2450：一般系（分子）の Schrödinger 方程式

（任意の分子の Schrödinger 方程式です．すべての分子軌道法はこの方程式を基にしています）

キーポイント：原子単位系（au）；原子単位系を用いると Schrödinger 方程式は単純化される；Bohr 半径；hartree

次に一般系の Schrödinger 方程式は水素分子の場合を単純に原子核の数を N 個，電子の数を n 個へ拡張すればいいだけです．E^{el} を電子の運動量を用いて古典的ハミルトン関数（$\mathbf{H}^{el}$）に変換します．

$$\mathbf{H}^{el} = -\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{n} p_i^2 - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{n}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad 1$$

上式にハミルトニアンへ変換を施すと，

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{n}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad 2$$

を得ます．Schrödinger 方程式は，このハミルトニアンを用いて，$E^{el}\Psi^{el} = H^{el}\Psi^{el}$ となり，これを解いて E^{el} を求め，核間反発エネルギーを加えて全エネルギーを得ます．

［原子単位系の導入］

一般的系のハミルトニアン（1 式）式は複雑に見えます．実は，このテキストでは標準単位系とされる MKSA 単位系を用いていますが，適切な単位系を選ぶと目障りな係数をなくすことができます．たとえば cgs 単位系を用いるとクーロンエネルギーが関係する項に付きまとう $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ は 1 となります．もっと簡略化できます．それは，**原子単位（au: atomic unit）**という特殊な単位系を導入することです．

原子単位には，長さの単位として，水素原子の原子核から電子の最大分布までの距離（a_0：**Bohr 半径（Bohr radius）**といいます（Niels H.D. Bohr, 1885-1962，デンマーク），電子の質量 m，電荷素量（電子，陽子の電荷量）e，プランクの定数 $\hbar$，これらのすべてを 1(au)とする単位系です．そうすることで，分子の Schrödinger 方程式に含まれる，プランクの定数，電子の質量，電荷は（見掛け上）消えます．

長さの原子単位は，

$$1au = a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529167\times10^{-10}m \qquad 3$$

電荷の原子単位（au）

$$1au = e = 1.60219\times10^{-19}\mathrm{C} \qquad 4$$

エネルギーの原子単位（au）（エネルギーの au を **Hartree (hartree)**とも記します．）

$$1au = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = 4.35942\times10^{-18}J \qquad 5$$

です．原子単位系を用いると，2 式は，

$$H^{el} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \qquad 6$$

このように単純化されます．後に述べる分子軌道の計算には，6 式が用いられます．分子軌道法によって計算される物理量は au の単位で得られますので，変換表を用いて MKSA 等の単位に変換します．