

## (第6講) 量子論の基礎

教養教育研究院  
秋山 好嗣

154

### (本日の学習目標) 高校と大学の結合概念の違い

高校：軌道を同心円で表し、周期表や結合を議論する

閉殻構造

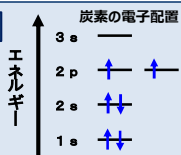


ヘリウム



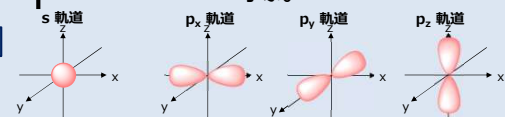
ネオン

軌道



大学：  
4つの量子数 ( $n, l, m, s$ ) を活用する。 $s, p, d$ などで軌道が区別され、かつ電子は、2つの電子が対になって安定化することを学ぶ。

電子雲



155

### 原子中の電子状態を記述できる理論

ボーアが考えた原子構造は電子と核の距離ならびに速度を同時に正確に求められることが前提で、このことは不確定性原理に反している



原子の中に存在する電子を波として表現する波動方程式が1925年に発表され、原子中の電子状態を記述する標準的な理論となっている

古典力学

量子力学

ニュートンの  
運動方程式



シュレディンガーの  
波動方程式

156

## シュレディンガーの波動方程式

- 量子力学の波を波動関数とよび、 $\Psi$  (プサイ) で表す
- 波動方程式は運動量、エネルギーなどに対応する演算子と波動関数との積がそれぞれの物理量と同じ波動関数の積となる

$$[\text{演算子}] \times \Psi(r, t) = [\text{物理量}] \times \Psi(r, t)$$

(位置  $r(x, y, z)$ , 時間  $t$  の波動関数)



シュレディンガーの波動方程式：

- 系のエネルギー  $E$  (物理量) の演算子を  $\hat{H}$  (ハミルトニアン) で表す

$$\hat{H}\Psi(r, t) = E\Psi(r, t)$$

※  $\hat{H}$  を波動関数  $\Psi(r, t)$  に作用させると  $\Psi(r, t)$  の  $E$  倍に等しい

157

## (参考) 粒子の波動方程式の解

1次元の箱の中の電子のエネルギー準位  $E_n$ ：

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2$$

波動関数  $\phi(x)_n$ ：

$$\phi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\phi(x) = 2Ai \sin kx = C \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (C: \text{定数})$$

※ 定数  $C$  は規格化条件によって決定できる



$x \leq 0$  または  $x \geq a$

$$\phi(x) = 0$$

$0 < x < a$

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

158

## (参考) 定常状態におけるエネルギー

- 原子内の電子のように狭い空間に閉じ込められた粒子は、その空間から十分に離れたところでは  $\phi(r)$  がゼロに収束しなければならない
- このような条件を満たす  $\phi$  を定常状態の波動方程式から求めるには、 $E$  が特定の値 (不連続な値) をとるときのみ可能である

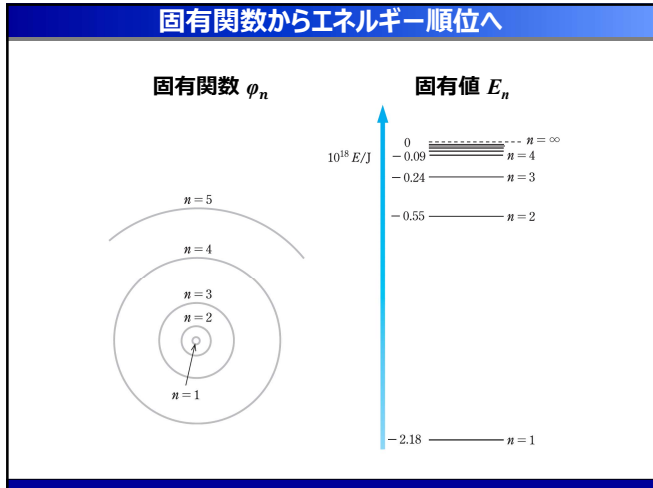
$$\hat{H}\phi = E\phi$$

- $E$  の特定の値を  $E_n$  ( $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ ) とすれば対応する解  $\phi$  は  $\phi_n$  ( $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n$ ) となり以下の方程式を満たす

