

中辻 博

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究所長(理事長)

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

物質科学の世界は、Schrödinger 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。従って、これらの基礎方程式を正確に解く方法の開発は、正確な予言を可能にするため、極めて重要である。我々は既に Schrödinger 方程式を正確に解く方法を発表してきたが、本研究では、その方法論・アルゴリズムのさらなる開発を行い、一般の原子・分子系の極めて精密な Schrödinger 解を得る方法を開発する。これにより、化学研究に予言的な理論の新風を吹き込み、その飛躍的な発展を計りたい。また、同時に、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 法の計算精度と効率を高めるとともに、その応用分野を巨大系にまで広め、SAC/SAC-CI 科学の拡大を進める。特にこの方法を結晶や蛋白質・DNA などに応用し、その光・電子過程を研究する。これによって、現代物質科学の興味ある現象を、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る。

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実施した。

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

「正確な予言学としての量子化学の確立」では、物質科学の支配的基礎方程式である Schrödinger 方程式や相対論 Dirac-Coulomb 方程式を正確に解く道を開いてきた。この理論を、普通の原子や分子の系に応用することを目指し、Free Complement Local Schrödinger Equation 法 (FC LSE 法)を提案した。また、その効率的な計算アルゴリズムとして、Local Sampling 法、From Atoms to Molecule (FATM) 法、反対称化高速アルゴリズムを導入した。これらの方法は、化学式に代表される化学の局所性と Transferability に習ったものであり、計算可能な原子・分子系を飛躍

的に拡大していく上での重要なステップである。平成 22 年度は、周期表第二・第三周期の原子の精密計算、25 電子もの多電子の遷移金属原子のテスト計算、そして小規模な有機分子系の精密計算など、様々な系に適用し、理論・方法論の有用性を確かめた。今後は、超並列計算に特化したプログラム開発も行い、さらなる適用系の拡大を目指す。

「SAC/SAC-CI 科学の拡大」では、既に開発を完了したダイレクトアルゴリズム SAC-CI SD 法のプログラムを、種々の系に応用した。生体分子の研究に重要な円二色性(CD)スペクトルの理論では、DNAの螺旋構造とCDスペクトルの関連を明らかにし、DNA螺旋構造を理論とCDスペクトルから予測する方法への道筋をつけた。また、視物質であるレチナール蛋白質の研究において、脱プロトン化したレチナールにおいてオプシン・シフトの起源を明らかにした。材料化学への応用として、色素設計に重要な大規模 π 共役系や N_2O 分子の内殻励起状態の精密計算を行い、詳細な帰属を行った。新規燃料電池として注目されているエタノールの金属表面触媒上における酸化反応の電子的メカニズムを明らかにした。磁気円二色性(MCD)スペクトルの研究では、 CH_3I や $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ など重原子を含む MCD 計算における相対論効果の重要性を明らかにした。さらに相対論および磁場効果を考慮した SAC/SAC-CI 型波動関数計算プログラムの開発し、水分子へ応用した。また DK3-CASPT 法による $LiYb$ 分子の精密ポテンシャル曲線の計算を行い、極低温 $LiYb$ 分子の生成機構の検討を行い、今後は相対論的 SAC-CI 法の利用などによるポテンシャルエネルギーの精密化や、分子振動の波動関数決定を行う予定である。

「巨大分子系の量子化学」では、巨大なシステムを効率良く、高精度に計算できる Giant SAC/SAC-CI プログラムの開発や、その並列計算法の開発を行っている。平成 22 年度は非周期系に応用し、ポリペプチドを用いてその有用性を考察した。今後、蛋白質や DNA 等の巨大分子系への応用を目指した開発を行う。また、分割統治(DC)法に基づく SAC/SAC-CI 計算理論の開発の基盤として、基底状態の計算手法である SAC 理論に対して DC 法を拡張し、プログラム開発を行った。

§ 2. 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(量子化学研究協会、理事長)

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 LSE 法の解法の完成
- 主要な原子の計算
- 分子の計算
- 並列化アルゴリズムの開発
- シミュレーション技法の構築

- ・時間依存系 Schrödinger 方程式の解析的解法とその応用
- ・Dirac-Coulomb 方程式の一般的な分子系への応用
- 2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
 - ・DNA、人工 DNA の構造論
 - ・SAC-CI QM/MM 法の開発とその応用
- 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
 - ・Giant SAC-CI の非周期系への拡張

(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 大学院理工学研究科、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
- ・生体内分子のホモキラリティの起源に関する研究

(3)「江原」グループ

①研究分担グループ長:江原 正博(自然科学研究機構 計算科学研究センター、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
- ・超励起状態の理論精密分光と反応の理論
- ・ダイレクトアルゴリズムSAC-CI general-R法と応用
- ・表面スペクトロスコーピー
- ・光触媒化学の理論研究

