

## 研究課題別評価

1 研究課題名： 相対論的分子理論プログラムの開発

2 研究者氏名： 中嶋 隆人

3 研究のねらい：

物質をナノレベルで制御することが求められる現在、新しい機能・特性の発現を目指して、科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む大規模な分子系へと拡がりをみせている。例えば、それはナノテクノロジーの基盤となるナノマテリアルであり、あるいはバイオテクノロジーを担う生体分子等であって、現代あるいは次世代の産業や科学の基盤となる物質である。科学で取り扱う物質のこのような多様化・大規模化に伴い、理論化学においても科学的に興味のある多様な系を視野に入れる必要が出てくる。この世の中に存在する物質は、100 種類程度の元素から構成されているが、そのような幅広い種類の元素を含む分子系を同じ精度でかつ高精度に取り扱える分子理論が必要となる。非相対論的方程式に基づいた従来の理論は、重原子を含む系に対しては用いることができない。相対論的方程式に基づいた相対論的分子理論が必要不可欠になってくる。本プロジェクトの目的は、相対論的分子理論を展開することで、幅広い種類の元素を含む分子系を取り扱うことのできる理論化学を構築することである。そして、周期表のあらゆる元素から構成される大規模な分子系を高精度に計算することのできる分子理論プログラムを完成させる。そのために、理論自体のブレークスルーを達成すると共に、近年のコンピュータ技術の進歩を有効に駆使する。そして、従来の理論やプログラムと比べて2桁以上の性能の向上を目指す。

4 研究成果：

当初にあげた本プロジェクトの研究計画は、(1) 大規模重原子分子系に対する相対論的分子理論の開発、(2) 高精度計算のための相対論的電子相関理論の開発、(3) 相対論的ダイナミクスの手法の開発、(4) 相対論的分子軌道法プログラムの開発・公開、の4点である。それぞれに対し、具体的成果を以下にまとめる。

### **1. 大規模重原子分子系に対する相対論的分子理論の開発**

これまでに相対論的分子理論に基づいて、幅広い種類の元素を含む分子系を取り扱うことのできる理論化学をわれわれは構築してきた。それでもなお、相対論的分子理論により重原子分子系を高精度に扱うのは、数原子分子系に限られる。そこで、本プロジェクトでは、扱える系をさらに拡張するため、重原子を含む大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発を行った。大規模分子系を取り扱うための量子化学的手法は大きくわけて2種類に分類することができる。ひとつは「領域分割法」、もうひとつは「高速計算法」とよばれる方法である。「領域分割法」は異なったレベルの理論を分子系の異なった部分に適用する方法である。代表的な方法として、ONIOM法やQM/MM法があげられる。「高速計算法」は名前が示すとおり分子系全体に対して計算コストを減らして高速計算を実現する方法である。この方法は、Linear-scaling法やOrder- $N$ 法ともよばれる。この方法では、高速で信頼性の高い計算はある仮定や近似のもとに実現される。ここでキーとなるのは、局所性や疎の性質になってくる。領域分割法と高速計算法は、全体と部分の関係にあって相互に関連していて、両者をうまく融合することで本当に大規模な分子系の計算が可能になる。以下に本プロジェクトで開発してきた大規模系相対論的分子理論をまとめる。

#### **1.1. 相対論的 Pseudospectral 法の開発**

計算コストの高い相対論的分子積分に対する高速計算法として、「相対論的Pseudospectral (PS) 法」を開発した。PS法はグリッド基底と解析的基底の混合基底を計算の基底として使用する方法である。この方法を用いると、相対論的分子積分の計算コストを大幅に減らすことが可能であり、大規模系の計算に対し、より効率的な計算が可能となる。PS法では他の大規模系に対する近似計算法では計算困難なHF交換の計算ができるので、ポストHF法やhybrid DFTに適用することができる。また、SCF計算の大部分のステップに粗いグリッドを使うことで、大幅な高速化が可能

となる。本研究ではPS法を相対論的分子理論に適用できるように定式化し、実際にそのプログラムを開発した。相対論的PS法は、相対論的分子積分のうちLarge-Large成分とSmall-Small成分間の解析的積分を共通に利用することができるので、非相対論と比べてより効率的になる。これまでのいくつかの応用計算により、相対論的PS法は従来の解析的積分を用いる方法と比べ効率的で、重原子を含む大きな分子系の計算に有効な方法となることがわかった。この研究で計算された $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 分子は4成分相対論的分子理論で計算された分子のうち世界でもっとも大きな分子である。