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (\phi_n: \text{固有関数} \quad E_n: \text{固有値})$$

波動方程式からハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有値  $E_n$  と固有関数  $\phi_n$  を求めることができる

159



160

---

---

---

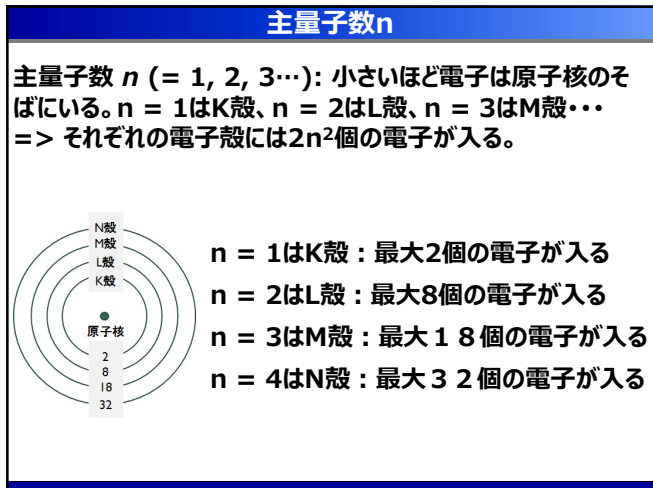
---

---

---

---

---



161

---

---

---

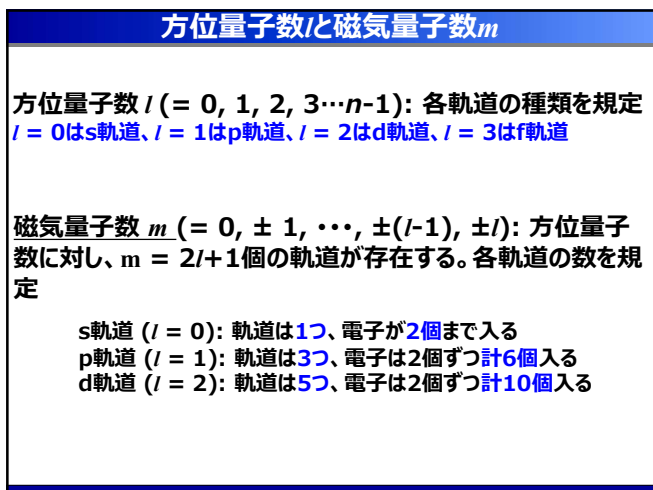
---

---

---

---

---



162

---

---

---

---

---

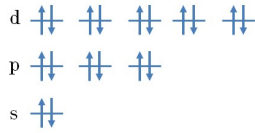
---

---

---

## スピン量子数 $s$

- スピン量子数  $s$  ( $= +1/2, -1/2$ ):  
 $\alpha$ スピン ( $\uparrow$ ),  $\beta$ スピン ( $\downarrow$ )  
 電子は、自転運動(スピン)しており、**右回り、左回り**がある。  
 1つの軌道に入る2個の電子は、必ず右回りと左回りのペアになる。



↓  
**パウリの排他原理**

163

## 4つの量子数のまとめ

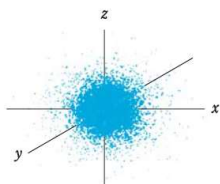
主量子数  $n$  ・ 方位量子数  $l$  ・ 磁気量子数  $m$  ・ スピン量子数  $s$

