

3P130 SAC/SAC-CI 法の解析的エネルギー微分の一般式

(京大院工¹・京大福井セ²) ○長谷川 淳也¹, 中辻 博^{1,2}

1. Introduction

電子状態理論におけるエネルギーの微分量は構造、反応、分光など様々な領域で用いられる(表1)。多原子分子のポテンシャル面を研究するには特に解析的に微分量を計算することが必要である。他方でより精度の高い微分量を計算するには電子相関を考慮する必要がある、我々は SAC/SAC-CI 法の開発を進めている。既に解析的エネルギー勾配(1次微分)が導出された¹。分子の基底・励起状態の構造最適化に用いられ、ポルフィリン程度の分子サイズに適用可能である。より高次の微分量が計算できれば SAC/SAC-CI 法のレベルで構造、反応、分光をより詳細に研究できる。CCSD 法や EOM-CC 法ではそれぞれ 3 次²、2 次³までの微分が導出されている。本研究では SAC/SAC-CI 法の解析的エネルギー微分の一般式を導出した。これにより波動関数の n 次微分によりエネルギーの $(2n+1)$ 次微分が計算できる表式が得られた。また、得られた表式は SAC-CI に類似の構造をもつ電子理論にも応用可能である。

Table 1 Energy derivatives and observable⁴

$\frac{\partial E}{\partial R_i}$	Energy gradient Force on nuclei	$\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}$	Electronic Dipole moment	$\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial R_i}$	Raman intensity
$\frac{\partial E}{\partial R_i \partial R_j}$	Force constant Frequency, IR, Raman	$\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}$	Polarizability Light scattering	$\frac{\partial E}{\partial B_\alpha}$	Magnetic dipole moment
$\frac{\partial E}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k}$	Anharmonicity Cubic force constants	$\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\delta}$	Hyperpolarizability	$\frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}$	Magnetic susceptibility
$\frac{\partial E}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l}$	Anharmonicity Quartic force constants	$\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial R_i}$	IR intensity	$\frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial \mu_\beta}$	NMR shielding constant

R_α : Nuclear coordinate, F_α : Electric field, B_α : Magnetic flux density

2. Strategy toward the general formulae

SAC-CI エネルギー微分の一般式導出の概要を説明する。SAC 法の場合も同様である。これまでに Lagrange 未定乗数法を用いた微分式の導出^{2,5,6}が提案されているが、この方法を用いると高次微分の導出が容易になる。まず SAC-CI 方程式を Lagrange 未定乗数法により導出する。

$$W = E - \varepsilon(S-1) \quad (1)$$

SAC-CI 波動関数をケット状態、その射影空間で張られるブラ状態

$$|\Psi_{SAC-CI}\rangle = \sum_K d_K \hat{R}_K \exp\left(\sum_I C_I \hat{S}_I\right) |\Psi_0\rangle, \quad \langle\Psi_{SAC-CI-L}| = \sum_I \tilde{d}_I \langle I| \quad (2)$$

により energy functional E , overlap functional S を定義し、

$$E = \langle\Psi_{SAC-CI-L}|\hat{H}|\Psi_{SAC-CI}\rangle, \quad S = \langle\Psi_{SAC-CI-L}|\Psi_{SAC-CI}\rangle \quad (3)$$

W を最小化すると、従来の SAC-CI 方程式が得られる。

$$\frac{\partial W}{\partial d_K} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \tilde{d}_K} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (4)$$

これらの微分式を Coupled Perturbed (CP)-SAC-CI 方程式と呼ぶ。

$$\left(\frac{\partial W}{\partial d_K}\right)^{(n)} = 0, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial \tilde{d}_K}\right)^{(n)} = 0, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial \varepsilon}\right)^{(n)} = 0 \quad (5)$$

SAC-CI エネルギー微分の一般式は(1)式を微分する。 $(2n+1)$ 次微分においては SAC-CI、ブラ状態、基底状態である SAC の $(2n+1)$ 次微分まで $d_i^{(l)}$, $\tilde{d}_i^{(l)}$, $C_i^{(l)}$, ($l=0\sim 2n+1$)が含まれている。CP-SAC-CI 方程式(5)を活用することで $d_i^{(l)}$, $\tilde{d}_i^{(l)}$, ($l=n+1\sim 2n+1$)を除くことができる。また SAC 係数は CP-SAC 方程式を利用し、Handy-Schaefer の Z-vector 法⁷を用いると、 n 次までの微係数を含む Z-vector 方程式を繰り返し解くことにより、 $C_i^{(l)}$, ($l=n+1\sim 2n+1$)を除くことができる。

