

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14438

研究課題名(和文) 正確なスピン描像に基づいた縮退系の新規電子状態理論の開発と応用

研究課題名(英文) Developments and applications of novel electronic structure theories for degenerate systems with an accurate description of spin

研究代表者

土持 崇嗣 (Tsuchimochi, Takashi)

神戸大学・システム情報学研究科・講師

研究者番号：40763933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学結合の切断が伴う化学反応や、触媒として用いられる遷移金属錯体の定常状態のシミュレーションには、量子もつれによる複雑な電子の動きを取り入れる必要がある。従来のシミュレーション手法ではこれには高いコストが必要であった。本研究では電子が持つ、スピンについて満たすべき量子力学的な性質を有効に利用することで、量子もつれを低コストに取り扱う新規なアプローチを複数提案した。これらを分子の結合解離曲線やいくつかの遷移金属化合物に適用し、高コストな精密計算と同等の結果を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光を用いたエネルギー変換技術では触媒反応中心として遷移金属錯体がよく用いられる。本研究の成果として開発された手法は、今まで正確な計算が困難であったこれらの触媒反応機構の解明などに役立つことが期待される。さらにこのような計算から得られる知見によって、触媒の置換基や遷移金属元素を改良した分子設計を行い、新規な化合物を提案することでエネルギー変換効率を向上できるようになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Quantum entanglement plays a significant role in chemical reactions that involve chemical bond breakings, as well as in the electronic structures of transition metal complexes that are often found as catalysts. Reliable simulations of such systems are important but usually require high-cost computational methods.

In this study, I proposed several novel approaches that make use of the electronic spin symmetry, which is a vital property that an electronic wave function ought to possess. This turned out to allow one to describe quantum entanglement with low computational costs. The proposed methods were applied to the potential curves of several difficult molecules and transition metal complexes, and were shown to efficiently provide results of similar accuracy to high-cost conventional methods.

研究分野：量子化学

キーワード：静的電子相関 電子状態理論 スピン射影 動的電子相関 遷移金属錯体 化学結合解離

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子や固体の化学的性質は内在する電子の振る舞いによって決定される。これを記述するシュレディンガー方程式を実在系について厳密に解くことは計算量の観点から困難であるため、本質的な化学描像を捉えた適切な近似を加える必要がある。平均場近似である Hartree-Fock (HF) は最も基礎的な波動関数理論として位置づけられており、これに対して電子相関の寄与をいかに取り込むかが物質計算の課題となる。電子相関には大きく分けて二種類あり、係数の小さな多数の 2 電子励起配置による定量的な動的電子相関と、係数の大きな少数の多電子励起配置が存在することによる定性的な静的電子相関のバランスの良い記述が重要となる。結合解離過程や遷移金属化合物など静的電子相関が大きな系では、CCSD や CCSD(T)などの従来法では取り扱えない。

こうした静的電子相関へのアプローチとして、経験的・化学的推測に基づいて恣意的に活性空間を定め、この空間内でハミルトニアンを完全対角化をする CASSCF があるが、その計算コストは活性空間のサイズに対して指数関数的に増大し、動的電子相関の扱いは複雑なものとなる。こうした背景のもと、研究代表者らは波動関数対称性の破れと復元によるブラックボックスな静的電子相関記述の可能性について予備的研究を進めていた。例えば対称性の破れと復元を利用した配置間相互作用 (CI) は有機分子について大きな成功を収めていた。しかしながら CI は「大きさに関する無矛盾性」を満たしておらず、分子のサイズが大きくなるにつれ計算誤差が大きくなる。特に遷移金属化合物のような複雑な電子状態の定量的計算を目標とした場合、実際の応用に耐えうる CI よりも堅牢な手法が必要であった。また、計算の規模と計算精度は一般的に相反するファクターであるが、これらのバランスに対する様々な選択肢の拡充が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、静的電子相関の取り扱いに有効な「スピン射影 HF (SUHF)」を出発点とした動的電子相関の記述できる理論を構築することにより、従来の計算手法による制限を取り払い、遷移金属化合物の電子状態を計算可能にするよう量子化学を拡張することを目的とする。具体的には、SUHF を参照とした結合クラスター (CC) と 2 次の摂動論 (PT2) の方程式を理論的に導出し、そのアルゴリズムをコンピューターに実装する。CC では高精度な計算が可能となるが計算コストが大きくなる一方で、PT2 では CC に比べて精度は劣るが計算コストを大きく抑えた実装が可能である。さらにこれらの手法を遷移金属化合物へ適用し、その有効性を検証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 結合クラスターの導出と応用