殻	軌道種	軌道数 ( $2l+1$ )						自転運動		
$n$	電子殻	$l$	軌道	$m$			$s$	収容し得る電子数		
1	K	0	1s	0			$\pm 1/2$	2		
2	L	0	2s	0			$\pm 1/2$	2		
		1	2p	-1	0	1	$\pm 1/2$	6		
3	M	0	3s	0			$\pm 1/2$	2		
		1	3p	-1	0	1	$\pm 1/2$	6		
		2	3d	-2	-1	0	1	2	$\pm 1/2$	10
4	N	0	4s	0			$\pm 1/2$	2		
		1	4p	-1	0	1	$\pm 1/2$	6		
		2	4d	-2	-1	0	1	2	$\pm 1/2$	10
		3	4f	-3	-2	-1	0	1	2	3

164

## 電子の存在確率

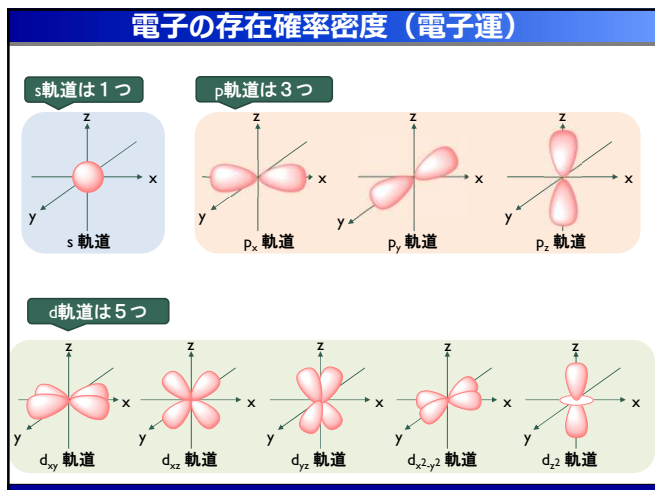
ハイゼンベルグの不確定性原理により、2つの量（位置と運動量 or エネルギーと時間など）を同時に決定することができない



