

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05002

研究課題名（和文）非局所電子相関と相対論効果を考慮した機械学習型電子相関計算手法の開発

研究課題名（英文）Development of machine-learned electron correlation method considering nonlocal correlation and relativistic effect

研究代表者

五十幡 康弘（Ikabata, Yasuhiro）

豊橋技術科学大学・情報メディア基盤センター・准教授

研究者番号：10728166

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：量子化学計算の計算コストを削減する手段として機械学習が注目されている。機械学習型電子相関（ML-EC）モデルは、Hartree-Fock計算で得られる密度変数からCCSD(T)法の完全基底極限における電子相関エネルギー密度を予測する。本研究課題では、適用領域の判定によるML-ECモデルの汎化性能向上や、分子構造から原子のエネルギーを直接再現するモデルの開発に取り組んだ。ML-ECモデルは密度汎関数理論（DFT）における近似交換相関汎関数のアイデアに基づいている。本研究課題では、ML-ECモデルに関するこれまでの研究から得た知見を活用しDFTに関連した複数の研究テーマにも取り組み成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子化学の計算コストを削減するためにエネルギーを再現する機械学習モデルを構築する研究が多数行われてきた。多くの研究例では系全体のエネルギーをグラフ畳み込みニューラルネットワークなどで再現している。これは、情報学的手段を用いて空間的な非局所性を扱うことを意味する。一方、本研究課題は量子化学の理論に基づき局所的なエネルギー密度もしくは原子エネルギーを定義し、これを目的変数とする点で独自性および学術的意義がある。

また、本研究課題で遂行されたDFT関係の研究テーマは、DFTにおける交換相関汎関数の近似を改善する。円錐交差の支配因子のテーマは、光物性や光化学における分子設計に貢献する。

研究成果の概要（英文）：Machine learning is gaining attention as a means of reducing the computational cost of quantum chemical calculations. The machine-learned electron correlation (ML-EC) model predicts the electron correlation energy density in the complete basis limit of the CCSD(T) method from density variables obtained by the Hartree-Fock calculation. We worked on improving the generalization performance of the ML-EC model by determining the applicable region. We also worked on the development of a machine learning model that reproduces atomic energies without the Hartree-Fock calculation. The ML-EC model is based on the idea of approximate exchange-correlation functionals in density functional theory (DFT). We worked on several topics related to DFT such as the development of a new hybrid functional, the improvement of a density-dependent dispersion correction, and the elucidation of controlling factors of minimum-energy conical intersections within the framework of spin-flip time-dependent DFT.

研究分野：量子化学

キーワード：量子化学計算 機械学習 電子相関 相対論効果 密度汎関数理論

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

量子化学計算は分子や分子集合体といったミクロスケールの物質の性質を解明、予測する手段として使用されている。量子化学計算では時間に依存しないシュレーディンガー方程式を近似的に解く。波動関数理論 (WFT) では Hartree-Fock 法で得られた分子軌道や軌道エネルギーを用いて電子相関エネルギーが計算される。結合クラスター理論に摂動法を組み合わせた CCSD(T)法の完全基底関数極限 (CCSD(T)/CBS) は、化学的精度 (1 kcal/mol の誤差) を上回る高い計算精度を有する。CCSD(T)/CBS は密度汎関数理論 (DFT) における交換相関汎関数のベンチマークにおいて参照値として利用されるが、計算コストの高さから化学における様々な問題への応用は困難である。

研究代表者は、機械学習によって低コストな Hartree-Fock 計算の結果から CCSD(T)/CBS レベルの電子相関エネルギーを予測する機械学習型電子相関 (ML-EC) モデルを開発した [*J. Chem. Phys.* **151**, 024104 (2019), *J. Chem. Phys.* **153**, 184108 (2020)]。

2. 研究の目的

本研究課題では、ML-EC モデルの適用範囲の拡大を当初の目的としていた。具体的には、ML-EC モデルを非局所電子相関の記述に適した表式に拡張することで、分散力が関与する系や現象に対応させること、相対論的量子化学の枠組みにおけるモデルの構築を確立することで、ML-EC モデルの適用対象を周期表全体の元素に拡張することが考えられた。

3. 研究の方法

本研究課題を遂行するためにラックマウント型サーバを 3 台購入した。内訳は Intel Xeon Gold 6226R (32 core), 392 GB memory の構成が 1 台、Intel Xeon Gold 5317 (12 core), 64 MB memory の構成が 2 台である。量子化学分野の研究者である中井浩巳教授 (早稲田大学)、坂田健教授 (東邦大学)、吉川武司准教授 (東邦大学)、Toni Maier 博士 (ブラウンシュヴァイク工科大学)、計算化学分野の研究者である後藤仁志教授 (豊橋技術科学大学) と協力して遂行した。

