

露わに 관련된二次のダイソン自己エネルギーによる イオン化ポテンシャルの計算

(神戸大院システム情報) ○大西裕也, 天能精一郎

Evaluation of Ionization Potential by Explicitly Correlated Second-Order Dyson Self-energy

(Kobe Univ.) ○Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

【背景】 イオン化ポテンシャルは分子の特性を表す重要な物性値の一つであり、有機電子デバイスの正孔輸送材料や有機薄膜太陽電池のドナー分子の性能など様々な現象に直接かかわるため、これを正確に見積もることは理論・計算化学が負うべき一つの課題である。しかしながら、現在のところ、簡便に計算できる手法としては、Koopmans の定理に従って Hartree-Fock (HF)法の軌道エネルギーや密度汎関数理論(DFT)の Kohn-Sham 軌道エネルギーを用いるのが一般的であり、定量性という面ではいささか心もとない。HF 法の Koopmans の定理に基づいて得られるイオン化ポテンシャルを補正するためには Dyson 自己エネルギーを求める方法があるが、小さな基底関数を用いた過去の研究において計算コストに対して望ましい結果が得られなかったために、現在ではそれほど積極的に用いられていない。しかし、以下で示すように Dyson 自己エネルギーは完全基底極限をとれば非常によい結果をもたらすことができるため、本研究では、比較的小さな基底関数で完全基底極限と同等の結果が得られる露わに 관련된電子状態理論を Dyson 自己エネルギーに適用し、正確なイオン化ポテンシャルを算出することを目的とした。

【理論】 Dyson 自己エネルギーを考慮することによって、相関効果を含んだ軌道エネルギー、即ち準粒子エネルギー ($\epsilon_p^{D(2)}$) を求めることができる。

$$\epsilon_p^{D(2)} = \epsilon_p^{HF} + \epsilon_p^{(2)} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_p^{HF} と $\epsilon_p^{(2)}$ はそれぞれ HF 軌道エネルギーと二次の Dyson 自己エネルギーであり、 k 番目の占有軌道に対する二次の Dyson 自己エネルギーは次の式で求めることができる。

$$\epsilon_k^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_j^{occ.} \sum_{a,b}^{vir.} \frac{\langle ab || kj \rangle \langle kj || ab \rangle}{\epsilon_k^{HF} + \epsilon_j^{HF} - \epsilon_a^{HF} - \epsilon_b^{HF}} - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{occ.} \sum_b^{vir.} \frac{\langle ij || kb \rangle \langle kb || ij \rangle}{\epsilon_i^{HF} + \epsilon_j^{HF} - \epsilon_k^{HF} - \epsilon_b^{HF}} \quad (2)$$

ここで i, j, k は占有軌道を、 a, b は仮想軌道を表し、 $\langle pq || rs \rangle$ はスピン軌道表現での反対称化された二電子積分である。式(2)の右辺のうち第一項が基底関数に対する収束が遅い項であり、この項に対する露わに 관련된電子状態理論から得られる F12 補正 (ϵ_k^{F12}) は次式で与えられる。

$$\epsilon_k^{F12} = \sum_j^{occ.} \{ \langle kj | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{R}_{12} | kj \rangle - \langle kj | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{R}_{12} | jk \rangle \} \quad (3)$$

ここで、 \hat{Q}_{12} は強い直交化射影演算子、 \hat{R}_{12} は相関因子を含んだ rational generator である[1]。以上の結果をまとめると、露わに 관련된二次の Dyson 準粒子エネルギーは次式で求められる。

$$\epsilon_k^{D(2)-F12} = \epsilon_k^{HF} + \epsilon_k^{(2)} + \epsilon_k^{F12} \quad (4)$$

【計算の詳細】 本手法は GELLAN プログラムに超並列実装し、計算は京コンピュータを用いて行った。構造最適化および参照とするための DFT 計算は、研究室保有のワークステーション上で Gaussian09 プログラムを用いて行った。計算対象の分子は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロネン、オバレン、C₆₀ フラーレン、および様々な長さのオリゴチオフェンである。

【結果と考察】 FIG. 1 はベンゼンの最高被占軌道(HOMO)のイオン化ポテンシャルを aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6)基底を用いて計算したものである。青線で示した HF によるイオン化ポテンシャルは、基底のサイズによらずほぼ一定値 (9.178 eV)を示し、実験値(9.244 eV)[2]との差は 0.066 eV とかなり小さい。これはベンゼンに対して Koopmans の定理が有効であることを示している。一方、黒線で示した F12 補正を施さない二次の Dyson 準粒子エネルギーは、aug-cc-pVDZ を用いた場合には、8.820 eV となり HF よりもむしろ悪い結果となってしまう。しかしながら、図中に示されているように完全基底極限(CBS limit)と実験値はよく一致するため、背景で述べたように、完全基底極限をとれば二次の Dyson 準粒子エネルギーはイオン化ポテンシャルの算出方法として有用な手法であることがわかる。このような基底関数に対する遅い収束性は、赤線で示した F12 補正を加えた二次の Dyson 準粒子エネルギーでは大きく改善され、aug-cc-pVTZ での 9.238 eV は、基底関数極限である 9.255 eV と比べて僅かに 0.017 eV の差しかなく、本研究で新たに導出および実装した手法によって、現実的な基底関数のサイズで完全基底極限に近い結果を得ることができた。その他の多環芳香族炭化水素類についても D(2)-F12 法は、実験値と比べて良好なイオン化ポテンシャルを導いた。C₆₀ フラーレンについては、実験値が 7.58 eV であるのに対し、HF では 7.765 eV、D(2)-F12 では 7.127 eV となり、D(2)-F12 による摂動補正が過大であることが示唆される。

FIG. 2 はオリゴチオフェンの HOMO のイオン化ポテンシャルをチオフェン環の数毎に示したものである。BLYP と B3LYP はよく知られているようにイオン化ポテンシャルをかなり過小評価する。CAM-B3LYP ではいくぶんかは改善されるが、HF や D(2)-F12 に比べると実験値[3,4]からの乖離は大きい。一方で HF と D(2)-F12 は互いによく似た数値を示し、共に実験値に近い値を導いた。このことは HF の Koopmans の定理と D(2)-F12 法はオリゴチオフェンのイオン化ポテンシャルの算出に対しても有効な手法であることを意味している。

【参考文献】

[1] S. Ten-no and J. Noga, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 114–125 (2012). [2] G. I. Nemeth, H. L. Selzel, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **215**, 151–155 (1993). [3] J. Yang, J. Li, and Y. Mo, J. Chem. Phys. **125**, 174313 (2006). [4] R. Telesca et al., Phys. Rev. B **63**, 155112 (2001)

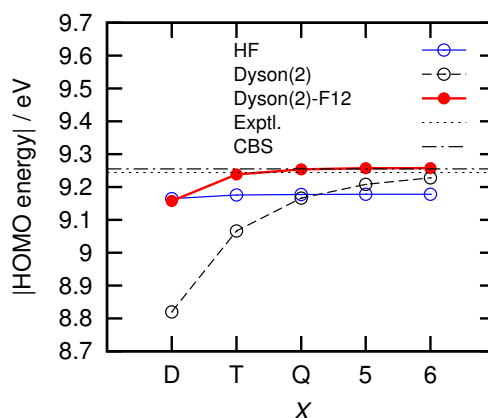


FIG. 1. Basis set dependences of ionization potential of HOMO of benzene calculated by the HF (blue), D(2) (black), D(2)-F12 (red) methods.

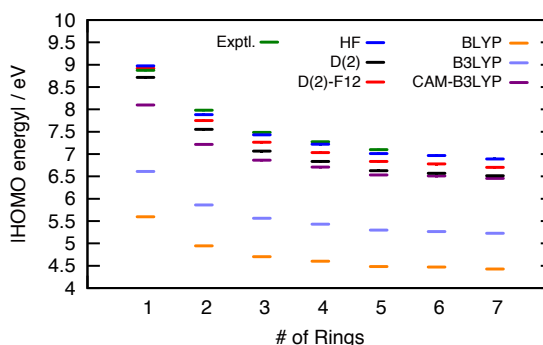


FIG. 2. Ionization potentials of HOMO of oligothiophenes calculated by the HF, D(2), D(2)-F12, BLYP, B3LYP, and CAM-B3LYP methods as well as the experimental values, where the number of rings are from one to seven.