## 1.2. 相対論的平面波補助基底法の開発

相対論的分子積分に対する高速計算法として、「相対論的平面波補助基底法」とよぶ方法も開発した。平面波補助基底法は、Coulombポテンシャルを計算するのに際し、全電子密度を価電子様電子密度 (Smooth成分) と内殻様電子密度 (Core成分) に分割し、Core部分に対しては局在化したGauss基底で表現した電子密度を用い、振幅の増減が緩やかなSmooth部分の電子密度を平面波基底で表現する。全電子密度の分割の仕方は任意性を伴うが、われわれは誤差予測に基づく新たな方法であるAdaptive Density Partitioning Technique (ADPT)を開発した。ADPTでは、精度を失うことなく多くの電子密度を平面波で表現することができ、Core成分の割合を減らすことが可能であり、高速な積分計算が実現できる。このADPTに基づく平面波補助基底法は容易に4成分相対論的分子理論に拡張することができる。その際、相対論的な局所性を利用することで非相対論の場合よりも効率的な計算が可能になる。相対論効果はHamilton演算子の一電子項が支配的で、二電子項に対する相対論的補正の寄与は小さい。相対論効果は「局所的」であって、系を構成するそれぞれの原子核上に波動関数を局在化させる近似が効果的であることを意味している。具体的にはSmall成分の基底関数から作られる電荷密度は原子核近傍に局在化しているとしてよい。この局所性を使うとSmall成分の基底関数から作られる電荷密度の大部分はADPTによりSmooth成分として取り扱うことができる。これにより、計算時間を要するSmall成分に対するGauss基底の解析的積分の大部分が不要になり、非相対論的分子理論の手軽さで4成分相対論計算を実現することができる。これまでの計算により、ADPTによりCore成分の数を制御することで、精度を損なうことなく従来よりも2倍から5倍の高速計算が相対論的平面波補助基底法では可能になることがわかっている。また、Small成分に関してはCore成分の数をより少なくしても、精度を保ちながら高速計算が実現できることもわかっている。

## 1.3. 大規模分子系に対する相対論的電子相関法の開発

上記のふたつの方法はSCFレベルの高速計算法であるが、SCFレベルを超えて電子相関を考慮する際の高速計算法として、局在化電子相関法を開発した。従来、非相対論レベルにおいて、幾つかの効率的なMP2計算の手法が開発されているが、それらには一長一短がある。開発した電子相関計算法ではそれらの手法の長所を伸ばしつつ、短所を補うことのできる新しいタイプのMP2摂動計算法であり、「RILL-MP2法」とよんでいる。RILL-MP2法では、空間的に局在化した軌道に基づいて電子相関を考慮する。局在化軌道を用いることで、短距離力である電子対相関を効率的に見積もることができる。また、補助基底を採用することでディスクやメモリ容量の計算機資源を減らし、大規模な分子の取扱いが可能となる。これまでの計算により、RILL-MP2法は通常のMP2法と比べ大規模な分子系に対して高速な計算が実現できることが実際にもわかっている。また、どんな大きさの分子系に対しても、得られる精度は一定で、精度を落とすことなく計算が実現できる。

## 1.4. 領域分割法「SPOT法」の開発と相対論的分子理論への適用

化学的に興味のある分子は、重原子を局所的に持つようなものが多い。例えば触媒作用を示す金属錯体や生体作用に影響を与える微量金属分子である。このような分子系の場合、重原子を含む領域は相対論的な方法で高精度に取り扱って、それ以外の領域を計算負荷の小さい非相対論的な方法で取り扱うことができれば、効率的に大規模な重原子分子系の理論計算が実現できる。このような領域分割法として、「SPOT法」とよぶ方法を開発した。この方法は、局所性を使って着目する領域のみを取り扱う方法である。それ以外の領域は環境場として着目領域に影響を与える。環境場は全体系のポテンシャルから環境場中にある部分系のポテンシャルを引いたものとして定義する。得られた環境場を着目領域にSpectral表現を用いて射影することで、環境場の

