

相対論的量子化学の社会実装に向けた RAQET プログラムの拡張と応用

研究代表者 五十幡 康弘
(理工学術院総合研究所 次席研究員)

1. 研究課題

量子化学計算において相対論効果は非相対論的量子化学に対するアドホックな補正として扱われることが多く、計算精度および汎用性を低下させる要因となっていた。理工学術院総合研究所におけるプロジェクト研究「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」では、高精度かつ汎用的な相対論的量子化学の計算プログラム「RAQET」が開発されてきた。RAQETでは、Dirac 方程式における電子と陽電子の混合状態からユニタリー変換を通して電子状態のみを抽出することで、相対論効果を高精度かつ効率的に取り込んだ計算が可能である。しかし、これまでの RAQET の利用は、新たな理論の開発におけるプログラム実装やその精度の検証が中心であり、社会実装の段階とはギャップがあった。

本研究では、RAQET プログラムの拡張と応用を通して相対論的量子化学の社会実装を目指す。量子化学のアカデミアにおける研究から企業における応用までの流れは、1. 量子化学の理論およびプログラム開発、2. 応用計算による物質の反応性、物性、機能の解明と設計指針の確立、3. 新規機能性材料、高性能触媒などの設計とスクリーニングの三段階で考えることができる。本研究で RAQET プログラムに関してこの流れを実証することで、企業の研究開発における相対論的量子化学の有用性を示し、社会実装につなげる。

2. 主な研究成果

2018 年度は、相対論的量子化学の理論およびプログラム開発、相対論的量子化学計算による反応性の起源の解明に関して取り組んだ。本報告書では、前者に関する成果として RAQET プログラムの公開に関する取り組み、機械学習型電子相関モデルの開発について記述する。なお、その他の研究成果は「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」の報告書に記載した。

2.1 RAQET プログラムの公開に関する取り組み

2017 年度までに RAQET プログラムの開発を行い、物質科学シミュレーションソフトウェアのポータルサイト「MateriApps」に情報を登録することでプログラムを公開した。使用にあたっては開発者に直接連絡する必要があった。2018 年度は、RAQET プログラムのホームページ (<http://www.chem.waseda.ac.jp/raqet/>) を作成し、登録フォームに必要事項を入力することでプログラムを入手できるようにした。ホームページからの登録ではシリアル版のバイナリを配布することとし、64 ビット Linux 向けにインストール用パッケージを作成した。ライセンス規約および入力ファイルのマニュアルを整備し、インストール用パッケージと合わせて配布するとともに、ホームページからも参照できるようにした。また、前年度に投稿した RAQET プログラムの解説論文が Journal of Computational Chemistry 誌の Software News and Updates に掲載され[学術論文(2)]、当該論文誌の Front Cover Image に採用された。

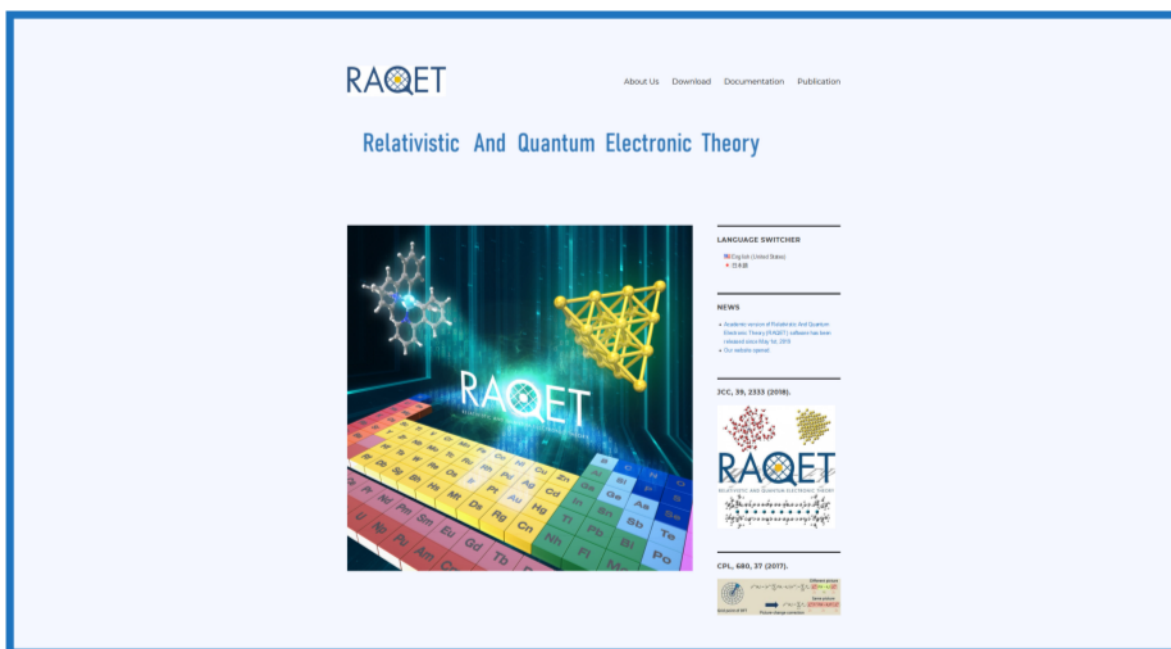


図 1. RAQET プログラムのホームページ.

