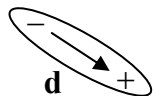


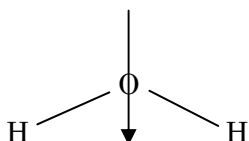
9章 分子物性

1節 電気双極子モーメント (Electric Dipole Moment)

電気双極子モーメント \mathbf{d} とは、微小な距離 a だけ離れて点電荷 $\pm q$ が存在する状態、絶対値は aq で、負電荷 $-q$ から正電荷 $+q$ へ向かうベクトルである。



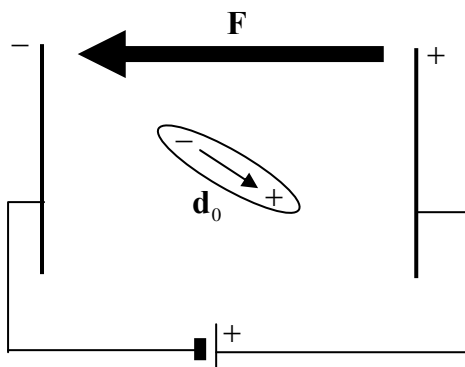
例えば、水分子は下右図のような向きの電気双極子モーメントをもち、その大きさは約 1.85D である。このように元々から持っている双極子モーメントを「永久双極子モーメント」と呼ぶ。



電気双極子モーメントの単位は定義から Cm (クーロン・メートル) である。1 C (クーロン) の電荷のペアが 1m (メートル) はなれている場合が 1Cm であるが、あまりに大きすぎるので、原子・分子の世界では Debye (デバイ、D) を単位として使う。 $1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{Cm}$ である。

2節 均一外部静電場と双極子モーメントの相互作用

下図のように、外部から作用した時間的変化の無い均一な電場 \mathbf{F} 中に置いた電気双極子モーメント \mathbf{d}_0 を考える。



電気双極子モーメント \mathbf{d}_0 と電場 $\mathbf{F} = (F_x, F_y, F_z)$ との相互作用エネルギー ΔE は、 \mathbf{d}_0 と \mathbf{F} の内積である。

両者が同じ向きのとときに安定化するので、マイナス符号を付ける。

$$\Delta E = -\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{F} \quad (1)$$

\mathbf{d}_0 の xyz 成分を $\mathbf{d}_0 = (d_{0x}, d_{0y}, d_{0z})$ とすると、

$$\Delta E = -\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{F} = -d_{0x}F_x - d_{0y}F_y - d_{0z}F_z。$$

但し、(1)式は電場の作用によって \mathbf{d}_0 そのものは変化しないと仮定している。この場合、電場下の分子のエネルギー E は電場 \mathbf{F} の関数である。電場が作用していない分子のエネルギーを E_0 とすると、 E の形式的な式は、

$$E(\mathbf{F}) = E_0 + \Delta E = E_0 - \mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{F} \quad (2)$$

と書ける。この $E(\mathbf{F})$ の式を \mathbf{F} で微分すると \mathbf{d}_0 を得る。

$$\mathbf{d}_0 = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \quad (3)$$

上式は、分母がベクトルであるが、それは x, y, z の3成分を1つに纏めた書き方である。

$$d_{0x} = -\frac{\partial E}{\partial F_x}, \quad d_{0y} = -\frac{\partial E}{\partial F_y}, \quad d_{0z} = -\frac{\partial E}{\partial F_z}$$

3節 外部電場が掛かると双極子モーメントが変化する「誘起双極子モーメント」

分子に電場を作用させると分子の双極子モーメントが変化する。これを誘起双極子モーメントと呼ぶ。これを表現するために(2)式を一般化する。一般に電場中の分子のエネルギーは電場 \mathbf{F} の冪級数で展開できる。

$$E(\mathbf{F}) = E_0 - \mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{6} \boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} + \dots \quad (4)$$

\mathbf{F} の各次数の係数にあたる \mathbf{d}_0 、 $\boldsymbol{\alpha}_0$ 、 $\boldsymbol{\beta}_0$ 、...はそれぞれ、

\mathbf{d}_0 : 電気双極子モーメント、

$\boldsymbol{\alpha}_0$: 分子分極率、

$\boldsymbol{\beta}_0$: 分子超分極率、

である。 $\boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}$ と $\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}$ の演算を具体的に書いておく。

$$\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} = \sum_t^{x,y,z} \sum_u^{x,y,z} \alpha_{tu} F_t F_u = \begin{bmatrix} F_x & F_y & F_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} = \sum_s^{x,y,z} \sum_t^{x,y,z} \sum_u^{x,y,z} \beta_{stu} F_s F_t F_u$$

このとき \mathbf{d}_0 、 $\boldsymbol{\alpha}_0$ 、 $\boldsymbol{\beta}_0$ は微分式で与えられる。

$$\mathbf{d}_0 = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \Big|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\alpha}_0 = -\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F} \partial \mathbf{F}} \Big|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\beta}_0 = -\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F} \partial \mathbf{F} \partial \mathbf{F}} \Big|_{\mathbf{F}=0} \quad (5)$$

上式において、微分してから $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ とするのは、 \mathbf{F} の高次の項を消去するためである。 $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ を代入しない場合は、例えば1階微分は、

$$\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} = -\mathbf{d}_0 - \boldsymbol{\alpha}_0 \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} + \dots = -\mathbf{d}(\mathbf{F}) \quad (6)$$

となる。(6)式の現象が電子の歪みだけに由来する場合(分子構造が変化することは無視する場合)、添字 e を付けて次式のように書くことにしよう。

$$\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} = -\mathbf{d}_{0e} - \boldsymbol{\alpha}_{0e} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta}_{0e} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} + \dots = -\mathbf{d}_e(\mathbf{F})$$

水分子には永久電気双極子が存在する。Na 原子は球状なので永久電気双極子は存在しないが、大きな α_{0e} を持つので電場の作用によって誘起双極子が発生する。 α_0 は誘電率や屈折率に関係し、 β_0 は非線形光学効果をもたらす。

4 節 波動関数の期待値としての電気双極子モーメント

電子や原子核の電荷の偏りが電気双極子モーメントを作るのだから、これらの情報から直接に電気双極子モーメントを計算することが可能である。原子核の電荷の偏りは位置座標そのものである。電子の分布の偏りは波動関数から解る。つまり、(電荷 $-e$) \times (位置 \mathbf{r}) \times (電子の存在確率 $\rho(\mathbf{r})$) が電気双極子モーメントを作る。波動関数 $\psi(\mathbf{x})$ を使うと、演算子 $-e \cdot \mathbf{r}$ の期待値として表現できる。 R_N を原子核の座標、 Z_N を原子番号とすると、 \mathbf{d}_0 は次式となる。

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_0 &= \int \psi(\mathbf{x})^* (-e\mathbf{r}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \sum_N e R_N Z_N \\ &= -e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_N e R_N Z_N \end{aligned} \quad (7)$$

第1項は電子座標で積分しており、第2項は原子核で和をとっている。(7)式は1電子系の式であるが、多電子系なら、電子の番号で全体の和をとればよいので、本質的部分は同じである。本章では電子の関わる部分のみを考える。核電荷の部分(上式の第2項)は後から電卓で足し算すればよい。上式の第1項(電子分布の偏りに依存する項)だけを再度書き出すと次式となる。

$$\mathbf{d}_{0e} = -e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

念のため、電子座標を $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ から、スピン座標 σ が消えて、位置座標 \mathbf{r} だけになった途中経過を示す。波動関数を $\psi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$ とする。

