arXiv:2302.05051v1 [physics.comp-ph] 10 Feb 2023

交换能如何影响用于将耦合簇相关能外推至热力学极限的幂律

Tina N. Mihm、Laura Weiler 和 James J. Shepherd*

爱荷华大学化学系

电子邮箱：james-shepherd@uiowa.edu

摘要

通常通过对不同系统尺寸（N）下的关联能计算进行 N^{-1} 外推，来消除耦合簇理论计算中的有限尺寸误差；其中，N^{-1}标度关系源自总能量，而非关联能。不过，量子蒙特卡罗领域先前的研究表明，在采用传统库仑相互作用时，关联能中也应存在类似交换能的 $N^{-2/3}$ 幂律。其依据是，总能量按 N^{-1} 变化，而交换能按 $N^{-2/3}$变化；因此，关联能应由这两种幂律共同构成。此外，在耦合簇理论中，这些幂律与跃迁结构因子 $S(G)$ 的低 G 标度有关；跃迁结构因子是根据振幅计算得到的耦合簇波函数的性质。我们在此表明，均匀电子气的耦合簇双激发计算数据符合一个函数，其低 G 行为为 $S(G) \sim G$。线性项的前因子由交换能推导得出，从而确保在大 N时符合 $N^{-2/3}$幂律。将交换结构因子纳入跃迁结构因子后，得到的组合结构因子为 $S(G) \sim G^2$,

这与交换-关联能的 N^{-1} 标度关系一致。随后，我们考察能量中是否存在 $N^{-2/3}$ 幂律。为此，我们首先开发了一种平面波截断方案，其噪声低于均匀电子气传统使用的基组。然后，我们收集了涵盖广泛电子数和密度的数据，系统地检验了五种采用 N^{-1} 标度、 $N^{-2/3}$标度或这两种标度行为组合的方法。我们发现，同时纳入 N^{-1} 和 $N^{-2/3}$ 标度的幂律表现优于单独采用任一种标度的幂律，尤其是在$N^{-2/3}$ 标度的前因子可通过交换能计算确定时。

1 引言

近年来，人们致力于为固体开发基于波函数的方法，例如耦合簇理论。[1–21] 这项工作的长期目标是为材料设计提供高度精确的能量计算。耦合簇方法凭借其以灵活且可系统改进的方式获得关联能（即 $E_{\text{total}} - E_{\text{HF}}$，其中 E_{HF} 是 Hartree–Fock 能）这一优势，在固态计算中日益受到青睐。然而，耦合簇方法面临的主要问题之一是，当系统尺寸 N和 k 点数增加并趋近热力学极限（TDL）时，能量随这两者的变化呈现缓慢的多项式标度。热力学极限指原子数或粒子数趋于无穷时的极限。由于大多数能量计算只有在热力学极限下才能深入揭示系统的特性，因此我们必须明确耦合簇关联能趋近这一极限的精确速率。

近年来耦合簇理论取得的进展，使得对固体进行耦合簇单、双激发（CCSD）计算日益成为常规操作， [17–21] 克服了小分母导致的数值收敛问题、微扰方法的发散以及技术障碍。在我们先前的研究中，我们发现，对于耦合簇方法层级，CCSD 是研究有限尺寸效应（FSE）的可靠方法，尤其是在能够有效控制基组误差时。[17,22–26] 反过来，研究有限尺寸效应对于确保耦合簇理论普遍适用于固体能量计算

对于确保耦合簇理论普遍适用于固体的能量计算而言，这一点很重要。

解决耦合簇计算的成本缩放问题，并从较小系统尺寸获得热力学极限能量估计的一种常用方法，是进行 TDL 外推。热力学极限外推能量通常通过运行不断增大的系统尺寸来计算，然后将较大 N 处的能量拟合到以下函数： $E_N = \lim_{N\to\infty}(E_{TDL} + mN^{-\gamma})$。这里，$N$是系统尺寸，指电子数。还可以使用 k点的数量 N_k。变量 γ 定义了收敛速率。如果对于较大的 N， γ 已知精确值，则可以更准确地估计热力学极限能量。对于其他能量，例如关联能，文献中一直在讨论 γ 的精确值以及外推方程本身的形式。

关联能通常假定的收敛速率为 N^{-1}， [7, 19, 27] 与总能量关系相同。关联能的 N^{-1} 收敛性在物理上归因于长程范德华力[7,28,29], ，并且可以在 UEG[30], 中推导出来；它与跃迁结构因子的低动量极限（$G \to 0$） S（G）有关。跃迁结构因子由 CCSD 波函数的振幅计算得到，其与 k 空间中的库仑算符逐点乘积的求和给出关联能。因此，它在低动量处的标度关系与 TDL 外推的幂律相关： S（G） $\sim G^2$ 预示着幂律为 N^{-1}。[23, 27, 31–33]这也与基态结构因子的收敛性相一致，即 $G \to 0$；这一点已在 QMC 和密度泛函理论文献中得到广泛研究。[31, 34–36]

QMC 文献中也有非常有力的证据表明，关联能中存在一个 $N^{-2/3}$ 项。[30,37,38] 使用埃瓦尔德相互作用时，交换能收敛至 TDL 的过程中首先出现 $N^{-2/3}$ 标度。[29] 若要使总能量达到 N^{-1} 标度，合理的假设是，关联能中必须存在一个大小相等、符号相反的 $N^{-2/3}$ 项。对于周期性耦合簇理论，关联能呈现 $N^{-2/3}$ 收敛意味着跃迁结构因子中存在尚未识别的 $S(G) \sim G$ 标度行为，

跃迁结构因子中存在尚未识别的标度行为。这使得一个问题仍悬而未决：CCSD 能量是否与 QMC 的能量存在类似关系。

在本研究中，我们将首先分析跃迁结构因子，以确定 $N^{-2/3}$ 项如何出现在 CCSD 相关能中。我们表明，在 $G \to 0$的极限下，来自有限 CCSD 计算的仅相关跃迁结构因子符合一种函数形式，其标度关系为 $S(G) \sim G$。随后我们表明， G 中的该项可以由基态结构因子的交换分量抵消，从而使基态结构因子呈现预期的整体$S(G) \sim G^2$ 标度关系。我们给出数值和解析结果，说明 $S(G)$中的这种标度关系如何影响外推至热力学极限的能量外推，并特别比较实际情境中的 N^{-1}与 $N^{-2/3}$外推。我们主张在关联能外推中加入 $N^{-2/3}$ 项，前提是其前因子能够通过交换能计算推导得出。

2 方法

2.1 耦合簇理论与均匀电子气

本文中的所有计算均采用耦合簇理论完成，所用方法详见我们此前发表的论文。[19,39,40] 这里仅为清晰起见，概述一些主要的方法细节。在耦合簇理论中，波函数采用指数型试探形式：$\Psi = e^T \Phi_0$，其中 Φ_0 是基态波函数，通常取为 Hartree–Fock 波函数，而 T 是激发算符。随后通过投影该波函数来求得耦合簇相关能，即$E = \langle \Phi_0 | H | e^T \Phi_0 \rangle$。由于本文的研究是在均匀电子气（UEG）中进行，单激发因动量守恒而为零，因此我们通常将 T-振幅截断为仅包含双激发，从而得到耦合簇双激发（CCD）

能量。该能量由以下公式计算：

$$E_{\mathrm{c}} = \frac{1}{4}\sum_{ijab} t_{ijab}\bar{v}_{ijab} \tag{1}$$

其中，t_{ijab} 仅为双激发的 T 振幅，而 $\bar{v}_{ijab}$ 为反对称化的四指标电子排斥积分。按照惯例，i 和 j 表示有限基组中的占据轨道，而 a 和 b 表示虚轨道。遵循与 Liao 和 Gr¨uneis[27], 的工作中类似的推导，该能量表达式等价于用跃迁结构因子 $S(\mathbf{G})$ 表示的形式：

$$E_{\mathrm{c}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G}}{}' S(\mathbf{G})v(\mathbf{G}). \tag{2}$$

$'$ 符号表示求和不包括 $G = 0$ 项。结构因子由下式给出：$S(\mathbf{G}) = \sum_{ijab}(2T_{ijab}-T_{jiab})\Theta_{ijab}(\mathbf{G})$。使用 T 替代 t，以反映这些指标现为空间轨道。$\Theta_{ijab}(\mathbf{G})$ 表示它仅遍历与动量转移 $\mathbf{G}$相关的激发，其中 G 为 i，j 至 a，b 激发（即 $|\mathbf{G}| = G$）之间动量转移的大小。额外的 $1/2$ 因子源于我们对均匀电子气结构因子所采用的约定（以与我们先前的工作保持一致）。[23]

我们的电子气也采用与先前工作中所述相同的设置，[23,40]但本研究还包含开壳层电子组态。对于均匀电子气系统，我们使用简单的三维立方盒，其电子数对应于开壳层和闭壳层组态（相对于以 Γ- 点为中心的网格）。盒子的体积根据 Wigner–Seitz 半径 r_s 计算，使得 $\Omega = L^3 \approx \frac{4}{3}\pi r_s^3 N$，其中 L 是盒子一边的长度。我们的均匀电子气计算完全采用平面波基组，所有轨道均用关系式 $\phi_j \propto \exp(\sqrt{-1}\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})$ 描述，其中 $\mathbf{k}_j$ 是轨道 j 的动量矢量，而 $\mathbf{r}$ 是电子坐标。周期性边界条件采用 Ewald 相互作用

计算中按惯例会导致 $1/G^2$型矩阵元出现在电子排斥积分中， v_{ijab}。由于均匀电子气中存在动量守恒，因此只使用对应于满足条件$\mathbf{G}$的激发$\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_b = \mathbf{G}$。与先前工作一样，我们显式计算并纳入 Madelung 项， v_M。[23,29] 我们还采用由位于动能截断 $E_{cut,m} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{cut}}^2$ 以内的 M 个轨道所定义的有限基组。占据轨道和虚轨道的哈特里 – 福克本征值遵循与先前工作相同的约定[23,40], ，并因 v_M 项而降低。在热力学极限下， $v_M \to 0$。

