

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
- b) 高スケーラブル電子相関理論の開発

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，その説明は大変興味を持たれている一方で，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。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，原子間スケールで擬縮退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良い。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た。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 計算を実現できた。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) 大規模の分子系を含むリアル系の量子化学計算をターゲットとして，分子サイズに対して適応範囲の広い，高スケーラブルな新規電子相関計算法を開発した。本研究の着想は，従来の電子相関計算の計算負荷的なボトルネックは，原子基底 (AO) 関数から分子軌道 (MO) 基底への「積分変換」にあるという着眼点に基づく。本手法では，この変換計算に対して，局在化分子軌道を変換基底として利用し，基底空間を区分けし，各区分けで小さな積分変換を行う。そして区分け同士の相互作用も低次まで考慮する積分変換を行う。分割ハミルトニアン期待値をとることで，エネルギー分割表現に射影できる。この分割スキームを，「局所ハミルトニアン法」と呼ぶ。局所ハミルトニアンは，局在化軌道の描像に基づいた分割ハミルトニアンの和であり，全系のハミルトニアンの近似描像としては物理的に理にかなっており，良好な近似表現であると期待される。また局在化軌道表現の相互作用は低い次数で打ち切りやすく，高いスケーラビリティが望める。局所ハミルトニアン法の基礎理論を計算機上に実装し，その性能を評価した。(LiH)<sub>n</sub> 鎖をテスト分子として，局所ハミルトニアン法による積分変換計算の計算コスト (総 flop 数) を見積もった。長鎖の

(LiH)<sub>n</sub> に対して、総 flops 数は、鎖長に対して良好な低次スケーリングを示し、ほぼ linear scaling な計算コストであった。従来の  $O(N^6)$  の計算コストである計算法と比較して、局所ハミルトニアン法の計算は、 $n = 15\sim 20$  程度ですでに効率よい計算であることを示した。開発で得られた、局在化分子軌道ベースの打ち切り近似ハミルトニアンを利用することで、Pulay, Werner らの局所電子相関法 LMP2 法を実装し、DNA Base-Pair をテスト分子として、Base-Pair の相互作用エネルギーを LMP2 により求め、分割の様式に依存せず MP2 エネルギーを算出できることを示した。

#### B-1) 学術論文

**D. GHOSH, J. HACHMANN, T. YANAIU and G. K-L. CHAN**, “Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with Applications to Polyenes and  $\beta$ -Carotene,” *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (14 pages) (2008).

**H. SEKINO, Y. MAEDA, T. YANAI and R. J. HARRISON**, “Basis Set Limit Hartree-Fock and Density Functional Theory Response Property Evaluation by Multiresolution Multiwavelet Basis,” *J. Chem. Phys.* **129**, 034111 (6 pages) (2008).

#### B-3) 総説, 著書

**G. K-L. CHAN, J. J. DORANDO, D. GHOSH, J. HACHMANN, E. NEUSCAMMAN, H. WANG and T. YANAI**, “An Introduction to the Density Matrix Renormalization Group Ansatz in Quantum Chemistry,” in *Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol. 18*, S. Wilson *et al.*, Eds., Springer, pp. 49–64 (2008).

#### B-4) 招待講演

**T. YANAI**, “Renormalization Group and Canonical Transformation for Multireference Electronic Structure Problems,” The 1st Center for Space-Time Molecular Dynamics (CMD) International Conference—Chemical Computations, Seoul National Univ., Seoul (Korea), May 2008.

柳井 毅, 「量子化学サブプレクチャー」第14回理論化学シンポジウム「次世代理論・実験化学者からの提言」沼津, 2008年7月.

**T. YANAI**, “Canonical Transformation for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” (Oral Communication), Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.

柳井 毅, 「高精度電子相関理論の開発による金属・有機分子の大規模電子状態計算」特定領域研究「実在系の分子理論」平成20年度成果報告会, 北海道大学, 札幌, 2008年12月.

#### B-6) 受賞, 表彰

**T. YANAI**, *Chemical Physics Letters* Most Cited Paper 2003-2007 Award.

#### 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」2008年前期.

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program “Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences,”

“Computational and molecular modeling with quantum chemistry,” 2008年1月24日-26日.

B-10) 競争的資金

戦略的創造研究推進事業・CREST，「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」柳井 毅，研究分担 (2008年度-2009年度).

特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2009年度).

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，理論的な取り扱いに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。