

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」

研究課題「ナノバイオ系のシミュレーションと  
ダイナミクス」

## 研究終了報告書

研究期間 平成 17 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究代表者：平尾 公彦  
((独)理化学研究所 基幹研究所  
次世代分子理論特別研究ユニット、特任顧問)

## § 1 研究実施の概要

本研究は、ナノバイオ系のシミュレーションとダイナミクスを実現するため、「次世代分子理論」を開発し、それにもとづく大規模分子計算プログラムパッケージを作成することを目的としている。それにより、ナノバイオ系の数百から数千原子系でしか見られない特異な機能の発現機構を分子レベルで解き明かし、新しい機能をもつナノマシンの設計につなげたいと考えた。

本研究で得られた成果は以下の通りである。

- A. 数百～千原子系の定量的計算のための *ab initio* 分子理論の開発  
化学結合解離や電子状態交差の再現に必須である多参照量子化学計算を数百原子レベルの系まで計算可能にする「非経験的密度行列繰り込み群」および「正準変換理論」を開発した。また、数百原子レベルの定量的化学計算のための「高速MP2摂動計算法」と大規模分子の電子状態解析法である「相互作用フロンティア軌道法」、線形スケール化法の ONIOM 法にもとづく「固体 NMR 高精度計算法」も開発した。
- B. 数千～一万原子系の基底・励起状態の半定量的計算のための密度汎関数理論(DFT)の開発  
数千原子以上を含む系の DFT 計算を可能にする線形スケール化法である「Gauss 型有限要素 Coulomb 法」や「平面波補助基底法」、長距離補正(LC)DFT の熱化学物性や内殻電子物性の再現性を高める LCgau, LC2gau 汎関数の開発や「領域的自己相互作用補正法」、スピン禁制遷移計算を可能にする「スピン軌道時間依存 DFT」を開発した。また、LC-Kohn-Sham 法が Koopmans 定理を満たすことを示した。Kohn-Sham 軌道は電子密度を計算する単なる補助関数ではなく、明確な物理的意味を持っていること示したもので、DFT の考え方を根本的に変革するものであり、国際的にも大きな注目を集めている。
- C. 量子化学計算にもとづく大規模系の動力学シミュレーション法の開発  
高精度振動分光計算のための非調和振動計算法である「マルチリゾリューション法」とその計算法である「振動擬縮退摂動論」、生体分子の高精度振動計算法、非調和振動計算を分子動力学計算と組み合わせた「瞬間振動解析法」、そしてそれらを統合する非調和振動計算プログラム「SINDO」を開発した。また、新しい核の量子ダイナミクス理論である「量子キュムラントダイナミクス法」を開発した。
- D. ナノバイオ系計算のための分子計算プログラムパッケージの開発  
研究期間以前から開発していた分子計算プログラムパッケージ「UTChem」を一般公開した。その後、並列計算と線形スケール化計算への親和性の高い次世代スーパーコンピュータ、京コンピュータでの使用に向けた次世代分子理論プログラム「NTChem」の開発へと展開した。
- E. 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明  
従来の DFT では難しかったファンデルワールス結合と水素結合など弱い結合の網羅的な高精度再現を実現した。これにもとづき、金属イオンを含む人工 DNA の安定性やミスマッチ DNA の安定性の原因を明らかにした。また、有機化学分野で問題とされてきた異性化反応における DFT 計算の問題の原因を解明した。さらに、謎とされていた酸化チタン光触媒の初期反応機構も理論的に提案した。

以上のように、本研究では当初目標を達成し、さらにそれを超える成果が得られた。



## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

本研究の目的は「次世代分子理論」を開発し、分子計算のプログラムパッケージ「*UTChem*」の適用範囲を大幅に拡張し、ナノバイオ系のシミュレーションとダイナミクスを実現することにある。新しい分子理論の開発やアルゴリズム、ソフトウェアの開発をもとに、ナノバイオ系を対象とした数百から数千原子系を扱える分子理論の構築とその実用化をめざしている。理論化学、シミュレーションの対象をナノバイオ系に拡張し、分子レベルで発現する複雑性、機能発現、選択性の原理、概念を解き明かし、それを制御する理論を構築したい。特に分子構造－機能という従来の考え方から、分子とその複合体の示すダイナミカルなゆらぎを計算科学、シミュレーションによって解明し、ダイナミクス－機能という新しい概念を構築したいと考えている。生体分子は優れたナノマシンである。機構を解明するとともに、その成果を活かし、新しい機能をもつナノマシンを理論計算から設計することを目標としている。

本研究で実現したいと考えているテーマは、

- A 数百～千原子系を定量的 (kcal/molの精度) に扱える*ab initio*分子理論の開発
- B 数千～1万原子系の基底状態、励起状態を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発
- C 量子化学計算に基づく大規模系の動力学的シミュレーション手法の開発
- D ナノバイオ系を対象とする分子計算プログラムパッケージ*UTChem*の開発
- E 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明と機能制御、分子設計

である。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

概ね当初の研究計画通りに研究を進めることができた上、さらにそれを大きく超える研究成果を得た。行った変更は全て、当初計画を超える目標設定のための追加テーマである。主な変更点は以下の2点である。

1. テーマ A に関して、分子科学研究所の柳井グループが新たに加わることによって研究体制が強化され、1つのサブテーマとして「密度行列繰り込み群法の開発」が追加された。

2. また、D に代わる新たな目標として、次世代スーパーコンピュータでの使用に向けたテーマ「F. 次世代分子理論プログラム *NTChem* の開発」も追加された。

## § 3 研究実施体制

### (1) 「平尾」グループ

#### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
平尾 公彦	理化学研究所	計算科学研究機構長	H17.10～
中嶋 隆人	理化学研究所	副ユニットリーダー	H17.10～
常田 貴夫	理化学研究所	副ユニットリーダー	H17.10～
中田 彩子	理化学研究所	博士研究員	H19.4～
ダオリン ペン	理化学研究所	博士研究員	H19.10～
中塚 温	理化学研究所	博士研究員	H19.4～
ラマン シン	理化学研究所	博士研究員	H22.2～
宋 鍾元	東京大学	訪問研究員	H18.4～
塩崎 亨	理化学研究所	訪問研究員	H20.4～H22.3
八木 清	山梨大学・クリーンエネルギーセンター	特任講師	H17.10～H21.3
宮地 秀明	東京大学	-	H20.4～H21.3
松井 亨	東京大学	-	H20.4～H21.3

ゴパクマ ジーサ	東京大学	-	H18.4~H21.3
マーク ワトソン	東京大学	-	H18.4~H21.3
重田 育照	東京大学	-	H17.10~H20.3
徳良 誠健	東京大学	-	H19.4~H20.3
倉重 佑輝	東京大学	-	H19.4~H20.3
佐藤 健	東京大学	-	H19.4~H20.3
阿部 穰里	東京大学	-	H18.4~H19.3
千葉 真人	東京大学	-	H18.4~H19.3
浦野 盛光	東京大学	-	H18.4~H19.3

## ② 研究項目

平尾 公彦	「多参照摂動論による電子相関電子状態計算理論」
中嶋 隆人	「相対論的分子理論の開発と大規模系の電子状態計算理論」
常田 貴夫	「大規模系に対する密度汎関数理論とナノバイオ系への応用」
中田 彩子	「大規模系に対する密度汎関数理論」
ダオリン ペン	「相対論的分子理論の開発」
中塚 温	「相対論的分子理論の開発とナノ系の応用計算」
ラマン シン	「大規模系に対する密度汎関数理論とナノ系への応用」
宋 鍾元	「大規模系に対する密度汎関数理論とナノ系への応用」

### (2)「柳井」グループ

#### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
柳井 毅	分子科学研究所	准教授	H20.4~
倉重 佑輝	分子科学研究所	助教	H20.4~
水上 渉	分子科学研究所	博士課程2年	H20.4~

## ② 研究項目

柳井 毅	「大規模分子理論の開発と密度行列繰り込み群法の開発」
倉重 佑輝	「大規模分子理論の開発と密度行列繰り込み群法の開発」
水上 渉	「大規模分子理論の開発と密度行列繰り込み群法の開発」

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4. 1 数百原子系を定量的に扱える新しい *ab initio* 分子理論の開発 (理化学研究所 平尾グループ, 分子科学研究所 柳井グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### (理化学研究所 平尾グループ)

近年のコンピュータ技術の急速な進歩により, 科学の諸分野において大次元問題を高速に取り扱うことが可能になってきた. それに伴って, 量子化学においては大規模な分子系を高精度に取り扱うことが現在の最大の関心となっているといっても過言ではないだろう. そのためにはコンピュータ技術を有効に活かすだけではなく, 大規模な分子系の計算に適した分子理論をあわせて展開していく必要がある. 本研究では *ab initio* な電子相関理論を用いて大規模な分子系に対し精度を落とすことなく計算することのできる分子理論を開発した. また, 大規模な物質を高精度な理論で取り扱おうとすれば, その電子状態や化学結合の様子を理解するのは難しくなってくる. 本研究では大規模な分子系の相互作用を視覚的に解析することのできるアプローチもあわせて開発した. 更に大規模な分子系の様々な物性計算を実現することのできるアプローチを開発した.

## 大規模分子系に対する MP2 摂動法の開発

大規模な分子系を取り扱うために、さまざまな量子化学的手法がこれまでに開発されている。中でも、二次 Møller-Plesset (MP2) 摂動法はもともと計算コストの低い電子相関法であるので、大規模分子の高精度計算を目指して MP2 法に対する幾つかの高速計算手法が提案されている。代表的な大規模 MP2 計算法としては、resolution of the identity MP2 (RI-MP2) 法, pseudospectral MP2 (PS-MP2) 法, local MP2 (LMP2) 法, Laplace-transform MP2 (LT-MP2) 法が考えられているが、これらには一長一短がある。本研究ではこれらの手法の短所を補いつつ、長所を伸ばすことのできる新しい大規模 MP2 法である RILL-MP2 法を開発した。

ここでは簡単のために閉殻系 MP2 法を考える。閉殻系の MP2 法への拡張は容易である。通常の MP2 法での MP2 電子相関エネルギーは、

$$E_{\text{MP2}} = - \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{ab}^{\text{vir}} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1.1)$$

となる。一方、RILL-MP2 法において MP2 エネルギーは、

$$E_{\text{RILL-MP2}} = - \sum_{[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}] \cup [a^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}}]} \int_0^\infty (i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}})_{\text{RI}} \left[ 2(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}})_{\text{RI}} - (i^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}})_{\text{RI}} \right] dt \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで、分子軌道  $|i^{\text{LLT}}\rangle$  や  $|a^{\text{LLT}}\rangle$  は、SCF 計算により得られた正準軌道 (CMO) に対し Laplace 変換を施した分子軌道 (LT-MO)

$$|i^{\text{LT}}(t)\rangle = |i\rangle \exp(\epsilon_i t/2), \quad |a^{\text{LT}}(t)\rangle = |a\rangle \exp(-\epsilon_a t/2) \quad (1.3)$$

を Boys や Pipek-Mezey などの局在化手法により局在化させた分子軌道 (LLT-MO) である。 $[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}]$  は空間的に近接している  $|i^{\text{LLT}}\rangle$  と  $|j^{\text{LLT}}\rangle$  の集合を表す。具体的には  $|i^{\text{LLT}}\rangle$  と  $|j^{\text{LLT}}\rangle$  の同一原子上の Mulliken population が、あるしきい値  $\lambda$  より両方大きい場合に組と見なしている。 $[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}] \cup [a^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}}]$  は、局在化した占有軌道対と仮想軌道対の和集合である。また、式(1.2)中の MO 積分は RI 近似を用いて、

$$(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}})_{\text{RI}} = \sum_P B_{ia}^P B_{jb}^P, \quad B_{ia}^P = \sum_Q (i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | Q)(Q | P)^{-1/2} \quad (1.4)$$

で近似する。ここに、 $P$  と  $Q$  は補助基底関数である。RILL-MP2 法では Laplace 変換を用いるために区間 0 から  $\infty$  の積分が必要になるが、この積分は数個 (通常 5-10 点) の求積点による数値積分により評価することができる。

$$E_{\text{RILL-MP2}} = - \sum_\alpha^r w_\alpha e_2^\alpha \quad (1.5)$$

$$e_2^\alpha = \left( i_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) a_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) | j_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) b_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) \right) \times \left[ 2 \left( i_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) a_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) | j_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) b_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) \right) - \left( i_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) b_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) | j_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) a_\alpha^{\text{LLT}}(t_\alpha) \right) \right] \quad (1.6)$$

RILL-MP2 法の特徴は以下のとおりである。

- 1) 局在化軌道を用いることで、短距離力である電子対相関を効率的に見積もることができる。
- 2) 式(1.3)中の指数関数は CMO を縮める役割をし、結果的に原子軌道の形に似た分子軌道になる。そのような分子軌道に対して Boys 等の局在化手法が有効に働くので、LLT-MO を容易に得ることが可能である。
- 3) LT-MO を用いた MP2 エネルギーの表式は軌道エネルギーをあらわに含まないため、軌道間のユニタリ変換に対してエネルギー不変である。そのため、エネルギー評価に対し LLT-MO を straightforward に用いることができる。従来の LMP2 法で必要となる大規模な線型方程式を解いたり、大次元行列を対角化したりする必要が RILL-MP2 法ではない。

4) RI 近似を用いることでディスクやメモリ容量の計算機資源を減らすことができるため、大規模な分子の取扱いが可能である。

RILL-MP2 法の計算例として、グリシンポリペプチドの計算時間を従来の MP2 法の結果と一緒に下図に示す。この図には幾つかの大規模 MP2 法の計算時間もあわせて示してある。RILL-MP2 法は通常の MP2 法やその他の大規模 MP2 法と比べて、分子が大きくなるのにしたがって高速な計算が実現できることがわかる。RILL-MP2 法は、どんな大きさの分子系に対しても得られる精度は一定で、精度を落とすことなく計算が実現できることがわかっている。

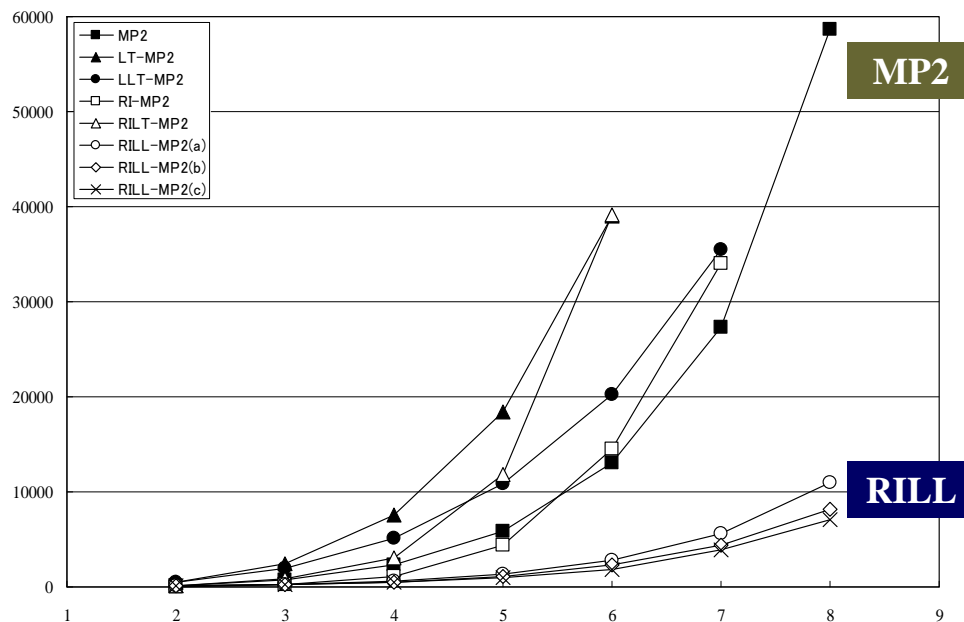


図 1.1. グリシンポリペプチドの計算時間。

### 大規模分子理論に対する解析法の開発

新しい機能や特性の発現を目指して、近年、科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む大規模な分子系へと拡がりをみせている。科学で取り扱う物質の多様化・大規模化に伴い、理論化学も科学的に興味のある多彩な系に対し、積極的に貢献すべきである。しかしながら、従来の分子理論は必ずしも有効であるとはいえない。従来の分子理論を越えた新しい分子理論—次世代分子理論—が必要である。われわれが目標としている「次世代分子理論」は、幅広い種類の元素を含む大規模な物質を高精度に取り扱える分子理論である。次世代分子理論を展開していくために、われわれのグループは多くの新しい方法論を開発し、理論自体のブレークスルーを達成してきた。大規模な物質を高精度な理論で取り扱おうとすれば、その電子状態や化学結合の様子を理解するのは難しくなるだろう。量子化学計算で得られた結果を解析するため、これまでに多くの解析法が提案されている。本研究では、福井、古賀、藤本によって提案された相互作用フロンティア軌道法を大規模で高精度な分子理論に適用できるように拡張した。相互作用フロンティア軌道法は視覚的に訴えることができるアプローチであるので、大規模な分子系の解析にも適している。具体的には、相互作用フロンティア軌道法を電子相関理論や励起状態理論へ適用できるように拡張し、電子相関が重要になる分子間の相互作用や励起状態における相互作用を軌道概念で捉えることができる。

相互作用フロンティア軌道法は、2つの分子系の相互作用に関わる軌道を自動的にとり出して可視化する方法である。この方法ではまず、2つの分子系の分子軌道  $\{\phi_i^A\}$  と  $\{\phi_j^B\}$  の相互作用を表わす相互作用行列  $\mathbf{P}$  を計算する。次に、 $\mathbf{P}^\dagger \mathbf{P}$  を対角化するユニタリ行列  $\mathbf{V}$  とその固有値  $\gamma_l$  を求める。このユニタリ行列  $\mathbf{V}$  と固有値  $\gamma_l$  を使って相互作用を表わす軌道の組は、

$$\tilde{\phi}_i^A = \gamma_i^{-1/2} \sum_j^{N_A} P_{ij} V_{ji} \phi_j^A, \quad \tilde{\phi}_i^B = \sum_j^{N_B} V_{ji} \phi_j^B \quad (1.7)$$

となる。固有値  $\gamma_i$  の大きい順に軌道間の相互作用が大きいことになる。要はどのようにして相互作用行列  $\mathbf{P}$  を計算するかである。本研究では電子相関理論や励起状態理論に対しても相互作用フロンティア軌道法を適用できるように、相互作用行列  $\mathbf{P}$  を 1 電子有効密度行列から求めた自然軌道を使って計算する。例えば、SAC-CI 法の 1 電子有効密度行列は、

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{\text{SAC-CI}} \equiv & \sum_I \left\{ \left( \sum_J \sum_K Z_K^{\text{SAC-CI}} C_J \bar{S}_{KJ} \right) C_I - Z_I^{\text{SAC-CI}} \right\} \gamma_{ij}^{0I} \\ & + \sum_M \sum_N d_M^L d_N^R \bar{\gamma}_{ij}^{MN} - \sum_K \sum_I Z_K^{\text{SAC-CI}} C_I \bar{\gamma}_{ij}^{KI} \end{aligned} \quad (1.8)$$

の形で与えられる。

水素結合を有するギ酸二量体に対して相互作用フロンティア軌道を求めると、下図のようになる。上が Hartree-Fock (HF)法から得られた相互作用軌道で、下が MP2 摂動法で得られた結果である。左から相互作用の強い順に4つの組を並べてある。1 番目と 2 番目の相互作用は結合的ではなく、主に静電相互作用で水素結合が形成されていることがわかる。これらの相互作用の組は HF 法と MP2 法でそれほどかわりがない。3 番目と 4 番目の相互作用軌道対では軌道相互作用をあらわにみることができる。HF 法と MP2 法を比べると、MP2 法の軌道対のほうが強い相互作用をしていることが図からみてとれる。これは、MP2 法で計算した水素結合エネルギーのほうが HF 法の結果よりも大きいことにうまく対応する。

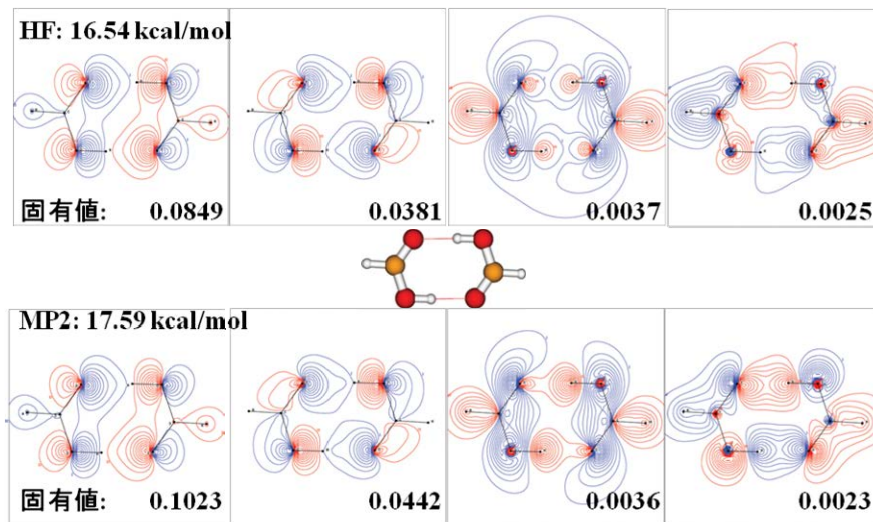


図 1.2. ギ酸二量体の相互作用フロンティア軌道.

励起状態への応用例として、2つのエチレンの[2+2]付加反応に相互作用フロンティア軌道法を適用した。2つのエチレンが近づくときのポテンシャル曲線を SAC/SAC-CI 法を使って描くと、下図のようになる。

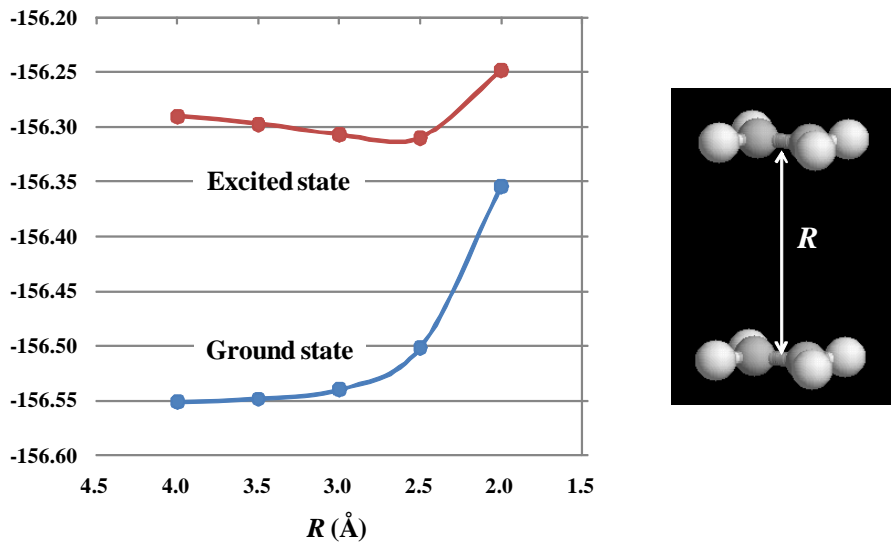


図 1.3. エチレン二量体間距離に対する SAC/SAC-CI 法によるポテンシャル曲線.

Woodward-Hoffmann 則として知られているように、基底状態では反発的であるのに対し、励起状態ではバウンドしたポテンシャル曲線が得られる. 第一励起状態に対し、相互作用フロンティア軌道を相互作用の強い順に二組描くと、下図のようになる.

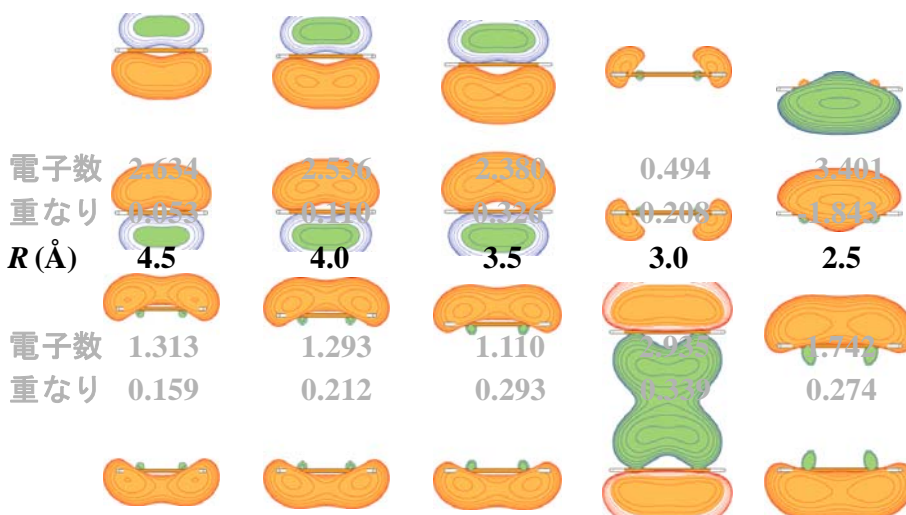


図 1.4. エチレン二量体の第一励起状態の相互作用フロンティア軌道. 強い相互作用の2つ.

一番強い相互作用フロンティア軌道の組から、エチレン同士が近づくにつれて相互作用が強まる様子がわかる. また、ある程度近づくと反発的な相互作用が大きくなり、平衡を保つ力として働いている. HOMO-HOMO 相互作用と LUMO-LUMO 相互作用のうち、HOMO-HOMO 様相互作用のほうが重要であるという知見も得ることができる.

