MCSCF のエネルギー表式と密度行列

波動関数とエネルギー

分子軌道を LCAO 表示で書くと、

$$\phi_i = \sum_\mu C^i_\mu \chi_\mu \tag{1}$$

このとき、Slater 行列式あるいは spin-adapted configuration は

$$\Phi_I = |\phi_{i_1}\phi_{i_2}\cdots\phi_{i_n}| \tag{2}$$

全波動関数を配置の線形結合で表すと、

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I \tag{3}$$

このときのエネルギー期待値は、

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{IJ} C_I C_J \langle\Phi_I|\hat{H}|\Phi_J\rangle \tag{4}$$

ハミルトニアン行列要素は、

$$H_{IJ} = \langle\Phi_I|\hat{H}|\Phi_J\rangle \tag{5}$$

さらに、MO 表示で one-electron 積分を

$$h_{ij} = \langle\phi_i|h|\phi_j\rangle = \sum_{\mu\nu} C^{i*}_\mu C^j_\nu \langle\chi_\mu|h|\chi_\nu\rangle \tag{6}$$

two-electron 積分を

$$(ij|kl) = \iint \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\phi_k(\mathbf{r}_2)\phi_l(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{7}$$

その MO 展開は、

$$(ij|kl) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C^{i*}_\mu C^{j*}_\nu C^k_\lambda C^l_\sigma (\mu\nu|\lambda\sigma) \tag{8}$$

one-particle および two-particle 密度行列は次のように定義される：

$$\gamma_{ij} = \sum_{IJ} C^*_I C_J \gamma^{IJ}_{ij} \tag{9}$$

$$\Gamma_{ijkl} = \sum_{IJ} C^*_I C_J \Gamma^{IJ}_{ijkl} \tag{10}$$

これにより、エネルギーは以下のように書かれる：

$$E = \sum_{ij} \gamma_{ij} h_{ij} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl}(ij|kl) \tag{11}$$

エネルギーの回転行列による展開

エネルギーの 2 次展開と補助量の定義

分子軌道と CI 係数にユニタリ変換を施し、新しい MO および CI 係数を得たとする。

$$\phi_i^{New} = \phi_i e^R \simeq \phi_i \left(1 + r + \frac{1}{2}r^2\right) \tag{12}$$

$$C^{New} = e^r C \simeq \left(1 + r + \frac{1}{2}r^2\right) C \tag{13}$$

ユニタリ性より回転生成子 R および r は反エルミート：

$$R^\dagger = -R, \quad r^\dagger = -r \tag{14}$$

これらを用いて、MO と CI 係数の二次までの展開を行うと：

$$\phi_i^{\mathrm{New}} \simeq \phi_i + \sum_m \phi_m \left(R_{mi} + \frac{1}{2}\sum_n R_{mn}R_{ni}\right) \quad \text{with } R_{ij} = -R_{ji} \tag{15}$$

$$C_I^{\mathrm{New}} = C_I^0 + \sum_{K\neq 0} C_K^0 r_{KI} - \frac{1}{2}\sum_{K,L\neq 0} C_K^0 r_{KL} r_{LI} \tag{16}$$

ここで C_I^0 は CI 係数の基準状態（reference state）、C_N^0 は N 番目の励起状態の CI 係数を表す

$$\begin{aligned} E^{\mathrm{New}} = E_0 &+ 2\sum_{ij} \varepsilon_{ij} R_{ij} + \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \sum_k R_{ik} R_{kj} + \sum_{ijkl} Y_{ijkl} R_{ij} R_{kl} \\ &+ 2\sum_{ij} r_k \sum_{IJ} C_I^0 C_J^k H_{ij} + 4\sum_{k\neq 0} r_k \sum_{ij} R_{ij} \sum_{IJ} C_I^0 C_J^k \varepsilon_{ij}^{kl} \\ &- \sum_{ij} C_I^0 C_J^0 H_{ij} \sum_{k\neq 0} r_k^2 + \sum_{IJ} \sum_{kl\neq 0} C_I^k C_J^l H_{IJ} r_k r_l + \cdots \end{aligned} \tag{17}$$