(4)「長谷川」グループ

①研究分担グループ長:長谷川 淳也(京都大学大学院工学研究科、講師)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- ・レチナル蛋白質のカラー・チューニング機構の解明
- ・生体分子における光化学化学過程の理論的研究

(5)「中井」グループ

①研究分担グループ長:中井 浩巳(早稲田大学理工学術院、教授)

②研究項目

分割統治法と SAC/SAC-CI 法

•DC-SAC/SAC-CI 法の開発

•DC-SAC-CI 法の発光材料への応用

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

「中辻グループ」

「正確な予言学としての量子化学の確立」[A-1-3]

我々は、物質科学の支配的方程式である Schrödinger 方程式や相対論 Dirac-Coulomb 方程式の正確な解を求める理論を提案し、物質の世界を正確な理論と計算により探索していく道を開発してきた。2000 年に発表した正確な波動関数の構造論と 2004 年の Scaled Schrödinger 方程式の導入により、Schrödinger 方程式を正確に解く道を開き、IC (Iterative complement)、FC (Free complement)、更に、PC (Piecewise Complement) 等の完員関数(complement function)法を提案した。また、積分の計算を回避できる Local Schrödinger equation (LSE)法を提案して一般原子・分子系への応用の道を開いた。さらに 1. Local Sampling 法、2. From Atoms to Molecule (FATM)、3. 反対称化高速アルゴリズム等も導入して計算の高速化を計った。1 と 2 は化学の根本原理の一つである局所性と Transferability に習ったものであり、化学が Schrödinger 解のお手本であるという事実から、多電子系や分子の本質に沿ったものであると考えられる。これらの方法の導入は、計算可能な原子・分子系を飛躍的に拡大していく上での重要なステップである。

これまでのアルゴリズムの導入により、様々な小規模の原子・分子系の精密計算を行ってきた。表 1 に周期表第二周期(Li-Ne)原子の計算結果を示す。これらすべての原子に対して、正確なエネルギーと 10^{-3} (a.u.)以上の精度で一致し、ほぼ化学精度を満足する結果を得た。

表 1. 第二周期原子の計算

	電子数	次数	次元	エネルギー (a.u.)		
				FC LSE 法	推定正確値	差
² Li	3	6	1496	-7.478 043	-7.478 060	1.70 x 10 ⁻⁵
¹ Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 36	6.00 x 10 ⁻⁵
² B	5	4	15038	-24.653 872	-24.653 91	3.80 x 10 ⁻⁵
³ C	6	3	2380	-37.845 492	-37.845 0	-4.92 x 10 ⁻⁴
⁴ N	7	3	5640	-54.586 720	-54.589 2	2.48 x 10 ⁻³
³ O	8	3	7623	-75.064 756	-75.067 3	2.54 x 10 ⁻³
² F	9	2	893	-99.726 616	-99.733 8	7.18 x 10 ⁻³
¹ Ne	10	2	1021	-128.935 032	-128.937 6	2.56 x 10 ⁻³

また、表 2 には、遷移金属原子を含む第四周期原子の計算結果を示している。現段階では Order=1 のテスト段階であるため、その精度は 0.1 a.u.程度と推測されるが、遷移金属の 25 電子系 Mn までの多電子系の計算も実行できるようになった一つの突破口と成り得るデータである。これら遷移金属を含む系は、その複雑な電子相関の存在のため、通常の量子化学手法では未だ精密解がほとんど得られていない。また、絶対エネルギーに対しては実験からの予測値も存在していない。そのため、今後は、これら 3d 遷移金属原子のより精密な解を求める計算を継続し、将来遷移金属化合物の精密計算を行う際の土台としていきたい。

分子系の計算では、原子の精密波動関数を用いる FATM 法の利用により、より効率的な計算が可能になった。例えば、図 1 に示されているように、 CH^+ や CH_3^+ の CH 結合同時解離ポテンシャルカーブの計算では、CCSD 法が結合距離の増加と共に破綻するのにに対し、FC LSE 法では解離極限まで滑らかな正しいポテンシャルカーブが計算することができる。

