

グラフェンのエポキシ樹脂中での分散シミュレーション*

山崎 昌悟** 小柳 潤***

Dispersion Simulations of Graphene in Epoxy Resin

by

Shogo YAMAZAKI and Jun KOYANAGI

(Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo)

This paper simulates dispersion behavior of several types of graphene in epoxy resin. In general, mechanical properties of graphene composites are improved in range of low fraction of the graphene content; however, the mechanical properties with high fraction of the graphene content decrease due to aggregation of the nano-filler. It is an important issue how the graphene disperses in polymer matrix. The present study numerically simulates the dispersion of graphene, graphene oxide and aminated graphene in the epoxy resin by means of molecular dynamics (MD). Before that, molecular orbital (MO) method is employed to estimate the electrostatic potential of graphene and aminated graphene in order to give some information how the graphene themselves aggregate. MO results in that aminated graphene is expected to disperse by electrostatic repulsion between the functional groups. A dissipative particle dynamics (DPD) is then employed to demonstrate how each graphene disperse. For the result, aminated graphene disperses in epoxy resin, because the graphene-graphene interaction is much less significant. This study calculates a relationship between goodness of dispersion and amine-functionalize ratio.

(Received January 8, 2016)

キー・ワード：複合材料，散逸粒子動力学法，分子軌道法，グラフェン，分散挙動

Key Words : Composite Materials, Dissipative Particle Dynamics, Molecular Orbital Method, Graphene, Dispersion Behavior

1 緒 言

グラフェンは炭素の一形態であり，原子1層からなる2次元薄膜物質である．きわめて薄い物質でありながら電気を非常に良く通す物質であり，また良質な熱伝導性，巨大な反磁性といった様々な特徴を持つ¹⁾．さらに電流密度耐性が約 $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Cuの約100倍)，熱伝導率は約 5000 W/mK ，弾性率は約 1100 GPa ，比表面積は約 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり，極限機能を持ったナノ材料である²⁾．これらの特性から次世代半導体デバイス，通信デバイス，エネルギー材料，高分子複合材料，スピントロニクス材料への適用が期待されている．これまで高強度・軽量ポリマー材料の開発において樹脂の中で比較的強度が高いエポキシ樹脂とCNT (carbon nanotube)の組み合わせが目玉されてきた．CNTよりも比表面積が高く，低コストで生産性に優れたグラフェンとエポキシ樹脂の組み合わせはさらなる機械的特性の向上及びコスト削減が見込める．

グラフェンは表面にリンクルができており，このリ

ンクルはマトリックスのエポキシ樹脂との親和性を高め，複合界面の滑りを阻止し，密度を上昇させることが知られている³⁾．

Mohammad A. Rafiee⁴⁾らはグラフェンをナノファイラーとして用いた複合材料の引張強度と弾性係数はエポキシ樹脂のみ，また単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single-walled carbon nanotube) 及び多層カーボンナノチューブ (MWNT: Multi-walled carbon nanotube) を添加した場合より機械特性が向上したことを示している．

しかし高含有率のナノコンポジットはナノファイラーの凝集により強度が低下する．これはエポキシ樹脂が親水性であり，グラフェンが疎水性であること，強いファンデルワールス力による再結合， π - π 相互作用によりグラフェン同士が作用して積層構造を形成するため各種溶媒中で凝集するためである³⁾．従って現状では高含有率のナノコンポジットにおいてグラフェンの力学特性が十分に活かされていない．グラフェンの凝集の打開策として分散剤によるコーティングやグラフェンに官能基を寄与させる方法がある．このように積層構造を壊してグラフェンを溶媒中に孤立溶解ある

* 原稿受付 2016年1月8日

** 東京理科大学大学院基礎工学研究科 東京都葛飾区新宿

*** 東京理科大学基礎工学部材料工学科 東京都葛飾区新宿

いは分散を可能にすることは複合ナノ材料, 化学, 生化学, 医学, 薬学分野のみならず, エレクトロニクス, エネルギー分野などにおいて重要な課題である. 本研究では, グラフェンのエポキシ樹脂中における分散性を予測した. まず分子軌道法 (Molecular Orbital: MO) を用いてグラフェン及びアミノ化グラフェンの静電ポテンシャルの解析を行うことでグラフェン同士の親和性の変化を評価した. 次に散逸粒子動力学法を用いてエポキシ樹脂中におけるグラフェンの分散シミュレーションを行った.

