

密度行列繰り込み群に基づく量子化学の最前線：理論と応用

柳井 毅

理論・計算分子科学研究領域
理論分子科学第一研究部門
准教授



やない・たけし
1997年東京大学工学部応用化学科卒
1999年同大学院工学系研究科修士、
2001年博士（工学）2001年学術振興会
博士研究員 2002年米国Pacific Northwest
国立研究所、同年Oak Ridge 国立研究所
博士研究員、2005年Cornell 大学博士
研究員を経て2007年1月より現職。

はじめに

一電子描像は、化学結合や反応を解釈する上で簡便で強力な概念であり、またそれに基づく分子軌道理論や配位子場理論は分子科学者の常備ツールである。今、理論化学の最前線では、一電子描像を超越する化学の電子状態をどう記述しどう理解するかという問題が先端的な課題として取り組まれ、そして、その理論の開発に新しい進展が見られる。一電子的記述は、実際が多電子描像を平均化した表現であり、電子状態を単一の電子配置によって近似的に捉えることに等しい。一方で、一電子描像を超える電子状態では、複数の電子配置による量子的重ね合わせ（多参照）状態を考慮する必要があり、自明でない複雑さを伴う。本研究グループでは、発足以来、密度行列繰り込み群（DMRG）を用いた量子化学計算法の開発を進め、大次元の多参照電子状態の高速計算を実現してきた。この量子シミュレーション技術を用いて、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い、有機分子のポリラジカル状態、磁性状態、電子励起状態、光合成を司る錯体分子の混合原子価状態、量子スピン状態などを記述することができた。本稿は理論と応用について紹介する。

多電子理論とその量子化学

電子状態を、一電子が感じる平均相互作用およびその運動Fと二電子間クーロン反発相互作用Vによるハミルトニアン $H=F+V$ により特徴づけよう。F>V（弱電子相関）の場合、一電子描像が支配的で、HOMO-LUMOエネルギー差は

大きく、電子をHOMOまで詰める「単一」の電子配置によって電子状態を把握できる。密度汎関数理論（DFT）などはこのような弱相関関係を精度良く簡便に扱える理論である。一方、F<V（強電子相関）の場合、HOMO-LUMOエネ

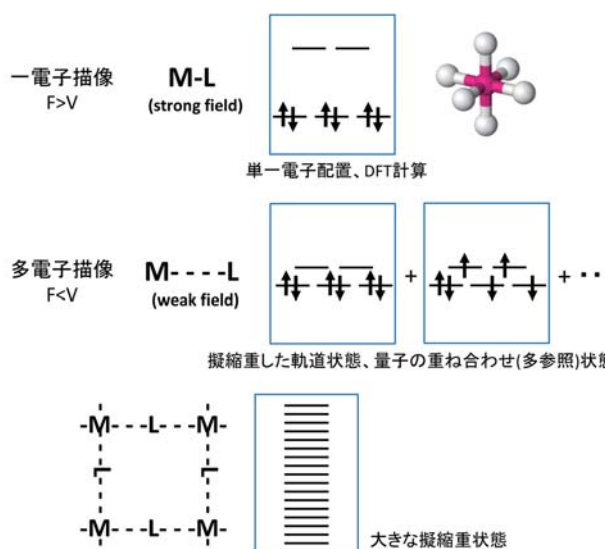


図1 分子軌道が擬縮重する系では、一電子描像（単一配置理論）を超えて多電子描像（多参照理論）に基づき、化学結合、原子価結合の組換え、スピンや電荷の組換えを量子的重ね合わせ状態として考慮する必要がある。擬縮重軌道の増加に従って、重ね合わせの電子配置は急激に増大する。

