

講義予定

- 第1回 量子力学の基本原理解、水素原子、分子軌道法
- 第2回 ポリマーの分子軌道法、強結合近似その1
- 第3回 金属電子の自由近似、フェルミ分布
- 第4回 強結合近似その2、フェルミ面
- 第5回 輸送現象、半導体デバイス
- 第6回 磁性、電子相関
- 第7回 有機導体

一般に波動は $\phi(x, t) = \phi_0 e^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$ と表わされる。
 ただし $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$
 交流回路では、例えば $I(x, t) = I_0 e^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$ の実数部をとる。

$t=0$ での実数部は

$$I(x) = [\quad]$$

波の形

$x=0$ での実数部は

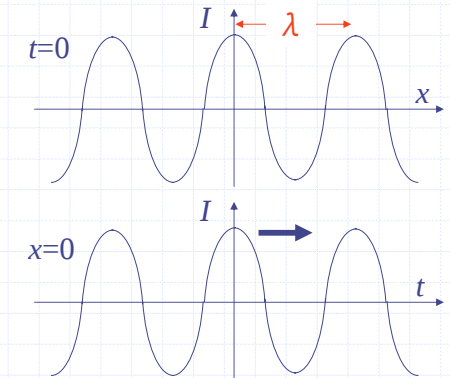
$$I(t) = [\quad]$$

のように振動する。

したがって位相=一定の部分は、(expの肩より)、速度

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = [\quad] \text{ で右方向に移動する。波数 } k=2\pi/\lambda、$$

角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ を使うと波の式は $\phi(x, t) = [\quad]$



量子力学の原理は粒子=波動の二重性を表わす次の2つの「公理」から導かれる。

(1) 振動数 ν の波動はエネルギー $E = h\nu (= \hbar\omega)$ の粒子性をもつ。

- (1) プランクの光粒子説 → 黒体放射の説明
- (2) 光電効果

(2) 運動量 p の粒子は波長 $\lambda = h/p$ の波動性をもつ。(ド・ブローイ波)

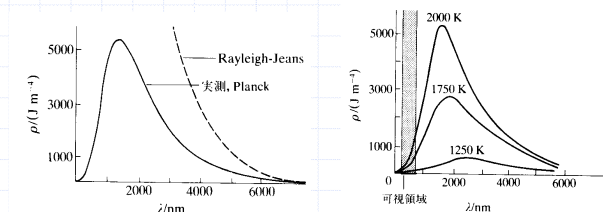
- (1) 電子線の回折
- (2) 水素原子の線スペクトル

これにより 粒子性(エネルギー、運動量)
 波動性(振動数、波長)の対応がつく。

黒体放射

振動数 ν の光は $E = h\nu$ の整数倍のエネルギーしかもたない。

→ エネルギー $E = h\nu$ の光子 → エネルギー $E = hc/\lambda$



光電効果

$$h\nu = \text{B.E.} + \text{K.E.}$$

$h\nu$

真空準位

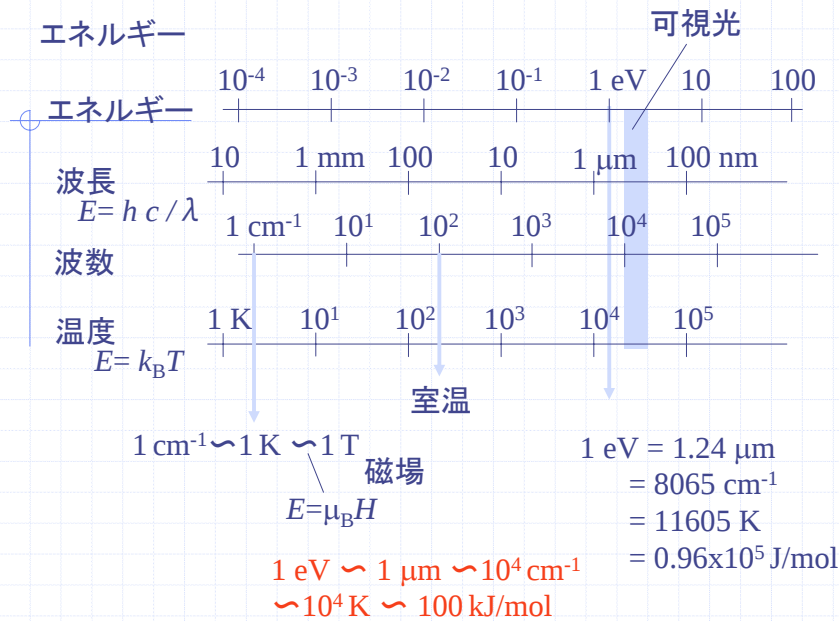
K.E.

