

[資 料]

大学初年次の化学における量子化学の学びと数学の関係に関する一考察

田中 雄二^{1, 2, 3)}

Introduction to Quantum Chemistry for First-Year Students without Learning Advanced Mathematics —Relationship between University Chemistry and High School Mathematics—

Yuji TANAKA^{1, 2, 3)}

Abstract

Chemistry at university makes extensive use of advanced mathematics such as partial differentiation. This paper suggests how students who have not studied advanced mathematics should refer to the areas of high school mathematics that they have already learned in order to understand mathematical formulas.

KEY WORDS : Quantum Chemistry, Polar Coordinate, Partial Differential, Jacobian, Matrix and Determinant

1) 九州共立大学スポーツ学部
2) 九州共立大学共通教育センター
3) 九州共立大学附属図書

1) Faculty of Sports Science, Kyushu Kyoritsu University
2) Career and General Education Center, Kyushu
Kyoritsu University
3) Kyushu Kyoritsu University Library

1. はじめに

大学初年次に学ぶ「化学」では、量子化学の領域を取り扱うことが多い。また、化学系学科では物理化学の学問領域のひとつとして量子化学を学ぶ。量子化学の講義内容において電子の存在位置やその速度を学ぶ際に、電子軌道を取り扱う。電子軌道とは何かを学ぶときに登場する Bohr の理論では、水素原子中の電子は原子核周りで円運動という形で電子の周回軌道を考え、原子核－電子間の物理的相互作用を示す関係式中の変数は原子核－電子間の距離 r のみに依存する、となっている。円運動中の電子の速度 v も変数であるが、Bohr の量子仮説により変数を消去するため、電子が持つポテンシャルエネルギー・運動エネルギー・全エネルギーは r のみの変数となり、その変数 r も静電引力と遠心力の関係式から自然数 n を変数とする式に落とし込まれる。この式変形・式誘導が不得手である学生も少なからず存在するが、一通り導けるような訓練は可能である。手作業を好まない学生たちは「数式丸暗記」にチャレンジしようとして苦労したり、苦手意識を持ったりする。数式変形の一例を示すと次のようになる。

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

$$mrv = \frac{nh}{2\pi} \quad (2)$$

であるから、(1) および (2) から

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2 \quad (1)'$$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (2)'$$

となり、(2)' を (1)' に代入することで

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = m \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 \quad (1)''$$

が得られる。これを変形していくことで

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mr} \quad (3)$$

となり、これから

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2} \quad (4)$$

となるので、距離 r を示す式が導かれる。

同様な流れで水素原子中の電子の全エネルギー E_T やリュードベリ一定数 R_H など導かれてくる。前期量子論を学ぶ流れの中でポイントとなる部分は、高等学校理科（物理）の「力学：万有引力」「電磁気学：静電気」「原子物理：原子と原子核」のところで学びが土台となる。また、電磁波とは何か・光や電子の二重性・光電効果・コンプトン散乱も高等学校物理での導入があるため、前期量子論は比較的講義展開が行いやすい。

そこから話が進み、電子の存在確率についての領域に入ると、電子の存在し得る空間を考えることになり、その中で直交座標系と極座標系の相互関係（変数変換）について学ぶ流れになる。直交座標系の (x, y, z) 座標から極座標系の (r, θ, ϕ) 座標への変換はつぎのようになる。

$$x = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi \quad (5)$$

$$y = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi \quad (6)$$

$$z = r \cdot \cos \theta \quad (7)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (8)$$

直交座標から極座標への変換については高等学校数学Ⅲの「式と曲線：媒介変数表示と極座標」のところで二次元（ x - y 平面）を（ r , θ ）で表示することを学んでいるので、三次元空間への発展として上記（5）～（7）の導入がなされる。（8）については中学校数学の範囲になる。直交座標と極座標の関係は図1のように示される。また、存在確率の説明には球体の体積素片が用いられ、体積素片の極座標表示では弧度法における角度と円弧長の関係を理解しておかなければならない。角度については数学Ⅰ「図形と計量：三角比」および数学Ⅱ「三角関数」で、弧度法は数学Ⅱ「三角関数：角の拡張」のところで学ぶ。体積素片は $d\tau$ で示される。この $d\tau$ は、直交座標系では $dx \cdot dy \cdot dz$ であるが、極座標系では $r^2 \sin \theta d\theta \cdot d\phi \cdot dr$ が登場する。直交座標系における体積素片 $dx \cdot dy \cdot dz$ は直方体なので、小学校算数と同等の扱いとなり、一目瞭然である。それに対して極座標系における体積素片は円弧と直線で囲まれた立体が疑似的な直方体として取り扱われる（図2-a）。その微小変化（辺長）の変換は、図2-b のように体積素片を x 軸付近に持っていくと、

$$\begin{aligned} dx &\rightarrow dr \\ dy &\rightarrow r \sin \theta d\phi \\ dz &\rightarrow r d\theta \end{aligned}$$

