

分子電子構造論 資料 2

エネルギー微分法の解説

2-1. 序

近年、Gaussian等の汎用量子化学プログラムを用いて、誰でも手軽に全エネルギー計算だけでなく、構造最適化、振動解析の計算まで可能になった。このことはエネルギー期待値の一次微分や二次微分が簡単に求められるようになったおかげである。特に遷移状態の探索には二次微分は威力を発揮することはよく知られている。しかしながら、遷移状態に二次微分が利用できるのは、いまのところHFやDF Tなどの比較的計算量が少ない場合でなければ、二次微分の計算そのものに時間がかかり利点がない。ここではHartree-Fock方程式の一次微分や二次微分について説明した後、MP2の勾配法などの方法について述べる。

2-2. ヘルマン-ファイマン定理

一般的に完全系では $\{\varphi_i\}$ が規格直交系ならば次のような関係が成立する

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad \varphi_i \varphi_j = 0$$
この関係を用いれば時間非依存型のシュレディンガー

一方程式のエネルギー期待値 $\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$ の座標微分には

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \langle E \rangle &= \frac{\partial}{\partial x} \langle \psi | H | \psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial x} | H | \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial x} | \psi \rangle + \langle \psi | H | \frac{\partial \psi}{\partial x} \rangle \\ &= \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial x} | \psi \rangle + E \frac{\partial}{\partial x} \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial x} | \psi \rangle \end{aligned}$$

がなりたつ。これをヘルマン-ファイマンの定理という。これらの結果はHartree-Fock方程式の正確な固有関数についても成立することが知られている。しかし、普段我々が使う分子軌道法のLCAO近似は完全系でないため正確な固有関数になっていないのでヘルマン-ファイマンの定理は成立しない(しかし $e^{ik \cdot r}$ のような平面波で展開する場合はこのかぎりではない)。そのため、エネルギー期待値の1次微分を求めるためには別の方法を考えなければいけない。

2-3. 空間軌道の Fock 演算子

前回導入した1電子方程式

$$\hat{f}(i)\chi_i(x) = \varepsilon_{ii}\chi_i(x)$$

を各占有分子軌道が2電子に占有されているような空間軌道の組 $\{\Phi_i | i = 1, 2, \dots, N/2\}$ を考えよう。スピン軌道から空間軌道を得るためにはスピン軌道を積分すればよく χ のスピン軌道は α か β を持っている。とりあえず α をもっていると仮定すると

$$\hat{f}(i)\Phi_i(r)\alpha(\omega) = \varepsilon_{ii}\Phi_i(r)\alpha(\omega)$$

これに左から $\alpha(\omega)$ をかけて積分すると

$$\left[\int \alpha(\omega) \hat{f}(i) \alpha(\omega) d\omega \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_{ii} \Phi_i(r)$$

このとき Fock 演算子の $v(i)$ をあらわに書き下すと

$$\hat{f}(i) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{j=1}^N \int \chi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - p_{12}) \chi_j^*(x_2) dx_2$$

ただし、 p_{12} は置換演算子で $p_{12}\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)$ のように添字を交換する演算子である。

ここで、 $f(r_1) = \int \alpha(\omega) \hat{f}(i) \alpha(\omega) d\omega$ とすると

$$\begin{aligned} f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) + \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_2) = \varepsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned}$$

いま空間軌道が2電子に占有されていると考えると α と β の場合に分けて書き下すと

$$\begin{aligned} \sum_c^N &\rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_c^{N/2} \\ f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) \\ &\quad + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(\omega_2)(r_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_1) \\ &\quad + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(\omega_2)(r_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &\quad - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &= \varepsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) \\
&+ \left[2 \sum_c^{N/2} \int dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \right] \psi_j(r_1) - \left[\sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \right] \psi_j(r_2) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(r_1)
\end{aligned}$$

よって閉殻原子の Fock 演算子は

$$f(r_1) = h(r_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int dr_2 \alpha(\omega_1) \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} (2 - P_{12}) \psi_c(r_2) \right] \psi_j$$

2-4. エネルギー勾配法 (RHF)

Fock演算子の空間軌道の表式が得られたので、分子軌道のHFエネルギーの基底関数展開した表現を導こう。それを使って、具体的に閉殻分子のRHF法の一次微分について求めてみることにする。

Φ は一般的に原子軌道 ϕ の線形結合で $\Phi_i = \sum_v C_{iv} \phi_v$ と表せる。分子軌道は規格直交化されているので $\int \Phi_i^* \Phi_j dr = \delta_{ij}$ となっている。これに重なり行列として $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu dr$ を導入して原子軌道で表せば

$$\int \Phi_i^* \Phi_j dr = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j}$$

