

HFB法により静的電子相関を考慮した分子構造最適化計算
(北大院・理) ○小林正人, 武次徹也

Molecular geometry optimizations by the HFB method
that takes account for static electron correlation

(Faculty of Science, Hokkaido Univ.) ○Masato Kobayashi, Tetsuya Taketsugu

【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では、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。静的電子相関は、遷移金属を含む分子やビラジカル、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、多配置 SCF 法をベースとした理論が現在の主流であるが、近年準粒子の平均場理論である Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法[1]を電子状態計算に応用することにより、静的電子相関を効果的に記述する方法の開発が進められており、注目が集まっている[2]。最近我々は、解析的 HFB エネルギー勾配を導出することに成功し[3]、HFB 法による構造最適化計算が可能となった。本研究では HFB エネルギー勾配の導出について紹介し、そのパフォーマンスを主にビラジカルの構造最適化計算で検証したので報告する。

【HFB エネルギーとエネルギー勾配】

閉殻系の HFB エネルギーは、空間軌道を用いて次式によって与えられる[2]。

$$E_{\text{HFB}}(\zeta) = 2 \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \bar{P}_{\nu\mu} + \sum_{\mu\nu\lambda\rho} (2\langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle - \langle\mu\nu|\rho\lambda\rangle) \bar{P}_{\lambda\mu} \bar{P}_{\rho\nu} - \zeta \sum_{\mu\nu\lambda\rho} \langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle \bar{K}_{\mu\nu} \bar{K}_{\lambda\rho} + 2\Lambda \left(N - \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \bar{P}_{\nu\mu} \right) \quad (1)$$

ここで $\bar{\mathbf{P}}$ は HF 法で用いられるものと同じ一体の密度行列で、 $\bar{\mathbf{K}}$ はペア行列と呼ばれる。 ζ は Staroverov と Scuseria [2]によって導入された静的電子相関の強さを制御するパラメータである。(1)式のエネルギーを $\bar{\mathbf{P}}$ と $\bar{\mathbf{K}}$ に関して変分的に求めるのが HFB 法である。これらの行列要素は、以下の一般化固有値方程式を解いて得られる準粒子軌道から求める。

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}} & \Lambda \\ \Lambda & -\tilde{\mathbf{F}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_i \\ \mathbf{Y}_i \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_i \\ \mathbf{Y}_i \end{pmatrix} \varepsilon_i \quad (2)$$

ここで、 $\tilde{F}_{\mu\lambda} = h_{\mu\lambda} - \Lambda S_{\mu\lambda} + \sum_{\nu\rho} (2\langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle - \langle\mu\nu|\rho\lambda\rangle) \bar{P}_{\rho\nu}$ は化学ポテンシャル Λ でシフトされた Fock 行列、 $\Delta_{\mu\nu} = -\zeta \sum_{\lambda\rho} \langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle K_{\lambda\rho}$ は対電子場行列である。具体的に $\bar{\mathbf{P}}$ と $\bar{\mathbf{K}}$ は、 $\bar{\mathbf{P}} = \mathbf{Y}\mathbf{Y}^T$ 、 $\bar{\mathbf{K}} = \mathbf{X}\mathbf{Y}^T$ によって求めることができる。

(1)式の HFB エネルギーを原子座標で微分し、(2)式と準粒子軌道の直交条件を用いると、HFB エネルギー勾配は以下のように表すことができる[3]。

$$\frac{\partial E_{\text{HFB}}(\zeta)}{\partial Q} = (\text{H-F force}) - 2 \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial Q} \quad (3)$$

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、 \mathbf{W} はエネルギー重み付き密度行列である。

【HFB エネルギー勾配を用いた一重項ビラジカルの構造最適化】

表1にシクロブタンの開環反応中間体として考えられている一重項テトラメチレン C_4H_8 (図1)の4種類の停留点[*trans* 極小(TM)、*trans* 解離遷移状態(TF)、*gauche* 極小(GM)、*gauche* 解離遷移状態(GF)]の最適化構造を示す。遷移状態構造 (TF と GF) では、UHF は CAS に比べて 20 pm 程度解離した構造を与えてしまう。HFB 法も、 ζ が大きい場合には解離した構造を与えるが、 $\zeta = 0.7$ 程度で CASSCF とよく一致した構造となることがわかった。

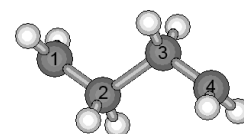


Fig. 1. Structure of C_4H_8 .