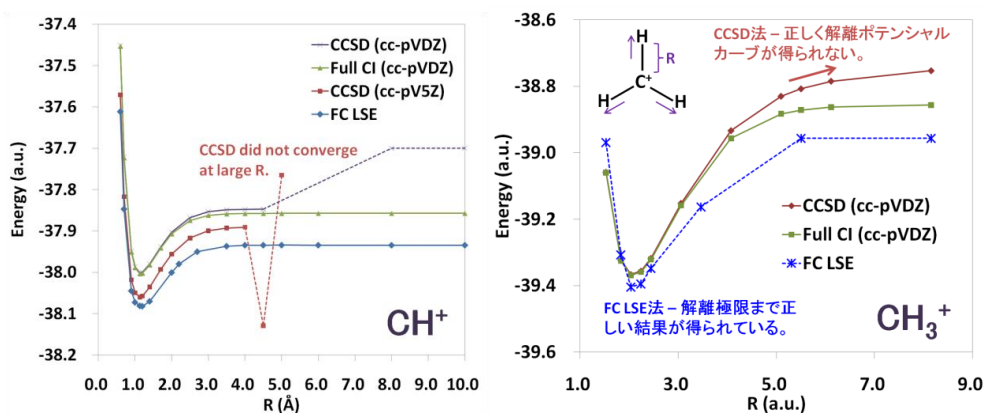


図 1. CH^+ と CH_3^+ の結合解離ポテンシャルカーブ

Sampling 手法を基礎とする LSE 法は、対角化を除くすべてのステップが原理的に並列化に極めて向いていることに加え、FATM 法を用いることなどで Sampling 後の行列対角化次元も大きく減らすことができる。そのため、計算全体に対して非常に高い並列化度の実現が期待でき、次世代スパコンの利用により、記念碑的な分子系の計算や実在の分子系での精密計算が可能になると考えられる。今後、超並列に特化した本格的なプログラム開発も並行して行っていく。

また、重原子を含む系では欠くことのできない相対論効果を定量的に計算するため、相対論 Dirac-Coulomb 方程式の精密解を求める方法を開発した。従来の「相対論的量子化学」では、負エネルギー解や連続状態の問題など Dirac-Coulomb 方程式自体の持つ困難を覆い隠すため、多くの近似手法を導入している。我々は、FC balance、Inverse Hamiltonian 法、H-square quantity の

表 2. 第四周期、遷移金属原子のテスト計算

	電子数	次元	エネルギー (a.u.)
			FC LSE 法
^2K	19	637	-600.027 152
^1Ca	20	666	-677.508 473
^2Sc	21	686	-760.821 575
^3Ti	22	889	-850.117 268
^4V	23	1014	-944.759 620
^7Cr	24	2216	-1044.390 137
^6Mn	25	2582	-1151.825 365

利用により、これらの近似を一切使わない直接解法を開発した。今後は、これらの理論体系を基にプログラムを開発し、一般原子・分子の精密相対論計算に適用していきたい。

「SAC-CI 科学の拡大」

CD/MCD スペクトルの方法と DNA の構造解析 [A-4]

円二色性(CD)スペクトルの研究に関しては、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。

円二色性(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、正負逆の 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。

DNA 中では核酸塩基は、他の核酸塩基とスタッキングや水素結合をしている。実験構造から、左巻き DNA である Z-DNA は強くスタッキングしていることが分かっている。強くスタッキングした Z-DNA の円二色性(CD)スペクトル(黒)では、核酸塩基1個のスペクトルと異なり、300 nm 付近に強い負の符号が現れる。そこで、B-DNA と Z-DNA の構造から図のような2個の核酸塩基を含む構

