

分子間相互作用による電子状態変化の差密度行列解析

(高度情報科学技術研究機構 (RIST)) ○山木大輔

Difference density matrix analysis of effects of intermolecular interactions on electronic structures

(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、当初、密度汎関数法・Hartree-Fock(HF)法等の、単一行列関数由来の密度行列間の比較・解析向けであったが、前回、非整数の固有値を持つ密度行列向けに拡張し、post-HF 法向けにも適用可能とした。ここでは、この解析法を、フェノール分子と水分子からなる系等、分子間相互作用で結合した系に適用し、分子間相互作用による電子状態変化の解析を示す。

【差密度行列解析】

本手法では、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、次式の縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 $|i\rangle$ と固有値 λ_i を利用する¹。

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

(1)HF 法など単一行列関数由来の密度行列間の比較の場合、固有値 $\lambda_i = \pm 1$ の成分を、解析に重要でない、基準分子部分と相互作用のない成分（非相互作用成分）、

$$\rho_{\text{non-interact(oid)}} = \mathbb{F}_{\lambda_i = \pm 1}[\Delta\rho] = \sum_{\lambda_i = \pm 1} \lambda_i |i\rangle\langle i| \quad (2)$$

として解析から排除する。ここで、関数 $\mathbb{F}_X[\Delta\rho]$ は、 $\Delta\rho$ の固有値分解のうち固有値がXである成分の部分和我们を表す。残りの自然軌道の成分を活性成分 $\Delta\rho_{\text{active(oid)}}$ として、絶対値 $|\lambda_i|$ の大きい主要な自然軌道から解析する。また、固有値について、単一行列関数の場合は正負の固有値は厳密に一致するため、電子状態変化は負の固有値の軌道から対応する正の固有値の軌道への電子移動として解釈することができる。

(2)電子相関手法による密度行列間の比較の場合、元の密度行列の固有値が非整数であるため、元の分子の密度行列で一旦規格化して非相互作用成分を抽出する。まず、 $\Delta\rho$ を正負の固有値成分 $\Delta\rho = \rho^+ - \rho^-$ に分割する。次に、正負の成分を、それぞれ、分子1、分子0の密度行列で規格化し、固有値1の非相互作用成分を抽出する。そして、規格化の逆変換を行う。正の成分 ρ^+ の非相互作用成分は次式のように表される：

$$\rho_{\text{non-interact(new)}}^+ = (\rho^1)^{1/2} \cdot \mathbb{F}_{\lambda=1} \left[(\rho^1)^{-1/2} \cdot \rho^+ \cdot (\rho^1)^{-1/2} \right] \cdot (\rho^1)^{1/2} \quad (3)$$

この電子相関手法向けの方法の場合、非相互作用成分を除去した活性成分、

$$\Delta\rho_{\text{active(new)}} = \Delta\rho - \rho_{\text{non-interact(new)}} = \Delta\rho - (\rho_{\text{non-interact(new)}}^+ - \rho_{\text{non-interact(new)}}^-) \quad (4)$$

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

は、元の $\Delta\rho$ と固有値・自然軌道を共有しないため、改めて対角化し、解析用の固有値と自然軌道を計算する必要がある。なお、単一行列式関数由来の密度行列に、電子相関手法向けの方法を適用しても、単一行列式関数向け方法と同一の結果を与える。また、電子相関の効果を含む場合は、正負の固有値の一対一対応の関係は消滅する。

【フェノールの水素結合（水分子の付加）による変化の解析】 水素結合を供与した場合（図1）と受容した場合（図2）の電子状態変化を、フェノール-水結合体と孤立フェノール分子の密度行列の差を利用して解析した。密度行列は、電子相関を含む手法(CCSD/6-31G*)により計算し、上記の手法(2)で解析を行った。

図1にフェノールが水素結合供与する場合の差密度行列解析の結果を示す。近似的に正負の固有値は対応していることから、負の固有値の軌道から正の固有値の軌道への電子移動として電子状態変化を解釈した。

水素結合を供与した場合の最大の変化は、水酸基の水素から酸素への電子移動（図1(a)：移動電子数： $0.050 \times 2 \approx 0.10$ 個）であり、水分子の酸素に押された効果と考えられる。2番目以降の効果として、その影響による分子内電子移動（図1(b),(c)）が見られる。

