

## 多電子原子系

既に見てきたように水素様原子については、原子核が充分小さく、しかも電子と比べて充分重いから動かない、また当然クーロン力よりはるかに小さい重力の影響を無視するなどによって水素様原子の中の電子の波動関数の厳密解は得られた。しかし、化学的に見た場合の元素、分子の振る舞いを知るにはこれだけでは全く不十分である。そこでまず電子が  $N$  個含まれ、陽子が  $Z$  個含まれる一般の場合の原子についての波動関数を記述するところから始めよう。まずハミルトニアン  $\hat{H}$  は系全体のエネルギーを表すのであったから、それぞれの電子単独についてのエネルギーを表す式と、それぞれの電子の相互作用が作るポテンシャルの項からなるであろう。そこで  $i$  番目の電子のラプラシアンを

$$\nabla_i^2 \stackrel{\text{def}}{=} \nabla_i \cdot \nabla_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (1)$$

と表すことにしよう。次に、水素様原子の場合と同じく、 $i$  番目の電子が  $+Z$  に帯電した原子核との間に作るポテンシャルを、

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (2)$$

と表せる。但し  $r_i$  は  $i$  番目の電子と原子核との距離である。これより電子同士の相互作用を無視した場合、単独の電子のハミルトニアン  $\hat{h}_i$  は、

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3)$$

となり、当然水素様原子の場合と全く一緒になる。ここでもし、電子同士の相互作用を無視してよければ、多電子原子全体のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (4)$$

となるが、実際には電子同士の相互作用項も含めなければ完全なシュレディンガー方程式は得られない。

いま、 $i$  番目の電子と  $j$  番目の電子の相互作用によるポテンシャルを考えると、お互いに反発しあうのだから正のポテンシャルになる。従って各々の電子間距離を  $r_{ij}$  とすると、

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

と表せる。これで多電子原子系のハミルトニアンを求めるための成分が全てそろったのであとはこれを全て足せば、系全体のエネルギーを表すハミルトニアン  $\hat{H}$  が得られたことになる。但しここで注意すべきは、電子同士の作るポテンシャルを  $i, j$  と  $j, i$  の二重に足してしまわないことである。以上を全て考慮すると多電子原子系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6)$$

と表され、従ってシュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Psi \quad (7)$$

と表されることになる。なお、当然定常状態のシュレディンガー方程式は、

$$E\psi = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi \quad (8)$$

となる。なお定常状態の波動関数は時間成分を含まないので、時間発展するシュレディンガー方程式の解の波動関数  $\Psi$  と区別して  $\psi$  と表した。

## 独立電子近似

電子間の相互作用のため方程式を厳密に解くことが出来なくなってしまうので、かなり乱暴と思われるであろうが、試しに電子間の相互作用を無視してみよう。するとシュレディンガー方程式は、

$$E\psi = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi \quad (9)$$

となる。すると、(3)式によって定義されるハミルトニアン  $\hat{h}_i$  に対応する定常状態のシュレディンガー方程式を、

$$\epsilon_i \phi_i = \hat{h}_i \phi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (10)$$

と表すことが出来る。ここで  $\epsilon_i$  は  $i$  番目の電子に対するエネルギー固有値で、 $\phi_i = \phi_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  は  $i$  番目の電子に対する波動関数を表す。既に水素様原子のところで、この解は得られていて、

$$\phi_{n_i, \ell_i, m_i}(r_i, \theta_i, \varphi_i) \stackrel{\text{def}}{=} \phi_i(r_i, \theta_i, \varphi_i) = R_{n_i, \ell_i}(r_i) Y_{\ell_i, m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (11)$$

またエネルギー固有値  $\epsilon_i$  については、

$$\epsilon_i = -\frac{Z^2 m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n_i^2} \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (12)$$

が得られる。なお、念のため触れておくと式中の  $\epsilon_0$  は誘電率であり、エネルギー固有値  $\epsilon_i$  とは何の関係もない。これより、独立電子系の場合ハミルトニアン

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (13)$$

に対する定常状態のシュレディンガー方程式の解を表す波動関数  $\psi$  は、それぞれの電子に対するハミルトニアン  $\hat{h}_i$  に対する同時固有関数だから、

$$\psi = \prod_{i=1}^N \phi_i, \quad (14)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad (15)$$

