

氏 名 齋藤 雅明

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1654 号

学位授与の日付 平成26年3月20日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Multireference configuration interaction theory using density  
matrix renormalization group reference function

論文審査委員 主 査 教授 江原 正博  
准教授 柳井 毅  
教授 山本 浩史  
准教授 藤井 浩  
教授 中野 晴之 九州大学

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

一電子的描像の中で原子・分子の電子状態を記述する Hartree-Fock (HF) 近似は全電子的エネルギーの 95%以上を取り込む事が可能である。HF 法では取り込まれない、残りの数%に相当するエネルギーは電子相関と呼ばれ、化学反応あるいは分子物性の定量的な予測において重要な役割を担う。本研究では、電子相関の正確な記述を目的として、*ab initio* 密度行列繰り込み群 (Density-Matrix Renormalization Group; DMRG) 波動関数を参照関数とした、多参照配置間相互作用法 (Multi-Reference Configuration Interaction; MRCI) の開発を行った。

MRCI 法は、単参照電子相関理論である結合クラスター法、密度汎関数理論等が苦手とする、静的電子相関の正確な記述を可能とする。更に、MRCI 法は基底・励起状態と問わずに、高精度に波動関数を構築可能であり、動的電子相関の取り込みにも優れたハイブリッドとして知られている。MRCI 法は 1970 年代に Bünker らに依って、参照関数からの励起配置を変分基底として定式化された (非縮約表現)。この非縮約表現では、Hamiltonian 行列の次元が Hilbert 空間の自由度に露に依存する。その為、非縮約型 MRCI 法には、計算する系のサイズに対して、計算量が指数関数的に爆発するという欠点があった。1982 年に、Werner らが、よりコンパクトな内部縮約表現を用いた、内部縮約型 (Internally-Contracted; IC-) MRCI を開発した。彼らの IC-MRCI の計算コストは、Hilbert 空間の次元に露には依存せず、系のサイズに対して多項式的にスケールする。ただ、彼らの形式論は、セミインターナル励起の記述に、長大なテンソル量である、5 体の縮約密度行列 (Reduced-Density Matrix; RDM) を必要とした。その為、計算量は系のサイズに対して 11 乗以上のオーダーで増大し、実用的な方法論とならなかった。

今現在、最もスケーラブルな MRCI 法は、セミインターナル励起の記述に非縮約表現を用い、それ以外の励起関数を IC 表現で取り扱う部分内部縮約 (Partial IC; PIC) 型である。PIC-MRCI は量子化学計算パッケージ Molpro に非常に高効率なプログラムとして実装され、小～中分子系に対しては非常に有効なアプローチである。しかしながら、PIC-MRCI は非縮約表現を用いている為、より大きな系に対しては、その計算量は指数関数的に増大する。従って、適用可能な系のサイズは限定されており、この点が、今現在の MRCI 法におけるボトルネックとなっている。

私はそこで、近年活発に開発が行われている *ab initio* DMRG と、MRCI とを組み合わせる事で、計算量の指数関数的爆発を回避し、スケーラブル且つ高精度な電子相関理論を開発した。私の MRCI 法は、Werner らと同様にして、内部縮約基底により Hamiltonian を展開する。しかしながら、一切の近似を用いず、厳密に 5 体の RDM を消去する。私が新規に導出した完全内部縮約型 (Full IC; FIC-) MRCI では、セミインターナル励起に関する Hamiltonian 行列要素をダイレクトに導出するのでは無く、多重交換子を用いて評価する。これにより、1～4 体の RDM のみを用いて、Hamiltonian 行列を構築する事が可能となる。私は更に、キュムラント近似に基づき、4 体の RDM を低次の RDM の直積として表現する。また 1～3 RDM の生成には、従来のアプローチでなされているように、活性空間内での Full CI を行うのでは無く、*ab initio* DMRG を用いる。その結果として、従来の MRCI 法が持つ、計算量の指数関数的爆発の根源：

- (1) Hamiltonian のサイズが Hilbert 空間の次元に比例
- (2) RDM の生成に用いる Full CI 法の計算コスト

(別紙様式 2)  
(Separate Form 2)

を全て取り除いた MRCI 法を開発する事に成功した。私はこれを DMRG-MRCI と呼ぶ (DMRG + FIC-MRCI)。

しかしながら、最終的に得られる FIC-MRCI 方程式は、数千項の複雑なテンソル縮約から構成される。依って、これらを手動で導出し、更には高効率な計算コードへプログラムするのは困難を極める。そこで私は、Wick の定理に基づき、多体方程式の自動導出及び、並列計算コードへ変換するテンソル生成ライブラリ Femto を開発した。これにより生成される FIC-MRCI プログラムは、並列化 API である Message Passing Interface 及び Global Arrays Toolkit に基づいており、数十〜数百ノードを用いて並列実行可能である。また、テンソル縮約エンジンは線形代数ライブラリ BLAS を用いて実装されており、高効率にベクトル化されている。

