

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750016

研究課題名（和文） ジェミナルに基づく量子化学理論の確立とそのナノ磁性デバイス材料への応用

研究課題名（英文） Development of the geminal-based quantum chemical theory and its application to nanomagnetic devices

研究代表者

小林 正人（KOBAYASHI MASATO）

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：40514469

研究成果の概要（和文）：本研究では、現在広く用いられている一電子波動関数（オービタル）に基づく量子化学の枠組みを超え、二電子波動関数（ジェミナル）に基づく量子化学理論とプログラムの構築を行った。これにより、静的電子相関と呼ばれる効果が強くはたらく系の高精度量子化学計算を、ほぼパラメータなしで実行することを可能とした。さらに、大規模系計算理論のひとつである分割統治法を整備し、実在系の高精度量子化学計算が可能となった。

研究成果の概要（英文）：Beyond the current quantum chemical framework that is based on the one-electron wavefunction (orbital), a novel quantum chemical theory that is based on the two-electron wavefunction (geminal) and its computer program have been established. It enabled highly accurate quantum chemical calculations of strongly-correlated systems with few parameters. Furthermore, the divide-and-conquer method, which is a large-scale calculation theory, has been developed to enable highly accurate quantum chemical calculations of real systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学・量子化学・ナノ材料・電子相関・二電子波動関数

## 1. 研究開始当初の背景

近年の量子化学理論の展開には、精度を高くする方向と、取り扱う系を大きくする方向の主に2つのベクトルがある。高精度化は電子相関の取り込みによって達成されるが、これは一般に動的電子相関と静的電子相関の2つに分類して議論することが可能である。このうち、取り扱いが難しいのは静的電子相関である。具体的には、量子化学計算で広く用いられている単参照波動関数理論や密度汎

関数理論は、静的電子相関を正しく取り込むことができない。そのため、これが重要となるような遷移金属を含む分子や $\pi$ 共役鎖が連なった系、遷移状態や解離系などの安定構造からずれた構造の分子などで、計算精度が悪化してしまう。

この問題に対する一般的な解決策として、CASSCF法をはじめとする活性空間法が広く用いられてきた。しかし、この計算の精度は活性空間の選び方に大きく依存するため、系

に応じてこれを注意深く選ぶ必要がある。また、この活性空間は計算コストと大きく関連し、むやみに大きくすることはできない。

活性空間を用いずに静的電子相関を取り込む方法に、ジェミナルと呼ばれる二電子波動関数を利用した反対称化強直交ジェミナル積(APSG)法がある。この方法は、活性空間のようなパラメータを使用せず、効果的に静的電子相関を取り込むことができるポテンシャルが示唆されていたが、①摂動的な動的電子相関の取り込みが困難である、②計算の収束性が非常に悪い、③開殻系への適用が進んでいない、など問題点が多く、研究開始当初は一般に利用される手法ではなかった。

また、研究開始当初までに、研究代表者は分割統治(DC)法と呼ばれる大規模系の量子化学計算理論を開発してきたが、当時は開殻系基底状態のエネルギー計算に適用先が限定されていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、APSG法の利点を活かしたまま静的及び動的電子相関を考慮できる、高精度な量子化学理論・プログラムを開発することを目的とする。また、これと同時にDC法を整備・拡張して組み合わせることによって、ナノ材料のような大規模系への適用を可能とする基盤を確立する。

## 3. 研究の方法

### (1) APSG法の適用範囲の拡大

特に以下2点の理論・プログラム開発を行い、これを達成する。

- ① 開殻系への適用。これは、全電子波動関数を構築する際に、ジェミナルだけでなく一電子波動関数(オービタル)も用いることで可能とする。
- ② 収束性の改善。これは、量子化学計算で広く用いられている direct inversion in the iterative subspace (DIIS)法の利用を試みる。

