戦略的創造研究推進事業　CREST
研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」
研究課題「超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築」

研究終了報告書

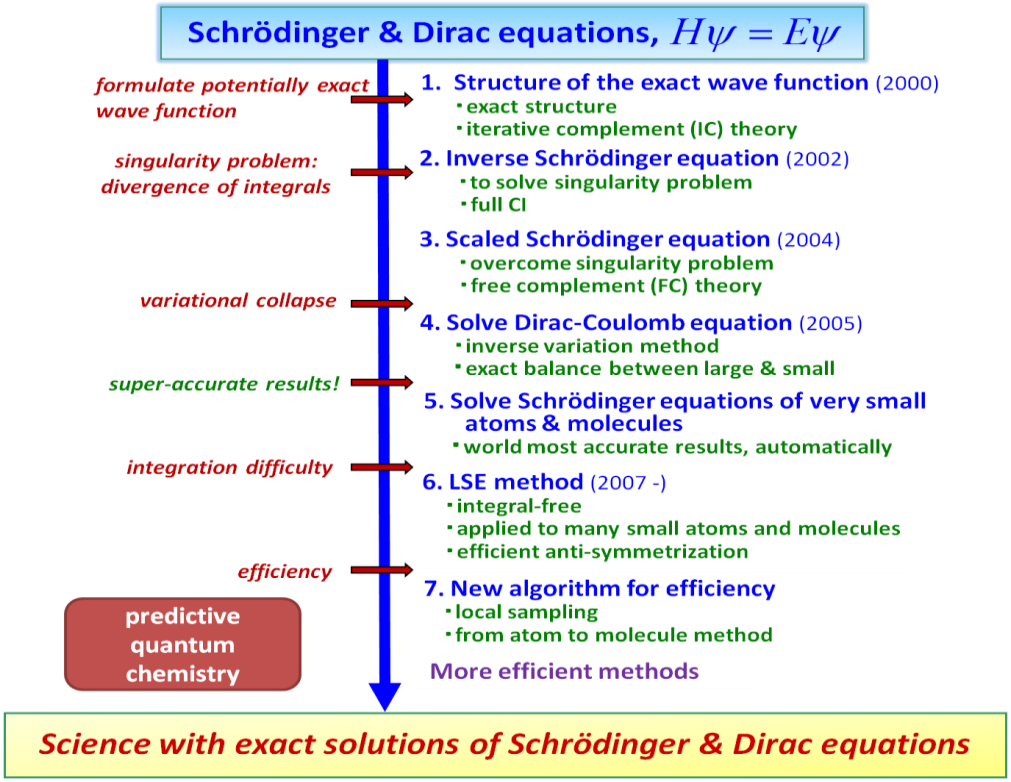
研究期間　平成19年10月～平成25年　3月

研究代表者：中辻　博
（特定非営利活動法人量子化学研究協会、研究所長（理事長））

§１　研究実施の概要

(1)実施概要

マクロスコッピックな世界が Newtonian Law と相対論で支配され、その原理をその固有の精度で解くことにより、天体の運行が予知され、惑星探索なども可能になっている。これに対して化学や生物そして材料の科学では、量子論が基本原理であり、これをその方程式本来の精度で解くことができれば、この世界でも定量的予言が可能なはずである。しかしながら実際は、その本来の精度で解くことは極めて難しく、なかなか真に定量的な予言ができないのが実情である。我々は近年、シュレーディンガー方程式と相対論ディラック方程式の正確な解法を発見し、これを普通の量子科学に育て上げることに注力してきた。その道程とその目指すところをまとめた図を下に示す。



予言的量子科学の構築を目指して

まず正確な波動関数のあるべき姿を考察し、変分空間に正確な構造を持つ波動関数を構築することを可能にした。次にこの関数を計算する際に現れるハミルトニアン中のクーロン・ポテンシャルによる積分の発散問題、つまり"singularity problem"を、scaled Schrödinger 方程式を導入することによって解決した。これらの研究を基礎に、系のハミルトニアンがその正確な波動関数をみずから作り上げるという Free-Complement (FC)法-自由完員関数法-を作り上げた。これによって理論体系はほぼ完成し、まずは理論を小さな原子・分子に適用し、極めて正確な解を得ることができた。これは、理論の正しさと有効性を数値的に確認したもので、エネルギーと波動関数いずれも正しく求まっていることを示すことができた。本研究課題の最大の目的は、手法をより一般の原子・分子系に適用し、現実的な計算時間で化学精度のシュレーディンガー解を計算する方法論を開発することにある。多電子完員関数の積分困難を避ける理論の導入によって、普通の原子・分子にこの理論を応用する道筋を作り、化学の基本的特徴である局所性と Transferability を生かすことで、大きな系への応用に有利な様々なアルゴリズムを開発した。また、理論の特性から、これからの計算機事情に合う超並列計算にも非常に有利であることも確かめた。重い元素や強磁場下では相対論効果が重要になるので、ディラック方程式を化学精度で計算するため、変分崩壊等の相対論特有の諸

問題を解決する一般解法を提案した。これを小さな系や、宇宙科学現象に繋がる超強磁場下の原子・分子の現象などにも適用し、その幅広い応用可能性を示した。これらの研究は、80 年来誰も成し得なかったシュレーディンガー方程式・ディラック方程式の正確な波動関数理論を基に展開され、他に一切類を見ないオリジナルなものである。世界から高く評価され、多くの国際会議においてプレナリーレクチャー等多数の招待講演を行ってきた。

伝統的な理論構築の分野では、私たちの独創になる SAC-CI 理論の拡大と応用を行った。SAC/SAC-CI 法は、基底・励起・イオン化・アニオン化状態の電子状態を高精度で計算することが出来る方法であり、世界最大シェアの量子化学プログラムパッケージである Gaussian に搭載されて、世界中で利用されている。特に、光が関与する科学現象の解明や、生物科学・分子設計へと応用されている。この方法論の有用性をさらに高めるために、SAC-CI 理論を拡大し応用した。中辻グループでは、SAC/SAC-CI 法を高精度化・高速化するために、ダイレクトアルゴリズムを導入した。また、これまで小・中程度の分子に応用していた SAC-CI 法を、シームレスに巨大分子系へと拡張した Giant SAC-CI 法の開発を行った。この方法は、オリジナルの SAC-CI 法と同精度かつ高速に巨大分子系を計算することが出来る方法であり、これまで計算困難な巨大系の計算が可能になる。この方法を光誘起相転移のメカニズムの解明や DNA の螺旋構造の円二色性スペクトル解析へと応用した。波田グループでは、光学不活性分子の理論解析のための磁気円二色性(MCD)-SAC-CI、高次スピン-軌道相互作用項を含む SAC-CI 法を開発した。江原グループでは、多電子状態を扱う方法である General-R 法にダイレクトアルゴリズムを導入、非束縛状態や共鳴状態を記述する複素吸収ポテンシャル(CAP)-SAC-CI 法を開発した。また光機能分子の電子過程の解析、内殻電子仮定の理論精密分光、表面スペクトロスコピーなどへと応用した。長谷川グループでは、蛋白質の励起状態計算のために QM(SAC-CI)/MM プログラムを開発し、ヒト視覚レチナールのカラーチューニングメカニズム・蛍光蛋白質の発光メカニズムを解明し分子設計を行った。中井グループでは、分割統治(DC)法と組み合わせた DC-SAC-CI 法を開発し、有機発光材料へと応用した。このように、各グループと協力することにより、SAC-CI 法の拡大を進めた。

(2)顕著な成果

1. 予言的量子科学を確立するための方法論の開発と応用

概要:予言的量子科学を確立するためには一般の原子・分子についてシュレーディンガー方程式の正確な解を求める理論の開発と応用が必要である。本CREST研究の開始当初はヘリウムのシュレーディンガー解の計算が脚光を浴びたが、本CREST研究によってより大きな系に応用できる方法論の開発に取り組み、現在は 14 電子系程度までのシュレーディンガー解が求められるようになり、さらに大きな系も視野に入れることができるようになった。これらの成果の一部を次の論文に分かりやすく説明した(H. Nakatsuji, "Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations That Opens a Way to the Accurately Predictive Quantum Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, 45, 1480, 2012 (DOI: 10.1021/ar200340j))。

2. SAC/SAC-CI 法の巨大分子系への応用

概要:SAC/SAC-CI 法の巨大分子系への応用が容易になり、DNA 螺旋構造と円二色性スペクトルとの関係の解明や光誘起相転移のメカニズムを解明した。また、SAC-CI 法が Circular Dichroism (CD)スペクトルにも高信頼度の結果を与えることを発見し、その強い構造依存性を利用して、実験スペクトルからその化合物の構造や相互作用形式などを予測する分子科学技術を構築し、これをキラサク(吉良作)と名付けた。

3. SAC/SAC-CI 法のアルゴリズムの改良と科学現象への応用

概要:江原グループでは、SAC-CI プログラムに Direct アルゴリズムを導入し、これをさらに General-R 法に拡張して SAC-CI 計算の加速と高信頼性に貢献した。長谷川グループではヒトの視覚におけるレチナール色素の色覚の起源とメカニズムを SAC-CI 理論によって解明し、生物科学に大きな貢献をした。波田グループは磁気物性科学を展開し、光学不活性分子の磁気 CD 解

析を可能にし、中井グループは分割統治(DC)法により巨大系への適応を可能にした。

§2. 研究構想（および構想計画に対する達成状況）

(1)当初の研究構想

物質科学の世界は、Schrödinger 方程式によって代表される量子的科学原理によって支配されている。従って、これらの基礎方程式を正確に解く方法の開発は、正確な予言を可能にするため、極めて重要である。我々は既にSchrödinger方程式を正確に解く方法を発表してきたが、本研究では、その方法論・アルゴリズムのさらなる開発を行い、一般の原子・分子系の極めて精密なSchrödinger 解を得る方法を開発する。これにより、化学研究に予言的な理論の新風を吹き込み、その飛躍的な発展を計りたい。また、同時に、我々が作り上げた信頼度の高い基底・励起状態理論であるSAC/SAC-CI法の計算精度と効率を高めるとともに、その応用分野を巨大系にまで広め、SAC/SAC-CI 科学の拡大を進める。特にこの方法を結晶や蛋白質・DNA などに応用し、その光・電子過程を研究する。これによって、現代物質科学の興味ある現象を、小分子から巨大分子系までシームレスに精度良く同じ方法論で研究することが可能になる。

本研究課題では、上記の基本構想の下に、次の三つの研究項目を実施した。

1. 正確な予言学としての量子化学の確立
2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
3. 巨大分子系の量子化学

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

SAC-CI法が構造変化に鋭敏に反応するCDスペクトルの解析に非常に有用であることが明らかになった結果、新しく、キラル分子の構造解析と機能創出を目的とした高信頼性分子科学技術「キラサク(吉良作ーCHIRASAC)」プロジェクトを立ち上げた。

4年目から中井グループが新たに加わり、DC(divide and conquer)-SAC/SAC-CI法を開発した。これにより、大規模系の基底・励起状態計算を高精度で行うことが可能となった。

§３ 研究実施体制

※注意

■ 研究参加者については、最新の研究計画書（様式C）に記載してある全員の名前、所属、役職、参加時期を記入してください。

■ 途中でメンバーから外れた方は、参加時期の欄に終了した時期も記入してください。

■ 下記に該当する方は、左端の欄に記号を記入してください。（公開時に削除します）
・「○」は研究代表者又は主たる共同研究者
・「＊」はCREST研究費から人件費を支出した者（専任RAを除く）
・「■」はCREST専任RA（博士課程で年間 200 万円程度の給与）

■ 研究項目は箇条書きの簡単なものでかまいません。

（1）「中辻」グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	中辻　博	量子化学研究協会	理事長・研究所長	H19.10～H25.3
＊	福田　良一	量子化学研究協会	研究部門長	H19.10～H21.4
＊	宮原　友夫	量子化学研究協会	第三部門長	H19.10～H25.3
＊	中嶋　浩之	量子化学研究協会	第四部門長	H19.10～H25.3
＊	黒川　悠索	量子化学研究協会	第一部門研究員	H19.10～H25.3
＊	石川　敦之	量子化学研究協会	第一部門研究員	H19.10～H25.3
	Anderson James	McMaster University (Canada)	学生（博士課程）	H20. 6～H20. 9 H21. 9～H21.10
	Bande Annika	量子化学研究協会	研究員	H20. 7～H21.11
＊	Bubin Sergiy	量子化学研究協会	研究員	H20. 9～H21. 8
＊	Fang Tao	量子化学研究協会	研究員	H20.11～H24. 7
	Witek Henryk	National Chiao Tung University (Taiwan)	共同研究者	H21. 1～H21. 2 H21. 7～H21. 8 H22. 2～H25. 3
＊	堀川　武則	総合研究大学院大学	学生(博士課程)	H21.10～H25. 3
	百瀬　孝昌	The University of British Columbia	共同研究者	H20.11～H25. 3
＊	Cong Wang	量子化学研究協会	研究員	H22. 8～H23. 7
＊	伊藤祐富子	量子化学研究協会	研究補助員	H22. 4～H25. 3
＊	本田　康	量子化学研究協会	第二部門副長	H23. 2～H24. 7
	西川　清	金沢大学	教授	H23. 4～H25. 3
	長尾　秀実	金沢大学	教授	H23. 4～H25. 3
	Erkki Brändas	Uppsala University (Sweden)	教授	H23. 4～H25. 3
	Grzegorz Pestka	Institute of Physics, Nicolaus Copernicus University(Poland)	研究員	H23. 4～H25. 3
	Miroslav Urban	Theoretical andComputational Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia.	教授	H23. 4～H25. 3

	Supa Hannongbua	Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University(Thailand)	准教授	H23. 4～H25. 3
	Poolmee Potjaman	タイ国 Kasetsart 大学	講師	H23. 4～H25. 3
	Petr Carsky	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic	Senior researcher 主任研究員	H23. 4～H25. 3
	Jean Maruani	LCP-MR, CNRS & UPMC(France)	Dr	H23. 4～H25. 3
	Lorenz Cederbaum	University of Heidelberg	教授	H23. 4～H25. 3
	Josef Michl	University of Colorado at Boulder	教授	H23. 4～H25. 3
	中村 宏樹	National Chiao Tung University	教授	H23. 4～H25. 3

②研究項目

1. 正確な予言学としての量子化学の確立
   - ・Free ICI LSE 法の解法の完成
   - ・主要な原子の計算
   - ・分子の計算
   - ・並列化アルゴリズムの開発
   - ・シミュレーション技法の構築
   - ・時間依存系 Schrödinger 方程式の解析的解法とその応用
   - ・Dirac-Coulomb 方程式の一般的な分子系への応用
2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
   - ・ダイレクトアルゴリズムSAC-CI SD法
   - ・ダイレクトアルゴリズムSAC-CI general-R法と応用
   - ・CDスペクトルの方法と生体分子のCD/MCDスペクトル
   - ・DNA、人工 DNA の構造論
   - ・SAC-CI QM/MM法の開発とその応用
   - ・高信頼性分子科学技術「キラサク」
3. 巨大分子系の量子化学
   - ・分子性結晶に対する Giant SAC-CI 法の改良
   - ・TTF-TCNE 系光誘起相転移のメカニズムの解明
   - ・Giant SAC-CI の非周期系への拡張

(2)「波田グループ」

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	波田 雅彦	首都大学東京	教授	H19.10～H25.3
	本田 康	首都大学東京	助教(参加当時)	H19.10～H23.1
	清野 淳司	首都大学東京	D3(参加当時)	H19.10～H22.3
＊	Geetha Gopakumar	首都大学東京	研究員	H21.4～H23.3
	阿部 穣里	首都大学東京	助教	H23.4～H25.3
	猪俣 健輔	首都大学東京	D1	H23.10～H25.3

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大
・MCD 計算プログラムの開発
・円二色性および磁気円二色性の精密な理論的予測
・生体内分子のホモキラリティの起源に関する研究

(3)「江原」グループ
①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	江原正博	自然科学研究機構・計算科学研究センター	教授	H19.10～H25.3
	福田良一	自然科学研究機構・分子科学研究所	助教	H21.5～H25.3

②研究項目
SAC/SAC-CI 科学の拡大
・光機能分子の電子過程の解析と設計
・超励起状態の理論精密分光と反応の理論
・ダイレクトアルゴリズムSAC-CI general-R法と応用
・表面スペクトロスコピー
・光触媒化学の理論研究

(4)「長谷川」グループ
①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	長谷川　淳也	北海道大学触媒化学研究センター	教授	H19.10～H25.3

②研究項目
SAC/SAC-CI 科学の拡大
・レチナール蛋白質のカラー・チューニング機構の解明
・生体分子における光化学過程の理論的研究

(5)「中井」グループ
①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	中井　浩巳	早稲田大学理工学術院	教授	H22.4～H25.3
＊	菊池　那明	早稲田大学理工学研究所	客員研究員	H22.4～H25.3
	五十幡　康弘	早稲田大学先進理工学研究科	D3	H22.4～H25.3
	當眞　嗣貴	同上	M2	H22.4～H23.3
	吉川　武司	同上	D1	H22.4～H25.3
	樽見　望都	同上	M2	H23.4～H25.3

②研究項目
・分割統治法と SAC/SAC-CI 法
・DC-SAC/SAC-CI 法の開発
・DC-SAC-CI 法の発光材料への応用

§4 研究実施内容及び成果

4．1 正確な予言学としての量子化学の確立（量子化学研究協会研究所 中辻グループ）

目次:

1. 正確な予言学としての量子化学の確立: 基礎理論の構築
2. シュレーディンガー方程式の超精密解
3. 一般原子・分子系のシュレーディンガー方程式を解く
   (i) 一般原子・分子系に向けた理論の開発: FC-LSE 法
   (ii) 大きな原子・分子系を目指した計算アルゴリズムの開発
      ① 高速反対称化アルゴリズム
      ② Local Sampling 法
      ③ From Atom to Molecule (FATM) 法
   (iii) FC-LSE 法の超並列アルゴリズム
   (iv) サンプリング点の独立性と AB 法の展開
   (v) カスプ条件の一般化
   (vi) 微分型シュレーディンガー方程式による解法
4. 相対論ディラック方程式の解法
5. 時間依存シュレーディンガー方程式の正確な解法
6. 宇宙科学への応用: 超強磁場下の原子・分子
7. 分子軌道に基づく IC 法・FC 法: Full CI 解の計算
   (i) 第二量子化ハミルトニアンに基づく Full CI 解の計算
   (ii) スレーター型関数による Full CI 法
   (iii) ガウス型関数の場合

(1)研究実施内容及び成果

1. 正確な予言学としての量子化学の確立: 基礎理論の構築

化学の世界は量子力学によって支配され、シュレーディンガー方程式(非相対論)とディラック方程式(相対論)、

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

によってほぼ完璧に記述される。ここで、H は系のハミルトニアン、ψ と E はそれぞれ波動関数とエネルギーである。これらの方程式は 80 年の長きに亘り、多電子系で正確に解くことは不可能だと考えられてきた。しかし、中辻によりこの方程式を正確に解く道が拓かれ、化学に普通に現れる原子・分子の研究に使える方法を確立することを目的として、理論を展開してきた。

理論の基礎となる概念は、ハミルトニアンがその解: ψ 、E を決定し、従って、正確な波動関数もエネルギーもハミルトニアンの汎関数で表されるという考えである。すなわち、正確な波動関数は、

$$\psi = f(H)\psi_0 \tag{2}$$

と表現することができる。ここで、ψ_0 は適当な初期関数である。$f(H)$ の具体的な形の一つとして、Iterative Complement (IC) 法を示した。

$$\psi_{n+1} = \left[1 + C_n g\left(H - E_n\right)\right]\psi_n \cdot \tag{3}$$

IC 波動関数は漸化式として定義され(n :繰り返し数, C_n :変分係数)、ハミルトニアンが波動関数の中に陽に含まれている。また、g は原子・分子ハミルトニアンに存在するクーロンポテンシャル項の発散を抑えるために 2004 年に導入され、g 関数と呼ぶ。この IC 波動関数は、正確な解へ収束することが証明されている。 (3)式の右辺をその構成独立関数(完員関数と呼ぶ: $\phi_k^{(n)}$)の線型和で書き

替える Free Complement (FC)法－自由完員関数法－も提案されている。

$$\psi_{n+1} = \sum_{k}^{M_n} c_k^{(n)} \phi_k^{(n)} \cdot \tag{4}$$

ここで、n は波動関数の”オーダー”で精度に直結し、M_n は完員関数の数(次元)である。残る計算は、(4)式中の未知変数: $c_k^{(n)}$ の決定に帰着し、解析的積分法を用いる手法(変分法)と後で述べる Local Schrödinger Equation (LSE) 法により決定する。方法論の概略を図 4.1.1 にまとめた。

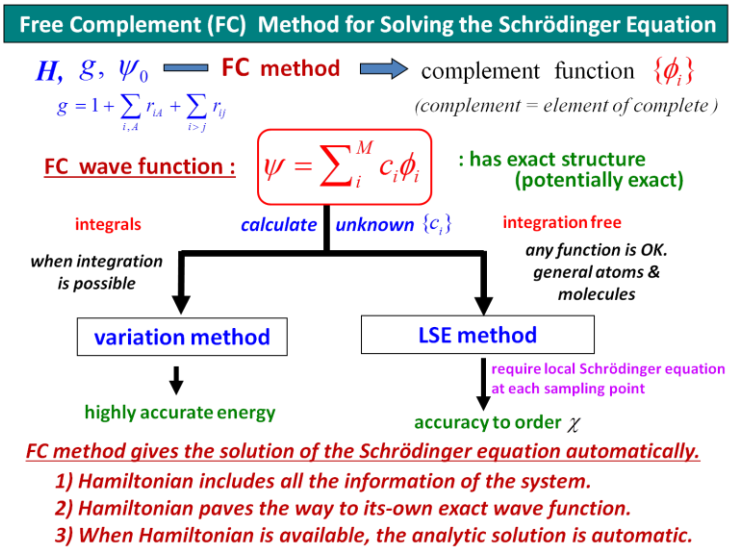


図 4.1.1 シュレーディンガー方程式を解くための FC 法のフローチャート

2. シュレーディンガー方程式の超精密解

理論の有効性を数値的に検証するため、FC 理論を使ってヘリウム原子の基底状態のシュレーディンガー方程式の解を求めた。表 4.1.1 に FC 法のオーダー n に対するエネルギーの収束過程を示す。オーダーを上げるごとにエネルギー値は極めて早く収束している。$n=1$ でいわゆる化学精度(kcal/mol の精度: 化学反応を議論する精度)、$n=2$ ではスペクトル精度(cm^{-1}: スペクトル定数(振動状態)を議論できる精度)を既に達成している。そして、$n=27$ では 40 桁をも超える世界一高精度の超精密解が得られた。このように、我々の理論に基づけば、計算資源の許す限りいくらでも高精度の解が得られることを数値的にも証明することができた(図 4.1.2 左)。本論文は、The Journal of Chemical Physics 誌の 2007 年 12 月「Top 20 Most Downloaded Articles」にランクされた。

表 4.1.1 FC 法によるヘリウム原子基底状態のエネルギーの収束

n	M_n	エネルギー (a.u.)
0	2	-2.865 370 819 026 71
1	10	-2.903 536 812 281 53
2	34	-2.903 724 007 321 45
3	77	-2.903 724 375 094 16
4	146	-2.903 724 377 022 34
5	247	-2.903 724 377 034 05
・・・	・・・	・・・
20	9682	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 444 83
・・・	・・・	・・・
27	22709	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905

次に、エネルギーだけではなく、得られた波動関数がどのくらい正確かを調べるために、ローカルエネルギー: $E_L = H\psi/\psi$ をプロットした(図 4.1.2 右)。ローカルエネルギーは、シュレーディンガー方程式の位置座標点におけるエネルギーを示し、波動関数が正確であればあらゆる位置において一定値 E となる。図 4.1.2(右)を見ると、オーダー n を上げていくと、縦軸(エネルギー軸)をどんどん精密にしているにもかかわらず、値の一定性はどんどん改善されている。すなわち、エネルギー期待値だけではなく、核-電子・電子-電子衝突位置近傍を含むあらゆる位置空間で、波動関数自体が正しく求められていることが分かる。

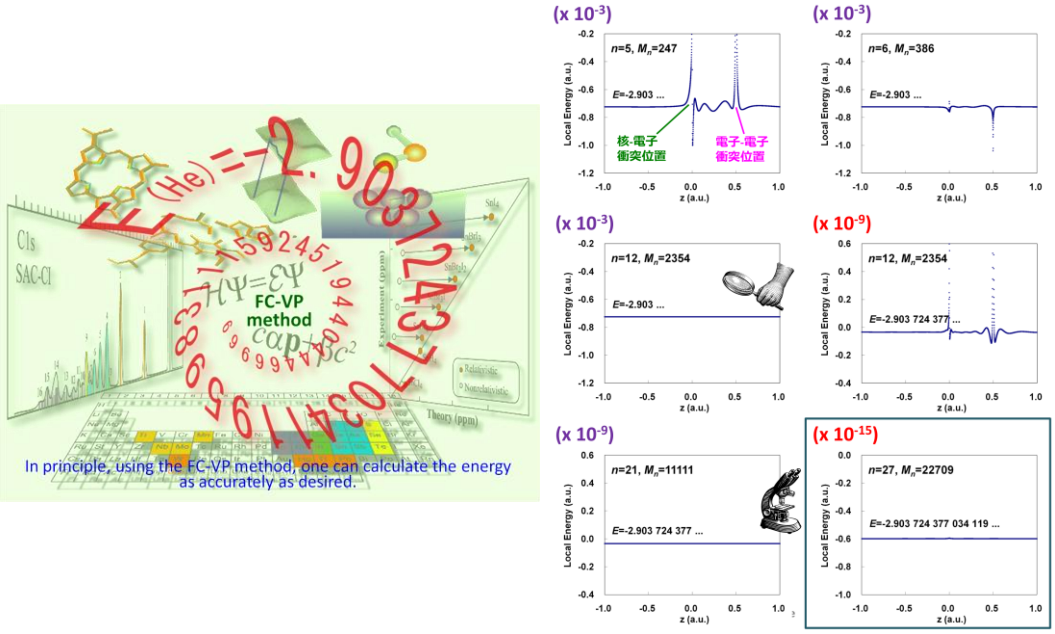


図 4.1.2 (左)ヘリウム原子基底状態の正確なエネルギー、(右)ローカルエネルギーのプロット

次に、量子力学が初めて適用された分子系である水素分子(H_2)の解を求めた。Sims & Hagstrom らは彼らの直感に基づいて波動関数を構築し、大変精密な解を得た。我々は FC 法を用い、ハミルトニアンに基づき波動関数を自動的に生成した。波動関数は回転楕円座標系で以下のように表される。

$$\psi = \sum_{m,n,j,k,l} C(1+P_{12})\exp[-\alpha(\lambda_1+\lambda_2)]\,\lambda_1^m\,\lambda_2^n\,\mu_1^j\,\mu_2^k\,\rho^l\ , \qquad (5)$$

(5)式にて、Sims & Hagstrom らは λ の正乗関数のみを直感的に採用しているが、FC 法ではインデックス: m, n が正負を走り、λ の負乗関数が自動的に取りこまれている。実際、λ の負乗関数は正確な波動関数の構造として重要で、結果として FC 法では関数次元が少ないにも関わらず変分ベストなやはり世界一の精度での結果を得ることができた(表 4.1.2)。

表 4.1.2　FC 法による水素分子の基底状態のエネルギー

Sims & Hagstrom, M = 7034	m, n: 正のみ	E = **-1.174 475 931 39**9 840 (a.u.)
FC 法 (n=5), M_n = 6776	m, n: 正と負	E = **-1.174 475 931 400** 027 (a.u.)

さらに、基底状態だけでなく様々な励起状態の結合ポテンシャルカーブを計算した(図 4.1.3)。およそ 50 個の状態を計算し、そのほとんどで結合状態から解離状態に至るまで世界で最も精密な解としてのポテンシャル曲線を計算することができた。

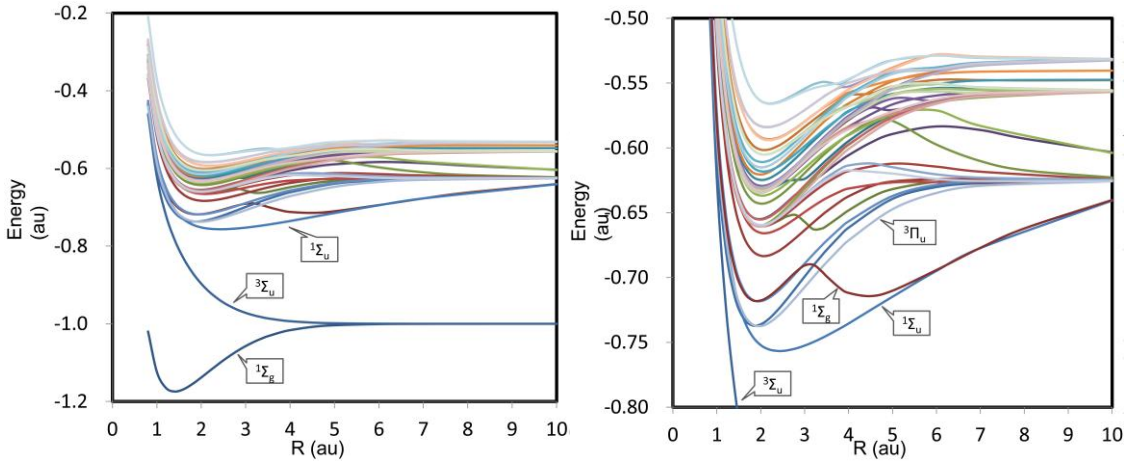


図 4.1.3 水素分子の基底・励起状態のポテンシャル曲線(右は拡大図)

上述したように、我々の手法は、ハミルトニアン自身が系に適した関数系(完員関数群)を生成するという特徴を持ち、その応用に於いても極めて一般性が高い。例えば、励起状態の計算、電子の運動だけではなく原子核の運動も取り入れた計算(Non-Born-Oppenheimer (Non-BO) 計算)、そして後に示す相対論ディラック方程式や時間依存シュレーディンガー方程式の解法への展開や超強磁場下の原子・分子にも応用した。表 4.1.3 は、ヘリウム原子の S 対称性の高レベル励起状態エネルギーと励起エネルギーの実験値との差を示している。理論値は核の運動も考慮しており、非相対論極限と呼んで良い結果である。実験値と比較すると、10^{-6} (a.u.) 程度の差があることが分かる。しかし、シュレーディンガー方程式の解としての理論値の精密さはこの場合 20 桁程度まで正しいという確信があるため、この差はいわゆる数値的な誤差ではなく、方程式に取り込まれていない物理効果(相対論効果や量子電磁力学(QED)効果)等であると考えられる。また、実験値との差をさらに精査すると、10^{-8} の桁で値が上下に変化していることが分かる。本来この差は励起状態のレベルが上がるに連れて連続的に変化していくものと考えられるので、このようなランダムなぶれは実験値に含まれる誤差がこの桁で表れていると推察される。これを検証するために、再度、高精度の励起エネルギーの測定を期待したい。

表 4.1.3 ヘリウム原子高レベル励起状態(一重項、S 対称性)

状態	エネルギー(理論) (a.u.)	励起エネルギー(実験) (cm^{-1})	ΔE=E(理論)-E(実験)
1^1S	**-2.903 304 557 729 574 09**	-	-
2^1S	**-2.145 678 587 580 576 76**	166277.4403	**0.0000**102 075
3^1S	**-2.060 989 082 349 024 91**	184864.8294	**0.00000**933 66
4^1S	**-2.033 307 817 481 290 77**	190940.3304	**0.00000**858 21
5^1S	**-2.020 899 726 173 541 16**	193663.614	**0.00000**848 03
6^1S	**-2.014 286 911 184 421 37**	195114.9712	**0.00000**842 53
7^1S	**-2.010 350 144 451 778 45**	195978.998	**0.00000**839 63
8^1S	**-2.007 818 346 203 258 37**	196534.6668	**0.00000**838 12
9^1S	**-2.006 094 518 776 602 76**	196912.98	**0.00000**848 69
10^1S	**-2.004 868 128 875 832 52**	197182.17	**0.00000**835 69
11^1S	**-2.003 964 678 560 077 64**	197380.44	**0.00000**842 26
12^1S	**-2.003 279 983 605 862 31**	197530.68	**0.00000**857 38
13^1S	**-2.002 748 722 118 365 14**	197647.38	**0.00000**811 09
14^1S	**-2.002 328 252 310 128 79**	197739.67	**0.00000**807 66
15^1S	**-2.001 989 779 223 704 27**	197813.95	**0.00000**810 51

核の運動効果(Non-BO 計算)は、特に水素原子のような軽い元素を含む系では重要となる。特に宇宙星間分子では、宇宙の元素構成比の最も大きな水素が主要な役割を果たし、地球上では不安定種である H_2^+, H_3^+, H_5^+などが宇宙の化学反応の出発点となるキー分子となる。宇宙で観測

される赤外およびマイクロ波領域のスペクトルの理解のためには、核の運動効果も考慮に入れた理論計算が必須である。我々は、まず最も簡単なH_2^+の Non-BO 計算に FC 法を適用した(図 4.1.4)。絶対エネルギーは、上述のヘリウム原子や H_2 分子と同様に、超精密解を得ることができた。また、エネルギー差が僅かな振動・回転励起状態も非常に高精度で計算でき、基底状態の振動回転スペクトルは実験値とほぼ完全な一致を得た。さらに、実験的に得ることが難しい電子励起状態の振動・回転励起も極めて高い精度で記述することができた。

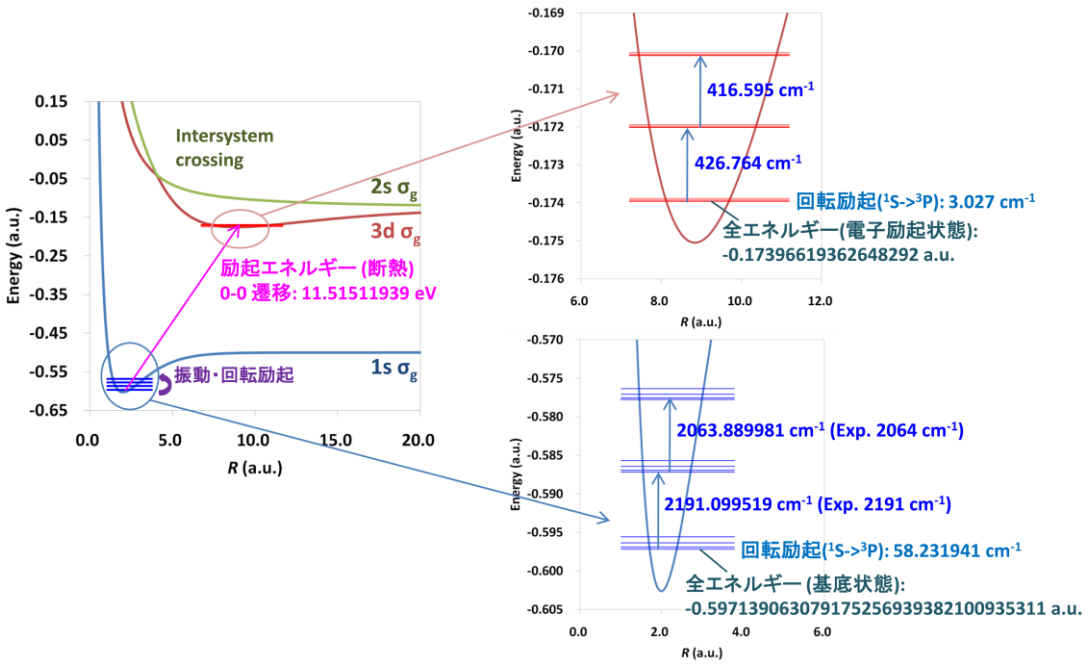


図 4.1.4 水素分子イオン: 核の運動も取り入れた計算(Non-BO 計算)

3. 一般原子・分子系のシュレーディンガー方程式を解く

(i) 一般原子・分子系に向けた理論の開発: FC-LSE 法

我々の手法を一般の原子・分子系に応用し、変分法で解こうとすると、多電子積分の計算の困難に直面する。この困難を解決するために、Local Schrödinger Equation (LSE) 法を提案した。LSE 法はサンプリング法を用い積分計算を必要としないので、原理上どのような原子・分子系、関数形にも適用することができる。しかし、波動関数が"Potentially Exactness"を持つことが大変重要で、近似的な波動関数に対しては良い結果を与えない。そのため、FC 法で精密な波動関数の構造を生成し、LSE 法にてその未知係数を見出す FC-LSE 法は、一般原子・分子系に対し大変有力な手法となり得る。LSE 法は我々独自の手法であり、実際の一般原子・分子系に現実的な計算時間で計算を可能とするため、様々な視点から方法論・アルゴリズムの開発を行った。LSE 法は、「"Potentially Exact"な波動関数が与えられ、そこに M 個の変数を含む場合、M 個のローカルなシュレーディンガー方程式によって未知変数を決定する」というアイディアに基づいている。ローカルなシュレーディンガー方程式、

$$H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu), \tag{6}$$

($\mathbf{r}_\mu$:サンプリング点)に対し、ψ として FC 波動関数を代入したとき、

$$\underline{\textbf{AB 法:}}\quad \mathbf{AC} = \mathbf{BCE} \quad \left(\mathbf{A}_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu),\ \mathbf{B}_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\right), \tag{7}$$

を得る。(7)式に対し、M 個以上の十分多くのサンプリング点を用いた $\mathbf{B}^\dagger$ 行列を左からかけると、

$$\underline{\textbf{HS 法:}}\quad \mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad \left(\mathbf{H}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\, H\phi_j(\mathbf{r}_\mu),\ \mathbf{S}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\, \phi_j(\mathbf{r}_\mu)\right), \tag{8}$$

を得て、$\mathbf{A}^{\dagger}$ 行列を左からかけると

$$\underline{\textbf{HiQ 法:}}\quad \mathbf{H}^{\dagger}\mathbf{C} = \mathbf{QCE}^{-1} \quad \left(\mathbf{H}^{\dagger}_{ij} = \sum_{\mu} H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)\cdot\phi_j(\mathbf{r}_\mu),\ \mathbf{Q}_{ij} = \sum_{\mu} H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)\cdot H\phi_j(\mathbf{r}_\mu)\right), \qquad (9)$$

を得る。(7)式の永年方程式を直接解く手法を AB 法、(8), (9)式を解く手法を HS 法, HiQ 法と呼んでおり、それぞれに特徴がある。

AB 法は、完員関数と同数の M_n 個の変数で解を求めることが基本的な考え方で、サンプリング点依存性が大きい場合なかなか良い結果が得られない。しかし、最近この問題を解決するアイディアを導入し、理論的に優れた AB 法をもう一度見直している。AB 法の展開については後述する。

AB 法に対し、HS 法と HiQ 法は、多くのサンプリング点を用いる半ば強引な手法で、平均化された解を得ることができる。**H**, **S**, **Q** 行列はそれぞれ積分した場合のハミルトニアン行列、オーバーラップ行列、H^2 行列に対応する。多くのサンプリング点を使うという考えが基本にあり、関数が正確な波動関数の構造から多少遠くても、変分解に近いそれなりの解が得られる。しかし、多くの点を使うために計算量が多いという欠点がある。HiQ 法は、積分法では H^2 積分が困難であるため通常用いられないが、LSE 法では容易に計算することが可能である。HiQ 法は、(9)式を見て分かるように逆ハミルトニアンと関連があり、適当なレベルシフトを行うことで HS 法よりも良い波動関数が得られる場合がある。