化学では、電子のエネルギー状態から分子の構造安定性や反応性を考察する。エネルギー状態の正確性を高めるため、電子の位置に関する情報は曖昧なものになってしまう。

量子化学の世界では、電子の位置情報を正確には規定しないため、1個の電子が存在しうる位置を**存在確率**（確率密度）という言葉で表現する

165



166

---

---

---

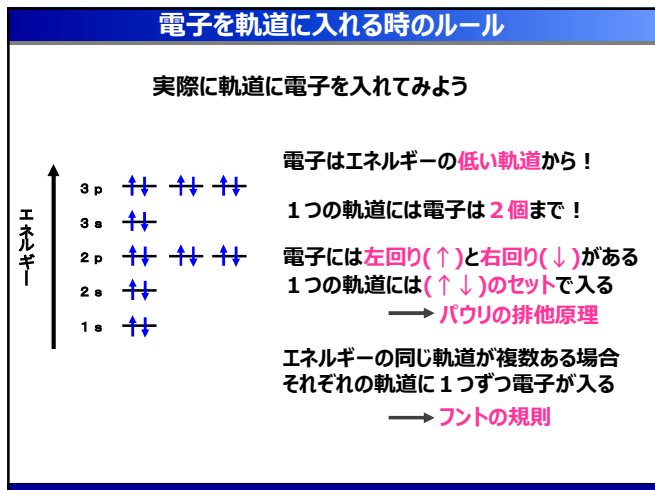
---

---

---

---

---



167

---

---

---

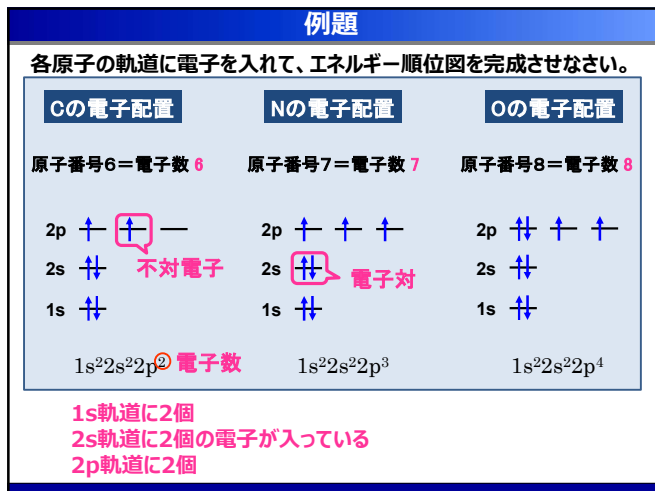
---

---

---

---

---



168

---

---

---

---

---

---

---

---

原子番号 1 ～ 10 の基底状態にある原子の電子配置		
元素記号	電子配置	
H	$1s^1$	s軌道:軌道数1つ、電子数計2個 p軌道:軌道数3つ、電子数計6個 d軌道:軌道数5つ、電子数計10個
He	$1s^2$	
Li	$1s^2 2s^1$	
Be	$1s^2 2s^2$	
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	
C	$1s^2 2s^2 2p^2 (2p_x^1 2p_y^1)$	
N	$1s^2 2s^2 2p^3 (2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4 (2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$	
F	$1s^2 2s^2 2p^5 (2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1)$	
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6 (2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2)$	

169

---

---

---

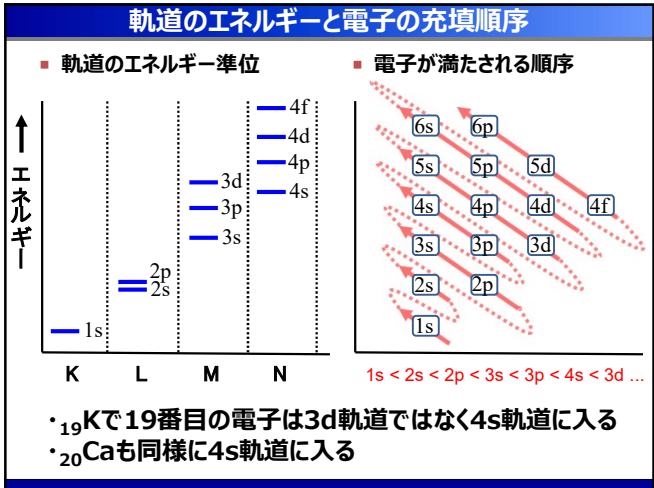
---

---

---

---

---



170

---

---

---

---

---

---

---

---

# 化学結合の種類

分子の形成では、原子の**最外殻電子軌道にある電子が重要！**

## 化学結合の種類

	結合名			
原子間結合	イオン結合			
	金属結合			
	共有結合	σ結合	一重結合	
			二重結合	
			三重結合	
			π結合	
分子間結合	配位結合			
	水素結合			
	ファンデルワールス結合			