ルギーは擬縮重し、その為HOMOだけでなくLUMOへの電子占有も許す電子配置を「複数」考慮しなければ正確な電子状態を記述することができない(図1)。このような強相関系は、一電子描像のDFTの欠点が現れる系で、多体問題として取り扱う必要がある。そのモデリングは、電子配置の重ね合わせとして定式化できる(多参照法)が、その自由度はネズミ算式複雑さを持つ(図2)。例えば、擬縮重した軌道状態を持つ原子が複数個結合することにより、より大きな擬縮重性が現れ、その記述に必要な重ね合わせの自由度は指数関数的に増大し、既存の理論手法では適用限界に容易に達する。こうした問題は、固体物理の強相関現象(超伝導など)の理論研究にも見られる一大チャレンジであり、また最近では分野融合による活発な取り組みも見られる。

量子化学計算で扱う化合物において強相関現象とはなんだろうか? バルクのようなマクロ電子系でなく、分子の電子系において、強い電子相関がどんな興味深い化学に参与しているのだろうか? 一例としては、カロテノイドの

π - π^* 励起状態の許容状態と禁制状態が挙げられる。許容状態は一電子励起的な電子状態として、また、禁制状態は二電子励起やそれ以上の励起キャラクターを持つ強相関な電子状態として知られる^[1]。興味深いことに、エネルギー順位に関して、一電子励起の許容状態より、二電子励起の禁制状態の方が順位が低い(図3)。そのため、この禁制状態は、光合成などにおけるエネルギー移動を理解する上で重要な電子状態であると知られる。なぜ一電子余分に励起させる禁制状態の方がエネルギーは低いのだろうか? これは一電子描像を超える禁制状態が持つ強い電子相関に起因する。この例のように、強相関がからむ電子系では人間の直感に従わない量子多体現象、“more is different”な創発性が出現することがある。我々の最近の研究(後述)では、光合成水分解中心の多核マンガンクラスターやグラフェンナノリボンも一電子的理解が通じない系であることを示した^[2,3]。このような現象の背後には、指数関数的に複雑化する電子の物理があり、これを記述するには人間はもちろんコンピュータでも容易

に理解の限界に達する。

密度行列繰り込み群に基づく電子状態理論の開発

当研究グループでは、上述の境界の打開に向け、密度行列繰り込み群(DMRG)^[4]と呼ばれる量子アルゴリズムを量子化学計算に取り入れる新しい手法開発を行っている。DMRGは、Wilsonの数値繰り込み群から発展し、強相関系の量子格子模型を効率よく厳密対角化する物理手法として開発され、今では物性物理の標準的手法として用いられている。DMRG法では、格子サイト(量子化学では分子軌道に相当)間の電子相関をブロック化し、各ブロックでの電子状態を逐次求めながら、全系に対する多体波動関数を再帰的(繰り込み群的)に組み立てていくアルゴリズムである(図4)。繰り込み過程において、多電子の振る舞いに関する膨大な情報をコンパクトな有効表現へと圧縮することで、大自由度の量子的重ね合わせ(エンタングルメント)状態を多項式時間で高速処理することができる。そういった点でDMRG法は量

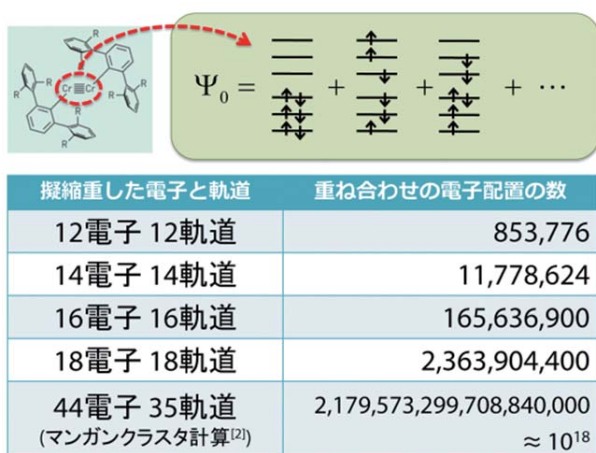


図2 重ね合わせ状態の自由度は電子と軌道の数に対して指数関数的に(組み合わせ論的に)増大する。既存法では、16電子16軌道系が扱えるサイズの限界(「指数関数の壁」)である。マンガンクラスターのDMRG計算では 10^{18} 次元の配置空間を扱った^[2]。