### ONIOM 法を用いた固体 NMR に対する理論的アプローチ

核磁気共鳴 (NMR) 法は、化学や生物学において物質の構造決定をする際にもっとも強力な実験法の1つである. NMR では、核磁気モーメントをもつ原子を含む物質 (気相, 溶液, 固体) に静磁場と高周波磁場をかけて核ゼーマン準位間の遷移を起こさせ、その結果起こる共鳴吸収を測定する. 原子核のまわりの電子状態を反映して、物質中の個々の原子の化学的環境の違いを特徴づけることができる. これは NMR 化学シフトとして現れてくる. NMR はどのような状態においても測定することが原理的には可能であるが、従来は溶液 NMR がメインであって、固体 NMR の測定は



それほど盛んではなかった。この理由は、溶液中と比べ、固体中では原子の運動が非常に遅いため、本来あるべき相互作用（化学シフト異方性、双極子-双極子相互作用など）が強調された幅広いスペクトルが得られてしまうためである。しかしながら、最近の NMR 技術の進歩によって、溶液 NMR に近い分解能が得られるようになり、固体 NMR が注目されるようになってきた。固体 NMR の特徴は、(1) 試料を溶媒に溶かす必要がないので、試料の性質をありのままに測定することが可能で、(2) 固体であればどんな物質でも測定することが可能な点にある。しかしながら、それでもなお、固体 NMR は幅広く複雑な形状のスペクトルをもつため、同定に曖昧さが残るのが現状である。実験では 5 ppm から 10 ppm 程度の化学シフトの測定誤差が報告されている。この実験に伴う曖昧さを補うためには、固体 NMR に対する理論的アプローチが必要となってくる。固体 NMR の化学シフトに対する理論計算に対しては、従来は量子化学のアプローチがとられてきた。量子化学のアプローチでは波動関数理論を用いることにより系統的に NMR 計算の結果を改善させることができる。しかしながら、波動関数理論に由来して精度を上げれば上げるほど高い計算コストが必要になってくるので、大規模な固体・分子性結晶の NMR 計算は困難になる。また、固体を取り扱うために、固体から切り出してきたクラスターモデルを使う必要があるが、このクラスターモデル近似に由来する打ち切りや化学シフト値の収束性の問題も生じる。これに対し、最近では固体物理からのアプローチも行われるようになってきた。1996年に Mauriらにより周期境界系のバンド計算に初めて適用され、以来いくつかのグループにより理論展開が図られている。このようなアプローチではクラスターモデルを使う必要がなく、打ち切りやサイズの問題がない。固体の NMR 計算に直接対応する結果が得られる。しかしながら、密度汎関数法に由来する精度の問題や擬ポテンシャルによる内殻電子の取り扱いの問題がつきまとう。そこで本研究では、量子化学のアプローチと固体物理のアプローチを融合させて、両者の欠点を補い長所を活かすことで、固体 NMR 化学シフトに対する信頼性の高い理論的なスキームを提案することを目的とした。そして、その精度を検証することで有用性を示すことができた。

量子化学と固体物理のアプローチを融合させるために、本研究では ONIOM 法を用いた。ONIOM 法では、ターゲットにするのは現実系 (R) に対する高レベル (H) の計算で、この計算は現実的には困難であると仮定する。それに対し、現実系に対する低レベル (L) の計算とモデル系 (M) に対する高レベルの計算は可能であるとする。これらの計算可能な結果を使ってターゲットの結果を外挿的に得るのが ONIOM 法である。ONIOM 法の長所は、現実系の高レベル計算のエネルギー微分を簡単に見積もることができる点にある。NMR 化学シフト計算に必要な核磁気遮蔽定数は核磁気モーメントと磁場に関するエネルギーの 2 階微分で定義されるが、ゆえに ONIOM 法を NMR 化学シフト計算に容易に適用することができる。今、ターゲットは、量子化学計算による無限系の固体・分子性結晶の核磁気遮蔽定数  $\sigma$  の計算である。これを ONIOM 法で計算するために、

$$\sigma^{\text{HR}} \cong \sigma^{\text{LR}} + \sigma^{\text{HM}} - \sigma^{\text{LM}} \quad (1.9)$$

のようにする。ここで、R: 無限系の固体・分子性結晶、M: そのクラスターモデル、H: Gauss 型関数を用いた量子化学計算 (MP2, CCSD, CASSCF, Hybrid GGA, ...), L: 平面波+擬ポテンシャルによるバンド計算 (LDA, GGA)である。

$\text{VOCl}_3$  結晶における  $^{51}\text{V}$  化学シフトの結果を下の表に示す。バンド計算による結果 (BLYP/PP/CM, BLYP/PP/PBC) は実験値と大きく異なっている。これは使った汎関数と擬ポテンシャルによる内殻電子の寄与の無視が原因である。それに対し、ONIOM 法により得られた異方性の計算結果は実験とよく一致している。また、図には  $\text{VOCl}_3$  結晶における  $^{51}\text{V}$  の核磁気遮蔽定数の計算値において、低レベルで用いた平面波のカットオフ値に対する収束性が示してある。ONIOM 法によって外挿から得られる遮蔽定数は平面波のカットオフ値にそれほど依存せず、ほぼ一定であることがわかる。

本アプローチの特徴をまとめると以下のようなになる。

- (1) 低レベルに使う擬ポテンシャルや汎関数の違いによる影響は小さい。平面波の数の影響も小さい。低レベルで荒い計算をすることが可能で効率的であるといえる。
- (2) 内殻電子の寄与も考慮することができ、重原子の NMR 計算が可能である。

表 1.1. VOCl<sub>3</sub> の <sup>51</sup>V 核磁気遮蔽定数 (ppm).

	B3/GTO/ CM	BLYP/PP / CM	BLYP/PP / PBC	B3/GTO/ PBC	Exptl.
$\sigma_{\text{iso}}$	-2139	-2141	-2341	-2339	-----
$\sigma_{\text{aniso}}$	310	67	20	263	250±10

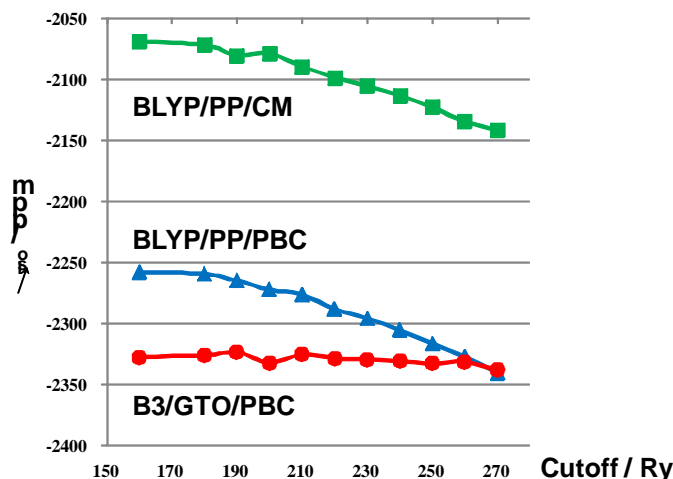


図 1.5. VOCl<sub>3</sub> 結晶の <sup>51</sup>V の核磁気遮蔽定数計算値の平面波のカットオフ値に対する収束性.

(分子科学研究所 柳井グループ)

本研究では、高精度な量子化学計算法を、より大規模系へ展開する手法開発およびその実証研究を行った。量子化学計算では、分子の電子の運動を量子論の基礎方程式に従い記述することで、分子の反応性や構造を定量的に見積もることができる。既存の量子化学手法では、小さな分子に限れば、経験値に頼らず化学的精度 (1 kcal/mol) で電子状態を記述することが可能であり、そのための系統的で強力な理論体系が定式化されている。これらの理論体系をより大規模でより高い計算効率で計算できる方法論へと拡張し、いままで記述できなかったような量子化学の問題に対して計算が実行されることが望まれる。

化学反応計算や物性予測に用いられる電子状態計算では、価電子の変化を精度良く追跡する必要があり、その正確性を決める主要因子は、価電子間の相互作用つまり電子相関の取り扱いにある。電子の相互作用は、単純には電子間のクーロン力に起因しているが、距離スケールでその物理的性質が異なるため、長距離と短距離とで異なる物理手法をマルチなスケールで用いる必要がある。特に、長距離スケールの電子相関は、量子化学では多参照電子相関と呼ばれ、固体物理の強相関に対応するものであり、その複雑さはサイズに対して指数関数的に増大するので、計算法の大規模化に大きな壁がある。この問題に対して、本グループでは、固体物理の強相関電子状態アルゴリズムに基づく、新しい高精度計算法(非経験的密度行列繰り込み群法および正準変換理論)の開発をすすめ、電子状態計算の大規模化、高精度化に成功した。また多参照計算法を用いた応用計算を行い、その有効性を示した。

### 密度行列繰り込み群法に基づく大規模多参照計算法の開発

本研究では、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した高精度計算に関する方法論開発を行った。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。

多参照電子状態をもつ興味ある分子電子系として、共役有機分子に現れる複雑な電子励起状態を解析することを目指し、分子の電子状態を膨大な数の電子配置を用いて表現できる多電子配

置 Self-Consistent Field 法の新しい方法論 (非経験的密度行列繰り込み群法, *ab initio* Density Matrix Renormalization Group [DMRG]) と並列プログラムを開発し, これまで取り扱えなかった大規模な多参照電子状態の量子化学計算を実現した. そして, 同手法を用いて, 直鎖共役ポリエン系分子の電子状態の解明に応用した. ポリエン分子は, 最も基本的な分子の一種であるのみならず, 極めて特異的な電子状態を有している. 特に,  $\pi$ - $\pi^*$ 励起状態として, 光によって検出可能な状態の近くに直接観測が難しい禁制状態があり, その特定は理論・実験の両面でチャレンジングな問題である. 計算した最大の直鎖ポリエン  $C_{24}H_{26}$  では, 24 個の  $\pi$  型の荷電子と荷電子軌道からなる電子配置の組み合わせ ( $10^{20\sim30}$  個) すべてを考慮した計算に相当する大規模計算であり, 本手法はその電子励起状態の波動関数およびエネルギーを特定した. また, 本手法を用いて, 直鎖ポリエンに類似した生体分子の  $\beta$  カロテンの  $\pi$ - $\pi^*$ 励起状態の解析に応用し, 実験では光検出が難しい状態も含めてその電子状態を計算した. この分子の電子状態の解明は光合成などにおける光収集や電子移動を理解する上で重要である. 本手法を用いることで,  $\beta$  カロテンの 22 個もの共役価電子を完全相関するような多電子配置 SCF 計算を実施し, 3つの低励起状態を求めることができた. 求めた  $\beta$  カロテンと直鎖ポリエンの励起エネルギーを比較すると,  $\beta$  カロテンの有効な共役長は, 9.5~9.7 共役の直鎖ポリエンに相当すると評価でき, これは実験の評価 9.5 とよく一致した.

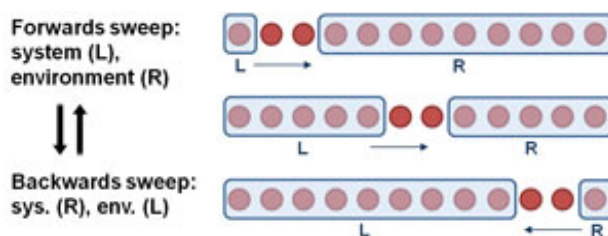


図 1.6. DMRG アルゴリズムの概略図.

また, 以上の開発を発展させ, 金属含有化合物の高精度量子化学計算に向けた非経験的密度行列繰り込み群法の開発を行った. 密度行列繰り込み群法は大規模な Hilbert 空間をコンパクトな多体基底により扱う変分的計算法であり, 従来の配置間相互作用法では計算不可能な大きさの計算が可能となる. この密度行列繰り込み群法を用いることで, 金属含有化合物や巨大共役系などに対する大規模な多配置量子化学計算が可能になる. 密度行列繰り込み群法の近似レベルは繰り込み量子状態数  $M$  によって決められ, 計算時間と必要メモリはそれぞれ  $M$  の3乗と2乗に比例し増加する. 密度行列繰り込み群法の量子化学への適用はまだ発展段階にあり, 一次元的に伸びた分子に対しては分子サイズに依らず少ない繰り込み量子状態 (e.g. 300-500 states) を用いた計算でも十分な精度を得られる事が示されているが, 一般の多原子分子に対しては必要となる繰り込み量子状態数が明らかではなかった. 少なくとも数千以上の非常に大きな  $M$  を用いた計算が必要になると予想されるが, 現在までに金属含有化合物に対して数千以上の繰り込み量子状態を用いた計算は実現されていなかった. 本グループは, 大きな繰り込み量子状態数の計算を可能にする *ab initio* DMRG 法のオプティマルな実装と新たな並列化アルゴリズムの開発を行った. 応用計算として, チロシナーゼ生体分子の活性中心である  $[Cu_2O_2]^{2+}$  コアに関して, *ab initio* DMRG 法による高次相関計算を行い, その異性化反応プロファイルを検証した. 結果, 既存の方法では, 限られた相関サイズのため, ラジカル性が過大評価されるが, 本手法では, 大規模な相関空間を用いた多参照計算を実現し, 適切な反応プロファイルが求められることを示した.

### 正準変換による擾動電子相関計算法の開発

平均場近似を越えて, 多電子間の相互作用 (電子相関) を正確に記述し, リアルな波動関数を算出することは, 定性・定量的に量子化学的議論を進める上で欠くことができない. 基底, 励起状態のポテンシャル曲面を全曲面に渡って正確に記述するには, 多配置的な波動関数を用いた計算法が効率が良い. 多配置 SCF(MCSCF)法は, ポテンシャル曲面上の波動関数に現れる擬縮退効果 (静的電子相関) を効率良く扱える手法として汎用され, 密度行列繰り込み群(DMRG)が大規

模な Hilbert 空間を扱える MCSCF のリプレースメントとして注目されている。

本研究では、多配置波動関数を出発点として、定量的議論に重要な動的電子相関を高精度に求める正準変換(Canonical transformation (CT))法の開発を行った。化学反応の多重結合の解離、共役系の励起状態、金属化合物の電子状態に現れる、複雑な電子状態に関して、一電子的な平均場近似を出発点とするスタンダードな単参照法(CCS(T)など)は、その電子状態を正確に算出することが難しく、一方、高次への摂動展開による改善は効率が良くない。このような電子状態では、価電子は指数関数的に複雑に相関しており、その電子状態を効率よく記述することは量子論の本質的な難問である。このような問題に対して、化学の定性的現象に關与する重要な電子配置を多配置的に取り扱い、それを出発点として大規模な電子状態を効率よく定量的に見積もることが可能な「正準変換電子相関理論」を開発した。

理論開発のキーは、大規模な Hilbert 空間をコンパクトに扱える密度行列繰り込み群(DMRG)の波動関数を参照することを念頭に、複雑な波動関数を縮約密度行列を通じて取り扱い、また二次の摂動を超える高いレベルの電子相関を unitary な exponential ansatz により記述する。また、導入された exponential 型変換演算子から、正準変換有効ハミルトニアンが生成される。有効ハミルトニアンを構築する際に現れる三体以上の多体演算子に対して、Mukherjee と Kutzelnigg により導入された一般化 normal order 公式のアイデアに基づき、三体演算子に対する新しい近似法(分解法)を開発し、その分解法が有効ハミルトニアンを高い精度で二体近似する手法を提案した。また、参照波動関数は密度行列を通じて簡便に記述されるので、計算効率は高く、単参照法に似た計算コストで済む。我々はこれまで、CT 法の実験的な実装により、CT 法は二次の多参照摂動理論(例えば CASPT2)を上回る計算精度で相関エネルギー算出する一方で計算効率も良好であることを示した。

本開発では、spin free 形式を利用することで計算量および記憶容量は数倍軽減される。有効ハミルトニアンの構築に要するメモリ使用量を抑えるために、ディスク装置を利用するアルゴリズムが開発された。CT 計算の多参照波動関数に対して、DMRG 波動関数を用いるような計算を実現した(DMRG-CT 法と呼ぶ)。これは、DMRG 波動関数の一体・二体の縮約密度行列を求め、それを入力して CT 計算を実行する。

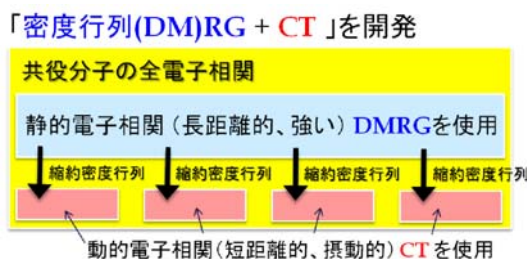


図 1.7. DMRG+CT 法のスキーム。

DMRG-CT 法を用いて、長鎖ポリエンを benchmark 分子として、その基底状態の相関エネルギーを求めた。基底状態計算では、DMRG-CT 法は、電子相関エネルギーを良好に再現した。一方で、他の多参照計算法と比較して、CASPT2 法は電子相関の取り込みが二次の摂動による取り扱いにより不十分であり、また MR-ACPF は良好に DMRG-CT を再現するが、極めて高い計算コストを要することが分かった。この計算では、参照空間として、CAS(20e, 20o)( $\sim 3 \times 10^{10}$  次元)まで空間を拡張することができ、本手法の拡張性の高さを示すことができた。また、DMRG-CT 法を用いて、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  分子の異性体、bis( $\mu$ -oxo)と  $\mu$ - $\eta$ :  $\eta$ 2peroxo の計算を行った。DMRG-CT の計算では Cu 原子の 3d, 4d 軌道と O 原子の 2p, 3p 軌道より生成した 32 軌道と 28 電子からなる CAS(28e, 32o) を活性空間とし、また基底関数には高精度な ANO 基底を用いて、飛躍的に大規模な多参照計算を実現することができた。

## 大規模多参照計算によるポリカルベンの磁性の実証

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数多くの研

究がなされている。分子デバイスとしての有機強磁性体には、より大きな磁気モーメントを持ち、かつ寿命が長く、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、 $\pi$  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おこなわれている。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1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2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。ポリカルベンは分子磁性体研究の始まりとも言える分子であり、代表的な高スピン有機分子である。*m*-phenylene 型のポリカルベンでは  $n=5$  の場合  $S=5$  のスピンを持つことが確認されている他、これを二次元に拡張したものでは  $S=9$  という大きな磁性を持つものまで合成されている。基本的な有機磁性体分子でありながら、ポリカルベン分子のスピン状態とその安定性については平均場に基づく理論研究が大半であり、強い電子相関まで考慮した理論的説明はなされてこなかった。

一方、高スピンを持つポリ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 (DFT) 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  $\pi$  軌道とカルベンの面外の  $p_z$  軌道、非結合性  $sp^2$  軌道を活性軌道空間として扱う CASSCF は計算コストが高く *m*-phenylene-bis-methylene のような小さなモデル分子に対してしか適用されていない。近年、第一原理による密度行列繰り込み群 (*ab initio* DMRG) が発展を見せた結果、従来扱うことが出来なかった活性軌道空間を扱うことが可能となってきた。本グループでは *ab initio* DMRG の高性能な実装法を開発し、多核金属錯体のような非一次元系の大規模多配置計算に成功した。本研究では、*ab initio* DMRG を用いて、*m*-phenylene 型ポリカルベンに対する大規模、高精度な電子状態計算を行った。計算の概要は以下の通りである。

ポリカルベン分子  $\text{hC}_{7n+6}\text{H}_{4n+6}$  ( $n=1\sim 4$ ) について、DMRG-SCF を用いて、スピン配列に関わると考えられる全ての電子を相関させた計算を実行した。活性軌道空間には、全  $\pi$  軌道とカルベンの面外の  $p_z$  軌道及び非結合性  $sp^2$  軌道を含めた ( $8n+6$  電子,  $8n+6$  軌道) を用いた。従来用いられてきた手法では 16 電子を相関させる計算が限界であったのに対して、我々が今回おこなった計算では最大 46 電子という桁違いに多くの電子を相関させている。その結果、カルベンサイトの数が増えるにつれ、高スピン状態と一重項状態のエネルギー差 (スピンギャップ) が急激に縮まることを発見した。これはポリカルベンのスピンギャップは線形に増大するという従来の量子化学計算結果を覆す発見である。ポリカルベンの電子状態の特徴を示すために、高スピン状態と低スピン状態におけるスピン相関の揺らぎを密度として計算した。このスピン相関密度から、低スピン状態では著しい量子揺らぎ (静的相関) が存在し、隣接したカルベンサイトだけでなく、遠く離れたカルベンサイト同士も強く相関していることがわかった。そして、この量子揺らぎは系のサイズに伴い増大することもわかった。これに対して、高スピン状態では量子揺らぎはほとんど存在しない。ポリカルベン分子では非常に強い量子揺らぎが存在し、これが低スピン状態を著しく安定化させている。この低スピン状態の安定化が結果的にスピンギャップを縮め、有限温度でスピン秩序を崩す要因となることが明らかになった。

ポリカルベンの高スピン状態  $S = 2n+1$  と低スピン状態  $S = 1$  のエネルギーギャップの変化を下図に示す。DFT などの単参照の理論では、エネルギーギャップは系の増加に対してほぼ線形に増加していることが見て取れる。これに対して DMRG-SCF の結果は、単参照理論と定性・定量的に大きく異なるものとなっている。DMRG-SCF の場合、 $n=1$  から  $n=2$  でスピンギャップは小さくなり、 $n=3, 4$  と系が大きくなってもほぼ一定のエネルギーギャップを保っている。小さい活性軌道空間での CASSCF の結果は DMRG-SCF と同じ傾向を示し、この系を定性的には記述出来ていることがわかる。これはカルベンサイト間の相関が非常に強く、低スピン状態が大きく安定化させていることを示唆する。低スピン状態のポリカルベンは各カルベンサイトのピラジカルによるエンタングルした複雑な電子状態を持ち、その記述は単参照理論では困難であることが、大規模 DMRG 計算を実行することにより示された。

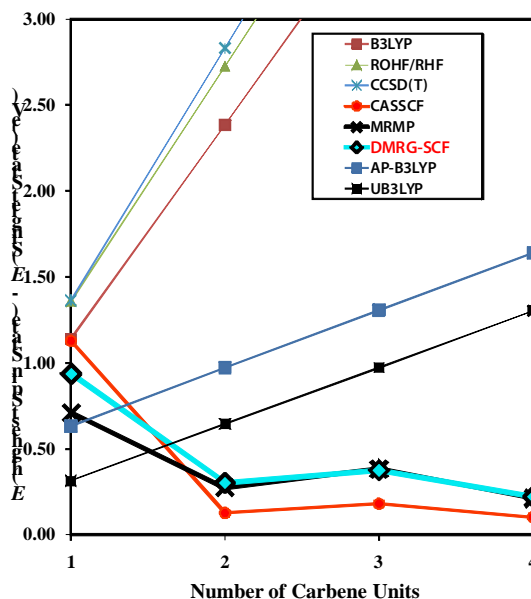


図 1.8. ポリカルベンの長さに対するスピンエネルギー差.

### 多参照摂動法によるジフェニルポリエンの蛍光スペクトル計算

光合成の高効率な光エネルギー移動において、ポリエン鎖を持つ分子に特有の光学禁制な S1 状態が重要な役割を果たしていると言われている。この S1 状態は吸収スペクトルが観測できないことから、その研究のために蛍光スペクトルが盛んに観測されている。中でもジフェニルポリエンはポリエン鎖の長さを調節しやすく、且つ実験が容易であるということから多くの蛍光スペクトルがとられてきた。しかしながら、ジフェニルポリエンの蛍光スペクトルシミュレーションは技術的難しさからこれまで存在しなかった。これはポリエンの S1 状態が平均場近似では記述出来ない多参照電子状態であることに起因する。ジフェニルポリエンは、直線状に伸びたポリエン分子で、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。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(S1)をもち、光合成のエネルギー移動はこの  $2^1A_g$  状態を経由しておこなわれている。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として、実験が比較的容易なことからジフェニルポリエンの研究が数多くおこなわれている。今回、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、一重項最低励起状態の電子状態計算をおこなうと共にその蛍光スペクトルに関する解析をおこなった。

ジフェニルポリエンの最低励起状態である  $2^1A_g$  状態は HOMO→LUMO の 2 電子励起によって記述され、多配置効果が重要となる。また、これまでの研究からポリエン分子の励起状態の順位を正しく求めるには動的電子相関の取り込みが必要であることがわかっていることから、多参照電子状態を扱うことが出来る多参照摂動法 (MRMP) を軸として様々なサイズのジフェニルポリエンの蛍光スペクトルをシミュレーション出来るスキームを確立した。まず、電子状態計算では、比較的大きな分子の計算をおこなえるように参照波動関数に CASCI を使用する CASCI-MRMP (平尾らの手法) を使用した。その計算結果をもとにして基底状態と励起状態双方の振動波動関数をグリッド表現で露わに求め、蛍光スペクトルシミュレーションを実行した。この際、後述するいくつかの効果を近似することで必要な電子状態計算の総計算量を実行可能なレベルに抑えている。一連の計算によって求められた蛍光スペクトルは、実験で既に得られている蛍光スペクトルと優れた一致を示した。

この蛍光スペクトルの再現性の高さは、計算で導入した近似及び過程の適切さを証明するものでもある。ジフェニルポリエンでは、Dushinsky 効果が小さいこと、モード間カップリングが極めて弱いこと、また、振電相互作用の鍵となる対称性を崩す振動モードのうち重要な寄与を持つものは 1 つしかないことがわかった。さらに、シミュレーション結果を解析したところ、実験では 1 つの振動モードに属すると考えられていた強度の強いピークが、実は縮退した複数の振動モードから成り立つ

ていることが判明した。これは気相ジェットでとられたスペクトルからもわからなかったことである。

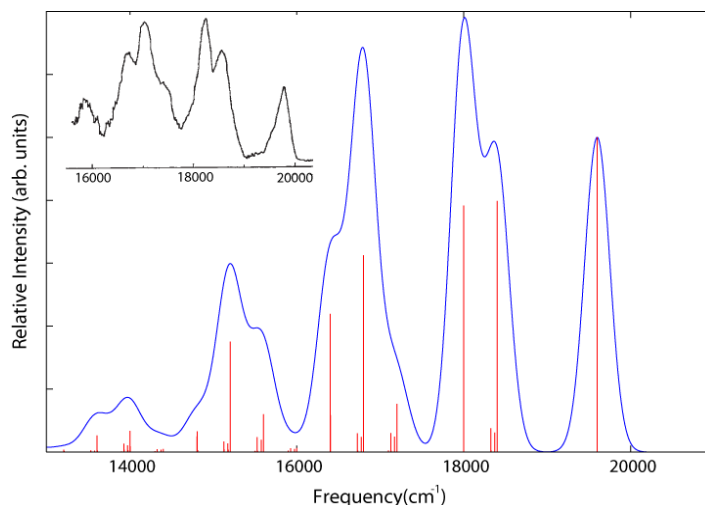


図 1.9. all trans  $\alpha$ - $\omega$ -diphenyltetraoctaene の蛍光スペクトル. 実験スペクトル(図中左上).

### テンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発

高次元テンソルを低次元テンソルの積和で近似するテンソル積分解は、扱うデータの構造を巧みに利用した情報圧縮法として広い応用範囲を持つ。電子状態理論においては、4中心積分を3中心積分の積和に分解するRI法やdensity fitting法、full CI係数を繰込み行列の積和に分解する*ab initio*密度行列繰込み群はその一例といえる。本研究では動的電子相関理論の波動関数係数(T amplitude)にテンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発を行った。

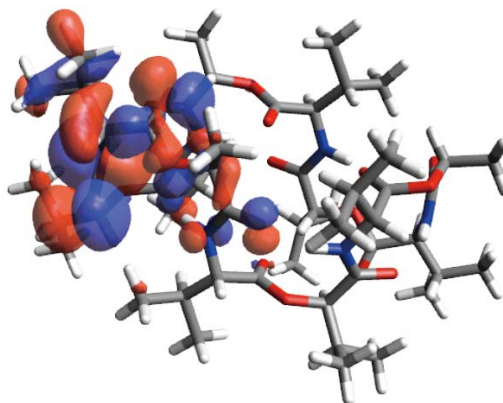
CCSD(T)法など高スケーリングな電子相関理論を大規模分子系へ適用するには、動的電子相関の局所性を利用した低スケーリングな電子相関理論の開発が不可欠である。既存の局所電子相関法の多くは局在化仮想軌道として射影原子軌道(PAO: Projected Atomic Orbital)を用いるが、これらの方法にはエネルギー曲面の非連続性や、カットオフ変数入力 of 煩雑さなどが問題として残る。本方法ではテンソル積分解により自動的に、自然な形で局所性を考慮することが可能であり、本研究では上述の問題の解決に加え、さらに効率的な局所電子相関理論の構築を目的とする。

本研究では、テンソル積分解に基づく局所相関法を二次摂動法に適用したOSV-LMP2法の開発を行った。そのT2 amplitudeの分解には複数の組み合わせが考えられるが、本研究では $T_{ab}^{ij} = t_{\mu^i \nu^j}^{ij} C_{a\mu^i}^i C_{b\nu^j}^j$ を採用する。これは占有軌道*i, j, …*から共通の仮想軌道空間{*a*}への励起(*i*→{*a*}, *j*→{*a*})を考える代わりに、占有軌道ごとに異なる仮想軌道空間{ $\mu^i$ }への励起(*i*→{ $\mu^i$ }, *j*→{ $\nu^j$ })を考えたモデルと捉えることも可能である。占有軌道*i*に対して最適な仮想軌道空間{ $\mu^i$ }を得るため、 $C_{a\mu^i}^i$ をHylleraas functionalを用いて変分的に最適化する。また、最適化においてamplitudeの対角要素(*i=j*)だけを用いた近似的な方法も開発した(対角近似)。

新たな仮想軌道に関するamplitude  $t_{\mu^i \nu^j}^{ij}$ については、 $C_{a\mu^i}^i$ を決定した後に既存のPAO-LMP2法(Pulayらの方法)と同様に射影方程式から決定する。よって解法にかかる計算コストのスケーリング等はPAO-LMP2と共通であるが、OSV-LMP2の優位点として、(1)占有軌道ごとに仮想軌道が最適化されているため、必要な仮想軌道の数が少なく、計算コストのプレファクターが小さい、(2)PAOの欠点であるエネルギー曲面非連続性の問題が無い、(3)入力は{ $\mu^i$ }のサイズだけ指定すれば良く、ブラックボックスとして使える、等が挙げられる。

新しい計算法OSV-LMP2法を計算プログラムとして実装して、その応用計算を行った。対象分子はバリノマイシン、基底関数にcc-pVTZを用いた。OSV-LMP2法がPAO-LMP2法より少ない仮想軌道で多くの相関エネルギーが得られることを示している。また、縮減された基底関数の数に応

じて、本手法 OSV-LMP2法が高速化することがわかり、その有効性を示すことができた。



● [gly]<sub>14</sub> / vtz (2,326 basis functions)

	OSV-LMP2	PAO-LMP2	MP2
Error	1.12%	1.23%	---
Nr. of vir. (per i,j)	60	105	2111
Time	5,631 sec.	14,951 sec.	98,582 sec.

図 1.10. OSV-LMP2 の性能検証:パリノマイシン.

(2)研究成果の今後期待される効果

(理化学研究所・平尾グループ)

これまでの一連のわれわれの研究により、分子理論は比較的大きな分子を精度良く取り扱える方法になってきた。それでもなお、現状の分子理論を用いて実在系の分子を取り扱うためには、まだ解決すべき多くの問題が残っている。今後は、ナノスケールの大規模で広範囲な分子系に対して効率的で高速な計算を実現するため、「次世代分子理論」を更に展開し完成させる。コンピュータ技術の急速な進歩は、高精度で大規模なシミュレーションを現実的なものにしようとしている。そのためにも、理論自体の更なるブレークスルーを達成せねばならない。従来の理論と比べて、数倍から数千倍の高速化と大規模系への適用を目指している。現在の分子理論と比較して、扱える分子系が周期表全体へと格段と広がるのも特徴である。

(分子科学研究所・柳井グループ)

本研究では、複雑な電子状態が関与する分子系を定量的に大規模に扱える量子化学計算法を確立した。本手法は、共役有機分子系および金属錯体化合物など重要な分子系を対象とし、幅広い系に応用されることが期待される。遷移金属への適用性に関する研究成果に従えば、例えば、金属錯体がしばしば関与する触媒反応やその電子状態に対する応用研究は、本手法を用いることで適用範囲の広がりや精度の向上などで促進され、高効率触媒などの化学合成に関して有益な知見の取得に寄与し、エネルギー問題解決の一端を担う可能性も考えられる。本手法は、様々な電子状態(励起状態、スピン状態、解離状態)に関して信頼性の高い精度で量子化学計算を実行可能にし、またその適用可能なサイズも従来法と比べて飛躍的に拡張された。この効用の延長線上で、本手法は、反応経路解析への応用で威力を発揮することが期待され、化学反応過程中に様々な性質を変える電子状態に対しても精度を損なうことなく大規模に取り扱うことができる。また、本手法の展開として、反応解析の適用性を向上するために、原子核座標に関するエネルギー解析微分計算法の確立が望まれる。本計算法の枠組みでエネルギー微分を利用すれば、ポテンシャルの形状を効率よく検知することができ、結合安定構造や反応遷移構造の探索に大いに役立つと思われる。電子状態計算法は、さまざまな分子シミュレーションの基盤となる技術であるので、本開発の波及効果、活躍は様々な場面で期待できるであろう。



## 4.2 数千原子系を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発 (理化学研究所 平尾グループ)

### (1) 研究実施内容及び成果

量子化学はコンピュータの着実な性能向上と歩みを合わせ、現在ではナノ系や生体系の化学物性や化学反応の定量的解析すら可能となっている。最近の量子化学計算の隆盛を支えているのは、その約9割で利用される密度汎関数理論 (DFT) である。我々はこれまで、DFTを量子化学計算に適用するため、交換相関汎関数やその補正法を開発してきた。その結果、長距離補正 (LC) 法をはじめとする新世代DFTを開発に成功してきた。研究期間内に限っても、LC法の軌道エネルギー高精度再現の理由解明、熱化学物性値を高精度再現するLC法であるLCgau系汎関数、内殻励起を再現するための領域的自己相互作用法、スピン禁制遷移計算を可能にするスピン軌道時間依存DFT、高速DFT計算を可能にするdual-level DFT、そして線形スケール化法のGFC法など、多岐にわたる特筆すべき業績を達成してきた。

### 長距離補正 DFT の軌道エネルギー高精度再現の理由の解明

DFT 計算は分子軌道解析に利用され、反応性の評価や反応部位の特定に役立てられている。その際、軌道エネルギーは信用できないとされ、解析に利用されないのが一般的である。軌道エネルギーの非定量的性の原因については、様々な研究がなされてきた。Perdew らは、中性状態から電子を微小量増減させたときの交換相関ポテンシャルの非連続性が原因と特定し、この非連続性がゼロのときの HOMO エネルギーはイオン化ポテンシャル (IP) に一致することを示した [Perdew et al., Phys. Rev. Lett., **49**, 1691 (1982)]。Sham と Schlüter は、非連続性が軌道エネルギー差

$$\Delta_{xc} = \varepsilon_{n+1}(n+1) - \varepsilon_{n+1}(n) \quad (2.1)$$

( $\varepsilon_m(n)$  は  $n$  電子系の  $m$  番目の分子軌道) に相当することを示した [Sham & Schlüter, Phys. Rev. B **32**, 3883 (1985)]。すなわち、電子の増減で軌道エネルギーが一定であることが定量的再現の必要条件である。この条件を満足する DFT として、最適化有効ポテンシャル法などが提案されたが、複雑な手続きなしに結果を与えられない。この非連続性は交換相関汎関数の自己相互作用誤差が原因であるが、従来の補正法は軌道エネルギーの再現性を高めないと報告されている。

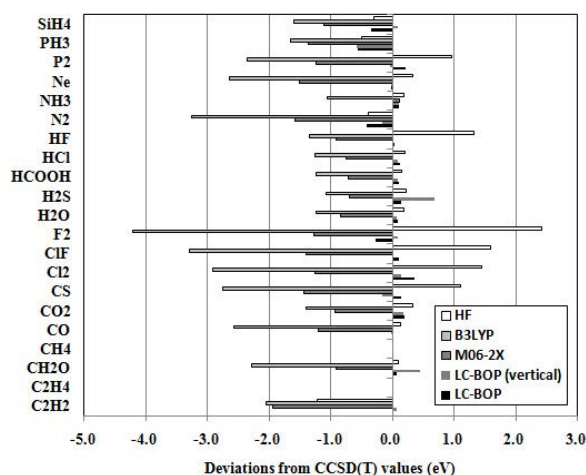


図 2.1. 軌道エネルギーの CCSD(T)電子親和力計算値からの誤差.

最近、長距離補正 (LC) 法を使うと、軌道エネルギーが高精度に再現され、Koopmans 定理を近似的に満足することが報告された。このことは長距離交換が軌道エネルギー再現に大きく寄与していることを示す。本研究ではこの理由を究明した。まず、軌道エネルギーの再現性を確かめるため、IP と電子親和力 (EA) の CCSD(T)計算値と比較した。図 2.1は EA 計算の結果である。図より、LC 汎関数の著しく高い EA 再現性が分かる。IP についても同程度の精度を与える。すなわち、LC 汎関数により軌道エネルギーは定量的に与えられる。

なぜ LC 汎関数のみが軌道エネルギーを定量的に再現するのか？ (2.1)式を満たすには、軌

道エネルギーが分数占有数に依存してはならない. 軌道エネルギーの分数占有数に関する傾き

$$\frac{\delta \varepsilon_i}{\delta n_i} = \langle ii | \frac{1}{r_{12}} + \frac{\delta v_x}{\delta \rho} | ii \rangle \quad (2.2)$$

( $i$  は分数占有軌道,  $n_i$  は分数占有数)はゼロでなければならない. これは, 交換ポテンシャル導関数を介した自己相互作用は Coulomb 自己相互作用と相殺しなければならないことを意味する. (2.2)式の右辺の積分核を図 2.2 に示した. 図より, LC 汎関数については両者が近似的に相殺されていることが分かる. このことから, 軌道エネルギーの高精度再現には交換ポテンシャル導関数が重要であり, 交換ポテンシャル導関数では長距離交換が重要であることが分かる. したがって, DFT で軌道エネルギーを高精度再現するためには長距離補正が必要であることが確認された.

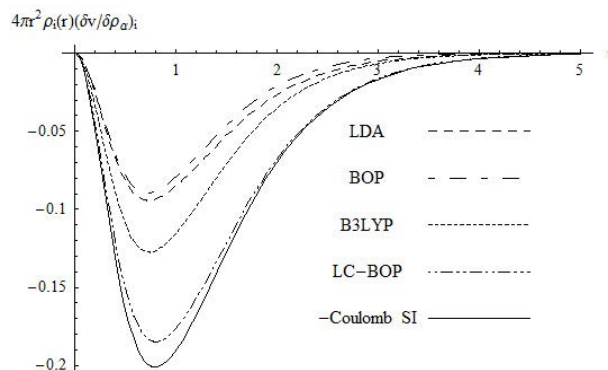


図 2.2. 水素原子の交換ポテンシャル導関数を介した自己相互作用エネルギーの比較.

### LC 法の短距離成分の補正: LCgau 系汎関数

これまで, LC 法は, ファンデルワールス結合などの弱い結合, 電荷移動, Rydberg 励起エネルギーや振動子強度, 長鎖ポリエンやジラジカルの非線形光学応答値, そして軌道エネルギーなどの DFT による高精度再現を初めて可能にしてきた. しかし, 問題も存在する. その最も著名なもの 1 つは, 原子化エネルギーの過大評価である. これは, LC 法の短距離成分に含まれる自己相互作用誤差のために, 内殻電子を結合性電子と同等の精度で再現できないことに起因する. 我々はこれまで, LC 法に含まれるパラメータを再決定するなどして, この問題に取り組んできた. しかし, それでは抜本的な解決法にはなりえなかった. 本研究では, この問題に取り組むため, 短距離成分部分の Hartree-Fock 交換の割合を新しい項を導入して増やす LCgau 汎関数を開発した. LCgau 汎関数では, 次のように 2 電子相互作用を分割する.

$$\frac{1}{r_{12}} = \left( \frac{1}{r_{12}} - L_{12} \right) + L_{12} \quad (2.3)$$

$$L_{12} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} - k \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} \quad (2.4)$$

$k=0$  のときが通常の LC 法である. LCgau 汎関数では, 新たに指数関数項を追加することにより, 短距離成分の Hartree-Fock 交換の割合を増加させる.

図 2.3 に電子間距離に対する Hartree-Fock 交換部分の割合の変化をプロットした. 図より, 長距離成分では LC 法とさほど変わらないが, 短距離成分における Hartree-Fock 交換の割合が著しく増えていることが分かる. この汎関数を使って化学反応障壁, 反応エンタルピー, 分子構造などの熱化学物性を計算した. その結果, かなりの改善が見られた. このことから, LC 法に残された問題は短距離成分部分にあることが確かめられた.

しかし, LCgau 汎関数でもまだ, 内殻励起エネルギーの再現性は悪いという問題がのこされていた. この問題を解決する新しい汎関数として LC2gau 汎関数を開発した. LC2gau 汎関数では, 指数関数項が新たに導入され, 2 電子相互作用は次のように分割される.

$$L_{12} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} - k \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} - k' \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} \quad (2.5)$$

この汎関数を使って計算を行った結果、熱化学物性の高い再現性を維持したまま、内殻励起エネルギーの再現性を大きく高めることに成功した。

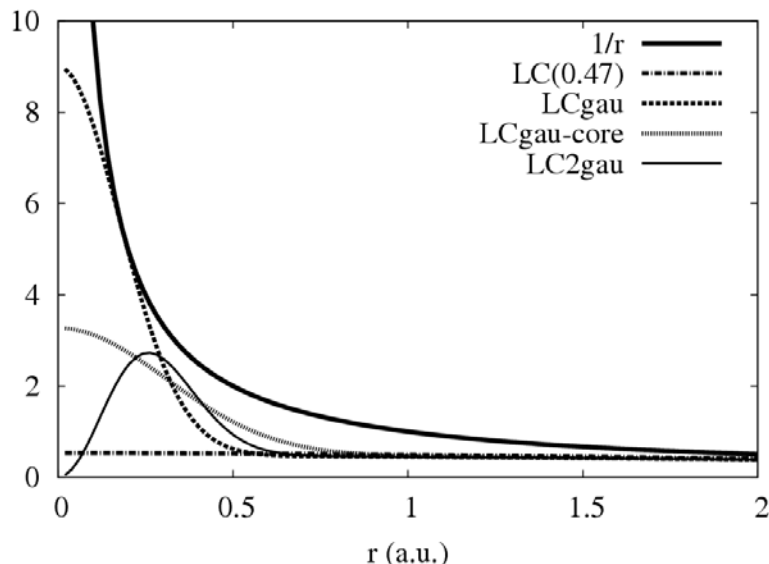


図 2.3. Hartree-Fock 交換部分の割合の電子間距離による変化。

### 内殻電子計算のための領域的自己相互作用補正法

LC法には、内殻励起エネルギーの過小評価など幾つかの解決できない重大な問題が残っている。原因の1つとして自己相互作用誤差(SIE)が考えられる。これを補正する方法の1つとして、常田らは領域的自己相互作用補正(RSIC)法 [Tsuneda, Kamiya, and Hirao, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1592 (2003)] を提案した。RSIC法では、自己相互作用に支配された空間領域 (SI領域) に存在する交換エネルギーを1s軌道について厳密な自己交換エネルギーで置き換えることによって各空間領域でSIEを取り除く。SI領域は、自己相互作用する電子の運動エネルギー密度  $\tau$  がワイツゼッカー運動エネルギー密度  $\tau^W$  に近づくことを利用し、 $t = \tau/\tau^W$  を用いた分割関数によってSI領域を判別する。

しかし、RSIC法では内殻軌道に関しては改善できなかった。本研究では、自己交換エネルギーを1s軌道以外についても厳密な表現に変え、核電子カスプ付近における Gauss 基底関数への依存性を取り去ることにより、RSIC法の問題を解決した修正RSIC (mRSIC)法 [Nakata, Tsuneda, and Hirao, *J. Comput. Chem.*, **30**, 2583 (2009)] を開発した。また、自己交換エネルギーとしてHartree-Fock交換エネルギーを用いたpseudo-spectral (PS) RSIC法 [Nakata, Tsuneda, and Hirao, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 8521 (2010)] を開発した。各領域でのHartree-Fock交換エネルギーはPS法を用いて計算した。このmRSIC法及びPSRSIC法をLC法と組み合わせることにより、LC法で補正されない領域に関してSI補正を行った。

時間依存DFT法及び•SCF法で計算したCO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HF, Neの内殻励起及び内殻イオン化エネルギー、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O分子の価電子励起及びRydberg励起エネルギーの平均絶対誤差を表2.1に示す。基底関数にはcc-pVTZ+DH-Rydberg (s, p)を用いた。BOP法やLC-BOPでは20 eV以上、B3LYPでも15 eV程度と誤差が非常に大きいものに対して、LC-mRSIC及びLC-PSRSICでは1 eV程度であり、内殻励起エネルギーを高精度に再現することができた。また、LC-mRSIC, LC-PSRSIC双方とも、価電子励起及びRydberg励起エネルギーに関しては従来のLC法と同程度の精度を保っている。さらに、LC-PSRSICはLC-mRSICと比べて計算時間がかかるものの、内殻イオン化エネルギーの過小評価などのLC-mRSICの問題点を軽減することに成功した。

表 2.1. 各種エネルギー計算値の平均絶対誤差 (eV).

	BOP	LC-BOP	LC-mRSIC	LC-PSRSIC	B3LYP
Core-excitation	23.9	23.6	1.4	1.0	15.9
Core-ionization	2.52	2.85	9.97	2.83	1.59
Valence-excitation	0.34	0.25	0.34	0.30	0.33
Rydberg-excitation	1.20	0.35	0.40	0.35	0.74

### スピン軌道相互作用を考慮した時間依存DFT

近年、電荷だけでなく電子スピンも制御するスピントロニクス分野の研究が盛んになってきている。電子スピン制御においてスピン軌道相互作用はスピン歳差運動やスピン分離を決定する重要な要素であり、その理論的再現にはスピン軌道相互作用を含む相対論効果を考慮した理論が必要である。DFT に基づく相対論計算は少ない計算コストで相対論効果と電子相関の双方を考慮することができる有力な手法だが、従来のDFTには長距離交換相互作用の欠如という重大な問題がある。我々はこの問題を解決するために LC 法を提案してきた。この方法により、軌道エネルギーや、電荷移動励起など電荷分布変化の大きな励起の計算精度を大きく改善することに成功している。スピン軌道相互作用を介したスピン禁制遷移では電荷分布が大きく異なる軌道間の遷移が主であるため、時間依存DFT (TDDFT)計算でスピン禁制遷移を再現するにはLC法が必須である。本研究では、スピン軌道相互作用を考慮したLC法を開発した。

本研究では、相対論効果を考慮するために、Dirac 方程式の 2 成分近似である zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。LC 法を用いた ZORA 計算では、基底状態の電子エネルギーは以下のように計算する。LR は長距離、SR は短距離交換成分を表している。

$$E_{ZORA} = T_{ZORA} + V_{Ne} + J - K_{HF}^{LR} + E_x^{SR} + E_c \quad (2.6)$$

$$\hat{T}_{ZORA} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (2.7)$$

TDDFT 計算では、scaled ZORA 法により近似の精度を高めた軌道エネルギーを用いた。さらに、 $\alpha$ - $\beta$ 電子間の相互作用を取り扱うために、短距離 DFT 交換項のスピン密度依存性も考慮した。

LDA, BLYP, B3LYP, LC-BLYP 汎関数による DFT 計算の軌道エネルギーを用いて原子の 5p 軌道からのイオン化エネルギーを見積もった結果を表 2.2 に示す。また、時間依存 DFT 法によって計算した Xe 原子の 5p→6s 励起エネルギーも示す。希ガス原子は長距離交換の影響が最も小さい系であるにもかかわらず、LC-BLYP が最も高精度にイオン化エネルギーを再現した。P<sub>1/2</sub>と P<sub>3/2</sub>の分裂幅を比較すると、pure 汎関数に比べ、HF 交換を含む B3LYP や特に LC 法を用いた計算では分裂幅が大きくなった。また励起エネルギーに関しても、LC-BLYP が最もよい結果を与えた。これは、重い元素ほど非占有 s 軌道の広がりが大きくなるため、LC 法による改善が重要になるためである。

表 2.2. Xe 原子のイオン化ポテンシャルと励起エネルギー (eV).

State	LDA	BLYP	B3LYP	LC-BLYP	Exptl.
Ionization energy					
Xe 5P <sub>3/2</sub>	8.08	7.75	8.84	11.49	12.13
5P <sub>1/2</sub>	9.22	8.87	9.99	12.72	13.44
Splitting	1.13	1.11	1.16	1.23	1.31
Excitation energy					
Xe 2	7.46	7.01	7.51	7.96	8.32
1	7.50	7.16	7.63	7.97	8.44
0	8.56	8.12	8.65	9.09	9.45
1	8.62	8.24	8.74	9.11	9.57

## 平面波補助基底法の開発

大規模な分子系を取り扱うために、さまざまな量子化学的手法がこれまでに開発されている。実際には SCF(Hartree-Fock/Kohn-Sham)レベルと電子相関を考慮するためのポスト Hartree-Fock(電子相関)レベルの2つのレベルについてそれぞれ開発が行われているが、本研究では特に SCF レベルでの高速化手法の開発に着目する。このレベルの電子状態計算において最も計算時間を要するステップは、電子間相互作用を表す二電子積分と呼ばれる分子積分の計算である。二電子積分は Coulomb 項と交換項として SCF 方程式に寄与する。二電子積分の数は系の大きさに対して形式的に4乗で比例するので、大規模な分子系に対しては適切な物理的考察に基づく近似的な二電子積分計算法の開発が実用上不可欠になってくる。このような近似的積分評価法として知られているものに、Resolution of the identity (RI) 法、Pseudospectral 法、Fast Multipole Moment (FMM) 法などがあり、われわれも幾つかの近似法を現在開発している分子理論プログラムパッケージ「UTChem」に導入し大規模計算を実現している。最近、われわれは量子化学で従来使用されている Gauss 型基底を基にして、固体物理で用いられるグリッド基底を補助基底として使用する「グリッド補助基底法」を開発した。この方法ではグリッド基底として平面波を用いる。平面波をあらわに基底関数として用いる場合、Coulomb 積分の計算は、(1) 実空間における電子密度  $\rho(r)$  を運動量空間表現  $\rho(k)$  へ Fourier 変換し、(2) 運動量空間で Coulomb ポテンシャル  $J(k)$  を求めた後に逆 Fourier 変換により実空間表現  $J(r)$  へ変換し、(3) 実空間にて数値積分をするという手順で行われる。この方法は固体・物性物理で現在盛んに用いられている手法である。この方法では、運動量空間において  $1/r$  演算子が対角形であることと、実空間と運動量空間の表現間の変換は Fast Fourier Transformation (FFT) 法を用いることによりほぼニアスケリングの計算が可能である。ところが、分子中の電子密度は原子核付近で急激に増減し十分な精度を得るために多数の平面波が必要となる。そのため、平面波を全電子の Coulomb 積分に用いることは非効率的である。

最近、全電子密度を価電子様電子密度(Smooth 成分)と内殻様電子密度(Core 成分)に分割し、Core 部分に対しては局在化した Gauss 基底で表現した電子密度を用い、振幅の増減が緩やかな Smooth 部分の電子密度を平面波基底で表現する Coulomb ポテンシャルの計算方法が提案されている。この分割を定義する際、小さな軌道指数を持つ原始 Gauss 型関数の積のみを価電子様密度とする方法が考えられるが、この分割方法は軌道の形に依存しあまり効率の良い分割法ではない。Core 成分を含む Coulomb 積分は通常どおり解析的に計算するため計算のボトルネックとなり、Core 成分を減らすことは計算時間の大幅な短縮に繋がる。これに対しわれわれは電子密度の定義に対して、誤差予測に基づく新たな方法である Adaptive Density Partitioning Technique (ADPT) を開発した。ADPT では上記の分割方法に比べ、精度を失うことなく多くの電子密度を平面波で表現することができ、Core 成分の割合を減らすことが可能となる。この方法はこれまでのテスト計算により、従来の計算法と比べて精度を落とすことなく、数倍から数十倍の高速化が得られることがわかっている。

ADPT に基づく平面波補助基底法は容易に 4 成分相対論的分子理論に拡張することが可能である。相対論効果は Hamilton 演算子の一電子項が支配的で、二電子項に対する相対論的補正の寄与は小さい。相対論効果は「局所的」であって、系を構成するそれぞれの原子核上に波動関数を局在化させる近似が効果的であることを意味している。具体的には Small 成分の基底関数から作られる電荷密度は原子核近傍に局在化しているとして良い。この局所性を使うと Small 成分の基底関数から作られる電荷密度のほとんどは ADPT により Smooth 成分として取り扱うことができる。これにより、計算時間を要する Small 成分 Gauss 基底の解析的積分の大部分が不要になり、非相対論的分子理論の手軽さで 4 成分相対論計算を実現することができる。

## Gauss 型-有限要素 Coulomb 法の開発

ナノマテリアルや生体分子など大規模分子系における新たな構造・現象の解明を目指し、大規模な分子系の電子状態計算に適した分子理論の開発を行ってきた。密度汎関数法は軽い計算負荷ながらも比較的精度の高い計算が実現できるので、大規模分子系の計算に適した方法である。

Gauss 型基底を用いた Kohn-Sham 密度汎関数法において最も計算時間を必要とする部分は 4 中心 2 電子反発積分を要する Coulomb 積分の計算であり, その 2 電子反発積分の数すなわち計算時間は分子の大きさ  $N$  に対して  $O(N^4)$  のスケールで増大する. そこで大規模な分子系の計算を実現するためには, 分子の大きさに対して計算時間が穏やかなスケーリングで比例する Coulomb 積分の近似計算法が必要である. 本研究では  $O(N)$  で Coulomb 積分を高速に計算する Gauss 型-有限要素 Coulomb 積分法 (GFC 法) という方法を開発した. GFC 法では一様な立方体有限要素基底と原子核を中心とする局在 Gauss 型基底からなる混合補助基底を用いて Coulomb ポテンシャルを関数展開する. これにより時間のかかる 2 電子反発積分の計算を回避することができる. RI 法や平面波補助基底法など, これまでに提案されている補助基底法が電子密度を関数展開するのに対し, GFC 法では Coulomb ポテンシャルを関数展開するのが特徴である.

