

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文概要

Doctoral Thesis Synopsis

論文題目
Thesis Theme

Theoretical Study on Spin-Dependent
Two-Component Relativistic
Wavefunction Method

スピンの依存した2成分相対論的
波動関数法に関する理論的研究

申請者
(Applicant Name)

Masahiko	NAKANO
中野	匡彦

Department of Chemistry and Biochemistry
Research on Electronic State Theory

November, 2016

量子化学計算は、原子や分子の機能・構造・反応性といった化学的性質を理論的に解析・予測する有用な手法である。近年では理論およびプログラムの発展に伴い、実験研究者も大規模・高精度な量子化学計算を簡便に実行可能になりつつある。一方、重元素を含む分子系に対しては、理論研究者であってもブラックボックス的に量子化学計算を行うことが未だ困難である。これは重元素の化学的性質に重要な役割を果たす相対論効果が、多くの量子化学計算プログラムにおいて適切に考慮されていないことに起因する。

相対論効果は重原子効果（スピン非依存効果）とスピン依存効果に大別される。重原子効果とは、重元素の有する内殻電子が光速に近い速度で運動し、その質量が増加することにより生じる、s および p 軌道の収縮、d および f 軌道の無撞着的な膨張である。スピン依存効果は、電子スピンに関連した相互作用に由来する効果の総称である。リン光や項間交差を誘起するスピン-軌道 (SO) 相互作用は、スピン依存効果の代表例である。重元素を含めた周期表中の全元素に対して定性的・定量的に妥当な量子化学計算を行うためには、相対論的要請を満たしたハミルトニアンに基づく理論体系および計算アルゴリズムが必要となる。

粒子の運動に対して特殊相対論的要請である Lorentz 共変性を満足するものとして、Dirac ハミルトニアンが挙げられる。非相対論的な Schrödinger 方程式に対し、Dirac ハミルトニアンに基づく波動方程式は Dirac 方程式と呼ばれ、今日の相対論的量子化学の基盤となっている。 α スピン電子、 β スピン電子、 α スピン陽電子、 β スピン陽電子という 4 種類の粒子に対して波動関数成分を定義することから、Dirac 方程式に基づく手法は 4 成分法と呼称される。

4 成分法から陽電子状態を数学的操作により分離し、化学で重要となる電子状態のみを記述する相対論的手法として 2 成分法がある。2 成分法を用いることで、4 成分波動関数に起因する莫大な計算コストや、陽電子成分の存在に由来する計算結果の物理的解釈の困難性など、4 成分法における実用上の問題を解消することができる。2002 年の Barysz-Sadlej-Snijders による無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法の開発以降、1 電子系に対して 4 成分法と等価な結果を与える厳密 2 成分 (X2C) 法に関連する研究が盛んに行われてきた。2008 年に Seino-Hada により提案された多電子ハミルトニアンに対する IODKH 法 (IODKH/IODKH 法) を用いることにより、多電子系に対しても 4 成分法と同等の精度を与える 2 成分相対論的量子化学計算が実現した。さらに 2012 年に Seino-Nakai により提案された局所ユニタリー変換 (LUT) 法を併せて用いることで、より効率的な 2 成分相対論的量子化学計算が実行可能となった。

2 成分相対論的量子化学計算では、一般化 Hartree-Fock (GHF) 法が基盤となる。GHF 法では α スピン基底と β スピン基底の線形結合により軌道を定義する。このような取り扱いのもとでは個々のスピン量子化軸を自由に回転できるため、非 1 次元的なスピン配向を有する非共線的スピン状態が記述可能である。非共線的ス

ピン配向を有する例として、 α スピンと β スピンを露わに結合するスピン依存相互作用下での電子状態や、三角格子をはじめとするスピンプラストレーション系が挙げられる。

GHF 法を基盤とした 2 成分相対論的量子化学計算を通じて、重元素系や非共線スピン系に対する電子状態の解析が原理的に可能となる。しかしながら、計算のルーチ的な実行という観点からは、乗り越えるべき障壁が多数存在する。たとえば、SO 相互作用下での GHF 計算では、反復的に解かれる自己無撞着場 (SCF) 計算の収束性が一般に著しく低いことが問題となる。また、SO 相互作用により多数のスピン状態が混合するために、計算結果の解釈が困難となる。したがって、非相対論的あるいはスピン非依存相対論的計算に対して、スピン依存効果をアドホックに考慮する手法がこれまで広く用いられてきた。このような取り扱いは軽元素に対しては有効であるが、重元素では相対論効果を補正的に取り扱うことができない。周期表中のあらゆる元素に対して定性的・定量的に妥当な結果を得るためには、参照波動関数を与える HF 計算の段階から相対論効果を考慮する必要がある。