射影演算子と励起演算子の指数関数を組み合わせる。このとき、SUHF 空間と動的電子相関を記述する相関空間を直交化させることで冗長性を取り除く。射影演算子は脱励起効果を含むため、方程式を打ち切ることが出来ない。そこで指数部をテイラー展開したものに対し、射影演算子がない場合通常の 1 電子 2 電子 CC (CCSD) を再現するように展開を打ち切ることによってこれを近似する。必要な行列要素は非直交 Wick の定理を用いて導出する。これに対する非線形方程式を解くことでエネルギーを求める。静的電子相関と動的電子相関が重要となる酸化銅錯体のモデルに適用し、高精度計算結果と比較する。さらに、水素発生触媒フェレドキシンを模した鉄硫黄錯体に対して様々なスピン状態の計算を行い、ハイゼンベルクの結合定数を求め、性能を評価する。

#### 摂動論の導出と応用

摂動論ではゼロ次のハミルトニアンの選択が重要となるため、本研究ではゼロ次のハミルトニアンとして複数提案し、精度を検討する。線形方程式を解く過程で解が発散する場合、レベルシフトの導入を検討する。また、線形方程式を大規模分散並列する。得られた 2 次のエネルギーを用いて、小分子におけるポテンシャル曲線の精度を確認し、遷移金属錯体と二原子クロムに適用することで性能を評価する。

### 4. 研究成果

結合クラスター-EACCSO に必要な行列要素は CI 行列要素の式を拡張することで容易に得られた。一方で、得られた非線形方程式を解く過程で、予期せずパラメータ  $t$  の冗長性が問題として浮き上がった。すなわち、導出された連立非線形方程式は過完備であり、これを満たすパラメータが非物理的なものも含め無限に存在することが判明した。これは多配置 CC で現れる問題と同じである。そこで、 $t$  をなす基底で作られるメトリック行列  $S$  を特異値分解し、 $t$  からゼロ空間を取り除くことで解決を図った。これは、ムーア・ペンローズの擬逆行列  $S^+$  を用いて  $\tilde{t} = SS^+t$  と得られ、これによって一意的に物理的なエネルギーを得ることに成功した。

ある程度大きな系になると、SUHF では  $S$  が巨大な疎行列となるため、これを対角化して  $S^+$  を得るのは計算コスト的にもメモリの的にも不可能である。そこで、Krylov 空間  $\{St, S^2t, \dots\}$  で  $S$  を対角化する Lanczos 法にヒントを得て、 $S^+$  を計算することなく  $\tilde{t}$  を直接近似するアルゴリズムを導出した。具体的には、非線形方程式を反復的に解く際に得られる途中の  $t$  に対して、 $\tilde{t} = \sum_{k=1} d_k S^k t$

とし係数 $d_k$ を最適化する。これにより遷移金属錯体に対しても現実的な計算が可能になった。

NiOの結合解離曲線を計算した結果を図1に示す。SUHFに正しく動的電子相関を含めたEACCSOは他の手法に比べて高精度なMRCI+Qをよく近似できていることが分かる。

また、酵素の活性中心としてよく見られる酸化銅クラスター $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ の異性化反応(図2a)に対してポテンシャルエネルギーの応用計算を行った結果を図2bに示す。EACCSOはやはり高精度計算のSC-CTSDと同様のポテンシャルエネルギーを与えることがわかった。

非直交 Wick 定理に従って自然と導出されるゼロ次ハミルトニアンを用いたEMP2と、多配置摂動論(CASPT2)と同じように、SUHFの密度行列を用いて一般化フォック演算子を構築し、これを用いてゼロ次ハミルトニアンを定義したSUPT2について導出・実装した。どちらもSUHFが作り出す(不完全)活性空間内で励起配置を考慮する必要があり、SUPT2ではこういった配置がSUHFと同じゼロ次ハミルトニアンの期待値にとることがあり(intruder states)解が発散しやすいことがわかった。そこで、intruder statesを防ぐために実数及び虚数を用いたレベルシフトを定式化し導入した。これらについて、 $\text{H}_2\text{O}$ のポテンシャルエネルギーの完全解からの誤差(NPE)を表1にまとめた。実数レベルシフトよりも虚数レベルシフトが安定であり、なおかつ精度も良好であることがわかった。

遷移金属化合物としてフェロセンとイオン錯体 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ の三重項励起エネルギーを計算した結果を表2に示す。フェロセンは静的電子相関が無視できるほど小さく、通常の摂動論MP2(1.98 eV)で実験値(1.74 eV)をうまく再現しているが、 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ について計算できない。多配置摂動論のNEVPT2は活性空間によって結果が大きく変化するが、SUPT2はどちらの化合物に対しても良い精度で参照地(実験値と高精度MRCI+Q)の結果を再現している。EMP2はフェロセンに対しては妥当な結果を与えたが、 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ に対してはMRCI+Qの結果を大きく過小評価してしまった。