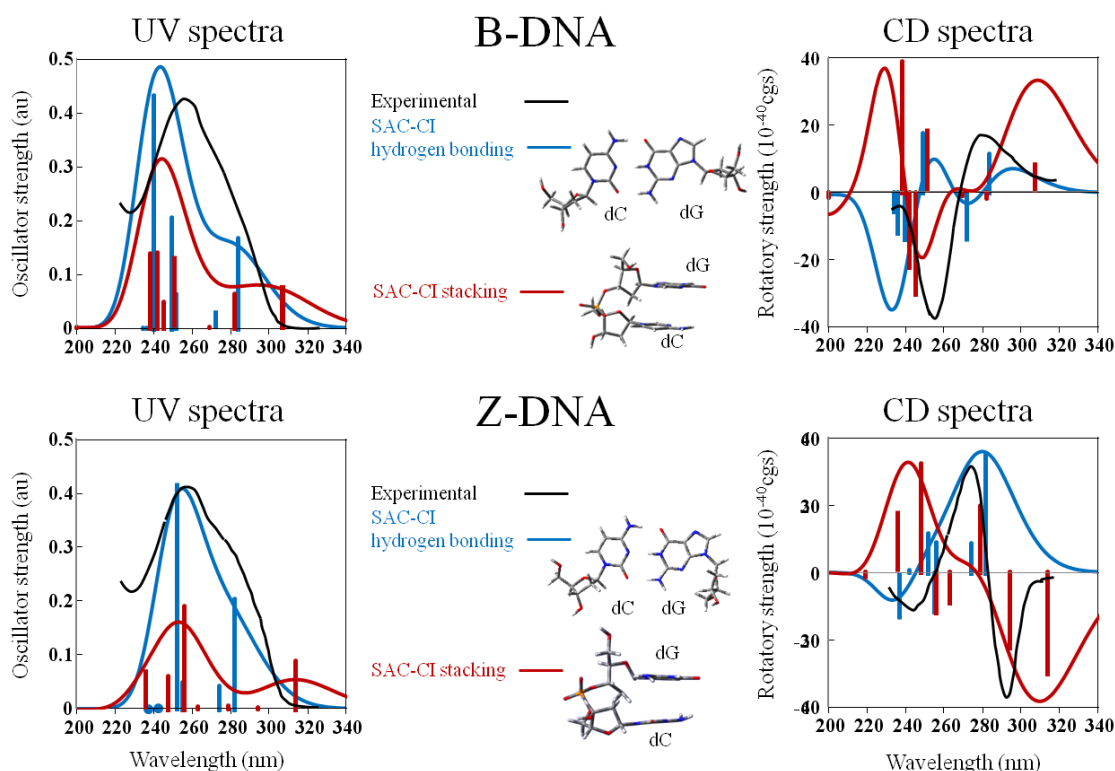


図 2. DNA の UV・CD スペクトル

造を取り出して、スタッキングと水素結合が吸収(UV)及び円二色性(CD)スペクトルに与える影響について考察した。B-DNA と Z-DNA のどちらの場合でも、水素結合の SAC-CI UV スペクトル

(青)は1個の強い吸収が現れるが、スタッキングの SAC-CI UV スペクトル(赤)は2個に分裂している。これは水素結合によって最低励起状態が大きくシフトし、2個に分裂しているピークが1個に集約されるためである。スタッキングの SAC-CI CD スペクトル(赤)は、実験と同様に Z-DNA で負の符号を持ち、B-DNA で正の符号を持つ。このことから 300 nm 付近の CD スペクトルの符号はスタッキング相互作用の強度を示していて、負の符号が Z-DNA の指標になることが理論的に示された。

「巨大分子系の量子化学」

巨大分子系の量子化学では、Giant SAC-CI 法を非周期系へと応用するプログラムの開発を行い、グリシンのポリペプチド(図 3)に応用した。グリシンは最も単純なアミノ酸であり、不斉炭素原子を持たないため、D、L 異性体は存在せず光学不活性である。しかし、複数のグリシンがペプチド結合で繋がり対称が崩れると、光学活性を持つ。そこで、グリシンのポリペプチドの C=O の $n-\pi^*$ の計算を行った。

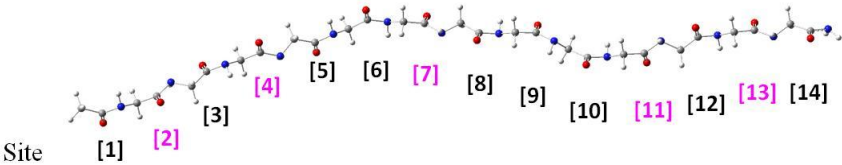


図 3. グリシンのポリペプチドの構造

Giant SAC-CI 法の結果は Gaussian 09 (standard) SAC-CI 法の結果をよく再現した。他方、計算時間は Giant SAC-CI 法の利用により、7 倍加速された。この加速度は、系が大きくなるほど飛躍的に大きくなる。SAC-CI で計算された C=O の $n-\pi^*$ の励起エネルギーは、孤立体では 4.27 eV であるが、ポリペプチド中では 4.11-4.13 eV と 4.17-4.22 eV の 2 種類に分裂した(表 3)。計算したモデルには i 番目の C=O と $i-1$ 番目の C=O との間に 127 と 179 度の 2 種類の二面角があり、127 度のときには 4.11-4.13 eV、179 度のときには 4.17-4.22 eV であり、グリシンのポリペプチド中の励起エネルギーは C=O と隣の C=O との二面角との間に相関関係があることが分かった。また、円二色性(CD)スペクトルの旋光強度の符号も C=O と隣の C=O との二面角と間に相関関係があり、179 度のときには符号は変化しないが、127 度のときには符号が変化していることが分かった。実験の吸

表 3. グリシンの励起エネルギーと二面角の関係

励起状態	Site	励起エネルギー (eV)	2面角
1	[14]	3.8852	179
2	[4]	4.1198	128
3	[13]	4.1265	127
4	[7]	4.1276	127
5	[2]	4.1309	127
6	[11]	4.1334	127
7	[9]	4.1724	179
8	[10]	4.1795	179
9	[6]	4.1827	178
10	[1]	4.1934	
11	[8]	4.2016	179
12	[5]	4.2014	179
13	[3]	4.2183	179
14	[12]	4.2217	179

