilde{A} \quad (6.2)$$

ここで F はフォック演算子と呼ばれる演算子である。 F はシュレーディンガー方程式のハミルトニアンと同様に運動エネルギーの項と電子間の相互作用を含む。

この方程式はシュレーディンガー方程式と同じ形をしているが、1つの電子に対する方程式である点で異なっている。

電子間相互作用を含むので F には分子軌道関数が含まれる。このため、ハートリー・フォック方程式は非線形の偏微分方程式であり、自己無撞着的に解かなくてはならない。

ここでは F は分子軌道関数に依存しないとしよう。そうすると、 F は線形の方程式になる。

このような方程式を解く方法としては、既知の関数を基底関数として用いる基底関数展開法がある。

分子の電子状態計算においては、基底関数として既知の原子軌道 (atomic orbital) が用いられることがある。

具体的には原子軌道を \tilde{A} とすると、分子軌道 \tilde{A} を次に様に表わす。

$$\tilde{A}_i(r) = \sum_a C_{ai} \tilde{A}_a(r) \quad (6.3)$$

ここで r は1つの電子の座標を表わす。このような表現を用いる計算方法を LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 法と言う。

LCAO 法は概念的にはわかりやすい方法であるため、以下の議論で用いることにするが、計算精度は高くない。現在研究目的で行われている電子状態計算ではより高精度な基底関数が用いられる。

基底関数展開においては基底関数は既知である。従って「分子軌道を求める」とは「展開係数 C を決める」ことに他ならない。

この C をどのように計算すればよいかを次節で説明する。

6.2 等核2原子分子の分子軌道

LCAO 法を用いて等核2原子分子の分子軌道を求めてみよう。ここでは一例として N_2 を考えよう。

N 原子の電子配置は

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^3 \quad (6.4)$$

と表わせる。原子軌道のエネルギーの値から、 $1s$ 軌道は内殻軌道、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道は価電子軌道と呼ばれる。内殻軌道はエネルギー的に安定であるために化学結合の形成に関与せず、化学反応や分光学的性質に影響を与えることはほとんどない。一方、価電子軌道は分子の化学結合の形成に関与し、その化学的性質を決める重要な軌道である。

N_2 分子においては三重結合がある。これは価電子軌道である $2p$ 軌道の相互作用によるものである。

N_2 分子の2つの N 原子が z 軸にそって並んでいるとしよう。そうすると、 N 原子の $2p$ 軌道の中で、 $2p_x$ 軌道と $2p_y$ 軌道は等価であり、 $2p_z$ 軌道はそれらとは等価ではない。これは、方向によってもうひとつの N 原子が存在するかないかの違いがあるためである。

さて、 N_2 分子の分子軌道を求めるために LCAO 法を用いるとすると、原子軌道としては2つの N 原子それぞれに対して、 $2p_x$ 軌道、 $2p_x$ 軌道、 $2p_z$ 軌道の3つを考える必要があるが、ここでは $2p_x$ 軌道のみを考えることにしよう。このように考えることは一つの単純化と言える。実際には分子の対称性のために、この単純化は数学的に正しい。(群論の考え方に基づけば、分子軸方向の軌道と分子軸に対して垂直方向の軌道は異なる規約表現に属する基底である、と言える。このため、同じ分子軌道の成分となることはない。)

$2p_x$ 軌道のみを考えるのであるから、考慮するのは 2 つの原子軌道である。これらを \hat{A}_1 、 \hat{A}_2 としよう。基底関数が 2 つ (2 次元) であるから、2 つの分子軌道が得られる。これらの分子軌道を \tilde{A} と記すことにしよう。つまり

$$\tilde{A} = C_1 \hat{A}_1 + C_2 \hat{A}_2 \quad (6.5)$$

とする。2 つ分子軌道があるということは、 $(C_1; C_2)$ の組が 2 つあるということである。

\tilde{A} がハートリーフック方程式を満たすとする。ここで、先ほど導入した考え方を採用する。すなわちフック演算子が \tilde{A} を含まないとする。この場合のフック演算子を \hat{h} と表わすことにすると、 \tilde{A} の満たすべき方程式は

