

ゼロからの最速理解

量子化学

博士 (工学) 佐々木健夫

コロナ社

まえがき

物理化学は化学の基本である。物理化学の知識があればこそ、化学を単なる暗記科目ではない面白い科目として見ることができる。新現象の発見や新素材の開拓も、物理化学の理解があって初めてできることである。このテキストは、基礎的な化学から物質科学、さらには材料化学と呼ばれる広い領域の理解に必要となる、量子力学の入門から分子軌道法の基本的なところを身に付けることを目指して書かれたものである。敬遠されがちな物理化学の中でも「量子」関連は特にわかり難く、無味乾燥で、勉強時間を消費する苦痛な科目とされている。しかし、量子化学は熱力学とともに化学現象を理解するための基礎となる知識である。化学現象がどのように進むかは基本的に熱力学に従う。エネルギーはできる限り低くなるように、エントロピーはできる限り大きくなるように現象は進んでいく。そして、化学反応とは化学結合の組替えである。熱力学の原理に従うように化学結合の組替えが起こる。その化学結合とはそもそもなんなのか、化学結合の組替えとはつまりどういうことなのか、ということを知ってほしいのが量子化学である。

量子化学の理解のためには若干の数学や物理の知識が必要であるが、ポイントをつかめば全体の筋道はそれほど難解ではない。このテキストでは、高校数学、高校物理についての簡潔な解説を入れておいた。ただし、わからないことに遭遇したときはその都度、高校数学や物理の参考書を読んで理解することが大切である。慣れ親しんだ教科書を持つことが数学や物理の上達のコツである。同じ教科書を何回も何回も繰り返し読む。数学や物理の基本部分、さらに物理化学の勉強は語学の勉強と同じである。講義を聞くだけでは修得できない。何回も何回も自分で教科書を読んで、理解し覚えていく以外に修得の道はない。だんだんと基本知識が増えてくると、教科書（専門書）を読むことが楽しくなる。

本テキストは、量子化学の基本的事項を把握することを目的としており、詳しい事柄には触れていないので、必ずほかの量子化学の教科書も併せ読むべきである。特に問題集を購入して解いてみることを勧める。量子化学の先駆者であり 1954 年のノーベル化学賞受賞者である Linus Pauling（ライナス・ポーリング）は、大学院入学直前の夏休み（米国の新学期は 9 月から）に 500 題の物理化学の問題集を解いたそうである^{1)†}。そしてこれがのちの人生に大きな力を与えたと語っている。問題を解くことは、初めはなかなか気が向かないものであるが、問題を解くことで本当の理解が得られる。教科書を読んだだけでは、わかったような気になるだけである。

本書の執筆にあたり、査読、校正をしていただいた中裕美子博士、レバンコア博士、祝 実穂氏、小野真太郎氏に感謝します。

また、本書の出版についてご尽力いただいたコロナ社に深く感謝いたします。

2017 年 2 月

佐々木健夫

† 肩付き数字は、巻末の文献番号を表す。

目 次

1 章 量子論の誕生	
1.1 原子の構造	1
1.2 前期量子論の登場	5
1.3 古典力学	13
1.3.1 物体の運動	14
1.3.2 Newtonの運動方程式	16
1.3.3 重さと質量	19
1.3.4 作用・反作用の法則	19
1.3.5 運動量, エネルギー	20
1.3.6 円運動の物理	22
1.3.7 クーロンの法則	24
1.3.8 電 場	25
1.3.9 振 動 と 波	29
1.3.10 定常波の式	32
1.3.11 光	33
1.3.12 Young (ヤング) の実験	35
1.3.13 Bragg (ブラッグ) 反射 (回折)	36
1.3.14 次 元 解 析	38
1.4 Bohrの原子モデル	38
章 末 問 題	42
2 章 Schrödinger 方程式と量子力学の誕生	
2.1 光の波動性と粒子性	44
2.2 物質の波動性	46
2.3 Heisenbergの不確定性原理	49
2.4 Schrödinger 方程式	53

