

分割統治法に基づく有限温度結合クラスター理論の開発

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大ESICB

○吉川武司¹, 中井浩巳^{1,2,3,4}

Development of divide-and-conquer based coupled-cluster theory at finite temperature

○Takeshi Yoshikawa¹, Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

¹ Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University, Japan

² Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

³ JST-CREST

⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University

【Abstract】 The characteristic feature of the DC method is the use of the overlapped fragmentation that is managed by introducing the buffer region with the assistance of the finite-temperature (FT) HF formalism. The authors' group has extended the DC method to the post-HF correlation theories, in which the correlation energy corresponding to each subsystem is evaluated using the subsystem molecular orbitals (MOs). However, the subsystem MOs are completely separated into occupied and virtual ones. Recently, Kobayashi and Taketsugu have proposed DC-MP2 methods based on the FT Green's function theory and improved the errors of the DC-MP2 methods. In this study, we have adopted their technique to treat the DC coupled-cluster theories based at finite temperature toward higher accuracy.

【緒言】 大規模電子状態計算を可能とするために、分割統治(DC)法に基づく線形スケールリング手法を開発してきた[1,2]。DC法では、共通の Fermi 準位 ϵ_F と Fermi 関数を用いることで自動的に電子数を割り振ることができる。また、部分系内の電子数を非整数化することで、電荷やスピンの非局在化した系に対しても容易に適用できる。高精度な予測を可能とするために電子相関理論を DC 法へと拡張した。しかしながら、通常の電子相関理論では取り扱う電子数は整数に限られるため、分割統治型電子相関理論では電子数を整数化する(図 1)。最近、小林・武次は分割統治型二次 Møller-Plesset 摂動論(MP2)に対して有限温度(FT)の概念を導入し、整数化近似による誤差の改善を行った[3]。本研究では、彼らの方法を用いて分割統治法型有限温度結合クラスター理論を開発し、更なる高精度化を目指した。

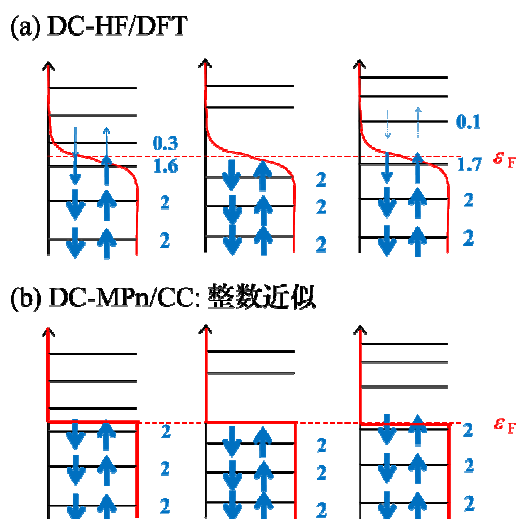


Fig. 1. Different treatment between DC-SCF and DC-based correlation methods

【理論】 DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系 α の周りのバッファ領域を含めた局在化領域の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。DC 電子相関計算では、この部分系の軌道を用いて電子相関計算を行う。DC 電子相関計算では、この部分系の軌道を用いて電子相関計算を行う。しかし、部分系に含まれるバッファ領域は複数の部分系にまたがるため、電子相関のダブルカウントが生じる。この問題を解決するために、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA)[4]を用いて重なりのない中央部分 $\mathbf{S}(\alpha)$ だけの相関エネルギーを求める。DC-CCSD 法の場合の相関エネルギーを以下に表す。

$$\Delta E_{\text{corr}}^{\text{DC-CCSD}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \sum_{\mu \in \mathbf{S}(\alpha)} C_{\mu i}^{\alpha*} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle (2\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} - \tilde{t}_{ij,ba}^{\alpha}) \quad (\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = t_{i,a}^{\alpha} t_{j,b}^{\alpha} + t_{ij,ab}^{\alpha}) \quad (1)$$

ここで、 $\{\mu, \nu, \dots\}$, $\{ij, \dots\}$, $\{a, b, \dots\}$, $\{p, q, \dots\}$ は、それぞれ原子軌道、占有軌道、非占有軌道、一般分子軌道を示す。

一方で、Fermi 関数 f_p を導入した DC-FT-CCSD 法は、

$$\Delta E_{\text{corr}}^{\text{DC-FT-CCSD}} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \sum_{pqrs}^{\text{MO}(\alpha)} \sum_{\mu \in \mathbf{S}(\alpha)} C_{\mu p}^{\alpha} \langle \mu q^{\alpha} | r^{\alpha} s^{\alpha} \rangle (t_{pq,rs}^{\alpha} + 2t_{pr}^{\alpha} t_{qs}^{\alpha}) f_p^{\alpha} f_q^{\alpha} \bar{f}_r^{\alpha} \bar{f}_s^{\alpha} \quad (2)$$

$$f_p = \left[1 + \exp(-\beta(\epsilon_F - \epsilon_p)) \right]^{-1} \quad (\bar{f}_p = 1 - f_p) \quad (3)$$

となる。

【結果・考察】 新たに開発した DC-FT-CCSD 法を用いて、カーボンナノチューブ(CNT)に対する数値検証を行った。CNT はカイラル指数 $C_h = (m, n)$ によって性質が大きく異なり、 $(m - n)$ が3の倍数のときは金属性を有し、それ以外は半導体としての性質を持つ。図 2 に、 $C_h = (3, 2)$ と $(3, 3)$ のときのバッファサイズ依存性を示す。基底関数は 6-31G**を用いた。 $C_h = (3, 2)$ のときは、半導体性を示すため HOMO-LUMO ギャップが大きく、整数化による誤差は小さい。

DC-CCSD, DC-FT-CCSD との差は小さく、バッファサイズが 8 [Å]以上であれば、1 mhartree 以下となった。金属性を示す $C_h = (3, 3)$ のときは、HOMO-LUMO ギャップが 0 に近づくため、バッファサイズが 10 [Å]の場合でも DC-CCSD 法の誤差は 3 mhartree 以上である。一方、DC-FT-CCSD 法では、誤差の顕著な改善が見られ、バッファサイズを 10 [Å]とすると 1 mhartree 以下の誤差となる。

【参考文献】

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [3] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *Theor. Chem. Acc.* **134**, 107 (2015).
- [4] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

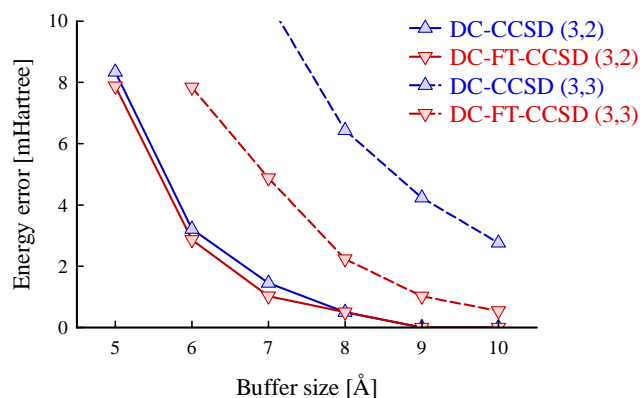


Fig. 2. Buffer-size dependence of DC-CCSD and DC-FT-CCSD correlation energy errors from standard results for CNTs.