

# インフォマティクスと融合させた高精度・高効率な

## 相対論的量子化学理論の開発

研究代表者 清野 淳司  
(理工学術院総合研究所 次席研究員)

### 1. 研究課題

これまで量子化学の多くの場面で、データに潜む規則性・法則性を利用した高精度化・高速化が実現されてきた。例えば我々は、有機化合物に対して、非相対論的波動関数理論における高精度な手法および完全基底関数極限のエネルギーを推定する手法を開発した。また、電子密度の汎関数のみを用いて波動方程式と同等の形に変換して解く密度汎関数理論 (DFT) では、汎関数を構築する際に幾つかの化合物に対する分子物性を再現するようにパラメータ決定がされてきた。

本研究では相対論的量子化学とインフォマティクスを融合し、高精度化・高速化を達成することで、任意の元素を含んだ化合物のための、より実用性の高い手法とすることを目的とする。これにより実社会で求められるメソスケール領域まで踏み入れることができる相対論的量子化学計算を実現させる。さらに開発する手法が導入された、独自のプログラム **Relativistic And Quantum Electronic Theory (RAQET)** を用いて、本プロジェクト内での企業と共同研究を通して、材料設計・開発が加速されることを示す。最終的には産業界に根付かせることを目標とする。

### 2. 主な研究成果

#### 2-1 磁氣的分子物性に対する量子化学計算手法の確立

我々は理工総研のプロジェクト研究「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」(研究代表：中井浩巳教授)において、任意の元素を含んだ化合物に適用可能な大規模分子計算を実現する独自の理論を含んだプログラム **RAQET** を開発してきた。このプログラムの社会実装を実現するためには、さらなる機能拡充が不可欠である。そのために本研究では相対論的量子化学に基づく種々の分子物性計算の理論開発および実装を行う。本年度は、相対論効果の寄与が大きな分子物性の一つである磁氣的物性に着目し、理論開発を行った。

磁氣的物性の計算において、磁場のゲージ原点の違いにより値が変わること(ゲージ原点依存性)は大きな問題である。これまで非相対論的量子化学において、この問題を解消する方法が幾つか報告された。一方、**RAQET** で実装されている 2 成分相対論法において、現在もこの問題は多くの議論がなされている。本研究では、磁場の効果を含んだ 4 成分 **Dirac** ハミルトニアンに対して、ゲージ原点不変因子を含んだユニタリー変換を適用することで、この問題を解消する手法を開発した(学術論文[4])。

図 1 に HI 分子の核 I における核磁気遮蔽定数のゲージ原点依存性の結果を示す。分子の重心における値を 0 とし、ゲージ原点を平行移動したときの本手法 (IODKH/GF-UT) の値を示す。つまり、正しくゲージ原点依存性の問題が解消されていれば、常に 0 となる。比較として非相対論 (NR) および 2 成分相対論法 (IODKH) における、ゲージ原点依存性を考慮していない手法 (CGO-O)、

考慮した手法 (GIAO)、従来の 2 成分相対論法におけるゲージ原点依存性を考慮した手法 (IODKH/UT-GF) を用いた。この結果、CGO-O や UT-GF ではゲージ原点が平行移動するにしたがって値が大きくなる。一方、IODKH/GF-UT は NR/GIAO と同様に平行移動をしても常に 0 となり、ゲージ原点依存性の問題が解消されていることが確認された。

また表 1 に幾つかの分子に対する、IODKH における各原子核の核磁気遮蔽定数の結果を示す。比較として、非相対論 (NR) の結果も示す。この結果から、原子番号が大きな元素を含んだ分子ほど NR と IODKH との差が大きく、相対論効果が重要であることがわかる。