あるいは図2-c のように体積素片を y 軸付近に持っていくと、

$$\begin{aligned} dx &\rightarrow r \sin \theta d\phi \\ dy &\rightarrow dr \\ dz &\rightarrow r d\theta \end{aligned}$$

または図2-d のように体積素片を z 軸付近に持っていくと、

$$\begin{aligned} dx &\rightarrow r \sin \theta d\phi \\ dy &\rightarrow r d\theta \\ dz &\rightarrow dr \end{aligned}$$

となるので、 $dx \cdot dy \cdot dz \rightarrow r^2 \sin \theta d\theta \cdot d\phi \cdot dr$ と示される。

この変数変換が $dx \cdot dy \cdot dz \rightarrow d\theta \cdot d\phi \cdot dr$ とはならず $(r^2 \sin \theta)$ が加わるということが伝わり辛いケースに遭遇することがある。図2を見れば一目瞭然であると言いたい部分もあるが、極座標変換の際に距離 r を示す線を x - y 平面に投影する（ $r \rightarrow r \cdot \sin \theta$ ）、あるいは z 軸に投影する（ $r \rightarrow r \cdot \cos \theta$ ）ということを掴むのに苦労しているものと思われる。

デカルト座標系から極座標系への変数変換を行っているということは、数式変換という形で捉えることもできる。立体的な認知が難しくても、平面座標の認知ができる、即ち数学Ⅲの極座標表示が理解できているならば、空間を「平面×平面」として理解できるようになれば良いとも考えられる。球座標系における体積素片 $d\tau$ についての導きが容易になるようにする手段として、いくつかの手法を示す。その流れの中で、高等数学を学んでいない段階における「複数媒介変数表示⇒偏微分⇒行列式の計算」という流れ流れの導入についても示していく。

