

## 差密度行列解析法による post-HF 計算の解析

(高度情報科学技術研究機構 (RIST)) ○山木大輔

Analysis method using natural orbitals of difference density matrix  
for post-Hartree-Fock results

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

**【序】** 計算機の発展により電子状態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、分子軌道等の微小な差異を一つ一つ比較する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。この解析法は密度汎関数法・Hartree-Fock(HF)法などによる、単一行列式関数由来の密度行列間の比較・解析に適している。しかしながら、電子状態計算の精度や信頼性を高めるために post-HF 法は多く利用されており、その結果の解析の重要性・必要性も高い。本研究では、前回発表した差密度行列の自然軌道を利用した解析法の、post-HF 法向けの拡張を示す。ここでは、この改善した解析法を、水分子二量体と孤立水分子の比較等に適用し、改善した方法の有用性を議論する。

**【従来の差密度行列解析】** 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  $|i\rangle$  と固有値  $\lambda_i$  を利用する<sup>1</sup>。

$$\Delta\rho = \rho^1 - \rho^0 = \sum \lambda_i |i\rangle\langle i| \quad (1)$$

従来の解析法では、固有値  $\lambda_i$  に基づき、解析に重要な活性成分と重要でない非相互作用成分に分割する。固有値  $\lambda_i \approx \pm 1$  の自然軌道は非相互作用成分  $\rho_{\text{non-interact(old)}}$  として除去し、残りの自然軌道を活性成分  $\Delta\rho_{\text{active}}$  として解析に利用する。この活性成分について、絶対値  $|\lambda_i|$  の大きい主要な自然軌道から解析することにより、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。しかしながら、post-HF 法由来の密度行列の場合、閉殻分子でも電子相関効果の励起による小さい固有値成分 ( $|\lambda_i| \ll 1$ ) を多く含む。従来法では、この小さい固有値成分の除去ができず、活性成分にノイズとして紛れ込む。これは、小さい電子状態変化の解析の際、問題となる。

**【非相互作用成分の抽出の改善】** 改善法では非相互作用成分の抽出を、元の分子の密度行列で一旦規格化した後に行う。まずは、 $\Delta\rho$  を正負の固有値成分  $\Delta\rho = \rho^+ - \rho^-$  に分割する。正の成分  $\rho^+$  については、次のように分子1の密度行列  $\rho^1$  で規格化し固有値分解する。

<sup>1</sup> D. Yamaki, Mol. Phys. **113**, 342 (2015). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.951702>)

$$\rho_{norm}^+ = (\rho^1)^{-1/2} \cdot \rho^+ \cdot (\rho^1)^{-1/2} = \sum \mu_j |j^+\rangle \langle j^+| \quad (2)$$

上記の固有値分解から、 $\rho^1 \rightarrow \Delta\rho$  の変化に対し不活性な、固有値  $\mu_j = 1$  の成分 ( $\rho_{\mu_j=1}^+$  とする) を抽出する。抽出後、上記の規格化の逆変換を行い、分子 1 に関する非相互作用成分を得る。

$$\rho_{non-interact(new)}^+ = (\rho^1)^{1/2} \cdot \rho_{\mu_j=1}^+ \cdot (\rho^1)^{1/2} \quad (3)$$

負の成分  $\rho^-$  から分子 0 に関する非相互作用成分も同様に抽出し、新しい改善法の非相互作用成分  $\rho_{non-interact(new)} = \rho_{non-interact(new)}^+ - \rho_{non-interact(new)}^-$  を得る。この改善法における活性成分  $\Delta\rho_{active} = \Delta\rho - \rho_{non-interact(new)}$  は、通常、元の  $\Delta\rho$  と固有値・自然軌道を共有しないため、改めて対角化する必要がある。また、この改善法は、単一行列式関数由来の密度行列に対しては、従来法と同一の結果を与える。

**【水分子の水素結合による変化の解析への応用】** 応用例として、水分子二量体と孤立水分子の比較の解析を示す。これは、孤立水分子が別の水分子からの水素結合を受け入れたときの変化であり、非常に小さい電子状態変化の解析である。電子状態（密度行列）の計算には post-HF 法の代表として CCSD 法を利用した。

図 1 に従来法による、 $\Delta\rho_{active}$  の主要な自然軌道 ( $\lambda > 0.005$ ) を示す。正の固有値の軌道が優勢であり、図 1 (b) の固有値  $\lambda = +0.013, +0.007$  の軌道など、電子相関効果による小さい固有値成分とみられる成分が多く混入している。これは、この系の電子状態の変化が、最大の寄与 (図 1 (a)) でも  $|\lambda| = 0.06$  と小さく、ノイズの寄与に匹敵しているからである。

図 2 は、改善法による主要な自然軌道 ( $\lambda > 0.005$ ) を示す。正負のバランスが改善しており、結果的に正負の固有値は、ほぼ 1 対 1 対応している。これらの軌道対は、水素結合の生成 (図 2 (a)) や、その影響による僅かな分子内電子移動 (図 2 (b),(c)) の電子状態変化を示している。以上から、この改善法により、post-HF の結果でも電子状態変化の精密な解析が可能であることを示すことができた。

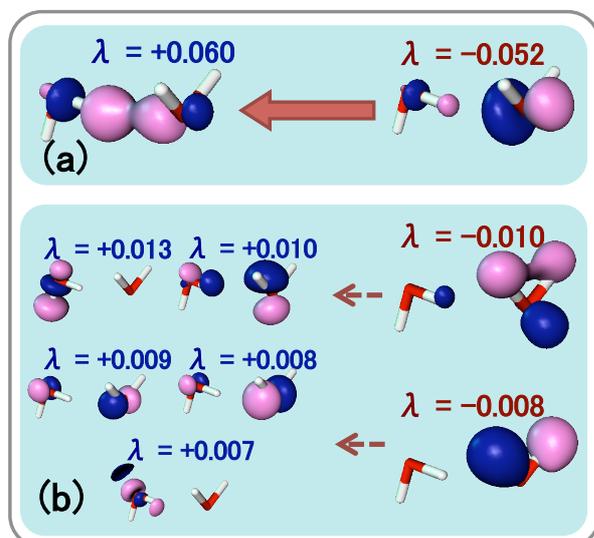


図 1 従来法による  $\Delta\rho_{active}$  の主要な自然軌道

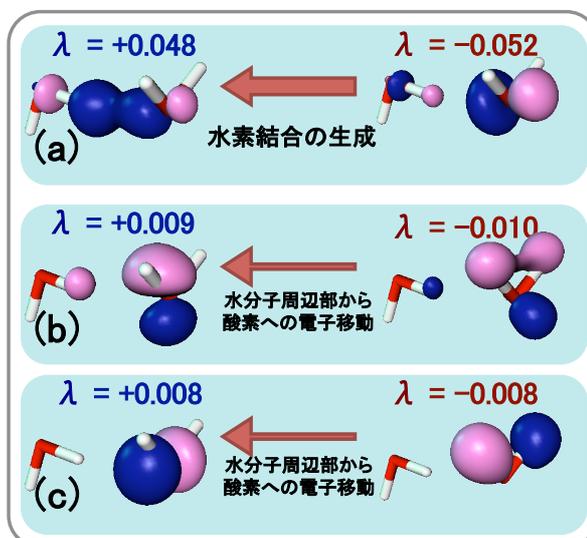


図 2 改善法による  $\Delta\rho_{active}$  の主要な自然軌道