

## スピン対称性を考慮した MP2 法の開発

(金沢大院・自然) ○西田 愛美、林 方漢、堀 優太、井田 朋智、水野 元博

## Development of spin adapted MP2 method

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Manami Nishida, Fang-Han Lim, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

**【序論】** 電子相関を含む最も簡便な波動関数理論である二次の Møller-Plesset(MP2)法は、比較的大きな分子系への適用が可能であり、生体分子などで特に重要となる水素結合やファンデルワールス相互作用の記述にも適していることから広く用いられるが、非制限 MP2(UMP2)法による開殻系の計算には精度面で課題が残る。この原因の一つとして、UMP2 法では参照とする非制限 Hartree-Fock(UHF)波動関数に高次のスピン状態が混入するスピン汚染の問題(spin contamination from reference space: SCR)が指摘されており、今までに PUMP2 法<sup>[1]</sup>や SUMP2 法<sup>[2]</sup>などの SCR を除去した UMP2 法が提案されてきた。しかし、このような参照系に起因する問題に加えて、補正エネルギー形式に対してスピン対称性を露わに考慮していないために MP2 法は常に励起空間から混入する多重項状態の寄与(spin contamination from excitation space: SCE)を含む。この問題に対し、一重項励起状態の計算手法として Paldus らが提案した Unitary Group Approach(UGA) based MP2 法<sup>[3]</sup>では、Unitary 群の生成元で表現される spin adapted な励起演算子を用いてエネルギー補正項を展開することで SCE を除去している。ここで Paldus らは空間軌道を指標とする spin adapted な参照関数を用いることを UGA に基づく定式化における基本的な要請としているが、spin adapted でない UHF 波動関数を参照とした場合にも SCE が除かれることで従来の UMP2 法の改善が期待できる。こうした SCE を除去した UMP2 法は今までに十分に検討されておらず、従来行われる SCR の除去とは異なった UMP2 法の改良のための新しいアプローチとして期待される。加えて、従来の改良法との比較により UMP2 法に対するスピン汚染の影響について新たな知見を得るための簡便な理論的手法として非常に興味深いといえる。

そこで本研究では、スピン軌道に基づく単一 HF 行列式を参照として UGA 展開により SCE を除去した MP2 法の定式化を行い、この手法の数値的検証のために幾つかの開殻系における活性化エネルギーを計算し既存の手法による計算結果と比較した。また SCR または SCE の除去が従来の UMP2 法に対してもたらす影響の違いについての考察も行った。

**【理論】** 従来の MP2 法による補正エネルギーは以下のように全ての二電子励起行列式による展開で表現される。

$$E_{MP2} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{|\langle \psi_0 | U | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

spin adapted な定式化では二電子励起空間の基底を  $S^2$  演算子の固有状態にとるため、補正エネルギーの表式が singlet, triplet, quintet 部分からの寄与の和に分解され、SCE の原因となる triplet および quintet 部分からの寄与を除去することが可能となる。pp-hh spin coupling<sup>[4]</sup>により得られる singlet の対称性を持つ二電子励起スピン基底を用いて上式を展開すると、以下に示す SCE を除去

した UGA-UMP2 法による補正エネルギーの表式が得られる。

$$E_{S_1} = \frac{1}{6} \left[ \sum_{ijab} \frac{\langle ij|ab\rangle[\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \sum_{ijab} \frac{\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle[\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle - \langle \bar{i}j|\bar{b}\bar{a}\rangle]}{\varepsilon_{\bar{i}} + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_{\bar{a}} - \varepsilon_{\bar{b}}} \right] + \frac{1}{3} \sum_{ijab} \frac{(1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab})\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_a - \varepsilon_{\bar{b}}}$$

$$E_{S_2} = \sum_{ijab} \frac{\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_a - \varepsilon_{\bar{b}}} \quad (i^\alpha = i, i^\beta = \bar{i} \text{ と表記する})$$

ただし  $i \neq j$  かつ  $a \neq b$  の二電子励起に対する singlet 基底が二重に縮退しているため、基底の選択に任意性が残る。そこで Unitary 変換により基底を混合することで補正エネルギーに対するスピン基底依存性についても解析し、UGA-UMP2 法に対し最適なスピン基底を決定して数値計算に用いた。さらに従来の UMP2 法からスピン汚染を完全に除くために、簡便に SCR を除去可能な SUMP2 法に対して UGA 展開を適用した UGA-SUMP2 法の定式化も行った。

**【結果と考察】** Table に開殻系における活性化エネルギーの計算結果の一部を示す。UGA の導入によって明らかに計算精度の向上が見られ、SCE の除去が UMP2 法を改善することが分かる。また SUMP2 法による計算結果との比較から、ラジカル引き抜き反応では SCE の除去、水素ラジカル付加反応では SCR の除去が UMP2 法に対してより大きな補正をもたらす傾向が見られる。このことから、特にラジカル引き抜き反応のような遷移状態に強い静的相関を含む系を計算する際には、SCE の影響を考慮することが重要であると示唆される。さらに SCR と SCE の両方を除去した UGA-SUMP2 法は、より実験値と良い一致を示すことが分かる。CC-pVXZ(X=D, T, Q)基底を用いた計算によって、基底関数の大きさに依らず同じ傾向の結果が得られることも確認した。詳細な検討、考察に関しては当日報告する。

Table. Experimental and calculated activation energies (kcal/mol) with CC-pVQZ basis. The geometries were optimized by UB3LYP/Aug-CC-pVTZ.

Reaction	Expt.*	Conventional methods		UGA-based methods		UCCSD(T)**
		UMP2	SUMP2	UGA-UMP2	UGA-SUMP2	
H <sub>2</sub> + H → H + H <sub>2</sub>	9.7	13.1	10.7	9.5	7.4	10.1
H <sub>2</sub> O + H → OH + H <sub>2</sub>	19.4	31.2	29.6	26.3	16.3	20.9
NH <sub>3</sub> + H → NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	11.4	22.4	19.7	17.7	14.6	15.6
CH <sub>4</sub> + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	10.6	20.1	17.6	17.2	10.8	15.6
CH <sub>2</sub> O + H → HCO + H <sub>2</sub>	7.6	9.6	8.8	10.1	7.5	7.3
CH <sub>3</sub> F + H → CH <sub>3</sub> + HF	30.4	35.9	35.5	30.1	32.6	33.2
H + CH <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> O	4.4	10.7	4.5	9.7	4.5	3.5
H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CH	2.4	9.7	4.2	8.1	5.6	3.8
	MAE	7.1	4.3	4.2	1.8	2.1

\* Experimental values from [5]-[9]. \*\* Calculated values using Gaussian09 program.

#### 【参考文献】

- [1] H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **84**, 4530 (1986). [2] J.S. Andrews, et al., *Chem. Phys. Lett.* **183**, 423 (1991). [3] X. Li and J. Paldus, *Adv. Quant. Chem.* **28**, 15 (1997). [4] J. Paldus, et al., *Int. J. Quant. Chem.* **11**, 813 (1977). [5] S. Wang, et al., *J. Phys. Chem. A*, **118**, 10201 (2014). [6] C. Oehlers, et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10500 (2000). [7] W.A. Payne and L.J. Stief, *J. Chem. Phys.* **64**, 1150 (1976). [8] W.R. Schulz and D.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **42**, 3869 (1965). [9] J.K. Kang and C.B. Musgrave, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **115**, 11040 (2001).