

6章 2次のMøller-Plesset法 (MP2法)

1. 準備 (復習)

◎シュレーディンガー方程式

閉殻 $2N$ 電子系分子のシュレーディンガー方程式は次式である。

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

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{2N}), \quad \mathbf{x}_\mu = (\mathbf{r}_\mu, \sigma_\mu), \quad \mathbf{r}_\mu = (x_\mu, y_\mu, z_\mu)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &\equiv \sum_{\mu=1}^{2N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_\mu^2 - \sum_A^{\text{atom}} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} \right] + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \\ &= \sum_{\mu=0}^{2N} h(\mathbf{x}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{x}_\mu, \mathbf{x}_\nu) \\ &= \sum_{\mu=0}^{2N} h(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \end{aligned}$$

◎Hartree-Fock 方程式

上記のシュレーディンガー方程式は解くことが難しいので、Hartree-Fock 近似を導入する。Hartree-Fock 方程式は次式のような1電子の座標をもった方程式である。

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$\hat{F}(\mathbf{r}) \equiv h(\mathbf{r}) + \sum_j^N \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}) - \hat{K}_j(\mathbf{r}) \right]$$

$$\hat{J}_j(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \left[\int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \phi_i(\mathbf{r})$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \left[\int \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \phi_j(\mathbf{r})$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ は分子軌道 ($i=1, 2, 3, \dots, N$) である。シュレーディンガー方程式の $\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は直接の2電子間反発である。 $\hat{F}(\mathbf{r})$ に存在する $\hat{J}(\mathbf{r})$ や $\hat{K}(\mathbf{r})$ は、 $\phi_i(\mathbf{r})$ と $\phi_j(\mathbf{r}_2)$ を占有した2電子間の相互作用であるが、 $\phi_j(\mathbf{r}_2)$ の変数 \mathbf{r}_2 は積分されて $\hat{F}(\mathbf{r})$ から消えている ($\hat{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)$ とはならない)。つまり電子 \mathbf{r}_2 は $\phi_j(\mathbf{r}_2)$ の分布 (存在確率) を考慮して平均化されている。それゆえ、Hartree-Fock 近似を「平均場近似」と呼ぶ。全電子波動関数はスレーター行列である。スピン部分も含んだスピン-分子軌道を $\varphi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$ 又は $\varphi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\beta(\sigma)$ のように記すとスレーター行列は次式となる。

$$\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{2N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \|\phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_{2N}(\mathbf{x}_{2N})\|$$

$$E_{HF} = \sum_i^N 2h_i + \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^N 2h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_i^N J_{ii}$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$$

2. 無摂動系

摂動論でエネルギーを計算する場合、無摂動系をどう選ぶかが重要である。ここでは、Hartree-Fock 方程式を利用して無摂動系を作る。

スレーター行列は元のシュレーディンガー方程式の解ではない。

$$\hat{H}\Phi_{HF} \neq E_{HF}\Phi_{HF}$$

Φ_{HF} が解となるような (仮想的な) エネルギー演算子を作る。

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{F}(\mathbf{r}_1) + \hat{F}(\mathbf{r}_2) + \cdots + \hat{F}(\mathbf{r}_{2N}) \\ &= \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{F}(\mathbf{r}_\mu) = \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{j=1}^N \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu) \right]\end{aligned}$$

このとき、

$$\hat{H}_0\Phi_{HF} = 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N)\Phi_{HF} = \left[2\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right] \Phi_{HF} = E_0\Phi_{HF}, \quad \text{ここで } E_0 \equiv 2\sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

である。以前に Hartree-Fock 法の章で示したように、軌道エネルギーの和 E_0 は Hartree-Fock 法の全エネルギー E_{HF} ではない。従って、 \hat{H}_0 は現実の系ではない。が、厳密に解けるので無摂動系として採用する。これで無摂動系は決まった。摂動項 \hat{W} は、無摂動系と摂動系を結ぶ

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

の式において \hat{H}_0 と \hat{H} が既知なのだから、逆算して $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0$ を得る。具体的に計算すると、

$$\begin{aligned}\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0 &= \sum_{\mu=0}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) - \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{F}(\mathbf{r}_\mu) \\ &= \sum_{\mu=0}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \\ &\quad - \sum_{\mu=1}^{2N} \left[h(\mathbf{r}_\mu) + \sum_j^N \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu) \right] \right] \\ &= \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) - \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_j^N \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu) \right]\end{aligned}$$