$$\hat{h}\tilde{A} = {}^2\tilde{A} \quad (6.6)$$

である。ここで 2 は軌道エネルギーと呼ばれる定数である。

さて、(6.5) 式で表わされる分子軌道を計算してみよう。ここで、簡単のために原子軌道について

$$\int \hat{A}_1^* \hat{A}_2 d\tau = 0 \quad (6.7)$$

が成立しているとしよう。これは 2 つの原子に局在する原子軌道が直交していることを意味する。なお、 $\langle j$ はディラックのかっこ式 (ブラケット) と呼ばれる記号であり、全空間で積分することを意味している。即ち、

$$\int \hat{A}_1^* \hat{A}_2 d\tau = \int \hat{A}_1^* \hat{A}_2 d\tau \quad (6.8)$$

である。

(6.5) 式を (6.6) 式に代入すると、

$$C_1 \hat{h}\hat{A}_1 + C_2 \hat{h}\hat{A}_2 = {}^2 C_1 \hat{A}_1 + {}^2 C_2 \hat{A}_2 \quad (6.9)$$

となる。

この式の両辺について、左から \hat{A}_1^* をかけ、全空間にわたって積分すると、

$$C_1 \int \hat{A}_1^* \hat{h}\hat{A}_1 d\tau + C_2 \int \hat{A}_1^* \hat{h}\hat{A}_2 d\tau = {}^2 C_1 \int \hat{A}_1^* \hat{A}_1 d\tau + {}^2 C_2 \int \hat{A}_1^* \hat{A}_2 d\tau \quad (6.10)$$

となる。 \hat{A}_2 についても同様にすると、

$$C_1 \int \hat{A}_2^* \hat{h}\hat{A}_1 d\tau + C_2 \int \hat{A}_2^* \hat{h}\hat{A}_2 d\tau = {}^2 C_1 \int \hat{A}_2^* \hat{A}_1 d\tau + {}^2 C_2 \int \hat{A}_2^* \hat{A}_2 d\tau \quad (6.11)$$

ここで、

$$\int \hat{A}_1^* \hat{h}\hat{A}_1 d\tau = \epsilon \quad (6.12)$$

$$\int \hat{A}_1^* \hat{h}\hat{A}_2 d\tau = 0 \quad (6.13)$$

とすると、(6.10) 式と (6.11) 式はまとめて、

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & - \\ & \bar{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

と書ける。ここで、 \hat{h} はエルミート性と呼ばれる性質をもつ演算子であり、

$$\int \psi_2^* \hat{h} \psi_1 = \int \psi_1^* \hat{h} \psi_2 \quad (6.15)$$

なる関係が成立することを用いた。また、今は等核2原子分子を考えているので、

$$\int \psi_1^* \hat{h} \psi_1 = \int \psi_2^* \hat{h} \psi_2 = \epsilon \quad (6.16)$$

である。

(6.14) はいわゆる行列の固有値問題である。この行列方程式は以下のようにして解くことができる。

この方程式は、

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & - \\ & \bar{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (6.17)$$

と書きなおすことができる。この方程式が自明でない解を有するためには、

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & - \\ & \bar{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (6.18)$$

が成立する必要がある。この方程式を永年方程式と言う。ここで自明でない解とは、

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & - \\ & \bar{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (6.19)$$

以外の解である。(6.19) 式が解となることはすぐに確かめられる。

(6.19) 式が解であれば、分子軌道関数 \bar{A} はいたるところで0になる。これは電子が存在しないことを意味する。従って、(6.19) 式を解として採用することはできない。