2.5 時間に依存する Schrödinger 方程式	58
章 末 問 題	63
3 章 量子力学の基本	
3.1 Schrödinger 方程式の作り方	65
3.2 量子力学の基本事項	68
3.2.1 演算子の交換関係	70
3.2.2 古典力学と量子力学の関係	77
3.2.3 原 子 単 位	78
章 末 問 題	79
4 章 「箱の中の粒子」モデル	
4.1 一次元の箱の中の粒子モデル	81
4.1.1 規格直交系の確認	86
4.1.2 波動関数の形	87
4.2 不確定性原理の確認	90
4.3 光 の 吸 収	91
4.4 節点, 節面について	95
4.5 三次元の箱の中の粒子モデル	97
4.6 有限の高さの壁で囲われたポテンシャル井戸とトンネル効果	99
章 末 問 題	104
5 章 振 動 と 回 転	
5.1 調和振動子モデル	107
5.2 振動運動の量子化	113
5.3 回転運動の量子化	116
5.4 平面上の回転運動における角運動量	117
5.5 三次元空間での回転運動	124
5.6 二原子分子のマイクロ波スペクトルと回転状態変化	127
章 末 問 題	129

6章 水素原子

6.1 水素原子の軌道	131
6.2 波動関数から求められる水素原子の半径	139
6.3 水素類似原子	141
章 末 問 題	141

7章 電子のスピンと量子状態

7.1 電 子	143
7.2 電子のスピン	145
7.3 区別できない粒子	148
7.4 スレーター行列式	149
7.5 量 子 状 態	152
章 末 問 題	155

8章 多電子系の扱いと近似計算

8.1 変 分 法	156
8.2 摂 動 法	158
8.2.1 段差のあるポテンシャル井戸	162
8.2.2 ヘリウム原子	163
8.3 より高度な近似法	166
章 末 問 題	170

9章 化学結合の基本

9.1 二原子分子の化学結合	171
9.2 水素分子イオンの分子軌道	173
章 末 問 題	182

10章 分子軌道法

10.1 変分法による分子軌道計算	183
10.2 Hückel 法による分子軌道計算	188

vi 目 次

10.2.1	アリルラジカルの分子軌道	192
10.2.2	電子密度の計算	200
10.2.3	結 合 次 数	202
10.2.4	ベンゼンの π 電子系の共鳴安定化効果	202
10.2.5	簡単な分子の構造予測	207
10.3	軌道の混成と原子価結合法	210
10.4	拡張 Hückel 法	213
10.5	Hartree-Fock-Roothaan 法	213
	章 末 問 題	215
11 章 位相軌道反応論		
11.1	フロンティア軌道論とウッドワードホフマン則	216
11.2	Diels-Alder 反応	218
11.3	フロンティア電子密度	223
	章 末 問 題	224
付 録 225		
A.1	本書で用いる記号・用語	225
A.2	数 学 ノ ー ト	227
参 考 文 献 237		
章末問題の解答 240		
索 引 251		

1 章

量子論の誕生

この章では、前期量子論が成立するまでの過程を概観する。量子力学は、一人の天才が作り上げたものではない。多くの発見や考察が積み上げられて成立していったものである。その歴史的な流れを知っておこう。また、量子力学を学んでいくために最低限必要な物理の知識についてもこの章に入れておいた。

1.1 原子の構造

原子とはなにか。いまでこそわれわれは、物質が分子や原子から構成されていることを知っている。しかし、このような考えが生まれたのはいったいいつであろうか。原子 (atom) の語源はギリシャ語の *ἀτομον* (アトモス) である。紀元前 5 世紀ごろに Leucippus (レオキッポス, ギリシャ, 生没年未詳) が考えたものを、彼の弟子であった Democritus (デモクリトス, ギリシャ, 紀元前 460 年ごろ～前 370 年ごろ) がまとめた概念で、「これ以上分割できないもの」の意味を持つ。しかし、この概念は Aristotles (アリストテレス, 紀元前 384 年～紀元前 322 年) によって否定されてしまう。その後は 18 世紀に John Dalton (ダルトン, 英国, 1766～1844 年) が化学的現象を説明するために原子説を導入するまで原子はかえりみられなかった。19 世紀になると Michael Faraday (ファラデー, 英国, 1791～1867 年) による電気分解についての考察や、1897 年の J.J. Thomson (トムソン, 英国, 1856～1940 年) による電子の発見により、究極の粒であるはずの原子にも内部構造があることが明白になった。