B.E.

$h\nu$

仕事関数(金属)
 or イオン化エネルギー

強度



ド・ブローイ波の導出

光について $\lambda \nu = c$ (波長) × (振動数) = (光速)

$E = mc^2$ 特殊相対論のエネルギー

$E = h\nu$ プランクの式

これより $mc^2 = h\nu = hc/\lambda$ だから

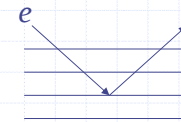
$$mc = \left[\right]$$

通常の粒子について $p = mv$ だから $mc \rightarrow p$ だとすると

$$p = \left[\right]$$

あるいは

$$\lambda = h/p \quad \text{ド・ブローイ波の式}$$



電子線回折

(運動)エネルギー = $eV = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2$ より

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{1.2265 \text{ nm}}{\sqrt{V(\text{V})}} \quad V=150 \text{ Vで} \quad 0.1 \text{ nmくらい}$$

水素原子

クーロン力

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} = \frac{p^2}{mr}$$

円周が波長の整数倍 $2\pi r = n\lambda$
ここで $\lambda = h/p$ を使うと:

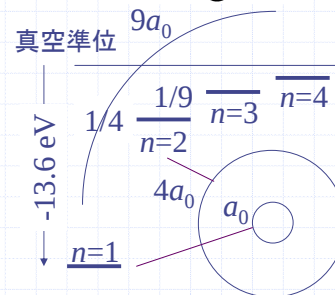
$$r = \left[\right] n^2 = a_0 n^2$$

a_0 : ボーア半径 0.529 Å

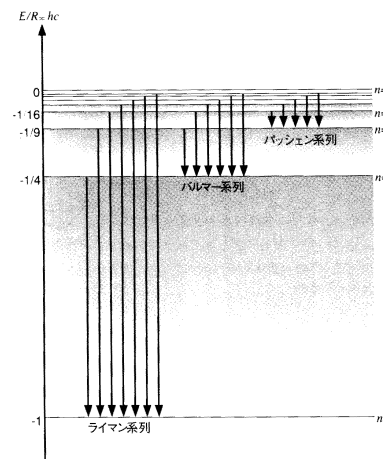
このとき

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0 h^2} \frac{1}{n^2}$$

$Rhc = -13.6 \text{ eV}$
リードベリ定数



水素原子の線スペクトル



$$E = -\frac{Rhc}{n^2}$$

n から m への遷移は

$$\Delta E = Rhc \left[\right]$$

あるいは

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \left[\right]$$

一般に波動は $\phi(x,t) = \phi_0 e^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$ と表わされるので、これを x で微分して

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{2\pi i}{\lambda} \phi \stackrel{\lambda = h/p}{=} \frac{i}{\hbar} p \phi \quad \therefore p \phi = \left[\quad \right] \quad (1)$$

同様に t で微分して

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -2\pi i \nu \phi \stackrel{E = h\nu}{=} -\frac{i}{\hbar} E \phi \quad \therefore E \phi = \left[\quad \right] \quad (2)$$

ϕ を x または t で微分して $\hbar/\pi$ (または $i\hbar$) をかけると p, E が求まる。
あるいは p, E を微分演算子

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

に置き換える式と見ることもできる。

特に(2)に $E = \frac{p^2}{2m} + V$ を入れて

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) \phi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \phi \quad (3)$$

