

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810011

研究課題名(和文)大規模強相関系のブラックボックス量子化学理論の確立と応用

研究課題名(英文)Development and application of black-box quantum chemical theory for large strongly correlated systems

研究代表者

小林 正人(Kobayashi, Masato)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：40514469

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)：本研究では、大規模系計算理論である分割統治(DC)法と電子対波動関数(ジェミナル)に基づく強相関系計算法のHartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法を用いることにより、ブラックボックス、すなわち手法の名前だけで計算が可能な大規模系および強相関電子系の計算法を開発した。具体的には、エネルギー誤差を一定以内に抑えることができるアダプティブなDC法の開発、HFB法に基づくエネルギー勾配法の開発、DC法とHFB法を融合したDC-HFB法の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：The black-box computational method that enables us to perform quantum chemical calculations of large strongly correlated electronic systems was developed. The divide-and-conquer (DC) method was used to treat large systems, while the Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) method based on the electron-pair wave functions (geminals) was used to consider the strong electron correlation. In particular, we developed the adaptive DC method that controls the energy error introduced by the DC method, the HFB energy gradient method, and the DC-HFB method that combines the DC method and HFB method.

研究分野：電子状態理論

キーワード：理論化学 量子化学 静的電子相関 Hartree-Fock-Bogoliubov法 分割統治法 大規模系計算 ブラジカル 有限温度MP2法

1. 研究開始当初の背景

この 10~20 年の間に量子化学計算が実験研究者も含めた分子・物質科学コミュニティで広く用いられてきた背景には、Gaussian に代表される簡便に利用可能な計算パッケージの普及がある。特に Hartree-Fock (HF) 波動関数を出発点とする単参照波動関数理論や密度汎関数理論 (DFT) は、基底状態の物性やプロパティの多くを高精度に予測できる信頼性と、系の原子座標の他には手法の名前と基底関数のみを与えればブラックボックスで計算できる手軽さのため、幅広く受け入れられてきた。しかし計算に要する時間は最低でも系の大きさの 3 乗に比例して増加するため、大規模系を取り扱うためには何らかのトリックを使わなくてはならない。また、軌道の擬縮退に伴って生じる強相関あるいは静的電子相関といわれる効果を正しく取り込むことができない、という問題もある。

大規模系の量子化学計算を実現するため、系の大きさに対して線形の時間で計算実行を可能にするリニアスケールリングの手法が、1990 年代頃から世界的に研究されてきた。研究代表者らも、分割統治 (DC) 法というフラグメンテーション型のリニアスケールリング手法を提案してきた。しかし DC 法には、系の切断法や誤差をコントロールするバッファ領域の取り方に任意性があるため、本格的な計算の前に十分なアセスメントを行ってこれらを決めなくてはならない。定量的パラメータのみを与えて、ブラックボックスで計算を行える手法を確立することは、利用者の利便性のみならず、プログラムが一定の計算水準を担保し、また専門家が一定の基準で方法のアセスメントを行うためにも重要なことである。また、DC 法による強相関の取り扱いが行われてこなかった。

強相関を取り扱う量子化学計算手法としては、従来 CASSCF 波動関数や、それに摂動論による補正を加えた CASPT2 法、MRMP 法が用いられてきた。しかしこれらの手法を用いる際に、利用者は活性空間と呼ばれる相関軌道の選択をせねばならず、この選び方によって計算精度・計算コストは大きく変化する。計算コストの面では、最近では密度行列繰り込み群法の登場によりかなり大きな活性空間を用いる目処が立ってきたが、活性空間の選択が必要であることに変わりはない。研究代表者らは、強相関の問題を扱う手法として、電子対波動関数であるジェミナルをベースとして用いるアプローチを推進してきた。しかし、ジェミナルを変分的に決定する計算は収束が遅く、これまで適用先は小さな系に限定されていた。