表 4.1.4 に、FC-LSE-HS 法にて得られた小原子・分子のエネルギー値と正確なエネルギーの見積もり値との差を示す。

表 4.1.4　FC-LSE-HS 法: 様々な原子・分子への適用例

原子・分子	電子数	オーダー	次元	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギーの参照 (a.u.)	$\Delta E = E_{FC\text{-}LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
^{1}He	2	6	100	**-2.903 724** 52	-2.903 724 37	-1.5×10^{-7}
H_2	2	5	388	**-1.174 47**4 77	-1.174 475 93	1.2×10^{-6}
H_3^+	2	7	3432	**-1.343 8**41 41	-1.343 835 625	-5.8×10^{-6}
^{2}Li	3	6	1496	**-7.478 0**43	-7.478 060	1.7×10^{-5}
H_3	3	5	3152	**-1.674 547** 10	-1.674 547 421	3.3×10^{-7}
^{1}Be	4	4	1770	**-14.667 3**00	-14.667 36	6.0×10^{-5}
H_5^+	4	3	1950	**-2.52**2 671 35	(-2.531 6)	8.9×10^{-3}
LiH	4	4	2645	**-8.070 5**16	-8.070 533	8.9×10^{-5}
He_2	4	5	3377	**-5.807 4**05	-5.807 483	7.8×10^{-5}
^{2}B	5	4	15038	**-24.653** 872	-24.653 91	3.8×10^{-5}
^{3}C	6	3	2380	**-37.845** 492	-37.845 0	-4.9×10^{-4}
Li_2	6	3	692	**-14.99**4 679	-14.995 4	7.2×10^{-4}
CH^+	6	3(1)	1891	**-38.08**0 616	-38.081 2	6.0×10^{-4}
^{4}N	7	3(2)	5640	**-54.589** 932	-54.589 2	-7.3×10^{-4}
CH	7	2	1079	**-38.47**5 984	-38.477 0	1.0×10^{-3}
^{3}O	8	3(2)	4885	**-75.06**8 218	-75.067 3	-9.2×10^{-4}
CH_3^+	8	2(1)	1293	**-39.3**76 000	(-39.381 4)	5.5×10^{-3}
^{2}F	9	3(2)	5479	**-99.7**29 754	-99.733 8	4.1×10^{-3}
^{1}Ne	10	3(2)	6515	**-128.93**5 640	-128.937 6	2.0×10^{-3}
^{2}Na	11	2	3816	**-162.25**2 549	-162.2546	-2.1×10^{-3}
^{1}Mg	12	2(1)	2080	**-200.0**61 292	-200.053	-8.3×10^{-3}

原子の計算では、化学において最も主要な原子である周期律表の第二周期の原子すべてにおいて絶対エネルギーとして化学精度(kcal/mol の精度)を満足する結果が得られた。分子系でも同様に高精度の解を得ることができた。

また、表 4.1.5 に HS 法と HiQ 法との結果の比較を示す。HiQ 法は、Positive Hamiltonian にシフトするエネルギー値に結果が依存するということがあるが、波動関数の正確さを示す指標: H-square error とエネルギー共に、HiQ 法の方が半桁～1 桁程度優れている。積分計算を要する変分法で HiQ 法を用いることは非常に困難だが、LSE 法では HS 法と HiQ 法の計算量は等価であり、容易に使うことができる。

表 4.1.5　HS 法と HiQ 法の比較

原子・分子	オーダー	次元		H-square error	エネルギー (a.u.)	正確なエネルギーの参照 (a.u.)	$\Delta E=E_{FC\text{-}LSE}-E_{exact}$ (a.u.)
Li	5	1496	HS 法	1.32×10^{-5}	**-7.478 0**43	-7．478 060	1.7×10^{-5}
			HiQ 法	5.24×10^{-6}	**-7.478 060** 88	-7．478 060	-5.6×10^{-7}
Be	6	1770	HS 法	1.04×10^{-3}	**-14.667 3**00	-14．667 355	5.5×10^{-5}
			HiQ 法	7.43×10^{-4}	**-14.667 35**2 26	-14．667 355	3.4×10^{-6}
LiH	4	2645	HS 法	4.59×10^{-3}	**-8.070 5**16	-8.070 553	3.7×10^{-5}
			HiQ 法	2.68×10^{-3}	**-8.070 5**72	-8.070 553	-1.9×10^{-5}

(ii) 大きな原子・分子系を目指した計算アルゴリズムの開発

私達の手法をより一般的な原子・分子系に現実的な計算時間での適用を可能とするためには、方法論やアルゴリズムの開発が必要である。そのため、我々は、以下に示す 3 つの手法を提案した。これらの手法は、AB 法, HS 法, HiQ 法すべてに共通に用いられる。

① 高速反対称化アルゴリズム
② Local Sampling 法
③ From Atom to Molecule (FATM) 法

① 高速反対称化アルゴリズム

高速反対称化アルゴリズムは、フェルミ粒子である電子に対する Pauli 原理の要請による電子座標の反対称化を高速に行う手法である。反対称化の置換演算の総数は N 個の電子に対しては N! である。しかし、単なる数字を扱う LSE 法では、行列式の利用により、その計算は単に $N^3/3$ オーダーにすぎない。しかし、我々の波動関数は露わに電子相関関数を含むためこれよりは複雑になる。我々は、相関関数の絡む電子の反対称演算を露わに行い、残りの電子は行列式により反対称化を行うアイディアを用いた。1 つの完員関数: $\varphi(1,2,\ldots,N)$ の反対称化は以下のように表される。

$$\begin{aligned}\phi(1,2,\ldots,N) &= A[\varphi(1,2,\ldots,N)] \\ &= \frac{(N-d)!}{N!}\sum_{I=1}^{{}_N P_d}(-1)^{\overline{p}_I^{(d)}}\cdot\overline{P}_I^{(d)}\left[\eta^{(d)}(1^*,2^*,\ldots,d^*)\cdot D^{(N-d)}(d+1,d+2,\ldots,N;1^*,2^*,\ldots,d^*)\right]. \qquad (10)\\ &= \frac{(N-d)!}{N!}\sum_{I=1}^{{}_N P_d}(-1)^{\overline{p}_I^{(d)}}\cdot\eta^{(d)}(t_1^{(I)*},t_2^{(I)*},\ldots,t_d^{(I)*})\cdot D^{(N-d)}(t_{d+1}^{(I)},t_{d+2}^{(I)},\ldots,t_N^{(I)};t_1^{(I)*},t_2^{(I)*},\ldots,t_d^{(I)*})\end{aligned}$$

(10)式の Σ 内の各項は、相関関数を露わに含んだ行列式(ランク N-d): $D^{(N-d)}$ を持つ。また、Laplace 変換の性質を用いた行列式アップデート手法の導入により、Σ 内各項の行列式演算を減らす手法も導入した。図 4.1.5 に、相関項 $f_{12}(1,2)f_{13}(1,3)$ を含む完員関数 $\varphi = f_{12}(1,2)f_{13}(1,3)\cdot o_1(1)\cdot o_2(2)\cdot o_3(3)\cdot o_4(4)\cdot\ldots$ の反対称化演算のタイミングテストを示す。

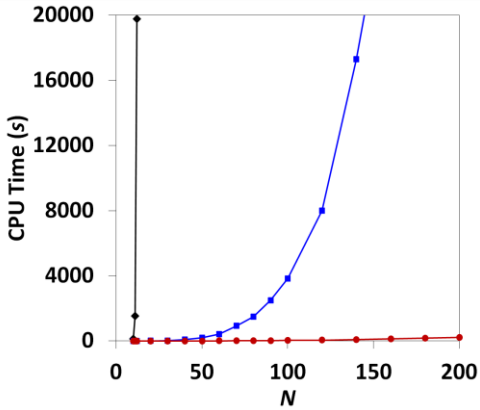


図 4.1.5 反対称化アルゴリズムのタイミングテスト(黒:N!アルゴリズム、青:相関電子を行列式の外に置くアルゴリズム、赤:相関関数の解析付き高速反対称化アルゴリズム)

図 4.1.5 にて、N!のアルゴリズム(黒)は計算量が莫大に増えるために破綻している。相関電子をすべて行列式の外に置くアルゴリズム(青)では、ある程度の N までは良いがそれでも計算量は大きい。我々は、相関関数の解析を先に行うことで、Σの上限を最小に留めるアルゴリズム(赤)を提案した。この手法により、計算量をかなり抑えることができた。1 種の相関関数: $f_{12}(1,2)$ のみが含まれている場合は、相関項が全く含まれていない場合と同じ $O(N^3)$で計算することができる。より複雑な場合でも、通常 N の多項式程度のオーダー($N^{3\text{-}6}$ 程度)での計算が可能である。

表 4.1.6 はテスト段階ではあるものの、FC-LSE-HS 法を遷移金属原子に適用した結果を示す。

表 4.1.6　遷移金属原子のテスト計算 (Order = 1)

原子・分子	電子数	次元	FC-LSE エネルギー (a.u.)	数値 Hartree-Fock (a.u.)
^{2}K	19	637	**-600.027 152**	-599.164 7868
^{1}Ca	20	666	**-677.508 473**	-676.758 1859
^{2}Sc	21	686	**-760.821 575**	-759.735 7180
^{3}Ti	22	889	**-850.117 268**	-848.405 9970
^{4}V	23	1014	**-944.759 620**	-942.884 3377
^{7}Cr	24	2216	**-1044.390 137**	-1043.356 376
^{6}Mn	25	2582	**-1151.825 365**	-1149.866 252
^{5}Fe	26	1560	**-1263.648 868**	-1262.443 665
^{1}Zn	30	1634	**-1777.970 379**	-1777.848 116

反対称化演算の加速により、遷移金属原子の 30 電子系:亜鉛(Zn)までもの多電子系のテスト計算も実行できるようになった。これらの遷移金属を含む系は、その複雑な電子相関の存在から、通常の量子化学手法では未だ確信の持てる精密解がほとんど得られておらず、極めて挑戦的な課題である。まだ決して満足できるレベルではないが、シュレーディンガー方程式が解けないと言われていたつい最近の状況から考えると、これでも大きな進歩と言えるのかも知れない。

② Local sampling 法

Local sampling 法は、モンテカルロ法を代表とするサンプリング法の弱点であるランダム性から来る計算量(物理量や各種プロパティ)の非連続性を回避するために考案された。化学反応やスペクトルを議論するためには、ポテンシャルカーブが滑らかに描かれなければならない。Local Sampling 法では、サンプリング点を原子ごとに準備し、分子上の同原子に同一のサンプリングセットを用いる。この性質のため、計算されるポテンシャルカーブやその他の物理量が連続かつ滑らかであることが保証される。

図 4.1.6 に、各種分子のポテンシャルカーブを示す。水素分子(H_2)では、我々の計算値は Sims らの精密なカーブと完全に一致し、正確かつ連続なポテンシャルカーブの計算に成功している。He_2 分子の例では、Local sampling 法による連続性の確保から、いわゆる Van der Waals 相互作用と呼ばれる誘起双極子に起因する非常に弱い相互作用も正しく計算できた。また、CH^+, CH_3^+の CH 結合の同時解離ポテンシャルカーブの計算を見ると、安定な正しい結果が得られていることが分かる。Full CI 法や CCSD 法など、現在の分子軌道法を基盤とする量子化学理論との比較も示している。FC-LSE 法は、ポテンシャルカーブの形状だけでなく、絶対エネルギーも正しく求められている。CCSD 法は、CH^+, CH_3^+での CH 結合同時解離ポテンシャルカーブの計算において破綻している。

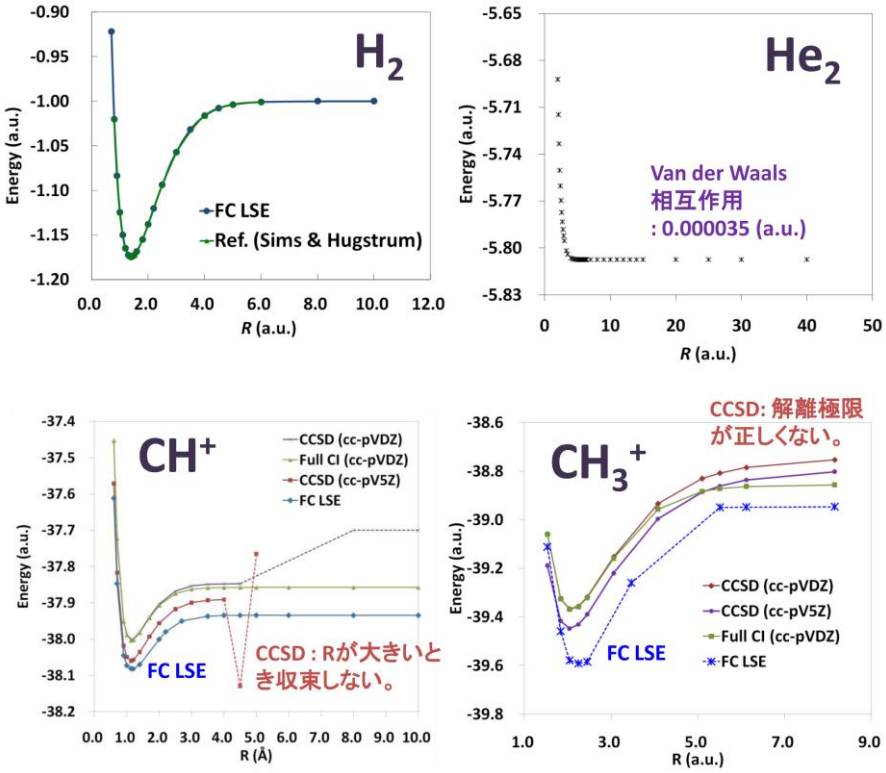


図 4.1.6　FC-LSE 法によるポテンシャルカーブの計算

図 4.1.7 は、LiH 分子の $^{1,3}\Sigma^{+}$状態の基底・励起状態のポテンシャルカーブ(赤)を Full CI 解(青, 基底関数:cc-pV5Z)と比較して示している。FC-LSE 法の解はあらゆる結合距離で Full CI 解よりも低く、ほぼ平行移動したものが得られている。ポテンシャルカーブから得られる振動解析の結果を表 4.1.7 に示す。平衡位置:r_e, ゼロ点振動エネルギー:G_0, 振動レベル間のエネルギー差: ΔG_0, ΔG_1:, 解離エネルギー:D_e, 断熱励起エネルギー:T_e, すべてにおいて実験値とよく一致している。

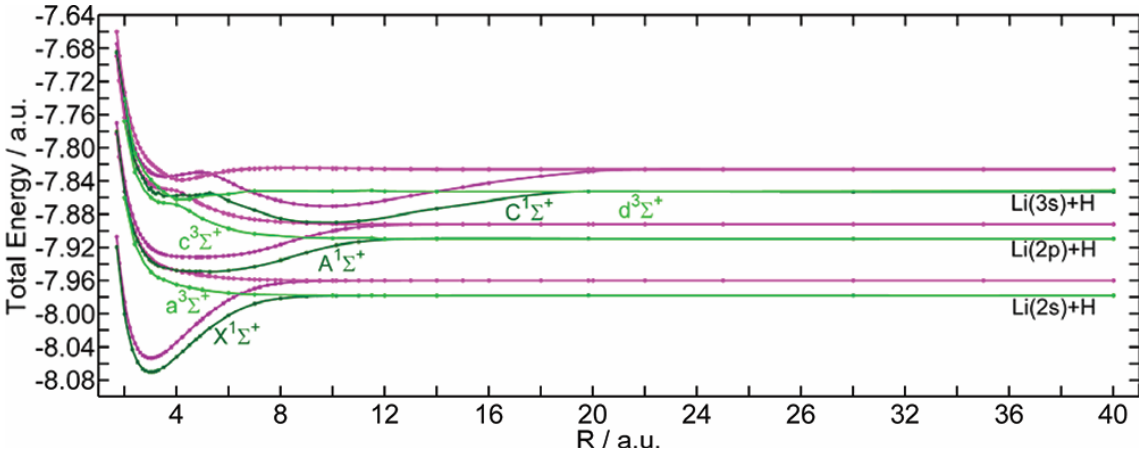


図 4.1.7　LiH の $^{1,3}\Sigma^{+}$状態のポテンシャルカーブ(緑: FC-LSE, 赤: Full CI/cc-pV5Z)

表 4.1.7　LiH 分子の構造と振動状態

	r_e (a.u.)	G_0 (cm^{-1})	ΔG_0 (cm^{-1})	ΔG_1 (cm^{-1})	D_e (eV)	T_e (eV)
X State						
FC-LSE	3.013	695.41	1356.87	1312.79	2.521	
Exptl.	3.015	697.94	1359.71	1314.89	2.515	
A State						
FC-LSE	5.130	136.05	298.42	301.57	1.075	3.296
Exptl.	4.906	131.30	280.84	312.97	1.076	3.272

③ From Atom to Molecule (FATM) 法

FATM 法は、原子や分子中の構成フラグメントの精密波動関数から分子を合成するという手法で、合成化学による分子合成とかなり類似した考えを基にしている。FATM の波動関数は以下のように定義される。

$$\psi = \sum_{k}^{M_n^{(Atom)}} c_k^{(Atom)} A\left[\prod_{i}^{N_{Atom}} \Phi_i^{(k_i)}\right] + \sum_{k}^{M_n^{(Mol)}} c_k^{(Mol)} \phi_k \qquad (11)$$

ここで、第 1 項は原子や構成フラグメントの精密波動関数: $\Phi_i^{(k_i)}$ により表現する項で、第二項は分子特有の化学結合を表す項である。この手法の大きなメリットは、原子や構成フラグメントの改良をもう一度行う必要がなく、分子の化学結合の構築とそれに伴う電子の再配列のみを記述すれば足りるという点で、非常に効率的であることにある。また、解離極限では第二項は必然的にゼロとなり、正しく解離状態を表すことができる。この手法は、相互作用の局所性と Transferability いう化学の本質を反映している。表 4.1.8 に、全系のハミルトニアンで直接完員関数を生成する Direct 法と、FATM 法での計算結果を示す。FATM 法では次元が小さいにも関わらず効率的に良い結果が得られていることが分かる。

表 4.1.8　FATM 法((11)式)の適用例

原子・分子	電子数	オーダー(分子)	次元	FC-LSE エネルギー(a.u.)	正確なエネルギーの参照 (a.u.)	$\Delta E = E_{FC\text{-}LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
Li_2	6	4 (Direct)	5269	**-14.99**1 616	-14.995 4	3.8×10^{-3}
		3 (FATM)	692	**-14.99**4 679	-14.995 4	7.2×10^{-4}
CH^+	6	3(2) (Direct)	4277	**-38.0**91 020	-38.081 2	-9.8×10^{-3}
		3(1) (FATM)	1891	**-38.080** 616	-38.081 2	6.0×10^{-4}

しかし、(11)式の形では、原子波動関数間の電子交換に多くの計算量が必要になるという問題があった。そこで、以下のような近似波動関数を導入することでこの問題に対処することを考えた。

$$\psi = \sum_{i,j} c_{i,j}^{(A,b)} A_i b_j + \sum_{i,j} c_{i,j}^{(a,B)} a_i B_j + \sum_i c_i^{(A-B)} \phi_i^{(A-B)} \qquad (12)$$

ここで、A_i と B_j は原子 A 及び B の精密波動関数を表すのに十分な完員関数、a_i, b_j は原子 A, B のより低次な完員関数、$\phi_i^{(A-B)}$ は分子結合の記述に必要な完員関数である。このような簡単化を行ってもまずまずの結果が得られることを確かめた。 さらに、次元も系の増大に対し'和'で増加するため、大きな系にも応用することができる。表 9 に(12)式の FATM 法を適用した結果を示す。現在まだテスト段階であるが、そこそこの精度での結果が得られている。この FATM 法を基に、より大きなベンゼン分子(42 電子系)の計算も行うことができた。

表 4.1.9　FATM 法((12)式)の適用例

原子・分子	電子数	オーダー	次元	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギーの見積もり (a.u.)	$\Delta E = E_{FC\text{-}LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
C_2	12	3(2) (FATM)	7531	**-75.91**7 9	-75.926 5	8.6×10^{-3}
N_2	14	3(2) (FATM)	10666	**-109.5**37 1	-109.542 7	5.6×10^{-3}
C_2H_2	14	3(1) (FATM)	1727	**-77.3**23 1	-77.335 7	1.3×10^{-2}
C_6H_6 (ベンゼン)	42	3(1) (FATM)	5092	**-232.1**95 8	-232.248	5.2×10^{-2}

(iii) FC-LSE 法の超並列アルゴリズム

サンプリング法による FC-LSE 法は、理論の特性上、並列化計算に極めて向いている。FC-LSE 法の計算アルゴリズムを表 4.1.10 にまとめた。ステップ 1 と 2 は解析関数の処理のみで計算量は僅かである。最も時間のかかる部分は N 電子反対称化を伴うステップ 3.1 である。しかし、このステップはすべてのプロセスに均等に負荷を分散できるため、高い並列化効率が期待できる。通常 10^6-10^7 のサンプリング点を使用するため、Peta-flops 超並列計算機では各プロセスが 1-10 点を計算する。ステップ 3.1 の計算量は系の大きさ(電子数)に対し N^3-N^5 のオーダーで増えるため、大きな系ほど並列計算の特性を発揮できる。ステップ 3.2 はローカルマシンでの行列積計算を要するが、BLAS3 ライブラリの利用で効率的に計算可能である。ステップ 3.3 の過程で通信が発生し、通信量は FC 法の次元(M_n)に依存する。ステップ 4 は、よりチューニングされた固有値問題のライブラリを利用することができ、少なくとも中程度の並列化が期待できる。ステップ 5 の計算量は僅かである。

並列化性能を、自然科学研究機構・計算科学研究センター(分子科学研究所)の Fujitsu PRIMERGY RX300 にて検証した。これは「京」コンピュータとハードウェア・ソフトウェアの両面で「京」類似スペックの計算機で、将来の「京」の利用に際し最適な開発環境と言える。ノード間並列計算ライブラリとして MPI を用い、テスト計算として 14 電子系 N_2 分子や 360 電子系 C_{60} 分子の計算を行った。図 4.1.8 は、C_{60} 分子におけるタイミングの結果を示しており、512 個の CPU(コア)に対し 522 倍の加速が得られ、102.1%の並列化効率を達成できた。このように、FC-LSE 法は対角化を除くすべてのステップが、予想通り並列化効率が高いことを実際の計算でも確かめられた。

実際、図 4.1.8 の加速でも素晴らしいが、神戸の「京」計算機を利用できれば、質的に高度な計算が可能になるものと期待される。また、対角化レスな IC 法や、通信量に依存する次元 M_n を減らす工夫など、さらに超並列コアでの高効率の性能が期待できる。

本研究成果は、2012 年 6 月に神戸の「理化学研究所 計算科学研究機構」にて開催された「京コンピュータシンポジウム 2012 および 戦略プログラム 5 分野合同ワークショップ」でポスター発表したところ、'優秀賞'を得ることができた。スパコンを利用するあらゆる科学分野の研究者が参加しているこのシンポジウムでこのような賞を得ることができたことは、多くの科学分野から量子化学へ大きな期待が寄せられていることを裏付けている。このことを心に置き、さらに努力していきたい。

表 4.1.10　FC-LSE 法の並列計算アルゴリズム

1. ハミルトニアンに基づく完員関数の生成 (IC 波動関数): $\psi_{n+1} = \left[1 + C_n g\left(H - E_n\right)\right]\psi_n$

2. FC 波動関数: $\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}$　(完員関数: ϕ_i)

3. LSE 方程式:　$H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu)$　($\mathbf{r}_\mu$: N 電子サンプリング点)

サンプリング点(通常 10^6-10^8 個の点)の分配

call MPI_Send($\mathbf{r}_\mu$), call MPI_Recv($\mathbf{r}_\mu$)

3.1. $\mathbf{Ac} = E\mathbf{Bc}$　$\left(A_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu),\ B_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\right)$

各サンプリング点における $H\phi_i$ と ϕ_i の値を計算

最も計算時間のかかるステップだが並列化に向く！！

3.2. $\mathbf{Hc} = E\mathbf{Sc}$　$\left(H_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) H \phi_i(\mathbf{r}_\mu),\ S_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\phi_i(\mathbf{r}_\mu)\right)$

ローカルな H,S 行列を計算(行列積)

BLAS3 ライブラリの利用

3.3. 各プロセスからデータを転送: 全体の H,S 行列の作成

$H_{ij}^{(All)} = \sum_{n_{proc}} H_{ij}^{(Local)},\ S_{ij}^{(All)} = \sum_{n_{proc}} S_{ij}^{(Local)}$

call MPI_Reduce({H,S}, MPI_SUM)

4. 対角化 (固有値問題)

並列化固有値問題ライブラリの利用

5. エネルギー等の物理量の計算

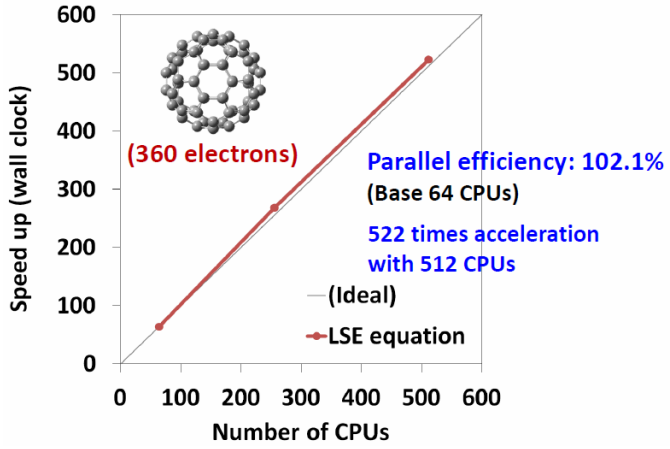


図 4.1.8　並列化性能 (C_{60}(フラーレン)分子, 分子科学研究所「京開発サーバ」にて)

(iv) サンプリング点の独立性と AB 法の展開

多数のサンプリング点を使う HS 法と HiQ 法は、変分解に近づけることを前提とした。それに対し、AB 法は、LSE 法のオリジナル理論に基づき、M 個の未知数を M 個の条件で決定することを基本とした方法である。(iii)で示したように、最も計算量の多い部分は各サンプリング点における ϕ_i と $H\phi_i$ の値を計算する部分であり、サンプリング点の数を減らすことができれば、計算時間の大幅な加速に繋げられる。また、AB 法は正方行列として解くため、サンプリング点の重みに依存しないという利点がある。しかし、少ない条件数で解くため物理的に重要なサンプリング点が必要である。

少ない数の点でもサンプリング点依存性を減らすために、サンプリング点の独立性に着目した。その指標として、R 行列と S 行列を以下のように定義した。

$$\mathbf{R}_{\mu\nu} = \left(\mathbf{B}\mathbf{B}^{\dagger}\right) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\cdot\phi_i(\mathbf{r}_\nu), \qquad \mathbf{S}_{ij} = \left(\mathbf{B}^{\dagger}\mathbf{B}\right) = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\cdot\phi_j(\mathbf{r}_\mu) \tag{13}$$

R 行列の固有値がゼロということは、完員関数で定義される空間において、サンプリング点が線形従属であることを示している。一方、S 行列の固有値がゼロということは、与えられたサンプリング点の空間において、完員関数同士が線形従属であることを示している。この R 行列と S 行列は互いに表・裏の関係にあり、(サンプリング点数)=M、においては互いの固有値は等しくなる。我々は、R 行列の性質を用い、以下に示す繰り返し手法で線形独立性の強い重要なサンプリング点(線形結合のサンプリング点)の構築を行った。そのアルゴリズムを図 4.1.9 に示す。

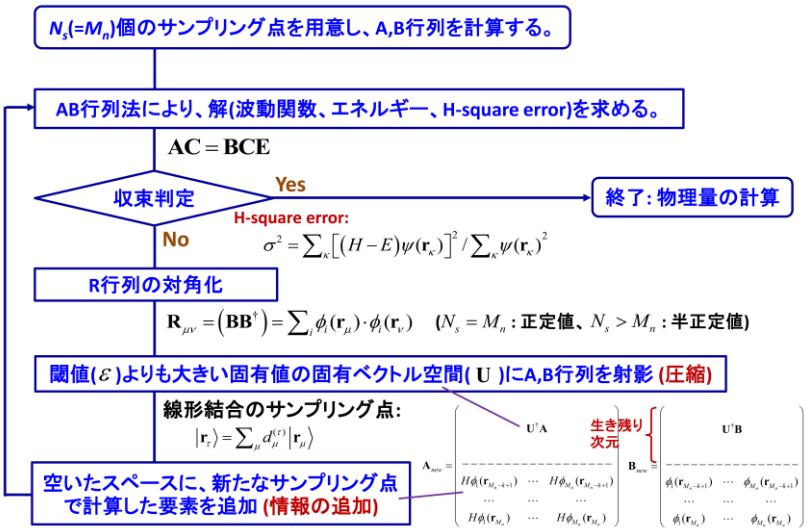


図 4.1.9　AB 法のアルゴリズム

R 行列の値の大きな固有値の固有ベクトル空間に A,B 行列を射影し(圧縮)、空いた空間に新たなサンプリング点での要素を追加(情報の追加)するプロセスを繰り返す。表 4.1.11, 12 に、上述のアルゴリズムに基づく AB 法を、Be 原子と LiH 分子に適用した結果を示す。ここで、波動関数の正確さを示す指標である H-square error を減らしていく点を採用するという条件も加えた。

表 4.1.11　FC-LSE-AB 法: Be 原子 (Order=(n_1=5,n_{12}=4), ψ_0-double zeta, M_n=2101)

繰り返し	生き残り次元	生のサンプリング点の数	H-square error	エネルギー (a.u.)	$\Delta E=E_{LSE}-E_{exact}$ (kcal/mol)
1	1685	2101	3.47×10^{-2}	**-14.6**81 68	-8.99
2	1762	2517	1.86×10^{-2}	**-14.6**70 24	-1.81
3	1802	2856	1.19×10^{-2}	**-14.6**74 30	-4.36
4	1827	3155	1.19×10^{-2}	**-14.6**71 21	-2.43
5	1847	3429	8.02×10^{-3}	**-14.66**8 12	-0.49
6	1861	3683	7.86×10^{-3}	**-14.666** 72	0.39
7	1871	3923	6.53×10^{-3}	**-14.667** 43	-0.06
HS	2101	10^6	1.54×10^{-3}	**-14.66**8 34	-0.62
HiQ (w=20.0)	2101	10^6	1.09×10^{-3}	**-14.66**8 01	-0.42
Exact				-14.667 35	

表 4.1.12　FC-LSE-AB 法: LiH 分子 (Order=(n_1=4,n_{12}=4), M_n=2996)

繰り返し	生き残り次元	生のサンプリング点の数	H-square error	エネルギー (a.u.)	$\Delta E=E_{LSE}-E_{exact}$ (kcal/mol)
1	2897	2996	5.27×10^{-2}	**-8.07**7 549	-4.40
2	2910	3095	4.79×10^{-2}	**-8.07**6 139	-3.52
3	2921	3181	4.53×10^{-2}	**-8.07**4 008	-2.18
4	2927	3256	3.91×10^{-2}	**-8.07**3 818	-2.06
5	2932	3325	3.86×10^{-2}	**-8.07**4 497	-2.49
6	2938	3389	3.10×10^{-2}	**-8.07**4 511	-2.49
7	2939	3447	2.83×10^{-2}	**-8.07**1 723	-0.75
8	2941	3504	2.76×10^{-2}	**-8.07**2 381	-1.16
9	2945	3559	2.64×10^{-2}	**-8.07**1 904	-0.86
10	2945	3610	2.43×10^{-2}	**-8.06**9 142	0.87
11	2946	3661	2.27×10^{-2}	**-8.06**8 675	1.16
12	2948	3711	2.13×10^{-2}	**-8.07**2 868	-1.46
13	2949	3759	1.89×10^{-2}	**-8.070 5**85	-0.03
14	2949	3806	1.74×10^{-2}	**-8.071** 120	-0.37
15	2952	3853	1.58×10^{-2}	**-8.06**9 716	0.51
HS	2996	10^6	5.86×10^{-3}	**-8.070 5**87	-0.03
HiQ (w=10.0)	2996	10^6	3.23×10^{-4}	**-8.070** 222	0.20
Exact				-8.070 533	

HS 法や HiQ 法では通常 10^6 個から 10^7 個程度のサンプリング点が必要であるが、AB 法では Be 原子と LiH 分子でそれぞれ 3923 個、3862 個のサンプリング点を利用するだけで、HS 法と同等またはそれ以上の精度で解を得ることができた。得られたエネルギーは、正確な解の見積もり値と比べ 1 kcal/mol 以下の誤差で、十分な化学精度を達成している。FC 法により"Potentially Exact"な波動関数を作成することが、とりわけ AB 法では重要である。物理的により重要な必要条件やサンプリング点の利用と、計算の安定化と収束の加速・判定法の改良を行うことで、今後の更なる展開が期待される。

(v) カスプ条件の一般化

これまで述べてきた LSE 法は、サンプリング点におけるローカルシュレーディンガー方程式を満たす必要条件を利用することで、FC 波動関数の未知係数の決定を行った。一方で、波動関数が満たすべく別の必要条件を利用することでも、波動関数を決定することが可能である。その一つと

して、2 粒子が近接する領域（カスプ領域）で波動関数が満たす必要条件の導出に成功した。従来このような条件は Kato のカスプ条件及び Rassolov and Chipman のカスプ条件として知られていたが、これらを拡張・一般化し、一般化カスプ条件（GCC）を導出した。Kato のカスプ条件及び Rassolov and Chipman のカスプ条件は GCC の 0 次及び 1 次に該当する。GCC は、2 粒子間に働く力がクーロン力の場合に限らず、2 粒子間の級数として表される相互作用系にも適用可能である。今回導出した GCC が数式的に正しいものであること実証するために、水素原子(基底状態及び励起状態)、調和振動子、一定復元力系（V = r 系）、水素分子イオン、及びフック原子の正確な波動関数（FC 波動関数）に適用し、これらの波動関数が近接領域において確かに GCC を正しく満たしていることを示した。

(vi) 微分型シュレーディンガー方程式による解法

同様に、波動関数が満たすさらに別の必要条件として、微分型シュレーディンガー方程式による解法についても考察した。シュレーディンガー方程式: $H\psi = E\psi$ に対し、何らかのオペレータ(例えば微分演算子): ξ_k を左から作用させることにより、

$$\xi_k H\psi = E\xi_k\psi \tag{14}$$

を得る。これは、正確な波動関数が満たす別の条件式と考えることもできる。通常の LSE 法でサンプリング点を増やすのではなく、(14)式の必要条件を連立させることでも解を求めることができる。究極的には 1 点のサンプリング点だけでも解を求めることができる。表 4.1.13 は、その極端な例として、水素原子の FC 波動関数に対し、たった 1 点: $r = 1$ (a.u.) において $\xi_k = d^k / dr^k$ を用いて解を求めた結果を示す。オーダー: n=50 で 51 個の変数に対し、51 次までの微分演算子を用いた。このような極端な場合でも、FC 波動関数の”Potentially Exactness”が保証されていれば正しく解を求めることができる。

表 4.1.13　微分型シュレーディンガー方程式を用いた水素原子の解

オーダー	次元	Energy (a.u.)
0	1	-0.5200000000000000000000000000000000000000000000000000
1	2	-0.4782575694955840006588047193728008488984456576767919
2	3	-0.4989253444103769352503677511647555643412341764752135 1
3	4	-0.4997548648122108144331812762176376694463926187018105 3
4	5	-0.4999724917789037011337401438768065634201046650057524 1
5	6	-0.4999964886562884688422491733566138470117159164713213 1
6	7	-0.4999995912822995404400429629494525521021472546603327 6
・・・	・・・	・・・
48	49	-0.4999999999999999999999999999999999999999999999999973193
49	50	-0.4999999999999999999999999999999999999999999999999997465
50	51	-0.4999999999999999999999999999999999999999999999999999760
Exact		-0.5

一般化カスプ条件や微分型シュレーディンガー方程式を連立することは、通常の変分法では不可能で、LSE 法特有の性質である。これらの条件を用いることで、注目する必要条件を満たす解の計算ができる。例えば、GCC の連立条件を利用することで、全エネルギーや電子相関で重要な、カスプ領域の正確な波動関数の必要条件を満たす波動関数の決定法への展開が期待できる。

4. 相対論ディラック方程式の解法

原子・分子系が重元素を含む場合や強磁場下の系などは、電子の運動が光速に近づくため、相対論効果を無視することができなくなる。それゆえ、化学における相対論的量子力学の基礎方程式であるディラック方程式を解く必要がある。しかし、非相対論の量子化学の近年の成功に比べると、相対論的量子化学は発展途上と言わざるを得ない状況にある。ディラック方程式の解法を困難にしている要因として、多成分波動関数の各スピノール間のバランシング、陽電子解の存在によ

る変分崩壊、ローレンツ不変でないという多電子系ディラック・クーロン方程式自体の不完全性が挙げられる。我々は、シュレーディンガー方程式の解法として開発してきた上記の理論をディラック方程式の解法にも適用した。我々の手法はハミルトニアンを基盤とするため、上述の相対論計算における問題に対しても有利な特徴を持っている。我々は以下に示す手法を導入することで、ディラック方程式の持つ問題点を解決し、正しい解を求める手法を提案した。

1. FC バランス: ハミルトニアン自身の働きにより、波動関数の各スピノール成分同士の正しい関係式を満足させることができる。そのため、Kinetic バランス等の近似条件を課す必要はなく、そこで起きる問題点も回避できる。

2. 逆ハミルトニアン法: ディラック方程式の最も大きな問題の一つである変分崩壊を防ぐための手法。求めたい電子解を最大値に移行させることで、Ritz 型の変分原理を回復させ、変分崩壊を起こさなくする。

3. 解の束縛的性質と精度保証: ハミルトニアンの分散値を利用することで、通常の相対論計算では不可能であった解の束縛的性質と正確な解の存在範囲を特定する。

図 4.1.10 に、ヘリウム原子の基底・励起状態の核の運動効果も考慮したエネルギーダイヤグラムを示す。与えられたシュレーディンガー方程式とディラック方程式に対し、化学精度を十分に超える精密解が得られており、残る実験値との差は方程式に含まれていない量子電磁力学(QED)効果に由来すると考えられる。また、表 4.1.14 に、ヘリウム原子等電子系の Th^{88+} (Z=90)に適用した結果を示す。重元素で相対論効果が大変効く系であるが、FC バランスと逆ハミルトニアン法により、変分崩壊が起こることなく励起状態も含めて安定に解を求めることができた。

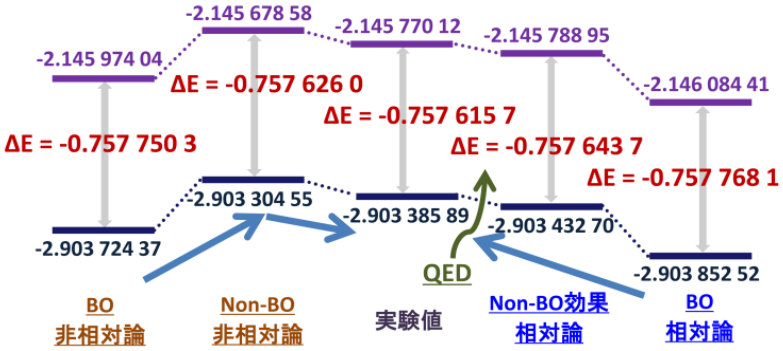


図 4.1.10　ヘリウム原子基底・励起状態の非相対論・相対論計算のエネルギー準位の比較

表 4.1.14　Th^{88+} (Z=90)のディラック方程式の解

n	M_n	Energy (a.u.)		
		基底状態	第一励起状態	第二励起状態
0	9 (3,3,3)	-9166.711 143	-11675.144 95	-14018.554 782
1	48 (16,16,16)	-9166.915 805	-5782.639 497	-5115.253 268
2	166 (52,57,57)	-9166.931 909	-5782.735 897	-5118.220 704
3	492 (127,157,208)	-9166.930 517	-5782.736 629	-5118.223 700
4	1118 (306,343,469)	-9166.929 692	-5782.736 327	-5118.223 613
5	2400 (666,684,1050)	-9166.926 745	-5782.736 100	-5118.223 470
	文献値 1	-9166.927 2		
	文献値 2	-9166.927 5		
	非相対論	-8043.907 569	-5041.750 209	-4490.576 160

また、LSE 法は多電子系相対論ディラック方程式の解法としても有用であることも確認しており、シュレーディンガー方程式の解法の発展とともに相対論ディラック方程式の解法も進歩していくことが期待される。

5. 時間依存シュレーディンガー方程式の正確な解法

これまでは、定常系シュレーディンガー方程式に対し基本的な方法論を展開し、その精密解を求めることに注力してきた。ここではこれらの成果を基に、またその成果を踏まえて、基本的には上に述べたと同じ目的で、時間依存系のシュレーディンガー方程式の正確な解法を作り上げることを目指した。

時間依存のシュレーディンガー方程式は、

$$(H - i\frac{\partial}{\partial t})\psi = 0 \tag{15}$$

で与えられる。H が時間に依存しないときは、定常状態解は $\Psi_i(r,t) = \psi_i(r)\exp(-iE_i t)$ となり、ψ_i と E_i は定常系のシュレーディンガー方程式 $(H - E_i)\psi_i = 0$ の解である。時間依存系の解も定常系の解を用いて解かれることが多く、その解の理解においても定常系の解を使って理解することが多い。その意味でも、時間依存系の正確な解の研究において、定常系の正確な解、基底状態と励起状態の解をもっていることは極めて大事であり、それが可能な状況が開かれつつある。