E が時間によらず一定の時は $\phi(x,t) = \phi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ を(3)に入れて

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \phi = \left[\quad \right] \quad (4)$$

Schrödinger 方程式を得る。

(1), (2), (4) 式は [微分を含んだ演算子 M] $\phi = m\phi$ の形をしているので、 ϕ についての微分方程式である。
この微分方程式は特定の m について解 ϕ を持つので、そのときの m を固有値、対応する ϕ を固有関数という。

$V=0$ のとき(自由電子)

Schrödinger 方程式 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi = E \phi$ の解(固有関数)は $\phi(x) = e^{ikx}$

対応するエネルギー(固有値)は $E = \left[\quad \right]$

$\phi(x) = e^{ikx}$ は同時に $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} = p \phi$ の解(固有関数)にもなっ

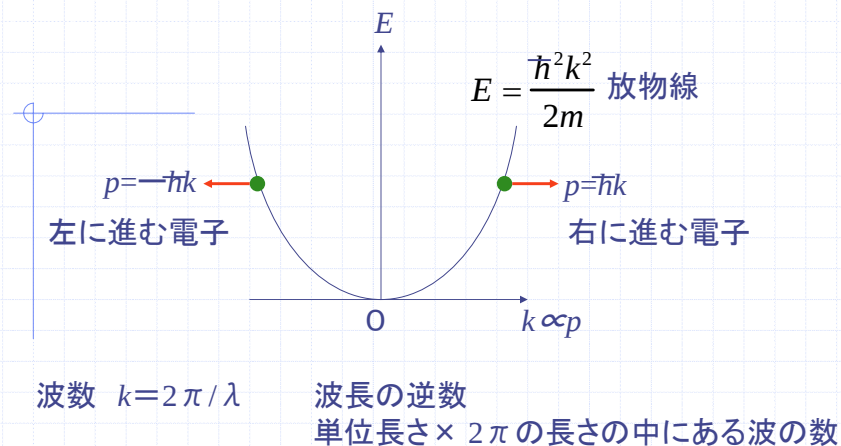
て、対応する固有値は $p = \left[\quad \right]$

つまり平面波 $\phi(x) = e^{ikx}$ は運動量 $p = \left[\quad \right]$

エネルギー $E = \left[\quad \right]$ を持つ状態である。

$\phi(x) = e^{-ikx}$ は運動量 $p = \left[\quad \right]$ エネルギー $E = \left[\quad \right]$

をもつので、反対(k マイナス)方向に進行する、運動量の絶対値、エネルギーの等しい波である。



水素(類似)原子

Schrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \phi = E \phi$$

でVがクーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ とすると

$$[\dots] = H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

極座標に変数変換($x, y, z \rightarrow (r, \theta, \phi)$)すると変数分離できて

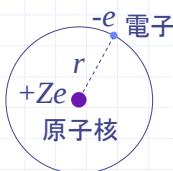
$$\phi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Radial part

Angular part

Radial partは次の微分方程式の解である。

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$



演習問題

$l=0$ のとき $R(r) = e^{-\zeta r}$ が

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

の解になっていることを示し、そのときの ζ と E を求めよ。

解 $R(r) = e^{-\zeta r}$ を上の微分方程式に入れると

$$\zeta^2 - \frac{2\zeta}{r} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right] = 0$$

$$1/r \text{の項が0になることより} \quad \zeta = \frac{Zme^2}{4\pi\hbar^2 \epsilon_0} = \frac{Z}{a_0} \quad \text{ボーア半径 } 0.529 \text{ \AA}$$

$$\text{これより} \quad E = -\frac{\hbar^2}{2m} \zeta^2 = -\frac{Z^2 me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -Z^2 R_h c$$

