

差密度行列解析による軌道エネルギー解析

(高度情報科学技術研究機構 (RIST)) ○山木大輔

Difference density matrix analysis: application to orbital energy analyses

(Research Organization for Information Science and Technology (RIST)) ○Daisuke Yamaki

【序】 計算機の発展により分子軌道計算の対象分子はどんどん巨大化している。こういった分子の比較や解析には、分子軌道の微小な差異を一つ一つ比較する従来の方法は事実上実行不可能である。この事態を解決するため、我々は電子状態の変化のみを抽出し、最小限の情報を可視化できる差密度行列解析法を提案してきた。本発表では、この解析法を軌道エネルギーの解析に適用し、本手法の性質、有用性を示す。

【差密度行列解析】 本解析法においては、2つの異なる分子（対象分子1と基準分子0）を比較するため、次式の一電子縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 φ_i と固有値 λ_i を利用する¹。

$$\Delta\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^1(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \rho^0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_i 2\lambda_i \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}') \quad (1)$$

このとき両分子の密度行列が単一行列式由来の場合、非整数の固有値 λ_i は、絶対値が同一で逆符号のものが対になって現れる。この正負の固有値を持つ軌道対は、基準分子0から対象分子1へ電子状態が変化したときの、電子励起もしくは電子移動を表し、絶対値 $|\lambda_i|$ は変化した電子数を示す。電子状態の差や変化は、電子励起もしくは移動の複数の集まりとして解釈できる。この解析では絶対値 $|\lambda_i|$ の大きい軌道対から解析すればよいので、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。さらに、一方の分子にしか存在しない不活性な軌道成分は固有値 ± 1 となり解析から除外できるため、変化に直接関与する重要な成分に集中でき、効率よく解析できる。

自然軌道 φ_i の軌道係数ベクトル \mathbf{c}_i は、次の一般化固有値問題を解くことにより得られる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P}^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & -\mathbf{P}^0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S}^1 & \mathbf{S}^{\text{int}} \\ \mathbf{S}^{\text{int}\dagger} & \mathbf{S}^0 \end{pmatrix} \mathbf{c}_i = 2\lambda_i \mathbf{c}_i \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{P}^x と \mathbf{S}^x は、それぞれ、分子 x の密度行列の基底関数系による行列表現 (P 行列)、及び、分子 x の基底関数の重なり積分行列である。また、 \mathbf{S}^{int} は分子間の基底関数の重なり積分行列である。この方程式を解く際には、2組の基底関数系全体で直交化し線形従属性を取り除く必要がある。

¹ D. Yamaki, Mol. Phys., in press. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.951702>)

【軌道エネルギーの解析】 今回は、上記の自然軌道間の電子移動とエネルギー関係を考察する。密度汎関数法の結果でも容易に扱うことができるよう、被占有軌道のエネルギーの和 E^{ORB} を扱い、その分子間の差 ΔE^{ORB} を次式のように3つに分解した。

$$\Delta E^{ORB} = \sum_{i_0 \in occ} \langle i_0 | \Delta F | i_0 \rangle + \sum_{\lambda_i=1} \lambda_i \langle i | F_1 | i \rangle + \sum_{|\lambda_i| \neq 1} \lambda_i \langle i | F_1 | i \rangle = E_{\text{shift}}^0 + E_{\text{addition}}^\Delta + E_{\text{relax}}^\Delta \quad (3)$$

第一項 E_{shift}^0 は、Fock 演算子の差と基準分子0の分子軌道からなる項であり、元の軌道のエネルギーシフトに関する。第2項 $E_{\text{addition}}^\Delta$ は、対象分子1の Fock 演算子と固有値1の自然軌道からなる項であるが、追加された電子によるエネルギーの追加項である。そして、最後の第3項 E_{relax}^Δ は、上記の正負の軌道対の寄与からなる項であり、軌道緩和によるエネルギー変化をあらわす。(ここでは $\lambda_i = -1$ の場合を想定していないが拡張は容易である。)

