

Variation—Perturbation Method¹⁾

京大・理化 雑 賀 亜 幌

§ 1 はじめに

さかのぼれば、1920年代にすでに用いられた方法であるが、variation—perturbation method は教科書にもあまり書かれていなかった。しかし Dalgarno や Schwarz らの系統的な研究の成功によって、摂動による補正にたいする微分方程式を何らかの手段で直接解く方法が注目を浴びるに至った。この解を完全系で展開する通常の形式的な方法では、具体的な問題にたいしては必ずしも満足すべき結果が得られないからである。

たとえば水素原子の分極率を、励起状態についての和をとる摂動論によって計算すれば、 -1.480 , -0.200 , -0.066 , -0.030 と一見よく収斂しているように見えるが、正確な値は -2.250 であって連続状態からの寄与がまだ $\frac{1}{2}$ 残っていることを示している。すなわち、完全系で展開する場合には離散状態のみならず、連続状態をも含めて、収斂するまで計算を遂行しなければならないことになる。しかし、そのようなことは実際問題としては実行不可能な場合がほとんどである。

そこで、このような困難をさけるために、Dalgarno 以前にも Adamov²⁾ や Guy³⁾ らは波動関数にたいする一次の補正を $|1\rangle = P|0\rangle$ とおいて、分子の電磁氣的性質を計算していた。

この方法を適用するにあたってまず問題になるのは、出発点の無摂動波動関数 $|0\rangle$ である。(Hartree—Fock 波動関数を求めるために多くの努力が積み重ねられているが、摂動計算の出発点として、はたして) Hartree—Fock の関数が必要かどうかという疑問は Szasz⁴⁾ も指摘したところであり、Dalgarno らの研究は、比較的簡単な関数を出発点としてもよい結果が得られることを示している。摂動方程式が波動関数を適当な形に作りかえてゆくからである。したがって、一挙に最善の $|0\rangle$ を求めるかわりに、あらい $|0\rangle$ をもとにして補正 $|1\rangle$ を求めることにより、より多くの努力を注いでみることも一考に値するかもしれない。

以下の取扱いにおいては、無摂動系は厳密に解けると仮定する。大抵の場合 ϕ_0 が与えられていることが多いから、それに対応する H_0 を知る必要がある。

そのためには Stern Leimer の方法を用いる：

$$H = T + U$$

にたいして

$$H_0 = T + U_0 \quad \text{ただし,} \quad U_0 = E_0 - \frac{T \phi_0}{\phi_0}$$

とすればよい。すなわち,

$$H_0 \phi_0 = E_0 \phi_0$$

となり, ϕ_0 は H_0 の固有関数である。もっと一般的な方法としては Epstein⁵⁾ Karl の方法がある。

Yaris⁶⁾ は H_0 に対応する ϕ_0 を用いずに wave-operator formulation によって補正を求める摂動論に似た方法を提案している。

C.F. Lebeda, D.M. Schrader⁷⁾ は H を H_0 と H_1 に分けることなく, 任意の精度の $|0\rangle$ から出発してもよい結果が得られることを指摘している。

§ 2 Dalgarno の方法

ここでは ϕ_0 も H_0 も求まっている場合について考える。ハミルトニアン

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

のある特定の固有関数 ϕ , 固有値 E は λ のべきに展開できる：

$$\phi = \phi_0 + \lambda \phi_1 + \lambda^2 \phi_2 + \dots$$

$$= |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

ただし, ϕ_0 は縮退していないとする。波動関数にたいする一次の補正は通常

$$|1\rangle = \sum_n' (E_0 - E_{0n})^{-1} |0_n\rangle \langle 0_n | H_1 - E_1 | 0\rangle$$

と書かれる。ここでもし, H_0 の固有関数であるすべての $|0_n\rangle$ にたいして,

$$\langle 0_n | (E_0 - E_{0n})^{-1} (H_1 - E_1) | 0 \rangle = \langle 0_n | F | 0 \rangle$$

とおくことができるとすれば,

$$|1\rangle = \sum_n' |0_n\rangle \langle 0_n | F | 0 \rangle = F | 0 \rangle - \langle 0 | F | 0 \rangle | 0 \rangle$$