$\text{Cr}_2$ 分子の解離曲線の記述は、動的電子相関と静的電子相関をバランス良く同時に扱う必要があるため、電子状態理論において最も困難な問題の一つである。図3に計算結果を示す。量子化学の「ゴールドスタンダード」であるCCSD(T)やEMP2は実験のポテンシャルを再現できないが、SUPT2は妥当な結果を与えることに成功した。これらから一般的にSUPT2の精度はEMP2よりも高く、より信頼のおける摂動論であることが明らかとなった。

表2. 三重項励起エネルギー (eV)

|        | Ferrocene  | $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ |
|--------|------------|---|
|        | ${}^3E_1'$ | ${}^3A_1$                               |
| HF     | 0.02       | —                                       |
| MP2    | 1.98       | —                                       |
| CASSCF | 0.97, 1.91 | 2.27, 1.76, 2.44                        |
| NEVPT2 | 1.88, 2.09 | 2.63, 3.40, 2.43                        |
| SUHF   | 2.03       | 3.30                                    |
| EMP2   | 1.47       | 1.25                                    |
| SUPT2  | 1.59       | 2.63                                    |
| Ref.   | 1.74       | 2.32                                    |

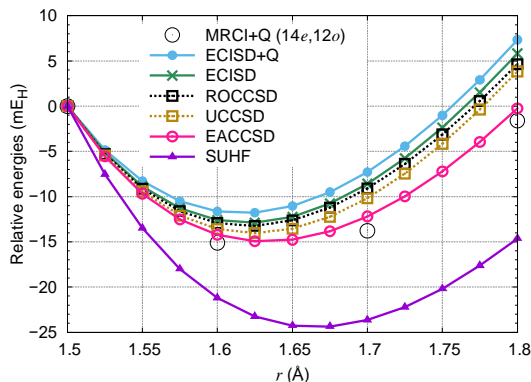


図1. NiOのポテンシャルエネルギー曲線

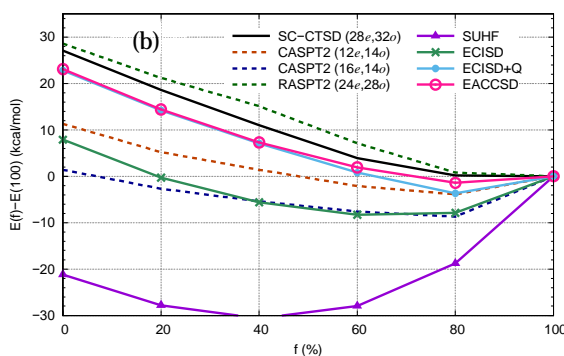
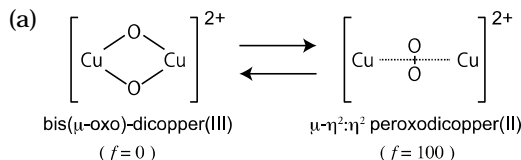


図2.  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ の異性化反応 (a)とそのポテンシャルエネルギー図 (b)

表1. 水分子のNPEのレベルシフトの値による変化 (mEh)

| Shift | Real      | Imaginary |
|-------|-----------|-----------|
| 0.1   | (diverge) | 5.2       |
| 0.2   | (diverge) | 4.6       |
| 0.3   | 5.3       | 4.2       |
| 0.4   | 5.9       | 4.1       |
| 0.5   | 6.4       | 4.2       |
| 0.6   | 7.0       | 4.3       |

