

## Static electron correlation treated by mean-field electronic structure calculations with pairing matrix

(WIAS, Waseda Univ.) ○Masato Kobayashi

### 【緒言】

密度汎関数理論や Hartree-Fock (HF)波動関数を出発点とする単参照電子状態理論は、多くの化学現象や化学反応機構を説明し、成功を収めてきた。しかし、軌道の擬縮退に伴って生じる静的電子相関を取り込むことができない。このような電子相関は、遷移金属を含む分子や遷移状態・解離系などの平衡構造から離れた構造では本質的に大きな寄与をもつ。静的電子相関を取り込む手法としては、CASSCF 法や電子対波動関数 (ジェミナル) を用いる方法 [1,2]のような多配置 SCF 法をベースとした理論が現在の主流である。しかし最近では、Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法がジェミナル積波動関数と形式的に類似した波動関数を与えることから、HFB 法で導入されるペア行列を用いた静的電子相関計算に注目が集まっている [3,4]。本研究では、そのひとつである  $\zeta$ -corrected HF ( $\zeta$ -CHF)エネルギー汎関数を用いた平均場電子状態計算の性能を評価し、また解析的エネルギー勾配を導出したので報告する。

### 【 $\zeta$ -CHF エネルギー汎関数とその性能】

超伝導準粒子の平均場理論である HFB 法や、密度行列汎関数の立場から導出された CHF エネルギー汎関数の表式に基づいて、Staroverov と Scuseria は  $\zeta$ -CHF エネルギー表式を提案した [3]。閉殻系の  $\zeta$ -CHF エネルギーは、空間軌道を用いて次式で与えられる。

$$E_{\text{CHF}}(\zeta) = \sum_{\mu\nu} \left[ 2h_{\mu\nu}P_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\rho} \left[ (2\langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle - \langle\mu\nu|\rho\lambda\rangle)P_{\lambda\mu}P_{\rho\nu} - \zeta\langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle K_{\mu\nu}^* K_{\lambda\rho} \right] \right] \quad (1)$$

ここで  $P_{\mu\nu} = \langle\Psi|a_{\nu}^{\dagger}a_{\mu}|\Psi\rangle$  は一体の密度行列であり、 $K_{\mu\nu} = \langle\Psi|a_{\nu}a_{\mu}|\Psi\rangle$  はペア行列と呼ばれる。 $\zeta$  は適当なパラメータであり、 $\zeta = -1$  のときは HFB エネルギーと、 $\zeta = 1$  のときは CHF エネルギーと一致する。このエネルギーを  $\mathbf{P}$  と  $\mathbf{K}$  に関して変分的に求めるのが  $\zeta$ -CHF 法である。これらの行列要素は、HFB 法と同様、以下の方程式を解いて得られる準粒子軌道から求められる。

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}} & \zeta\tilde{\mathbf{\Delta}} \\ \zeta\tilde{\mathbf{\Delta}}^{\dagger} & -\tilde{\mathbf{F}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (2)$$

例として、図 1 にエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子の二重結合回転に対するポテンシャルエネルギー曲線を示す。HF 法では二面角が  $90^\circ$  のところで微分不可能となることが知られており、CASSCF 法などで静的電子相関を取り込むことによりこれが改善される。

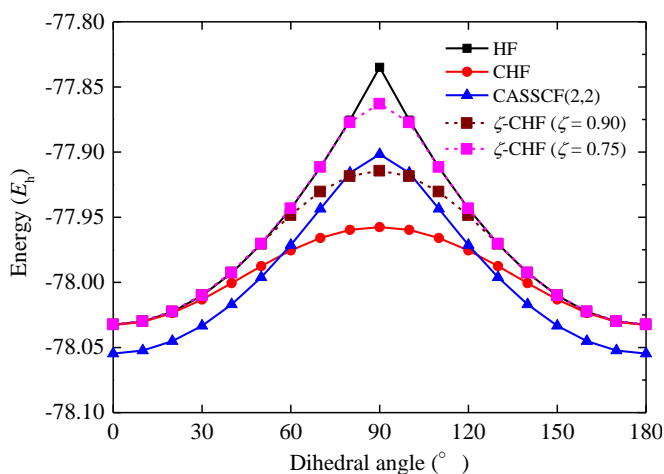


Fig. 1. Potential energy curves for  $\text{C}_2\text{H}_4$  rotation obtained by HF, CASSCF, and ( $\zeta$ )-CHF calculations (6-311G\*\*).