となるので行列表示を用いれば $\mathbf{C}^+ \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$ が成り立つこの関係式はよく使うので覚えていて欲しい。

RHF法はロータン方程式を解いて得られるが、

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* f(1) \phi_\nu dr$$

Fock行列をこのように定めれば、ロータン方程式の行列表示は $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}$ となる。

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \phi_\mu^* h(1) \phi_\nu dr$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_i \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} [2(\mu\lambda | \nu\sigma) - (\mu\lambda | \sigma\nu)] = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda || \nu\sigma)$$

ただし $P_{\lambda\sigma}$ はスピン軌道密度行列、 $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i C_{\lambda i}^* C_{\sigma i}$ である。このようにFock行列は基底関数系

が与えられると、一度計算すれば変化しない一電子部分 $H_{\mu\nu}^{core}$ と計算する度に变化する $G_{\mu\nu}$ からなる。 $G_{\mu\nu}$ は全密度行列 $P_{\lambda\sigma}$ と2電子積分 $(\mu\lambda | \nu\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2)$ を含む。全電子エネルギー E_{HF} は占有軌道のエネルギーの和と核-1電子ハミルトニアンを平均した

ものになるので、 $E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_i (\varepsilon_i + h_i)$ これを基底関数係で展開してやれば

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \frac{1}{2} \sum_i \left[\int \Phi_i^* (2f(1) + 2h(1)) \Phi_i dr \right] = \frac{1}{2} \sum_i \left[\int \sum_\mu 2C_{i\mu}^* \varphi_\mu (f(1) + h(1)) \sum_\nu C_{i\nu} \varphi_\nu dr \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \left[\int \sum_{\mu\nu} 2C_{i\mu}^* C_{i\nu} \varphi_\mu^* (f(1) + h(1)) \varphi_\nu dr \right] = \frac{1}{2} \sum_i \left[\sum_{\mu\nu} 2C_{i\mu}^* C_{i\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu\nu} \sum_i 2C_{i\mu}^* C_{i\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \right] = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \end{aligned}$$

となり、さきほどのFock行列の式を代入すれば目的とした全電子エネルギー E_{HF} の基底関数展開した表現

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma)$$

が得られる。これに核間反発 V_{nuc} を加えて全エネルギーの表式を得る

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma) + V_{nuc}$$

これを直接微分してエネルギー期待値の一次微分である次式をえる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) (\mu\lambda | \nu\sigma) + \frac{\partial}{\partial x} V_{nuc} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \right) (\mu\lambda | \nu\sigma) \end{aligned}$$

$\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu}$ の計算を避けるために最後の2項をFock行列とC用いて書き直すと

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \right) (\mu\lambda \parallel \nu\sigma) \\
&= \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda \parallel \nu\sigma) \\
&= \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) [H_{\mu\nu}^{core} + P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda \parallel \nu\sigma)] = \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} P_{\mu\nu} \right) F_{\mu\nu} \\
&= \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x} \sum_i 2C_{\mu i}^* C_{\nu i} \right) F_{\mu\nu} + \text{complex conjugate} = 2 \sum_{\mu\nu} \left(\sum_i \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} \right) F_{\mu\nu} C_{\nu i} + cc
\end{aligned}$$

ここで $FC = SC\varepsilon$ の関係を用いれば

$$\sum_{\mu\nu} \sum_i \left(\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} \right) F_{\mu\nu} C_{\nu i} + cc = \sum_{\mu\nu} \sum_i \left(\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} \right) \varepsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i} + cc$$

また軌道の規格直交性 $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \sum_{\mu i} C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu i} = 1$ から

$$\sum_{\mu\nu} \left[\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} S_{\mu\nu} C_{\nu i} + C_{\mu i}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} C_{\nu i} + C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial x} \right] = 0$$

が成立するので

$$\sum_{\mu\nu} \left[\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} S_{\mu\nu} C_{\nu i} + cc \right] = - \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} C_{\nu i}$$

の関係が得られる。これを代入すれば原子軌道の係数の微分がうまく消えて

$$2 \sum_{\mu\nu} \sum_i \left(\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} F_{\mu\nu} C_{\nu i} \right) + cc = -2 \sum_{\mu\nu} \sum_i C_{\mu i}^* \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} C_{\nu i}$$

