

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550027

研究課題名（和文） 高精度多参照理論による大規模  $\pi$  共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用研究課題名（英文） Method development and applications for analysis of strongly-correlated many-electron excitation states of large-scale  $\pi$  conjugate systems with high-accuracy multireference theory

研究代表者

柳井 毅 (YANAI TAKESHI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授

研究者番号：00462200

研究成果の概要（和文）： $\pi$  共役有機系分子の機能性として現れる重要な多電子励起状態を高精度に解明するための電子状態理論，非経験的密度行列繰り込み群法を開発した。また，その量子化学計算を通じて，興味ある  $\pi$  共役系の励起状態の解明に関する理論研究を行った。本手法に基づき，電子の近距離相関に起因する記述を波動関数に補正する摂動法を開発した。

研究成果の概要（英文）：We developed the *ab initio* density matrix renormalization group method, which is a multireference electronic structure theory to enable one to accurately and efficiently describe multi-electron excitation states of  $\pi$  conjugation systems. Through quantum chemical implementation of the theory, we achieved theoretical investigations into excited states of  $\pi$  conjugation organic molecules of interest. In addition, we developed the perturbation methods to improve the description of the density matrix renormalization group wave function by including inter-electronic correlation associated with the scattering of electrons at a short distance.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 800,000   | 240,000   | 1,040,000 |
| 2010年度 | 1,400,000 | 420,000   | 1,820,000 |
| 2011年度 | 1,400,000 | 420,000   | 1,820,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学，量子化学，電子相関，計算化学， $\pi$  共役

## 1. 研究開始当初の背景

(1)  $\pi$  共役有機分子は，化学の中心的な基礎分子である。一方で，その電子状態は特異的で，特に有機材料の光機能性や伝導性などは，

共役分子の電子状態の特性が発現したものである。共役分子系の電子状態を（励起状態を含めて）高い信頼性で解析できる理論手法が望まれている。

(2) 現状では、単純なモデルによる基礎的な物性理論による予測と実際の観測との間には依然と大きく隔たり、この乖離を埋める基礎研究は世界的に見ても未成熟である。共役分子の光特性や伝導性は、本質的には電子の量子性によるもので、一方で、共役分子の電子状態を正確に定量的に解析できる量子理論を確立することは大変難しい。この問題を紐解くキーとなる物理は系に広がる擬縮退した共役 $\pi$ 電子に由来する「一次元的な長距離スケール」の強い電子相関効果である。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、密度行列繰り込み群を基礎とする新しい理論手法に加えて、我々のオリジナルな正準変換電子相関理論を用いた新しい励起状態計算法が開発される。高度な多体理論に基づく新手法は、共役分子の強相関的な多電子励起状態を扱える高い性能を実現する。さらに、理論計算が扱える分子サイズとして、 $\pi$ 電子の数で言っても、30~80個の $\pi$ 軌道をもつようなサイズの共役分子をターゲットとして、現実的な時間内(1週間程度)でその電子状態計算が完了されるような手法、ソフトウェアを開発する。実際の研究では、我々がこれまで開発してきた密度行列繰り込み法と正準変換電子相関理論を有機的に組み合わせる新しい理論体系を構築し、励起計算法として実装を行った上で、本理論手法が既存の手法と比べて飛躍的に高性能であることを実証する。

(2) 応用解析では、本研究で開発される手法を利用することで、ポリカルベンとグラフェンナノリボンの電子状態を高精度に記述する。ポリカルベンは磁性分子としては基礎的な分子であるが、既存の量子化学理論ではその複雑な強相関的スピン状態を扱うことが難しい。強相関を考慮できるハイエンドな理論計算による我々の結果は多数の実験家に大いに注目されることが期待される。また、ナノチューブの共役電子における一次元的な金属的な挙動が、モデル計算を超えた量子化学計算の立場で、よりリアリスティックに解明される。グラフェンナノリボンは、有限な長さ、幅が与えるエッジの効果により、特異的な電子状態を持つことが多数の先行研究で報告されている。本研究は、第一原理計算に基づく最大規模の多配置電子状態計算を密度行列繰り込み群により実現し、詳細で信頼性の高い理論解析を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 我々はこれまで、共役分子の電子状態に見られる複雑な問題に対して、化学の定性的描像に関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効率よく電子状態を定量的に見積もる「多参照電子状態計算法」の理論的枠組みに基づき、大規模な多参照計算の実現を目指す「正準変換電子相関理論(CT法)」をオリジナルに開発してきた。本手法CT法は、複雑な電子状態が現れる多重化学結合の解離を高精度に記述することに成功し、高い効率性を実証した。CT法を電子励起状態計算法へと拡張する開発を行う。CT法は、理論のデザインの段階で、多電子励起状態に現れるような強相関を高精度に扱うことを目指して開発された理論で、その拡張は直接的である。実際のアルゴリズムとして、Complete Active Space 配置間相互作用(CAS-CI)計算により励起状態の定性的描像を求め、その波動関数の密度行列を入力として、CT計算を実行する手法を考案し、計算手法の性能を実証する。

