

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14436

研究課題名(和文) 解析的高次微分計算法の開発と大規模系への応用

研究課題名(英文) Development of Higher-Order Analytic Derivatives and Applications to Large Systems

研究代表者

西本 佳央(Nishimoto, Yoshio)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：20756811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の主目的は、密度汎関数強束縛(DFTB)法を用いた高次解析的微分を実装し、赤外分光スペクトル・非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションを可能にすることである。実際にこれらのシミュレーションを可能にし、さらに長距離補正を加えたLC-DFTB法と呼ばれる手法でのシミュレーションも可能にした。また、LC-DFTB法を用いた励起状態計算や、多参照摂動理論と呼ばれる高精度計算での解析的一次微分の計算を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で開発した計算手法は、これまで計算できなかった規模でのシミュレーションを可能にする。このため、従来より大きな分子に対して、実験で得られる赤外分光・非共鳴ラマンスペクトルの比較が可能となりうる。また励起状態計算は、光が関与する化学反応に関わっている。特に蛍光はデバイスのみならず生体系での応用も期待されている。本研究課題で開発した計算手法は、発光や失活機構の解明や分子デザインに役立つ可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this study is to make it possible to simulate infrared and non-resonance Raman spectra by implementing higher-order analytic derivatives for the density-functional tight-binding method. These simulations have been realized indeed, and those by the LC-DFTB method, which includes long-range corrections, have been done too. Additionally, excited state calculations using the LC-DFTB method and analytic first-order derivatives for a multireference perturbation theory have been realized.

研究分野：量子化学

キーワード：計算化学 量子化学

1. 研究開始当初の背景

近年コンピュータの進歩により、化学的問題に対する理論的考察は、ますます重要であると認識されている。この背景には、容易に高い精度を与えてくれる量子化学計算手法、特に密度汎関数理論 (DFT) の発達がある。しかし、DFT の計算対象となる分子は多くの場合、数百原子程度が限界である。これは、量子化学計算では対象とする系が大きくなるにつれて、計算コストが急激に増大するという当該分野における大きな問題のためである。現実の系に近いモデルを構築してシミュレーションを行うためには、より大規模系に適用可能な計算手法の開発が望まれている。

さて、これまで分子構造の同定には、赤外分光 (IR) スペクトルやラマンスペクトルが用いられてきた。例えば、炭素ナノ構造の歴史においては、「炭素すず」の IR スペクトルより、フラーレン (C₆₀) を同定したという経緯がある。一方、計算化学の観点からは、エネルギーの微分を計算することで、IR・ラマンスペクトルを予測する。しかし、この計算は時間がかかる。例えば上述の DFT を用いた場合、100 原子程度でも計算に数日かかることも珍しくない。その上、計算コストは系の大きさの四乗に比例する (系の大きさが 2 倍 計算コストは 16 倍) ため、大規模系の計算は非常に困難となる。概算してみると、1000 原子の計算には三ヶ月ほどかかる。

これまで研究代表者は、DFT に近似を加えた密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いて、大規模系へ適用可能な手法を開発してきた。しかし、DFTB 法は HOMO-LUMO ギャップを過小評価しやすいため、特定の炭素ナノ構造や金属クラスターのような導電体には適用できないという問題がある。そこで、軌道の電子占有数に、小数占有数 (fractional occupation number; FON) を用いることを考えた。通常は占有軌道と非占有軌道の電子占有数は、それぞれ 2 と 0 である。しかし、「電子温度」という概念と、Fermi-Dirac 分布関数を用いることで、半占有軌道 (小数による電子占有数) を表現する。これにより電子構造が収束しやすくなるという利点があることも知られている。

研究代表者は DFTB 法と FON を用いて、1000 原子以上の IR スペクトルを数日でシミュレーションすることを可能にした。しかし、非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションには課題が残っている。このシミュレーションには、分極率微分、すなわちエネルギーの三次微分の計算が必要となる。これまでの非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションでは、電場をかけて得られる勾配を用いて数値的に微分、すなわち導関数の定義式に従って計算してきた (実際は数値的二次微分) 。

しかし、コンピュータ上では機械精度の限界のために $x \rightarrow 0$ (x は電場に相当する) の極限を表現できず、非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションに誤差が生じてしまう。実際に誤差を評価してみると、図 1 に示すように、かける微少電場の強さ (F) によって得られるラマンスペクトルが大きく変わってしまう。その上、最適な F を前もって知ることができないため、どの F により正しいスペクトルを得られるかを知ることすらできない。このため実質的には大規模導電体の非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションができなかった。