4. 研究成果

ML-EC モデルによる電子相関エネルギー $E_{\text{ML-EC}}$ は、機械学習モデルによる回帰で得た電子相関エネルギー密度 $\varepsilon_{\text{ML-EC}}$ の実空間座標 \mathbf{r} に関する積分として次式で表される。

$$E_{\text{ML-EC}} = \int \varepsilon_{\text{ML-EC}}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \tau(\mathbf{r}), \varepsilon_{\text{HFx}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

$\varepsilon_{\text{ML-EC}}$ は電子密度 ρ 、密度勾配 $|\nabla\rho|$ 、運動エネルギー密度 τ 、Hartree-Fock 交換エネルギー密度 ε_{HFx} に依存する。実空間積分は DFT 計算で用いられるグリッドを使用して数値的に計算される。

$\varepsilon_{\text{ML-EC}}$ の表式とパラメータは、グリッドエネルギー密度解析 [*J. Comput. Chem.* **29**, 1555 (2008), *J. Chem. Phys.* **151**, 024104 (2019)] により定義される電子相関エネルギー密度を再現するように機械学習モデルの訓練によって決定する。 $E_{\text{ML-EC}}$ は 4 種類の密度変数の汎関数であるが、これは DFT における交換相関汎関数の一種である局所混成汎関数と同様である。このことから、ML-EC モデルは DFT と密接な関係を有する。

本研究課題では、ML-EC モデルの改良と DFT に関連した複数の研究テーマを遂行した。5 つのテーマについて、研究成果を以下に述べる。

(1) 機械学習型電子相関 (ML-EC) モデルにおける適用領域の決定

ML-EC モデルは小分子において相関エネルギー密度および相関エネルギーの高精度な再現が確認されているが、より汎化性能の高いモデルの構築が求められていた。本テーマでは、ML-EC モデルの適用領域を決定する方法としてデータの距離に基づく k 最近傍法、アンサンブル学習を用いる Jaggig 法 [*J. Chem. Inf. Model.* **54**, 2469 (2014)] を採用し、実空間内のグリッド点ごとに適用領域内に存在するか判定した。どちらの方法でも適用領域が適切に判断され、適用領域外のデータを学習データに追加することで、より汎化性能の高いモデルを構築できた。特に Jaggig 法を採用した場合に良好な結果が得られた。

(2) 分子構造から原子エネルギーを予測する機械学習モデルの構築

ML-EC モデルにより電子相関エネルギーを計算するには電子密度等の密度変数が必要であり、

これらは事前に行った Hartree-Fock 計算で得られた分子軌道から得られる。エネルギー密度解析によると、量子化学計算による全系のエネルギーを原子のエネルギーに分割できる。分子中の原子に関するプロパティを機械学習で再現するために原子環境記述子が提案されており、これを用いることで Hartree-Fock 計算を行わずに分子構造から分子中の各原子のエネルギーを再現できる。Hartree-Fock 計算を行わないため、ML-EC モデルと比較して分子のエネルギーを得るための計算コストが大幅に削減される。

本テーマでは、B3LYP/6-31G(d,p)レベルの DFT 計算から原子のエネルギーを計算した。分子中の原子のエネルギーから孤立原子のエネルギーを差し引いて原子環境エネルギーを計算し、これを機械学習における目的変数とした。記述子として重み付け原子中心対称関数(wACSF)を採用し、様々な機械学習モデルを構築して QM9 データセット[*Scientific Data* **1**, 140022 (2014)]の原子環境エネルギーおよび分子エネルギーの予測精度を検証した。その結果、XGBoost を採用した場合に分子エネルギーを MAE = 0.004395 Hartree = 2.758 kcal/mol の精度で再現することに成功した。

(3) 非経験的な局所領域分割混成汎関数の開発

[*J. Chem. Phys.* **154**, 214101 (2021)]

局所領域分割混成汎関数は、DFT における交換相関汎関数の一種である。この汎関数は、領域分割混成汎関数における領域分割パラメータ μ を実空間座標 \mathbf{r} に依存した式とする。局所領域分割混成汎関数の交換相関エネルギー E_{LRSH} は形式的に次式で表される。

$$E_{\text{LRSH}} = \int \varepsilon_{\text{LRSH}}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \tau(\mathbf{r}), \varepsilon_{\text{Lrx}}(\mathbf{r}), \mu(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