171

---

---

---

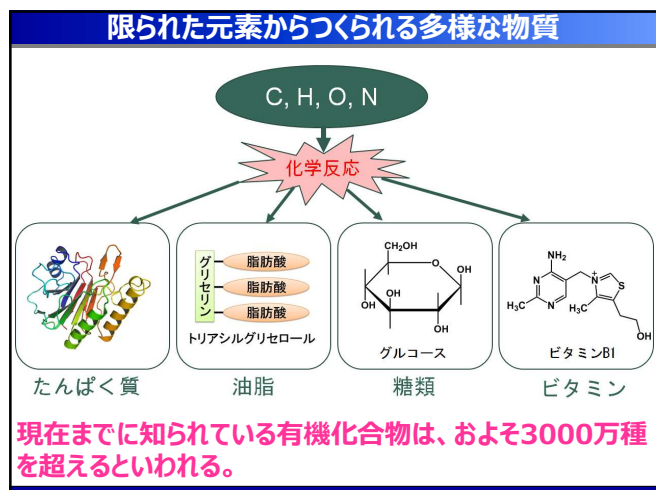
---

---

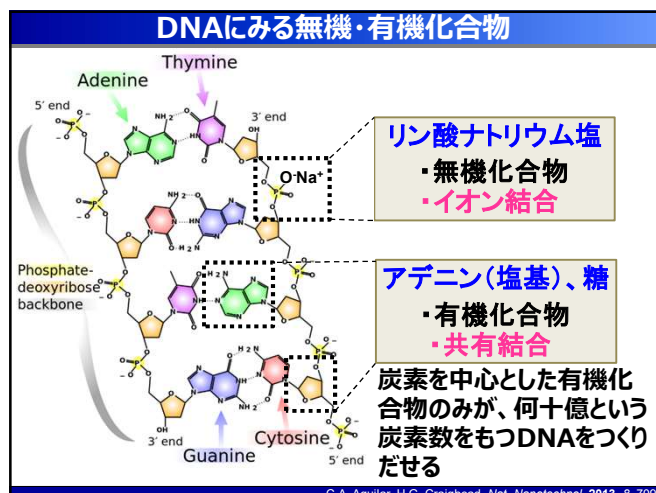
---

---

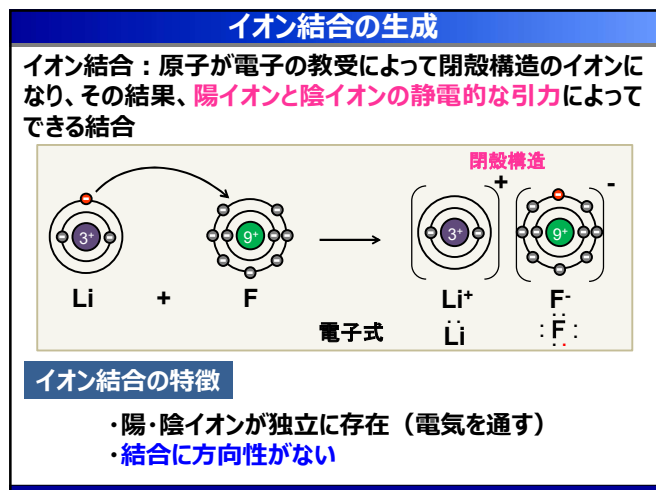
---



172



173



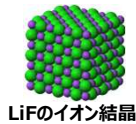
174

## イオン結晶とその特徴

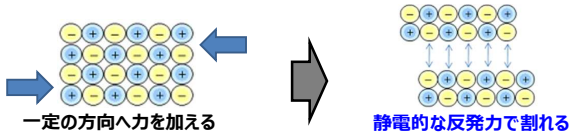
原子、分子、イオンなどの粒子が規則正しく並んでできた固体を結晶といい、イオン結合でできた結晶を**イオン結晶**という。

### イオン結晶の特徴

- 陽・陰イオンが静電的な相互作用で強く引き合うため融点が高い
- 結合力が大きいので一般的に硬いが特定の方向にもろく割れやすい



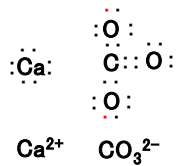
### なぜイオン結晶はもろいのか？



175

## 例題

炭酸カルシウムのカルシウムと炭酸イオンの電子式をそれぞれ記しなさい。また、炭酸カルシウムが使用されている製品を三つ挙げよ。



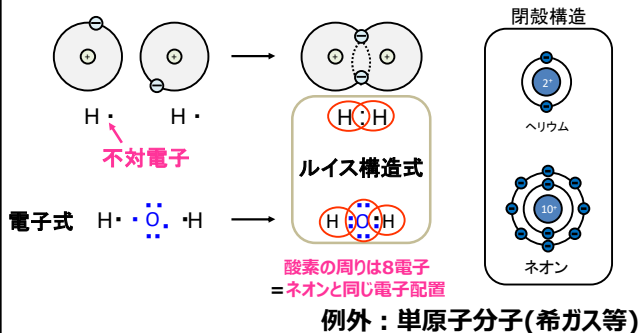
- 紙（填（てん）料）
  - 建築用シーリング剤
  - タイヤ（ゴム製品の補強充填剤）
  - プラスチック製品（塩化ビニル、PET）
- =>加工性、絶縁性、ガスバリア性、経済性の付与