解が (6.19) 式となるのは、(6.17) の係数行列が逆行列を有する場合である。従って、逆行列が存在しないための条件として、(6.18) 式が成立する。

(6.18) 式において、 \bar{A} と $-$ は定数であり、未知変数は ϵ である。行列式を展開すると、

$$(\bar{A} - \epsilon)^2 = 0 \quad (6.20)$$

従って、

$$\epsilon = \bar{A} \quad (6.21)$$

となる。原子軌道に関する積分を計算した結果によれば、普通 $- < 0$ であることが知られている。従って、分子軌道の軌道エネルギーは、低い方から順に、

$$\epsilon_1 = \bar{A} + - \quad (6.22)$$

$$\tilde{A}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \quad (6.23)$$

となる。

軌道エネルギーが ϵ_1 である分子軌道 \tilde{A}_1 を求めてみよう。(6.22) 式を (6.14) 式に代入すると、

$$C_2 = C_1 \quad (6.24)$$

であることが分かる。すなわち、

$$\frac{C_2}{C_1} = 1 \quad (6.25)$$

である。

ここで、分子軌道 \tilde{A} が規格化されているとしよう。この時、

$$C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad (6.26)$$

である。従って、

$$C_1; C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (6.27)$$

となる。

同様にすると、軌道エネルギーが ϵ_2 である分子軌道 \tilde{A}_2 については、

$$C_1; C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (6.28)$$

となる。

以上を整理すると、

$$\tilde{A}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \quad (6.29)$$

$$\tilde{A}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \quad (6.30)$$

\tilde{A}_1 と \tilde{A}_2 は、それぞれ N_2 分子の σ_g 軌道、 σ_u 軌道に相当する。

\tilde{A}_1 では原子軌道が同位相で重なることになる。このため、2つの原子の間の領域で波を強めあうような干渉が起こる。このような軌道は結合性軌道と呼ばれる。一方 \tilde{A}_2 では原子軌道が逆位相で重なり、原子間の領域では波を打ち消しあうような干渉がおきて節ができる。このような軌道を反結合性軌道と呼ぶ。

節は分子軌道の特徴づける上で重要である。節を定義する面（即ち電子密度が0になる面）は節面と呼ばれる。2原子分子の分子軌道において、分子軸を含む節面が存在しない分子軌道を σ 軌道、分子軸を含む節面が1つであるものを π 軌道、2つであるものを δ 軌道、という。

6.3 異核2原子分子の分子軌道

HF や CO のような異核2原子分子の分子軌道について考えよう。前節との違いは、2つの原子に局在化する原子軌道が同じものではないことである。従って、(6.14) 式は

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{C}_1 & \bar{C}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

のように修正しなくてはならない。ここで、

$$\begin{pmatrix} D & E \\ A_1 & A_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

$$\begin{pmatrix} D & E \\ A_2 & A_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

とした。

$\Phi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ とすると、(6.17) 式は

$$\begin{pmatrix} \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{C}_1 & \bar{C}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

となる。この方程式が自明でない解をもつためには、

$$\Delta = \frac{(\bar{A} - E)(\bar{C}_2 - E) - \bar{B}\bar{C}_1}{2} = 0 \quad (6.35)$$

となる。従って、

$$E = \frac{(\bar{A} + \bar{C}_2) \pm \sqrt{(\bar{A} - \bar{C}_2)^2 + 4\bar{B}\bar{C}_1}}{2} \quad (6.36)$$

これらの軌道エネルギーに対応する分子軌道においては、

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{\bar{B}}{\bar{A} - E} \quad (6.37)$$

となる関係が成立する。

具体的に考えるために、

$$\frac{C_2}{C_1} = i \quad (6.38)$$

であるとしよう。この場合、 $\psi_1 < \psi_2$ とすると、それぞれに対して

$$(C_1; C_2) = (1; 0.414) \quad (6.39)$$

$$(C_1; C_2) = (1; -2.414) \quad (6.40)$$

となる。ここでは分子軌道は規格化されていない。

分子軌道を規格化した場合には、

$$(C_1; C_2) = (0.924; 0.383) \quad (6.41)$$

$$(C_1; C_2) = (0.383; i \ 0.924) \quad (6.42)$$

となる。

この計算結果から、エネルギー的に安定な軌道においては \bar{A}_1 の寄与が大きく、相対的に不安定な軌道では \bar{A}_2 の寄与が大きいことが分かる。

このような展開係数の偏りは、電子が一方の原子に偏っていることを意味する。

$\phi > 0$ 、 $\bar{\phi} < 0$ とすると、これは分子軌道 \bar{A}_1 は A_1 を有する原子に、 \bar{A}_2 は A_2 を有する原子に偏ることになる。

$\phi > 0$ は $\phi_1 < \phi_2$ であることを意味しているので、この結果は、 \bar{A}_1 では軌道エネルギーの低い原子軌道 A_1 に電子が偏ることを意味する。逆に \bar{A}_2 は軌道エネルギーの高い原子軌道 A_2 に電子が偏ることになる。