となる。一方, $|1\rangle$ は方程式

$$(E_0 - H_0) |1\rangle = (H_1 - E_1) |0\rangle$$

の解であるから,

$$|1\rangle = (E_0 - H_0)^{-1} (H_1 - E_1) |0\rangle$$

と書ける。したがって,

$$(E_0 - H_0) F |0\rangle = (H_1 - E_1) |0\rangle$$

が成立する。これは $|1\rangle$ を求める微分方程式において,

$$|1\rangle = F |0\rangle$$

とおいて解を求めるのと同様である。あるいは,

$$(F H_0 - H_0 F) |0\rangle = (H_1 - E_1) |0\rangle$$

と書きかえれば,

$$[F, H_0] |0\rangle = (H_1 - E_1) |0\rangle$$

という関係が得られる。Fは一般に座標のスカラー関数であらわされる。H₁がスカラーであれば,

$$[F, H_0] = [F, H]$$

であるから,

$$[F, H] |0\rangle = (H - \langle 0 | H | 0 \rangle) |0\rangle$$

となる。こうすれば、 H を H_0 と H_1 にわけると必要はなくなる。

以上が Dalgarno-Schwartz の方法の骨子であるが、これと同等ないしは類似の方法として、hypervirial operator を用いる方法にも簡単に触れておく。Sanders, Hirschfelder⁸⁾ は

$$|1\rangle = -iW|0\rangle$$

とおいた。ただし、 W は一次微分演算子 (apparent hypervirial operator) である。そのとき、 F も W もある特定の $|0\rangle$ (基底状態とはかぎらない) に依存するが、Robinson⁹⁾ は $|0\rangle$ にはよらない true hypervirial operator S_1 を定義している。 H_1 の $\{|0_n\rangle\}$ 表示における非対角部分を H_1^{od} とすると、演算子方程式は

$$[H_0, iS_1] = H_1^{od}$$

と書ける。その解 S_1 を用いて、一次の補正は

$$|1\rangle = -iS_1|0\rangle$$

によって与えられる。こうすれば、 $|0\rangle$ が無摂動系のどの状態に属するかには無関係に S_1 がきまる。

§3 変分法

摂動論にあらわれる微分方程式は厳密に解ける場合もある¹⁾ が、もちろんそうでないことが多いから、種々の近似的方法によって解が求められる。もっともよく用いられるのが変分法であって、Ritz-Schrödinger の変分法と Hylleraas-Bethe-Salpeter の variation-perturbation 法がよく知られている。

これらの変分法では、任意の関数 ϕ にたいして

$$\delta L[\phi] = 0$$

のとき、 $L[\phi]$ がエネルギー固有値に等しくなるような functional $L[\phi]$ を見いだすのである。 $L[\phi]$ は容易にみつかることが多く、Schrödinger

の方程式にたいしては (摂動論ではない)

$$L[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$$

とすれば, $\delta L[\phi] = 0$ を満足する ϕ は Schrödinger の方程式の解 ϕ と等しくなり,

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle = L[\phi]$$

は固有値となる。これが Ritz-Schrödinger の変分法である。

一次の補正を求める摂動方程式

$$(H_0 - E_0) |1\rangle = (E_1 - H_1) |0\rangle$$

にたいして, Hylleraas-Bethe-Salpeter は

$$L[\phi] = \langle \phi | H_0 - E_0 | \phi \rangle + 2 \langle \phi | H_1 - E_1 | \phi_0 \rangle$$

をとる。 $\delta L[\phi] = 0$ を満足する場合には

$$\phi = \phi_1, \quad L[\phi] = E_2$$

となり, 一次の摂動関数, 二次の摂動エネルギーが求められる。

このようにして得られた $L[\phi]$ が, あるエネルギー固有値に等しいということが重要なのではなく, むしろこのような ϕ がある波動関数に等しいということの方が重要なのである。それは, 波動関数さえわかれば, エネルギーはそれからただちに求められるからである。

そこで, Musher¹⁰⁾ は微分方程式をそのまま変分的に解くことをとなえ, その方がいわゆる variation-perturbation 法より簡単になることを示している。微分方程式が

$$D[u] = 0$$

であらわされるとき, ϕ の任意の変分にたいし

$$\delta L[\phi] = \int \delta \phi D[\phi] = 0$$

雑賀亜幌

を満足するような ϕ は、微分方程式も満足し

$$\phi = u$$

である。

一例として、電場 ϵ の存在下にある永久双極子モーメントをもたぬ系を考える。摂動ハミルトニアンは一電子演算子の和

$$H_1 = -e\epsilon \sum z_i = \sum h_1(i)$$

であり、 ϕ_1 の満足すべき方程式は

$$(H_0 - E_0) |1\rangle = -\sum h_1(i) |0\rangle$$

によって与えられる。これは一電子にたいする方程式

$$(h_0 - \epsilon_u) f^u u = -h_1 u$$

に分けられ、二次のエネルギーは

$$E_2 = \langle 0 | H_1 | 1 \rangle = \sum_u [\langle u | h_1 | f^u u \rangle - \sum_{v \neq u} \langle u | h_1 | v \rangle \langle v | f^u u \rangle]$$

となる。上の微分方程式から、

$$L[\phi] = \langle \phi u | h_0 - \epsilon_u | \phi u \rangle + 2 \langle \phi u | h_1 | u \rangle$$