2 MO計算を用いた静電ポテンシャルの解析

2.1 分子軌道法 (MO)⁵⁾

シュレディンガーの波動方程式を数値的に解いて分子の電子状態を評価するものである. 原子や分子の電子状態は次の型の方程式を解くことによって決めることができる.

$$H^0\Psi^0 = E^0\Psi^0 \quad (1)$$

上式は定常状態系のシュレディンガーの波動方程式である. ここで H はハミルトニアンと呼ばれる演算子で, 電子状態は波動関数 Ψ 及びエネルギー E として表されている. 添え字のゼロは真の値であることを示している. 分子の場合のシュレディンガーの波動方程式は以下のように表される.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (2)$$

(2) 式の導出過程は本稿の補足に記す.

2.2 解析条件

本研究では汎用 MO 計算ソフト Winmostar を用いた. 始めにグラフェン, アミノ化グラフェンのモデリングを行った. Fig. 1 の六員環構造部分はすべて炭素であり, 六員環の周りは水素で, (b) の π 平面上に付与されているのはアミノ基である. 今回はハミルトニアンを PM6⁶⁾, 最適化の手法は EF (Eigen Vector Following) 法, 構造最適化は MMOK, GNORM は 0.05 とした. これはエネルギー勾配が 0.05 になったら計算を終了させるという値であり, 構造最適化計算終了の判断基準となる. 分子軌道法ではエネルギーの座標による微分を解析的に求めること (エネルギー勾配法) により分子のエネルギーが極小となる構造 (安定構造) を求めることができる. その安定構造の目安がエネルギー勾配となっている. 今回上記の条件で計算を行った.

2.3 計算結果

Fig. 1 に静電ポテンシャルの解析結果を示す. グラフェンの静電ポテンシャルは大きな π 平面を持つことから表面は負電荷で覆われている. (Fig. 1 (a)). アミノ化グラフェンの静電ポテンシャルはグラフェンと比べるとアミノ基を寄与した部分が正電荷に変化している (Fig. 1 (b)). 以上の結果より官能基同士の静電反発によりグラフェン同士の距離が離れ, 相互作用が弱くなるため凝集エネルギーが低くなると考えられる. 従ってアミノ化グラフェンがエポキシ樹脂中で分散することが予想される.

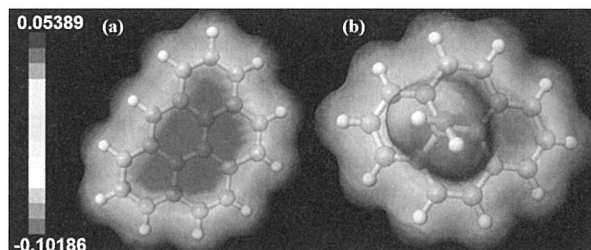


Fig.1 Electrostatic potential of graphene and aminated graphene.

3 分散シミュレーション

3.1 散逸粒子動力学 (DPD)⁷⁾

DPD ではいくつかの原子の集団を粗視化した粒子を基本単位とし, メゾスコピックな視点で捉え, 粒子 i, j 間の保存力, 散逸力, ランダム力を考慮して動力学計算を行う. 分子の集団を 1 つの粒子で表しているため計算量が少なく, 大きな系で長時間の計算が可能である. DPD において原子 i の運動は DPD 粒子の質量 m , 距離 r , 速さ v , 時間 t , 力 f を用いて Newton の運動方程式により記述される (式 (3)~(4)).

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (3)$$

DPD 法では粒子 i, j 間相互作用力は,

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (4)$$

として運動量保存性のある力が与えられる. ここで, \mathbf{F}_{ij}^C は粒子 i, j 間に導入されたポテンシャルより導かれる保存力であり, \mathbf{F}_{ij}^D はエネルギー散逸力, \mathbf{F}_{ij}^R はランダム力である. 座標系によらない定式化を行うためには, 散逸力 \mathbf{F}_{ij}^D 及びランダム力 \mathbf{F}_{ij}^R が 2 粒子間の相対位置ベクトル $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 及び相対速度ベクトル $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$ の組み合わせによって定式化される. 散逸力及びランダム力は式 (5)

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(\mathbf{r}_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad \mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega^R(\mathbf{r}_{ij})\zeta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

と定式化する. ただし, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ は粒子 i から粒

子 j に向かう単位ベクトルである。また $\zeta_{ij}(t)$ のアンサンブル平均は

$$\langle \zeta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (6)$$

$$\langle \zeta_{ij}(t) \zeta_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t-t') \quad (7)$$