2.2 機械学習型電子相関モデルの開発

相対論的量子化学計算を高精度に行うには、内殻電子をあらわに扱った全電子計算を適切な相対論的ハミルトニアンを用いて実行し、さらに全電子に対して電子相関を高精度に取り扱う必要がある。波動関数理論では考慮する励起配置を増やすことで電子相関の精度を系統的に改善できるが、内殻電子を含めた相関エネルギーの計算は多大な計算コストを要する。相関エネルギーが仮想軌道に依存するため、基底関数依存性が大きいことも問題となる。密度汎関数理論（DFT）は比較的低い計算コストで電子相関を扱えるが、計算精度は交換相関汎関数の近似に依存し、様々な近似汎関数が提案されているが系統的な精度の向上は困難である。

本研究では、近年様々な分野で注目されている機械学習に注目し、高精度な波動関数理論の計算結果を再現する電子相関モデルを開発した。グリッドエネルギー密度解析を結合クラスター理論の一つである CCSD(T)法に拡張することで相関エネルギー密度を定義し、その基底関数極限を機械学習の目的変数とした。記述子として電子密度、密度勾配、運動エネルギー密度に加えて Hartree-Fock 交換エネルギー密度、非整数占有数に基づく電子密度を採用した。C, N, O, H 原子からなる 15 種の分子における 31,771 点のグリッド点から記述子と目的変数を収集し、ニューラルネットワークにより電子相関モデルを構築した。これらの原子を含む 12 の化学反応について反応エネルギーを計算した。比較対象として DFT 計算を 73 種類の交換相関汎関数を用いて行い、CCSD(T)法の完全基底極限からの平均絶対誤差（MAD）が小さい 5 種類を表 1 に示した。本研究で開発した ML5 モデルは反応エネルギーを DFT 計算より高い精度で再現した。このモデルを全元素に拡張することで、高精度相対論的量子化学計算の効率化が期待される。

表 1. 12 種類の化学反応に対する反応エネルギーの MAD および平均絶対誤差（MaxAD）。数値の単位は kcal/mol。CCSD(T)法における完全基底極限の値を参照値とした。

	MAD	MaxAD
ML5	0.892	1.729
M06-2X	1.423	5.588
PW6B95	1.585	4.678
X3LYP	1.608	3.688
MN15	1.614	6.052
M06	1.637	4.291

3. 共同研究者

清野 淳司（理工学術院・理工学術院総合研究所・理工総研が募集する次席研究員）

吉川 武司（理工学術院・化学・生命化学科・講師）

Toni Maier（日本学術振興会（JSPS）・外国人特別研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

- (1) “Quantum chemical approach for positron annihilation spectra of atoms and molecules beyond plane-wave approximation”, Y. Ikabata, R. Aiba, T. Iwanade, H. Nishizawa, F. Wang, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 184110 (2018). (DOI: 10.1063/1.5019805)
- (2) “RAQET: Large-scale two-component relativistic quantum chemistry program package”, M. Hayami, J. Seino, Y. Nakajima, M. Nakano, Y. Ikabata, T. Yoshikawa, T. Oyama, K. Hiraga, S. Hirata, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **39**, 2333-2344 (2018). (DOI: 10.1002/jcc.25364)
- (3) “Unveiling Controlling Factors of the S_0/S_1 Minimum Energy Conical Intersection: A Theoretical Study”, H. Nakai, M. Inamori, Y. Ikabata, Q. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 8905-8910 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jpca.8b07864)
- (4) “Extension and acceleration of relativistic density functional theory based on transformed density operator”, Y. Ikabata, T. Oyama, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **150**, 164104 (2019). (DOI: 10.1063/1.5090523)

4.2 総説・著書

- (1) “ポテンシャルエネルギー曲面の交差構造に関する理論的研究 (Theoretical study on the intersection structures between potential energy surfaces)”, 稲森 真由, 五十幡 康弘, 王 祺, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (3), 124-126 (2018). (DOI: 10.2477/jccj.2018- 0021)

4.3 学会発表

（国際学会 ポスター発表）

- (1) “Development of picture-change corrected relativistic density functional theory”, Y. Ikabata, T. Oyama, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, 16th International Congress of Quantum Chemistry (16-ICQC), A124, Menton (France), June 2018.
- (2) “Orbital-free density functional theory with semi-local machine-learned kinetic energy density functional”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, H. Nakai, PRESTO International Symposium on Materials Informatics, Tokyo (Japan), February 2019.

