分子軌道法

多原子系のシュレディンガー方程式

ハミルトニアンは一般的に以下のように与えられる。
これは、多原子分子について、複数の原子核と、それぞれを回る電子の全てどうしの相互作用を含んでいる

$$\mathscr{H}' = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{\text{電子}K} \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_a \frac{1}{M_a}\nabla_a}_{\text{原子核}K} \underbrace{-\sum_i\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{\text{核}-\text{電子}} \underbrace{+\sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\text{電子}-\text{電子}} \underbrace{+\sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}}_{\text{核}-\text{核}} \tag{1}$$

M_a, Z_aは原子核の質量と核荷電

> **NOTE: Born-Oppenheimer近似**
>
> 核の運動エネルギーを無視する近似
> 電子に比べると、核(陽子, 中性子)の質量が1840倍も大きいため、電子が核周りを運動する際に核は全く動かない、と捉えても良い、という近似
>
> ハンマー投げをする際に、鉄球の回転によって人間の回転が少し歪む、という現象を無視する、みたいなイメージ。(遠心力と角運動量保存)

以下では核の運動エネルギーを無視する。
核同士の相互作用は**定数**となるため、ハミルトニアンの線形性より、

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{\text{電子}K} \underbrace{-\sum_i\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{\text{核}-\text{電子}} \underbrace{+\sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\text{電子}-\text{電子}} \underbrace{+\sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}}_{\text{核}-\text{核}} \right)\Psi = E'\Psi$$

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{\text{電子}K}\underbrace{-\sum_i\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{\text{核}-\text{電子}}\underbrace{+\sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\text{電子}-\text{電子}}\right)\Psi = \left(E' - \underbrace{\sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}}}_{\text{核}-\text{核}}\right)\Psi$$

つまり核の相互作用項を右辺に押し付けて、核に関する情報を全て取り除くと、ハミルトニアン$\mathscr{H}$以下のようになる。

$$\mathscr{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{\text{電子}K}\underbrace{-\sum_i\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{\text{核}-\text{電子}}\underbrace{+\sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\text{電子}-\text{電子}} \tag{2}$$

$$E = E' - \underbrace{\sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}}}_{\text{核}-\text{核}} \tag{3}$$

E: 電子のエネルギー, Ψ: 電子の座標
これは固定された原子核の場における電子に関するシュレディンガー方程式となる

QUESTION:

ハミルトニアンの核-電子, 電子-電子の項も一応定数(?)だから右辺に押し付けられないの??

$$\underbrace{-\sum_i\sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{\text{核}-\text{電子}}\underbrace{+\sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}}}_{\text{電子}-\text{電子}}$$

今、さらに注目する電子の数を外側の$2n$個に絞るとする。すると注目していない電子たちと原子核がまた新たな原子核を作っているように見える。内部の電子は原子核とともに分子骨格を作っていると考えるのである。
すると一つの分子中の$2n$個の電子たちの系のハミルトニアンは以下のように書ける

$$\mathscr{H}(1,2,\cdots,2n) = \sum_{i}^{2n} \mathscr{H}_{core}(i) + \sum_{i}^{2n}\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4}$$

$$\mathscr{H}_{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a (\frac{Z_a}{r_{ia}}) \tag{5}$$

> ⚠ **WARNING!**
>
> ここで、Z_aは内部電子の効果も含んだ核荷電である

これを近似的に解いていく方法を考える

スレーター行列

> **TIP: エルミート行列**
>
> エルミート行列とは以下のような性質を満たす正方行列$\mathbb{A} = (a_{ij})$のこと
>
> $$\mathbb{A}^* = \mathbb{A} \tag{6}$$
>
> $$a_{ji} = \overline{a_{ij}} \tag{7}$$
>
> ただし*は共役転置を表す。
> 対称行列の複素共役版と考えれば良い。また対角成分は必ず実数となる。
> エルミート行列は適切なユニタリ行列を持って対角化が可能である。つまり
>
> $$\mathbb{U}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{U} = \mathbb{U}^*\mathbb{A}\mathbb{U} = (a_i\delta_{ij})$$
>
> という形にできる。

> **TIP: ユニタリ行列**
>
> ユニタリ行列とは以下のような性質を満たす正方行列$\mathbb{U} = (a_{ij})$のこと
>
> $$\mathbb{U}^*\mathbb{U} = \mathbb{U}\mathbb{U}^* = \mathbb{I} \tag{8}$$

ただし*は共役転置を表す。