### (2) APSGに対する動的電子相関の取り込み

これは、Hartree-Fock (HF)法に対する摂動的電子相関理論、Møller-Plesset (MP)法を拡張することで、簡便な形式でありながらAPSG波動関数にも適用可能な枠組みを構築する。

### (3) 大規模系の量子化学計算手法の整備

ナノ材料の計算を可能とするために、これまでに開発を行ってきたDC法を整備・拡張する。特に以下3点の開発を行う。

- ① 開殻系への適用。これは、スピン非制限法をDC法に拡張することにより可能とする。
- ② エネルギー勾配法の開発。厳密な勾配の導出は困難でかつ、計算の現実性も

低いので、いくつかの近似を導入することによって実効的な表式を導出し、構造最適化計算などを可能とする。

- ③ 物性値の算定。線形応答理論に基づく時間依存 HF (TDHF)法や有限場法をDC法に拡張することにより、特に光応答物性の計算を可能とする。
- ④ 励起状態計算法の確立。上述のTDHF法は、励起エネルギーの計算にも用いる事が可能である。また、さらに高精度な対称適合クラスター配置間相互作用(SACCI)法とDC法を組み合わせることにより、大規模系の励起状態を定量的に扱える手法を開発する。

## 4. 研究成果

(1) ジェミナルとオービタルを組み合わせることで、APSG波動関数を開殻系に拡張した。また、開殻及び開殻APSG計算の収束性の悪さを改善するために、自然軌道の最適化の過程にDIIS法を導入した。表1にいくつかの小分子のAPSG計算を行った時の変換行列の更新回数を、DIIS法を用いなかった時、用いた時に対して示した。この更新回数は計算時間にほぼ比例するので、本手法の開発によりAPSG法の計算時間を半分から1/3程度に短縮することに成功した。

表 1. APSG 計算における変換行列更新回数

Molecule	w/o DIIS	w/ DIIS	
LiH	185	51	(27.6%)
OH	252	136	(54.0%)
NH <sub>2</sub>	182	77	(42.3%)
HF	168	49	(29.2%)
CN	1146	508	(44.3%)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1016	516	(50.8%)

(2) APSG波動関数に動的な電子相関を取り込むために、本手法に対して適用可能な摂動的な補正理論、MP-MCPT法を開発し、これを開殻及び開殻APSG波動関数に適用した。図1にNF分子の三重項基底状態の解離エネルギー曲線を示す。APSG法は最低限の活性空間(8電子6軌道)を用いたCASSCF法よりも解離エネルギーをよく再現するが、動的電子相関が取り込まれていないために、実験値よりもかなり少なく見積もる。MP-MCPT法ではかなり精度よくこれを求めることに成功している。30の開殻二原子分子に適用した系統的評価でも、本手法の有効性は検証された。これにより、定量的解析が可能な開殻及び開殻系のジェミナル理論が完成した。

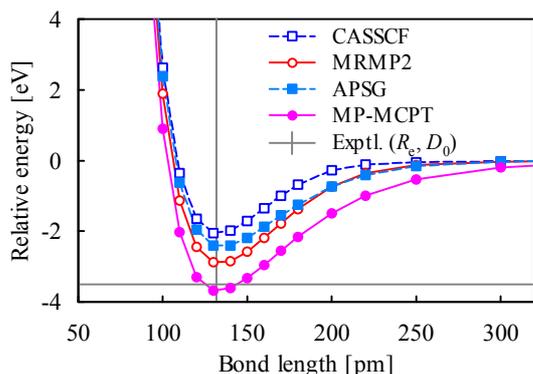


図 1. NF 分子の解離曲線 [基底関数: 6-311G(2d)]