GFC 法では Coulomb ポテンシャルを式(2.8)のように補助基底  $\xi_i(\mathbf{r})$  を用いて展開する. 展開係数  $\mathbf{c}_i$  は Poisson 方程式  $-\nabla^2 v(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r})$  に補助基底を導入し離散化した式(2.9)の線型方程式に適切な境界条件を課して解くことにより得る. そして Coulomb 積分を式(2.10)の重なり積分より計算する.

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^G \xi_i^G(\mathbf{r}) + \sum_i c_i^{\text{FE}} \xi_i^{\text{FE}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}, \quad \mathbf{A}_{ij} = \int d\mathbf{r} \nabla \xi_i(\mathbf{r}) \nabla \xi_j(\mathbf{r}), \quad \mathbf{b}_i = 4\pi \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \xi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$J_{pq} = \int d\mathbf{r} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^G \int d\mathbf{r} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \xi_i^G(\mathbf{r}) + \sum_i c_i^{\text{FE}} \int d\mathbf{r} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \xi_i^{\text{FE}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

補助基底には, 一様な立方体有限要素と原子核を中心とする局在 Gauss 関数からなる混合補助基底を用いる. これは核付近の Coulomb ポテンシャルが孤立原子の状況から大きく変化しないことから, 少数の局在 Gauss 関数により展開する方が効率的であるという考えに基づくものである.  $\xi_i^{\text{FE}}(\mathbf{r})$  は一次元 Lagrange 多項式のテンソル積で表され,  $\xi_i^{\text{FE}}(\mathbf{r})$  の属する要素外ではゼロとなる有限要素基底である. 一方,  $\xi_i^G(\mathbf{r})$  は原子核を中心とし広がり制限した局在 Gauss 型関数である.  $\xi_i^{\text{FE}}(\mathbf{r})$  と  $\xi_i^G(\mathbf{r})$  は共に局在した関数であるから  $\mathbf{A}$  は非常に疎な行列であり, 式(2.9)は共役勾配法などの反復法を用いて補助基底の数すなわち分子の大きさに対して  $O(N)$  の計算量で解くことができる. 式(2.10)の Coulomb 積分はガウス基底と補助基底の 3 中心 1 電子重なり関数であり, 局在性を利用した適切な積分スクリーニングにより  $O(N)$  の計算量で計算することができる. 境界条件の計算に対しては多極子展開を使うことで高速な計算を実現することができる. また, 大規模分子系の化学反応の追跡を実現するため, GFC 法に基づいたエネルギー微分法も開発した.

分子の大きさに対する計算時間のスケーリングを計測するため, 様々なサイズの三次元ダイヤモンド小片の計算を行った. 基底関数には SVP を, 有限要素補助基底には幅 1.8bohr の立方体と三次 Lagrange 内挿多項式を, 各 C 原子に [7s2d] と H 原子には [3s] の Gauss 型補助基底をそれぞれ用いた. 比較のために Analytical, FMM, RI の結果を共に図 2.4 に示す. 分子の大きさ(基底関数の数)に対する計算時間のスケーリングはそれぞれ Analytical:  $O(N^{3.0})$ , FMM:  $O(N^{2.5})$ , RI:  $O(N^{2.6})$ , GFC:  $O(N^{1.1})$  であった. GFC 法は局在した補助基底を用いているため, 三次元に広がった分子系にも有効な方法である.

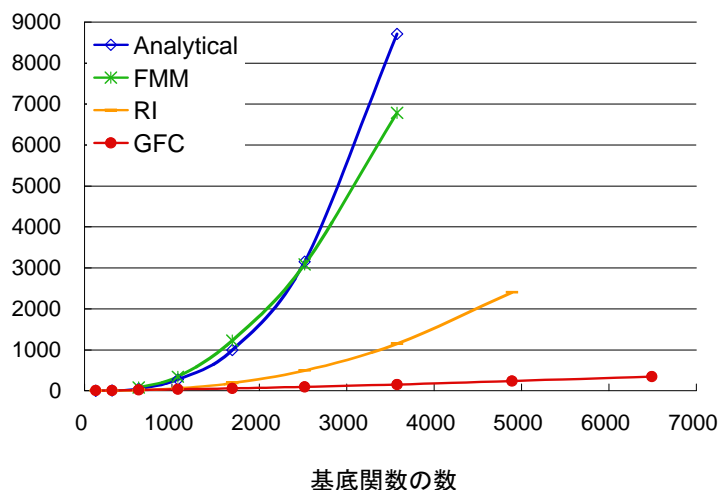


図 2.4. 三次元ダイヤモンド小片の計算時間比較.

### Dual-level DFT 法の開発

大規模な分子計算を実現するため、dual-level 密度汎関数法 (DFT) とよぶ DFT 計算の新しい近似理論を開発した。Kohn-Sham (KS) DFT は、適度な精度と効率性をもって、基底状態における大規模な分子の電子状態計算に現在もっともよく用いられている方法である。しかしながら、従来の DFT では SCF の手続きが必要であるため、大規模な分子系に対してはその SCF 回数が計算コストを増加させる原因となる。

dual-level DFT は、計算時間を要する SCF の手続きを避ける、DFT 計算に対する新しい近似理論である。この方法では、まず、2 組の基底関数と交換相関汎関数の組を決定しておく。1つは最終的なエネルギー計算に使用する高レベルセット(例: B3LYP/6-31++G\*\*), もう1つは高レベルセットよりも低いコストで計算ができる低レベルセット(例: LDA/6-31G)である。dual-level DFT の目的は、高レベル・高コストのセットを用いた従来の SCF 計算の結果を、低レベル・低コストのセットを用いて、SCF 計算をせずに精度を落とすことなく再現することにある。dual-level DFT では、最終的なエネルギー計算の際に SCF を行わないかわりに、低レベルセットを用いた DFT 計算により、全系の電子密度を決定しておく。得られた電子密度を用いて、参照となる KS エネルギーを計算する。高レベルセットの効果は、参照 KS エネルギーに対して摂動として補正する。dual-level DFT は、全電子密度が低レベルの基底関数と交換相関汎関数の組を使って十分正しく表現できるというアイデアに基づいている。高レベルセットで SCF 計算を行わないので、大幅な高速計算が実現できる。また、得られる結果は SCF に基づいた DFT の結果と遜色がない。dual-level DFT 法は容易に 4 成分相対論的分子理論に拡張することが可能である。また、dual-level DFT 法で大規模分子の化学反応の解明を行うために、その解析的エネルギー微分法を開発し、実際に大規模分子の化学反応の計算を行った。dual-level DFT 法は変分的な方法ではないため、エネルギーの微分表式を求める際には、分子軌道の核座標微分をあらわに考慮する必要があるが、効率的な実装により高速化を実現した。

例として、マラカイトグリーンの構造最適化を行った。低レベルセットとして SVWN5/6-31G, 高レベルセットとして B3LYP/6-31G\*\*を用いた。高レベルのみでの計算時間が約 52 時間であるのに比べ、Dual-level DFT 法では約 14 時間で計算速度は約 3.8 倍に高速化された。扱う系の大きさが大きくなればさらにこの差は広がる。全エネルギー、結合長、結合角、結合二面角についての平均二乗誤差を表 2.3 に示す。低レベル計算の誤差と比べ、dual-level DFT 計算の誤差は極めて小さくなっている。Dual-level DFT 法により高レベル計算の精度を落とさずに高速な計算が実現できることがわかる。

表 2.3. マラカイトグリーン の Dual-level DFT 計算における各レベルセットのエネルギー誤差.

		SCF		Dual
		B3LYP/6-31G**	SVWN5/6-31G	B3LYP/6-31G**
		SVWN5/6-31G		
全エネルギー (a. u.)		-1000.819997	-991.491120	-1000.815467
エネルギー差 (a. u.)		-	9.328877	0.004530
平均二乗誤差	結合長/Å	-	0.0095	0.0002
	結合角/°	-	0.38	0.01
	結合二面角/°	-	1.10	0.05

## (2)研究成果の今後期待される効果

以上の研究成果はそれぞれ、今後の量子化学の発展に大きく寄与すると考えられる。まず、軌道エネルギーについては、これまでの DFT 計算では参考程度にのみ利用されてきたが、定量性が保証されたことにより、軌道エネルギーにもとづく反応解析法の提案が期待される。また、分子軌道自体の信頼性も高まったことから、最新の実験研究における軌道解析と相まって、軌道自体への関心が高まるであろう。LCgau 汎関数や領域的自己相互作用法については、内殻電子の記述に短距離電子間の交換相互作用が重要であることを明らかにできたので、今後は短距離交換の補正法の開発が進んでいくであろう。実際、世界中の研究者により、すでに試みられている。スピン軌道時間依存 DFT については、スピン禁制遷移や項間交差の研究に利用できるため、フェムト秒科学で注目される光化学反応の解析に役立てられるだろう。線形スケール化法の GFC 法や dual-level DFT 法については、次世代スーパーコンピュータでの利用に向けたプログラム開発が今後進められ、生体系やナノ系のきわめて高速な DFT 計算の実現につながると期待される。以上のように、本研究の今後の科学への貢献は大きく、かつ多岐にわたっている。いずれも注目度が高く、広く利用が見込まれるため、社会への貢献につながるような重大な発見や材料設計に役立てられると期待している。

## 4. 3 大規模系の動力的シミュレーション手法の開発(理化学研究所 平尾グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

本研究では、分子とその複合体の示すダイナミカルなゆらぎをシミュレーションによって解明し、ダイナミクス機能という新しい概念を構築したいと考えている。このような背景から、ナノバイオ系を対象とする動力的シミュレーションの新しい手法とプログラムを開発する。

### 非調和分子振動理論の開発

分子スペクトル、エネルギー移動、内部転換そして反応ダイナミクスの理解には分子振動状態の解明が必要不可欠である。分子振動状態は振動 Schrödinger 方程式の解として与えられるが、これを解くには、①非調和ポテンシャルの生成、②量子多体問題の扱いが困難である。両者は自由度の増加に対し莫大な計算負荷を要するため、これまで多原子分子の非調和振動計算はほとんどなされていなかった。

本プロジェクトではこの両課題を解決する方法論の開発に取り組んだ。前者に対してはマルチリゾリューション法を提案し、後者に対して振動擬縮退摂動論を開発した。これらの方法論により多原子分子の高精度非調和計算が初めて可能となった。非調和性の極めて強い分子に対する応用計算を展開し、振動スペクトルの理論的な帰属に成功した。また、電子基底状態に留まらず、励起状態やイオン化状態の振動状態を計算し、複数の電子状態における分子振動数の算出や Franck-Condon 因子の計算を行った。以下にこれらの内容を詳述する。

### 高精度非調和ポテンシャルを効率的に生成するマルチリゾリューション法の開発

マルチリゾリューション法では、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を多体展開し、重要な項を高精度電子状態計算で表現し、それ以外はより近似的な手法を用いて表すことで効率化が得られ



る. 多体展開された PES は,

$$V(\mathbf{q}) = V_0 + \sum_i V_i^{(1)}(q_i) + \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(q_i, q_j) + \dots + V_{ij\dots}^{(N)}(\mathbf{q}) \quad (3.1)$$

と表わされ,  $N$  次元系で  $N$  体項までの展開となる. 1 体項はその座標に沿ったポテンシャルを表わし, その寄与が最も大きい. 一方, 多体項の寄与は高次では十分に小さくなると期待される. そこで, 低次項に対し高精度電子状態計算を用い, 寄与が小さい多体項にはより近似的な電子状態計算法を用いることで効率化が得られる.

$n$  体項まで含めた PES の構築には,  $N$  次元系で各座標に  $M$  個のグリッド点を設定したとき, 従来の Direct 法では  ${}_N C_n \times M^n$  点において電子状態計算をする必要があった. これに対しマルチリゾリューション法では, 多体項のグリッド点の数を  ${}_N C_n \times m^n$  ( $m < M$ ) 点へ軽減でき, さらにそれぞれのエネルギー点を求めるのにより低い電子状態理論を用いることで, 効率的に PES を構築できる. 図 3.1 に水分子の PES 生成の計算コストと精度を従来の方法 (Direct 法) と本手法で比較する. マルチリゾリューション法では従来の 3 体 PES (Direct 3MR) と同精度の PES を従来の 2 体 PES (Direct 2MR) とほぼ同じコストで構築できる事が分かる.

マルチリゾリューション法の開発により, 多原子分子の高精度振動計算が可能となった. 多原子分子の Franck-Condon 因子の計算, 電子励起状態の非調和振動計算を実行した. さらに, 比較的小さい分子に対する超高精度計算を実行した.  $\text{CO}_2$  の Fermi 共鳴, 極めて強い非調和性を持つ FHF<sup>-</sup>, 燃焼化学において重要なラジカル種など, 分光実験でバンドの帰属が困難な分子種に対し, 理論計算から提言することができた.

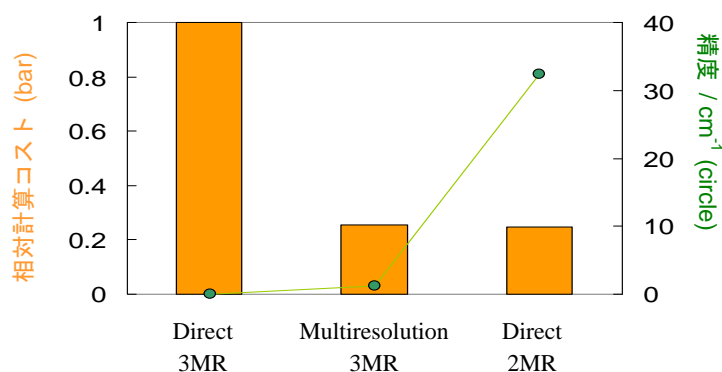


図 3.1. 水分子の PES 生成における計算コストと精度の比較.

### 振動シュレーディンガー方程式の効率的解法である振動擬縮退摂動論の開発

マルチリゾリューション法により, 多原子分子の非調和ポテンシャルを生成できるようになったが, 10 原子以上の分子に対しては振動シュレーディンガー方程式の解を得ることが困難となり, 応用計算は依然として 10 原子程度の分子に限られていた. 一方, 分光の分野では水素結合に対する強い興味から, 水素結合系クラスターの振動分光が数多く行われてきた. しかし, 水素伸縮振動領域 ( $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) は非調和性の影響が強く, 調和近似によるスペクトルの解釈はしばしば矛盾をはらみ, 問題となっていた. さらに, 対象は典型的に数十原子系で従来の非調和計算の能力を超えていたため, 新しい非調和理論の開発が待ち望まれていた. そこで, 数十原子の分子系を扱うことができ, 水素伸縮振動領域まで精度よく計算できる非調和振動理論の開発に取り組んだ.

一般に, 分子が大きくなると低～中波数の領域 ( $100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) に振動モードが増える. これらの振動モードの倍音・結合音の組み合わせが指数関数的に増加するため, 振動エネルギー準位の増加とともに, 状態密度が非常に大きくなる. 水素伸縮振動領域では, 水素伸縮に対応する状態はほぼ連続状態に近いバックグラウンド状態の中に埋もれているような状況にある. 従って, エネルギーの低い状態から順番に求める通常の変分法では無関係な状態ばかりが求まり, 効率が悪い. 一方, 摂動法は, 計算効率は良いが, 縮退が強い状況では解が不安定になってしまう.

そこで, 分子振動の共鳴状態を記述する新しい方法として振動擬縮退摂動論 (VQDPT) を提案

した. CI 法と摂動法を組み合わせる一般的な理論である QDPT を振動問題へ適用したものである. VQDPT 法では求めようとする振動状態と強く共鳴している空間 (P 空間) を変分的に扱い, その補空間 (Q 空間) からの弱い相互作用 (しかし状態数が非常に多いため無視できない) を摂動的に扱う. すなわち, 摂動法と変分法の良い部分のみを組み合わせ合わせた画期的方法である.

QDPT では通常のハミルトニアンに摂動補正を加えた有効ハミルトニアンが与えられる. 二次まで補正した有効ハミルトニアンは,

$$\langle m | H_{\text{eff}}^{(0+1)} | n \rangle = \langle m | H | n \rangle, \quad (3.2)$$

$$\langle m | H_{\text{eff}}^{(2)} | n \rangle = \sum_q \frac{\langle m | H | q \rangle \langle q | H | n \rangle}{2} \left\{ \frac{1}{E_m^{(0)} - E_q^{(0)}} + \frac{1}{E_n^{(0)} - E_q^{(0)}} \right\}, \quad (3.3)$$

となる. ここで,  $m, n$  は P 空間の成分,  $q$  は Q 空間の成分を表す. 式(3.2)から一次補正された有効ハミルトニアンはハミルトニアン行列そのものであることが分かる. すなわち, truncated CI は QDPT では一次摂動の枠組みに相当する. 式(3.3)のように, 二次摂動において P/Q 空間の相互作用が始めて導入される. その対角成分 ( $m = n$ ) は非縮退の二次摂動の表式と一致する.

QDPT を振動問題へ適用するためには, P/Q 空間を選ぶアルゴリズムを構築しなければならない. これには, 配置関数の量子数差,

$$\delta_{mm} = \sum_{i=1}^f |m_i - n_i|, \quad (3.4)$$

が良い指標となり, この値が 3 となる配置間の相互作用が最も大きく, 次に 2 または 4, 5, 6... という順番で相互作用が小さくなることを利用する. 例えば, 三次元系で 3 番目のモードの基音(001)を求めるとき, この状態と強く相互作用するのは, (211), (011), (002), (020)であることが分かる. この中で, (001)とエネルギー的に近接している配置は P 空間に取り入れ, それ以外のは Q 空間の成分とする. このように P/Q 空間の成分を決め, 式(3.2), (3.3)に基づき有効ハミルトニアンを求め, それを対角化することで解が得られる.

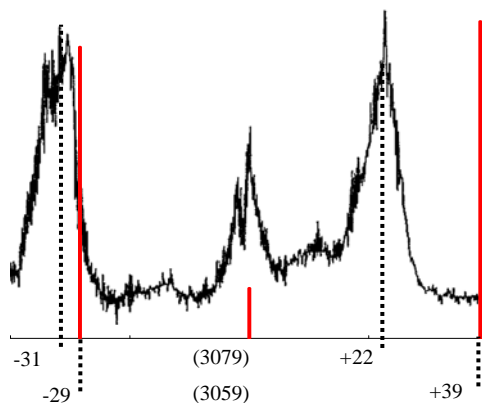


図 3.2. ベンゼンの CH 伸縮振動付近の Fermi 共鳴バンド( $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13+}$ ,  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{2+}$ ,  $\nu_{13+}$ ,  $\nu_{18}$ ). 実験スペクトル(黒実線)と理論値(赤棒線).

強い Fermi 共鳴が起こることで知られている  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  に対する応用計算を行い, 実験結果を良好に再現した.  $\text{H}_2\text{CO}$  では CH 伸縮の倍音まで Fermi polyad を求め, 実験値との誤差が  $8.8 \text{ cm}^{-1}$  となり, VCI 計算の誤差  $11.5 \text{ cm}^{-1}$  と遜色ない制度を保ちつつ, 計算速度は 350 倍以上の効率化が得られた. 図 3.2 はベンゼンの CH 伸縮振動が変角振動や環ゆがみ振動の結合音と共鳴することによって, 3つのピークに分裂する様子を再現した. 12 原子分子であるベンゼンは VCI 法では扱えないが, 新たに開発した VQDPT 法により難なく計算可能である.

### 生体分子の高精度振動計算

これまで開発した理論を生体分子において重要な水素結合系に対し展開した。水素結合系の赤外吸収スペクトルでは、OH/NH 伸縮バンドが数百  $\text{cm}^{-1}$  に渡る大きな red shift とブロード化を伴うことがよく知られている。この現象は非調和性が起源であるとよく説明されるが、それ以上踏み込んだ議論は未だ十分なされていない。我々はブロードニングの物理的意味を理論的に解明することを目的として、グアニン・シトシン(GC)ペアの水素伸縮振動バンドを解析し、ブロードニングの機構を探った。

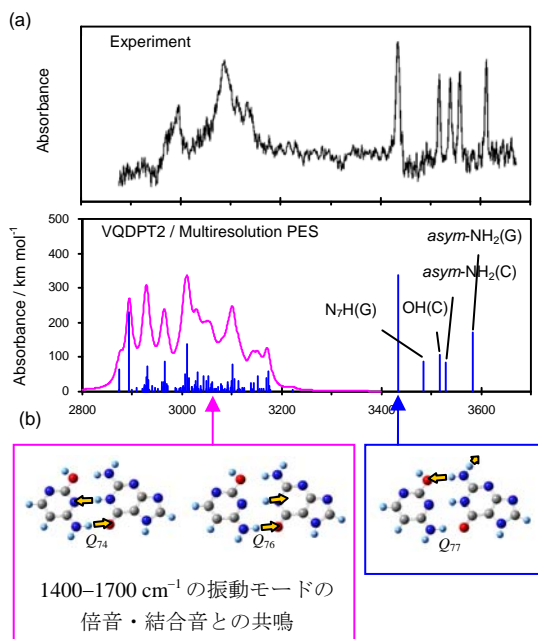


図 3.3. (a) 実験[1]と計算による GC ペアの振動スペクトルの比較, (b)バンドの帰属。

図 3.3(a)上に de Vries らによる GC ペアの IR スペクトルを示す。3400  $\text{cm}^{-1}$  以上に鋭いピークが 5 本、3000  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが観測されている。この異性体は調和振動計算との比較から enol 体シトシンと  $N_7$  に水素を持つ keto 体グアニンのクラスターであることが分かっている。しかし、調和近似では 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $Q_{74}$  と  $Q_{76}$  [図 3.3(b)] に相当する 2 本の鋭いピークしか得られず、ブロードニングを全く説明できない。

本研究で開発したマルチリゾリューション法と VQDPT 法を GC ペアへ応用した。結果を図 3.3(a) 下に示す。一見して明らかなように、我々の非調和計算は高振動数領域の鋭いピークと 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近のブロードな特徴を共に再現した。3000  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク群で最も高強度な 2 つの状態は

$$\Psi_1 = 0.6 (62_2) - 0.4 (58_1 64_1) + 0.3 (76_1) + 0.3 (74_1), \quad (3.5)$$

$$\Psi_2 = 0.4 (13_1 56_2) - 0.3 (6_1 53_1 68_1) - 0.2 (76_1), \quad (3.6)$$

という波動関数で表される。62<sub>2</sub>, 58<sub>1</sub>64<sub>1</sub>などはそれぞれ 62 番目のモードの倍音、58, 64 番目のモードの結合音を意味する。 $\Psi_1$  は 2:1 Fermi 共鳴状態、 $\Psi_2$  は 3:1 共鳴であるが、ピーク群には他にも様々な共鳴状態が含まれる。これらの状態は 76<sub>1</sub>, 74<sub>1</sub> を通して吸収強度を持ち、各ピークの重ねあわせによりスペクトル全体はブロード化する。

詳細な解析から、共鳴に強く関与するのは 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  の振動数を持つ NH 変角振動に由来する振動モードであることが分かる。それらの倍音・結合音は、分子間振動などの低振動数モードを調整役にするすることで、3000  $\text{cm}^{-1}$  付近でちょうど良く振動数がマッチし、強い共鳴を引き起こす。一方、3400  $\text{cm}^{-1}$  以上では振動数がマッチせず、共鳴が抑制されるため、鋭いピークが得られる。

図 3.3(b)の  $Q_{77}$  は水素結合モードでありながら、red shift が十分でないため、鋭いピークのままである。水素結合モードが必ずしもブロードなバンドを持つわけではない事は興味深い。

我々の開発した方法は分子種を限定しないのが最大の特徴である。GC ペアだけでなく、AT ペア、グアニンに糖を付加したグアノシン、さらにリン酸基を付加した分子に対する非調和計算を現在実行している。

### 非調和計算の高速化手法の開発

我々の方法では、式(3.1)に示すように、非調和ポテンシャルを基準座標により多体展開し、 $n$  体 (通常  $n = 3$ ) までで打ち切る近似が用いられる。しかし、分子がある程度大きくなれば  $n$  体項の中で重要なものとそうでないものに分けられることが期待される。例えば、GC ペアでは、空間的に離れているグアニンの CH 伸縮とシトシンの CH 伸縮が強くカップルするとは考えにくい。これまでの方法ではこれは重要な項 (2 体項) に数えられてしまう。事前にどの振動モードの間のカップリングが大きいかを定性的に示す指数を開発することで、弱いカップリング項を取り除くことができ、計算の高速化が可能となる。

本研究では、三次と四次の非調和定数から、どの振動モード間カップリングが基音に対し影響するかを摂動論的に判断することで、カップリングの強さを表す指数とすることを提案した。例えば、2 体項については一次と二次摂動において、それぞれ、

$$\eta_{ij}^{(1)} = c_{ij} \langle 0 | Q_i^2 Q_j^2 | 0 \rangle, \quad (3.7)$$

$$\eta_{ij}^{(2)} = \frac{|c_{ij} \langle 02 | Q_i Q_j^2 | 10 \rangle|^2}{\hbar |\omega_i - 2\omega_j|}, \quad (3.8)$$

を指数として考えることができる。ここで、 $c_{ij}$ 、 $c_{ijj}$  はそれぞれ三次と四次の非調和定数、 $\omega_i$ 、 $Q_i$  は  $i$  番目のモードの調和振動数と基準座標である。

この指数を各カップリング項に対して計算し、その値がカットオフ値よりも小さい場合、そのモード間カップリングを無視する、という近似を用いて GC ペアに対する振動計算を行った。図 3.4 はその結果である。この図からわかるように、カットオフ値を  $1E-03$  としたとき、全カップリング項 (88560 個) のうち 6 割以上が無視されているにもかかわらず、それによって生じる誤差は  $1\text{cm}^{-1}$  程度である。従って、この指数を用いることで、精度を落とすことなく大幅な高速化が可能となる。

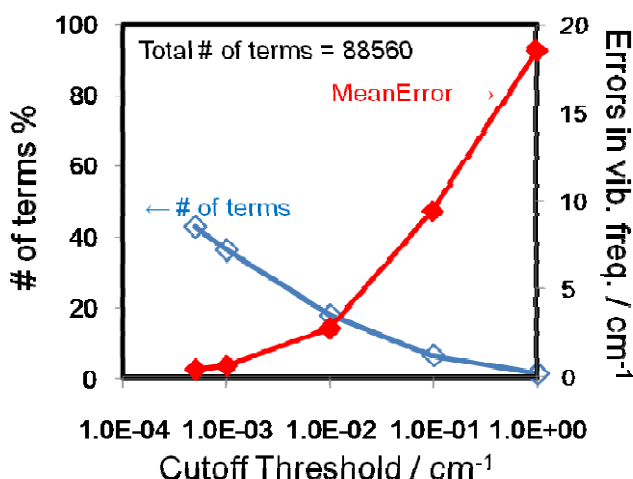


図 3.4. モードカップリング強度のカットオフ値に対する GC ペアの非調和項の数(青)と振動計算結果への誤差(赤)の関係。

また、この指数を用いることで、重要でないと判断された項を無視する他、重要であると判断された項をより高精度な手法を用いて評価することで、高精度と高効率を同時に達成することにも成功している。さらに、結果を解釈する際にも、どのモード間カップリングが強い・弱い、という情報は有用であり、さまざまな局面でこの指数の有効に働く場面が次々と開けている。

