

「相対論的分子理論プログラムの開発」

東京大学大学院工学系研究科・中嶋隆人

1. 研究概要

**相対論的分子理論**

物質をナノレベルで制御することが求められる現在、新しい機能・特性の発現を目指して、科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む分子系へと拡がりを見せている。例えば、それはナノテクノロジーの基盤となるナノマテリアルであり、あるいはバイオテクノロジーを担う生体分子等であって、現代あるいは次世代の産業や科学の基盤となる物質である。科学で取り扱う物質のこのような多様化に伴い、理論化学においても科学的に興味のある多様な系を視野に入れる必要が出てくる。この世の中に存在する物質は、100種類程度の元素から構成されているが、そのような幅広い種類の元素を含む分子系を同じ精度でかつ高精度に取り扱える分子理論が必要となる。非相対論的方程式に基づいた従来の理論は、重原子を含む系に対しては用いることができない。相対論的方程式に基づいた相対論的分子理論が必要不可欠になってくる。

われわれが行ってきた一連の研究の目的は、相対論的分子理論に基づいて、幅広い種類の元素を含む分子系を取り扱うことのできる理論化学を構築することである。そして、周期表のあらゆる元素から構成される大規模な分子系を高精度に計算することのできる分子理論プログラムの完成を目指している。そのために、理論自体のブレークスルーを達成すると共に、近年のコンピュータ技術の進歩を有効に駆使することで実現する。そして、従来の理論やプログラムと比べて2桁以上の性能の向上を目指す。以下にこれまでのわれわれの研究の概要を紹介する。

2. 研究実施内容

**相対論的分子理論の開発**

相対論 (相対性理論) は、解説書がこれまでに多数出版されていて、一般の人々にとって馴染みやすく興味深い物理学の分野のひとつである。その一方で、われわれ化学者は様々な化学現象において相対論効果を軽視あるいは無視してきた。この理由は原子あるいは分子の化学的性質は価電子によって決定されていて、高速で運動していて相対論効果が重要になる内殻電子は化学的性質に影響を及ぼさないと信じられてきたためである。しかしながら、最近10数年の間に重原子分子の価電子が寄与する化学的性質においてさえ、相対論効果は無視できないことがわかってきた。ひとつ例を挙げると、図1は相対論的効果を考慮した場合

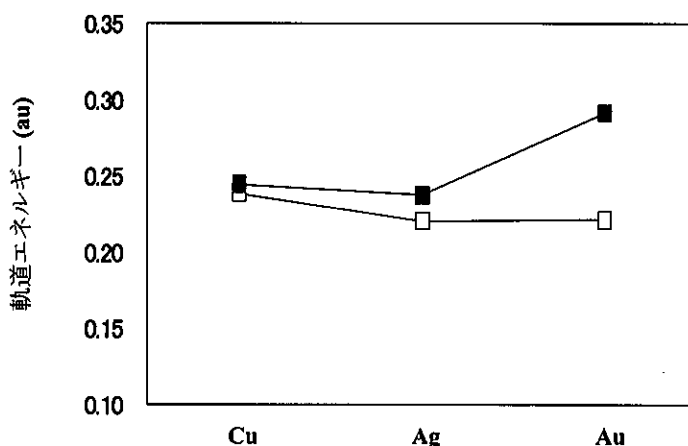


図1: 11族遷移金属原子の価電子s軌道のHartree-Fock軌道エネルギー(□: 非相対論, ■: 相対論)

としない場合の11族遷移金属原子 (Cu, Ag, Au) の価電子s軌道のHartree-Fock (HF) 軌道エネルギーをプロットしたものである。Koopmans定理によると、HF計算で得られた軌道エネルギーはイオン化エネルギーの実験値 (Cu: 7.726, Ag: 7.576, Au: 9.225 eV) と比較することができる。原子が重くなるほど相対論効果が大きくなっていく、実験値の傾向は相対論効果を考慮しなければ再現されないことがわかる。