となる。シュレーディンガー方程式中の「直接の2電子間クーロン反発ポテンシャル」と Hartree-Fock 方程式中の「平均場の2電子間相互作用」との「差」が摂動項となることが解る。

2. 1次摂動まで

摂動法の W_{00} を計算してみよう。 $\Phi_{HF} = \Phi_0$ と考えて、

$$\begin{aligned}W_{00} &= \iint \Phi_{HF}^* \hat{W} \Phi_{HF} dv = \iint \Phi_{HF}^* \left[\sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} G(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) - \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{j=1}^N \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu) \right] \right] \Phi_{HF} dv \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}).\end{aligned}$$

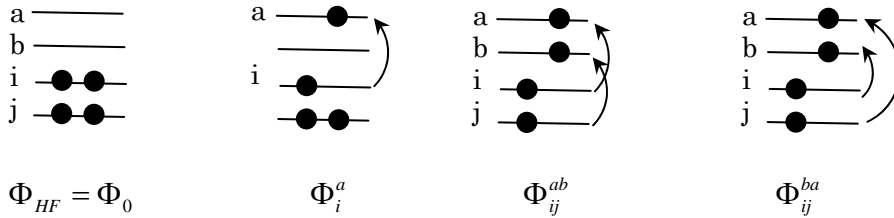
この積分を使うと1次摂動項が計算できる。1次摂動法の全エネルギーは、

$$\begin{aligned}
E &= E^{(0)} + E^{(1)} = E_0 + W_{00} = \left[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\
&= \sum_i^N 2h_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^N h_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \\
&= E_{HF}
\end{aligned}$$

であり、Hartree-Fock法の全エネルギーである。仮想的なエネルギー E_0 は1次摂動項を加えて E_{HF} となる。次節の2次摂動法の段階で初めてHartree-Fock法の全エネルギー E_{HF} が「補正」される。

3. 2次摂動項

2次の摂動エネルギーを求めるために。無摂動系 Φ_{HF} でない解、つまり $n \neq 0$ 、つまり $n = 1, 2, 3, \dots$ を考える必要がある。



上図の Φ_i^a は $\Phi_{HF} = \Phi_0$ の状態から1電子を励起させた状態（1電子励起配置）、 Φ_{ij}^{ab} は2電子を励起させた状態（2電子励起配置）である。 Φ_{ij}^{ab} と Φ_{ij}^{ba} は電子占有図は同じだがスピン関数部分が異なる別の関数であると考えてください。 i, j, a, b を任意にとれば Φ_i^a と Φ_{ij}^{ab} は全ての1電子励起配置と2電子励起配置を表現している。

これらの波動関数は \hat{H}_0 の解である。即ち、

$$\hat{H}_0 \Phi_i^a = E_{ia} \Phi_i^a, \quad \hat{H}_0 \Phi_{ij}^{ab} = E_{ijab} \Phi_{ij}^{ab},$$

$$E_{ia} = \iint \Phi_i^a \hat{H}_0 \Phi_i^a dv = \left[\sum_{k=1}^N \varepsilon_k \right] + \varepsilon_a - \varepsilon_i, \quad E_{ijab} = \iint \Phi_{ij}^{ab} \hat{H}_0 \Phi_{ij}^{ab} dv = \left[\sum_{k=1}^N \varepsilon_k \right] + \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$$

