平成 19 年度
実績報告

「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」
平成 19 年度採択研究代表者

中辻　博

特定非営利活動法人　量子化学研究協会　理事長・研究所長

超精密予測と巨大分子設計を実現する
革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築

1. 研究実施の概要

化学・生物学・物性物理学など物質科学の世界は、シュレーディンガー方程式によって代表される量子的科学原理によって支配されているので、これらの方程式を正確に解くことができれば、物質科学の世界の現象を正しく予言し、解明することができる。量子力学の完成以来 80 年に亘って、このことは科学者の夢であったが、実現しなかった。しかし、近年我々は、これらの基礎方程式を解析的に正確に解く一般的な理論を発見した。本研究においては、この理論を多様な原子・分子系に系統的に応用するための研究を展開し、物質科学の基礎的現象の解明に応用する。

さらに本課題では、我々が作り上げた信頼度の高い基底・励起状態理論である SAC/SAC-CI 法の更なる高効率化と高精度化をはかるとともに、生物現象において鍵となる活性中心の光・電子過程の研究をより高信頼度で研究できる方法を確立する。さらに、すでに進めてきた SAC/SAC-CI 法の応用分野の巨大化を推し進め、結晶・高分子・蛋白質・DNA などの巨大分子系に拡張し、その光・電子過程の研究に応用する。これによって、現代物質科学の興味ある光・電子過程を、小分子から巨大分子系までシームレスに精度良く同じ方法論で研究することが可能になり、その意義は大きい。

本研究課題では、上記の基本構想の下に、次の三つの研究項目を展開する。

1. 正確な予言学としての量子化学の確立
2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
3. 巨大分子系の量子化学

また、研究グループは、中辻グループ、波田グループ、江原グループからなり、相互の共同研究も含め、以下にこの順で記述する。

2. 研究実施内容

（文中にある参照番号は４．(1)に対応する）

A. 中辻グループ

1. 正確な予言学としての量子化学の確立

シュレーディンガー方程式, $H\psi = E\psi$ の解析的な解法を一般の原子・分子系に対して建設することは、理論化学を真に予言的な学問とし、さらに自然現象の理論的仮想実現（Virtual reality）を可能とするシミュレーション技法を確立するためにも、重要である。我々が開発してきた free ICI (Iterative Complement Interaction)法は、シュレーディンガー方程式の解析的な解法として極めて精度が高く、収束も速いことから、その一般的・実用的な解法の確立は、極めて重要である。また、本理論は系のハミルトニアンが明確に定義できるあらゆる系に対し可能であり、極めて応用性が広い。本年度は、本理論の精密かつ多様な系への応用を目指して、その基礎固めとなる研究を中心に行った。

表１. Excitation energies of helium atom of 1s*N*s states for singlet, compared with experiments.

N	Free ICI (a.u.)	Exptl. (a.u.)	[Theory]-[Exptl.]
2	0.757 625 970 149	0.757 615 762 6	**0.0000** 102 075
3	0.842 315 475 381	0.842 306 138 8	**0.00000** 933 66
4	0.869 996 740 248	0.869 988 158 2	**0.00000** 858 21
5	0.882 404 831 556	0.882 396 351 2	**0.00000** 848 03
6	0.889 017 646 545	0.889 009 221 2	**0.00000** 842 53
7	0.892 954 413 278	0.892 946 017 0	**0.00000** 839 63
8	0.895 486 211 526	0.895 477 830 3	**0.00000** 838 12
9	0.897 210 038 953	0.897 201 55	**0.00000** 848 69
10	0.898 436 428 854	0.898 428 07	**0.00000** 835 69
11	0.899 339 879 169	0.899 331 46	**0.00000** 842 26
12	0.900 024 574 124	0.900 016 00	**0.00000** 857 38
13	0.900 555 835 611	0.900 547 72	**0.00000** 811 09
14	0.900 976 305 419	0.900 968 23	**0.00000** 807 66
15	0.901 314 778 506	0.901 306 67	**0.00000** 810 51

