

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)(研究代表者)

#### 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、教授)(主たる共同研究者)

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 (計算科学研究センター、教授)(主たる共同研究者)

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(京都大学工学研究科、講師)(主たる共同研究者)

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)(主たる共同研究者)

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

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

「中辻グループ」[A-1-9]

## 「正確な予言学としての量子化学の確立」

量子力学に基づく物質科学の世界は、シュレーディンガー方程式や相対論ディラック方程式を解くことで、ほぼ完璧に記述できる。我々は、これらの方程式の正確な解を求める手法として、Free Complement Local Schrödinger Equation (FC LSE) 法を考案し、その開発を行ってきた。

FC LSE 法は、理論の特性から超並列計算にも非常に適している。最も時間律速な部分は各プロセスに均等に負荷を分散でき、高い並列化が期待できる。26 電子系の鉄

(Fe)原子や14電子系の窒素分子(N<sub>2</sub>)等に適用し、並列性能を測定した(図1)。計算機は自然科学研究機構・計算科学研究センターの「京開発サーバ」等を利用した。1152個のCPU(コア)で、1150倍の大きな加速が得られた(並列化効率: 99.8%)。

2 粒子が近接する領域(カusp領域)は、全エネルギーや電子相関に対し大変重要である。我々は、カusp領域においてシュレーディンガー方程式の正確な波動関数が満たす必要条件の導出に成功した。この条件を連立することにより、カusp領域でも正確な波動関数の決定が可能であり、現在その手法の開発を行っている。

宇宙科学の様々な現象において、磁場は重要な役割を果たしている。超強磁場下の原子・分子の物性を探る模擬実験は地球上では不可能で、理論研究に頼らざるを得ない分野である。我々は、超強磁場下の原子・分子の計算にFC法を適用し、その精密解を求めた。磁場下では分子の結合力がさらに強くなるなど、予想もつかない新しい反応・物性が出現する。この分野は未だほとんど研究がなく、本研究の更なる発展が期待される。

## 「SAC-CI 科学の拡大」

二重項カチオン/アニオンラジカルの励起スペクトルの同定は、定量的に計算する手法がほとんどなく、不確定のままである。SAC-CI 法は、基底状態・励起状態間の精度を損なわない Transferability を持ち、開殻二重項-二重項励起にも適用可能である。SAC-CI スペクトルは実験スペクトルと良く一致し、各吸収帯の由来を帰属することができた。また、1,4-ジシアノベンゼンアニオンの SAC-CI 計算では、理論先行でピークの存在が確かめられた。

5種類の核酸塩基の SAC-CI 吸収スペクトルは気相中の実験データと良く一致した。また DNA の右巻きと左巻きでは、正負逆の円二色性(CD)スペクトルが観測される。そこで、核酸塩基4個から構成され、水素結合とスタッキングの両方の相互作用をもつモデルを用いた計算を行った。SAC-CI 結果は実験 UV・CD スペクトルと良く一致しており、Z-DNA の特徴である 300 nm 付近の強い負の符号がスタッキング相互作用の強度を示していることが明らかになった。

## 「巨大分子系の量子化学」

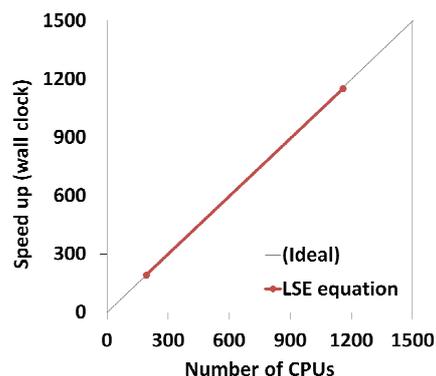


図1. 並列化スピードアップ

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、Z-DNA の構造から 12 量体 1 本鎖 ( $C_{114}H_{132}N_{48}O_{70}P_{11}$ , 2718 basis sets) を取り出したモデルの吸収 (UV)・円二色性 (CD) スペクトルを計算へと応用した。Giant SAC-CI 結果は UV スペクトルの形と強度、CD スペクトルの形と符号が良く一致しており、Z-DNA のスペクトルの特徴をよく再現している。今後並列化を駆使することで、Giant SAC-CI 法が巨大分子系の解析に有力な手段となり得ることが期待できる。