これで無摂動系の励起状態も作ったことになり、2次の摂動法が適用できる。2次摂動法に必要な積分を計算しておこう。

$$\begin{aligned}
\int \Phi_{HF}^* \hat{W} \Phi_i^a dv &= \int \Phi_{HF}^* \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} \hat{G}(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \Phi_i^a dv - \int \Phi_{HF}^* \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{j=1}^N [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu)] \Phi_i^a dv \\
&= \int \Phi_{HF}^* \left[\sum_{\mu}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} \hat{G}(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \right] \Phi_i^a dv \\
&\quad - \int \Phi_{HF}^* \sum_{\mu=1}^{2N} \left[\hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{j=1}^N [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu)] \right] \Phi_i^a dv \\
&= \int \Phi_{HF}^* \hat{H} \Phi_i^a dv - \int \Phi_{HF}^* \sum_{\mu=1}^{2N} F(\mathbf{r}_\mu) \Phi_i^a dv \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int \Phi_{HF}^* \hat{W} \Phi_{ij}^{ab} dv &= \int \Phi_{HF}^* \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} \hat{G}(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \Phi_{ij}^{ab} dv - \int \Phi_{HF} \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{j=1}^N [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu)] \Phi_{ij}^{ab} dv \\
&= \int \Phi_{HF}^* \left[\sum_{\mu}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu>\mu}^{2N} \hat{G}(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \right] \Phi_{ij}^{ab} dv \\
&\quad - \int \Phi_{HF} \sum_{\mu=1}^{2N} \left[\hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{j=1}^N [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_\mu) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_\mu)] \right] \Phi_{ij}^{ab} dv \\
&= \int \Phi_{HF}^* \hat{H} \Phi_{ij}^{ab} dv - \int \Phi_{HF} \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{F}(\mathbf{r}_\mu) \Phi_{ij}^{ab} dv \\
&= \int \Phi_{HF}^* \hat{H} \Phi_{ij}^{ab} dv
\end{aligned}$$

$$\int \Phi_{HF}^* \hat{W} \Phi_{ijk}^{abc} dv = 0$$

この結果から、1電子励起 Φ_i^a と3電子励起配置 Φ_{ijk}^{abc} を含む積分はゼロになることがわかる。4電子以上の励起配置もゼロになる。従って、2電子励起配置 Φ_{ij}^{ab} のみを採用すればよい。

$$\begin{aligned}
E_{MP2} &= E_0 + \int \Phi_{HF}^* W \Phi_{HF} dv + \sum_{i>j} \sum_{a>b} \frac{\left[\int \Phi_{HF}^* W \Phi_{ij}^{ab} dv \right]^2}{E_0 - E_{ijab}} \\
&= E_{HF} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} \frac{\left[\int \Phi_{HF} \sum_{\mu>\nu}^{2N} \hat{G}(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \Phi_{ij}^{ab} dv \right]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}
\end{aligned}$$

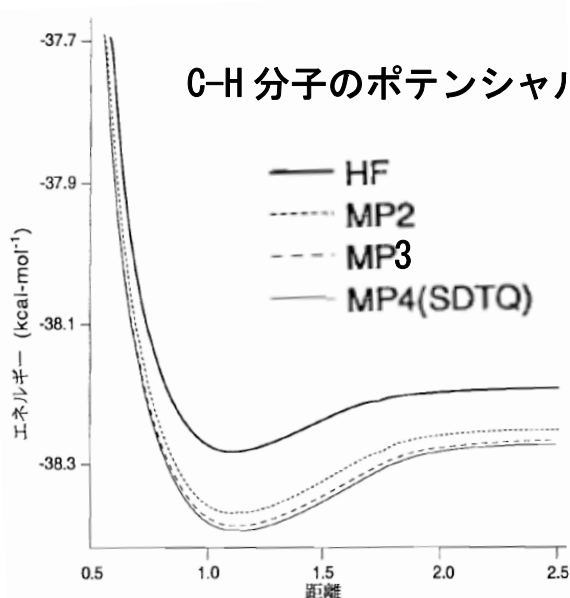
ここで、 $E_{HF} = E_0 + W_{00}$ である。最右辺の第2項の分母は積分の2乗なのでゼロ以上、更に、 ϵ_i, ϵ_j は占有軌道のエネルギー、 ϵ_a, ϵ_b は非占有軌道のエネルギーなので、

$$\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b < 0.$$

従って、2次の摂動項は常に負の値である。そのためMP2法のエネルギー E_{MP2} はHartree-Fock法のエネルギー E_{HF} より必ず低い。

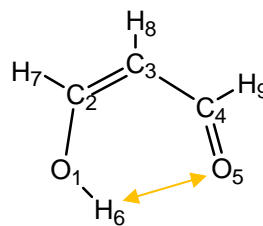
4. 計算例（「電子構造論による化学の探求」より収録）

CH分子のポテンシャル曲線



マロンアルデヒド分子の結合距離の計算値と実験値

	HF 法	MP2 法	実験値
R(O1-H6)	0.953	0.993	0.969
R(O1-C2)	1.310	1.324	1.32
R(C2-C3)	1.342	1.367	1.348
R(C3-C4)	1.455	1.445	1.454
R(C4-O5)	1.202	1.242	1.234
R(O5-H6)	1.909	1.684	1.68