か得られる。結局エネルギーの一次微分は

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) (\mu\lambda \parallel \nu\sigma) + \frac{\partial}{\partial x} V_{nuc} - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x}$$

となる。ただし、 $W_{\mu\nu}$ は energy-weighted density matrix、 $W_{\mu\nu} = 2 \sum_i \varepsilon_i C_{\mu i}^* C_{\nu i}$ である。

エネルギーの一次微分には原子軌道の係数の微分を求めなくてもよいということが分かった。このことは単なる数学的なテクニックよるものなのか、それともこれにはどういう意味があるのだろうか？エネルギー期待値を軌道係数 $C_{\nu i}$ 、原子軌道 φ 、核配置 R の

変数に分けて考えてみよう。そうすればエネルギーは

$$\frac{dE(C_{ij}, R, \varphi_i)}{dR} = \sum_{ij} \frac{\partial E}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial R} + \frac{\partial E(R, \varphi_i)}{\partial R}$$

のように書き表せる。もともとRHFの軌道係数はエネルギーにたいして変分条件を満たすように決

定されている、言い換えればエネルギーに対して軌道係数は最適化されていて $\frac{\partial E}{\partial C_{ij}} = 0$

となっている。このことから右辺第一項はきえてしまい、

$$\frac{dE(C_{ij}, R, \varphi_i)}{dR} = \frac{\partial E(R, \varphi_i)}{\partial R}$$

結局、軌道係数を固定して原子軌道 φ と核配置 R と変数とした状態でエネルギーの一次微分は表示

される。変分条件さえ満たされていれば励起状態についてもSCFさえ求まれば、

エネルギーの一次微分は密度行列の微分なしに求めることが可能である。

2-5密度行列の微分

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x \partial y} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \frac{\partial^2 H_{\mu\nu}^{core}}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right) (\mu\lambda \parallel \nu\sigma) + \frac{\partial^2 V_{nuc}}{\partial x \partial y} - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{core}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y} P_{\lambda\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) (\mu\lambda \parallel \nu\sigma) - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \end{aligned}$$

上に示された式がエネルギーの期待値の2次微分である。エネルギーの期待値の2次微分を実行

するためには密度行列の微分 $\frac{\partial}{\partial y} P_{\mu\nu}$ をもはや避けることができない。

密度行列の微分を計算するためにはCPHF方程式を解く必要があり、それを利用して密度行列の微

分を求めてみよう。密度行列の微分は波動関数にたいして行う一次の摂動として見いださねばな

らない。そのため、既に解が得られたFock行列 $F(y_0)$ として非摂動ハミルトニアンとして採用し、

そこから微小量だけ変化させた $F(y)$ を新たなFock行列として採用し解を見いだす。一般性を失わ

せないために $y_0 = 0$ としてこのときのFock方程式の解は既知であるとする。このときのFock方程

式は $F(y)C(y) = S(y)C(y)E(y)$ と書き下せる。ただし $E(y)$ は一電子エネルギー ε_i の対角行列

である。また直交化の条件から

$$C(y)^+ S(y) C(y) = 1$$

も同様に成立する。

このとき、この新しい分子軌道も当然原子軌道の線形結合であらわせるので

$$\Phi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu}(y) \varphi_{\nu}$$

また $y_0 = 0$ のときの分子軌道は既知であり、

$$\Phi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu}(0) \varphi_{\nu}$$

このとき新しい変換行列 $U(y)$ をつぎのように導入する。

$$C(y) = C(0)U(y)$$

この変換行列 $U(y)$ は y の微小量に対して軌道係数がどう変化するかを表している。

これを用いてFock方程式を表すと

$$F(y)C(0)U(y) = S(y)C(0)U(y)E(y)$$

となる。さらに左から $C(0)^+$ をかけて

$$\mathbf{S}(\mathbf{y}) = C(0)^+ S(y)C(0), \quad \mathbf{F}(\mathbf{y}) = C(0)^+ F(y)C(0)$$

と定義して代入すると、新しく得られたFock方程式は

$$\mathbf{F}(\mathbf{y})C(y) = \mathbf{S}(\mathbf{y})C(y)E(y)$$

である。直交化の条件式も

$$\begin{aligned} C(y)^+ S(y)C(y) \\ &= U(y)^+ C(0)^+ S(y)C(0)U(y) \\ &= U(y)^+ \mathbf{S}(\mathbf{y})U(y) = 1 \end{aligned}$$