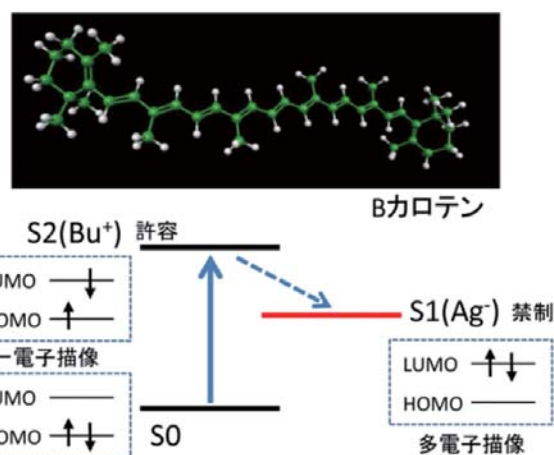


図3 カロテノイドの π - π^* 励起状態のS2許容状態(一電子性)とS1禁制状態(多電子性)のエネルギーダイアグラム。 β カロテンの励起状態はDMRG-CASSCF計算によっても研究された^[5]。

子情報理論とも深い関係があることも知られている。DMRGを用いた量子化学計算法の開発は全世界的に取り組まれており、系を限れば、百電子百軌道系またそれ以上サイズの多参照系を扱うことも可能であり、その適応範囲は従来法を遥かに超えることが示されている。

我々は、これまで、DMRG法に基づく化学の電子状態理論を展開し、最先端の計算技術を駆使した方法論・ソフトウェア開発を行ってきた^[5-10]。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 (図5)。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それぞれ以外に分割し、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。以下、我々が開発してきた理論手法 (非経験的DMRG法) を簡単に紹介する。

(1) DMRG-CASSCF法^[5]: DMRGの多電子描像の基礎となる一電子波動関数 (分子軌道) の最適な形を求める。活性空間法では、活性軌道の選択に任意性があり、特に金属系などではその選択が難しいが、本手法で最適な軌道を決定し整合性の高い記述が

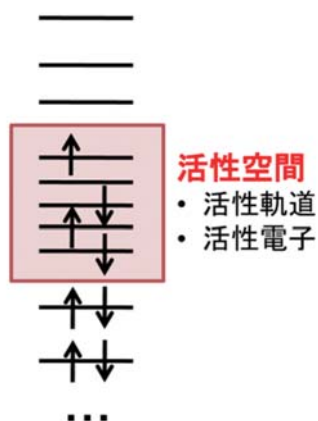


図5 活性軌道・電子とそれ以外に分割する活性空間法の概略図。

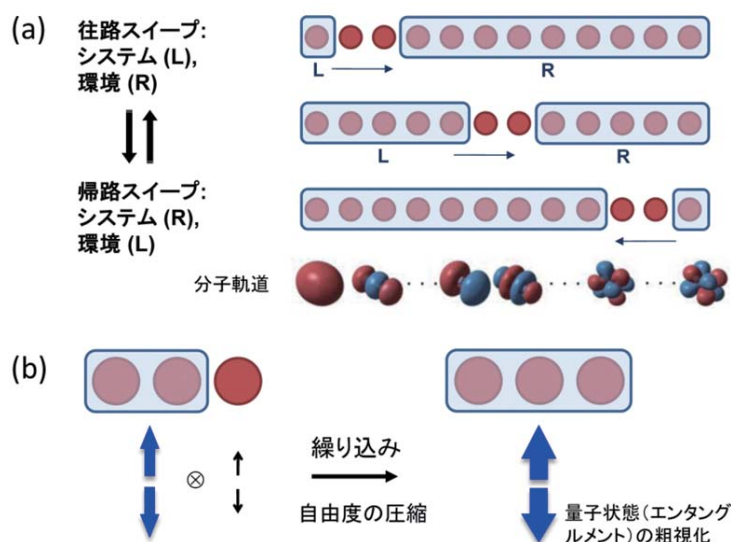


図4 (a) DMRGのスワイプアルゴリズムの概念図。分子軌道を一次元サイト (●) に割り当て、右(L)と左(R)にブロック化を行う。ブロック長は逐次伸縮し繰り返し波動関数を求め、最適な多体基底を組み立てる。(b) 繰り込みの概念図。