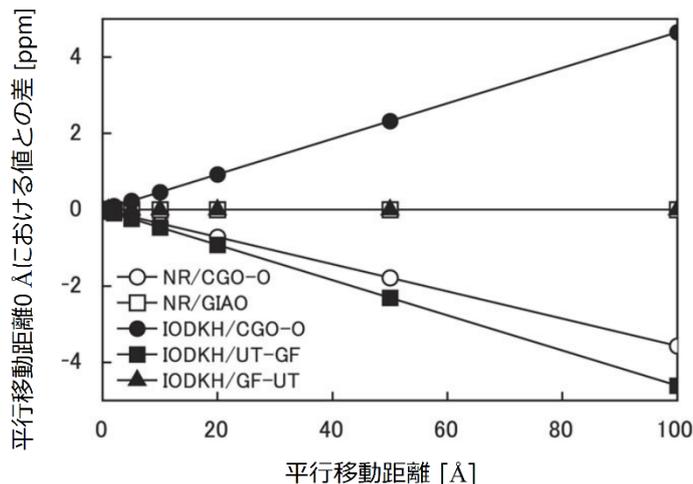


図 1. HI 分子の核 I における核磁気遮蔽定数のゲージ原点依存性

表 1. 分子の核磁気遮蔽定数 (ppm) .

Molecule	Nucleus	NR	IODKH	Molecule	Nucleus	NR	IODKH
HF	F	414.0	418.2	Br <sub>2</sub>	Br	2154.2	2453.3
	H	28.1	28.2		I <sub>2</sub>	I	4299.1
HCl	Cl	922.1	955.3	H <sub>2</sub> O		O	319.8
	H	29.2	30.2		H	29.8	29.8
HBr	Br	2633.8	2954.2	H <sub>2</sub> S	S	744.2	744.1
	H	30.7	36.4		H	30.8	31.2
HI	I	4535.9	5819.9	H <sub>2</sub> Se	Se	2165.0	2431.8
	H	31.1	49.6		H	30.3	33.5
F <sub>2</sub>	F	-170.9	-164.9	H <sub>2</sub> Te	Te	3671.7	4733.9
Cl <sub>2</sub>	Cl	695.2	729.1		H	29.7	41.5

## 2-2 機械学習を用いた半局所運動エネルギー密度汎関数の構築

本研究では、インフォーマティクス的手法を用いて、従来よりも圧倒的に高速な DFT 計算手法を開発することを目標とする。DFT における電子エネルギー  $E$  の表式は、電子密度  $\rho$  の汎関数として次のように定義される。

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{EXT}}[\rho] + E_{\text{CL}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (1)$$

ここで、 $T_S$  は運動エネルギー、 $E_{\text{EXT}}$  は核-電子引力、 $E_{\text{CL}}$  は古典的な電子間クーロン反発、 $E_{\text{XC}}$  は量子的な交換・相関エネルギーである。ここで式(1)の  $T_S$  と  $E_{\text{XC}}$  は汎関数形が未知である。特に  $E_{\text{XC}}$  では実用計算に耐えうる精度での種々の近似的汎関数が開発されてきた。一方、 $T_S$  でも様々な汎関

数が提案されたが、特に原子・分子などの孤立系に対する計算精度が低いことが知られている。そこで軌道の概念を導入することで、実用的な精度での  $T_S$  計算を可能とするコーンシャム (KS)-DFT が発展してきた。近年用いられる DFT 計算の大部分は KS-DFT である。しかし、軌道を用いずに式(1)を解く DFT (OF-DFT) は、計算時間の次数やプレファクターが小さい。そのため、 $T_S$  を実用的な精度で与える汎関数の構築が望まれている。本研究ではこの  $T_S$  に対する汎関数を機械学習により構築する手法を開発する。

DFT ではホーヘンベルグ・コーンの定理により、電子密度の情報だけでエネルギーが表現できることが保証されている。一方、インフォーマティクス手法の一つである機械学習では、記述子と目的変数との間に成り立つ関数形を大量のデータにより陰に構築することができる。そこで我々は、まず空間をグリッドで区切り、そのグリッド内の局所的な運動エネルギー密度や電子密度などの情報から機械学習により汎関数を構築する手法を開発した (図 2)。ここでは目的変数として KS-DFT による運動エネルギー密度を用いた。この運動エネルギー汎関数は、原理的に原子種や座標に依らず、同一の関数形となる。そこでデータベースはあらゆる分子系に対する任意のグリッド点での電子密度情報および運動エネルギー密度により構築した。

