

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) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」を根源とす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，ナノグラフェン，有機磁性体，生体反応中心などの共役分子の光化学・スピン物性，金属化合物の擬縮重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。これまで，当研究室では，このような距離スケールな強い複雑な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てきた。また，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）を行い，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 計算を実現した。本研究では，密度行列繰り込み群を出発して動的電子相関を二次の摂動論から効率よく見積もる DMRG-CASPT2（Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory）法を開発した。CASPT2 法は，オリジナルには Roos らによって開発されてきたが，従来法では適用可能な活性化軌道のサイズに限界があったが，本手法はその適用サイズを飛躍的に広げた。DMRG-CASPT2 法を用いて，Cr₂ の解離ポテンシャルの計算に応用し，高精度に実験から見積もられたポテンシャル曲線を再現した。
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論を導出し分子系に応用した。量子化学の電子相関計算において，価電子の動的相関は定量的な記述において重要である。一般的には，摂動論，配置間相互作用法，結合クラスター法が用いられるが，これらの計算法の精度は，共通して，計算の基盤となる基底関数のクオリティに高く依存し，また，基底関数の数に対する基底関数誤差の収束は遅いことが知られている。（解析的には L^{-3} で収束。L は基底関数の最高次角運動量の量子数。）F12 相関理論は，動的相関の電子カスプを対関数をもちいて解析的にレギュレートする手法として成功しており，近年盛んに研究が進められている。本研究は，この F12 理論の相関因子をハミルトニアンに事前に繰り込み，相関したハミルトニアンを構築する理論を開発した。

B-1) 学術論文

W. MIZUKAMI, T. NAKAJIMA, K. HIRAO and T. YANAI, "A Dual-Level Approach to Four-Component Relativistic Density-Functional Theory," *Chem. Phys. Lett.* **508**, 177–181 (2011).

Y. KURASHIGE and T. YANAI, "Second-Order Perturbation Theory with a DMRG Self-Consistent Field Reference Function: Theory and Application to the Study of Chromium Dimer," *J. Chem. Phys.* **135**, 094104 (9 pages) (2011).

B-3) 総説, 著書

柳井 毅, 天能精一郎, 平田聡, 中野晴之, 安田耕二と共著, 「第1章 電子状態の計算科学」, 「分子システムの計算科学——電子と原子の織り成す多体系のシミュレーション——[計算科学講座6]」, 共立出版 (2010). ISBN978-4-320-12271-0

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Advanced Multireference Method for Molecular Quantum Electronic States,” The 4th Czech-Slovak-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Prague (Czech), May 2011.

T. YANAI, “Advanced multireference methods for molecular strongly-correlated electronic states,” European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry 2011, Drøbak (Norway), June 2011.

T. YANAI, “Advanced Multireference Quantum Chemistry with Large Active Space,” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Tokyo (Japan), September 2011.

T. YANAI, “Efficient multireference methods based on large active space density matrix renormalization group,” Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II 2011, Puri (India), December 2011.

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群を用いた多参照電子状態計算」, 量子化学ウインタースクール~基礎理論を中心として~(講師) 岡崎コンファレンスセンター, 2011年12月.

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 (2007-2012).

HPCI 戦略プログラム 分野2 「新物質・エネルギー創成」コミュニティメンバー (2010-).

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」 2011年12月13日-15日.

B-9) 学位授与

水上 涉, 「Quantum chemistry of π conjugated systems through multireference theory」 2011年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 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,多参照な電子状態(電子が強く相関する状態)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(DMRG)」「DMRG-正準変換理論」「DMRG-CASPT2」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であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。