リードベリ定数
13.6 eV

$R(r) = r^l e^{-\zeta r}$ は l のときの解である。

他の $l=0$ の解は $\rho = 2\zeta r = \frac{2Z}{na_0} r$

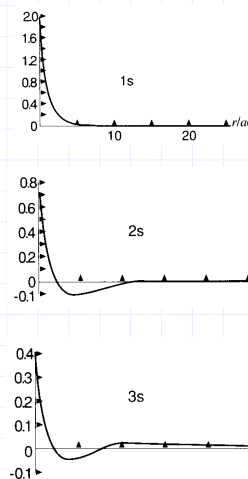
$$1s \quad R(r) \propto e^{-\rho/2}$$

$$2s \quad R(r) \propto (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$3s \quad R(r) \propto (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$$

ラゲールの陪多項式

1s, 2s, 3s, が直交するために入っている



1s, 2s, 3s軌道には半径方向にそれぞれ

$\left[\quad \right]$ 個、 $\left[\quad \right]$ 個、 $\left[\quad \right]$ 個

の節面があり、その節面の形は

$\left[\quad \right]$ である。

ラゲールの陪多項式は

1s, 2s, 3s, が直交するために入っているが、

実際の計算にはじゃまになる。分子軌道

計算のときの結合距離くらいでは関係ない

ので無視して $\phi \propto e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$ スレーター軌道

$\zeta = \frac{Z}{a_0}$ は Z が大きくなる程大きくなる(軌道の重なりは

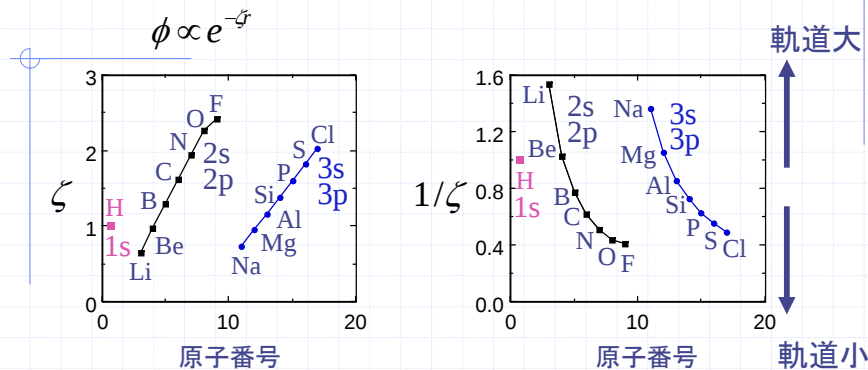
小さくなる)が実際には他の電子がある。

「一番外側の電子」に注目すれば、ほかの電子が常に内側にあれば $Z-1$ 個の一電荷が核の $+Z$ 電荷を遮蔽して $Z=1$ しか感じないことになるが、「常に内側」にはないため遮蔽は不完全で、実際の実効的 Z^* は $1 < Z^* < Z$ である。

したがって次ページのように ζ の大きさは(不等号を書け)

$C \left[\quad \right] N \left[\quad \right] 0$ である。

スレーター(Slater)軌道の広がり



遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほど

原子軌道は〔 〕なる。

共有結合距離なども周期表の右に行くほど〔 〕なる。

Angular part $\phi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$

Φ の部分 $-\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = \mu \Phi$ の解は $\Phi_m(\phi) \propto e^{im\phi}$ $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$
 $\mu = \hbar m$ z まわりの角運動量

Θ の部分 $\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + [l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta}] \Theta = 0$