–

2.2 连通性扭转平均

扭转平均通常用于减少有限尺寸效应：通过减小系统趋近热力学极限（TDL）时波函数的波动来实现。[7, 27, 30, 41–47]通常的做法是对轨道施加一系列偏移量，称为扭转角，$\mathbf{k}_s$，使得 $\phi_j \propto \exp(\sqrt{-1}(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r})$，然后对每个扭转角对应的关联能取平均：

—

$$\langle E_{\mathrm{corr}} \rangle_{\mathbf{k}_s} = \frac{1}{N_s} \sum_{t=1}^{N_s} E_{\mathrm{corr}}(\mathbf{k}_{s,t}) \tag{3}$$

这里，平均值通过对 N_s 次耦合簇计算求和得到（其中 N_s 是扭转角的数量）。这会使运行扭转平均耦合簇计算的成本增加至原来的 N_s倍。

为了在降低这一成本的同时，仍能获得更大系统的扭转平均能量，我们改用其他研究中提出的连通性扭转平均（cTA）方法。[22,24] 使用该方法，我们会为每项计算找出一个特殊的扭转角，使其能够复现扭转平均能量。该方法通过评估占据空间和虚空间之间的动量转移矢量来实现，我们将这种关系称为“连通性”。随后利用这些动量转移矢量，通过残差差值计算，找出与平均连通性最接近的扭转角。由于每种系统尺寸的连通性各不相同，

因此必须为每个系统单独选取一个特殊的扭转角。这样做的优势在于，我们现在只需对每个系统使用单个扭转角进行计算，就能复现扭转平均能量，从而将获得扭转平均能量的成本降低 N_s倍。降低成本后，我们便能为大得多的系统获取扭转平均能量，这对本文所述的研究至关重要。

2.3 改进的 f_{cut} 基组方案

在我们之前的工作中，[19,23] 我们采用了一种基组方案，该方案使用截断因子（f_{cut}）将基组截断为给定数量的轨道 M。选择该截断因子，使得$f_{\mathrm{cut}} = E_{\mathrm{cut},\ M}/E_{\mathrm{cut},\ N}$，其中$E_{\mathrm{cut},\ M}$表示具有 M个轨道的基组的能量截断，而$E_{\mathrm{cut},\ N}$ 表示包含 N 个电子的系统尺寸所对应的能量截断。采用这种方法时，需要先手动计算$E_{\mathrm{cut},\ M}$，然后再将其提供给耦合簇代码，用于截断基组。本文将把这种基组方案称为$f^{(E)}{}_{\mathrm{cut}}$，其中（E）表示使用能量截断来截断基组。

一种更精确的基组截断方法是控制每个电子对应的基函数数量，其优点是在电子数发生变化时能够自动调整基组。在这种新的基组方案中，我们使用选定的 f_{cut} 和电子数，通过以下方程即时计算 M：

$$M = (f_{\mathrm{cut}}^{(M)})^{3/2} N. \tag{4}$$

这里，$f^{(M)}{}_{\text{截断}}$是指每个电子对应的基函数数量之比，并通过$3/2$ 次幂换算为能量单位。采用这种新的基组截断方法，在给定目标 f_{cut}的情况下，我们可以得到更准确的轨道数量。这种新 $f^{(M)}{}_{\text{截断}}$基组方案的优点之一是，与之前的 f_{cut} 方案不同，我们不再局限于仅使用闭壳层系统尺寸——由对称性决定的系统尺寸，例如 $N = 14$、38、54、etc——因为

现在可以直接计算基组截断。这使我们能够使用打破对称性的开壳层系统，例如 $N = 26$、46、60、 etc。

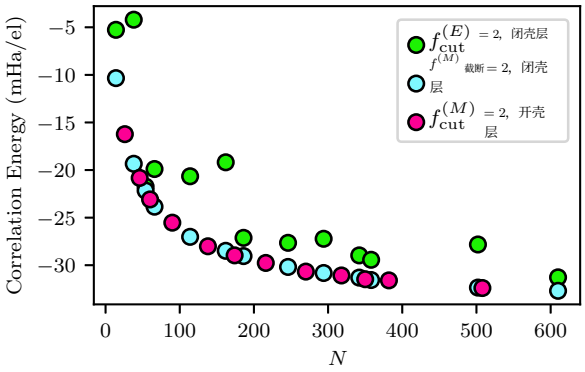


图1：图中比较了在密度为 $r_s = 1.0$ 时，针对一系列系统尺寸， $f^{(E)}$ 截断 $= 2$ 和 $f^{(M)}$ 截断 $= 2$ 基组的关联能。 $f^{(E)}$ 截断 $= 2$ 基组的能量仅展示了闭壳层（CS）系统尺寸下的结果，而 $f^{(M)}$ 截断 $= 2$ 基组的能量则展示了闭壳层和开壳层（OS）系统尺寸下的结果。比较表明，与 $f^{(E)}$ 截断 $= 2$ 基组相比， $f^{(M)}$ 截断 $= 2$ 基组的收敛噪声更小，因此能够更平滑地收敛至热力学极限。

图1展示了在 $r_s = 1.0$ 条件下，对比 $f^{(E)}$ 截断和 $f_{(M)}$ 截断基组所得能量的结果。对于 $f^{(E)}$ 截断和 $f_{(M)}$ 截断，均采用截断因子 2；闭壳层系统的电子数范围为 $N = 14$ 至 $N = 730$，开壳层系统的电子数范围为 $N = 26$至 $N = 508$。图 1以电子数递增为横轴，绘出了两种基组方案的能量。如图所示，使用 $f^{(M)}$ 截断 基组时，闭壳层和开壳层系统的能量均比使用 $f^{(E)}$ 截断 基组的闭壳层系统能量更平滑地收敛至热力学极限。这些结果支持了这样的观点： $f_{(M)}$ 截断 基组有助于减少基组不完备误差（BSIE），该误差会导致有限尺寸误差随电子数变化。总体而言， $f^{(M)}$ 截断 可使热力学极限收敛更加平滑。

2.4 校正基组不完备误差

基组不完备误差（BSIE）按照常规方式处理，[23] 即根据完备基组（CBS）极限推导出对 BSIE 的修正。这有助于确保

在外推至热力学极限（TDL）之前，能量已对基组收敛。由于 M 和 N 中的外推往往彼此独立且可交换 [25]，我们可以选择一个相当大的电子数（此处为 $N = 216$），并使用逐渐增大的基组进行计算，从而计算基组修正。随后将这些能量外推至完备基组极限，并使用以下方程计算基组修正：

$$\Delta E_{\mathrm{CBS}} = E_{\mathrm{CBS}} - E(216, M) \tag{5}$$

其中，M是由 $f_{(M)\text{截断}}$确定的所选基组大小（这里，$f^{(M)}_{\text{截断}} = 2$），E_{CBS}是完备基组极限下的能量。对于所有 N，均统一将该修正项 ΔE_{CBS}加到能量中。随后，对所有密度重复这一过程。

2.5 基态结构因子的背景文献

在我们之前的工作中[23],，我们将耦合簇单、双激发跃迁结构因子拟合为以下函数（受屏蔽二阶Møller–Plesset微扰理论启发），其在 $G \to 0$趋于 $S(G) \sim G^2$ 时具有极限形式：

$$S_G \propto \frac{1}{(G^2 + \lambda^2)^4} G^2. \tag{6}$$

由于在小 G下的 G^2渐近行为，该方程使能量在趋近热力学极限时呈现 N^{-1} 形式。在此，由于我们正在研究 $N^{-2/3}$和 N^{-1}，因此需要一种不同的函数形式，该形式在 $G \to 0$时包含 $S(G) \sim G$ 。

我们的研究受到一种精确且拟合良好的基态结构因子泛函形式的启发，该形式由Gori-Giorgi 等人[35]提出。他们的泛函形式纳入了 Hartree–Fock近似（用于交换）、随机相位近似（用于低动量区域）以及量子蒙特卡罗计算的解析结果。基态结构因子包含分别对应交换和关联结构因子的成分。在对跃迁结构因子的分析中，我们将使用该函数的一种修正形式，其中仅包含来自

Gori-Giorgi 等人的关联结构因子。

具体而言，在拟合我们的关联跃迁结构因子时，我们采用了：

$$S_c(G) = e^{-B_1 G}\Big(-\frac{3}{4q_F}G + C_2G^2 + C_3G^3 + C_4G^4 + C_5G^5 + C_6G^6 + C_7G^7\Big) \tag{7}$$

这与 Gori-Giorgi 提出的结构因子不同等人[35] 之处在于，它没有尝试区分结构因子的不同自旋分量；相反，为了简化拟合分析，我们将所有这些项合并处理。尽管这些作者也固定了每个 r_s 值所对应的系数数量，但我们发现有必要纳入 C_6和 C_7 ，且仅针对 $r_s = 1.0$。对于 $r_s = 5.0$，则移除了这些项。此外，加入C_7 是我们自己的做法。我们也没有处理尖点条件，主要是因为尖点并非本研究的重点，而且这些拟合使用的是较小的基组。

与 Gori-Giorgi 等人[35], 一样， G 中呈线性的项受到约束，使得在低 G极限下， $S_c(G) \sim -\frac{3}{4q_F}G$。预先施加这一约束意味着低-$G$ 极限下的交换-关联跃迁结构因子必须按 $\sim G^2$ 的形式变化。与这些作者不同，我们没有固定任何其他高阶项，而是依靠将函数拟合到数据上来确定超线性系数。