時間依存系の研究においても変分法と H-square 方程式は基本的に重要である。

$$\langle \delta\psi | H - i\frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle = 0, \quad \langle \psi | (H - i\frac{\partial}{\partial t})^* | \delta\psi \rangle = 0 \tag{16}$$

$$\langle \psi | (H - i\frac{\partial}{\partial t})^* (H - i\frac{\partial}{\partial t}) | \psi \rangle = 0 \tag{17}$$

定常系の時と同じように、これらの式から、時間依存系の正確な解の構造を予測することができる。即ち、いま一個の変分パラメター C を含む関数 ψ が次の関係を満たすとき、

$$\delta\psi = \delta C \cdot (H - i\frac{\partial}{\partial t})\psi, \tag{18}$$

この ψ は exact structure を持っているということができる。証明などは定常系の時と同じであるので省略する。C は変分パラメターであるから波動関数の構成変数である座標や時間には依存しない。この式から、時間依存系においても Simplest IC 法

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n(H - i\frac{\partial}{\partial t})]\psi_n \tag{19}$$

や Simplest ECC (exponentially coupled complement) 法

$$\psi = \exp[C(H - i\frac{\partial}{\partial t})]\psi_0 \tag{20}$$

が可能である。時間依存系の研究対象では、そのハミルトニアンは singular なポテンシャルを含まないことも多く、その場合これらの式はそのまま有用である。勿論、定常系で展開された多くの理論や方法がこの場合にも使える場合が多い。

電子のダイナミクスでハミルトニアンが直接時間に依存する場合にはこれらの式の利用には注意が必要である。それはハミルトニアンに含まれるクーロンポテンシャルが singular であるので、そのハミルトニアンの近似関数に関する高次積分が発散するためである。発散の原因は定常系の場合と全く同じであるので、時間依存の場合にも scaled SE

$$g(H - i\hbar\frac{\partial}{\partial t})\psi = 0 \tag{21}$$

を導入し、定常系と同じ考えで利用すればよい。

6. 宇宙科学への応用: 超強磁場下の原子・分子

我々は、さらに超強磁場下の原子・分子の計算にも FC 法を適用した。FC 法はハミルトニアンがその環境下にあった関数形を構築するため、超強磁場下のような特殊環境下の原子・分子系の計算にも問題なく適用することができる。地球上で生成可能な強度の磁場下の物質は、化学的(電気的)クーロン相互作用が主であり、物質の化学的性質を強く反映する。しかし、磁場強度が 10^5 T (ここで、1 atomic unit (a.u.) = 2.35×10^5 T)を超えると、力の主役はクーロン力からスピン磁気相互作用へと変化する。その境界ではこれらの 2 つの力の拮抗から、より複雑なカオス的挙動を示すことも知られている。さらに、宇宙空間では地球上では想像もつかない超強磁場が存在していることが分かっている。中性子表面では 10^9 T に至る超強磁場が存在し、マグネターと呼ばれる特に強い磁場を持つ中性子星では、磁場強度が 10^{11} T に至る宇宙最強磁場の存在が確かめられている。このような超強磁場下の原子・分子の物性を探る模擬実験は、地球上では当然に不可能であり、まさに理論研究に頼らざるを得ない。

我々は、まず最も単純な、しかし宇宙空間では最も重要な超強磁場下の水素原子の計算を行った。磁場が B = 1 (a.u.) (= 2.35×10^5 T)の磁場下では、実に 100 桁を超える精度のシュレーディンガー方程式の解を得ることができた。

$$E = -0.8311688967\ 3315803561\ 0298234503\ 5597056110\ 0457771700\ 2209388184\ 3002956996\ 5693593435\ 0847856146\ 7415133275\ 3482933652\ 9768079476 \text{ (a.u.)}$$

このように、超強磁場下の系であっても、我々の手法を用いれば超高精度な解の計算が可能であることを示した。ここで、相対論効果等の物理効果が既に小数点以下 5 桁目程度から効いてくるため、この 100 桁の数値自体には物理的な意味はないことを注意しておく。また、マグネターレベルの宇宙一の強磁場とさらにそれを超える強度の磁場下での計算を非相対論と相対論レベルで行った。磁場の強さが増すほど相対論効果は大きくなり、10^{13} T の磁場下では、最も軽い元素の水素原子ですら相対論効果は 10 mH のエネルギー差に及んだ。

天文学では天体表面もしくは星間空間の物質やその組成比の情報が天体の生成や宇宙の起源を探る上でも大変重要である。そのため、スペクトルデータと直接比較が可能な励起状態も含めた電子状態の精密計算は大変重要である。図 4.1.11 は、超強磁場下の水素原子の多数の奇怪な励起エネルギー準位の磁場に対する変化を示している。ある対称性の解の一群は、超強磁場に達すると Landau の予言する一定値へと無限縮約していく様子が分かる。

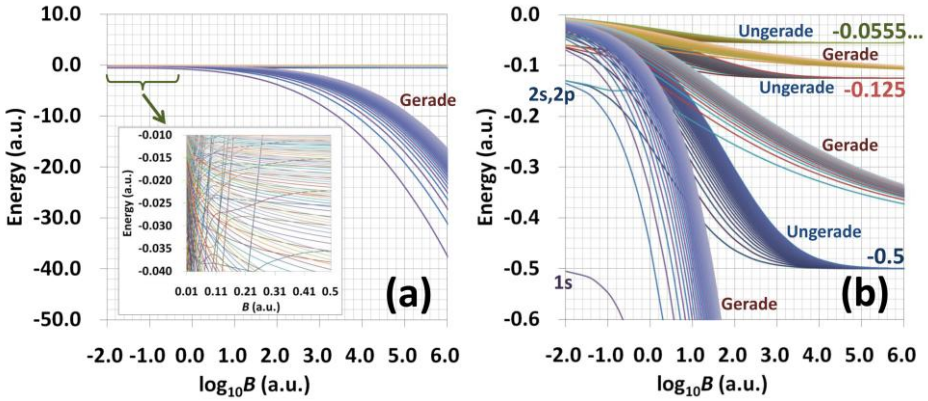


図 4.1.11　超強磁場下の水素原子の多数の励起エネルギー準位の磁場による変化

強磁場下の一般原子・分子系は、磁気的相互作用と電子同士の電子相関も関与し、より精密な計算が求められる。図 4.1.12 は、LiH 分子に分子軸方向に磁場をかけたときの結合ポテンシャルカーブの変化を示している。磁場が強くなるほど絶対エネルギーは高くなるが、分子の結合力は強まっていることを示唆している。このような強磁場下では、予想もつかない新しい原子・分子の反応や物性が期待できるが、未だほとんど研究がないのが現状であり、今後の更なる発展が期待される。

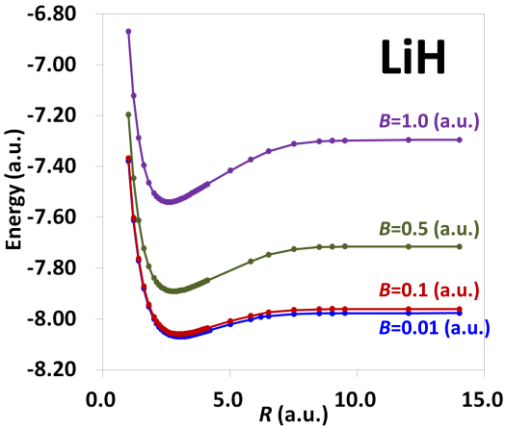


図 4.1.12. 強磁場下の LiH 分子の結合ポテンシャル

7. 分子軌道に基づく IC 法・FC 法: Full CI 解の計算

(i) 第二量子化ハミルトニアンに基づく Full CI 解の計算

これまで、我々は原子・分子の解析的ハミルトニアン、

$$H = \sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{22}$$

に対する解析的な波動関数を得ることを目的に IC 法ならびに FC 法を展開してきた。一方で、完全系を張る関数空間: ϕ_i が与えられたとき、シュレーディンガー方程式の正確な解は Full Configuration Interaction (Full CI) 解に帰着する。基底関数空間で定義される第二量子化ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{p,s} v_p^s a_s^\dagger a_p + \sum_{p,q,r,s} w_{pq}^{st} a_s^\dagger a_t^\dagger a_q a_p \tag{23}$$

として書かれる。ここで、v_p^s と w_{pq}^{st} はそれぞれ 1 電子・2 電子積分である。すると、ハミルトニアン行列要素: $\mathbf{H}_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ に対し、Full CI 方程式は以下のような行列方程式として書かれる。

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{C} \tag{24}$$

しかし、一般に有限 1 電子基底関数の元でもその次元は天文学的に大きくなり、大きな分子では解くことができない。しかし、Full CI 法は、分子軌道法に基づく従来の量子化学の極限理論であり、有限基底関数においてもその解を求めることに意義は大きい。

(24)式のハミルトニアンの元に IC 法((3)式)を適用すれば、Full CI 解に収束する。ここで、(24)式のハミルトニアンにクーロン発散項は露わに存在しないため、g 関数は必要ない。いくつかの分子系に対し IC 法を適用し、図 13 に相関エネルギー(0%: Hartree-Fock 解, 100%: Full CI 解)の収束過程を示した。ここで、基底関数は STO-6G を用いた。すべての分子において IC 法は Full CI 解へ正しく収束していることが分かる。例えば、HNCO 分子の場合、Full CI 解を直接解く場合 216247 次元の対角化が必要だが、IC 法はたった 2 次元の対角化を繰り返し、68 回で十分な精度まで収束した。

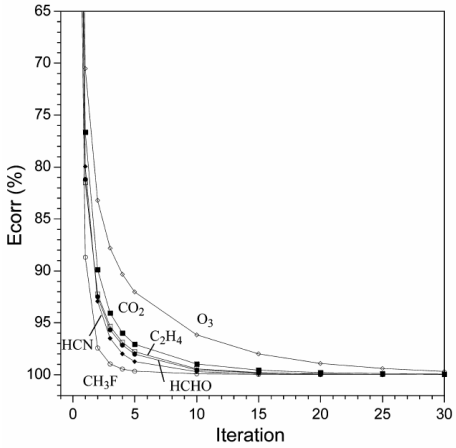


図 4.1.13　IC 法の収束過程(Full CI エネルギーへの収束)

しかし、収束の速さは決して速くない。その主な理由は、原子・分子のハミルトニアンがクーロン発散項を持つため、(22)式の本来のハミルトニアンを 3 回以上かけると、その積分は発散することに起因している。

$$\left\langle \psi \middle| H^m \middle| \psi \right\rangle = \pm\infty \quad (m \geq 3) \tag{25}$$

ここで、ψ は近似波動関数である。この問題の解決のため、解析的解法では g 関数を導入した((3)式参照)。一方で、逆ハミルトニアン:H^{-1} を用いてもこの問題は解決される。通常のハミルトニアンと逆ハミルトニアンを用いた場合に、IC 法をオゾン(O_3 分子)に適用した結果を図 4.1.14 に示す。従来のハミルトニアンでは、Full CI 解への収束に非常に多くのステップを要しているが、逆ハミルトニアンでは僅か数回で収束している。

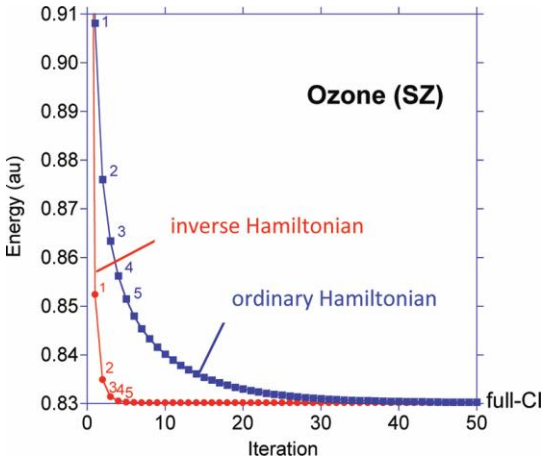


図 4.1.14　従来のハミルトニアンと逆ハミルトニアンの基での IC 法の収束過程

(ii) スレーター型関数による Full CI 法

Full CI 解は、与えられた基底関数空間によりその解の精度が決まる。そのため、基底関数空間が貧弱であればその解は正確なシュレーディンガー解からはほど遠いものになってしまう。従来の量子化学では、積分が容易にできることからガウス型関数が通常用いられる。しかし、ガウス型関数は粒子衝突地点でカスプ条件を満たさない等、正確な波動関数が満たすべき性質を兼ね備えていない。実際、表 4.1.15 に示すように、非常に多くの Gauss 型基底関数を使った Full CI 計算を実行しても、その解は正確な解(FC-LSE 法の解)に遥かに及ばない。

表 4.1.15　Full-CI (Gauss 型基底関数) と FC-LSE 法の比較

	Exact energy (a.u.)		基底関数・オーダー	次元	Energy (a.u.)	ΔE (kcal/mol)
Be	-14.667 355	Full CI	9s9p5d3f2g	3.1×10^{6}	**-14.6**56 767	6.6
		FC-LSE	4	1770	**-14.667 3**00	0.034
LiH	-8.070 553	Full CI	11s8p6d1f/9s8p6d1f	4.45×10^{7}	**-8.06**9 336	0.76
		FC-LSE	4	2645	**-8.070 5**16	0.023

FC 法における波動関数には、原子核 A と電子 i との距離 *ria*(*i*,*A*)を持つ、$r_{ia}^{\,n}\times\exp(-\alpha r_{ia})$のような関数系が含まれている(以下、これらを *ria* 関数と総称する)。これらの *ria* 関数は、ハミルトニアンを演算させることから自動的に生成されたものであり、いわば自然が求めている関数形でもある。そのため、*ria* 関数は正確な波動関数への収束に不可欠なものであり、またこれらを取り込んだ場合は正確な波動関数への早い収束が期待できる。しかしながら、既存の量子化学で広く用いられるガウス型関数は、*ria* 部分を含んだ場合の積分計算が容易ではないため、*ria* 関数はほとんど用いられてこなかった。これに対し、スレーター型関数では積分が解析的に計算できるため、*ria* 関数を原子基底として用いた原子化結合法(VB 法)、分子軌道法(MO 法)を展開することができる。

表 4.1.16　He 原子に対する *ria*×スレーター関数による Hartree-Fock、Full CI 法の計算結果

	s 関数		s, p	s, p, d	s, p, d, f	s, p, d, f, g
order	Hartree-Fock	Full CI	Full CI	Full CI	Full CI	Full CI
0	**-2.861 67**2 60	**-2.8**75 434	**-2.89**5 798	**-2.89**7 598	**-2.89**7 853	**-2.89**7 891
1	**-2.861 6**72 65	**-2.8**78 144	**-2.89**9 205	**-2.90**1 122	**-2.90**1 437	**-2.90**1 493
2	**-2.861 67**2 66	**-2.8**78 754	**-2.90**0 019	**-2.90**2 064	**-2.90**2 446	**-2.902** 526
3	**-2.861 678** 82	**-2.8**78 908	**-2.90**0 270	**-2.90**2 392	**-2.902** 824	**-2.902** 928
4	**-2.861 679** 74	**-2.8**78 966	**-2.90**0 376	**-2.90**2 488	**-2.903** 008	**-2.903** 131
5	**-2.861 679** 78	**-2.8**78 991	**-2.90**0 427	**-2.902** 584	**-2.903** 109	**-2.903** 247
	Hartree-Fock 極限 (a.u.)			-2.861 679 996		
	正確なエネルギー (a.u.)			-2.903 724 377		
	動径相関の極限 (a.u.)			-2.879 038 764		

FC 法によりハミルトニアンを演算し、*ria* 関数を含めた場合の Hartree-Fock 法と Full-CI 法の計算結果を表16に示す。*ria* 関数を加えることで、独立粒子近似での正確な解(Hartree-Fock 極限)に速やかに収束することが示されている。また、Full-CI 法の結果から正確な解に収束するためには電子相関を取り込む必要があることがわかる。Full-CI で電子相関を取り込む場合、動径相関と角度相関がともに必要となり、動径相関については *ria* 部分が早い収束をもたらすが、角度相関は高い角運動量を持つ関数、すなわち分極関数を基底関数に加えることが必要となる。

表 4.1.17　原子・分子系に対する *ria*×スレーター関数による Full-CI 法の結果

原子・分子	FC 法の order	エネルギー(a.u)	正確なエネルギーの参照(a.u)
H_2H^+	Order 2 (s,p,d,f)	**-2.977** 791	-2.978 67
H_2	Order 2 (s,p,d,f)	**-1.174** 031	-1.174 475
Be	Order 3 (s,p,d,f)	**-14.666** 033	-14.667 360
LiH	Order 2 (s,p,d,f)	**-8.068** 818	-8.070 533

分子系を含んだ結果を表 4.1.17 に示す。*ria* 部分を含むスレーター関数は、原子系だけではなく、分子系でも正確な解と化学精度(< 1 kcal/mol)で一致していることが分かる。ただし、LiH 分子の計算には 20,900,025 個の行列式が含まれることになり、さらなる電子数・原子軌道を増加することは容易ではない。さらに、分子系では原子系に比べて収束が困難であると言える。このことは、ハミルトニアンの原子間部分に由来する、inter-atomic 関数の必要性を示唆していると考えている。

以上のように、*ria* 関数を加えることで、Hartree-Fock 極限への速やかな収束が達成された。この

とは、正確な波動関数の記述に必要な、「正確な 1 電子関数部分（軌道部分）」にとって ria 関数が欠かせないことを示している。これらの関数形に対して、Full-CI 法により電子相関を正確に取り込むと、シュレーディンガー方程式の正確な解に収束することが原子・分子系で示された。

上記の結果は同時に、「多数の分極関数を用いて Full-CI 計算を行う」あるいは「Full-CI 極限へ効率的に到達する」といった既存の電子相関理論が必ずしも効率的なアプローチではないという点を示唆している。我々の方法では、多数の分極関数を用いる代わりに電子間距離を含めた関数(*rij* 関数)を用いることや、inter-atomic な関数が自動的に生成され、さらに FC-LSE 法、FATM 法によりこれらを含んだ原子・分子系の計算が可能である。したがって、表 4.1.16, 17 結果は *ria* 関数の重要性を示すとともに、Full-CI 法などの既存の方法論の限界をも示している。

(iii) ガウス型関数の場合

従来の量子化学計算では基底関数に Gauss 型関数を用いられている。ここでは、初期関数として Gauss 型関数を用いることにした。FC 法を適用すると、1 電子関数のハートリー積からなる1電子完員関数とそれに r_{ij} 項がかかった 2 電子完員関数が生成される。ここでは、生成された完員関数のうち 1 電子完員関数に焦点をあてることにした。

初期関数に Gauss 型関数を用いた時の 1 電子完員関数は、$\phi = r^n \exp\left(-\alpha r^2\right)$という形をしており、従来用いられてきた Gauss 型関数、$\phi = \exp\left(-\alpha r^2\right)$と比べ、$r^n$ の項(n=0,1,2,…)が新たに付け加わっている。我々はこれらの関数を rGauss 型関数と名付けた。この rGauss 型関数のうち、n が偶数の場合は従来の計算でも用いられてきたが、n が奇数の場合は新しい基底関数である。もしこの 1 電子完員関数だけで完全系を張っているならば、その Full CI 計算によりシュレーディンガー方程式の正確な解を得ることができるはずである。表 4.1.18 に rGauss 関数を用いない Gauss 型関数系を用いた Be の Full CI 計算を示したが、軌道指数が最適化されているにも関わらず正確な解とは 13.2 kcal/mol 程度の誤差があり、従来の Gauss 関数は完全系を張っているとはいえない。

原子を対象にする場合、rGauss 型関数を用いた 1 電子積分と 2 電子積分は閉じた形で解析的に行うことができる。初期関数に基底関数: cc-pVTZ の Gauss 型関数を用いて order *n* で生成された rGauss 関数系を用い、Be の Full CI 計算を行った(表 4.1.19)。Order が 0 から 3 に進んでもエネルギーはほぼ Hartree-Fock 極限に近いためほとんど改善されなかったが、Full CI エネルギーは exact な値に近づき、軌道指数の最適化は行っていないにも関わらず、order 3 においては exact なエネルギーとの差は 1.8 kcal/mol 程度で求まった。このように、原子計算において rGauss 関数は非常に有用であり、ほぼ完全系を張っていることが明らかとなった。しかしながら分子への適用はその積分計算が一般に困難なため成功していない。

表 4.1.18　従来の Gauss 型関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
cc-pVDZ	-14.572 338	**-14.6**17 409	31.3
cc-pVTZ	-14.572 875	**-14.6**33 146	21.5
cc-pVQZ	-14.572 968	**-14.6**40 147	17.1
cc-pV5Z	-14.573 012	**-14.6**46 369	13.2
9s9p5d3f2g[a]		**-14.6**56 767	6.6
HF limit/ Exact	-14.573 03	**-14.667 36**	

a: G. L. Bendazzoli, A. Monari, *Chem. Phys.* **306**, 153 (2004)

表 4.1.19.　order *n* の 1 電子完員関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
Order 0 (cc-pVTZ)	-14.572 875	**-14.6**33 146	21.5
Order 1	-14.572 881	**-14.6**49 039	11.5
Order 2	-14.572 891	**-14.66**2 833	2.8
Order 3	-14.572 980	**-14.66**4 495	1.8
HF limit/ Exact	-14.573 03	**-14.667 36**	

(2)研究成果の今後期待される展開

上述の研究では、シュレーディンガー方程式とディラック方程式を化学精度でより簡便に解く方法を作り上げることに注力してきた。80 年来誰も成し得なかった、シュレーディンガー方程式・ディラック方程式の正確な波動関数理論を基に展開され、他に一切類を見ないオリジナルなもので、世界から高く評価されてきた。

(1) 正確な予言学としての量子化学の確立

- シュレーディンガー方程式が解けないと言われていた、つい最近の状況から考えると、これらの方程式を解く方法は格段に進展し易しくなった。
- From Atom to Molecule 法を基盤とした波動関数の構築
  ⇒ さらに大きな系に適用し、ブレークスルーに繋げる。

(2) 相対論ディラック方程式の解

- 多電子系のディラック方程式を解くこと自体が画期的で学術的インパクトは大きい。

(3) 時間依存シュレーディンガー方程式の解

- アト秒オーダーの電子ダイナミクスへの展開など、超精密波動関数を基盤とした新たな展開が期待できる。

(4) 超並列化計算機の利用によるシュレーディンガー解の計算

- これまでに 1000CPU 程度で十分な並列化効率を確かめた。
- 既存の量子化学理論は、精度の高い理論ほど超並列化が難しく、「京」超並列計算機をはじめとする今後の超並列化時代の到来に取り残される危険性がある。
- 我々のシューレディンガー解とディラック解を求める理論は、普通の計算機は勿論、超並列計算機を用いても、それら計算機の本来の力をそのまま反映することができ、非常にフレキシブルである。
- 多様な計算機時代に優れた理論として今後の実用化が期待できる。

今後は、新しい方法論の開発と、超並列マシンパワーを駆使することで、以下のような系に適用していきたい。

(1) 周期律表のあらゆる原子(非相対論と相対論レベル)

- 原子の基底状態と励起状態の精密波動関数データベースを構築

(2) 有機化学・生物化学分子

- ポルフィリン、フラーレン(C_{60})等、主要な有機材料物質
- 生物化学における重要な分子: ヘム鉄、P450 など

(3) 無機化学分子・遷移金属化合物

- 有機金属化合物
- Cr_2 等の金属二量体、多核金属錯体など

これらの計算対象の電子数は、例えば C_{60} では 360 電子に至り、そのシュレーディンガー解の計算など今まで誰も想像すらしたことがないと思う。そのような計算に道をつけることができれば、当該分野のブレークスルーだけではなく、物質科学の様々な分野への幅広い応用が期待できる。

4．2　SAC-CI 科学の拡大（量子化学研究協会、中辻グループ）

(1)研究実施内容及び成果

1. DNA の螺旋構造と吸収(UV)・円二色性(CD)スペクトル

DNA の立体構造はその機能を理解する上で、極めて重要であり、ある特定の塩基配列を持つ右巻き B-DNA は、温度または溶媒であるリン酸濃度が変化することにより、左巻き Z-DNA へと構造が変化する。このような DNA の溶液中の構造を調べるために、円二色性(CD)スペクトルは非常によく用いられている。

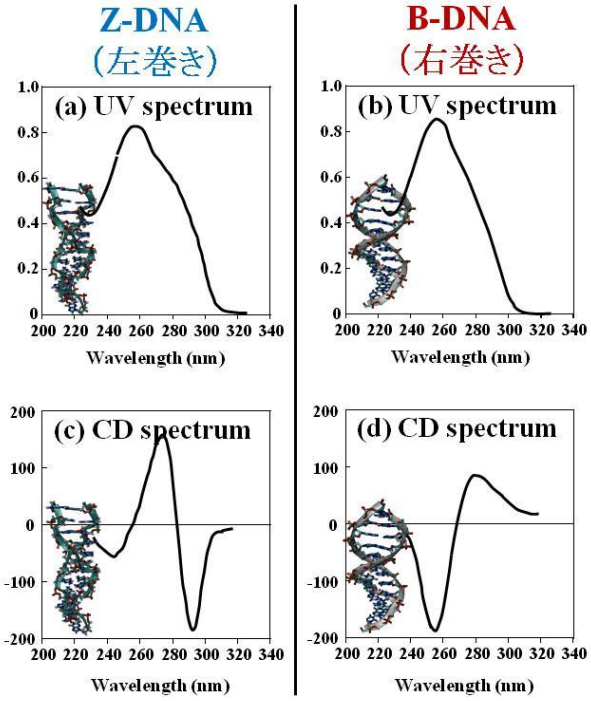


図 4.2.1　B-DNA(右巻き)と Z-DNA(左巻き)の実験吸収(UV)・円二色性(CD)スペクトル

例えば、構成する核酸塩基とその配列が全く同じである右巻き B-DNA と左巻き Z-DNA では、実験で観測される吸収(UV)スペクトルはほとんど同じであるのに対し、円二色性(CD)スペクトルは全く異なっている(図 4.2.1)。しかし、なぜ構造の違いがこのような CD スペクトルを与えるかについて理論的考察がほとんどない。そこで、SAC-CI 法を用いて UV・CD スペクトルを計算し、DNA の螺旋構造との関係を明らかにした。

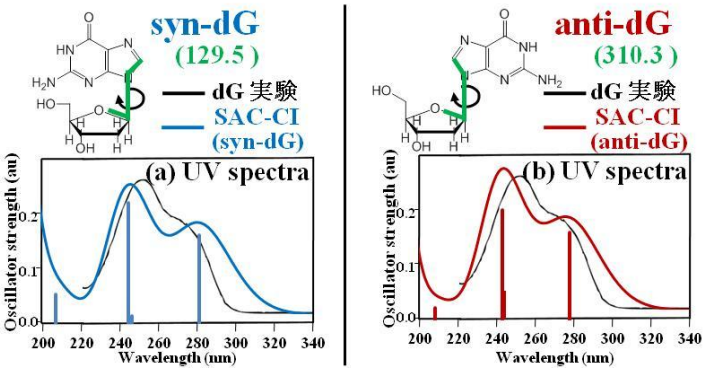


図 4.2.2　デオキシグアノシン(dG)の実験 UV スペクトル(黒)と *anti*-dG(赤)、*syn*-dG(青)の SAC-CI UV スペクトルとの比較。

まず構成分子の一つであるデオキシグアノシン（dG）について考える。dG は核酸塩基と糖との立

体障害が小さく回転できるため、アンチ型(*anti*-dG)とシン型(*syn*-dG)の両方の構造が可能である。図 4.2.2 に示すように、SAC-CI UV スペクトルは、アンチ・シンの両方とも実験スペクトルと良く一致しているため、UV スペクトルから構造を区別するのは難しい。

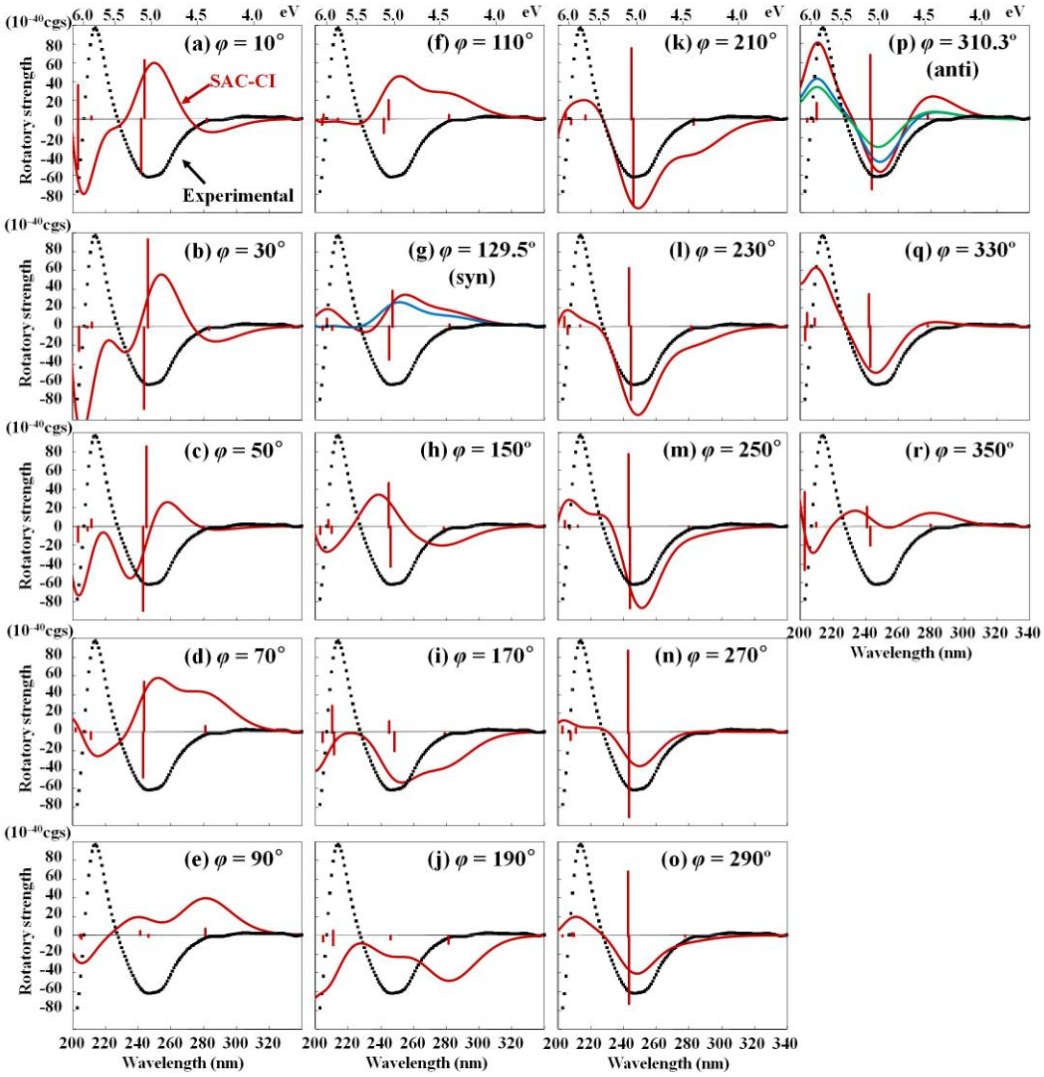


図 4.2.3　核酸塩基と糖の二面角(*φ*)を変化させたときのデオキシグアノシン(dG)の SAC-CI CD スペクトルを実験スペクトル（黒）と比較。 (a) *φ* = 10º, (b) *φ* = 30º, (c) *φ* = 50º, (d) *φ* = 70º, (e) *φ* = 90º, (f) *φ* = 110º, (g) *φ* = 129.5º (*syn*), (h) *φ* = 150º, (i) *φ* = 170º, (j) *φ* = 190º, (k) *φ* = 210º, (l) *φ* = 230º, (m) *φ* = 250º, (n) *φ* = 270º, (o) *φ* = 290º, (p) *φ* = 310.3º (*anti*), (q) *φ* = 330º and (r) *φ* = 350º. (g) *syn* 付近のボルツマン分布を考慮した CD スペクトル (青), (p) *anti* 付近のボルツマン分布を考慮した CD スペクトル (青) (p) 全ての構造のボルツマン分布を考慮した CD スペクトル（緑）。

次に、核酸塩基と糖との二面角を変化させたときの CD スペクトルの変化を調べた。図 3 に示すように、CD スペクトルは、核酸塩基と糖との二面角に大きく依存している。実験で観測されるスペクトル（黒）は *anti*-dG(p)や *φ* = 330º(q)で比較的良く一致していることがわかる。また、ボルツマン分布を考慮したスペクトルも *anti*-dG 及び実験スペクトルと良く一致している。このことから、dG の溶液中の構造は、*anti* であると考えることができる。

dG は B-DNA でアンチ構造を、Z-DNA でシン構造を取ることが実験から明らかになっている。図 4.2.1 と図 4.2.2 から、CD スペクトルの 250nm 付近の符号が、B-DNA の実験とアンチの SAC-CI で、Z-DNA の実験とシンの SAC-CI で良く一致している。しかし、300nm 付近の符号は、アンチ・シン共に正の符号で強度が弱く、特に Z-DNA に特徴的な強い負の符号が現れないことが分かる。

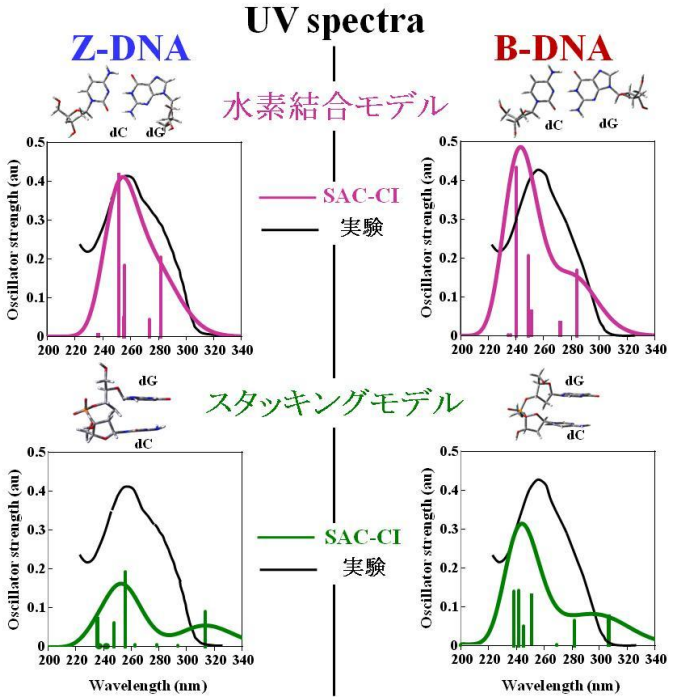


図 4.2.4　B-DNA と Z-DNA の水素結合モデル(紫)とスタッキングモデル(緑)の SAC-CI UV スペクトルと実験 UV スペクトル(黒)との比較。

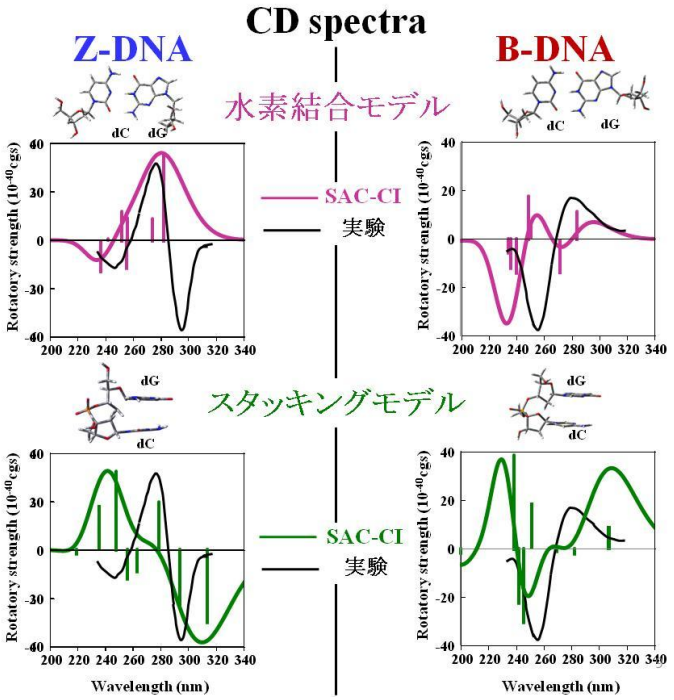


図 4.2.5　B-DNA と Z-DNA の水素結合モデル(紫)とスタッキングモデル(緑)の SAC-CI CD スペクトルと実験 CD スペクトル(黒)との比較。

DNA 中では核酸塩基は、隣の核酸塩基とスタッキングや水素結合をしている。実験構造から、左巻き DNA である Z-DNA は強くスタッキングしていることが分かっている。強くスタッキングした Z-DNA の実験 CD スペクトル（図 4.2.1(c)）では、核酸塩基1個の CD スペクトル(図 4.2.3))と異なり、300 nm 付近に強い負の符号が現れる。そこで、B-DNA と Z-DNA の構造から 2 個の核酸塩基を

含む構造を取り出して、スタッキングと水素結合がUV及びCDスペクトルに与える影響について計算した(図 4.2.4)。B-DNA と Z-DNA のどちらの場合でも、水素結合の SAC-CI UV スペクトル（紫）は 1 個の強い吸収が現れるが、スタッキングの SAC-CI UV スペクトル（緑）は 2 個に分裂している。これは水素結合によって最低励起状態が大きくシフトし、2 個に分裂しているピークが 1 個に集約されるためである。スタッキングの SAC-CI CD スペクトル（緑）は、実験と同様に Z-DNA で負の符号を持ち、B-DNA で正の符号を持つ。このことから 300 nm 付近の CD スペクトルの符号はスタッキング相互作用の強度を示していて、負の符号が Z-DNA の指標になることが理論的に示された。

次に、水素結合とスタッキングの両方の相互作用を含む、核酸塩基 4 個から構成されている 4 量体モデルの計算を行った。B-DNA の SAC-CI UV スペクトルは、2 個のピークが少し分かれている。これは、前に水素結合モデルの結果で述べたように、水素結合が弱いことを表している。従って実験構造と計算構造との水素結合に差があったためだと考えられる。一方、CD スペクトルは実験スペクトルと良く一致しており、300 nm 付近の符号が正になっている。Z-DNA の SAC-CI 計算で、UV スペクトルは実験スペクトルと良く一致している。CD スペクトルも 300 nm 付近で負の符号であり、Z-DNA の特徴と一致しているが、強度は弱く計算されている。これは、計算条件が良くないためであり、基底関数に分極関数を加えることにより、改良されると考えている。以上より、4 量体モデルの計算からも、CD スペクトルの 300 nm 付近の符号は、相互作用の強い Z-DNA では負、弱い B-DNA では正となり、スタッキング相互作用の強度示していることが明らかになった。

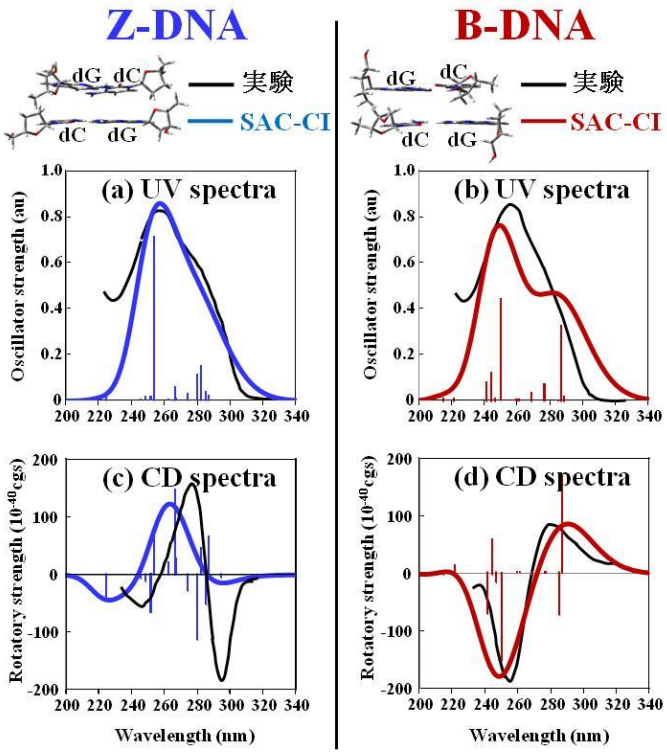


図 4.2.6　B-DNA と Z-DNA の実験 UV・CD スペクトル(黒)と 4 量体モデル(B-DNA:赤、Z-DNA:青)の SAC-CI スペクトルとの比較(基底関数が不十分なため 0.5 eV シフトして実験と比較している)。