演習問題 $\Theta_{10}(\theta) = \cos \theta$ が上の式の解になっていることを確認せよ。

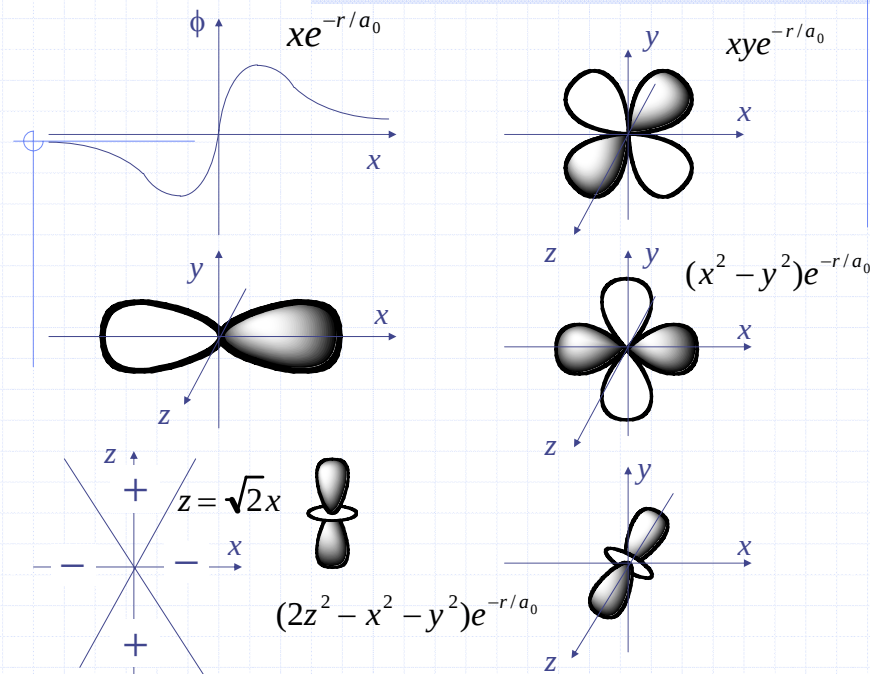
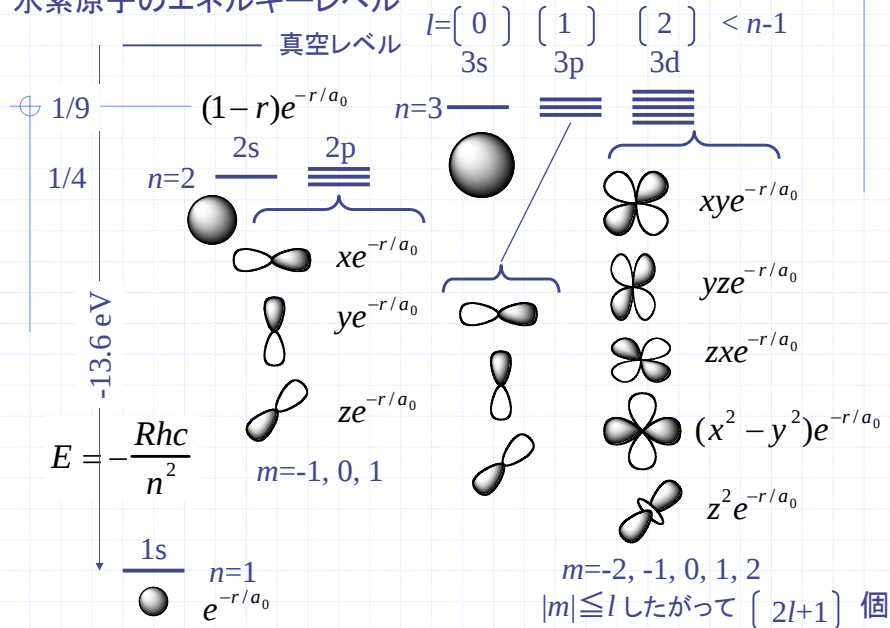
$l=1, m=0$ を入れると

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + 2 \cos \theta = 0$$

$$-\frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\sin \theta} + 2 \cos \theta = 0$$

このとき $\phi = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \propto r e^{-r/a_0} \cos \theta \propto z e^{-r/a_0}$

水素原子のエネルギーレベル

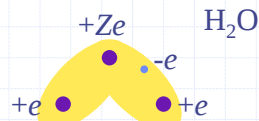


分子軌道法

(1) 1電子Schrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n}{r_n} \right] \phi = E \phi$$

核を配置しておいてそこに1個の電子をほうりこむ



(2) LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

$$\phi = \sum_i^N c_i \chi_i$$

N : 原子軌道の総数

(3) $E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$ でエネルギー極小 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i=1 \sim N$

(4) 永年方程式 $N \times N$ 次

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} & 0 & \dots \\ \beta_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} & \dots \\ 0 & \beta_{32} & \alpha_{33} - E & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