我们还使用了如下形式的交换结构因子：

$$S_x(G) = \begin{cases} -1 + \frac{3}{4q_F}G - \frac{1}{16q_F^3}G^3, & G \le 2q_F \\ 0, & G > 2q_F \end{cases} \tag{8}$$

其中， q_F 是费米波矢，等于 $q_F = \alpha/r_s$，其中 $\alpha = (9\pi/4)^{1/3}$。这里没有拟合参数。动量转移 $G = 2q_F$ 是能够容纳在费米球内的最大动量转移；因此，我们可以确定不会有任何来自大于此值的 G的贡献，从而使 $S_x(G) = 0$ 适用于 $G > 2q_F$。

为了建立哈特里-福克交换结构因子与跃迁结构

因子之间的联系，我们可以指出，可以定义一个交换跃迁结构因子：

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{1}{2}\sum_{ij\in\mathrm{occ}}\frac{1}{\Omega}\frac{4\pi}{|\mathbf{k}_i-\mathbf{k}_j|^2} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{G}{}'S_{\mathrm{x}}(G)V(G) \end{aligned} \tag{9}$$

在此方程中，对 i 和 j 的求和遍及占据轨道，而 G 是 k_i 与 k_j 之间的动量差（即$\mathbf{G} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_a$的大小）。符号 $'$ 表示求和不包括 $G = 0$ 项。系数$_{1\ 2}$ 与其他作者的推导保持一致；由于对电子对求和时会发生重复计数，因此需要包含该系数。

3 结果

3.1 计算细节

在本文接下来的部分中，我们将使用在七个 r_s值范围内收集的数据。所有 r_s 值的计算均在$_{\mathrm{cut}} = 2$ 下进行，并在 N 范围内取值，以实现热力学极限的收敛。

计算采用了以下开壳层电子数： $N = 26$、46、60、90、138、174、216、270、318、350、382、508、646、754和826。在这些电子数中，对于 $r_s = 0.1$，我们采用了从 $N = 26$ 到826的范围；对于 $r_s = 1.0$ 和2.0，采用了从 $N = 26$ 到508的范围；对于 $r_s = 5.0$，采用了从$N = 26$ 到350的范围；对于 $r_s = 10.0$ 和20.0，采用了从 $N = 26$ 到270的范围；对于$r_s = 50.0$，采用了从 $N = 26$ 到216的范围。 N 的上限取决于计算的收敛程度。

对于基组校正，我们对 $r_s = 1.0$，2。0 和 5。0 使用了 $N = 216$ 以及从 $M = 302$ 到 3788 的一系列基组。对于 $r_s = 0.1$，所用基组范围的上限为 $M = 5590$；对于 $r_s = 10.0$ 和 20。0，基组范围的上限为 $M = 4548$。

所有计算均使用了一个经本地修改的版本，该版本来自我们先前工作中使用的 GitHub 仓库：http://github.com/jamesjshepherd/uegccd [39,40]。哈特里原子单位

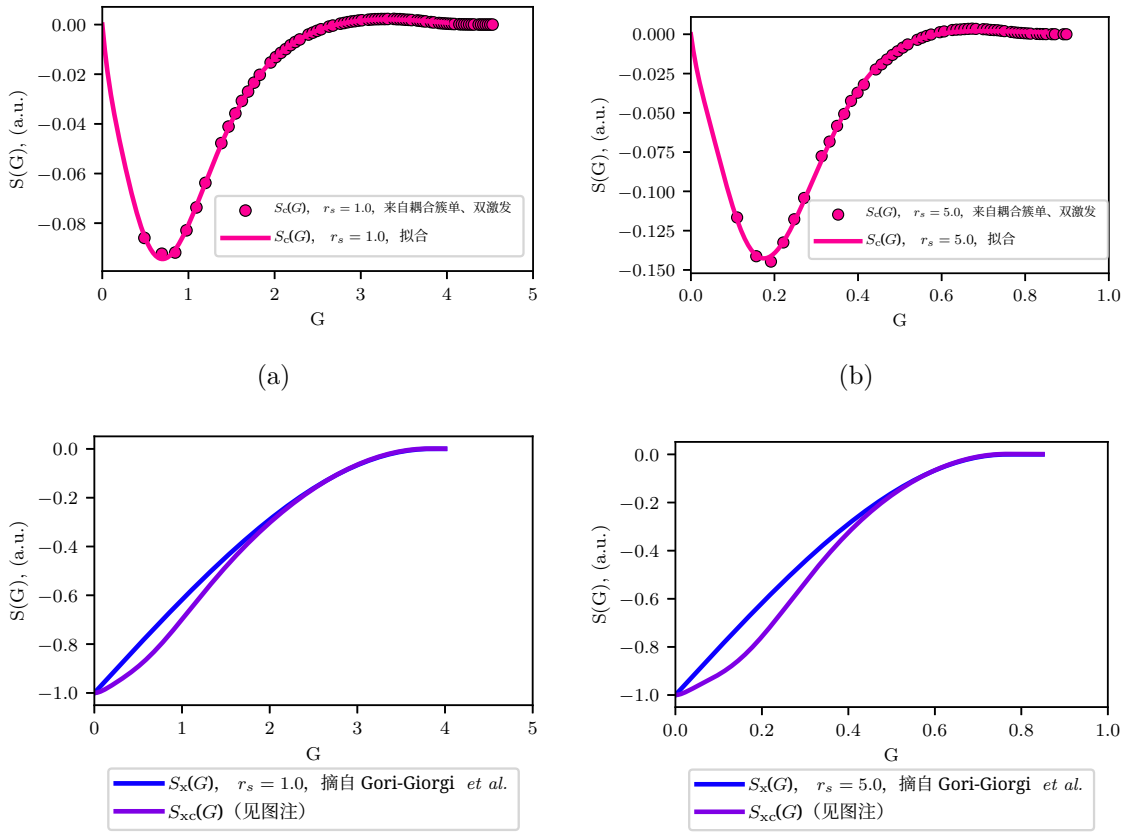


图 2：展示了密度为 (a、c) $r_s = 1.0$ ($N = 508$) 和 (b、d) $r_s = 5.0$ ($N = 350$) 时的关联（$S_c(G)$）、交换（$S_x(G)$）和交换-关联（$S_{xc}(G)$）跃迁结构因子。 $S_c(G)$ 数据点来自CCSD计算，随后使用公式（7）进行拟合，以得到一个连续函数。然后将其与 $S_x(G)$（由公式（8）定义）相加，得到一条 $S_{xc}(G)$ 线。函数 $S_c(G)$ 和 $S_x(G)$ 经过原点呈线性，而 $S_{xc}(G)$ 呈二次关系。

全文均使用相同单位。

所有图表均使用 matplotlib和 Python 3.7.3绘制。将结果外推至热力学极限时，使用了 numpy 和 scipy 库以及 Python 3.7.3。

所有外推方案的拟合均使用 Python中 scipy 库的 curve fit 函数完成。每个热力学极限估计的误差是根据拟合参数的方差计算得出的。

3.2 拟合跃迁结构因子并考虑交换

在图 2中，我们展示了 $r_s = 1.0$ $(N = 508)$ 和另一个位于$r_s = 5.0$ $(N = 350$的跃迁结构因子。这些结果展示了如何根据上文式（1）和式（2）所述的关系，通过 CCSD 计算得到跃迁结构因子。

图 2(a) 和 2(b)中均展示了原始关联结构因子（$S_c(G)$）数据，以及我们对跃迁结构因子的拟合结果，分别对应 $r_s = 1.0$ 和 5。0。 $S_c(G)$）拟合基于 Gori-Giorgi 等人提出的基态结构因子拟合形式的改进版本，仅包含关联分量（见式（7））。对于两个 $S_c(G)$）拟合， r_s，线性项均固定为已知交换结构因子线性项的相反数。该固定线性项使 $S_c(G)$）随 $G \to 0.0$ 线性收敛至零。曲线与数据吻合良好，表明这种函数形式与我们的数据一致。我们还测试了放宽对线性项大小和符号的约束。对两种结果进行无约束拟合后，得到的曲线拟合效果差得多；但若约束线性项的符号，则拟合效果尚可，且其系数与原线性项处于相同数量级。

拟合跃迁结构因子还使我们能够展示纳入交换结构因子后的情况，如图所示。2(c) 和2(d)。此处，交换结构因子根据公式（8）绘出。随后将其与跃迁

结构因子结合，得到交换-关联跃迁结构因子：

$$S_{\mathrm{xc}}(G) = S_{\mathrm{c}}(G) + S_{\mathrm{x}}(G). \tag{10}$$

此处的 $S_{\mathrm{c}}(G)$由将式（7）拟合到 CCSD 数据得出，而 $S_{\mathrm{x}}(G)$则来自式（8）给出的解析形式。当 $S_c(G)$与 $S_x(G)$相加时，线性项按构造相互抵消（比较式（7）与式（8））， 因此，当 $G \to 0.0$时，交换-关联结构因子以二次幂律收敛至零。这些拟合的成功在一定程度上证明，Gori-Giorgi 等人[35] 提出的函数能够恰当地描述耦合簇相关能的跃迁结构因子在低 G 区域的行为。

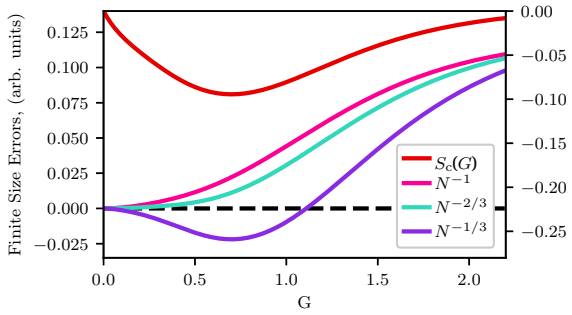


图 3：我们针对 $r_s = 1.0$ 的关联跃迁结构因子所作的解析拟合，用于分析采用三种不同幂律时有限尺寸误差（FSE）向热力学极限的收敛情况。 $N^{-1/3}$ 显示，当 G 趋近于 0.0 时，会高估有限尺寸误差；而 N^{-1}和 $N^{-2/3}$则显示出非常相似的向原点收敛趋势。由于式（11）中的比例关系，外推结果的单位为任意单位。

