

# 1B1a

## 局所射影分子軌道摂動展開による 分子間相互作用エネルギー計算

(広島大 QuLiS)

岩田末廣.

**【序】** 局在軌道を用いた摂動展開は、大きな系の高速計算のために、いくつかの研究グループが取り組んでいる。おおくの場合、励起軌道を「原子軌道」を被占軌道に直交化して局在化しているために、励起軌道に対するフォック行列は対角的ではなく、また、励起軌道間の重なり積分も残る。そのため、摂動展開において、大次元の連立方程式を解く必要が生じる。その困難を避けるために考慮する励起軌道に制限を加える場合が多い。その結果、なめらかなポテンシャルエネルギー面を描くことができないという欠陥が生じる。

**【方法】** 我々が開発してきた<sup>1</sup>局所射影分子軌道は、閉殻分子から構成されているクラスターを研究対象としている。この方法では、異なる分子間の被占軌道同士および励起軌道同士が直交していない。さらに、Fock 行列を完全には対角化していない。そのため、2次摂動展開の行列要素は複雑になる。本研究では、解く連立方程式を小さくしかつ励起の型を分類するために、 $S^2$ の固有関数を励起基底関数とした。

**【結果】** 水と HF の各 2 量体について試験計算を実行した。図 1 は電荷移動(CT)のみを加えるだけで、Counterpoise(CP)によって補正した SCF による曲線と類似の振る舞いをする事が示されている。図 2 では 2 電子励起を加えた計算と、通常の MP2 計算、CP 補正した MP2 計算を比較している。MP2 で過大評価される結合エネルギーは、本方法によって補正されることが明らかになった。

図 1 電荷移動(CT)項と CP 補正の比較

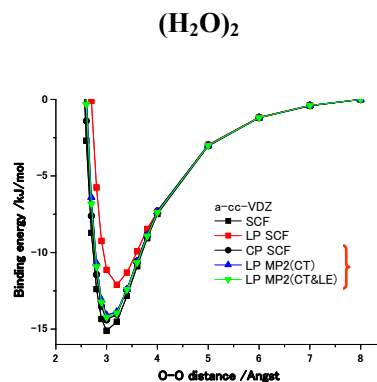
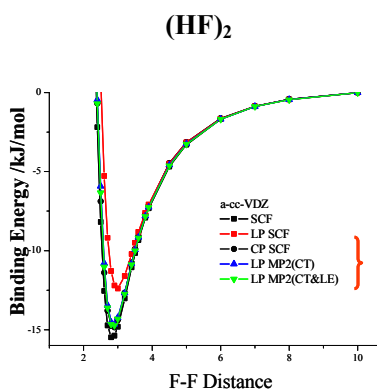
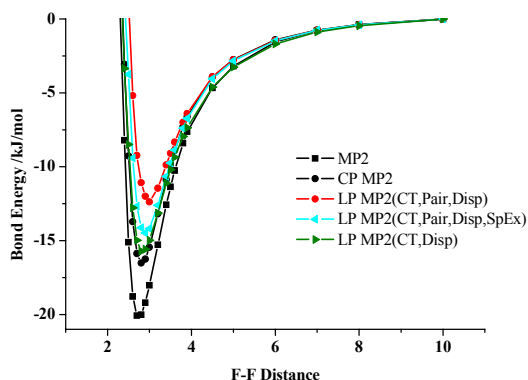


図 2 MP2 と本方法の比較((HF)<sub>2</sub> cc-VDZ)



<sup>1</sup> T. Nagata and S. Iwata, J. Chem. Phys. 120 (2004) 3555