上記の方法とは別に、VQDPT 計算に対する近似、数値計算ライブラリーの最適化や並列化による高速化にも現在取り組んでいる。これらの開発により、大幅な高速化が見込めるようになってきている。

### 瞬間振動解析法の開発

VQDPT 法は、PES が single well であること、すなわち孤立分子を想定している。一方、溶液中やたんぱく質中など、外場のある環境におかれた分子は唯一の平衡構造・振動数は存在せず、系全体の熱ゆらぎにより振動数は一定の幅を伴う。今後、更に大きい複雑な系を扱うには計の熱揺らぎを考慮することが必要不可欠である。

本研究では、分子動力学計算 (MD) と非調和計算を組み合わせることで、熱運動による振動数の揺らぎを取り込む手法を新たに開発した。この方法をフラレンに内包された水分子の振動計算へ応用し、フラレン内で熱運動する水分子の OH 伸縮振動の振動スペクトルのシミュレーションを行った。

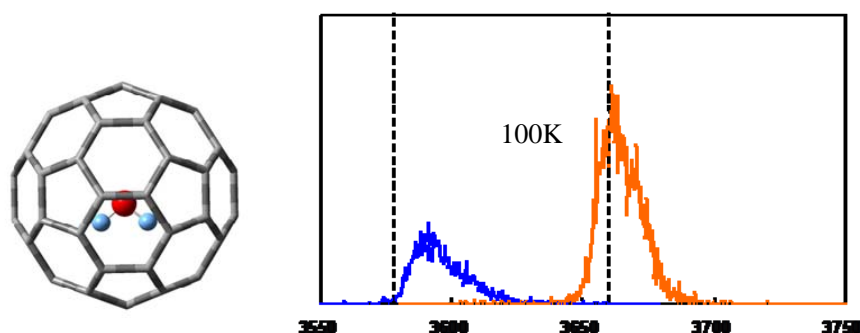


図 3.5. 瞬間振動解析法により得られた、100K におけるフラレン内に存在する水分子の OH 対称伸縮、逆対称伸縮の振動バンド。

この計算では、まず  $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$  の第一原理 MD 計算を実行した。水は双極子を持つため、フラレンは水の双極子を打ち消すように構造と電子が最配向する。そのため、原子電荷を固定する古典 MD は使用せず、DFT 法による第一原理計算を行った。DFT 計算には BLYP 汎関数を用いた。100K の温度一定 MD を流し、1ps の平衡化の後、10ps の production run を行った。10ps の trajectory からスナップショット構造を等時間間隔で取り出し、水分子のみの自由度を用いた非調和振動計算を行った。各ステップで得られた振動数をヒストグラムにしたのが図 3.5 のスペクトルである。水分子の熱揺らぎによりスペクトルが幅を持って広がるのが分かる。水分子は炭素の壁から反発的な力を受け、炭素に近づいたときに OH 伸縮振動は blue shift するため、スペクトルは高波数側に tail を引くような形になった。

### 非調和振動計算プログラム SINDO の開発

これまで開発した方法は、SINDO プログラムにパッケージ化されている。SINDO は電子状態計算の機能は持っていないが、Gaussian, Gamess, ACESII といった汎用量子化学計算ソフトとバンドルし動作する仕様となっている。主要な機能は非調和ポテンシャルの作成と振動 Schrödinger 方程式のソルバーである。前者として、QFF 法、Grid 法、マルチリゾリューション法が、後者には VCI, VPT, VQDPT など各種の方法が選択できる。

入力インターフェースには Fortran の Namelist 機能を使用し、必要最小限のパラメータ設定で動作する簡便なインプットが用意されている。現状ではテキストベースのインプットしかないが、GUI による入力支援ソフトの作成を計画している。インストールから実行まで、非調和振動理論の専門家だけでなく操作できるソフトウェアが開発のコンセプトとなっている。SINDO に関する問い合わせはすでに 10 数グループから個人的に来ており、ユーザー数は順調に増加している。最新版である version 2.2 は多くの試用に耐えた安定版となっている。マニュアル、チュートリアル、およびウェブ

サイトを現在準備しており、近い将来一般公開する予定である。

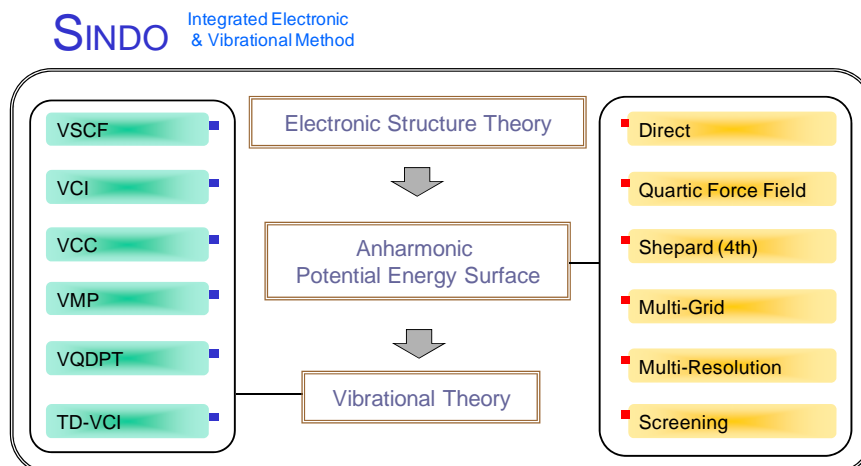


図 3.6. SINDO プログラムの構成.

### 新しい核の量子ダイナミクス理論

古典動力学計算では核の量子効果は理論の範疇外である。顕著な例としては、古典分子動力学でゼロ点振動エネルギーを初期値に与えたとしても、長時間のダイナミクスの後、そのエネルギーは他のモードに散逸してしまう等、理論的不整合が生ずる。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる。我々は、揺らぎの演算子とポテンシャル演算子の Shift Operator 表示を用い、キュムラント展開法を用いることで、キュムラントに対する運動方程式を導いた。この Quantal Cumulant Dynamics (QCD) は、ポテンシャルの無限次までの効果が繰り込まれる・特異点を持つポテンシャルにも適用可能・多次元への拡張が容易、といった理論的解釈・数値演算上の利点がある。この手法を用いて、分子振動解析、プロトン移動反応解析等の応用研究を行った。その結果、古典動力学の結果よりも高精度計算の結果を再現することに成功した。

表 3.1 に水素原子を含む分子系に対して、QCD 法を用いた振動スペクトル計算と種々の方法の比較を示した。表より調和振動子近似では  $100\text{cm}^{-1}$  もの誤差が出るのに対し、古典分子動力学計算のパワースペクトルから見積もったピークは、非調和の効果も考慮に入れられる事から、その平均誤差は  $40\text{cm}^{-1}$  となる。QCD 法では、非調和効果に加え、量子効果も考慮に入れられる事から、更なる精度向上が見られ、平均誤差は  $17\text{cm}^{-1}$  となる。このように、本手法は量子効果を含む振動解析法として、有力な手法である事が判った。

表 3.1. QCD 法を用いた振動スペクトル計算と種々の方法の比較

		Harmonic	Classical	QCD2	VSCF-CI/ PT2	Exp.
H <sub>2</sub>	v <sub>1</sub>	4515	4385	4342	4353	4401
	v <sub>2</sub>	3825	3713	3690	3656	3657
H <sub>2</sub> O	v <sub>1</sub>	1628	1573	1560	1577	1595
	v <sub>2</sub>	3951	3812	N/A	3769	3756
	v <sub>3</sub>	3040	2901	2843	2866	2843
HCHO	v <sub>1</sub>	2997	2868	2838	2849	2782
	v <sub>2</sub>	1766	1764	1723	1734	1746
	v <sub>3</sub>	1548	1504	1509	1515	1500
	v <sub>4</sub>	1268	1247	1250	1251	1250
	v <sub>5</sub>	1202	1166	N/A	1189	1167
	v <sub>6</sub>					

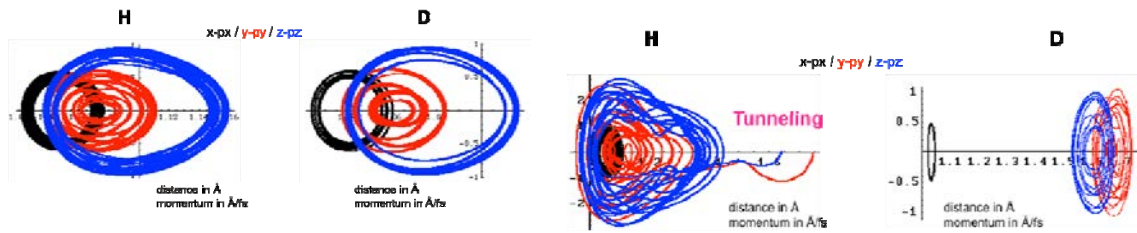


図 3.7. グアニン-シトシン間の水素の運動の位相空間. (a)安定構造周り, (b)準安定構造周りの運動の様子. (b)の水素の場合にはトンネル運動で準安定構造から安定構造へ遷移する.

### 量子キュムラントダイナミクス法の開発

通常のポテンシャル曲面の概念を一般化し、量子的な零点振動を考慮に入れた「量子的ポテンシャル超曲面」を導入し、プロトン移動反応の解析に応用した。幾つかのモデルならびに、DNA のグアニン-シトシン塩基対間の多重プロトン移動反応に対して本手法を適用しプロトン移動状態の静的な安定性を見積もった。3つの水素結合のポテンシャルを描き、その上での量子的ポテンシャル超曲面解析を行った。その超曲面上のダイナミクスを図 3.7 に示す。水素移動状態の動的安定性を検討したところ、水素同位体の場合はトンネル運動が起こり、2 重水素移動状態が不安定となり、一方、重水素置換体は 2 重水素移動状態にトラジェクトリーが留まり、重水素置換によってこの状態が安定化される可能性を見いだした。

また、この手法を低温での  $Ne_7$  クラスターの構造遷移の解析に用いた。図 3.8 に構造の柔らかさの指標である Lindemann 指数をプロットした。低温ではその指数の大きさが小さく「固体的」であるのに対し、温度の上昇と共に大きくなり「液体的」状態に遷移する。古典のそれと比べると、融点や沸点に相当する外部から与えた運動エネルギーの大きさが大きくなるばかりでなく、融点と沸点の間の共存層の存在領域が大きくなる事も判明した。このようにこの手法は、計算コストが少なく効率的に量子効果を取り込む手法として、非常に有効な手段である事を様々なアプリケーションを通じて明らかにした。

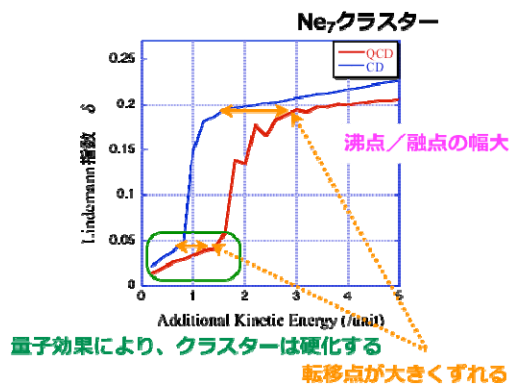


図 3.8.  $Ne_7$  クラスターの構造相転移の様子.

### (2)研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトで開発した非調和振動理論は分光実験家から注目を浴びており、共同研究の問い合わせが数多く来ている。実験の振動スペクトルと計算結果を総合することで、振動バンドを明確に帰属できるようになる。これまで理解できなかったスペクトルの特徴に対して新しい解釈を与えることで、非常に基礎的なレベルで分子の動的挙動の理解が深まることが期待される。また、ここで開発した PES 生成法のアイデアは振動問題に限らず、反応系へ展開することができる。半古典や準古典的な計算方法と組み合わせることで、動力学理論の発展にも繋がる。本研究はこれらの発展の礎となる。

#### 4. 4 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明と機能制御, 分子設計 (理化学研究所平尾グループ)

##### (1) 研究実施内容及び成果

以上のように開発してきた理論は, これまで取り扱えなかった大規模分子の高精度量子化学計算を可能にする. 特に LC 法は, ファンデルワールス結合に支配された大規模系や, 大規模系の光化学反応で主要な役割を果たす電荷移動などの取り扱いを初めて可能にする. 本研究では, LC 法をはじめとする我々が開発した理論を使ってナノバイオ系の機能解明に取り組んだ結果, これまで考えられていなかった新たな発見につながった.

##### 弱い結合系の網羅的な高精度計算

近年の計算機性能の著しい進歩により, 量子化学計算の対象は大規模かつ複雑な系へと広がりを見せている. このような大規模・複雑系の構造は, 水素結合やファンデルワールス (vdW) 結合など, 適度な強さと方向性を持った弱い相互作用によって支配されている. 従ってこれらの相互作用を精度よく見積もることが重要である. vdW 相互作用が分散力に起因するのに対して水素結合は本質的に静電的な相互作用である. これら物理的に異なる起源を持つ相互作用をバランスよく記述することが重要である.

我々の開発してきた LC+vdW 法は, LC 法を vdW 汎関数と組み合わせる方法であるが, 従来の DFT では全く再現できなかった vdW 結合の高精度かつ高効率な計算を可能にしてきた. しかし, 電気多極子間の静電力による相互作用を正しく見積もることができるかは評価されてこなかった. この相互作用自体は従来の交換相関汎関数を用いた DFT 計算でもある程度再現できるが, vdW 結合と同時にバランスよく再現できる DFT はこれまでなかった. 本研究では LC+vdW 法を, 分散力結合系, 電気双極子間の静電的結合系, 電気双極子-誘起双極子結合系, そして水素結合系に適用し, 多様な弱い結合系を網羅的に再現できるかを検討した.

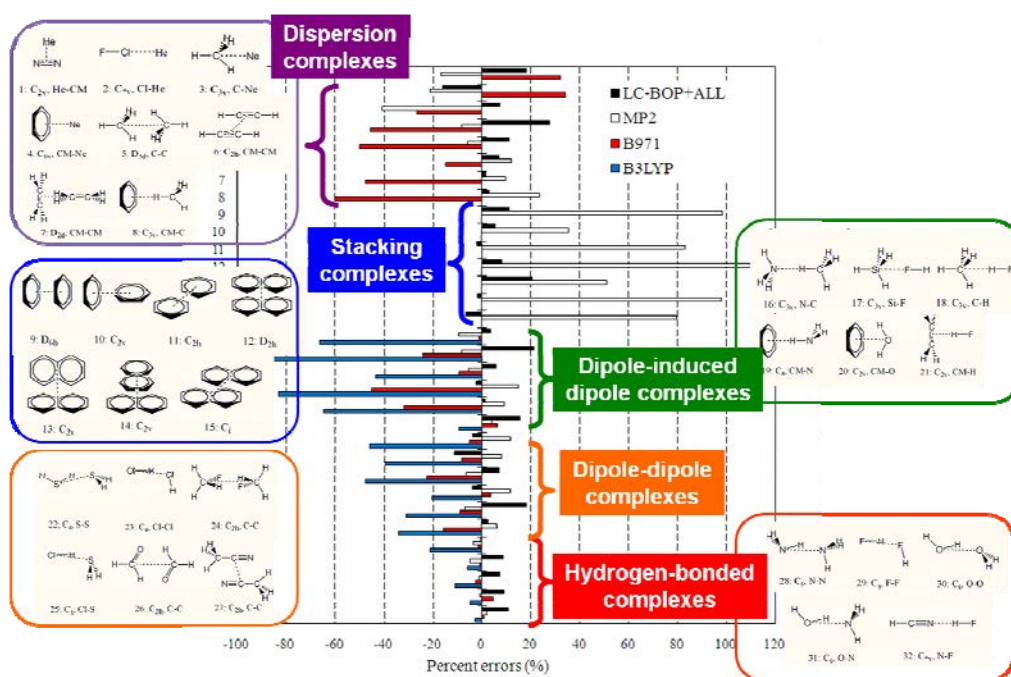


図 4.1. 弱い結合系の結合エネルギー計算値のパーセント誤差.

vdW 汎関数に Andersson らの汎関数(ALL) [Andersson et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 102 (1996)] を使った結果を図 4.1 に示した. 図より, LC+ALL 法のみがあらゆる弱い結合系について高精度に結合エネルギーを再現していることがわかる. 他方, 波動関数法の MP2 摂動法では, スタッキング錯体について結合エネルギーを全く再現できないことが確かめられた. このことから,



LC+ALL 法の卓抜した弱い結合系への適用性が明らかになった。

### アルカンなどの異性化反応

DFT は分岐アルカンや線形アルカンの異性化反応エネルギーを全く再現できないことが最近報告され、多くの論文で議論されてきた。特に次の isodesmic 反応については、既存のどの汎関数でも再現できないとされてきた。

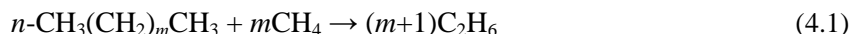


図 4.2 に示すように、アルカンが長くなるほど、実験値からの誤差が大きくなると報告されてきた (Wodrich et al., Org. Lett. **8**, 3635 (2006)). この問題の原因を探るため、本研究では分子内分散力を取り扱える新しい汎関数である局所応答分散力 (LRD) 汎関数 [Sato and Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009)] を LC 法と組み合わせ、この反応エネルギー計算を行った。また、このような長鎖アルカンの結合計算には、既存の相関汎関数に含まれない分子内分散力が影響すると考えられる。LC-DFT を LRD 汎関数と組み合わせることで、これまで取り扱いが難しかった巨大分子の分子内分散力計算も可能となる。本研究では、LC +LRD 法をアルカンの isodesmic 反応に適用した結果、図 4.2 に示すように、きわめて高精度な反応エネルギーを得ることに成功した [Song, Tsuneda, Sato, and Hirao, Org. Lett. **12**, 1440 (2010)]。このことから、長鎖アルカンのような数十原子レベル以上の分子の結合を再現するためには、一重結合からなる線形な分子構造であっても長距離交換と分子内分散力の両方が必要であることが強く示唆された。

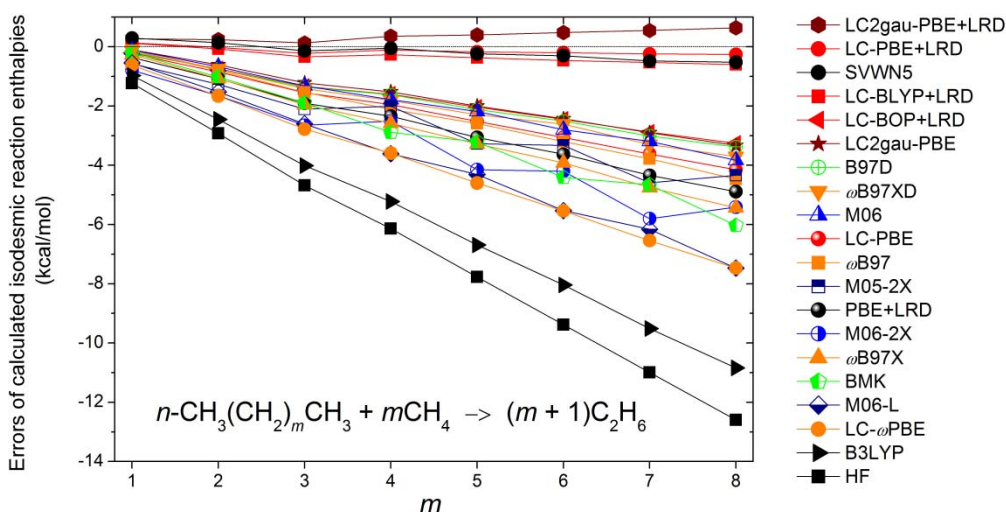


図 4.2. 各 DFT 計算によるアルカンの isodesmic 反応の反応エネルギー計算値の誤差。

さらに、異性化反応のベンチマークセット(図 4.3)について、LC 法と LCgau 法および様々な最近の汎関数を用いて計算を行った。表 4.1 に示すように、LC 法では全体的に高精度に再現していることがわかる。また、分子内分散力を計算できる LRD 理論と組み合わせることにより、さらに誤差が改善された。しかし LC 法では、環状分子が含まれる反応について、反応エネルギーを高精度再現できないことが分かった。環状分子については、LC 法より LCgau 法がより高精度な結果を与えている。このことから、環状分子では core 電子と valence 電子との短距離相互作用が大きいためであると考えられる。また、LRD は異性化反応全般において LC 計算の結果をより改善することから、分子内分散力が異性化反応計算に寄与することが分かった。

表 4.1. 様々な汎関数による異性化反応エネルギー計算の平均二乗誤差.

	# of reactions	B3LYP	LC-BOP	LC-BOP +LRD	LCgau -BOP	LC-BLYP	LC-BLYP +LRD	LCgau -BLYP	LC-wPBE	BMK	M052X	M062X
ring system	8	2.87	3.21	3.27	2.31	3.33	3.39	2.23	5.53	2.07	1.90	2.26
normal system	26	3.47	1.76	1.11	1.75	1.27	0.89	1.31	2.05	1.65	1.69	1.48
total	34	3.33	2.19	1.86	1.89	1.96	1.82	1.58	3.22	1.76	1.74	1.70

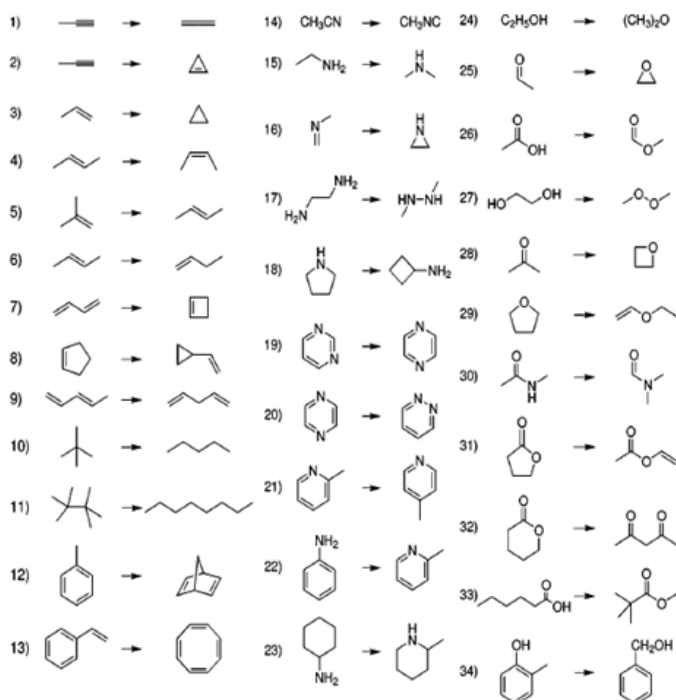


図 4.3. O と N を含む異性化反応ベンチマークセット.

### 分子性結晶 TTF-CA の光誘起相転移の機構解明

光誘起相転移は照射によって結晶の物性・構造が巨視的規模で変化する現象であり、新規材料としての可能性や、現象的な面白さから注目されている。交互積層型分子結晶である tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) は、圧力、温度や光により、中性(N)相とイオン性(I)相間で相転移を起こす。理論研究も行われてきたが、多くは荒いモデルにもとづいて取り扱われ、特に構造変化に対する詳細な検討は少ない。原因の1つは、従来の TDDFT の持つ、電荷移動励起エネルギーを過小評価し、分散力結合を再現できないという欠点にあった。TTF-CA 結晶は  $\pi$  スタッキング(分散力結合)で構成され、最低励起が電荷移動型であるため、従来の DFT では全く取り扱えなかった。本研究では、電荷移動を高精度再現できる長距離補正(LC)時間依存 DFT (TDDFT) を分散力計算の局所応答分散(LRD)理論と組み合わせ、TTF-CA 光誘起相転移に適用した。

N 相からの相転移をモデルとし、励起が TTF-CA 結晶に与える影響を、構造変化・静電的効果の面から考慮した。TTF-CA ペアのスタック方向(a軸方向)とb軸方向への相対位置変化を考慮した、基底・励起状態の安定構造の差から、光励起が a 軸と TTF, CA の分子面変化を引き起こし、分子振動を誘起する可能性が示唆された。

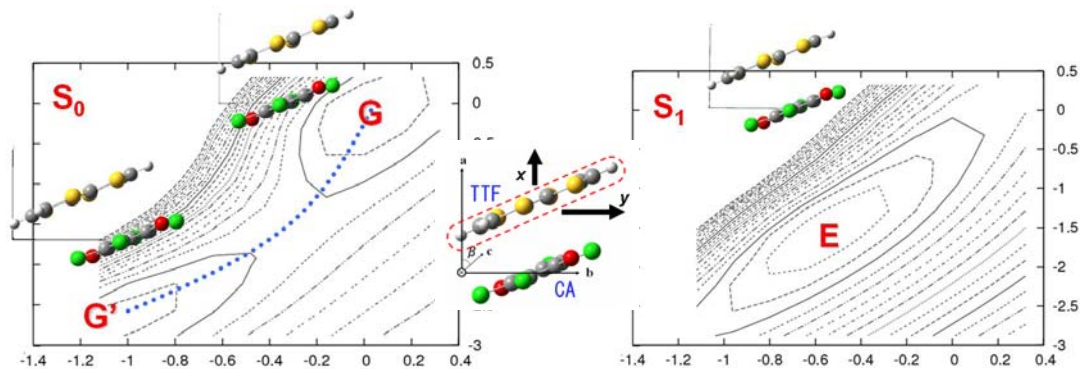


図 4.4. 基底状態(左), 励起状態(右)のポテンシャル面. 実験構造は G 構造に対応.

周辺環境の静電効果を励起状態マリケン電荷で取り込み, 励起ペアが周囲のペアの電荷移動エネルギーを低下させ, 振動子強度を増加させることを確認した. 構造変化も考慮することで実験スペクトルを再現し, 構造安定化と静電効果が励起ドメイン拡大を促すことを示した.

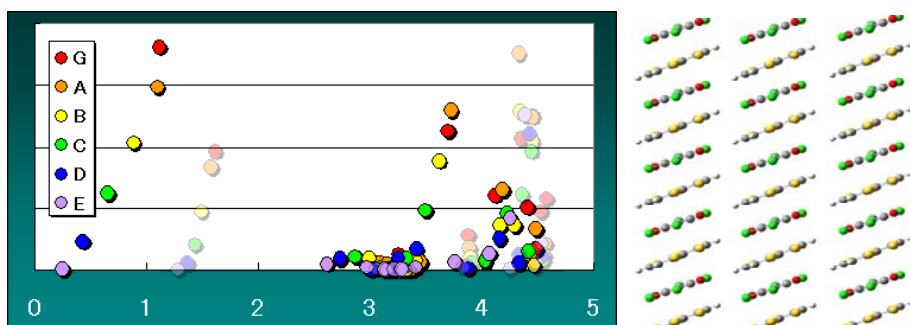


図 4.5. 周辺電荷による励起スペクトル変化と TTF-CA の構造.