効果を着目領域に考慮する。Spectral表現を用いていることがSPOT (Spectral Operation for the Total system) の名前の由来である。通常の応用では、環境領域は低レベルの計算から決定し、着目領域は高レベルの計算を行うことで高速な計算が可能となる。この方法は以下のような特徴をもつ。(1) 異なる領域間で直交性を保つようにしているので、異なる理論レベルの方法を組み合わせることができる。(2) Spectral演算子が計算できれば、異なった領域間で異なった形の基底を使用することができる。(3) 環境場の効果を次々に繰り込んでいくことが可能なので、着目領域から離れた領域の環境を少しずつupdateしていくことができる。(4) 差分的に環境場を作るので、他の類似の方法では計算できない領域間に共有結合を持つような分子系にも適用できる。この場合、着目領域の末端のダングリングボンドを原子や小分子で置き換えることで計算する。(5) (4) のような分子系を計算できる方法としてエネルギー差分法であるONIOMという方法があるが、SPOT法はONIOMと異なり、環境場による電荷分布の再構築を表現できる。また、環境場中の波動関数を得ることができるので、エネルギー以外のproperty計算もできる。

SPOT 法では (1) の特徴のため、環境領域を非相対論的に取り扱って、着目領域を相対論的に取り扱うことができる。例えば、Al (111) 表面における CO の吸着エネルギーを計算した。着目領域に対して 3 次 Douglas-Kroll 法を用いて相対論効果を考慮し、それ以外の環境領域を非相対論的に取り扱った。得られた吸着エネルギーは $-0.18\text{eV}$  で、実験値の $-0.21\text{eV}$  との対応が非常によい。環境場を考慮しない計算では $-0.40\text{eV}$  であり、環境場の影響が大きいことがわかる。

### 1.5. 効率的な相対論的近似理論の開発

Douglas-Kroll (DK) 法は、外場ポテンシャルを展開パラメータとして 4 成分 Dirac Hamilton 演算子に対し適当なユニタリ変換を繰り返し施すことによって、Dirac 波動関数の large 成分と small 成分を分離する相対論的近似理論である。2 次 DK 法は、自由粒子 Foldy-Wouthuysen 変換から得られた Hamilton 演算子に対し、ユニタリ変換を 1 度施すことにより得られ、従来から重原子分子系に適用されてきたが、この方法では高次の相対論効果を十分に考慮することができない。われわれはこの理論を拡張し、高次の相対論効果を考慮できるように高次 DK 法を開発・展開した。これまでの応用結果から、3 次 DK (DK3) 法は 2 次 DK (DK2) 法に比べ高次のエネルギーの安定化を考慮することができて、優れたパフォーマンスを示すことが示されている。この DK 変換の展開パラメータである外場ポテンシャルとしては従来、電子-核の相互作用を表す 1 電子ポテンシャルを用いてきたが、このアプローチでは電子-電子間相互作用を表現する 2 電子項に対する DK 変換の効果を取り込むことができない。そこで、多電子系の相対論的 Hamilton 演算子に対する相対論的方程式である Dirac-Hartree-Fock (DHF) 方程式及び Dirac-Kohn-Sham (DKS) 方程式が 1 電子方程式であることに着目し、これらの一体ポテンシャルに対し DK 変換を施す方法を開発した。計算により、2 電子項に対して DK3 変換を施すことで DKS の結果との一致が非常によくなることがわかってきている。また、2 電子項に対しては 1 次の DK 変換の補正で十分満足いく結果が得られるという知見も得られた。2 電子項に対する 1 次補正は容易に計算することができるので、この知見は、4 成分相対論的分子理論と比べて、2 成分相対論的分子理論により、精度を損なうことなく効率的な計算が可能であること意味していて、本研究により効率的な相対論的分子理論が完成した。

## 2. 高精度計算のための相対論的電子相関理論の開発

重原子分子系に対する高精度な計算を実現するためには、HFレベルを超えて電子相関を考慮する必要がある。以下に、本プロジェクトで開発した相対論的電子相関法を示す。

### 2.1. 相対論的密度汎関数理論の開発

相対論的な密度汎関数理論である Dirac-Kohn-Sham (DKS) 方程式を解くための基本的な定式化を行い、効率的な計算手法とプログラムの開発を行った。また、DKS 方程式に対して線形応答理論を適応した TD-RDFT 法の定式化とプログラム開発も行った。この方法では励起状態を基底状態の摂動として求めることが可能である。TD-RDFT の定式は終了しており、計算プログラムも局所密度近似の場合に関して完成している。プログラムは並列化により高速化されている。励起状態を高精度に表現するためには、局所密度近似では不十分であることがわかっており、今後は一般化勾配近似を TD-RDFT 法に取り入れていく予定である。