Table 1. Optimized bond lengths (in pm) for TM, TF, GM, and GF structures of C_4H_8 (cc-pVTZ).

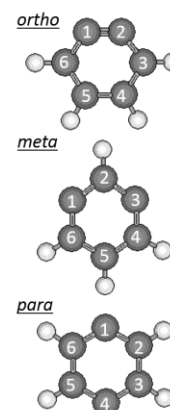
Structure	UHF	CASSCF		HFB			
		(4,4)	$\zeta = 1.0$	0.8	0.7	0.65	
C_1-C_2	TM	149.3	147.9	149.8	148.7	148.1	147.4
	TF	141.7	143.7	144.6	141.6	142.7	143.9
	GM	149.5	148.5	149.7	148.8	148.4	148.0
	GF	141.8	143.7	144.7	141.5	142.4	143.4
C_2-C_3	TM	155.4	161.9	157.5	156.8	158.0	159.5
	TF	196.2	178.5	192.0	186.6	177.0	171.1
	GM	155.2	160.4	157.5	156.2	157.0	157.8
	GF	196.2	178.8	191.6	186.9	177.8	172.5

表2に3種類の一重項ベンザイン C_6H_4 の最適化構造を示す。*o*-ベンザインの C_1-C_2 距離は、RHF では CASSCF よりも 3 pm 以上短く、UHF では 7 pm 以上長くなってしまふ。HFB 法も $\zeta = 1.0$ では C-C 距離を全般に過大評価するが、 $\zeta = 0.8$ では CASSCF とよい一致を示すことがわかった。HFB 法は CASSCF 法のように活性空間を指定する必要はなく、また計算コストも非常に少ないので、 ζ を適切に設定する方法が確立されれば、本手法は静的電子相関が重要な寄与を果たす分子の構造を推定する強力な手法になり得ると考えている。

Table 2. Optimized bond lengths (in pm) for singlet *o*-, *m*-, and *p*-benzynes.

Molecule	Method	$R(C_1-C_2)$	$R(C_2-C_3)$	$R(C_3-C_4)$	$R(C_4-C_5)$
<i>o</i> -benzyne	HFB ($\zeta = 1.0$)/6-311G**	141.3	143.8	143.1	142.5
	HFB ($\zeta = 0.8$)/6-311G**	127.1	138.9	139.2	140.5
	CASSCF(8,8)/aANO ^{a)}	125.1	140.0	139.1	142.0
<i>m</i> -benzyne	HFB ($\zeta = 1.0$)/6-311G**	143.8		143.1	143.1
	HFB ($\zeta = 0.8$)/6-311G**	138.6		138.4	139.5
	CASSCF(8,8)/aANO ^{a)}	137.5		137.9	139.6
<i>p</i> -benzyne	HFB ($\zeta = 1.0$)/6-311G**	143.1	144.0		
	HFB ($\zeta = 0.8$)/6-311G**	138.5	140.2		
	CASSCF(8,8)/aANO ^{a)}	137.8	140.9		

^{a)} Ref. [4]



- [1] J.-P. Blaizot and G. Ripka, *Quantum Theory of Finite Systems* (MIT Press, Cambridge, 1985).
 [2] V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).
 [3] M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **140**, 084115 (2014).
 [4] C.J. Cramer, J.J. Nash, and R.R. Squires, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 311 (1997).