- 得られる。
- (2) DMRG-CASPT2法^[7]: DMRG法で活性空間に限定した多参照状態を求めたのち、活性空間とその補空間との間における相互作用 (動的電子相関と呼ばれる) を二次の摂動論により補正する。動的電子相関の考慮は、エネルギー等の定量的な議論に欠かせないと知られる。
- (3) DMRG-CT法^[8]およびDMRG-MRCI法^[9]: 動的電子相関をクラスター展開 ($e^{-A} H e^A$) 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) F12-DMRG法^[10]: 天能 (神戸大) が近年提唱したF12相関因子を用いて、露わな二電子間の相互作用を予め解析的に取り入れ、電子相関の収束性を飛躍的に改善する。
- 以上の他にも、エネルギー核座標微分 (フォース)、状態間のスピン軌道相互作用、EPRパラメータなどの物性値をDMRG計算から算出する手法開発も行っている。

我々は、この最新鋭の計算技術を挑戦的な分子の電子状態解析に実践投入

し、一電子描像を超えて、これまで誰もが見たことのない計算レベルで化学の電子状態の世界を探求している。以降その応用研究を示す。

光合成系IIマンガングラスタへの応用研究

我々は、DMRG法により、光合成酸素発生反応中心であるマンガングラスタの電子状態をほぼ完全解の精度で数値シミュレーションすることに成功した^[2]。水分解酸素発生の反応メカニズムは、光合成の最大の謎の一つとして知られている。謎解きの鍵となるのは活性中心とされるマンガングラスタの働きである。2011年に日本の研究グループによりその鮮明なX線結晶構造が明らかにされたことから、反応機構の解明に向けて急速な進展をみせている。

今回の計算では、多核金属グラスタの波動関数を量子の重ね合わせ状態 (10^{18} 次元という膨大な自由度) として求めた。その記述から各マンガニオンの酸化状態など電子の様子に関する基礎的知見を高い信頼性で明らかに

した。各マンガンイオンの酸化状態は、水2分子から4個の電子を引き抜いて酸素を発生する能力と密接な関係にあり、酸化状態の特定は反応機構の解明に有力な情報を与える。その酸化数に関して、X線結晶構造を入力として得られた我々の計算値は、これまでにEPR分光やX線吸収分光により確定されてきた酸化数とは異なるものであった。この酸化数の不一致は、最新のX線結晶構造に修正の必要性があることを示唆する。同時にこれは、X線ダメージによりマンガングラスタが構造変化を起こしているという最近の仮説を支持するものである。

またマンガンイオン酸化数の異なる2つの状態のエネルギーポテンシャル曲線を計算し2つの状態が交差する点を発見した(図7の青線と赤線の交点)。金属錯体の高い触媒能を支える特徴の一つとして、反応障壁を回避しながら効率的な反応経路をたどるために、状態交差点でポテンシャル曲面を巧みに乗り換える現象が知られる。一般には、その状態交差は項間交差で起こると考えられてきたが、今回発見した状態交差は、スピン状態を変えることなく交差(円錐交差)する極めて特殊なケースである。項間交差と比べ円錐交差での状態の乗り移りは格段に効率がよいことから、マンガングラスタの持つ高い触媒能を解き明かす上で特に重要な知見である。また本研究では、EPR分光法から得られる磁氣的相互作用パラメータをDMRG計算から求めた。酸化数と比較してより微細な電子的物性量(観測可能)を用いて、結合長や結合角などの分子構造に関して妥当性を一段と詳細なレベルで検証できることを示した。