(2) 共役分子の電子状態ターゲットとして理論解析する際に、上述のCT法による高精度計算を実行するには、ベース(参照)となる擬縮退した電子密度の入力が必要となる。その算出には「一次元的な長距離スケール」の強い電子相関効果を記述しなければならない困難を極める。研究計画では、この電子相関の記述に密度行列繰り込み群(DMRG法)を活用できるというアイデアに基づき、CT法と連携する電子相関理論(DMRG+CT法)を開発する。

## 4. 研究成果

(1)  $\pi$ 共役有機系分子の機能性として現れる重要な多電子励起状態を高精度に解明するための電子状態理論を開発した。また、その量子化学計算を通じて、興味ある $\pi$ 共役系の励起状態の解明に関する理論研究を行った。密度行列繰り込み群を基礎とする理論手法に加えて、オリジナルな正準変換電子相関理論を用いた、励起状態計算法の研究に取り組み、その実装・ソフトウェアの開発を行った。高度な多体理論に基づく本手法は、共役分子の強相関的な多電子励起状態を扱える高い性能を有する。雑誌論文①⑥⑦⑧⑩。

(2) 応用計算として、有機分子でありながら磁気的な性質をもつ有機磁性体の基本モデルとなるポリカルベンの電子状態計算を行った。有機磁性体が単分子磁石としての分子デバイスとして機能するには、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。本研究では、ポリカルベンの磁気的な性質を詳細に解析するために、分子の電子状態に関して本理論手法を用いて高精度に大規模に理論計算することで、そのスピン状態の特異的な性質を初めて明らかにすることが

できた。成果は、カルベンの数に対する、高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差が、カルベン数の増加にしたがい縮まるといふ発見であり、この性質は、従来型の古典スピン論に基づく理論解析（密度汎関数法など）の結果を覆すもので大変興味深いものであった。この理論解析では、密度行列繰り込み群法に基づく新しい方法論（多参照法）を用いて、従来扱えなかった多数の電子配置を取り扱うことで複雑な電子スピン状態を精密に一般的に取り扱うことで初めて解析可能となった。雑誌論文⑤。

(3) グラフェンナノリボンのポリラジカル性に関する研究を行った。グラフェンナノリボンは、有限な長さ、幅が与えるエッジの効果により、特異的な電子状態を持つことが多数の先行研究で報告されている。本研究は、第一原理計算に基づく最大規模の多配置電子状態計算を密度行列繰り込み群により実現し、詳細で信頼性の高い理論解析を行った。計算では、ナノリボンの長さに対するスピンエネルギー差の依存性を求め、電子状態解析からラジカル指数を見積もった。ポリアセンと比べ、幅広のリボンにおいて、ポリラジカル性は、より短鎖で強く出現し、またスピギャップも著しく小さい。そして、長さ8前後の系でテトララジカルになり、ラジカル電子は両エッジに局在化するという解析結果が示された。長鎖リボンに現れる高度のラジカル状態は、強い電子相関効果の表れであり、これまで汎用されてきた DFT 計算では物理的に誤った記述を与えることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscamman, E.; Chan, G. K-L., Extended implementation of canonical transformation theory: parallelization and a new level-shifted condition, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 14 巻, 2012, 7809-7820.
- ② Yanai T.; Shiozaki, T. Canonical transcorrelated theory with projected Slater-type geminals, J. Chem. Phys., 査読有, 136 巻, 2012, 084107 (9 pages).
- ③ Kurashige Y.; Yanai, T., Second-order perturbation theory with a DMRG self-consistent field reference function: Theory and application to the study of chromium dimer, J. Chem.

Phys., 査読有, 135 巻, 2011, 094104 (9 pages).

