

令和元年6月24日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04101

研究課題名(和文)高精度電子論に基づく磁気分光シミュレーション法による金属酵素・触媒の反応性解明

研究課題名(英文) Electronic structure simulation towards magnetic property predictions for metalloenzymic and catalytic molecules

研究代表者

柳井 毅 (Yanai, Takeshi)

名古屋大学・理学研究科(WPI)・教授

研究者番号：00462200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子スピン共鳴法(EPR)は、電子スピンの主役となる化学や物理を解析する重要な分光法である。その詳細な解析には、理論の情報が不可欠である。我々は、これらの磁気的な物理量を極めて高精度に計算する新しい電子状態理論を開発し、計算プログラムに実装した。本理論は、密度行列繰り込み群(DMRG)法に基づいており、この理論を強い電子相関を示す開殻系分子に適用し、電子相関とスピン相関がこれらの物理量を評価する上で極めて重要であることを示し、DMRG法の磁気分光法における有用性を実証した。重原子を含む系に対する相対論的手法や、線形応答理論および擬縮重摂動理論に基づいて評価する方法の開発を行い、その性能を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体・酵素の反応機構や反応性の分子機構を解明するには、磁気分光測定と量子化学計算の連携が極めて強力である。本方法論は、第一原理計算に基づき、多様な金属錯体系への展開することが可能である。従来法は精度を保證することが難しい点があったが、本手法は従来の限界を超えた高精度計算を提示できる。金属錯体の分子構造および金属イオンの電子状態の微細な情報を信頼性高く与える。

研究成果の概要(英文)：Electron Paramagnetic Resonance method is an experimental approach to characterize chemical phenomena involving radicals or electronic spins. We have developed an efficient theoretical and computational approach for interpretation of EPR spectrum. It is based on quantum chemistry wave function theory with density matrix renormalization group (DMRG), which is suited for reliably describe open-shell molecular systems where strong electron correlation plays a major role in forming their electronic states. We showed that our DMRG based approach is highly efficient for evaluating magnetic properties, such as hyperfine fine constants, and g-tensors, etc, for the radical or open-shell molecular systems. The relativistic extension to handle heavy element systems and quasi-degenerate perturbation theory to account for weak correlation and/or spin-orbit coupling have been developed and assessed for illustrative molecular systems.

研究分野：量子化学

キーワード：理論計算 磁性 繰り込み群 多配置計算 摂動計算 電子スピン共鳴法

## 様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属錯体は、酵素・触媒の活性中心の役割を担い、本来不活性な反応を高い選択性で活性化する。例えば、光合成で触媒される水分解反応の活性部位、四核Mn錯体(Mnクラスタ)の分子構造・反応機構の解明は近年特に注目されている。また、人工系の開発もエネルギー変換の観点で研究が盛んである。このような金属触媒反応の分子機構は、複数の素過程から成り、中間体の特定も難しいため、その解明は重要な学術課題である。近年、分光測定法の高分解能化が進み、反応系の分子構造や反応機構に関する詳細な分光学的解析が試みられているが、その解釈には理論計算との連携が重要な役割を担ってきている。

金属錯体の反応機構や酸化還元挙動を解析する分光手法として、磁気的分光EPR法による物性測定がしばしば用いられる。しかし、多核金属錯体ではスペクトルが複雑であるため、量子力学(QM)計算を用いた電子レベルでの物質シミュレーションとの連携が有効である。独 Max Planck 研の Neese らは、水分解 Mn クラスタに関して、密度汎関数計算(DFT)から磁気的物性値をシミュレートし、磁気的分光(EPR)の結果と照らし合わせ、反応機構の提唱を報告している。一般に、物性計算の大部分はDFT計算に基づいたものである。しかしながら、DFTは単一電子配置に基づく理論であるため、そのままでは、スピンや電荷の量子的揺らぎをもつ金属錯体を扱うには問題があることが知られる。また、開殻系の金属錯体に関しては、DFT計算の結果が汎関数に大きく依存するなどの問題点もある。その対応として、波動関数理論に基づく物性計算は高精度な解を与える直接法である。しかし、金属錯体に対する計算量は膨大になるため、その対処が強く望まれている。