ここで補助量は以下で定義される：

$$E_0 = \sum_{IJ} C_I^0 C_J^0 H_{IJ} \tag{18}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{IJ} C_I^0 C_J^0 \varepsilon_{ij}^{kl} \tag{19}$$

$$Y_{ijkl} = \sum_{IJ} C_I^0 C_J^0 Y_{ij,kl}^{IJ} \tag{20}$$

$$\varepsilon_{IJ}^{ij} = \sum_{IJ} \Gamma_{ij}^{kl} h_{ik} + 2\sum_{klm} \Gamma_{jklm}^{IJ} \langle ik|mn\rangle \tag{21}$$

$$Y_{ijkl}^{IJ} = \gamma_{jl}^{IJ} h_{ik} + 2\sum_{mn} \Gamma_{jkmn}^{IJ} \langle im|kn\rangle + 4\sum_{mn} \Gamma_{jmln}^{IJ} \langle im|kn\rangle \tag{22}$$

エネルギー変分と Newton-Raphson 方程式

エネルギーを R と r に関してそれぞれ一次変分を取ると

$$\begin{aligned}\frac{dE^{\mathrm{New}}}{dR_{rs}} &= \frac{dE^{\mathrm{New}}}{dR_{rs}} + \frac{\partial E^{\mathrm{New}}}{\partial R_{pq}} \cdot \frac{\partial R_{pq}}{\partial R_{rs}} \\ &= 2(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{sr}) + \sum_t (\varepsilon_{rt} R_{ts} + \varepsilon_{ts} R_{rt}) + \sum_{pq} (\gamma_{pqrs} + \gamma_{pqsr}) R_{pq}\end{aligned} \tag{23}$$

$$\frac{dE^{\mathrm{New}}}{dr_k} = \sum_{IJ} C_I^0 C_J^k H_{IJ} + \sum_{ij} R_{ij} \sum_{IJ} C_I^0 C_J^k \varepsilon_{ij}^{IJ} - \sum_k C_I^0 C_J^k H_{IJ} r_k + \sum_{IJ,kl} C_I^k C_J^l H_{IJ} r_l \tag{24}$$

これらの勾配をまとめて Newton-Raphson 法により解く。

$$\frac{dE^{\mathrm{New}}}{dR_{rs}} = g_{pq} + \sum_{tu} \frac{d^2 E}{dR_{pq} dR_{tu}} R_{tu} + \sum_k \frac{d^2 E}{dR_{pq} dr_k} r_k = 0 \tag{25}$$

$$\frac{dE^{\mathrm{New}}}{dr_k} = G_k + \sum_{pq} \frac{d^2 E}{dr_k dR_{pq}} R_{pq} + \sum_l \frac{d^2 E}{dr_k dr_l} r_l = 0 \tag{26}$$

これらを連立方程式として行列の形で書くと：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g} \\ \mathbf{G} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A^{11} & A^{12} \\ A^{21} & A^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ r \end{pmatrix} = 0 \tag{27}$$

補助量の定義：

$$g_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji} \tag{28}$$

$$G_k = \sum_{IJ} C_I^0 C_J^k H_{IJ} \tag{29}$$

$$A^{11}_{ijkl} = Y_{ijkl} - Y_{jikl} - Y_{ijlk} + Y_{jilk} - \frac{1}{2}(\delta_{ik}(\varepsilon_{jk} + \varepsilon_{kj}) \tag{30}$$

$$- \delta_{ik}(\varepsilon_{jl} - \varepsilon_{lj}) - \delta_{jk}(\varepsilon_{jk} + \varepsilon_{ki}) - \delta_{jk}(\varepsilon_{il} - \varepsilon_{li})) \tag{31}$$

$$A^{12}_{ij,k} = A^{21}_{k,ij} = \sum_{IJ} C^0_I C^k_J (\varepsilon^{IJ}_{ij} - \varepsilon^{IJ}_{ji}) \tag{32}$$

$$A^{22}_{kl} = \sum_{IJ} C^k_I C^l_J H_{IJ} - \delta_{kl} E_0 \tag{33}$$

よって、A^{11} は MO-MO 部、A^{12} は MO と CI の混合項、A^{22} は CI 部分に対応する。

Brillouin 条件の一般化

stationarity 条件より、以下のような一般化された Brillouin 条件が得られる：