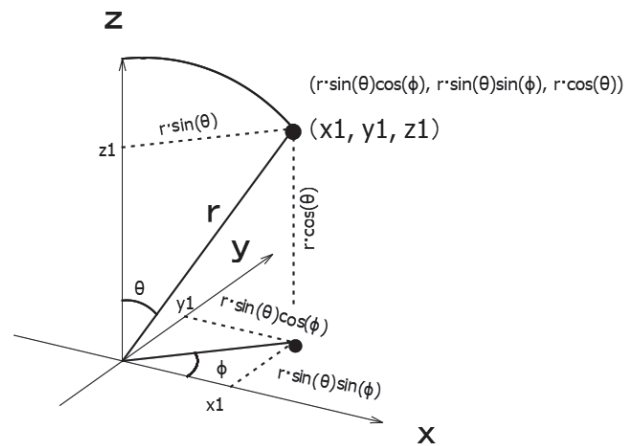
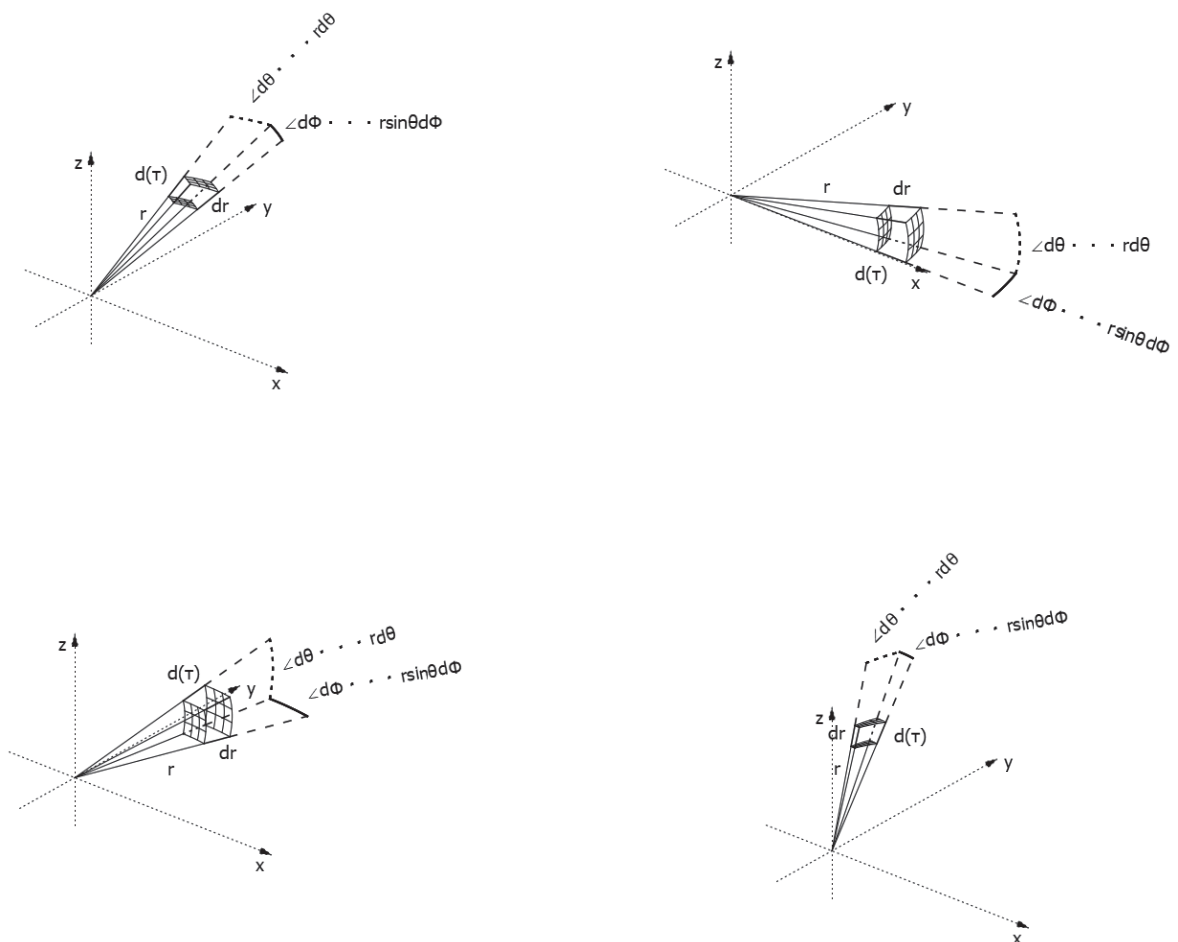


図1. 直交座標系と極座標系の関係

図2. 体積素片 $d\tau$ と dr , $d\theta$, $d\phi$ の関係

a (左上) ; 一般的な表示, b (右上) ; x 軸付近での表示,
c (左下) ; y 軸付近での表示, d (右下) ; z 軸付近での表示

2. 平面座標表示と座標平面の軸回転

高校数学Ⅲで「平面上の曲線：媒介変数表示と極座標」という単元で (x, y) 座標を (r, θ) 座標で表す手続きを学んでいる。また、類似した考え方・表現を数学Ⅲの「複素数平面：複素数の極形式」のところで (a, bi) 座標から $z = a+bi = r(\cos \theta + i \sin \theta)$ と表示する「複素数 z の極形式」として手解きを受けている。

これらのことから、実数平面・複素数平面どちらにおいても直交座標の横軸は $\cos \theta$ 、縦軸は $\sin \theta$ が掛かってくることを修得しているので、数学Ⅲが未履修の学生がいる場合でも、上記の単元のおさらいを促すことで学習の展開につなげることはできる。この「平面極座標表示」が理解できる段階にあれば、空間極座標表示への発展は次のように示すことができる(図3)。

- 1) $x - z$ 平面を用いる。
- 2) 半径1の円を描く。
- 3) 円周上の任意の点 (x, z) を選び半径 r を描く。
- 4) z 軸と半径 r が成す角度を θ とする(ここが数学Ⅲの時と異なる。横軸となす角、ではなくて縦軸となす角度を取っている.)。
- 5) $(x, z) = (r \sin \theta, r \cos \theta)$ を確認する(図3-a)。
- 6) $x-z$ 平面を角度 ϕ だけ回転させる(図3-b)。
- 7) 平面を回転したので回転角 ϕ だけ x 軸から離れていることを理解させ、 $r \sin \theta$ を描く線分が x 軸となす角が ϕ であることを確認する。
- 8) 7) に基づいて $r \sin \theta \times \cos \phi$ が x 座標になることを、 $r \sin \theta \times \sin \phi$ が y 座標になることを確認する。
- 9) 5) と8) から $(x, y, z) = (r \sin \theta \times \cos \phi, r \sin \theta \times \sin \phi, r \cos \theta)$ を確認する。