2. ラジカルカチオン・アニオンの励起状態

二重項カチオン/アニオンラジカルの基底状態から励起状態への遷移スペクトルは、志田によりγ線照射した低温マトリックス中で、多くの有機分子カチオン/アニオンラジカルについて測定されてきた。しかしながら、そのスペクトルピークの同定は、多くは不確定のままである。また、ラジカルの励起状態に関する理論的研究はそれほど多くない。その理由は、開殻二重項－二重項励起を定量的に計算する手法がほとんどないからである。SAC-CI 法は、基底状態・励起状態間の精度を損なわない transferability を持ち、その性質はラジカルの二重項－二重項励起にも適用可能である。

そこで本研究では幾つかの有機分子のカチオン/アニオンラジカルの励起スペクトルをSAC/SAC-CI 計算により再現し、吸収帯の帰属や解析を行った。対象分子の構造はUB3LYP/D95(d,p) + diff. basis により最適化した。

一例として、ナフタレンアニオンと 1,4-ジシアノベンゼンアニオンの励起スペクトルの計算結果を図 4.2.7 に示す。曲線は実験スペクトル、線スペクトルは SAC-CI 計算による結果を表す。両アニオンとも、SAC-CI 計算スペクトルは実験スペクトルの傾向をよく再現しており、各吸収帯の由来をそれぞれ図のように帰属することができた。また、1,4-ジシアノベンゼンアニオンの SAC-CI 計算では、1.43 eV に禁制の π^*_{SOMO}-π^*励起状態が見出されたが、この計算結果を受けて、実験スペクトルを再検討したところ、対応するエネルギー位置に微弱なピークが認められ、理論先行でピークの存在が改めて確かめられた。他のラジカル分子についても同様に計算を行い、スペクトルピークの帰属や、同一分子のカチオン・アニオン間で Pairing theorem が成立すること等を明らかにした。

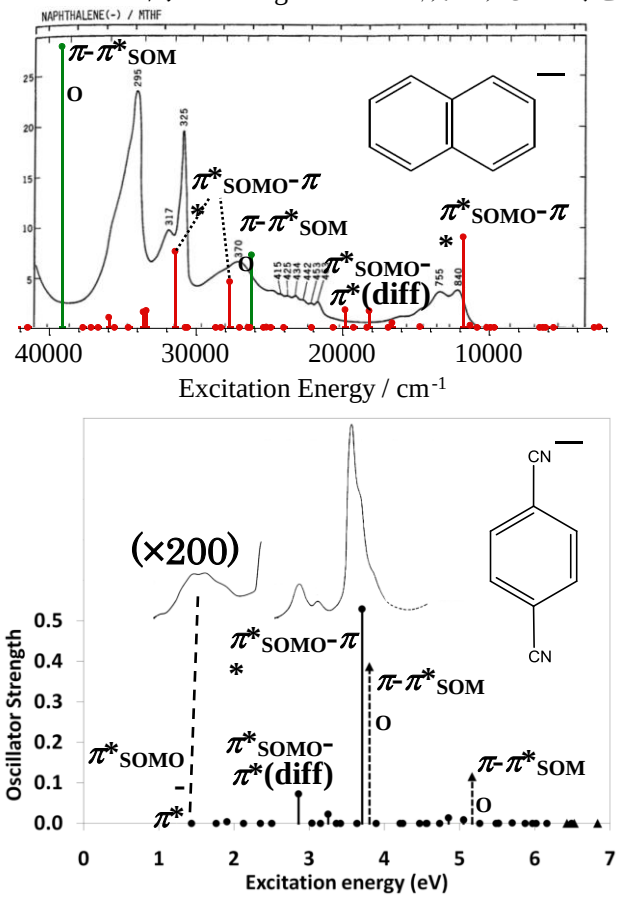


図 4.2.7. ナフタレンアニオンラジカル(上)および
1,4-ジシアノベンゼンアニオンラジカル(下)の
SAC-CI 計算および実験励起スペクトル

3. OR-SAC/OR-SAC-CI プログラムの開発と内殻励起過程への応用

従来の SAC/SAC-CI 計算では、まず閉殻状態の SAC 波動関数を求め、その後に開殻状態の SAC-CI 波動関数を計算するという手順が行われてきた。大多数の一般的な分子の場合はそれで問題ないのだが、それでは計算できない分子や電子状態があることも事実である。例えば、基底状態が多重項である分子は、閉殻状態の Hartree-Fock 参照 SAC 波動関数が必ずしも SAC-CI 波動関数の良い参照関数となるとは限らない。また、内殻イオン化・励起状態を計算するためには、従来の SAC-CI 法ではその状態の下に存在する何百・何千もの励起状態を同時に求めなければならないため、求めたい状態を計算するのは困難である。もし内殻イオン化状態を開殻 SAC 法で計算することができれば、そこからの励起状態は開殻 SAC 参照の SAC-CI 状態として自然に定義することができる。そこで我々は、開殻状態の SAC 波動関数を計算し、その後に SAC-CI 波動関数を

求める open-reference (OR)-SAC/OR-SAC-CI プログラムを開発し、それを幾つかの分子の内殻イオン化および内殻励起過程の計算に応用した。

表 4.2.1 に、OR-SAC 計算で求めた、XH_n (X=C, N, O, F) 分子の 1s 内殻イオン化エネルギーを示す。実験値との誤差は 0.3～0.5 eV 程度であり、イオン化エネルギーの絶対値と比較して高精度に実験値を再現していることがわかる。

表 4.2.1　OR-SAC 法/cc-pVTZ 基底関数で計算した XH_n (X=C, N, O, F) 分子の 1s 内殻イオン化エネルギー（eV 単位）

	CH_4	NH_3	H_2O	HF
OR-SAC 計算	290.62	405.19	539.29	693.64
実験値	290.91	405.56	539.78	694.01

次に、OR-SAC/OR-SAC-CI 計算で求めた CO 分子と CS_2 分子の 1s 内殻イオン化および 1s 内殻励起エネルギーを表2と表3に示す（内殻イオン化エネルギーは OR-SAC、励起エネルギーは OR-SAC-CI で計算）。CO 分子の各励起エネルギーは実験値と極めて良い一致を示し、自然にそれぞれの励起 nature を帰属することができた。また、CS_2 分子ではこれまで報告されている計算結果に比べて 2～4 eV も値を改善し、実験値を再現することに成功している。このように、新しく開発した OR-SAC/OR-SAC-CI 法は、内殻イオン化・励起状態を精密に記述することができ、その有用性を示すことができた。

表 4.2.2　OR-SAC-CI 法/cc-pVTZ+Ryd 基底関数で計算した CO 分子の 1s 内殻イオン化および 1s 内殻励起エネルギー（eV 単位）

O1s	nature	SAC-CI	実験値	C1s	nature	SAC-CI	実験値
IP	$O1s^{-1}$	542.09	541.7	IP	$C1s^{-1}$	296.12	296.08
$1\,^1\Sigma^+$	O1s-σ*	538.62	539.0	$1\,^1\Sigma^+$	C1s-σ*	292.49	292.37
$2\,^1\Sigma^+$	O1s-σ*	539.70		$2\,^1\Sigma^+$	C1s-σ*	293.60	293.49
$3\,^1\Sigma^+$	O1s-σ*	540.88		$3\,^1\Sigma^+$	C1s-σ*	294.78	
$1\,^1\Pi$	O1s-π*	534.09	534.2	$1\,^1\Pi$	C1s-π*	287.65	287.40
$2\,^1\Pi$	O1s-π*	539.61	540.0	$2\,^1\Pi$	C1s-π*	293.50	293.33
$3\,^1\Pi$	O1s-π*	541.00	541.1				

表 4.2.3　OR-SAC-CI 法/cc-pVTZ+Ryd 基底関数で計算した CS_2 分子の C1s 内殻イオン化および励起エネルギー（eV 単位）

C1s	nature	SAC-CI	実験値	他の計算値 [a]
IP	$C1s^{-1}$	293.64	293.1	294.2
$1\,^1\Pi_u$	C1s-π*	286.73	286.1	287.7
$1\,^1\Sigma_g^+$	C1s-σ*	290.43	289.5~6	291.3
$2\,^1\Sigma_g^+$	C1s-σ*	290.67		
$1\,^1\Sigma_u^+$	C1s-$3p_\sigma$	291.29	290.6~7	292.3
$2\,^1\Pi_u$	C1s-$3p_\pi$	291.64	290.6~7	295.4
$2\,^1\Sigma_u^+$	C1s-σ*	292.26		
$1\,^1\Pi_g$	C1s-π*	292.37		294.1
$3\,^1\Sigma_g^+$	C1s-σ*	292.44	292.4	296.6
$2\,^1\Pi_g$	C1s-π*	292.98		

[a] I.G. Eustatiu, T. Tyliszczak, G. Cooper, A.P. Hitchcock, C.C. Turci, A.B. Rocha, M. Barbatti, C.E. Bielschowsky, *J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom. 156-158*, 158 (2007)

4. SAC-CI QM/MM法の開発とレチナールのオプシンシフト

従来の蛋白質のQM/MM計算では、活性中心のみを高精度の方法で扱い、周辺蛋白質を点電

荷のように荒い近似により計算していた。この方法は、ある程度信頼できる結果を与えるため、科学現象の解明には十分役に立つが、新しい分子設計を行うには信頼性に欠ける。そこで、活性中心周辺の重要な蛋白質を点電荷ではなく、Hartre-Fock(HF)レベルで計算を行う。すなわち、SAC-CI/Hartree-Fock/MM計算を行い、信頼性の高いSAC-CI QM/MM法を確立する。

一般に分子軌道(canonical molecular orbital: CMO)は全体に広がるため、活性中心周辺の蛋白質まで分子軌道が広がっているため、活性中心に局在化させた軌道(localized molecular orbital: LMO)を用いることで、SAC-CI領域を活性中心のみに限定しても、精度を落とさずに計算することができる。我々はmonomer localized canonical molecular orbital(ml-CMO)法によって、分子全体に広がった軌道を活性中心の分子軌道(CMO)と同様の分子軌道を作成した。この方法は、(1)活性中心の分子軌道(CMO)を計算し、局在化軌道(LMO)を作成する。(2)分子全体の分子軌道を計算し、局在化軌道(LMO)を作成する。(3)(2)で作成した局在化軌道(LMO)を(1)で使用した変換行列を用いて逆変換すると、活性中心のCMOと同様の軌道が作成される。この軌道は、活性中心に局在化しているが、周辺蛋白質への広がりを持っている。

この方法を、ヒト網膜中に存在するhuman blue (HB), human green (HG), human red (HR)及びRhodopsin (Rh)のレチナール蛋白質に応用した。

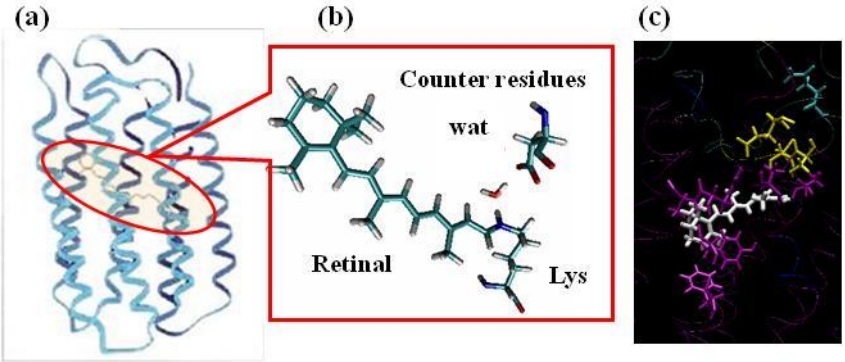


図4.2.8　(a) レチナール蛋白質、(b)SAC-CI領域、(c)SAC-CI+Hartree-Fock(HF)領域

SAC-CI計算では、3種類のモデルを用いて計算した。全ての計算でSAC-CI領域は同じであるが、周辺蛋白質の効果の含め方が異なる。Model(A)は従来のQM/MM計算であり、SAC-CI領域以外は全てAmberで計算した。Model(B)はHartree-Fock領域をHartree-Fock計算したが、その他の領域を計算からカットした。Model(C)はModel(B)の計算でカットしたその他の領域をAmberとして計算に加えた。

表 4.2.4　レチナールのオプシンシフト(eV)

	SAC-CI			
	Model (A)	Model (B)	Model (C)	
SAC-CI 領域	SAC-CI	SAC-CI	SAC-CI	exptl
Hartree-Fock 領域	Amber	Hartree-Fock	Hartree-Fock	
その他の領域	Amber	×	Amber	
HB	2.66	2.87	2.90	2.99
Rh	2.15	2.42	2.21	2.49
HG	2.01	2.30	2.09	2.33
HR	1.76	2.28	1.95	2.20

表4.2.4から、Model(A)の計算は、実験値より低く計算される。これに対して、Model(B)では実験値を良く再現していることが分かる。一方、Model(C)ではModel(A)と比較すると実験値に近づくが、Model(B)と比較すると実験値から離れていることが分かる。Model(B)の計算では、Hartree-Fock領域が小さいように見えるが、実際にレチナールの励起エネルギーを変化させる重要な蛋白質は全

て入っているため、図1(c)より大きなHartree-Fock領域を用いても結果はほとんど変化しないと考えられる。このように、SAC-CI QM/MM法は、MMによって結果が変わるような信頼性に欠ける計算対象に対して、有効な方法となり得る。

5. 高信頼性計算分子科学技術「キラサク(吉良作)」

円二色性スペクトルは、溶液中の構造を調べるのによく利用されている。しかし、その解釈は定性的な直感により行われている。従って、キラル分子や、キラル分子と相互作用したアキラル分子の円二色性スペクトルの理論計算・解析は、構造を解明・予測するために重要である。これまでの研究から、SAC-CI 法が実験円二色性スペクトルの解析に有用であり、また、そのスペクトルは構造変化に極めて敏感であることが分かっている。そこで、SAC-CI 法による円二色性スペクトルの解析を中心とした、キラル分子の構造解析と機能創出を目的とした高信頼性計算分子科学技術―キラサク(吉良作)ーを構築し、円二色性スペクトルと分子構造や立体配座依存性を明らかにする。

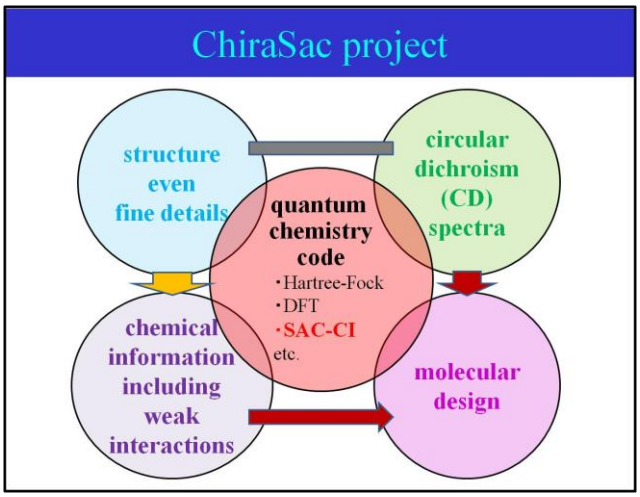


図4.2.8　高信頼性計算分子科学技術「キラサク(吉良作)」

キラル分子の多様なコンフォメーションでの CD スペクトルの計算には、信頼できる SAC-CI 法を使用する。また、キラル分子の構造決定や相互作用の本質を研究するための多くの他の方法が Gaussian プログラムに搭載されている。キラサクプロジェクトでは、実験と理論の両方を使って、溶液中や生体内でのキラル分子の安定構造での化学情報を与える。また、溶媒や蛋白質との弱い相互作用のような基本情報も与えられる。これらの研究は、実験と Gaussian プログラムを使った理論計算から得られたで構造と化学情報を使って行われる。以下に、NH_2-uridine と Dihydroazulene 誘導体の例を示す。

Uridine と NH_2-uridine は、ウラシルと糖の二面角の回転によるポテンシャルが低く、自由に回転する。これらの励起状態は両方とも、ウラシル内の同じ励起であるにもかかわらず、NH_2-uridine の実験 CD スペクトルは、uridine と比較して、強度が弱く異なっている。

Uridine と NH_2-uridene の両方で、*anti* 構造が *syn* 構造と比較して安定であり、*anti* 構造の SAC-CI CD スペクトルは実験と良く一致した(図 4.2.9(a,c))。一方、*syn* 構造の SAC-CI CD スペクトルは実験と正反対の符号を示しており、SAC-CI 計算から、溶液中で uridine と NH_2-uridine は両方とも *anti* 構造をとっていることが示唆された。図 4.2.10 に NH_2-uridine で、ウラシルと糖の二面角を変化させたときの SAC-CI CD スペクトルを示した。これより、SAC-CI CD スペクトルは構造変化に鋭敏であり、*anti* 構造をとるときが最も実験と近く、全構造のボルツマン分布を考慮した結果とも一致した。

また *anti* 構造の SAC-CI CD スペクトルは、実験の強度も再現している。これは、最も安定な構造である *anti* 構造の二面角の角度が uridine と NH_2-uridine で異なっていることに起因している。実際、NH_2-uridine の 170 度での SAC-CI CD スペクトルは、uridine の *anti* 構造のものとよく似ている(図 3(j)と図 2(a))。このように構造変化や、置換基の違いに伴う CD スペクトルの変化を我々の分子科学技術「キラサク」では予測することができる。

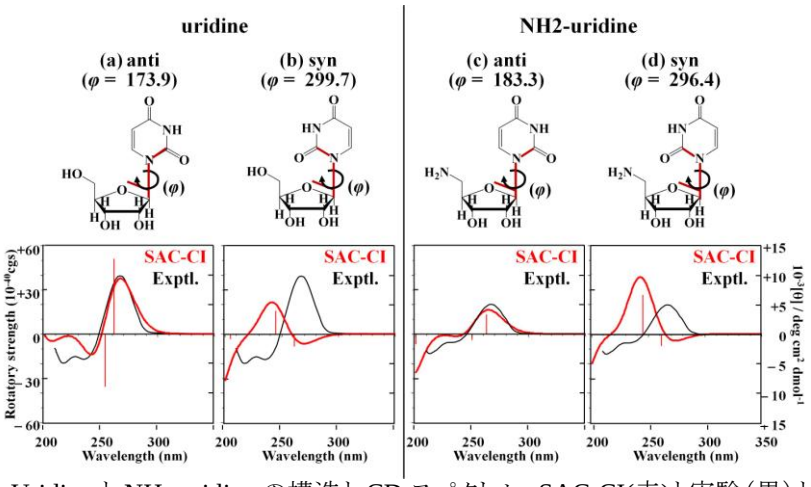


図 4.2.9　Uridine と NH_2-uridine の構造と CD スペクトル。SAC-CI(赤)と実験（黒）との比較。

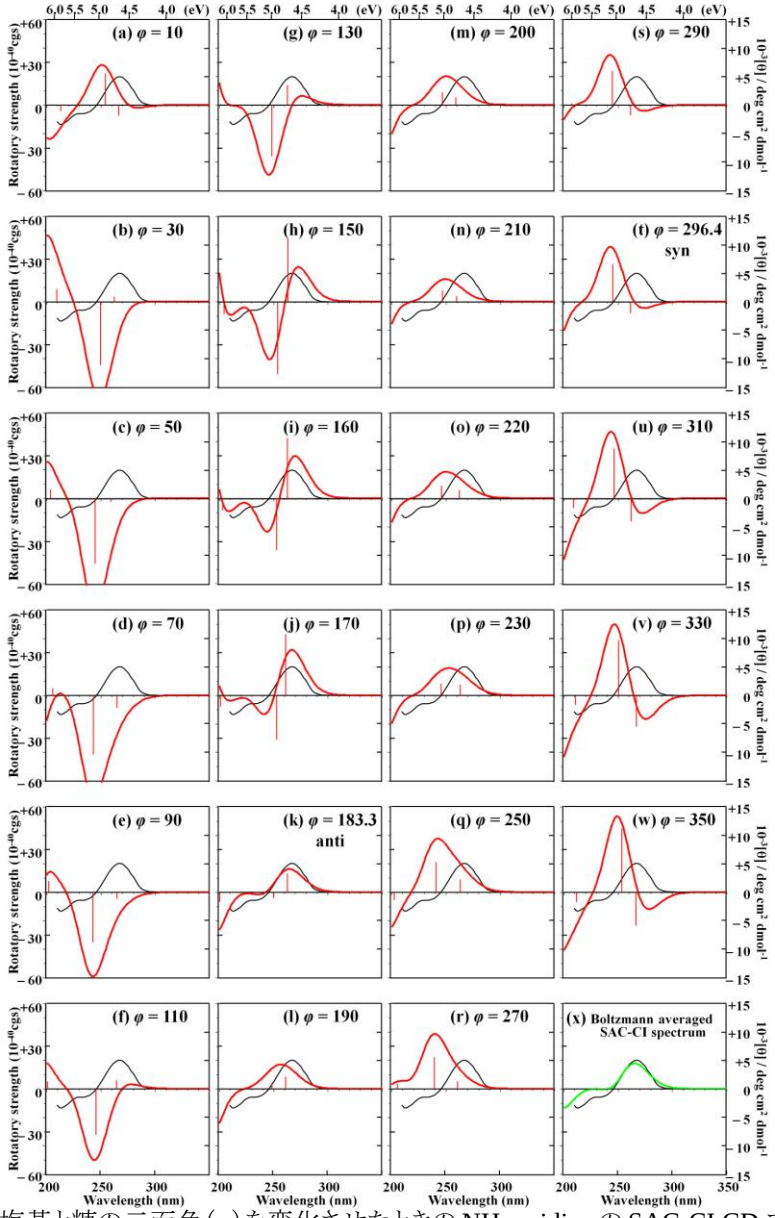


図 4.2.10　核酸塩基と糖の二面角（φ）を変化させたときの NH_2-uridine の SAC-CI CD スペクトル(赤)と、全ての構造のボルツマン分布を考慮した CD スペクトル（緑）、を実験スペクトル（黒）と比較。

Dihydroazulene 誘導体(図 4.2.11)は、6 位にメチル基がある誘導体(A)と 6 位が水素の誘導体(B)の実験可視・紫外吸収(UV)・円二色性(CD)スペクトルが報告されている。UV スペクトルは、誘導体 A と B でほとんど変化がないが、CD スペクトルは誘導体 A では 240nm に小さな正のピークが現れる(図 4(b))のに対して、誘導体 B ではピークが現れない(図 4(d))。従って、円二色性スペクトルから置換基の有無を判別することができる。他方 SAC-CI UV・CD スペクトルは、共に実験スペクトルを良く再現している(図 4 赤)。SAC-CI UV スペクトルでは、実験で観測されたエネルギー範囲より高い励起状態でスペクトルに違いがあることを示唆している。一方、SAC-CI CD スペクトルでは、240 nm のピークに対応する 2 つの励起状態が計算された。誘導体 A では共に正の値を持つのに対し、誘導体 B では一方が負の値、もう一方は強度が弱く、結果として、誘導体 A のみ正のピークが観測されるということが明らかになった。また、320nm 付近の正のピークと 220 nm 付近の負のピークで、SAC-CI CD スペクトルは、誘導体 A と B の強度比も正しく再現している。このように SAC-CI 法により円二色性スペクトルを本質的に理解することによって、分子構造や相互作用の nature を知ることができるのである。

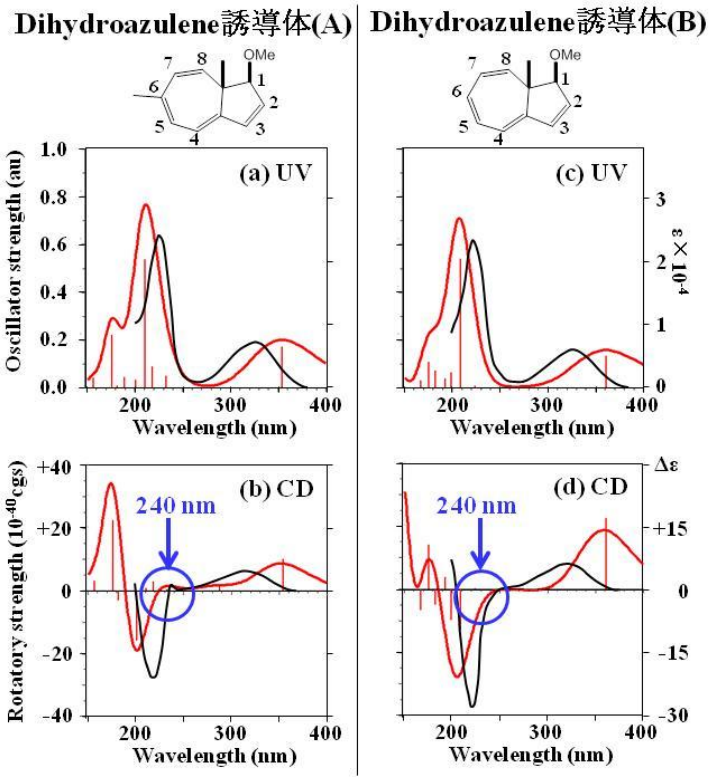


図 4.2.11　Dihydroazulene 誘導体(A,B)の SAC-CI UV・CD スペクトル(赤)と実験 UV・CD スペクトル(黒)との比較。

(2)研究成果の今後期待される展開

DNA の螺旋構造解析の計算では、dG の CD スペクトルが、核酸塩基と糖との二面角に大きく依存することが明らかになった。また、DNA の相互作用を分離して計算することにより、相互作用がスペクトルに及ぼす影響について明らかにすることができた。CD スペクトルは構造に大きく依存するため、溶液中の構造を推定することができるが、そのようなスペクトルを解析するためには、SAC-CI 法のように、高精度な電子状態理論が必要である。本研究で得られた知見や経験を発展させ、我々は、(i) DFT 等、標準的な量子化学手法により rigid な構造を決定する、(ii) CD スペクトルに影響を与え、かつ実験や標準的な量子化学では決定が難しいような flexible な構造については SAC-CI 法を活用する、ことを基本軸とした高信頼性計算分子科学技術「キラサク(吉良作)」プロジェクトを新たに立ち上げた。今後、この「キラサク」プロジェクトを発展させることにより、生体分子のよ

うに複雑な分子の溶液中のスペクトルを解析し、その構造を予測できるようになるだけでなく、機能を発現する分子構造の CD スペクトルを予測できるようになることを期待している。

SAC-CI QM/MM法の計算では、信頼性に欠けるMM部分を改良することにより、信頼性の高いSAC-CI QM/MM法を確立することができた。この方法はSAC-CI部分の計算コストは従来のQM/MM法と比較して、それほど大きくならないので、活性中心を持つ蛋白質に対して、科学現象の解析だけでなく、新規分子設計への有用な方法になることが期待できる。

ラジカルカチオン・アニオンの励起状態計算で、示したように、SAC/SAC-CI 法は開殻二重項－二重項励起を定量的に計算することができ、理論先行で実験の非常に弱い吸収を予測することが出来た。また、OR-SAC/OR-SAC-CI 法は、これまで実験結果の再現が難しかった内殻励起状態の計算が可能となるため、内殻励起スペクトルピークの精密な帰属をはじめとする内殻励起化学に大きな影響を与えることができる。このように理論・実験を融合した研究を行うことで、新たな可能性が広がるものと期待している。

SAC-CI科学に関連するプログラムは、Gaussianを通じて全世界へ普及することが期待できる。これに加えて、講習会を開催しプログラムの使い方を教えることにより、世界中の科学者が我々の成果を利用し、科学の発展に寄与することを期待している。

4．3 巨大分子系の量子化学（量子化学研究協会、中辻グループ）

(1)研究実施内容及び成果

SAC/SAC-CI 法は kcal/mol の精度で計算することができる電子相関理論であり、巨大系の電子状態理論に必要な size-extensivity や size-intensivity を満たしている。また基底状態だけではなく励起状態の計算も可能である。そこで、電子相関理論として最も成功している基底・励起状態理論である SAC/SAC-CI 理論を拡張し、巨大分子系を計算可能にする Giant SAC/SAC-CI 法を提案した。この Giant SAC/SAC-CI 法は SAC/SAC-CI 法と同様に size-extensivity や size-intensivity を満たし、励起状態も計算できる方法である。これにより、小分子から巨大分子系まで、同じ高精度でシームレスに計算することのできる方法論を確立することができる。

Giant SAC-CI 法は全系を部分系に分割して計算しているため、並列化を考慮することで、ある程度高速化することが可能であり、その並列化効率も高いことが期待できる。従って、ペタ級のスパコンへ展開することによるメリットも大きく、将来飛躍的な結果をもたらす手法になるものと期待している。以下に、Giant SAC-CI 法を用いた応用例を示す。

1　TTF-TCNE 系光誘起相転移のメカニズムの解明

光誘起相転移とは、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の巨視的な相転移を促して結晶の性質が全く変わる現象である。光を利用した相転移は、熱や磁場の変化によって引き起こされる変化と比較して極めて短時間で起こり、構造変化と共に磁気や電気的な性質が変化するため、次世代光スイッチとしての応用が期待されている。このメカニズムやダイナミクスはドミノ現象（図 4.3.1）として説明され興味がもたれているが、反応が極めて短時間で起こるため、実験での観測が難しく、理論的解析は重要である。

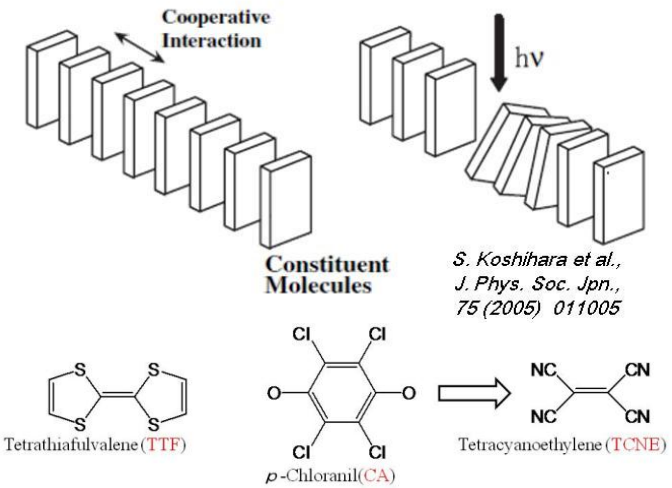


図 4.3.1. TTF-CA (TCNE)の光誘起相転移

光誘起相転移を起こす分子性結晶の例として TTF (Tetrathiaful valene)–CA (p-Chloranil)が代表的である。この系は等間隔の中性相に光を当てると 2 量体化したイオン性相に転移することが分かっている。本研究では、TTF-CA のモデルとして TTF-TCNE（Tetracyanoethylene）の分子性結晶 $(TTF\text{-}TCNE)_{10}$ を Giant SAC-CI 法により計算した。Giant SAC-CI 法を使用することで、2 量体と同程度の計算コストでオリジナルの SAC-CI 法では困難だった 10 量体の計算が可能になった。

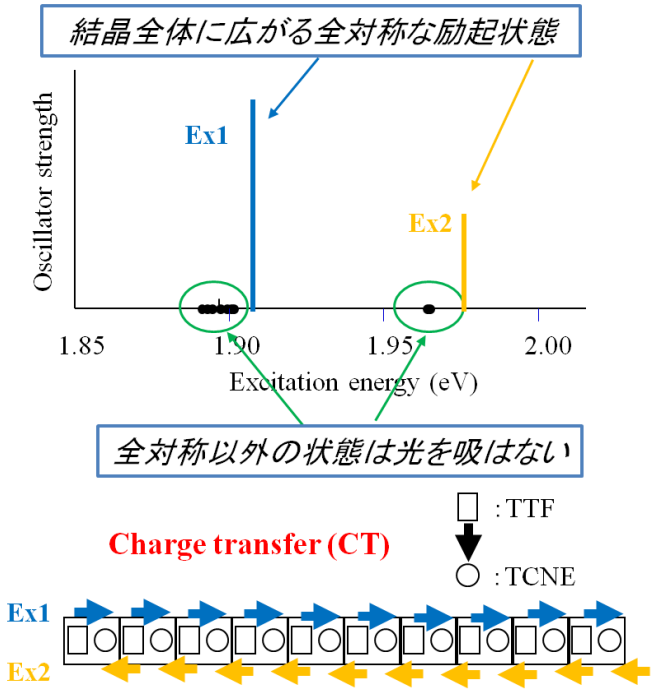


図 4.3.2 Giant SAC-CI 法による TTF-TCNE 結晶の励起スペクトル

図 4.3.2 の$(TTF\text{-}TCNE)_{10}$の励起状態の計算では、吸収強度は結晶全体に広がった、全対称な励起状態(Ex1, Ex2)のみ大きな値を持ち、それ以外の局所的に励起するような励起状態の吸収強度は値を持たない。従って、$(TTF\text{-}TCNE)_{10}$ に光を当てると強度を持つ Ex1 または Ex2 に励起し、Ex1 への励起では青矢印のように、Ex2 への励起では黄矢印のように、分子全体が同時に協奏的に動くと考えられる。このメカニズムは「協奏的メカニズム」と呼ばれるべきものであり、局所的な変形が順次伝搬する「ドミノ倒しメカニズム」（図 4.3.1）ではないと考えられる。

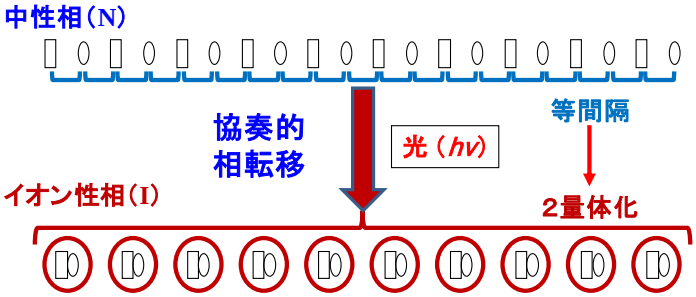


図 4.3.3　協奏的メカニズム

そこで、系全体が垂直励起状態から協奏的に同時に動くときの励起状態のポテンシャルを計算すると、2 量体化したところで、安定になることが確かめられた。以上より、等間隔に並んだ中性相の TTF-CA(TCNE)結晶に光が照射されると、結晶全体に広がった全対称な励起状態に励起し、分子全体が同時に 2 量体化する「協奏的メカニズム」（図 4.3.3）により、イオン性相へと相転移する可能性を示唆していて興味深い。このメカニズムは、以前から提唱されていた局所的に転移する「ドミノ倒しメカニズム」（図 4.3.1）とは異なるものである。この2つのメカニズムでは「協奏的メカニズム」の方が速いプロセスである等、ダイナミクスに大きな差異があり、実験的検証が望まれる。

2. Giant SAC-CI 法の生体分子への応用

Giant SAC-CI 法をグリシンのポリペプチドに応用した。グリシンは最も単純なアミノ酸であり、不斉炭素原子を持たないため、D,L 異性体は存在せず光学不活性である。しかし、複数のグリシンがペプチド結合で繋がり対称が崩れると、光学活性を持つ。そこで、グリシンのポリペプチドの C=O の n-π*の計算を行った。

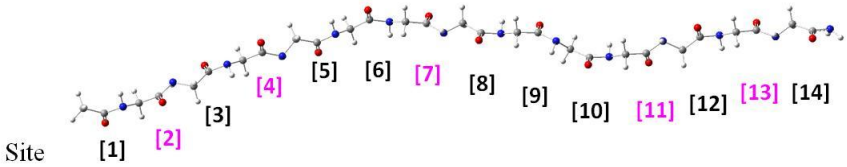


図 4.3.4　グリシンのポリペプチドの構造

表 4.3.1　グリシンの励起エネルギーと 2 面角

励起状態	Site	励起エネルギー（eV）	２面角
1	[14]	3.8852	179
2	[4]	4.1198	128
3	[13]	4.1265	127
4	[7]	4.1276	127
5	[2]	4.1309	127
6	[11]	4.1334	127
7	[9]	4.1724	179
8	[10]	4.1795	179
9	[6]	4.1827	178
10	[1]	4.1934	
11	[8]	4.2016	179
12	[5]	4.2014	179
13	[3]	4.2183	179
14	[12]	4.2217	179

Giant SAC-CI 法は従来の SAC-CI 法の結果をよく再現し、かつ計算は 7 倍加速された。この加速度は、系が大きくなるほど飛躍的に大きくなる。SAC-CI で計算された C=O の n-π*の励起エネル

ギーは、孤立体では 4.27 eV であるが、ポリペプチド中では 4.11-4.13 eV と 4.17-4.22 eV の 2 種類に分裂した(表 4.3.1)。計算したモデルには[i]番目の C=O と[i-1]番目の C=O との間に 127 と 179 度の 2 種類の二面角があり、127 度のときには 4.11-4.13 eV、179 度のときには 4.17-4.22 eV であり、グリシンのポリペプチド中の励起エネルギーは C=O と隣の C=O との二面角との間に相関関係があることが分かった。

また、円二色性(CD)スペクトルの旋光強度の符号も C=O と隣の C=O との二面角と間に相関関係があり、179 度のときには符号は変化しないが、127 度のときに符号が変化していることが分かった(表2)。実験の吸収(UV)・CD スペクトルと Giant SAC-CI 法の結果を比較することにより、それぞれのピークがどの site の励起状態であるかを同定することができる。このように、Giant SAC-CI 法は蛋白質の UV・CD スペクトルの計算・解析に有力な手段となり得ることが期待できる。

表 4.3.2　グリシンの旋光強度と 2 面角

Site	旋光強度 (10^{-40}cgs)	２面角
[1]	9.3625	
[2]	9.8849	127
[3]	-9.0173	179
[4]	-9.9445	128
[5]	4.4125	179
[6]	13.8463	178
[7]	10.2529	127
[8]	-5.348	179
[9]	-20.3315	179
[10]	-3.0669	179
[11]	-10.4931	127
[12]	8.9832	179
[13]	9.875	127
[14]	7.8811	179

3. Giant SAC-CI 法を用いた DNA の螺旋構造と吸収(UV)・円二色性(CD)スペクトル

DNA の溶液中の螺旋構造を調べるために、よく円二色性(CD)スペクトルが用いられている。これは右巻きと左巻きで符号のことなる CD スペクトルが観測されるためである。一方、吸収(UV)スペクトルでは右巻きと左巻きのスペクトルはほとんど同じであるため、区別するのが難しい。また、CD スペクトルには、X 線構造解析や NMR などを用いた構造解析とことなり、溶液中の構造をそのまま測定することが出来る利点もある。

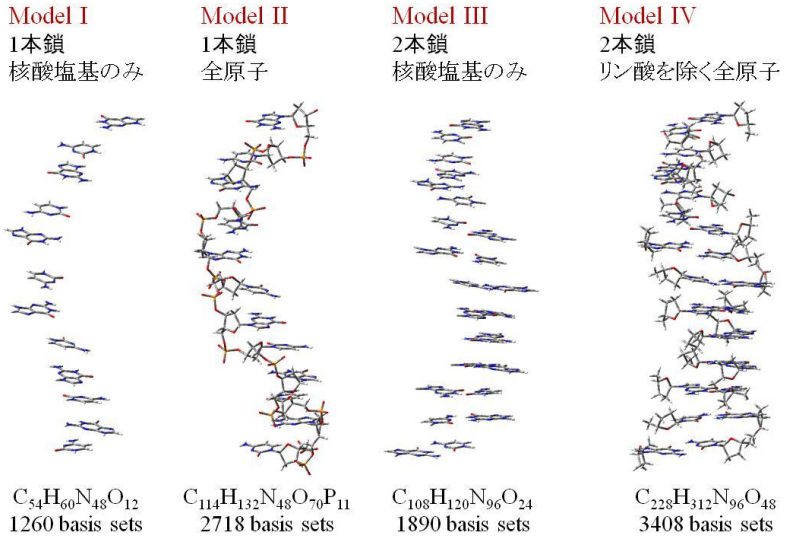


図 4.3.5　Z-DNA の計算モデル

左巻きの Z-DNA では右巻きの B-DNA よりもスタッキング相互作用が強いことが X 線構造から分かっている。従って、Z-DNA の CD スペクトルは、構成分子であるヌクレオシドの CD スペクトルとは異なる。これは、「4.2 SAC-CI 科学の拡大」の DNA の螺旋構造と吸収(UV)・円二色性(CD)スペクトルで述べた結果とも一致している。そこで、Giant SAC-CI 法を用いて、図 4.3.6 に示すように左巻きの Z-DNA の構造から 12 量体 1 本鎖を取り出したモデルの UV・CD スペクトルを計算した。