ととれば、 $\delta L[\phi] = 0$ の解は

$$\phi = f^u$$

を与える。通常の perturbation - variation 法を用いる Kolher と Karplus¹¹⁾ の場合には、

$$L'[\phi] = \langle \phi u | h_0 - \epsilon_u | \phi u \rangle + 2 \langle \phi u | h_1 | u \rangle - \sum_{v \neq u} \{ (\epsilon_v - \epsilon_u) \langle v | \phi u \rangle + 2 \langle v | h_1 | u \rangle \} \langle \phi u | v \rangle$$

となる。しかし、 L' には余分の項が含まれている。

$$(\epsilon_v - \epsilon_u) \langle v | f^u u \rangle + \langle v | h_1 | u \rangle = 0$$

となることは、微分方程式から明らかである。さらに

$$- \sum_{v \neq u} \langle v | h_1 | u \rangle \langle \phi_u | v \rangle$$

が余分に含まれているが、これは上式から

$$\sum_{v \neq u} (\epsilon_v - \epsilon_u)^{-1} |\langle v | h_1 | u \rangle|^2$$

に等しく、しかも f^u に無関係であるから、 L' からおとすことができる。それゆえ微分方程式を直接変分的に解く方が手間が省けて簡単である。それぞれのエネルギーにたいして、必ずしも別個に変分法を適用しなくてもよいのも利点である。

§ 4 Coupled Perturbation Theory

原子や分子にたいする厳密な波動関数がわかっていることは少ないから、近似波動関数を用いて種々の演算子の期待値を計算する。エネルギーの場合には、これによって一次まで正しく計算できるが、他の演算子の期待値にたいしては必ずしもそうならない。したがって、そのような場合の補正について考えておく必要がある。

分子のハミルトニアンを H とすれば、近似波動関数 ϕ_0 は

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

のうちの H_0 の固有関数であって、 λH_1 は correlation のような補正であるとする。ある演算子の期待値は、その演算子による摂動エネルギーとみなすことができるから、全ハミルトニアンを

$$H = H_0 + \lambda H_{10} + \mu H_{01}$$

として、摂動論を適用して求められる。

波動関数、およびエネルギーを λ, μ のべきに展開して、

$$\phi = \phi_0 + \lambda \phi_{10} + \mu \phi_{01} + \lambda \mu \phi_{11} + \dots$$

$$\equiv |0\rangle + \lambda |10\rangle + \mu |01\rangle + \lambda \mu |11\rangle + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_{10} + \mu E_{01} + \lambda \mu E_{11} + \dots$$

と書くことができる。これを $(H-E)\phi=0$ に代入すれば、 μ , λ , $\lambda\mu$ のべきにたいしてそれぞれ

$$(H_0 - E_0) |01\rangle = (E_{01} - H_{01}) |0\rangle$$

$$(H_0 - E_0) |10\rangle = (E_{10} - H_{10}) |0\rangle$$

$$(H_0 - E_0) |11\rangle = (E_{01} - H_{01}) |10\rangle + (E_{10} - H_{10}) |01\rangle + E_{11} |0\rangle$$

が得られる。すなわち1個の斉次微分方程式 (Schrödinger 方程式) を、1個の斉次微分方程式 $(H_0 - E_0) |0\rangle = 0$ と一連の非斉次微分方程式でおきかえたことになる。エネルギー補正を求めるには、左から $\langle 0|$ を掛けて、 H_0 がエルミートであることを利用すれば、左辺は消えて、

$$E_{01} = \langle 0 | H_{01} | 0 \rangle, \quad E_{10} = \langle 0 | H_{10} | 0 \rangle$$

および

$$E_{11} = \langle 0 | H_{01} - E_{01} | 10 \rangle + \langle 0 | H_{10} - E_{10} | 01 \rangle$$

が得られる。 H_{01} の期待値にたいする correlation による補正は E_{11} によって与えられる。その計算には、 $1/r_{12}$ のような二電子相互作用による摂動波動関数 $|10\rangle$ を必要とし、一見計算困難なようにみえる。しかし幸いなことに、 $|10\rangle$ を用いずに、一電子演算子 H_{01} による摂動関数 $|01\rangle$ さえわかれば計算可能となる。 $|01\rangle$ および $|10\rangle$ を求める微分方程式と演算子のエルミート性を利用すれば、

$$\langle 0 | H_{01} - E_{01} | 10 \rangle = \langle 01 | E_0 - H_0 | 10 \rangle = \langle 01 | H_{10} - E_{10} | 0 \rangle$$

それゆえ、

$$E_{11} = 2 \langle 0 | H_{10} - E_{10} | 01 \rangle$$

となり、計算困難な $|10\rangle$ を求めることなく、 H_{01} の期待値にたいして correlation による補正を計算できる。これが Dalgarno's interchange theorem¹²⁾ といわれているものである。