- ④ Mizukami, W.; Nakajima, T.; Hirao, K.; Yanai, T., A dual-level approach to four-component relativistic density-functional theory, Chem. Phys. Lett., 査読有, 508 巻, 2011, 177-181.
- ⑤ Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Yanai, T., Novel Quantum States of Electron Spins in Polycarbenes from ab initio Density Matrix Renormalization Group Calculations, J. Chem. Phys., 査読有, 133 巻, 2010, 091101 (4 pages).
- ⑥ Neuscamman, E.; Yanai, T.; Chan, G. K-L., A Review of Canonical Transformation Theory, International Reviews in Physical Chemistry, 査読有, 29 巻, 2010, 231-271.
- ⑦ Neuscamman, E.; Yanai, T.; Chan, G. K-L., Strongly contracted canonical transformation theory, J. Chem. Phys., 査読有, 132 巻, 2010, 024106 (13 pages).
- ⑧ Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscamman, E.; Chan, G. K-L., Multireference quantum chemistry through a joint density matrix renormalisation group and canonical transformation theory, J. Chem. Phys., 査読有, 132 巻, 2010, 024105 (9 pages).
- ⑨ Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Ehara, M.; Yanai, T.; Itoh, T., 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., 査読有, 131 巻, 2009, 174313 (10 pages).
- ⑩ Kurashige, Y.; Yanai, T., High performance ab initio density matrix renormalization group method: Applicability to large-scale multireference problems for metal compounds, J. Chem. Phys., 査読有, 130 巻, 2009, 234114 (21 pages).

[学会発表] (計 14 件)

- ① 柳井 毅, 2012 年 1 月 25 日, 町田研究室 (日本原子力研究開発機構 (茨城県)); 研究室セミナー「密度行列繰り込み群法を用いた量子化学計算」(招待講演)
- ② T. Yanai, Puri, Dec. 3, 2011, Orissa, India; Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II 2011, Efficient multireference methods based on large active space

- density matrix renormalization group (招待講演)
- ③ T. Yanai, Sep 8, 2011, Waseda University (Tokyo, Japan); The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Advanced Multireference Quantum Chemistry with Large Active Space (招待講演)
- ④ T. Yanai, June 18, 2011, Drobak, Norway; European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry 2011, Advanced multireference methods for molecular strongly-correlated electronic states (招待講演)
- ⑤ T. Yanai, May 20, 2011, Prague, Czech; The 4th Czech-Slovak-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Advanced Multireference Method for Molecular Quantum Electronic States (招待講演)
- ⑥ T. Yanai, Dec 18, 2010, Honolulu, Hawaii, USA; The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Efficient multireference method for quantum chemistry with large active space (招待講演)
- ⑦ T. Yanai, Dec 15, 2010, Honolulu, Hawaii, USA; The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Canonical transformation theory for large-scale multireference calculations (招待講演)
- ⑧ 柳井 毅, 2010年11月15日, 量子化学研究協会研究所 (京都大学(京都府)); 研究所内セミナー, 「DMRG およびその動的相関法の話を中心に」 (招待講演)
- ⑨ T. Yanai, March 30, 2010, CECAM-ETHZ, Zurich, Switzerland; CECAM conference: Tensor network methods for quantum chemistry, Density matrix renormalization group study of molecular electronic structures: pi-conjugate organic spin systems and transition metal complexes (招待講演)
- ⑩ 柳井 毅, 2010年3月7日, 駒場キャンパス (東京大学(東京都)); 科学研究費補助金 特定領域研究 「実在系の分子理論」 成果報告会, 局所表現ハミルトニアンを用いた電子状態理論の開発 (招待講演)
- ⑪ T. Yanai, Dec 20, 2009, Port Dickson, Malaysia; The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4),

Large-scale Multireference Electronic Structure Calculations with Canonical Transformation and Renormalization Group Methods. (招待講演)

- ⑫ 柳井 毅, 2009年11月20日, 筑波; 特異値・固有値合同ワークショップ, 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 (招待講演)
- ⑬ T. Yanai, September 10, 2009, Bratislava, Slovakia; The 3rd Japan-Czech-Slovak (JCS) Joint symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method. (招待講演)
- ⑭ 柳井 毅, 2009年8月20日, 広島県廿日市市 県立もみのき森林公園 (広島県); 分子科学若手の会夏の学校, “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” (招待講演)

[図書] (計1件)

- ① 柳井毅, 天能精一郎, 平田聡, 中野晴之, 安田耕二と共著「第1章 電子状態の計算科学」分子システムの計算科学—電子と原子の織り成す多体系のシミュレーション— [計算科学講座 6] (共立出版 2010年) ISBN978-4-320-12271-0

[その他]

ホームページ等  
<http://qcl.ims.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳井 毅 (YANAI TAKESHI)  
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究  
領域・准教授  
研究者番号: 00462200

### (2) 連携研究者

倉重 佑輝 (KURASHIGE YUKI)  
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究  
領域・助教  
研究者番号: 30510242