Giant SAC-CI の結果は、計算条件が良くないため、実験値と比較して高く計算されているが、UV スペクトルの 260nm の主ピークだけでなく、280nm の shoulder ピークの形と強度を良く再現していることが分かる。また、200nm 付近にピークが観測されることも予想できる。CD スペクトルの方も、295nm の負の符号、275nm の正の符号、245nm の負の符号に対応して、形と符号が良く一致している。CD スペクトルの場合も 200nm 付近に正の符号のピークが観測されると推測できる。このように、Giant SAC-CI 計算は、Z-DNA のスペクトルの特徴を再現している。今後、計算条件を良くすることで Giant SAC-CI 計算が実験と一致すると考えられ、今後 Giant SAC-CI 法が巨大分子系の有力が手段となり得ることが期待できる。

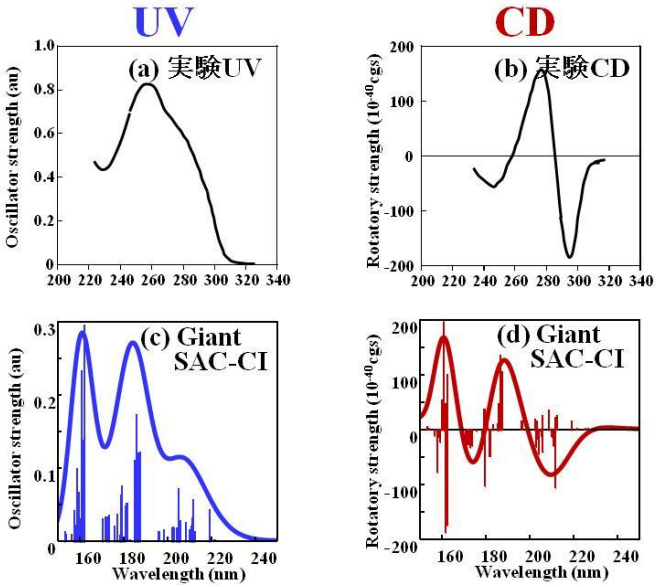


図 4.3.6　Z-DNA の実験 UV・CD スペクトル(黒)と Model II の Giant SAC-CI UV(青)・CD(赤)スペクトルとの比較(Giant SAC-CI の計算条件が良くないため、実験値とずれている)。

(2)研究成果の今後期待される展開

SAC-CI 法は、分子の基底・励起状態を高精度で計算できる方法であるが、系が大きくなると計算コストが増大するため、小・中程度の分子に限られていた。しかし、SAC-CI 法をシームレスに拡張した Giant SAC-CI 法を用いることにより、巨大分子系の計算が可能になった。分子性結晶である TTF-TCNE の光誘起相転移の研究では、従来、ドミノ倒しメカニズムと言われていたが、Giant SAC-CI 計算から、協奏的メカニズムにより起こることが推察できた。このように、これまで計算困難であった巨大分子系へと応用することにより、推測の域のでなかった科学現象を解明出来るようになることが期待できる。また、周期系だけでなく、非周期系である DNA や蛋白質のの計算が可能となり、Giant SAC-CI 法の対象となる巨大分子系が飛躍的に増大し、UV・CD スペクトル計算が可能であることを示した。今後、実験スペクトルのより精密な解析や予言が可能になると期待している。

この方法を発展させ、さらに大きな分子の計算を可能することで、これまで QM/MM 計算のように、活性中心のみを高精度で扱うのではなく、周辺の分子を含めたより現実に近く信頼できるモデルを用いることができるようになる。例えば、この Giant SAC-CI 法を、高信頼性分子科学技術「キラサク」と融合することにより、これまで解析困難であった巨大分子系の溶液中の構造解析が可能となることが示された。この「キラサク」には、実験と理論とを融合した次世代の分子技術として大きな期待を寄せることが出来る。

4. 4 SAC-CI 科学の拡大（首都大学東京　波田グループ）

1. MCD スペクトル計算のプログラム開発と応用

円二色性(CD)は、物質が円偏光を吸収する際、左円偏光と右円偏光の吸収強度に差が生じる現象のことであり、通常、光学活性分子にのみ生じる現象である。しかし光の進行方向に磁場を与えると光学不活性分子に対しても円二色性が観測される。これを磁気円二色性(MCD)と呼ぶ。

CD/MCD スペクトルの強度は左右円偏光の吸光度の差として現れるため、通常の吸収・発光スペクトルと違って正負両方の値を持つ。このため、通常の吸収・発光スペクトルと併せて解析することにより、帰属が困難なスペクトルの解釈に非常に有用である。しかし一般に CD/MCD スペクトルは複雑な形状をしていることが多く、その解析の困難さゆえにスペクトルが未帰属の分子も多数存在している。よって CD/ MCD スペクトルの理論予測は、信頼性の高いスペクトルを解析するために必要不可欠である。

（1）SAC-CI-MCD プログラムの開発

MCD スペクトルには Faraday A 項と B 項が含まれる。A 項は形状関数に由来し、B 項は磁気的な遷移モーメントの磁場微分を含む。B 項を高精度に予測するため SAC-CI 法を基礎にしたプログラムを作成した。

図 4.4.1 に、SAC-CI 法で計算した H_2O およびエチレンの MCD スペクトルを、精度の劣る SE-CI、SD-CI 法による結果と併せて示した。各吸収帯において SAC- CI と SE-CI、SD-CI の結果には無視できない差が見られ、計算精度（電子相関効果）の重要性が明らかとなった。今後は、direct SAC-CI プログラムへ MCD 計算ルーチンの組み込みを行い、高精度・大規模系への応用を図る。

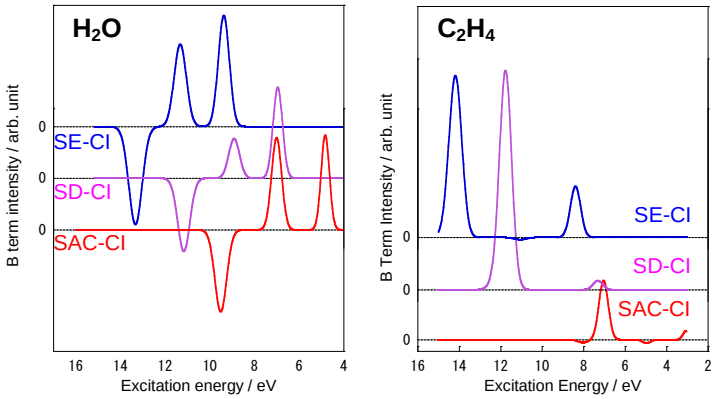


図 4.4.1　SAC-CI 法、SD-CI 法、SE-CI 法による H_2O および C_2H_4 の MCD 計算スペクトル

（2）MCD の相対論的取扱

これまで MCD 強度の計算は非相対論的表現を用いて行われてきたため、相対論的効果が重要になってくる系（例えば、重金属錯体や重ハロゲン化合物など）の MCD スペクトルを定量的に再現できなかった。そこで本研究では、(a)ハミルトニアンと波動関数の相対論的取扱、(b)磁場項の相対論的取扱、(c)遷移モーメント演算子の Picture Change (PC)効果、の3つについて検討を行った。

相対論レベルとしては、広く利用されている DK2 法、相対論効果を無限次まで考慮した無限次 DK (IODK)法を採用した。これにより、1重項－3重項励起に伴う MCD 強度の計算や、重原子の相対論補正を精密に考慮した計算が可能となる。

表 4.4.1 に CH_3I の計算結果を示す。非相対論法(NR)では3重項励起の強度は計算できない。DK2 法ではエネルギーや MCD 強度（Faraday A 項、B 項）の計算値は概ね実験値を再現する方向に変化した。冒頭でも述べた通り、MCD スペクトルの形状は一般に複雑であり、この分子の実験スペクトルにも複数の解釈が存在したが、本計算は全体的傾向として Gedanken らの解釈を支持し

ている(赤枠と青枠を比較)。

また、低次相対論および磁場との相互作用を考慮したSAC/SAC-CI型波動関数の計算プログラムがすでに開発済であり、プロジェクト終了後、これらのプログラムを融合させて、高次相対論と電子相関の両方を考慮した MCD 計算プログラムの開発と、重原子系への応用を行うことができるであろう。

(3)生体分子の CD・MCD スペクトル計算

L-アラニンの CD スペクトルへの応用を行った。実験は蒸着膜(凝縮相)でのみ行われているため、本研究では気相スペクトル以外に、点電荷モデルによって凝集相スペクトルを表現し、それぞれについて計算を行った。

図 4.4.2 から明らかなように、凝集相の計算スペクトルは実験スペクトルをよく再現している。(アミノ酸の CD スペクトルをこれほど良好に再現した例は他にはない。) またその計算結果から各ピークの解析を行い、その帰属を右上のように明らかにした。また実験では未測定の気相 CD スペクトルを右のように予測し、各ピークの帰属も行った。このスペクトルは実験的には未測定だが、計算精度から考えて信頼性は高いと期待される。

表 4.4.1　CH_3I の励起エネルギーE、MCD 強度（Faraday A 項、B 項）と振動子強度 f

state		calculations		experiments	
		NR	DK2	Gedanken	Johnson
$^3Q_1$	E / cm^{-1}	40252	39470	33350	34900
	A	—	-0.007	-0.0015	-0.0097
	B	—	0.046	0.0018	-0.0001
	f	—	0.000	0.0000	0.0003
$^3Q_0$	E / cm^{-1}	40252	43238	38300	38900
	A	—	—	—	—
	B	—	-0.008	-0.015	-0.0222
	f	—	0.010	0.0057	0.0051
$^1Q_1$	E / cm^{-1}	48226	46236	41700	40900
	A	-0.239	-0.091	-0.044	-0.0377
	B	0.206	0.026	0.014	0.0257
	f	0.011	0.003	0.0017	0.0014

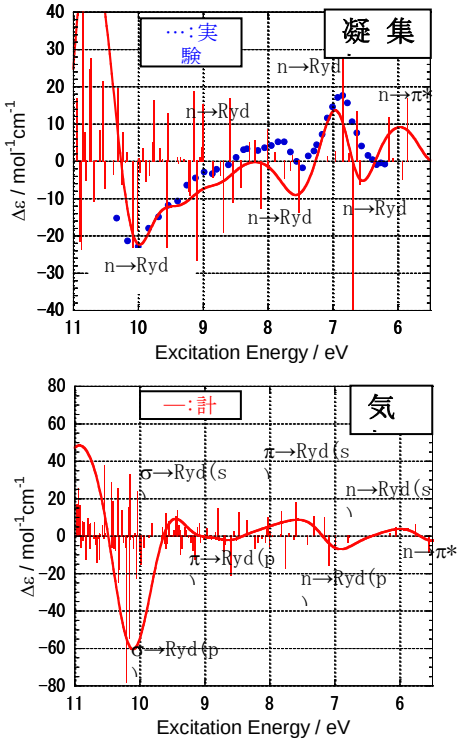


図 4.4.2　凝集相および気相における L-アラニンの CD スペクトル

今後は他のアミノ酸についても同様に計算を行い、CD スペクトルにおける各ピークの帰属を明らかにする。また MCD の研究では、開発したプログラムを用いてフリーベースポルフィンならびに種々の金属ポルフィリン分子の高精度計算を行い、スペクトルの帰属を提案する予定である。

(4)生命体におけるホモキラリティ起源の解析

L-アラニンの CD スペクトルにおいてキラルが壊れるような・電子励起は 10 eV 以下の波長では見いだせなかった。本プロジェクト終了後、光解離反応経路を考慮して、π*励起が間接的にキラル結合解離に寄与する可能性を考え、各励起状態の構造変化を詳細に調べることによりホモキラリティの起源となる不斉光分解反応の機構を検討する。

2. 高次相対論法及び励起状態の高精度計算

金属錯体における磁気異方性や、系間交差を伴う光化学反応の理論的解析などを進めるために、スピン軌道相互作用項（SO 項）や電子相関を精密に考慮する必要がある。更に、重原子を含む場合にはスカラー相対論も必要となる。SO 項を精密に考慮した電子相関・励起状態理論は数少ない。例えば、CASSCF 解を使って SO 項を摂動的に導入する方法ではスペクトロスコピック的精度の達成は難しい。現在、我々は高次 SO 項を含む一連の相対論項をバランス良く考慮した励起状態計算法を開発し、その精度の検証を進めている。また、2 成分相対論における Picture Change (PC)効果を補正する方法を開発し、遷移双極子モーメント(TDM)の PC 効果の計算へ適用した。

（1）励起エネルギー

スピン依存相対論項や磁場項を1電子軌道のレベルで正確に考慮するために、次式の一般化スピン軌道を使う Generalized Unrestricted Hartree-Fock (GUHF)法を用いる。

$$\varphi_k(\mathbf{r},\omega) = \phi_k^{(\alpha)}(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \phi_k^{(\beta)}(\mathbf{r})\beta(\omega) \qquad (1)$$

上式では1つのスピン軌道・$_k$ が・スピン関数と・スピン関数を同時に含む。GUHF 波動関数を参照関数とする CCSD 法を実施し、SAC-CI 法の考え方を基礎とした GUHF- CCSD-CI 法の計算プログラムを開発した。

表 4.4.2 は各原子の一重項、三重項の最低励起エネルギーである。RHF を参照とする SAC-CI 法と、摂動で SO 項を含む CASPT2 法を載せる。また、それぞれの実験値も合わせて示す。GUHF-CCSD-CI 法は他手法と比較して三重項励起に対する分裂の実験値を良く再現できている。今後、基底関数の検討なども進めて、中規模分子への応用を目指す。

表 4.4.2　各原子の最低励起エネルギー (eV)

atom	Ψ *H*	RHF-CCSD-CI DK2/C	CASPT2 RASCI	GUHF-CCSD-CI IODK/BP	exptl.
Zn	$^3P_0$		3.75992	3.88937	4.00609
	$^3P_1$	3.93282	3.78375	3.91330	4.02966
	$^3P_2$		3.83208	3.95880	4.07788
	$^1P_0$	5.86496	5.67874	5.85926	5.79569
Cd	$^3P_0$		3.58881	3.63907	3.73738
	$^3P_1$	3.82628	3.65301	3.69981	3.80088
	$^3P_2$		3.78699	3.83105	3.94604
	$^1P_0$	5.40146	5.21939	5.50217	5.41718
Hg	$^3P_0$		4.64849	4.89905	4.66739
	$^3P_1$	5.14443	4.85197	5.06792	4.88650
	$^3P_2$		5.34975	5.46484	5.46063
	$^1P_0$	6.71792	6.49101	6.97458	6.70367

（2）Picture-Change 効果

4成分相対論で定義された演算子 $\hat{F}$ の期待値を、ユニタリー変換 U を使った2成分型相対論で表現すると次式となる。

$$\begin{aligned}\langle \hat{F} \rangle &= \langle \Psi_D | \hat{F} | \Psi_D \rangle \\ &= \langle \Psi_D | (UU^\dagger)\hat{F}(UU^\dagger) | \Psi_D \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | (U^\dagger \hat{F} U)_{11} | \Psi_2 \rangle\end{aligned} \qquad (2)$$

Ψ_D と Ψ_2 はそれぞれ 4 成分と 2 成分波動関数である。Ψ_2 で 4 成分演算子 $\hat{F}$ の期待値を計算する場合には $\hat{F}$ は U の変換を受ける必要がある。U による演算子 $\hat{F}$ の変換を Picture Change (PC)と呼ぶ。従来の 2 成分法では、U の精度が低い、計算コストが大きい、定量的な効果が小さい、と考えられたことから PC の厳密な計算は行われてこなかったが、高次の 2 成分相対論を扱う上で PC は必須である。

ここでは遷移双極子モーメント(TDM)の計算結果を示す。式(2)の演算子 $\hat{F}$ として、Dirac 方程式の電磁場項 $\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}$（$\boldsymbol{\alpha}$ は非対角項にパウリ行列を持つ4次元行列、$\boldsymbol{e}$ は単位ベクトル）を採用した。U として、Foldy- Wouthuysen (fw)変換；

$$\left(U_{FW}\left(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}\right)U_{FW}{}^{\dagger}\right)_{11}=\alpha K\sigma\cdot\boldsymbol{e}\sigma\cdot\boldsymbol{p}bK+\alpha Kb\sigma\cdot\boldsymbol{p}\sigma\cdot\boldsymbol{e}K \qquad (3)$$

及び Infinite-Order-Douglas-Kroll (iodk)変換；

$$\begin{aligned}&\left(U_{IODK}\left(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{e}\right)U_{IODK}{}^{\dagger}\right)_{11}\\&=\left(1+Y^{\dagger}Y\right)^{-1/2}\left\{\left(\alpha K\sigma\cdot\boldsymbol{e}\sigma\cdot\boldsymbol{p}bK+\alpha Kb\sigma\cdot\boldsymbol{p}\sigma\cdot\boldsymbol{e}K\right)\right.\\&\quad+\left(\alpha^2 Kb\sigma\cdot\boldsymbol{p}\sigma\cdot\boldsymbol{e}bK-K\sigma\cdot\boldsymbol{e}\sigma\cdot\boldsymbol{p}p^{-1}K\right)Y\\&\quad+Y^{\dagger}\left(\alpha^2 Kbp\sigma\cdot\boldsymbol{e}\sigma\cdot\boldsymbol{p}bA-Kp^{-1}\sigma\cdot\boldsymbol{p}\sigma\cdot\boldsymbol{e}K\right)\\&\left.\quad+Y^{\dagger}\left(-\alpha Kpb\sigma\cdot\boldsymbol{e}\sigma\cdot\boldsymbol{p}p^{-1}K-\alpha Kp^{-1}\sigma\cdot\boldsymbol{p}\sigma\cdot epbK\right)Y\right\}\left(1+Y^{\dagger}Y\right)^{-1/2}\end{aligned} \qquad (4)$$

$$\left(e_p=\sqrt{1+\alpha^2p^2},\ \ K=\sqrt{\left(e_p+1\right)/2e_p},\ \ b=\left(e_p+1\right)^{-1},\ \ p^{-1}=1/\sqrt{p^2},\ \ \alpha=c^{-1},\ \ Y=p^{-1}\boldsymbol{\sigma p}R\right)$$

を採用した。また、比較計算として非相対論的な演算子(velocity form)の計算も行った。

基底関数 TZP + diffuse を用いて閉殻原子 Mg, Ca, Zn, Cd, Hg の励起状態と TDM を計算した（表 4.4.3）。波動関数を計算するために、一電子項に Infinite-Order Douglas-Kroll 法を用い、二電子相互作用を Breit-Pauli (c^{-2}) 項で補正して用いた(IODK/BP)。TDM の PC 効果は r^{-1} や r^{-2} の期待値に比べると小さいが、有為な効果が認められた。

表 4.4.3　各 PC 変換に対する TDM (Debye)

atom	state	IODK/BP		
		non-PC	fw	iodk
Zn	$^3P_0$	0.00264	0.00264	0.002
	$^3P_1$	0.00581	0.00582	0.005
	$^3P_2$	0.00102	0.00102	0.001
	$^1P_0$	0.37995	0.38010	0.380
Cd	$^3P_0$	0.00390	0.00390	0.003
	$^3P_1$	0.01248	0.01250	0.012
	$^3P_2$	0.00480	0.00480	0.004
	$^1P_0$	0.37528	0.37553	0.375
Hg	$^3P_0$	0.00310	0.00311	0.003
	$^3P_1$	0.03936	0.03953	0.039
	$^3P_2$	0.00287	0.00288	0.002
	$^1P_0$	0.37881	0.37925	0.37926

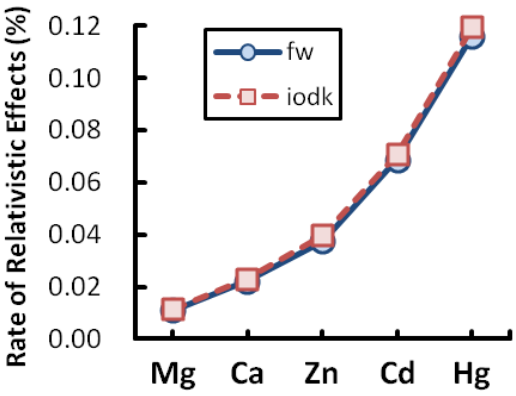


図 4.4.2　TDM における PC 効果(%)

これらの効果に対する傾向を見るために、一重項励起に関する PC 効果の傾向をグラフに示す（図 4.4.2）。重原子になるほど PC 効果が大きくなっており、超重原子では比較的大きな効果を与えると予測される。fw 変換と iodk 変換の差は殆ど見られず、TDM における PC 効果は fw 変換で十分である。Rydberg 励起など強い吸収強度を持つ分子系に対しても検討を進める予定である。

（3）LiYb分子のSO分裂を含むポテンシャル曲線

レーザーを用いて1 μK以下の超低温に冷却された原子集団では、さまざまな量子現象が巨視的レベルで現れる。近年では、原子集団だけでなく、冷却分子集団における量子現象の理解にも注目が集まっており、本研究が対象とするLiYbは異方的長距離相互作用をもつため、原子とは異なる新たな量子現象を示すことが期待されている。しかし、基底状態のLiYb分子は結合エネルギーが極めて小さいため、基底状態のLi原子とYb原子からLiYb分子を生成させることは困難である。レーザー光会合によるLiYbの合成実験が計画されている（京都大学高橋グループ等）。初期情報として、レーザー光源の最適波長や、励起経路を推測するための量子化学計算が必要であり、精密なポテンシャル曲面と振動波動関数の計算が望まれている。

我々は DK3 の相対論レベルで SO-CASPT2 法を用いて LiYb 分子の精密なポテンシャル曲線を描き(図 4.4.3)、各状態の分光学的定数を求めた。解離極限での Yb および Li 原子の励起エネルギーの実験値を 3%以内で再現することが分かり、このポテンシャル曲線の精度が良好であることを確認した。基底状態の YbLi 分子の永久双極子モーメントは励起状態に比べて極めて小さいため前述した長距離相互作用には不利である。一方、遷移モーメントの値から振動励起の遷移確率を推定すると、Li(^{2}P) + Yb(^{1}S) の反応経路によって光会合が可能であることが示唆される。今後は相対論的 SAC-CI 法の利用などによるポテンシャルエネルギーの精密化や、分子振動の波動関数決定を行い、超低温 LiYb 分子の生成機構の全貌を解析する。

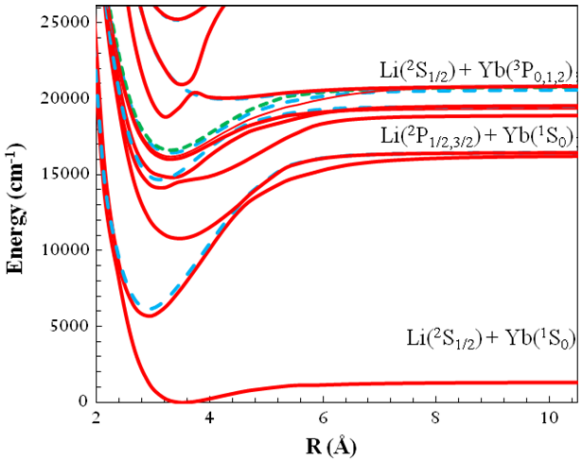


図4.4.3　LiYbの基底状・励起状態のポテンシャル曲線
calculated by the Relativistic SO-CASPT2 method
（赤実線：Ω = 1/2、青破線：Ω = 3/2、緑破線：Ω = 5/2）

(4)アルカリ土類金属-Li 分子における永久双極子モーメントと放射寿命の評価

近年、冷却分子を用いて新たな量子物性を探査する研究に注目が集まっている。アルカリ土類金属とリチウム原子の結合した分子(AEM-Li)は、冷却分子形成に優位な特徴を持つ。測定感度を高めるためには、単一量子状態での滞在確率が高い方が望ましい。本研究では、MgLi, CaLi, SrLi, BaLi 分子における電子基底状態の永久双極子モーメント(PDM)とポテンシャル曲線を CCSD(T)法で求めた。そして振動状態を求め放射寿命を計算した。電子基底状態での v=0 における放射寿命は短いもので 22 秒と求まった。これは典型的な冷却分子実験の時間スケールに対して十分に長く、これらの分子が測定に有利であることを示した。今後は、相対論的 SAC-CI を用いて精密な励起状態計算を実施して測定実験との共同研究を進める。

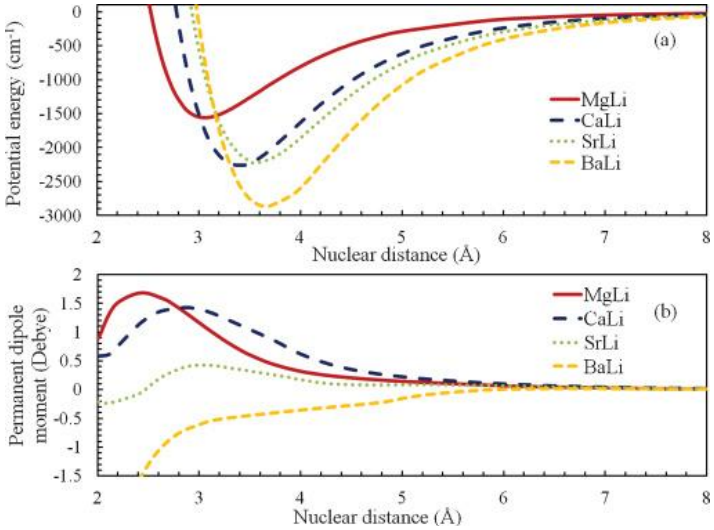


図 4.4.4　アルカリリチウム分子のポテンシャル曲線と永久双極子モーメントの変化

(2)研究成果の今後期待される展開

MCD 計算は励起スペクトルを高い信頼性をもって解析する上で必要不可欠であり、今後は以下の研究①、②への展開を予定している:①種々の金属錯体や酵素化合物の MCD の高精度計算により懸案となっているスペクトルの帰属を行い、励起状態が関与する反応の解析を進める。②アミノ酸の CD スペクトルに対し、光解離反応経路を考慮して、π–π*、σ–π*励起が間接的にキラル結合解離に寄与する可能性を考え、各励起状態の構造変化を詳細に調べる。この研究はホモキラリティの起源となる不斉光分解反応の機構を検討する一助となろう。一方、MCD スペクトルの計算コードの開発に direct SAC-CI プログラムの組み込みを行い、計算の高速化も図る予定である。

相対論的な励起状態計算のプログラム開発に関しては、計算コードの高速化を進める必要があり、幾つかの高速化の方法で既に一定の成果を得ている。Dirac 法と殆ど等価な精度であることを利用して、Dirac 法では適用が困難な中規模～大規模な重原子化合物の精密な励起状態やその分子物性、主に NMR 計算、の精密計算を進めている。更に、この研究を土台として QED 効果を加えると、キラル分子 NMR の L-R 依存性など、新しい現象の予測計算への展開が望める。

前章 4(1)述べた超低温 LiYb 分子の生成機構の全貌が解析されると、素粒子論で懸案となっている電子の electronic dipole moment (EDM)の探索に重要な示唆を与える。Rydberg 励起など強い吸収強度を持つ分子系に対しても検討を進め、EDM 探索実験の候補となる分子を提案したい。

4．5 SAC/SAC−CI 科学の拡大（自然科学研究機構 江原グループ）

(1)研究実施内容及び成果

1. ダイレクトアルゴリズム General-R 法の開発と応用

SAC/SAC-CI 法では、励起演算子の摂動選択法を用いることで計算量を格段に減らし、大規模な分子系の高精度計算を可能にしている。その場合の計算アルゴリズムは励起演算子を基に組み立てる必要があり、その結果としてプログラムは励起演算子インデックスの多重ループを含むことになる。一方で、SAC/SAC-CI のようなクラスター展開理論の最適なアルゴリズムは、分子軌道のインデックスを基に組み立てることで達成される。その理由は、ハミルトニアンには最大4つの分子軌道を含む2電子積分までしか含まれないため、分子軌道ベースではほとんどの行列要素が予めゼロであることが分かるからである。このようなアルゴリズムに一般的な摂動選択法を組み合わせることが出来れば、応用範囲が格段に広がり SAC/SAC-CI 科学をさらに深化させることが可能となる。

我々は、摂動選択後の励起演算子のインデックスを分子軌道ベースで表現すると、それが疎行列のインデックスになる事を利用し、分子軌道ベースの計算法と励起演算子の摂動選択法を両立させた direct SAC-CI 法を開発、SAC-CI SD-R 法に実装した。本課題では、より高次の励起演算子を含む SAC-CI General-R 法にこの手法を応用した"direct SAC-CI General-R 法"の開発を行った。

3電子励起まで含めた場合、必要な SAC-CI のハミルトニアン行列要素は、

$$\begin{bmatrix} \langle R_1HR_1\rangle+\langle R_1HR_1S_2\rangle & \langle R_1HR_2\rangle & \langle R_1HR_3\rangle \\ \langle R_2HR_1\rangle+\langle R_2HR_1S_2\rangle & \langle R_2HR_2\rangle+\langle R_2HR_2S_2\rangle & \langle R_2HR_3\rangle \\ \langle R_3HR_1\rangle+\langle R_3HR_1S_2\rangle & \langle R_3HR_2\rangle+\langle R_3HR_2S_2\rangle & \langle R_3HR_3\rangle+\langle R_3HR_3S_2\rangle \end{bmatrix}$$

であり、青色は SD-R 法で実装済の部分である。開発は、(1)先ず、ダイレクト法で計算できる SD-R 部分と従来法での計算法を組み合わせ、(ダイレクト)＋(従来法)で、稼働するプログラムを作り、(2)従来法の各項の演算部分にダイレクト法で用いる疎行列インデックスを導入することで、計算方法を逐次ダイレクトに置き換え、最終的に全項をダイレクトに計算させる。(3)さらに、計算で律速となっている部分は、式の組み換えなどを行い、さらなる効率化を図る。という方針で行った。

表 4.5.1 に、ベンゼンの計算結果を示す。3電子励起を含める事で(SDT)、2電子励起までの結果(SD)に比べ励起エネルギーが全般に 0.3 eV ほど低下することが分かる。しかしながら、エネルギー低下の大きさは一様ではなく、励起状態によりその大きさが異なる(ΔT の項)。特に、最も強いピークである 2^1E_{1u} 状態では、3電子励起の効果はおよそ 0.6 eV、また、次に強い吸収を持つ 1^1E_{1u} 状態では、その効果はおよそ 0.5 eV であり、他の状態と比べ非常に大きい。このように、ベンゼンでは吸収強度が大きな状態に対する高次励起の効果が大きく、direct SAC-CI General-R 計算はスペクトルの形状を大きく変化させ、結果として実験との一致は大きく改善される。

表 4.5.1　ベンゼン(C_6H_6)の励起エネルギー(EE, eV)と振動子強度(Osc)の計算結果及び実験(Exp)との比較

State		SAC-CI (SD)		SAC-CI (SDT)		Δ(T)	Exp.
		EE	Osc.	EE	Osc		
1^1B_{2u}	π-π^*	5.24	0.000	4.96	0.000	0.28	4.90 (*V*)
1^1E_{1g}	π-3s	6.27	0.000	5.88	0.000	0.39	6.33 (*R*)
1^1B_{1u}	π-π^*	6.73	0.000	6.46	0.001	0.27	6.20 (*V*)
1^1A_{2u}	π-3p	6.79	0.061	6.45	0.037	0.34	6.95 (*R*)
1^1E_{2u}	π-3p	6.86	0.000	6.55	0.004	0.31	6.93 (*R*)
1^1A_{1u}	π-3p	6.95	0.000	6.63	0.000	0.32	
1^1E_{1u}	**π-3p**	**6.99**	**0.109**	**6.51**	**0.095**	**0.48**	
2^1E_{1g}	π-3d	7.43	0.000	7.09	0.000	0.34	
1^1B_{1g}	π-3d	7.45	0.000	7.11	0.000	0.34	
1^1B_{2g}	π-3d	7.45	0.000	7.16	0.000	0.29	
2^1E_{1u}	**π-π^***	**7.63**	**0.653**	**7.05**	**0.471**	**0.58**	6.94 (*V*)
1^1E_{2g}	π-3d	7.71	0.000	7.36	0.000	0.35	
1^1A_{1g}	π-3d	7.73	0.000	7.41	0.000	0.32	
1^1A_{2g}	π-3d	7.76	0.000	7.29	0.000	0.47	

2. 光機能分子の電子過程の解析と設計

2.1. フタロシアニン拡張系の色素設計

可視-近赤外に吸収を持つ色素は、光エネルギーの効率的な利用や、生体組織にダメージを与えない、腫瘍選択的な光線力学療法などへの応用が期待され、近年の半導体レーザーの発展とともに注目が高まっている。光吸収を低エネルギー領域にシフトする、最も直感的な戦略は、π 共役系を拡大する事であるが、分子サイズの拡大が、必ずしも電子状態の非局在化につながらないため、電子状態計算を用いた分子設計が必要となる。

非局在化した電子励起状態の計算では、分割法のような戦略が必ずしも上手くいくとは限らないので、大規模な共役分子の励起状態を扱うには、SAC-CI 法自体の効率化が求められる。そのため、分子積分からSAC-CIベクトルを直接計算するdirect SAC-CI法を開発した。また、演算子の摂動選択法とダイレクト法を両立させることで、大規模な系を効率良く計算できるようになった。加えて、direct SAC-CI 法では、大規模系の計算では必須である「大きさに対する無矛盾性」を保障する unlinked term を切り捨てずに計算できるため、効率と精度を同時に向上させることができた。

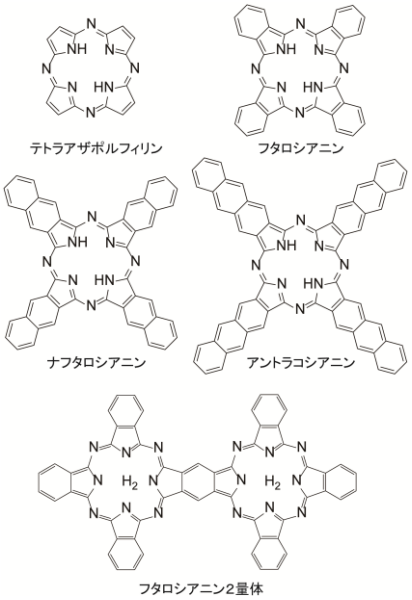


図 4.5.1　フタロシアニン拡張分子の例

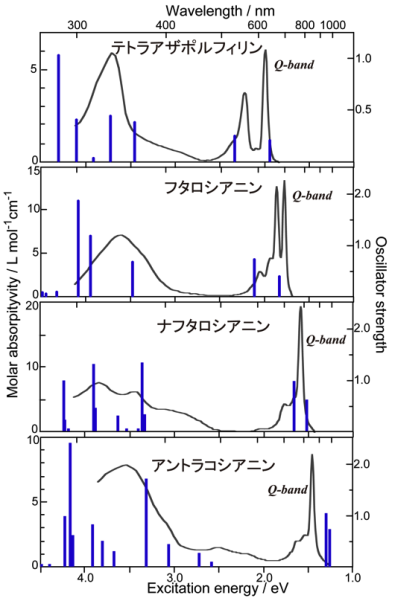


図 4.5.2　フタロシアニン拡張分子の光吸収スペクトル。実験及び SAC-CI 計算の比較。

フタロシアニンは、その光吸収特性と安定性から、色素材料として広く利用されている。フタロシアニンをベースにし、π 共役系の拡大を意図した分子設計が広く行われている。図 4.5.1 にその一例を示す。これらの分子の電子励起状態を SAC-CI 法で計算し、光吸収スペクトルの帰属や、吸収の強度、低エネルギーシフトのメカニズムについて考察を行った。

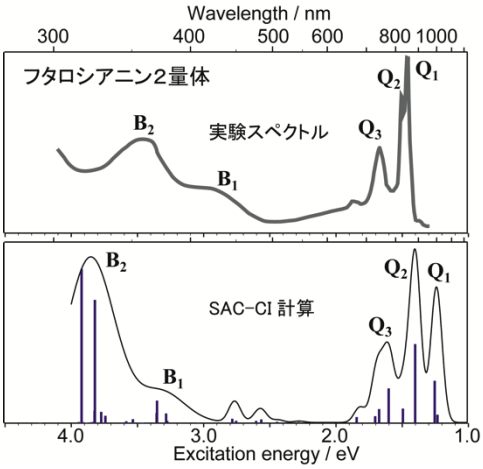


図 4.5.3 フタロシアニン2量体の光吸収スペクトル

図 4.5.2 に、外側に系を拡張したフタロシアニンの実験スペクトルと SAC-CI 計算（垂直線）の比較を示す。SAC-CI 計算では、最低エネルギー吸収である Q-band の低エネルギーシフトとその分裂幅の減少が再現されている。こうした特徴は、計算精度に敏感で、SAC-CI のような高精度理論による設計が不可欠であることが分かった。

図 4.5.3 に、フタロシアニン2量体の結果を示す。この系では、環内部の水素の互変異性体が存在するが、SAC-CI 計算により、実験で観測される Q-band 分裂の要因が、少なくとも2つの互変異性体が共存する事から、個々の異性体の吸収の重ね合わせとして3本のピークが観測されている事が明らかになった。

2.2. C_{60} フラーレンの電子励起状態

サッカーボール型分子として知られる C_{60} フラーレンは、その特異な光・電子物性から、科学的及び実用的な関心が高く、C_{60} 誘導体は、有機薄膜太陽電池の材料として、最も実用化が期待されている分子である。しかしながら、その電子状態は、分子全体に非局在化し、高度に縮退した非常に複雑な物であり、高精度な量子化学理論で、その電子励起状態を計算することは困難であった。Direct SAC-CI 法は C_{60} フラーレンの励起状態、光吸収スペクトルの計算にも威力を発揮し、多体波動関数理論では世界で初めて、C_{60} フラーレンの励起状態を、可視光から近紫外領域（~6.2 eV, 200nm）に亘って精度良く計算することが出来た。

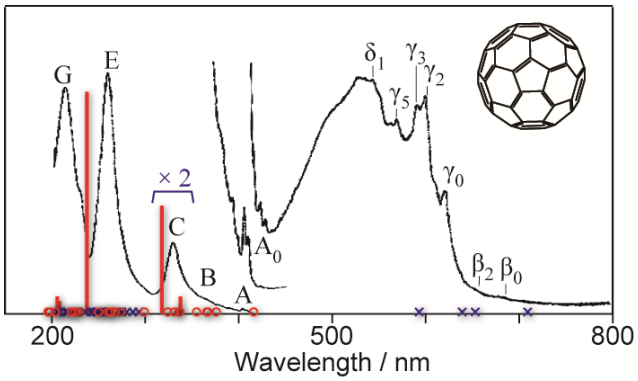


図 4.5.4 C_{60} フラーレンの光吸収スペクトル。実験及び SAC-CI 計算の比較。

図 4.5.4 に、C_{60} フラーレンの実験スペクトルと SAC-CI 計算の比較を示す。図中で、○と×で示したのは、対称性から光学的禁制遷移である状態である。500-600 nm の吸収は禁制状態で、振電相互作用により弱い吸収が観測されていることが分かる。

Direct SAC-CI 法による計算結果と、それに基づいた光吸収スペクトルの帰属は、従来考えられてきた、半経験的分子軌道法に基づく帰属と一部異なる。バンド A で示されている 400nm 付近の吸収を、従来は、最低エネルギーの光学的許容遷移（1^1T_{1u}）に帰属していた。しかし、SAC-CI 計算によると、このピークは、光学的禁制遷移である 1^1T_{2u} 状態に帰属するべきであり、この SAC-CI 計算に基づいたスペクトル帰属の方が、実験事実を矛盾なく説明できる。

フラーレン類の励起状態を正しく理解し、そのエネルギー特性を定量的に予測することは、有機薄膜太陽電池などの分子エレクトロニクスの発展に欠かせない。そのためには、従来の半経験的分子軌道法や密度汎関数法では不十分であり、Direct SAC-CI 法のような、大規模系に適用可能な、高精度波動関数理論による研究が必要である。

2.3. 有機 EL 分子の光物性

高分子系有機 EL 分子は安価であることや塗布加工が可能という利点があり、様々な分子が開発されてきた。その中で高度に共役した梯子型分子は電界発光や導電性を示す分子として興味深い。これらの分子の光物性は TD-DFT 法や一電子励起 CI 法で研究されているが、これらの方法は、定量的な予測や分子設計の観点から、必ずしも十分とは言えない。また光物性としては発光のエネルギー領域が鍵となるが、発光スペクトルのピークは振動構造やバンド幅をもつことから、これらを理論的に解析・予測することは重要な課題である。最近、我々はこれらの観点から、図 4.5.5 に示す梯子型ペンタフェニレン、ビスインデノカルバゾール、ジインドロカルバゾールの光物性について研究した。

