

われわれ UT グループは次世代分子理論を開発し、わが国で初めての本格的な分子理論計算のプログラム・パッケージ「UTChem」を開発し、リアル系のシミュレーションとダイナミクスに応用したいと考えている。新しい分子理論の開発やアルゴリズム、ソフトウェアの開発をもとにリアル系を対象とした数百から千原子系を扱える分子理論を構築し、理論化学の対象を大幅に拡張するとともに、理論化学以外の領域にインパクトを与えたいと考えている。われわれの当面の研究目標は次のとおりである

1. 数百原子系を定量的 ($kcal/mol$ の精度) に扱える新しい *ab initio* 分子理論の開発と応用
2. 千原子系を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発と応用
3. 重い元素を対象とするために相対論的分子理論の開発と応用
4. *Ab initio* 電子状態理論を基にする動力学理論の開発と応用
5. 分子計算プログラム・パッケージ「UTChem」の開発

理論化学は化学現象の説明や解釈にとどまらず、進んで化学研究にたいして方法論的に寄与すべきである。理論研究は実験研究が難しい問題や観測にかからない問題にも容易に焦点を当てることができる。現象を量子論にもとづき統一的に解明することもできる。これまでは理論計算に含まれる数学上の困難と、化学という学問が対象にする高次元の複雑性とによって、この要望をただちに満たすことは容易ではなかった。時代はあきらかに変わりつつある。分子理論と計算方法の目ざましい発展とコンピュータの進歩により、モデル系でなくリアル系の性質を高い信頼度で予測することができるようになってきた。

理論予測から実験へと化学研究の変革をとげ、理論計算から物質設計や反応制御を行うには、さらに自由度が大きく複雑な系の分子計算やダイナミクス研究が必要になる。理論自体のブレークスルーを達成せねばならない。化学的に興味ある系を対象とするには、現在の分子理論の適用範囲を大幅に拡張する必要がある。大規模分子系の分子理論には、高速なアルゴリズムの実現とともにエネルギー以外の物性値の計算が可能であること、系の大きさによらずに計算精度がほぼ一定であることが求められる。千原子からなる系の理論計算が可能になれば、生体関連分子、DNA、ナノチューブ、金属結晶など化学的に興味ある多くの系が理論化学の視野に入ってくる。化学現象の概念化と定式化が進められるとともに、定量的な理論計算をもちいて自然そのものに大胆に切り込むことができるであろう。理論化学は化学研究に方法論的変革をもたらすアプローチとなる。

分子理論には *ab initio* 分子軌道法と密度汎関数法(DFT)がある。いずれも長所と欠陥がある。*Ab initio* 法は体系的であり、系統的に exact な解に近づき得る方法論である。定量性が保障される方法である。しかし N-dependence は大きく、適用は小さな系から中規模系に限られる。DFT はもし正確な交換・相関汎関数がわかれば正確なエネルギーを算出する。DFT は Hartree-Fock 法と同じような計算労力で電子相関を含む計算ができる。もっともこれは近似的な汎関数に限る話で、正確な汎関数の形は誰も知らない。Kohn-Sham 方程式を正確に解くことは、結局は Schrödinger 方程式そのものを解くことと変わらない。どちらの場合にも正確

な解は得られないであろう。あるレベルで近似解を得るのにどちらのアプローチの方がより計算コストが安いという問題になる。大きな系を対象とするときには明らかに DFT は優位に立つ。したがって *ab initio* 理論では計算負荷を下げることに、DFT ではより良い汎関数の開発が課題である。

計算負荷を下げるためには QM/MM あるいは ONIOM のように近似レベルの異なる方法論を組み合わせた hybrid 近似を用いる方法(FMO も広義にはこの範疇)と分子計算そのものの高速化法の 2 つがある。われわれは主に後者について理論開発、アルゴリズム開発を行っている。計算負荷の高いプロセスは 2 電子積分と対角化である。*ab initio* では原子積分から分子積分への積分変換が加わる。原子積分計算の軽減には、FMM(Fast Multipole Method), RI(Resolution of the Identity), Gauss 基底と平面波との混合基底、Pseudospectral 法等がある。Hybrid タイプの DFT にも応用できることを考えるならばクーロン積分だけでなく、交換積分にも適用できるアルゴリズムが望ましい。動的電子相関は近距離相互作用によるものであり、電子相関効果を記述するには localized orbitals が有効である。

DFT 計算の精度は交換相関汎関数によって決まる。現在使われている汎関数に反応障壁を過小評価する傾向にあること、Rydberg 励起エネルギー、電荷移動励起エネルギーを過小評価すること、van der Waals 相互作用が記述できないことの問題点がある。いずれも局所近似の限界である。長距離での電子密度の振る舞いを正しくすれば、ある程度は改善されるはずである。

本講演では UT グループの最近の研究について報告し、今後の発展の方向性について議論する。新しい分子理論の開発と応用研究により、われわれの手で理論から実験へという新しい学問の流れを作りたいと考えている。