例として、ベンゼンの水素をニトロ基に置換した場合の軌道エネルギー変化の解析を行った。この系の全軌道エネルギー差 ΔE^{ORB} が -58.70 a.u. に対し、第一項 E_{shift}^0 は -1.39 a.u. で ΔE^{ORB} の 2% 程度、ニトロ基の電子増の効果である第2項 $E_{\text{addition}}^\Delta$ は -57.18 a.u. と 97% 以上を占めている。化学的に重要な第3項 E_{relax}^Δ は -0.125 a.u. と全体の 0.2% 程度である。

次に第3項 E_{relax}^Δ の主な軌道対(電子励起・移動)による寄与を図1に示す。各軌道はそのエネルギー期待値に基づき配置した。また、関与した電子数も円グラフで示してある。軌道対は、エネルギー期待値の低いものから順に、誘起効果、共鳴効果、超共役効果を表しているが、概ね、エネルギーの安定化が大きい軌道対ほど、関与する電子数が多いことがわかる。

【まとめ】 差密度行列解析法による軌道エネルギーの解析を示した。本解析法により、微小ではあるが重要な電子状態変化を抽出し、エネルギーの観点からも解析することができる。

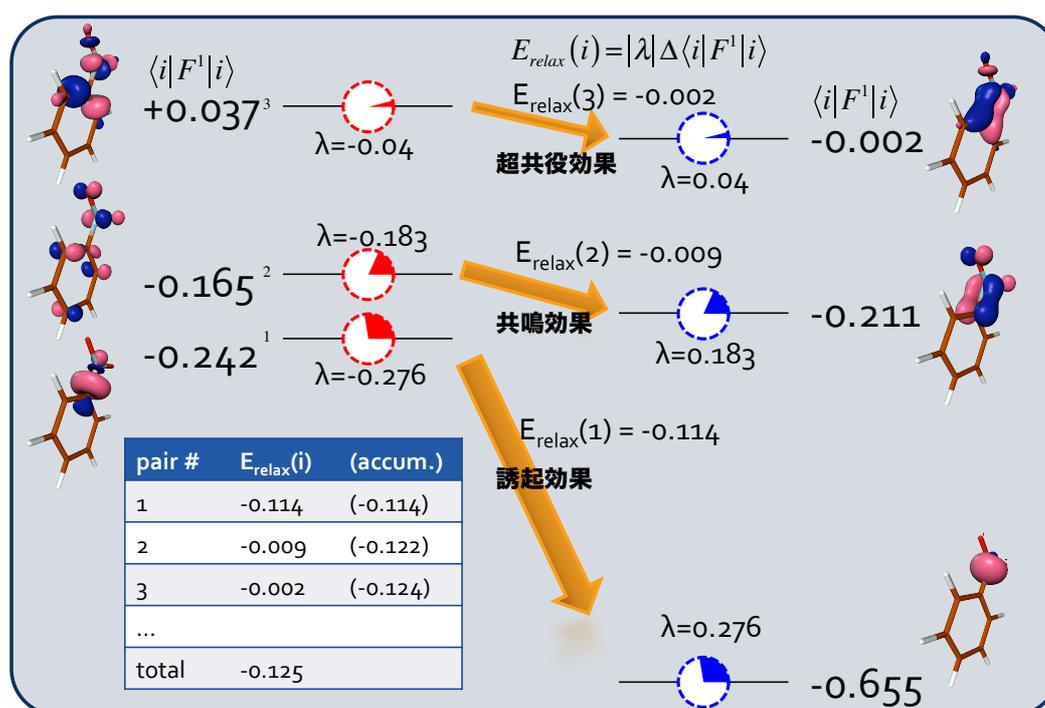


図1 主な軌道対の軌道エネルギー変化に関する寄与 (ベンゼン→ニトロベンゼンの例)