発光スペクトルの理論解析では、励起状態の安定構造を求める必要がある。2つのカルバゾールについて励起状態の最安定構造を求め、発光スペクトルを SAC-CI 法で計算した結果を図 4.5.6 に示す。ビスインデノカルバゾールでは発光エネルギーが精度良く計算されている。振動の効果を含めた結果を図 4.5.6(b)に示す。発光スペクトルの振動構造を計算する場合は、基底・励起状態のポテンシャル曲面を基底状態の基準振動で展開して計算する。同様にジインドロカルバゾールの発光スペクトルについて示す。発光ピークの振動構造が良く再現されており、構造の詳細が明らかになった。

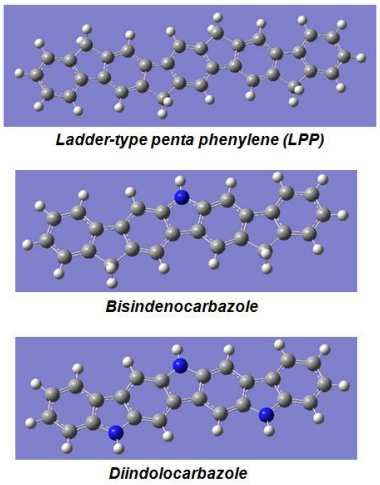


図 4.5.5　梯子型分子の分子構造

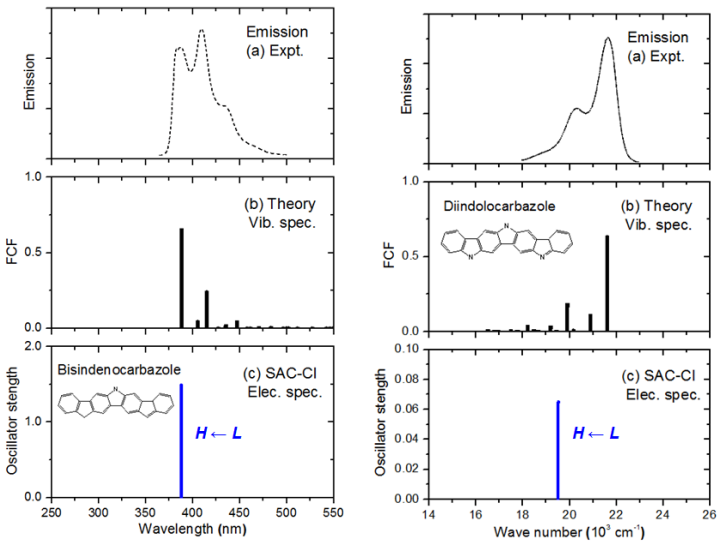


図 4.5.6　ビスインデノカルバゾール、ジインドロカルバゾールの発光スペクトル

2.4. 色素増感太陽電池の理論設計

色素増感太陽電池は、シリコン半導体を使わずに、酸化チタン（TiO_2）等の安価な金属酸化物半導体を用いた太陽電池であり、低コスト太陽電池として期待されている。しかし、TiO_2 は、可視光域に吸収を持たないため、酸化チタン表面に吸着させた有機色素を、増感剤として用い、励起色素から TiO_2 への電子移動により起電力と電流を得ている。発電効率や、セルの寿命には、多くの要因が寄与するため、量子化学理論に基づく設計が必用になる。有機色素として、電子供与基を直列した D-D-π-A 型の色素が、実験グループにより提案されており、比較的高い効率を示している。色素の励起状態の詳細な帰属と、安定性や会合性に対する知見を計算から得た。また、TiO_2 伝導帯への電子挿入過程をクラスターモデルで計算した。我々の計算結果と実験結果から、今回導入した D-D-π-A 型の色素では、色素から、TiO_2 伝導帯へ直接光励起する「ダイレクト」メカニズムが示唆され、この色素系の比較的高い効率を理論的に裏付ける結果を得た。

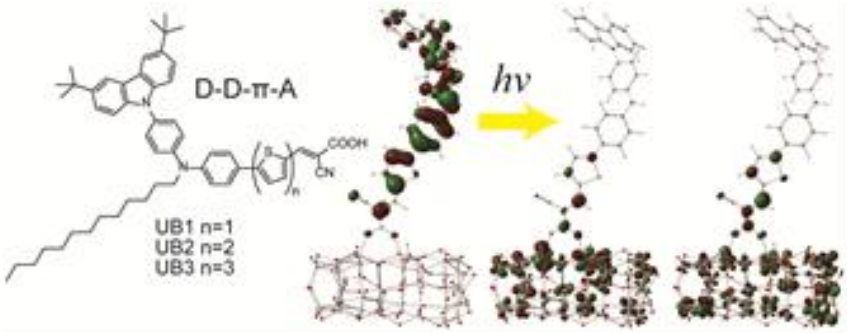


図 4.5.7 D-D-π-A 型色素の構造と、直接光励起メカニズム。色素の分子軌道から、TiO_2 伝導帯へ電子移動励起が起こっている。

3. 超励起状態の理論精密分光

3.1. 内殻電子過程の理論精密分光：SPring8 との共同研究

近年の内殻電子分光は分解能が向上し、角度分解法によって状態を分離して格段に詳細な情報を得ることができる。しかしながら、これらの結果を解析するためには、精密な理論の情報が必須である。SPring8 の最先端の実験と協力し、内殻電子過程の研究を行った。N_2O 分子の N1s 励起スペクトルでは、terminal と center の N 原子から励起する状態が混合しており、多数の状態が valence-Rydberg 相互作用をすることから解析が難しい。

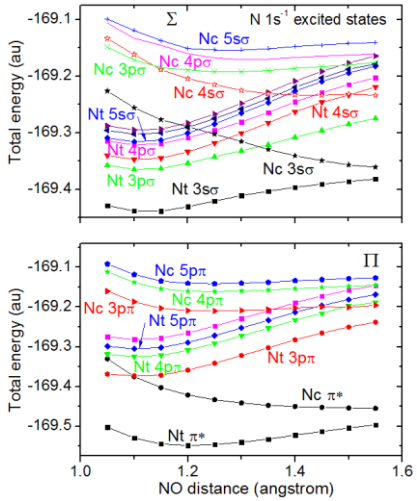


図 4.5.8 N_2O N1s 励起状態のポテンシャル曲面

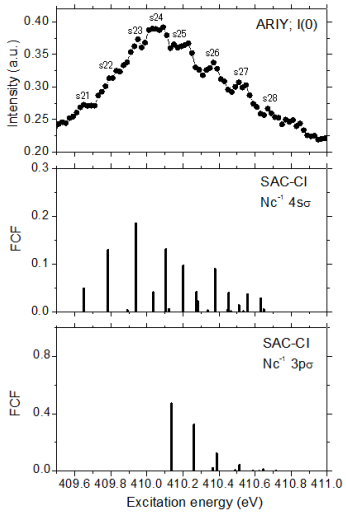


図 4.5.9 N_2O Nc1s 励起状態の振動構造

図 4.5.8 に SAC-CI 法で計算した N_t1s および N_c1s の励起状態のポテンシャル曲線を示す。これらの計算では同核モデルではなく、内殻励起状態を直接計算している。同じ 3sσ 状態であっても N_t1s と N_c1s で valence-Rydberg 相互作用が大きく異なることが分かる。SAC-CI 法による精密な 2

次元のポテンシャル曲面を計算し、多くの状態の構造変化および振動構造を解析した。特に、複雑である N_c1s-4sσ, N_c1s-3pσ 状態の重なった領域の結果を図 4.5.9 に示す。N_2O の N1s 励起スペクトルの全容を明らかにした。

3.2. 非束縛状態(共鳴状態)の理論の開発

電子束縛状態の電子状態理論は様々な方法が開発されている。しかしながら、非束縛状態や共鳴状態を記述する方法は未だ発展段階にある。分子の超励起状態には非束縛状態が数多く存在し、これらを記述する理論の開発が期待される。本課題では、その一つの可能性である複素吸収ポテンシャル(Complex Absorbing Potential, CAP)を用いた SAC-CI 法—CAP/SAC-CI 法を開発した。CAP を用いた方法はこれまで大規模系には適用が困難であったが、我々の方法によって大規模系への応用が可能となり、生体分子など様々なπ共役系の共鳴状態が明らかとなった。

この理論ではハミルトニアンに複素部($i\eta W$)を導入し、その強さ(η)を変化させることにより共鳴状態を求める。また projected CAP/SAC-CI 法によって大規模系への応用を可能にした。

$$\bar{H}(\eta) = H - i\eta W$$

$$\left\langle \Psi^{\text{SAC-CI}}_{L(\mu)} \middle| H - i\eta W \middle| \Psi^{\text{SAC-CI}}_{R(\nu)} \right\rangle = \sum_M \sum_N d_M^{L(\mu)} d_N^{R(\nu)} \left(\bar{H}_{MN} + \sum_I C_I \bar{H}_{M,NI} \right)$$

図 4.5.10 にホルムアルデヒドのπ共鳴状態について η を変化させたトラジェクトリを示す。トラジェクトリの kink が共鳴状態を示す。このようにして求めた共鳴状態の複素ポテンシャル曲面を計算し、振動スペクトルを評価した。図 4.5.11 に共鳴状態のポテンシャル曲線を示す。通常の電子状態理論では、図の点線で示される多くの離散化された連続状態が計算される。このように CAP/SAC-CI 法を用いることによって、共鳴エネルギーと寿命を計算することができる。実験の電子透過スペクトルとの比較を図 4.5.12 に示す。理論は実験で観測されたスペクトルを良く再現し、実験で観測された構造を明らかにすることに成功した。

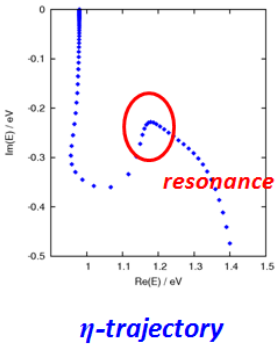


図 4.5.10 ホルムアルデヒドのπ共鳴状態の η トラジェクトリ

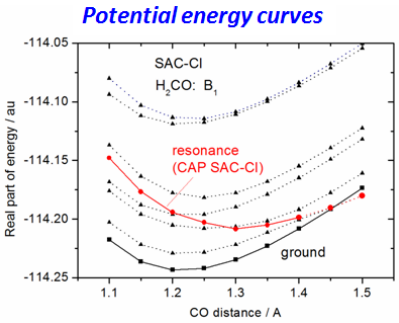


図 4.5.11 共鳴状態と離散化連続のポテンシャル曲線

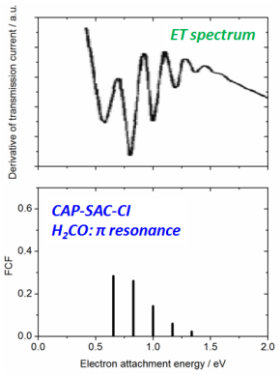


図 4.5.12 ホルムアルデヒドの電子透過スペクトルとの比較

4. 表面スペクトロスコピーとナノクラスター触媒

4.1 表面スペクトロスコピー

金属表面に吸着した分子の光電子スペクトルは気相のスペクトルに対して大きく変化する。この現象は、金属表面から吸着分子への電子移動に起因しており、極めて興味深い。つまり、この表面—分子相互作用系を検討することによって、吸着分子の電子状態や吸着状態、表面からの電子移動を解析することができる。しかしながら、半無限系の表面吸着系を理論的に記述するのは必ずしも容易ではない。本課題では、表面吸着系の電子移動過程を記述することができる Dipped Adcluster Model(DAM)と系の電子相関を精密に記述できる SAC-CI 法を結合させ、この表面スペクトロスコピーを研究した。

図 4.5.13 に Cu(100)面に CO 分子が吸着した系の光電子スペクトルと理論スペクトルを比較する。電子移動を考慮しないクラスターモデル(CM + SAC-CI)では、イオン化エネルギーを過大評価しているが、電子移動を考慮したモデル(DAM + SAC-CI)では、実験スペクトルを再現していることが分かる。また DAM のクラスターサイズ依存性も検討を行い、Cu_{13}-CO のモデルで十分記述できるこ

とを確認した。同様な結果が Ni(001)/CO でも得られている。これらは、表面からの電子移動を直接観測できる分光であり、表面吸着系の電子状態を解明する上で重要な方法と期待できる。

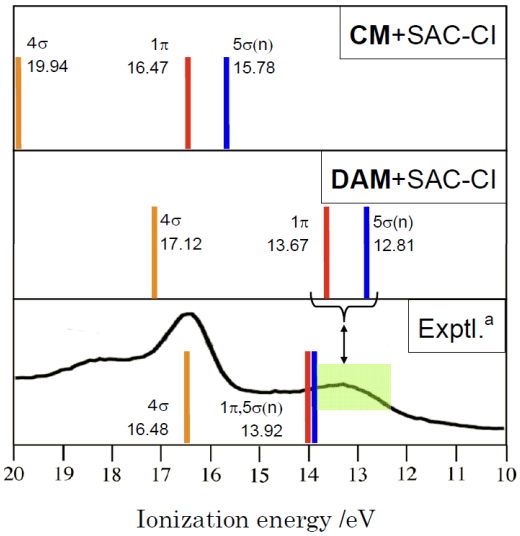
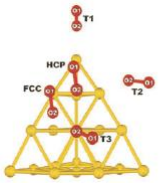


図 4.5.13　Cu(100)/CO 系の CO 分子の光電子スペクトル

4.2. ナノクラスター触媒

金微粒子による有機化合物の化学変換は温和な条件下で反応が進行する。最近、PVP に担持された金クラスターでは、塩基性溶液中においてアルコール酸化反応が進行することが実験的に見出された。しかしながら、その反応メカニズムは未だ明らかでない。本研究では、PVP に担持された金クラスターにおけるアルコール酸化反応について研究を行った。これまでに PVP に担持された金クラスターが負電荷を帯びていることや、実験的には nm サイズの金クラスターが高い反応性を示すことが確認されている。そこで本研究では Au/PVP における金クラスターとして、Au_{20}^{-}クラスターをモデルとして、メタノール酸化反応について検討した。



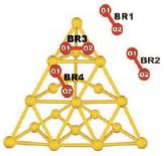


図 4.5.14　Au_{20}^{-}クラスターにおける酸素分子の吸着構造

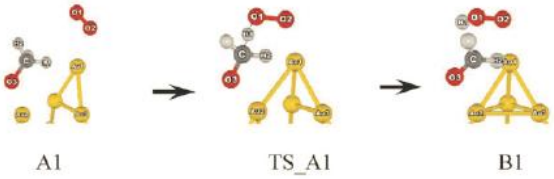


図 4.5.15　酸素とアルコキシドの共吸着構造からホルムアルデヒドへの変換

まず Au_{20}^{-}クラスターに酸素が吸着するサイトについて検討した。図 4.5.14 に示すとおり、様々な吸着構造の可能性がある。これらの中で T1 が最も安定である結果を得た。これはこのサイトが最も負電荷が大きいことや、SOMO の分布が大きいことに起因している。次に、酸素の安定な吸着サイトの近傍に、塩基性条件下でメタノールが共吸着し、ホルムアルデヒドに変換するステップについて検討した。図 4.5.15 に示すように吸着酸素によって水素原子が引き抜かれる経路が最も低いエネルギーバリアで進行することが分かった。

さらにこの状態から、ヘミアセタール構造を経てギ酸まで酸化される経路について検討し、図 4.5.16 に示すように、全反応過程が発熱的に進行することを理論的に明らかにした。また、一旦ホルムアルデヒドが脱着し、溶液中でヘミアセタールに変換した後、ギ酸に酸化される反応経路についても可能性があることを示した。

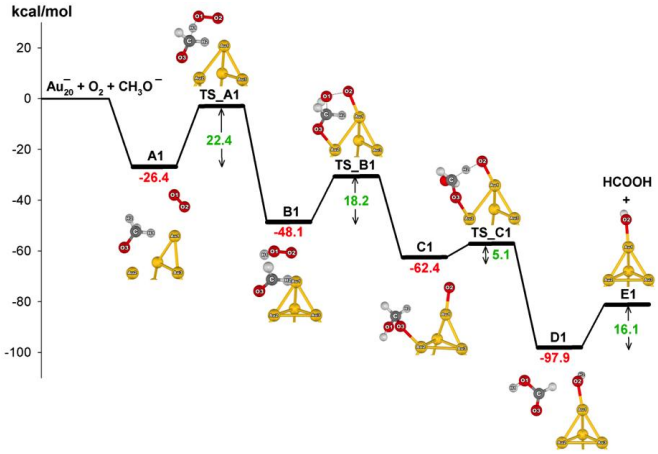


図 4.5.16　Au_{20}^{-}クラスターにおけるメタノール酸化反応のエネルギーダイアグラム

(2)研究成果の今後期待される展開

Direct SAC-CI General-R 法は、中規模クラスの分子の励起ダイナミクスやエネルギー緩和の高精度計算に広く利用することができる。また多電子過程の状態が本質的な励起状態を利用した材料設計にも有用である。

現在、様々な大規模系の励起状態理論が開発されているが、それらは分割法を採用し、局在化した励起状態を取り扱っている。本課題では、本質的に励起が広い領域に非局在するような励起状態も研究することができる方法を進展させた。並列化した direct SAC-CI 法によって、光機能分子の研究で示したように、かなり大きな系に対して信頼性の高いSAC-CI計算を実行できるようになった。この方法を用いて、超分子や大規模色素分子などの励起状態や分子内励起移動が本質となる現象を研究することができる。例えば、色素増感太陽電池の系統的な研究や理論スクリーニングが可能である。

大規模系の共鳴状態を計算できる CAP/SAC-CI 法は、これまで不可能であった生体分子系などの共鳴状態の研究が可能である。現在、喫緊の課題となっている放射能の人体への影響は、実際には電子付加によるものであり、このような DNA 損傷の研究にも応用することができる。また、平面波を同時に用いることによって、理論的にも発展させ、高エネルギー化学における共鳴状態の研究も可能になる。

表面の研究で進展させた理論は、表面化学全般に応用することができ、表面−吸着子の電子移動が本質となる現象や化学反応では極めて有用であると期待できる。例えば、固体表面の XAFS の解析などに有効である。ナノクラスター触媒で得た知見や方法は、合金クラスター等によるユニークな反応の研究に発展することができる。

4．6　SAC-CI 科学の拡大（北海道大学　長谷川グループ）

(1)研究実施内容及び成果

1.光機能性蛋白質のカラーチューニングメカニズム

(1-i) ヒト色覚を司るレチナール蛋白質が光吸収エネルギーを制御するメカニズム

レチナール蛋白質(図 4.6.1)は網膜に存在し、光子を検知する。ヒトは網膜中に赤・緑・青色の三原色の光に対して応答する錐体視物質、human red(HR), human green(HG), human blue (HB)を有するが、光子を吸収して励起するレチナール色素は 3 つの錐体視物質に共通する。つまり、色素を取り囲む蛋白質(オプシン)がレチナール色素の光励起エネルギーを制御しているのである。そのメカニズムを解明するため QM/MM 法でレチナール蛋白質の構造を計算し、SAC-CI 法を用いて基底・励起状態を計算することで、光吸収エネルギーの制御メカニズムについて解析した。

(a) Retinal proteins (b) Retinal PSB and counter ion

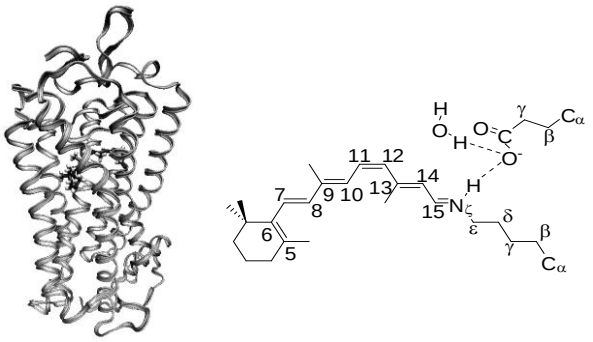


図 4.6.1　(a) レチナール蛋白質。(b)プロトン化シッフ塩基とカウンターイオンの構造

SAC-CI 法を用いた QM/MM 計算により得られた励起エネルギーは HR, HG, HB 及び rhodopsin (Rh)の実験結果を誤差約 0.05 eV 程度で再現できた。この結果を基に、励起エネルギーを制御する物理的因子について、色素の構造ひずみ、蛋白質との静電相互作用、カウンター残基の量子効果に分割した(図 4.6.2)。その結果、赤、緑、青のスペクトル変化の主因は蛋白質との静電的な相互作用であった。レチナール色素の構造ひずみ効果については、HB において寄与が見られた。

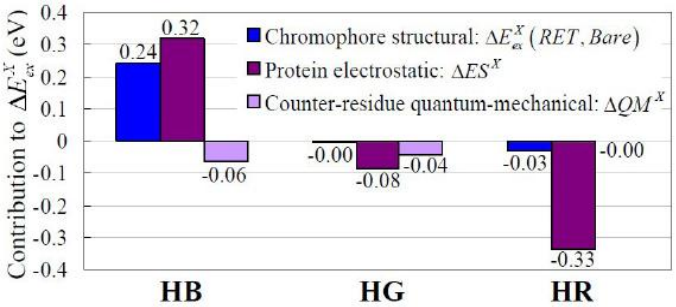


図 4.6.2　錐体視物質におけるカラーチューニング・メカニズムについて、色素構造、蛋白質からの静電相互作用、カウンターイオンの量子力学的効果の寄与に分割し解析した。Rh を基準とした相対値。

次に、スペクトル制御の主因である静電的な相互作用の生物学的な起源を調べるために、静電相互作用による励起エネルギーへの寄与をアミノ酸単位で分割して解析した。その結果、図 4.6.3 に示したアミノ酸のシークエンスが、励起エネルギーに対し特徴的な寄与をすることが分かった。186 位のアミノ酸は Rh, HG, HR の励起エネルギーを低エネルギーシフトさせ、HB との差別化がなされている。同様に 181,184 位からなる Cl^-結合サイトは、HG, HR のみを低エネルギーシフトさせる。このような、シークエンスに特異的かつ、系統的なカラー・チューニングは、レチナール蛋白質と分子進化と深く関連している。図 4.6.4 は、視物質の進化系統樹におけるアミノ酸変異と光吸収波長変化についての解析を行なった結果であり、本研究で明らかになった光吸収波長に変化を与えるアミノ酸残基の変異は、実際に起きた視物質の進化とよく対応することが明らかになった。

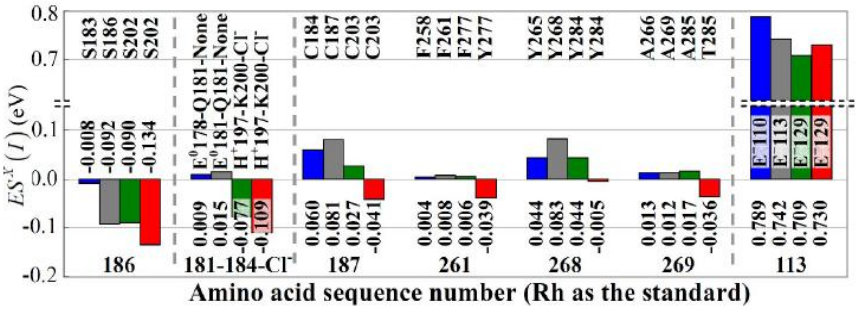


図 4.6.3　錐体視物質におけるカラーチューニング・メカニズムにおいて重要な寄与をするアミノ酸シークエンス。縦軸は、静電相互作用の励起エネルギーへの寄与。青、灰、緑、赤色の棒グラフはそれぞれ HB , Rh, HG, HR における結果を示す。”E”及び”H”における上付き文字は、アミノ酸の電荷を示す。

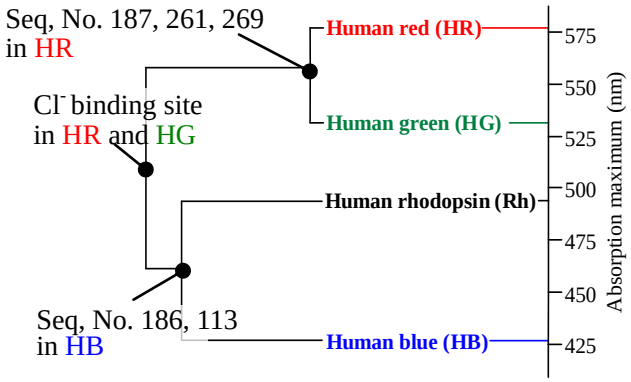


図 4.6.4　視物質の分子進化と光吸収波長の変化。●は蛋白質の変異を表している。光吸収波長を変化させるアミノ酸残基の変異についても示す。

次に、ミュータントについての計算を行い、既存の実験結果と比較することで、提案したメカニズムを確認した。図 4.6.5(左)に HR と HG における塩化物イオンの結合サイトを示す。Lys200 と His197 により構成され、HG と HR の励起エネルギーを特異的に低エネルギーシフトさせている。これらのアミノ酸を電荷的に中性な Ala に置換したミュータントに対し QM/MM 法および SAC-CI 法を用いて計算したところ、HG の励起エネルギーは 0.08 eV 高エネルギーシフトし、ミューテーション実験におけるシフト値 0.15 eV とよく一致する結果が得られた。HR でも同様に 0.20 eV の高エネルギーシフトが算出され、Cl^-結合サイトがスペクトルの赤方シフトに寄与していること確認できた。

同様に、HG と HR の励起エネルギーに差を与えているアミノ酸シークエンス（図 4.6.5 右）についてもミューテーション実験と比較を行った。HG の 180, 200, 285 位に、HR と同様に OH 基を有する分極したアミノ酸を与えた。三箇所のミューテーションにより HG の励起エネルギーは 0.08 eV 低エネルギーシフトし、実験結果（0.10 eV）とよく一致する結果を得た。このようなミューテーション実験との比較により、提唱したメカニズムを確認することができた。

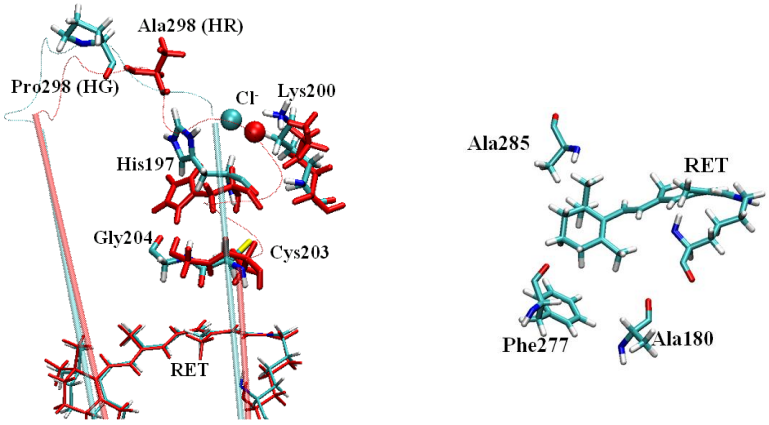


図 4.6.5　(左)HG(元素毎に色分け), HR(赤)における塩化物イオン結合サイト。(右)HG と HR の励起波長制御において重要となるアミノ酸シークエンス。

(1-ii) 赤色蛍光蛋白質における発光色制御のメカニズムと分子設計ついて

蛍光蛋白質は分子生物学や細胞生理学などにおける分子マーカーとして必須の研究ツールになっている。橙色蛍光蛋白質 mKO、赤色蛍光蛋白質 DsRed（図 4.6.6）は GFP と比較して大きく長波長シフトした蛍光を示すことが知られているが、その発光色変化の起源の詳細は未解明である。本研究の研究目的は GFP, mKO, DsRed について長波長シフトの原因を詳細について明らかにし、更に長波長の蛍光を得るための新しいタンパク質の分子設計指針を提案することである。具体的には、QM/MM 法により発光する際の分子構造を計算し、SAC-CI 法により励起状態の電子構造を求め、正確な理解に基づくタンパク質の効果を研究した。

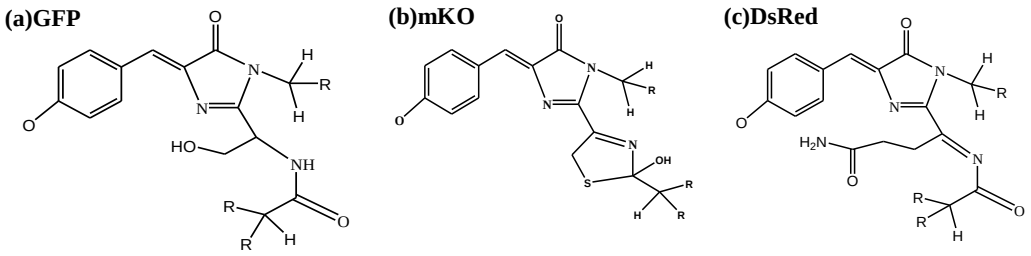


図 4.6.6　GFP, mKO, DsRed の分子構造

図 4.6.6 に示すように、蛍光蛋白質 DsRed はペプチド鎖にまでπ電子系が拡張することで、GFP と比較して赤方シフトした蛍光を示すことが知られている。ところが解析を行ってみると、図 4.6.7 に示すように励起状態には分子内電荷移動性があり、近傍の電荷を持つアミノ酸残基が作り出す静電ポテンシャルによって青方シフトの効果が含まれていることが分かった。

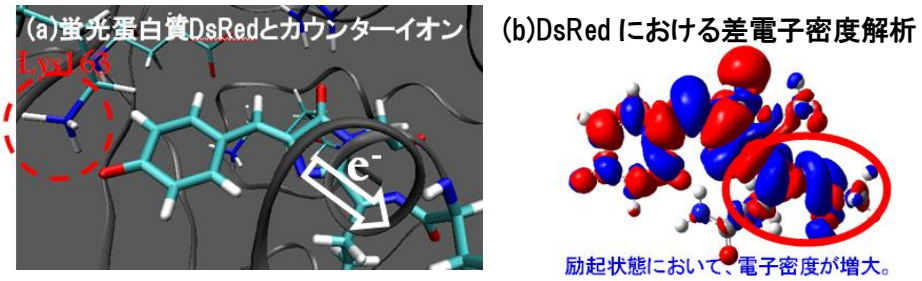


図 4.6.7　蛍光蛋白質 DsRed における分子内電荷移動と電荷アミノ酸側差による蛍光カラー・チューニング

つまり、現象として見られる赤方シフトは、色素自体の π 系拡張効果（赤方シフト）とアミノ酸残基による静電ポテンシャル効果（青方シフト）の相殺の結果であることが明らかになった。このような意外な結果は理論計算によって初めて明らかになり、同時に蛍光エネルギーを制御する分子設計指針を与える。励起状態をより安定化させるような静電ポテンシャルをアミノ酸置換により導入できることを提案し、シミュレーション計算により確認した。

また、レチナール、蛍ルシフェリン、蛍光蛋白質の励起状態の研究を通して、容易に吸収波長を変化させる系では、色素の励起状態の分子内電荷移動性と蛋白質静電場の分極が共通する特徴であることを見出した。

(1-iii) 蛍ルシフェラーゼにおける発光色制御メカニズムと理論ミューテーション

蛍の黄緑色発光は発色団である蛍ルシフェリンに由来する。しかし、蛍ルシフェリンは化学的な環境下では赤色発光する。本研究では SAC-CI 法を用いて、北アメリカホタルの蛋白質中において発光色が大きく青方シフトする原因について研究した。

まず、溶液中での化学発光エネルギーを計算し、化学発光における keto 型の赤色発光と enolate 型の黄緑色発光を SAC-CI 計算により確認できた。次に蛋白質環境下での計算を行った。X 線構造解析の結果と実験的仮説に基いて構造を計算し、SAC-CI 計算を行った結果、keto 型の oxyluciferin が化学的環境下で赤色発光し、ルシフェラーゼ蛋白質環境下においては約 0.2eV 青方シフトさせて黄緑色発光することが明らかになった。

基底・励起状態の電子分布を解析したところ、ルシフェリンは励起に伴い分子末端の酸素原子の電荷分布が変化することが分かった（図 4.6.8）。他方でルシフェリンは正に帯電した Arg218 と負に帯電したリン酸基に挟まれるように位置する。Arg に水素結合する酸素原子の負電荷減少と、リン酸に最も近接する酸素原子の負電荷増加により、励起状態のエネルギーが特異的に不安定化すし、青方シフトの原因になっていることが明らかになった。

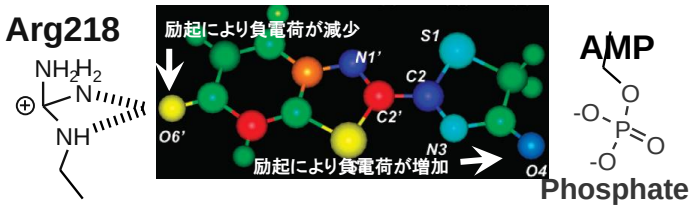


図 4.6.8. 励起に伴うルシフェリンの電荷分布の変化と周辺の蛋白質環境

更に、これらの結果を基にルシフェラーゼの分子設計を行った。すなわち、アミノ酸残基を置換することにより活性中心の静電場を制御し、赤オレンジ色の発色を示すと期待されるミューテーション実験を提案した。

(2)研究成果の今後期待される展開

<u>周辺蛋白質の電子的効果を記述する理論モデルの構築について</u>

これまでに実施た研究の成果を紹介し、この結果を元にして、周辺蛋白質の電子的効果を記述するための理論モデルが構築できることを説明する。

HR・HG・HB におけるカラーチューニングメカニズムについて、周辺蛋白質の電子的効果が相対的な励起エネルギーに影響を与えるかどうかを解析した。SAC-CI/CIS/MM の 3 層構造モデルを用い、CIS の計算結果を ONIOM 法を用いて外挿し、励起エネルギーを計算した。CIS で扱う領域を段階的に拡大し、PSB から 6 Å 程度の距離にあるアミノ酸までを含めた。静電ポテンシャルを点電荷として扱う CIS/AS モデルと比較すると、周辺環境との電子的相互作用により、0.14-0.17 eV 低下し、周辺環境の電子的効果による励起エネルギーへの寄与は無視できない（図 4.6.9）。他方で、励起エネルギーの相対値には大きな変化は与えておらず、視物質のカラーチューニングにおいては、蛋白質の古典的な静電ポテンシャルが主要な寄与であることことが確認できた。

同様の結果は、錐体視物質に留まらず、レチナール蛋白質全般にみられた。これらの結果を更に詳細に解析するために、分子軌道の局在化法を提案し、得られた局在化軌道を用いて配置間相互作用計算を行なった。

バクテリオロドプシンの M 中間体についての例を紹介する。脱プロトン化シッフ塩基(DPSB)から 3 Å 圏内に入るアミノ酸を含んだモデル（図 4.6.10）を構築し、前述した局在化軌道を用いて励起状態計算(CIS/6-31G*)を行った。局在化軌道を用いているので励起配置(i→a)を、i, a が属するアミノ酸残基毎にタイプ分けし、各タイプごとに係数の最大値をプロットした（図 4.6.10）。このような解析により、各アミノ酸残基に局在化した励起は色素の励起に伴う分極相互作用、色素との間の CT 相互作用は軌道の非局在化（軌道間相互作用）と解釈できる。結果より、レチナール色素の局所励起の次に重要になるのは、色素との CT 励起や各アミノ酸残基の局所励起であることが分かった。他方でアミノ酸残基間の CT 遷移は殆ど寄与していないことが分かる。

図 4.6.10 が示す結果は、周辺環境の励起波動関数の構造として、色素の励起配置に加えて、各アミノ酸における局所励起配置とアミノ酸―色素間の電荷移動励起配置を考慮することが重要であることを示している。この結果は、幾つかのタイプの電子励起で周辺環境の電子的効果を記述できることを示唆しており、シンプルな理論的モデルを構成できる可能性がある。現在、これらの限定された励起配置により構成される波動関数を用いて励起エネルギーの計算を進めている。

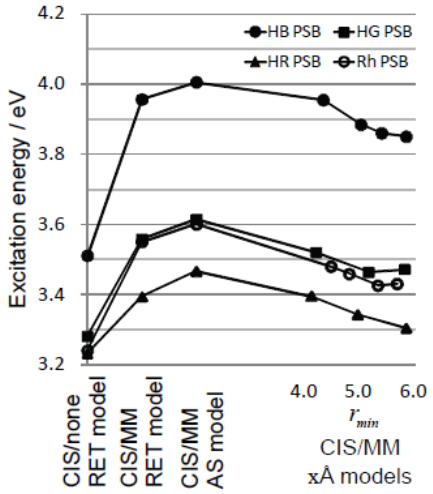


図 4.6.9　視物質 HB, HG, HR 及び Rh の励起エネルギーにおける蛋白質の効果。QM 領域の拡大に対する依存性。

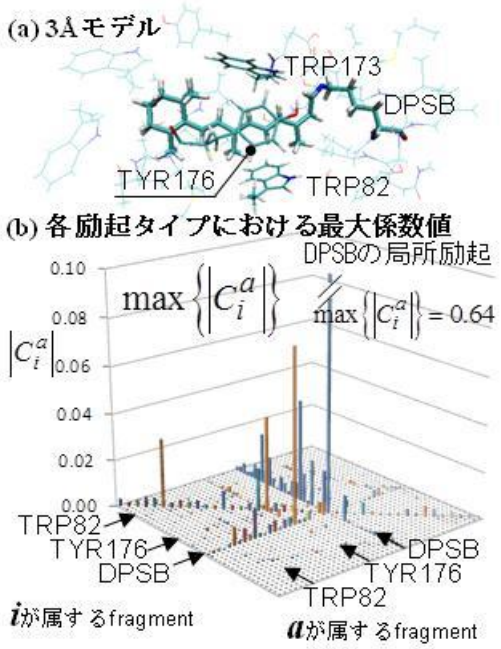


図 4.6.10　バクテリオロドプシンの第一励起状態の CIS 波動関数の成分解析。(a)計算モデル。(b)各励起タイプにおける最大の係数値。

4．7 分割統治法と SAC/SAC-CI 法（早稲田大学　中井グループ）

(1)研究実施内容及び成果

中井グループでは、巨大系の高精度量子化学計算へのアプローチとして、分割統治 (DC; Divide and Conquer) 電子相関法に基づく SAC/SAC-CI 計算理論の開発および応用を目標とし、これを行った。平成 22 年度はその目標に向けた基盤として、基底状態の計算手法である SAC 理論に対して DC 法を拡張 (DC-SAC) し、プログラム開発を行った。平成 23 年度は DC-SAC の応用と、励起状態の計算手法である SAC-CI 理論に対する DC 法の拡張である DC-SAC-CI の理論開発を行った。平成 24 年度は DC-SAC-CI の発光材料への応用を行った。

通常、量子化学計算は対象とする系の大きさ (原子数や電子数) n が大きくなるに従って、計算コストが急激に増大する。SAC 法も n^6 に比例して増加する。しかし、同じスケーリングの 1･2 体結合クラスター (CCSD) 法との実用面での違いは、摂動選択により重要な励起配置のみを取り扱う点である。これにより、CCSD 法では到底扱うことができない大きさの分子が、SAC 法では容易に扱えるという利点があった。この違いが CCSD 法を用いた応用研究に比べて、SAC 法による研究が数多く発表された理由である。一方、SAC 法は配置選択を行っているため、CCSD 法に比べて相関エネルギーを十分に取り込めないという欠点もある。本研究では、DC 電子相関法を SAC 法に応用することで線形スケーリングを目指した。

ポスト HF 法による電子相関エネルギーは、閉殻系の場合一般に以下の式で与えられる。

$$\Delta E_{\mathrm{corr}} = \sum_{ij}^{\mathrm{occ}} \sum_{ab}^{\mathrm{vir}} \langle ij|ab\rangle \, \tilde{t}_{ij,ab} \tag{7-1}$$

ここで $\tilde{t}_{ij,ab}$ は有効 2 電子励起係数であり、SAC 法では以下のように与えられる。

$$\tilde{t}_{ij,ab} = c_{ij,ab} + \sqrt{3} d_{ij,ab} + 2c_{i,a}c_{j,b} - c_{i,b}c_{j,a} \tag{7-2}$$

また i, j は占有軌道、a, b は仮想軌道である。これらの軌道および軌道エネルギーとして DC-HF 法により得られたものを用いると、部分系の相関エネルギーを求めることができる。しかし、これらの軌道はバッファ領域も含んだ局在化領域で構築されているため、バッファ領域に対応する相関エネルギーが余計に見積られる。そこで，中央領域のみに対応する相関エネルギーを抽出する必要

