

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) 多核金属酵素の電子状態解析・反応機構解明へ向けた応用計算

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，金属化合物の凝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。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， $\text{Cr}_2$  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) 飽和脂肪酸を不飽和脂肪酸へ変換する金属酵素による生化学反応を高精度量子化学計算を用いて解明することに成功した。脂肪酸は炭素が連なった構造を持つ分子であるが，炭素 - 炭素間に二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）があるかどうかで大きく二つに分類される。二重結合が無いものは「飽和脂肪酸」，有るものは「不飽和脂肪酸」と呼ばれる。体内では，飽和脂肪酸が不飽和脂肪酸へと変換（不飽和化）するプロセスがある。その一つは，ステアリン酸（飽和脂肪酸）がオレイン酸（一価不飽和脂肪酸）に変えられる生化学反応である。この変換反応では，「 $\Delta^9$  - デサチュラーゼ」と呼ばれる金属酵素が主たる役割を担うことが知られる。しかしながら，この不飽和化の酵素反応がどのような機構で起こっているかに関する分子レベルでの詳細は未解明であった。本研究では，密度行列繰り込み群に基づく量子化学計算法 DMRG-CASPT2 法を用いて，この反応の律速過程を直接シミュレートし，不飽和化の分子機構を解明することに成功した。我々の計算結果では，デサチュラーゼ酵素の金属活性中心は，飽和脂肪酸に直接作用するのではなく，タンパク中のプロトン（ $\text{H}^+$ ）を活性の助けとして利用して複合的に反応を進めることが明らかにされた。推察された複数の反応機構の中から，この反応機構のみが実験で見積もられた活性化エネルギーと一致することが示された。本研究の実現には，電子の量子的振る舞いを精度よく予測する理論手法の開発が必要であった。本研究グループは，その高精度・高速計算アルゴリズムを開発し，世界で初めて多核金属酵素の反応解析へと応用することができた。

#### B-1) 学術論文

- S. SHARMA, T. YANAI, G. H. BOOTH, C. J. UMRIGAR and G. K.-L. CHAN**, “Spectroscopic Accuracy Directly from Quantum Chemistry: Application to Ground and Excited States of Beryllium Dimer,” *J. Chem. Phys.* **140**, 104112 (8 pages) (2014).
- T. V. HARRIS, Y. KURASHIGE, T. YANAI and K. MOROKUMA**, “Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Study of Magnetic Coupling in Dinuclear Iron and Chromium Complexes,” *J. Chem. Phys.* **140**, 054303 (10 pages) (2014).
- T. N. LAN, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Toward Reliable Prediction of Hyperfine Coupling Constants Using Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method: Diatomic Radicals as Test Cases,” *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1953–1967 (2014).
- Y. KURASHIGE, M. SAITOW, J. CHALUPSKÝ and T. YANAI**, “Radical O–O Coupling Reaction in Diferrate-Mediated Water Oxidation Studied with Multireference Wave Function Theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11988–11999 (2014).
- Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Theoretical Study of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  Excited States of Oligoacenes: A Full  $\pi$ -Valance DMRG-CASPT2 Study,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 1071–1073 (2014).
- J. CHALUPSKÝ, T. A. ROKOB, Y. KURASHIGE, T. YANAI, E. I. SOLOMON, L. RULÍŠEK and M. SRNEC**, “Reactivity of Binuclear Non-Heme Iron  $\Delta^9$  Desaturase Studied by Large-Scale Multireference Ab Initio Calculations,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15977–15991 (2014).
- Y. KURASHIGE, J. CHALUPSKÝ, T. N. LAN and T. YANAI**, “Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory with Cumulant Approximation for Large Entanglement Space from Density Matrix Renormalization Group,” *J. Chem. Phys.* **141**, 174111 (13 pages) (2014).
- Y. KURASHIGE**, “Multireference Electron Correlation Methods with Density Matrix Renormalisation Group Reference Functions,” *Mol. Phys.* **112**, 1485–1494 (2014).

#### B-3) 総説，著書

- 柳井 毅, 「第1章1-2金属錯体系における電子相関理論の進展」錯体化学会選書10「金属錯体の量子・計算化学」共立出版, 23–41 (2014). ISBN978-4-7827-709-8
- 柳井 毅, 「非経験的密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論」(Award Accounts) *Molecular Science*, 第8巻, A0069 (11 pages) (2014).

#### B-4) 招待講演

- 柳井 毅, 「密度行列繰り込み群に基づく量子化学計算」理研セミナー, 理化学研究所計算科学研究機構理研柚木研究室, 2014年1月.
- 柳井 毅, 「Big Multireference Calculations with Big Entanglement Space: ab initio DMRG approach」第7回ビヨンド・シミュレーション・フォーラム～スーパーコンピューティング～, 豊橋技術科学大学, 豊橋, 2014年2月.
- T. YANAI**, “Quantum chemistry with quantum algorithm: Ab initio density matrix renormalization group theory,” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), February 2014.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群を用いた光合成マンガンクラスターの電子状態計算」平成26年度前期物性研短期研究会——真空紫外・軟X線放射光物性研究のパラダイムシフトに向けて——, 東大物性研, 柏, 2014年9月.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群を基盤とする多参照電子状態理論の開発と応用」第8回分子科学討論会, 広島, 2014年9月.

T. YANAI, “Ab initio quantum chemistry with density matrix renormalization group,” Tensor Network Algorithms in Materials Science, RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Kobe, October 2014.

#### 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 49<sup>th</sup> Sanibel Symposium) (2009).

T. YANAI, Laureate, International Academy of Quantum Molecular Science (2013).

柳井 毅, 分子科学会奨励賞 (2013).

柳井 毅, 日本化学会欧文誌BCSJ賞 (2014).

#### 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 (2007–2013).

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

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員准教授, 2014年–.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 化学特別講義1「計算化学の電子状態理論」2014年度前期.

#### B-9) 学位授与

齋藤雅明,「アブ・イニシオ密度行列繰り込み群に基づく多参照配置間相互作用法」2014年3月, 博士(理学)

TRAN, Lan Nguyen, “Studies on molecular magnetic properties using ab initioab initio quantum chemical methods,” 2014年9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 $\pi$ 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).

科研費基盤研究(B),「非経験的密度行列繰り込み群法を基軸とする多状態間電子過程の理論構築と応用」柳井 毅 (2013年度–2015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」「DMRG-MRCI」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。