原子は電氣的に中性な粒子であるから、原子はプラスの電荷を持つ粒子とマ

2 1. 量子論の誕生

イナスの電荷を持つ電子からできているはずである。Thomson は、原子とは、プラスの電荷を持つ玉の中に電子が埋まっているものだと考えた (図 1.1)。これを Thomson のスイカ型原子モデル (図 (a)) (欧米では plums in a pudding model) という。これに対して、日本の長岡半太郎 (1865~1950 年, 東大教授) と Ernest Rutherford (ラザフォード, 英国, 1871~1937 年) は、プラスに帯電した原子核の周りを電子が回っているモデルを考えた。太陽系型原子モデル (図 (b), 土星型モデルともいう) である。

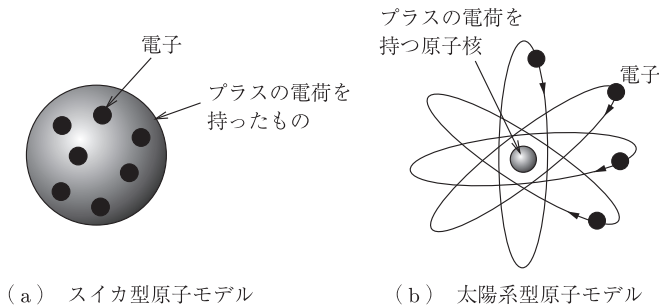
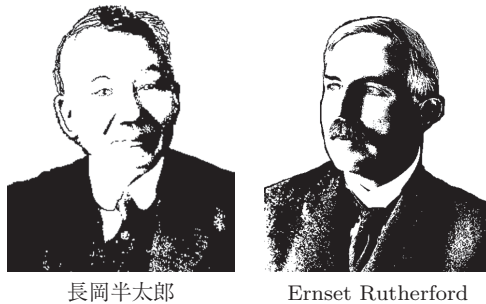


図 1.1 原子の構造として考えられたモデル



原子の構造がスイカ型なのか太陽系型なのかは、実験的に決着が付けられた。1909 年, Rutherford は、金箔 (厚さ約 0.0001 mm) に正の電荷を持つ α 線 (ヘリウムの原子核) を当てて、どのくらいの α 線が金箔を通り抜けるのかを調べた (図 1.2)。

すると、 α 線はまっすぐ通り抜けるものや跳ね返されるもののほかに、進行

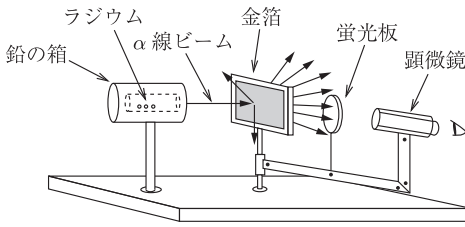


図 1.2 Rutherford の実験装置

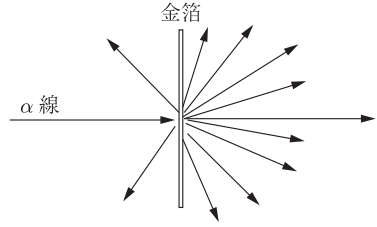
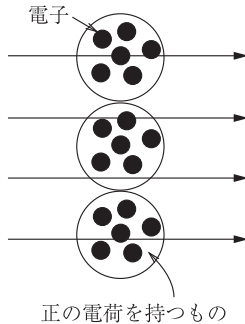


図 1.3 α 線は散乱された

方向を大きく曲げられたものが観測された (図 1.3)。この現象は、金原子が Thomson のようなスイカのような構造であったら起こらないはずである (図 1.4)。プラス電荷を持つ α 線の進行方向が曲げられるためには、原子中のプラス電荷が一点に集中している必要がある (図 1.5, 図 1.6)。つまり、原子の構造が太陽系型であることが実験的に明らかになったわけである。



正電荷と負電荷はすべての部分で打ち消しあっているので、 α 線に引力や斥力は働かず、まっすぐ透過できる。

図 1.4 スイカ型原子と α 線

しかし、太陽系型モデルは Rutherford の実験結果を正しく説明することができるが、重大な欠陥があった。電子は負の電荷を持ち、原子核は正の電荷を持つ。正の電荷と負の電荷の間には強力な引力が働く。したがって、正の電荷を持つ原子核の周りを負の電荷を持つ電子が取り巻くためには、電子は原子核の周りを回っていなければならない。回転運動によって遠心力を発生させ、それが原子核とのクーロン引力に釣り合うようにしなければ、電子は原子核に引き込まれて原子は潰れてしまう。しかし、円運動は時々刻々と速度ベクトルの向きが変わる運動であるから、加速度を持っている。したがって、原子核の周