これらの成果は、光合成酸素発生反応のメカニズム解明に重要な知見をも

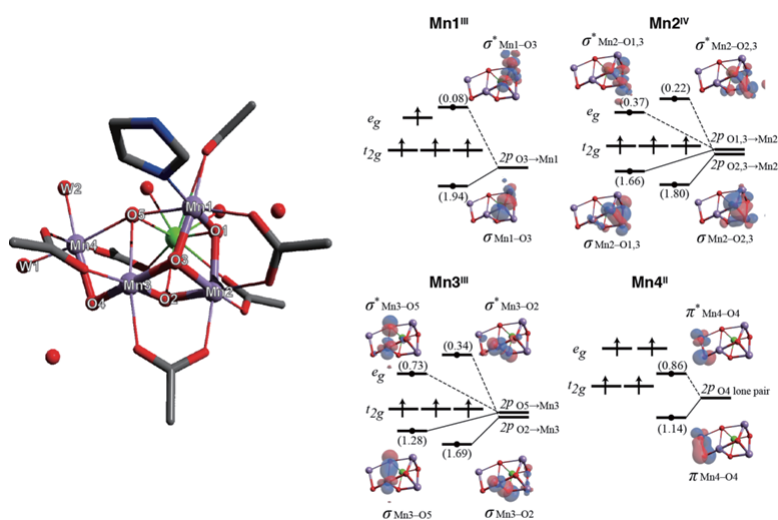


図6 (左) 光合成系II酸素発生中心マンガングラスタのX線結晶構造。(右) 各マンガンイオン酸化状態を表す自然軌道電子占有数の解析。非整数の電子占有数は重ね合わせ状態に由来する。

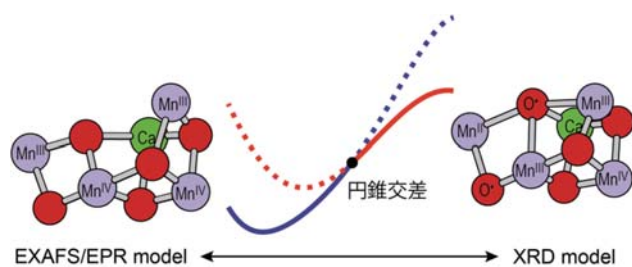


図7 構造変化に沿ったエネルギーポテンシャルの模式図(縦軸:エネルギー、横軸:構造変化)。EXAFS/EPR構造モデル(左)とXRD構造モデル(右)の基底状態は異なるマンガンイオン酸化状態にあり中央の円錐交差点で交差している。

たらずのみならず、本計算手法が、生体中の金属酵素の触媒作用を飛躍的な計算精度で解釈、予測するための強力な基盤技術であることを示すものである。最近では単核・多核鉄のヘム、非ヘム系への電子状態計算にも挑戦しており、近々結果を報告できると思う。

グラフェンナノリボンのラジカル状態への応用研究

グラフェンはその重要な性質の一つに驚異的な電荷移動度を持つことが知られるが、そのままでは金属的であるため、末端したグラフェンナノリボン(GNR)が次世代有機半導体のナノ材料として期待されている。現在ペンタセンが有機半導体として用いられている

が、より高い電荷移動度をもたせるためにグラフェンを模倣するように長鎖GNRの合成に注目が集まっている。ノナセンやテランセンなどは最近単離に成功しているが、さらに長いGNRを合成することは大きな挑戦である。GNRの合成の難しさに、ジグザクエッジに創出するラジカルの存在がある。

我々化学者はベンゼンやナフタレンが閉殻非ラジカル種であることは知っているが、もう一方の極限では、無限長のGNRは無限個のラジカルをもつことが簡単な数理モデルから示される。ベンゼンはGNRの基本単位であるが、どうしてそれらが長いGNRを構成するとラジカルを創出するのだろうか? 我々はこのラジカルの創発現象

の解明に向け、DMRG計算によりラジカル構造のサイズ依存性に関する定量的な解析を行った。

本研究では、GNRの全 π 電子 π 軌道からなる活性空間を用いて、これまで計算が難しかった長鎖GNRの多参照波動関数を求めた^[3]。モデルとするGNRは幅一定（ベンゼン3個分）としてエッジ長を大きくしサイズ効果をシミュ

