

小数軌道占有数を用いた二次のcoupled-perturbed方程式

京大福井セ
○西本佳央Second-Order Coupled-Perturbed Equation
with Fractional Occupation Number

○Yoshio Nishimoto

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 A formulation of second-order coupled-perturbed (CP) equation with fractional occupation number was derived and implemented with the density-functional tight-binding method. Although the purpose of solving CP equations is supposed to obtain derivatives of the molecular orbital (MO) coefficient, the actual quantity we want is derivatives of the density matrix. From this assumption, I derived a formulation which directly computes them. When fractional occupation number is employed, rotation of MOs among partially occupied orbitals has to be additionally considered. In such a case, some terms may have vanishing denominator when MOs are quasi-degenerate. However, as it will be shown, it is possible to utilize limit values, and therefore the singularity can be avoided. Preliminary calculations were performed in order to verify the accuracy of the hyperpolarizabilities computed by solving second-order CP equations, and they are compared against those computed using Wigner's $2n+1$ rule.

【序】 巨大拡張系を取り扱う際の問題は、系が大きくなるにつれて計算コストが急激に増大していくという問題のみならず、HOMO-LUMO ギャップが小さくなるために self-consistent field サイクルが収束しづらくなっていくという問題点もある。この問題は、軌道占有数を整数としていることに一つの問題があるため、小数軌道占有数 (fractional occupation number; FON) を用いることによって、計算コストの増大無しに解決できる。

エネルギーの高次微分を計算する際には、高次の coupled-perturbed (CP) 方程式を解かなければならない場合がある。Wigner の $2n+1$ 則によると、 n 次の応答項を得ることができれば、 $2n+1$ 次のエネルギー微分を計算することが可能である。このため、三次までの微分値を計算する際には、一次の CP 方程式を解くことで、二次微分・三次微分の計算が可能となる。これは、FON を用いる場合でも、用いない場合にでも成り立つことがわかっている[1]。しかし、エネルギーの四次微分以上を計算する場合には、二次以上の CP 方程式を解く必要がある。本研究では、FON を用いた場合の二次の CP 方程式を導出・実装した。

【方法 (実験・理論)】 従来の CP 方程式では、次数にかかわらず、占有分子軌道の回転に対して全エネルギーが不変であることを利用すると、従属ペアの明示的な計算を避けることができる。論文によっては、non-canonical approach と呼んでいる。この方法を用いる場合は、占有軌道と非占有軌道間での分子軌道の回転のみを考慮すればよい。占有軌道と非占有軌道の間にはある程度のエネルギーギャップがあるため、CP 方程式を解く上で縮重した軌道 (多くの場合対称性による縮重) の存在は問題とならない。しかし、FON を用いた場合、半占有軌道での応答項を新たに考慮する必要があ

る。これは、半占有軌道間では任意のユニタリー変換に対してエネルギー不変性が崩れてしまうためである。応答項（ユニタリー変換行列）の分母には、いわゆる軌道エネルギーの差が来るため、縮重した軌道が小数軌道占有数を持つ場合には、応答項が非常に大きくなりうるという問題を解決しなければならない。

これまでの CP 方程式は、応答項 U_{mi}^a を求め、分子軌道係数の微分値を求めることに主眼を置いていたように思われる。しかし、エネルギーの微分値を計算する際には、必ずしも分子軌道係数の微分値は必要ではなく、最終的には密度行列の微分値を計算すれば良いということがわかった。そこで、本研究での CP 方程式は、密度行列の微分値の初期値（一次の CP 方程式で得られる項を用いて計算）を計算し、二次の微分に依存する項を反復法により更新していくことにより、分子軌道係数の微分値を経ることなく密度行列の微分値を得ることとした。

さて、数式は省略させて頂くが、参考文献[1]で示した一次の CP 方程式と同様にして、二次の CP 方程式に必要な行列（密度行列の二次微分）を導出することができる。結局のところ、密度行列の一次微分をもう一度微分すれば良い。密度行列の二次微分の計算には、一次の CP 方程式で得られる項が必要となる。ここでも分子軌道係数の微分値は必要ではなく、フォック行列の微分を MO 基底に変換した行列と、フェルミエネルギーの微分（どちらも一次の CP 方程式を収束させるときに得られている）を用いて計算する。なお、FON の微分は最終的には必要がなく、フェルミエネルギーの微分のみで代替することができる。導出した式の内、いくつかの項は分母に軌道エネルギーの差が残ってしまう。しかしながら、縮重の極限においては、いずれの場合も極限值が存在することがわかった。この極限值は、FON を軌道エネルギーで微分したものと関係がある。以上の導出により、軌道の縮重に関わらず、二次の CP 方程式を計算することが可能であることがわかった。極限值を用いるかどうかの判定は、エネルギー差を閾値としている。このため、閾値の前後で微分値の不連続が発生する可能性がある。しかし、テイラー展開を用いることで、極限値の精度を向上させることができ、閾値を高く設定することで、この問題は解決できると言える。

【結果・考察】 微分値の数値的な精度を検証した。本研究で導出した二次の CP 方程式を解く結果として、密度行列の二次微分が得られる。ここで、微分値と双極子積分との積のトレースを計算すると、エネルギーの電場に対する三次微分を計算することができる。一方、過去の研究[1]で示したとおり、Wigner の $2n+1$ 則に従って、一次の CP 方程式の結果を用いて、等価の計算をすることが可能であるため、これら二つのアプローチにより、エネルギーの電場に対する三次微分を計算し、比較した。実装と実際の計算には、密度汎関数強束縛（DFTB）法を用いた。本研究での導出は、通常密度行列の定義式と、フォック行列を MO 基底へと変換した行列が対角行列となるという前提のみを用いた。このため、Hartree-Fock や Kohn-Sham といった手法にも、同様の理論が適用できると考えられる。

対象とした系は、同じ構造を持つ水分子二つを 100 \AA の距離を離して置いた。電子温度は、 $10\,000 \text{ K}$ とした。このとき、縮重している軌道のエネルギー差は 10^{-15} a.u. 以下となる。通常のコンピュータプログラムで用いる倍精度の有効数字は 16 桁程度なので、軌道エネルギーの差で割り算をすることを表現できないため、通常の CP 方程式の式を用いては、計算不可能である。一方、本研究で導出・実装した式を用いることで、このような極端な状況でも極限值を用いることで CP 方程式を解くことが可能で、さらに過去の研究で実装したコードで計算した三次微分の値とも一致する。今後は、より高次の CP 方程式の導出・実装などを検討している。

【参考文献】

[1] Y. Nishimoto *J. Chem. Phys.* **146**, 084101 (2017).