拡張系の軌道エネルギー差と励起エネルギーの関係性

(山梨大燃研) ○常田 貴夫

Orbital energy gaps vs excitation energies for extended systems

(Univ. Yamanashi) ○Takao Tsuneda

【序】 固体バンド計算において、バンドギャップは HOMO-LUMO ギャップとして見積もられてきた。それは、「固体のような無限拡張系では HOMO-LUMO ギャップは励起エネルギーであるバンドギャップに近づく」という仮定にもとづいている。分子系では両者は大きく異なるが、実は固体でも大きく異なることは明らかである。系によらず HOMO と LUMO のエネルギーはそれぞれ垂直イオン化ポテンシャル(IP)と垂直電子親和力(EA)の逆符号であることは確認されている[1]。固体の IP や EA も光電子スペクトル解析で測定できるが、HOMO-LUMO ギャップ、つまり $IP - EA$ はバンドギャップとは大きく異なる。上記の誤った仮定が受け入れられてきたのは、密度汎関数法(DFT)計算の HOMO-LUMO ギャップ値が実験のバンドギャップ値に近いからである。実際、従来の DFT は半導体のバンドギャップに近い(あるいは若干小さい)HOMO-LUMO ギャップを与える。次善の策として HOMO-LUMO ギャップを使うわけである。

この状況は否応なく変わりつつある。長距離補正(LC)DFT[2]が分子の価電子軌道エネルギーを占有・非占有軌道の別なく定量的に与えることが最近明らかになった[3]。これは DFT のみならず *ab initio* 波動関数法を含めて初めてである[4]。このことは、長距離交換やバランスのよい電子相関が軌道エネルギーを高精度に与えるのに必須であることを示す。この LC-DFT 計算による半導体の HOMO-LUMO ギャップは実験によるバンドギャップよりずっと大きい[5]。このことは上記の議論を裏づける。しかし、この状況を受けて固体バンド計算では、むしろ長距離交換を取り除いた DFT 計算による HOMO-LUMO ギャップでバンドギャップに近づける手法が広まりつつある。この手法は、HOMO-LUMO ギャップ計算における長距離交換の効果がそのギャップとバンドギャップとの差にほぼ等しいことを仮定している。しかし、この差における長距離交換の効果を検証した例は知る限りない。

本研究では、拡張系の軌道エネルギー差と時間依存 DFT(TDDFT)による励起エネルギーとの差における長距離交換効果を検証する。拡張系としては、1次元拡張系として炭化水素ポリエン系、2次元拡張系として多環芳香族炭化水素系(平面)とフラーレン系(球表面)、3次元拡張系としてダイヤモンド系を選んだ。これらの系の軌道エネルギー差と TDDFT 励起エネルギーを LC-DFT などを使って計算・比較するとともに、各拡張系における励起エネルギーの変化について検証した。

【計算方法】 図1に示す1から3次の拡張系について BLYP, B3LYP, LC-BLYP の各汎関数を使って構造最適化計算を行ない、TDDFT によって励起エネルギー計算を行なった。基底関数には cc-pVDZ 基底を使った。

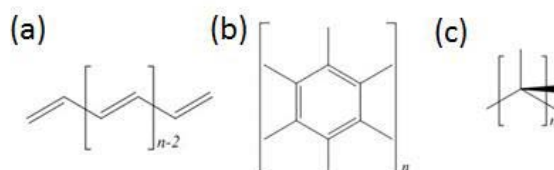


図1. 計算した(a)1次, (b)2次, (c)3次の拡張系。

【結果と考察】 まず、軌道エネルギー差と励起エネルギーとの差についてであるが、長距離補正することにより大きく変化することがわかった。従来の DFT ではその差は小さいが、LC-DFT の場合は軌道エネルギー差が一般的に IP - EA に近いことが確かめられている。励起エネルギーは通常 IP - EA の半分以下であるが、TDDFT はそのレベルまで戻ることがわかった。これは、系の大きさによらず、バンドギャップ計算には TDDFT が必要であることを示唆している。このことは解析的にも示すことができる。

続いて図 2 に 1 次拡張系の炭化水素ポリエン系の最低励起エネルギー(a)と 2 次元平面拡張系の多環芳香族炭化水素系の最低高ピークの励起エネルギー(ベンゼンの 1^1E_{1u} 励起エネルギーに相当, b)の各ユニット数に対する変化をプロットし、実験値と比較した。ポリエン系については多参照理論である CASCI-MRMP 法や PPP-DMRG 法の結果とも比較した。まず図 2(a)より、LC-BLYP は 1 次元的に拡張した場合においてもポリエンの最低励起エネルギーを実験や多参照理論と同程度に与えることがわかる。このことから、少なくとも 1 次元的に拡張した系については、LC-DFT は励起エネルギーを高精度に与えるといえる。一方、図 2(b)より、2 次元拡張系の多環芳香族炭化水素の最低高ピークの励起エネルギーについては、実験値は B3LYP や BLYP の計算値に近く、LC-DFT の計算値よりかなり低い。ただし、その差はだいたい一定値に収束していく。ここで注目すべきは、ベンゼン(n=1)やナフタレン(n=2)においてすでに LC-BLYP の計算値は実験値より過大評価していることであり、その差が維持されていることである。ベンゼンやナフタレンの場合、LC-TDDFT が励起エネルギーを過大評価するのは、TDDFT が 2 電子励起の効果を取り込んでいないことに起因する。したがってこの結果は、ユニットの電子励起に 2 電子励起効果が含まれるのであれば、拡張系でもその誤差は維持されることを意味する。同様な傾向はフラレーンについても見られる。このことから、グラフェンやフラレーンなどのバンドギャップでは本来、2 電子励起が重要な寄与をすることが示唆される。他の結果については当日示す。

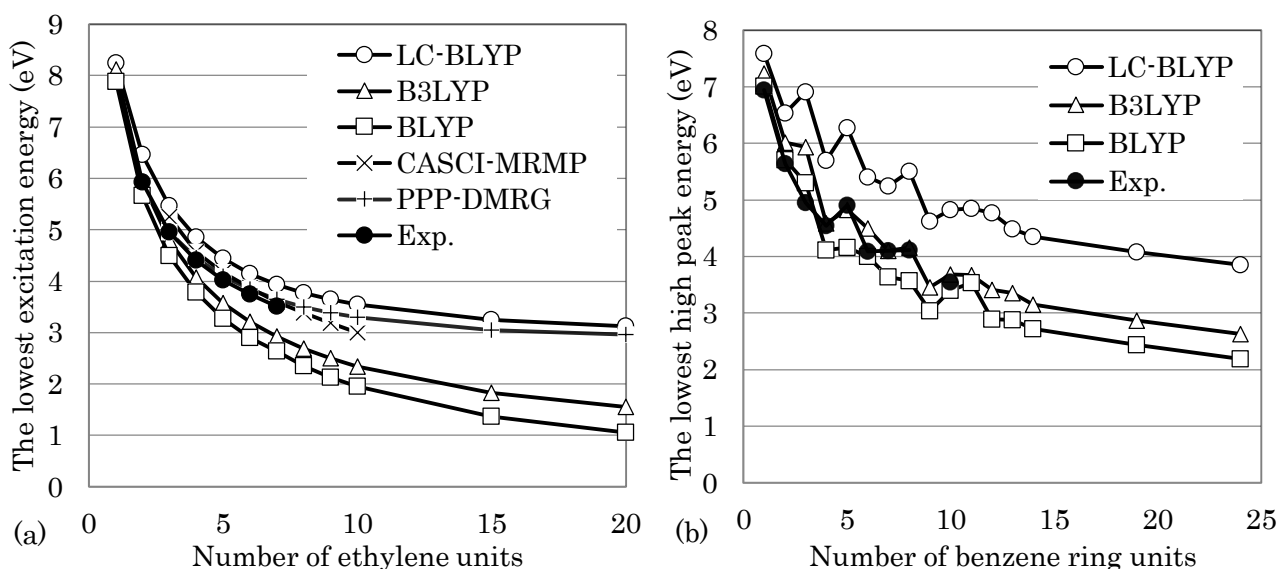


図 2. 励起エネルギーのユニット数に対する変化。(a) 炭化水素ポリエン, (b) 多環芳香族炭化水素系。

【参考文献】 [1] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz Jr., Phys. Rev. Lett., **49**, 1691 - 1694, 1982. [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **115**, 3540 - 3544, 2001. [3] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **133**, 174101, 2010. [4] 常田, 「密度汎関数法の基礎」(講談社, 2012); T. Tsuneda, ``Density Functional Theory in Quantum Chemistry'' (Springer, 2014) [5] I. C. Gerber, J. G. Angyan, M. Marsman, and G. Kresse, J. Chem. Phys., **127**, 054101, 2007.