このような手法は、摂動項がいくつあっても、また高次の摂動にたいしても同様に用いることができる。もし E_0 に縮退がある場合には一般には interchange theorem は成立せず、ある限られた条件下でのみ成立する。

§ 5 水素分子の零次の波動関数¹³⁾

Dalgarno らは variation-perturbation method を主として原子の問題に適用してきたが、分子の問題へも適用するために、まずもっとも簡単な水素分子について考えてみる。

核 A, B が R だけ離れて静止しているとすれば、ハミルトニアンは

$$H = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - r_{1A}^{-1} - r_{1B}^{-1} - r_{2A}^{-1} - r_{2B}^{-1} + r_{12}^{-1} + R^{-1}$$

$$\equiv T + U$$

である。このハミルトニアンはスピンを含まぬから、波動関数は空間座標部分とスピン座標部分に分けられる。ここでは基底一重状態の空間部分にたいする種々の近似を問題にする。

まず有名なのは Heitler と London の Valence bond 波動関数

$$\phi_0(\text{VB}) = \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_B(1) \phi_A(2)$$

である。ただし、 ϕ は有効核荷電 Z の $1s$ -水素型波動関数

$$\phi_N(i) = (Z^3/\pi) \exp(-Zr_{iN})$$

とする。この ϕ_0 に対応すべき零次のハミルトニアンは

$$H_0(\text{VB}) = T - (1 + P_{12}) \left\{ (Z/r_{1A} + Z/r_{2B}) \phi_A(1) \phi_B(2) \right\} \phi_0^{-1}$$

であって、その固有値は $2\varepsilon_H(Z)$ 、すなわち水素型原子の2倍のエネルギーである。この H_0 の特色は ϕ_0^{-1} を含んでいるために、一電子演算子の和としては書けないということである。したがって、摂動方程式は二電子方程式となり、簡単には解き難く、 $\phi_0(\text{VB})$ は摂動論によって改良するには不適當である。

よく用いられるのは分子軌道関数

$$\phi_0(\text{MO}) = \{\phi_A(1) + \phi_B(1)\} \{\phi_A(2) + \phi_B(2)\}$$

であって、対応するハミルトニアンは

$$H_0(\text{MO}) = h_0(1) + h_0(2) = T - \sum_i \left\{ \frac{\phi_A(i)}{\phi_A(i) + \phi_B(i)} \frac{Z}{r_{iA}} + \frac{\phi_B(i)}{\phi_A(i) + \phi_B(i)} \frac{Z}{r_{iB}} \right\}$$

となり、固有値は上の場合と同様 $2\epsilon_H(Z)$ であるが、個々の電子に分離できる点が異なっている。それゆえ、摂動論の適用がより容易である。

あまりよく知られていない関数として、原子波動関数の積を用いる Wick¹⁴⁾ の geometrical-product molecular orbital

$$\phi_0(\text{GMO}) = \phi_A(1)\phi_B(1)\phi_A(2)\phi_B(2) = \exp[-ZR(\xi_1 + \xi_2)]$$

である。ただし、 $\xi = (r_A + r_B)/R$ であって、

$$H_0(\text{GMO}) = - (1/R^2) (\partial^2/\partial \xi_1^2 + \partial^2/\partial \xi_2^2)$$

となるが、直角座標でも分離できて、

$$H_0(\text{GMO}) = T + \sum_i \left\{ -Z/r_{iA} - Z/r_{iB} + [\phi_A(i)\phi_B(i)]^{-1} \nabla\phi_A(i) \nabla\phi_B(i) \right\}$$

とも書ける。固有値は $4\epsilon_H(Z)$ であるから、 $Z^2 \sim 1/2$ のときよい近似になると考えられる。すなわち、 $\phi_A(1)\phi_B(1)$ は H_2^+ イオンにたいする近似になっている。

Hylleraas は H_2^+ イオンの波動関数をもとに non-symmetrical Wavefunction を提案している：

$$\phi_0(\text{INS}) = \phi_I(1, Z_1) \phi_I(2, Z_2)$$

ここで、 ϕ_I は H_2^+ イオンにたいする厳密解であって、第一の電子にたいしては $Z=1$ 、第二の電子はしゃへいされるから $Z=1/2$ とする。 H_0 も non-symmetrical になり、

$$H_0(\text{INS}) = T - Z_1/r_{1A} - Z_1/r_{1B} - Z_2/r_{2A} - Z_2/r_{2B}$$

である。

Wallis と Hulburt は Hylleraas の考に基づいて、対称になった関数を用いた。単一の Z の最適値 (0.78868) を用いて、

$$\phi_0(\text{I}) = \phi_{\text{I}}(1, Z) \phi_{\text{I}}(2, Z)$$

とすれば、これは

$$H_0(\text{I}) = T - Z \sum_i (1/r_{iA} + 1/r_{iB})$$

の固有関数である。また異なる Z の値を用いた場合には、

$$\phi_0(\text{IS}) = \phi_{\text{I}}(1, Z) \phi_{\text{I}}(2, Z') + \phi_{\text{I}}(1, Z') \phi_{\text{I}}(2, Z)$$