前述した波動関数理論の計算限界は積年の課題であった。近年、我々はこの課題に対するブレークスルーとして「密度行列繰り込み群(DMRG)法をQM計算に取り入れた先駆的な開発を行い、従来不可能とされた膨大な数の電子配置を用いた高精度な波動関数計算を実現してきた。例えば、Mn クラスタの酸化状態を  $10^{18}$  次元規模の波動方程式で記述することに成功した。同報告では、DFT計算に基づくスピン射影計算の精度上の不安定性を指摘した。この成果は、先述の磁気的分光(EPR)実験と理論計算との連携に対して、新しい展開の可能性と必要性を強く示していた。すなわち、DFT法の代替として、高精度DMRG法に基づく磁気的物性シミュレーション法の新規開発である。また他方で、分子構造と反応性を追求する上で、DMRGエネルギーの核座標微分値の計算法の開発が重要である。

### 2. 研究の目的

分子に対する磁気分光パラメータを求める計算手法を、高精度波動関数理論に基づき開発し、金属錯体を応用対象として磁気分光シミュレーションを行う。そして、磁気分光実験との対応から分子構造およびその反応性を特定するスキームを提案、確立する。高精度波動関数は、密度行列繰り込み群(DMRG)と呼ばれる一電子近似を超えた多配置理論から求める。これを踏まえて、多核金属分子の触媒機構に関する電子構造の解明を多配置理論の精密さで実現するような手法への確立を目指す。磁気分光計算法は線形応答理論から導出されるが、この理論の枠組みを利用して、更に、核座標エネルギー微分法も開発する。この微分法は分子構造の決定に利用される。これらの手法を用いた分子系への適用を実施する。

### 3. 研究の方法

密度行列繰り込み群(DMRG)法に基づく量子化学計算から、二種類の磁気分光プロパティ値(超微細構造と g-値)を算出する手法開発を実施した。この計算法を用いて、分子構造を入力することで第一原理的にEPRスペクトルをシミュレートできる一連の計算スキームである。DMRG エネルギーの核座標に関する一次微分の計算法の開発を実施した。微分計算でのZベクトル方程式の解法は、線形応答 DMRG 法を共通基盤として用いて解くことができる。Zベクトル方程式の解から、非変分性を補正した核座標エネルギー微分値が求められる。開発としては、核座標微分に起因する摂動項を評価するプログラムの実装を目指した。複数(多状態の)参照波動関数に対して活性 DMRG 波動関数と多状態にも適用可能な高精度波動関数理論 XMS-CASPT2 法を組み合わせるアルゴリズム開発を実施することで、電子励起状態の波動関数を求める計算法の開発が行えることができる。スピン軌道相互作用の高精度・高速計算法および Zeeman 相互作用の積分コードの基盤を用いて、開発を迅速に進められる。また、擬相対論近似を取り入れる DK 描像変換も用いる。

### 4. 研究成果

(1) 電子スピン共鳴法(EPR)は、電子スピンが主役となる化学や物理を解析する重要な分光法であり、金属錯体の反応性や電子的特性を理解する上で重要な情報を与える。その詳細な解析には、理論の

#### 超微細構造

応答計算: 核付近のスピン密度  $P_{\mu\nu}^{(\alpha-\beta)}$

$$A_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = \delta_{\mu\nu} \frac{8\pi}{3} \frac{P_{\mu\nu}^{(\alpha-\beta)}}{2S} \sum_{\nu'} P_{\mu\nu'}^{(\alpha-\beta)} \langle \chi_{\mu} | \delta(r_{ik}) | \chi_{\nu'} \rangle$$

- DMRG-CASSCFレベル → 開発済み

- DMRG-CASPT2レベル → 本課題

動的相関効果の取り込みが重要・効率的であり、CASPT2レベルへの向上を行う。  
核付近のスピン密度の緩和効果の取り込み。

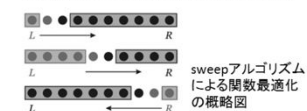
本課題: 線形応答DMRG法の開発

$|\Delta$  応答) を摂動方程式から算出

$$(H^{B0} - E_0) |\Delta \text{ 応答} \rangle = -V \text{ 摂動} |\Psi_{\text{DMRG}} \rangle$$

上記の線形方程式をDMRG sweepアルゴリズムで解く手法の開発

非摂動波動関数はDMRGで求められるため、sweep法で解く必要がある。  
大規模Hilbert空間の取り扱いを実現可能。



情報が不可欠であるが、EPR で観測される物理量は、波動関数の精度を鋭敏に反映することから、精密な計算は困難であった。当グループでは最近、これらの磁気的な物理量を極めて高精度に計算する新しい電子状態理論を開発し、計算プログラムに実装した。本理論は、密度行列繰り込み群(DMRG)法に基づいており、DMRG 波動関数から物理量を評価する方法である。この理論を強い電子相関を示す開殻系分子に適用し、電子相関とスピン相関がこれらの物理量を評価する上で極めて重要であることを示し、DMRG 法の磁気分光学における有用性を実証した。さらに、重原子を含む系に対する相対論的手法や、 $g$ -値を線形応答理論および擬縮重摂動理論に基づいて評価する方法の開発を行い、その性能を検証した。

