

りょうしかがく 量子化学ポータル quantum chemistry portal

1 なぜ量子の見方をするのか quantum

このポータルの中心的な問いは、分子の性質を、電子の状態とエネルギーからどのように説明するかである。

化学では、結合の強さ、分子の形、吸収する光の波長、反応しやすい位置を知りたい。古典的な粒子の軌道だけで考えると、電子が原子核のまわりをどの経路で回るかを追跡しようとしてしまう。しかし、分子中の電子について安定に観測できるのは「どこに存在しやすいか」「どのエネルギーをもつか」「外部からの作用にどう応答するか」である。

したがって、量子化学では、電子を小さな球として追跡する代わりに、状態を表す数学的対象を置き、その状態から確率密度とエネルギーを取り出す。この見方により、化学の問いは次の形に変換される。

分子の条件 → Hamiltonian → 許される状態とエネルギー → 結合・構造・スペクトル

ここで重要なのは、波動関数を「電子そのもの」と見なさないことである。波動関数は、確率密度を生む状態の表現である。また、Schrodinger方程式は、ハミルトニアンが許す状態とエネルギーを選ぶ固有値問題である。

→ 講義 固有値と固有ベクトル [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/>

2 基礎部分の読み順 きそぶぶん よ じゆん

量子化学の基礎は、用語を並べて暗記するより、次の順序で読むと筋が通る。

- 量子化学の入口: なぜ電子を状態として扱うのか、観測量を演算子として扱うのかを確認する。
- 波動関数と確率解釈: 波動関数が確率密度を生む仕組み、規格化、期待値を確認する。
- 演算子と観測量: 測定できる量をHermitian演算子で表し、期待値と固有値へ接続する。
- Schrodinger方程式の基本: ハミルトニアンを演算子として置き、固有値問題としてエネルギーを得る。
- 粒子箱モデル: 境界条件が許される波を選び、エネルギーが離散化する最小例を計算する。

→ 講義 量子化学の入口 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学の入口-講義/>

→ 講義 波動関数と確率解釈 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/波動関数と確率解釈-講義/>

→ 講義 演算子と観測量 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/演算子と観測量-講義/>

→ 講義 シュレーディンガー方程式の基本 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/シュレーディンガー方程式の基本-講義/>

→ [講義](#) [粒子箱モデル](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/粒子箱モデル-講義/>

3 発展部分の読み順

基礎部分で波動関数、ハミルトニアン、境界条件を確認したら、次は原子と分子へ進む。

1. 水素原子と原子軌道: 三次元の波動関数、量子数、原子軌道を確認する。
2. 多電子問題とBorn-Oppenheimer近似: 水素原子から分子へ進むと何が難しくなるかを確認する。
3. 変分法と LCAO近似 : 正確に解けない分子の問題を、線形結合と固有値問題へ落とす。
4. 分子軌道法: 結合性軌道、反結合性軌道、結合次数で化学結合を読む。

→ [講義](#) [水素原子と原子軌道](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-講義/>

→ [講義](#) [多電子問題と Born-Oppenheimer 近似](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/多電子問題と Born-Oppenheimer 近似-講義/>

→ [講義](#) [変分法と LCAO 近似](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

→ [講義](#) [分子軌道法の入口](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/分子軌道法の入口-講義/>

4 直感的な全体像

直感的には、量子化学は「電子の置かれた条件が、許される波の形を選ぶ」という理論である。

分子を作ると、原子核の配置と電子間の反発により、電子が感じるポテンシャルエネルギーが決まる。この条件をまとめたものがハミルトニアンである。ハミルトニアンは、どの波動関数ならその分子の中で安定に成立するかを判定する。

弦の両端を固定すると、両端で節をもつ波だけが残る。同様に、分子中の電子も、境界条件、規格化、ハミルトニアンに合う状態だけが許される。この「許されるものだけが残る」という選別が、量子化の直感的な中身である。

5 厳密な全体像

厳密には、量子化学の基礎は次の対応で整理できる。

まず、状態を波動関数で表す。一次元の一粒子なら、位置を次の量として置く。

$$x [m; L]$$

波動関数は次のように確率密度を生む。

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2, \quad \rho(x) [m^{-1}; L^{-1}]$$