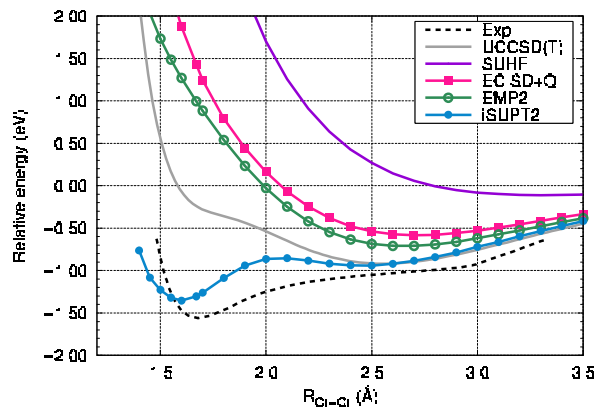


図3.  $\text{Cr}_2$ 分子のポテンシャル曲線計算

今後の展望として、開発された手法を用いたさらなる応用計算と、励起状態への拡張が挙げられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro L. Ten-no  | 4. 巻<br>149         |
| 2. 論文標題<br>Orbital-invariant spin-extended approximate coupled-cluster for multi-reference systems | 5. 発行年<br>2018年     |
| 3. 雑誌名<br>The Journal of Chemical Physics  | 6. 最初と最後の頁<br>44109 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1063/1.5036542  | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro L. Ten-no   | 4. 巻<br>40            |
| 2. 論文標題<br>Extending spin symmetry projected coupled cluster to large model spaces using an iterative null space projection technique | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Computational Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>265-278 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/jcc.25587   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro L. Ten-no                                 | 4. 巻<br>15              |
| 2. 論文標題<br>Second-order perturbation theory with spin-symmetry projected Hartree-Fock | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Chemical Theory and Computation                                  | 6. 最初と最後の頁<br>6688-6702 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.jctc.9b00897                                  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 5件/うち国際学会 6件）

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>土持崇嗣                       |
| 2. 発表標題<br>一電子励起演算子を用いた低コストな多配置多状態SCF |
| 3. 学会等名<br>第12回分子科学討論会                |
| 4. 発表年<br>2018年                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro L. Ten-no   |
| 2. 発表標題<br>Ionization potentials for multireference systems via post-PHF: Extended Koopmans' Theorem |
| 3. 学会等名<br>9th Molecular Quantum Mechanics Conference  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>土持崇嗣, 天能精一郎                           |
| 2. 発表標題<br>拡張Koopmans定理を用いた強相関係におけるイオン化ポテンシャルの計算 |
| 3. 学会等名<br>第22回理論化学討論会                           |
| 4. 発表年<br>2019年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro Ten-no  |
| 2. 発表標題<br>Towards accurate description of weak and strong correlations via spin-projection                      |
| 3. 学会等名<br>The 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi  |
| 2. 発表標題<br>Correlated electronic structure methods based on spin-projection for radical systems |
| 3. 学会等名<br>ACS 254th National Meeting, DC (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>土持崇嗣, 天能精一郎                     |
| 2. 発表標題<br>スピン対称性を復元した結合クラスター近似の導出と縮退系への適用 |
| 3. 学会等名<br>第21回理論化学討論会                     |
| 4. 発表年<br>2018年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi and Seiichiro L. Ten-no                            |
| 2. 発表標題<br>Orbital-invariant coupled-cluster theory combined with spin-projection |
| 3. 学会等名<br>16th International Congress of Quantum Chemistry (国際学会)                |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi  |
| 2. 発表標題<br>Progress on development of spin-projected methods into the weakly correlated regime                  |
| 3. 学会等名<br>Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques Conference (LUEST) 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>土持 崇嗣, 天能 精一郎                     |
| 2. 発表標題<br>スピン対称性を露わに考慮した配置間相互作用の結合電子対近似への拡張 |
| 3. 学会等名<br>第20回理論化学討論会                       |
| 4. 発表年<br>2017年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>土持 崇嗣, 天能 精一郎                                       |
| 2. 発表標題<br>スピン射影に基づいた配置間相互作用法の拡張: エネルギー勾配と Size-consistentな定式化 |
| 3. 学会等名<br>第11回分子科学討論会   |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>土持 崇嗣, 天能 精一郎   |
| 2. 発表標題<br>人工光合成触媒をターゲットとした量子化学計算手法の開発                               |
| 3. 学会等名<br>ポスト「京」重点課題5「エネルギーの効率的な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第4回公開シンポジウム |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi, Seiichiro L. Ten-no                                       |
| 2. 発表標題<br>Development of symmetry-projection methods targeting artificial photocatalysts |
| 3. 学会等名<br>ポスト「京」重点課題5「エネルギーの効率的な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第1回若手勉強会                         |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|                              |
|------------------------------|
| 1. 発表者名<br>土持 崇嗣, 天能 精一郎     |
| 2. 発表標題<br>強電子相関系のイオン化ポテンシャル |
| 3. 学会等名<br>第13回分子科学討論会       |
| 4. 発表年<br>2019年              |



|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi  |
| 2. 発表標題<br>Second-Order Perturbation Theory with Spin-Projected Hartree-Fock  |
| 3. 学会等名<br>The ninth conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>土持 崇嗣                              |
| 2. 発表標題<br>波動関数対称性の破れとエンタングルメント               |
| 3. 学会等名<br>QIQBセミナー： 量子化学と量子情報・量子生命の接点 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2019年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Takashi Tsuchimochi  |
| 2. 発表標題<br>Recovering spin-symmetry in classical and quantum computers  |
| 3. 学会等名<br>Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques Conference (LUEST) 2020 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2020年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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