となる。実際、

$$\hat{H}_0 \psi = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \prod_{i=1}^N \phi_i = \sum_{i=1}^N \left( \hat{h}_i \phi_i \prod_{j \neq i} \phi_j \right) = \sum_{i=1}^N \left( \epsilon_i \phi_i \prod_{j \neq i} \phi_j \right) = \sum_{i=1}^N \left( \epsilon_i \prod_{j=1}^N \phi_j \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \prod_{j=1}^N \phi_j = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \psi \quad (16)$$

より確かに成り立つことが確かめられた。

## 平均場の近似

独立電子近似では電子間の相互作用を完全に無視する荒っぽい近似であることは既に述べた。が、それと引き換えに解析的に厳密解が得られるというメリットがあった。ここではこの解析的に厳密解が得られるという条件を満たしながら、独立電子近似解より良い解が得られないかどうか検討しよう。

まず最初に原子核が  $+Z$  に帯電し、その周りを  $N$  個の電子が回っている一般の多電子原子のシュレディンガー方程式 (8) をここに再掲しよう：

$$E\psi = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi \quad (17)$$

この式において、右辺最後の項は電子同士の反発によるプラスのポテンシャルとなっており、同じ右辺の原子核の陽子との相互作用によるマイナスのポテンシャルをいわば”打ち消しあっている”。ここでもし仮に対象とするたった一つの電子を除いて全ての電子が原子核の近傍に集まっているという状況であったなら、これは電子が一

つで、原子核が  $+Z' = Z - N + 1$  に帯電している水素様原子であると考えることが出来るが、実際にはその他の電子は原子核に集中してはいないであろう。とはいえ、全くその他の電子が無い場合の原子核の電荷  $+Z$  は、幾分中和されて減っていると考えることも出来よう。このように考えると、 $Z - N + 1 < Z' < Z$  を満たす  $Z'$  を、“上手く”見つければ、電子同士の相互作用項を省略してその分を原子核とのポテンシャルに担わせることにより、

$$E\psi = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi \quad (18)$$

とシュレディンガー方程式を書き換えることが出来ることになる。これは、独立電子近似のときの系のシュレディンガー方程式 (10) の中の  $Z$  を  $Z'$  に置き換えただけなので、独立電子近似の場合の解が  $Z \rightarrow Z'$  とするだけで、そのまま使えることになる。但し、これだけでは、 $Z'$  を一般に見つけたことにはならないし、どの軌道を回っている電子かによってですら最適な  $Z'$  の値が変わりうる。従ってこの項での主要な成果は、 $Z'$  を上手く選べば独立電子近似の解と同じもので一般の多電子原子も比較的良好な精度で近似できるという点である。

## スピン角運動量の導入

### 軌道角運動量のおさらい

まず、軌道角運動量についておさらいしよう。

既に見てきたように<sup>1</sup>、球面調和関数  $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$  に対して、 $\Lambda$  をルジャンドリアンとすると、

$$\Lambda Y_{\ell, m_\ell} = -\ell(\ell + 1)Y_{\ell, m_\ell} \quad (19)$$

が成り立ち、軌道角運動量演算子  $\hat{L}$  に対して、

$$\hat{L}^2 = \hat{L} \cdot \hat{L} = -\hbar^2 \Lambda \quad (20)$$

であるから、

$$\hat{L}^2 Y_{\ell, m_\ell} = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell, m_\ell} \quad (21)$$

が成り立つ。また、

$$\hat{L}_z Y_{\ell, m_\ell} = m_\ell \hbar Y_{\ell, m_\ell} \quad (22)$$

も成り立つ。ここで任意のエルミート演算子  $\hat{A}$  に対して、 $\hat{A}^2$  の固有値が  $a^2$  であるなら、 $a$  か  $-a$  のいずれかは必ず  $\hat{A}$  の固有値になるので<sup>2</sup>、これを用いると、(11) 式より  $\hat{L}$  は、

$$\sqrt{\ell(\ell + 1)\hbar^2} = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \quad (23)$$

を固有値として持つ。ここで角運動量量子数  $\ell$  と磁気量子数  $m_\ell$  の間に、

$$\ell \geq |m_\ell| \quad (24)$$

の関係があることより、固有値  $\sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$  は全ての  $m_\ell$  のとりうる範囲から  $2\ell + 1$  に縮退していることが分かる。