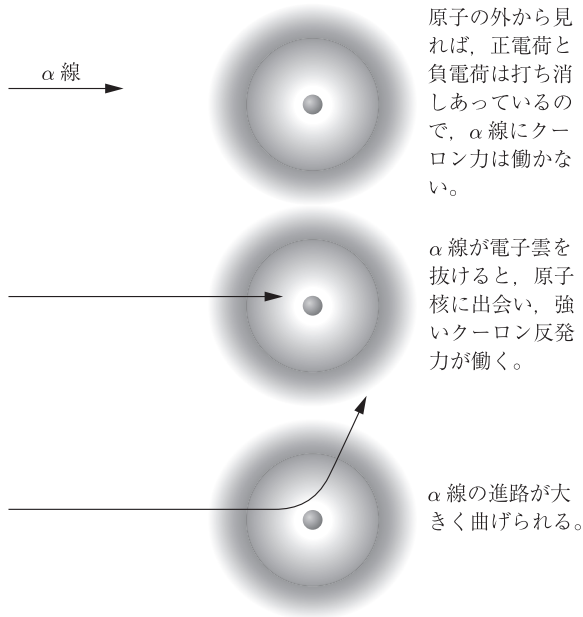


図 1.5 太陽系型原子と α 線

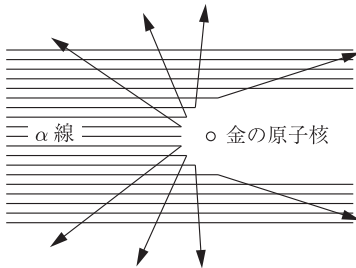
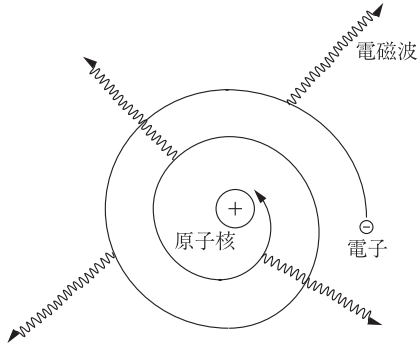


図 1.6 原子核による α 線の散乱

りを回る電子は、原子核によって作られる電場の中を加速度を持って運動する荷電粒子である。

それまでに知られていた物理法則に従って考えると、加速度を持ちながら電場の中で運動する電荷は電磁波を放射する（電波を出す）。電磁波を出せばエネルギーが失われるので、電子の運動エネルギーはだんだんと小さくなり、回転速度が遅くなって、原子核に吸い込まれてしまう（図 1.7）。つまり、このモデ



円運動する電子は電磁波を放出して
原子核とくっついてしまう！

図 1.7 原子は消滅？

ルでは、原子は安定に存在できない。電磁気学に従って計算すると、このような構造の原子は生まれてから 10^{-12} 秒で消滅してしまうので、この世界はそもそも存在できないという結論になる。原子中にプラス電荷を持つ核があり、その周りにプラス電荷と同じだけの電子が存在することはわかったが、それらがどのようにして原子を構成しているのかについては謎であった。

1.2 前期量子論の登場

19 世紀後半から 20 世紀の初めの間に、多くの不思議な現象が見つかった。普仏戦争（1870～1871 年、プロシア（現ドイツ）とフランスとの戦争）で、プロシアがナポレオン 3 世を破り、莫大な賠償金とアルザス・ロレーヌ地方をフランスからもらったことがきっかけとなった。アルザス・ロレーヌ地方からは、鉄鉱石が産出された。プロシアはこの莫大な賠償金と鉄鉱石を用い、鉄鋼業による国家経済の躍進をはかった。

鉄鋼業では、加熱した鉄の温度を知ることが必要である。鉄を加熱してゆくと、暗い赤色から明るい赤、そして黄色、明るい黄色と、温度の上昇にともなって色が変わる。この色から鉄の温度を知ることができないか、という研究が盛んになった。当時、物質が加熱されたときに出る光の色は、その物質が吸収する光の色と同じである、という考えが一般に受け入れられていた。例えば、ナトリウムの蒸気にプリズムで分けた太陽光線を当てると黄色い光が吸収され、