収(UV)・CD スペクトルと Giant SAC-CI 法の結果を比較することにより、それぞれのピークがどの site の励起状態であるかを同定することができる。このように、Giant SAC-CI 法は蛋白質の UV・CD スペクトルの計算・解析に有力な手段となり得ることが期待できる。

Giant SAC-CI 法は全系を部分系に分割して計算を行うため、ある程度並列化が可能であり、その並列化効率も高いはずである。従って、ペタ級のスパコンへ展開することによるメリットも大きく、将来飛躍的な結果をもたらす手法になるものと期待している。

「波田グループ」

1. CD/MCDスペクトルの解析と相対論効果 [B-1]

円二色性(CD)および磁気円二色性(MCD)は励起スペクトルの情報を補強し、複雑な生体系分子の電子状態を理論的に研究するために重要である。従来のMCD強度の計算は非相対論的表現を使うため、例えば、

重金属錯体や重ハロゲン化合物などのMCDスペクトルを定量的に再現できない。そこで本研究では、(1)ハミルトニアンと波動関数の相対論的取扱、(2)磁場項の相対論的取扱、(3)遷移モーメント演算子の Picture Change (PC)効果、の三つについて検討を行った。相対論レベルとしては、広く利用されているDK2法、相対論効果を無限次まで考慮した無限次DK

表 CH₃Iの励起エネルギー E 、MCD強度(Faraday A項、B項)と振動子強度 f

state		calculation methods		experiments	
		NR	DK2	Gedanken	Johnson
3Q_1	E / cm^{-1}	40252	39470	33350	34900
	A	—	-0.007	-0.0015	-0.0097
	B	—	0.046	0.0018	-0.0001
	f	—	0.000	0.0000	0.0003
3Q_0	E / cm^{-1}	40252	43238	38300	38900
	A	—	—	—	—
	B	—	-0.008	-0.015	-0.0222
	f	—	0.010	0.0057	0.0051
1Q_1	E / cm^{-1}	48226	46236	41700	40900
	A	-0.239	-0.091	-0.044	-0.0377
	B	0.206	0.026	0.014	0.0257
	f	0.011	0.003	0.0017	0.0014

表 4. グリシンの旋光強度と二面角の関係

Site	旋光強度 (10^{-40}cgs)	2面角
[1]	9.3625	
[2]	9.8849	127
[3]	-9.0173	179
[4]	-9.9445	128
[5]	4.4125	179
[6]	13.8463	178
[7]	10.2529	127
[8]	-5.348	179
[9]	-20.3315	179
[10]	-3.0669	179
[11]	-10.4931	127
[12]	8.9832	179
[13]	9.875	127
[14]	7.8811	179

(IODK)法を採用した。これにより、1重項－3重項励起に伴うMCD強度の計算や、重原子の相対論補正を精密に考慮した計算が可能となる。

表にCH₃Iの計算結果を示す。非相対論法(NR)では3重項励起の強度は計算できない。DK2法ではエネルギーやMCD強度(Faraday A項、B項)の計算値は概ね実験値を再現する方向に変化する。

MCDスペクトルの形状は一般に複雑であり、この分子の実験スペクトルにも複数の解釈が存在したが、本計算は全体的傾向としてGedankenらの解釈を支持している。

また、低次相対論および磁場との相互作用を考慮したSAC/SAC-CI型波動関数の計算プログラムがすでに開発済みであり[B-3]、今後はそれらのプログラムを融合させ、高次相対論と電子相関の両方を考慮したMCD計算プログラムの開発と、重原子系への応用を行っていく。

2. LiYb分子のSO分裂を含むポテンシャル曲線 [B-2]

レーザーを用いて1 μ K以下の超低温に冷却された原子集団では、さまざまな量子現象が巨視的レベルで現れる。近年では、原子集団だけでなく、冷却分子集団における量子現象の理解にも注目が集まっており、本研究が対象とするLiYbは異方的長距離相互作用をもつため、原子とは異なる新たな量子現象を示すことが期待されている。しかし、基底状態のLiYb分子は結合エネルギーが極めて小さいため、基底状態のLi原子とYb原子からLiYb分子を生成させることは困難である。レーザー光会合によるLiYbの合成実験が計画されている(京都大学高橋グループ等)。初期情報として、レーザー光源の最適波長や、励起経路を推測するための量子化学計算が必要であり、精密なポテンシャル曲面と振動波動関数の計算が望まれている。

我々はDK3の相対論レベルでSO-CASPT2法を用いてLiYb分子の精密なポテンシャル曲線を描き、各状態の分光学的定数を求めた。解離極限でのYbおよびLi原子の励起エネルギーの実験値を3%以内で再現することが分かり、このポテンシャル曲線の精度が良好であることを確認できた。基底状態のYbLi分子の永久双極子モーメントは励起状態に比べて極めて小さいため前述した長距離相互作用には不利である。一方、遷移モーメントの値から振動励起の遷移確率を推定すると、Li(²P) + Yb(¹S) の反応経路によって光会合が可能であることが示唆される。