(3) これまでに開発を行ってきた DC 法の中で特に SCF 及び MP2 計算に関し、その適用範囲を拡大するための理論の拡張を行った。具体的にはまず、フラグメント分割型的手法では難しいとされてきた開殻系の計算へと拡張を行った。DC 法は他のフラグメント分割型手法とは異なり、フェルミ準位を介して各部分系の電子数が自動的に決定される。この特徴を用いることにより、電子やスピンの非局在化した系の計算が可能となった。また、これらの手法に対する近似エネルギー勾配を導出し、量子化学計算に不可欠な構造最適化計算を可能とした。さらに、計算コストの大きい DC-MP2 計算に対しては、クラスタ・コンピュータによる大規模計算を効率的に行う 2 段階並列アルゴリズムの開発も行った。

(4) DC 法に基づく静的及び動的分子超分極率の計算法を確立し、材料の光学応答量の算定を可能とした。一例として、図 2 にポリフッ化ビニリデン(PVDF),  $H-(CH_2-CF_2)_n-H$  の第二高調波発生係数  $d_{22}$  の値を重合度  $n$  を変化させて計算した時の結果を示す。DC 計算による結果は従来法をほぼ誤差なく再現しており、DC 法を用いることにより大きな系の計算ができていくことが分かる。また、高分子の極限に外挿した結果  $0.2090 \text{ pm V}^{-1}$  と求め、実験結果の  $0.21 \text{ pm V}^{-1}$  と良い一致を示すことが確かめられた。

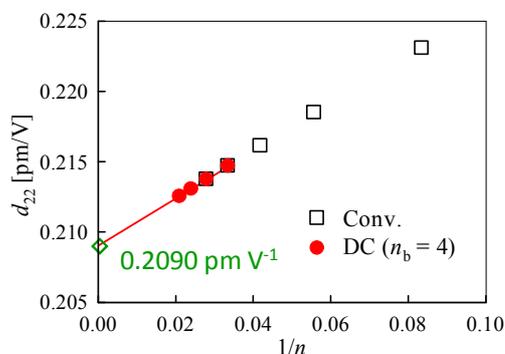


図 2. PVDF の  $d_{22}$  値の重合度依存性 [LC-BOP/6-31G\*\*]

(5) 大規模系の励起状態計算を可能とするため、DC 法と高精度励起状態計算理論の SACCI 法と組み合わせた理論を開発した。また、この手法を光活性イエロータンパク(PYP)の励起波長計算に適用した。図 3 にこの手法を用いて計算した時の PYP 励起エネルギーの実験値からの誤差を示す。誤差は CIS, TDDFT, SACCI と電子相関の精度を改善するにつれて系統的に小さくなる。また、計算する分子の大きさを大きくしても同様に誤差が改善し、タンパク全体を DC-SACCI 法で計算した時には誤差 0.11 eV と高い精度で見積もることに成功した。

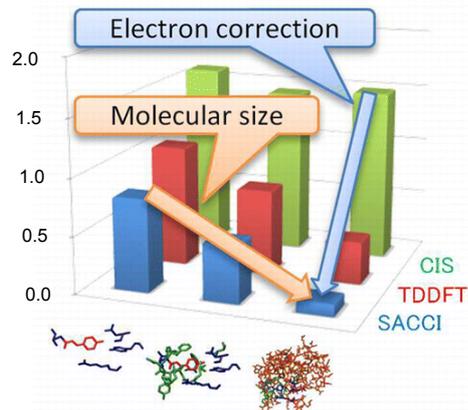


図 3. PYP 励起エネルギーの実験値からの誤差[eV]

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, H. Nakai, “A 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
- ② M. Kobayashi, H. Nakai, “An effective energy gradient expression for divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation theory”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 138, 2013, 044102 (11 pages)  
DOI: 10.1063/1.4776228
- ③ P. Saparpakorn, M. Kobayashi, S. Hannongbua, H. Nakai, “Divide-and-conquer-based quantum chemical study for interaction between HIV-1 reverse transcriptase and MK-4965 inhibitor”, *Int. J. Quantum Chem.*, 査読有, Vol. 113, 2013, 510-517  
DOI: 10.1002/qua.24164
- ④ M. Tarumi, M. Kobayashi, H. Nakai, “Accelerating convergence in the