### 酸化チタン光触媒の反応機構の解明

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )による光触媒反応による有機物・無機物の酸化分解反応が盛んに研究されている. しかし, 詳細な機構は未だ明らかになっていない. 従来,  $\text{H}_2\text{O}$  由来の OH ラジカルを活性種とする酸化反応機構が定説だったが, OH ラジカルの量子収率は酸化反応の収率より明らかに小さく, 疑問視されている. 最近,  $\text{TiO}_2$  表面上の光触媒酸化反応は高真空中でも進行し, OH ラジカルや  $\text{O}_2$  ラジカルが活性種でないことも示唆された. 光励起により生じた正孔が吸着分子を酸化する仮説も立てられているが, 反応機構を十分に説明できない. 固体表面の関与する励起状態反応であることが光触媒の反応機構の分光学的解析を難しくしている.

本研究では, LC-TDDFT を用いて  $\text{TiO}_2$  光触媒反応の初期過程を理論的に解明した. 表面クラスタモデルを使った光触媒表面とその分子吸着の励起スペクトル計算により, 光触媒反応の機構を明らかにした. まず,  $\text{TiO}_2$  表面とその吸着構造の励起スペクトルを計算した. LC-BOP 汎関数を使い,  $\text{TiO}_2$  表面およびその表面吸着構造の電子励起スペクトル計算を行った. B3LYP 汎関数による結果とも比較した. 基底関数には 6-31G(d) を用いた.  $\text{TiO}_2$  表面には, Anatase 型  $\text{TiO}_2$  の(001)表面付近を切り出し点電荷でバルクを近似したクラスタを使った.

$\text{TiO}_2$  表面の電子励起スペクトルの結果を図 4.6 の赤線で示した. LC-BOP は, B3LYP の場合に見られた可視光領域の強い吸収ピークを与えずに紫外領域のみに吸収ピークを与え, 3eV 以上から光吸収する  $\text{TiO}_2$  表面の電子励起スペクトルの特徴を正しく再現している. 電子スペクトルの最大ピークは O の 2p 軌道から Ti の 3d 軌道への励起に対応する.

続いて, フェノール分子の  $\text{TiO}_2$  表面吸着モデルについて計算を行った結果,  $\text{TiO}_2$  表面の最大

吸収ピークと同じ励起エネルギーで電子移動が起こることを確認した(図 4.6). この最大ピークは, フェノール  $\pi$  軌道から  $\text{TiO}_2$  表面 d 軌道への1電子移動に相当する. この1電子移動により, フェノールは  $\text{TiO}_2$  表面に直接酸化されてラジカルカチオン化し, 空気中の酸素との燃焼反応によって分解すると考えられる. また, 吸着後の電子移動の吸収ピークが吸着前のものと重なるため, これまでの UV-Vis スペクトル解析において直接酸化が見落とされてきた可能性も示唆している.

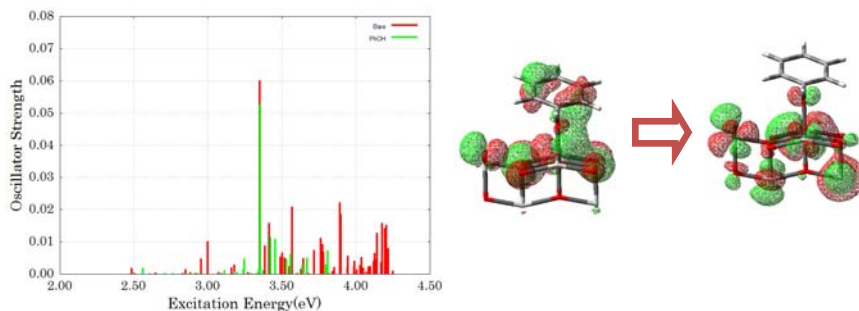


図 4.6.  $\text{TiO}_2$  表面のフェノール吸着前後の電子スペクトルと吸着後の最大ピークの励起.

### 金属イオンを含む人工 DNA の安定性に関する理論的研究

DNA を機能性材料として導電性物質や分子磁石などナノテクノロジーに応用する試みは世界中で行われている. そのような中で, DNAに金属を配位させDNAの分子自体の性質を意図的に変えることは興味深い試みである. しかし金属がDNAの塩基に配位する場所については一定ではなく階層のかつ恣意的に金属を配位させることは難しい.

近年, DNAに類似した塩基と糖・リン酸のバックボーン分子を持つ人工DNAの合成が注目を浴びている. 田中らによって, 図4.7 (a)に示す  $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$  (H: Hydroxypyridone) を5個並べた銅イオンを含む人工DNAの2重らせん鎖を合成できることが報告されている [K. Tanaka et al., *Science*, 2003, 299, 1212].  $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$  の構造についてはまだX線の結晶構造はないが, 田中らはEPRの結果からCu-Cuの距離が  $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$  であるとしている. 塩基対内の結合は金属-配位子結合が主となるが, 塩基対間の安定性については具体的な議論がなされていない. そこで, 本研究では  $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$  の二量体において, 最安定構造での銅イオン間の距離と相互作用エネルギーを導出した.

本研究では開殻系の密度汎関数法を用いた. Becke交換汎関数に本研究室で開発されたOP汎関数を組み合わせたBOP汎関数にLC法を適用した. 塩基対間の計算においてはファンデルワールス力の補正を加えたALL汎関数により, スタッキングの影響を調べた. 相互作用 エネルギーの計算にはBoys-BernardiのCounterpoise法を用い, 基底関数は銅に6-311+G\*, その他の原子に6-31++G\*\*を用いた. プログラムパッケージは修正版 Gaussian03 を用いた.

まず, 1塩基対(dP=CH<sub>3</sub>基)における  $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$  と図4.7 (b)に示す銅イオンのない  $[\text{H}-\text{H}_2-\text{H}]$  の違いについて議論する. 構造最適化により, 金属イオンを含まない  $[\text{H}-\text{H}_2-\text{H}]$  は通常DNAと同様に水素結合により安定化し, 解離エネルギーはおおよそ15kcal/mol程度と計算された. これはおおよそアデニン-チミン間の水素結合エネルギーに相当する. 図4.8に示す様に, 窒素間の距離も9.5-10Åとなり, 通常DNAの1塩基対の長さとおおよそ同じ値である.

次に2塩基対でのスタッキングエネルギーを計算する. 2塩基対の構造最適化は通常DFTが分散力の効果を取り込んでいないために構造が収束しないことと計算が極めて難しい.

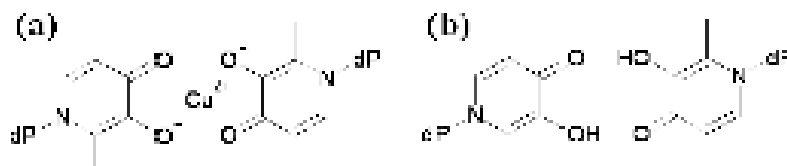


図 4.7.: (a)  $[H-Cu^{2+}-H]$  および(b)  $H-H_2-H$  の構造式.

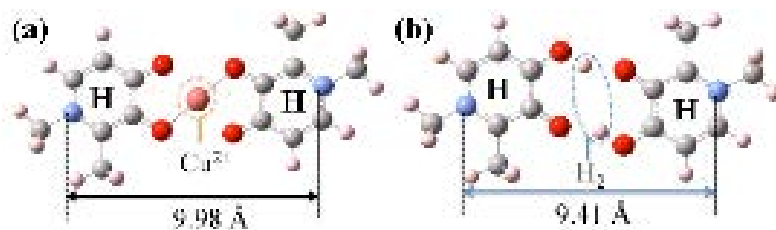


図4.8.: (a)  $[H-Cu^{2+}-H]$  および(b)  $H-H_2-H$  の最適化構造.

そのため、今回我々は図4.9のように面を通常のDNAと同様に36度回転させたうえで面間距離を変えてその各点におけるエネルギーを計算した. その結果を図4.10に示す. 図4.10(a)より, Cu-Cu間の距離は相互作用エネルギーの極小を与える $r$ の値から判断するとおよそ 3.60-3.65Åと計算される. 面間距離以外は固定しているため実際のCu-Cu 間距離はこれよりも大きい値となるが,  $3.7 \pm 0.1\text{\AA}$ としている実験と大変よい一致を示している. また, スタッキングエネルギーは9.1 kcal/molとなった. 通常のDNAと同様にスタッキングで安定する  $[H-H_2-H]$  においてもその傾向は大きく変化しておらず, スタッキングエネルギーも10.2 kcal/molとなっていて  $[H-Cu^{2+}-H]$  の場合と大体同じ値になっている. 以上のことから, 人工DNAにおいても塩基対間ではスタッキングが安定化に寄与している事が分かった.



図4.9. (a) 実際に計算した  $[H-Cu^{2+}-H]$  二量体 (b) (a) をモデル化したもの. ここで M は金属イオン,  $r$  は金属イオン間の距離を表している.

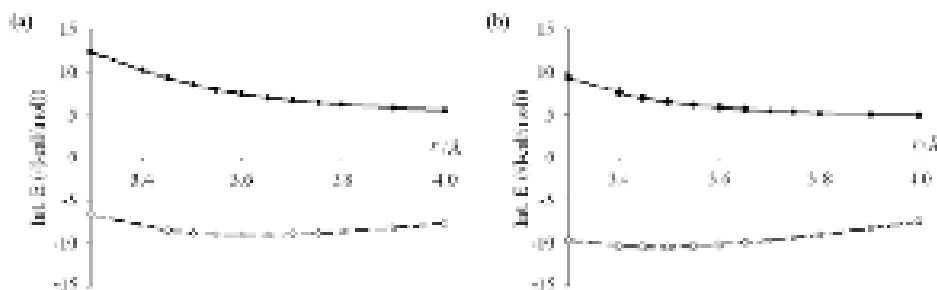


図4.10. (a)  $[H-Cu^{2+}-H]$  および(b)  $H-H_2-H$  の面間距離とスタッキングエネルギーの関係. 実線が通常の DFT で計算した結果 で, 破線が ALL 汎関数の補正を入れた結果である.

次に, スピン状態について考察する. EPRの結果から, 銅イオンのスピンはparallelである事が分かっているため,  $[H-Cu^{2+}-H]$  二量体のスピン状態は三重項が安定となるはずである. そこで面間

距離を3.60Åとして、スピンを考慮した二量体について一重項と三重項で計算を行った結果を表4.2に示す。このように、一重項と三重項のエネルギー差はファンデルワールスの効果を考慮しても殆どなく双極子モーメント等もほぼ同じ値を示していることから、常温では熱励起によりそれぞれの状態がほぼ 1:1 の割合で存在しうることが示された。

表 4.2. 一重項・三重項のエネルギー比較 (原子単位).

	Energy	BSSE	EvdW	Total Energy
一重項	-5025.599720	0.004711	-0.023111	-5025.618119
三重項	-5025.599727	0.004711	-0.023111	-5025.618127

### 金属イオンを含むミスマッチ DNA の安定性と構造に関する理論的研究

生命科学で最も重要な役割を果たす分子の1つである DNA は核酸塩基間の水素結合やスタッキングにより自己集合する分子として化学においても物質科学においても非常に興味深い物質である。一方、金属錯体は電子状態の多様な金属原子と設計自在な配位子から構成され様々な機能を発現させている。その金属錯体と DNA の相互作用する系には様々な形が報告されている。特に、水銀イオンが2重らせん中のチミン2分子と結合して T-Hg<sup>II</sup>-Tブリッジを作ることは水銀が毒性を持つと言う事実の元となっているなど、以前から多くの研究がなされている。

近年、チミンのミスマッチ(T-T ミスマッチ)塩基対をスタックさせることで、水銀イオンをスタック可能であるということが報告されている。UV-VIS スペクトルが水銀イオンの濃度に応じてレッドシフトしていることがその証拠とされている。また、チミンの炭素5位部分を図4.11のように化学修飾し、溶液の pH を変えることにより水銀イオンのみならず銀イオンを捉えることが報告されていて、金属-DNA 錯体の新しい形として注目を浴びている。しかし、銀イオンを捉えたチミンミスマッチについては詳細な構造が決まっていない。これらの系を分子サイズで理解することは生命科学のみならず物質科学のさらなる発展のために必要不可欠であるため、本研究では (1)水銀イオンを含むチミンミスマッチ塩基対の励起スペクトルの同定 (2)銀イオンを含むチミンミスマッチの構造に関する考察、最適化構造から得られるスペクトルの予測 の2点を目的として密度汎関数法による計算を行った。

計算するモデル分子として、チミンミスマッチを考える。バックボーン分子はメチル基で代替する。構造最適化、振動計算、遷移状態解析の計算において B3LYP 法を用い、励起状態の計算には時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いた。また、基底関数は金属(Hg, Ag)原子に Aug-cc-pVTZ+PP(擬ポテンシャル)を用いて、その他の元素には 6-31++G(d, p)を用いた。本研究においては Polarizable continuum model (PCM)法により、水溶液内にあることを仮定している。また、全ての計算において Gaussian03 をプログラムパッケージとして用いた。

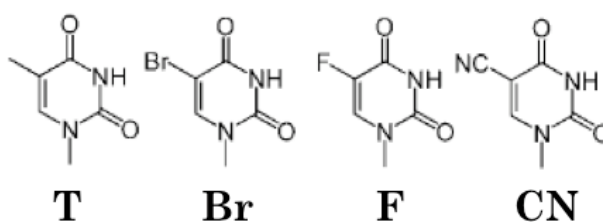


図 4.11. チミンの炭素5位置換体。

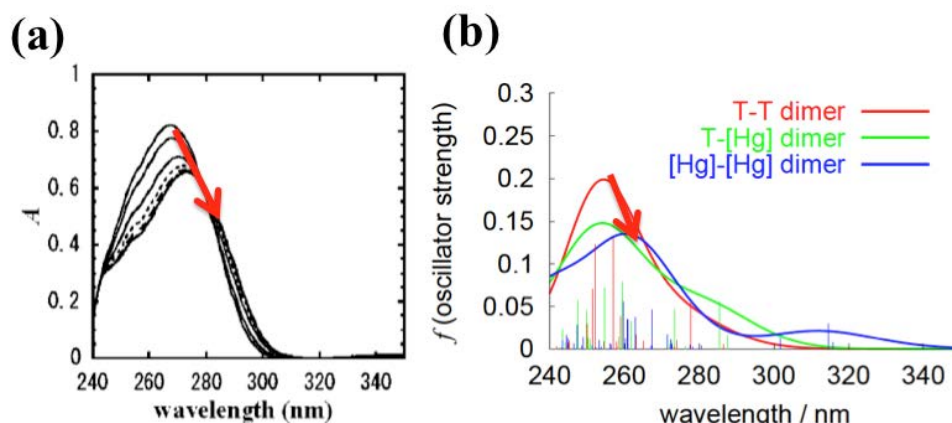


図 4.12. (a) 実験で観測された UV-VIS スペクトル [1] (b) TDDFT により得られたスペクトル.

### (a) 水銀含有 T-T ミスマッチ

1 塩基対では T-T ミスマッチも T-Hg<sup>II</sup>-T ブリッジも HOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMO の遷移( $\pi$ - $\pi^*$ 励起)が主であったが、いずれも吸収波長ピークが 250-260 nm 程度で大きな差異が見られなかった. 次に 1 塩基対を構造最適化した後にもう1つ塩基対を塩基対間距離が 3.65Å, 二面角が 36° となるようにスタックさせて 2 塩基対の構造を考える. TDDFT による計算を行ったところ, 図 4.12(b)に示すように, 水銀イオンの個数によってレッドシフトしている. 水銀イオンが 2 個含まれると大きくレッドシフトするのは, LUMO において水銀イオン同士が大きく相互作用しているためであることが分子軌道を解析した結果より明らかになった. この傾向は炭素 5 位の配位子を変えても大きく変化しない.

### (b) 銀含有 T-T ミスマッチ

図 4.13 に安定構造(1), (2), (3)とその間の反応スキームを示す. 通常の子ミンミスマッチの構造にあるイミノ基(N3)のプロトンが放出される代わりに銀イオンが配位する(1)の構造が最初に考えられる. 次に, 遷移構造(TS1, TS2)を経て T-Hg<sup>II</sup>-T ブリッジと似たような(2), (3)の構造を取りうることを構造最適化の結果明らかになった.

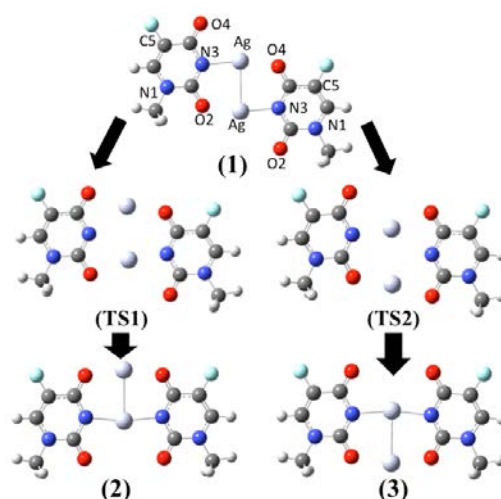


図 4.13. 銀イオン 2 個を含むミスマッチで取りうる構造.

表 4.3:(1)のエネルギーを基準とした各構造でのエネルギー (kcal/mol).

	<b>T</b>	<b>Br</b>	<b>F</b>	<b>CN</b>
TS1	6.6	6.5	6.8	6.8
<b>(2)</b>	-0.5	-0.3	-0.2	-0.7
TS2	8.0	7.5	7.7	6.9
<b>(3)</b>	2.1	1.7	1.6	1.9

(1)の構造を基準としたエネルギーを表 4.3 に示す. 表より(2)の構造が最安定であるが, どの構造も同じ程度安定で, 遷移状態のエネルギーも高くはない. また, 炭素 5 位の配位子によるエネルギー差も顕著ではないことが分かった. したがって, (1), (2), (3)の構造は室温で混合することが予想される. 以上のことから, 3つの安定構造から生じる UV-VIS スペクトルや振動スペクトルが出ることが予測される.

#### (2)研究成果の今後期待される効果

以上のように, 我々が開発した LC 法をもととする理論は, 様々なファンデルワールス結合からなる大規模系の構造決定や光化学反応系の反応機構解明に利用され, 成功をおさめてきた. LC 法をファンデルワールス汎関数と組み合わせた LC+vdW 法は, 高精度かつ高速に弱い結合を網羅的に再現できる唯一の方法であり, 大規模分子系の計算ではすでにトップを走っていると言える. 重要なのは, LC 法はすでに Gaussian09 や GAMESS の公式版に搭載され, 広く世界中で利用されていることである. したがって, 今後, 大規模分子のファンデルワールス計算において, 主要理論の1つとして使われることが期待される. また, 光化学反応については, スピン軌道 LC-TDDFT がすでに開発済みであり, 非断熱相互作用の導入も間近い. 今後, この理論を多様な光化学反応に適用しながら拡張していき, 光化学反応解析の主要理論としての地位を確立することを目論んでいる. 今後, 光合成系など注目度の高い反応系の機構を詳細に解明することで, 目に見える形で社会に貢献しようと考えている.

### 4.5 次世代分子理論プログラム NTChem の開発(理化学研究所 平尾グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

これまでわれわれが独自に開発をすすめてきた大規模分子理論をさらに発展させ展開することで, 次世代スーパーコンピュータの性能を十分発揮できるような大規模分子理論とそのプログラムパッケージを開発している. 本プロジェクトの目標は, 数千原子から数万原子を含む分子系という大規模な分子系の第一原理計算を可能にすることである. 大規模な分子計算の実現には, 計算機の並列化計算が必要となってくる. われわれが開発してきた大規模分子理論は, 系のサイズの増加に対しニアなスケーリングを示す理論である. それと同時に並列化効率が悪い直接対角化などの計算が不要であるため, 理論上計算機の並列化効率が非常によいものになっている.



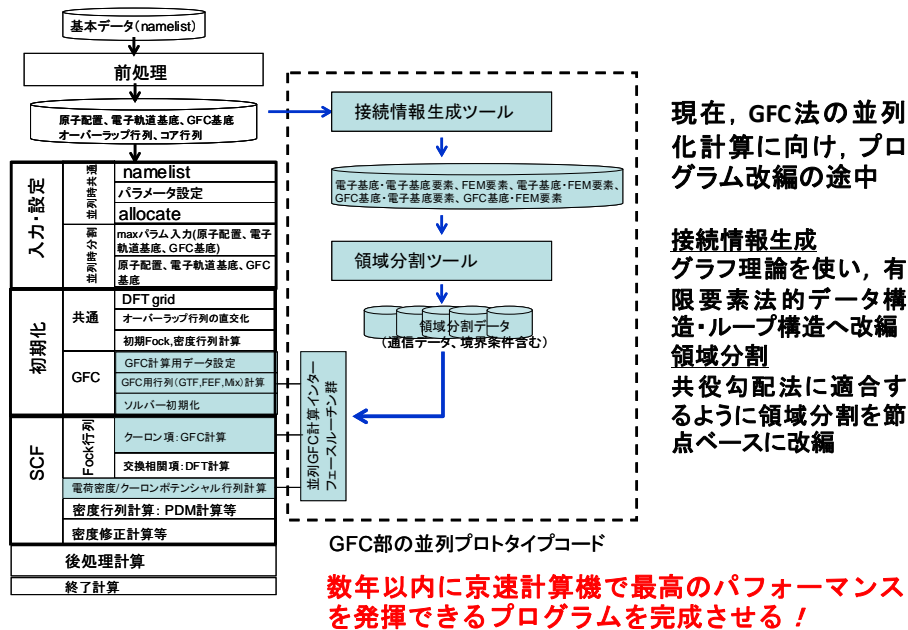


図 5.1 NTChem プログラムにおける GFC 法の並列化。

## NTChem 日本発のプログラム+スパコンで理論先導の科学、理論予測から実験への流れを牽引！

従来のプログラムと比べて、数倍から数百倍の高速化と大規模系計算を実現。扱える分子系が周期表全体へと格段に広がるのも特徴。

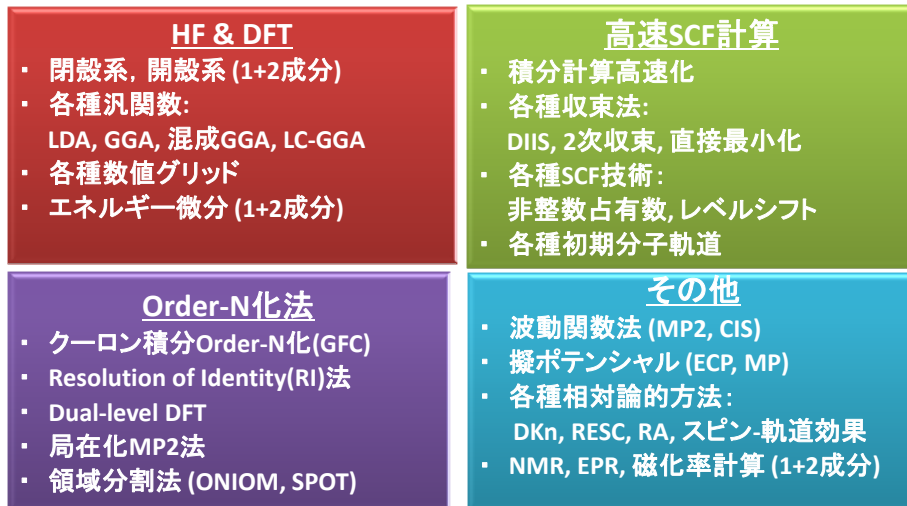


図 5.2. NTChem プログラムの構成。

### (2)研究成果の今後期待される効果

開発中の次世代分子理論プログラム「NTChem」に対し効率のよい並列化アルゴリズムと疎行列演算アルゴリズムを採用していくことで更に大規模な分子計算が可能になる。具体的には、得られている結果から外挿すると、インスリン 6 量体が 20 個集合したような 6000 残基のタンパク質 (約十

万原子) の DFT 計算を十万 core の並列化により 2 時間で計算することが可能になる. この大きさの分子計算は, これまでに第一原理計算されたもっとも大きな分子の 20 倍にあたり, その計算が 32CPU で 3 週間程度かかっていることを考えると, 大規模分子のシミュレーションに大きな進歩をもたらすことになる. 次世代スーパーコンピュータを用いることで, 近い将来には数万から数十万原子系の第一原理計算という未踏の理論計算が実現できる. その上で, 開発した分子理論を用いて分子レベルでの機能発現のメカニズムを解き明かし, その一般的な指導原理を確立したい. 理論分子科学は方法論的・質的に変革をもたらすアプローチになりうる. 開発する理論とそのプログラムは, 実験の解釈をするためのツールに留まらず, 新規の系に対する十分な予測性と定量性を備えたものである. これは理論の立場からものづくりを支援することが可能になることを意味する. 理論から実験あるいは産業へのフィードバックを現実的なものにしていきたい. 更に, この理論先導の科学, 理論予測から実験への流れを日本から世界に向けて発信していきたいと考えている.