相対論効果を理論的に取り扱うためには、非相対論的なSchrödinger方程式を解くかわりに、Dirac方程式を通常用いる。Dirac方程式は次のような特徴を持つ。(i) Schrödinger方程式とは異なりDirac方程式は光速をパラメータとして含むので、核電荷が増加すると重要になってくる内殻において高速で運動する電子に起因する重原子効果を表現することができる。(ii) また、Dirac方程式はスピン-軌道相互作用を表現することができるので、軽い原子を含む系の化学反応やプロパティにおいてでさえ重要になってくるスピン-軌道効果を表現することができる。

Dirac方程式は4つの成分からなる波動関数を持ち、それはそれぞれ2成分からなるlarge成分とsmall成分に分けられる。large成分とsmall成分は、それぞれ電子状態と陽電子状態を表現する。電子状態の他に陽電子状態を表現する必要があるため、Dirac方程式を実際に分子系に適用する場合には多大な計算量が必要となり、適用は従来、小さな系に限られてきた。これを打開するためにわれわれは、さまざまな理論レベルでの相対論的分子理論を展開してきた。

4成分相対論的分子理論は相対論効果を十分に考慮できる一方で、計算量は非相対論の場合に比べ格段に増加する。計算負荷を大きくしている主な部分は、電子と電子との相互作用に起因する分子積分の算出にある。この積分の演算量は用いる基底関数の数に対し4乗のオーダーでスケールするので、4成分波動関数を求めるために必要な分子積分の計算は非相対論の場合に比べると、数十倍計算負荷が増す。そこでわれわれは、2成分型spinor基底を導入することで相対論的分子積分の高速積分計算を実現している。ここで開発した相対論的分子積分のプログラムは世界最速である。表1は相対論積分の計算時間を示したものである。表中でLとSはそれぞれlarge成分とsmall成分を表わし、例えばLLLLはlarge成分のみからなる4中心2電子積分を考慮していることを意味する。従来の4成分分子軌道法のプログラムであるMOLFDIRと比較してあるが、必要なすべての分子積分を考慮した場合 (LLLL+LLSS+SSSS)、従来の方法と比べて60倍高速になっていて、われわれの提案する方法が非常に効率的であることがわかる。

表1: Au<sub>2</sub>分子の計算における相対論的分子積分の計算時間 (時間)

	LLLL+LLSS+SSSS	LLLL+LLSS	LLLL
Present	1.37	0.77	0.21
MOLFDIR	76.35	21.16	1.63

また、この効率的な2成分型spinor基底に基づいて相対論的なDirac-Hartree-Fock法およびDirac-Kohn-Sham密度汎関数法を開発した。ここで開発したDirac-Kohn-Sham法は世界で最初のGauss型基底に基づいた4成分密度汎関数理論であり、電子相関効果を考慮した精度の高い相対論的計算を実現することができる。

化学において興味の対象となる状態は通常、陽電子状態ではなく電子状態である。そこで、4成分の相対論的方程式を明白に解くかわりに、電子状態と陽電子状態を分離して電子状態のみを取り扱う相対論的近似分子理論が効率的で力強い方法となることが期待される。そのような理論として、これまでわれわれはRESC法と高次Douglas-Kroll (DK) 法と呼ぶふたつの理論を新たに開発してきた。

RESC法は、Dirac方程式の陽電子解（あるいはsmall成分）を消去して得られるESC (elimination of small components) 方程式を出発方程式とする。ESC方程式自体にはなんの近似も入っていないので、この式を解くことができれば正確なDirac解を得ることができる。しかしながら、ESC方程式は分母にエネルギー $E$ とポテンシャル $V$ を持つので、この式を解くことは困難である。RESC法は、ESC方程式に対し幾つかの数学的操作を施した後に現れる $E-V$ の項を古典的な相対論的運動エネルギー $T = c^2(m^2c^2 + p^2)^{1/2} - mc^2$ で置き換えること (relativistic substitutive correction) により得られる。このような非常にシンプルなアイデアであるにもかかわらず、RESC法は重原子分子の計算に対し満足のいく結果を与える、優れた理論であることがわかっている。