とした。これは valence bond 関数と同じ型の関数で、 $H_0(\text{IS})$ は $H_0(\text{VB})$ と同型になる。

Hartree Fock 関数

$$\phi_0(\text{HF}) = \phi_{\text{HF}}(1) \phi_{\text{HF}}(2)$$

にたいするハミルトニアンは

$$H_0(\text{HF}) \equiv h_0^{\text{HF}}(1) + h_0^{\text{HF}}(2) = T - \sum_i Z_i [r_{iA}^{-1} + r_{iB}^{-1} - 2J_{\phi}(i) + K_{\phi}(i)]$$

であるが、交換演算子を含むために計算は必ずしも簡単ではない。

15)

摂動計算の出発点としてもっとも簡単な波動関数は Musher のとなえた

non-symmetrical な

$$\phi_0(\text{NS}) = \phi_A(1) \phi_B(2)$$

であろう。これにたいするハミルトニアン

$$H_0(\text{NS}) = h_0(1) + h_0(2) = T - Z/r_{1A} - Z/r_{2B}$$

は分離できるが、対称にはなっていない。

このような ϕ_0 を用いて H の期待値

$$\langle 0 | H | 0 \rangle = E_0 + E_1$$

を計算すれば、いずれの場合にも実験値からのずれはほぼ 20% 内にあり、摂動計算の出発関数としてはよい近似であると考えられる。

Matcha¹⁶⁾ は $\phi_0(I)$ を用いて、波動関数を二次まで、エネルギーを五次まで計算し、Kolos-Roothaan と一致するエネルギー値を得たことは、分子にたいする摂動計算が収斂することをはじめて示したものと見える。特に注目すべきことは最適の $Z = 0.7825$ ではなく、 $Z = 1$ の ϕ_0 を出発点としてよい結果を得たことで、摂動計算を高次まで行なうかぎり、結果は Z の値にあまり左右されないと思われる。Matcha のエネルギー値は三次までの計算でも、きわめてよい一致を示しているから、 Z を最適化した ϕ_0 を求めるより、任意の Z の値を用いて ϕ_1 まで計算する方が望ましいのではあるまいか。

§ 6 分極率

上に述べた摂動論的方法を水素分子の電磁氣的性質の計算に適用してみる。分極率は好例であるから、まずそれを取りあげて、この方法の解説の一助とする。

$\phi_0(VB)$, $\phi_0(MO)$, $\phi_0(NS)$ を用いてこの分極率 α_0 の計算結果は次のようになる：

	$\phi_0(VB)$		$\phi_0(MO)$		$\phi_0(NS)$		
Z	1.166	1.0	1.197	1.0	1.2	1.0	0.8
α_0	4.9	10.2	6.0	12.0	4.3	9.0	22.0

$R = 1.4$ a. u. での α の値は 5.0 程度と考えられるから、 $Z \sim 1.2$ 附近ではどの波動関数もよい値を与えている。しかし、これらの値は任意のパラメタ Z にたいしいずれも Z^{-4} の強い依存性をもっており、correlation に関し少なくとも一次までの補正 α_1 を加えなければ、信頼すべき値が得られたとは云い難い。 $\alpha_0 + \alpha_1$ は Z にたいして、より弱い依存性を示すものと予期される。

したがって、 α_1 の計算が容易である ϕ_0 (NS) を用いて水素分子の分極率の計算を試みる。

一様な電場 ϵ の中におかれた分子のハミルトニアンを

$$H = H_0 + \lambda H_{10} + \epsilon H_{01}$$

と書く。ただし、 $\lambda H_{10} = \sum_{i>j} g(i, j)$ は電子間の相互作用を含む項で、 $\epsilon H_{01} = -e\epsilon \sum_i z_i$ は電場との相互作用をあらわす。このハミルトニアンの固有関数 ϕ 、固有値 E を λ 、 ϵ のべきで展開し、

$$\phi = \phi_0 + \lambda \phi_{10} + \epsilon \phi_{01} + \epsilon^2 \phi_{02} + \lambda \epsilon^2 \phi_{12} + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_{10} + \epsilon E_{01} + \epsilon^2 E_{02} + \lambda \epsilon^2 E_{12} + \dots$$