今 2 つの原子から電子が一つずつ提供されて分子ができるとしよう。電子は軌道エネルギーの低い分子軌道から順に占有する。これを構成原理 (aufbaum) という。一方、電子はフェルミ粒子と呼ばれる粒子の一つであることから、Pauli の原理に従う。Pauli の原理とは、「2 つのフェルミ粒子は同一の量子力学的状態をとらない」ということを主張するものである。電子はスピン状態が異なれば別の状態にあるとみなしてよい。このため、分子においては 1 つの分子軌道あたり 2 つの電子が入ることになる。その結果、2 個の電子が分子軌道 \bar{A}_1 を占有すると、この軌道は \bar{A}_1 側に偏っているので、実質的に電子が \bar{A}_2 から \bar{A}_1 に流れでたような状況になる。

以上をまとめると、異核 2 原子分子においては 2 つの原子の原子軌道のエネルギー準位が異なるために、電子分布の偏りが生ずることになると言える。

興味深いことに、空軌道である \bar{A}_2 の電子分布は \bar{A}_1 と逆である。もしも 2 つの原子から 2 電子ずつ供給されるとすると、 \bar{A}_1 と \bar{A}_2 の両方に電子が入ることになるので電子分布に偏りは生じない。

分子軌道のエネルギー準位についてわかることを整理しよう。計算結果によれば、2 つの分子軌道のエネルギー準位の間隔は $\bar{\phi}$ の値が大きくなるほど大きくなる。つまり、2 つの原子間の相互作用が大きいほど間隔が大きくなる。ただし、 ϕ が $\bar{\phi}$ と比べて著しく大きければ、2 つの分子軌道エネルギーは元の原子軌道のエネルギーに等しくなる。

分子内での電子分布の偏りを検討することは、化学反応や分子の性質を理解する上で重要である。電子分布の偏りの尺度としてよく知られているのは電気陰性度である。

電気陰性度を数値化する方法としては、マリケンの方法とポーリングの方法の 2 つが知られている。マリケンの定義によれば、電気陰性度 \bar{A} は原子のイオン化エネルギー (IE) と電子付加エネルギー (EA) (電子親和力とも呼ばれる) によって

$$\bar{A} = \frac{IE + EA}{2} \quad (6.43)$$

と表わされる。ここで、N 電子系の分子のエネルギーを $E(N)$ とすると、IE と EA はそれぞれ

$$IE = E(N-1) - E(N) \quad (6.44)$$

$$EA = E(N) - E(N+1) \quad (6.45)$$

と表わせる。

イオン化が最高被占軌道 (HOMO: highest occupied molecular orbital) から起こり、電子付加が最低空軌道 (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) から起こるとすると、IE の近似値は $i^2 \epsilon_{\text{HOMO}}$ 、EA の近似値は $i^2 \epsilon_{\text{LUMO}}$ で与えられる。

従って、 \hat{A} は

$$\hat{A} = i \frac{\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}}{2} \quad (6.46)$$

となる。普通、電子は分子に束縛されているので、電子が詰まった軌道の軌道エネルギーは負の値になる。

普通 EA の値は IE の値よりも小さい。従って、 \hat{A} の値は主に IE に依存する。この時、

$$\hat{A} = \frac{\epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \quad (6.47)$$

と近似できる。すなわち、HOMO がエネルギー的に安定な原子ほど電気陰性度 \hat{A} は大きくなる。

6.4 様々な電子状態理論

化学研究の課題は分子を合成し、その反応性や物性を調べることである。この研究において、分子を設計し、観測された反応性や物性を理解するためには、分子構造と反応性や物性の相関を調べることが重要である。

化学反応、分子の物性の何れにおいても、分子の電子状態の変化がそれらを支配している。従って、現在の化学研究では、分子構造と反応性、物性の相関を電子状態に基づいて解析し、理解することが重要である。このため現在発表されている数多くの学術雑誌では、電子状態理論を応用した研究が多数報告されている。

電子状態理論は大きく分けて分子軌道の概念を用いた分子軌道法と電子相関法がある。電子相関とは、軌道近似で十分に考慮されていない電子間の相互作用を意味する。

分子軌道法の代表例はハートリー・フォック法である。ハートリー・フォック法は、その計算に必要な原子軌道を含む積分をどのように求めるかによって、経験的方法、半経験的方法、非経験的方法 (ab initio 法) の3つに分類される。