を満たす確率特性である。 $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ であるための運動量の保存性がある。また、その他の変数の関係は以下のように決められる。 ω^D 及び ω^R は重み関数であり、散逸力及びランダム力の働く範囲を決める。 γ 及び σ はそれぞれの項の係数であり、系に対するエネルギー散逸の速さ及びランダム力によるエネルギー供給の速さをそれぞれ決めている。散逸力は粒子 i および粒子 j がお互いに近づこうとしている場合には斥力として働き、逆に粒子 i および粒子 j がお互いに離れようとしている場合には引力として働く。それゆえエネルギーを散逸する。一方、ランダム力は系の熱運動を維持するように粒子に力を与え続ける。式(4)に式(5)を代入したものを式(3)に代入することによって、ランジュバン方程式(8)~(9)

$$d\mathbf{r}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} dt \quad (8)$$

$$d\mathbf{P}_i = \left[\sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^C + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^D \right] + \sum_{i \neq j} \sigma \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} W_{ij} \quad (9)$$

が得られる。ただし、 $dW_{ij} = dW_{ji}$ は独立なウィーナー過程である。ウィーナー過程とはブラウン運動を確率で表現した確率過程のことであり、式(10)

$$dW_{ij} dW_{ji} = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) dt \quad (10)$$

を満たすことが知られている。ここで δ_{ij} などはクロネッカーのデルタであり、 $i=j$ のとき $\delta_{ij} = 1$ となり、それ以外の場合は $\delta_{ij} = 0$ となる。DPD法ではランジュバン方程式を時間に関して式(11)~(12)

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t+\Delta t) = & \mathbf{v}_i(t) \\ & - \frac{\alpha}{m} \sum_{i \neq j} \omega^C(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \Delta t \\ & - \frac{\gamma}{m} \sum_{i \neq j} \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \Delta t \\ & + \frac{\sigma}{m} \sum_{i \neq j} \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \theta_{ij}(t) \sqrt{\Delta t} \end{aligned} \quad (12)$$

と離散化して計算を行う。ただし、 θ_{ij} は確率変数

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (13)$$

$$\langle \theta_{ij}(t) \theta_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t-t') \quad (14)$$

の確率特性を持つ。また熱平衡状態において適切な速度分布となるためには式(14)~(15)

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1-r/r_c) & (r < r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (15)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (16)$$

を満たす必要がある。 r_c はカットオフ距離である。

3・2 溶解度パラメータと χ パラメータ

溶解度パラメータはヒルデブランド (Hildebrand) によって導入された正則溶液論により定義された値であり、2成分系溶液の溶解度の目安である。正則溶液論では溶媒-溶質間に作用する力は分子間力のみと仮定されるので溶解度パラメータは分子間力を表す尺度として使用される。実際の溶液は正則溶液とは限らないが、2つの成分の溶解度パラメータの差が小さいほど溶解度が大となることが経験的に知られている。溶解度パラメータ δ は孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーの差 ΔE とモル体積 V の値を用いると以下の式によって表される。

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} \quad (17)$$

χ パラメータは相互作用をあらわす無次元量のパラメータであり、この値が低いほど良溶解であることを示す。 χ パラメータはA成分とB成分の溶解度パラメータ δ 、セグメントモル体積 V_{seg} 、ボルツマン係数 K_B を用いることによって以下の式で表される。

$$\chi_{AB} = \frac{V_{\text{seg}}}{K_B} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (18)$$

また本解析では以下の異種間相互作用パラメータ a_{ij} を用いて DPD 計算を実行する。

$$a_{ij} = (16n-1)/0.202/\rho + 3.268\chi_{ij} \quad (19)$$

ここで n は DPD 粒子中の水分子の数、また右辺第2項 ($+3.268\chi_{ij}$) は、粒子の数密度 $\rho=3.0$ の場合のみ成り立つ。

3・3 全原子 MD

株式会社 JSOL の J-OCTA を用いて MD 計算を行った。まず始めにモデリングを行った。モデリングとは

モノマーやポリマーなどの分子構造の決定付けるための情報などを取得する作業のことである。本シミュレーションではエポキシ樹脂は主剤を EPON828, 硬化剤には Ethylenediamine を用いた。J-OCTA を用いて, Graphene (粒子数: 90, 分子式: $C_{66}H_{24}$), EPON828 (分子式: $C_{21}H_{24}O_4$) Ethylenediamine (分子式: $C_2H_8N_2$) を結合させたもの (粒子数: 63) のモノマーモデリングを行った。またエポキシ樹脂は主剤と硬化剤が交互につながるようにモノマーを10個繰り返し結合させ直鎖上のポリマーにモデリングした。アミノ化グラフェン (粒子数: 116, 分子式: $C_{66}H_{24}$) はグラフェンにアミノ基をランダムに付加させたものをモデリングした。これより本研究では比較的实验により作製しやすく, 他の官能基が付与されている酸化グラフェンを官能基の比較として対象に加える。酸化グラフェン (粒子数: 107, 分子式: $C_{66}H_{30}O_{11}$) もアミノ化グラフェンと同様の方法で作製した。またそれぞれのポテンシャルを以下の Table I に示す。

Table I Potential parameter.

	Bond potential	Angle potential	Pair potential
Graphene	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
Aminated graphene	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
Graphene oxide	Harmonic	Theta	Lennard_Jones
EPON828	Harmonic	Theta	Lennard_Jones

作成したモノマー及びポリマーをそれぞれ10nm×10nm×10nmのセルの中に40個ランダムに配置したものを用意し, 圧力 1.0×10^9 Pa, 温度300K, NPTアンサンブルにて圧縮し, その後圧力を 1.0×10^5 Paに変更して収束するまで緩和計算を行った。以上のシミュレーションをグラフェン, アミノ化グラフェン, 酸化グラフェン, エポキシ樹脂に対して行い, 孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーのエネルギー差を求めた。その後, 孤立状態のエネルギーと凝集状態のエネルギーのエネルギー差とモル体積を用いて溶解度パラメータを求めた。次に算出した溶解度パラメータの値を用いて χ パラメータを算出し, それを用いて, 異種間相互作用パラメータ a_{ij} を算出した。MD計算により求めた溶解度パラメータの結果を以下の Table II に示す。グラフェンに関しては溶解度パラメータの実

Table II Solubility Parameter.

	calculated values [cal/cm ³] ^{0.5}	Literature values ⁸⁾ [cal/cm ³] ^{0.5}
Graphene	13.536	16.7841
EPON828	6.7045	-
Aminated graphene	7.693	-
Graphene oxide	9.256	-

験値⁸⁾に比較的近い値が得られている。次に Table II の値と式18を用いて χ パラメータを算出し, 異種間相互作用パラメータを求めた。その結果を Table III に示した。

Table III χ Parameter and Interspecies interaction parameter.

	χ	a_{ij}
Graphene - EPON828	7.878	50.499
Aminated graphene - EPON828	0.156	25.264
Graphene oxide - EPON828	1.666	27.653

3・4 DPDシミュレーション

DPDシミュレーションは全原子MDの時より大きなスケールであり, 粒子数も多いので計算負荷の観点から, 粗視化することが一般的である。グラフェン, アミノ化グラフェン, 酸化グラフェン, エポキシ樹脂に関してはモノマーを1つのDPD粒子と考えるこのDPD粒子を10個つなげることによってポリマーとした (Fig. 2)。Bond_Potential は Harmonic⁹⁾, Angle_potential は Cosine⁹⁾, Pair_Potential は Cosine とした。

算出した異種間相互作用の値を用いて, DPDシミュレーションを行った。計算条件はセルサイズ13nm×13nm×13nm, $\Delta t = 4.5$ fs, トータルステップ100000, Dynamic_Algorithm は DPD, グラフェン, アミノ化グラフェン及び酸化グラフェンの数は40個とした。

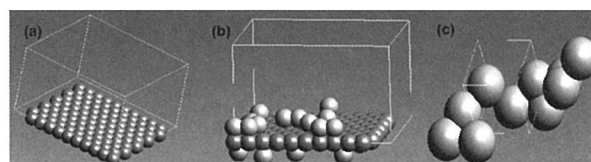
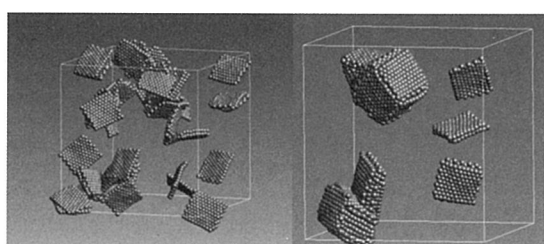


Fig.2 Coarse graining of (a) graphene, (b) aminated graphene, (c) epoxy resin.

