

# 多電子問題と Born-Oppenheimer 近似

many-electron problem Born-Oppenheimer approximation

## 1 なぜ Born-Oppenheimer 近似を考えるのか

Born-Oppenheimer approximation

この講義の中心的な問いは、水素原子では解けた Schrodinger 方程式が、なぜ分子では急に難しくなり、これを近似すれば化学として読める形になるかである。

水素原子では、電子は 1 個だけである。そのため、電子どうしの反発を考えなくてよい。分子では、複数の電子と複数の原子核が互いに作用する。電子の位置も原子核の位置も変数にすると、問題は一気に大きくなる。

そこで、まず原子核の配置を固定して、その配置の下で電子の状態とエネルギーを求める。この分離が Born-Oppenheimer 近似の基本である。

→ 講義 水素原子と原子軌道 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-講義/>

## 2 直感的な説明

原子核は電子よりずっと重い。そのため、電子の動きから見ると、原子核は一瞬ほとんど止まっているように見える。

この直感に基づき、電子は「固定された原子核の配置が作るポテンシャルエネルギーの中で動く」と考える。電子のエネルギーを求めた後、そのエネルギーを原子核の配置の関数として読む。この関数が、分子の結合距離や構造を考える土台になる。

## 3 多電子のハミルトニアン

Hamiltonian

電子の位置を  $\vec{r}_i$ 、原子核の位置を  $\vec{R}_A$  とする。

$$\vec{r}_i [m; L], \quad \vec{R}_A [m; L]$$

原子核の配置を固定した電子のハミルトニアンは、概念的には次の成分を持つ。

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \text{電子の運動エネルギー} + \text{電子と核の引力} + \text{電子どうしの反発}$$

核どうしの反発は、電子座標に作用する演算子ではなく、固定した核配置ごとに決まる定数項として分けて扱う。

$$V_{NN}(\{\vec{R}_A\}) = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}, \quad V_{NN} [J; ML^2 T^{-2}]$$

したがって、固定した核配置に対する全エネルギーは、電子のエネルギーと核間反発を足して読む。

$$E_{\text{tot}}(\{\vec{R}_A\}) = E_{\text{elec}}(\{\vec{R}_A\}) + V_{NN}(\{\vec{R}_A\})$$

電子どうしの反発は、2 個の電子の距離に依存する。

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, \quad r_{ij} [\text{m}; L]$$

反発項には  $1/r_{ij}$  が現れる。したがって、 $r_{ij} = 0$  を代入して通常の数式として扱ってはいけない。実際

には、電子どうしの近接で波動関数がどのように振る舞うかまで含めて扱う。

この電子間反発があるため、水素原子のように 1 電子ずつ独立に解くことは一般にできない。

## 4 Born-Oppenheimer 近似で何を固定するか

Born-Oppenheimer approximation

Born-Oppenheimer 近似では、原子核の配置  $\{\vec{R}_A\}$  を固定したまま、電子の Schrodinger 方程式を解く。

Born-Oppenheimer approximation

Schrodinger equation

$$\hat{H}_{\text{elec}}(\{\vec{R}_A\})\psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}(\{\vec{R}_A\})\psi_{\text{elec}}$$

ここで、 $E_{\text{elec}}$  は原子核の配置に依存する。

$$E_{\text{elec}} [J; ML^2 T^{-2}]$$

原子核の配置を変えると、電子が感じるポテンシャルエネルギーが変わる。したがって、電子のエネルギーも変わる。

potential energy

energy

この  $E_{\text{tot}}(\{\vec{R}_A\})$  を原子核の運動から見ると、原子核が動くためのポテンシャルエネルギー曲面になる。

potential energy surface

## 5 何が変わり、何が保たれるか

Born-Oppenheimer 近似で変えるのは、原子核と電子を同時に完全に解くという目標である。代わりに、

Born-Oppenheimer approximation

原子核の配置を固定した電子問題を先に解く。

保つのは、ハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有値問題として電子状態を求める構造である。

Hamiltonian

eigenvalue problem

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

原子核の配置を変えると、ハミルトニアンが変わる。そのため、許される波動関数とエネルギーも変わる。

Hamiltonian

ゆる

波動関数

energy

一方で、固定された配置ごとに固有値問題を解くという流れは保たれる。

eigenvalue problem

## 6 次に変分法が必要になる理由

variational method

Born-Oppenheimer 近似で原子核を固定しても、電子が複数いれば電子間反発は残る。したがって、

Born-Oppenheimer approximation

電子問題そのものはまだ難しい。

そこで、次に変分法を使う。完全な波動関数を直接探すのではなく、原子軌道や基底関数の線形結合として

variational method

wave function

atomic orbital

basis function

linear combination

候補を作り、その中でエネルギーを下げる。

energy

→ 講義 変分法と LCAO 近似 [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)

<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

## 7 見分け方

分子の Schrodinger 方程式を見たら、まず何を固定しているかを確認する。

原子核の配置が固定されていれば、電子の問題として読む。

$\{\vec{R}_A\}$  fixed  $\Rightarrow$  electronic problem

原子核げんしかくの配置はいちを変えながらエネルギーかを比べていれば、ポテンシャルエネルギー曲面くらを見ていると読む。  
energy potential energy surface

## 8 一言でいうと

Born-Oppenheimer近似きんじは、重い原子核おもを一時的に固定げんしかくし、その配置いちじてきの下で電子こていの状態はいちとエネルギーもとを求め  
Born-Oppenheimer approximation state energy  
る近似である。この近似により、分子の問題ぶんしは電子問題もんだいと原子核の配置の問題でんしもんだいに分けて読めるようになる。  
げんしかく はいち もんだい わ よ

## 9 演習リンク

→ [問題演習](#) [量子化学標準演習](#) [exercise](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/exercise/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学標準演習-問題演習/>

## 10 関連リンク

→ [講義](#) [量子化学ポータル](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/量子化学ポータル-講義/>

→ [講義](#) [シュレーディンガー方程式の基本](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/シュレーディンガー方程式の基本-講義/>

→ [講義](#) [水素原子と原子軌道](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/水素原子と原子軌道-講義/>

→ [講義](#) [変分法と LCAO 近似](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/変分法と LCAO 近似-講義/>

→ [講義](#) [分子軌道法の入口](#) [lecture](#) [chemistry](#) [theoretical](#)  
<https://study.bem130.com/lecture/chemistry/theoretical/quantum-chemistry/分子軌道法の入口-講義/>