今後は相対論的 SAC-CI 法の利用などによるポテンシャルエネルギーの精密化や、分子振動の波動関数決定を行い、超低温 LiYb 分子の生成機構の

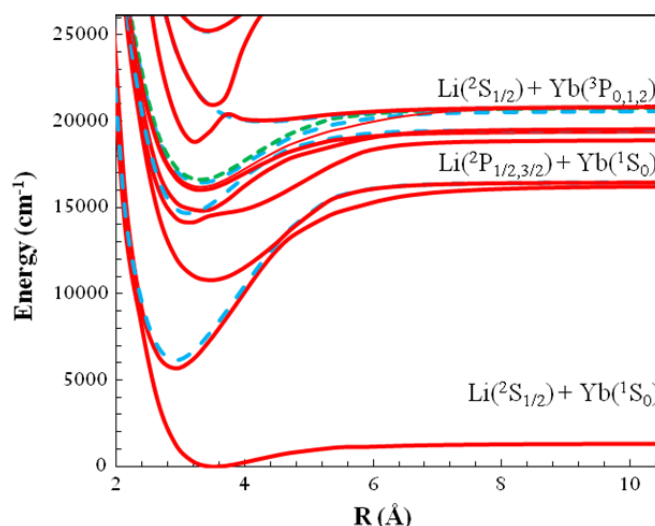


図 LiYbの基底・励起状態のポテンシャル曲線 (赤実線： $\Omega = 1/2$ 、青破線： $\Omega = 3/2$ 、緑破線： $\Omega = 5/2$)

全貌を解析する。

「江原グループ」[C-1-9]

1. 大規模色素分子の励起スペクトル

テトラアザポルフィリン($C_{16}H_{10}N_8$)とその π 電子系を拡張した化合物、フタロシアニン($C_{32}H_{18}N_8$)、ナフタロシアニン($C_{48}H_{26}N_8$)、アントラシアニン($C_{64}H_{34}N_8$)の吸収スペクトルの SAC-CI による精密な理論研究を行った[C-6]。これらの化合物は近赤外領域の色素分子設計で重要である。

2. 理論精密分光

N_2O 分子(N_t-N_c-O)の $N1s$ 内殻励起状態を SAC-CI 法によって研究し、最新の角度分解分光スペクトル(SPring8 において観測)の詳細な帰属を行った[C-8]。また熱的な効果を詳細に検討した。

3. 表面触媒反応

新規な燃料電池として注目されるエタノールを用いた DEFC で重要である金属表面触媒上における酸化反応について研究した。エタノールから CO に酸化されるまでの反応について研究を行い、反応の電子的メカニズムを明らかにした。

「長谷川グループ」

昨年度は、錐体視物質におけるレチナール蛋白質や蛍光蛋白質における光吸収・発光波長制御(カラーチューニング)メカニズムについて、SAC-CI および QM/MM を用いた研究を行い、電子遷移における分子内電荷移動性(CT)が重要であることを示した[D-1]。今年度は、脱プロトン化シッフ塩基(DPSB)が、メタノール溶液中とバクテリオロドプシン(bR)中とで 0.4 eV ものスペクトルシフトを示すこと(オプシン・シフト)に注目し、そのカラーチューニング・メカニズムを研究した。DPSB は脱プロトン化によりCT性を大きく減少させるので、その原因を解明することは非常に重要である。