図2にフェノールが水素結合受容した場合の結果を示す。最大の変化は、反結合性軌道から結合性軌道への電子移動を示しており、これはフェノールが電子を供出し水素結合の生成に寄与していることを示している（図2(a)：関与電子数： $0.073 \times 2 \approx 0.15$ 個）。2番目以降の変化として、水素結合生成の影響による分子内電子移動（図2(b),(c)）が見られる。

正負の固有値の絶対値の差 $\Delta|\lambda|$ は、状態変化における電子相関の寄与を示していると考えられるが、今回示したフェノールの水素結合供与・受容の場合、それぞれ電子移動数の9%、5%程度と小さく、電子状態の差自体は概ね軌道概念下で解釈することができた。他の結果については、当日発表する。

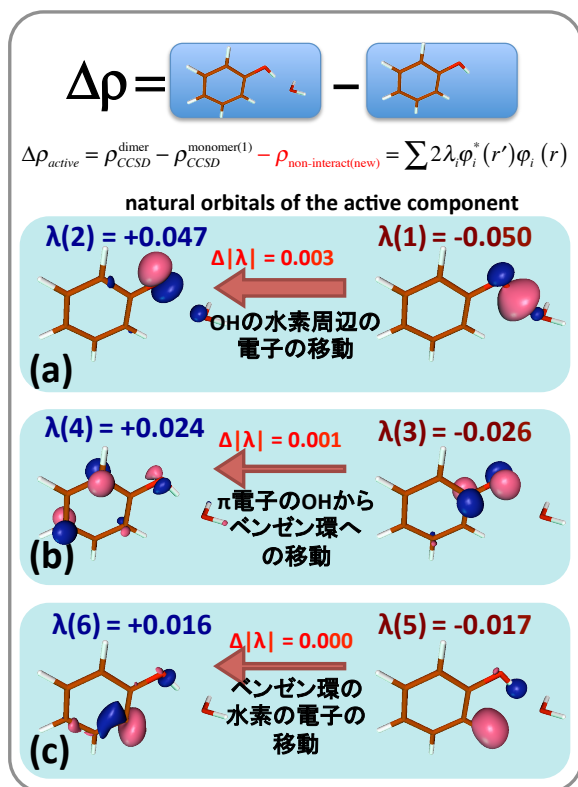


図1 フェノールの水素結合供与による電子状態変化(CCSD/6-31G*)

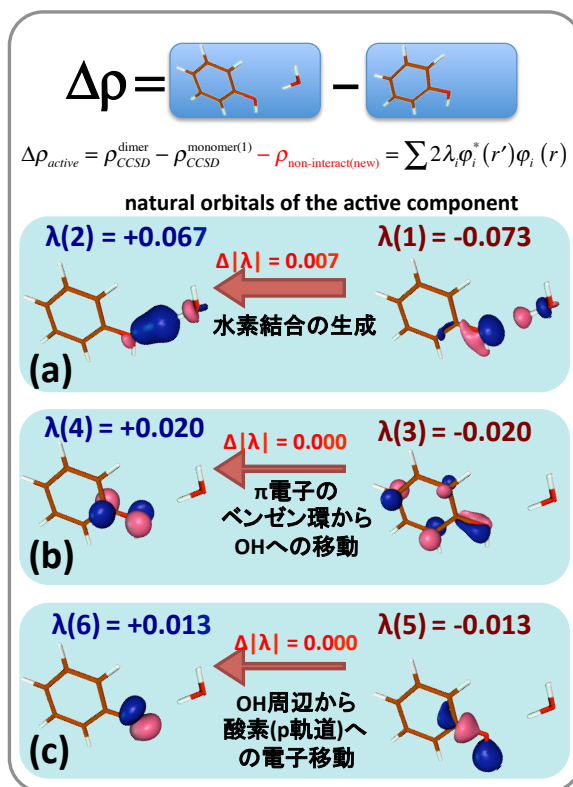


図2 フェノールの水素結合受容による電子状態変化(CCSD/6-31G*)