結果を図 3 に示す。比較のため、これまで提案されてきた 33 つの運動エネルギー汎関数の結果も載せた。この結果から、機械学習による手法 (ML3) は従来のすべての運動エネルギー汎関数よりも高い精度で KS-DFT による運動エネルギーを再現できることが示された (学術論文[3])。

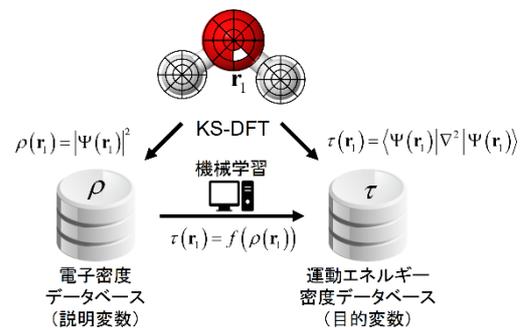


図 2. 機械学習による運動エネルギー汎関数の構築

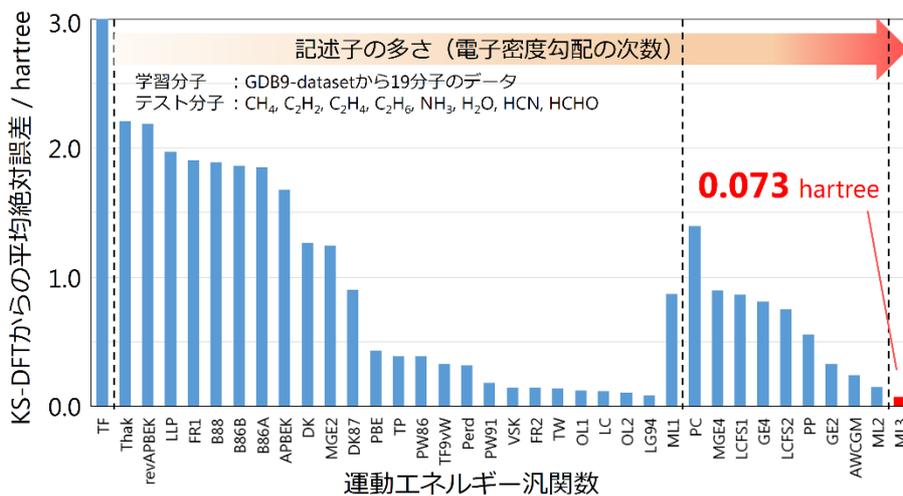


図 3. 8 個のテスト分子に対する運動エネルギーの平均絶対誤差

### 3. 共同研究者

中井 浩巳 (先進理工学部 化学・生命化学科・教授)

五十幡 康弘 (理工学術院総合研究所・次席研究員)

吉川 武司 (先進理工学部 化学・生命化学科・助教)

## 4. 研究業績

### 4.1 学術論文

- [1] T. Oyama, Y. Iwabata, J. Seino, and H. Nakai, “Relativistic density functional theory with picture-change corrected electron density based on infinite-order Douglas-Kroll-Hess method”, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 37 (2017).
- [2] M. Nakano, T. Yoshikawa, S. Hirata, J. Seino, and H. Nakai, “Computerized implementation of higher-order electron-correlation methods and their linear-scaling divide-and-conquer extensions”, *J. Comput. Chem.* **38**, 2520 (2017).
- [3] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Iwabata, and H. Nakai, “Semi-local machine-learned kinetic energy density functional with third-order gradients of electron density”, *J. Chem. Phys.* **148**, 241705 (2018).
- [4] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, “Gauge-origin independent formalism of two-component relativistic framework based on unitary transformation in nuclear magnetic shielding constant”, *J. Chem. Phys.* **148**, 114109 (2018).
- [5] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, “Derivative of electron repulsion integral using accompanying coordinate expansion and transferred recurrence relation method for long contraction and high angular momentum”, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.