2. 研究の目的

本研究では、大規模系や強相関系の計算を任意性の高いパラメータなし (= ブラックボックス) で実行できる量子化学計算理論を確立し、計算プログラムを構築することを目指

とした。大規模系計算理論については、DC 法でこれまで固定されていたバッファ領域を柔軟に変化させる方法を開発し、エネルギー誤差を制御する手法を確立することを目的とした。強相関系計算理論については、ジェミナルに基づく手法を用いるが、変分的にこれを決定するのではなく、ペア行列と呼ばれる量に縮約して見積もる Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) 法を検討した。さらに、強相関計算との関連が指摘されている有限温度の電子状態計算にも着目して、強相関系計算理論の大規模化とブラックボックス化を達成することを目指とした。

3. 研究の方法

(1) ブラックボックス DC プログラムの構築
まず、DC 法の繰り返し計算の過程で誤差の大きさを予測する手法を開発する。次にこれを利用して、計算の過程でプログラムがバッファの取り方を変化させるアダプティブな DC 計算を実現する。

(2) HFB 法に対するエネルギー勾配の導出
量子化学ではまだほとんど検討されていない HFB 計算プログラムを開発する。また、強相関系の構造最適化計算をブラックボックスで実行することを可能にするため、HFB 法に対するエネルギー勾配を導出し、小規模系の計算で検証する。

(3) 有限温度 MP2 (FT-MP2) 法の検討
有限温度の電子状態計算は、強い電子相関を有効的に記述する方法として近年注目されている。DC 法に基づく HF および DFT 計算では、形式的に有限温度の表式を用いているのでその効果が入るが、2 次の Møller-Plesset 摂動 (MP2) 理論をはじめとする動的電子相関理論には有限温度表式を用いていない。有限温度の DC-MP2 理論の構築とプログラムを開発して検討を行う。

(4) DC-HFB 法の開発

(1) のブラックボックス DC プログラムと (2) の HFB 理論を融合することにより、高次の π 共役系などをターゲットとした大規模強相関量子化学計算理論を確立する。

4. 研究成果

(1) まず、内側と外側という階層的バッファ領域を利用することによって、繰り返し計算の過程で DC 法による誤差の大きさを予測する手法を開発した。さらに、この誤差を外側バッファ領域に含まれる各原子に割り振り、これをベースとして原子単位で自動的に適切なバッファ領域を決定するアダプティブな DC 法を開発した。500 個の水分子からなるモデル系に対し、様々な初期バッファ領域を用いてアダプティブ DC 計算を行った時の最終エネルギーと計算時間を示す (表 1)。計

算時間の点では、効率の良い初期バッファ領域の取り方が存在するものの、通常法からのエネルギー誤差を $0.6 mE_h$ 以内に制御することに成功した。

表 1. アダプティブ DC 計算によるエネルギーと計算時間 (PM3 法を使用)

Initial buffer /Å		Energy / E_h	Time /s
Inner	Outer		
3.5	4.5	-5973.2312	248
4.0	5.0	-5973.2312	166
4.5	5.5	-5973.2312	144
5.0	6.0	-5973.2314	130
5.5	6.5	-5973.2316	163
6.0	7.0	-5973.2317	243
Standard PM3		-5973.2318	439

(2) HFB 法に対するエネルギー勾配を導出し、これを用いた分子の構造最適化計算を可能とした。エネルギー勾配の表式は、量子化学で標準的な HF 法のものに酷似しており、その計算時間も HF エネルギー勾配とほぼ同じであることが示された。ピラジカル性がある *trans* 型テトラメチレン分子 (図 1) の平衡構造 (EQ) とエチレン 2 分子に解離する遷移状態の構造 (TS) を、本手法などを用いて見積もった結果を表 2 に示す。HFB 法には、電子相関の強さを決めるパラメータ ζ があるので、これを適切に決定する必要があるが、簡便な HFB 法を用いた計算結果が強い相関を取り込んだ CASSCF 法の結果とよく一致することがわかった。特に TS の構造は非制限 HF (UHF) 法では 2 分子が過度に離れてしまうが、HFB 法では適切に記述することができた。現在、HFB 法のパラメータ ζ を適切に決定する方法について研究を進めている。