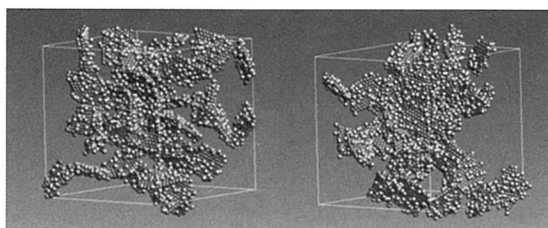
4 結果及び考察

Fig. 3 に DPDシミュレーションの結果を以下に示す。なおすべての図はグラフェンが見えやすいようにエポキシの描画を非表示としており, アミノ化グラフェン及び酸化グラフェンの官能基の割合は約2割程付与させている。グラフェンとエポキシ樹脂に関して初期状態が解析後は (a) のようになり, グラフェンはエポキシ樹脂中では凝集することが確認された。アミノ化グラフェンについては初期状態が解析後 (b) となり, アミノ化グラフェンはエポキシ樹脂中で分散状態が続いた。酸化グラフェンに関してはグラフェンよりは凝集していないがシミュレーション前と後を比較すると凝集していることが確認された (c)。

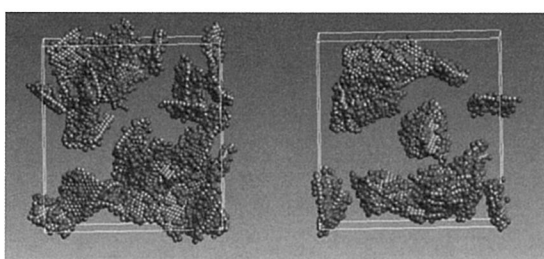
結果からグラフェンはエポキシ樹脂中では時間経過とともに凝集し, 酸化グラフェンも徐々に凝集する傾向であり, アミノ化グラフェンはMOの結果からも推察できるようにアミノ化グラフェン同士の静電反発により時間経過してもエポキシ樹脂中で分散している。



(a) graphene



(b) aminated graphene



(c) graphene oxide

Fig.3 DPD simulation of (a)graphene (b)aminated graphene (c)graphene oxide in the epoxy resin.

アミノ化グラフェンの官能基の付与の割合を変化させることによりどのように異種間相互作用パラメータが影響するかを調査した。グラフェンの粒子数を C とし、官能基の粒子数 N とし、官能基の割合を $N/(N+C)$ とし Fig. 4 にアミノ化グラフェンの官能基の寄与の割合と異種間相互作用の関係を示す。

Fig. 4 より官能基をある程度寄与させると $a_{ij}=25$ に近づくがそれ以上は多く寄与させてもあまり変動は見られないということが明らかになった。これはアミノ基を寄与することによる分子構造の変形と表面電荷が正に変わることにより分散性が向上したと考えられる。さらに酸化グラフェンが $a_{ij}=27.653$ で凝集したことを考慮すると Fig. 4 より少なくとも $a_{ij}=27.653$ 以下でないと分散しない可能性があると考えられる。

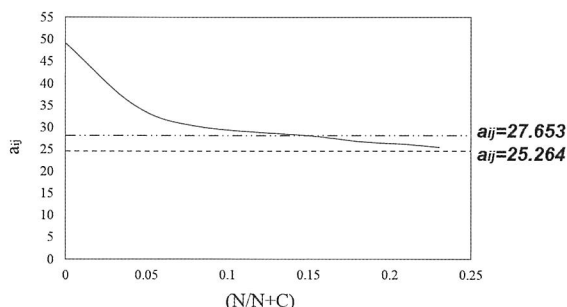


Fig.4 Ratio of functional contribution and the interaction between different kinds of molecules.

よってグラフェン表面のアミノ基の割合が2割以下では分散することが難しいと考えられる。また酸化グラフェンがエポキシ樹脂中に分散しない理由は酸化グラフェンに付与しているカルボニル基等とエポキシ樹脂が静電反発することによって凝集してしまうと考えられる。