#### 「波田グループ」[B-1-8]

重原子を含む化合物の化学現象を定量的に解析するために、高次相対論を含めた SAC-CI 法の開発を進めている[B-3]。GUHF-SAC-CI 法によって得られた重原子の一重項、三重項の最低励起エネルギーは、他の計算方法と比較して三重項励起に対する分裂の実験値を良く再現できた[B-4]。近年、冷却分子を用いて新たな量子物性を探索する研究に注目が集まっている[B-2, 5]。CCSD(T)法で計算したアルカリ土類金属 Li 分子における永久双極子モーメント(PDM)とポテンシャル曲線から[B-6, 7, 8]、振動状態を求め、放射寿命を計算した。計算された寿命は典型的な冷却分子実験の時間スケールに対して十分に長く、これらの分子が測定に有利であることを示した。

#### 「江原グループ」[C-1-16]

SAC-CI general-R 法の加速と大規模化を目指し、効率の良いダイレクト計算法の導入とプログラム開発を行った。半分程度のダイレクト化により、相当の加速が達成された。ダイレクト SAC-CI 法を用いて HAX 型分子の励起状態の構造論、調和・非調和分子振動の精密解析、吸収・発光スペクトルに観測される振動構造の詳細な帰属を行った[C-1]。また、振動解析によって大規模分子の吸収・発光スペクトルのバンド幅を評価する方法を提案し、梯子型有機 EL 分子に応用した[C-2]。融合型フタロシアニン 2 量体の吸収スペクトルの研究を行い、吸収波長の近赤外シフトのメカニズムを解明した[C-13]。PVP に担持された金クラスターにおけるメタノール空気酸化を研究し酸素とメキシンの共吸着状態から、ギ酸まで酸化される反応機構を明らかにした[C-12, 14]。

#### 「長谷川グループ」[D-1-6]

ヒト錐体視物質 (HB, HG, HR) とロドプシン (Rh) に関し、周辺の電子状態によるカラー・チューニングへの寄与について研究を行った。点電荷による静電ポテンシャルモデルにおける、3つの錐体視物質と Rh における励起エネルギーの変化はほぼ同等で、蛋白質がカラー・チューニングに及ぼす影響はあまり大きくないと考えられる。しかし、bR で見られたエネルギー変化より大きく、蛋白質に特有の効果があると考えられる。そこで、分子軌道を蛋白質の側鎖とペプチド結合に局在化する方法を考案し、蛋白質の電子状態が色素の励起に及ぼす効果について研究を可能にした。

### 「中井グループ」[E-1-4]

巨大系へのアプローチとして、分割統治 (DC) 法に基づく SAC/SAC-CI 計算理論を開発している。DC-SAC 法を、ポリエン鎖  $C_{10}H_{12}$  の結合交替に関する検討を行い[E-4]、非局在化した  $\pi$  共役系に対しても高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。また、DC-SAC-CI 法による  $C_{10}H_{21}CHO$  分子の励起エネルギーの誤差が 0.1 eV 以下となることが示され、高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

[中井グループ]

- [A-1] 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.*, 129, 567-574, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0899-7)
- [A-2] 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*, 76, 537-552, 2011 (DOI: 10.1135/cccc2011023)
- [A-3] H. Nakatsuji, “Full configuration-interaction calculations with the simplest iterative complement method: Merit of the inverse Hamiltonian”, *Phys. Rev. A*, 84, 062507-1-7, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062507)
- [A-4] Ishikawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Accurate solutions of the Schrödinger and Dirac equations of  $H_2^+$ ,  $HD^+$ , and  $HT^+$ : With and without Born-Oppenheimer approximation and under magnetic field”, *Chem. Phys.*, in press
- [A-5] C. Wang, P. Mei, Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Analytical evaluations of exponentially correlated unlinked one-center, three- and four-electron integrals”, *Phys. Rev. A*, in press
- [A-6] H. Nakashima, T. Shida, and H. Nakatsuji, “Electronic excitation spectra of radical anions of cyanoethylenes and cyanobenzenes: SAC-CI study”, *J. Chem. Phys.*, in press
- [A-7] Ishikawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger Equation of Hydrogen Molecular Ion in the Magnetic Field with the Free

Complement Method”, Proceedings of QSCP-XVI, in press

- [A-8] J. Hasegawa, T. Miyahara, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “SAC-CI Methodology Applied to Molecular Spectroscopy and Photo-Biology”, Theory and Applications of Computational Chemistry, in press
- [A-9] H. Nakatsuji, “Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations That Opens a Way to the Accurately Predictive Quantum Chemistry”, Acc. Chem. Res., in press

[波田グループ]