索引

【あ】	拡張 Hückel 法	213	結合性軌道	172, 179	
アリルラジカル	192	角度関数	134	ケットベクトル	154
【い】	確率密度	68, 87	原子価結合法	210	
位相	216	重なり積分	175	原子単位	78
位相軌道反応論	216	重ね合せの原理	71	【こ】	
一電子干渉	49, 62	可視光	94	交換関係	70
一電子近似	166	加法定理	229	交換積分	175
【う】		カロテン	94	光電効果	9
運動エネルギー	21	換算質量	112	黒体	6
運動方程式	16	干渉	33	古典量子論	12
運動量	20	【き】		コペンハーゲン派	42, 62
運動量保存則	20	規格化条件	67, 85	固有値	234
		規格直交系	73, 87	混成軌道	210
		輝線スペクトル	11	【さ】	
		基底状態	92	三角関数	228
		逆三角関数	229	【し】	
		共役複素数	228	紫外線	94
		境界条件	82	磁気量子数	136
		共鳴安定化	202	次元解析	38
		共役複素関数	67	指数関数	228
		共役複素数	67	質量中心	111
		行列力学	13	周期	24
		極限	230	周期的境界条件	122
		極座標	120, 135	主量子数	136
		【く】		振動関数	54
		空間量子化	126	振動数条件	39
		クーロン積分	175	振幅関数	54
		クーロンの法則	24	【す】	
		【け】		スイカ型原子モデル	2
		ケクレ構造	203	水素原子	39, 131
		結合次数	202		

[B]		[G]		Planck	8
Bohr	12, 40	Gerlach	145	Planck 定数	8
——の原子モデル	12	Goudsmit	146	[R]	
——の量子条件	38	[H]		Rayleigh-Ritz の変分法	157
——半径	39	Hartree-Fock-Roothaan 法		Rutherford	2
Born-Oppenheimer 近似	174		213	[S]	
Bragg 回折	36	Heisenberg	13, 49	SCF 法	168, 213
[C]		Hoffmann	217	Schrödinger	13, 53, 59
Compton	44	HOMO	216	——の猫	60
Compton 効果	45	Hund の規則	76	Schrödinger 方程式	
[D]		Hückel 法	189		53, 57, 65
Davisson	48	[L]		Sommerfeld	12
de Broglie	46	LCAO 法	172	Stern	145
Diels-Alder 反応	218	Legendre 陪関数	125	STM	103
Dirac	13, 152	LUMO	216	[T]	
[E]		[M]		Thomson	1, 143
Ehrenfest の定理	78	Millikan	144	[U]	
Einstein	9	Mulliken	212	Uhlenbeck	146
[F]		[N]		[W]	
Fermi 粒子	149	Newton	17	Wien	6
Feynman	153	[P]		Woodward	217
		Pauli の排他原理	75	[Y]	
		Pauling	210	Young の実験	35

— 著者略歴 —

1989年 東京理科大学理学部応用化学科卒業
1991年 東京工業大学総合理工学研究科修士課程修了
1994年 東京工業大学総合理工学研究科博士後期課程修了
博士（工学）
1994年 東北大学助手
1996年 大分大学講師
1998年 大分大学助教授
2000年 東京理科大学助教授
2007年 東京理科大学准教授
2010年 東京理科大学教授
現在に至る

ゼロからの最速理解 量子化学

How to Start Learning Quantum Chemistry from Scratch

© Takeo Sasaki 2017

2017年5月1日 初版第1刷発行



検印省略

著者 佐々木 健夫
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 三美印刷株式会社
製本所 有限会社 愛千製本所

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10
発行所 株式会社 コロナ社
CORONA PUBLISHING CO., LTD.
Tokyo Japan

振替 0014-8-14844・電話 (03)3941-3131(代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN978-4-339-06639-5 C3043 Printed in Japan

(森岡)



JCOPY <出版者著作権管理機構 委託出版物>

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構（電話 03-3513-6969, FAX 03-3513-6979, e-mail: info@jcopy.or.jp）の許諾を得てください。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めていません。落丁・乱丁はお取替えいたします。