2E03

電子-核相関のための相関汎関数の開発
(岐阜大工¹, 山梨大燃研², 横浜市大・生命ナノ³)

○宇田川 太郎¹, 常田 貴夫², 立川 仁典³

Electron-nucleus correlation functional for multicomponent density functional theory

(Gifu Univ.¹, Univ. Yamanashi², Yokohama City Univ.³)

○Taro Udagawa¹, Takao Tsuneda², Masanori Tachikawa³

【緒言】 水素原子は多種多様な系に含まれており、水素結合を介して分子構造や物性、さらにはタンパク質の高次構造など、非常に幅広い分野で重要な役割を果たす原子である。また、水素原子は最も軽い原子核を持つ原子であるため、原子核自身の量子効果が最も顕著である。この原子核の揺らぎは、Born-Oppenheimer 近似に基づく従来の量子化学計算だけでは直接的には考慮されない。我々は、分子軌道概念をプロトンのような軽い粒子にまで拡張した、多成分分子軌道(Multi-component MO: MC_MO)法を開発してきた[1]。多成分理論では、軽い原子核をも量子的に取り扱うため、定量性向上のためには従来の電子同士の相関(電子-電子相関)のみならず、電子と量子的に取り扱った原子核との間の相関効果(電子-核相関)をも評価する必要がある。そこで我々は近年、この多体効果を効率良く評価するために、多成分密度汎関数理論(Multi-component density functional theory: MC_DFT)法を開発してきた[2]。MC_DFT 法は、1982年の Capitani, Parr らによる研究[3]を始めに、これまでに様々な研究例が報告されている。MC_DFT 法において、電子-電子相関はこれまでに報告されている LYP や OP などの確立された従来の電子相関汎関数により評価可能である。一方で電子-核相関に関しては、これまでにいくつかの相関汎関数が開発されてきた[4]ものの、物理的意味付けが充分ではなく、未だ汎用的な汎関数が定着していない。そこで本研究では、Colle-Salvetti(CS)型の相関因子[5]の物理的意味付けを再考して拡張し、効率的かつ定量的な電子-核相関汎関数を開発した[6]。

【理論】 本研究で用いた電子-核相関に拡張した CS 因子は、核電荷 Z_n を用いて次式で表される。

$$\phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n) = \exp(-\beta_{\text{en}}^2 r^2) \left\{ 1 - \Phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_n) \left[1 - Z_n r + \frac{1}{2} Z_n^2 r^2 - \frac{1}{6} Z_n^3 r^3 \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_n は電子とそれが属する核の座標ベクトルであり、 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|$ である。(1)式は電子-核カusp条件を満たすうえ、右辺最終項を3次まで展開しており、オリジナルのCS因子よりも有効領域が大きい。相関領域の大きさを決定づける β_{en} については、多成分量子モンテカルロ法による最適化 Jastrow 因子において電子相関とともに電子-核相関も大きくなることを根拠に、電子-核相関孔と電子相関孔の電子排除体積が比例すると仮定し、次式を得た。

$$\beta_{\text{en}} = q_{\text{en}} \left(\frac{1}{\rho_{\alpha}^{1/3} K_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta}^{1/3} K_{\beta}} \right)^{-1} \quad (2)$$

ただし、 K_{σ} は交換エネルギー $E_x \equiv -(1/2) \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}$ で定義され、 q_{en} はパラメータである。

【計算方法】 電子交換相関汎関数には Becke 交換+OP 相関汎関数 (BOP) を、電子の基底関数には 6-31G を用いた。核基底関数には s, p, d 型 Gauss 型関数を 1 つずつ使い、軌道指数を最適化した。なお本研究では、水素原子核のみを量的に取り扱った。H₂, HeH⁺, LiH の各分子に対して、BOP/6-31G による最適化構造における零点補正エネルギーと、MC_BOP + 電子-核相関エネルギーとの誤差が最も小さくなるようにパラメータ q_{ep} をフィッティングした。開発した汎関数のエネルギー再現性を評価するため、H 原子を含むさまざまな分子のエネルギーを計算した。

【結果】 表に、種々の水素原子を含んだ系に対する零点補正した BOP/6-31G エネルギー [hartree]、MCBOP エネルギーと電子-プロトン相関エネルギーの和 [hartree]、およびそれらの差 [millihartree] を示した。表より、平均絶対誤差は 2.8 millihartree と、本研究で開発した相関汎関数が良い精度で電子-核相関エネルギーを評価できていることがわかる。

TABLE. BOPエネルギーと零点振動エネルギーの和 [hartree]、MCBOPエネルギーと電子-相関エネルギーの和 [hartree]およびそれらの差 [millihartree/proton]

	H ₂							HeH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-1.16148							-2.96621
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-1.16130							-2.97605
E^{Dev}	0.1							-9.8
	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH	NeH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-8.07197	-15.88387	-26.55590	-40.43552	-56.47276	-76.34735	-100.37958	-128.95422
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-8.06673	-15.87819	-26.55287	-40.44337	-56.47904	-76.35237	-100.38158	-128.95672
E^{Dev}	5.2	2.8	1.0	-2.0	-2.1	-2.5	-2.0	-2.5
	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	ArH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-162.82428	-201.19665	-244.12415	-291.76988	-343.03396	-399.29519	-460.72476	-527.58919
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-162.81851	-201.18783	-244.11501	-291.76319	-343.03200	-399.29530	-460.72569	-527.59295
E^{Dev}	5.8	4.4	3.0	1.7	0.7	-0.1	-0.9	-3.8

本研究で開発した電子-核相関汎関数は、経験的なパラメータを一切用いていないため、電子と他の原子核との間の相関汎関数への拡張は容易である。当日は、同位体原子である重水素および三重水素に対する電子-重水素および電子-三重水素相関汎関数に関する結果も発表する予定である。

Reference [1] T. Udagawa, M. Tachikawa, *Progress in Quantum Chemistry Research*, 123-162 (2007). [2] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 125, 244105 (2006). [3] J. F. Capitani, *J. Chem. Phys.*, 76, 568 (1982). [4] Y. Imamura, H. Kiryu, H. Nakai, *J. Comp. Chem.*, 29, 735 (2008). [5] R. Colle, O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, 37, 329 (1975). [6] T. Udagawa, T. Tsuneda, M. Tachikawa, *Phys. Rev. A*, 89, 052519 (2014).