Douglas-Kroll (DK) 法は、適当なユニタリー変換をDirac Hamilton演算子と波動関数に繰り返し施すことによって、相対論的Hamilton演算子から生じる陽電子状態解と電子状態解の結合を小さくしていく相対論的近似理論である。DouglasとKrollによって与えられたユニタリー変換を1度施すことにより2次DK法とよばれる方法が得られ、後にHess等によって実際の重原子分子系に適用されるようになった。しかしながら、2次DK法では高次の相対論効果によるエネルギーの安定化を十分には考慮することができない。そこで、われわれは高次の相対論的効果を考慮するために、更にユニタリー変換を繰り返し施すことにより高次DK法を提案した。ここでは、べき指数型ユニタリー演算子と $2n+1$ 則と呼ぶ規則を用いることで高次DK法の導出を容易に実現している。これまでの応用結果から、3次DK法は2次DK法に比べ高次のエネルギーの安定化を考慮することができて、優れたパフォーマンスを示すことが示されている。

相対論的分子理論を実際の重原子分子系に適用するためには、計算に用いる基底関数も重要になってくる。非相対論レベルで決定された基底関数を用いても十分な相対論効果を期待することはできない。そこで、周期表のすべての元素に対して等しいクオリティをもち、相対論効果を十分に考慮できる高精度な基底関数を開発した。相対論効果は3次DK法を用いることにより考慮し、原子核に対し非相対論の場合のように点電荷として扱った基底関数と、核に大きさを持たせた有限核モデルを用いた基底関数の2種類を決定した。これらの基底関数を用いることで、周期表のあらゆる原子を含む物質が理論のターゲットとなり、高精度計算を実現することが可能になる。

また、RESC法およびDK法に基づいた相対論的有効内殻ポテンシャル (RECP) 法も開発している。相対論的有効内殻ポテンシャル法は内殻の電子に対して相対論を考慮したポテンシャルに置き換える方法であり、価電子のみを取り扱うので計算負荷を減らすことができる。従来のRECP法では価電子に対しては非相対論的に取り扱っていたのに対し、われわれの方法では価電子に対しても相対論的な取り扱いができるため、より高精度で柔軟な計算が可能である。

これら一連の研究の成果は、世界中で幅広く使われている様々な分子軌道法のプログラム・パッケージに導入されて、現在ではパブリックに利用することができる。われわれの行ってきた研究は重い元素を含む分子系の定量的理論計算に新しい道を拓いたと言っても過言ではない。

### **相対論的分子理論プログラムREL4Dの開発**

これまでに述べてきた理論開発とプログラム開発をひとつのプログラムにすることで、相対論的分子理論のプログラムを完成させ、一般に公開している (<http://utchem.qcl.t.u-tokyo.ac.jp/>)。プログラム名はREL4Dと名づけている。現在、REL4Dは、UTChemプログラムパッケージの中にも含まれている。REL4Dプログラムの特徴はあらゆる元素を含む大規模分子系を同じ精度で、かつ高精度に計算できる点にあり、従来の分子軌道法プログラムにはないものである。

### **相対論的分子理論による化学現象の解明**

開発した相対論的分子理論を用いて、様々な化学現象の解明を試みてきた。例えば、光電子ス

ペクトルや紫外スペクトルのような複雑なスペクトルの決定，重原子分子の基底状態あるいは励起状態における分光学的定数の決定，NMR化学シフトのような磁氣的性質の計算，あるいは分子設計や触媒設計を目的とした化学反応の追跡等である．これらの結果はわれわれの開発した理論を用いてはじめて満足のいく結果が得られたものである．ここでは，相対論効果の立場から化学現象を解明した幾つかの例を紹介する．

