

拡張型スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数の妥当性

¹金沢大院・自然, ²九大先導研, ³金沢大・新学術
○林方漢¹, 西田愛美¹, 堀優太², 井田朋智¹, 水野元博^{1,3}

Extended-Spin-Component-Scaled Approximation for electron propagator method

○Lim Fang-Han¹, Nishida Manami¹, Hori Yuta², Ida Tomonori¹, Mizuno Motohiro^{1,3}
¹Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Japan
²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan
³Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 A cost-free Spin-Component-Scaled(SCS) approximation based modification for non-diagonal second-order electron propagator method(ex-SCS-EP2) is proposed^[1]. The Pair Relaxation(PRX) and Pair Removal(PRM) terms in EP2 are partitioned into parallel- and anti-parallel spin components, then scaled separately. The SCS parameters are determined by fitting Green's function poles to experimental ionization energies. As result, ex-SCS-EP2 shows vast improvement over conventional EP2 and EP3, and competing well with the high precision partial third order(P3) and outer valence Green's function(OVGF). In this work, we provide some insights to justify the SCS parameters by investigating the relation between PRX and PRM using hydrogen molecule which consists only one anti-parallel spin contribution. Also, we analyzed the diagonal elements of self-energy matrix in terms of spin components and the result has shown that, all relaxation and correlation effects that reside in self-energy, is systematically improved by utilizing the ex-SCS-EP2 model.

【序】 物質の電子状態を求める際、分子・原子内に分布している電子に対する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。Koopmans の定理により、Hartree-Fock 法で求めた軌道エネルギーがイオン化ポテンシャル (IP) に相当するが、このレベルの IP は定性的にも定量的にも精度にかけており、誤った情報を与える場合も多々ある。そこで HF 法を超える Post-HF 法による IP 計算が必要となる。電子伝播関数法 (EP 法) は多体理論の展開法の一つであり、IP の計算でよく用いられる。EP 法は Dyson 型方程式に従い、Fock 演算子に粒子が自分自身の作り出す場と相互作用するとき生じる自己エネルギー (Σ) を加えることで、一電子物性を補完する。 Σ は一般に摂動法で展開され、低次の展開項では計算コストが低い反面、IP が平均的に 0.5eV 以上の誤差を生じる。一方、高次の場合は計算コストが高くなり、例えば full-EP3 と outer valence Green's function^[2] (OVGF) は基底関数の数の 5 乗 (N^5) の計算コストが必用となる。1996 年に Ortiz が提案した partial third-order propagator^[3] (P3) 法でさえも、 N^2O^3 (O は占有軌道の数) のスケールアップが必要とされ、大きい分子への適用が難しくなる。そこで EP2 の精度を上げるために、我々は 2003 年に Grimme により提案されたスピン成分補正^[4] (spin-component scaled; SCS) 近似を導入し、それを EP2 向けに改良して拡張型 SCS-EP2^[1] (extended-SCS; ex-SCS-EP2) を提案した。SCS 近似の主旨は二次の Møller-Plesset 法 (MP2) の利点を保ちつつ、計算精度を上げることである。今まで 1:1 で取り扱ってきた並行スピンの寄与 (SS) と反並行スピンの寄与 (OS) を SCS 係数 (並行スピンなら c_{ss} 、逆スピンなら c_{os}) でスケールアップし、半経験的に c_{ss} を 1/3 に、 c_{os} を 6/5 に決めた。本研

究では、幾つかの SCS-EP2 モデルで得られた相関エネルギーと Δ CCSD(T) と比べ、 Σ 対角項からの OS と SS の寄与を解析した。更に Σ の展開項の関係について調べ、最適化した SCS 係数の妥当性について考察した。

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

$$\mathbf{G}(E) = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & -(\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{h}_3) \\ -(\mathbf{h}_3|\hat{H}\mathbf{a}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{h}_3|\hat{H}\mathbf{h}_3) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = (\mathbf{G}_0^{-1}(E) - \Sigma(E))^{-1}$$

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 (Σ) において極を持つ。ここで、 $\mathbf{G}_0(E)$ は制限型 HF の Koopman's の定理に相当する。よって、真の IP (E) と二次まで摂動展開した自己エネルギー行列成分は以下になる。

$$[F + \Sigma(E)]\psi_k^{Dyson} = E\psi_k^{Dyson},$$

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

ここで i, j は占有軌道、 a, b は非占有軌道を表す。第一項は負の値を持つ電子相関項 (PRM)、第二項は軌道緩和項 (PRX) で、正の値を持つ。以下に最適化した ex-SCS-EP2 法の表式を示し、小文字と大文字は違うスピン成分を表している。

$$2\Sigma_{kl}^{(2)}(E) = c_{SS}^{RM} \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + c_{SS}^{RX} \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \\ + c_{OS}^{RM} \sum_{I,AB} \frac{\langle kI|aB\rangle\langle aB|lI\rangle}{E + \epsilon_I - \epsilon_a - \epsilon_B} + c_{OS}^{RX} \sum_{IJ,A} \frac{\langle kA|ij\rangle\langle ij|LA\rangle}{E + \epsilon_A - \epsilon_i - \epsilon_j},$$

$$c_{SS}^{RM} = 1.9, \quad c_{OS}^{RM} = 0.3, \quad c_{SS}^{RX} = 0.0, \quad c_{OS}^{RX} = 1.0$$

【結果・考察】 SCS 近似を EP2 用に最適化するにあたり、EP2 法におけるスピン成分の挙動について調べる必要がある。水素分子は一つの反並行スピンしか持たないので、その相関エネルギーについて調べた。その結果により、EP2 法では相関エネルギーが過大評価され、PRM と PRX は異なるスピン依存性を持つことが判明した。PRM と PRX の比と誤差の関係を Fig1. に示す。図から分かるように、成分比が 3~5 の間で実験値に一致するようになる。詳しい内容に関してはポスターにて報告する。

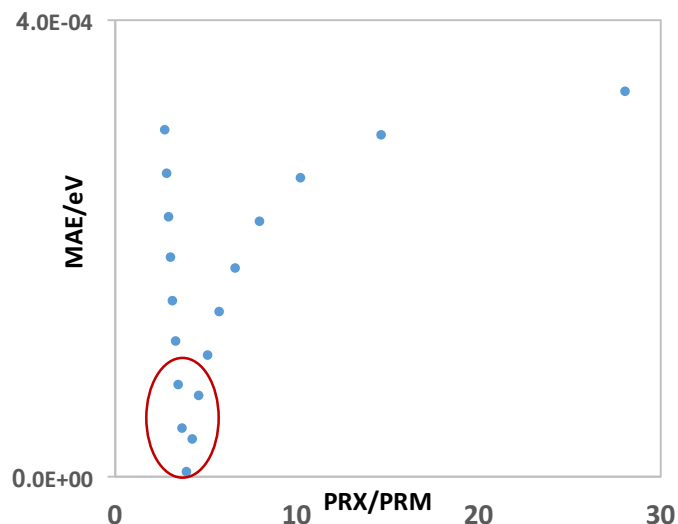


Fig1. PRX/PRM and mean absolute error(MAE) for hydrogen molecule

【参考文献】

- [1] F-H Lim. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 456 (2017).
- [2] W. von Niessen, J. Schirmer and L.S. Cederbaum, *Comput. Phys. Rep.* **1**, 57 (1984) and references therein.
- [3] J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* **63**, 291 (1996).
- [4] S. Grimme, L. Goerigk, and R.F. Fink, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, **886** (2012).