2E04

密度行列繰り込み群を基盤とする多参照電子状態理論の開発と応用

(分子科学研究所) ○柳井 毅

Multireference quantum chemistry with density matrix renormalization group: theory and applications

(Institute for Molecular Science) ○Takeshi Yanai

化学の電子論において主役を担うのは分子軌道理論や配位子場理論などの一電子理論である。これらは、化学結合や反応を解釈する簡便かつ強力な概念である。量子化学計算法の主流である密度汎関数理論はこの一電子理論に基づくものであり、等価な意味で、単一の電子配置(スレーター行列式)によって電子状態をモデル化する。これは単参照理論とも呼ばれる。この描像は、波動関数を $|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{単一行列式}}\rangle + |\Psi_{\text{残差}}\rangle$ のように捉え、電子相関に対応する $|\Psi_{\text{残差}}\rangle$ は摂動的な(弱い)記述であるという洞察に基づく。化学の電子論の大きなチャレンジの一つは、この前提が破綻する場合に直面する。すなわち、電子相関が強く、その記述に複数の電子配置が同程度の重みで寄与する状態である。このような強相関状態は、一電子理論では定性的に捉えることができない多電子的な描像であり、量子化学では古くから「多参照電子状態」として知られている。従来の多参照法では、これらの強相関状態を複数の電子配置(行列式)による露わな展開として求める。その展開長は、電子を軌道に占有する組み合わせの数に比例し、従って、その量子的重ね合わせの自由度は指数関数的に増大し、既存の量子化学計算法では適用限界に容易に達する。

近年、化学の電子論における強相関(多参照)の問題に対して、密度行列繰り込み群(DMRG: Density Matrix Renormalization Group) [1]と呼ばれる物理手法を適用するアプローチが試みられ、大きな前進が見られる。DMRG は、固体物理の強相関現象を記述するための手法として White によって開発された[1]。量子化学計算への適用性も White 自身によって示され[2]、それ以降、当研究グループも含め幾つかの研究グループの手により、密度行列繰り込み群(DMRG)を用いた実用的な量子化学計算法の開発が進められた[3-20]。モデル系に基づく固体物理の DMRG 計算と区別するために、量子化学のそれは非経験的(*ab initio*)DMRG と呼ばれる。*ab initio* DMRG 法は、大次元の多参照電子状態の高速計算を可能にすることが示されてきた。DMRG 法を量子化学計算へ実装する際の特徴的な工夫は、活性空間(active space)法と呼ばれる Hilbert 空間のモデル化を用いる点にある。活性空間法では、系の全電子と分子軌道のうち、擬縮重状態に起因するものとそれ以外に分割し、活性空間に限定して DMRG 計算を行うことで効率よく多参照状態を記述する。我々は、DMRG に基づく開発および拡張を通じて、従来適応不可能とされたチャレンジングな分子系に対する電子状態計算を行った[21-28]。我々が開発してきた非経験的 DMRG 法には以下のようなものが挙げられる。

- (1) DMRG-CASSCF 法：多配置波動関数を記述する最適な一電子描像、分子軌道を、自己無矛盾場として変分的に最適化するアルゴリズムを DMRG 法と組みあわせるアルゴリズムを開発し、大次元の多配置量子化学計算を可能にした[7-8]。
- (2) DMRG-CASPT2法：二次の摂動展開による動的相関法を DMRG モデル空間と接合した理論。理論の単純さから安価に動的相関を見積もることができる[9-10]。DMRG-CASSCF 法の記述に対して極めて高い精度で定量的記述を与えることができる。
- (3) DMRG-MRCI [11]および正準変換(DMRG-CT) [12-18]理論：動的電子相関をクラスタ展開($e^A He^A$)および配置間相互作用法により高次相関まで取り込む。
- (4) 拡張として、Slater 型対相関 F12因子をクラスタ展開に用いた有効電子相関法を開発し、基底関数依存の低い電子相関計算を簡便に実装できる着想を提案・実装した[19,20]。
- (5) エネルギー核座標微分法：化学反応解析に必須となるパラメータを計算する[24]。

我々の研究グループは、以上の手法を単独のソフトウェアとしてパッケージ化し、量子化学的 DMRG

法の強みを生かして、例えば、以下に示す興味深い多参照分子系に応用することができた。

- (1) 有機磁性体の基本モデルとなるポリカルベンに関して、スピギャップがカルベン数の増加にしたがい縮まるという性質を発見した。この性質は、従来型の古典スピン論に基づく理論解析(密度汎関数法など)の結果を覆すものであり、一重項状態における量子的なスピン揺らぎの存在を明らかにした。[21]
- (2) 次世代有機半導体の候補材料であるグラフェンナノリボン(GNR)に関して、リボン長とポリラジカル電子の出現の関係性を定量化することに成功し、GNR エッジに現れるラジカルの“創発”現象を明らかにした。本手法により、130個もの π 電子によるが集団相互作用が織り成す物理を記述することが可能となり、新規なラジカル現象に理解を与えた。[22]
- (3) 光合成系 II の金属コアである酸素生成複合体(Mn_4CaO_5 クラスター)の X 線構造に対する DMRG 多電子波動関数から電子密度を求め、酸化数、電子占有の様子を理論的に突き止めることに成功した。X 線結晶回折における放射ダメージを指摘する Berkeley グループの先行研究の知見に基づき、Mn の部分還元を数値実証した。[23]
- (4) 鉄二核水分解触媒における O-O 結合生成に関する電子レベルでの機構解明を行った。最近、ferrate (K_2FeO_4) による人工系での水分解反応に関する反応速度論的実験研究が報告され、酸素生成の前駆体である O-O 結合が鉄(VI)二核中間体によって触媒されることが示唆された。我々は、二核鉄の価電子軌道を活性軌道として全て考慮し、更に double shell 効果を含む大規模な活性空間 (36e,32o) を用いた DMRG-CASPT2 および DMRG-MRCI を実行した。[27]
- (5) 金属酵素 Δ^9 デサチュラーゼ (非ヘム鉄二核錯体) の脂肪酸代謝の不飽和化酵素反応モデルを決定するための実験と相補的な理論 DMRG-CASPT2 および DMRG-CT 計算を行った。[28]

DMRG 法の実践的な実装法の開発は随分進み、5-6 年前では計算不可能と考えられていたサイズの活性空間 (20~30 軌道) は今やルーチンで扱えるようになった。DMRG 波動関数に対して定量性を補強する動的相関も二千個程度の原子基底関数を用いて見積もることもできる。この計算技術は、定量的かつ直接的な分子モデリングをする上で強力な基盤技術になると考えられる。

参考文献

1. White, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2863-2866; *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 10345-10356.
2. White, S. R.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4127-4130.
3. Chan, G.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 4462-4476.
4. Marti, K. H.; Ondik, I. M.; Moritz, G.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 014104.
5. Kurashige Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 234114.
6. Sharma, S.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 124121.
7. D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 144117.
8. T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, G. K.-L. Chan, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 2178-2190.
9. Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 094104.
10. Kurashige, Y. *Mol. Phys.* **2014**, 112, 1485-1494.
11. Saitow, M.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 044118.
12. Yanai T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 194106.
13. Yanai T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 104107.
14. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 124102.
15. Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscammann, E.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 024105.
16. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 024106.
17. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 29, 231-271.
18. Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscammann, E.; Chan, G. K.-L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7809-7820.
19. Yanai T.; Shiozaki T. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 084107.
20. Sharma, S.; Yanai, T.; Booth, G. H.; Umrigar C. J.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 104112.
21. Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 091101.
22. Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theo. Comp.* **2012**, 9, 401-407.
23. Kurashige, Y.; Chan, G. K.-L.; Yanai, T. *Nature Chem.* **2013**, 5, 660-666.
24. Liu, F.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Theo. Comp.* **2013**, 9, 4462-4469.
25. Harris, T. V.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 054303.
26. Tran, L. N.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theo. Comp.* **2014**, 10, 1953-1967.
27. Kurashige, Y.; Saitow, M.; Chalupský J.; Yanai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11988-11999.
28. Chalupský, J.; Rokob, T. A.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Solomon, E. I.; Rulišek, L.; Srnc, M., submitted.

