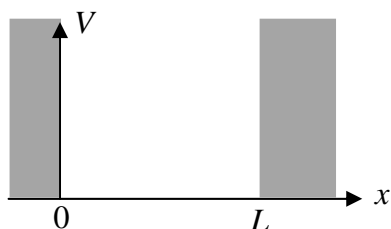


5章 摂動法（2次の Moller-Plesset (MP2)法のために）

水素原子など1電子系を除いては、原子系の Schrödinger 方程式を解析的に解くことはできない。分子系の Schrödinger 方程式の正確な数値解を求めることも困難である。そこで Hartree-Fock (H-F) 法を導入した。H-F 法は Schrödinger 方程式が与える全エネルギーの 99%を再現することができる優れた近似方法である。たった 1%の誤差しかない。しかし、 H_2O 分子の全エネルギーは 50000kcal/mol ほどであり、その 1%は 500kcal/mol になることを考えると、H-F 法を使って、数十 kcal/mol 程度の化学結合エネルギーを数 kcal/mol の精度で計算することが相当に難しいことが想像できるであろう。この章では、摂動法を説明し、それに基づいて、6章では、H-F 近似の精度を超える MP2 法という方法を説明する。

1. 摂動法の概略

具体例から始めよう。長さ L の 1次元領域に閉じ込められた質量 m の粒子の運動を考える。これは、量子化学 I（前期）で解いた箱型ポテンシャルである。ポテンシャル形状を図示する。



灰色の部分はポテンシャルエネルギーが無窮大で粒子が侵入することはできない領域である。この系は厳密に解ける。この系での粒子の運動領域は実質 $0 \leq x \leq L$ であるので、以下は $0 \leq x \leq L$ のみを考える。領域 $0 \leq x \leq L$ ではポテンシャルエネルギーはゼロなので、Schrödinger 方程式は

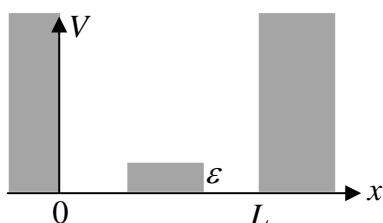
$$\hat{H}_0 \phi(x) = e \phi(x)$$

$$\hat{H}_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

となり、その解は n で量子化されて以下のようなになる。

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad e_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

ここで、領域の中央 $1/3$ に小さなポテンシャル障壁（高さ ε ）ができたらどうなるであろうか。ポテンシャル形状と Schrödinger 方程式を示す。

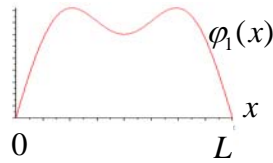


$$\hat{H} \phi(x) = E \phi(x)$$

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0, x > L) \\ 0 & (0 \leq x \leq \frac{L}{3}, \frac{2L}{3} \leq x \leq L) \\ \varepsilon & (\frac{L}{3} \leq x \leq \frac{2L}{3}) \end{cases}$$

\hat{H}_0 と \hat{H} 、及び、 $\phi(x)$ と $\varphi(x)$ 、及び、 e と E の違いに注意しておこう。粒子は、ポテンシャルの存在する部分を避けるであろう。それゆえ、 $n=1$ として以下のように、中央の存在確率が減少したような解が容易に予想される。



しかし、この解を実際に求めるのは結構やっかいである。ここで摂動論が登場する。摂動論は、厳密に解けている $\phi_n(x)$ と e_n を材料にして、厳密に解けない $\varphi(x)$ と E を近似的に求める方法である。では、一般的な説明に移ろう。

無摂動系

摂動法は、厳密に解けている方程式の波動関数とエネルギーを材料にして、解けていない方程式の波動関数とエネルギーを表現する方法であると述べた。まず、厳密に解ける Schrödinger 方程式を考えておこう。

$$\hat{H}_0 \Phi_n = \varepsilon_n \Phi_n \quad (n=0,1,2,3,\dots) \quad (1)$$

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots$$

$n=0,1,2,3,\dots$ は状態を区別する整数であり、状態 n はエネルギー順に並んでいる。即ち $n=0$ は基底状態、 $n \geq 1$ は励起状態である。 $\{\Phi_m\}$ には相互に規格直交条件が成立する。

$$\int \Phi_k^* \Phi_m dx = \delta_{km} = \begin{cases} 0 & \dots k \neq m \\ 1 & \dots k = m \end{cases} \quad (2)$$

(2) と (1) 式から次式が容易に導かれる。

$$\int \Phi_k^* \hat{H}_0 \Phi_m dx = \begin{cases} 0 & \dots k \neq m \\ E_k & \dots k = m \end{cases} \quad (3)$$