化学における相対論効果の重要性が最も良くわかる例として，11族遷移金属二量体の分光学的定数に対する研究例を紹介する．11族遷移金属二量体であるCu<sub>2</sub>，Ag<sub>2</sub>，Au<sub>2</sub>の平衡核間距離の計算値を実験値と比較してプロットしたものを図2に示す．相対論効果は3次DK法によって取り込み，また電子相関を考慮するためにクラスター展開法を用いた．比較のために相対論効果を考慮していない結果もプロットしてある．相対論効果を考慮することにより，実験値との一致が非常に良くなっていることがわかる．特に，Au<sub>2</sub>では相対論効果を考慮しないと全く実験値を再現せず，相対論効果を考慮してはじめて実験値の傾向を再現することができる．また，3次DK法を用いることで実験との一致が非常に良くなっていて，この方法が優れた結果を与える方法であることも併せて理解してもらえと思う．

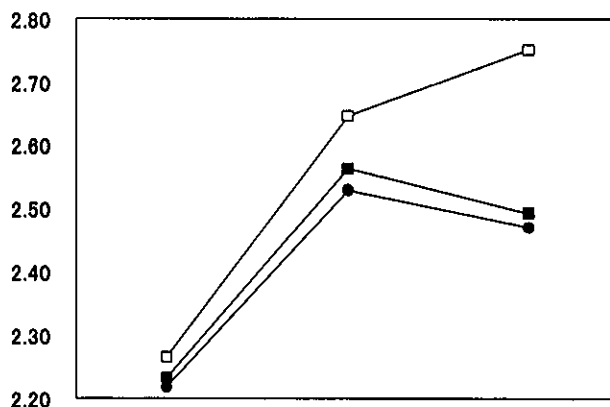


図2: 11族遷移金属ダイマーの平衡核間距離 (□: 非相対論, ■: 相対論, ●: 実験値)

表2: Ionization potentials of Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> with relativistic B3LYP (in eV).

Assignment	B3LYP	B3LYP (+1.57 eV)	Exptl.
e' (a <sub>1</sub> )	6.78	8.35	8.35
e'' (e <sub>3</sub> )	7.72	9.29	9.2
e' (e <sub>3</sub> )	7.77	9.34	
e'' (e <sub>1</sub> )	8.14	9.71	
e' (e <sub>1</sub> )	8.19	9.76	9.8
e'' (e <sub>2</sub> )	8.27	9.84	
e' (e <sub>2</sub> )	8.28	9.85	

Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>は，有機金属分子としてはじめて光電子スペクトルが測定された分子である．のちに同じ族に属するRe原子を含むRe<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>分子の光電子スペクトルも測定されている．以来，多くの実験及び理論計算によってこれらの分子の光電子スペクトルの同定が行われてきたが，確定した同定はこれまでになされていない．理論計算におけるこれらの違いは主に電子相関効果と遷移金属による相対論効果に起因する．ここでは，M<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>分子 (M = Mn, Re) の光電子スペクトルの解釈に相対論的密度汎関数法を適用した応用例について紹介する．表2, 3は，Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>とRe<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>分子のイオン化ポテンシャルの相対論的密度汎関数法による計算結果を実験の光電子スペクトルと比較したものである．相対論的密度汎関数法の結果は実験を良く再現していること

がわかる。また、これまで複雑なスペクトル形状のためにその同定が実験や理論により異なっていた $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 分子の光電子スペクトルの同定も相対論的密度汎関数法により明らかにすることができた。この計算では、われわれが開発した相対論的pseudospectral法を用いているが、相対論的pseudospectral法は従来の解析的積分を用いる方法と比べ効率的で、重原子を含む比較的大きな分子系の計算に有効な方法となることがわかった。

表3: Ionization potentials of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  with relativistic B3LYP (in eV).

Assignment	B3LYP	B3LYP (+1.17 eV)	Exptl.
$e'$ ( $a_1$ )	6.87	8.04	8.04
$e''$ ( $e_3$ )	7.37	8.54	8.53
$e'$ ( $e_3$ )	7.68	8.85	8.85
$e''$ ( $e_1$ )	7.99	9.16	9.26
$e''$ ( $e_2$ )	8.24	9.41	9.61
$e'$ ( $e_1$ )	8.32	9.49	
$e'$ ( $e_2$ )	8.34	9.51	