3. General formulae of the SAC/SAC-CI analytic energy derivatives

結果として SAC エネルギーの $2n+1$ 次微分は Wigner's rule を満足する形で波動関数の n 次微分までで定義できる。偶数次微分も同様である。

$$\begin{aligned}
W_g^{(2n+1)} = & \sum_{l=n+1}^{2n+1} \tilde{C}_l^{(2n+1-l)} H_{l,0}^{(l)} + \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \tilde{C}_l^{(m)} H_{l,J}^{(l)} C_J^{(2n+1-l-m)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \tilde{C}_l^{(m)} H_{l,JK}^{(l)} C_J^{(o)} C_K^{(2n+1-l-m-o)} \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \sum_{p=0}^{2n+1-l-m-o} \tilde{C}_l^{(m)} H_{l,JKM}^{(l)} C_J^{(o)} C_K^{(p)} C_M^{(2n+1-l-m-o-p)} \\
& + \frac{1}{4!} \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \sum_{p=0}^{2n+1-l-m-o} \sum_{q=0}^{2n+1-l-m-o-p} \tilde{C}_l^{(m)} H_{l,KMNP}^{(l)} C_J^{(o)} C_K^{(p)} C_M^{(q)} C_N^{(2n+1-l-m-o-p-q)} \\
& + \sum_{l,m,o=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o} \tilde{C}_l^{(l)} \left(H_{l,J}^{(m)} - \varepsilon_g^{(m)} S_{l,J} \right) C_J^{(o)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l,m,o,p=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p} \tilde{C}_l^{(l)} \left(H_{l,JK}^{(m)} - \varepsilon_g^{(m)} S_{l,JK} \right) C_J^{(o)} C_K^{(p)} \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l,m,o,p,q=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p+q} \tilde{C}_l^{(l)} H_{l,JKM}^{(m)} C_J^{(o)} C_K^{(p)} C_M^{(q)} \\
& + \frac{1}{4!} \sum_{l,m,o,p,q,r=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p+q+r} \tilde{C}_l^{(l)} H_{l,KMNP}^{(m)} C_J^{(o)} C_K^{(p)} C_M^{(q)} C_N^{(r)}
\end{aligned} \tag{6}$$

また、SAC-CI エネルギーの $(2n+1)$ 次微分についても SAC 及び SAC-CI 波動関数の n 次微分までで定義できる。 $Z(m)_l$ を m 次までの微分量を含む方程式から得られる Z-vector とする。

$$\begin{aligned}
W_x^{(2n+1)} = & \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \tilde{d}_l^{(m)} H_{l,J}^{(l)} d_J^{(2n+1-l-m)} \\
& + \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \tilde{d}_l^{(m)} H_{l,JK}^{(l)} d_J^{(o)} C_K^{(2n+1-l-m-o)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \sum_{p=0}^{2n+1-l-m-o} \tilde{d}_l^{(m)} H_{l,JKL}^{(l)} d_J^{(o)} C_K^{(p)} C_L^{(2n+1-l-m-o-p)} \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l=n+1}^{2n+1} \sum_{m=0}^{2n+1-l} \sum_{o=0}^{2n+1-l-m} \sum_{p=0}^{2n+1-l-m-o} \sum_{q=0}^{2n+1-l-m-o-p} \tilde{d}_l^{(m)} H_{l,KLM}^{(l)} d_J^{(o)} C_K^{(p)} C_L^{(q)} C_M^{(2n+1-l-m-o-p-q)} \\
& + \sum_{l,m,o=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o} \tilde{d}_l^{(l)} \left(H_{l,J}^{(m)} - \varepsilon_x^{(m)} S_{l,J} \right) d_J^{(o)} \\
& + \sum_{l,m,o,p=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p} \tilde{d}_l^{(l)} \left(H_{l,JK}^{(m)} - \varepsilon_x^{(m)} S_{l,JK} \right) d_J^{(o)} C_K^{(p)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l,m,o,p,q=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p+q} \tilde{d}_l^{(l)} H_{l,JKL}^{(m)} d_J^{(o)} C_K^{(p)} C_L^{(q)} \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l,m,o,p,q,r=0}^n \delta_{2n+1,l+m+o+p+q+r} \tilde{d}_l^{(l)} H_{l,KLM}^{(m)} d_J^{(o)} C_K^{(p)} C_L^{(q)} C_M^{(r)} \\
& - \sum_{m=0}^n Z(m)_l B_l^{(2n+1-m)}
\end{aligned} \tag{7}$$

(6),(7)式によれば、微分の計算に必要な項はエネルギーを計算する際と同一であり、係数の階数が異なるのみである。これは一般的な EDM 計算ルーチンが作成可能であることを示唆している。

4. References

- (1) Nakajima, T.; Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 79-84. (2) Koch, H.; Aa, H. J.; Joergensen, P.; Helgaker, T.; Scuseria, G. E.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4924-4940. (3) Stanton, J.; Gauss, J. J. *Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8931-8943. (4) Pulay, P. In *Modern Electronic Structure Theory Part II*; Yarkony, D. R., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995, pp 1191-1240. (5) Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5043-5051. (6) Simon, J.; Joergensen, P. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3599-3600. (7) Handy, N.; H. Schaefer, I. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5031-5033.