2E06 修正した QRO 法による零磁場分裂テンソルのスピン軌道項の DFT 計算

(¹ 阪市大院理・² 阪大院基礎工) ○杉崎研司¹・豊田和男¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・北川勝浩²・
工位武治¹

DFT calculations of the spin-orbit term of zero-field splitting tensors by means of the corrected QRO method

(¹ Osaka City University, ² Osaka University) ○Kenji Sugisaki,¹ Kazuo Toyota,¹ Kazunobu Sato,¹ Daisuke Shiomi,¹ Masahiro Kitagawa² and Takeji Takui¹

【序】 三重項以上のスピン多重度を持つ分子系の電子スピン構造を特徴づける物理量である零磁場分裂テンソル(\mathbf{D} テンソル)の第一原理計算が近年注目されている。非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動論では、スピン-スピン双極子項(\mathbf{D}^{SS} テンソル)とスピン軌道項(\mathbf{D}^{SO} テンソル)がそれぞれ摂動一次および二次の項として現れる。我々は、 \mathbf{D}^{SO} テンソルの高精度計算手法として、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案し、様々な分子系に適用してきた[1,2]。本手法により、有機高スピン分子の \mathbf{D}^{SO} テンソルの定量計算が可能となった。しかし、単分子磁石などの大きな分子系の \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を日常的に行うためには、DFT 法に基づく計算手法の発展も必要不可欠である。

DFT 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算法は、Pederson-Khanna (PK)法[3]、quasi-restricted orbital (QRO)法[4]、coupled perturb (CP)法[5]の3手法が知られている。この中で、QRO 法は非制限 DFT 法から構築した自然軌道から成る単一行列式から出発する手法であり、スピン汚染の影響を取り除くことができる。しかし2011年にSchmittらは、QRO 法の導出には問題があり、状態和をとる際に全ての可能な一電子励起行列式を考慮していないため、磁性分子の遙か遠方にある一重項分子が \mathbf{D}^{SO} テンソルに『偽の』寄与をすることを指摘している[6]。経験上、QRO 法による理論 \mathbf{D}^{SO} テンソルは実測を再現しないことが多いが、全ての可能な一電子励起行列式を考慮する形に解式を修正すれば、QRO 法はより信頼性の高い \mathbf{D}^{SO} テンソル計算法となる可能性がある。

【QRO 法・修正 QRO 法】 Neese により導出された QRO の解式を式(1)に示す。

$$D_{kl}^{\text{SO}}(\text{QRO}) = -\frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{p \in \text{SOMO} \\ a \in \text{UNOCC}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{\text{SO}} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_p^\alpha} - \frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{i \in \text{DCC} \\ p \in \text{SOMO}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{\text{SO}} | \varphi_p^\beta \rangle \langle \varphi_p^\beta | h_l^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_p^\beta - \varepsilon_i^\beta} \\ + \frac{1}{2S(2S-1)} \sum_{\substack{p \neq q \\ p, q \in \text{SOMO}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{\text{SO}} | \varphi_q^\beta \rangle \langle \varphi_q^\beta | h_l^{\text{SO}} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_q^\beta - \varepsilon_p^\alpha} + \frac{1}{2(S+1)(2S+1)} \sum_{\substack{i \in \text{DCC} \\ a \in \text{UNOCC}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_i^\beta} \quad (1)$$

ここで、 φ は自然軌道、 ε は軌道エネルギー、 h^{SO} は一電子スピン軌道相互作用ハミルトニアンである。上式は、一電子励起行列式のうち、不對電子に β スピンを含まず、スピン固有関数となるもののみを考慮して導出されたが、ここで無視された一電子励起行列式も始状態との間のスピン軌道相互作用積分は非零であり、これを無視したために Schmitt らの指摘する偽の寄与が \mathbf{D}^{SO} テンソルに現れる。これら無視された行列式は、それ単独ではスピン固有関数とはならないので、行列式の線形結合をとり配置状態関数を生成して状態和に含めることで修正した QRO 法の解式を導出した。その結果、二電子占有軌道と非占有軌道で、 α スピンと β スピンの空間軌道と軌道エネルギーが一致している場合には、(1)式右辺第3項に現れる(SOMO \rightarrow SOMO)励起しか寄与が残らないことが明らかとなった。これは、遠方にある閉殻一重項分子は \mathbf{D}^{SO} テンソルに寄与しないことを意味するので、Schmitt らの指摘した問題は解決された。しかしその一方で、全ての軌道で α スピンと β スピンの空間軌道と軌道エネルギーが一致した正準軌道を用いると、例えばローンペアが関与する励起の \mathbf{D}^{SO} テンソルへの寄与などを見積もれないため、都合が悪い。そこで、自然軌道から正準軌道を構築する際に、 α スピ

ン、 β スピンそれぞれについて Fock 行列の占有軌道/非占有軌道間のブロック対角系を仮定して対角化を行うことで、スピン固有関数でありながら α スピンと β スピンで空間軌道と軌道エネルギーが異なるゼロ次波動関数を構築した。しかし、 α スピンと β スピンで空間軌道が異なると、状態和をとるための配置状態関数の構築や非摂動エネルギーの計算などが複雑となる。そこで我々は、簡便な手法として、中間状態の和を配置状態関数ではなく行列式基底でとる PK 法の解式[2]に自然軌道から成る単一行列式を代入し、 D^{SO} テンソルを求めた。

【計算例】 全ての計算は、結晶構造を用い、UTPSS/Sapporo-DZP レベルで行った。計算対象とした分子の構造は Figure 1 に示す。(1) $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ ($\text{terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$, $X = \text{SCN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) D^{SO} テンソル計算値と実験値を Table 1 に示す。QRO 法による D^{SO} 値は軸配位子が重くなるにつれて実験値との差が大きくなるが、修正した QRO 法では絶対値は過大評価するものの、 D^{SO} 値は実測の傾向をほぼ再現している。(2) $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ ($\text{tpa} = \text{tris-2-picolylamine}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) D^{SO} テンソル計算値と実験値は Table 2 に示す。 $Mn(\text{terpy})X_2$ 系とは異なり、重原子導入により D 値は正から負に変化する。QRO 法は $X = \text{I}$ のときに大きな正の D 値を与えるが、修正した QRO 法では $X = \text{Cl}$ のときに負の D^{SO} 値を与えるものの、定性的な傾向だけでなく、 $X = \text{Br}$ および $X = \text{I}$ では約 10% の誤差で実測を再現する。このように、修正した QRO 法は特に重原子を導入した系の理論 D^{SO} 値を大幅に改善することが分かった。

Table 1. $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ 分子系の D^{SO} テンソル計算値と実験値

Molecule	Experiment ^[7]		Original QRO		Corrected QRO	
	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}
$Mn^{II}(\text{terpy})(\text{SCN})_2$	-0.30	0.050	-0.270	0.051	-0.254	0.035
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{Cl}_2$	-0.26	0.075	-0.352	0.102	-0.345	0.068
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{Br}_2$	+0.605	0.159	+0.095	0.027	+0.750	0.173
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{I}_2$	+1.000	0.19	-9.114	-2.538	+1.618	0.199

Table 2. $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ 分子系の D^{SO} テンソル計算値と実験値

Molecule	Experiment ^[8]		Original QRO		Corrected QRO	
	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{Cl}_2$	+0.115	0.020	-0.123	0.039	-0.113	0.030
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{Br}_2$	-0.360	0.073	-0.364	0.027	-0.338	0.065
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{I}_2$	-0.600	0.095	+6.355	2.015	-0.675	0.119

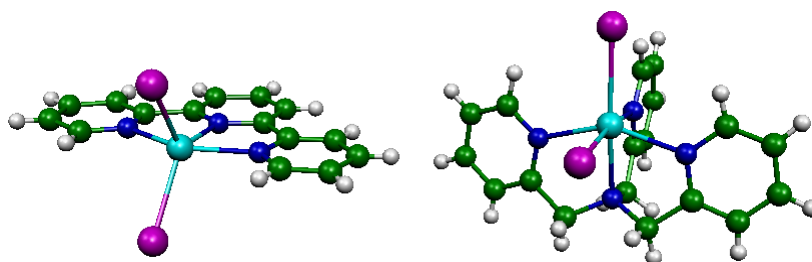


Figure 1. 計算対象とした分子の構造。 $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ (左), $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ (右)。

[1] K. Sugisaki, et al. in *EPR of Free Radicals in Solids I*, 2nd Edition, pp. 363–392., and references therein.