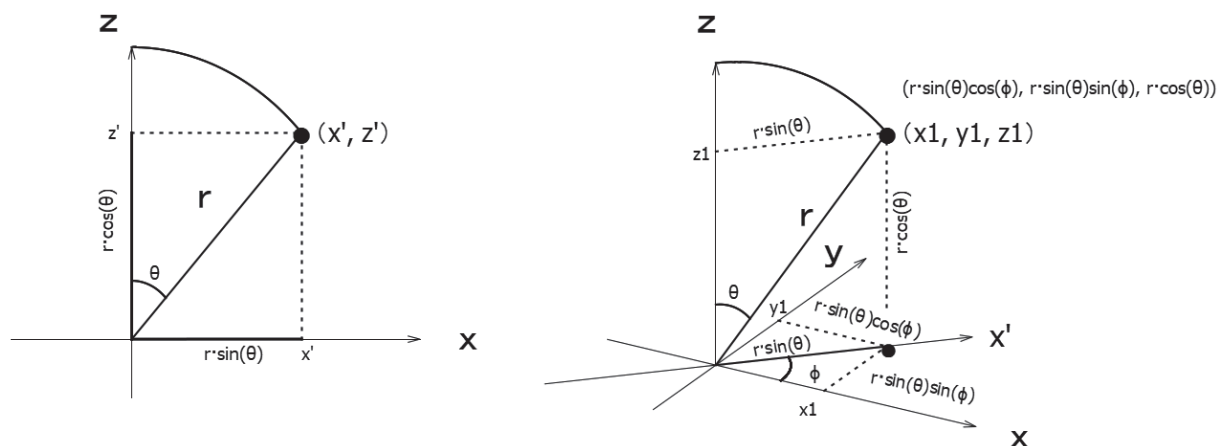


図3. 極座標表示の二次元から三次元への拡張方法

a (左) ; $x-z$ 平面を使った二次元での表示,

b (右) ; $x-z$ 平面を $\angle \phi$ だけ回転させた三次元での表示

このように平面座標系の媒介変数表示さえ理解できていれば、空間座標系の媒介変数表示すなわち三次元直交座標系から極座標系への変換の理解を促すことが可能になる。

上述した平面極座標系→空間極座標系の拡張を示す際に、「数学Ⅲ未履修者」がいる場合には数学Ⅱ「三角関数:

加法定理の応用」の【三角関数の合成】の項を参照させると導きがスムーズになると思われる。この項では点P(a, b)と原点からつくられる動径OP(長さr)とx軸の正方向とがなす角 α により、

$$x = r \cdot \cos \alpha$$

$$y = r \cdot \sin \alpha$$

ということを数学Ⅱで学んでいるからである。

3. 極座標表示と体積素片

三次元の極座標表示についての導きが高等学校数学を基礎として示していく流れが提示されることにより、ここから体積素片 $d\tau$ を極座標系で表示する方法の理解を求めていくことになる。体積素片は図3に示したように媒介変数表示と弧度法の関係から疑似直方体小片の各辺長の積を取るようになる。各辺の微小長($r \sin \theta d\phi, r d\theta, dr$)を求める式は高等学校数学の内容で収まっているが、素片の求積(体積計算)は積分であることから、学生によっては「積分変数変換により求めていくことが出来る」と想像されても不思議ではない。高等学校数学Ⅲにおける積分変数変換はx, yが1つの変数で表示されたもののみを取り扱っている。そのため式(5)や(6)のように3変数関数になると数学Ⅲの範疇を超えてしまう。図2のように図示して理解を促すというだけでも良いものと思われるが、数学・数式変換に関心が高い学生にとっては「解析学・線形代数・常微分方程式・偏微分方程式」などを待たねばならなくなる。それでいて、Shrödingerの波動方程式において偏微分の記号が「何気なく」登場するので、量子化学の理解を求めることが難しくなってくることになる。

