

Hartree-Fock-Bogoliubov 法による 分子の電子状態計算とエネルギー勾配法

○小林 正人

早稲田大学高等研究所 (〒169-8050 東京都新宿区西早稲田 1-6-1)

量子化学計算で一般に用いられる多くの手法、すなわち密度汎関数理論や Hartree-Fock (HF) 波動関数を出発点とする単参照電子状態理論は、軌道の擬縮退に伴って重要となる強い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、有機分子の安定構造などでは寄与が小さいが、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に大きな寄与をもつ。強い電子相関を取り込む手法としては、一般に CASSCF 法が広く用いられるが、我々は電子対波動関数 (ジェミナル) を用いる方法の研究を行ってきた[1]。核物理学や超伝導の分野で用いられてきた、対になった粒子の相関を平均場理論の枠組みで記述する Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) 法もジェミナル理論と形式的に類似した波動関数を与えることが知られている[2]。本研究では HFB 法による分子の非経験的電子状態計算の性能を評価するとともに、本手法に対する解析的エネルギー勾配を導出したので報告する。

閉殻系の HFB エネルギーは、スピン関数を含まない原子軌道を用いて(1)式で与えられる。

$$E_{\text{HFB}} = \sum_{\mu\nu} \left[2h_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} + \sum_{\lambda\sigma} \left[(2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle) \rho_{\lambda\mu} \rho_{\sigma\nu} + \frac{1}{2} (\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle + \langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle) \kappa_{\mu\nu}^* \kappa_{\lambda\sigma} \right] \right] \quad (1)$$

このエネルギーを一体の密度行列 ρ と対電子行列 κ に関して変分的に求めることで HFB 解が得られる。これらの行列要素は、HFB 方程式(2)を解いて得られる準粒子軌道から求められる。

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

ここで HFB 方程式(2)の行列要素 $\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{F} - \Phi \mathbf{S}$ は化学ポテンシャル Φ によりシフトした Fock 行列であり、 $\Delta_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma} (\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle + \langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle) \kappa_{\lambda\sigma}$ は対相関場(pairing field)行列である。

(1)式を原子座標で微分することにより、(3)式のエネルギー勾配が導かれる。

$$\frac{\partial E_{\text{HFB}}}{\partial Q} = (\text{H-F force}) + 2 \sum_{\mu\nu} \left(F_{\mu\nu} \frac{\partial \rho_{\nu\mu}}{\partial Q} + \Delta_{\mu\nu} \frac{\partial \kappa_{\mu\nu}}{\partial Q} \right) \quad (3)$$

ここで第 1 項は Hellmann-Feynman 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。このままでは密度行列や対電子行列の微分を求めるため coupled-perturbed HF 方程式を解かなくてはならないが、HFB 方程式(2)と準粒子軌道の直交条件を用いることにより(4)式のように変形できることがわかった。

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

ここで \mathbf{W} はエネルギー重み付き密度行列である。

(4)式の Pulay 力の表式は通常の HF 法に対するものと全く同じであるが、近似により導かれたものではない。本表式を実装して小分子の構造最適化計算に適用し、実際に正しい HFB エネルギー勾配であることを数値的に検証したので、この結果は講演で報告する。

[1] M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 239 (2013).

[2] G.E. Scuseria, C.A. Jiménez-Hoyos, T.M. Henderson, K. Samanta, and J.K. Ellis, *J. Chem. Phys.* **135**, 124108 (2011).