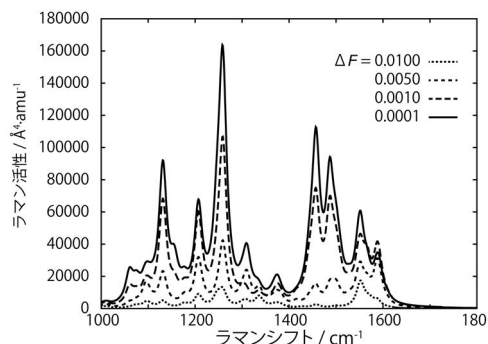


図 1 グラフェンナノリボンの非共鳴ラマンスペクトル

2. 研究の目的

そこで、本研究の目的としては、この数値誤差の問題を解決すると共に、炭素ナノ構造や金属クラスターへの応用計算を行うことで、これまででない規模でのシミュレーションを行う。

3. 研究の方法

この問題は、数値的微分を用いている限りは解決し得ない。そこで、本研究ではエネルギーの三次微分を解析的に計算する。「解析的」について少し説明させていただくと、 $f(x) = x^3 + x^2$ の微分が $f'(x) = 3x^2 + 2x$ となるように、数式を用いて導関数 $f'(x)$ を導出した後、 $f'(x)$ の x に値を代入することで、微分値を得る方法である。量子化学計算では、導関数の定義を用いた数値的微分の実装は容易だが、図 1 のように数値誤差を含みやすく、また計算時間も長くなってしまふ。その一方、解析的微分を行うことで、数値誤差のないラマンスペクトルを短時間で計算できるようになる。解析的微分を可能にした後に、炭素ナノ構造等への応用計算を行うことで、開発した手法の有用性を示すと共に、これまで計算できなかった規模でのシミュレーションを行う。すなわち、

(A) 理論開発：エネルギーの解析的三次微分の導出・実装 (プログラミング)

(B) 応用計算：炭素ナノ構造や金属クラスターへの応用

の二つの研究を実施する。さらに、大規模系での計算を可能にする。DFT 計算では、1000 原子の計算で数ヶ月程度かかると推測されるが、高速な DFTB 法と組み合わせることで、数時間での計算を目指す。

4. 研究成果

(1) 前述の通り、非共鳴ラマンスペクトルの計算にはエネルギーの三次微分が必要である。詳細は示さないが、導出の結果図2のような式となることが分かった。ここで、最初の四つの項の係数は、分子軌道が縮重する場合に分母にある軌道エネルギーの差がゼロに近くなってしまいうため、発散してしまう。しかし、これらの係数には縮重に近い条件での極限值が存在することが分かったため、縮重する状況でも有限値で計算することが可能である。後に極限值を用いずにテイラー展開を利用して計算する方法も開発している。

ここで開発した手法を用いて Ni クラスターの超分極率とグラフェナノリボンの非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションを行った。前者の計算では、電子温度と呼ばれる電子の仮想的な温度(どの程度 FON の影響が入るかのパラメータ)を変化させることで、超分極率への依存性を検討した。電子温度が無限大となる極限で、超分極率がゼロに漸近することが分かった。グラフェ

ナノリボンの非共鳴ラマンスペクトルでは、まず実装(プログラム)した解析的微分の精度を検証した(図3)。ここでは、比較としていくつかの微小電場を用いて数値微分によりスペクトルを得て、その差をプロットしている。結果的には、 $F = 10^{-6}$ を採用したときに解析的微分との差が最小となった。プログラムのデフォルトでは $F = 10^{-2}$ を採用しているが、これでは正しいスペクトルを得ることができないもわかった。

