

3P117

スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数法の最適化

(金沢大院・自然) ○Lim Fang-Han、西田 愛美、堀 優太、井田 朋智、水野 元博

Optimization of spin-component scaling factor for electron propagator method
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Fang-Han Lim, Manami Nishida, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】物質の電子状態を求める時、分子・原子内に分布している電子について多体問題を解くことは計算化学分野において重要な課題の一つである。しかし解析解を求めるのは非常に困難とされ、その数値解を求めるのに Green 関数の使用が提案された。一電子 Green 関数、あるいは電子伝播関数 (electron propagator theory ; EPT) は多体理論の展開法の一つであり、イオン化エネルギー (IP) と電子親和力 (EA) の計算によく用いられ、波動関数を経ずに計算できることが評価されている。現在よく用いられる EPT 法は Hartree-Fock (HF) 法にエネルギー依存の自己 (相関) エネルギー項 (self-energy ; Σ) を導入することで、Koopman's の軌道エネルギーが電子相関と軌道緩和によって補正され、正確なイオン化エネルギーを求める手法である。この時摂動法を用いて Σ が展開され、二次の摂動項に打ち切る EPT 法は EP2 法という。高次の項を利用することで精度を上げられるが、計算コストが跳ね上がるため、大きな系に対して実用的と言えない。例えば、full-EP3 と outer valence Green's function (OVGF) は N^5 ループが必要となり、Ortiz が提案した、分子の対称性を利用し間接的な積分変換アルゴリズムを導入した、比較的到低コストでかつ精度の良さを誇る partial third-order propagator (P3) ⁴⁾法でさえも、 N^2O^3 が必要とされる。それに対して、EP2 は比較的計算コストが低く、大きな分子系への適用も可能である。しかし、計算結果は実験値と比べて平均的に 0.5eV 以上の誤差を生じ、精度は P3 や OVGF に劣る。Reyes が 2014 年にスピン成分補正 (spin-component scaled ; SCS) 近似を quasiparticle EP2 に適用し (SCS-EP2) ¹⁾、精度の向上が報告された。ただし、SCS-EP2 の妥当性は十分に検討されず、最適化することによって更なる改良の可能性が示唆された。

SCS 近似法は 2003 年に Grimme により提案された ²⁾。SCS 近似法は今まで 1:1 で取り扱ってきた並行スピンの寄与と逆スピンの寄与をスケール因子 (並行スピンなら c_{ss} 、逆スピンなら c_{os}) でスケールリングすることで二次の Møller-Plesset (MP2) 法の利点であるサイズについての無矛盾性、軌道の回転不変性や計算コストの低さなどを保ちつつ、計算精度を向上させた。Grimme らはスケール因子の値は並行スピンの寄与を小さく、逆スピンの寄与を大きく、スケールリング前後の全相関エネルギーが大きく変わらないように半経験的に決めた。

そこで、本研究は SCS-EP2 に適したスケール因子の最適化を目的とした。さらに、EP2 法と MP2 法の違いを検討し、従来の SCS 近似を改良した拡張型 SCS 近似 (extended-SCS-EP2 ; ex-SCS-EP2) を提案し、幾つかの分子に対して IP を計算し、スケール因子による Σ の補正を数値的に検証し、諸手法の結果と比較した。

【理論・計算】一電子 Green 関数は次のように定義され、Dyson 型方程式に従う。

$$\mathbf{G}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & -(\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{t}) \\ (\mathbf{t}|\hat{H}\mathbf{a}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{t}|\hat{H}\mathbf{t}) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (\mathbf{G}_0(E) - \mathbf{\Sigma}(E))^{-1}$$

真の伝播関数 ($\mathbf{G}(E)$) は可解関数 ($\mathbf{G}_0(E)$) および自己エネルギー ($\mathbf{\Sigma}$) を用い極探索によって求める。ここで、 $\mathbf{G}_0(E)$ は制限型 HF(RHF) の Koopman's の軌道エネルギーに相当する。摂動展開した二次の自己エネルギー行列成分や真の IP は以下のようなになる。

$$\Sigma_{kl}^{(2)}(E) = \frac{1}{2} \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + \frac{1}{2} \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

$$IP = \epsilon_k + \Sigma_k^{(2)}(E)$$

i,j は占有軌道、 a,b 非占有軌道を表す。 Σ の第一項は負の値を持つ電子相関項 (RM)、軌道の不安定化に寄与する。第二項は軌道緩和項 (RX) で軌道の安定化に寄与し、正の値を持つ。以下に Σ を SCS 近似を適用した SCS-EP2 法 (a) 及び ex-SCS-EP2 法 (b) の表式を示す。

$$(a) \quad \Sigma_{kl}^{(2)}(E) = c_{ss} \left(\sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \right) \\ + c_{os} \left(\sum_{i,aB} \frac{\langle kI|aB\rangle\langle aB||lI\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_B} + \sum_{ij,a} \frac{\langle ka|ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \right)$$

$$(b) \quad \Sigma_{kl}^{(2)}(E) = c_{ss}^{RM} \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + c_{ss}^{RX} \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \\ + c_{os}^{RM} \sum_{i,aB} \frac{\langle kI|aB\rangle\langle aB||lI\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_B} + c_{os}^{RM} \sum_{ij,A} \frac{\langle kA|ij\rangle\langle ij||lA\rangle}{E + \epsilon_A - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

ここで、小文字と大文字は違うスピン成分を示している。

【結果】一例として、従来の定式化と SCS-EP 法で計算した F_2 の IP、及び Σ の三次項も含めた P3 と OVGF による値を実験値と比較して、Table 1. に示した。

Table1. Error (eV) of calculated ionization energies of F_2 molecule using various EP approaches with respect to experimental values

Methods	$1\pi_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$
Experimental value ^{3.)}	15.83	18.8	22.05
Koopman's theorem	2.26	3.22	-0.69
Conventional-EP2	-1.62	-1.51	-0.73
Conventional-EP3	0.69	1.32	0.05
SCS-EP2	-0.58	-0.31	-0.26
Ex-SCS-EP2	-0.09	0.19	-0.41
OVGF ^{5.)}	-0.25	0.21	-0.10
P3 ^{5.)}	-0.21	0.09	-0.06

今回提案した拡張型 SCS-EP2 は従来の EP2 や SCS-EP2 法よりも一電子イオン化を正確に記述できる。IP はより実験値と一致し、三次の項を取り入れた OVGF と P3 と比べても遜色ないとも言える。更に幾つかの分子に対して数値検証とスピン成分解析を行った。詳細は当日にて報告する。

【参考文献】

- 1.) J. Romero, J. A. Charry, H. Nakai, A. Reyes, Chem. Phys. Lett. 591, 82-87 (2014).
- 2.) S. Grimme, J.Chem.Phys. 118,9095 (2003).
- 3.) K. Kimura etc., Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Halsted Press(1980)
- 4.) J.V. Ortiz, Int. J. Quantum Chem. 63, 291-299 (1996).
- 5.) Roberto Flores-Moreno, V.G.Zakrzewski, J.V.Ortiz, J.Chem.Phys. 127, 134106 (2007).