176

## 電子式を用いた共有結合の概念

2つの原子が1個ずつの電子を出し合い、その2個の電子を2つの原子が共有することによって得られる

共有した電子を介して2つの原子核をつなぎ止める



177



## 電子式から分子軌道へ

ルイスの考えた共有結合

=> 電子がオクテットをつくと原子は安定化する。

次の目標

この理論がなぜ成り立つのか理解を深める。



分子軌道の概念の導入

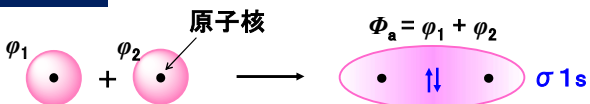
2つの原子が電子を共有するとエネルギーが下がる  
という共有結合の本質が理解できる。

178

## 軌道関数

2本の原子軌道 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ から2本の分子軌道 $\phi_a$ 、 $\phi_b$ が生じる

結合性軌道



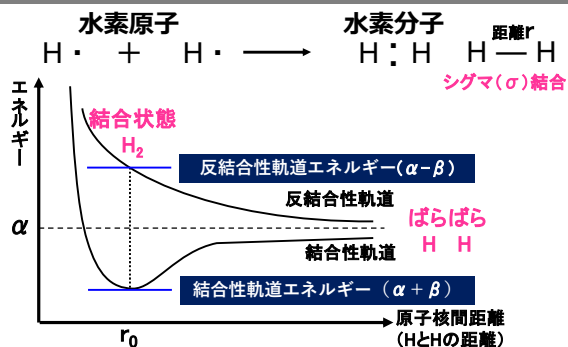
反結合性軌道



結合性軌道は、結合を生成するように働く  
一方、反結合性軌道は結合を切断するように働く

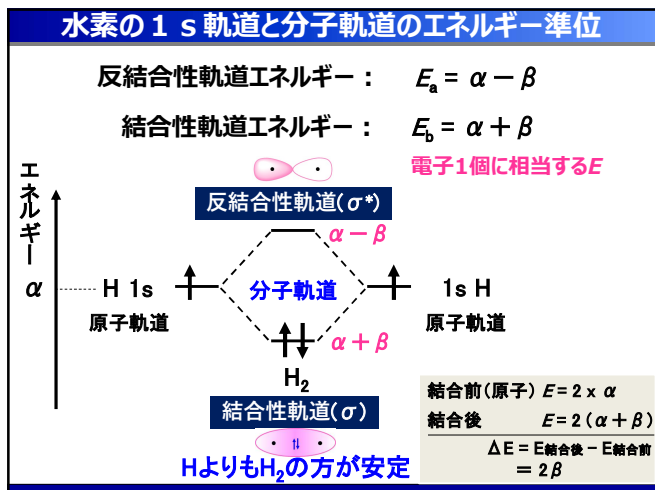
179

## 結合距離とエネルギー

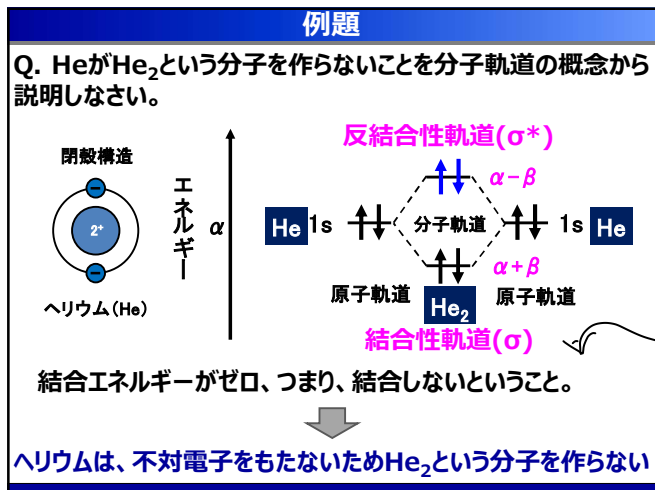


原子間距離が近づくにつれてエネルギーの低下する曲線とともに、  
反対にエネルギーの上昇する曲線が現れる  
=> 反結合性軌道 ( $\alpha - \beta$  のエネルギーをもつ)