溶媒分子を含めた計算と bR 蛋白質中での計算により、0.4 eV ものオプシン・シフトを再現でき

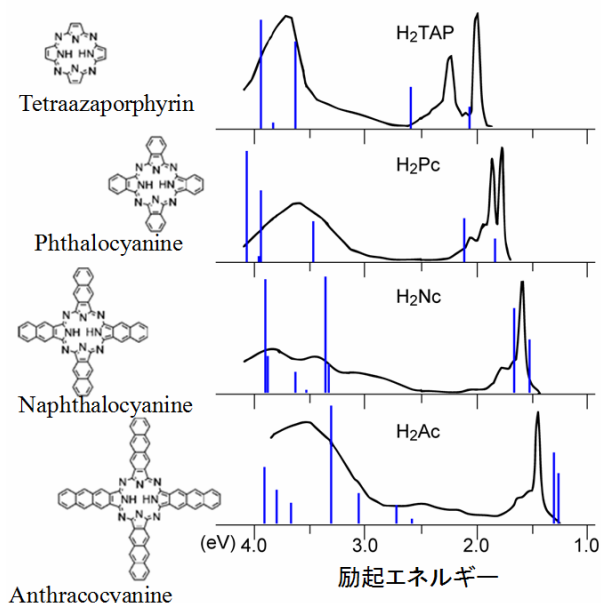


図 フタロシアニン類色素分子の励起スペクトル:
SAC-CI 法による大規模 π 共役系の精密計算

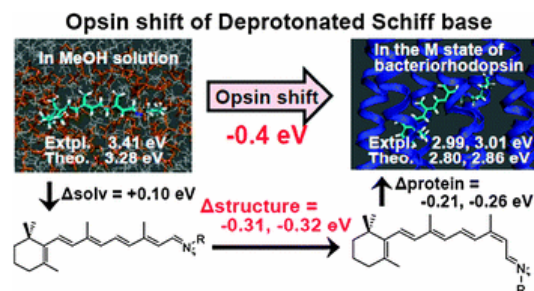


図1. DPSB のオプシン・シフトのカラーチューニング・メカニズム。

た。そこで、図 1 に示すように、溶媒分子を全て除き溶媒分子とのクーロン相互作用の効果、更に構造変化による効果、最後に蛋白質分子とのクーロン相互作用の効果を順に評価したところ、構造変化の効果が約 0.3 eV と主要な寄与をすることが明らかになった。プロトン化シッフ塩基(SB)を含む錐体視物質の場合と異なり、周辺環境とのクーロン相互作用は主要でなく、DPSB の CT 性が小さいことに起因することが明らかになった。この結果は、昨年までの錐体視物質や蛍光蛋白質において明らかになったカラーチューニング・メカニズムを支持する結果である。

また、一般化した SAC 方程式において、高次の励起演算子の寄与を考慮する摂動方程式を提案した[D-2]。小分子の結合解離ポテンシャルカーブについて、テスト計算したところ、厳密解である Full-CI の結果を数 mHartree の誤差で再現することが示された(図2)。

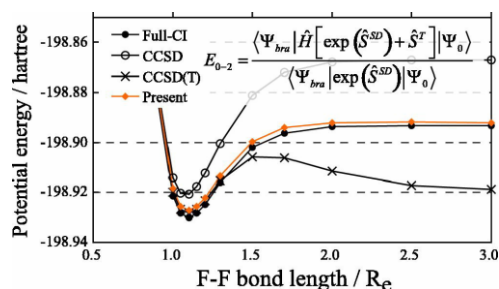


図2. フッ素分子の結合解離ポテンシャル曲線。オレンジが今回の結果。

「中井グループ」

巨大系の高精度量子化学計算へのアプローチとして、分割統治(DC)法に基づく SAC/SAC-CI 計算理論の開発を目指している。今年度はその目標に向けた基盤として、基底状態の計算手法である SAC 理論に対して DC 法を拡張し、プログラム開発を行った。図にフッ化水素 n 量体(FH_n)の SAC 計算に要する計算時間を示す。DC 法を用いることにより、計算コストはほぼ線形にまで減少し、計算コストの大幅な削減に成功した。また、そのときの相関エネルギー誤差は 1.3 kcal/mol 以下であり、高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。

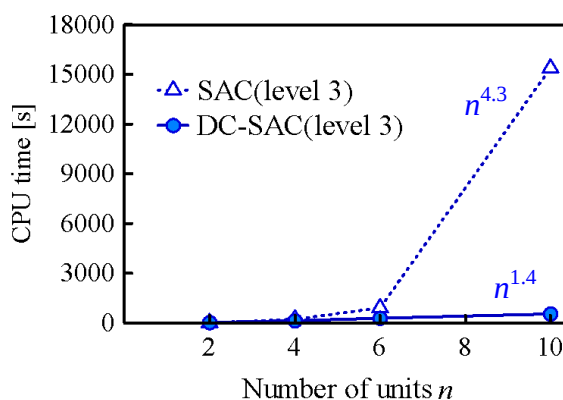


図. フッ化水素 n 量体の計算時間(4-31G).

このほかにも、本年度は DC 法に対するいくつかの拡張を行った。まず、非制限軌道を用いた UHF 理論にも DC 法を拡張し、開殻系の計算を可能にした[E-1]。さらに、構造最適化計算に必要となるエネルギー勾配に対する新たな表式を開発した[E-2]。この新しい表式は、従来法に比べて追加の計算コストをほとんど要さないが、構造最適化の収束性を高め、より精度の高い構造を与えることが数値的に実証された。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

[中辻グループ]

A-1. A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “LiH potential energy curves for ground and excited states with the free complement local Schrödinger equation method”, Chem. Phys. Lett., vol. 496, pp. 347–350, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.07.041)