ε_{Lrx} は Hartree-Fock 交換エネルギー密度の長距離成分であり、 $\mu(\mathbf{r})$ に依存する。

本テーマでは、スケール解析、厳密な交換汎関数の拘束条件に基づいて交換エネルギー密度の勾配展開から局所領域分割混成汎関数を非経験的に導出し、簡単な系に対するパラメータフィッティングと数値検証を行った。

(4) 局所応答分散力法による分散力係数に関する検証

ML-EC モデルでは局所的な密度変数で電子相関を記述するが、分散力の計算では非局所電子相関が重要である。電子密度の汎関数として分散力を扱う方法として非局所相関汎関数や電子密度に依存した分散力補正が提案されている。

局所応答分散力(LRD)法は、電子密度から分散力補正エネルギーを計算する手法である。分散力補正エネルギー E_{LRD} は次式で与えられる。

$$E_{\text{LRD}} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8,10} \sum_{A,B} C_n^{AB} [\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] R_{AB}^{-n} f_{\text{damp}}^n(R_{AB})$$

C^{AB} は原子ペア AB の分散力係数、 R_{AB} は原子 AB 間の距離、 f_{damp} は減衰関数である。最低次の C_6 係数はパラメータフィッティングにより良い精度で計算できるが、高次の分散力係数は過大評価する傾向がある[*J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009)]。本テーマでは、 C_8 および C_{10} 係数に対して密度勾配項の係数を最適化することで、貴ガス二量体に対する C_8 および C_{10} 係数の平均絶対誤差を 134.28% から 3.94% に抑えることができた。

LRD 法の表式はスピン分極に依存しない。非局所相関汎関数である vdW-DF におけるスピン分極への拡張[*Phys. Rev. Lett.* **115**, 136402 (2015)]は、LRD 法に適用することができる。静的分極率の数値検証の結果、スピン分極に依存した表式は水素原子では有効であるが、アルカリ金属原子では分極率を大幅に過小評価する結果となり、スピン分極に依存しない表式の妥当性が示された。

(5) スピン反転時間依存密度汎関数理論に基づく円錐交差の支配因子の解明

[*J. Chem. Phys.* **158**, 204116 (2023), *J. Chem. Comput. Jpn.* **22**, 41-49 (2023)]