[2] K. Sugisaki, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9171–9181.

[3] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566–9572.

[4] F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10213–10222.

[5] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164112.

[6] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.

[7] C. Mantel, et al. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6455–6463.

[8] C. Duboc, et al. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4905–4916.

2E07

遷移密度フラグメント相互作用を用いた分散力計算

(神戸大院・システム情報*) ○藤本和宏*

Transition-density-fragment interaction for dispersion energy calculations

(Kobe Univ.)* ○Kazuhiro J. Fujimoto*

【序】 ファンデルワールス (VDW) 相互作用は分子間相互作用の一つである。この相互作用は極性分子にだけでなく非極性分子に対しても働き、原子や分子の会合体形成において重要な役割を果たしていることが知られている。最も有名な現象の一つは、ヘリウム 2 量体の形成である。ヘリウムは一般に単量体 (原子) として存在するが、非常に低い温度において 2 量体を形成することが知られている。この現象にはヘリウム原子間に働く弱い VDW 相互作用が関与している。極低温の下では原子の熱運動の影響が小さくなるため、弱い VDW 相互作用が 2 量体形成に寄与できるのである。

VDW 相互作用とは一般的に配向力、誘起力、分散力の 3 つを指すが、分散力がヘリウムの 2 量体形成における主因であることが分かっている。配向力と誘起力の起源は永久双極子や誘起双極子の間に働く相互作用であるのに対し、分散力は量子力学的な電子の瞬時的揺らぎによる相互作用と解釈されている。分散力の記述は Eisenshitz と London によって初めて行われたため、しばしば London 力とも呼ばれている[1]。

分散力を記述するためには、分子間における異なる状態間のクーロン相互作用を計算する必要がある。London らはこのクーロン相互作用の計算を直接は行わず、その代わりに双極子分極率を用いた近似を導入した[1]。その結果、分散力の式 (2 次の摂動) を簡略化することに成功した。London の式は現在では分散力の実用的な計算手法として広く利用されるようになっている。

【結果】 本発表では、遷移密度フラグメント相互作用 (Transition-density-fragment interaction, TDFI) を用いた分散力計算法を示す。TDFI 法は電子的カップリングの一つである擬クーロン相互作用を記述するために開発された手法である。これまでに、励起エネルギー移動[2,3]やエキシトン結合型の CD スペクトル[4]、クリスタロクロミー[5]に対して TDFI 法は適用されてきた。これらの研究の中で、TDFI 法は双極子・双極子近似や TrESP 法よりも精度よく擬クーロン相互作用を記述できることを示してきた。また、分子間の self consistency を満たすために採用している DFI 法[6]が、計算精度の向上に寄与していることも示してきた[4]。本研究では以下に示す分散力に対して TDFI 法を使用した。

$$E_{\text{Disp}} = - \sum_{p>0} \sum_{q>0} \frac{\left| \langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_U | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle \right|^2}{\Delta E_{0p}^I + \Delta E_{0q}^J} \quad (1)$$

ここで、 $\langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_U | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle$ は異なる状態間のクーロン相互作用を表し、 ΔE_{0p}^I と ΔE_{0q}^J はそれぞれ分

子 I と J の励起エネルギーを表す。TDFI 法を適用すると式(1)のクーロン相互作用は以下のように記述される。

$$\langle \Psi_0^I \Psi_0^J | \hat{V}_{IJ} | \Psi_p^I \Psi_q^J \rangle = \sum_{\nu, \mu \in I} \sum_{\lambda, \sigma \in J} (P_{p0}^I)_{\nu\mu} (P_{q0}^J)_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \sigma\lambda) \quad (2)$$

ここで $(P_{p0}^X)_{\nu\mu}$ は分子 X ($X=I$ or J) の基底状態から p 番目の励起状態への遷移に関する遷移密度行列を表し、 $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ は原子軌道表現の 2 電子積分を表す。式(1)に現れる励起エネルギーは分子単量体のものではなく、分子間相互作用による分極効果を取り入れた励起エネルギーであることに注意してほしい。遷移密度行列に関しても分子間相互作用の影響を取り入れたものである。これらの計算は DFI 法によって実行した。

本手法をヘリウム 2 量体とメタン 2 量体に対して適用したところ、どちらの系に対しても CCSD(T)によって算出された値を高精度で再現することに成功した (Fig. 1)。また、CIS 法と TD-rCAM-B3LYP 法の使用による TDFI 計算の結果にはあまり差が生じないことが分かった。次に、分子間相互作用によって生じる分極効果の影響を評価するため、気相中の計算によって得られた遷移密度と励起エネルギーを使用して分散力計算を行った (TDFI0)。その結果、TDFI0 計算により得られた値は TDFI 計算のもの比べて負に大きな値となった (Fig. 1b)。この結果より、分散力計算の際、遷移密度や励起エネルギーに対して分極効果を考慮する必要があることが分かった。

本発表では、計算コストを軽くするための近似と適用結果についても述べる予定である。

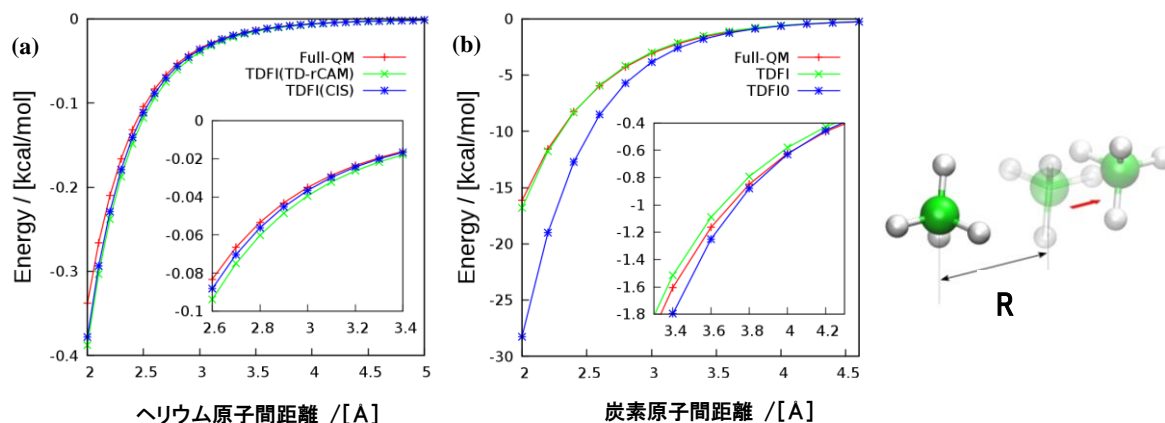


Fig. 1. Dispersion energies of (a) helium dimer and (b) methane dimer.

References:

- [1] R. Eisenshitz and F. London, *Z. Phys.* **60**, 491 (1930).
- [2] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [3] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [4] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 124101 (2010).
- [5] K. J. Fujimoto and C. Kitamura, *J. Chem. Phys.* **139**, 084511 (2013).
- [6] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).

エネルギー座標上の電子分布を基本変数とする
電子密度交換汎関数の開発

(東北大院・理) ○高橋 英明*, 森田 明弘

Development of the exchange-energy density functional based
on the electron density distribution defined over an energy coordinate.

