

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

本奨励研究に関して 2019 年度に行った取り組みのうち、相対論的密度汎関数理論 (DFT) における運動エネルギー密度に対する補正法の開発、凍結内殻近似に基づく機械学習型電子相関モデルの開発、RAQET プログラムの公開に関する取り組みについて記述する。なお、相対論的量子化学に関する応用計算については理工総研プロジェクト研究「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」の報告書に記載した。

2.1 相対論的密度汎関数理論における運動エネルギー密度に対する補正法の開発

DFT における交換相関汎関数の一種であるメタ一般化勾配近似 (meta-GGA) 汎関数や局所混成汎関数には、von Weizsäcker 運動エネルギー汎関数によるエネルギー密度と Kohn-Sham 運動エネルギー密度の比 t が含まれている。非相対論的量子化学では、 t は分子軌道が 1 つの系では常に 1 となる。この性質は、運動エネルギー密度が満たすべき拘束条件と言える。1s 軌道が支配的な原子核近傍および原子核から遠く離れた Rydberg 領域は単一軌道に近い。ゆえに、 t を用いると自己相互作用が顕著となる 1s 軌道の領域や Rydberg 領域を、価電子などの領域と区別して記述できる。一方、相対論的量子化学計算では、相対論効果が大きい 1s 軌道の領域で t が 1 とならないことが問題となる。

本研究では、相対論的な運動エネルギー密度を Cauchy-Schwarz 不等式に基づいて拘束条件を満たすよう補正することで、この問題を解決した[学術論文(4)]。補正する運動エネルギー密度は、前

年度までに開発した無限次 2 成分法に基づき picture-change 補正を行った運動エネルギー密度である。この運動エネルギー密度と補正法を、本プロジェクト研究で開発してきた相対論的量子化学計算プログラム RAQET に実装した。

図 1 は Rn 原子における t の値を、原子核からの距離の関数として示したものである。黒線は非相対論的 DFT の場合であり、 10^{-2} bohr 以内の領域では 1s 軌道が支配的となり、 t は 1 に近い。相対論計算で補正を行わない場合 ($\tau_c = 0$, 赤線と黄緑色の線が対応), 1 から大きく外れた挙動を示す。相対論的な運動エネルギー密度 τ^{rel} に補正 τ_c を加えることで、非相対論とほぼ同じ結果まで改善した。

本研究では、運動エネルギーに対する補正の有用性に加えて補正項の物理的な意味も明らかとなった。本研究で提案された補正法は、非相対論的な枠組みで開発された交換相関汎関数を相対論的 DFT 計算で使用する時のみならず、相対論的な汎関数を開発する際にも役立つと期待される。

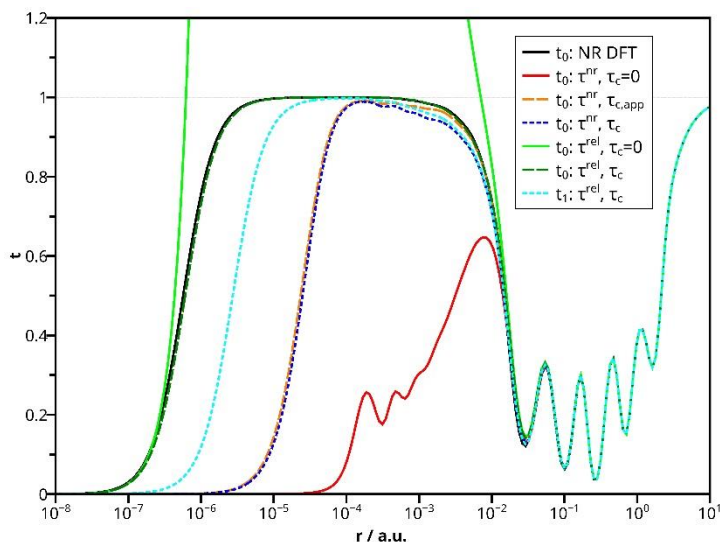


図 1. Rn 原子における von Weizsäcker 運動エネルギー密度と Kohn-Sham 運動エネルギー密度の比 t . 横軸は原子核からの距離を対数スケールで示している。 τ^{nr} , τ^{rel} , τ_c は、それぞれ非相対論的運動エネルギー密度、相対論的運動エネルギー密度、運動エネルギー密度に対する補正を意味する。