経験的分子軌道法の代表例は、ヒュッケル法である。半経験的方法としては、CNDO 法、MNDO 法、AM1 法、PM3 法、ZINDO 法などがある。半経験的分子軌道法では、実験値を用いることによって計算する原子軌道の積分の数を減らすことになる。このため、大きな分子にも応用できる。問題点は、実験値を用いることのできないあるいは用いた実験値では高い精度の結果が得られないことである。非経験的方法では原子軌道の積分を基底関数展開法によって完全に数学的に評価される。このため、これら3つのうちでもっとも汎用性が高い。

最近の論文では密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) が広く用いられている。この方法は通常の量子力学とは異なって、波動関数ではなく、密度関数を基礎に

した新しい理論である。DFT 法は波動関数を用いた理論ではないが、密度関数の計算のために軌道近似が用いられる。このため、ハートリー・フォック理論とよく似た計算理論となっている。

電子相関を考慮する方法としては、MP2 法、MP4 法、CASPT2 法、coupled-cluster 法などが開発されている。これらの計算には多くの計算時間や大きな計算資源（メモリやハードディスク）が必要となる。このため現在でも適用範囲が限られており、普通小さな分子を精度よく計算する際に用いられる。

DFT 法は軌道近似を採用するが電子相関を考慮できるよう様々な工夫がなされている。軌道という概念で解析できるというわかりやすさに加えて電子相関効果を考慮できることから、DFT 法は現在の電子状態研究において最も重要な計算理論であるといえることができる。

第7章 水素原子の電子状態

水素原子の電子状態について説明する。水素原子は1つの電子と1つの原子核からなるため、厳密に解くことができる。

He原子になると、厳密にシュレーディンガー方程式を解くことはできない。従って、原子の問題で唯一厳密に方程式の解を求めることができるのはこの水素原子の場合だけである。

有機化学や無機化学において、原子にs軌道、p軌道、d軌道、f軌道などがあると説明される。実は厳密にそう言えるのは水素原子の場合のみである。

7.1 シュレーディンガー方程式

いつものように、水素原子に対するシュレーディンガー方程式は、

$$\hat{H}^a = E^a \quad (7.1)$$

と書ける

水素原子において、原子核は静止した古典粒子であるとしよう。つまり、ここでは原子核の波動関数は考えないことにする。そうすると、原子核の運動エネルギーは考えなくてよい。従って、水素原子の電子に対するハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.2)$$

となる。ここで m は電子の質量、電子の位置座標は

$$\mathbf{r} = (x; y; z) \quad (7.3)$$

であり、

$$r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (7.4)$$

である。

さて、以下の導出を簡略化するために、原子単位を使うことにしよう。原子単位とは、水素原子のシュレーディンガー方程式において現れる物理定数が露わに現れないように、長さの単位を調節する単位系である。

原子単位系では、ハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{r} \quad (7.5)$$

と表わされる。

準備が整ったので、以下に水素原子の電子状態を求める手続きを進めよう。

7.2 極座標への移行

今解きたい方程式は3次元の方程式である。変数分離ができれば次元を低くすることができるので、解ける望みが出てくる。

変数分離を行うためには、複数の変数が関与する項が問題となる。この場合、クーロンポテンシャルの部分が問題になる。定義により、この項は $(x; y; z)$ 全てに依存する。しかし、 r というパラメーターを考えると、この項は1変数に依存する項である。従って、運動エネルギーに相当する演算子の部分をうまく変形できれば、変数分離ができる可能性がある。

以下のようにすれば、実際に変数分離は可能である。

まず、 $(x; y; z)$ で表わすデカルト座標から、極座標 $(r; \mu; \dot{A})$ に移行しよう。 $(x; y; z)$ は $(r; \mu; \dot{A})$ を用いて表わされる。

$$x = r \sin \mu \cos \dot{A} \quad (7.6)$$

$$y = r \sin \mu \sin \dot{A} \quad (7.7)$$

$$z = r \cos \dot{A} \quad (7.8)$$

$(r; \mu; \dot{A})$ を用いると、 r^2 は

$$r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \alpha^2 \quad (7.9)$$

となる。ここで、

$$\alpha^2 = \frac{1}{\sin^3 \mu} \frac{\partial^2}{\partial \dot{A}^2} + \frac{\cos \mu}{\sin \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \quad (7.10)$$