### 4.2 総説・著書

- [1] 清野 淳司, 中井 浩巳, 「インフォマティクスとの融合による理論化学研究」, *化学工業*, **70**, 53 (2018).

### 4.3 招待講演

- [1] J. Seino, M. Hayami, Y. Nakajima, M. Nakano, Y. Iwabata, T. Yoshikawa, T. Oyama, K. Hiraga, H. Nakai, “RAQET: Large-Scale Two-Component Relativistic Quantum Chemistry Program Package”, International Symposium “Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory”, Tokyo Metropolitan University, 2017/12/8.
- [2] 清野 淳司, 「次世代相対論的量子化学プログラム RAQET の紹介と理論化学研究の情報学との融合」, 新化学技術推進協会 先端科学・材料技術部会・コンピュータケミストリ分科会 次世代 CCWG 講演会, 新化学技術推進協会会議室, 2018/3/2.

### 4.4 受賞・表彰

- [1] 第 11 回分子科学討論会 2017 分子科学会優秀講演賞, 大山 拓郎 (M2) : 共同発表者.
- [2] 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 優秀ポスター発表賞, 影山 椋 (M1) : 共同発表者.

### 4.5 学会発表

- [1] 影山 椋, 藤波 美起登, 清野 淳司, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 「インフォマティクスを用いた運動エネルギー汎関数の開発」, 第 20 回理論化学討論会, 京都大学, 2017/5/16, ポスター.
- [2] 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 影山 椋, 中井 浩巳, 「インフォマティクスを用いた交換相関汎関数の開発」, 第 20 回理論化学討論会, 京都大学, 2017/5/17, ポスター.

- [3] 速水 雅生, 清野 淳司, 中井 浩巳, 「ユニタリー変換を用いた二成分相対論法におけるゲージ原点非依存な核磁気遮蔽定数計算手法の開発」, 第 20 回理論化学討論会, 京都大学, 2017/5/17, ポスター.
- [4] Q. Wang, Y. Iwabata, J. Seino, H. Nakai, Y. Shoji, T. Fukushima, “Room-Temperature Phosphorescence in Heavy-Metal-Free Molecules”, 第 20 回理論化学討論会, 京都大学, 2017/5/17, ポスター.
- [5] 影山 椋, 藤波 美起登, 清野 淳司, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 「軌道非依存密度汎関数理論のための運動エネルギー汎関数の開発: 機械学習によるアプローチ」, 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会, 東京工業大学, 2017/6/8, ポスター.
- [6] Q. Wang, Y. Iwabata, J. Seino, H. Nakai, Y. Shoji, and T. Fukushima, “Theoretical Investigations on Room-Temperature Phosphorescence of Arylboronic Esters”, 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会, 東京工業大学, 2017/6/9, ポスター.
- [7] 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 影山 椋, 中井 浩巳, 「インフォマティクスの交換相関汎関数開発への応用」, 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会, 東京工業大学, 2017/6/9, ポスター.
- [8] Y. Iwabata, T. Oyama, K. Hiraga, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, “Two-component relativistic density functional theory based on infinite-order Douglas-Kroll-Hess method”, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), Germany, 2017/8/28, Poster.
- [9] Q. Wang, Y. Iwabata, J. Seino, Y. Shoji, T. Fukushima, H. Nakai, “Phosphorescent mechanism of arylboronic esters at room temperature”, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), Germany, 2017/8/28, Poster.
- [10] M. Fujinami, J. Seino, H. Nakai, “Reaction-prediction scheme based on quantum chemical information and machine learning”, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), Germany, 2017/8/28, Poster.
- [11] 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 中井 浩巳, 「ABC アルゴリズムを用いた密度汎関数理論におけるパラメータ最適化」, 第 13 回進化計算学会研究会, 立命館大学, 2017/9/1, ポスター.
- [12] 長門 澄香, 清野 淳司, 中井 浩巳, 「人工蜂コロニーアルゴリズムを用いたアミン - CO<sub>2</sub> 吸収反応に関する化学種濃度の予測」, 第 13 回進化計算学会研究会, 立命館大学, 2017/9/2, ポスター.
- [13] 大山 拓郎, 速水 雅生, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 中井 浩巳, 「局所ユニタリー変換を用いた効率的な 2 成分相対論的密度汎関数理論の開発」, 第 11 回分子科学討論会, 東北大学, 2017/9/15, 口頭.
- [14] 長門 澄香, 清野 淳司, 佐藤 裕, 中井 浩巳, 「群知能を用いたアミン-CO<sub>2</sub> 系吸収反応に対する反応シミュレータの開発」, 第 11 回分子科学討論会, 東北大学, 2017/9/15, ポスター.
- [15] 影山 椋, 藤波 美起登, 清野 淳司, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 「Orbital-free 密度汎関数理論のための機械学習を用いた運動エネルギー汎関数の開発」, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, タワーホール船堀, 2017/10/17, ポスター.
- [16] 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 中井 浩巳, 「インフォマティクスによる交換相関

