

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)  
 大学院生研究  
 2011年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院	理学研究科	化学専攻
研究代表者	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科化学専攻	齋藤雅明 印	
指導教員	所属・職名	氏名	
		印	
自然・人文・社会の別	自然・人文・社会	個人・共同の別	個人・共同名
研究課題名	4成分波動関数に基づく相対論的励起状態計算法の確立		
研究組織	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻・博士後期1年	齋藤雅明	
研究期間	2011年度		
研究経費	50千円		

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

多体伝播関数法とは、運動方程式 (EOM) 法や線形応答 (LR) 理論と等価であり、原始や分子といった多電子系の励起エネルギーやイオン化エネルギー等の、基底状態からのエネルギー差として定義される量を direct に決定可能な理論である。その際にインプットとして与える必要があるのは関連した参照波動関数及び、及び分子軌道のみである。その為、相対論効果を包含した4成分波動関数に立脚した定式化も可能である。そこで本研究では、電子的励起状態を記述する分極伝播関数法の更なる展開及び4成分波動関数への拡張を試みる。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[ 電子相関 ] [ 伝播関数法 ] [ ディラック・ハートリー・フォック (DHF) 理論 ]

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)

まず伝播関数法の更なる展開としては、インプットとなる基底状態の波動関数に現れる、二電子励起配置の振幅に対して部分規格化を施した2次の分極伝播関数としてPR-ADC(2)法を開発した。この結果は既にChemical Physics Letters誌に掲載済みである。部分規格化法では、2次よりも高次の寄与として現れる電子対間の相関を、従来法と同じ計算コストで考慮する事が可能となる。部分規格化はDykstra及びDavidson(IJQC 78(2002)226)により最初に導出され、Hartree-Fock法を出発点とした級数展開における最低次の補正項(2次のMoeller-Plesset法(MP2))にて導入された。MP2レベルの取り扱いでは、原子・分子に含まれる電子対間の相関のみが独立に考慮され、電子対同士更にはより多電子間の相関は考慮されない。こういった寄与はより高次の摂動級数項を考慮する事で取り込まれるが、高次の摂動項の評価はより計算コストが掛かる為に方法論を適用可能な分子系の大きさは中程度なものに限られてしまう。部分規格化は正に、このジレンマをある程度のクウォリティーで解消する手段と言える。

次いで望月ら(CPL 443(2007)389)により、電子的基底状態にある電子系に対するMP2理論と同じレベルで電子的励起状態を取り扱う処方箋は幾つか知られているが、その中でも最も単純であり、且つ大きさに関する無矛盾性や、エネルギーの軌道の回転に関する不変性を有する理論であるCIS(D)に部分規格化の導入が成された。今回我々は本来の2次の分極伝播関数としてのADC(2)法の方程式と、CIS(D)法に置けるその数学的な類似性に着目し、PR-ADC(2)法を導出し、これを電子状態計算プログラムPsi3に実装した。今回開発したコードでは、direct-product decomposition(DPD)アルゴリズムに基づき、計算の過程で表れる種々の中間データ及び励起状態への遷移振幅を分子の持つ空間対称性を考慮して対称許容な非ゼロなデータのみを圧縮して扱う事が可能である。分極伝播関数法を用いた計算に置ける核は、伝播関数の逆として定義される応答行列の対角化でありこのステップが最も計三時間を消費するが、我々の開発したコードでは、励起状態の対称性毎に応答行列をblock-outして取り扱う為に5つのピロール環と構成されるポルフィリン及びその誘導体、ベンゼンといった高い対称性を持つ分子の計算に非常に有利となる。実際に、このPR-ADC(2)を金属を内包したポルフィリン錯体に適用した所、実測値及びより高精度且つ高コストな理論により計算値と良好な一致が見られた。金属ポルフィリンは光合成過程に置いて重要な役割を担う事から、実験的な関心のみに留まらず理論的研究も盛んに行われて来た。ポルフィリンの電子励起スペクトルにはQ帯及びB帯と呼ばれる非常に特徴的な吸収が観測されるが、これらの極大吸収位置の正確な理論計算は電子状態における強力な擬縮退の寄与、及び明らかな2、3電子励起配置の混入の為に困難であった。その為、こういった効果への耐性を附加した非常に高コスト且つ高精度な理論を用いるのが常套手段であったが、今回の改良で遥かに低コストに高精度な値を得る事が出来た。この結果も併せて報告済みである。本研究で開発したADC(2)及びPR-ADC(2)コードは、Psi3の後継バージョンであるPsi4電子状態計算パッケージに標準で搭載されている。Psi3に実装したコードは、分子軌道のインデックスを4つ持つテンソルである二電子反発積分や二電子励起振幅といった量を、対称性を考慮して密にパックして取り扱うが、分子系の対称性が低い場合には、こういった量は巨大なデータになり得る為にハードディスクに読み書きする際のI/Oオーバーヘッドやメモリー使用量が膨大になるというデメリットを持つ。Psi4に搭載されているバージョンでは、これまでの高対称性を持つ系に有効なDPDベースのコードに加えて、計算量を大幅に抑えるdensity-fitting(DF)法の活用も可能となっている。DF法では、4つのインデックスを持つテンソルである二電子反発積分を、3つのインデックスを持つテンソル2つの積に分解する。これによりハードディスクにテンソルを読み書きする場合であっても、I/Oオーバーヘッドを軽減する事が出来、更にテンソル式の因数分解の仕方も従来法とは変わる為に、より高速に実行可能な実装が可能となる。このDF-(PR-)ADC(2)コードはPsi4の開発ストラテジーの従って並列実行可能であり、高い対称性を有しない大規模な分子系であっても、十分に実用的に適用可能である。

次に4成分相対論系への展開であるが、研究代表者である私としては世界的な研究者が多く開発に参加しているPsi4の開発グループに正式に加わる事が不意に決定した為に、こちらをより優先する方が私のキャリアには有利に作用すると判断した。その為、この第二の目的については当初の予定通りの成果は得られていない。

研究成果の概要 つづき

※ この(様式 2)に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A 4 縦型横書き 1 枚・自由様式)を添付すること。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① M. Saitow, Y. Mochizuki, Excited state calculation for free-base and metalloporphyrins with the partially renormalized polarization propagator approach, Chemical Physics Letters, 525-526, 2012, 144.

② 該当無し

③ 該当無し

④ 学会発表

- 1, 第14回理論化学討論会 (岡山, 2011年5月14日)
- 2, WATOC2011 (Santiago de Compostela, Spain, 2011年7月17日)
- 3, EXCST2011 (St. Feliu, Spain, 2011年7月25日)
- 4, ISTCP VII (東京, 2011年9月4日)
- 5, QSCP2011 (金沢, 2011年9月12, 13日)
- 6, 第5回分子科学討論会 (札幌, 2011年9月23日)
- 7, GESTC2011 (Torun, Poland, 2011年9月26日)