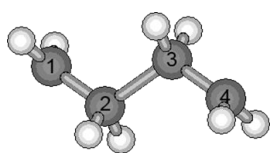


図 1. *trans*-テトラメチレンの構造

表 2. *trans*-テトラメチレンの結合長[Å]

Parameter		UHF	CAS	HFB ($\zeta=0.7$)
$R(C_1-C_2)$	EQ	1.493	1.479	1.481
	TS	1.417	1.437	1.427
$R(C_2-C_3)$	EQ	1.554	1.619	1.580
	TS	1.962	1.785	1.770

(3) 強い電子相関と関連が深い、電子状態計算における有限温度の効果について検討し、特に動的電子相関計算法である MP2 理論で進展があった。有限温度 MP2 (FT-MP2) エネルギーには従来から知られている conventional (C) 表現の他に、最近平田らによって提案された renormalized (R) 表現が存

在する。この 2 つのエネルギー表現と、研究代表者が以前 DC 法を用いて MP2 エネルギーを求めるために研究を行っていた密度行列 MP2 (DM-MP2) 法の 2 つのエネルギー表式 (S^1F および DF 表式) の間に一対一の対応関係があることを形式的・数値的に示した。ベンゼンの FT-MP2 および DM-MP2 エネルギーの温度に対する依存性を図 2 に示した。FT-MP2 エネルギーの R 表現が DM-MP2 エネルギーの DF 表式と数値的にも一致することが確認できる。また、FT-MP2 エネルギーの C 表現には発散項があるため、これに対応する S^1F 表式は高温で発散することが明らかとなった。さらに、DC 法を FT-MP2 エネルギーに対して再定式化し、エネルギー精度を改善することにも成功した。

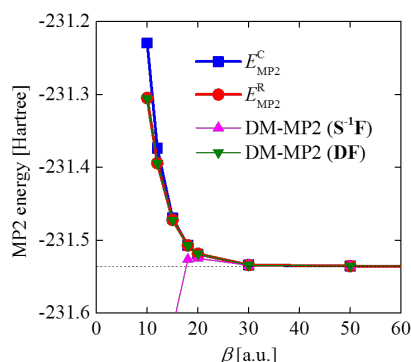


図 2. ベンゼンの FT-MP2 および DM-MP2 エネルギーの温度パラメータ β 依存性

(4) DC 法と HFB 法を融合した DC-HFB 法を開発した。DC 法と HFB 法はともに、化学ポテンシャルを用いて全電子数を保存するという特徴があるが、この特徴を用いることにより効率的な並列計算アルゴリズムが構築できることを見出し、これを実装した。本プログラムを用いて、重合度 10 のポリフェノキノジメタン (図 3 左) に対して、二面角 ϕ に関するポテンシャルエネルギー曲線を計算した (図 3 右)。HF 法では $\phi = 90^\circ$ でほぼラジカルになるため、収束しなくなるが HFB 法では正しい挙動となる。DC 法を用いた場合のエネルギー誤差のバッファサイズ依存性は、HF 法と HFB 法でほぼ変わらないことも示された。

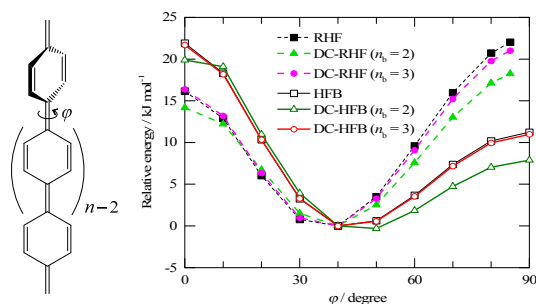


図 3. ポリフェノキノジメタン ($n=10$) の二面角 ϕ に対するポテンシャルエネルギー曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