となる

$S(0)$ は直交化の条件式そのものになるので単位行列である。

$\mathbf{F}(\mathbf{y}), \mathbf{S}(\mathbf{y}), U(y), E(y)$ を摂動展開し、

$$\mathbf{F}(\mathbf{y}) = E(0) + y\mathbf{F}^{(1)} + O(y^2)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{y}) = \mathbf{1} + y\mathbf{S}^{(1)} + O(y^2)$$

$$U(y) = \mathbf{1} + yU^{(1)} + O(y^2)$$

$$E(y) = E(0) + yE^{(1)} + O(y^2)$$

Fock方程式と直交化の条件式に代入してyの一次の項でまとめると結局解くべき方程式は下のようになる。

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^{(1)} + E(0)U^{(1)} &= \mathbf{S}^{(1)}E(0) + U^{(1)}E(0) + E^{(1)} \\ U^{(1)+} + \mathbf{S}^{(1)} + U^{(1)} &= 0\end{aligned}$$

上の二つの式から $u_{qp}^{(1)}$ は定まり、軌道係数の微分が求まることになる。まず対角成分についてみてみよう。このときは $p=q$ で $u_{pp}^{(1)} + s_{pp}^{(1)} + u_{pp}^{(1)} = 0$ 、 $u_{pp}^{(1)}$ は位相因子を適当に定めると実数になるので

$$u_{pp}^{(1)} = -\frac{1}{2}s_{pp}^{(1)} \text{ となり、 } \varepsilon_p^{(1)} = f_{pp}^{(1)} - s_{pp}^{(1)}\varepsilon_p(0)$$

非対角成分ではEが対角行列であることに注意して

$$\begin{aligned}f_{qp}^{(1)} + \varepsilon_q(0)u_{qp}^{(1)} &= s_{qp}^{(1)}\varepsilon_p(0) + \varepsilon_p(0)u_{qp}^{(1)} + 0 \\ u_{qp}^{(1)} &= \frac{f_{qp}^{(1)} - s_{qp}^{(1)}\varepsilon_p(0)}{\varepsilon_p(0) - \varepsilon_q(0)}\end{aligned}$$

重なり行列の一次項は $\mathbf{S}(y)$ の定義式より簡単に導かれて

$$s_{qp}^{(1)} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu q}^*(0)S_{\mu\nu}^{(1)}C_{\mu p}(0), \text{ ただし } S_{\mu\nu}^{(1)} = \left(\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial y} \right)$$

Fock行列の一次の寄与も一電子項と二電子項に分割できて

$$\begin{aligned}f_{qp}^{(1)} &= h_{qp}^{(1)} + g_{qp}^{(1)} \\ h_{qp}^{(1)} &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu q}^*(0)H_{\mu\nu}^{(1)}C_{\mu p}(0) \\ g_{qp} &= \sum_i \sum_{rs} u_{ri}^*(y)u_{si}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0)C_{\lambda r}^*(0)C_{\nu p}(0)C_{\sigma s}(0)(\mu\nu \parallel \lambda\sigma)\end{aligned}$$

であるので2電子項の一次項は

$$\begin{aligned}g_{qp}^{(1)} &= \sum_i \sum_r u_{ri}^{(1)*}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0)C_{\lambda r}^*(0)C_{\nu p}(0)C_{\sigma s}(0)(\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\ &+ \sum_i \sum_r u_{si}^{(1)}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0)C_{\lambda r}^*(0)C_{\nu p}(0)C_{\sigma s}(0)(\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\ &+ \sum_i \sum_r u_{ri}^*(y)u_{si}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0)C_{\lambda r}^*(0)C_{\nu p}(0)C_{\sigma s}(0) \frac{\partial}{\partial y}(\mu\nu \parallel \lambda\sigma)\end{aligned}$$

となるが、ここでrについての和を占有軌道の部分(r=j=1, ..., n)と非占有軌道の部分

(r=a=n+1, ..., N)にわけて考える。jiがともに占有軌道のときは $U^{(1)+} + \mathbf{S}^{(1)} + U^{(1)} = \mathbf{0}$ を用いれば

簡単になって

$$\begin{aligned}
g_{qp}^{(1)} &= - \sum_i \sum_j s_{ij}^{(1)} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda j}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)*}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda a}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{ir}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma a}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_r u_{ri}^*(y) u_{si}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda r}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma s}(0) \frac{\partial}{\partial y} (\mu\nu \parallel \lambda\sigma)
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
f_{qp}^{(1)} &= h_{qp}^{(1)} - \sum_i \sum_j s_{ij}^{(1)*} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda j}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)*}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda a}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{ir}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma a}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
&+ \sum_i \sum_r u_{ri}^*(y) u_{si}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda r}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma s}(0) \frac{\partial}{\partial y} (\mu\nu \parallel \lambda\sigma)
\end{aligned}$$

よって $f_{qp}^{(1)}$ は $u_{ai}^{(1)}(y)$ に依存し

$$u_{qp}^{(1)} = \frac{f_{qp}^{(1)} - s_{qp}^{(1)} \epsilon_p(0)}{\epsilon_p(0) - \epsilon_q(0)} \text{ の式によって } u_{qp}^{(1)}(y) \text{ も } f_{qp}^{(1)} \text{ に依存する関係となる。}$$

結局 $u_{qp}^{(1)}$ の表式は以下のようになり、繰り返しによって解く必要がある。

$$\begin{aligned}
& \left[\varepsilon_p(0) - \varepsilon_q(0) \right] u_{pq}^{(1)} = -s_{pq}^{(1)} \varepsilon_p(0) + h_{qp}^{(1)} \\
& - \sum_i \sum_j s_{ij}^{(1)*} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda j}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
& + \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)*}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda a}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma i}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
& + \sum_i \sum_a u_{ai}^{(1)}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda r}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma a}(0) (\mu\nu \parallel \lambda\sigma) \\
& + \sum_i \sum_r u_{ri}^*(y) u_{si}(y) \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu q}^*(0) C_{\lambda r}^*(0) C_{\nu p}(0) C_{\sigma s}(0) \frac{\partial}{\partial y} (\mu\nu \parallel \lambda\sigma)
\end{aligned}$$

上の式が解かれていったん占有-非占有軌道間の摂動 $u_{ai}^{(1)}(y)$ が与えられれば、 $f_{qp}^{(1)}$ が定まり全ての $u_{qp}^{(1)}$ が決定される。

$u_{ai}^{(1)}(y)$ から具体的に $\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y}$ と $\frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y}$ を計算してみよう。

密度 ρ は定義から

$$\rho = \sum_i \chi_i^*(y) \chi_i(y) = \sum_{rs} \sum_i^{2N} u_{ri}^*(y) u_{si}(y) \chi_r^* \chi_s = \sum_{rs} \rho_{rs}(y) \chi_r^* \chi_s$$

$\rho_{rs}(y) = \sum_i^n u_{ri}^*(y) u_{si}(y)$ として $\rho_{rs}(y)$ を摂動展開して y の一次の項でまとめると

$$\begin{aligned}
\rho_{rs}(y) &= U^*(y) U(y) \\
\rho_{rs}^{(0)} + y \rho_{rs}^{(1)} &= (\mathbf{1} + y U^{*(1)}(y)) (\mathbf{1} + y U^{(1)}(y)) \\
&= \mathbf{1} + y U^{*(1)}(y) + y U^{(1)}(y) + O(y^2) \\
\rho_{rs}^{(1)} &= U^{*(1)}(y) + U^{(1)}(y)
\end{aligned}$$

よって $\rho_{rs}^{(1)}$ は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
\rho_{ij}^{(1)} &= u_{ij}^{(1)*} + u_{ji}^{(1)} = -s_{ij}^{(1)} \\
\rho_{ia}^{(1)} &= u_{ai}^{(1)} \\
\rho_{ab}^{(1)} &= 0
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y} = \sum_{rs} \rho_{rs}^{(1)}(y) C_{\mu r}^*(0) C_{rs}(0)$$

結局、密度行列の微分は $\rho_{rs}^{(1)}$ を用いて表現され、それは $u_{qp}^{(1)}$ によって求められることが分かった。

同様にして

$$W_{ij}^{(1)} = F_{ij}^{(1)} - [\varepsilon_i(0) + \varepsilon_j(0)]s_{ij}^{(1)}$$

$$W_{ia}^{(1)} = \varepsilon_i(0)u_{ai}^{(1)}$$

$$W_{ab}^{(1)} = 0$$

$$\frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} = \sum_{rs} W_{rs}^{(1)}(y)C_{\mu r}^*(0)C_{rs}(0)$$

密度行列の微分 $\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial y}$ と $\frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y}$ を求めることができたのでエネルギー期待値の二次微分を定式化

できた。密度行列の微分について、占有-非占有軌道間の摂動 $u_{ai}^{(1)}(y)$ が重要な役割を果たすことが分かった。これらはSCFの収束にも深刻な影響を与えることが知られている。

参考文献

量子化学入門

大学院物理化学

Derivative Studies in Hartree-Fock and Moller-Plesset Theories J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **13**, 225 (1979)