とすれば、分極率 α は

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{1}{\epsilon} \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} = -2 E_{02} - \lambda 2 E_{12} - \lambda^2 2 E_{12} \dots \\ &= \alpha_0 + \lambda \alpha_1 + \lambda^2 \alpha_2 + \dots \end{aligned}$$

で与えられる。以下では $\lambda = 1$ とおく。

ϕ_0 として ϕ_0 (NS) を用いれば、

$$|0\rangle = \phi_0(\text{NS}) = \phi_{0A}(1) \phi_{0B}(2) = (\pi a^3)^{-1} \exp\{-(r_{1A} + r_{2B})/a\}$$

ただし、 $a = \hbar^2 / Z_m e^2$ とする。これにたいするハミルトニアンは

$$H_0 = h_{0A}(1) + h_{0B}(2) = (1 + P_{12}) \left\{ -(\hbar^2 / 2m) \nabla_1^2 - Ze^2 / r_{1A} \right\}$$

である。摂動のそれぞれの次数に対応する摂動方程式は、

$$(H_0 - E_0) |10\rangle = (E_{10} - H_{10}) |0\rangle$$

$$(H_0 - E_0) |01\rangle = (E_{01} - H_{01}) |0\rangle$$

$$(H_0 - E_0) |02\rangle = (E_{01} - H_{01}) |01\rangle + E_{02} |0\rangle$$

$$(H_0 - E_0) |12\rangle = (E_{10} - H_{10}) |02\rangle + (E_{01} - H_{01}) |11\rangle + E_{02} |10\rangle +$$

$$E_{11} |01\rangle + E_{12} |0\rangle$$

雑賀重幌

となる。これからエネルギー

$$E_{01} = \langle 0 | H_{01} | 0 \rangle = 0$$

$$E_{02} = \langle 0 | H_{01} | 01 \rangle$$

$$E_{12} = \langle 0 | H_{10} - E_{10} | 02 \rangle + \langle 0 | H_{01} - E_{01} | 11 \rangle$$

$$- E_{02} \langle 0 | 10 \rangle - E_{11} \langle 0 | 01 \rangle$$

が得られる。上式から $\alpha_1 = -2E_{12}$ を計算するには $|10\rangle$, $|11\rangle$ を必要とするが、これは望ましくない。そこで、coupled perturbation theory によって書きかえれば、

$$E_{12} = \langle 01 | H_{10} - E_{10} | 01 \rangle + 2 \langle 02 | H_{10} - E_{10} | 0 \rangle$$

$$- 2E_{11} \langle 0 | 01 \rangle$$

となり、計算が容易となる。

$$(H_0 - E_0) | 01 \rangle = (E_{10} - H_{10}) | 0 \rangle$$

にたいする解を

$$| 01 \rangle \equiv [f_{1A}(1) + f_{1B}(2)] | 0 \rangle$$

とおけば、

$$f_{1A}(1) = \frac{mea}{k^2} \left[z_{1A} \left(a + \frac{r_{1A}}{2} \right) \right]$$

となることは容易にわかる。これから零次の分極率

$$\alpha_0 = -2E_{02} = -\frac{9}{2} \frac{a^3}{Z} = -\frac{9}{2} \frac{k^6}{m^3 e^6} \frac{1}{Z^4}$$

が得られる。これは2個の水素原子の分極率の和にほかならず、 Z^{-4} の依存性が現われている。

電場 ϵ に関し二次の擾動方程式は

$$[h_{0A}(1) + h_{0B}(2) - 2\epsilon_H] | 02 \rangle + e(z_{1A} + z_{2B})(f_{1A} + f_{1B}) | 0 \rangle + E_{02} | 0 \rangle$$

であるが、便宜上 $\phi_{1A} \equiv f_{1A} \phi_{0A}$ と書けば、

$$[h_{0A}(1) + h_{0B}(2) - 2\epsilon_H] |02\rangle = e^{(z_{1A} + z_{2B})} [\phi_{1A}(1) \phi_{0B}(2) + \phi_{0A}(1) \phi_{1B}(2)] + E_{02} \phi_{0A}(1) \phi_{0B}(2)$$

適当な項をえらび出して、

$$[h_{0A}(1) - \epsilon_H] \phi_{2A}(1) \phi_{0B}(2) = \frac{me^2 a}{\kappa^2} z_{1A}^2 \left(a + \frac{r_{1A}}{2} \right) \phi_{0A}(1) \phi_{0B}(2) - \frac{9}{4} \frac{a^3}{Z} \phi_{0A}(1) \phi_{0B}(2)$$

$$[h_{0A}(1) + h_{0B}(2) - 2\epsilon_H] \phi_2(1, 2) =$$

$$e^{[z_{2B} \phi_{1A}(1) \phi_{0B}(2) + z_{1A} \phi_{0A}(1) \phi_{1B}(2)]}$$

と書くことにする。ここで、 $\phi_2(1, 2) = \phi_{1A}(1) \phi_{1B}(2)$ であれば、上の方程式は満足されることが明らかであるから、けっきょく

$$|02\rangle = \phi_{2A}(1) \phi_{0B}(2) + \phi_{0A}(1) \phi_{2B}(2) + \phi_{1A}(1) \phi_{1B}(2)$$