### スピン角運動量

電子のスピンは角運動量なのであるから、当然角運動量を表す演算子が存在すべきで、それは軌道角運動量との類推により、スピンの満たすべき性質が定まる。スピン角運動量を仮定すると、軌道角運動量との類推により、スピン角運動量演算子  $\hat{S}$  の固有値は、

$$\sqrt{s(s + 1)}\hbar \quad (25)$$

<sup>1</sup>拙著「ルジャンドリアンと角運動量」参照

<sup>2</sup>付録 1 参照

となる。ここで  $s$  はスピン角運動量である。ここで軌道角運動量  $l$  に磁気量子数  $m_l$  が対応したように、スピン角運動量に対応する量子数を  $m_s$  と置くと、

$$s \geq |m_s| \quad (26)$$

より、固有値  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$  は  $2s+1$  重に縮退している。ここで縮退度 = 2 がシュテルン・ゲルラッハの実験より確かめられているので、

$$2s + 1 = 2 \quad (27)$$

が成り立ち、従って、

$$s = \frac{1}{2} \quad (28)$$

が得られる。また、 $\hat{S}_z$  の固有値は  $m_s\hbar$  だったから、 $z$  方向のスピンは、 $m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$  となる。

ここまで見てきた議論はあくまで実験事実を説明するために、シュレディンガー方程式からは演繹的に導くことの出来ない電子の自転のようなものをスピンを仮定して、さらに実験事実と合うように縮退度=2と仮定してその満たすべき性質を導いてきた。しかし実はこのスピンの扱いは近似的なもので、後にディラックによりディラック方程式が発見されると、そのディラック方程式からは自動的にスピンの導かれる上に、実験事実ともより正確に合うことが確かめられた。しかし、量子化学の問題を扱うのにディラック方程式はあまりにも手に余るし、無理してそこまでの精度を得ても、結局近似計算を行うのが常なのであまり意味が無い。このため量子化学においてはもっぱらシュレディンガー方程式を用いて計算するのが常なようである。

## パウリの排他原理とフントの規則

前項で  $m_s$  は UP スピン  $m_s = \frac{1}{2}$  か DOWN スピン  $m_s = -\frac{1}{2}$  の二つしか取れないことが分かったが、実際の原子や分子に属する電子ではどのような量子状態が取れるのであろうか？このことに関しては次の原理が成り立つ。

### パウリの排他原理

4つの量子数,  $n, l, m_l, m_s$  を定めると、この量子状態を2つ以上の電子が占めることはない。言い換えると  $n, l, m_l$  の量子状態のときは、UP スピンの電子1個と DOWN スピンの電子1個までしか入れない。

パウリの排他原理により、例えば  $1s$  軌道には UP スピンと DOWN スピンの2つまでしか電子が入れないことが分かった。しかしこれだけでは例えば  $2p$  軌道では  $2p_x$  に最初に2つの電子が入ってから  $2p_y$  に電子が入るのか、或いは  $2p_x$  に1つ入ったら、次は  $2p_y$  や  $2p_z$  に入るのか分からない。またその場合スピンの向きに何か決まりがあるのかも決定できない。このことは実は波動関数をキチンと計算することにより決定出来るのであるが、一般にその計算は複雑であろう。しかし経験的に次の規則で電子が軌道に入ることが知られている。

### フントの規則

$n$  が等しい1つの方位量子数  $l$  に属する軌道で異なる磁気量子数  $m_l$  を持つ場合、エネルギーは縮退しているので等しいが、この縮退している軌道に複数の電子が入るときには、可能な限り  $m_l$  が異なり、かつ平行なスピンを持つとする。

この規則が成り立つことは次のように説明できる。まず、電子同士は反発力を持つから、二つの電子が平行なスピンを持つ場合、可能な限り重なり合わない軌道を選ぶとしよう。このとき、同じ軌道で逆向きのスピンに入るより、クーロンポテンシャルは下がる。これが異なる  $m_l$  の軌道に入ろうとする理由である。

さて以上より、電子が軌道に入るルールがほぼ決まったことになる。まとめると次のようになる：

1. 一般的な原子に対しても（軌道の半径は異なるものの）基本的に水素原子の軌道とほぼ同じ軌道が作られる
2. エネルギーの低い軌道から入る
3. パウリの排他原理に従う
4. フントの規則に従う

最初のルールの意味は、水素原子の場合、

$$1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, \dots, \quad (29)$$

のように軌道が作られていくが、一般の原子の場合にも平均場の近似が使えるため、軌道の半径は原子核の電荷が大きくなることによって水素原子よりかなり小さくなるが、つくられる軌道の種類自体はほぼ同じと考えてよいことを示している。またエネルギーが低いほうが安定なため可能であれば、電磁波を放射して低いエネルギーレベルに落ちていく。パウリの排他原理及びフントの規則については既に説明したとおりである。