小林正人, 黒田悠介, 秋葉欣哉, 武次徹也, SbおよびTe化合物のリガンド交換・リガンドカップリング反応メカニズム, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 査読有, Vol. 14, 2015, 199-200

DOI: 10.2477/jccj.2015-0058

M. Kobayashi, Y. Kuroda, K.-y. Akiba, T. Taketsugu, "Theoretical study on the ligand coupling reaction of hypervalent pentacoordinate antimony compounds," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 88, 2015, 1584-1590

DOI: 10.1246/bcsj.20150231

M. Kobayashi, T. Taketsugu, "Second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) theory at finite temperature: Relation with Surján's density matrix MP2 and its application to linear-scaling divide-and-conquer method," *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, Vol. 134, 2015, 107 (10 pages)

DOI: 10.1007/s00214-015-1710-y

M. Kobayashi, "Gradient of molecular Hartree-Fock-Bogoliubov energy with a linear combination of atomic orbital quasiparticle wave functions," *J. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 140, 2014, 084115 (7 pages)

DOI: 10.1063/1.4866796

T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, H. Nakai, "Novel approach to excited-state calculations of large molecules based on divide-and-conquer method: Application to photoactive yellow protein," *J. Phys. Chem. B*, 査読有, Vol. 117, 2013, 5565-5573

DOI: 10.1021/jp401819d

〔学会発表〕(計25件)

M. Kobayashi, "On the finite temperature MP2 and density matrix MP2," 2016 EMN Meeting on Computation and Theory (招待講演), 2016年10月10-14日, ラスベガス(米国)

M. Kobayashi, T. Taketsugu "Fragmentation-based approach to static electron correlation: Divide-and-conquer Hartree-Fock-Bogoliubov method," The Ninth Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, 2016年7月17-22日, グランドフォークス(米国)

藤森俊和, 小林正人, 武次徹也, "階層型パツファ領域を用いた分割統治(DC)法における誤差の自動制御," 第19回理論化学討論会, 2016年5月23日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

小林正人, "大規模系の量子化学計算と高次元データ抽出," 分子技術イニシアティブセミナー「分子技術と理論計算・デ

ータ科学」(招待講演), 2016年3月14日, 大阪大学(大阪府・豊中市)

M. Kobayashi, T. Taketsugu, "MP2 theory at finite temperature: Relation with density matrix MP2 and its application to divide-and-conquer method," The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, 2016年1月27日, 高雄(台湾)

M. Kobayashi, T. Taketsugu, "Toward large-scale quantum chemical calculations with static and dynamical electron correlations," 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月17日, ホノルル(米国)

M. Kobayashi, "Divide-and-conquer method for large-scale quantum chemical calculations," 11th Nanjing University - Hokkaido University - NIMS/MANA Joint Symposium (招待講演), 2015年10月16日, 南京(中国)

小林正人, 福田幸太郎, 中野雅由, 武次徹也, "ジェミナル理論およびHFB法を用いたピラジカル性分子の非線形光学応答計算," 第9回分子科学討論会, 2015年9月18日, 東京工業大学(東京都・目黒区)

M. Kobayashi, T. Taketsugu, "Finite-temperature MP2 and density-matrix Laplace MP2: The relation between them and their application to the divide-and-conquer method," ICQC 2015 Satellite Symposium "Novel Computational Methods for Quantitative Electronic Structure Calculations," 2015年6月18日, 理化学研究所計算科学研究機構(兵庫県・神戸市)

小林正人, 武次徹也, "有限温度MP2法と密度行列Laplace MP2法: 関連性と分割統治(DC)計算への適用," 第18回理論化学討論会, 2015年5月20日, 大阪大学(大阪府・豊中市)

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/chemistmasatokobayashi/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 正人 (KOBAYASHI MASATO)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号: 40514469

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし