

機関番号：63903
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750028
 研究課題名（和文） 分子の光や磁場に対する外場応答制御に向けた高精度分子理論の開発
 研究課題名（英文） Developments of molecular theories for magnetic and optical response properties
 研究代表者
 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

研究成果の概要（和文）：大規模分子系の外場摂動に対する応答を扱う理論や、高次機能の発現が期待される開殻系や特殊な励起状態、金属含有系にみられる複雑な電子状態に対する理論の開発を行った。大規模分子系の理論によりパソコン一台でも千原子系の特性計算が可能になった。また複雑な電子状態に対する理論を用いて光・磁気機能性分子の特性計算が可能になった。色素増感太陽電池用色素における禁制帯のスペクトル予測や、グラフェンの磁気特性計算を行った。これらの計算には本課題で開発した複雑な電子状態の理論が不可欠であり、さきに関与した大規模系の高速な計算法と多層的に用いることで、より大規模で複雑な電子状態をもつ機能性分子系の制御につながるものである。

研究成果の概要（英文）：In this project, an efficient method for response properties of large molecular systems and a novel theory to treat complex electronic-structures found in open-shell systems, excited states, and metal compounds, have been developed. The former make it possible to compute molecular properties of large-systems consisting of thousands atoms by a single computer, and the latter make it possible to solve complicated electronic-structures, which is often found in functional molecules. Using these new methods, we've investigated the spectrum of dyes used in a solar-cell system, which has not been detected by experiments because of the dark state character, and the magnetic properties of graphene molecules. It was found that the both systems have complicated electronic-structure and need to be treated by the theory developed in this project. By combining the other theory, it would be made possible to evaluate larger and more complex systems, which is expected to have variety of functional that we have ever seen before.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：電子状態

1. 研究開始当初の背景

(1) 新奇機能の発現を目指して化学者の扱う系はナノマテリアルや生体分子など、大規模な分子系へと広がりを見せており、とりわけ光や磁場など人為的な摂動に誘起される

吸光・発光現象、磁気共鳴、非線形光学現象など電子状態の「応答現象」を利用した大規模分子系の機能制御が注目されていた。

(2) 「応答現象」の理論的予測には電子波

動関数の高次の情報を必要とし、さらに大規模分子系では現象に多数の因子が影響するため、詳細を観測データから帰納的に組み立てることが容易でなく、ナノスケール分子系の機能設計には電子状態計算に基づく演繹的なアプローチが重要と考えられていたが、現代電子状態理論においてもナノスケール分子に適用可能なスケーラブルな理論の開発は残された重要課題の一つであった。

(3) 高次情報を扱う大規模系電子状態理論の研究は世界的に見ても未熟であり、具体的には光や磁場に対する大規模分子系の「応答現象」を取扱うためには、基底状態のエネルギー計算を行った上で、さらに計算負荷の高い特性解析を行う必要があるため、小分子でもなくバルクでもないナノスケール分子系の自由な分子機能制御を行うためには、高次元情報に基づく特性解析を高精度に扱い、かつ現実分子へ適用可能な次世代の分子理論の開発が喫緊の課題であった。

2. 研究の目的

(1) 大規模分子系の機能制御を目指し、新奇応答特性計算法の開発を行うことが目的である。応答現象の詳細は電子波動関数の高次の情報に基づくため、電子状態計算に基づく第一原理的な予測が重要となるが、計算負荷の高さから数千原子系にも適用可能な信頼性の高い手法は確立されていない。これまで培ってきた大規模分子系の電子状態計算法の技術を大きく発展し、高次の外場応答特性計算へと進化させる。

(2) 大規模分子系の機能予測には(1)で述べた大規模な分子系に適用可能な理論だけではなく、複雑な電子状態に適用可能な理論の開発が共に不可欠であると考えられ、それには反応中心とその周りの骨格部分というように多層性をもった理論への発展させる。

3. 研究の方法

(1) 大規模分子に対応するため、密度行列に基づく理論を密度汎関数法に適用し、時間のかかる対角化を全く必要としない基底状態エネルギー計算法を開発する。このとき密度行列の疎行列性を利用するために最適な新たな疎行列演算アルゴリズムを開発する。また基底状態エネルギー計算からは、以降の応答特性計算法で用いる無摂動の波動関数を得ることが出来る。

(2) 各種物性の解析法を開発する準備として、光や磁場など外場摂動に対する各種電子積分を作成する。また、ゲージ依存性を持つ磁氣的物性の計算に備えて、ロンドン軌道

を扱えるプログラムの開発を行う。これらの積分は応答方程式の組立てに必要であると同時に、エネルギー勾配法に基づき分極率や磁化率など低次の静的応答物性を求めることができる。特に、核座標変化の低次応答物性に対応するエネルギー核座標微分は、自由度の多いナノスケール分子の安定構造を探索するのに不可欠である。ここでは、応答方程式を解くことを必要としない低次の静的応答物性計算を行い、開発したプログラムの大規模分子に対する精度・パフォーマンスを確認する。

(3) 上述(1)(2)の大規模系に対応する方法に加え、開殻系や励起状態、金属含有系にしばしばみられる、通常の電子状態理論では扱う事が困難な複雑な電子状態に対する理論の開発を行う。これらの電子状態に見られる複雑さは計算科学的には系のサイズに対する計算量の指数関数的な増大を意味する。よってターゲットとする電子状態に最適化された自由度だけを残し他の自由度を打ち切ることにより指数関数的増大を防ぐ繰り込み群の方法を用いた電子状態理論を整備する。

4. 研究成果

(1) 核座標変化の低次応答物性に対応するエネルギー核座標微分を、大規模分子系に適用可能な GFC 法に対して開発した。エネルギー核座標微分は最も使用頻度の高い電子状態計算の応用例であり、構造探索や反応エネルギーの計算に用いられ、自由度の多いナノスケール分子に於いて不可欠である。

(2) 開殻系や励起状態、金属含有系にしばしばみられる、通常の電子状態理論では扱う事が困難な複雑な電子状態に対する理論の開発を行った。強相関電子系の理論である密度行列繰込み群アルゴリズムを用いて、有機磁性体であるポリカルベンの高スピン状態の安定性を調べたところ、従来の電子状態計算法による予想とは全く逆に、カルベン鎖が伸びるほど高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差は狭まり、高スピン状態の安定性が失われる事が分かった。

(3) 光に対する応答として、色素増感太陽電池の一例であるペリレン分子のスペクトル予測を行った。パイ共役系分子には吸収帯より低いエネルギーを持つ禁制帯がしばしば存在し、植物の光合成における高速エネルギー移動のチャンネルとして重要な役割を担う事が明らかになっている。太陽電池においても高速エネルギー移動は高効率を目指すための鍵である。計算の結果ペリレンの禁制帯は吸収帯より 0.5 eV ほど高いところに

ある事が分かった. このような大きな分子の禁制帯を扱うためには(2)の理論開発が不可欠であった.

(4) グラフェンの磁気特性を予測するために, グラフェンの種々のスピン状態の計算を行った. その結果スピン間のエネルギー差の定性的な傾向が(1)で開発した大規模系のための方法では正しく予測できず, (2)で開発した複雑な電子状態のための方法が必要であり, 両者を多層的に使うことが大規模高機能分子系の特性解析には欠かせない. またグラフェンナノリボンはサイズを大きくするに連れて電子状態がより複雑になりスピン間のエネルギー差も狭まって行く事が明らかになった.

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6件)

① J. Yang, Y. Kurashige, F.R. Manby, G.K.-L. Chan, "Tensor factorizations of local second-order Møller Plesset theory", The Journal of Chemical Physics, 134, 2011, 044123 (13pages)

② W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, "Novel quantum states of electron spins in polycarbenes from ab initio density matrix renormalization group calculations", The Journal of Chemical Physics, 査読有, 133, 2010, 091101 (4pages)

③ Y. Kurashige, T. Nakajima, T. Sato, K. Hirao, "Efficient evaluation of the Coulomb force in Gaussian and finite-element Coulomb method", The Journal of Chemical Physics, 査読有, 132 (2010) 244107, 7pages

④ T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscamman, G. K.-L. Chan "Multireference quantum chemistry through a joint density matrix renormalization group and canonical transformation theory", The Journal of Chemical Physics, 査読有, 132, 2010, 024106 (13pages)

⑤ W. Mizukami, Y. Kurashige, M. Ehara, T. Yanai, T. Ito, "Ab initio study of the excited singlet states of all-trans α , ω -diphenylpolyenes with one to seven polyene double bonds: Simulation of the spectral data within Franck - Condon

approximation", The Journal of Chemical Physics, 査読有, 131, 2009, 174313 (10pages)

⑥ Y. Kurashige, T. Yanai, "High-performance ab initio density matrix renormalization group method: applicability to large-scale multireference problems for metal compounds", The Journal of Chemical Physics, 査読有, 130, 2009, 234114 (21pages)

[学会発表] (計7件)

① Y. Kurashige, "DMRG-CASPT2 theory: A multireference correlation theory utilizing the density matrix renormalization group", Pacificchem2010, December 15, 2010, Honolulu, USA

② 倉重 佑輝 「テンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発」, 第4回分子科学討論会, 2010年9月15日, 大阪

③ Y. Kurashige, "Recent developments in multireference quantum chemistry", Theoretical Chemistry Informal Seminar, April 16, 2010, Cambridge, UK

④ Y. Kurashige, "Recent developments in multireference electronic-structure theory", Centre for Computational Chemistry Meeting, February 8, 2010, Bristol, UK

⑤ 倉重 佑輝, 「金属含有化合物の高精度計算に向けた DMRG-SCF 法の開発」, 第3回分子科学討論会, 2009年9月21日, 名古屋

⑥ 倉重佑輝, 「多核金属系や π 共役系など擬縮重電子系に対する分子理論の展開」, 特定領域「実在系の分子理論」研究交流会, 2009年9月5日, 金沢

⑦ Y. Kurashige, "Density matrix renormalization group algorithm for metal complex chemistry", 238th ACS National Meeting, August 16-20, 2009, Washington, DC, USA

[その他]
ホームページ等
<http://qcl.ims.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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