したがって、区間に存在する確率は次で与えられる。

$$\Pr(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx, \quad \Pr [1; 1]$$

次に、エネルギーを取り出すには、ハミルトニアンという演算子を作用させる。

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad E [J; ML^2T^{-2}]$$

この式は、線形代数の固有値問題と同じ構造である。違いは、有限次元の行列ではなく、関数に作用する微分演算子が現れる点である。

6 何が変わり、何が保存されるか

量子化学で混乱しやすいのは、波動関数、確率密度、エネルギーを同じものとして扱ってしまう点である。

次の区別を保つと、論理の流れが崩れにくい。

波動関数の全体位相を変えても、確率密度は保存される。なぜなら、絶対値二乗を取ると全体位相が消えるからである。

$$\psi \mapsto e^{i\theta}\psi \Rightarrow |e^{i\theta}\psi|^2 = |\psi|^2$$

規格化は、波動関数全体の大きさを変え、確率の総和を保存するための操作である。

$$\int |\psi|^2 dx = 1$$

境界条件を変えると、許される波動関数とエネルギーは変わる。一方、ハミルトニアンの固有値問題として解くという構造は保存される。

7 成立する仮定と限界

この基礎部分では、主に非相対論的な電子を扱う。光速に近い運動、強いスピン軌道相互作用、場の

生成消滅を含む効果は、この段階では扱わない。また、多電子分子では厳密解が一般に得られないため、

実際の量子化学計算ではBorn-Oppenheimer近似、軌道、基底関数、変分法などを導入する。

ただし、近似を導入しても、基礎の骨格は変わらない。状態を表し、演算子で観測量を取り出し、ハミルトニアンの固有値問題としてエネルギーを求める。この骨格が、後続の分子軌道法や計算化学へ接続する。

8 見分け方

量子化学の文章や問題を読むときは、まず何を求める問題かを分類する。

確率や電子密度を求めるなら、波動関数を絶対値二乗し、必要な領域で積分する。

$$\text{state representation} \rightarrow |\psi|^2 \rightarrow \text{probability density}$$

エネルギーを求めるなら、ハミルトニアンの固有値問題として読む。

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

量子化の理由を問われたら、境界条件、規格化可能性、単価性のいずれかが、連続的な候補を離散的な候補へ絞っていないかを確認する。

9 一言でいうと

量子化学の基礎は、電子を軌道上の粒として追う代わりに、状態を波動関数で表し、確率密度とエネルギーを演算子から取り出す見方である。基礎部分の主線は、波動関数、確率解釈、ハミルトニアン、固有値問題、境界条件である。分子へ進むと、この主線は原子軌道、LCAO近似、分子軌道として現れる。

10 演習リンク

→ [問題演習](#) [量子化学基本演習](#) [exercise](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学基本演習-問題演習/>

→ [問題演習](#) [量子化学標準演習](#) [exercise](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学標準演習-問題演習/>

11 関連リンク

→ [講義](#) [量子化学の入口](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学の入口-講義/>

→ [講義](#) [波動関数と確率解釈](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/波動関数と確率解釈-講義/>

→ [講義](#) [演算子と観測量](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/演算子と観測量-講義/>

→ [講義](#) [シュレーディンガー方程式の基本](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/シュレーディンガー方程式の基本-講義/>

→ [講義](#) [粒子箱モデル](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/粒子箱モデル-講義/>

→ [講義](#) [水素原子と原子軌道](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-講義/>

→ [講義](#) [多電子問題と Born-Oppenheimer 近似](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/多電子問題と Born-Oppenheimer 近似-講義/>

→ [講義](#) [変分法と LCAO 近似](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

→ [講義](#) [分子軌道法の入口](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/分子軌道法の入口-講義/>

→ [講義](#) **固有値と固有ベクトル** [lecture](#) [math](#) [linear-algebra](#)
<https://study.bem130.com/lecture/math/linear-algebra/固有値と固有ベクトル-講義/>