

2470 : Schrödinger 方程式の解き方 - 2 - 独立電子モデル

(電子は負の電荷をもっているので互いに避けるように運動します。独立電子モデルとはこの“避ける行為”を無視する近似です)

キーポイント：独立電子モデルとは；独立電子モデルでは，多電子系の方程式は 1 電子の方程式を解くことに帰する

複数の電子(n 個)を持つ系の波動関数 (全電子波動関数) を $\Psi(1,2,\dots,n)$ とします。個々の電子が他の電子と無関係に運動する (独立している) と仮定します¹⁾。個々の電子の波動関数を $\psi_1(1)$, $\psi_2(2), \dots, \psi_n(n)$ とで表しますと，仮定により電子の運動は独立事象ですので，全電子波動関数は，個々の電子の波動関数の積，

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(i) \quad 1$$

で表わすことができます²⁾。一つの分子軌道には 2 個ずつの電子がはいるのでその表現では，

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\psi_2(4)\cdots\psi_n(2n-1)\psi_n(2n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(2i-1)\psi_i(2i) \quad 2$$

となります。

このように，電子の運動は互いに独立であるとする仮定を**独立電子モデル (independent electron model)** といいます。混乱しないように 1 式の表現で話を進めます。電子にはスピンがあります。このスピンを考慮しながら電子配置をつくる必要がありますが，この操作はこのテキストの範囲を超えますので，割愛します (この HP の“量子有機化学”を参照してください)。

原子数 N 個，電子数 n 個の系のハミルトニアンは，

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad 3$$

ですが，独立電子モデルを取り入れると，最後の項 $\sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ がなくなります。そうすると，

$$\begin{aligned} H^{el} &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) + \cdots = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ &= \sum_{i=1}^{2n} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{2A}} \right) \cdots + \left(-\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{nA}} \right) \\ &= h(1) + h(2) + \cdots + h(n) \end{aligned}$$

4

4 式のようになります。ここで， $h(1)$ は電子 1 にのみ作用し， $h(2)$ は電子 2 のみに作用する (以下同様) ハミルトニアンです。

1 式の全波動関数と 4 式のハミルトニアンを用いて Schrödinger 方程式に代入しましょう。

$$\begin{aligned} \{h(1) + h(2) + \cdots + h(2n)\} \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n) = \\ \varepsilon_1 \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n) + \psi_1(1)\varepsilon_2 \psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_n(n) \\ + \psi_1(1)\psi_2(2)\varepsilon_3 \psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n) + \cdots \end{aligned}$$

5

電子, 1, 2, ... は独立ですので, 右辺と左辺が等しくなるためには各電子について次の関係が必要です. まず, 電子 1 について

$$h(1)\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n) = \varepsilon_1\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n)$$

となる必要があります, これを $\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n)$ で両辺を割ると,

$$h(1)\psi_1(1) = \varepsilon_1\psi_1(1)$$

となります. 同様に, 電子 2 については,

$$\psi_1(1)h(2)\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n) = \psi_1(1)\varepsilon_2\psi_2(2)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n)$$

ですので, 両辺を $\psi_1(1)\psi_3(3)\psi_4(4)\cdots\psi_n(n)$ で割って,

$$h(2)\psi_2(2) = \varepsilon_2\psi_2(2)$$

が得られます. つまり, それぞれの電子についての方程式を独立に解くことになるのです. また, これらの方程式のどれか一つを解けば他についても全く同じです. このようにして一連の解の組 $(\psi_1(1), \varepsilon_1), (\psi_2(2), \varepsilon_2), (\psi_3(3), \varepsilon_3), \dots, (\psi_n(n), \varepsilon_n)$ が得られます. 全電子の波動関数はそれらの波動関数の積 (2 式) となります. 固有値 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ はそれぞれの電子のエネルギーですから, それらの和 $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n$ が全電子エネルギー (E) と予想されます.

-
- 1) 実際には 2 つの電子の間には電子間反発があるため, 電子は互いに避ける運動をする (これを **電子相関 (electron correlation)** という) ので独立ではありません.
 - 2) たとえば, 2 つのコインを投げる操作で, 表の出る確率は 0.5 です. 互いに独立事象ですので, 2 つとも表の出る確率は個々の確率の積 $0.5 \times 0.5 = 0.25$ となります.