(Tohoku Univ.) ○H. Takahashi*, A. Morita

【はじめに】 Kohn-Sham の電子密度汎関数法(KS-DFT)は、これまで固体のみならず、原子、分子への応用においても多大な成功を収めてきた。これは言うまでもなく精度の良い交換相関汎関数が開発されたことによる。現行の交換相関汎関数の近似体系は、局所密度近似(LDA)にその出発点をおいている。LDA の要点は、電子がある場所で感じる交換相関ポテンシャルが、その場所の(局所的な)電子密度の値のみから決定されるという点にある。LDA はその単純さの割によく働くが、化学結合の解裂を記述する場合には深刻なエラーが発生することが知られている[1]。1つは静的相関誤差とよばれるものであり、もう1つは電子の非局在化誤差である。どちらも、総和が1の交換ホールが、解離する2つの原子上に分裂することがエラーの原因となっている。静的相関誤差は H_2 のような最も単純な分子の解離においてすら顕在化する。 H_2 の解離極限では交換ホールが2つの原子上に均等に分裂するので、一方のH原子の上に置かれた参照電子と交換ホールとのクーロンポテンシャルは、Hartree ポテンシャルとはキャンセルしない。これが静的相関誤差の原因である。LDA やその補正であるGGA は、それぞれ、空間的に局所、あるいは準局所な情報のみを基本変数とするので、遠方に分布する交換ホールをカウントすることは原理的に不可能である。従って、こうした難問を解決するにはLDA という出発点を変更する必要がある。

溶液論の中核をなす理論として、溶質周りの溶媒の密度汎関数法がある。最近、溶質—溶媒間の相互作用エネルギーの分布関数を変数とする溶液論が開発された[2]。この方法と平行に、原子核が作る引力ポテンシャルを座標として電子のエネルギー分布関数を構築し電子密度汎関数法を定式化することを考える。この新しい変数を用いると、空間的に非局所な電子密度の情報が考慮できるだろう。ただし、この方法をKS法の枠組みに適用すると、後でみるように等しいエネルギー座標を持つ超球面上で、交換相関ポテンシャルが等しくなるという厳しい制約が課せられる。本研究では、電子のエネルギー分布関数を基本変数とする交換汎関数を開発し、 H_2 分子の結合領域のエネルギーが正常に計算できるかを検証した。

【理論と方法】 系の原子核が作る静電ポテンシャル(外部ポテンシャル)を $v(\mathbf{r})$ とする時、電子のエネルギー分布関数 $n_v^e(\epsilon)$ を

$$n_v^e(\epsilon) = \int d\mathbf{r} \delta(\epsilon - v(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と定義する。ただし、式(1)において \mathbf{r} は電子の座標であり、 $n(\mathbf{r})$ は通常の電子密度である。また、エネルギー座標上の電子分布関数の外部ポテンシャル v 依存性を明示した。 $n_v^e(\epsilon)$ を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_v^e]$ が与えられたとすると、Levy の探索にならって、基底状態のエネルギー E_0 を以下の最小化

$$E_0 = \min_{\Psi_{SD}} \left\{ \langle \Psi_{SD} | \hat{T} | \Psi_{SD} \rangle + J[n] + E_{xc}^e[n_v^e] + \int d\epsilon n_v^e(\epsilon) \epsilon \right\} \quad (2)$$

によって決定する。式(2)において、 Ψ_{SD} は単一の電子配置で記述される全電子波動関数であり、 J はクーロンポテンシャルである。式(2)の探索によって、 N 表示可能な電子のエネルギー分布関数の集合をくまなく探索することが可能である。式(2)からただちに、 Ψ_{SD} を構成する1電子波動関数 $\{\phi_i\}$ に対するKohn-Shamの波動方程式が導かれる。すなわち、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}^e(\epsilon) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

式(3)において、 $v_H(\mathbf{r})$ はHartreeポテンシャルである。また、 $v_{xc}^e(\epsilon)$ はエネルギー座標上で定義される交換相関ポテンシャルであり、 $E_{xc}^e[n_v^e]$ のエネルギー分布関数に関する汎関数微分

$$v_{xc}^e(\epsilon) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}^e[n_v^e]}{\delta n_v^e(\epsilon)} \right|_{\epsilon=v(\mathbf{r})} \quad (4)$$

によって定義される。 $v_{xc}^e(\epsilon)$ はエネルギー座標 ϵ の等値面上で同一の値を持つことに注意されたい。式(3)および(4)の有効性を検証する為に、通常の電子密度に対して定義されたBecke-Roussel(BR)交換汎関数[3]をエネルギー分布関数を変数とする汎関数に修正し、 H_2 分子の結合領域のポテンシャルエネルギー計算に応用した。

【計算の詳細】 実空間グリッドを基底とするDFTプログラムに上記の交換汎関数を実装した。ただし、相関項は電子密度とその勾配を変数とする通常のLYP汎関数によって計算した。また、実空間グリッド上で定義された電子密度からエネルギー分布関数を得るために隣接グリッド間に5個の補間点を取り、多項式で補間した。H-H間の距離 R を変化させて、その結合エネルギーを計算し、オリジナルのBR交換汎関数の結果と比較した。

【結果と考察】 図1に平衡核間距離近傍における水素分子のエネルギーをプロットした。図によれば、エネルギー分布関数関数を変数とする新規な交換汎関数を用いた時のエネルギー曲線の振る舞いはオリジナルのBR交換汎関数のそれをよく再現することが分かる。しかも、それらの差は、GGA汎関数であるBLYPとオリジナルBRx-LYPとの差よりも小さい。式(4)で見たように、エネルギー分布関数を変数とする交換相関ポテンシャルはエネルギー座標の等値面上で等しい値を持つが、今回の計算は、その制約が殆どエネルギー計算に影響しないことを示しており、今後の汎関数開発に望みを持たせるものである。

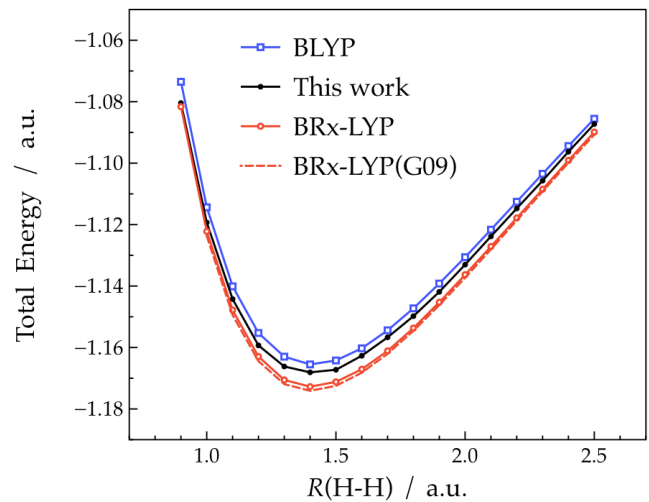


図1 水素分子のエネルギー曲線

【参考文献】

- [1] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Science*, **321**, 792-794(2008).
- [2] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070-6081(2000).
- [3] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A*, **39**, 3761-3767(1989).

2E09

大規模分子の超並列計算のための MPI/OpenMP ハイブリッド並列 RI-MP2 解析的エネルギー勾配計算アルゴリズム (理研 AICS) ○河東田 道夫, 中嶋 隆人

MPI/OpenMP hybrid parallel RI-MP2 analytical energy gradient algorithm for massively parallel computation of large molecules (RIKEN AICS) ○Michio Katouda, Takahito Nakajima

【序】近年のスーパーコンピュータは、マルチコア CPU を複数搭載したノードを高速なインターコネクタで接続したマルチコア超並列クラスタシステム構成が主流となっており、現在ではスーパーコンピュータ「京」のような数万ノード・数十万 CPU コアで構成された数 10 ペタフロップス級の演算性能を持つスーパーコンピュータも出現している。発表者らの研究チームでは、「京」の性能を最大限に引き出し大規模分子の計算を可能とする次世代分子科学計算ソフトウェア NTCHEM[1]の開発を行っている。ナノマテリアルや生体分子といった巨大分子およびその複合系の安定構造探索や化学反応経路追跡を行うためには、ファンデルワールス力などの弱い相互作用を正しい振る舞いで記述することが可能で、大規模な分子系を高精度に取り扱うことのできる電子相関理論に基づいた解析的エネルギー勾配計算手法およびソフトウェアが必要となる。本研究では、Møller–Plesset 2 次摂動(MP2)法に対する解析的エネルギー勾配計算を「京」などのマルチコア超並列クラスタシステムで高速・高並列に行うことを目的として、RI-MP2 解析的エネルギー勾配法の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムおよびソフトウェアの開発を行った。

