2420：分子軌道－2： Schrödinger 方程式

（有機化学でも Schrödinger 方程式の理解は重要です）

キーポイント：Schrödinger 方程式の作り方；ハミルトン関数；量子力学演算子への変換法

［Schrödinger 方程式］

量子力学では，速度（v）より運動量（p）がより基本的な量です．$p = mv$（m は質量）です．系のエネルギー（E）は運動エネルギー（T）とポテンシャル（位置）エネルギー（V）の和（**1180** を参照）から成ります．つまり，$E = T + V$．たとえば，水素原子は原子核（陽子）の廻りに電子があります．Born-Oppenheimer 近似（原子核は動かないものとします）を用いますので，原子核の運動エネルギーは 0 です．それは初めから省略します．原子核を原点に置き，それと電子との距離を r（$=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$）とすると，E は，速度（v）を用いると 1 式の真ん中，運動量（p）と用いるとかっこの中の式となります．

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(\equiv \mathrm{H} = \frac{1}{2m}p^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) \qquad 1$$

m は電子の質量，ε_0 は真空の誘電率，π は円周率です（**1170** を参照）．E を，座標（一般に q で表します）と運動量 p で表現した式（かっこの中）をとくに**ハミルトン関数（Hamilton function）**とよび $\mathrm{H}(q,p)$で表します（変数 q, p は省略されることが多い．以下変数は省略します）．

任意の系の Schrödinger 波動方程式を立てる手順は単純にまとめられています（このいきさつは本テキストの範囲を超えますので省略します．詳しくはこの HP の“量子有機化学”の第 3 章を見てください）．

手順１：系のエネルギーを古典力学的（ニュートン力学的）に表現し，その電子のエネルギーを運動量（例えば p_x，p_y，p_z）および座標（x, y, z）で表します（ハミルトン関数の作成）．

$$E \equiv \mathrm{H} = T(p_x, p_y, p_z) + V(x, y, z) \qquad 2$$

手順２：運動量の各成分に対し

$$p_x \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$
$$p_y \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \qquad 3$$
$$p_z \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

また，座標に関しては恒等変換（そのまま）

$$x \to x$$
$$y \to y \qquad 4$$
$$\mathrm{z} \to \mathrm{z}$$

を行います．ここで，i は虚数単位，$\hbar$ はプランクの定数を 2π で割った値です．

このようにしてできた演算子 H を**ハミルトニアン（Hamiltonian）**とよびます．なお，$\dfrac{\partial}{\partial x}$ は座標 x に対する偏微分です．偏微分は指定された変数以外を定数とみなして微分する操作です．たとえば，$f(x,y)=x^2+3xy+y^3$ という関数を x で偏微分すると，

$$\frac{\partial}{\partial x}(x^2+3xy+y^3)=2x+3y$$

となります．

また，p_x^2 に対応する量子力学演算子は，

$$p_x^2 = p_x p_x \rightarrow -i\hbar p_x \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} \equiv -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

です．もちろん $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$ は 2 階偏微分です．

［水素原子の Schrödinger 方程式］

上記の方法を用いる例として，水素原子の Schrödinger 方程式を求めてみましょう．水素原子の古典

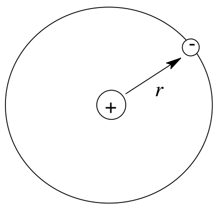

図 1．水素原子の古典的モデル

的モデルでは陽子の周りを電子が廻っているとします．陽子の運動は考えません．E の古典的表現は，陽子を座標の中心に置いて電子の質量および速度を m および u とすれば，

$$E=\frac{m}{2}\left(u_x^2+u_y^2+u_z^2\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad r=\sqrt{x^2+y^2+z^2} \qquad 5$$

となります．$p = mu$ を用いハミルトン関数は，

$$\mathrm{H}=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad 6$$

となり，3，4 式の変換操作を行い，ハミルトニアン（H）

$$H \equiv \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \left(\equiv \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) \qquad 7$$

を得ます．したがって水素原子に対する Schrödinger 波動方程式は

$$E\psi = H\psi \qquad 8$$

となり，H は 7 式に示す内容となります．