

化学的理解のための電子状態理論

(早大先進理工、早大理工研、JST-CREST、京大 ESICB) ○中井 浩巳

Electronic State Theory for Chemical Understanding

(ASE, Waseda Univ.; RISE, Waseda Univ.; JST-CREST; ESICB, Kyoto Univ.) ○Hiromi Nakai

量子力学に基づいて化学を理論的な立場から研究しようとする学問、すなわち理論化学が誕生したのは 1927 年である。80 年以上の歴史において、理論化学は化学分野全体に様々な役割を果たしてきた。今後もその役割が拡大することは疑う余地もない。本講演者は、量子化学を中心とした理論化学の歴史を、1927 年から 1940 年代の第 1 期 (ただし、暗黒の時代と呼ばれる 1940 年代の発展は限定的)、1950 年代から 1980 年代の第 2 期、そして、1990 年代から 2000 年代の第 3 期の 3 つに分類して捉えている [1,2]。第 1 期は理論化学の**創成期**で、電子の波動性という概念が導入され、経験的に見出されていた化学原理に対して理論的な裏付けがなされた。同時に新しい化学原理も多数発見された。しかし、大胆な近似のため本質を表せる化学現象が限られていた。第 2 期は理論化学の**確立期**ともいうべき時期で、量子化学理論の基盤が確立され、コンピュータを用いた計算化学も産声を上げた。高精度な励起状態計算である SAC-CI 法(1978 年)や今日 gold standard と評される CCSD(T)法(1989 年)もすでにこの時期に開発されている。第 3 期はまさに**発展期**で、コンピュータの飛躍的な発達も伴って、実用性の高い量子化学計算法の開発が行われた。この時期のトレンドは、大規模化・高精度化・長(実)時間化であり、大ブレークしたのが密度汎関数理論(DFT)である。本講演者の研究経歴のほとんどがこの時期に属し、これらのトレンドに沿った研究も数多く行ってきた(表 1)。本講演者は、化学的理解には解析も重要と考え、解析手法の発展も行ってきた(表 1)。

これらの発展により理論化学が数値的に予言できる領域が広がったのは疑う余地もない。実際、分子構造・熱力学量・分光学的定数・物性値は、時には実験以上の精度で計算できる。しかし、高度化した計算結果をもとに、普遍的な化学原理を導くことが困難になったのも事実である。本講演では、まず化学原理について、具体的な研究例を紹介し、考えてみたい。表 2 は、本講演者らが行った応用研究のうち、化学原理まで踏み込んで議論できたものを示している。応用研究(1)~(3)はいずれも実験研究者から話題提供を受けて、それに応える形で進めた研究である。(1)では、従来の超共役とは異なる励起状態に特有な π^* - σ^* 超共役を見出すことができ、実験研究者に

表 1. 講演者らの開発した理論・方法論

方向性	理論・方法論	略称	概要	総説
大規模化	分割統治法	DC-HF, DC-DFT, DC-DFTB, DC-MP2, DC-CCSD, DC-CCSD(T), DC-SACCI, DC-TDDFT, DC-GF	線形スケールリング法	3,4
高精度化	核・電子軌道理論	NOMO/HF, NOMO/MP, NOMO/CI, NOMO/CC, TF-NOMO, TRF-NOMO ECG-NOMO/HF, ECG-NOMO/MP2	非断熱分子理論	5,6
高精度化	内殻励起汎関数	CV-B3LYP, CVR-B3LYP, OS	高精度な内殻励起状態計算法	7
高精度化	局所応答分散力法	LRD	第一原理的な分散力計算法	
長時間化	分子軌道内挿法	LIMO, LSMO	AIMD シミュレーションにおける SCF 収束性改良法	
実時間化	実時間発展法	RT-TDHF, RT-TDDFT	電子状態の実時間発展法	
解析手法	エネルギー密度解析	EDA, BEDA, NAO-EDA, Gird-EDA, IT-EDA, Interaction-EDA, ETS	エネルギー分割による解析	8

表 2. 講演者らの行った応用研究と関連する化学原理

研究テーマ	実験研究	化学原理	総説
(1) 励起状態におけるメチル基内部回転	超音速ジェット電子スペクトル分光法 (藤井正明氏)	Hammett 則 π^* - σ^* 超共役	
(2) ジベンゾスベレン化合物の緩和過程	ピコ秒・ナノ秒過渡吸収スペクトル (高橋博彰氏)	スピン-軌道相互作用 El-Sayed 則	
(3) 表面吸着した環状水 6 量体の分子振動	赤外反射分光 (伊藤正晴氏)	振電相互作用 IRAS 活性非垂直振動	
(4) 高対称性分子の励起状態	可視・紫外吸収スペクトル	縮重系励起の対称則	9,10