### 2.2. 相対論的電子相関理論のための積分変換の開発

電子相関計算の第一段階では、通常、原子軌道積分から分子軌道積分への積分変換のステップが必要となる。HF 計算に要する時間は基底関数の数の 4 乗のオーダーにスケールする一方、積分変換のステップは 5 乗のオーダーでスケールするため、計算負荷の高いステップとなる。そこで本プロジェクトでは、高速で効率のよい相対論的分子積分の積分変換のアルゴリズムとプログラムを開発した。具体的には 2 成分型ガウス spinor 基底を用いて、small 成分用の基底関数を従来の方法の約半分に減らすことで高速化を図っている。理論的には 2 成分型 spinor 基底の採用により従来の方法と比べ 4 倍の高速化が期待できる。実際にも、テスト計算から、他の相対論的プログラムに比較して今回開発した積分変換プログラムは 4 倍以上高速という結果が得られおり、以下に示す相対論的電子相関法と組み合わせることで、高速な相対論的電子相関計算が実現できるようになった。

### 2.3. 相対論的単参照電子相関法の開発

高精度な重原子分子系の計算を実現するために、相対論的単参照電子相関法の開発を行った。高次の電子相関法になるのにしたがって定式化やプログラム化が複雑になっていくが、TCE (Tensor Construction Engine) とよぶシンボル操作プログラムを用いて、定式とプログラムを自動生成することで実現した。TCE では、HF 配置に基づく単参照電子相関法のすべてを定式化・プログラム化することが可能であるので、本プロジェクトでは、相対論的配置間相互作用 (CI) 法、相対論的摂動法、相対論的クラスター展開 (CC) 法の開発を行った。TCE に基づいた DK3-CC 法により、5 種類の 3 原子水素化物の 1 重項-3 重項分裂を 0.02eV で、12 種類の 2 原子水素化物の分光学的定数を 0.002Å (結合長)、0.4% (振動数)、0.4kcal/mol (解離エネルギー) という高い精度で相対論計算が実現できることがわかった。

### 2.4. 相対論的多参照摂動法の開発

0 次の波動関数として HF 波動関数がふさわしい場合は、上記の単参照電子相関法は精度の高い結果を与えるが、いくつかのエネルギー状態が近接するような場合には、多配置波動関数を 0 次の波動関数として用いなければならない。そのような電子相関法として、相対論的多参照摂動法を開発した。この方法の特徴として、(1) 摂動法に基づいているので、計算が容易で、大きな分子系を定量的に取り扱える、(2) 化学反応を定量的に記述することが可能、(3) 開殻系や励起状態を取り扱うことが可能、(4) 分子の解離状態や不安定な分子に適用することができる、などが挙げられる。現状ではプログラムの効率化が終了していないので、適用は小さな分子に限られているが、テスト計算の結果は、単配置摂動法では得ることのできない分子の解離状態を相対論的多参照摂動法ではきれいに表現することができる。今後は、プログラムを効率化することで、大規模な重原子分子の励起状態計算に実際に適用していく予定である。

## 3. 相対論的ダイナミクスの手法の開発

理論計算から物質設計や反応制御を行うためには、自由度が大きく複雑な系の分子計算やダイナミクス研究が必要になる。そのために、ab initio 電子状態計算から原子核に働く力をエネルギー微分法により求め、古典的分子動力学シミュレーションを行う ab initio ダイナミクス法の高速アルゴリズムを完成させ、そのプログラムを開発した。この方法は解離・生成を伴う化学反応や光励起による電子励起状態が関係する動力学に応用できる。例えば、本プロジェクト中に開発した ab initio ダイナミクス法を衝突反応 ( $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ )、光解離反応 ( $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ) などの化学反応に適用してきた。相対論的分子理論である RESC 法と 3 次 Douglas-Kroll 法に対する解析的エネルギー微分法の開発も終了しており、この相対論的微分法から原子核に働く力を計算することで、相対論的分子理論に基づいた ab initio ダイナミクス計算を実現できる。現在、この相対論的 ab initio ダイナミクス法による重原子分子系の化学反応の解明を計画中である。

## 4. 相対論的分子軌道法プログラムの開発・公開

これまでに述べた理論開発とプログラム開発をひとつにすることで、相対論的分子理論のプログラム「REL4D」を完成させ公開した。このプログラムの特徴は、あらゆる元素を含む大規模分子系を同じ精度で、かつ高精度に計算できる点にあり、従来の分子軌道法プログラムにはないものである。現在、「REL4D」はわれわれの研究室が開発している分子理論のプログラムパッケージ群