偏微分の基礎を学んでいない学生群に対して偏微分の記号「 ∂ 」を示し、その理解を促すような学習の流れ(テキストの表示)になっているのであれば、手続き方法としての偏微分や行列式の値の求め方を導入してもよいと考えられる。この「手続き」という単純導入が解析学や線形代数とのつながりを意識させ、化学・物理学と数学が密接に関連することも想像させ得ることになるので、高等学校数学の教科用図書に示してある「積分法とその応用」などを振り返らせるきっかけにもなってくる。

4. 偏微分と行列式について

偏微分自体は大学の数学であり、かつ大学初年次春季(入学後1から2か月程度)では取り扱っていないケースが多い。それでも偏微分の取り扱いを初年次の化学で持ち込む意義は「ヤコビ行列」の導入にある。2022年度に在籍している大学生は高等学校で「行列」を学んでいない世代ではあるが、大学1年次の「線形代数」で当該領域を学びつつある時期でもある。その学びを活かすために、偏微分を「単なる手続き」として導入することで、体積素片 $d\tau$ の理解の土台を作ることが可能になる。偏微分の方法や行列式の解法を理解させる、ということを目ざせず「手続き方法」として導入するだけである。偏微分の基礎的な考え方については高等学校数学で既習・既修と言っても言い過ぎではないと考えられる。それは数学Ⅱ「微分法と積分法：微分係数と導関数」のところで次のような学びで実践が出来ているからである。

$$y = kf(x) \text{ を微分すると } y' = kf'(x)$$

$$f(x) = ax^2 + bx + c \text{ ならば } f'(x) = 2ax + b$$

(a, b, cは定数)

このように「式中の文字が定数であれば数字と同様に扱う」ということを習得しているので、(5)～(7)式において3つの変数(r, θ , ϕ)のうち、いずれか2つが定数として微分をするとどうなるかという導きをすれば「偏微分の手続き」については実践可能である。それに基づく次の流れで理解を促すことができる。

- 1) 変数が3種あることを認識させる。
- 2) 一つの変数にのみ着目する。

- 3) r を取り扱うと他の2変数 θ, ϕ は定数とみなす.
- 4) 同様に θ や ϕ をそれぞれ取り扱うときは他の2変数は定数とみなす.
- 5) x, y, z について各々3つの「微分」がなされることを示す (合計9種類の結果).

数学IIで学んだ際の定数 a, b, c と類似の取り扱いであることを示しながら誘導すれば記号「 ∂ 」を「 d 」と同じように扱わせるだけで9種の微分に辿り着く. 結果を示すときに行列式として表示する際も, x, y, z それぞれが対応するように表現するだけでであると述べるだけでよいと思われる.

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} r \\ \text{で} \\ \text{偏} \\ \text{微} \\ \text{分} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} \theta \\ \text{で} \\ \text{偏} \\ \text{微} \\ \text{分} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} \phi \\ \text{で} \\ \text{偏} \\ \text{微} \\ \text{分} \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{c} x \text{の偏微分} \\ y \text{の偏微分} \\ z \text{の偏微分} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{array} \right| \end{array} \quad (9)$$

ここまでの流れは高等学校数学の学びを土台としながら学習を促すことができる. 前述の行列式の表示部分 ((9) の中辺および右辺) までは「手続き」として導くことができたが, この行列式を解くには大学での新修領域である「線形代数」との連携が求められる. 線形代数で行列式の解法を学んだ段階であれば, その手続きをさせることになる. 未修の状態であれば線形代数で学ぶことを伝えながら計算手順の流れとともに結論を導いてやることで, 積分変数変換の結果に辿り着かせることができる. 3行3列の行列式の解は (黒塗りは使わないということを伝える),

$$\left| \begin{array}{ccc} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{array} \right| = a \times \left| \begin{array}{cc} \blacksquare & \blacksquare \\ \blacksquare & \blacksquare \end{array} \right| - b \times \left| \begin{array}{cc} \blacksquare & \blacksquare \\ g & \blacksquare \end{array} \right| + c \times \left| \begin{array}{cc} \blacksquare & \blacksquare \\ d & e \end{array} \right| \quad (10)$$

であることを示し, 2行2列の行列式の解は

$$\left| \begin{array}{cc} a & b \\ c & d \end{array} \right| = ad - bc \quad (11)$$