(3) は『ハミルトニアン直交性』と呼ばれることもある。

摂動項

厳密に解けている系 \hat{H}_0 に小さな変化をもたらす項 \hat{W} を考える。 $\hat{H}_0 + \hat{W}$ の系はもはや厳密には解けない。 \hat{W} の例は、弱い外部電場とか、他の分子が接近した効果、若しくは、上で述べた小さなポテンシャル障壁、などを想定する。重要なことは \hat{W} は **小さな変化** を表現する項であること。 $\hat{H}_0 + \hat{W}$ によって作られるエネルギー演算子を \hat{H} とする。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (4)$$

\hat{H} の Schrödinger 方程式は次式である。

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (n=0,1,2,3,\dots) \quad (5)$$

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

この方程式は厳密に解くことができない。 \hat{H}_0 、 \hat{H} 、 Φ_n 、 Ψ_n の記号の使い分けに気を配ること。

以上の設定は、『厳密には解けないけれどなんとかして解きたい Schrödinger 方程式』のエネルギー演算子 \hat{H} を『厳密に解ける部分 \hat{H}_0 』と『それ以外の部分 \hat{W} 』に分けたことになる。 \hat{H}_0 を無摂動系ハミルトニアン、 \hat{W} を摂動項と呼ぶ。

摂動項 \hat{W} の大きさ(強度)を λ で表現する。

$$\hat{W} = \lambda \hat{w} \quad (6)$$

摂動項の物理的な実体は \hat{w} である。 λ は摂動の次数を表すためのパラメーターであり、電場の強さ、ポテンシャル障壁の高さ、といった強度を形式的に表現する。

Rayleigh-Schrödinger 摂動法

(5)式のエネルギーと波動関数は、次式のように λ の冪乗で展開することができる。

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (7)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (8)$$

(6)~(8)を(5)に代入して、(1) (4)を考慮すると λ の次数ごとに整理することができる。

$$(\dots) + \lambda(\dots) + \lambda^2(\dots) + \lambda^3(\dots) + \dots = 0$$

上式が任意の λ で成立するためには λ の各次数の係数がゼロでなければならない。具体的に書くと、

$$\lambda \text{ の } 0 \text{ 乗の項から、 } (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(0)} = 0 \quad (9)$$

$$\lambda \text{ の } 1 \text{ 乗の項から、 } (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} + \hat{w}\Psi_n^{(0)} - E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} = 0 \quad (10)$$

$$\lambda \text{ の } 2 \text{ 乗の項から、 } (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(2)} + \hat{w}\Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} = 0 \quad (11)$$

$$\lambda \text{ の } 3 \text{ 乗の項から、 } (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(3)} + \hat{w}\Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)}\Psi_n^{(2)} - E_n^{(2)}\Psi_n^{(1)} - E_n^{(3)}\Psi_n^{(0)} = 0$$

これらは Rayleigh-Schrödinger 摂動法と呼ばれる摂動法の漸化式である。漸化式の項数を増やして計算するほど、つまり、摂動の次数を上げるほどに近似の精度は向上する。(9)-(11)式が求まれば λ の役割は終わったので、 $\lambda = 1$ と置いて、(7) (8)式から消えてもらう。

0次摂動

(9)式のみを考えた近似法を0次摂動法という。(9)と(1)式を比較すれば直ちに、

$$\Psi_n^{(0)} = \Phi_n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

$$E_n^{(0)} = \varepsilon_n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (13)$$

であることが解る。つまり、0次摂動法は摂動 \hat{w} を完全に無視して、何もしない、という近似に相当する。

(12) (13)式は、「 n 番目の解は、摂動 \hat{w} が加わっても n 番目の解である」ことを示している。以後の近似は、この0次摂動法を補正する形で進めるので、この順番が破れるような大きな摂動 $\lambda \hat{w}$ では摂動論そのものが成立しない。

1次摂動

(10)式から $\Psi_n^{(1)}$ を得る。具体的な表現を求めるために $\Psi_n^{(1)}$ を無摂動系の厳密解 $\{\Phi_k\}$ で展開する。展開係数を $\{c_k\}$ とすると次式となる。

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} c_k \Phi_k \quad (14)$$

$k \neq n$ の条件で和をとる理由は、0次摂動 ($\Psi_n^{(0)} = \Phi_n$) の式(12)に Φ_n が含まれるので上式には Φ_n は必要ないからである。

(12) (13) (14)を(10)式に代入し、

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_n) \sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} c_k \Phi_k + \hat{w} \Phi_n - E_n^{(1)} \Phi_n = 0 \quad (10)'$$