円錐交差における分子構造は平衡構造と大きく異なり、平衡構造と比較して化学的解釈が困難である。スピン反転時間依存 DFT に対して凍結軌道解析に基づく S_0 - S_1 エネルギー差の式を導出した。有機分子を対象としてエネルギー差の成分を評価した結果、 S_0/S_1 極小エネルギー円錐交差において HOMO-LUMO 間の交換積分が 0 に近くなる傾向と、HOMO-LUMO ギャップの上限が Coulomb 積分により定まることが見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5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 Naoto Tachibana, Yasuhiro Ikabata, Hioshi Goto	4. 巻
2. 論文標題 Conformational Search with Implicit Solvation Model for Prediction of Ligand-Bound Conformations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 2023 10th International Conference on Advanced Informatics: Concept, Theory and Application (ICAICTA)	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/icaicta59291.2023.10390488	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 Takeshi Yoshikawa, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai, Kentaro Ogawa, Ken Sakata	4. 巻 158
2. 論文標題 Unveiling controlling factors of the S0/S1 minimum-energy conical intersection (3): Frozen orbital analysis based on the spin-flip theory	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0151492	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 Yasuhiro Ikabata, Takeshi Yoshikawa, Hiromi Nakai, Kentaro Ogawa, Ken Sakata	4. 巻 22
2. 論文標題 スピン反転凍結軌道解析を用いた円錐交差構造の支配因子に関する理論的研究	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 41-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2023-0021	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 Hiromi Nakai, Masato Kobayashi, Takeshi Yoshikawa, Junji Seino, Yasuhiro Ikabata, Yoshifumi Nishimura	4. 巻 127
2. 論文標題 Divide-and-Conquer Linear-Scaling Quantum Chemical Computations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 589-618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c06965	査読の有無 無
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 Chinami Takashima, Hisaki Kurita, Hideaki Takano, Yasuhiro Ikabata, Takanori Shibata	4. 巻 126
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Evidence for Relativistic Catalytic Activity in C-H Activation of N-Phenylbenzamide Using a Cationic Iridium Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7627-7638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c04747	査読の有無 無
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 Toni M. Maier, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai	4. 巻 154
2. 論文標題 Assessing locally range-separated hybrid functionals from a gradient expansion of the exchange energy density	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 214101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047628	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 Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai	4. 巻 23
2. 論文標題 Picture-change correction in relativistic density functional theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15458-15474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP01773J	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20件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 五十幡康弘, 後藤仁志
2. 発表標題 分散力補正密度汎関数法を用いた結晶構造予測の精度検証
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2023年秋季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小畑 繁昭, 内海 洋平, 五十幡 康弘, 奥脇 弘次, 福澤 薫, 中山 尚史, 米持 悦生, 後藤 仁志
2. 発表標題 有機分子の結晶構造予測: 多形間の安定性評価の高精度化と粉末X線回折データの活用
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoto Tachibana, Yasuhiro Ikabata, Hitoshi Goto
2. 発表標題 Conformational Search with Implicit Solvation Model for Prediction of Ligand-Bound Conformations
3. 学会等名 The 10th International Conference on Advanced Informatics: Concepts, Theory and Applications (ICATCTA 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhiro Ikabata, Takeshi Yoshikawa, Hiromi Nakai, Ken Sakata
2. 発表標題 Controlling factors for the minimum energy conical intersection: Theoretical investigation and application
3. 学会等名 The 5th conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shigeaki Obata, Yohei Utsumi, Yasuhiro Ikabata, Koji Okuwaki, Kaori Fukuzawa, Naofumi Nakayama, Etsuo Yonemochi, Hitoshi Goto
2. 発表標題 Crystal Structure Prediction with Force Field, DFT-D3, and FMO techniques
3. 学会等名 Twenty-Sixth Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 立花 尚登, 五十幡 康弘, 後藤 仁志
2. 発表標題 タンパク質-リガンド複合体におけるリガンドの配座に関する研究
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2023年春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 五十幡康弘, 吉川武司, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転凍結軌道解析を用いた円錐交差構造の支配因子に関する理論的研究
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2023年春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 五十幡康弘, 吉川武司, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転法に基づく凍結軌道解析を用いたS0/S1円錐交差構造の理論的解明(2)
3. 学会等名 第25回理論化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryo Fujisawa, Mikito Fujinami, Junji Seino, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai
2. 発表標題 Applicability domain for machine-learned electron correlation model
3. 学会等名 10th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 10) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhiro Ikabata
2. 発表標題 Picture-change-corrected density functional theory for relativistic quantum chemical calculations
3. 学会等名 YITP Workshop "Fundamentals in density functional theory (DFT2022)" (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 立花 尚登, 五十幡 康弘, 後藤 仁志
2. 発表標題 配座データを用いたニューラルネットワークによる分子物性予測
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年秋季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内海洋平, 奥脇弘次, 小畑繁昭, 五十幡康弘, 中山尚史, 後藤仁志, 古石誉之, 福澤薫, 米持悦生
2. 発表標題 リスクアセスメントのための結晶構造予測の高度化
3. 学会等名 日本薬剤学会第37年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Fujisawa, Yasuhiro Ikabata, Mikito Fujinami, Junji Seino, Hiromi Nakai
2. 発表標題 Assessment and improvement of machine-learned electron correlation model based on applicability domain determination
3. 学会等名 5th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Ikabata, Toni M. Maier, Junji Seino, Hiromi Nakai
2. 発表標題 Picture-change-corrected relativistic density functional theory based on transformation of density operator and density matrix
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junji Seino, Mikito Fujinami, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai
2. 発表標題 AI assisted orbital-free density functional theory calculation
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toni M. Maier, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai
2. 発表標題 Locally range-separated hybrid functionals from a gradient expansion of the exchange energy density
3. 学会等名 57th Symposium on Theoretical Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川武司, 五十幡康弘, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転凍結軌道解析を用いた円錐交差構造における支配因子の理論的解明とその応用
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川武司, 五十幡康弘, 中井浩巳, 小川賢太郎, 坂田健
2. 発表標題 スピン反転法に基づく凍結軌道解析を用いたS0/S1円錐交差構造の理論的解明
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤澤遼, 五十幡康弘, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳
2. 発表標題 k最近傍法とアンサンブル学習を用いた機械学習型電子相関モデルの適用領域判定手法
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中井浩巳, 西村好史, 吉川武司, 浦谷浩輝, 五十幡康弘, 河本奈々, 稲森真由
2. 発表標題 DCDFTBMDプログラムによる励起状態ダイナミクス研究への展開
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------