- [B-1] H. Tanimura, Y. Honda, K. Sugiura, and M. Hada, "Nuclear Magnetic Shielding and Aromaticity of [18]Annulene and its Quasi-Möbius-Type Analogues", Bull. Chem. Soc. Japan, 84, 845-854, 2011 (DOI: 10.1246/bcsj.20100257)
- [B-2] M. Kajita, M. Abe, M. Hada, and Yoshiki Moriwaki, "Estimated accuracies of pure  $XH^+$  (X: even isotopes of group II atoms) vibrational transition frequencies: Toward the test of the variance in mp/me", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 44, 025402-1-7, 2011 (DOI: 10.1088/0953-4075/44/2/025402)
- [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, 10, 11-17, 2011 (DOI: 10.2477/jccj.H2219)
- [B-4] W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Katsura, and M. Hada, "Relativistic Effect on 77Se NMR Chemical Shifts of Various Selenium Species in the Framework of Zeroth-Order Regular Approximation", J. Phys. Chem. A, 115, 8721-8730, 2011 (DOI: 10.1021/jp202278f)
- [B-5] M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe, and M. Hada, "Elimination of the Stark shift from the vibrational transition frequency of optically trapped  $174Yb6Li$  molecules", Phys. Rev. A 84, 022507-1-6, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.022507)
- [B-6] G. Gopakumar, M. Abe, M. Kajita and M. Hada, "Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkali-earth-Li molecules", Phys. Rev. A, 84, 062514-1-7, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062514)
- [B-7] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita, "Magnetic-field effects in transitions of  $X Li$  molecules (X: even isotopes of group II atoms)", Phys. Rev. A, 84, 045401-1-4, 2011 (DOI:10.1103/PhysRevA.84.045401)
- [B-8] M. Abe, Y. Moriwaki, M. Hada, and M. Kajita, "Ab initio study on potential energy curves of electronic ground and excited states of  $40CaH^+$  molecule", Chem. Phys. Lett., 521, 31-35, 2012 (DOI:10.1016/j.cplett.2011.11.048)

[江原グループ]

- [C-1] M. Ehara, F. Oyagi, Y. Abe, R. Fukuda, and H. Nakatsuji, "Excited-state geometry and vibrational frequency studied by the analytical energy gradients of the SAC-CI method I, application to HAX type molecules", *J. Chem. Phys.* 135, 044316-1-14, 2011 (DOI: 10.1063/1.3617233)
- [C-2] P. Poolmee, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Photophysical properties and vibrational structure of ladder-type penta-p-phenylene and carbazole derivatives based on SAC-CI calculations", *Theo. Chem. Acc.* 130, 161-173, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0949-1)
- [C-3] M. Ehara, T. Horikawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, R. Feifel, and K. Ueda, "Symmetry and vibrationally resolved absorption spectra near the N K edges of N<sub>2</sub>O: Experiment and theory", *Phys. Rev. A* 83, 1129-1134, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.83.062506)
- [C-4] R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Electronic excited states of macrocyclic compounds: direct SAC-CI study", *Procedia Computer Science* 4, 1129-1134, 2011 (DOI: 10.1016/j.procs.2011.04.120)
- [C-5] M. Ehara, T. Horokawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, M. Noshino, H. Tanaka, and K. Ueda, "Theoretical spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N<sub>2</sub>O", *J. Phys.: Conf. Ser.* 288, 012024-1-11, 2011 (DOI: 0.1088/1742-6596/288/1/012024)
- [C-6] M. Tashiro, K. Ueda, and M. Ehara, "Auger decay of molecular double core hole states", *J. Chem. Phys.* 135, 154307-1-14, 2011 (DOI: 10.1063/1.3651082)
- [C-7] O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, and K. Ueda, "Molecular double core hole electron spectroscopy of nucleobases", *J. Phys. Chem. A.* 115, 12070-12082, 2011 (DOI: 10.1021/jp205923m)
- [C-8] N. Berrah, K. Ueda, K.C. Prince, M. Ehara et al., "Double core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-Ray femtosecond laser", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108, 16912-16915, 2011 (DOI: 10.1073/pnas.1111380108)
- [C-9] O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, and K. Ueda, "Theoretical spectroscopy on K-2, K-1L-1, and L-2 double core hole states of SiX<sub>4</sub> (X=H, F, Cl, and CH<sub>3</sub>) molecules", *Chem. Phys.* 384, 28-35, 2011 (DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.04.015)
- [C-10] Y. Makita, K. Furuyoshi, K. Ikeda, T. Fujita, S. Fujiwara, M. Ehara, and A. Ogawa, "Synthesis and Characterization of a CTV-capped Azaphosphatrane", *Tetrahedron Lett.* 52, 4129-4131, 2011 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.05.127)