3.3 对 $N^{-2/3}$ 和 N^{-1} 外推进行解析比较

借助结构因子的连续拟合，我们能够考察系统趋近热力学极限时，关联能中的有限尺寸效应如何收敛。在此，我们将沿用上一篇论文中的相同推导[23]，使用我们解析推导得到的跃迁（关联）结构因子，分析 $N^{-2/3}$ 和 N^{-1} 热力学极限的有限尺寸效应及收敛速率。本节中的所有符号运算和拟合均在 Mathematica 中完成。[48]

利用式（2）给出的能量与跃迁结构因子之间的关系，我们首先对式（7）所示关联跃迁结构因子解析形式中，从零延伸至数据中最小 G 的部分进行积分，其中 G'，从而得到关联能中的有限尺寸误差：

$$F(G') \propto \int_0^{G'} S_c(G) v(G)\, G^2 dG. \tag{11}$$

这里的 G^2 来自三维中 G 空间的体积元。由于我们只关注相对误差，这里的表达式不考虑任何常数前因子，这些因子将在下一节中予以考虑。

现在可以估计外推后剩余的有限尺寸误差。外推包括将能量拟合为系统尺寸的线性函数（例如 $N^{-2/3}$，等价于 $G^2 = (\frac{2\pi}{L})^2$）。因此，去除的有限尺寸误差可以与能量函数形式（$F(G')$）的导数联系起来：

$$\Delta E_{\mathrm{FSE}} \propto G'^{\,2} \frac{d}{dG'^{\,2}} F(G'), \tag{12}$$

外推后剩余的能量为：

$$F(G') - \Delta E_{FSE}. \tag{13}$$

这里需要注意，$G'^{\,2} = (\frac{2\pi}{L})^2 \propto N^{-2/3}$。我们找到了关于 $N^{-1/3}$ 和 N^{-1} 的类似表达式。[23] 这项分析的总体结果是，可以检验不同的幂律及其对我们的结构因子的拟合效果；我们强制该结构因子在 $G \to 0$ 时表现为 $S_c \sim G$。

图 3 展示了该分析对以下 N^{-1}、$N^{-2/3}$ 和 $N^{-1/3}$ 幂律的结果。$N^{-2/3}$ 幂律收敛至热力学极限的效果最佳，这正如预期，因为我们将结构因子的行为固定为 $S_c \sim G$ 当 $G \to 0$时。尽管 $N^{-2/3}$和 N^{-1}幂律都相当相似，但 $N^{-2/3}$ 幂律的

向热力学极限的收敛。在这里可以看到，随着有限尺寸误差收敛至零，$N^{-1/3}$ 幂律会超出热力学极限。这与我们先前研究的结果一致。[23] 根据我们采用的结构因子模型，这一结果是预期之中的；该模型随 G 呈线性变化，当$G \to 0$时。

3.4 通过插值计算热力学极限能量

鉴于我们现在已经得到了相关跃迁结构因子的解析形式，且该形式与图 $S(G)$ 中所示的当前数据一致，因此我们应该能够对 $S(G)$ 积分，从而得到解析的热力学极限估计——换言之，将常数前因子计入后，对式（11）积分。这与 Liao 和 Grueneis 采用的方法类似。[27]

按照这种方法，我们可以计算关联能：

$$E_{\mathrm{TDL}} = \frac{1}{2}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int S_c(G)\left(\frac{1}{L^3}\frac{4\pi}{G^2}\right)4\pi G^2 dG \tag{14}$$

这里，$\frac{1}{L^3}\frac{4\pi}{G^2}$ 是倒空间中的电子排斥积分，而 $4\pi G^2$ 是三维体积元。$(\frac{L}{2\pi})^3$ 项是单个网格点的 k 空间体积的倒数。额外乘以 $1/2$ 是为了与式（2）保持一致。

通过该积分得到的能量 E_{TDL} 的单位为 Ha/el。需要注意的是，上述方程中的 E_{TDL} 仍包含基组不完备误差，因此我们需要对其应用与关联能相同的均匀基组校正。对于 r_s 为 1.0 和 5.0 的情况，在进行所有校正后，得到的热力学极限能量分别为 -56.52 mHa/el 和 -22.64 mHa/el。借助这些解析拟合，我们现在可以评估下一节中的哪种外推方案能为我们的数据给出最佳的热力学极限估计。

3.5 达到热力学极限的外推方案概述

本文其余部分的目标是利用一系列计算所得的数据，比较不同幂律在将交换能和关联能收敛到

热力学极限方面的有效性。根据上述分析，我们的假设是，$N^{-2/3}$ 是趋于热力学极限的极限幂律，它取代了我们和其他作者近年来用于外推关联能的 N^{-1} 幂律。我们还希望探讨其他问题，例如，与其他幂律相比，何时使用 $N^{-2/3}$ 最为合适，以及包含多个幂律的外推是否有效。

我们将比较五种不同的方法，将关联能外推至热力学极限。这里，我们将完整说明每种外推的具体方法，并为各方案指定一个标签，供本文后续部分使用。总共有五种方案。每种方案都有一个数字，也可能带有一个字母。方案的数字表示拟合中使用的变量数，而字母则用于区分变量数相同但幂律不同的方案。例如，方案 1A 和方案 1B 的拟合都只使用一个变量，二者的区别在于所采用的极限幂律不同。

在方案 1A 中，我们使用一种直接的 N^{-1} 收敛速率，将基组修正后的扭转平均关联能外推至热力学极限。这是文献中最常用的关联能外推方法，不过有些情况下还会采用其他辅助函数。[4, 4, 19, 27–31, 34, 37, 41, 42, 49–60] 本文展示的所有方案 1A 外推均使用以下方程进行：

$$E(N) = AN^{-1} + E_{\mathrm{TDL}}^{(1\mathrm{A})} \tag{15}$$

其中，$E^{(1\mathrm{A})}_{\text{热力学极限}}$ 是方案 1A 在热力学极限下的能量。

在方案 1B 中，我们使用 $N^{-2/3}$ 收敛速率，利用基组校正的扭转平均能量外推至热力学极限。这也是一种常见的外推方案，常用于交换能。[30,37] 对于这些外推，我们使用了与方案 1A 类似的方程：

$$E(N) = BN^{-2/3} + E_{\mathrm{TDL}}^{(1\mathrm{B})} \tag{16}$$

项 $E^{(1B)}$ 热力学极限 是该外推方案中热力学极限处的能量。

在方案 2A 中，我们使用 N^{-1}和 $N^{-2/3}$两种收敛速率，利用基组校正的扭转平均能量外推至热力学极限。因此，外推方程结合了方案 1A 和方案 1B：

$$E(N) = AN^{-1} + BN^{-2/3} + E_{\mathrm{TDL}}^{(2A)} \tag{17}$$

此处， A 和 B 均为自由拟合参数，通过优化它们来确定两种收敛速率对应的斜率。理论上， B 的斜率应与交换数据的斜率相近，因此 $BN^{-2/3}$ 项最终会抵消总能量中的交换能收敛效应。

在方案 2B 中，我们在方案 1A 的 N^{-1} 外推结果上加入一个修正项。该修正项根据扭转平均交换能推导而来；这些交换能是在不同系统尺寸下采集的： $N = 26$ 至 826 对应 $r_s = 0.1$， $N = 26$ 至 508 对应 $r_s = 1.0$ ，而 $N = 26$ 至 946 对应所有其他 r_s。通过将交换能拟合为 $E_{\mathrm{x}}(N) = -B_{\mathrm{x}}N^{-2/3} + E_{\mathrm{TDL}}$，可以推导出该修正项。该拟合的斜率 B_{x}随后被纳入我们针对关联能外推至热力学极限的 N^{-1}外推中，所用方程如下：

$$E(N) = AN^{-1} + B_{\mathrm{x}}N^{-2/3} + E_{\mathrm{TDL}}^{(2B)} \tag{18}$$

这里的 $B_{\mathrm{x}}N^{-2/3}$ 项是一个修正项，用于在外推中消除部分残余的有限尺寸效应，并使热力学极限能量向更负的方向移动。

方案 3 是一个包含三个幂律的方程，基于 Ruggeri 等人 提出的外推方案。[37]

他们在论文中提出了以下关系：

$$E_{\mathrm{c}} + h_2N^{-2/3} - t_3N^{-1} = c_0 + c_4N^{-4/3} + c_5N^{-5/3}... \tag{19}$$