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{0e} &= -e \int \psi(\mathbf{x})^* \mathbf{r} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -e \int \phi(\mathbf{r})^* \alpha(\sigma)^* \mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \alpha(\sigma) d\mathbf{r} d\sigma \\ &= -e \int \phi(\mathbf{r})^* \mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot \int \alpha(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma = -e \int \phi(\mathbf{r})^* \mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (9)$$

$\rho(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r})$ は電子の存在確率分布密度である。

5 節 電場の下での分子の電子状態

2節と4節で見たように、 \mathbf{d}_{0e} の計算には、エネルギーを微分する方法と、期待値を計算する方法の2種類がある。ここで、この2通りの方法が一定の条件で同等であることを示そう。電場中の電子は、電子(位置 \mathbf{r}) が \mathbf{F} と同じ方向に進むとエネルギーが高くなるのだから、相互作用エネルギーは $e\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ 、これをエネルギー演算子の中に取り込むと次式となる。

$$\hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) = \hat{H}_0(\mathbf{x}) + e\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = \hat{H}_0(\mathbf{x}) + e(xF_x + yF_y + zF_z) \quad (10)$$

ここで \hat{H}_0 は電場 \mathbf{F} の無い状態のハミルトニアン。($\mathbf{x}; \mathbf{F}$) というセミコロンを使った書き方は、 \mathbf{x} が変数で、 \mathbf{F} がパラメーターであることを示す。電場の無い場合と、電場のある場合のシュレーディンガー方程式がそれぞれ成立する。

$$\hat{H}_0 \psi_0(\mathbf{x}) = E_0 \psi_0(\mathbf{x}) \quad (\text{電場無し})$$

$$\hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})\psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) = E(\mathbf{F})\psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \quad (\text{電場有り}) \quad (11)$$

エネルギー期待値は電場の関数となる。

$$\begin{aligned} E(\mathbf{F}) &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \hat{H}_0 \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* e\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &= E_0 + e\mathbf{F} \cdot \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \mathbf{r} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (12)$$

上式の両辺を \mathbf{F} で微分して、その後、 $\mathbf{F} = 0$ とおくと、双極子モーメントを得る。

$$\mathbf{d}_{0e} = - \left. \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0} = -e \int \psi(\mathbf{x})^* \mathbf{r} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

上式は直感的には理解できそうだが、以下に導出を示す。まず(12)式を微分する。微分と積分の順序は入れ替えられる。積分式中は3項の積 $\psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})$ なので、それぞれを微分した和になる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} d\mathbf{x} \end{aligned}$$

ハミルトニアンのエルミート性を使って最後の項を変形する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \left[\hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \right]^* d\mathbf{x} \end{aligned}$$

シュレーディンガー方程式(11)が成立している事を代入すると次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} E(\mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \left[E(\mathbf{F}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) \right]^* d\mathbf{x} \\ &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &\quad + E(\mathbf{F}) \int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + E(\mathbf{F}) \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} d\mathbf{x} \\ &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \\ &\quad + E(\mathbf{F}) \left[\int \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} d\mathbf{x} \right] \\ &= \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} + E(\mathbf{F}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

電場が掛かっても規格化はされている(電場が掛かっても電子は増減しない)ので、最後の項は定数1を微分していることになるのでゼロである。従って次式を得る。

$$\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} = \int \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{x}; \mathbf{F}) d\mathbf{x}$$

ここで、(10)より、

$$\frac{\partial \hat{H}(\mathbf{x}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} = e \mathbf{r} \quad .$$

最後に $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ と置いて、

$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} = e \int \psi(\mathbf{x})^* \mathbf{r} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -\mathbf{d}_0$$

を得る。前項の枠で囲んだ式を一般化して言葉と式で云うと

『演算子 \hat{a} の期待値 a の微分は、微分した演算子の期待値である』

$$\frac{d}{d\alpha} \int \psi \hat{a} \psi d\mathbf{x} = \int \psi \frac{d\hat{a}}{d\alpha} \psi d\mathbf{x}$$

