

演 題	RPA 法による励起状態の分子動力学計算	
発 表 者 (所 属)	後藤 真史 (WCSC), 立川 仁典 (横浜市大院), ○森 和英 (WCSC), 笹金 光徳 (高千穂大), 鈴木 一成 (高千穂大), 中村 振一郎 (三菱化学)	
連 絡 先	〒211-0063 川崎市中原区小杉町 2-297-2 日本医科大学・新丸子校舎・物理学教室 香川 浩 TEL: 044-733-3394 FAX: 044-722-1231 E-mail: kagawa@nms.ac.jp	
キーワード	量子化学, RPA 法, 励起状態, 分子動力学, 核座標微分	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 等	励起状態ダイナミクスの解析に必要なエネルギー微分法の確立 電子励起状態分子の MD 計算や構造最適化計算 大規模な分子への適用・必要とする精度に対応・高次微分の算出 計算速度・精度の向上	
環 境	適 応 機 種 名	Linux または Windows が動くパソコン
	O S 名	Linux, Windows
	ソ ー ス 言 語	FORTRAN 77
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス, 出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ○未定	具 体 的 方 法

励起状態にある分子の構造やダイナミクスの解析で必要となる励起状態エネルギーの計算には、MCSCF 法や CI 法などにより得られる励起状態波動関数を用いる方法が従来から行われており、幅広い成功を収めている。しかしながら、大きな系が対象となる場合には非常に大規模な計算が必要となるほか、励起状態波動関数の算出には細心の注意を要するなどの課題もある。

本発表では、Random Phase Approximation (RPA) を基にした電子励起エネルギーの解析的核座標微分を導出し、その結果を電子励起状態分子の MD 計算や構造最適化計算に適用した例を報告する。

【理論】

RPA においては、励起エネルギーは以下の行列固有方程式を解くことで得られる。

$$\mathbf{H}\mathbf{X}_\lambda = \Delta E_\lambda \mathbf{D}\mathbf{X}_\lambda.$$

ここで、各行列は

$$\mathbf{H} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}_\lambda \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_\lambda \\ \mathbf{Z}_\lambda \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix}$$

を表し、行列要素は、 $|0\rangle$ を基底参照状態、 q_μ^\dagger を励起演算子として、 $A_{\mu\nu} = \langle 0 | [q_\mu, \hat{H}_0, q_\nu^\dagger] | 0 \rangle$,

$B_{\mu\nu} = \langle 0 | [q_\mu, \hat{H}_0, q_\nu] | 0 \rangle$, $S_{\mu\nu} = \langle 0 | [q_\mu, q_\nu^\dagger] | 0 \rangle$, $\Delta_{\mu\nu} = \langle 0 | [q_\mu, q_\nu] | 0 \rangle$ である。 \mathbf{X} の規格直交条件と

\mathbf{H} , \mathbf{D} のエルミート性を考慮すると、励起エネルギーのパラメータ微分は次式のように書ける。

$$\frac{d}{d\Omega} \Delta E_\lambda = \mathbf{X}_\lambda^\dagger \frac{d\mathbf{H}}{d\Omega} \mathbf{X}_\lambda$$

つまり、 \mathbf{A} , \mathbf{B} 行列の微分のみが必要となり固有ベクトル \mathbf{X} の微分を求める必要はない。

特に、基底参照状態が閉殻系 Hartree-Fock 関数である場合の \mathbf{A} , \mathbf{B} 行列は

$$A_{ai,bj} = \langle \text{HF} | [E_{ia}, \hat{H}_0, E_{bj}] | \text{HF} \rangle = -2\delta_{ab} F_{ij} + 2\delta_{ij} F_{ab} + 4\langle ai | bj \rangle - 2\langle ab | ij \rangle$$

$$B_{ai,bj} = \langle \text{HF} | [E_{ia}, \hat{H}_0, E_{jb}] | \text{HF} \rangle = 2\langle aj | bi \rangle - 4\langle ai | bj \rangle$$

となるので、励起エネルギーの微分は HF 基底状態における Fock 行列、および二電子積分の微分を求めることに帰着させることができる。計算の詳細は当日報告する。

HONDO7.0 (QCPE No.544) に RPA (TDHF) および
励起エネルギー微分ルーチン (現状 1 次のみ) を付加



- 励起状態の分子構造最適化
- IRC
- (古典的) 分子動力学
Verlet 法など

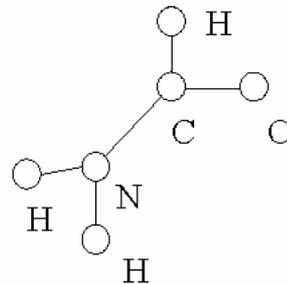


表. ホルムアミドの RPA, CIS, CASSCF 法による最適化構造の比較

State	Method	Basis	R(N-C) [Ang.]	R(C-O) [Ang.]	theta (NCO) [deg]	phi (HNCH) [deg]	phi (HNCO) [deg]
S0	RPA (=RHF)	6-31G**	1.348	1.193	124.904	-179.986	179.946
	sa-CASSCF (8,6)	6-31G**	1.352	1.227	124.704	185.625	170.730
	expt.		1.356	1.219	124.700		
S1	RPA	6-31G**	1.427	1.275	113.554	153.620	62.107
	CIS	6-31G**	1.426	1.272	112.737	150.630	59.809
	sa-CASSCF (8,6)	6-31G**	1.402	1.422	113.961	171.134	67.176
			(long CO of CAS is due to (sigma,n) -> (pi*,pi*))				
S2	RPA	6-31G**	1.335	1.445	116.442	158.677	78.054
	CIS	6-31G**	1.303	1.346	120.685	123.181	73.652
	sa-CASSCF (8,6)	6-31G**	1.306	1.622	108.728	171.613	221.268