が成立していることがわかる。そこで、 ϕ_{2A} を求めれば問題は解けたことになる。

ϕ_{2A} にたいする方程式において $\phi_{2A} \equiv f_{2A} f_{0A}$ とおけば

$$-\frac{\kappa^2}{2m} \nabla^2 f_2 + \frac{\kappa^2}{ma} \frac{\partial f_2}{\partial r} = \left[-\frac{9}{4} \frac{a^3}{Z} + \frac{1}{Z} z^2 \left(a + \frac{r}{2} \right) \right]$$

となる。ここで、 $f_2(r) = [P(r) + Q(r) \cos^2 \theta]$ として、厳密な解

$$f_2(r) = \frac{ma}{\kappa^2} \frac{1}{Z} \left[\text{const} + \frac{7}{16} a^2 r^2 + \frac{1}{24} ar^3 + \frac{\cos^2 \theta}{16} r^2 \times (15a^2 + 10ar + 2r^2) \right]$$

が得られる。

§ 7 核スピン結合

核磁気共鳴スペクトルの微細構造の観測から得られる核スピン結合定数を摂動論的に計算する場合、励起状態について和をとる方法はきわめて収斂がおそいと思われるし、¹⁷⁾ また連続状態からの寄与についてもまったく検討されていない。それゆえ、低い励起状態のみを考慮に入れる“truncated sum” approximation¹⁸⁾ が妥当であるかどうかは疑わしい。平均励起を用いて基底状態だけで済ます closure approximation が、核スピン結合の場合には物理的に無意味であることは、Dougherty ら¹⁹⁾ も指摘している。そこで variation - perturbation method が用いられたが、 δ - 関数を含む trial function が用いられているために、無意味な結果になっている。²⁰⁾ ここでは、そのような困難を含まない variation - perturbation method による計算について簡単に説明する。

スピン $1/2$ の核 A, B を含む分子をとり、簡単のためフェルミ相互作用だけを考えることにすれば、ハミルトニアンは

$$H = H_0 + \lambda H_{100} + \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{H}_{010} + \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{H}_{001}$$

と書ける。このうち、核スピンによる部分は

$$\mathbf{I}_A \cdot \mathbf{H}_{010} = (16\pi\beta\kappa r_A/3) \mathbf{I}_A \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iA})$$

$$\mathbf{I}_B \cdot \mathbf{H}_{001} = (16\pi\beta\kappa r_B/3) \mathbf{I}_B \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_{iB})$$

で表わされ、電子スピン \mathbf{S}_i と核スピン \mathbf{I}_N とのフェルミ相互作用である。coupled perturbation theory を用いれば

$$E_{011} = 2 \langle 0 | \mathbf{H}_{010} - E_{010} | 001 \rangle$$

$$E_{111} = 2 \{ \langle 0 | \mathbf{H}_{100} - E_{100} | 011 \rangle + \langle 010 | \mathbf{H}_{100} - E_{100} | 001 \rangle \}$$

が得られる。核スピン結合定数 J_F (フェルミ項のみ) は、

$$J_F \equiv h^{-1} (E_{011} + \lambda E_{111} + \dots) \equiv J_F^0 + \lambda J_F' + \dots$$

と定義されている。液体の場合に観測されるのは、分子のすみやかな回転によ

って平均化された結合定数であって、

$$J_F^0 = (1/3h) T_I \mathbf{E}_{011} = (2/h) \langle 0 | H_{010Z} - E_{010Z} | 001_Z \rangle$$

$$J_F^1 = (1/3h) T_I \mathbf{E}_{111}$$

$$= (2/h) \{ \langle 0 | H_{100} - E_{100} | 011_{ZZ} \rangle + \langle 010_Z | H_{100} - E_{100} | 011_Z \rangle \}$$

によって与えられる。零次の波動関数が

$$|0\rangle = \mathcal{A} \dots \phi_i^+ (2i-1) \phi_i^- (2i) \dots \text{のように1個の行列式で表わされて}$$

いる場合には(ただし, $\phi_i^+ \equiv \phi_i \alpha$, $\phi_i^- \equiv \phi_i \beta$ とする),

$$J_F^0 = (8/3) \beta r_A \sum_i \{ \langle \phi_{i001Z} | \delta(r_A) | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \delta(r_A) | \phi_i \rangle \langle \phi_{i001Z} | \phi_i \rangle \}$$