### おわりに

本研究は、これまで展開してきた相対論的分子理論を完成させ、そのプログラム・パッケージREL4Dを開発し、広く公開することを目標とした。このプロジェクトで開発したプログラムは、物質科学、生命科学、情報科学の共通基盤となるソフトウェアとして、日本を代表する知的プロダクトに育てていきたい。そして、理論から実験や産業に対する知識のフィードバックを実現し、理論先導の科学を日本から世界に向けて発信したい。

### 3. 主な研究成果 “代表的なもので10件程度まで記載。”

#### (1) 論文発表

1. T. Nakajima and K. Hirao, “Accurate relativistic Gaussian basis sets determined by the third-order Douglas-Kroll approximation with a finite-nucleus model”, *J. Chem. Phys.* **116**, 8270-8275 (2002).
2. T. Yanai, T. Nakajima, Y. Ishikawa, and K. Hirao, “A highly efficient algorithm for electron repulsion integrals over relativistic four-component Gaussian-type spinors” *J. Chem. Phys.* **116**, 10122-10128 (2002).
3. J. Paulovic, T. Nakajima, K. Hirao, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, “Third-order Douglas-Kroll *ab initio* model potential based spin-orbit correlated calculations”, *J. Chem. Phys.* **119**, 798-805 (2003).
4. T. Nakajima and K. Hirao, “Extended Douglas-Kroll transformations applied to the relativistic many-electron Hamiltonian”, *J. Chem. Phys.* **119**, 4105-4111 (2003).
5. S. Hirata, T. Yanai, W. A. de Jong, T. Nakajima and K. Hirao, “Third-order Douglas-Kroll relativistic coupled-cluster theory through connected single, double, triple, and quadruple substitutions: Applications to diatomic and triatomic hydrides” *J. Chem. Phys.* **120**, 3297-3310 (2004).
6. M. Abe, T. Yanai, T. Nakajima, and K. Hirao, “A four-index transformation in Dirac’s four-component relativistic theory”, *Chem. Phys. Lett.* **388**, 68-73 (2004).
7. T. Nakajima and K. Hirao, “Pseudospectral approach to relativistic molecular theory”, *J. Chem. Phys.* **121**, 3438-3445 (2004).

8. T. Nakajima, T. Yanai, and K. Hirao, "Relativistic Electronic Structure Theory", *J. Comp. Chem. (Relativity Special Issue)*, **23**, 847-860 (2002).
9. 中嶋隆人, "相対論的分子理論プログラムの開発", *化学工業*, **54**, 267-272 (2003).
10. T. Nakajima and K. Hirao, "Recent Development of Relativistic Molecular Theory", *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **136**, 965-986 (2005).

(2) 口頭発表

1. T. Nakajima, "Relativistic Molecular Theory", The 10-th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Physical Chemistry, Pohang, Korea, January, 2003.
2. 中嶋隆人, "相対論的分子理論の最近の展開", 第4回スーパーコンピュータワークショップ, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2004年3月.
3. T. Nakajima, "Quantum Chemistry towards Large-Scale Calculations", 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Okazaki, Japan, May, 2004.
4. 中嶋隆人, 平尾公彦, "次世代分子理論プログラム UTChem による原子・分子の電子状態の解明", 応用物理学会チュートリアル講演会, 東北学院大学, 2004年9月.
5. 中嶋隆人, "UTChem の開発とその応用", 第9回高分子計算機科学研究会講座, 東京工業大学, 2004年11月.
6. T. Nakajima, "Relativistic Molecular Theory", 45th Sanibel Symposium, Georgia, March, 2005.
7. 中嶋隆人, "次世代分子理論の展開とその応用", 早稲田大学化学科博士学位賞授与式記念講演会, 早稲田大学, 2005年3月.
8. T. Nakajima, "Relativistic Molecular Theory", Recent Advance in Theoretical Chemistry, Univ. of Tokyo, April, 2005.
9. 中嶋隆人, "相対論的分子理論の開発", 東京大学 21 世紀 COE (化学・材料系) 第2回合同シンポジウム, 東京大学, 2005年6月.
10. T. Nakajima, "Large-Scale Relativistic Molecular Theory", Pacificchem2005, Hawaii, Dec. 2005.