以上の背景のもと、本論文では IODKH 法および IODKH/IODKH 法を主とする 2 成分法に基づき、相対論的波動関数理論の高精度化・効率化に関する研究を行った。本論文は全 8 章から構成される。各章の概要は下記の通りである。

第 1 章では序論として、研究の背景と目的、および論文の構成について述べる。

第 2 章では理論的背景として、4 成分法から導かれる種々の 2 成分法について整理し、特に IODKH 法および IODKH/IODKH 法について概説する。関連する高速化手法である LUT 法についても述べる。また、本論文の基礎をなす相対論的波動関数理論として、GHF 法について詳述する。

申請者らはテンソル縮約エンジン (TCE) と呼ばれる電子相関理論の自動導出・自動実装技術を用い、スピン非依存の枠組みにおいて高次電子相関理論の実装と分割統治 (DC) 法による線形スケールリング化を実現した。本研究についても第 2 章で述べる。

第 3 章では GHF 法が抱える実用上の問題の一つである SCF 計算の収束性に関する検証を行った。非相対論的量子化学計算の収束性を向上することが知られている反復部分空間直接反転 (DIIS) 法やエネルギー DIIS (EDIIS) 法を GHF 法に拡張し、重元素を含む様々な原子および分子系を対象に相対論的 GHF 計算の収束性について議論する。数値検証の結果、DIIS 法と EDIIS 法を組み合わせ、収束の状況に応じて両者を切り替えながら用いるアルゴリズム (EDIIS+DIIS 法) が、多くの系に対して計算の収束性を向上させる有効な手法であることが示された。

SCF 計算の収束性の低さをはじめとする GHF 法の問題点は、GHF 波動関数においてスピンに関連する対称性が考慮されていないことに起因する。閉殻分子系に対する 2 成分相対論的量子化学計算手法として、GHF 法に時間反転対称性を課

した Kramers 制限 HF (KRHF) 法がある。一方、開殻系に対する同様の計算手法は未だ確立していない。第 4 章および第 5 章では、KRHF 法の考え方を応用し、開殻分子系に対する新しい相対論的 HF 法の開発について述べる。それぞれの章において、時間反転対称性を部分的または完全に満足する Kramers 非制限 HF (KUHF) 法および Kramers 制限開殻 HF (KROHF) 法の定式化を行った。第 4 章では重原子分子に対するポテンシャルエネルギーの解析から、SO 相互作用を考慮した上で、KUHF 波動関数が非相対論的な計算結果に対応する擬似的なスピン状態を表現可能であることを明らかにした。また、SCF 計算の収束が困難な系として知られる d および f ブロック元素に対する数値検証の結果、第 3 章で議論した GHF 法が抱える収束性に関する問題が、KUHF 法により大きく改善されることも見出した。第 5 章で述べる KROHF 法では、Fock 演算子の対角ブロックの任意性に由来して、一般に非物理的な軌道エネルギーを与え得ることが問題となる。そこで本章では、「軌道エネルギーの逆符号が、対応するイオン化ポテンシャルあるいは電子親和力に等しい」という Koopmans の定理を満たすための定式化を行った。また、非相対論的 ROHF 法において汎用される他の定式化手法に関しても KROHF 法へと適用し、得られる軌道エネルギーや SCF 収束性の挙動について明らかにした。

第 6 章では IODKH 法および IODKH/IODKH 法を電子相関理論の枠組みへと拡張し、計算精度の向上を図った。電子相関理論への拡張の第一歩として、本研究では IODKH/IODKH 法を一般化 Møller-Plesset 2 次摂動 (GMP2) 法へと拡張した。GMP2 法は非相対論的 MP2 法と異なり、スピン依存効果を含む相対論効果と電子相関を同時に考慮可能な点が特徴である。特に、本研究では SO 相互作用をはじめ、あらゆる電子間スピン依存相対論効果を電子相関理論の枠組みに拡張するために必要な一般的表式を導出した。ヘリウム様原子 (2 電子系) に対する数値検証の結果、核電荷が大きくなるにつれて他の 2 成分法では 4 成分法に基づき算出した MP2 相関エネルギーを負に大きく過大評価するのに対し、IODKH/IODKH 法に基づく GMP2 法では 4 成分法の結果を精度良く再現することが確認された。

第 7 章では、GHF 法および GMP2 法を用いて、スピンプラストレーション系に対する応用計算を行った。本研究では強相関電子系の最も単純なモデルとして知られる水素原子クラスターに対する理論的検討を行った。非制限 HF (UHF) 法および非制限 MP2 (UMP2) 法を用いた場合でも、低スピン解により平衡構造付近の結合状態を表現することができる。一方、GHF 法および GMP2 法を用いることで、スピンプラストレーションの緩和された、より安定なエネルギー状態を記述できることが確認された。