- antisymmetric product of strongly orthogonal geminals method”, *Int. J. Quantum Chem.*, 査読有, Vol. 113, 2013, 239-244  
DOI: 10.1002/qua.24045
- ⑤ T. Yoshikawa, M. Kobayashi, H. Nakai, “Divide-and-conquer-based symmetry adapted cluster method: Synergistic effect of subsystem fragmentation and configuration selection”, *Int. J. Quantum Chem.*, 査読有, Vol. 113, 2013, 218-223  
DOI: 10.1002/qua.24093
- ⑥ P. Sarpapakorn, M. Kobayashi, H. Nakai, “Divide-and-conquer electronic-structure study on the mechanism of the West Nile Virus NS3 protease inhibitor”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 86, 2013, 67-74  
DOI: 10.1246/bcsj.20120165
- ⑦ M. Tarumi, M. Kobayashi, H. Nakai, “Generalized Møller-Plesset multiconfiguration perturbation theory applied to an open-shell antisymmetric product of strongly orthogonal geminals reference wave function”, *J. Chem. Theory Comput.*, 査読有, Vol. 8, 2012, 4330-4335  
DOI: 10.1021/ct300789a
- ⑧ M. Kobayashi, H. Nakai, “How does it become possible to treat delocalized and/or open-shell systems in fragmentation-based linear-scaling electronic structure calculations? The case of the divide-and-conquer method”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 14, 2012, 7629-7639  
DOI: 10.1039/c2cp40153c
- ⑨ M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai, “Dynamic hyperpolarizability calculations of large systems: The linear-scaling divide-and-conquer approach”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 136, 2012, 084108 (10 pages)  
DOI: 10.1063/1.3687341
- ⑩ H. Nakai, M. Kobayashi, “Linear-scaling electronic structure calculation program based on divide-and-conquer method”, *Proc. Comput. Sci.*, 査読無, Vol. 4, 2011, 1145-1150  
DOI: 10.1016/j.procs.2011.04.122
- ⑪ T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, “Finite-field evaluation of static (hyper) polarizabilities based on the linear-scaling divide-and-conquer method”, *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, Vol. 130, 2011, 701-709  
DOI: 10.1007/s00214-011-0964-2
- ⑫ T. Yoshikawa, M. Kobayashi, H. Nakai, “Linear-scaling divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation calculation for open-shell systems: Implementation and application”, *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, Vol. 130, 2011, 411-417  
DOI: 10.1007/s00214-011-1008-7
- ⑬ M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, S. Nagase “Two-level hierarchical parallelization of second-order Møller-Plesset perturbation calculations in divide-and-conquer method”, *J. Comput. Chem.*, 査読有, Vol. 32, 2011, 2756-2764  
DOI: 10.1002/jcc.21855
- ⑭ M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, H. Nakai, “Reconsidering an analytical gradient expression within a divide-and-conquer self-consistent field approach: Exact formula and its approximate treatment”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 134, 2011, 034105 (11 pages)  
DOI: 10.1063/1.3524337
- ⑮ M. Kobayashi, T. Yoshikawa, H. Nakai, “Divide-and-conquer self-consistent field calculation for open-shell systems: Implementation and application”, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. 500, 2010, 172-177  
DOI: 10.1016/j.cplett.2010.10.005
- ⑯ M. Kobayashi, Á. Szabados, H. Nakai, P. R. Surján, “Generalized Møller-Plesset partitioning in multiconfiguration perturbation theory”, *J. Chem. Theory Comput.*, 査読有, Vol. 6, 2010, 2024-2033  
DOI: 10.1021/ct1001939
- [学会発表] (計 18 件)
- ① M. Kobayashi, “Quantum chemical calculations of large delocalized molecules with the divide-and-conquer method”, 日本化学会第 93 春季年会 アジア国際シンポジウム(招待講演), 2013 年 3 月 24 日, 草津
- ② M. Kobayashi, “Divide-and-conquer quantum chemistry program in GAMESS: Implementation and application”, International Workshop on Massively Parallel Programming Now in Molecular Science (招待講演), 2013 年 1 月 28 日, 東京
- ③ 小林正人, “大規模系の量子化学計算: 化学理論と計算機の発展が開いた世界とその近未来”, 第 26 期 CAMM フォーラム例会 (招待講演), 2012 年 11 月 9 日, 東京
- ④ M. Kobayashi, P. Sarpapakorn, H. Nakai, “Development of divide-and-conquer quantum chemical code for biomolecules and nano materials”, JSST 2012 International Conference on Simulation Technology, 2012 年 9 月 27 日, 神戸
- ⑤ M. Kobayashi, M. Tarumi, H. Nakai, “APSG

