

2460 : Schrödinger 方程式の解き方 – 1 – LCAO 分子軌道法

キーポイント : Schrödinger 方程式が解析的に解ける例は限られる ; 一般的には LCAO 法を用いる ; 基底関数

次にどのようにして Schrödinger 方程式を解くかという問題になります. 一つは数学的 (解析的) に解く方法ですが, この方法で解ける系は 2 体問題 (相互作用する粒子が 2 個のみの系) だけです (たとえば, 水素原子). 3 体以上の問題は原則として解くことは不可能ですが対称性のいい水素イオンなどは可能です. というわけでこの方法は, 大きな分子を扱う化学では利用できません.

もう一つは近似による方法です. 近似といっても近似の仕方により正解に限りなく近づけることができます. 代表的な近似法が **LCAO 法** です. LCAO は Linear Combination of Atomic Orbitals (原子軌道の一次結合) の頭文字をとったものです.

任意の関数は他の関数の一次結合で近似することができます. たとえば局在化した波 (波束) の波動関数は多くの種類の一定波長の波動関数を結合させることで表現できます (1210 を参照). この考えに基づいて, Schrödinger 方程式 $E\psi=H\psi$ の ψ が複数の関数 ($\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots$) を用いて,

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 \dots \quad 1$$

のように一次結合で表せるものとします. Schrödinger 方程式 $E\psi=H\psi$ に代入し, 定在波としての諸条件を課して係数 c_1, c_2, c_3, \dots を決めるという方法です¹⁾. ここで近似の元となる関数 $\chi_1, \chi_2, \chi_3 \dots$

(これらを**基底関数 (basis function)** という) の選び方で近似がよくも悪くもなります. 基底関数として原子軌道関数を用いるのが LCAO 法です²⁾. この方法の利点は, 化学結合での原子軌道の役割がわかりやすく, “原子軌道の相互作用による化学結合” という概念に関連付けやすくなることです.

水素原子の分子軌道は,

$$\psi = c_1\chi_{1(1s)} + c_2\chi_{2(1s)} \quad 2$$

で, $\chi_{1(1s)}$ は原子核 1 の 1s 原子軌道関数であり, $\chi_{2(1s)}$ は原子核 2 の 1s 原子軌道関数です.

1) 多くのテキストで “エネルギー (E) を最小にする条件” と書いてありますが, 正確ではありません (間違いです).

2) 原子軌道のほか, ガウス関数, 平面波関数なども用いられています.