非対角項: AO間の共鳴積分 $\beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$

対角項: i 番目 AO のエネルギーレベル $\alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$

(5) E の N 次方程式

(6) N 個のエネルギーレベル E (固有値)

c_i の連立方程式

(7) N 組の c_i (固有関数) = 分子軌道

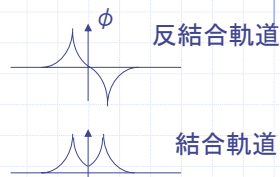
水素分子の場合

(2) LCAO-MO $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

(4) 永年方程式 $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$

(6) $\alpha - \beta$ $\phi = \chi_A - \chi_B$

$\alpha + \beta$ $\phi = \chi_A + \chi_B$



したがって共有結合による安定化は

$$2(\alpha + \beta) - 2\alpha = \left[\right]$$

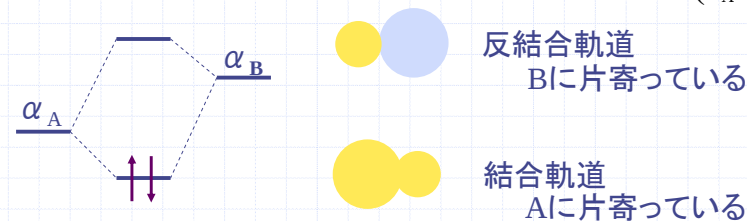
である。

極性結合の場合

(2) LCAO-MO $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

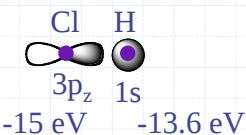
(4) 永年方程式 $\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$

(6) $E = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \rightarrow \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{|\alpha_A - \alpha_B|}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right)$

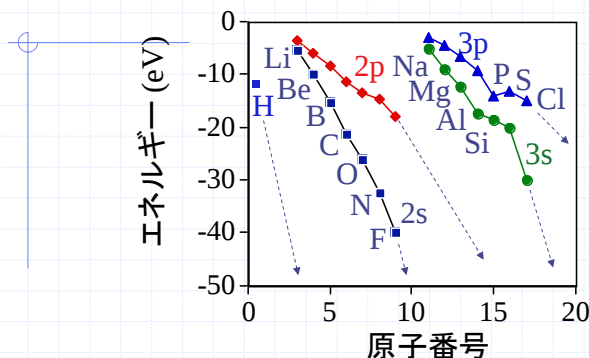


α_A の大きい原子
→ 電氣的に陰性な原子

$\text{Cl}^{\delta-} \text{H}^{\delta+}$



原子軌道のエネルギー α_A =イオン化エネルギー



$$E \propto -\frac{1}{Z^2}$$

遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほど
イオン化エネルギーは [] (原子軌道は []) なる。
周期表の右に行くほど電氣的に陰性になる。

二原子分子 N_2 など

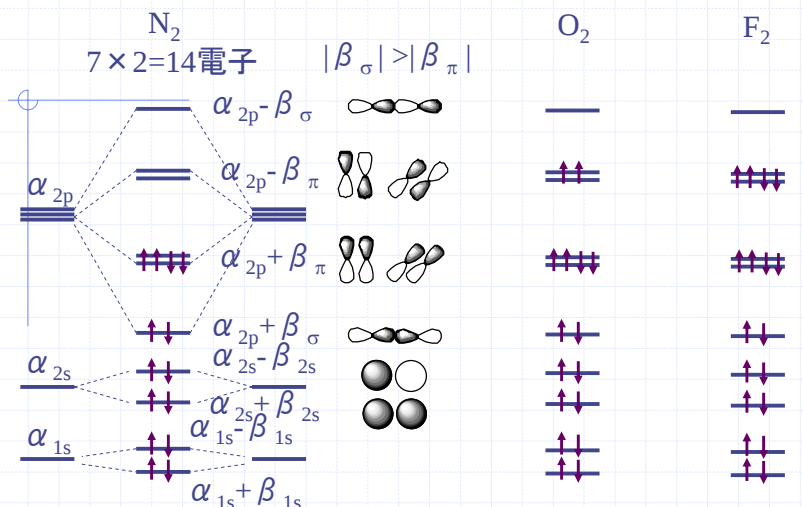
$$N \ 1s + 2s + 2p \times 3 \rightarrow 5AO \times 2 = 10 \text{ 原子軌道}$$