も受け入れられている。一方、応用研究(4)の「縮重系励起の対称則」は、数多くの励起状態計算を行うなかで、本講演者らが見出した化学原理である。理論化学の強みは、対象を選ばないことである。「縮重系励起の対称則」は、 CO_2 , N_2 などの小分子からアセチレンやベンゼンなどの有機分子、そして金属錯体、金属クラスター、フラーレンなどでも成立する。是非、高対称性分子の励起状態を扱う実験・理論研究者には、この化学原理を理解し、利用してもらいたい。

理論化学が直面するもう一つの問題は、周期表の全元素を高精度に取り扱えるかということである。これには、相対論効果と電子相関効果を同時に考慮する必要がある。解くべき基礎方程式も、非相対論的な Schrödinger 方程式から相対論的な Dirac 方程式にシフトしなければならない。実用的な手法には、もちろん大規模化も欠かせない。本講演者らは、最近、この問題にも取り組み、一定の方向性が見えてきた(図 1)。

今後の 20 年が理論化学にとってどのような時期になるか、充実期なのか、変革期なのか、現時点では不明である。しかし、まだまだ理論化学が解決すべき問題は山積している。化学原理の探究と相対論的量子化学へのパラダイムシフトというのは全く別のスタンスに見えるが、両者を同時に進めるメリットはあると信じている。

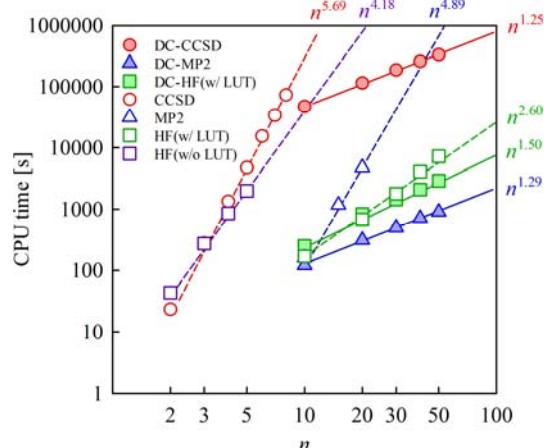


図 1. IODKH/IODKH ハミルトニアン (LUT スキーム有無) に対する従来法および DC 法による HF, MP2, CCSD 計算の計算時間。計算系は鎖状(HF)_n分子(n = 2, 3, ..., 50)。計算機は、Hexa Core Xeon/3.33 GHz プロセッサの

- [1] 「巨大分子系の量子化学法」、中井浩巳、CSJ カレントレビュー・シリーズ第 8 巻『巨大分子系の計算化学—超大型計算機時代の理論化学の新展開』(日本化学会編)、pp. 52-60、(化学同人、2012 年)。
- [2] 「理論化学における理論の革新」、中井浩巳、別冊化学『化学のブレークスルー【理論化学編】』(日本化学会編)、pp. 66-72、(化学同人、2010 年)。
- [3] “Divide-and-conquer approaches to quantum chemistry: Theory and implementation”, M. Kobayashi, H. Nakai, pp. 97–127 in ‘Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications’, R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. Mezey, J. Leszczynski (Eds.) (Springer, 2011).
- [4] 「分割統治(DC)電子状態計算プログラムの GAMESS への実装」、M. Kobayashi, T. Akama, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8**, 1-12 (2009).
- [5] “Nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) theory: Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation”, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 2849-2869 (2007).
- [6] 「原子核と電子の波動関数を同時に決定するための non-Born-Oppenheimer 理論: NOMO 理論」、中井浩巳、星野稔、*Mol. Sci. (分子科学)*, **1**, A0010 1-22 (2007).
- [7] “Description of core ionized and excited states by density functional theory and time-dependent density functional theory”, Y. Imamura, H. Nakai, pp. 275–308 in ‘Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications’ *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, B 26, K. Nishikawa, J. Maruani, E. J. Brändas, G. Delgado-Barrio, P. Piecuch, (Eds.) (Springer, 2012).
- [8] “Energy Density Analysis of Kohn-Sham DFT Method and Its Applications”, T. Baba, Y. Yamauchi, Y. Kikuchi, Y. Kurabayashi, H. Nakai, *Bull. Soc. Discrete Variational Xa*, **18**, 7-19 (2005).
- [9] “Rules for excited states of degenerate systems: Interpretation by frozen orbital analysis”, H. Nakai, pp. 363–395 in ‘Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems: Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry’ *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, P. Piecuch, J. Maruani, G. Delgado-Barrio, S. Wilson (Eds.) (Springer, 2009).
- [10] 「化学原理の発見: 縮重系励起の対称則」、H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 1-12 (2012).