そして、グラフェナノリボンの長さを変化させた際の非共鳴ラマンスペクトルの依存性は図4のようになった。ここで最大の計算は 1012 原子の系であり、DFT 計算だと数週間から数ヶ月程度の計算時間が必要と予測されるが、本研究で用いた DFTB 法では 24 の CPU コアを用いて 7.5 時間程度で計算ができた。多くのピークはサイズ依存性が少ないが、低振動領域においてサイズ依存性が目立つ結果となった。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 E}{\partial a \partial F \partial G} = & -4 \sum_{ijk} \frac{f_i(\varepsilon_j - \varepsilon_k) + f_j(\varepsilon_k - \varepsilon_i) + f_k(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)(\varepsilon_j - \varepsilon_k)(\varepsilon_k - \varepsilon_i)} F_{ij}^a F_{jk}^F F_{ki}^G \\ & + 4 \sum_{ijk} \frac{f_i \varepsilon_i (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + f_j \varepsilon_j (\varepsilon_k - \varepsilon_i) + f_k \varepsilon_k (\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)(\varepsilon_j - \varepsilon_k)(\varepsilon_k - \varepsilon_i)} S_{ij}^a F_{jk}^F F_{ki}^G \\ & - 2 \sum_{ij} \frac{f_i^{(1)} - f_j^{(1)}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial a} F_{ij}^F F_{ij}^G + \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} F_{ij}^G F_{ij}^a + \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} F_{ij}^a F_{ij}^F \right) \\ & + 2 \sum_{ij} \frac{f_i^{(1)} \varepsilon_i - f_j^{(1)} \varepsilon_j}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} F_{ij}^G S_{ij}^a + \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} S_{ij}^a F_{ij}^F \right) \\ & + 2 \sum_i f_i^{(2)} \left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial a} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} F_{ii}^G + \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} F_{ii}^a + \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial a} F_{ii}^F \right) \\ & - 2 \sum_i f_i^{(2)} \varepsilon_i \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} S_{ii}^a - 2 \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial a} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial F} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial G} \sum_i f_i^{(2)} \\ & + \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial G} \frac{\partial I_{\mu\nu}^F}{\partial a} + \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial F} \frac{\partial I_{\mu\nu}^G}{\partial a} \right) + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial F} \frac{\partial D_{\rho\sigma}}{\partial G} \frac{\partial \hat{J}_{\mu\nu,\rho\sigma}}{\partial a} \end{aligned}$$

図2 分極率微分の解析的導出

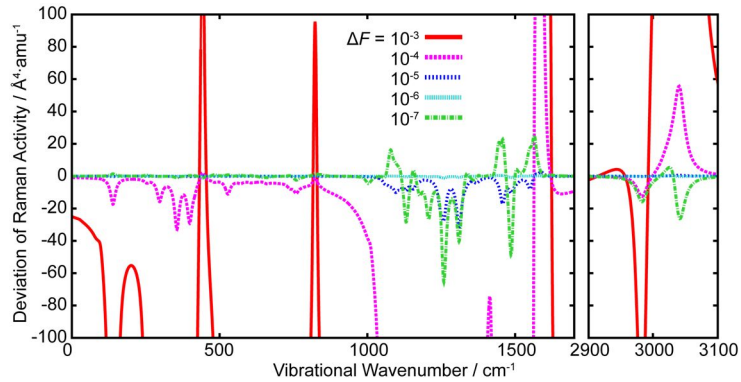


図3 解析的微分と数値的微分の比較

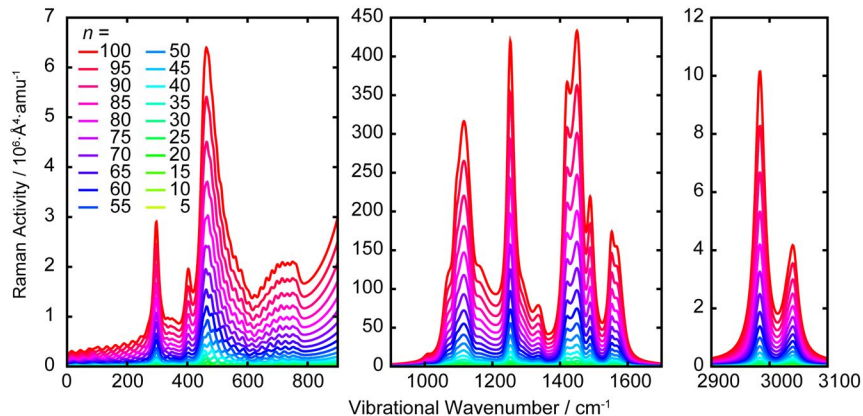


図4 グラフェナノリボンの非共鳴ラマンスペクトルのサイズ依存性

(2) 上記研究により、本研究課題はおおむね達成されたと言える。しかし、2015年に長距離補正 (long-range corrected; LC) 密度汎関数強束縛 (LC-DFTB) 法が提案された。そこで本研究課題では、LC-DFTB 法でも解析的に非共鳴ラマンスペクトルが計算できるようにすることも目標とした。

その前段階として、LC-DFTB 法を用いた励起状態計算を可能にした。これは、時間依存 (time-dependent; TD) の手法を LC-DFTB 法に適用した、TD-LC-DFTB 法と呼ばれる手法である。TD-LC-DFTB 法の導出や実装は、通常の TD-DFTB 法と似ている。しかし、通常の DFTB 法ではゼロとなっていた項を新しく計算する必要がある。従来の実装では、この項の計算に約 10 倍の計算コストが必要と言われてきたが、計算効率の良いアルゴリズムを提案し、基底状態での計算コストの増加は約 40% 程度に抑えることができた。さらに、励起状態におけるエネルギーと解析的二次微分の計算を可能にし、吸収・蛍光エネルギーのシミュレーションができるようになった。