まづ最初に、電子だけでなく、原子核の運動をも量子化した研究 (non Born-Oppenheimer 計算)を展開し、基底状態に留まらず多数の高レベル励起状態の計算を行った[1,2,3]。この計算は、非相対論の極限にあたり、実験との比較においても興味深い。表1に示したように He 原子の励起状態の励起エネルギーに対する我々の計算結果と実験値は、小数点以下4－5桁までも非常に良く一致しており、しかもその差は、理論や数値計算による誤差ではなく、用いたハミルトニアンに含まれていない物理的効果、即ち、相対論及び量子電磁力学(QED)の効果、更には実験誤差をすら反映していて、理論の精度は遥かに高い。この例は我々の理論によって非常に正確な予言が出来ることを示している。我々はすでに相対論的 Dirac-Coulomb 方程式の解法として Free ICI 法の基礎理論の構築も完了しており、来年度にはその応用や QED 効果を導入することも考えている。次に、我々の理論を一般に解法が困難とされる超強磁場下(中性子星レベル)の原子に応用し、水素原子では 100 桁を超える精度で安定に解を求めた。これらの研究により、本理論は化学に留まらず原子物理学や天体物理学など、広い応用分野を持つことが示された。

次により一般的な原子・分子系への応用を目指す研究として、正確な解析的波動関数を、構成関数の解析的な積分をすることなく計算する事を可能にする Local Schrödinger Equation (LSE) 法の開発に成功した。また、その基礎についても、理論的検証を行った[4]。これによって、シュレーディンガー方程式を一般の原子・分子に対して解く上での原理的な困難はすべて解消したことになり、その高い並列特性などを生かしたアルゴリズム開発を現在進行中である。Free ICI LSE 法

を用いて、水素分子と LiH の potential 曲線を計算した。水素分子の結果は解析的に求めた Sims-Hagstrom の結果(JCP, 124, 094101 (2006)) と完全に一致し、LiH については、我々の結果は Schrödinger accuracy の結果であり、Li-Paldus(JCP, 118, 2470 (2003))の論文に見られる Full CI の結果や MR-CC など "state-of-the-art quantum chemistry" の結果を遥かに凌駕している。来年度はアルゴリズムとプログラム開発を強化し、原子・分子の多電子系への応用計算を行っていく予定である。

2. SAC/SAC-CI 科学の拡大

SAC-CI 法はすでに多様な電子状態を含む多様な化学を研究できる手段としてきわめて高い評価を得ているが、本研究課題においては、その特徴をさらに高める研究を展開する。

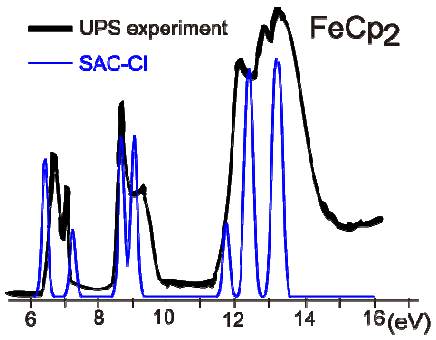

図１：フェロセンのイオン化スペクトル

SAC/SAC-CI 法とその計算プログラムの更なる高効率化と高精度化については、ダイレクトアルゴリズムを SAC-CI SD 法と SAC-CI general-R 法のいずれに対しても導入する。このうち、SAC-CI SD 法については、そのプログラムが完成した[5]。

このプログラムを使って、幾つかの金属カルボニル化合物及びフェロセン($Fe(C_5H_5)_2$) の価電子光イオン化スペクトルのイオン化ポテンシャルと強度の計算を SAC-CI 法により行った[6]。遷移金属カルボニル化合物のイオン化スペクトルでは、SAC-CI 法により精度良く実験スペクトルを再現した。図1に示したフェロセンの場合も、SAC-CI 法の計算結果は、実験の紫外光電子分光の結果を非常に良く再現し、特にこの分子の場合、最低エネルギーのピークにおいてすら二電子過程が非常に重要であり、イオン化に伴う電子状態の緩和と電子相関のカップリングが非常に重要であることが示され、興味深い。

円二色性(CD)スペクトルの研究に関しては、本年度に CD スペクトルの座標原点依存性の除去を含む SAC-CI プログラムが完成し、これらの成果を用いた研究を開始している[7]。図２の R-methyloxirane などに応用し、実験スペクトルを精度良く再現することを確認した。CD スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造を調べるために非常によく用いられており、例えば、右巻きと左巻きで、正負反対の CD スペクトルが観測されるが、その理論的考察はほとんど行われていない。そこで、まず構成分子の一つであるデオキシグアノシンをターゲットとして計算を行った。吸収スペクトルのピークは主にπ-π*であるが、CD スペクトルのピークはπ-π*に加えて、n-π*も重要であることや、