があり、我々が開発したエネルギー密度解析 (EDA) を利用する。

EDA では、量子化学計算でよく用いられるマリケンの電子密度解析からの類推で、原子 A に属する原子軌道についてのみ和を取ることでエネルギーを原子の寄与に分割する。これに従って、DC 法に基づく電子相関計算では、部分系 a の中央領域に対する相関エネルギーを以下のように見積もる。

$$\Delta E^{\alpha}_{\mathrm{corr}} = \sum_{\mu\in\alpha}\sum_{ij}^{\mathrm{occ}}\sum_{ab}^{\mathrm{vir}} C^{\alpha}_{\mu i}\left\langle \mu\, j^{\alpha}\middle| a^{\alpha} b^{\alpha}\right\rangle \tilde{t}^{\alpha}_{ij,ab} \tag{7-3}$$

$\tilde{t}^{\alpha}_{ij,ab}$ についても部分系の SAC 計算から見積もる。このようにしてすべての部分系の相関エネルギーを求め、これを足し合わせて全系の相関エネルギーを得る。

$$\Delta E_{\mathrm{corr}} = \sum_{\alpha} \Delta E^{\alpha}_{\mathrm{corr}} \tag{7-4}$$

DC-SAC 計算の数値検証として、ここではフッ化水素 n 量体 $(\mathrm{HF})_n$ に対していくつかの検討を行った結果を解説する。はじめに計算に用いた系は図 4.5.1 に示す$(\mathrm{HF})_6$ 分子である。基底関数は 4-31G を用いた。部分系は HF モノマーとして、バッファ領域 n_{b} に対する依存性を検証した。

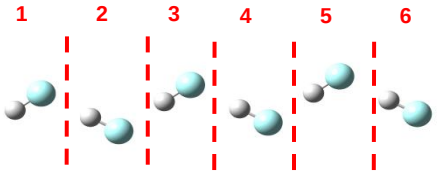


図 4.7.1　$(\mathrm{HF})_6$ 分子の分子構造

表 4.7.1　DC-SAC 計算における配置選択前後の励起配置数

n_{b}	Subsystem 1		Subsystem 3	
	Before Selection	After Selection	Before Selection	After Selection
1	4752	2062 (43.4%)	23652	8055 (34.1%)
2	23652	8055 (34.1%)	180900	31001 (17.1%)
3	74304	17810 (24.0%)	374544	42389 (11.3%)
4	180900	31001 (17.1%)	374544	42389 (11.3%)
5	374544	42389 (11.3%)	374544	42389 (11.3%)

表 4.7.1 は、バッファ領域 n_{b} を 1–5 まで変化させたときの配置選択前後の励起配置数である。ここで、配置選択は Gaussian オプションの level 3（閾値 $\lambda_{\mathrm{g}} = 1.0\times10^{-6}$ au）を用いた。部分系が大きくなるに従い、配置選択された割合が小さくなることがわかる。

次に、バッファ領域 $n_{\mathrm{b}} = 1$–5 に対する相関エネルギーを図 4.7.2 に示す。DC-SAC 法の配置選択として、level 1（閾値 $\lambda_{\mathrm{g}} = 1.0\times10^{-5}$ au）、level 3、そして選択なしの 3 通りについて検討した。また、比較として DC-CCSD 法の結果も示している。点線で各レベルでの従来法の結果を表している。つまり、バッファ領域を大きくすることで DC-SAC 法は従来の SAC 法の結果を再現することがわかった。しかし、DC-CCSD 法の結果を見ると、この系は $n_{\mathrm{b}} = 1$ で従来法を再現していることがわかる。逆に DC-SAC 法では、$n_{\mathrm{b}} = 1$ で level 3 の結果が配置選択なしの結果とほぼ等しい値となっている。これは DC-SAC 法で部分系を小さくした方が電子相関を効果的に取り込むことができることを示唆している。すなわち、DC 法と SAC 法の組み合わせは単に計算コストを下げるだけでなく、配置選択により相関エネルギーが十分に取り込めないという欠点も解消することを示している。

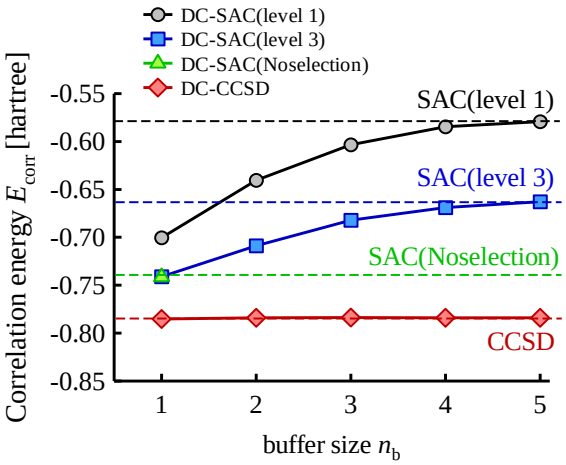


図 4.7.2　相関エネルギーのバッファ領域サイズ依存性

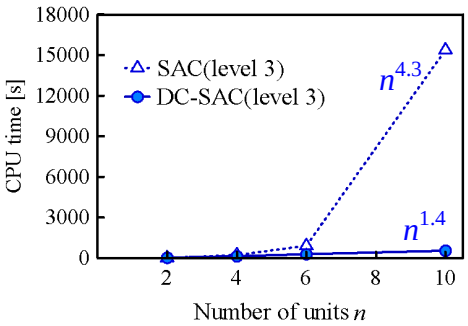


図 4.7.3　フッ化水素 n 量体の計算時間

図 4.7.3 には、フッ化水素 n 量体 $(FH)_n$ の SAC 計算に要する実際の計算時間を示す。DC 法を用いることにより、計算コストはほぼ線形にまで減少し、計算コストの大幅な削減に成功した。また、そのときの相関エネルギー誤差は 1.3 kcal/mol 以下であり、高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。

上記 DC-SAC 法の π 共役系に対する応用として、ポリエン鎖 $C_{10}H_{12}$ の結合交替に関する検討を行った。表 2 に一重結合と二重結合が交互に存在している状態 (BA) と、均一結合状態 (U) とのエネルギー差である結合交替エネルギー $E_R = E_U - E_{BA}$ を示した。括弧内に示した CCSD 計算からの差は 1.7 kcal/mol 以下であり、非局在化した π 共役系に対しても高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。

表 4.7.2　DC-SAC および CCSD で得られる結合交替エネルギー E_R (kcal/mol)の基底関数依存性

Basis set	DC-SAC		CCSD
6-31G	8.161	(+0.580)	7.581
6-31G*	8.832	(+0.889)	8.943
6-31G**	7.431	(−1.606)	9.037
6-311G	8.839	(+0.951)	7.888
6-311G*	7.519	(−1.392)	8.912

DC-SAC-CI プログラム開発の成果として図 4.7.4 に、$C_{10}H_{21}CHO$ 分子の励起エネルギーのバッファサイズ n_b 依存性を示した。$n_b > 3$ のときに誤差が 0.1 eV 以下となることが示され、高い精度で従来法を再現可能であることがわかった。

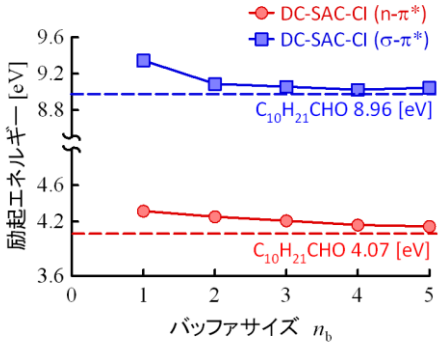


図 4.7.4　DC-SAC-CI プログラムによって計算される C=O 励起エネルギー (n-π*, σ-π*) のバッファサイズ依存性 (6-31G**)

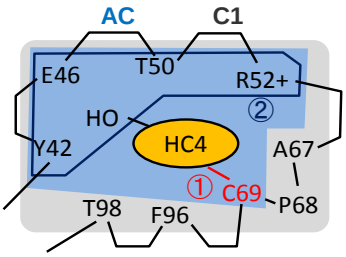


図 4.7.5　PYP 活性中心の模式図

上記 DC-SAC-CI 法の発光材料への応用として、光活性イエロータンパク (PYP、図 4.5.5) に関する検討を行った。PYP の活性中心である 4-ヒドロキシケイ皮酸 (HC4) の最低励起エネルギーは、単離中と比較して 1.59 eV レッドシフトすることが知られている。その原因として ①Cys69 とのチオールエステル化、②Tyr42、Glu46、Thr50 との水素結合形成による HC4 の脱プロトン化とそれに伴うカウンターイオン (Arg52) の影響、が推測されている。しかし、これまでの研究において、反応中心のみを切り出したモデル計算ではこの現象を十分説明することはできなかった一方、PYP 全体を SAC-CI 法で計算するには推定 35 億年かかり実現不可能であった。そこで前述の DC-SAC-CI 法を用いて、切り出しモデルと全タンパクに対する励起エネルギーのレッドシフトを検討した (表 3)。レッドシフトの値は HC4 の水溶液中での励起エネルギーの計算結果から比較して求めた。比較対象として、レッドシフトの原因と考えられているアミノ酸のみを取り出した活性中心 (AC) モデルと HC4 の第 1 配位圏に存在するアミノ酸のみを取り出した第 1 配位圏 (C1) モデルも併せて検討した。AC モデルおよび C1 モデルは、レッドシフトの大きな要因として考えられているアミノ酸を取り入れたモデルだが、これらのモデル系ではレッドシフトがそれぞれ 0.66 eV、0.35 eV、実験値より小さく求められることが分かった。一方、全タンパク計算での誤差は 0.04 eV であり、実験値を高精度に再現することに成功した。PYP のレッドシフトを再現するためには①と②の効果だけでなく、タンパク全体が活性中心に及ぼす量子的効果が重要であることがわかった。

表 4.7.3　PYP の励起エネルギーとレッドシフト[eV]

モデル	励起エネルギー		レッドシフト	
AC	3.59	(+0.81)[b]	0.93	(−0.66)[b]
C1	3.29	(+0.52)[b]	1.24	(−0.35)[b]
PYP	2.89	(+0.11)[b]	1.63	(+0.04)[b]
実験値 [a]	2.78	—	1.59	—

a: M. Yoda, H. Houjou, Y. Inoue, and M. Sakurai, J. Phys. Chem. B 105, 9887 (2001).
b: 括弧内には実験値からの差を示した。

このほかにも中井グループは、DC 法に対するいくつかの拡張と応用計算を行った。まず、非制

限軌道を用いた UHF 理論にも DC 法を拡張し、開殻系の計算を可能にした。さらに、構造最適化計算に必要となるエネルギー勾配に対する新たな表式を開発した。この新しい表式は、従来法に比べて追加の計算コストをほとんど要さないが、構造最適化の収束性を高め、より精度の高い構造を与えることが数値的に実証された。さらに、開殻 DC-MP2 計算の実装およびポリエンカチオンへの適用、DC と有限要素法を組み合わせた静的（超）分極率計算法の開発、および π 共役飽和有機鎖に対する超分極率計算なども行った。

⑵研究成果の今後期待される展開

SAC/SAC-CI 法はその高い精度から、分子の電子状態の分光学的予測などに用いられてきた。しかし、系の大きさに対して計算コストが飛躍的に増大するため、巨大分子に適用するためには抜本的な取り扱いの革新が必要であった。中井グループでは、中井らがこれまでに開発を進め、様々な電子状態理論に応用してきた分割統治 (DC) 法を SAC/SAC-CI 法に適用し、「抜本的な取り扱いの革新」の一手法を提案した。これにより、これまで QM/MM 法などのモデル計算で局所的な取り扱いをするにとどまっていた巨大系の電子基底・励起状態の高精度計算が可能となった。今後、本手法によりエネルギーだけでなく様々な物性値を求めることで、巨大な実在系に近いモデルを用いた材料設計を実現することが可能となる。これらの知見の蓄積によって、理論主導による新奇材料設計レシピの確立に大きく寄与することは間違いないと思われる。

§５ 成果発表等

（1)原著論文発表　（国内（和文）誌　0 件、国際（欧文）誌126 件）

１．著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the electron-nuclear Schrödinger equation of helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative-complement-interaction method”, J. Chem. Phys., 128, 154107-1-7, 2008 (DOI: 10.1063/1.2904562)
2. H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, “Solving the electron and electron-nuclear Schrödinger equations for the excited states of helium atom with the free iterative-complement-interaction method”, J. Chem. Phys., 128, 154108-1-10, 2008 (DOI: 10.1063/1.2904871)
3. Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of helium and its isoelectronic ions with the exponential integral (Ei) function in the free iterative complement interaction method”, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 4486-4494, 2008 (DOI: 10.1039/b806979b)
4. S. Arulmozhiraja, M. Ehara, and H. Nakatsuji, “Electronic Transitions in cis- and trans-Dichloroethylenes and in Tetrachloroethylene”, J. Chem. Phys., 129, 174506-1-8, 2008 (DOI: 10.1063/1.3002911)
5. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “How accurately does the free complement wave function of a helium atom satisfy the Schrödinger equation?”, Phys. Rev. Letters, 101, 240406-1-4, 2008 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.240406)
6. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, and M. Hada, “An Ab initio study based on a finite nucleus model for isotope fractionation in the U(III)-U(IV) exchange reaction system”, J. Chem. Phys., 128, 144309-1-6 , 2008 (DOI: 10.1063/1.2898541)
7. T. Yoshizawa and M. Hada, “Relativistic quantum-chemical calculations of magnetizabilities of noble gas atoms using the Douglas-Kroll-Hess method”, Chem. Phys. Letters, 458, 223-226 , 2008 (DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.068,)
8. T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J. R. Harries, G. Prümper, H. Tanaka, and K. Ueda, "Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the O1s→nsσ Rydberg Series in N_2O", Phys. Rev. A, 77, 012709-1-4, 2008 (DOI: 10.1103/PhysRevA.77.012709)
9. M. Ehara and H. Nakatsuji, "Geometry Relaxation after Inner-Shell Electronic Excitations and Ionizations", Coll. Czech. Chem. Commun., 73, 771-785, 2008 (DOI: 10.1135/cccc20080771)

10. Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Suginome, M. Murakami, and Y. Ito, "A Mechanism of the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene: A Theoretical Study", Organometallics, 27, 1736-1742, 2008 (DOI: 10.1021/om070110f)
11. K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Origin of color tuning in human red, green, and blue cone visual pigments: SAC-CI and QM/MM study”, Chem. Phys. Letters, 462(4-6), 318-320, 2008 (DOI: 10.1016/j.cplett.2008.07.111)
12. Y. Hijikata, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Solving non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion and its isotopomers using the free complement method”, J. Chem. Phys., 130, 024102-1-11, 2009 (DOI: 10.1063/1.3048986)
13. H. Nakatsuji and H. Nakashima, “Free Complement Method for Solving the Schrödinger Equation: How Accurately Can We Solve the Schrödinger Equation”, Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 19, 47-60, 2009 (DOI: 10.1007/978-90-481-2596-8_3)
14. H. Nakatsuji and H. Nakashima, “How does the Free Complement Wave Function Become Accurate and Finally Exact for Hydrogen Atom Starting from the Slater and Gaussian Initial Functions and for Helium Atom on the Cusp Conditions?”, Intern. J. Quantum Chem., 109, 2248-62, 2009 (DOI: 10.1002/qua.22109)
15. T. Miyahara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Circular Dichroism and Absorption Spectroscopy for Three-membered Ring Compounds Using Symmetry-adapted Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method”, Bull. Chem. Soc. Japan, 82, 1215-1226, 2009 (DOI: 10.1246/bcsj.82.1215)
16. R. Fukuda, S. Hayaki, and H. Nakatsuji, “Valence ionization spectra of group six metal hexacarbonyls studies by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method”, J. Chem. Phys., 131, 174303-1-10, 2009 (DOI**:** 10.1063/1.3257963)
17. M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, "Relativistic Effect in the K-shell Ionizations: SAC-CI general-R Study based on DK2 Hamiltonian", Chem. Phys., 356, 195-198, 2009 (DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.029)
18. T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, "Possible Reaction Pathway in Methanol Oxdation on Pt and Ag Surface Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study, Surf. Sci., 603, 641-646, 2009 (DOI: 10.1016/j.susc.2009.01.003)
19. K. Ueda, R. Puttner, N.A. Cherepkov, F. Gel’mukhanov, and M. Ehara, "High resolution X-ray photoelectron spectroscopy on nitrogen molecules", Eur. Phys. J. – Special Topics, 169, 95-107, 2009 (DOI: 10.1140/epjst/e2009-00978-7)
20. M. Ehara, J. R. Gour, and P. Piecuch, "Low-lying Valence Excited States of CNC, C_2N, N_3, and NCO Studied Using the Electron-attached and Ionized SAC-CI and EOMCC Methodologies", Mol. Phys., 107, 871-880, 2009 (DOI: 10.1080/00268970802672668)
21. M. Ehara and H. Nakatsuji, "Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorecent Molecules", Progress in Theoretical Chemistry and Physics 20, Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems: Dynamics, Spectroscopy, Clusters, and Nanostructures, 103-124, 2009 (DOI: 10.1007/978-90-481-2985-0_6)
22. M. Promkatkaew, S. Suramitr, T. K. Karpkird, S. Namuangruk, M. Ehara, and S. Hannongbua, "Absorption and Emission Spectra of UVB Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method", J. Chem. Phys., 131, 224306-1-10, 2009 (DOI: 10.1063/1.3264569)
23. Y.-P. Lu and M. Ehara, "Electronic Structure and Optical Properties of Chelating Hetero-Atomic Conjugated Molecules: A SAC-CI Study", Theor. Chem. Acc., 124, 395-408, 2009 (DOI: 10.1007/s00214-009-0629-6)
24. M. Ehara, "High Precision Ab initio Core-level Spectroscopy", J. Phys.: Conf. Series, 194, 012006-1-8, 2009 (DOI: 10.1088/1742-6596/194/1/012006)
25. W. Mizukami, Y. Kurashige, M. Ehara, T. Yanai, and T. Itoh, "Ab initio Study of the Excited Singlet States of All trans a,w-Diphyenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck-Condon Approximation", J. Chem. Phys., 131, 174313-1-10, 2009 (DOI: 10.1063/1.3261729)
26. Y. Ito, H. Takahashi, J. Hasegawa, and N .J. Turro, “Photocyclization of 2,4,6-Triethylbenzophenones in the Solid State”, Tetrahedron, 65(3), 677-689, 2009 (DOI: 10.1016/j.tet.2008.10.105)

27. Y. Kiyota, J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, and H. Nakatsuji, “A multi-core QM/MM approach for the geometry optimization of chromophore aggregate in proteins”, J. Comp. Chem. 30(8), 1351-1359, 2009 (DOI: 10.1002/jcc.21156)
28. N. Nakatani, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Artificial Color Tuning of Firefly Luminescence: Theoretical Mutation by Tuning Electrostatic Interactions between Protein and Luciferin”, Chem. Phys. Letters, 469(1-3), 191-194, 2009 (DOI: 10.1016/j.cplett.2008.12.062)
29. J. Hasegawa, M. Higuchi, Y. Hijikata, and S. Kitagawa, “Charge-polarized coordination space for H_2 adsorption”, Chem. Mater., 21(9), 1829-1833, 2009 (DOI: 10.1021/cm802566z)
30. K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Color tuning mechanism in human red, green, and blue cone visual pigments: SAC-CI theoretical study”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 82(9), 1140-1148, 2009 (DOI: 10.1246/bcsj.82.1140)
31. A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “LiH potential energy curves for ground and excited states with the free complement local Schrödinger equation method”, Chem. Phys. Letters, 496, 347-350, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.07.041)
32. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger and Dirac equations for a hydrogen atom in the universe’s strongest magnetic fields with the free complement method”, Astrophys. J., 725, 528-533, 2010 (DOI: 10.1088/0004-637X/725/1/528)
33. Y. Honda, A. Kurihara, Y. Kenmochi, and M. Hada, “Excitation and Circular Dichroism Spectra of (+)-(*S*,*S*)-bis(2-Methylbutyl) chalcogenides”, Molecules, 15, 2357-2373, 2010 (DOI: 10.3390/molecules15042357)
34. G. Gopakumar, M. Abe, B. P. Das, M. Hada, and K. Hirao, “Relativistic calculations of ground and excited states of LiYb molecule for ultracold photo association spectroscopy studies“, J. Chem. Phys., 133, 124317-1-8, 2010 (DOI:10.1063/1.3475568)
35. R. R. Lucchese, R. Montuoro, K. Kotsis, M. Tashiro, M. Ehara, J. D. Bozek, A. Das, and E. D. Poliakoff, "The Effect of Vibrational Motion on the Dynamics of Shape Resonant Photoionization of BF_3 Leading to the E^2A_1' State of BF_3^+", Mol. Phys., 108, 1055-1067, 2010 (DOI: 10.1080/00268971003641866)
36. M. Ehara and K. Ueda, "Vibrational Spectra and Structure Relaxation in Inner-shell Electronic Spectra", J. Phys.: Conf. Series, 235, 012020-1-9, 2010 (DOI: 10.1088/1742-6596/235/1/012020)
37. R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto, and K. Ohno, "Valence Ionized States of Iron Pentacarbonyl and Ita5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the SAC-CI Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy", J. Chem. Phys., 132, 084302-1-12, 2010 (DOI:10.1063/1.3319778)
38. M. Tashiro, M. Ehara, H. Fukuzawa, K. Ueda, C. Buth, N. Kryzhevoi, and L. S. Cederbaum, "Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis", J. Chem. Phys., 132, 184302-1-11, 2010 (DOI:10.1063/1.3408251)
39. R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Symmetry-Adapted Cluster and Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in the Polarizable Continuum Model-Theory for Solvent Effect on Electronic Excitation of Molecules in Solution", J. Chem. Phys., 133, 024104-1-24, 2010 (DOI:10.1063/1.3456540)
40. M. Tashiro, M. Ehara, and K. Ueda, "Double Core-hole Electron Spectroscopy for Open-shell Molecules: Theoretical Perspective", Chem. Phys. Letters, 496, 217-222, 2010 (DOI:10.1016/j.cplett.2010.07.046)
41. R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Excited States and Electronic Spectra of Extended Tetraazaporphyrins", J. Chem. Phys., 133, 144316-1-16, 2010 (DOI:10.1063/1.3491026)
42. J. H. D. Eland, M. Tashiro, P. Linusson, M. Ehara, K. Ueda, and R. Feifel, "Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH_3 and CH_4 Molecules", Phys. Rev. Letters, 105, 213005-1-4, 2010 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.213005)
43. J. Hasegawa, A. Obata, and K. Matsuda, “Generalizing the bra state in the symmetry-adapted cluster singles and doubles method and the second-order perturbation correction”, Chem. Phys. Letters, 486(1-3), 84-88, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2009.12.080)
44. J. Hasegawa, T. Ise, K. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki, and Y. Shiro, “Excited States of Fluorescent Proteins, mKO and DsRed: Chromophore-protein Electrostatic

Interaction Behind the Color Variations", J. Phys. Chem. B, 114(8), 2971-2979, 2010 (DOI: 10.1021/jp9099573)
45. K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, "Theoretical Study of the Opsin Shift of Deprotonated Retinal Schiff Base in the M state of Bacteriorhodopsin", Phys. Chem. Chem. Phys., 12(40), 13107-13116, 2010 (DOI: 10.1039/C0CP00361A)
46. M. Kobayashi, T. Yoshikawa, and H. Nakai, "Divide-and-Conquer Self-Consistent Field Calculation for Open-Shell Systems: Implementation and Application", Chem. Phys. Letters, 500, 172, 2010 (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.10.005)
47. H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Relativistic free complement method for correctly solving the Dirac equation with the applications to hydrogen isoelectronic atoms", Theor. Chem. Acc., 129, 567-574, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0899-7)
48. T. Miyahara and H. Nakatsuji, "Absorption spectra of nucleic acid bases studied by the symmetry-adapted-cluster configuration-interaction (SAC-CI) method", Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 76, 537-552, 2011 (DOI: 10.1135/cccc2011023)
49. H. Nakatsuji, "Full configuration-interaction calculations with the simplest iterative complement method: Merit of the inverse Hamiltonian", Phys. Rev. A, 84, 062507-1-7, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062507)
50. T. Matsuoka, S. Someno, and M. Hada, "An Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method using Generalized Spin-Orbital Functions Including Spin-Orbit Interactions", J. Comp. Chem. Japan, 10 (1), 11-17, 2011 (DOI: 10.2477/jccj.H2219)
51. H. Tanimura, Y. Honda, K. Sugiura, and M. Hada "Nuclear Magnetic Shielding and Aromaticity of [18]Annulene and its Quasi-Möbius-Type Analogues", Bull. Chem. Soc. Japan, 84(8), 845-854, 2011 (DOI: 10.1246/bcsj.20100257)
52. M. Kajita, M. Abe, M. Hada, and Y. Moriwaki, "Estimated accuracies of pure XH^+ (X: even isotopes of group II atoms) vibrational transition frequencies: Toward the test of the variance in m_p/m_e", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 44(2), 025402-1-7, 2011 (DOI: 10.1088/ 0953 - 4075/44/2/025402)
53. W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Katsura, and M. Hada, "Relativistic Effect on ^{77}Se NMR Chemical Shifts of Various Selenium Species in the Framework of Zeroth-Order Regular Approximation", J. Phys. Chem. A, 115(31), 8721–8730, 2011 (DOI: 10.1021/jp202278f)
54. M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe, and M. Hada, "Elimination of the Stark shift from the vibrational transition frequency of optically trapped ^{174}Yb^{6}Li molecules", Phys. Rev. A, 84(2), 022507-1-6, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.022507)
55. G. Gopakumar, M. Abe, M. Kajita and M. Hada, "Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkali-earth-Li molecules", Physical Review A, 84(6), 062514-1-7, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.062514)
56. G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, and M. Kajita, "Magnetic-field effects in transitions of *X* Li molecules (*X*: even isotopes of group II atoms)", Phys. Rev. A, 84(4), 045401-1-4, 2011 (DOI:10.1103/PhysRevA.84.045401)
57. M. Abe, Y. Moriwaki, M. Hada, and M. Kajita, "Ab initio study on potential energy curves of electronic ground and excited states of $^{40}CaH^+$ molecule", Chem. Phys. Letters, 521, 31-35, 2011 (DOI:10.1016/j.cplett.2011.11.048)
58. R. Fukuda, M. Ehara, H, Nakatsuji, and R. Cammi, "Nonequilibrium solvation for vertical photoemission and photoabsorption processes using the symmetry-adapted cluster–configuration interaction method in the polarizable continuum model", J. Chem. Phys., 134, 104109-1-11, 2011 (DOI:10.1063/1.3562211)
59. M. Ehara, F. Oyagi, Y. Abe, R. Fukuda, and H. Nakatsuji, "Excited-state geometry and vibrational frequency studied by the analytical energy gradients of the SAC-CI method I, application to HAX type molecules", J. Chem. Phys., 135, 044316-1-14, 2011 (DOI: 10.1063/1.3617233)
60. P. Poolmee, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Photophysical properties and vibrational structure of ladder-type penta-p-phenylene and carbazole derivatives based on SAC-CI calculations", Theo. Chem. Acc., 130, 161-173, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0949-1)
61. M. Ehara, T. Horikawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, R. Feifel, and K. Ueda "Symmetry and vibrationally resolved absorption spectra near the N K edges of

N_2O: Experiment and theory", Phys. Rev. A, 83, 1129-1134, 2011 (DOI: 10.1103/PhysRevA.83. 062506)
62. R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Electronic excited states of macrocyclic compounds: direct SAC-CI study", Procedia Computer Science, 4, 1129-1134, 2011 (DOI: 10.1016/j.procs.2011.04.120)
63. M. Ehara, T. Horokawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, M. Noshino, H. Tanaka, and K. Ueda, "Theoretical spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N_2O", J. Phys.: Conf. Ser., 288, 012024-1-11, 2011 (DOI: 0.1088/1742-6596/288/1/012024)
64. M. Tashiro, K. Ueda, and M. Ehara, "Auger decay of molecular double core hole states", J. Chem. Phys., 135, 154307-1-14, 2011 (DOI: 10.1063/1.3651082)
65. O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, and K. Ueda, "Molecular double core hole electron spectroscopy of nucleobases", J. Phys. Chem. A, 115, 12070-12082, 2011 (DOI: 10.1021/jp205923m)
66. N. Berrah, K. Ueda, K. C. Prince, M. Ehara, et al., "Double core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-Ray femtosecond laser", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 108, 16912-16915, 2011 (DOI: 10.1073/pnas.1111380108)
67. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, and K. Ueda, "Theoretical spectroscopy on K^{-2}, $K^{-1}L^{-1}$, and L^{-2} double core hole states of SiX_4 (X=H, F, Cl, and CH_3) molecules", Chem. Phys., 384, 28-35, 2011 (DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.04.015)
68. Y. Makita, K. Furuyoshi, K. Ikeda, T. Fujita, S. Fujiwara, M. Ehara, and A. Ogawa, "Synthesis and Characterization of a CTV-capped Azaphosphatrane", Tetrahedron Lett., 52, 4129-4131, 2011 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.05.127)
69. J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyoya, and K. Matsuda, "Chemical-intuition based LMO transformation simplifies excited-state wave functions of peptides", Chem. Phys. Letters, 508(1-3), 171-176, 2011 (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.028)
70. Y. Kitagawa, K. Matsuda, and J. Hasegawa, "Theoretical Study of the Excited States of the Photosynthetic Reaction Center in Photosystem II: Electronic Structure, Interactions, and Their Origin", Biophys. Chem. 159(2-3), 227-236, 2011 (DOI: 10.1016/j.bpc.2011.06.011)
71. T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, "Bridge-Mediated Excitation Energy Transfer Pathways through Protein Media: a Slater Determinant-Based Electronic Coupling Calculation Combined with Localized Molecular Orbitals", J. Phys. Chem. A, 115(39), 10814-10822, 2011 (DOI: 10.1021/jp2068792)
72. J. Hasegawa and K. Matsuda, "Theoretical study of the excited states and the redox potentials of unusually distorted β-trifluoromethylporphycene", Theoret. Chem. Acc., 130(2-3), 175-185, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0950-8)
73. M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, "Reconsidering an Analytical Gradient Expression within a Divide-and-Conquer Self-Consistent Field Approach: Exact Formula and Its Approximate Treatment", J. Chem. Phys., 134, 034105-1-11, 2011 (DOI: 10.1063/1.3524337)
74. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai, "Linear-scaling divide-and-conquer second-order Møller–Plesset perturbation calculation for open-shell systems: implementation and application", Theor. Chem. Acc., 130, 411-417, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-1008-7)
75. T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, "Finite-field evaluation of static (hyper)polarizabilities based on the linear-scaling divide-and-conquer method", Theor. Chem. Acc., 130, 701-709, 2011 (DOI: 10.1007/s00214-011-0964-2)

76. C. Wang, P. Mei, Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Analytical evaluations of exponentially correlated unlinked one-center, three- and four-electron integrals", Phys. Rev. A, 85, 042512-1-14, 2012 (DOI: 10.1103/PhyRevA.85.042512)
77. H. Nakashima, T. Shida, and H. Nakatsuji, "Electronic excitation spectra of radical anions of cyanoethylenes and cyanobenzenes: SAC-CI study", J. Chem. Phys., 136, 214306-1-13, 2012 (DOI: 10.1063/1.4722335)
78. A. Ishikawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger Equation of Hydrogen Molecular Ion in the Magnetic Field with the Free Complement Method", Progress in Theoretical Physics and Chemistry (Proceedings of QSCP-XVI), B26, 255 2012 (DOI: 10.1007/978-94-007-5297-9_13)

79. T. Miyahara, H. Nakatsuji, and H. Sugiyama, “Helical Structure and Circular Dichroism Spectra of DNA: A Theoretical Study”, J. Phys. Chem. A. 117, 42-55, 2013 (DOI: 10.1021/jp3085556).
80. H. Nakashima, A. Ishikawa, Y. I. Kurokawa, and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and Dirac equations of atoms and molecules with massively parallel super-computer", Proceedings of the 2012 Companion on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis Companion (SC12), in press.
81. H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Efficient antisymmetrization algorithm for the partially correlated wave functions in the free complement – local Schrödinger equation method", J. Chem. Phys., submitted.
82. H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, "Solving the non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion with the free complement method II: Highly-accurate electronic, vibrational, and rotational excited states", Astrophys. J., submitted.
83. H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Solving the non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion with the free complement method III: Non-Born-Oppenheimer potential energy curve", Phys. Rev. A, submitted.
84. Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “General Coalescence Conditions for the Exact Wave Functions: Higher-Order Relations for Two-Particle Systems”, J. Chem. Phys., submitted.
85. T. Miyahara and H. Nakatsuji, “Conformational dependence of the circular dichroism spectra of α-hydroxyphenylacetic acid: A ChiraSac study”, J. Phys. Chem. A, submitted.
86. T. Miyahara and H. Nakatsuji, “Effect of conformation and substituents of the circular dichrosim spectra of uridine derivatives: A ChiraSac study”, J. Phys. Chem. A, submitted.
87. T. Miyahara and H. Nakatsuji, “Solvent effect in absorption spectra of cytosine using the symmetry-adapted-cluster configuration-interaction (SAC-CI) method with monomer localized canonical molecular orbitals (ml-CMO)”, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, submitted.
88. A. Ishikawa and H. Nakatsuji, “XPS of Oxygen Atoms on Ag(111) and Ag(110) Surfaces: Accurate Study with SAC/SAC-CI Combined with Dipped Adcluster Model”, J. Comp. Chem., submitted
89. A. Ishikawa and H. Nakatsuji, “Dipped Adcluster Model Study for Ethylene and Propylene Epoxidation Reactions on Ag(111) and Ag(110) Surfaces”, J. Phys. Chem. A., submitted.
90. A. Ishikawa and H. Nakatsuji, “Dipped Adcluster Model Study for Ethylene and Propylene Epoxidation Reactions on Cu(111) and Cu(110) Surfaces”, J. Phys. Chem. A., submitted.
91. A. Takahashi, D. Yamaki, K. Ikemuma, T. Kurahashi, T. Ogura, M. Hada, and H. Fujii, "Effect of the Axial Ligand on the Reactivity of the Oxoiron(IV) Porphyrin π-Cation Radical Complex: Higher Stabilization of the Product State Relative to the Reactant State", Inorg. Chem., 51(13), 7296-7305, 2012 (DOI: 10.1021/ic3006597)
92. M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe, and M. Hada, "Accuracy estimations of overtone vibrational transition frequencies of optically trapped $^{174}Yb^{6}Li$ molecules", Phys. Rev. A, 85(6), 062519-1-8, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevA.85.062519)
93. M. Kajita, and M. Abe, “Frequency uncertainty estimation for the $^{40}CaH^{+}$ vibrational transition frequencies observed by Raman excitation” J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 45185401 (5pp), 2012 (DOI:10.1088/0953-4075/45/18/185401)
94. M. Kajita, G. Gopakumar, M. Abe, and M. Hada, “Sensitivity of vibrational spectroscopy of optically trapped SrLi and CaLi molecules to variations in mp/me” J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 46 025001 (5pp), 2013 (DOI:10.1088/0953-4075/46/2/025001)
95. T. Fujii, F. Moynier, M. Abe, K. Nemoto, F. Albarède “Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology”. Geochim. Cosmochim. Acta, 110, 29-44, 2013 (DOI: 10.1016/j.gca.2013.02.007)
96. M. Ehara, P. Piecuch, J. J. Lutz, and J. R. Gour, "SAC-CI and EOM-CC studies of electronically excited states of copper tetrachloride and copper tetrabromide dianions", Chem. Phys., 399, 94-110, 2012 (DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.09.022)
97. S. Suramitr, S. Phalinyot, P. Wolschann, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Hannongbua, “Photophysical properties and photochemistry of EE-, ZE-, and ZZ- 1,4-dimethoxy-2,5-bis

[2-(thien-2-yl)ethyenyl] benzene in solution: theory and experiment", J. Phys. Chem. A, 116, 924-937, 2012 (DOI: 10.1021/jp206463k)
98. M. Tashiro, K. Ueda, and M. Ehara, "Double core-hole correlation satellite spectra of N_2 and CO molecules", Chem. Phys. Letters, 521, 45-51, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.062)
99. K. Bobuatong, S. Karanjit, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Sakurai, "Aerobic oxidation of methanol to formic acid on Au_{20}^-: a theoretical study on the reaction mechanism", Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 3103-3111, 2012 (DOI: 10.1039/c2cp23446g)
100. R. Fukuda and M. Ehara, "Excited states and electronic spectra of annulated dinuclear free-base phthalocyanines: a theoretical study on near-IR-absorbing dyes", J. Chem. Phys., 136, 114304-1-15, 2012 (DOI: 10.1063/1.3692964)
101. Y. Makita, K. Ikeda, K. Sugimoto, T. Fujita, T. Danno, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Fujiwara, and A. Ogawa, "Enhancement of Catalytic Reactivity of Zinc(II) Complex by a Cyclotriveratrylene-Capped Structure", J. Organometallic. Chem., 706-707, 26-29, 2012 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.01.006)
102. D. Shimada, R. Kusaka, Y. Inokuchi, M. Ehara, and T. Ebata, "Nonradiative Decay Dynamics of Methyl 4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump-Probe Spectroscopy", Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 8999-9005, 2012 (**DOI:** 10.1039/C2CP24056D)
103. S. K. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, and K. Tanaka, "Photo-isomerization and Proton-coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts", Inorg. Chem., 51, 5386-5392, 2012 (**DOI:** 10.1021/ic3003542)
104. M. Ehara and T. Sommerfeld, "CAP/SAC-CI Method for Calculating Resonance States of Metastable Anions", Chem. Phys. Letters, 537, 107-112, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.104)
105. S. K. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, and K. Tanaka, "A Comparative Study of C^N and N^C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD+/NADH Function", Inorg. Chem. 51, 8091-8102, 2012 (DOI: 10.1021/ic300449q)
106. R. Fukuda and M. Ehara, "Electronic Excitations of C_{60} Fullerene Calculated Using the Ab Initio Cluster Expansion Method", J. Chem. Phys. 137, 134304-1-7, 2012 (DOI: 10.1063/1.4757066)
107. R. Fukuda, R. Chidthong, R. Cammi, M. Ehara, "Optical Absorption and Fluorescence of PRODAN in Solution：Quantum Chemical Study Based on the SAC-CI method", Chem. Phys. Lett. 552, 53-57, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.09.062)
108. N.V. Kryzhevoi, M. Tashiro, M. Ehara, L.S. Cederbaum, "Interatomic Relaxation Effects in Double Core Ionization of Chain Molecules", J. Chem. Phys. 137, 154316-1-10, 2012 (DOI: 10.1063/1.4759078)
109. Y. Morisawa, S. Tachibana, M. Ehara, Y. Ozaki, "Elucidating Electronic Transitions from σ Orbitals of Liquid *n*- and Branched Alkanes by Far-ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations", J. Phys. Chem. A 116, 11957-11964, 2012 (DOI: 10.1021/jp307634m)
110. S. Namuangruk, R. Fukuda, M. Ehara, J. Meeprasert, T. Khanasa, S. Morada, T. Kaewin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, "D-D-π-A Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with a Potential of Direct Electron Injection and High Extinction Coefficient: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation", J. Phys. Chem. C 116, 25653-25663, 2012 (DOI: 10.1021/jp304489t)
111. M. Tashiro, M. Nakano, M. Ehara, F. Penent, L. Andric, J. Palaudoux, K. Ito, Y. Hikosaka, N. Kouchi, P. Lablanquie, "Auger Decay of Molecular Double-Core Hole and Its Satellite States - Comparison of Experiment and Calculation", J. Chem. Phys. 137, 224306-1-8, 2012 (DOI: 10.1063/1.4769777)
112. R. Fukuda and M. Ehara, "Mechanism for Solvatochromic Shifts of Free Base Porphyine Studied with Polarizable Continuum Models and Explicit Solute-Solvent Interactions", J. Chem. Theo. Comp. 9, 470-480, 2013 (DOI: 10.1021/ct300439r)
113. S. Karanjit, K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara, H. Sakurai, "Mechanism of Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_8^-: A DFT Study", Int. J. Quantum Chem. 113, 428-436, 2013 (DOI: 10.1002/qua.24056)