ベンチマークセットを用いて、TD-LC-DFTB 法と CAM-B3LYP と呼ばれる汎関数を用いた DFT 計算と比較を行った。TD-LC-DFTB 法は TD-CAM-B3LYP 計算の結果に比べて吸収・蛍光エネルギーをやや過大評価することが分かった。ただし、LC-DFTB 法で採用されている range-separation parameter というパラメータをデフォルトの $\omega = 0.30$ から 0.15 に変化させることにより、図 5 に示されるように TD-CAM-B3LYP 計算と良く一致する結果を得ることができた。平均二乗誤差は 0.15 eV となった。TD-LC-DFTB 法の計算時間は TD-CAM-B3LYP 計算と比べて約 1/600 程度であることから、開発した手法は予備的な計算に有用であることが示唆される。

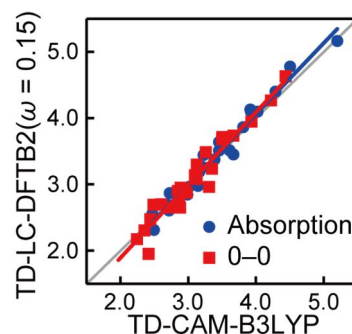


図 5 TD-LC-DFTB 法と TD-CAM-B3LYP 計算との比較

(3) さらに、LC-DFTB 法を用いての解析的二次・三次微分の計算を可能にした。LC-DFTB 法では計算すべき項が多くなるが、それ以外の導出や実装はおおむね通常の DFTB 法と同様である。これにより、LC-DFTB 法を用いての IR スペクトルや非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションが可能となった。現在は論文としてまとめて誌上発表することを検討している。

(4) 本研究課題で用いている DFTB 法は半経験的な手法であるため、特に(2)で行ったような励起状態計算に関しては、その精度に関して注意深く検討していかなければならない。そこで、ベンチマーク計算として有用と考えられる多参照摂動理論に関する研究も行った。具体的には、*N*-electron valence state second-order perturbation theory (NEVPT2) と呼ばれる手法の解析的二次微分の実装を行った。これにより、高精度で基底状態・励起状態の構造最適化が可能となった。さらに、円錐交差の同定も可能にした。

これらの実装した手法のうち、(1)は本研究終了時点における最新版の GAMESS-US (30 SEP 2019 (R2))の一部として、無料で公開されている。(2)から(4)についても、将来的には公開する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshio Nishimoto and Stephan Irle	4. 巻 -
2. 論文標題 The FMO-DFTB Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Recent advances of the fragment molecular orbital method	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshio Nishimoto	4. 巻 146
2. 論文標題 Analytic hyperpolarizability and polarizability derivative with fractional occupation numbers for large extended systems	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 84101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.4976551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshio Nishimoto and Dmitri G. Fedorov	4. 巻 148
2. 論文標題 Adaptive frozen orbital treatment for the fragment molecular orbital method combined with density-functional tight-binding	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 64115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5012935	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshio Nishimoto	4. 巻 123
2. 論文標題 Time-Dependent Long-Range-Corrected Density-Functional Tight-Binding Method Combined with the Polarizable Continuum Model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5649-5659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.9b03713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshio Nishimoto	4. 巻 151
2. 論文標題 Analytic first-order derivatives of partially contracted n-electron valence state second-order perturbation theory (PC-NEVPT2)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5115819	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshio Nishimoto	4. 巻 744
2. 論文標題 Locating conical intersections using the quasidegenerate partially and strongly contracted NEVPT2 methods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 西本 佳央、フェドロフ ドミトリ
2. 発表標題 ナノ材料への応用へ向けたフラグメント分子軌道法と密度汎関数強束縛法を用いた理論開発
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西本 佳央
2. 発表標題 時間依存密度汎関数強束縛法を用いた理論開発
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2018秋季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西本 佳央
2. 発表標題 長距離補正時間依存密度汎関数強束縛法を用いた理論開発
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本佳央
2. 発表標題 巨大拡張系への応用に向けた小数軌道占有数を用いた解析的三次微分
3. 学会等名 第20回理論化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshio Nishimoto
2. 発表標題 Analytic Hyperpolarizability and Polarizability Derivative with Fractional Occupation Numbers for Large Extended Systems
3. 学会等名 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西本 佳央
2. 発表標題 多参照摂動理論 (PC-NEVPT2) による解析的勾配の開発
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本 佳央
2. 発表標題 PC-NEVPT2による解析的微分
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshio Nishimoto
2. 発表標題 Analytic First-Order derivatives of Partially Contracted N-Electron Valence State Second-Order Perturbation Theory (PCNEVPT2)
3. 学会等名 Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考