である「UTChem」の一部として無償公開している。このプログラムは、<http://utchem.qcl.t.u-tokyo.ac.jp/>からダウンロードして使用することができる。

#### 5 自己評価:

本プロジェクトでは、相対論的分子理論を展開していくことで、プログラム・パッケージ「REL4D」を開発し、広く公開することを目標とした。そのうえで、当初の目標に従って十分な研究が遂行でき、多くの成果をあげることができた。特に大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発は、目標以上の成果が得られている。このプロジェクトで開発した「REL4D」プログラムは、相対論的分子理論の計算プログラムであるが、今後は非相対論や相対論といった枠組みを超えた分子理論プログラムへと育てていきたい。そして、物質科学、生命科学、情報科学の共通基盤となるソフトウェアとして、日本を代表する知的プロダクトにしていきたい。理論から実験や産業に対する知識のフィードバックを実現し、理論先導の科学を日本から世界に向けて発信していきたいと思う。

#### 6 研究総括の見解:

科学で取り扱う物質の多様化に伴い、理論化学においても化学的に興味のある多様な系を視野に入れる必要が出てきた。中嶋研究者は相対論的分子理論を展開し、周期表のあらゆる元素から構成される大規模な分子系を高精度に計算することができる分子理論プログラムの開発を行った。独創的な各種の高速計算法、領域分割法によって構成される本研究開発プログラムにより、今まで実験値のみで計算が不可能であった重原子を含む大規模分子や重原子を局所的に持つ分子などのシミュレーションが可能になった。本研究が目指した相対論的分子理論の開発は、重元素を含む分子系の理論計算に新たな道を拓くことができたと高く評価する。

#### 7 主な論文等:

##### (1) 論文

全 16 件

1. T. Nakajima and K. Hirao, "Extended Douglas-Kroll transformations applied to the relativistic many-electron Hamiltonian", *J. Chem. Phys.* **119**, 4105-4111 (2003).
2. S. Hirata, T. Yanai, W. A. de Jong, T. Nakajima and K. Hirao, "Third-order Douglas-Kroll relativistic coupled-cluster theory through connected single, double, triple, and quadruple substitutions: Applications to diatomic and triatomic hydrides" *J. Chem. Phys.* **120**, 3297-3310 (2004).
3. T. Nakajima and K. Hirao, "Pseudospectral approach to relativistic molecular theory", *J. Chem. Phys.* **121**, 3438-3445 (2004).
4. 中嶋隆人, "相対論的分子理論プログラムの開発", *化学工業*, **54**, 267-272 (2003).
5. T. Nakajima and K. Hirao, "Recent Development of Relativistic Molecular Theory", *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **136**, 965-986 (2005).

##### (2) 学会発表 (本人発表分のみ)

全 6 件

1. 中嶋隆人, 平尾公彦, "相対論的多電子 Hamilton 演算子に対する Douglas-Kroll 変換", 分子構造総合討論会, 神戸, 2002 年 10 月.
2. 中嶋隆人, 平尾公彦, "相対論的 Pseudospectral 法の開発", 分子構造総合討論会, 京都, 2003 年 9 月.
3. 中嶋隆人, 平尾公彦, "大規模分子系に対する MP2 摂動法の開発", 分子構造総合討論会, 広島, 2004 年 9 月.
4. T. Nakajima, "Large-scale Relativistic Molecular Theory", Czech-Japan symposium, Prague, Sep. 2005.

中嶋隆人, 川本圭一, 倉重佑輝, 平尾公彦, "補助基底法を用いた大規模相対論的分子理論の開発", 分子構造総合討論会, 東京, 2005 年 9 月.

(3) 招待・依頼講演

全 9 件

1. T. Nakajima, "Relativistic Molecular Theory", The 10-th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Physical Chemistry, Pohang, Korea, January, 2003.
2. 中嶋隆人, "相対論的分子理論の最近の展開", 第4回スーパーコンピュータワークショップ, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2004年3月.
3. T. Nakajima, "Quantum Chemistry towards Large-Scale Calculations", 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Okazaki, Japan, May, 2004.
4. T. Nakajima, "Relativistic Molecular Theory", 45th Sanibel Symposium, Georgia, March, 2005.
5. 中嶋隆人, "次世代分子理論の展開とその応用", 早稲田大学化学科博士学位賞授与式記念講演会, 早稲田大学, 2005年3月.