我们保留了这一展开式的前三项：

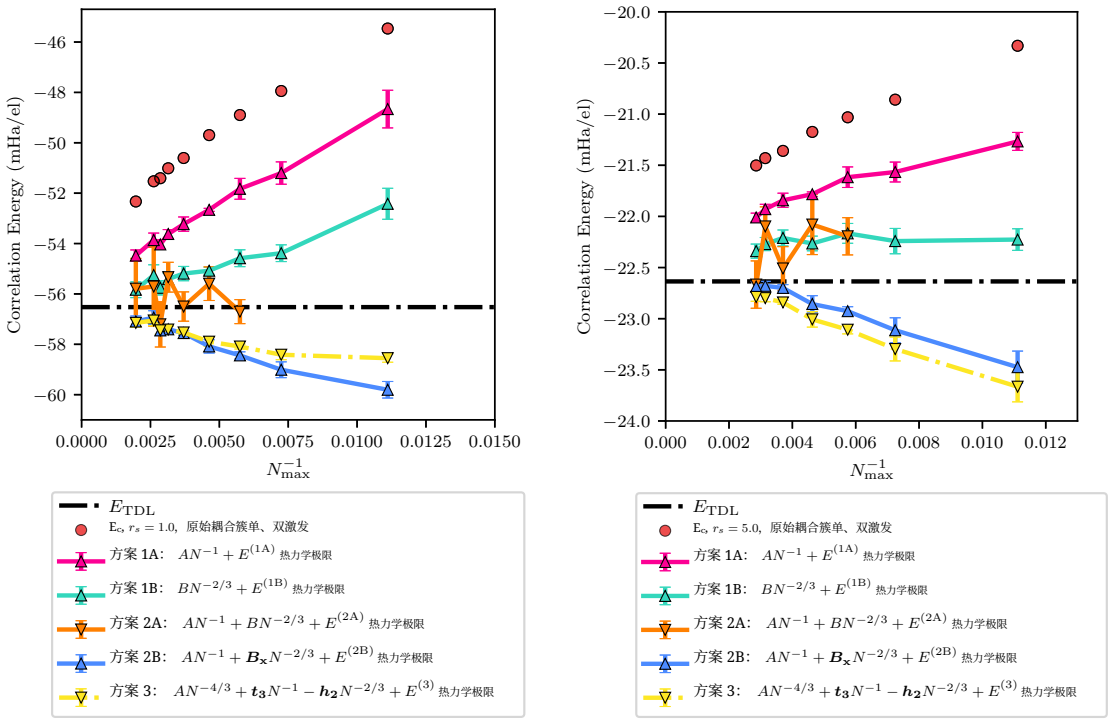
$$E(N) = AN^{-4/3} + t_3 N^{-1} - h_2 N^{-2/3} + E_{\mathrm{TDL}}^{(3)} \tag{20}$$

此处 t_3 的斜率取自 Chiesa 等人的工作，其中 $t_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} r_s^{-3/2}$（参考文献 34）且 h_2 由 Drummond 等人[30]给出，为 $h_2 = -\left(\frac{3C_{\mathrm{HF}}}{4\pi r_s}\right)\left(\frac{1}{4}\right)^{1/3}$，其中 $C_{\mathrm{HF}} = 2.837297295$适用于简单立方均匀电子气。$N^{-4/3}$ 项采用自由拟合，斜率为 A。

3.6 不同系统尺寸下外推方案的收敛

介绍了我们希望检验的幂律外推关系后，本节将展示我们对多种均匀电子气系统进行计算所得的数据（第 3.1节）。本节旨在比较上述各外推方案。为了比较外推在不同系统尺寸下的有效性（模拟对数据集进行人为截断），我们将采用一种称为窗口化外推的技术：使用移动窗口中的数据点，通过幂律外推方案外推至热力学极限。

这些窗口外推按如下方式进行。设 N_i 为数据集中的 i^{th}电子数。如果 Δi 是待外推窗口中的点数，那么数据集中第一个和第二个可用外推分别对应区间$i = [1, 1 + \Delta i]$ 和 $i = [2, 2 + \Delta i]$。窗口大小 Δi通常取仍能使拟合误差保持合理水平的最小值。单个窗口的预测热力学极限值归属于窗口中最大的 N（即 $N_{i+\Delta i}$）。对于我们的单变量外推，$\Delta i = 4$ 已足够。对于双变量外推，则使用 $\Delta i = 6$。随后，根据外推重现上一节（第 3.4节）中计算的解析推导的能量值的能力，以及其随系统尺寸收敛的速度，来评估外推的有效性。我们发现，这些差异通常在 0.2 至 10 毫哈特里/电子之间。



(a) (b)

图 4：我们采用窗口化外推技术（见正文）来模拟数据量少于实际数据量时的情况。借此可以评估每种外推方案的表现。对于每个电子数 $N_{\max}$，外推均在 Δ_i 个最大的系统尺寸 $N < N_{\max}$ 上进行。区间 Δ_i 对于方案 1A 、 1B 、 2B 和 3 为 4，对于方案 2A 则为 6 个系统尺寸。每个热力学极限估计都根据外推所用系统尺寸范围内最大的系统尺寸（即 $N_{\max}$）重新绘制。这里展示的是 r_s 为 (a) 1。0 和 (b) 5。0 的情况。它们与第 3.4 节通过插值获得的E_{TDL} （黑色点划线）进行比较。3.4在每种方案中： A 和 B是通过拟合关联能得到的变量，所有其他 $E^{(1A)}$ 热力学极限、 $E^{(1B)}$ 热力学极限等也同样如此； B_X 通过拟合交换能得到；而 h_2 和 t_3 （为强调而在图中加粗）则来自外部来源。[30,34]

第 3.5节中的外推方案所得到的窗口化外推结果如图 4 所示，涵盖两种密度。从图 4(a)开始，其中 $r_s = 1.0$，我们展示了五种外推方案向解析 TDL 结果（见第 3.4节）的收敛情况。比较不同的外推方案可见，方案 1A 和方案 1B 的收敛最慢。在我们研究的电子数范围内，方案 1A 最终仍未与 TDL 结果一致，而方案 1B 只有在最大的 N处才一致。其他三种方案，即方案 2A、方案 2B 和方案 3，收敛更快；其中方案 2B 和方案 3 在最后四个点上与解析 TDL 结果的差异均处于误差范围内。从图中还可以看到，在所有窗口化外推中，方案 2B 和方案 3 所预测的 TDL 值相当一致，这表明方案 3 中的三个项考虑了方案 2B 中的交换贡献。方案 2A 收敛至 TDL 的速度最快，但由于幂律拟合中有一个自由参数，呈现振荡收敛。

我们发现，其趋势与 $r_s = 5.0$ 图中所示的4(b)数据非常相似。再次可以看到，与方案 2B 和方案 3 相比，方案 1A 和方案 1B 收敛到解析 TDL 的速度最慢。然而，与 $r_s = 1.0$ 数据不同，方案 2A 在此处的收敛速率更接近方案 1B，且 TDL 值的分布范围更广，因此收敛到 TDL 的速度更慢。我们还发现，采用第二组 r_s数据进行外推后，方案 2B 与方案 3 得到的 TDL 仍然一致。这再次支持了这样一种观点：这两种方案都计入了关联能中的 $N^{-2/3}$ 贡献。

为了进行更详细的比较，表1展示了窗口外推各点与解析 TDL 值（即 $\Delta E = E_{\mathrm{TDL}} - E_{\mathrm{exact}}$）之间的差异。在该表中，我们列出了所有外推方案在 $r_s = 1.0$ 和 $r_s = 5.0$下的差异结果。从这些结果可以看出，在这两种 r_s下，方案 2B 与解析 TDL 的比较结果都是最佳的。仅看 $r_s = 1.0$ 数据，可以看到表中方案 2B 的差异呈现出相当稳定的收敛趋势

表1：该表展示了两种 r_s 值下，各方案外推得到的热力学极限能量与解析（插值）热力学极限之间的差异。每个电子数 $N_{\max}$ 对应的 TDL 能量均采用窗口化外推技术计算（见正文）。对于表中所示的每个 $N_{\max}$，TDL 能量之间的差异按以下方式计算：$\Delta E = E_{\mathrm{TDL}} - E_{\mathrm{Exact}}$，其中 E_{TDL} 是各外推方案在该 $N_{\max}$ 下预测的热力学极限能量，E_{Exact} 是各密度下的解析 TDL 值。对于 $r_s = 1.0$，解析 TDL 关联能为 -56.52 毫哈特里/电子，交换能为 -458.17 毫哈特里/电子。对于 $r_s = 5.0$，解析 TDL 关联能为 -22.64 毫哈特里/电子，交换能为 -91.63 毫哈特里/电子。在每个 r_s 下，将解析 TDL 关联能与交换能相加，得到解析 TDL 交换-关联值。括号中的数字为差值的误差。所有能量单位均为毫哈特里/电子。

		$N_{\max}$								
r_s	方案	90	138	174	216	270	318	350	382	508
1.0	1A	7.9(7)	5.3(4)	4.7(4)	3.86(6)	3.3(3)	2.9(2)	2.5(2)	2.7(3)	2.0(2)
	1B	4.1(6)	2.1(3)	1.9(3)	1.4(1)	1.3(3)	1.1(2)	0.8(3)	1.3(4)	0.7(3)
	2A	–	–	-0.2(5)	0.9(7)	0.0(6)	1.2(6)	-0.7(9)	1(2)	1(1)
	2B	-3.3(3)	-2.5(3)	-1.9(1)	-1.6(3)	-1.03(9)	-0.9(2)	-0.9(2)	-0.4(3)	-0.6(2)
	3	-2.0(2)	-1.9(2)	-1.6(1)	-1.4(2)	-1.01(7)	-0.9(1)	-0.9(2)	-0.5(2)	-0.6(2)
	E_x, 1A	-11.3(7)	-8(1)	-7(1)	-4.9(9)	-4.8(2)	-4.1(3)	-3.3(3)	-2.7(3)	-2.4(2)
	E_x, 1B	-1.1(6)	-0.6(9)	-0.4(8)	0.5(6)	-0.89(8)	-0.7(2)	0.1(4)	0.5(4)	0.2(3)
	E_{xc}, 1A	-3.5(1)	-2.6(6)	-1.9(6)	-1.0(1)	-1.48(7)	-1.2(2)	-0.8(3)	-0.02(2)	-0.35(9)
	E_{xc}, 1B	3(1)	1.6(5)	1.6(5)	2.0(4)	0.4(2)	0.5(3)	0.9(4)	1.76(8)	0.9(2)
5.0	1A	1.37(9)	1.1(1)	1.0(1)	0.85(2)	0.79(7)	0.71(5)	0.63(4)	–	–
	1B	0.4(1)	0.4(1)	0.5(1)	0.37(7)	0.42(8)	0.37(6)	0.30(7)	–	–
	2A	–	–	0.4(2)	0.6(3)	0.1(2)	0.5(2)	-0.0(2)	–	–
	2B	-0.8(2)	-0.5(1)	-0.29(4)	-0.22(8)	-0.06(3)	-0.04(4)	-0.05(5)	–	–
	3	-1.0(1)	-0.7(1)	-0.47(4)	-0.37(8)	-0.21(2)	-0.16(4)	-0.15(4)	–	–
	E_x, 1A	-2.3(1)	-1.6(2)	-1.3(2)	-0.95(3)	-0.96(4)	-0.83(6)	-0.65(7)	–	–
	E_x, 1B	-0.2(1)	-0.2(2)	-0.1(2)	0.2(1)	-0.18(2)	-0.13(5)	0.03(7)	–	–
	E_{xc}, 1A	-0.91(4)	-0.5(2)	-0.3(1)	-0.097(8)	-0.16(3)	-0.12(6)	-0.02(8)	–	–
	E_{xc}, 1B	0.17(9)	0.2(1)	0.4(1)	0.52(6)	0.24(7)	0.23(8)	0.3(1)	–	–

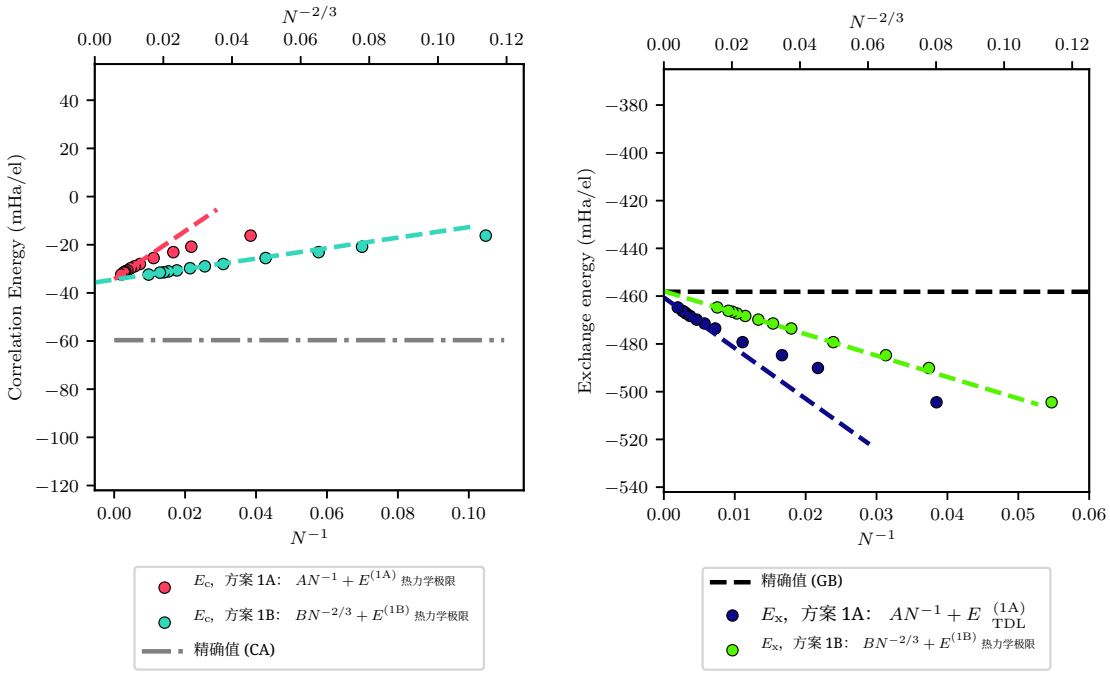
外推得到的热力学极限与解析 TDL 之间的差异会随着 N 增大而变化，这与我们在图 4(a)中看到的情况相同；当 $N = 270$时，两者达到 1 毫哈特里/电子以内（误差范围内）的一致。对于这一 r_s ，方案 3 呈现出与方案 2B 相似的趋势。相比之下，在所有系统尺寸下，方案 1A 与解析 TDL 的差异都最大。对于方案 1B，差异表明，系统尺寸小至 $N = 270$时，两者就已达到 1 毫哈特里/电子以内（误差范围内）的一致。方案 2A 在最小的 N 下与解析 TDL 的差异为 1 毫哈特里/电子或更小，并且在所有 N下都保持这一水平；但随着 N 增大，差异呈现出明显的振荡行为，而且在所有方案中，其差异的误差最大。

来自 $r_s = 5.0$ 的能量差与 $r_s = 1.0$的结果相似，但有几处值得注意的不同。在这里，方案 2B 和方案 3 略有差异；对于 $N \geq 138$，方案 2B 的差异小于方案 3。此外，在这一密度下，到 $N = 216$时，所有方案的差异都小于 1 毫哈特里/电子。在 N 范围内，方案 2B 通常仍是五种方案中差异最小的，从 $N = 174$开始，差异降至 < 0.1 毫哈特里/电子。方案 2A 也能达到这么小的能量差，但随着 N 增大，它呈现出非单调行为，且误差较大；这与我们在 $r_s = 1.0$时看到的情况相同，因此它并非外推至热力学极限的理想方案。总体而言，这些结果支持了方案 2B 是适用于各种密度的最佳方案这一观点；对于较小的密度，方案 3 和方案 1B 也表现良好。有趣的是，方案 1A 是最常用于关联能的外推方案，但其表现却是所有方案中最差的。不过，在低密度下（即 $r_s = 5$ 或更大），这一点似乎没那么重要，因为所有外推方案的结果彼此相差都在 1 毫哈特里以内。

3.7 交换能、关联能和交换-关联能的单变量拟合

关联能和交换能在收敛至热力学极限时，往往呈现相似的变化趋势。将二者的收敛过程绘制在同一图中，可以最清楚地看出这一点

（图 5）。我们希望检验这样一个假设：如果在相同范围内、使用相同幂律对交换能和关联能进行外推，那么采用方案 1A 或方案 1B 所产生的误差将会相互抵消。



(a) (b)

图 5：图中展示了 $r_s = 1.0$在 N^{-1} 和 $N^{-2/3}$ 收敛速率下的关联能和交换能。关联能的精确值取自 Ceperley 和 Alder（CA），[61,62] 并以灰线表示。交换能的精确值根据 Gell-Mann 和 Brueckner（GB）提供的公式计算，[63] 并以黑线表示。为更清楚地展示两者收敛过程的相似性，交换能和关联能均以 200 毫哈特里/电子的能量范围显示。在两种幂律中，都能清楚地看到这两种能量的收敛过程彼此镜像对应。

用于研究这一问题的数据也列于表 1 中，展示了交换能和交换关联能。与关联能一样，对这两种能量也采用单变量幂律展开方案 1A 和方案 1B 进行了窗口外推；并计算了与解析 TDL 的差值。

对于交换能，我们使用已知结果计算了解析 TDL 能量：[64]

$$E_{\mathrm{x}} = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \tag{21}$$

然后，将公式（14）中的关联能 TDL 与公式（21）中的解析交换能相加，得到精确值交换-相关能。

考察数据可知，随着收敛，外推得到的交换热力学极限低于解析 TDL。这与外推得到的关联热力学极限系统性高于解析 TDL 的情况相反。方案 1A 和方案 1B 均呈现出这些趋势。此处符号的差异对应于图5中所示的镜像关系。

我们还研究了直接使用单变量拟合对交换-关联能进行外推，并将结果列入表1。总体而言，可以看出，方案 1A 通常比方案 1B 给出更好的热力学极限估计，且残余误差最小。这与交换-关联能以 N^{-1} 的方式趋近热力学极限是一致的。从这些数据还可以看出，对交换-关联能进行外推所得的结果，与分别外推交换能和关联能后将残余误差相加所得的结果相似。这表明，当交换能和关联能均采用相同的方案（例如 N^{-1} 方案）进行外推时，二者之间存在误差抵消。方案 1A 对交换-关联能的收敛情况，与方案 2B 对单独关联能的收敛情况一致。

3.8 不同密度下的关联能热力学极限

在上一节中，我们展示了，在五种外推方案中，方案 2B 与不同密度下的解析 TDL 能量符合得最好，方案 3 紧随其后。在这里，我们希望将通过外推方案得到的 TDL 能量与不同密度下的精确值 TDL 关联能进行比较。通过这一比较，我们将进一步判断方案 2B 是否是一种适用于一般情况的外推方案。为进行比较，我们使用每种外推方案中所述的 $f^{(M)}$ 截断 $= 2$ ，收集了涵盖一系列密度（$r_s = 0.1$ 至 50。0）的 TDL 预测值

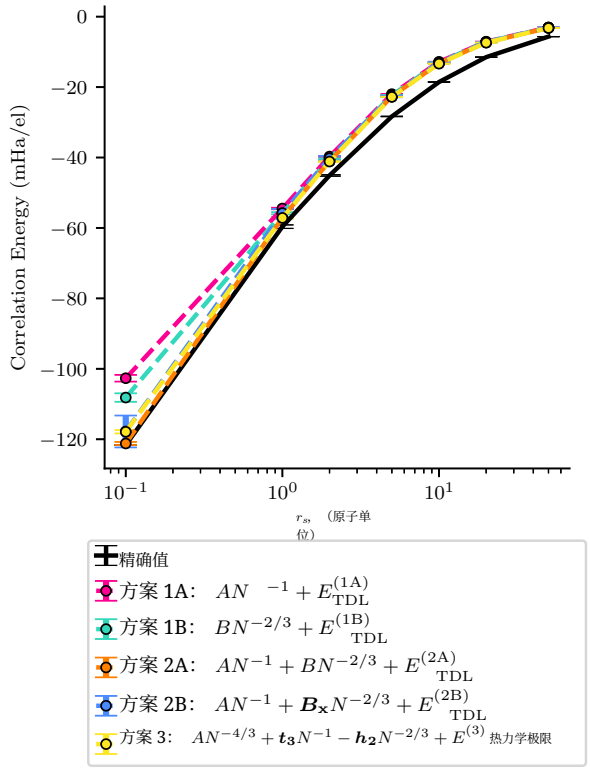


图 6：图中展示了采用我们的五种外推方案得到的热力学极限关联能，并将其与一系列密度范围内的精确关联能进行了比较，密度范围从 $r_s = 0.1$ 到 $r_s = 50.0$。精确值根据 Ceperley–Alder 的结果（$r_s > 1.0$）和 Perdew 和 Zunger 提供的 Gell-Mann–Brueckner 结果（$r_s < 1.0$）计算得出。[61–63, 65] Ceperley–Alder 能量用于计算精确值的误差。[61] 在较高密度下（$r_s = 0.1$ 和 1。0），方案 2A、方案 2B 和方案 3 均能重现精确值。在较低密度下（$r_s > 1.0$），所有方案得到的能量均与精确值不同，这符合耦合簇理论的预期。对于每种方案：A 和 B 是通过拟合关联能得到的变量，所有 $E^{(1A)}$ 热力学极限、$E^{(1B)}$ 热力学极限、等等也都是如此；B_X 通过拟合交换能得到；h_2 和 t_3（在图中以粗体突出显示）则取自外部来源。[30,34]

节。3.5。计算细节可参见第3.1节。精确值取自 Perdew 和 Zunger 提供的 Ceperley 和 Alder 结果（$r_s > 1.0$）以及 Gell-Mann 和 Brueckner 结果（$r_s < 1.0$。[61–63, 65]

图6 展示了不同外推方案与不同密度下精确关联能的比较。所有方案在 $r_s \geq 5.0$处的热力学极限外推结果都非常相似，这与我们在表1中看到的情况类似。这令人鼓舞，因为这意味着，对于足够大的电子数，在与日常材料相关的密度范围内，所有外推结果都一致。对于 $r_s < 5.0$，不同外推方法开始给出不同的估计。在这些密度下，只有方案 2A、方案 2B 和方案 3 能够将热力学极限能量拟合到外推误差估计范围内。值得注意的是，这三种方案都包含了来自 $N^{-2/3}$幂律的贡献。方案 2B 的拟合误差低于方案 2A，因为它采用了一个由交换能推导出的固定系数。

根据这些结果，在能够测得交换能斜率时，方案 2B 在性能方面似乎最为稳定。需要强调的是，这里指的是加入 Madelung 项后的交换能斜率。此外，在我们的数据集中，交换能也经过了扭转平均，这可能会影响拟合质量。

3.9 实际意义

根据我们的数据和分析，我们提出以下建议：

1. 假设交换能数据比关联能数据更充足，则优先采用方案 2B。该方案分别计算交换斜率，然后将其纳入关联能外推。方案 2B 在粒子数较少时似乎尤其有利。

2. 如果交换能和关联能数据的数量相当，

直接使用方案 1A 对交换-相关能进行外推是有利的。采用一致的幂律分别外推交换能和关联能（即对交换和关联均一致地使用方案 1A 或方案 1B），似乎会导致误差偶然抵消。因此，如果文献中的外推遵循均匀电子气（UEG），这意味着当前的外推很可能能准确得到总能量。

3. 当交换和总能量的主导阶贡献的前因子均已知时，方案 3 也可用于显著提升拟合质量，尤其是在电子数较小时，相较于先前的幂律效果更佳。

4 讨论与总结

总之，我们将基态（Hartree–Fock）交换的描述纳入了耦合簇理论的跃迁结构因子中。这使我们能够表明，跃迁结构因子 $S(G)$ 趋近原点时，很可能呈线性（关于 G）收敛，而非先前研究所述的二次（G^2）收敛。结合先前的扭转角选择方法，采用一种新的基组截断方案，我们计算出直至热力学极限、前所未有地无噪声的能量数据。借此，我们得以研究并比较了五种将关联能外推至热力学极限的方案。我们发现，在外推中对 $N^{-2/3}$ 项作一定考虑，可以改善关联能的热力学极限估计。不过，我们还表明，如果关联能和交换能均采用 N^{-1} 幂律进行一致外推，那么在两种情况下使用错误幂律所产生的误差似乎会相互抵消，至少对均匀电子气而言是如此。

本文在审稿期间，我们也注意到，文献中针对随机相位近似也有类似的观察 $S(G) \sim G$ 他们将其表述为基于环图的耦合簇理论[66], 。在这项工作中，[67] Bishop 和[66] Lurhmann

Lurhmann 考察了高密度电子气，并通过解析证明，存在一个具有适当标度的项，可抵消部分交换能。他们还指出，动量空间中的能量密度（即 按 G 分组并求和的 $\frac{1}{2}S(G)v(G)$ 分量）随 G 线性变化。由于这类项的数量与 G^2 成正比，且 $v(G) \propto 1/G^2$，因此这一结果与我们对 $S(G) \sim G$ 的观察一致。

我们最后指出本研究的两项局限。首先，与此前的研究一样，我们在采用外推方案之前没有使用任何有限尺寸修正。之所以这样做，是因为我们首先希望了解，在计算关联能中的 $N^{-2/3}$ 项时，不添加额外修正的情况下，外推方案会有怎样的表现。其次，本研究仅针对均匀电子气（UEG）开展。未来的研究需要说明这些结果在真实材料（包括半导体和绝缘体）中的适用程度。

5 致谢

本研究由美国国家科学基金会通过 NSF CHE-2045046 资助。我们也感谢爱荷华大学提供经费和计算机时长。感谢 Michael Mavros 对稿件提出意见，并感谢 Andreas Grueneis 向我们展示了参考文献66。本研究使用的数据集可通过 Iowa Research Online 获取，网址： [待发表时补入]。

参考文献

(1) Manby, F. R.; Alf`e, D.; Gillan, M. J. 将分子电子结构方法拓展至固态：氢化锂凝聚能的计算。*Phys.Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5178–5180。

(2) Stoll, H.; Paulus, B.; Fulde, P. 金属锂的增量式耦合簇方法。化学物理快报 **2007年**, *469*,90–93.

(3) Voloshina, E.; Paulus, B. 小型镁团簇与块体镁的关联能比较。分子物理 **2007年**, *105*, 2849–2855.

(4) Booth, G. H.; Gr¨uneis, A.; Kresse, G.; Alavi, A. 探索对真实固体中电子波函数的精确描述。《自然》**2013年**, *493*,365–370.

(5) Gr¨uneis, A.; Booth, G. H.; Marsman, M.; Spencer, J.; Alavi, A.; Kresse, G. 使用平面波基组进行基于波函数的关联计算的自然轨道。《化学理论与计算杂志》**2011年**, *7*,2780–2785.

(6) Irmler, A.; Gallo, A.; Hummel, F.; Gr¨uneis, A. 环形图与梯形图的二元性及其对多电子微扰理论的重要性。《物理评论快报》**2019年**,*123*, 156401.

(7) Gruber, T.; Liao, K.; Tsatsoulis, T.; Hummel, F.; Gr¨uneis, A. 在热力学极限下将耦合簇 Ansatz 应用于固体与表面。《物理评论*X*》**2018年**, *8*, 021043.

(8) Irmler, A.; Gr¨uneis, A. 使用耦合簇理论对原子与分子应用基于粒子-粒子梯形图的基组修正。《化学物理学杂志》**2019年**， *151*，104107。

(9) Hummel, F.; Tsatsoulis, T.; Gr¨uneis, A. 用于周期性耦合簇理论的库仑积分低秩分解。《化学物理学杂志》**2017年**， *146*，124105。

(10) Zhang, I. Y.; Gr¨uneis, A. 材料科学中的耦合簇理论。《材料前沿》2019年。

(11) Gr¨uneis, A. 固体高效显式相关多电子微扰理论：在氧化镁肖特基缺陷中的应用。《物理评论快报》**2015年**， *115*，066402。

(12) Lewis, A. M.; Berkelbach, T. C. 金属密度下等离激元的第一性原理寿命及其伴随的双激发特征。《物理评论快报》**2019年**, *122*, 226402.

(13) McClain, J.; Sun, Q.; Chan, G. K.-L.; Berkelbach, T. C. 基于高斯函数的耦合簇理论：固体的基态与能带结构。《化学理论与计算杂志》**2017年**, *13*,1209–1218.

(14) Motta, M.; Zhang, S.; Chan, G. K.-L. 辅助场量子蒙特卡洛电子结构计算中的哈密顿量对称性。《物理评论*B*》**2019年**，*100*，045127，arXiv: 1905.00511。

(15) Pulkin, A.; Chan, G. K.-L. 过渡金属二硫属化物电子谱的第一性原理耦合簇理论。《物理评论*B*》**2020年**，*101*，241113。

(16) Sun, Q.; Berkelbach, T. C.; McClain, J. D.; Chan, G. K.-L. 周期性系统的高斯与平面波混合密度拟合。《化学物理学杂志》**2017年**，*147*，164119。

(17) Mihm, T. N.; Sch¨afer, T.; Ramadugu, S. K.; Weiler, L.; Gr¨uneis, A.; S hepherd, J. J. 金属量子多体计算中通往热力学极限的捷径。《自然·计算科学》**2021年**, *1*，801–808。

(18) Neufeld, V. A.; Ye, H.-Z.; Berkelbach, T. C. 金属固体的从头算耦合簇理论基态性质。金属固体的从头算耦合簇理论基态性质。《物理化学快报》**2022年**，*13*，7497–7503。

(19) Shepherd, J. J.; Gr¨uneis, A. 电子气的多体量子化学：收敛微扰理论。《物理评论快报》**2013年**，*110*，226401。

(20) Wang, X.; Berkelbach, T. C. 基于周期性运动方程耦合簇理论的固体激子。《化学理论与计算杂志》**2020年**，*16*，3095–3103。

(21) Callahan, J. M.; Lange, M. F.; Berkelbach, T. C. 通过降阶和复合方法计算大基组中金属的动态关联能。《化学物理学杂志》**2021年**，*154*，211105。

(22) Mihm, T. N.; Van Benschoten, W. Z.; Shepherd, J. J. 将扭转角选择应用于多体微扰理论以外的方法，加快收敛至热力学极限。《化学物理学杂志》 **2021年**，*154*，024113。

(23) Mihm, T. N.; Yang, B.; Shepherd, J. J. 用于将耦合簇相关能外推至热力学极限的幂律。《化学理论与计算杂志》**2021年**，*17*，2752–2758.

(24) Mihm, T. N.; McIsaac, A. R.; Shepherd, J. J. 一种用于求取均匀电子气扭转角平均关联能的优化扭转角。《化学物理学杂志》**2019年**，*150*，191101.

(25) Shepherd, J. J. 通讯：在热力学极限下，使用平面波基组的多体波函数展开的收敛。《化学物理学杂志》**2016年**，*145*，031104.

(26) Weiler, L.; Mihm, T. N.; Shepherd, J. J. 周期性耦合簇理论计算中有限尺寸修正的机器学习。《化学物理学杂志》**2022年**，*156*，20410.

(27) Liao, K.; Gr¨uneis, A. 通讯：固体周期性耦合簇理论计算中的有限尺寸修正。《化学物理学杂志》**2016年**, *145*, 141102.

(28) Marsman, M.; Gr¨uneis, A.; Paier, J.; Kresse, G. 应用于扩展系统的二阶莫勒–普莱塞特微扰理论。I. 在投影缀加波形式下使用平面波基组。《化学物理学杂志》**2009年**, *130*, 184103.

(29) Fraser, L. M.; Foulkes, W. M. C.; Rajagopal, G.; Needs, R. J.; Kenny, S. D.; Williamson, A. J. 周期性边界条件下均匀系统量子蒙特卡罗计算中的有限尺寸效应与库仑相互作用。《物理评论*B*》**1996年**, *53*, 1814–1832.

(30) Drummond, N. D.; Needs, R. J.; Sorouri, A.; Foulkes, W. M. C. 连续体系量子蒙特卡罗计算中的有限尺寸误差。《物理评论*B*》**2008年**, *78*, 125106.

(31) Holzmann, M.; Clay, R. C.; Morales, M. A.; Tubman, N. M.; Ceperley, D. M.; Pier- leoni, C. 均匀电子气液体与固体电子量子蒙特卡罗计算有限尺寸效应理论。《物理评论*B*》**2016年**, *94*, 035126.

(32) Holzmann, M.; Bernu, B.; Ceperley, D. M. 均匀电子气费米液体性质的有限尺寸分析。物理学杂志：会议系列**2011年**, *321*, 012020.

(33) Mattuck, R. D. 多体问题中的费曼图指南，第2版；多佛物理与化学丛书；多佛出版社：纽约，1992年。

(34) Chiesa, S.; Ceperley, D. M.; Martin, R. M.; Holzmann, M. 长程相互作用多体模拟中的有限尺寸误差。《物理评论快报》**2006年**, *97*, 076404.

(35) Gori-Giorgi, P.; Sacchetti, F.; Bachelet, G. B. 非极化均匀电子气的解析静态结构因子和对关联函数。《物理评论*B*》**2000年**，*61*，7353–7363。

(36) Ortiz, G.; Ballone, P. 自旋极化均匀电子气的关联能、结构因子、径向分布函数和动量分布。《物理评论*B*》**1994**，*50*，1391–1405。

(37)Ruggeri, M.; R´ıos, P. L.; Alavi, A. 高密度自旋极化电子气的关联能达到毫电子伏精度。《物理评论*B*》**2018年**，*98*，161105。(38) Azadi, S.; Drummond, N. D.; Vinko, S. M. 热力学极限下顺磁电子气的关联能。**2022年；**，arXiv:2209.10227 。

(39) Shepherd, J. J.; Henderson, T. M.; Scuseria, G. E. 范围分离布吕克纳耦合簇双激发理论。《物理评论快报》**2014年**, *112*, 133002.

(40) Shepherd, J. J.; Henderson, T. M.; Scuseria, G. E. 均匀电子气中的耦合簇通道。《化学物理学杂志》 **2014年**, *140*,124102.

(41) Lin, C.; Zong, F. H.; Ceperley, D. M. 连续体系量子蒙特卡罗算法中的扭转平均边界条件。*Phys. Rev. E* **2001年**, *64*, 016702。

(42) Gruber, T.; Gr¨uneis, A. 使用周期性耦合簇理论对碳和氮化硼同素异形体及其结构相变进行从头算。《物理评论*B*》**2018年**, *98*, 134108。

(43) Maschio, L.; Usvyat, D.; Manby, F. R.; Casassa, S.; Pisani, C.; Sch¨utz, M. 用于晶体的快速局域 MP2 密度拟合方法。I. 理论与算法。《物理评论*B*》**2007年**, *76*, 075101。

(44) Zong, F. H.; Lin, C.; Ceperley, D. M. 低密度三维电子气的自旋极化。*Phys. Rev. E* **2002年**, *66*, 036703。

(45) Pierleoni, C.; Ceperley, D. M.; Holzmann, M. 高密度金属氢的耦合电子-离子蒙特卡罗计算。《物理评论快报》**2004年**, *93*, 146402.

(46) Mostaani, E.; Drummond, N. D.; Fal'ko, V. I. 双层石墨烯结合能的量子蒙特卡罗计算。《物理评论快报》**2015年**, *115*, 115501.

(47) Azadi, S.; Foulkes, W. M. C. 量子蒙特卡罗计算中进行巨正则系综扭转角平均的高效方法。《物理评论*B*》**2019年**, *100*, 245142.

(48) Wolfram Research, I. *Mathematica*, 12.0版; Wolfram Research, Inc.: 伊利诺伊州香槟市, 2019年。

(49) Liao, K.; Li, X.-Z.; Alavi, A.; Gr¨uneis, A. 使用最先进的电子结构理论对高压下固态氢相进行的比较研究。《*npj*计算材料》**2019年**, *5*, 1–6。

(50) Williamson, A. J.; Rajagopal, G.; Needs, R. J.; Fraser, L. M.; Foulkes, W. M. C.; Wang, Y.; Chou, M.-Y. 消除量子多体模拟中的库仑有限尺寸效应。《物理评论*B*》**1997年**, *55*, R4851–R4854。

(51) Kent, P. R. C.; Hood, R. Q.; Williamson, A. J.; Needs, R. J.; Foulkes, W. M. C.; Ra- jagopal, G. 扩展系统量子多体模拟中的有限尺寸误差。《物理评论*B*》**1999年**, *59*, 1917–1929。

(52) Gaudoin, R.; Pitarke, J. M. 多电子系统球平均结构因子的量子蒙特卡罗建模。《物理评论*B*》**2007年**, *75*, 155105。

(53) Kwee, H.; Zhang, S.; Krakauer, H. 多体电子结构计算中的有限尺寸修正。《物理评论快报》**2008年**, *100*, 126404。

(54) Dornheim, T.; Groth, S.; Sjostrom, T.; Malone, F. D.; Foulkes, W. M. C.; Bonitz, M. 热力学极限下温稠密电子气的从头算量子蒙特卡罗模拟。《物理评论快报》**2016年**, *117*, 156403。

(55) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. 高压下固态氢的基态。《物理评论*B*》 **1987年**, *36*, 2092–2106。

(56) Kwon, Y.; Ceperley, D. M.; Martin, R. M. 回流关联对三维电子气的影响：量子蒙特卡罗研究。《物理评论*B*》 **1998年**, *58*, 6800– 6806。

(57) Foulkes, W. M. C.; Mitas, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G. 固体的量子蒙特卡罗模拟。现代物理评论 **2001年**, *73*,33–83。

(58) Gurtubay, I. G.; Gaudoin, R.; Pitarke, J. M. 三维电子气基态动能、相互作用能和总能量的基准量子蒙特卡罗计算。凝聚态物理杂志 **2010年**, *22*, 065501。

(59) Filinov, V. S.; Fortov, V. E.; Bonitz, M.; Moldabekov, Z.有限温度下均匀电子气的费米子路径积分蒙特卡洛结果。*Phys. Rev. E* **2015年**，*91*，033108。

(60) Ceperley, D. 费米子单组分等离子体的基态：二维和三维中的蒙特卡洛研究。《物理评论*B*》**1978年**，*18*，3126–3138。

(61) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. 通过随机方法研究电子气的基态。《物理评论快报》**1980年**，*45*，566–569。

(62) Perdew, J. P.; Zunger, A. 多电子系统密度泛函近似的自相互作用修正。《物理评论*B*》**1981年**，*23*，5048–5079。

(63) Gell-Mann, M.; Brueckner, K. A. 高密度电子气的关联能。《物理评论》**1957年**，*106*，364–368。

(64) Loos, P.-F.; Gill, P. M. W. 均匀电子气。*WIREs Computational MolecularScience* **2016年**，*6*，410–429。

(65) Onsager, L.; Mittag, L.; Stephen, M. J. 电子关联理论中的积分。*Annalen der Physik* **1966年**, *473*, 71–77。

(66) Bishop, R. F.; L¨uhrmann, K. H. 电子关联：I. 高密度区间的基态结果。《物理评论*B*》**1978年**, *17*, 3757–3780。

(67) Scuseria, G. E.; Henderson, T. M.; Sorensen, D. C. 环耦合簇双激发方法得出的随机相位近似基态关联能。《化学物理学杂志》**2008年**, *129*, 231101。