となる。これを Hellmann-Feynman(H・F)定理と云う。微分するパラメーター α は、あらかじめエネルギー演算子に含まれているものならなんでもよい。この定理が成立するには、前項の導出が成立するくらいに波動関数が正確である必要がある（特に(11)式を代入した部分。MP2 のような摂動法では成立しない）。

6 節 分子分極率の計算

1 節より分子分極率はエネルギーの電場による 2 階微分である。このため分子分極率は「エネルギーの 2 次の物性」と呼ばれる。

$$\boldsymbol{\alpha} = - \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F} \partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} \quad (14)$$

1 階目の微分に Hellmann-Feynman 定理を使うと、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha} &= - \left. \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{F} \partial \mathbf{F}} \int \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})^* \hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{F}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} \\ &= - \left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \int \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})^* \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} = - \left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \int \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})^* (e\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} \end{aligned}$$

となる。この式は電気双極子能率の電場による変化率(電子密度分布の柔らかさ)を示している。さらに微分を進めると、

$$\boldsymbol{\alpha} = -e \int \left. \frac{\partial \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})^*}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F}) d\mathbf{x} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} - e \int \left. \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})^* \mathbf{r} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}; \mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} d\mathbf{x} \right|_{\mathbf{F}=\mathbf{0}}$$

のように波動関数の微分が残り、電場による波動関数の変化が関係していることが解る。

この節では、これ以上の式変形はしないが、後に、波動関数の微分を実行する方法を述べる。

7 節 エネルギー微分と分子物性

ここまで見て来たように、分子のエネルギー E を適切な外部パラメータで微分すると分子物性を得る。

分子物性に関しては、微分式による計算の方が期待値の計算よりも一般的である。分子物性の観測は、多くの場合、何らかのエネルギー変化を見ているのであるから、観測の原理に基づいたエネルギーの形式的な表現を作れば、”原理的には” エネルギーを何かで微分した式で、分子物性を表現することができる。

レポート

(1)水素分子の電気双極子能率 \mathbf{d} には永久双極子能率は存在せず、誘起双極子能率のみが存在する。永久双極子能率が存在しない理由を述べよ。直感的理由でよい。

(2)プロトン(+ e)と電子(- e)がボーア半径 r_B を隔てて静止しているときに生じる電気双極子モーメントを計算せよ。SI 単位系 (C m 単位) とデバイ単位で示せ。2.54D のはず。

(3) 1 電子系の直線 2 原子分子 A-B を考える。分子軸を Z 方向に置く。電子の位置座標を \mathbf{r} とする。分子のエネルギー E を、原子 A の原子核の座標 $\mathbf{R}_A = (0,0,Z_A)$ で微分すると、原子核 A に働く力 $\mathbf{f}_A = (0,0,F_{ZA})$ を得る。即ち、

$$F_{ZA} = -\frac{\partial E}{\partial Z_A}。$$

安定構造でない分子の場合、 \mathbf{f}_A は分子構造が安定な構造へ変化する方向を与えている。

一方、原子核を電子分布 $\rho(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r})$ の中に浮かんでいるプラス電荷 eZ_A だと考えると、電子分布からその原子核が受ける力は、

$$\begin{aligned} \mathbf{f}'_A &= e^2 Z_A \int \psi(\mathbf{x})^* \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{r} - e^2 Z_A Z_B \sum_{B \neq A} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \\ &= e^2 Z_A \int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - e^2 Z_A Z_B \sum_{B \neq A} \frac{\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^3} \end{aligned}$$

となる。 Z_A は原子 A の原子番号。上式右辺の第 2 項は他の原子核から原子核 A が受けるクーロン反発力である。 $\mathbf{f}_A = \mathbf{f}'_A$ であることを示せ。

1 電子系分子のシュレーディンガー方程式は次式である。

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}$$

電場の微分を原子の座標の微分に置き換えただけの問題です。解法のストーリーは本文中と同じですが、具体的な微分の計算が面倒です。