

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) 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
- c) 多状態多参照摂動理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは，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，これまで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。
- c) 電子励起状態の波動関数を高精度に求める理論のフレームワークとして，多参照理論に基づく電子状態理論 DMRG-XMS-CASPT2 法を開発した。多参照理論では，波動関数は複数の電子配置の量子的重ね合わせとして記述される。CASPT2 法は既に広く利用されている高精度多参照理論として知られ，計算効率もよく大きな系への適用が期待される。本研究では，CASPT2 法を複数の励起状態を効率よく数値的安定に求めることが可能な拡張理論 XMS-CASPT2 法の実装を行い，DMRG 波動関数を参照関数とする組み合わせを実現した。この拡張理論では，関連した有効ハミルトニアンを部分空間の状態基底で表す。その有効ハミルトニアンを対角化することで状態間の摂動的電子相関を有効に記述することができる。本理論は，高性能な並列計算プログラムとして実装されており，大規模系への高い適用性を有する。

B-1) 学術論文

J. WEN, T. UTO, J. CHALUPSKÝ, D. L. CASHER, G. RAABE, J. FLEISCHHAUER, T. YANAI, H. TSUJI, K. KOMATSU and J. MICHL, “Magnetic Circular Dichroism of an Unaromatic Planar [8]Annulene,” *J. Phys. Org. Chem.* **31**(8), e3854 (16 pages) (2018). DOI: 10.1002/poc.3854

R. D. REYNOLDS, T. YANAI and T. SHIOZAKI, “Large-Scale Relativistic Complete Active Space Self-Consistent Field with Robust Convergence,” *J. Chem. Phys.* **149**, 014106 (8 pages) (2018).

R. Y. SHIMIZU, T. YANAI, Y. KURASHIGE and D. YOKOGAWA, “Electronically Excited Solute Described by RISM Approach Coupled with Multireference Perturbation Theory: Vertical Excitation Energies of Bioimaging Probes,” *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5673–5679 (2018).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “DMRG-Based Multistate Multireference Perturbation Theory,” ICQC 2018 Satellite Meeting “Theoretical Studies of Magnetic Systems: Methodological Developments and Applications,” Toulouse (France), June 2018.

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).

T. YANAI, The 2017 Pople Medal of Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (2017).

柳井 毅, 第15回日本学術振興会賞 (2018).

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 (2010–2016).

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).

科研費基盤研究(B),「高精度電子論に基づく磁気分光シミュレーション法による金属酵素・触媒の反応性解明」,柳井 毅(2016年度-2018年度).

日本学術振興会外国人招へい研究者(長期)受入: Dr. X.-G. Xiong (中国科学院上海応用物理研究所)期間1年,柳井 毅(2016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),公募班代表「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フォトクロミック分子への応用」,柳井 毅(2017年度-2018年度).

科学技術振興機構さきがけ研究(マテリアルズインフォ),「人工ニューラルネットワーク理論に基づく第一原理量子多体シミュレータの開発」,柳井 毅(2017年度-2020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。

*) 2018年4月1日名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所教授