（国内学会 口頭発表）

- (1) “2成分 picture change 補正相対論的密度汎関数理論の開発”, 五十幡 康弘, 大山 拓郎, 速水 雅生, 清野 淳司, 中井 浩巳, 第 21 回理論化学討論会, 2L10, 岡崎, 2018 年 5 月.
- (2) “機械学習を用いた Orbital-free 密度汎関数理論計算手法の開発”, 影山 棕, 清野 淳司, 藤波 美起登, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 第 41 回ケモインフォマティクス討論会, 2C11, 熊本, 2018 年 10 月.
- (3) “イリジウム触媒によるベンズアニリド類の位置選択的かつエナンチオ選択的 C-H 共役付加 ならびに反応機構解析”, 栗田 久樹, 高島 千波, 五十幡 康弘, 高野 秀明, Kyalo Stephen Kanyiva,

中井 浩巳, 柴田 高範, 日本化学会第 99 春季年会, 1H4-42, 神戸, 2019 年 3 月.

- (4) “機械学習を用いた post-Hartree-Fock 電子相関モデルの開発”, 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 影山 棕, 吉川 武司, 中井 浩巳, 日本化学会第 98 春季年会, 1D6-46, 神戸, 2019 年 3 月.
- (5) “ジアザジボレチジン-シクロブタジエン BN アナログの分子・電子構造と励起状態特性”, 庄子 良晃, Ryzhii Ivan, 五十幡 康弘, 王 祺, 中井 浩巳, 生駒 忠昭, 福島 孝典, 日本化学会第 99 春季年会, 3H1-49, 神戸, 2019 年 3 月.
- (6) “イリジウム触媒を用いたベンズアニリド類の C-H 結合活性化反応における相対論効果の解析”, 高島 千波, 五十幡 康弘, 栗田 久樹, 高野 秀明, 柴田 高範, 中井 浩巳, 日本化学会第 99 春季年会, 4D6-02, 神戸, 2019 年 3 月.

(国内学会 ポスター発表)

- (1) “Local Hybrid Functionals within the Infinite-Order Douglas-Kroll-Hess Method”, T. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, 第 21 回理論化学討論会, P24, 岡崎, 2018 年 5 月.
- (2) “円錐交差構造における電子状態に関する理論的研究”, 稲森 真由, 五十幡 康弘, 王 祺, 中井 浩巳, 第 21 回理論化学討論会, P26, 岡崎, 2018 年 5 月.
- (3) “機械学習による半局所運動エネルギー密度汎関数の開発: 計算精度の記述子依存性”, 清野 淳司, 影山 棕, 藤波 美起登, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 第 21 回理論化学討論会, P28, 岡崎, 2018 年 5 月.
- (4) “機械学習による電子密度最適化のための運動ポテンシャル汎関数の開発”, 影山 棕, 清野 淳司, 藤波 美起登, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, 第 12 回分子科学討論会, 2P119, 福岡, 2018 年 9 月.
- (5) “機械学習を用いた交換相関汎関数の開発”, 棚嶋 拓朗, 五十幡 康弘, 清野 淳司, 影山 棕, 藤波 美起登, 中井 浩巳, 第 12 回分子科学討論会, 4P125, 福岡, 2018 年 9 月.
- (6) “Post-Hartree-Fock 相関エネルギー密度の機械学習による相関エネルギー計算手法の開発”, 五十幡 康弘, 棚嶋 拓朗, 清野 淳司, 影山 棕, 藤波 美起登, 中井 浩巳, ポスト「京」第 5 回公開シンポジウム, C11, 札幌, 2018 年 12 月.
- (7) “インフォマティクスを利用した軌道非依存密度汎関数理論計算手法の開発”, 清野 淳司, 影山 棕, 藤波 美起登, 五十幡 康弘, 中井 浩巳, ポスト「京」第 5 回公開シンポジウム, C14, 札幌, 2018 年 12 月.
- (8) “円錐交差構造における電子状態的な支配因子の探索”, 稲森 真由, 五十幡 康弘, 王 祺, 中井 浩巳, ポスト「京」第 5 回公開シンポジウム, C16, 札幌, 2018 年 12 月.

4.4 外部資金

- (1) 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 若手研究, 「インフォマティクスを用いたユニバーサル交換相関汎関数の構築」(研究代表, 2019-2021 年度).

5. 研究活動の課題と展望

2019 年度も引き続き相対論的量子化学の理論および RAQET プログラムの開発を進める. プログラム全体について並列化に関して整備を行い, OpenMP によるノード内並列版の公開を目指す. スピン依存相対論的時間依存 DFT など, 現在の公開版に含まれていない機能に関しても次期バージョンでの公開に向けて整備を行う. 振動数計算や溶媒効果など, 量子化学計算プログラムにおける汎用的な機能への対応も重要である.