(2) 多参照波動関数をベースとする二次摂動理論に基づき、高精度な超微細構造テンソル計算を行うことができる CASPT2 法の拡張を行った。本拡張では、複数の励起状態を高精度に計算するための多状態理論および超微細構造の磁気物性値を求めるためのアルゴリズム開発を行なった。この開発では、スピン非依存の密度行列から緩和スピン密度を求めるための手法開発が達成された。新しく開発された CASPT2 レベルでの超微細構造計算を、金属錯体系に応用し、その計算精度を検証した。CASPT2 で記述される動的電子相関が精度に重要な役割を担うことが実証された。

TABLE III. Isotropic transition-metal HFCCs for  ${}^4[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  ${}^4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , and  ${}^6[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in MHz.

Method	${}^4[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	${}^4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	${}^6[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
UB3LYP <sup>a</sup>	-162	32	-163
UBP <sup>a</sup>	-166	33	-164
ROHF	0.0	0.0	0.0
CASSCF (10a)	-0.6	-23.1	66.8
CASSCF (14a)	-126.1	4.2	-106.3
CASSCF (19a) <sup>b</sup>	-120.5	4.1	-117.2
CASSCF (23a) <sup>b</sup>	-132.7	8.9	-113.0
CASPT2 (ROHF)	-268.9	56.8	-301.6
CASPT2 (10a)	-232.0	45.3	-224.2
$\Delta\text{SO}^c$	-10	3	-2
Exp. <sup>d</sup>	-247	55	-245

<sup>a</sup> Data excluding spin-orbit contributions, taken from Ref. 18.

<sup>b</sup> Calculated using the DMRG-CASSCF algorithm.

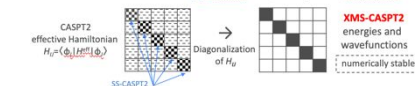
<sup>c</sup> Spin-orbit contributions calculated in Ref. 18 using UB3LYP.

<sup>d</sup> See main text for the references.

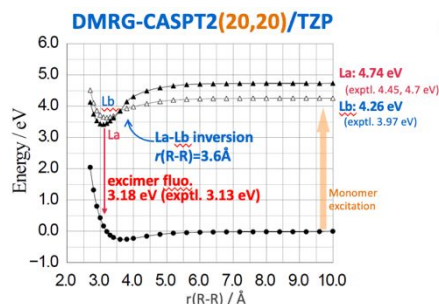
(3) 電子励起状態の波動関数を高精度に求める理論のフレームワークとして、多参照理論に基づく電子状態理論 DMRG-XMS-CASPT2 法を開発した。多参照理論では、波動関数は複数の電子配置の量子的重ね合わせとして記述される。CASPT2 法は既に広く利用されている高精度多参照理論として知られ、計算効率もよく大きな系への適用が期待される。本研究では、CASPT2 法を複数の励起状態を効率よく数値的に求めることが可能な拡張理論 XMS-CASPT2 法の実装を行い、DMRG 波動関数を参照関数とする組み合わせを実現した。この拡張理論では、関連した有効ハミルトニアンを部分空間の状態基底で表す。そ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

### Multi-state extension of DMRG-CASPT2 theory

- DMRG-based CASPT2 theory for excited state calculations with "multi-state (MS) treatment"
  - MS treatment
    - State-specific (SS) CASPT2 is known to be inadequate in near degenerate situations, e.g. avoided crossing (covalent-ionic state inversion of LiF)
  - XMS-CASPT2 = Extended Multi-State Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory (Shiozaki 2011; Finley 1998; Granovsky 2011)

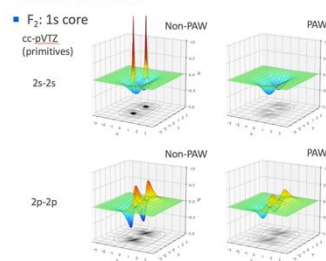


(4) 密度行列繰り込み群に基づく多参照二次摂動理論を用い、ナフタレンダイマー分子のエキシマー発光に関して、電子励起反応機構を解明することができた。本研究では、DMRG 法を用いて、多配置性の異なる両状態をバランスよく記述する計算上の難しさに対応し、La-Lb の逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等を高精度に計算できた。ナフタレン励起二量体の電子状態は、実験および半経験的手法による解析の結果、単量体の La 励起状態 (主配置: HOMO LUMO 一電子励起) 由来と考えられている。それに対し、単量体の S1 は HOMO-1 LUMO および HOMO LUMO+1 を主配置とする Lb 励起状態であり、La は S2 に対応する。励起二量体形成の過程における La, Lb の準位の逆転が示唆されるが、これに対して、本研究では、DMRG 法を用いて、多配置性の異なる両状態をバランスよく記述する計算上の難しさに対応し、La-Lb の逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等を高精度に計算できた。