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1 件、国際(欧文)誌 92 件)

1. M. Chiba, T. Tsuneda; and K. Hirao, Excited state geometry optimizations by analytical energy gradient of long-range corrected time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* **124**, 144106 (2006).
2. T. Nakajima and K. Hirao, An approximate second order Moeller-Plesset perturbation approach for large molecular calculations, *Chem. Phys. Lett.* **427**, 225 (2006).
3. A dual-level approach to density functional theory, T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **124**, 184108 (2006).
4. C. Oyanagi, K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, Highly accurate potential energy and dipole moment surfaces for vibrational state calculations of methane, *J.Chem.Phys.*, **124**, 64311(8 pages) (2006).
5. Y. Shigeta, H. Miyachi, and K. Hirao, Quantal cumulant dynamics: General Theory, *J. Chem. Phys.* **125**, 244102 (2006).
6. G. Gopakumar, B. P. Das, R. Chaudhuri, D. Mukherjee, and K. Hirao, Random phase approximation in allowed and parity non-crossing electric dipole transition amplitudes and its connection with many body perturbation theory and coupled cluster theory, *J.Theor.Comput.Chem.*, **5**, 945-956 (2006)
7. J. Sumaoka, K. Fukui, Y. Kojima, M. Shibata, K. Hirao, N. Takeda, M. Komiyama, Active species for Ce(IV)-induced hydrolysis of phosphodiester linkage in cAMP and DNA, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids* **25** (4-6), 523-538 (2006)
8. H. Miyachi, Y. Shigeta, and K. Hirao, Real time mixed quantum-classical dynamics with ab initio quartic force field: Application to molecular vibrational frequency analysis, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 585 (2006).
9. M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, The relativistic complete active space second order perturbation theory (CASPT2) with the four-component Dirac Hamiltonian, *J. Chem. Phys.* **125** 234110 (2006).
10. T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, Influence of Pt complex binding on the guanine cytosine pair: A theoretical study, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 331 (2006).
11. A. Furuhashi, M. Dupuis, and K. Hirao, Reactions associated with ionization in water: A direct ab initio dynamics study of ionization in  $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ , *J.Chem.Phys.*, **124**, 164310 (10 pages) (2006)
12. V. Rodriguez-Garcia, K. Yagi, K. Hirao, S. Iwata, and S. Hirata, Franck-Condon factors based on anharmonic vibrational wave functions of polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **125**, 014109 (2006).
13. T. Nakajima, S. Hane, and K. Hirao, Theoretical Study of Valence Photoelectron Spectra of  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$  (X = Cl, Br, and I): A Spin-Orbit DK3-SAC/SAC-CI Study, *J. Chem. Phys.* **124**, 224307 (2006).
14. T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, Multiple proton-transfer reactions in DNA base pairs by coordination of Pt complex, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1176 (2007).
15. M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, Long-range-corrected time-dependent density functional study on fluorescence of 4,4'-dimethyl-Aminobenzonitrile, *J. Chem. Phys.* **126**, 034504

- (2007).
16. G. Gopakumar, B. P. Das, R. K. Chaudhuri, D. Mukherjee, and K. Hirao, Relativistic coupled-cluster calculation of parity non-conservation (PNC) in Ba<sup>+</sup>, *J. Chem. Phys.* **126**, 014301 (2007).
  17. T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, Second- and third-order triples and quadruples corrections to coupled-cluster singles and doubles in the ground and excited states, *J. Chem. Phys.* **126**, 244106 (2007).
  18. J. -W. Song, S. Tokura, T. Sato, M. A. Watson, and K. Hirao, An improved long-range corrected hybrid exchange-correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP), *J. Chem. Phys.* **127**, 154109 (2007).
  19. T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, Long-range corrected density functional study on weakly bound systems: Balanced description of various types of interactions, *J. Chem. Phys.* **126**, 234114 (2007).
  20. M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, Long-range-corrected time-dependent density functional study on fluorescence of 4,4'-dimethyl-Aminobenzonitrile, *J. Chem. Phys.* **126**, 034504 (2007).
  21. H. Fujisaki, K. Yagi, K. Hirao and J. E. Straub, Quantum dynamics of N-methylacetamide studied by the vibrational configuration interaction method, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 6 (2007).
  22. Efficient configuration selection scheme for vibrational second order perturbation theory, K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **127**, 034111 (2007).
  23. K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, Multiresolution potential energy surfaces for vibrational state calculations, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 681 (2007).
  24. G. Gopakumar, B. Pratap Das, R. K. Chaudhuri, D. Mukherjee, and K. Hirao, Relativistic coupled-cluster calculation of parity nonconservation in Ba<sup>+</sup> by the sum-over-states approach, *J. Chem. Phys.*, **126**, 014301 (2007).
  25. M. Bobrowski, A. Liwo, and K. Hirao, A theoretical study of the energetics of the reaction of triplet dioxygen with hydroquinone, semiquinone, and their protonated forms; relation to the mechanisms of superoxide generation in the respiratory chain, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3543 (2007)
  26. Y. Shigeta, H. Miyachi and K. Hirao, Quantal cumulant dynamics II. An efficient time-reversible integrator, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 414 (2007).
  27. Y. Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, and Y. Nishikitani, Theoretical investigation of the excited states of coumarine dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5544 (2007).
  28. V. Rodriguez-Garcia, S. Hirata, K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, I. Schweigert, and M. Tasumi, Fermi resonance in CO<sub>2</sub>: A combined electronic coupled-cluster and vibrational configuration-interaction prediction, *J. Chem. Phys.* **126**, 124303 (2007).
  29. S. Tokura, K. Yagi, T. Tsuneda, and K. Hirao, Anharmonic vibrational state calculations in the electronic excited states studied by time-dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 30 (2007).
  30. M. A. Watson, Y. Kurashige, T. Nakajima, and K. Hirao, Linear-scaling multipole-accelerated Gaussian and finite-element Coulomb method, *J. Chem. Phys.* **128**, 054105 (2008).
  31. K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, Vibrational quasi-degenerate perturbation theory: Applications to Fermi resonance in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008).
  32. H. Yui, T. Nakajima, K. Hirao, and T. Sawada, Electron enhanced vibrational spectroscopy: Theoretical approach, *Anal. Sci.* **24**, 111 (2008).
  33. D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K-L. Chan, Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with applications to polyenes and β-carotene, *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (2008).
  34. A. Furuhashi, M. Dupuis, and K. Hirao, Application of a kinetic energy partitioning scheme for ab initio molecular dynamics to reactions associated with ionization in water tetramers, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **10**, 2033 (2008)
  35. H. Sekino, Y. Maeda, T. Yanai, and R. J. Harrison, Basis set limit Hartree-Fock and density functional theory response property evaluation by multiresolution multiwavelet basis, *J. Chem. Phys.* **129**, 034111 (2008).
  36. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, An ab initio molecular orbital study of the

- nuclear volume effects in uranium isotope fractionations, *J.Chem.Phys.*, **129**, 164309 (2008)
37. M. A. Watson, and K. Hirao, A linear-scaling spectral-element method for computing electrostatic potentials, *J. Chem. Phys.* **129**, 184107 (2008).
  38. T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, Equations of explicitly-correlated coupled-cluster methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3358 (2008).
  39. T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, Explicitly correlated coupled-cluster singles and doubles method based on complete diagrammatic equations, *J. Chem. Phys.* **129**, 071101 (2008).
  40. T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, Higher-order explicitly-correlated coupled-cluster methods, *J. Chem. Phys.*, **130**, 054101 (2009).
  41. S. Tokura, T. Sato, T. Tsuneda, T. Nakajima, and K. Hirao, A dual-level state-specific time-dependent density-functional theory, *J. Comput. Chem.* **29**, 1187, (2008).
  42. Y. Shigeta, H. Miyachi, T. Matsui and K. Hirao, Dynamical quantum isotope effects on multiple proton transfer reactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 1230 (2008).
  43. Y. Shigeta, A quantum confinement under a magnetic field, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 310 (2008).
  44. K. Yagi and D. Watanabe, Infrared spectra of water molecule encapsulated inside fullerene studied by instantaneous vibrational analysis, *Int. J. Quant. Chem.* (Hirao special issue) **109**, 2080 (2009).
  45. K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, and K. Hirao, Water cluster anions studied by the long-range corrected density functional theory, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9845 (2008).
  46. S. Hirata, K. Yagi, S. A. Perera, S. Yamazaki, and K. Hirao, Anharmonic vibrational frequencies and vibrationally averaged structures and NMR parameters of FHF<sup>-</sup>, *J. Chem. Phys.* **128**, 214305 (2008).
  47. M. A. Watson and K. Hirao, A linear-scaling spectral-element method for computing electrostatic potentials, *J. Chem. Phys.*, **129**, 184107 (2008).
  48. J. -W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, Nonlinear optical property calculations of polyynes with long-range corrected hybrid exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.* **129**, 024117 (2008).
  49. J. -W. Song, M. A. Watson, A. Nakata, and K. Hirao, Core excitation energy calculations with a long-range corrected hybrid exchange correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP), *J. Chem. Phys.* **129**, 184113 (2008).
  50. T. Matsui, H. Miyachi, T. Sato, Y. Shigeta, and K. Hirao, Structural origin of Copper ion containing artificial DNA, *J. Phys. Chem. B* **112**, 16960-16965 (2008).
  51. J.-W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, The effect of silyl and phenyl functional group end caps on the non-linear optical properties of polyynes: A long-range corrected density functional theory study, *Int. J. Quant. Chem.* (Hirao special issue) **109**, 2012 (2009).
  52. T. Matsui, T. Sato and Y. Shigeta, Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibilities of proton-transfer reaction, *Int. J. Quantum Chem.* (Hirao special issue), **109**, 2168 (2009).
  53. 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 (2009).
  54. E. Neuscammann, T. Yanai, and G. K-L. Chan, "Quadratic canonical transformation theory and higher order density matrices," *J. Chem. Phys.*, **130**, 124102 (2009).
  55. 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 (2009).
  56. W. Mizukami, Y. Kurashige, M. Ehara, T. Yanai, and T. Itoh, Ab initio study of the excited singlet states of all trans  $\alpha,\omega$ -diphenylpolyenes with one to seven polyene double bonds: Simulation of the spectral data within Franck-Condon approximation, *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (2009).
  57. D. Peng and K. Hirao, An arbitrary order Douglas-Kroll method with polynomial cost, *J. Chem. Phys.* **130**, 044102 (2009).
  58. Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata, and K. Hirao, Relativistic Quantum Monte Carlo

- Method Using Zeroth-Order Regular Approximation Hamiltonian, *J. Chem. Phys.*, **132**, 054102 (2010).
59. T. Shiozaki, E. F. Valeev, and S. Hirata, Explicitly correlated combined coupled-cluster and perturbation methods, *J. Chem. Phys.* **131**, 044118 (2009).
  60. T. Shiozaki, Evaluation of Slater-type geminal integrals using tailored Gaussian quadrature, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 160 (2009).
  61. A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, Modified regional self-interaction correction scheme for core excitation energy calculations, *J. Comput. Chem.* **30**, 2583 (2009).
  62. J.-W. Song, M. A. Watson, and K. Hirao, An improved long-range corrected hybrid functional with vanishing Hartree-Fock exchange at zero interelectronic distance (LC2gau-BOP), *J. Chem. Phys.* **131**, 144108 (2009).
  63. J.-W. Song, M. Watson, and K. Hirao, An improved long-range corrected hybrid functional with vanishing Hartree-Fock exchange at zero interelectronic distance (LC2gau-BOP), *J. Chem. Phys.* **131**, 144108 (2009).
  64. P. Seidler, T. Kaga, K. Yagi, O. Christiansen, and K. Hirao, On the coupling strength in potential energy surfaces for vibrational calculations, *Chem. Phys. Lett.* **483**, 138 (2009).
  65. K. Yagi, H. Karasawa, S. Hirata, and K. Hirao, First-principles quantum calculations on the infrared spectrum and vibrational dynamics of the guanine-cytosine base pair, *ChemPhysChem (Communication)* **10**, 1442-1444 (2009).
  66. S. Hirata, E. B. Miller, Y. Ohnishi, and K. Yagi, On the validity of the Born-Oppenheimer separation between the low- and high-frequency anharmonic vibrations in FHF- and the accuracy of the diagonal corrections, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12461 (2009).
  67. S. Ishikawa and T. Nakajima, The reaction of  $\text{N}_2\text{O}_5$  with  $\text{H}_3\text{O}^+$ : A first-principles direct molecular dynamics study of acid-catalyzed reactive uptake of  $\text{N}_2\text{O}_5$ , *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2143 (2009).
  68. T. Tsuji, M. Onoda, Y. Otani, T. Ohwada, T. Nakajima, and K. Hirao, Theoretical Study on the Excited States of Heteroarene Chromophores: Comparison of Calculated and Experimental Values, *Chem. Phys. Lett.* **473**, 196 (2009).
  69. T. Hattori, T. Saito, K. Ishida, A. C. Scheinost, T. Tsuneda, S. Nagasaki, and S. Tanaka, The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5975 (2009).
  70. T. Tsuneda, T. Hirose, Y. Nakatsuka, and K. Hirao, Theoretical Investigations on How to Reproduce d-pi Bonds: Transition Metal-cation Benzene Complex Calculations, *Bulletin of Chemical Society of Japan* **82**, 1367 (2009).
  71. M. Keçeli, T. Shiozaki, K. Yagi, and S. Hirata, Anharmonic vibrational frequencies and vibrationally-averaged structures of key species in hydrocarbon combustion:  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{HOO}$ ,  $\text{HOO}^-$ ,  $\text{CH}_3^+$ , and  $\text{CH}_3$ , *Mol. Phys.* **107**, 1283 (2009).
  72. J.-W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, The effect of silyl and phenyl functional group end caps on the non-linear optical properties of polyynes: A long-range corrected density functional theory study, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2012 (2009).
  73. T. Matsui, H. Miyachi, Y. Nakanishi, and K. Hirao, Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12790 (2009).
  74. T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, and K. Hirao, Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair II: The origin of stabilities of proton-transfer products, *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 238 (2009).
  75. 久保山 敬一, 井久田 明史, 中嶋 隆人, 扇澤 敏明, 「計算による高分子の屈折率・複屈折の波長分散と化学構造との関係に関する研究」, *高分子論文集*, **66**, 119 (2009).
  76. Y. Sakimoto, K. Hirao, and D. G. Musaev, Theoretical insights into the thiol reductase activity of Ebtellur, *Intern.J.Quantum Chem.*, **109**, 2297 (2009)
  77. E. Neuscammann, T. Yanai, and G. K-L. Chan, Strongly contracted canonical transformation theory, *J. Chem. Phys.* **132**, 024106 (2010).
  78. T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscammann, and G. K-L. Chan, Multireference quantum chemistry through a joint density matrix renormalisation group and canonical transformation theory, *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (2010).

79. J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, and K. Hirao, Calculations of alkane energies using long-range corrected DFT combined with intramolecular van der Waals correlation, *Org. Lett.*, **12**, 1440 (2010).
80. R. Kishi, S. Bonness, K. Yoneda, M. Nakano, E. Botek, B. Champagne, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, and T. Tsuneda, Long-range corrected density functional theory study on static second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems, *J. Chem. Phys.* **132**, 094107 (2010).
81. H. Miyachi, T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, Effects of Mercury(II) on Structural Properties, Electronic Structure and UV Absorption Spectra of Thymine-Mercury(II)-Thymine Nucleobase Pair Containing Duplex, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 909 (2010).
82. A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, Modified regional self-interaction correction scheme based on pseudospectral method, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8521 (2010).
83. H. Motegi, T. Takayanagi, T. Tsuneda, K. Yagi, T. Nagata, and R. Nakanishi, Theoretical study on the excess electron binding mechanism in the  $[\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  ( $n=1-6$ ) anion clusters', *J. Phys. Chem. A* **114**, 8939 (2010).
84. T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, On Koopmans' theorem in density functional theory, *J. Chem. Phys.* **133**, 174101 (2010).
85. Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata, and K. Hirao, "Relativistic quantum Monte Carlo method using zeroth-order regular approximation Hamiltonian", *J. Chem. Phys.* **132**, 054102 (2010).
86. Y. Nakatsuka, T. Nakajima, and K. Hirao, "Electron-nucleus cusp correction scheme for the relativistic zeroth-order regular approximation quantum Monte Carlo method", *J. Chem. Phys.* **132**, 174108 (2010).
87. Y. Kurashige, T. Nakajima, T. Sato, and K. Hirao, "Efficient evaluation of the Coulomb force in the Gaussian and finite-element Coulomb method", *J. Chem. Phys.* **132**, 244107 (2010).
88. E. Neuscammann, T. Yanai, and G. K-L. Chan, A Review of Canonical Transformation Theory, *International Reviews in Physical Chemistry* **29**, 231 (2010).
89. W. Mizukami, Y. Kurashige, and T. Yanai, Novel Quantum States of Electron Spins in Polycarbenes from ab initio Density Matrix Renormalization Group Calculations, *J. Chem. Phys.* **133**, 091101 (2010).
90. G. Gopakumar, M. Abe, B. P. Das, M. Hada and K. Hirao, Relativistic calculations of ground and excited states of LiYb molecule for ultracold photo association spectroscopy experiments, *J. Chem. Phys.* **133**, 124317 (2007).
91. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, Ligand effect on uranium isotope fractionations caused by nuclear volume effects: an ab initio relativistic molecular orbital study *J. Chem. Phys.* **133**, 044309 (2010).
92. H. Miyachi, T. Matsui, Y. Shigeta, K. Yamashita, and K. Hirao, Possibility of multi-conformational structure of mismatch DNA nucleobase in the presence of silver(I) ions, *Chem. Phys. Lett.*, **495**, 125 (2010).
93. J. Yang, Y. Kurashige, F. R. Manby, and G. K. L. Chan, Tensor factorizations of local second-order Møller-Plesset theory, *J. Chem. Phys.* **134**, 044123 (2011).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

(総説)

1. T. Shiozaki, E. F. Valeev, and S. Hirata, Explicitly correlated coupled-cluster methods, *Ann. Rep. Comput. Chem.* **5**, 131 (2009).
2. 常田 貴夫, 佐藤 健, 「ファンデルワールス力の第一原理計算法における進展」, 日本物理学会誌 2009年4月号: 特集「電子状態の第一原理計算の現状と課題」(日本物理学会).
3. H. Sekino and A. Miyazaki, J.-W. Song and K. Hirao, Evaluation of Non-Linear Optical Properties of Large Conjugated Molecular Systems by Long-Range Corrected Density Functional Theory, *Computational Methods for Large Systems: Electronic Structure Approaches for Biotechnology and Nanotechnology*, J. R. Reimers Ed., John Wiley & Sons, Inc. (2010).
4. M.Abe, G.Gopakmar, T.Nakajima, and K.Hirao, Relativistic multireference perturbation theory: complete active-space second-order perturbation theory (CASPT2) with the four component

Dirac Hamiltonian, *Radiation Induced Molecular Phenomena In Nucleic Acids: A Brief Introduction*, 157-177 (2008) Edited by M.K.Shukla and J.Leszczynski, Springer

5. T.Tsuneda and K.Hirao, A new hybrid DFT functional – Accurate description of response properties and van der Waals interactions, *Trends and Perspectives in Modern Computational Science*, Vol. 6, 155-164 (2006) Edited by G. Maroulis and T. Simos

(書籍)

1. 中嶋 隆人, 量子化学 -分子軌道法の理解のために, 裳華房, 2009 年.
2. 平尾公彦監修「すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル」 講談社サイエンティフィク 2006 年

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 18 件、国際会議 55 件)

(国際)

1. 平尾 公彦(東大), Recent Advances in Electronic Structure Theory, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005 年 12 月 15 日~20 日.
2. 平尾 公彦(東大), Recent advances in relativistic molecular theory, Robert S. Mulliken Lecturer, The University of Georgia, 2006 年 3 月 10 日.
3. 平尾 公彦(東大), A New Hybrid DFT Functional: Accurate Description of Induced or Response Properties, American Chemical Society Meeting, Atlanta, GA, 2006 年 3 月 26 日~30 日.
4. 中嶋 隆人(東大), Large-scale relativistic molecular theory, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005 年 12 月 15 日~20 日.
5. 常田 貴夫(東大), Long-range corrected time-dependent density functional theory, 8th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 上海, 2005 年 11 月 2 日.
6. 常田 貴夫(東大), Long-range corrected time-dependent density functional theory, Workshop, 札幌, 2005 年 11 月 21 日.
7. 重田 育照(東大), Propagator Theory based on Kohn-Sham Density Functional Theory, Sanibel Symposium, Georgia USA, 2006 年 2 月 25 日~3 月 3 日.
8. 八木 清(東大), Ab initio potential energy surface for vibrational state calculations of polyatomic systems, Sanibel Symposium, Georgia USA, 2006 年 2 月 25 日~3 月 3 日.
9. 八木 清(東大), Computational spectroscopy and reaction dynamics based on ab initio potential energy surface, The 10th East Asian Workshop on Chemical Reaction Dynamics, 台湾, 2006 年 3 月 22 日~25 日.
10. 常田 貴夫(東大), Long-range corrected density functional theory, 国際量子化学会議(サテライト), 東京, 2006 年 5 月 17 日~19 日.
11. 平尾 公彦(東大), Molecular theory for large systems, Molecular Quantum Mechanics – Analytical Gradients and Beyond: International Conference in Honor of Professor Peter Pulay, Margaret Island, Budapest, Hungary, 2007 年 5 月 29 日~6 月 3 日.
12. 平尾 公彦(東大), New DFT, ISSP International Workshop and Symposium on “Foundations and Applications of the Density Functional Theory”, 東京大学物性研, 千葉県柏市, 2007 年 8 月 8 日.
13. 平尾 公彦(東大), A linear scaling DFT, Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007 年 9 月 22 日~26 日.
14. 平尾 公彦(東大), Recent Advances in Molecular Theory, AEARU Joint Workshop, Concurrent Professorship Lecture of Nanjing University, 南京, 2007 年 10 月 25 日, 26 日.
15. 中嶋 隆人(東大), Large-scale and relativistic molecular theory, International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, 京都, 2007 年 7 月.
16. 中嶋 隆人(東大), Relativistic molecular theory towards large molecular calculations, ACS

- 234th Boston National Meeting, Boston, 2007 年 8 月.
17. 中嶋 隆人(東大), Large-scale molecular theory, 16th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Mississippi, 2007 年 11 月.
  18. 中嶋 隆人(東大), Recent development of large-scale molecular theory, The 2'nd Japan-Czech- Slovakia Joint Symposium for Theoretical / Computational Chemistry, 京都, 2007 年 12 月.
  19. 常田 貴夫(東大), Long-range corrected time-dependent density functional theory, ISSP International Workshop and Symposium on "Foundations and Applications of the Density Functional Theory", 東京大学物性研, 千葉県柏市, 2007 年 8 月 8 日.
  20. 重田 育照(筑波大), Importance of fluctuation on molecular properties by molecular dynamics method, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Symposium 1, Corfu, ギリシャ, 2007 年 9 月.
  21. 重田 育照(筑波大), Quantal Cumulant Dynamics for dissipative systems, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Symposium 16, Corfu, ギリシャ, 2007 年 9 月.
  22. 八木 清(東大), Vibrational quasi-degenerate perturbation theory, Asia International Symposium, 日本化学会 第 88 回春季年会, 東京, 2008 年 3 月 26~30 日.
  23. 平尾 公彦(東大), Towards Linear-Scaling Hybrid DFT, Workshop on range-separation hybrid (RSH), Paris, 2008 年 5 月 9 日~13 日.
  24. 平尾 公彦(東大), Molecular Theory for Large Systems, ICTCP-VI, Vancouver, 2008 年 7 月 19 日~24 日.
  25. 平尾 公彦(東大), Towards Linear-Scaling Density Functional Theory, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008 年 9 月 14 日~19 日.
  26. 平尾 公彦(東大), Towards Linear-Scaling Hybrid DFT, TACC2008, Shanghai, 2008 年 9 月 23 日~27 日.
  27. 常田 貴夫(東大), Long-range corrected density functional theory and its progress, Gordon Research Conference: Computational Chemistry, Mount Holyoke College, Boston, MA, USA, 2008 年 7 月 29 日.
  28. 常田 貴夫(東大), Recent progress of long-range corrected density functional theory, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Institute of Molecular Science, Okazaki, JPN, 2008 年 8 月 4 日.
  29. 常田 貴夫(東大), Theoretical investigation of lanthanide and actinide chemistry, Workshop on Nuclear Energy, University of Tokyo, Tokyo, JPN, 2008 年 12 月 8 日.
  30. 柳井 毅(分子研), Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method, The 49th Sanibel Symposium, St. Simons island, Georgia, USA, 2009 年 2 月 26 日~3 月 3 日.
  31. 柳井 毅(分子研), Renormalization Group and Canonical Transformation for Multireference Electronic Structure Problems, The 1st Center for Space-Time Molecular Dynamics (CMD) International Conference - Chemical Computations, Seoul (Seoul National Univ.), Korea, 2008 年 5 月.
  32. 倉重 佑輝(分子研), Development of the density matrix renormalization group algorithm, with applications to metal compounds, The 89th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 船橋, 2009 年 3 月 27 日~30 日.
  33. 松井 亨(東大), The Global and the Local Change into the cisplatin bound DNA - A Theoretical Chemistry Study ?, 2nd World Conference on Magic Bullets (Eurlich II), Nuremberg, Germany, 2008 年 10 月 3 日~5 日.
  34. 平尾 公彦(理研), Long-range corrected DFT, Girona Workshop 2009, Platja de aro, Spain, 2009 年 7 月 9~12 日.
  35. 平尾 公彦(理研), Linear-scaling method, Molecular Modelling 2009, Gold Coast, Australia, 2009 年 7 月 26~29 日.



36. 平尾 公彦(理研), Towards Linear Scaling Density Functional Theory, DFT09, Lyon, France, 2009年8月31日~9月4日.
37. 平尾 公彦(理研), Long-range corrected DFT and description of weak interactions, The 5th Worldwide Chinese Theoretical and Computational Chemistry Conference (WCTCC), Xiamen, China, 2009年12月14~17日.
38. 中嶋 隆人(理研), Solid-State NMR Chemical Shifts from ONIOM Calculations, The 3'rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical / Computational Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia, 2009年9月8~11日.
39. 常田 貴夫(理研), Recent Applications of Long-range Corrected Time-Dependent Density Functional Theory, The 3rd Japan-Czech-Slovak Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia, 2009年9月8~11日.
40. 常田 貴夫(理研), A Multiconfigurational Density Functional Theory, Seventh International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2009), Rodos Palace Hotel, Rodos, Greek, 2009年9月29日~10月4日.
41. 常田 貴夫(理研), Time-Dependent Density Functional Theory Calculations of Photochemistry, RIKEN Seminar, RIKEN, Wako-shi, 2009年8月20日.
42. 八木 清(山梨大), Vibrational theory for polyatomic molecules, clusters, and beyond, New Frontier in Quantum Chemical Dynamics, IMS, Okazaki, 2010年2月21~23日.
43. 八木 清(山梨大), Vibrational quasi-degenerate perturbation theory: Applications to nucleic acid base pairs, The 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2009), Rodos Palace Hotel, Rodos, Greek, 2009年9月29日~10月4日.
44. 八木 清(山梨大), Novel dynamical theory for molecular vibrations and applications to hydrogen-bonded systems, The 3rd International Symposium on Molecular Science for Supra-Functional Systems, 東京, 2009年6月3~5日.
45. 柳井 毅(分子研), 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, 2009年6月19日.
46. 柳井 毅(分子研), 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, 2009年9月8~11日.
47. 柳井 毅(分子研), 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, 2009年12月21~23日.
48. 倉重 佑輝(分子研), Density matrix renormalization group algorithm for metal complex chemistry, 238th ACS National meeting, Washington D.C., USA, 2009年8月16~20日.
49. 常田 貴夫(理研), Theoretical investigations on the electron transfer in photosynthesis of purple bacteria, BIT's 2nd Annual World Congress of BioSoft (Bio-Soft 2010), Dalian World Exposition Center, Dalian, China, 2010年6月23~24日.
50. 常田 貴夫(理研), Long-range corrected DFT combined with intramolecular van der Waals correlation, CECAM Workshop "van der Waals forces in DFT: RPA and beyond", CECAM, Lausanne, Switzerland, 2010年6月28日~7月2日.
51. 常田 貴夫(理研), Relativistic long-range corrected time-dependent density functional theory, The 9th International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics (REHE-2010: Exact Relativistic Methods for Electronic Structure and Magnetic Property Calculations), Peking University, Peking, China, 2010年9月25~29日.
52. 常田 貴夫(理研), Recent Advances in Long-range Corrected Density Functional Theory, The

- 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
53. 柳井 毅(分子研), Density matrix renormalization group study of molecular electronic structures: pi-conjugate organic spin systems and transition metal complexes, CECAM-ETHZ workshop, Zurich, Switzerland, 2010年3月29日~31日.
  54. 柳井 毅(分子研), Canonical transformation theory for large-scale multireference calculations, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  55. 柳井 毅(分子研), Efficient multireference method for quantum chemistry with large active space, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  56. 平尾 公彦(理研), Recent advances in range-separated DFT, 2<sup>nd</sup> CQSE International Workshop on Atomic, Molecular, and Optical Science and Frontier Technology, National Taiwan University, 2010年5月1日
  57. 平尾 公彦(理研), Recent Advances in LC-DFT, IX Girona Seminar Electron Density, Density Matrices, and Density Functional Theory, Girona, 2010年7月5~7日
  58. 平尾 公彦(理研), DFT Koopmans' theorem, 17<sup>th</sup> Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, Edmonton Canada, 2010年7月25~30日
  59. 平尾 公彦(理研), Recent Advances in Range-Separated DFT, ACS, Challenges for Density Functional Theory, Boston, 2010年8月22~26日
  60. 平尾 公彦(理研), Recent Advances in LC-DFT, XVth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, Magdalene College Cambridge, England, 2010年8月31日~9月5日
  61. 平尾 公彦(理研), Koopmans Theorem in DFT, ICCMSE2010, Kos, Greece, 2010年10月3日~8日
  62. 平尾 公彦(理研), Recent Advances in LC-DFT, Girona Workshop, Girona, 2010年10月18~20日
  63. 平尾 公彦(理研), Overview of our research over 40 years, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  64. 平尾 公彦(理研), Petascale computing and challenge of computational chemistry, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  65. 平尾 公彦(理研), Recent progress of LC-DFT, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  66. 中嶋 隆人(理研), "Large-Scale Two-Component Relativistic Molecular Theory", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010年12月15~20日.
  67. 中嶋 隆人(理研), "Quantum Molecular Science on K Computer", 1st AICS International Symposium, Kobe, 2011年3月11~12日.