A-2. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger and Dirac equations for a hydrogen atom in the universe’s strongest magnetic fields with the free complement method”, Astrophys. J., vol. 725, pp. 528–533, 2010 (DOI: 10.1088/0004-637X/725/1/528)

A-3. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Relativistic free complement method for correctly solving the Dirac equation with the applications to hydrogen isoelectronic atoms”, Theor. Chem. Acc. (in press)

A-4. T. Miyahara and H. Nakatsuji, “Absorption spectra of nucleic acid bases studied by the symmetry-adapted-cluster configuration-interaction (SAC-CI) method*”, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, (in press)

[波田グループ]

B-1. Y. Honda, A. Kurihara, Y. Kenmochi, and M. Hada, “Excitation and Circular Dichroism Spectra of (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) chalcogenides”, Molecules, vol. 15, pp. 2357–2373, 2010 (DOI:103390/molecules15042357)

B-2. 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 studies“, J. Chem. Phys., vol. 133, pp. 124317, 2010 (DOI:10.1063/1.3475568)

B-3. T. Matsuoka, S. Someno, and M. Hada, “An Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method using Generalized Spin-Orbital Functions Including Spin-Orbit Interactions“, J. Comp. Chem. Japan (in press)

[江原グループ]

C-1. M. Ehara and K. Ueda, “Vibrational Spectra and Structure Relaxation in Inner-shell Electronic Spectra“, J. Phys. Conf. Series, vol. 235, pp. 012020–1–9, 2010 (DOI: 10.1088/1742-6596/235/1/012020)

C-2. R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto, and K. Ohno, “Valence Ionized States of Iron Pentacarbonyl and Ita5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the SAC-CI

Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy“, J. Chem. Phys., vol. 132, pp. 084302-1-12, 2010 (DOI:10.1063/1.3319778)

C-3. M. Tashiro, M. Ehara, H. Fukuzawa, K. Ueda, C. Buth, N. Kryzhevoi, and L.S. Cederbaum, “Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis“, J. Chem. Phys., vol. 132, pp. 184302-1-11, 2010 (DOI:10.1063/1.3408251)

C-4. R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, “Symmetry-Adapted Cluster and Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in the Polarizable Continuum Model-Theory for Solvent Effect on Electronic Excitation of Molecules in Solution“, J. Chem. Phys., vol. 133, pp. 024104-1-24, 2010 (DOI:10.1063/1.3456540)

C-5. M. Tashiro, M. Ehara, and K. Ueda, “Double Core-hole Electron Spectroscopy for Open-shell Molecules: Theoretical Perspective“, Chem. Phys. Lett., vol. 496, pp. 217-222 2010 (DOI:10.1016/j.cplett.2010.07.046)

C-6. R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, “Excited States and Electronic Spectra of Extended Tetraazaporphyrins“, J. Chem. Phys., vol. 133, pp. 144316-1-16 2010 (DOI:10.1063/1.3491026)

C-7. J. H. D. Eland, M. Tashiro, P. Linusson, M. Ehara, K. Ueda, and R. Feifel, “Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH_3 and CH_4 Molecules“, Phys. Rev. Lett., vol. 105, pp. 213005-1-4, 2010 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.213005)

C-8. R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, R. Cammi, “Nonequilibrium solvation for vertical photoemission and photoabsorption processes using the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method in the polarizable continuum model“, J. Chem. Phys., vol. 134, pp. 104109-1-11, 2011 (DOI:10.1063/1.3562211)

C-9. M. Ehara, T. Horikawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, M. Hoshino, H. Tanaka, and K. Ueda, “Theoretical Spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N_2O “, J. Phys. Conf. Series (in press)

[長谷川グループ]

D-1. K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, “Theoretical Study of the Opsin Shift of Deprotonated Retinal Schiff Base in the M state of Bacteriorhodopsin“, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 12, No. 40, pp. 13107-13116, 2010 (DOI: 10.1039/C0CP00361A)

D-2. J. Hasegawa, A. Obata, and K. Matsuda, “Generalizing the bra state in the symmetry-adapted cluster singles and doubles method and the second-order perturbation correction“, Chem. Phys. Lett., vol. 486, No. 1-3, pp. 84-88, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2009.12.080)

[中井グループ]

E-1. M. Kobayashi, T. Yoshikawa, and H. Nakai, “Divide-and-Conquer Self-Consistent Field

Calculation for Open-Shell Systems: Implementation and Application”, Chem. Phys. Lett., vol. 500, pp. 172, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.10.005)

E-2. M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, “Reconsidering an Analytical Gradient Expression within a Divide-and-Conquer Self-Consistent Field Approach: Exact Formula and Its Approximate Treatment”, J. Chem. Phys., vol. 134, pp. 034105, 2011 (DOI: 10.1063/1.3524337)