

分子の Schrödinger 方程式

“量子力学の一般理論は、今やほぼ完成し、残っている不備な点といえば、相対論の考えと正確に合致させることである。不都合が生じるのは高速粒子が関与する場合であり、したがって原子分子の構造や普通の化学反応については重要でない。実際、こうした問題では質量の相対論的速度依存性を無視し、電子や原子核の間に働く力として Coulomb 力だけを仮定しても、だいたい十分正確なのである。要するに、物理学の大部分と化学の全体の数学的理論に必要な基礎的物理法則は完全にわかっているということであり、困難は、ただ、これらの法則を厳密に適用すると複雑すぎて解ける望みのない方程式に行きついてしまうことにある。したがって、量子力学を応用するための実用的な近似方法を発展させ、過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できるようになることが望ましい。”(P. A. M. Dirac: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 123**, 714(1929))

(藤永茂著「分子軌道法」岩波書店、よりコピー)

(a) 定義関係

原子核 A の位置: $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ 、 $A = 1, 2, 3, \dots, K$ 、 $A, B, C =$ 原子核の番号

電子の位置: $\mathbf{r}_\mu = (x_\mu, y_\mu, z_\mu)$ 、 $\mu = 1, 2, 3, \dots, N$ 、 $\mu, \nu, \rho =$ 電子の番号

原子番号: Z_A 、電子の質量: m_e 、原子核 A の質量: M_A

$$\nabla_A \equiv \left[\frac{\partial}{\partial X_A}, \frac{\partial}{\partial Y_A}, \frac{\partial}{\partial Z_A} \right], \quad \nabla_\mu \equiv \left[\frac{\partial}{\partial x_\mu}, \frac{\partial}{\partial y_\mu}, \frac{\partial}{\partial z_\mu} \right]$$

ε_0 は真空の誘電率。

(b) 時間に依存しない分子のシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_A^K \frac{-\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_\mu^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_\mu^2 + \sum_A^K \sum_\mu^N \frac{-Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} \\ & + \sum_A^K \sum_{B>A}^K \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \sum_\nu^N \sum_{\mu>\nu}^N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} + \dots \end{aligned} \tag{2}$$

Dirac は前述の文章で「この方程式に分子科学の全体が含まれている」と主張している。

(c) Born-Oppenheimer 近似

原子全体の大きさ : $10^{-10} \sim 10^{-9}$ m、 原子核の大きさ : $10^{-15} \sim 10^{-14}$ m

プロトンの質量 : 1.7×10^{-27} kg、 電子の質量 : 9.1×10^{-31} kg

原子核の質量は電子に比べて格段に大きい(約 1800 倍)ため、原子集合体(分子)では、原子核は静止し、電子だけが動いていると見なすことができる。

$$\hat{H}\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mu}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mu}^2 + \sum_A^K \sum_{\mu}^N \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{R}_A|} \\ & + \sum_A^K \sum_{B>A}^K \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \sum_{\nu}^N \sum_{\mu>\nu}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

(d) 常用の基礎方程式

エネルギー項として、電子の運動エネルギー、電子-原子核間のクーロン引力ポテンシャル、電子-電子間のクーロン斥力ポテンシャル、を選び(小さな相互作用...を省略)、原子核-原子核の相互作用は定数なので後で足し算すればよいとすると次式を得る。

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mu}^2 + \sum_A^K \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{R}_A|} \right] + \sum_{\mu}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} \quad (6)$$

$\{\mathbf{R}_A\}$ は分子を特徴付ける外部パラメーターの代表。

(f) 相対論補正

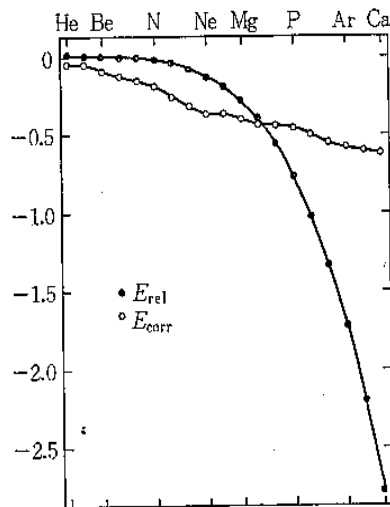


図1.1 He-Caの相対論的補正(E_{rel})と電子相関エネルギー(E_{corr}). 原子単位