(5) 量子化学計算の計算効率の向上を目指して、射影補強波 (PAW)法とよばれる擬ポテンシャルを分子軌道計算に組み入れる手法開発を行った。PAW 法は、固体物理の第一原理計算で高精度かつ高効率にバンド構造を求める基盤的手法として成功していることが知られている。PAW 法は、価電子軌道を数値的に滑らかな表現へと変換することで、その計算コストを効果的に軽減可能な方法である。本研究では PAW 法をガウス型基底を用いた分子系の計算に組み合わせる初めての開発を達成し、その有効性を数値的に実証した。同手法は、EPR 計算にも適用されることが知られ、本研究開発のボトムアップとして用いることができる。

### Test calculations



(6) 密度行列繰り込み群に対する線形応答を算出する計算法のプロトタイプを実装した。一次摂動は導関数は零次に用いられる繰り込み基底を用いるが、厳密な解析的応答関数として定式化するために、異なる繰り込みサイトからの摂動効果とこむ補正項を取り入れた定式化を組み入れた。多状態への展開も考慮したプロトタイプを行った。これと並行して、多状態 CASSCF法の微分計算のプログラム



の開発を達成した。これらのプログラム結合することにより、多状態CASSCFレベルでポテンシャルエネルギー曲面の微分計算を実現することが可能となる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

R. Y. Shimizu, T. Yanai, Y. Kurashige, and D. Yokogawa, “Electronically Excited Solute Described by RISM Approach Coupled with Multireference Perturbation Theory: Vertical Excitation Energies of Bioimaging Probes,” *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5673-5679 (2018)  
DOI 10.1021/acs.jctc.8b00599

R. D. Reynolds, T. Yanai, and T. Shiozaki, “Large-scale relativistic complete active space self-consistent field with robust convergence,” *J. Chem. Phys.* **149**, 014106 (2018).  
DOI 10.1063/1.5036594

Jin Wen, Takayuki Uto, Jakub Chalupský, Deborah L. Casher, Gerhard Raabe, Joerg Fleischhauer, Takeshi Yanai, Hayato Tsuji, Koichi Komatsu, and Josef Michl, “Magnetic Circular Dichroism of an Unaromatic Planar [8]Annulene,” *Journal of Physical Organic Chemistry* **31**, e3854 (2018):  
DOI: 10.1002/poc.3854

T. Yanai, M. Saitow, X.-G. Xiong, Y. Kurashige, J. Chalupský, S. Guo, and S. Sharma, “Multi-state complete active-space second-order perturbation theory with density matrix renormalization group reference wave functions,” *J. Chem. Theory Comput.* **13** (10), pp 4829–4840 (2017).  
DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00735

X.-G. Xiong, and T. Yanai, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-type Atomic Orbital Based Density Functional Theory,” *J. Comp. Theo. Chem.* **13** (7), 3236–3249 (2017).  
DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00404.

K. Miyata, Y. Kurashige, K. Watanabe, T. Sugimoto, S. Takahashi, S. Tanaka1, J. Takeya, T. Yanai, Y. Matsumoto, “Coherent singlet fission activated by symmetry breaking,” *Nature Chem.* **9**, 983–989 (2017).  
DOI:10.1038/nchem.2784

Y. Kobayashi, H. Okajima, H. Sotome, T. Yanai, K. Mutoh, Y. Yoneda, Y. Shigeta, A. Sakamoto, H. Miyasaka, and J. Abe, “Direct Observation of the Ultrafast Dynamic Evolution of Open-Shell Biradical Contributions in Photochromic Radical Dimer,” *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (18), 6382–6389 (2017).  
DOI: 10.1021/jacs.7b01598

R. Sato, Ryuma, H. Kioth-Nishioka, Hiroataka, T. Yanai, and Y. Shigeta, “Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Process of 9,10-diphenylanthracene in solution,” *Chem. Lett.* **46**, 873–875 (2017).  
DOI:10.1246/cl.170161