ということを記述してやれば, (10) の右辺各項はそれぞれ

$$a \times \left| \begin{array}{cc} e & f \\ h & i \end{array} \right| = a(ei - fh), \quad b \times \left| \begin{array}{cc} d & f \\ g & i \end{array} \right| = b(di - fg), \quad c \times \left| \begin{array}{cc} d & e \\ g & h \end{array} \right| = c(dh - eg) \quad (12)$$

となり、これから

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a(ei - fh) + b(di - fg) + c(dh - eg) \quad (13)$$

という「値」が得られることを「作業」として行わせるだけでよい。これによって (9) が同様に扱われることにより

$$\begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = \sin \theta \cos \phi \times \begin{vmatrix} r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} - \\ r \cos \theta \cos \phi \times \begin{vmatrix} \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & 0 \end{vmatrix} + (-r \sin \theta \sin \phi) \times \begin{vmatrix} \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta \end{vmatrix} \quad (14)$$

が得られてくることで、(14) を (13) のように計算することで積分変数変換の結果に辿り着く。(13) の右辺各項はそれぞれ次のようになる。

$$\text{最右辺第1項 } r^2 \sin^3 \theta \cos^2 \phi \quad (15)$$

$$\text{最右辺第2項 } r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \cos^2 \phi \quad (16)$$

$$\text{最右辺第3項 } r^2 \sin^3 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin \theta \cos^2 \theta \sin^2 \phi \quad (17)$$

(15) ~ (17) の和を取ると $r^2 \sin \theta$ が得られる。この (13) がヤコビ行列、ヤコビ変換であることは触れる程度で済ませるだけでよい。量子化学の学習領域で登場する他の数式、例えば Shrödinger の波動方程式における Δ (デルタ) = ∇^2 (ナブラ) がラプラスの演算子であることやその先で登場するハミルトンの演算子など、実際の誘導や利用について大学数学でも学ばない学生がいることを考えたとき、この段階でヤコビ行列に触れておいてもよいと考えられる。

5. おわりに

大学初年次の化学や物理化学などで学ぶ量子化学領域において、極座標変換や積分変数変換は必須の項目の一つである。高等学校数学での学びの「どの単元で学んだものが活用されるのか」を提示することは、学習効果を高めるための一つの手段となる。また、既習・既修内容を応用させたり、発展内容として取り込んだ学習指導をすることは、高等数学を学んでいない段階の学生に対して円滑な数式構築・数式変換の認知を促すことが可能になる。

2022年度に高等学校に入学した学年からは数学科において「数学C」が復活し、そこで行列が単元として戻ってくる（一つ前の学習指導要領では「数学活用」「理数数学」に配置されていた）。学習指導要領改訂前後で行列という単元は選択科目であり、現状では行列を学んでいない学生が理科系の大学に入ってくることが続くことが予想される。学習指導要領が定期的に改訂されることと連動しながら、「新入生は中等教育修了時でどのような学びを持っているのか」をしっかりと参照し、内容理解の程度を推し量っていくことが大切になる。

6. 参考文献

- 1) 梶原 篤・金折 賢二；新・物質科学ライブラリ 基礎化学 [新訂版]，サイエンス社 (2021).
- 2) 中林 安雄・荒地 良典・幸塚 広光・田村 裕・春名 匠・矢島 辰雄；理工系のための現代基礎化学 物質の構成と反応，三共出版 (2015).
- 3) 野本 健雄・田中 文夫；新版 現代の基礎化学，三共出版 (2005).
- 4) 井上 勝也；現代物理化学序説 改訂版，培風館 (1981).
- 5) 佐藤 文隆・小牧 研一郎；物理 新訂版 (物理309)，実教出版 (2018).
- 6) 岡本 和夫 監修；新版 数学Ⅰ 新訂版，実教出版 (2020).
- 7) 岡本 和夫 監修；新版 数学Ⅱ 新訂版，実教出版 (2020).
- 8) 岡本 和夫 監修；新版 数学Ⅲ 新訂版，実教出版 (2020).
- 9) 文部科学省 編；高等学校学習指導要領解説 数学編 理数編，文部科学省 (2018).
(https://www.mext.go.jp/content/1407073_05_1_2.pdf；令和4年7月15日閲覧)
- 10) 文部科学省 編；高等学校学習指導要領解説 数学編，文部科学省 (2009).
(https://www.mext.go.jp/component/a_menu/education/micro_detail/_icsFiles/afieldfile/2012/06/06/1282000_5.pdf；令和4年7月15日閲覧)

Received date 2022年7月19日

Accepted date 2022年7月19日