ホルムアルデヒドの反応熱: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OCH}_2$

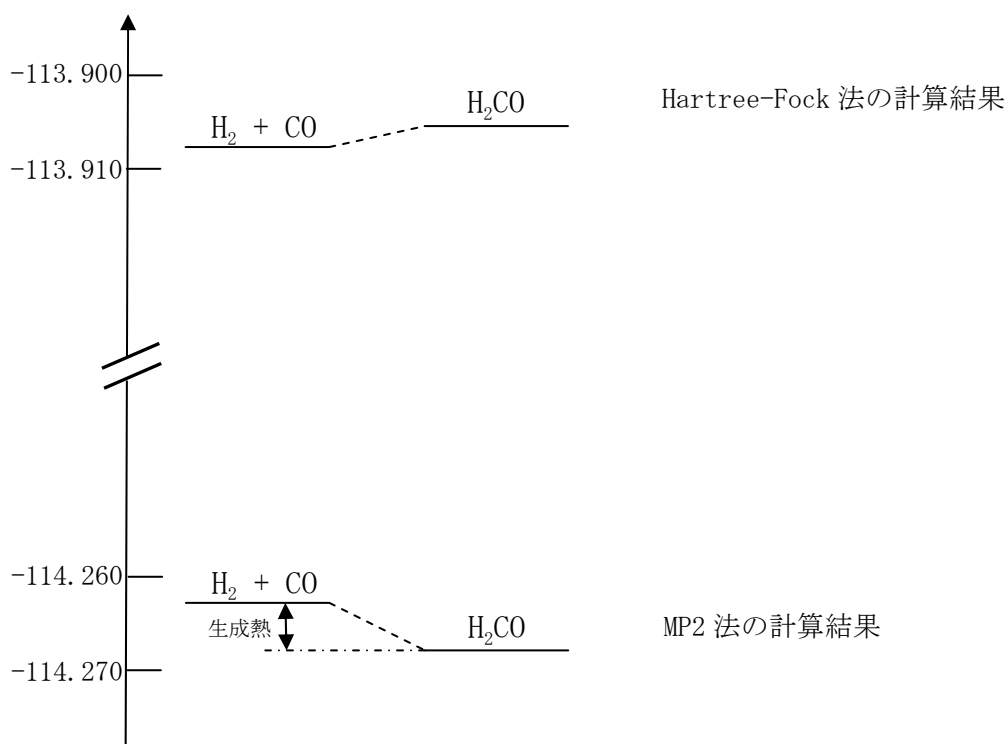
	HF 法	MP2 法
E(CO)	-112.77531724	-113.10071025
E(H2)	-1.13300302	-1.16276456
E(OCH2)	-113.90749542	-114.26806903
Δ	+0.0008248	-0.0045943
Δ (kcal/mol)	+0.52	-2.88

Δ がマイナス値のとき発熱、

基底関数は 6-311+G(2d, 2p)

最下欄以外の数値の単位は Hartree (水素原子のエネルギーが 0.5 Hartree)

表の結果を図示する。MP2 法と Hartree-Fock 法の全エネルギー絶対値は掛け離れていることが解る。生成熱などの相対値はまあまあ同程度になるが、MP2 法の方が妥当な結果であることが解る。



レポート課題

(1) 常に、 $\int \Phi_{HF} \hat{W} \Phi_{ijk}^{abc} d\nu = 0$ 、及び、 $\int \Phi_{HF} \hat{H} \Phi_{ijk}^{abc} d\nu = 0$ であることを示せ。

Φ_{HF} の i, j, k 番目の分子軌道から非占有の a, b, c 番目の分子軌道へ3電子が励起した3電子励起配置を Φ_{ijk}^{abc} とする。記号は本文中と同じ。

(2) 表の Hartree-Fock 法と MP2 法の結果から水素分子の結合エネルギーを kcal/mol 単位で計算せよ。但し、1 Hartree = 627 kcal/mol とせよ。水素分子の結合エネルギーの実験値は凡そ 104 kcal/mol であることから計算の妥当性を議論せよ。