

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
- c) エキシマー発光分子，フォトクロミック有機分子の光化学反応機構の理論解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは，化学反応や分光特性などを高精度にモデリングする高精度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，有機機能性分子，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。この手法を利用し，従来不可能だと思われたサイズの大規模な多参照計算を実現してきている。
- b) 電子スピン共鳴法（EPR）は，電子スピンが主役となる化学や物理を解析する重要な分光法であり，金属錯体の反応性や電子的特性を理解する上で重要な情報を与える。その詳細な解析には，理論の情報が不可欠であるが，EPR で観測される物理量は，波動関数の精度を鋭敏に反映することから，精密な計算は困難であった。当グループでは最近，これらの磁気的な物理量を極めて高精度に計算する新しい電子状態理論を開発し，計算プログラムに実装した。本理論は，密度行列繰り込み群（DMRG）法に基づいており，DMRG 波動関数から物理量を評価する方法である。この理論を強い電子相関を示す開殻系分子に適用し，電子相関とスピン相関がこれらの物理量を評価する上で極めて重要であることを示し，DMRG 法の磁気分光学における有用性を実証した。さらに，重原子を含む系に対する相対論的手法や， Δg -値を線形応答理論および擬縮重摂動理論に基づいて評価する方法の開発を行い，その性能を検証した。
- c) 電子励起状態は基底状態よりも遙かに理解が難しく，超高速分光法を用いた高度な実験的解析が行われる一方で，その解釈において理論計算（第一原理計算や量子化学計算と呼ばれる）の役割は重要になっている。励起状態を精密に計算するには，複数の電子配置を基底関数としてその量子的な重ね合わせ状態として電子波動関数を表すことが求められる（多配置法）。近年広く用いられる密度汎関数理論は，単一配置法として分類され，二電子・多電子励起，それに起因する禁制状態に対して誤った記述を与える等の問題点が知られる。本研究では，DMRG 法に基づき，エキシマー発光分子やフォトクロミック化合物に対して多状態のポテンシャル曲面を高精度計算できる拡張開発を行い，それらの電子状態の解析を行っている。エキシマー発光では豊田中央研白井博士と，フォトクロミックでは筑波大重田教授と共同で研究を進めている。

B-1) 学術論文

- T. YANAI, Y. KURASHIGE, W. MIZUKAMI, J. CHALUPSKÝ, T. N. LAN and M. SAITOW**, “Density Matrix Renormalization Group for Ab Initio Calculations and Associated Dynamic Correlation Methods: A Review of Theory and Applications,” *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 283–299 (2015).
- T. N. LAN, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Scalar Relativistic Calculations of Hyperfine Coupling Constants Using Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method in Combination with Third-Order Douglas-Kroll-Hess Transformation: Case Studies of 4d Transition Metals,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 73–81 (2015).
- Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. TAKASE, K. YAMAMOTO, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI**, “Modulation of Benzene or Naphthalene Binding to Palladium Cluster Sites by the Backside-Ligand Effect,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2482–2486 (2015).
- T. N. LAN, J. CHALUPSKÝ and T. YANAI**, “Molecular *g*-Tensors from Analytical Response Theory and Quasi-Degenerate Perturbation Theory in Framework of Complete Active Space Self-Consistent Field Method,” *Mol. Phys.* **113**, 1750–1767 (2015).
- T. YANAI, G. I. FANN, R. J. HARRISON and G. BEYLKIN**, “Multiresolution Quantum Chemistry in Multiwavelet Bases: Excited States from Time-Dependent Hartree–Fock and Density Functional Theory via Linear Response,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 31405–31416 (2015).
- S. HORIUCHI, Y. TACHIBANA, K. YAMAMOTO, S. KAWAMATA, K. TAKASE, T. MATSUTANI, K. MASAI, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI**, “Remarkable Metal Binding Ability of Carotenes: Decanuclear Homo- and Heterometal Chains Stabilized by β -Carotene Sandwich,” *Nat. Commun.* **6**, 6742 (8 pages) (2015).
- P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANO and S. HIGASHIBAYASHI**, “Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives,” *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).
- M. SAITOW, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Fully Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Theory Using Density Matrix Renormalization Group: A Reduced-Scaling Implementation Derived by Computer-Aided Tensor Factorization,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 5120–5131 (2015).

B-4) 招待講演

- T. YANAI**, “Ab initio quantum chemistry using density matrix renormalization group,” International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations—Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, The University of Tokyo, Tokyo, February 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory based on density matrix renormalization group,” Recent Advances in Electronic Structure Theory, Nanjing (China), June 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory using ab initio density matrix renormalization group,” The 6th Japan-Czech-Slovak Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), October 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory based on density matrix renormalization group: Theory and applications,” ICIQ-FIFC Spain-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems, Tarragona (Spain), November 2015.

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).

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-2015年.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 特別講義「計算化学の電子状態理論」2015年度後期.

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 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).

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).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」(公募研究)「高位電子励起状態の高精度計算に向けた電子論の開発と光化学分子への応用」柳井 毅 (2015年度-2016年度).

B-11) 産学連携

(株)豊田中央研究所,「エキシマー発光に関する発光機構の理論的解明」柳井 毅 (2015年).

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,いまだ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。