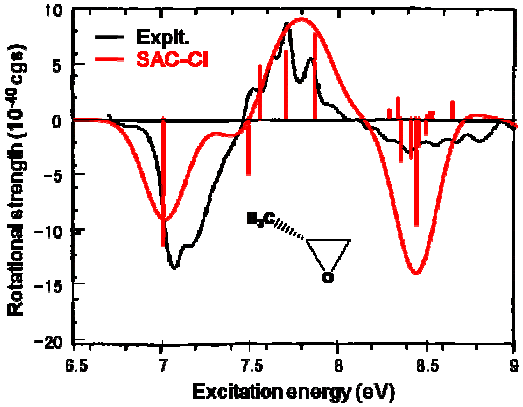

図２：R-methyloxirane の CD スペクトル

核酸と糖の位置関係により CD スペクトルが大きく変化することが分かってきている。

3. 巨大分子系の量子化学

巨大分子系の電子状態理論 Giant SAC/SAC-CI 法については、現段階のプログラムは分子性結晶を対象に計算することができる。しかし、計算効率や扱える結晶単体のサイズや次元など改良すべき点も多い。そこで、計算効率のアップや対象となる分子を多様化するため、アルゴリズムの検討及びプログラムの改良に着手した。

TTF (Tetrathiafulvalene)–CA (p-Chloranil)は光誘起相転移を起こす分子性結晶として有名である。光誘起相転移は、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の巨視的な相転移を促して結晶の性質が全く変わる現象であり、そのメカニズムやダイナミクスはドミノ現象として説明され興味がもたれている。図３は TTF-CA のモデルとして TTF-TCNE（Tetracyanoethylene）の分子結晶を用いて計算した励起状態の吸収強度を表している。Oscillator strength は結晶全体に広がった、全対称な最低励起状態のみ大きな値を持つ。このことは光誘起相転移がドミノ的ではなく協奏的に起こる可能性を示唆していて興味深い。

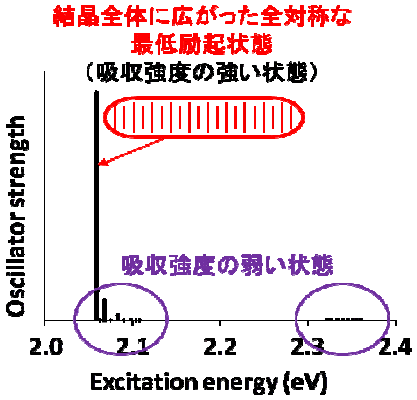

図３：TTF－TCNE の励起状態

B. 波田グループ

最も簡単な光学活性アミノ酸である L-アラニンの CD スペクトルを計算し、ピークの帰属と解析を行った[8]。計算された CD スペクトルは、実験スペクトルの特徴をよく再現している。これまで n-π* と帰属されていた 6 eV 付近のピークについては計算においても同様に n-π*と帰属したが、π-π*と考えられていた 7 eV 付近のピークは計算結果から n-Ryd 励起と帰属し、実験による帰属を修正した。また、7 eV 以上のエネルギー領域も n 軌道からの励起が主となり、10 eV までの吸収帯は不斉分解の原因となる σ 軌道からの励起をほとんど含まないことを明らかにした。

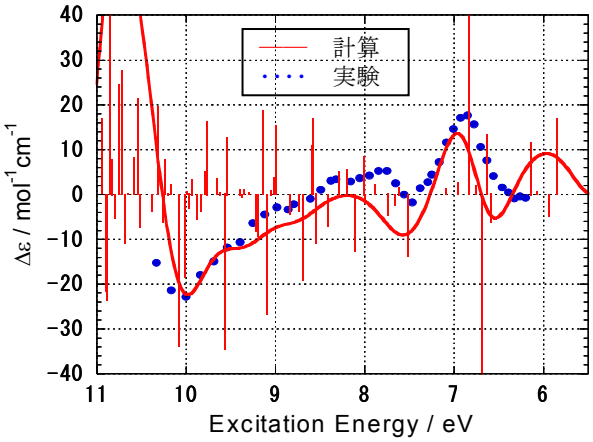

図 4：L－アラニンの CD スペクトル

MCD プログラムの開発に関しては、1 電子、2 電子励起 linked 項まで含めたプログラムを完成させた。引き続き、unliniked 項を含めた計算パートを作成し、H20 年度始めには全体を完成させ、MCD の研究が早急に開始できるように環境を整備する。