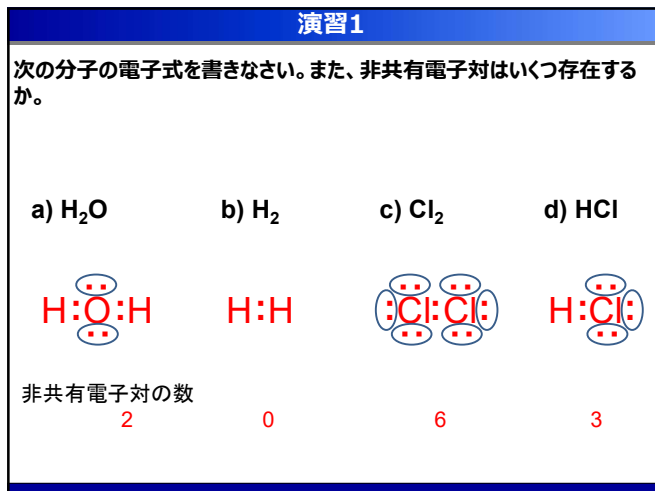
180



181



182



183

---

---

---

---

---

---

---

---

$\Delta E = E_{\text{後}} - E_{\text{前}}$

$= 2(\alpha - \beta) + 2(\alpha + \beta) - 4\alpha$

$= 0$

---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

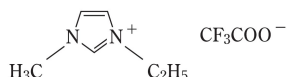
---

## 演習2

イオン性液体とは何か説明しなさい。

例)

融点が室温あるいは室温以下のイオン化合物のことをイオン性液体とよんでいる。一例として、塩化ナトリウムの融点は、801℃である。一方でイオン性液体である以下の化合物の融点は-14℃を示し、常温で液体となる。不燃性かつ低い蒸気圧から水、有機溶媒と異なる第3の溶媒として注目されている。



興味のある方は、下記サイト↓

[sigma-aldrich.com/chemicalsynthesis](http://sigma-aldrich.com/chemicalsynthesis)

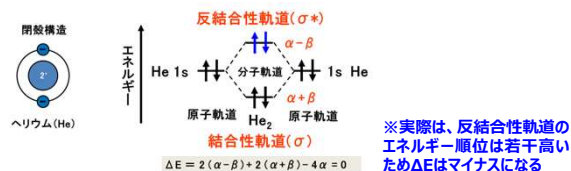
184

## 演習3

分子軌道のエネルギー図を使って、He<sub>2</sub>分子が存在しない理由を述べよ。

例)

He<sub>2</sub>という分子を仮定した場合、分子軌道のエネルギーは下図のようになる。反結合性軌道に電子2個が充填され、原子軌道と分子軌道のそれぞれに存在する電子がもつ総エネルギーの差 (ΔE) を計算するとゼロになる。よって、He<sub>2</sub>分子を形成してもエネルギー的に安定化しないことから、He<sub>2</sub>分子は存在しないといえる。



185

## 課題4

Q. HとH<sup>-</sup>からH<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンという分子を作れるかどうか分子軌道の概念から説明しなさい。また、結合エネルギーと結合距離についてH<sub>2</sub>分子と比較考察しなさい。

例)

H<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの分子軌道を下図に記す。原子軌道と分子軌道のそれぞれに存在する電子がもつ総エネルギーの差 (ΔE) を計算するとβとなり、分子を形成すると安定化できるので、H<sub>2</sub><sup>-</sup>という分子は存在すると予測できる。また、この安定化のエネルギー (β) は、H<sub>2</sub>分子の半分のエネルギー (2β) に相当するため結合は弱められ、結果として結合距離を伸長させる。このことから、H<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの結合距離は、水素よりも長くなると予想される。



186