- 汎関数の開発」, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, タワーホール船堀, 2017/10/17, ポスター.
- [17] 長門 澄香, 清野 淳司, 佐藤 裕, 中井 浩巳, 「群知能によるアミン-CO<sub>2</sub> 吸収反応シミュレータの開発と熱力学量の算出」, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, タワーホール船堀, 2017/10/19, ポスター.
- [18] M. Fujinami, J. Seino, H. Nakai, “Chemical Reaction Prediction and Analysis Based on Informatics with Quantum Chemical Descriptors”, International Symposium “Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory”, Tokyo Metropolitan University, 2017/12/9, Poster.
- [19] R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Iwabata, J. Seino, H. Nakai, “Semi-local machine learned kinetic energy functional for orbital-free DFT”, International Symposium “Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory”, Tokyo Metropolitan University, 2017/12/9, Poster.
- [20] T. Oyama, M. Hayami, Y. Iwabata, J. Seino, H. Nakai, “Two-Component Relativistic Density Functional Theory with Picture-Change Corrected Electron Density”, International Symposium “Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory”, Tokyo Metropolitan University, 2017/12/9, Poster.
- [21] M. Fujinami, J. Seino, H. Nakai, “Machine Learned Reaction-Prediction System Based on Quantum Chemical Descriptors”, The Eighth Asia Pacific Conference in Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC8), India, 2017/12/15, Poster.
- [22] T. Oyama, M. Hayami, Y. Iwabata, J. Seino, H. Nakai, “Picture Change Correction for Two-component Relativistic Density Functional Theory”, The Eighth Asia Pacific Conference in Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC8), India, 2017/12/16, Poster.

#### 4.6 学会および社会的活動

- [1] 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会, 座長.

#### 4.7 外部資金

- [1] 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (さきがけ) 『理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築』 “量子化学と情報学との融合による次世代密度汎関数理論と均一系触媒における反応予測システムの開発”, (研究代表, 平成 29-32 年度).

### 5. 研究活動の課題と展望

本研究では、相対論的量子化学における最新の理論・手法が実装された RAQET プログラムを用いて、大学/企業問わず様々な研究者が研究を進めることができるように、今後も引き続きプログラムの機能拡充を行う。また機械学習を用いた運動エネルギー汎関数において、化学結合や分子物性を記述できる手法とするためには、記述子のさらなる拡張などが不可欠である。次年度では実用的な量子化学計算を実現できる精度 (1 kcal/mol 程度の誤差) の手法とすることを目標として、研究を進める。