左方から Φ_n^* を乗じて積分する。

$$\sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} c_k \int \Phi_n^* (\hat{H}_0 - \varepsilon_n) \Phi_k dv + \int \Phi_n^* \hat{w} \Phi_n dv - E_n^{(1)} \int \Phi_n^* \Phi_n dv = 0$$

$\{\Phi_k\}$ の規格直交条件(2)とハミルトニアン直交条件(3)を考慮すると

$$E_n^{(1)} = \int \Phi_n^* \hat{w} \Phi_n dx = w_{nn} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (15)$$

$$\text{ここで,} \quad w_{km} \equiv \int \Phi_k^* \hat{w} \Phi_m dx \quad (16)$$

次に、このページの(10)'式に左方から Φ_m^* を乗じて積分する。

$$\sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} c_k \int \Phi_m^* (\hat{H}_0 - \varepsilon_n) \Phi_k dv + \int \Phi_m^* \hat{w} \Phi_n dv - E_n^{(1)} \int \Phi_m^* \Phi_n dv = 0$$

同様に $\{\Phi_k\}$ の規格直交条件(2)とハミルトニアン直交条件(3)を考慮すると、

$$c_m (\varepsilon_m - \varepsilon_n) + w_{mn} = 0 \quad \rightarrow \quad c_m = \frac{w_{mn}}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)}$$

従って、(14)式の係数が決まる (代入するとき m を k に置き換えた)。

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} \frac{w_{kn}}{(\varepsilon_n - \varepsilon_k)} \Phi_k \quad (17)$$

これらの結果をまとめると、1次摂動までの全エネルギーは、

$$E_n = \varepsilon_n + \int \Phi_n^* \hat{w} \Phi_n dx = \int \Phi_n^* (\hat{H}_0 + \hat{w}) \Phi_n dx = \int \Phi_n^* \hat{H} \Phi_n dx \quad (18)$$

$$\Psi_n = \Phi_n + \sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} \frac{w_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \Phi_k \quad (19)$$

(この式と(17)式を修正しました。 n と k を逆にする。波動関数が実数の場合は無関係)

1次の摂動エネルギーは、無摂動系の波動関数 Φ_n (言い換えれば0次の波動関数) を使って $\hat{H}_0 + \hat{W}$ の期待値を計算したことになる。

2次摂動

(11)式に0次と1次の摂動法の結果を順次に代入すればよい。詳細は演習に回そう。エネルギーの結果だけを示しておく。

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{k=0 \\ (k \neq n)}}^{\infty} \frac{w_{nk} w_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (20)$$

(7)式($\lambda = 1$)に(13)(15)(20)を代入すれば2次摂動法の範囲で次式を得る。

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \varepsilon_n + w_{nn} + \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq n)}}^{\infty} \frac{w_{nk} w_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (21)$$

Wigner の定理

0 次摂動の波動関数 $\Psi_n^{(0)} = \Phi_n$ があれば、(17) 式示されるように、1 次摂動までのエネルギー $E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ が得られる。

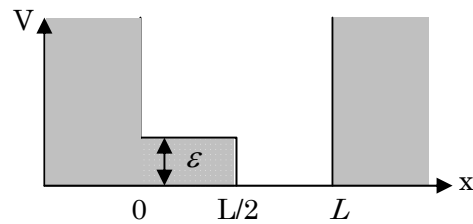
$$\begin{aligned} \int \Psi^{(0)*} \hat{H} \Psi^{(0)} dv &= \lambda^2 \int \Phi_n^* (\hat{H}_0 + \hat{W}) \Phi_n dv = \int \Phi_n^* \hat{H}_0 \Phi_n dv + \int \Phi_n^* \hat{W} \Phi_n dv \\ &= \varepsilon_n + w_{nn} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \end{aligned}$$

1 次摂動までの波動関数 $\Psi^{(1)}$ があれば 3 次摂動までのエネルギー $E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$ が得られる。一般には、 n 次の摂動波動関数 $\Psi^{(n)}$ があれば $(2n+1)$ 次の摂動のエネルギー $E^{(2n+1)}$ が得られる。これを **Wigner** の定理と呼ぶ。

例題 1

長さ L の 1 次元空間を粒子 (質量 m) が運動する「1 次元箱型ポテンシャル」の問題を考える。ポテンシャルの関数形を次式に設定する。

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ \varepsilon & (0 \leq x \leq \frac{L}{2}) \\ 0 & (\frac{L}{2} \leq x \leq L) \\ \infty & (x > L) \end{cases}$$



このポテンシャル $V(x)$ でのシュレーディンガー方程式の解を次式のように E_n と ψ_n ($n=1, 2, 3, \dots$) とする。

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots \quad (n=0 \text{ から始まる (5) 式の設定とは異なるので注意されたし。})$$