- [C-11] S. Suramitr, S. Phalinyot, P. Wolschann, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Hannongbua, "Photophysical properties and photochemistry of EE-, ZE-, and ZZ-1,4-dimethoxy-2,5-bis [2-(thien-2-yl)ethyeny] benzene in solution: theory and experiment", *J. Phys. Chem. A* 116, 924-937, 2012 (DOI: 10.1021/jp206463k)
- [C-12] K. Bobuatong, S. Karanjit, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Sakurai, "Aerobic oxidation of methanol to formic acid on Au<sub>20</sub>: a theoretical study on the reaction mechanism", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 3103-3111, 2012 (DOI: 10.1039/c2cp23446g)
- [C-13] R. Fukuda and M. Ehara, "Excited states and electronic spectra of annulated dinuclear free-base phthalocyanines: a theoretical study on near-IR-absorbing dyes", *J. Chem. Phys.* 136, 114304-1-15, 2012 (DOI: 10.1063/1.3692964)
- [C-14] S. Karanjit, K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara and H. Sakurai, "Mechanism of the aerobic oxidation of methanol to formic acid on Au<sub>8</sub>: A DFT study", *Intern. J. Quantum Chem.* article first published online, 2012 (DOI: 10.1002/qua.24056)
- [C-15] M. Tashiro, K. Ueda, and M. Ehara, "Double core-hole correlation satellite spectra of N<sub>2</sub> and CO molecules", *Chem. Phys. Lett.* 521, 45-51, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.062)
- [C-16] M. Ehara, P. Piecuch, J. J. Lutz, J. R. Gour, "SAC-CI and EOM-CC studies of electronically excited states of copper tetrachloride and copper tetrabromide dianions", *Chem. Phys.*, in press (DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.09.022)

[長谷川グループ]

- [D-1] J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyoya, and K. Matsuda, "Chemical-intuition based LMO transformation simplifies excited-state wave functions of peptides", *Chem. Phys. Lett.*, 508, 171-176, 2011 (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.028)
- [D-2] Y. Kitagawa, K. Matsuda, and J. Hasegawa, "Theoretical Study of the Excited States of the Photosynthetic Reaction Center in Photosystem II: Electronic Structure, Interactions, and Their Origin", *Biophys. Chem.*, 159, 227-236, 2011 (DOI: 10.1016/j.bpc.2011.06.011)
- [D-3] T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, "Bridge-Mediated Excitation Energy Transfer Pathways Through Protein Media: A Slater Determinant-Based Electronic Coupling Calculation Combined with Localized Molecular Orbitals", *J. Phys. Chem. A*, 115, 10814-10822, 2011 (DOI: 10.1021/jp2068792)
- [D-4] J. Hasegawa and K. Matsuda, "Theoretical study of the excited states and the

redox potentials of unusually distorted  $\beta$ -trifluoromethylporphycene", *Theoret. Chem. Acc.* 130, 175-185, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0950-8)

- [D-5] T. Kawatsu and J. Hasegawa, "Excitation Energy Transfer in GFP-X-CFP Model Peptides (X=amino acids): direct vs. through-bridge energy transfers", *Intern. J. Quantum. Chem.*, in press
- [D-6] J. Hasegawa, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji, "Color tuning in human cone visual pigments: the role of the protein environment" *Progress in Theoretical Physics and Chemistry*, in press

[中井グループ]

- [E-1] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai, "Linear-scaling divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation calculation for open-shell systems: implementation and application", *Theor. Chem. Acc.* 130, 411-417, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-1008-7)
- [E-2] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, "Finite-field evaluation of static (hyper) polarizabilities based on the linear-scaling divide-and-conquer method", *Theor. Chem. Acc.* 130, 701-709, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0964-2)
- [E-3] M. Kobayashi, T. Touma, and H. Nakai, "Dynamic hyperpolarizability calculations of large systems: The linear-scaling divide-and-conquer approach", *J. Chem. Phys.* 136, 084108-1-10, 2012 (DOI: 10.1063/1.3687341)
- [E-4] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai, "Divide-and-conquer-based symmetry adapted cluster method: Synergistic effect of subsystem fragmentation and configuration selection", *Int. J. Quantum Chem.*, in press