FIC-MRCI 法のスケーラビリティを計る為に、直鎖ポリエン分子 ( $C_6H_8 \sim C_{24}H_{26}$ ) に対してベンチマーク計算を行った。完全活性空間としては、全ての  $\pi$  軌道及び  $\pi$  電子を含んだ、6 電子 in 6 軌道 ~ 24 電子 in 24 軌道を用い、PIC-MRCI との実行時間の比較を行った。その結果、私の FIC-MRCI は、活性軌道数に対して多項式時間で実行可能である事が示された。精度に関するベンチマークとして、全ての  $\pi$  軌道を含めた、26 電子 in 24 軌道から成る完全活性空間を用いて、ポルフィリンの  $S_0 - T_0$  状態間の断熱励起エネルギーを計算した。その結果、実測値との非常に良好な一致が確認された。また、 $N_2$  分子の解離曲線を計算し、キュムラント近似によるエラーを見積もった。4 体のキュムラントを無視する事に依るエラーは、高々、数  $mEh$  のオーダーである事が解った。また、キュムラント近似を用いる事の副作用として、変分崩壊が確認されたが、これは IC 基底のスクリーニングを行う事で回避可能である事が示された。

より実際のケースとして、生体反応で重要な役割を担う鉄ポルフィリン (Compound I) の電子異性体の安定性を計算した。Compound I の最低エネルギー状態においては、鉄の酸化数は 4 価である事が実験的に観測されている。ただ、近年、5 価の鉄を持つ Compound I の存在が示唆された。そこで、2011 年に Pierloot らは、鉄の 3d 軌道及び、ポルフィリンの  $\pi$  軌道を含む、29 電子 in 28 軌道から構成される制限活性空間を用いて、この電子異性体の安定性の予測を試みた。しかしながら、彼らの計算では、実験的にはより安定であるはずの鉄(IV)状態の方が、鉄(V)状態よりも、エネルギー的に高く見積もられた。そこで私は、DMRG-MRCI を用いて、彼らよりも大きな活性空間を用いて、これらの酸化状態の安定性を評価した。

また鉄二核分子を触媒とした、酸素分子生成過程の計算を行った。近年、Sarma らの速度論的同位体効果測定により、水分子からの酸素分子生成過程において、鉄(VI)二核中間体が触媒となる事が示唆された。そこで私は、この過程の活性化エネルギーを DMRG-MRCI を含む、DMRG 波動関数を参照とする方法論、及び密度汎関数法 (DFT) を用いて計算した。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

生体酵素反応の反応中心における金属錯体などでは、しばしば強相関電子系が重要な役割を果たす。これら強相関電子状態の精密な理論解析は、一般的な電子状態理論では極めて困難である。本論文では、この点に着目し、複雑電子系の電子状態を精密に記述する理論の開発と応用を行っている。具体的には、非経験的密度行列繰り込み群 (Density-Matrix Renormalization Group; DMRG) の波動関数を参照関数とした、多参照配置間相互作用法 (Multi-Reference Configuration Interaction; MRCI) を開発している。また、開発した理論を用いて、従来取り扱いが不可能とされた大次元配置空間による高精度多参照理論計算を達成し、遷移金属を含む分子系への適用性を実証している。

第1章では、本研究の背景と目的、量子化学計算法の一般論、多参照電子相関理論の概論を記述している。第2章では、非経験的DMRG理論に基づく高効率なMRCI法の定式化と実装について記述している。MRCI法は、電子状態に関する量子的重ね合わせ状態を厳密に考慮するアプローチであるが、計算の複雑さが指数関数的にスケールすることから、その適応範囲は限定されていた。本研究では、計算量の指数関数的依存性を回避するために、非経験的DMRG波動関数を参照関数とし、複雑な量子的重ね合わせ状態を高速に処理する新規なMRCI法を開発した。数値計算法として完全内部縮約型基底を導入し、高次密度行列や複雑な代数演算を低次へと分解し、簡略化するアルゴリズムを提案し、計算効率を飛躍的に高めた。本理論を計算プログラムとして実装し、ベンチマークとして長鎖ポリエンに応用し、活性空間が20軌道程度までの計算範囲で高い計算効率を得られることを示した。さらに、ポルフィリン分子の燐光エネルギーの計算を行い、実測値と極めて良好に一致することを示し、本理論の卓越した基本的性能を実証した。

第3章では、生体反応で重要な役割を担う鉄ポルフィリン (Compound I) の様々なスピン状態の相対安定性を検討している。Compound Iの最低エネルギー状態は、鉄の酸化数は4価であることが実験的に観測されており、5価の鉄を持つCompound Iの存在も実験的に示唆された。本論文では、DMRG法に基づく電子状態理論を用いて、これまでの方法では不可能であった活性空間(29電子30軌道)を用いて、これらの酸化状態の安定性を評価している。さらに、計算アルゴリズムの改良も行っており、大規模活性空間による参照波動関数を用いたMRCI計算をより効率良く実行するために、縮約密度行列分解に関する演算の高速化法を開発している。錯体分子について本方法の実証計算も行い、30軌道を超える活性空間のMRCI計算を実現した。

第4章では、鉄二核錯体を触媒とした酸素生成過程について研究している。近年、速度論的同位体効果測定により、水分子からの酸素分子生成触媒として鉄(VI)二核中間体 (diferrate) がモデル触媒となる事が実験的に示唆された。本論文では、この過程の活性化プロファイルをDMRG-MRCI法を用いて評価し、酸素-酸素会合における鉄二核錯体の酸化還元作用を明らかにしている。

第5章では、全体の総括を述べている。

以上、本論文では、高精度多参照電子状態計算に対する新しい理論である DMRG- MRCI

(Separate Form 3)

法を定式化し、その高性能な計算アルゴリズムの実装に成功した。本手法は遷移金属錯体系へ応用され、従来不可能なサイズの多参照計算を実現したことは高く評価でき、新しい電子状態理論を開発した独創的な研究である。第2章の研究は、国際学術誌に学術論文として既に発表している。以上から、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で結論した。