最後に第 8 章では各章の結果を総括し、本論文の結論および今後の展望について述べる。

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名 中野 匡彦 印

(2017年5月現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○ “Universal formulation of second-order generalized Møller–Plesset perturbation theory for a spin-dependent two-component relativistic many-electron Hamiltonian” <i>Chem. Phys. Lett.</i> 675, 137 (2017) <u>Masahiko Nakano</u>, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Development of spin-dependent relativistic open-shell Hartree–Fock theory with time-reversal symmetry (II): The restricted open-shell approach” <i>Int. J. Quantum Chem.</i> 117, e25366 (2017) <u>Masahiko Nakano</u>, Ryota Nakamura, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Development of spin-dependent relativistic open-shell Hartree–Fock theory with time-reversal symmetry (I): The unrestricted approach” <i>Int. J. Quantum Chem.</i> 117, e25356 (2017) <u>Masahiko Nakano</u>, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Assessment of self-consistent field convergence in spin-dependent relativistic calculations” <i>Chem. Phys. Lett.</i> 657, 65 (2016) <u>Masahiko Nakano</u>, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p>
講演	<p>“Relativistic spin-dependent open-shell Hartree-Fock theory with time-reversal symmetry: Unrestricted and restricted approaches” Current Trends and Future Directions in Relativistic Many Electron Theories (RMET2016) September 2016 (Tokyo, Japan) <u>Masahiko Nakano</u>, Ryota Nakamura, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>「スカラー相対論法に基づく分割統治型電子相関プログラムの自動実装」 第10回分子科学討論会 2016年9月（兵庫） 吉川武司, <u>中野匡彦</u>, 平田聡, 中井浩巳</p> <p>“Relativistic open-shell Hartree-Fock theory with time-reversal symmetry” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) December 2015 (Hawaii, USA) <u>Masahiko Nakano</u>, Ryota Nakamura, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>「Koopmans の定理と時間反転対称性を同時に考慮した相対論的開殻 Hartree-Fock 法」 日本コンピュータ化学会 2015 春季年会 2015年5月（東京） 中村亮太, <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「Kramers 制限を課した相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発」 第18回理論化学討論会 2015年5月（大阪） <u>中野匡彦</u>, 中村亮太, 清野淳司, 中井浩巳</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>「時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発：KUHF 法」 日本化学会第 95 春季年会 2015 年 3 月 (千葉) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発：KROHF 法」 日本化学会第 95 春季年会 2015 年 3 月 (千葉) 中村亮太, <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「スピン-軌道相互作用を露わに考慮した大規模・高精度な相対論的量子化学計算法の開発」 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 2014 年 10 月 (東京) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「相対論的電子相関計算における picture change 効果」 日本化学会第 94 春季年会 2014 年 3 月 (愛知) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>“Large-scale MP2 calculation based on spin-dependent two-component Hamiltonian and divide-and-conquer approach” 5th Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry December 2013 (Nara, Japan) <u>Masahiko Nakano</u>, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p> <p>「CO₂ 化学吸収法における吸収・放散反応機構の理論的解明」 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 2013 年 10 月 (東京) 寺西慶, 中嶋裕也, <u>中野匡彦</u>, 佐藤裕, 中井浩巳</p> <p>「相対論効果と電子相関効果を同時に取り込んだ大規模計算法の開発」 第 7 回分子科学討論会 2013 年 9 月 (京都) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>“Development of Electron Correlation Theory Based on Spin-Dependent Two-Component Hamiltonian” 6th Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 6) July 2013 (Gyeongju, Korea) <u>Masahiko Nakano</u>, Junji Seino, and Hiromi Nakai</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>「スピン依存2成分相対論法に基づく分割統治型電子相関理論の開発」 日本コンピュータ化学会 2013 春季年会 2013 年 5 月 (東京) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「一般化スピン軌道に対応した分割統治法に基づく大規模電子相関計算手法の開発」 第 16 回理論化学討論会 2013 年 5 月 (福岡) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「スピン依存2成分相対論的ハミルトニアンに対応した分割統治型電子相関理論の開発」 日本化学会第 93 春季年会 2013 年 3 月 (滋賀) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「QED 効果を取り入れた 2 電子 Gaunt-Pauli 近似の精度検証」 第 15 回理論化学討論会 2012 年 5 月 (宮城) 清野淳司, <u>中野匡彦</u>, 中井浩巳</p> <p>「スピン依存2成分相対論に基づく電子相関計算手法の開発」 第 15 回理論化学討論会 2012 年 5 月 (宮城) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「スピン依存2成分相対論法に対応した電子相関理論の開発」 日本コンピュータ化学会 2012 春季年会 2012 年 5 月 (東京) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p> <p>「二成分相対論法に基づく一般化電子相関理論の開発」 日本化学会第 92 春季年会 2012 年 3 月 (神奈川) <u>中野匡彦</u>, 清野淳司, 中井浩巳</p>