- and its perturbative correction: Application to open-shell systems”, Theory and Applications of Computational Chemistry 2012 (TACC2012), 2012年9月4日, Pavia, Italy
- ⑥ 小林正人, “分割統治(DC)法に基づく大規模量子化学計算プログラムの開発と『京』での実装”, 第4回 HPCI 戦略プログラム合同研究交流会 (招待講演), 2012年7月10日, 神戸
  - ⑦ 小林正人, 中井浩巳, “分割統治(DC)量子化学計算プログラム: 開発と応用, そして展望”, 次世代ナノ・生命体統合シミュレーションソフトウェアの研究開発公開シンポジウム (招待講演), 2012年3月6日, 神戸
  - ⑧ 小林正人, “分割統治(DC)量子化学計算法: その高精度化と高速化, 超並列化”, 先駆的計算科学に関するフォーラム2012「京コンピュータ利用に向けた分子科学分野での取り組み」(招待講演), 2012年2月28日, 福岡
  - ⑨ M. Kobayashi, H. Nakai, “Recent advances in linear-scaling electron correlation calculation using the divide-and-conquer MP2 method”, The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-5), 2011年12月10日, Rotorua, New Zealand
  - ⑩ 小林正人, 中井浩巳, “DC-MP2法を用いた線形スケール電子相関計算の展開”, 第5回分子科学討論会, 2011年9月23日, 札幌
  - ⑪ M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai, “Divide-and-conquer evaluation of optical response properties”, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), 2011年9月6日, 東京
  - ⑫ M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai, “Linear-scaling divide-and-conquer method for non-linear optical property calculations”, Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2011), 2011年7月19日, Santiago de Compostela, Spain
  - ⑬ 小林正人, 當眞嗣貴, 中井浩巳, “分割統治(DC)量子化学計算プログラムの進捗: 非線形光学応答計算を中心に”, 日本コンピュータ化学会2011春季年会, 2011年6月17日, 東京
  - ⑭ 小林正人, 當眞嗣貴, 中井浩巳, “大規模系の非線形光学計算: 分割統治(DC)法によるアプローチ”, 第14回理論化学討論会, 2011年5月13日, 岡山
  - ⑮ 小林正人, 中井浩巳, “分割統治(DC)法に

対する解析的エネルギー勾配の最近の展開”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 横浜

- ⑯ M. Kobayashi, T. Akama, T. Touma, T. Yoshikawa, H. Nakai, “Linear-scaling electronic structure calculations based on divide-and-conquer method”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010年12月19日, Honolulu, USA
- ⑰ 小林正人, 中井浩巳, “大規模系の動的及び静的電子相関計算: 現状と課題”, シンポジウム「電子状態理論の新機軸」, 2010年8月10日, 岡崎
- ⑱ 小林正人, 中井浩巳, “分割統治(DC)法における諸問題とその解決に向けた取り組み”, 第13回理論化学討論会, 2010年5月24日, 札幌

[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)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号: 40514469

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし