

2E04

密度行列繰り込み群を基盤とする多参照電子状態理論の開発と応用

(分子科学研究所) ○柳井 毅

Multireference quantum chemistry with density matrix renormalization group: theory and applications

(Institute for Molecular Science) ○Takeshi Yanai

化学の電子論において主役を担うのは分子軌道理論や配位子場理論などの一電子理論である。これらは、化学結合や反応を解釈する簡便かつ強力な概念である。量子化学計算法の主流である密度汎関数理論はこの一電子理論に基づくものであり、等価な意味で、単一の電子配置(スレーター行列式)によって電子状態をモデル化する。これは単参照理論とも呼ばれる。この描像は、波動関数を $|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{単一行列式}}\rangle + |\Psi_{\text{残差}}\rangle$ のように捉え、電子相関に対応する $|\Psi_{\text{残差}}\rangle$ は摂動的な(弱い)記述であるという洞察に基づく。化学の電子論の大きなチャレンジの一つは、この前提が破綻する場合に直面する。すなわち、電子相関が強く、その記述に複数の電子配置が同程度の重みで寄与する状態である。このような強相関状態は、一電子理論では定性的に捉えることができない多電子的な描像であり、量子化学では古くから「多参照電子状態」として知られている。従来の多参照法では、これらの強相関状態を複数の電子配置(行列式)による露わな展開として求める。その展開長は、電子を軌道に占有する組み合わせの数に比例し、従って、その量子的重ね合わせの自由度は指数関数的に増大し、既存の量子化学計算法では適用限界に容易に達する。

近年、化学の電子論における強相関(多参照)の問題に対して、密度行列繰り込み群(DMRG: Density Matrix Renormalization Group) [1]と呼ばれる物理手法を適用するアプローチが試みられ、大きな前進が見られる。DMRG は、固体物理の強相関現象を記述するための手法として White によって開発された[1]。量子化学計算への適用性も White 自身によって示され[2]、それ以降、当研究グループも含め幾つかの研究グループの手により、密度行列繰り込み群(DMRG)を用いた実用的な量子化学計算法の開発が進められた[3-20]。モデル系に基づく固体物理の DMRG 計算と区別するために、量子化学のそれは非経験的(*ab initio*)DMRG と呼ばれる。*ab initio* DMRG 法は、大次元の多参照電子状態の高速計算を可能にすることが示されてきた。DMRG法を量子化学計算へ実装する際の特徴的な工夫は、活性空間(active space)法と呼ばれる Hilbert 空間のモデル化を用いる点にある。活性空間法では、系の全電子と分子軌道のうち、擬縮重状態に起因するものとそれ以外に分割し、活性空間に限定して DMRG 計算を行うことで効率よく多参照状態を記述する。我々は、DMRG に基づく開発および拡張を通じて、従来適応不可能とされたチャレンジングな分子系に対する電子状態計算を行った[21-28]。我々が開発してきた非経験的 DMRG 法には以下のようなものが挙げられる。

- (1) DMRG-CASSCF 法：多配置波動関数を記述する最適な一電子描像、分子軌道を、自己無矛盾場として変分的に最適化するアルゴリズムを DMRG 法と組みあわせるアルゴリズムを開発し、大次元の多配置量子化学計算を可能にした[7-8]。
- (2) DMRG-CASPT2法：二次の摂動展開による動的相関法を DMRG モデル空間と接合した理論。理論の単純さから安価に動的相関を見積もることができる[9-10]。DMRG-CASSCF 法の記述に対して極めて高い精度で定量的記述を与えることができる。
- (3) DMRG-MRCI [11]および正準変換(DMRG-CT) [12-18]理論：動的電子相関をクラスタ展開($e^A He^A$)および配置間相互作用法により高次相関まで取り込む。
- (4) 拡張として、Slater 型対相関 F12因子をクラスタ展開に用いた有効電子相関法を開発し、基底関数依存の低い電子相関計算を簡便に実装できる着想を提案・実装した[19,20]。
- (5) エネルギー核座標微分法：化学反応解析に必須となるパラメータを計算する[24]。