となる。すなわち, それぞれの分子軌道について

$$(h_0 - \epsilon_0) \phi_{i001Z} = (-16/3) \pi \beta k r_B [\delta(r_B) - c_i] \phi_i$$

を解いて, ϕ_{i001Z} を求めればよい。

水素分子の単純分子軌道にたいして, 上述の計算方法を適用してみる。基底状態の分子軌道は1箇で,

$$\phi = \chi_A + \chi_B$$

とすれば,

$$h_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_A} \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} - \frac{Ze^2}{r_B} \frac{\chi_B}{\chi_A + \chi_B}$$

となる。 ϕ_{001Z} の満足すべき微分方程式は

$$(h_0 - \epsilon_0) \phi_{001Z} = - (16/3) \pi \beta k r_B [\delta(r_B) - c] \phi$$

である。原点が特異点になっているから, この方程式を解くことは通常の一電子摂動問題を解くよりむずかしい。たとえば, ϕ_{001Z} を水素型の波動関数で

雑賀垂幌

展開すれば、発散が起る。そこで、

$$\phi_{001z} = \frac{a}{r_B} \phi + \frac{b}{r_B} \phi'_{001z}$$

とおけば、Yaris²⁰⁾ の指摘する困難もさけられる。すなわち、

$$\nabla^2 r_B^{-1} = -4\pi\delta(\mathbf{r}_B)$$

であるから、両辺から δ 関数は消えて、 ϕ_{001z} にたいする方程式を解けばよいことになる。そのとき、

$$\phi'_{001z} \equiv f \phi_0$$

とおけば、

$$L(b\phi_0 f) = Q\phi_0$$

なる形の f にたいする微分方程式が得られる。この方程式は

$$\delta [\langle b\phi_0 f | L | b\phi_0 f \rangle - 2 \langle b\phi_0 f | Q | \phi_0 \rangle] = 0$$

となるように、変分的に解くことができる。たとえば、

$$bf = (c_1 r_B + c_2 r_B^2 + c_3 r_B \cos \theta_B + c_4 r_B^2 \cos \theta_B + c_5 r_B^2 \cos^2 \theta_B)$$

のように多項式で展開すればよい。しかし、水素原子の場合の厳密な解には $\ln(r_B)$ が含まれているから、上のように少数の項で近似できるかどうか疑わしく、今後の検討にまたねばなるまい。

文 献

- 1) J. O. Hirschfelder, W. Byers Brown, and S. T. Epstein, *Advan. Quantum. Chem.* 1, 255 (1964). 摂動論に関する詳細な総説。文献ももうらされている。
- 2) M. G. Veselov and M. N. Adamov, *Dokl. Akad. Nauk (SSSR)* 57, 235 (1947).
- 3) J. Guy and M. Harrand, *Compt. Rend.* 234, 616, 716 (1952)
- 4) L. Szasz, *Phys. Rev.* 132, 936 (1963).
- 5) S. T. Epstein and J. H. Karl, *J. Chem. Phys.* 44, 4347 (1967).
- 6) R. Yaris, *J. Chem. Phys.* 44, 3894 (1966).
- 7) C. F. Lebeda and D. M. Schrader, *Chem. Phys. Letters* 2, 91 (1968)
- 8) W. A. Sanders and J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 42, 2904 (1965).
- 9) P. D. Robinson, *J. Chem. Phys.* 47, 2319 (1967).
- 10) J. I. Musher, *Ann. Phys. (N. Y.)* 32, 416 (1965).
- 11) H. J. Kolker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 39, 2011 (1963).
- 12) A. Dalgarno and J. T. Lewis, *Proc. Roy. Soc.* A233, 70 (1955); A. Dalgarno and A. L. Stewart, *ibid.* A247, 245 (1958).
- 13) A. D. McLean, A. Weiss, and Y. Yoshimine, *Rev. Mod. Phys.* 32, 211 (1960).
- 14) G. C. Wick, *Nuovo Cimento* 10, 118 (1963).
- 15) J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* 42, 2633 (1965).
- 16) R. L. Matcha, thesis, University of Wisconsin; *J. Chem. Phys.* 48, 74 (1968). B. Kirtman and

雜賀亞幌

- D. R. Decious, *ibid.* 48, 3133 (1968).
- 17) Y. Kato and A. Saika, *J. Chem. Phys.* 46, 1975 (1967).
- 18) J. A. Pople and D. P. Santry, *Mol. Phys.* 8, 1 (1964).
- 19) T. J. Daugherty, T. Vladimiroff, and S. T. Epstein,
J. Chem. Phys. 45, 1803 (1966).
- 20) J. Schaefer and R. Yaris, *ibid.* 46, 948 (1967)

(8891) AV 55