$$\phi = c_1\chi_{1s}^A + c_2\chi_{1s}^B + c_3\chi_{2s}^A + c_4\chi_{2s}^B + c_5\chi_{2p_z}^A + c_6\chi_{2p_z}^B + c_7\chi_{2p_y}^A + c_8\chi_{2p_y}^B + c_9\chi_{2p_x}^A + c_{10}\chi_{2p_x}^B$$

1s		2s		2p _z		2p _y		2p _x	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
$\alpha_{1s} - E$	β_{1s}								
β_{1s}	$\alpha_{1s} - E$								
		$\alpha_{2s} - E$	β_{2s}						
		β_{2s}	$\alpha_{2s} - E$						
				$\alpha_{2p} - E$	β_{σ}	0	0	0	0
				β_{σ}	$\alpha_{2p} - E$	0	0	0	0
				0	0	$\alpha_{2p} - E$	β_{π}	0	0
				0	0	β_{π}	$\alpha_{2p} - E$	0	0
				0	0	0	0	$\alpha_{2p} - E$	β_{π}
				0	0	0	0	β_{π}	$\alpha_{2p} - E$

直交

電子はどのように入るか



π 電子系 Hückel 法

(1) σ 軌道と π 軌道は直交するので π 軌道のみ考えることができる。

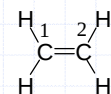
$$\begin{vmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \pi \end{vmatrix} = 0$$

この部分のみ考える。

(2) 隣接した C=C 間の共鳴積分 β のみ考え、他は 0。

(3) 重なり積分はすべて $S=0$ とする。

例 エチレン



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\alpha - \beta \quad \phi = \chi_A - \chi_B$$

$$\alpha + \beta \quad \uparrow\downarrow \quad \phi = \chi_A + \chi_B$$

結合エネルギーを計算せよ。

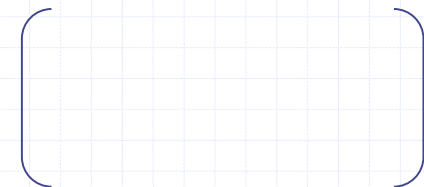
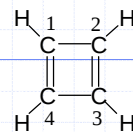
$$2(\alpha + \beta) - 2\alpha = []$$



複雑なπ電子系のHückel法

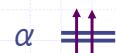
- (1) π電子のあるCに番号を付ける。全部で N 個とする。
- (2) $N \times N$ の行列式を書き、対角項はすべて $\alpha - E$ とする。
- (3) 非対角項は、 i 番目と j 番目の炭素間に結合があれば β なければ0。
- (4) $| \text{行列式} | = 0$ は E の N 次方程式になっているので、これを解いて N 個のエネルギーレベルを求める。
- (5) 下から順に電子を入れていく。中性なら
(電子数)=(炭素数)

シクロブタジエンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \quad \text{—}$$



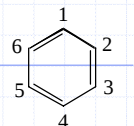
$$\alpha + 2\beta \quad \text{=}$$

結合エネルギーを
計算せよ。

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

二重結合2個分 $2 \times 2\beta = 4\beta$ よりも得をしていない。

ベンゼンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \quad \text{—}$$

$$\alpha - \beta \quad \text{=}$$

$$\alpha + \beta \quad \text{=}$$

$$\alpha + 2\beta \quad \text{=}$$

結合エネルギーを計算せよ。

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha - \beta) - 6\alpha = 0$$

二重結合3個分 $3 \times 2\beta = 6\beta$ よりも2β
得をしている(非局在化エネルギー)。

環の炭素数が $4n+2$ 非局在 芳香族
 $4n$ 非局在なし

(Hückel則)