である。 α は μ と \dot{A} のみに依存する。

ここで、シュレーディンガー方程式の両辺に左から r^2 を掛けてみよう。そうすると、シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{1}{2} r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} + \alpha^2 = E r^2 \quad (7.11)$$

となる。左辺の $[\]$ をみると、 r に依存する項と μ と \dot{A} に依存する項に分かれている。従って、この微分方程式は変数分離を行うことができる。

ψ を

$$\psi = R(r)Y(\mu; \hat{A}) \quad (7.12)$$

と表わすことにしよう。そうすると、変数分離によって、 $R(r)$ に対する微分方程式

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} y^2 R(r) = ER(r) \quad (7.13)$$

と、 $Y(\mu; \hat{A})$ に対する微分方程式

$$\hat{\alpha}^2 Y(\mu; \hat{A}) = y^2 Y(\mu; \hat{A}) \quad (7.14)$$

が得られる。ここで、 y は定数である。

$R(r)$ は動径部分の波動関数、 $Y(\mu; \hat{A})$ は角度部分の波動関数と呼ばれる。

以上の議論から、 $Y(\mu; \hat{A})$ の方程式を解くことによって y^2 が求められ、その値 1 つ 1 つに対応して $R(r)$ に対する方程式を解くことができる。その結果、全体の波動関数 ψ と E が求められる。

7.3 $Y(\mu; \hat{A})$ に対する方程式

$Y(\mu; \hat{A})$ に対する微分方程式

$$\hat{\alpha}^2 Y(\mu; \hat{A}) = y^2 Y(\mu; \hat{A}) \quad (7.15)$$

について考えよう。

$$\hat{\alpha}^2 = -\frac{1}{\sin \mu} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} + \frac{\cos \mu}{\sin \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \quad (7.16)$$

である。 $\hat{\alpha}$ が角運動量演算子に相当す () 式の解 Y は球面調和関数と名前がつけられている特殊関数であり、 y^2 の値は

$$y^2 = l(l+1) \quad (7.17)$$

となることが知られている。つまり、

$$\hat{\alpha}^2 Y(\mu; \hat{A}) = l(l+1)Y(\mu; \hat{A}) \quad (7.18)$$

l は角運動量量子数と呼ばれる量子数であり、あとでてくる主量子数 n を用いて、次のように表わされる。

$$l = 0; 1; 2; \dots; (n-1) \quad (7.19)$$

である。

$$\begin{aligned}
 l &= 0 & : & \text{s 軌道} \\
 &= 1 & : & \text{p 軌道} \\
 &= 2 & : & \text{d 軌道} \\
 &= 3 & : & \text{f 軌道} \\
 &= 4 & : & \text{g 軌道}
 \end{aligned}$$

というように原子軌道の形と対応している。

つまり、それぞれの n に対して

$$\begin{aligned}
 n &= 1 & : & \text{s 軌道} \\
 &= 2 & : & \text{s 軌道、p 軌道} \\
 &= 3 & : & \text{s 軌道、p 軌道、d 軌道} \\
 &= 4 & : & \text{s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道} \\
 &= 5 & : & \text{s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道、g 軌道}
 \end{aligned}$$

のように原子軌道があらわれる。

後で磁気量子数 (m) という量子数がでてくる。 m は、

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \quad (7.20)$$

なる値をとる。つまり、1つの l に対して m は $2l+1$ 個の値をとる。

エネルギー E の値は m に依存しないことが分かっている。従って、1つの l に対してエネルギー E は $(2l+1)$ 重に縮退することになる。

それぞれの l について調べると、

$$\begin{aligned}
 l &= 0 & : & \text{縮退なし} \\
 &= 1 & : & \text{3重縮退} \\
 &= 2 & : & \text{5重縮退} \\
 &= 3 & : & \text{7重縮退} \\
 &= 4 & : & \text{9重縮退}
 \end{aligned}$$

ということになる。

さて、(7.18) 式について考えよう。この方程式は μ と \hat{A} に依存するが、やはり変数分離を行うことによって、 μ 、 \hat{A} それぞれに関する微分方程式を導くことができる。