2.2 凍結内殻近似に基づく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。凍結内殻近似は、相関エネルギーの計算において内殻軌道を見捨てる近似である。化学物性を主に支配するのは価電子軌道であることから、計算精度を維持しつつ計算コストが大幅に削減される。

研究代表者は、2018 年度より機械学習型電子相関 (ML-EC) モデルの開発に取り組んでいる。これは、低い計算コストで得られる記述子と、高精度な理論を用いて計算した電子相関エネルギー密度との関係を、機械学習を用いて学習したモデルである。2019 年度は、ML-EC モデルに凍結内殻近似を適用した。これにより、機械学習の目的変数である CCSD(T)法の完全基底関数極限における相関エネルギー密度の計算時間を大幅に削減することに成功した。特に、内殻軌道の数が多い第 3 周期や第 4 周期の元素を含む分子において、計算コストの減少は顕著であった。

従来学習対象としていた分子に加え、F, S, Cl を含む分子を学習対象として ML-EC モデルを構築した。機械学習の手法としてニューラルネットワークを用いた。構築した ML-EC モデルを用いて 15 種類の化学反応について反応エネルギーを計算した。反応エネルギーの CCSD(T)/CBS レベルの参照値からの差を図 2 に示す。比較対象として、電子相関理論の一つである MP2 法の CBS 極限 (MP2/CBS), B3LYP 汎関数と cc-pCVQZ 基底関数を用いた DFT 計算 (B3LYP/cc-pCVQZ) の結果も示す。反応エネルギーの平均絶対偏差は、MP2/CBS は 1.94 kcal/mol, B3LYP/cc-pCVQZ は 2.21

kcal/mol, ML-EC モデルは 1.61 kcal/mol であった. このように, 凍結内殻近似を適用して構築した ML-EC モデルは反応エネルギーを高い精度で再現した. このモデルの対象元素や対象系を拡張することで, さらに多くの分子についての高精度かつ効率的な計算が可能になると期待される.

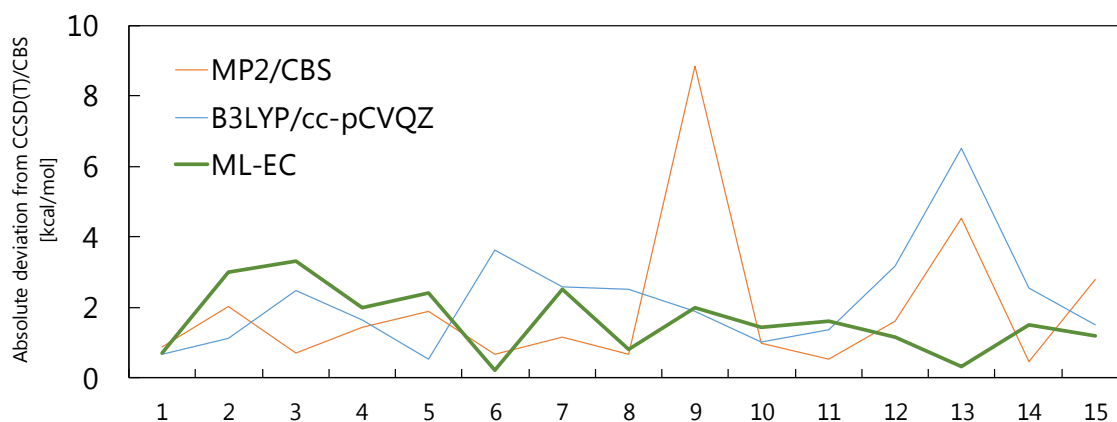


図 2. 反応エネルギーの参照値 (CCSD(T)/CBS レベル) からの絶対偏差.