5 結 論

分子軌道法を用いて求めた静電ポテンシャルよりグラフェンの広い π 平面部分は負電荷に覆われていたがアミノ化グラフェンはアミノ基を付けた部分が正電荷に変化していることがわかった。エポキシ樹脂中でグラフェンは凝集することがわかり、 NH_2 グラフェンがグラフェンと比べると分散していることがシミュレーションより明らかになった。またグラフェンにアミノ基を寄与させる数を増やしていくと異種間相互作用が $a_{ij}=25$ に近づくことがわかった。またグラフェン表面のアミノ基の割合が2割以下では分散が難しいことが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 吉田隆, グラフェンが拓く材料の新領域—物性・作成方法から実用化まで, (2012), 9, 株式会社エヌ・ティー・エス.
- 2) 南條光賞, カーボンナノチューブ・グラフェン, (2012), 共立出版株式会社.
- 3) 吉田隆, グラフェンが拓く材料の新領域, (2012), 株式会社エヌ・ティー・エス.
- 4) Rafiee, M.A. et al., *Acnano*, **3**, (2009), 3884.
- 5) 時田澄男, 富永信秀, BASIC による分子軌道法計算入門, (1987), 1, 共立出版株式会社.
- 6) Stewart, J. J. P., *Journal of Mol Modeling*, **13**, (2007), 1173.
- 7) 佐藤明, How to 分子シミュレーション—分子動力学法, モンテカルロ法, ブラウン動力学法, 散逸粒子動力学法, (2004), 共立出版株式会社.
- 8) Ju, S. P., Wang, Y. C., Huang, G. J. and Chang, J. W., Miscibility of graphene and poly methyl methacrylate (PMMA): molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations, (2013), Royal Society of Chemistry.
- 9) 青柳岳司, OCTA ソフトマテリアルのための統合シミュレータ, 汎用粗粒子化分子動力学シミュレータ, COGNAC ユーザーズマニュアル, J-SOL 株式会社.

補 足

分子軌道法

シュレディンガーの波動方程式を数値的に解いて分

子の電子状態を評価するものである。以下に詳しく記述する。原子や分子の電子状態は次の型の方程式を解くことによって決めることができる。

$$H^0\Psi^0 = E^0\Psi^0 \quad (\text{a-1})$$

ハミルトニアン H は運動エネルギー項 T とポテンシャルエネルギー項 V からなる。

$$H = T + V \quad (\text{a-2})$$

古典力学によると、系の全エネルギー E は運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー項 V の和で次のように表される。

$$E = T + V \quad (\text{a-3})$$

従ってシュレディンガー方程式は上式の T を演算子 T におきかえ、両辺に波動関数 Ψ を付けた形をしている。物理量 T から量子演算子 T を得るには、次のような変換を行う。

$$p_q \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q} \quad (\text{a-4})$$

ただし、 p_q は座標 q に関する運動量、 h はプランク定数である。例として水素のシュレディンガー方程式を求める。

電子の質量 m 、座標を (x, y, z) とすると x 方向の運動エネルギー T_x は、速度 v_x 、運動量 p_x として次式で表される。

$$T_x = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2m}p_x^2 \quad (\text{a-5})$$

従って3次元では

$$T_x = \frac{1}{2m}(p_x + p_y + p_z)^2 \quad (\text{a-6})$$

となる。ただし、電子の質量は核の質量の数千分の1であるからそれぞれ独立して扱う Born-Oppenheimer の近似を採用している。上記の物理量 T から量子力学演算子 T を得るために式 (4) を適用すると

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{a-7})$$

と変換される。次にポテンシャルエネルギー V は電荷 e と原子核と電子間の距離 r とすると、

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (\text{a-8})$$

となる。以上から水素原子の電子に対するハミルトニアンは

$$H^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \quad (\text{a-9})$$

となる。波動方程式は波動関数を χ として

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \right] \chi = E\chi \quad (\text{a-10})$$

と表されることになる。分子の場合のシュレディンガーの波動方程式も水素原子と同じ手順で得られる。一般に N 個の原子核および n 個の電子からなる系のハミルトニアンの運動エネルギー項は

$$T = \sum_{i=1}^n T_i = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (\text{a-11})$$

と書ける。 T_i は i 番目の電子の運動エネルギー項である。またポテンシャルエネルギー V は次の2つの項からなる。第1項は電子 i と核 a の引力ポテンシャルで、相互作用の総和より、電子 (荷電 $-e$) と核 (荷電 $z_a e$) の距離 r_{ia} とすると

$$\sum_{i=1}^n V(i) = \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N V(r_{ia}) = \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} \quad (\text{a-12})$$

で表される。第2項は電子同士の反発ポテンシャルで、2つの電子 i, j の相互作用 (i, j) の和として次式で表される。

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(i, j) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{a-13})$$

以上から、この系のハミルトニアンは、

$$H^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{a-14})$$

であることからシュレディンガーの波動方程式は以下のように表される。

$$\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (\text{a-15})$$