変数分離が可能であることは、この式の両辺に左から $\sin^2 \mu$ を掛けることによって理解できる。実際に行ってみると、(7.18) 式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi + \cos \mu \sin \mu \frac{\partial}{\partial y} \psi + \sin^2 \mu \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi = y^2 \psi \quad (7.21)$$

となる。左辺の [] 内は A に依存する部分と、 μ に依存する部分の和となっている。このため、変数分離が可能である。

従って、Y を

$$Y(\mu; \hat{A}) = \mathbb{E}(\mu)^{\odot}(\hat{A}) \quad (7.22)$$

とすると、 μ 、 \dot{A} に対して

$$\hbar \frac{\cos \mu}{\sin \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{E} = y^2 \mathcal{E} \quad (7.23)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \Delta^2} \mathbb{C} = m \mathbb{C} \quad (7.24)$$

となる。

7.4 © に対する方程式

(7.24) 式は自由電子に対する方程式であるが、境界条件が異なる。© は周期関数であり、境界条件

$$\mathbb{C}(1/4) = \mathbb{C}(0) \quad (7.25)$$

を満たす。従って、

$$\mathbb{C}(\hat{A}) = \sin m\hat{A} \quad (7.26)$$

となる。ここで、

$$m = j; l; j; (l; j - 1); \dots; j; 1; 0; 1; \dots; (l; j - 1); l \quad (7.27)$$

である。

この m を磁気量子数と言う。

7.5 \mathbb{F} に対する方程式

£ は、

$$\frac{\hbar \cos \mu}{\sin \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{E} = y^2 \mathcal{E} \quad (7.28)$$

この方程式の解は、次の境界条件を満たさなければならない。

$$\underline{f}(2\frac{1}{4}) = \underline{f}(0) \quad (7.29)$$

この方程式の解は、ルジャンドル多項式であり、固有値は

$$v^2 = l(l+1) \quad (7.30)$$

となることが知られている。 ℓ を具体的に表わすと、

$$\ell_0(\mu) = 1 \quad (7.31)$$

$$\ell_1(\mu) = \cos \mu \quad (7.32)$$

$$\ell_2(\mu) = \frac{1}{2} (3 \cos \mu - 1) \quad (7.33)$$

となる。ここで、下付きの数字は l の値を表わしている。

球面調和関数 $Y(\mu; A)$ は (7.22) 式のように表わされた。これまでの議論から、 ℓ 、 m はそれぞれ角運動量量子数 l 、磁気量子数 m によって区別される。従って $Y(\mu; A)$ についても $Y(\mu; A)_l^m$ のように量子数で区別できる。

具体的に $Y(\mu; A)_l^m$ の関数形を書くと、次のようになる。

$$(\text{s 軌道}) \quad (7.34)$$

$$Y(\mu; A)_0^0 = 1 \quad (7.35)$$

$$(\text{p 軌道}) \quad (7.36)$$

$$Y(\mu; A)_1^0 = \cos \mu \quad (7.37)$$

$$Y(\mu; A)_1^1 = \sin \mu e^{iA} \quad (7.38)$$

$$Y(\mu; A)_1^{-1} = \sin \mu e^{-iA} \quad (7.39)$$

ただし、ここでは規格化因子は省略した。

7.6 $R(r)$ に対する微分方程式

動径部分の波動関数 $R(r)$ は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} R = ER \quad (7.40)$$

の解である。

この方程式を解析的に解くことが可能である。この解は、ラゲールの陪多項式 L で表わされる。

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-r/na_0} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (7.41)$$

ただし、ここでは規格化因子は省略した。

ラゲールの陪多項式の例は、次の通りである。

$$n=1; l=0: \quad L_1^1(x) = 1 \quad (7.42)$$

$$n=2; l=0: \quad L_2^1(x) = 1 - \frac{2}{a_0} x \quad (7.43)$$

$$n=2; l=1: \quad L_3^3(x) = -\frac{3}{a_0} x \quad (7.44)$$

エネルギーについては、

$$E_n = -\frac{1}{2a_0 n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (7.45)$$

MKSA 単位系で書くと

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi^2 a_0 n^2} \quad (7.46)$$

ここで、 a_0 はボーア半径を表わし、

$$a_0 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{me^2} \quad (7.47)$$

で与えられる。