2.3 RAQET プログラムの公開に関する取り組み

RAQET プログラムを 2019 年 5 月 1 日 (令和元年初日) からアカデミア向けに公開した. ホームページ (<http://www.chem.waseda.ac.jp/raqet>) から登録フォームにアクセスし, 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. 64 ビット Linux OS 向けにシリアル版のバイナリを配布することとし, 高度情報科学技術研究機構の支援を受けて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, 相対論的量子化学の概要, プログラムの入手方法や実行準備, 入出力について解説した日本語の論文を出版し[総説・著書(2)], ユーザーが情報を入手しやすくなるよう努めた.

3. 共同研究者

中井 浩巳 (理工学術院・先進理工学部・化学・生命化学科・教授)

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・理工学術院総合研究所・次席研究員)

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) “Machine-learned electron correlation model based on correlation energy density at complete basis set limit”, T. Nuddejima, Y. Ikabata, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **151**, 024104 (2019). (DOI: 10.1063/1.5100165)
- (2) “Efficient Semi-Numerical Implementation of Relativistic Exact Exchange within the Infinite-Order Two-Component Method using a modified Chain-of-Spheres Method”, T. M. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 4745–4763 (2019). (DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00228)
- (3) “Semi-local machine-learned kinetic energy density functional demonstrating smooth potential energy curves”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **734**, 136732

(2019). (DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136732)

- (4) “Restoring the iso-orbital limit of the kinetic energy density in relativistic density functional theory”, T. M. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **151**, 174114 (2019). (DOI: 10.1063/1.5125634)
- (5) “Orbital-free density functional theory calculation applying semi-local machine-learned kinetic energy density functional and kinetic potential”, M. Fujinami, R. Kageyama, J. Seino, Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- (6) “Spin-flip approach within time-dependent density functional tight-binding method: Theory and applications”, M. Inamori, T. Yoshikawa, Y. Ikabata, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, in press.
- (7) “Unveiling controlling factors of the S_0/S_1 minimum energy conical intersection: Application to penalty function method”, M. Inamori, Y. Ikabata, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, in press.

4.2 総説・著書

- (1) “カチオン性イリジウム触媒を用いた均一系触媒反応における相対論効果 (Relativistic Effect on Homogeneous Catalytic Reaction by Cationic Iridium Catalysts)”, 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, *J. Comput. Chem. Jpn.* **18**, 136–138 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0021)
- (2) “相対論的量子化学プログラム RAQET の公開 (Release of Relativistic Quantum Chemical Calculation Program RAQET)”, 五十幡康弘, 吉川武司, 中井浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.* **18**, A6–A11 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0022)

4.3 学会発表

(国際学会 招待講演)

- (1) “Machine-Learned Correlation Model for Accurate and Efficient Computation of Correlation Energy”, Y. Ikabata, T. Nudjima, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, The 5th International Conference on Molecular Simulation (ICMS2019), In-T02-118, Seogwipo (Korea), November 2019.
(国際学会 口頭発表)
- (1) “Relativistic Local Hybrid Functionals and Their Impact on 1s Core Orbital Energies”, T. M. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, XIIIth Workshop on Modern Methods in Quantum Chemistry, Mariapfarr, Austria, March 2020.
- (2) “Machine-learned electron correlation model for accurate reproduction of correlation energy at the basis-set limit”, Y. Ikabata, T. Nudjima, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, The Nineth Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019), IC065, Sydney (Australia), October 2019.
- (3) “Orbital-free density functional theory calculation combined with semi-local machine-learned kinetic energy density functional”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, H. Nakai, 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2), Toronto (Canada), July 2019.
- (4) “Machine-Learned Electron Correlation Model in the Form of Density Functional”, Y. Ikabata, T. Nudjima, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, 18th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications, Alicante (Spain), July 2019.
- (5) “Local Hybrid Functionals for Relativistic 1s Core Orbital Shifts”, T. M. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai,

18th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications, Alicante (Spain), July 2019.

