

柳 井 毅 (准教授) (2007年1月1日着任)

A-1) 専門領域：量子化学、理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

a) 量子化学的手法に基づく多参照電子状態理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 電子やエネルギーの移動が化学の基本であるなら、我々はそれらの化学プロセスをどのような記述できるだろうか？当研究グループでは、化学現象の本質が「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」である化学現象や化学反応をターゲットに、その高精度な分子モデリングを可能とするような量子化学的な手法開発を目指している。特に着目するのは、多重化学結合と解離、ポリマー、ナノチューブ、生体反応中心などの共役分子の光化学、金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり、その解明は大変興味を持たれている一方で、理論的な取り扱いにはチャレンジな問題（多参照問題）である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は、原子間スケールで凝縮した電子状態に由来する強い電子相関効果であり、この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し、既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。当研究では、この複雑な電子状態を扱う強力な新規手法として「正準変換理論（CT法）」の基礎理論を確立した。CT法は、Hamiltonianを指数型の多体演算子でユニタリー変換を行い、強い相関と弱い相関との相互作用の構造を有効ハミルトニアン $H = e^{-A} H e^A$ として構築する。特徴的な点として、複雑な強い相関の構造は、対応する密度行列を通して取り扱われるため、飛躍的に計算効率がよい。有効ハミルトニアンに現れる高次の電子相関に関して、三体演算子を低次の多体演算子へと分解する手法を用いて近似的に記述する。発表論文では、従来型の多参照CI法の計算精度を、実行速度で1,2桁高速に再現できることを示した。また、共役軌道の非局在的な電子相関を、ab initio密度行列繰り込み群（DMRG）法の厳密対角化により、多配置CASSCF波動関数で記述するための手法開発を行っている。既に、これまで絶対取扱不可能だと思われたサイズの大規模なCASSCF計算を実現している。配置数では 10^{20-30} の（天文学的）電子配置数を扱い、同時に軌道最適化を行える。C24までのポリアセチレンの全価電子軌道のCASSCF計算を行い、その電子励起状態を記述した。

B-1) 学術論文

S. HIRATA, T. YANAI, R. J. HARRISON, M. KAMIYA and P. -D. FAN, “High-Order Electron-Correlation Methods with Scalar Relativistic and Spin-Orbit Corrections,” *J. Chem. Phys.* **126**, 024104 (14 pages) (2007).

T. YANAI, R. J. HARRISON, T. NAKAJIMA, Y. ISHIKAWA and K. HIRAO, “New Implementation of Molecular Double Point-Group Symmetry in Four-Component Relativistic Gaussian-Type Spinors,” *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 1382–1389 (2007).

T. YANAI and G. K.-L. CHAN, “A Canonical Transformation Theory from Extended Normal Ordering,” *J. Chem. Phys.* **127**, 104107 (14 pages) (2007).

B-3) 総説、著書

G. K-L. CHAN and T. YANAI, "Canonical Transformation Theory for Dynamic Correlations in Multi-reference Problems," in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 134 "REDUCED-DENSITY-MATRIX MECHANICS: WITH APPLICATION TO MANY-ELECTRON ATOMS AND MOLECULES," D. A. Mazziotti, Ed., Wiley; New York, pp. 343–384 (2007).

B-4) 招待講演

柳井 毅,「高精度量子化学計算の理論開発：マルチ分解能法と多参照正準変換電子相関理論」分子研研究会「分子科学における連成シミュレーションの基礎理論と応用」岡崎(分子研)2007年6月.

T. YANAI, "Canonical Transformation Theory for Dynamic Correlations in Multireference Problems," The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Beijing (China), September 2007.

T. YANAI, "Quantum chemistry with canonical transformation and renormalization group," The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute, Kyoto, December 2007.

B-7) 学会および社会的活動

その他

「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」理論・計算分子科学コミュニティWGメンバー(2007–).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「機能分子基礎理論」2007年前期.

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は、多重化学結合と解離、ポリマー、ナノチューブ、生体反応中心などの共役分子の光化学 金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり 理論的な取り扱いはチャレンジングな問題(多参照問題)である。問題の複雑さは、問題のサイズ(分子サイズ)に対して指数関数的に複雑化するので、この問題を解くのはなかなか容易ではない。当研究グループが開発を進める「密度行列繰り込み群」および「正準変換理論」は、いままでにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算を実現する可能性を秘めている。本年度の成果はその可能性を実証することができたが、一方で理論の実装はまだ実験段階にあり、よりリアルな系の定量的な大規模多参照計算を実践するに至っていない。これまで開発した基礎理論をベースに、ペタスケール大型計算機が間近に利用可能になることを念頭に置きつつ、手法の洗練された実装、アルゴリズム開発を行う予定である。