C. 江原グループ

1. 有機 EL りん光材料であるイリジウム錯体の励起スペクトルではπ-π*状態と電荷移動励起に分類し帰属した。三重項状態では対称性が低くなり励起が局在化することを明らかにし、発光エネルギーを精密に再現した。バイオセンサーであるアクリジン錯体の光誘起電子移動メカニズムのエネルギー論の定量的な研究を行った。

2. ヒトの赤・緑・青の色覚を司る錐体視物質におけるレチナール分子の光吸収波長制御の機構解明を目的とし、QM/MM と SAC-CI 計算プログラムを開発・結合した。これにより、レチナール蛋白質の構造を決定し、定量的に励起エネルギーを計算することに世界で初めて成功した。また理論的解析により、スペクトル・チューニングの物理的・生物的なメカニズムを解明した。

3. N_2O 分子の内殻励起状態では、振動励起状態からの内殻励起において、強度が小さくなる。振動モードとバレンス・リドベルグ混合の相関を明らかにし、強度変化を説明した。

4. CO/Cu 表面について光電子スペクトルの理論研究を行った。Dipped Adcluster Model を用いて、電子移動によるピークシフトの機構を明らかにした。

3. 研究実施体制

(1)「中辻」グループ

①研究分担グループ長:中辻　博(特定非営利活動法人量子化学研究協会、理事長研究所長)

②研究項目

1) 正確な予言学としての量子化学の確立

・Free ICI VP法による少数電子系のシュレーディンガー方程式の解析解の計算

・Free ICI LSE法よるシュレーディンガー方程式の解析解法の開発

・Dirac-Coulomb方程式の一般的な分子系への解法の確立

2) SAC/SAC-CI科学の拡大

・SAC-CI SD法のダイレクトアルゴリズムの完成

・遷移金属錯体のイオン化スペクトルの計算

・CDスペクトルの計算法の確立と生体分子への応用

3) 巨大分子系の量子化学

・分子性結晶に対するGiant SAC-CI法の改良

・TTF-TCNE系光誘起相転移のメカニズムの解明

(2)「波田」グループ

①研究分担グループ長:波田　雅彦(首都大学東京、教授)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

・MCD 計算プログラムの開発
・円二色性および磁気円二色性の精密な理論的予測

(3)「江原」グループ
①研究分担グループ長:三村　徹郎(京都大学、准教授)
②研究項目
SAC/SAC-CI 科学の拡大
・光機能分子の電子過程の解析と設計
・レチナールのカラー・チューニングと生物光化学
・超励起状態の理論精密分光と反応の理論
・表面スペクトロスコピーと光触媒化学

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

[1] Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji,
"Solving the electron-nuclear Schrödinger equation of helium atom and its iso-electronic ions with the free iterative-complement-interaction method",
J. Chem. Phys. in press.

[2] Hiroyuki Nakashima, Yuh Hijikata, and Hiroshi Nakatsuji,
"Solving the electron and electron- nuclear Schrödinger equations for the excited states of helium atom with the free iterative- complement-interaction method",
J. Chem. Phys. in press.

[3] Yuh Hjikata, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji
"Solving the non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion (H_2^+) and its isotopes (D_2^+, T_2^+, HD^+, HT^+, and DT^+) with the free iterative complement interaction (ICI) method", to be published

[4] Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji
"Local energy properties and energy lower bound of helium atom with the free iterative complement interaction wave function", to be published

[5] Ryoichi Fukuda and Hiroshi Nakatsuji,
"Direct algorithm for the SAC/SAC-CI method: analytical energy gradient and calculations of potential energy surface", to be published

[6] Ryoichi Fukuda and Hiroshi Nakatsuji,
"SAC-CI study on the valence ionization spectra of transition metal compounds: Coupling

between electron correlation and reorganization in metal carbonyls and ferrocene", to be published

[7] Tomoo Miyahara, Ryoichi Fukuda and Hiroshi Nakatsuji

"Circular dichroism and absorption spectroscopy of three-membered rings with SAC-CI (symmetry adapted cluster configuration interaction) method: Ethylene oxide, R-methyloxirane, (2S,3S)- dimethyloxirane, Ethylene sulfide, R-methylthiirane and (2S,3S)-dimethylthiirane", to be published

[8] Y. Honda and M. Hada,

"Quantum-Chemical Calculations of Natural Circular Dichroism"

Computing Letters, in press.