

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) 金属含有化合物の高精度電子状態計算に向けた DMRG-SCF 法の開発
- c) 共役有機化合物（ジフェニルポリエン，ポリカルベン）の電子状態，多重スピン状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。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，CT 法に対して相補的な手法として，長距離スケールな強い電子相関を記述するための厳密対角化法，ab initio 密度行列繰り込み群（DMRG）法の新しい実装を開発した。この手法を利用した，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発（DMRG-SCF）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。
- b) 金属化合物の高精度計算に向けて DMRG-SCF 法を開発を行った。DMRG（密度行列繰り込み群）法は，大規模な Hilbert 空間（full CI 空間）をコンパクトな多体基底により取り扱う変分法である。DMRG 法は，空間的局所性から一次元的多体相関をもつ電子系に対して従来の方法では計算不可能な大きさの full CI 計算が可能となることが示され，近年では分子系への拡張が盛んに試みられている。量子化学において DMRG 法がターゲットとする系は，平均場理論（Hartree-Fock Density Functional Theory）やそれをゼロ次近似とする電子相関理論で扱うことが困難な凝縮重電子系（例えば，励起状態，金属化合物，開殻スピン状態など）があり，当グループでは，DMRG 法の応用範囲を一次元分子から一般分子へと拡張することで量子化学における大規模多配置問題の解決を目指した。我々は，DMRG 法に化学的洞察に基づく軌道列順序や射影密度行列に対する摂動補正を導入し，DMRG 法が非一次元分子に対しても効率よく full CI 会へと漸近であることを明らかにした。一方で，多数の基底関数を用いるような多参照計算への拡張として，予め設定した活性軌道に限り軌道緩和と静的電子相関を計算する DMRG-SCF 法を開発した。また残された仮想軌道との動的相関については，DMRG-SCF 波動関数を参照関数とする CT 法により計算することとして，DMRG-SCF-CT 法を用いた，二核錯体金属化合物の応用計算を行い，高精度な多参照計算を実現することができた。
- c) 直線状に伸びたポリエン分子はそのシンプルな構造に反して π 電子が非局在しているため複雑な電子状態を持ち，大

きな非線形光学特性や光異性化反応, 分子内電子移動といった様々な性質を持つ。また, 直鎖ポリエン分子の一重項最低励起状態は対称禁制な 2^1A_g 状態であり, 光合成のエネルギー移動にはポリエン類似分子の 2^1A_g 状態が大きく関与することが示唆されている。こうした直鎖ポリエン分子の励起状態を理解するためのモデル分子として, 実験が比較的容易に行えるという理由から, ポリエンをフェニル基で終端するジフェニルポリエンの実験研究が数多くなされているが, 理論研究は少ない。そのような背景で, 本研究では, ポリエン鎖の二重結合数が 1 から 7 までのジフェニルポリエンに関して, 高精度電子状態計算法を用いて, 一重項最低励起状態を求めると共にその蛍光スペクトルの理論的な解析を行った。

有機磁性体は, 単分子磁石をはじめとする分子デバイスの材料として注目されており多くの研究がなされている。分子デバイスとしての有機磁性体には, より大きな磁気モーメントを持ち, かつ寿命が長い区, 異なるスピン状態間のエネルギー差が大きく高温でもスピン配列を崩さないものが望まれる。スピン配列の秩序を保つにはスピンサイト間の相互作用が強いほうが有利であることから, π 共役でスピンサイト間をつなぐ through-bond アプローチに基づく設計などが行われている。また, 有機化合物に大きな磁気モーメントを持たせるためには一つのサイトに 2 つのラジカルを持つカルベンがスピン源として効果的である。この二つを利用して大きな磁気モーメントをもつポリカルベン分子が設計されている。一方, 高スピンを持つカルベンの各スピン状態に対する電子状態の研究は, これまで密度汎関数法などの単参照理論を用いた研究に限られてきた。ポリカルベンの低スピン状態を計算する上で静的相関の考慮は欠かせないと考えられるが, 全 π 軌道とカルベンの面外の p_z 軌道, 非結合性 sp^2 軌道を活性空間として扱う CASSCF 計算はコストが高く, 小さなモデル分子に対してしか適応されていない。我々は, この問題に対して, ab initio DMRG に基づく高性能計算法を用いて, m-phenylene 型ポリカルベンの大規模な電子状態計算を実現した。

B-1) 学術論文

T. YANAI, Y. KURASHIGE, D. GHOSH and G. K-L. CHAN, “Accelerating Convergence in Iterative Solution for Large-Scale Complete Active Space Self-Consistent-Field Calculations,” *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2178–2190 (2009).

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “Quadratic Canonical Transformation Theory and Higher Order Density Matrices,” *J. Chem. Phys.* **130**, 124102 (12 pages) (2009).

Y. KURASHIGE and T. YANAI, “High-Performance Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method: Applicability to Large-Scale Multireference Problems for Metal Compounds,” *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (21 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck–Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「大規模多参照電子状態計算のためのアルゴリズムとプログラム開発」計算科学研究センター・ワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」岡崎, 2009 年 1 月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 49th Sanibel Symposium, St. Simons Island (U.S.A.), March 2009.

T. YANAI, “Canonical Transformation Theory for Large-Scale Multireference Electronic Structure Study,” The 13th International Conference of Quantum Chemistry (IJQC) 2009 satellite symposium “Molecular Properties—Bridging the Gap between Theory and Experiment,” Vetre (Norway), June 2009.

柳井 毅,「高精度電子相関理論と有機・金属分子の大規模量子化学計算」第5分科会「多参照電子相関理論の基礎と繰り込み群の手法」,分子科学若手の会夏の学校,広島県廿日市市,2009年8月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 3rd Japan-Czech-Slovak (JCS) Joint Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群と多重度分解能を用いた量子化学計算」特異値・固有値合同ワークショップ,筑波,2009年11月.

T. YANAI, “Large-Scale Multireference Electronic Structure Calculations with Canonical Transformation and Renormalization Group Methods,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

B-6) 受賞,表彰

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

T. YANAI, The Wiley-International Journal of Quantum Chemistry Young Investigator Award (The 49th Sanibel Symposium) (2009).

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」2009年12月.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2010年度).

科学技術振興機構CREST研究,「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 π 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011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。本年度の成果はそれ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。