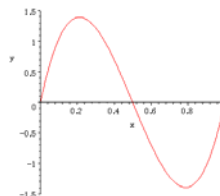
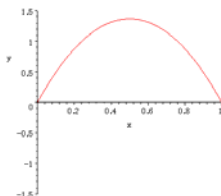
最低エネルギー ($n=1$) の解 E_1 を 2 次まで、 ψ_1 を 1 次までの摂動法で求めよ。但し、摂動式の総和は第 2 項まででよい (つまり (19) 式の k の和は 2 まで)。

< 解答 >

$V(x)$ の $\varepsilon=0$ であれば、普通の長さ L の 1 次元箱型ポテンシャル問題なので、その方程式は厳密に解けており、そのエネルギーと波動関数 $\{\phi_n, e_n\}$ は次式である (本文中と同じ)。

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad e_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

ϕ_1 と ϕ_2 を図示すると以下の通りである。



摂動項 $W(x)$ は $V(x) = \varepsilon$ の部分なので、 $0 \leq x \leq L$ で次式となる。

$$W(x) = \begin{cases} \varepsilon & (0 \leq x \leq \frac{L}{2}) \\ 0 & (\frac{L}{2} < x \leq L) \end{cases}$$

$n=1$ に対応する 2 次摂動エネルギーは、

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_1^{(2)} \\ &= e_1 + W_{11} + \sum_{k \neq 1}^{\infty} \frac{|W_{1k}|^2}{e_1 - e_k} \end{aligned}$$

ここで、 $k=2$ までを採用して和をとる。

$$E_1 = e_1 + W_{11} + \sum_{k \neq 1}^2 \frac{|W_{1k}|^2}{e_1 - e_k} = e_1 + W_{11} + \frac{|W_{12}|^2}{e_1 - e_2}$$

積分の定義式を代入して計算すると、

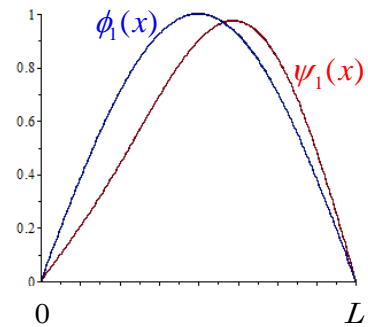
$$\begin{aligned} E_1 &= e_1 + \int_0^L \phi_1(x)^* \hat{W} \phi_1(x) dx + \frac{\left| \int_0^L \phi_1(x)^* \hat{W} \phi_2(x) dx \right|^2}{e_1 - e_2} \\ &= e_1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{16}{9\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{[e_2 - e_1]} \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{16}{9\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{\left[\frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right]} \end{aligned}$$

1 次摂動の波動関数は

$$\psi_1(x) = \phi_1(x) + \sum_{k \neq 1}^{\infty} \frac{W_{1k}}{e_1 - e_k} \phi_k(x)$$

エネルギーと同様に、 $k=2$ までを採用して和をとると、

$$\psi_1(x) = \phi_1(x) + \frac{W_{12}}{e_1 - e_2} \phi_2(x)$$



概形を右図で示しておこう。青色が無摂動系 $\phi_1(x)$ 、赤色線が摂動系 $\psi_1(x)$ である。粒子が左側をやや避けていることが解るであろう。

参考までに必要な積分計算を載せておく。

$$\begin{aligned} \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_1(x) dx &= \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin^2 \frac{\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \frac{1}{2} \left[1 - \cos \frac{\pi x}{2L} \right] dx = \frac{1}{2} \\ \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_2(x) dx &= \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \frac{1}{2} \left[\sin \frac{\pi x}{L} - \sin \frac{3\pi x}{L} \right] dx \\ &= \frac{2}{L} \frac{1}{2} \left[\frac{L}{\pi} \sin \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{3\pi} \sin \frac{3\pi x}{L} \right]_0^{L/2} = \frac{4}{3\pi} \end{aligned}$$

さらにこの近似の精度を上げるためには、

- (a) $\{\phi_n, e_n\}$ の $n=1, 2$ だけを採用するのではなくて、 $n=1, 2, 3, \dots$ を使う。
- (b) 摂動の次数を 3 次、4 次、、、のような高次の摂動式を使う。

レポート課題

- (A) 資料の本文中での $\Psi_n^{(k)}$ において、 n と k は何を示しているのか。
- (B) 式(20)を導出せよ。式(19)式までに示された式は全て使ってよい。
- (C) $n=0$ 、 $w_{nk} = w_{kn}$ とすると式(20)は常に負値（マイナスの値）であることを示せ。
(これは笑って済ませる間違いではないなあ、すいません)