(国内)

1. 中嶋 隆人(東大), 大規模分子系に対する量子化学的アプローチ, 新化学発展協会, 東京, 2007年5月.
2. 中嶋 隆人(東大), 次世代分子理論 - 相対論効果と大規模計算 -, Dmol3 アドバンスド トレーニング, 東京, 2008年1月.
3. 常田 貴夫(東大), 量子化学計算の現状 - 密度汎関数法を中心に, 錯体化学若手の会夏の学校, 箱根湯本ホテル, 神奈川県箱根, 2007.
4. 常田 貴夫(東大), 長距離補正密度汎関数法と最新の理論的進展, 計算物質フォーラム研

- 研究会, 日本大学, 東京, 2007.
5. 重田 育照(筑波大), 大規模量子動力学計算のための基礎理論の開発: 準量子キュミュラント分子動力学法, スーパーコンピューターワークショップ「大規模計算と分子のダイナミクス」, 分子科学研究所, 岡崎, 2008年2月18日, 19日.
  6. 重田 育照(筑波大), 準量子キュミュラント分子動力学法, 若手研究会「理論分子科学のフロンティアを探る」, 分子科学研究所, 岡崎, 2008年1月15日~17日.
  7. 常田 貴夫(東大), 長距離密度汎関数法とその応用, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日~27日.
  8. 八木 清(東大), 核酸塩基対の振動スペクトルと振動エネルギー緩和, 特定領域研究 - 高次系分子科学 ミニ公開シンポジウム「レーザー脱離/イオン化法の検証 ~分子振動励起とプロトン移動~」, 大阪, 2008年10月10日.
  9. 柳井 毅(分子研), 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.
  10. 中嶋 隆人(理研), 大規模分子理論の開発と化学への展開, 東京工業大学国際高分子基礎センター講演会, 東京, 2009年7月.
  11. 中嶋 隆人(理研), 大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発, 「実在系の分子理論」成果報告会, 東京大学, 東京, 2010年3月6~8日.
  12. 常田 貴夫(理研), DFTの最新の動向と展望, 「実在系の分子理論」研究交流会, 金沢文化ホール, 金沢, 2009年9月4~5日.
  13. 常田 貴夫(理研), DFT計算における長距離交換補正の必然性, 「実在系の分子理論」成果報告会, 東京大学, 東京, 2010年3月6~8日.
  14. 柳井 毅(分子研), 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, 分子科学若手の会夏の学校, 広島県廿日市市 県立もみのき森林公園, 2009年8月17~21日.
  15. 柳井 毅(分子研), 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21~22日.
  16. 倉重 佑輝(分子研), 多核金属系や  $\pi$  共役系など擬縮重電子系に対する分子理論の展開, 特定領域「実在系の分子理論」研究交流会, 金沢文化ホール, 金沢, 2009年9月4~5日.
  17. 中嶋 隆人, "大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発", 特定領域「実在系の分子理論」最終業績報告会, 東京, 2010年3月.
  18. 常田 貴夫(理研), 量子化学の課題と展望 - DFTの観点から, シンポジウム「電子状態理論の新機軸」, 岡崎カンファレンスセンター, 岡崎, 2010年8月9日.
  19. 中嶋隆人, "次世代分子理論の開発と展開", 第十回PCクラスタシンポジウム, 東京, 2010年12月9~10日.
  20. 中嶋隆人, "大規模アプリの開発環境はこう在りたい!", 第十回PCクラスタシンポジウム, 東京, 2010年12月9~10日.

② 口頭発表 (国内会議 19 件、国際会議 4 件)

(国際)

1. 柳井 毅(分子研), Canonical Transformation for An Efficient Multireference Electronic Structure Method, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.
2. 塩崎 亨(東大), Explicitly correlated second-order Møller-Plesset perturbation methods for extended systems, The 4th Asian-Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, Port Dickson, Malaysia, 2009年12月21~23日.
3. 水上 渉(分子研), "Ab Initio DMRG Study of Quantum Spin Systems in Molecules: Multireference Electronic Structures of Polycarbenes", the Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, Port Dickson, Malaysia, 2009年12月21~23日.
4. 倉重 佑輝(分子研), A multireference correlation theory utilizing the density matrix renormalization group algorithm, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin

Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010 年 12 月 15~20.

(国内)

1. 徳良 誠健(東大), 長距離補正時間依存密度汎関数法による五員環分子の励起スペクトル計算, 日本化学会年会, 船橋, 2006 年 3 月 27 日~30 日.
2. 川本 圭一(東大), 平面波補助基底法による大規模相対論的分子理論, 日本化学会年会, 船橋, 2006 年 3 月 27 日~30 日.
3. 中嶋 隆人(東大), Dual-level 密度汎関数法の開発, 分子構造討論会, 静岡, 2006 年 9 月 20 日~23 日.
4. 阿部 穰里(東大), 4成分相対論に基づいた CASPT2 法の開発, 分子構造討論会, 静岡, 2006 年 9 月 20 日~23 日.
5. 中嶋 隆人(東大), 大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発, 文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「実在系の分子理論」第 3 回公開シンポジウム, 岡崎, 2007 年 5 月.
6. 重田 育照(筑波大学), キュムラント表示による量子分布関数, 第 1 回分子科学会, 仙台, 2007 年 9 月 17 日~20 日.
7. 八木 清(東大), 振動 SCF を参照とした擬縮退摂動論の開発 - Fermi 共鳴への応用, 第 1 回分子科学会, 仙台, 2007 年 9 月 17 日~20 日.
8. 倉重 佑輝(東大), 大規模分子系に対するガウス-有限要素クーロン積分法の開発, 第 1 回分子科学会, 仙台, 2007 年 9 月 17 日~20 日.
9. 佐藤 健(東大), 長距離補正密度汎関数法に基づく分子間相互作用の高精度計算法の開発と応用, 第 1 回分子科学会, 仙台, 2007 年 9 月 17 日~20 日.
10. 宮地 秀明(東大), キュムラント展開法による半古典動力学理論の構築とその応用, 第 10 回理論化学討論会, 名古屋, 2007 年 5 月 14 日~16 日.
11. 中嶋 隆人(理研), ONIOM 法を用いた固体 NMR に対する理論的アプローチ, 第 3 回分子科学討論会 2009, 名古屋大, 2009 年 9 月 21 日~24 日.
12. 中田 彩子(理研), 領域的自己相互作用補正法の改良とその応用, 第 12 回理論化学討論会, 東大, 2009 年 5 月 28~30 日.
13. 宋 鍾元(東大), 短距離と長距離を補正した密度汎関数法の Becke97 汎関数への適用, (LCgau-B97), 第 3 回分子科学討論会 2009, 名古屋大, 2009 年 9 月 21 日~24 日.
14. 中塚 温(東大), 相対論的量子モンテカルロ法に対するカスプ補正法, 第 3 回分子科学討論会 2009, 名古屋大, 2009 年 9 月 21 日~24 日.
15. 倉重 佑輝(分子研), 金属含有化合物の高精度計算に向けた DMRG-SCF 法の開発, 第 3 回分子科学討論会 2009, 名古屋大, 2009 年 9 月 21 日~24 日.
16. 水上 渉(分子研), 多参照摂動法を用いたジフェニルポリエンの電子状態計算と Franck-Condon 因子による蛍光スペクトル解析, 第 12 回理論化学討論会, 東大, 2009 年 5 月 28~30 日.
17. 中嶋 隆人, 大規模分子系の磁氣的性質の解明に向けた分子理論の開発, 分子科学討論会, 大阪, 2010 年 9 月.
18. 常田 貴夫(理研), 軌道エネルギーの再現性に関する論究, 第 13 回理論化学討論会, 北大, 2010 年 5 月 13~15 日.
19. 倉重 佑輝(分子研), テンソル積分法を用いた局所電子相関理論の開発, 第 4 回分子科学討論会, 大阪, 2010 年 9 月 14 日-17 日.

③ ポスター発表 (国内会議 19 件、国際会議 34 件)

(国際)

1. 阿部 穰里(東大), Implementation of four-component relativistic CASPT2 method, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005 年 12 月 15 日~20 日.
2. 松井 亨(東大), Theoretical study of the change of internal hydrogen bond between nucleic acid bases by metal binding, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005 年 12 月 15 日~20 日.

3. 倉重 佑輝(東大), Efficient calculation of the coulomb integral adaptive density partitioning technique in the auxiliary plane wave method, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005年12月15日~20日.
4. 佐藤 健(東大), A density functional study on  $\pi$ -aromatic interaction: Benzene dimer, 環太平洋国際化学会議, ハワイ, 2005年12月15日~20日.
5. 古濱 彩子(東大), Reactions associated with ionization in water clusters: A direct ab initio dynamics study, Sanibel Symposium, Georgia USA, 2006年2月25日~3月3日.
6. 佐藤 健(東大), Density functional investigation on intermolecular interactions, 国際量子化学会議(サテライト), 東京, 2006年5月17日~19日.
7. 倉重 佑輝(東大), Development of the auxiliary finite-elements method: Fast evaluation of the Coulomb integrals, 国際量子化学会議(サテライト), 東京, 2006年5月17日~19日.
8. 八木 清(東大), Efficient generation of ab initio potential energy surfaces for vibrational state calculations, 国際量子化学会議, 京都, 2006年5月21日~26日.
9. 徳良 誠健(東大), Anharmonic vibrational frequencies of the electronic excited states studied by TDDFT methods, 国際量子化学会議, 京都, 2006年5月21日~26日.
10. 重田 育照(筑波大学), Distribution Function in Quantal Cumulant Dynamics, DFT2007: Application of Density function theory, Amsterdam, オランダ, 2007年8月26日~30日.
11. 重田 育照(筑波大学), Distribution Function in Quantal Cumulant Dynamics, Sanibel Symposium, Georgia USA, 2008年2月21日~26日.
12. 八木 清(東大), Efficient Configuration Selection Scheme for Vibrational Second-order Perturbation Theory, Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007年9月22日~26日.
13. 松井 亨(東大), An ab initio post Hartree-Fock and density functional study of (kari), Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007年9月22日~26日.
14. 宮地 秀明(東大), Quantal Cumulant Dynamcis toward Simulation of Multi-dimensional Systems, Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007年9月22日~26日.
15. 宋 鍾元(東大), An Improved long-range corrected hybrid exchange-correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP), Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007年9月22日~26日.
16. Mark Watson, Linear scaling multipole accelerated Gaussian and finite-element Coulomb method, Third Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 北京, 2007年9月22日~26日.
17. 松井 亨(東大), Metal-assisted proton transfer reaction in GC pair, 5th International Symposium on Nucleic Acid Chemistry, 東京, 2007年11月20日~22日.
18. 常田 貴夫(東大), Development of A New Multiconfigurational Density Functional Theory, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.
19. Mark Watson(東大), A Linear-Scaling Spectral-Element Method for Computing Electrostatic Potentials, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.
20. 宮地 秀明(東大), Density Functional Theory Study on the Stacking and Excitation of Metal Containing Artificial DNA, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.
21. 塩崎 亨(東大), Full Explicitly-Correlated Coupled-Cluster Methods, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.
22. 塩崎 亨(東大), Explicitly-correlated combined coupled-cluster and perturbation methods, The 49th Sanibel Symposium, St. Simons island, Georgia, USA, 2009年2月26日~3月3日.
23. 倉重 佑輝(分子研), New implementation and parallelization of DMRG towards the large-scale multireference electronic-structure calculations, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日~19日.

24. 水上 渉(分子研), Alternative Algorithm of the Local Electron Correlation Method with the Region-Dividing Approach, WATOC 2008, Sydney, Australia, 2008年9月14日～19日.
25. 中嶋 隆人(理研), Relativistic Quantum Monte Carlo Method Using Zeroth-Order Regular Approximation Hamiltonian, The International Symposium on "Molecular Theory for Real systems", FICC, Kyoto Univ., 2010年1月7～9日.
26. 常田 貴夫(理研), Long-range exchange interactions of metal electrons, The International Symposium on "Molecular Theory for Real systems", FICC, Kyoto Univ., 2010年1月7～9日.
27. 中田 彩子(理研), Core-excited-state calculations with modified regional self-interaction corrected TDDFT, The XIIIth International Congress of Quantum Chemistry (13th ICQC), Helsinki, Finland, 2009年6月21～24日.
28. 中田 彩子(理研), Core-excited-state calculations with modified regional self-interaction corrected TDDFT based on pseudo-spectral method, The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson, Malaysia, 2009年12月21～23日.
29. ダオリン ペン(理研), An arbitrary order Douglas-Kroll method with polynomial cost, The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, 東大, 2009年3月4～6日.
30. 宋 鍾元(東大), The importance of short-range DFT exchange inclusion in a long-range corrected density functional theory, The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, 東大, 2009年3月4～6日.
31. 宋 鍾元(東大), Systematic optimization of long-range corrected hybrid exchange-correlation functionals including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-B97), The XIIIth International Congress of Quantum Chemistry (13th ICQC), Helsinki, Finland, 2009年6月21～24日.
32. 宋 鍾元(東大), Systematic Optimization of Long-Range Corrected Hybrid Exchange-Correlation Functionals Including a Short-Range Gaussian Attenuation (LCgau-B97), The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson, Malaysia, 2009年12月21～23日.
33. 中塚 温(東大), Relativistic Quantum Monte Carlo Method with Zeroth-Order Regular Approximation, The XIIIth International Congress of Quantum Chemistry (13th ICQC), Helsinki, Finland, 2009年6月21～24日.
34. 塩崎 亨(東大), Hierarchies of explicitly correlated coupled-cluster methods, The XIIIth International Congress of Quantum Chemistry, Helsinki, Finland, 2009年6月21～24日.

(国内)

1. 宋 鍾元(東大), LC-GGA パラメータの最適化, 分子構造討論会, 静岡, 2006年9月20日～23日.
2. 佐藤 健(東大), 長距離補正密度汎関数法に基づく水素結合・van der Waals 結合の理論的研究, 分子構造討論会, 静岡, 2006年9月20日～23日.
3. 倉重 佑輝(東大), 大規模分子系クーロン積分の高速化に向けた有限要素補助規定法の開発, 分子構造討論会, 静岡, 2006年9月20日～23日.
4. 徳良 誠健(東大), 時間依存密度汎関数法による電子励起状態構造の非調和性を考慮した振動計算, 分子構造討論会, 静岡, 2006年9月20日～23日.
5. 宮地 秀明(東大), キュムラント展開法による半古典動力学理論の構築と多自由度系への応用, 第1回分子科学討論会, 仙台, 2007年9月17日～20日.
6. 徳良 誠健(東大), 時間依存密度汎関数法の高速計算アルゴリズムの開発, 第1回分子科学討論会, 仙台, 2007年9月17日～20日.
7. 倉重 佑輝(東大), 大規模分子系の電子状態計算に向けたスケーラブルなクーロン行列計算法の開発, 第10回理論化学討論会, 名古屋, 2007年5月14日～16日.
8. 松井 亨(東大), プロトン移動による核酸塩基対の電気伝導度の変化, 第10回理論化学討論会, 名古屋, 2007年5月14日～16日.

9. 倉重 佑輝(東大), ナノサイズ分子モデリングに向けたスケーラブルな量子化学計算法の開発, 次世代コンピューティング・シンポジウム, 東京, 2007年10月3日~4日.
10. 宋 鍾元(東大), 短距離と長距離を補正した密度汎関数法(LCgau-DFT)の開発, 次世代コンピューティング・シンポジウム, 東京, 2007年10月3日~4日.
11. 松井 亨(東大), 時間依存密度汎関数(TDDFT)法による人工 DNA の物性研究, 次世代コンピューティング・シンポジウム, 東京, 2007年10月3日~4日.
12. 中田 彩子(東大), 領域的自己相互作用補正法の改良と検証, 第11回理論化学討論会, 横浜, 2008年5月22日.
13. 倉重 佑輝(分子研), 大規模な多配置問題に対する ab initio DMRG 法の開発, 第11回理論化学討論会, 横浜, 2008年5月22日.
14. 八木 清(東大), 非調和性を考慮した瞬間振動状態解析法の開発, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日~27日.
15. 中田 彩子(東大), 領域的自己相互作用補正法の改良と内殻励起状態計算への応用, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日~27日.
16. 倉重 佑輝(分子研), 金属含有化合物の高精度計算に向けた DMRG 法の開発, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日~27日.
17. 水上 渉(分子研), 局所ハミルトニアン法の開発:局所 MP2 法の新しい実装, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24日~27日.
18. 倉重 佑輝(分子研), 密度行列繰込み群を用いた大規模多配置理論の開発, スーパーコンピューターワークショップ 2008, 岡崎, 2009年1月.
19. 水上 渉(分子研), 密度行列繰込み群によるポリカルベンが多参照電子状態とそのスピン配列, 第3回分子科学討論会 2009, 名古屋大, 2009年9月21日~24日.

(4)知財出願

- ①国内出願 (0件)
- ②海外出願 (0件)
- ③その他の知的財産権  
特になし.

(5)受賞・報道等

① 受賞

- 平尾 公彦(理研), ICCMSE Award, 2010年  
 平尾 公彦(東大), 向井賞, 東京応化科学技術振興財団 2008年  
 平尾 公彦(東大), Fukui Medal, Asia Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists 2007年  
 塩崎 亨(東大), ACS Young Scientist Award  
 中嶋 隆人(東大), 文部科学大臣表彰若手科学者賞. 2008年.  
 常田 貴夫(東大), 分子科学会奨励賞, 2008年.  
 柳井 毅(分子研), The Wiley-International Journal of Quantum Chemistry Young Investigator Awards (The 49th Sanibel Symposium, 2009).  
 重田 育照(筑波大), PCCP 賞, 受賞題名:「Quantal Cumulant Dynamics: Novel Quantum Theory」, Royal Society of Chemistry, 2007年.  
 倉重 佑輝(東大), 次世代スーパーコンピューティング・シンポジウム審査員特別賞, 2007年.  
 倉重 佑輝(東大), 分子科学会優秀講演賞, 2008年.  
 宋 鍾元(東大), Best Poster Award in APCTCC IV (The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry), 2009.  
 塩崎 亨(東大), ACS Graduate Student Award in Computational Chemistry American Chemical Society, Division of Physical Chemistry, 2009年.  
 塩崎 亨(東大), WATOC2008 ポスター賞, 2009年.

塩崎 亨(東大), 分子科学会 優秀講演賞, 2009 年.

水上 渉(分子研)、第 3 回分子科学討論会 優秀ポスター賞 (The Best Poster Award at the Annual Symposium of the Japan Society for Molecular Science).

Robert S. Mulliken Lecture Award (Georgia, USA) 2006

② マスコミ(新聞・TV等)報道  
特になし

③ その他

LC 法関連の論文は, 科学界全体での高被引用論文1%に入る幅広い新研究領域を形成し, 「文部科学省サイエンスマップ 2008」(添付資料)に取り上げられた.

LC法は, 世界で最も利用されている汎用量子化学計算プログラム *Gaussian09*に搭載された(添付資料).

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- 開発したプログラム「NTChem」について, 研究室HPにて公開予定(公開URLは未定).

② 社会還元的な展開活動

- 本研究成果を研究室HP(URL; <http://www.riken.jp/qcl/>)で公開し, 一般に情報提供している.

## § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2006 年 5 月 17-19 日	The International Conference of Quantum Chemistry (ICQC), Satellite Meeting: Chemical Accuracy and Beyond – Electron Correlation, DFT, and Breakdown of Born-Oppenheimer Scheme	東京大学・ 武田先端 知ビル	143	本会議は, 理論化学と計算化学の最近の進展に関する国際会議である. 理論化学と計算化学における最近の発展と進歩を概観し, 研究の方向性を示唆することを目的とした. トピックスとしては, 電子相関理論, 線形スケールリング理論, 相対論的分子理論, 密度汎関数法, 非断熱ダイナミクス, 非ボルンオープンハイマーダイナミクス, チャレンジングな化学的現象へのアプリケーション, を含む多岐の研究領域にわたっており, 理論化学と計算化学の最新トピックスを満遍なく取り扱った.
2009 年 3 月 3-5 日	The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems	東京大学・ 武田先端 知ビル	136	本会議は, 理論化学と計算化学の最近の進展に関する国際会議である. 本会議は, 理論化学と計算化学における最近の顕著な発展と進歩を概観し, 研究の方向性を示唆することを目的とした. 理論化学と他分野のインタープレイの可能性も視野にいれ, 次世代の理論化学の方向性を打ち出した. トピックスとしては, 1. 化学的精度の定量性を備えた電子相関理論, 2. ナノバイオ系の分子計算を実現するための大規模分子理論, 3. ナノバイオ系の機能解明, 機能制御, 分子設計への応用, を含む多岐の研究領域にわたっており, 理論化学と計算化学の最新トピックスを満遍



				なく取り扱った。
--	--	--	--	----------

## §7 結び

本プロジェクトでは、以下の目標のもと、研究を行ってきた。

- A 数百～千原子系を定量的 (kcal/molの精度) に扱える*ab initio*分子理論の開発
- B 数千～1万原子系の基底状態、励起状態を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発
- C 量子化学計算に基づく大規模系の動力的シミュレーション手法の開発
- D ナノバイオ系を対象とする分子計算プログラムパッケージ*UTChem*の開発
- E 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明と機能制御、分子設計

その結果、これら全てについて当初目標を達成し、さらにそれを超える成果を挙げることができた。Aについては、現時点でも数百原子系計算を可能にする新しい*ab initio* 摂動法と解析法および固体 NMR の高精度計算のための理論を開発した。Bについては、DFT の軌道エネルギー理論としての新展開を提案し、現時点でも数千原子以上を含む系の DFT 計算を可能にする線形スケーリング化法、長距離補正(LC)DFT の熱化学物性や内殻電子物性の再現性を大幅に向上させる補正法、そしてスピン禁制遷移計算が可能な時間依存 DFTを開発した。Cについては、高精度振動分光計算のための非調和振動計算法とその高速計算法、生体分子の高精度振動計算法、分子動力学計算と組み合わせた振動解析法、これらを統合する非調和振動計算プログラム *SINDO* のほか、新しい核の量子ダイナミクス理論も開発した。Dについては、*UTChem*を構築し、最終的に一般公開するに至った。この課題については、その後、次世代スーパーコンピュータでの使用に向けた新たな課題「F. 次世代分子理論プログラム *NTChem* の開発」へと展開された。Eについては、これまで DFT が全く再現できなかったファンデルワールス系、光化学反応系、DNA といったナノバイオ系の LC-DFT 計算を行い、これまで仮説すらなかった機構を理論的に提案することができた。今後は、これらの研究成果にもとづいてより具体的な反応機構の解明や材料設計に役立てるとともに、開発した理論をさらに改善・拡張して次世代分子理論の開発に引き続き取り組んでいくつもりである。



理研・平尾グループのメンバー(前列平尾, 後列左より中塚, Peng, Song, Singh, 中田).



主催した国際シンポジウム(2009年3月)の様子.

また, 研究目標のより完全な達成のために平成 20 年度より加わった柳井グループ(分子科学研究所)では, 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」を効率よく大規模に扱うためのチャレンジングな手法が開発された. 対象とする電子状態は, 分子サイズに対して指数関数的に複雑化する理論的取り扱いの難しさ(exponential wall などとも呼ばれる)を孕んでおり, 従来法ではこの問題を解くのは容易ではなかった. 本研究で開発された「非経験的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可能とするものであり, 大きなブレークスルーである. 本方法により, 数百原子系の *ab initio* 多配置電子状態計算およびそれにもとづく励起状態計算が初めて視野に入った. 今後は, 興味ある物質に応用し, 化学の世界の新しい電子状態を探索する一方で, エネルギー微分法などの付加機能に関する手法開発を進めていく.



分子研・柳井グループのメンバー(秘書, 柳井, 倉重, 水上)

研究代表者は本プロジェクトの途中で東京大学を定年退職(平成21年3月)し、理化学研究所に移った。理化学研究所では、次世代スーパーコンピュータ・プロジェクトを担当し、責任者としてプロジェクトを推進してきた。次世代スーパーコンピュータ・プロジェクトは日本全体の計算科学、計算機科学の振興にとってはきわめて重要であり、リーダーの役割を引き受けざるを得なかった。また、平成22年7月1日には計算科学研究機構を神戸で新たに設立、機構長に任ぜられた。このため、ここ2年間は本プロジェクトに専念することはできなかった。残念である。しかし、常田貴夫、中嶋隆人副リーダーが私を補佐し、余りある活躍をしてくれた。おかげで本プロジェクトの方も、当初の計画を上回る成果を挙げることができた。

本プロジェクトの研究費を投じて得られた研究資材(開発用計算機)が無くしては、今回のような挑戦的なソフトウェア開発を行うことはできなかったであろうことを付記し、本事業のサポートに深く感謝の意を表したい。