T. Yanai, Y. Kurashige, M. Saitow, J. Chalupský, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, “Influence of the choice of projection manifolds in the CASPT2 implementation,” *Mol. Phys.* **115**, 2077-2085 (2017).  
DOI: 10.1080/00268976.2016.1271152

T. Shiozaki, and T. Yanai, “Hyperfine Coupling Constants from Internally Contracted Multireference Perturbation Theory,” *J. Chem. Theo. Comp.* **12**, 4347–4351 (2016).  
DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00646

〔学会発表〕(計 16 件)

柳井 毅, 富士フィルム(神奈川県南足柄市) 解析技術センターセミナー (2018年12月18日); 「密度行列繰り込み群を用いた多参照電子状態の量子化学計算」(招待講演)

柳井 毅, 九州大学(筑紫キャンパス), IRCC 第四回国内シンポジウム～物質創成化学の多様化と深化 (2018年10月29-30日); 「高速量子多体アルゴリズムを用いた量子化学計算」

柳井 毅, 東京工業大学(大岡山キャンパス), 化学科セミナー ~物理化学研究の新潮流 (2018年9月21日); 「高速量子多体アルゴリズムを用いた量子化学計算の進展」(招待講演)

T. Yanai, Toulouse, France (Jun. 13-15, 2018); ICQC 2018 Satellite Meeting, Theoretical Studies of Magnetic Systems: Methodological Developments and Applications; “DMRG-based Multistate Multireference Perturbation Theory.”

T. Yanai, Mumbai, India (Dec. 15-17, 2017); The 8th Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry; “Advanced Multireference Electronic Structure Theory with ab initio Density Matrix Renormalization Group” (Invited).

T. Yanai, Munich, Germany (Aug 27-Sep 1, 2017); The 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-type Atomic Orbital Based Density Functional Theory” (Invited).

T. Yanai, Busan, Korea (July 10-12, 2017); 2017 Summer Symposium of KCS-Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium, “Quantum chemistry with highly entangled many-electron theory.”

T. Yanai, Telluride, CO, USA (June 20-24, 2017); New Frontiers in Electron Correlation, “Projector Augmented Wave Method Incorporated into Gauss-type Atomic Orbital Based Density Functional Theory” (Invited)

T. Yanai, Institute of Physics and Chemistry of Materials, Strasbourg, France (May 3, 2017); OKAZAKI - STRASBOURG Symposium; “Quantum chemistry with correlated many-electron theory.” (Invited)

柳井 毅, 湯河原, 神奈川, 有機固体若手の会 2017 (2017年3月9-10日); 「密度行列繰り込み群を用いた量子化学計算」(招待講演)

T. Yanai, Seattle, USA (Aug 28-Sep 2, 2016); Theory and Applications of Computational Chemistry 2016, “Multireference theory based on density matrix renormalization group” (Invited)

T. Yanai, University of Michigan, Ann Arbor, USA (Jul 28, 2016); Theory Seminar of Chemistry Department “Molecular electronic structure theory based on ab initio density matrix renormalization group” (Invited)

T. Yanai, ISSP, Univ of Tokyo, Kashiwa (July 11, 2016); Tensor Networks and Quantum Many-Body Problems (TNQMP2016) “Molecular electronic structure theory based on ab initio density matrix renormalization group.” (Invited)

T. Yanai, Uppsala, Sweden (Jun 26-Jul 1, 2016); The 8th Molecular Quantum Mechanics, “CASPT2 theory with DMRG reference wavefunction” (Invited)

柳井 毅, 京都大学船井哲良記念講堂国際連携ホール(京大桂キャンパス), 触媒・電池元素戦略研究拠点 第9回公開シンポジウム (2016年10月31日); 「金属酵素の多参照電子状態計算および鉄五核錯体の密度汎関数計算」(招待講演)

柳井 毅, キャンパスプラザ京都 (大学コンソーシアム京都), 京都 (2016年5月14日); 第10回革新的量子化学シンポジウム「密度行列繰り込み群に基づく拡張多状態多参照擬縮重摂動理論」(招待講演).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp/ja/members/t-yanai/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：中嶋隆人

ローマ字氏名：(NAKAJIMA, Takahito)

所属研究機関名：国立研究開発法人理化学研究所

部局名：計算科学研究機構

職名：チームリーダー

研究者番号 (8桁)：10312993

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：CHALUPSKÝ, Jakub

ローマ字氏名：(CHALUPSKÝ, Jakub)

研究協力者氏名：RULISEK, Lubomir

ローマ字氏名：(RULISEK, Lubomir)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。