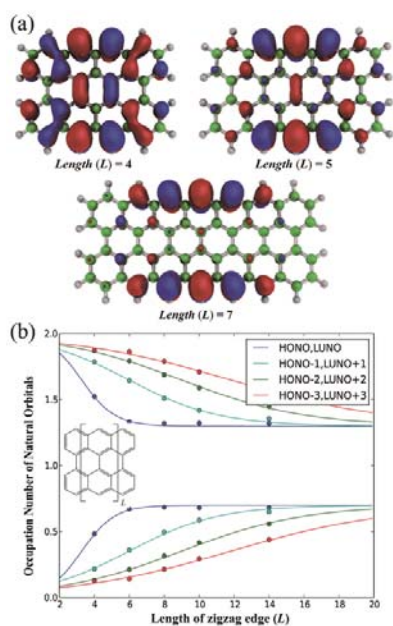


図8 (a) グラフェンナノリボンのエッジ軌道のサイズ依存性。 (b) 自然軌道の占有数のサイズ依存性。2=二重占有、0=非占有であり、それからのずれとして開殻やラジカル (1=unpaired) は記述される。

レートした。多電子波動関数から電子占有数を求め、開殻・ラジカル性を定量化した。計算の結果として (i) リボン長に従いエッジ局在化するラジカル軌道の様子 (ii) ラジカル電子数の増加の様子 (iii) アセン系との比較による幅効果などを明らかにした (図8)。ジラジカルはDFTのスピンの極モデルで記述されるが、GNRで出現するポリラジカル状態はスピン揺らぎが大きく多参照理論による取扱いが重要になる。本研究は分子とバルクGNRのラジカル性を橋渡しする記述を与えた。

まとめと今後の展開

多電子理論は福井理論のような人に分かり易い理論を提供しないのか？と指摘されることがあるが、多体現象は一電子描像のような単純さや規則性がないが故に思いもよらない現象・機能を生むのだと筆者は感じることもある。そこでは計算が理解の本質を導いてくれる (もちろん人間はコンピュータより賢いはずだが)。本研究グループでは、非経験的DMRG法の計算ソフトウェアの整備を進めており、多参照性が表れる錯体化学や光化学などに対する量子化学計算に広く役立てばと期待している。電子の振る舞いを正しく予測する

事が出来れば、時々刻々と進む化学反応の詳細な情報を直接取り出せる。理論計算のそのような強みを生かしたい。本稿では我々自身の手による実践的なチャレンジな系への応用計算を示すことができたと思うが、その他にも、我々のソフトウェアを通じた共同研究も現在進んでいる。我々の基礎的な開発が、既存の限界や概念を打ち破る新しい理論化学へと展開していくことを期待する。

以上で紹介した非経験的DMRG法の開発およびマンガングラスタの研究は倉重佑輝助教が主に行ったものであり、GNRの研究および関連した開発は水上渉博士 (元総研大生) が主に行ったものである。その他現在進行の研究も含め、グループメンバーおよび共同研究者全員に感謝の意を表したい。

略語: DFT (density functional theory); DMRG (density matrix renormalization group); CASSCF (complete active space self-consistent field); CASPT2 (complete active space second-order perturbation theory); MRCI (multireference configuration interaction); GNR (graphene nanoribbon)

参考文献

- [1] I. Ohmine, M. Karplus, and K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **68**, 2298 (1978); G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto, R. J. Cogdell, *Science* **298**, 2395 (2002).
- [2] Y. Kurashige, G. K-L. Chan, and T. Yanai, *Nature Chem.* **5**, 660 (2013).
- [3] W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Theo. Comp.* **9**, 401-407 (2012).
- [4] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992).
- [5] D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (2008); T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, G. K-L. Chan, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2178-2190 (2009).
- [6] Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (2009).
- [7] Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **135**, 094104 (2011).
- [8] T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscammann, G. K-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (2010).
- [9] M. Saitow, Y. Kurashige, and T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **139**, 044118 (2013).
- [10] T. Yanai and T. Shiozaki, *J. Chem. Phys.* **136**, 084107 (2012).