我々の研究グループは、以上の手法を単独のソフトウェアとしてパッケージ化し、量子化学的 DMRG

法の強みを生かして、例えば、以下に示す興味深い多参照分子系に応用することができた。

- (1) 有機磁性体の基本モデルとなるポリカルベンに関して、スピングャップがカルベン数の増加にしたがい縮まるといふ性質を発見した。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あり、一重項状態における量子的なスピン揺らぎの存在を明らかにした。[21]
- (2) 次世代有機半導体の候補材料であるグラフェンナノリボン(GNR)に関して、リボン長とポリラジカル電子の出現の関係性を定量化することに成功し、GNR エッジに現れるラジカルの“創発”現象を明らかにした。本手法により、130個もの π 電子によるが集団相互作用が織り成す物理を記述することが可能となり、新規なラジカル現象に理解を与えた。[22]
- (3) 光合成系 II の金属コアである酸素生成複合体(Mn_4CaO_5 クラスター)の X 線構造に対する DMRG 多電子波動関数から電子密度を求め、酸化数、電子占有の様子を理論的に突き止めることに成功した。X 線結晶回折における放射ダメージを指摘する Berkeley グループの先行研究の知見に基づき、Mn の部分還元を数値実証した。[23]
- (4) 鉄二核水分解触媒における O-O 結合生成に関する電子レベルでの機構解明を行った。最近、ferrate (K_2FeO_4) による人工系での水分解反応に関する反応速度論的実験研究が報告され、酸素生成の前駆体である O-O 結合が鉄(VI)二核中間体によって触媒されることが示唆された。我々は、二核鉄の価電子軌道を活性軌道として全て考慮し、更に double shell 効果を含む大規模な活性空間 (36e,32o) を用いた DMRG-CASPT2 および DMRG-MRCI を実行した。[27]
- (5) 金属酵素 Δ^9 デサチュラーゼ (非ヘム鉄二核錯体) の脂肪酸代謝の不飽和化酵素反応モデルを決定するための実験と相補的な理論 DMRG-CASPT2 および DMRG-CT 計算を行った。[28]

DMRG 法の実践的な実装法の開発は随分進み、5-6 年前では計算不可能と考えられていたサイズの活性空間 (20~30 軌道) は今やルーチンで扱えるようになった。DMRG 波動関数に対して定量性を補強する動的相関も二千個程度の原子基底関数を用いて見積もることもできる。この計算技術は、定量的かつ直接的な分子モデリングをする上で強力な基盤技術になると考えられる。

参考文献

1. White, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 2863-2866; *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 10345-10356.
2. White, S. R.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4127-4130.
3. Chan, G.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 4462-4476.
4. Marti, K. H.; Ondik, I. M.; Moritz, G.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 014104.
5. Kurashige Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 234114.
6. Sharma, S.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 124121.
7. D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 144117.
8. T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, G. K.-L. Chan, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 2178-2190.
9. Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 094104.
10. Kurashige, Y. *Mol. Phys.* **2014**, 112, 1485-1494.
11. Saitow, M.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 044118.
12. Yanai T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 194106.
13. Yanai T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 104107.
14. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 124102.
15. Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscammann, E.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 024105.
16. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 024106.
17. Neuscammann, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 29, 231-271.
18. Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscammann, E.; Chan, G. K.-L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7809-7820.
19. Yanai T.; Shiozaki T. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 084107.
20. Sharma, S.; Yanai, T.; Booth, G. H.; Umrigar C. J.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 104112.
21. Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 091101.
22. Mizukami, W.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theo. Comp.* **2012**, 9, 401-407.
23. Kurashige, Y.; Chan, G. K.-L.; Yanai, T. *Nature Chem.* **2013**, 5, 660-666.
24. Liu, F.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Theo. Comp.* **2013**, 9, 4462-4469.
25. Harris, T. V.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 054303.
26. Tran, L. N.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theo. Comp.* **2014**, 10, 1953-1967.
27. Kurashige, Y.; Saitow, M.; Chalupský J.; Yanai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11988-11999.
28. Chalupský, J.; Rokob, T. A.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Solomon, E. I.; Rulišek, L.; Srnec, M., submitted.