CHF 法は、平衡構造付近では HF 解を与えるが、構造が離れるにつれて HF 法よりも低いエネルギーを与える。90°で滑らかな曲線が得られるものの、静的電子相関が過剰に見積もられ、エネルギー障壁が正しく再現されない。ほどよい $\zeta$ の値を用いる事により、90°付近の記述のみを適切に改善することができることが確認された。ペア行列を用いた手法によるエネルギーの改善法としては、ほかに HFB 波動関数に対して射影演算子を作用させる方法が提案されている[5]。

### 【 $\zeta$ -CHF 法に対するエネルギー勾配】

(1)式の $\zeta$ -CHF エネルギーを原子座標で微分することにより、エネルギー勾配を以下のように表せることがわかる。

$$\frac{\partial E_{\text{CHF}}(\zeta)}{\partial Q} = (\text{H-F force}) + 2 \sum_{\mu\nu} \left( F_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial Q} - \zeta \Delta_{\mu\nu} \frac{\partial K_{\mu\nu}}{\partial Q} \right) \quad (3)$$

ここで第 1 項は Hellmann–Feynman (H-F)力であり、第 2 項が原子中心の基底関数展開により生じる Pulay 力である。(2)の方程式と準粒子軌道の直交条件を用いると、(3)式は以下のような簡単な式で表せることがわかった。

$$\frac{\partial E_{\text{CHF}}(\zeta)}{\partial Q} = (\text{H-F force}) - 2 \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial Q} \quad (4)$$

ここで  $\mathbf{W}$  は HF 法のエネルギー勾配にも登場するエネルギー重み付き密度行列である。(4)式では H-F 力にペア行列と $\zeta$ に依存する項があるものの、Pulay 力の表式は HF 法に対するものと全く同じになる。

図2にオリゴエン  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  分子を HF 法、CASSCF 法、 $\zeta$ -CHF 法で構造最適化した時の各 C–C 結合距離をプロットした。結合交替は RHF 法が最も大きく、続いて CASSCF 法、UHF 法の順に小さくなり、CHF 法では結合距離がほぼ一定になってしまう。CHF 法では静的電子相関を過剰に取り込み、非局在化した構造を好むことがわかる。この傾向も、 $\zeta$ を導入することによって改善し、1 よりも小さい $\zeta$ を用いることで、UHF 法や CASSCF 法に近い結果が得られることが確かめられた。

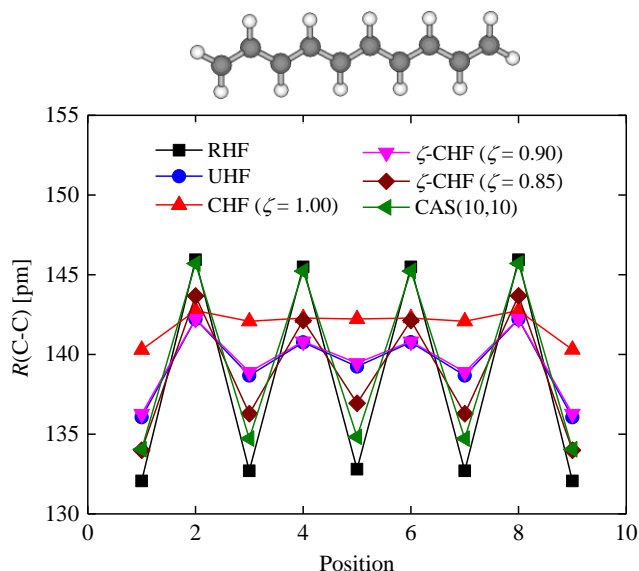


Fig. 2. Optimized C–C bond-lengths of  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  oligoene obtained by RHF, UHF, CASSCF, and ( $\zeta$ )-CHF calculations (cc-pVTZ).

- [1] P.R. Surján, in *Correlation and Localization* (Springer, 1999), pp. 63–88.
- [2] M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 239 (2013).
- [3] V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).
- [4] T. Tsuchimochi and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **131**, 121102 (2009).
- [5] G.E. Scuseria, C.A. Jiménez-Hoyos, T.M. Henderson, K. Samanta, and J.K. Ellis, *J. Chem. Phys.* **135**, 124108 (2011).