(国際学会 ポスター発表)

- (1) “Machine-Learned Kinetic Energy Functional in Isolated Systems and its Combination with Orbital-Free Density Functional Theory”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, H. Nakai, Materials Research Meeting 2019 (MRM2019), Yokohama (Japan), December 2019.
- (2) “Semi-local machine-learned kinetic energy density functional for orbital-free density functional theory”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, H. Nakai, The Ninth Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019), P119, Sydney (Australia), September 2019.
- (3) “Key factor of S_0/S_1 minimum energy conical intersection”, M. Inamori, Y. Ikabata, T. Yoshikawa, H. Nakai, The Ninth Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019), P56, Sydney (Australia), September 2019.
- (4) “Relativistic 1s Core Orbital Shifts using Local Hybrid Functionals”, T. M. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, 10th congress of the International Society of Theoretical Chemical Physics (ISTCP-X), Tromsø (Norway), July 2019.

(国内学会 口頭発表)

- (1) “Development of the machine-learned correlation model: systematic assessment on chemical properties”, Y. Ikabata, J. Seino, T. Yoshikawa, R. Fujisawa, H. Nakai, 日本化学会第 100 春季年会, 1E2-20, 野田, 2020 年 3 月.
- (2) “機械学習型電子相関モデルの開発と数値検証”, 五十幡康弘, 棚嶋拓朗, 清野淳司, 吉川武司, 藤澤遼, 中井浩巳, 第 42 回ケモインフォマティクス討論会, 1A-2, 東京, 2019 年 10 月.
- (3) “相対論的量子化学計算プログラム RAQET の公開”, 五十幡康弘, 吉川武司, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2019 年春季年会, 1O01, 東京, 2019 年 6 月.
- (4) “相関エネルギー密度の完全基底極限に基づく機械学習型電子相関モデルの開発”, 五十幡康弘, 棚嶋拓朗, 清野淳司, 吉川武司, 中井浩巳, 第 22 回理論化学討論会, 1L04, 札幌, 2019 年 5 月.

(国内学会 ポスター発表)

- (1) “凍結内殻近似に基づく機械学習型電子相関モデルの開発”, 藤澤遼, 五十幡康弘, 清野淳司, 吉川武司, 中井浩巳, 日本化学会第 100 春季年会, 2PC-163, 野田, 2020 年 3 月.
- (2) “ジアザジボレチジン誘導体の励起状態特性に関する理論的研究”, 五十幡康弘, 庄子良晃, 福島孝典, 中井浩巳, 第 13 回分子科学討論会, 4P113, 名古屋, 2019 年 9 月.
- (3) “円錐交差構造の電子状態に関する知見の探索とその応用”, 稲森真由, 五十幡康弘, 中井浩巳, 第 13 回分子科学討論会, 4P101, 名古屋, 2019 年 9 月.
- (4) “カチオン性イリジウム触媒を用いた均一系触媒反応における相対論効果”, 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, 日本コンピュータ化学会 2019 年春季年会, 1P12, 東京, 2019 年 6 月.
- (5) “機械学習型半局所的運動エネルギー汎関数に基づく orbital-free 密度汎関数理論の開発”, 清野淳司, 影山椋, 藤波美起登, 五十幡康弘, 中井浩巳, 第 22 回理論化学討論会, P59, 札幌, 2019 年 5 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, 2018-2020 年度).

5. 研究活動の課題と展望

2020 年度も引き続き, 理論と計算手法の開発, プログラムの機能拡張と公開に関する取り組みを行う. 理論と計算手法の開発については, 機械学習型電子相関モデルについて相対論の枠組みにおける定式化とモデル構築を行い, 周期表全体への拡張を目指す. 機能拡張と公開については, RAQET プログラムの公開版をバージョンアップし, 並列計算への対応や相対論的密度汎関数理論の機能拡充を目指す. また, 相対論的量子化学に関する応用計算も実施する. 相対論効果が関与する現象として遷移金属錯体を用いた触媒反応および有機化合物の光機能性に注目する. 前者については, 遷移金属錯体を用いた触媒反応における相対論の影響を計算する. 後者については, スピン-軌道相互作用の光吸収への影響, 項間交差を経由する無輻射失活, 燐光などを解析する.