【方法】RI-MP2 解析的エネルギー勾配法は、従来法と比べて計算コストを大幅に削減することが可能なため、大規模分子の計算に適した手法である。発表者らの以前の研究では、RI-MP2 エネルギー計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムの開発を行った[2]。本アルゴリズムは、「京」で推奨されている MPI/OpenMP ハイブリッドプログラミングモデルを採用し、さらに出来る限り多くの MPI プロセス数を用いて計算を行うため、仮想軌道を MPI 並列分割軸と用いた設計となっており、数千 MPI プロセスを用いた計算でも高い並列性能を実現することが可能である。今回開発した RI-MP2 解析的エネルギー勾配計算アルゴリズムでも、同様の設計指針を採用した。図 1 に今回開発したアルゴリズムの概略を 1 粒子・2 粒子密度行列計算部分(ステップ 2 および 3)を中心に示す。図に示されている 4 つの計算ステップの処理について、最外のループに対して MPI プロセス並列を行なっている。また、ステップ 2 の処理では、他のグループが開発したアルゴリズムでは占有軌道のループを MPI 並列分割軸として並列化を行なっているが、本アルゴリズムでは仮想軌道のループが最外になるようにし、仮想軌道を MPI 並列分割軸として用いて並列化を行っている。MPI 並列化された最外ループの内側で行われる処理については OpenMP でスレッド並列化を行っている。RI-MP2 計算で計算コストが $O(N^6)$ でボトルネックとなる 4 中心積分生成計算や 1 粒子・2 粒子密度行列の計算(図 1 内の総和 Σ の計算)は行列-行列積計算の形で処理を行うことが可能である。これらの処理を実装する際には、最適化 BLAS ライブラリに実装されているスレッド並列版の DGEMM を用いることで高いスレッド並列性能および実効性能を達成することが可能である。

【結果】今回開発したアルゴリズムを分子科学計算ソフトウェア NTCHEM に実装し、「京」で並列性能ベンチマークテストを行った。表 1 にバッキーキャッチャー $C_{60}@C_{60}H_{28}$ の RI-MP2/cc-pVTZ エネル

ギー勾配計算の計算時間および高速化率を示す。「京」4096CPU コアを用いた計算の高速化率を4096倍とした場合、「京」32768CPU コアを用いた計算では19398倍の加速を達成しており、CPU コア数の増加に対して良好な並列性能を達成することが確認された。また、「京」32768CPU コアを用いた場合の計算時間は30分であり、「京」での構造最適化計算も十分に実現可能な計算時間である。本研究で開発されたソフトウェアを「京」で用いることにより、150原子4000原子軌道規模の分子のRI-MP2構造最適化計算がルーチンワークとして実行可能となり、ナノマテリアル設計や生体分子機能解明への応用が期待される。

[Step 1]
 Evaluate $V_{PQ}^{1/2} = (P|Q)^{-1/2}$ for all P, Q
 Evaluate $B_{ia}^Q = \sum_P V_{PQ}^{1/2} \sum_V C_{va} \sum_\mu C_{\mu i} (\mu\nu|P)$ for all i, P and $a \in A$
 Store B_{ia}^Q to distributed memory

[Step 2]
 do $a \in A = \text{MOD}(\text{Myrank}, N_{\text{proc}}) + 1$ (MPI parallel)
 Read B_{ia}^Q for all a, P from distributed memory
 do $i_{\text{rank}} = 0, N_{\text{proc}} - 1$
 $B = \text{MOD}(\text{Myrank} + i_{\text{rank}} \cdot N_{\text{proc}}, N_{\text{proc}}) + 1$
 Following procedures in this loop are performed
 for all i, j and $a \in A$ and $b \in B$
 Send B_{ia}^P to Myrank-1
 Receive B_{jb}^P from Myrank+1
 Evaluate 4-center MO integrals $(ia|jb) = \sum_P B_{ia}^P B_{jb}^P$
 Evaluate $T_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$ and $t_{ij}^{ab} = 2T_{ij}^{ab} - T_{ji}^{ab}$
 Evaluate MP2 correlation energy $E^{(2)} = t_{ij}^{ab} (ia|jb)$
 Evaluate 1-particle density matrix (DM) $P_{ij}^{(2)} = -\sum_k t_{ik}^{ab} T_{jk}^{ab}$
 Evaluate 2-particle DM $Y_{ia}^Q = \sum_j t_{ij}^{ab} B_{jb}^Q$
 end do
 Evaluate 1-particle DM $P_{bc}^{(2)} = \sum_j (2T_{ij}^{ab} - T_{ji}^{ab}) T_{ij}^{ac}$ for all i, b, c
 Evaluate 2-particle DM $\Gamma_{ia}^P = \sum_Q Y_{ia}^Q V_{QP}^{-1/2}$ for all i, P
 Store Γ_{ia}^P for all i, P to distributed memory
 Evaluate 2-particle DM $X_{PQ} = \sum_i \Gamma_{ia}^P B_{ia}^Q$ for all P, Q
 end do
 Allreduce $E^{(2)}, P_{ij}^{(2)}, P_{ab}^{(2)}$, and X_{PQ}

Evaluate 2-particle DM $\gamma_{PQ} = \sum_R X_{PR} V_{RQ}^{-1/2}$ for all P, Q
 Evaluate non-separable part of MP2 energy gradient $\frac{dE_{\text{MP2}}}{dx} = -2 \sum_{PQ} \gamma_{PQ} (P|Q)^{(x)}$

[Step 3]
 do $i_{\text{rank}} = 0, N_{\text{proc}} - 1$
 Send Γ_{ia}^P for all $i, P \in \text{Myrank} \cdot i_{\text{rank}}$, and $a \in \text{Myrank}$ to Myrank- i_{rank}
 Receive Γ_{ia}^P for all $i, P \in \text{Myrank}$, and $a \in \text{Myrank}$ from Myrank+ i_{rank}
 end do
 do $P \in \text{Myrank}$ (MPI parallel)
 Evaluate MP2 Lagrangian $L^3 = \sum_i \Gamma_{ia}^P \sum_V C_{va} \sum_\mu C_{\mu i} (\mu\nu|P)$ for all a, q
 Evaluate MP2 Lagrangian $L_{iq}^4 = \sum_a \Gamma_{ia}^P \sum_V C_{va} \sum_\mu C_{\mu a} (\mu\nu|P)$ for all i, q
 Evaluate part of MP2 energy weighted DM $W_{ij}^{(2)}[I] = 2 \sum_a \Gamma_{ia}^P (ja|P)$ for all i, j
 Evaluate 2-particle DM $\Gamma_{\mu\nu}^P = \sum_a C_{va} \sum_i C_{\mu i} \Gamma_{ia}^P$ for all μ, ν
 Evaluate non-separable part of MP2 energy gradient $\frac{dE_{\text{MP2}}}{dx} = 4 \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^P (\mu\nu|P)^{(x)}$
 end do
 Allreduce L_{aq}^3, L_{iq}^4 , and $W_{ij}^{(2)}[I]$

[Step 4]
 Evaluate rest part of MP2 Lagrangian L_{aq}
 Solve coupled perturbed Hatree-Fock equation to get $P_{\mu\nu}^{(2)}$
 Evaluate MP2 energy weighted DM $W_{\mu\nu}^{(2)}$
 Evaluate separable part of MP2 energy gradient

図 1. MPI/OpenMP ハイブリッド並列 RI-MP2 解析的エネルギー勾配計算アルゴリズムの概略

表 1. 「京」での MPI/OpenMP ハイブリッド並列 RI-MP2 エネルギー勾配計算の計算時間と高速化率 (C60@C60H28 RI-MP2/cc-pVTZ, 3992 原子軌道, 374 相関軌道, 3618 仮想軌道, 10560 補助基底)

ノード数	CPU コア数	計算時間[秒]	高速化率
512	4096	8560	4096
1024	8192	4611	7604
2048	16384	2842	12336
4096	32768	1807	19398

[参考文献] [1] NTChem2013, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html

[2] M. Katouda and T. Nakajima, J. Chem. Theory Comput. **9**, 5373 (2013).