

【緒言】2003 年に Grimme^[1]によって MP2 相関エネルギーを反平行スピンと平行スピンの寄与に分割し、それぞれ次式のようにスケールするという SCS (spin component scaled)-MP2 法が提案された。

$$E_{corr}^{SCS-MP2} = p_T E_T + p_S E_S = p_T \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} e_{ij} \right) + p_S \sum_{i,j} e_{ij} \quad (p_T = 0.33, p_S = 1.20)$$

ここで、対相関エネルギーおよび MP2 振幅は次式のように与えられる。

$$e_{ij} = \sum_{a,b} (t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) (ia|jb), \quad e_{ij} = \sum_{\bar{a},\bar{b}} (t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - t_{ij}^{\bar{b}\bar{a}}) (\bar{i}\bar{a}|\bar{j}\bar{b}), \quad e_{ij} = \sum_{a,b} t_{ij}^{a\bar{b}} (ia|\bar{j}\bar{b}), \quad t_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

この SCS-MP2 法は、従来の MP2 法に比べて計算コストの増加なしに、反応熱やイオン化エネルギー、さらに結合距離や振動数などの分子物性までも高精度に見積ることができるため注目を集めている。また、Grimme ら^[2]により励起状態計算手法である CIS(D)法と組み合わせられたり、Head-Gordon ら^[3]により簡便な SOS (scaled opposite-spin)-MP2 法 ($p_T = 0.00, p_S = 1.30$)が提案されたり理論的な拡がりもみせている。しかしながら、スケール係数は経験的に決められ、必ずしもその物理的な意味は明らかでない。最近、Szabados^[4]により Feenberg スケーリング (3 次摂動エネルギーを変分的に最小にするスケール係数; $\bar{p}_T = 0.84, \bar{p}_S = 1.12$) を用いた理論的な解釈を試みられた。本研究では、スピン対称性に着目して、これらのスケール係数の物理的描像を明らかにすることを目指した。

【考察】平行スピンの対相関エネルギーには $\{i \neq j\}$ のみ含まれるが、反平行スピンには $\{i \neq j\}$ および $\{i = j\}$ が含まれる。そこで本研究では、反平行スピンの対相関エネルギーをさらに $\{i \neq j\}$ (p_S) と $\{i = j\}$ (p_P) に分割して検討した。Grimme は、反応熱(QCISD(T)/QZV)を再現するようにスケール係数を決定したが、本研究では、10 個のテスト分子 $\{H_2, CH_2 (^1A_1), NH_3, H_2O, HF, N_2, CO, BF, Ne, F_2\}$ に対して、(A)各基底関数に対する CCSD(T)エネルギー、(B)擬似完全解(CCSD(T)/ cc-pV(TQ)Z)を再現する 2 通りの最小 2 乗フィットを行った(表 1)。(A)の場合、基底関数に対する依存性は少なく、また SOS-MP2 のスケール係数とかなり近い結果となったことは興味深い。一方、(B)の場合には、基底関数依存性は大きくなった。特に、pVDZ 基底では、 p_T が 1.0 を超える結果となった。一般に、平行スピン間の相関は HF 近似により取り込まれる(Fermi 孔)が、小さな基底関数ではその効果も不十分である。実際、図 1 においても pVDZ から pVTZ へは HF エネルギーが大きく改善されている。すなわち、 p_T によるスケールングにはこの HF エネルギー改善の効果も含まれることになる。逆に、pVTZ 以上では p_T が 1.0 以下となり、MP2 法による平行スピン相関の過大評価を改善しようとしていることがわかる。(A),(B)いずれの場合でも、 p_S と p_P は多少の相違は見られるが、比較的似た挙動を示している。これは、従来のスケールングの妥当性を示すものである。MP 摂動論において 3 次の効果は概して小さく、それを用いた Szabados の (p_T, p_S) はともに 1.0 に近い。結果として、スケールングによる効果は小さいと予想される。このアプローチは SCS-MP2 の理論的な解釈を謳っているが、今回の数値検証からは別の効果を調べていると言える。

[1] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **118**, 9095 (2003).

[2] S. Grimme, E. Izgorodina, *Chem. Phys.*, **305**, 223 (2004).

[3] Y. Jung, R.C. Lochan, A.D. Dutoi, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **121**, 9793 (2004).

[4] A. Szabados, *J. Chem. Phys.*, **125**, 214105 (2006).

Table 1. Scaling parameters (p_T, p_S, p_P).

Fitting	Parameter	pVDZ	pVTZ	pVQZ
(A)	p_T	-0.07	0.06	0.09
	p_S	1.37	1.35	1.33
	p_P	1.56	1.43	1.38
(B)	p_T	1.33	0.57	0.22
	p_S	1.92	1.45	1.37
	p_P	1.71	1.41	1.37

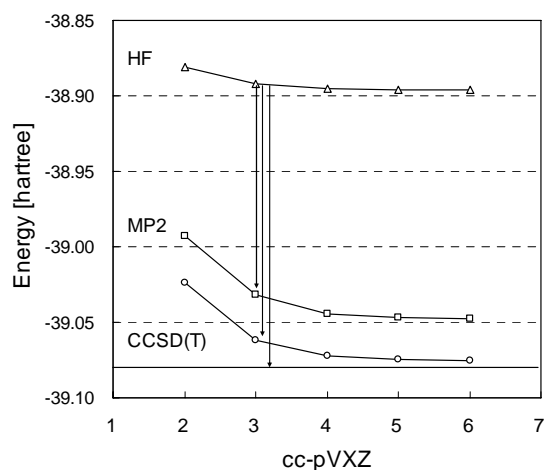


Fig. 1. Basis-set dependence of HF, MP2, and CCSD(T) energies of $CH_2 (^1A_1)$.