114. M. Promkatkaew, S. Suramitr, T. Karpkird, M. Ehara, S. Hannongbua, "Absorption and Emission Properties of Various Substituted Cinnamic Acids and Cinnamates, Based on TDDFT Investigation", Int. J. Quantum Chem. 113, 542-554, 2013 (DOI: 10.1002/qua.24169)
115. R. Fukuda and M. Ehara, “Theoretical study on the excited electronic states of coronene and its π-extended molecules using the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method”, Bull. Chem. Soc. Jpn. in press. (SELECTED PAPER) (DOI: 10.1246/bcsj.20120317)
116. D. Bousquet, R. Fukuda, P. Maitarad, D. Jacquemin, I. Ciofini, C. Adamo, M. Ehara, " Excited State Geometries of Heteroaromatic Compounds: A Comparative TD-DFT and SAC-CI Study", J. Chem. Theo. Comp. in press (DOI: 10.1021/ct400097b)
117. J. Hasegawa, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji, “Color tuning in human cone visual pigments: the role of the protein environment”, Progress in Theoretical Physics and Chemistry, 26, 489-502, 2012.
118. T. Kawatsu and J. Hasegawa, “Singlet Excitation Energy Transfer Mediated by Local Exciton Bridges”, J. Phys. Chem. C, 116, 13865-13876, 2012. (DOI: 10.1021/jp303878s)
119. T. Kawatsu and J. Hasegawa, “Sequentially Coupled Hole-Electron Transfer Pathways for Bridge-Mediated Triplet Excitation Energy Transfer”, J. Phys. Chem. C 116, 23252–23256 2012. (DOI: 10.1021/jp307482e)
120. J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu, “A Configuration Interaction Picture for a Molecular Environment Using Localized Molecular Orbitals: The Excited States of Retinal Proteins”, J. Chem. Theo. Comp. 8, 4452-4461, 2012. (DOI: 10.1021/ct300510b)
121. T. Kawatsu and J. Hasegawa, “Excitation Energy Transfer in GFP-X-CFP Model Peptides (X=amino acids): direct vs. through-bridge energy transfers”, Intern. J. Quantum Chem., 113, 563-568, 2013. (DOI: 10.1002/qua.24027)
122. M. Kobayashi, T. Touma, and H. Nakai, “Dynamic hyperpolarizability calculations of large systems: The linear-scaling divide-and-conquer approach”, J. Chem. Phys., 136, 084108, 2012 (DOI: 10.1063/1.3687341)
123. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai, “Divide-and-conquer-based symmetry adapted cluster method: Synergistic effect of subsystem fragmentation and configuration selection”, Intern. J. Quantum Chem., 113, 218–223, 2013 (DOI: 10.1002/qua.24093)
124. P. Saparpakorn, M. Kobayashi, S. Hannongbua, and H. Nakai, “Divide-and-conquer-based quantum chemical study for interaction between HIV-1 reverse transcriptase and MK-4965 inhibitor”, Intern. J. Quantum Chem., 113, 510–517, 2013 (DOI: 10.1002/qua.24164)
125. P. Saparpakorn, M. Kobayashi, and H. Nakai, “Divide-and-conquer electronic-structure study on the mechanism of the West Nile Virus NS3 protease inhibitor”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 67–74, 2013 (DOI: 10.1246/bcsj.20120165)
126. M. Kobayashi and H. Nakai, “An effective energy gradient expression for divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation theory”, J. Chem. Phys., 138, 044102, 2013 (DOI: 10.1063/1.4776228)

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

１．詳細情報（著者名、タイトル、掲載誌もしくは書籍（誌名、巻、号、発表年）などを発行日順に記載して下さい。）

1. M. Ehara, H. Nakatsuji, "Photochemistry of Organic Light-Emitting Diode", in *AIP (American Institute of Physics) Conference Proceedings* ***963****, COMPUTATION IN MODERN SCIENCE AND ENGINEERING: Proceedings of the International Conference on Computational Methods in Science and Engineering 2007 (ICCMSE 2007): VOLUME 2, PARTS A and B, 306-310* (2007)
2. M. Ehara, H. Nakatsuji, "Photochemistry of Biological Chemosensors, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes", in *AIP (American Institute of Physics) Conference Proceedings* ***995****, Proceedings of the Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics (WNMP 2007) 145-151* (2008)
3. 江原 正博、「高精度電子状態理論の開発と応用」化学と工業, 6 月号, pp. 576-578（日本化学会, 2008）
4. J. Hasegawa and H. Nakatsuji, “Exploring Photo-Biology and Bio-Spectroscopy with the

SAC-CI (Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction) Method", in *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acid: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*, Ed., by M. Shukla and J. Leszczynsk, pp. 93-123, (Springer, 2008)

5. 長谷川　淳也、中辻　博、「光合成・視覚・生物発光の初期過程：SAC-CI 法による研究」、固体物理, 43 (11), 147-155, 2008.
6. 長谷川　淳也、「紅色細菌光合成反応中心における励起状態と電子移動の量子化学」、光合成研究, 18 (2), 53-59, 2008
7. J. Hasegawa, K. Fujimoto, N. Nakatani, H. Nakatsuji, "Spectral Tuning Mechanism in Photofunctional Proteins: A SAC-CI Theoretical Study", in *Frontiers of Computational Science* 2008, Ed. by Y. Kaneda, M. Sasai, and K. Tachibana, 1-8, 2008
8. M. Ehara, H. Nakatsuji, "Development of SAC-CI general-*R* Method for Theoretical Fine Spectroscopy", in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, edited by P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus , pp. 79-112, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010)
9. 長谷川　淳也、「光機能性蛋白質におけるカラー・チューニングの量子化学」、Mol. Sci. 4, A0031, 2010 (DOI: 10.3175/molsci.4.A0031)
10. J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and H. Nakatsuji, *"Color tuning in photo-functional proteins",* Chem. Phys. Chem 12(17), 3106-3115, 2011
11. 江原　正博、福田　良一、「高精度電子状態理論による光機能分子の物性化学」、未来材料, 2 月号, pp.15-22（エヌ・ティー・エス, 2012）
12. A. Ishikawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Accurate solutions of the Schrödinger and Dirac equations of H_2^+, HD^+, and HT^+: With and without Born-Oppenheimer approximation and under magnetic field", Chem. Phys., 401, 62-72, 2012 (DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.09.013)
13. H. Nakatsuji, "Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations That Opens a Way to the Accurately Predictive Quantum Chemistry", Acc. Chem. Res., 45, 1480-1490, 2012 (DOI: 10.1021/ar200340j)
14. M. Ehara, B. Saha, P. Poolmee, M. Prmkatkaew, S. Hannongbua, Y. Lu, H. Nakatsuji, "Electronic Structure and Optical Properties of Conjugated Molecules: SAC-CI Study", in *AIP Conf. Proc. (ICCMSE 2009)* 1504, 279-290, 2012.
15. J. Hasegawa, T. Miyahara, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "SAC-CI Methodology Applied to Molecular Spectroscopy and Photo-Biology", in *AIP Conf. Proc*. Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC), 1456, 101-108, 2012 (DOI: 10.1063/1.4730648).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演　　（国内会議 50 件、国際会議 105 件）

国内会議

1. 中辻博（量子科学研究協会）、「超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築」マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション、（東洋大学、2007 年 11 月 8 日）
2. 江原正博（計算センター）、「高精度励起状態理論の開発と応用」、特定領域研究「実在系の分子理論」A01 班勉強会, 特別講義（九州大学、2007 年 11 月 23, 24 日）
3. 長谷川　淳也（京都大学）、「光合成細菌の反応中心における励起状態と電子移動：量子化学の視点から」、有機固体冬の学校、（箱根、2007 年 12 月 14, 15 日）
4. 江原正博（計算センター）、「理論精密分光：光機能分子から内殻電子過程まで」、集中講義「理論化学特論」（金沢大学、2008 年 1 月 29, 30 日）
5. 長谷川　淳也（京都大学）、「紅色光合成細菌の反応中心の励起状態と電子移動：電子理論による研究」、分子研研究会「分子の視点から見る光合成」、(分子科学研究所、2008 年 3 月 10, 11 日）
6. 中辻　博（量子化学研究協会）「革新的量子化学に向けて」 量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、（キャンパスプラザ京都、2008 年 5 月 31 日）

7. 中嶋　浩之（量子化学研究協会）「正確な予言学としての量子化学の確立にむけて―少数原子・分子系シュレーディンガー方程式の超精密解」 量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、（キャンパスプラザ京都、2008 年 5 月 31 日）
8. 長谷川　淳也（京都大学）、「ヒト網膜の光受容体におけるスペクトル・チューニング」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、（キャンパスプラザ京都、2008 年 5 月 31 日
9. 中辻　博（量子化学研究協会）「量子化学の超精密化と巨大化－予言学としての量子化学の確立をめざしてー」 日本化学会関東支部群馬地区講演会、（群馬大学、2008 年 6 月 24 日）
10. 中辻　博（量子化学研究協会）「革新的量子化学に向けて」近畿化学協会コンピューター化学部会発足20周年記念公開セミナー、（大阪科学技術センター、2008 年 10 月 14 日）
11. 中辻　博（量子化学研究協会）「超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築」「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」平成 20 年度 CREST 公開シンポジウム、（東洋大学　、2008 年 10 月 20 日）
12. 江原正博（計算センター）、「高精度電子状態理論の開発と応用－理論精密分光と光物性科学への展開－」、第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム（京都大学, 2008 年 12 月 2 日）
13. 長谷川　淳也（京都大学）、「光機能性蛋白質にみられるカラーチューニング機構に関する理論的研究」、理研シンポジウム「分子アンサンブル 2008」、（理化学研究所、2008 年 12 月 3-5 日）
14. 長谷川　淳也（京都大学）、「光生物学における分子理論の展開： 励起状態理論の開発を基盤として」、特定領域研究「実在系の分子理論」平成 20 年度成果報告会、（北海道大学、2008 年 12 月 16-18 日）
15. 宮原　友夫 （量子化学研究協会）「計算科学の巨大化：DNA や分子性結晶への応用」 スーパーコンピューターワークショップ 2009 「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、（自然科学研究機構 （岡崎）、 2009 年 1 月 19-21 日）
16. 江原正博（計算センター）、「次世代の理論分子分光を目指して」、シンポジウムー分子科学の未来に向けてー（東北大学、2009 年 3 月 7 日）
17. 長谷川　淳也（京都大学）、「光機能性蛋白質にみられるカラーチューニングの起源に関する物理と化学と生物学」、第 1 回生物物質科学フォーラム、（北陸先端大東京サテライトキャンパス、2009 年 3 月 17 日）
18. 中辻　博 （量子化学研究協会）、「革新的量子化学の建設」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」、(キャンパスプラザ京都、2009 年 5 月 1 日)
19. 福田良一（分子研）、「SAC-CI 化学の拡大：大環状化合物のスペクトルと励起状態の構造緩和」、シンポジウム「革新的量子化学の展開」（キャンパスプラザ京都、2009 年 5 月 1 日）
20. 江原正博（計算センター）、「精密理論による光物性化学と分子分光」集中講義「物質科学工学特別講義」、（九州大学、2009 年 10 月 24 日）
21. 長谷川　淳也（京都大学）、「光合成・色覚・蛍光蛋白質の光機能への量子化学アプローチ」、東北大学理学部化学教室「一般雑誌会」、（東北大学、2009 年 11 月 27 日）
22. 長谷川　淳也（京都大学）、「Toward Rational Molecular Design of Functional Proteins: Emission Color Tuning Mechanism of Fluorescent Proteins」、理研シンポジウム「分子アンサンブル」、（理化学研究所、2009 年 12 月 7-9 日）
23. 江原正博（計算センター）、「理論精密分光と光物性化学」、励起状態理論の基礎と応用（特別講義）、（広島大学、2009 年 12 月 14, 15 日）
24. 長谷川　淳也（京都大学）、「光生物学における分子理論の展開」、特定領域研究「実在系の分子理論」最終成果報告会、（東京大学、2010 年 3 月 5,6 日）
25. 中辻　博 （量子化学研究協会）、「創造的化学理論への挑戦」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」 （キャンパスプラザ京都、2010 年 5 月 1 日）
26. 中井浩巳（早稲田大学）、「実在系の電子状態理論：成果と課題」、科研費特定領域「実在系の分子理論」シンポジウム（岡崎コンファレンスセンター（岡崎）、2010 年 7 月 10 日）

27. 長谷川　淳也（京都大学）、「光生物学システムの励起状態と機能：高精度電子理論の開発を基盤とする理論的研究」、第 4 回分子科学討論会，（大阪大学，2010 年 9 月 14 日）
28. 長谷川　淳也（京都大学）、「光合成反応中心における励起電子移動の量子化学」、第 59 回高分子討論会，（北海道大学，2010 年 9 月 17 日）
29. 中井浩巳（早稲田大学）、「大規模電子相関計算手法に対する最近の発展」、日本物理学会秋季大会 2010（大阪府立大学　中百舌鳥キャンパス（大阪）、2010 年 9 月 23 日–26 日）
30. 長谷川　淳也（京都大学）、「Quantum Chemistry on the Photofunctional Proteins」、分子アンサンブル、（理化学研究所、2010 年 11 月 16 日）
31. 中井浩巳（早稲田大学）、「電子状態理論の理論開発とプログラム公開：分割統治(DC)法の GAMESS 実装を例に」、スーパーコンピューターワークショップ 2011（岡崎コンファレンスセンター（岡崎）、2011 年 1 月 24 日–25 日）
32. 中辻　博（量子化学研究協会）、「予言的量子化学の基礎とSAC-CI科学の展開」、スーパーコンピューターワークショップ 2011（岡崎コンファレンスセンター（岡崎）、2011 年 1 月 24 日–25 日）
33. 長谷川　淳也（京都大学）、「光機能性蛋白質の励起状態と機能」、計算物質科学イニシアティブ(CMSI)計算分子科学拠点　第 1 回研究会，（分子科学研究所，2011 年 2 月 4-5 日）
34. 宮原　友夫（量子化学研究協会）、「核酸の螺旋構造と吸収・円二色性スペクトル – SAC-CI 法による研究」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」（キャンパスプラザ京都、2011 年 4 月 30 日）
35. 中辻　博（量子化学研究協会）、「革新的量子化学の展開」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」（キャンパスプラザ京都、2011 年 4 月 30 日）
36. 中井浩巳（早稲田大学）、「理論化学の新展開」、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会＆10 周年記念シンポジウム（東京工業大学、2011 年 6 月 15 日–17 日）
37. 中辻　博（量子化学研究協会）、「シュレーディンガー方程式の解法の発見とそれによる予言学としての量子化学の建設」、多元研ミニシンポジウム「第一原理計算科学の最前線」（東北大学、2011 年 9 月 30 日）
38. 長谷川　淳也（京都大学）、「光機能性蛋白質のカラーチューニング」、大阪大学蛋白質研究所セミナー“タンパク質科学の未来を語る　―実験・理論研究者の対話－”，（大阪大学，2011 年 11 月 21,22 日）
39. 中辻　博（量子化学研究協会）、「DNA と視覚の SAC-CI 研究」「静電力理論―電子雲の動きと核の動き」、多元研ミニシンポジウム「物理化学的手法を活用した生命化学研究の新展開」（東北大学(仙台)、2012 年 1 月 24 日）
40. 長谷川　淳也（京都大学）、「光機能性蛋白質における励起状態と分子間相互作用」、計算科学研究センター・ワークショップ「バイオサイエンスに対する計算分子科学からのアプローチ」、（分子科学研究所、2012 年 1 月 24, 25 日）
41. 江原正博（計算センター）、「理論精密分光と光物性化学の展開」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発　公開シンポジウム、（ニチイ学館（神戸）、2012 年 3 月 5-6 日）
42. 長谷川　淳也（京都大学）、「光生物学システムの励起状態と機能への理論的アプローチ」、日本化学会第 92 春季年会（第2次先端ウオッチング）、（慶應義塾大学、2012 年 3 月 25-28 日）
43. 中辻　博（量子化学研究協会）、「革新的量子化学の展開－量子的自然の知と美－」、量子化学研究協会シンポジウム「革新的量子化学の展開」（キャンパスプラザ京都、2012 年 4 月 28 日）
44. 中辻　博（量子化学研究協会）、「General method of solving the Schrödinger and Dirac equations.」、分子を用いた電子の双極子モーメント測定に関する研究会（eEDM 研究会）（東京大学駒場キャンパス、2012 年 5 月 19-20 日）
45. 江原正博（計算センター）、「理論・計算科学による元素戦略」、第6回分子科学シンポジウム、（早稲田大学、2012 年 6 月 9 日）
46. 長谷川淳也（京都大学）、「Excited states and molecular interactions in photo-functional

proteins」、シンポジウム”Photochemistry of Supra Functional Molecular Systems”, 光化学討論会, （東京工業大学、平成 24 年 9 月 12-14 日）

47. 江原正博（計算センター）、「Au および Au/Pd クラスターによる多彩な触媒反応の反応経路」、シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2012」、（東京大学、2012 年 9 月 22-23 日）
48. 長谷川淳也（北海道大学）、「光機能性生体分子の励起状態に関する量子化学」、第 2 回量子化学ウインタースクール～基礎理論と生体系の理論～TCCI ウインターカレッジ：量子化学, （分子科学研究所, 2012 年 12 月 17－18）
49. 長谷川淳也（北海道大学）、「視物質・蛍光蛋白質におけるカラーチューニング：分子間相互作用の理論解析」、（岡山大学, 2013 年 3 月 15 日）
50. 江原正博（計算センター）、「理論計算によるルミネッセンスの化学」、日本化学会第 93 春季年会「64-ルミネッセンス化学アンサンブル：多彩な発光機能の基礎と実用展開」、特別企画講演（立命館大学、2013 年 3 月 22-25 日）

国際会議

1. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solution of the Schrödinger Equation”, Invited lecture at the Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics, Michigan, USA, Oct. 19-22, 2007.
2. M. Ehara (RCCS), "Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes", Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics, (Michigan, USA, Oct. 19-22, 2007)
3. J. Hasegawa (Kyoto University), “Quantum Chemical Approach to Photobiology: Excited States of Photosynthetic Reaction Centers, Fluorescent Proteins, and Human Visual Cone Pigments”, Photosynthesis and Enzyme Reactions, (Osaka City University, Osaka, Nov. 29, 2007)
4. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger Equation”, Invited lecture at The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, (Kyoto University, Japan, Dec. 7-9, 2007)
5. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy of Photo-functional Materials, Photo-Biological Materials, and Inner-shell Electronic Processes", The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, (Kyoto, Japan, Dec. 7-9, 2007)
6. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “Color-tuning mechanism of human visual cone pigments”, The 2-nd Japan-Czeck-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, (Kyoto, Dec. 7-9, 2007)
7. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Force Concept and Solving the Schrödinger Equation”, Series of Invited Lectures, (Peking University, Beijing, China Mar. 10-17, 2008)
8. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Is it possible to solve the Schrödinger equation of general atoms and molecules with simple mathematics? -Towards accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation-”, Invited Lecture at Institute of Chemistry, (Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Mar. 13, 2008)
9. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “General Method for solving the Schrödinger Equation”, Invited Lecture, (Nanjing University, Nanjing, China, Mar. 19, 2008)
10. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “SAC-CI study on the primary events in photobiological processes”, 第 88 回日本化学会春季年会アジア国際シンポジウム、(Rikkyo University, Tokyo, Mar. 28, 2008)
11. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Is it possible to solve the Schrödinger equation of general atoms and molecules with simple mathematics? - Towards accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation -”, Ede Kapuy Memorial Lecture (Eötvös University, Budapest, Hungary, Jun. 5, 2008)
12. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “General method of solving the Schrödinger equation & Color tuning mechanism in human vision cone pigments: SAC-CI

study", NATO ARW 2008 (Kiev, Ukraine, Jun. 8-12, 2008)

13. M. Ehara (RCCS), "Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study", The International Workshop on Photoionization (IWP) 2008, (Uppsala, Sweden, Jun. 15-19, 2008)
14. R. Fukuda, T. Miyahara, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Theoretical spectroscopy of porphyrins, porphyrazines, and phthalocyanines by the SAC-CI method", Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, (Moscow, Russia, Jul. 6-11, 2008)
15. M. Ehara (RCCS), "Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes", The 13th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), (Lansing, Michigan, USA, Jul. 6-12, 2008)
16. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Some Recent Progress in the General Method of Solving the Schrödinger Equation and in the SAC/SAC-CI Methodology", QSCP-XIII, (Lancing, Michigan, USA, Jul. 6-12, 2008)
17. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger Equation", American Conference on Theoretical Chemistry (ACTC) 08, (Evanston, USA, Jul. 19-24, 2008)
18. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving Schrödinger Equation and Dirac-Coulomb Equation", International Symposium on Theoretical Chemical Physics (ISTCP)-VI, (Univ. British Columbia, Vancouver, Canada, Jul. 19-24, 2008)
19. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger Equation", Chemistry Department Lecture, Univ. British Columbia, (Vancouver, Canada, Jul. 25, 2008)
20. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger Equation of General Atoms and Molecules: Towards Confidently Predictive Quantum Chemistry" The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
21. J. Hasegawa (Kyoto University), "Spectral Tuning Mechanism in Photofunctional Proteins: A SAC-CI Theoretical Study", International Symposium on Frontiers of Computatinal Science 2008, (Nagoya University, Nov. 27-29. 2008)
22. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Is it possible to solve the Schrödinger equation of general atoms and molecules with simple mathematics? - Towards accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation -", Chemistry Departmental Seminar (Tamkang University, Tamsui, Taipei China, Dec. 10, 2008)
23. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Is it possible to solve the Schrödinger equation of general atoms and molecules with simple mathematics? - Towards accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation -", Chemistry Departmental Seminar (National Chiao Tung University , Shinjyu, Taipei China, Dec. 12, 2008)
24. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "New trend in quantum chemistry", The International Conference on Simulation and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems (University of Tokyo, Tokyo, Japan, Mar. 4-6, 2009)
25. M. Ehara (RCCS), "Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes", The 13th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, (ANSCSE13), (Bangkok, Thailand, Mar. 25-27, 2009)
26. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Toward accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2009, (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
27. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), "Excited states of photofunctional molecules in protein environments", CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems, (Kyoto University, Jul. 19-21, 2009)
28. M. Ehara (RCCS), " Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study", XXVI ICPEAC International Conference, (Kalamazoo, Michigan, USA, Jul. 22-28, 2009)
29. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), "Excited states of photofunctional molecules in protein: Electronic structure and interaction", 45th Symposium on Theoretical Chemistry, Excited States: From

Photophysics to Photobiology, (Neuss am Rhein, Germany, Sep. 8-12, 2009)

30. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Recent development of the method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules”, The 3rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, (Bratislava, Slovakia, Sep. 9-12, 2009)
31. M. Ehara (RCCS), "Core-level Theoretical Fine Spectroscopy", The 3rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, (Bratislava, Slovakia, Sep. 9-12, 2009)
32. T. Miyahara (Quantum Chemistry Research Institute), “Photo-electronic processes of giant molecular systems: photo-induced phase transition of TTF-TCNE crystal and circular dichroism spectroscopy of DNA components”, The 3rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, (Bratislava, Slovakia, Sep. 9-12, 2009)
33. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Recent development in the general method of solving the Schrödinger equation”, The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Madrid, Spain, Sep. 13-19, 2009)
34. M. Ehara (RCCS), "High-precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes", The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Madrid, Spain, Sep. 13-19, 2009)
35. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "Recent development in accurately solving the Schrödinger equation of general atoms and molecules", 13th Asian Chemical Congress (ACC) 2009, (Shanghai, China, Sep. 14-16, 2009)
36. Y. Honda (Tokyo Metropolitan University), “Theoretical Studies on Natural and Magnetic Circular Dichroism Spectra by the SAC/SAC-CI Method”, 7th Japan-China Crossover Science Symposium, (Fuzhou, China, Sep. 22-26, 2009)
37. N. Miyake, D. Yamaki, M. Hada (Tokyo Metropolitan University), “Magnetic Shielding in Carbon Nanotube”, 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2009), (Rhodes, Greece, Sep .29-Oct. 4, 2009)
38. K. Sugiura, K. Yamashita, M. S. Asano, M. Hada (Tokyo Metropolitan University), “Synthesis and Theoretical Studies on π-Conjugated Cyclic Porphyrins Oligomers”, 7th International 17 Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2009), (Rhodes, Greece, Sep .29-Oct. 4, 2009)
39. M. Ehara (RCCS), "Optical Properties and Electronic Structure of Conjugated Molecules: SAC-CI Study", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, (Rhodes, Greece, Sep. 29-Oct. 4, 2009)
40. M. Ehara (RCCS), "Core-excitation Induced Isomerization: Theoretical Consideration", Mini-symposium on Ultrafast Electron Dynamics, (Sendai, Japan, Oct. 15, 2009).
41. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) “Recent Scientific Activities of QCRI”, The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC-4), (Port Dickson, Malaysia, Dec. 21-23, 2009)
42. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-electron Chemistry and Dynamics", The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC-4), (Port Dickson, Malaysia, Dec. 21-23, 2009)
43. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) “Recent progress in accurately solving the Schrödinger equation of general atoms and molecules”, Of Molecules and Materials (A Survey of Recent Concepts), (Kolkata, India, Dec. 28-29, 2009)
44. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Solving the Schrödinger and Dirac equations”, Recent Advances in Many-Electron Theories, (Kolkata, India, Jan. 5-7, 2010)
45. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy for Single and Double Core-Hole Ionization", Recent Advances in Many-Electron Theories, (Shankarpur, India, Jan. 5-7, 2010)
46. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry", International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", (Kyoto, Japan, Jan. 7-9, 2010)
47. M. Ehara (RCCS), "Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method", Pure and Applied Chemistry International Conference 2010, (Ubon Ratchathani, Thailand, Jan. 21-23, 2010)
48. J. Hasegawa (Kyoto University), “Quantum Chemistry in the Primary Event of Photobiological

Processes", Pure and Applied Chemistry International Conference 2010, (Ubonratchathani, Thailand, Jan. 21-23, 2010)

49. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-coulomb equations" 50th Sanibel Symposium (Georgia, USA, Feb. 24- Mar. 2, 2010)
50. H. Nakashima (Quantum Chemistry Research Institute), "Recent progress in accurately solving the Schrödinger equation of general atoms and molecules", 日本化学会第 90 春季年会, Asian International Symposium, (Kinki University, Osaka, Mar. 26-29, 2010)

51. J. Hasegawa, "Spectral tuning mechanism in photofunctional proteins: A SAC-CI theoretical study", BIT's 2nd Annual World Congress of Biosoft-2010, (Dalian, China, Jun. 23-25, 2010)
52. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Toward Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger and Dirac-Coulomb Equations", 17th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry (CSTC2010), (Edmonton, Canada, Jul. 25-30, 2010)
53. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations", ACS 240th National Meeting, (Boston, USA, Aug. 22-26, 2010)
54. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Recent Development in the Method of Solving the Schrödinger Equation", XVth Quantum Systems in Chemistry and Physic (QSCP-XV), (Cambridge, England, Aug. 31- Sep. 5, 2010)
55. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy of Core-Electron Processes and Solvent Effect in Excited States", The 15th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XV), (Cambridge, England, Aug. 31-Sep. 5, 2010)
56. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations", Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics (The 9th REHE), (Beijing, China, Sep. 25-29, 2010)
57. M. Ehara (RCCS), "Photophisical Chemistry based on the SAC-CI Method", The 1st Chlalongkorn - Institute for Molecular Science Joint Symposium, (Bangkok, Thailand, Oct. 20-21, 2010)
58. H. Nakai (Waseda University), "Linear-Scaling Divide-and-Conquer Electronic Structure Theory", Workshop on Simulation and Modeling of Emerging Electronics, (The University of Hong Kong, Hong Kong, China, Dec. 6–9, 2010)
59. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Quantum theories for chemical science", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Symposium #10 Computational Quantum Chemistry: Theory and Interactions with Experiment in honor of Hiroshi Nakatsuji, Kimihiko Hirao and Shigeru Nagase (Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15–20, 2010)
60. M. Ehara (RCCS), "Photochemistry of Functional Molecules Studied by the SAC-CI Method", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15–20, 2010)
61. H. Nakai (Waseda University), "Recent development of divide-and-conquer electronic structure calculation: Application to open-shell system", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15–20, 2010)
62. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Fine Spectroscopy and Photo-Physical Chemistry Studied by the SAC-CI Method", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15–20, 2010)
63. H. Nakai (Waseda University), "Meso-scale Quantum Chemistry", The 5th Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom', (Waseda University, Tokyo, Japan, Jan. 13–14, 2011)
64. H. Nakai (Waseda University), "Development of linear-scaling electronic-structure calculation based on divide-and-conquer approach", ACS Spring 2011 National Meeting & Exposition, (Anaheim Convention Center & area hotels, California, USA, Mar. 27–31, 2011)

65. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Structure of the Exact Wave Function: Locality of the Scaling Operator", (Prague, Czech, May 18-20, 2011)
66. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy on Photo-functional Molecules with SAC-CI",

The 4th Japan-Czech- Slovak Symposium, (Prague, Czech, May 18-20, 2011)

67. J. Hasegawa (Kyoto University), “Excited states of photo-functional proteins: SAC-CI study”, The 4th Japan-Czech-Slovakia Symposium on Theoretical Chemistry, (Prague, Czech, May 18-20, 2011)
68. R. Fukuda (IMS), "Development and Applications of Direct SAC-CI Method", The 4th Japan-Czech-Slovakia Symposium on Theoretical Chemistry, (Liblice, Czech, May 18-20, 2011)
69. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “Color-tuning in Photo-functional Proteins: Electronic Structure and Interactions”, The 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, (Guelph, Canada, May 28-Jun. 2, 2011)
70. R. Fukuda (IMS), "Electronic excited states of macrocyclic compounds: direct SAC-CI", The International Conference on Computational Science (ICCS) 2011, workshop "Large Scale Computational Molecular Science", (Singapore, Singapore, Jun. 1-3, 2011)
71. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “Quantum chemistry of the excited states of photo-functional proteins: physical, chemical, and biological origins of the color-tuning”, BioInformatics in Torun - BIT11, (N. Copernicus University, Torun, Poland, Jun. 2-4, 2011)
72. H. Nakai, M. Kobayashi (Waseda Univ.), “Linear-scaling electronic structure calculation program based on divide-and-conquer method”, International Conference on computational Science (ICCS2011), (Nanyang Technological University, Singapore, Jun. 1–3, 2011)
73. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Helical Structure and Circular Dichroism spectra of DNA: SAC-CI study", World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), (Santiago, Spain, Jul. 17-24, 2011)
74. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “Excited states of photo-functional proteins”, Fukui International Symposium for Theoretical Chemistry, (Kyoto, Aug. 31-Sep.1, 2011)
75. J. Hasegawa (Kyoto Univ.), “Theoretical study on the excited states and molecular interactions of photo-functional proteins”, The 14-th Asian Chemical Congress, (Bangkok, Thailand, Sep. 2-4, 2011)
76. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Quantum Chemistry in Schrödinger Accuracy", The 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
77. R. Fukuda (IMS), "Electronic excited states of large conjugated molecules", The 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
78. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations: Applications to a few-electron atoms and molecules", The 14th Asian Chemical Congress (14th ACC), (Bangkok, Thailand, Sep. 5-7, 2011)
79. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Giant SAC-CI method: Aperiodic system", XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Kanazawa, Japan, Sep. 11-17, 2011)
80. J. Hasegawa (Kyoto University), “Excited states of photo-functional proteins: SAC-CI study”, XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Kanazawa, Japan, Sep. 11-17, 2011)
81. M. Ehara (RCCS), "The SAC-CI Method: Theory and Applications", The 8th Thai Summer School of Computational Chemistry, (Chiang Mai, Thailand, Sep. 24-27, 2011)
82. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "SAC-CI method from small to giant molecular systems - Helical structure and circular dichroism of DNA -", 29th Conference on Current Trends in Computational Chemistry (CCTCC), (Jackson, USA, Oct. 26-31, 2011)
83. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry Based on Electronic Structure Theory", ENSCP-IMS joint symposium, (Paris, France, Nov. 7-8, 2011)
84. M. Ehara (RCCS), "Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry by SAC-CI ", Recent Advances in Many-electron Theory II - 2011, (India , Dec. 1-4, 2011)
85. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Quantum chemistry in Schrödinger and Dirac accuracy: Atoms and molecules in strong magnetic field", Asian-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APCTCC), (Rotorua, New Zealand, Dec. 7-15, 2011)

86. M. Ehara (RCCS), "Recent Progress and Applications of SAC-CI", The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, (Rotorua, New Zealand, Dec. 9-13, 2011)
87. H. Nakai (Waseda University), (Medalist Speaker), The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC5), (Novotel / Convention Center, Rotorua, New Zealand, Dec. 9–13, 2011)
88. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "SAC-CI theory for excited, ionized and electron-attached states: Mechanism of Human Vision: SAC-CI study", Gaussian Workshop 2012, (Tokyo, Japan, Feb. 22-23, 2012)
89. M. Ehara (RCCS), "Recent Developments and Applications of SAC-CI", The 1st International Workshop on "Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles", (Nagoya, Japan, Mar. 10-11, 2012)

90. J. Hasegawa (Kyoto University), "Color-tuning in Photo-functional Proteins: Electronic Structure and Interactions", The 17-th Internationalo Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, (Guelph, Canada, May 28-Jun 2, 2012).
91. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), " Topics on solving the Schrődinger equation", Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques (LUEST) Conference, (Telluride, USA, June. 18-22, 2012)
92. J. Hasegawa (Kyoto University), "Configuration Interaction in Quantum Chemistry", MAterial Simulation in Petaflops era (MASP2012), (Institute for Solid State Physics, Univ. Tokyo, June 25, 2012).
93. M. Ehara (RCCS), "Recent Developments and Applications of SAC-CI", ENSCP Invited Lecture (Paris, France, Jul. 17, 2012).
94. H. Nakai (Waseda University), "Linear-scaling divide-and-conquer calculations for nonlocal excited states of large systems", XVIIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVII), (Åbo Akademi University, Turku, Finland, Aug. 19–25, 2012)
95. M. Ehara (RCCS), "Recent Developments of SAC-CI and Its Applications to Molecular Spectroscopy", The 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), (Romania, Aug. 26-31, 2012).
96. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "SAC-CI Methodology Applied to Molecular Spectroscopy and Photo-Biology", Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2012), (Pavia, Itary, Sep. 2-7, 2012).
97. *H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac equations", Molecular Electronic Structure (MEST), (Troy, Turkey, Sep. 9-13, 2012)
98. H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation of general molecule with the from atom to molecule method", The 17th Malaysian Chemical Congress (17th MCC), (Kuala Lumpur, Malaysia, Oct. 15-17, 2012).
99. T. Miyahara (Quantum Chemistry Research Institute), "Conformational dependence of circular dichroism spectra with ChiraSac study", Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, (Sem Reap, Cambodia, Oct. 19-21, 2012)
100. J. Hasegawa (Hokkaido University), "Theoretical Study on the Color Tuning Mechanism of Photo-functional Proteins: Excited States and Molecular interactions", 2012 HU-NU-SNU-NIMS/MANA Joint Symposium "Challenges in Advanced Chemistry of Asia", (Hokkaido University, Dec. 6-7, 2012).
101. M. Ehara (RCCS), "Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules and Nanocluster Catalysis", The 3rd ENSCP-IMS joint symposium (Okazaki, Japan, Feb. 12-13, 2013).
102. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute),"Solving three big quantum principles governing complex chemistry", Plenary talk at CRC International Symposium in Strasbourg, Chemical Theory for Complex Systems, (Strasbourg, France, Mar. 7-8, 2013).
103. H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute),"Quantum theories governing over complex chemistry", Plenary talk at Theoretical and Computational Chemistry Workshop, Fudan University, (Shanghai, China, Mar. 23-24, 2013).

104. Ryoichi Fukuda (IMS), "Electronic exited states of large conjugated molecules studied by the direct SAC-CI method", 93th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Asian International Symposium - Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - (Shiga, Japan, March 24, 2013).
105. H. Nakai (Waseda University), "Expansion and deepening of quantum chemical methods toward real science", 17th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE17), (Khon Kaen University, Thailand, Mar. 27-29, 2013) (Keynote).

② 口頭発表　　（国内会議 50 件、国際会議 15 件）

国内会議

1. 中辻博、中嶋浩之（量子化学研究協会）「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計 II」第 11 回理論化学討論会、（慶應大学（神奈川）、2008 年 5 月 22 日）
2. 中嶋浩之、中辻博（量子化学研究協会）「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計 I」第 11 回理論化学討論会、（慶應大学（神奈川）2008 年 5 月 22 日）
3. 石川敦之[1,2]、中嶋浩之[2]、中辻博[2]（[1]京都大学、[2]量子化学研究協会）「Free-ICI 法による磁場下でのシュレーディンガー方程式の解析解：水素分子イオンへの適用」第 11 回理論化学討論会、（慶應大学（神奈川）2008 年 5 月 22 日）
4. 剣持祐介[1]、本田康[1]、波田雅彦[1]、渡辺一寿[2]、金子房恵[2]、田中真人[2]、中川和道[3]（[1]首都大院理工、[2]産総研、[3]神戸大院人間発達環境）「L-アラニンの真空紫外円二色性スペクトルに関する理論的研究」第 11 回理論化学討論会、（慶應大学（神奈川）2008 年 5 月 22 日）
5. 宮原友夫[1]、杉山弘[2]、中辻博[1]（[1]量子化学研究協会、[2]京大院理）「SAC-CI 法による核酸の円二色性スペクトル」第 11 回理論化学討論会、（慶應大学（神奈川）2008 年 5 月 24 日）
6. 福田良一、中辻博（量子化学研究協会）「ポルフィリン・アザポルフィリン化合物の吸収・発光スペクトル：SAC-CI study」第 2 回分子科学討論会（福岡国際会議場（福岡）2008 年 9 月 24 日）
7. 中嶋浩之、中辻博（量子化学研究協会）「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計. III」第 2 回分子科学討論会（福岡国際会議場（福岡）2008 年 9 月 26 日）
8. 長谷川淳也（京都大学）「光機能性蛋白質にみられるカラーチューニング機構に関する理論的研究」理研シンポジウム「分子アンサンブル 2008」、（理化学研究所 2008 年 12 月 3-5 日）
9. 長谷川淳也（京都大学）「光生物学における分子理論の展開： 励起状態理論の開発を基盤として」特定領域研究「実在系の分子理論」平成 20 年度成果報告会、（北海道大学、2008 年 12 月 16-18 日）
10. 中嶋 浩之、中辻 博（量子化学研究協会）、「Free Complement 法による宇宙超強磁場下の原子の非相対・相対論的超精密解」、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
11. Tao Fang、中辻 博（量子化学研究協会）、「Iterative Complement (IC) method for solving the Schrödinger equation: Helium atom」、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
12. 中辻 博[1]、中嶋 浩之[1]、石川 敦之[1,2]（[1]量子化学研究協会、[2]京都大学）、「Free Complement 法による多電子系のシュレーディンガー方程式の解法」、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
13. 黒川 悠索[1,2]、中嶋 浩之[1]、中辻 博[1]（[1]量子化学研究協会、[2]京都大学）、「一般化カスプ条件の導出：正確な波動関数が満たすべき条件」、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
14. 福田 良一、中辻 博（量子化学研究協会）、「ポルフィリン化合物の光吸収スペクトルと励起状態の構造緩和」、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
15. 長谷川淳也、小畑暁広、松田建児（京大）、「単参照クラスター展開法を起点とする擬縮退電子系の計算手法、第 12 回理論化学討論会、第 12 回理論化学討論会（東京大学、2009 年 5 月 28 日）
16. 中嶋 浩之、中辻 博（量子化学研究協会）、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の

解法 I. 反対称化の高速アルゴリズム」、第 3 回分子科学討論会（名古屋大学、2009 年 9 月 21 日）

17. 石川 敦之[1,2]、中嶋 浩之[1]、中辻 博[1]（[1]量子化学研究協会、[2]京都大学）、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 II. 一般的な complement 関数の作製法」、第 3 回分子科学討論会（名古屋大学、2009 年 9 月 21 日）
18. 中辻 博[1]、石川 敦之[1,2]、中嶋 浩之[1]（[1]量子化学研究協会、[2]京都大学）、「原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 III. 新しいサンプリング法と計算結果」、第 3 回分子科学討論会（名古屋大学、2009 年 9 月 21 日）

19. 吉川武司、小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「非制限軌道を用いた分割統治(DC)開殻系計算」、日本コンピュータ化学会 2010 年春季年会（東京工業大学（東京）、2010 年 5 月 20 日–21 日）
20. 中嶋 浩之、中辻 博（量子化学研究協会）、「簡単な原子・分子のシュレーディンガー方程式の精密解の計算」、第 13 回理論化学討論会 (北海道大学(札幌)、2010 年 5 月 23-25 日)
21. 福田良一[1]、江原正博[2]、中辻博[3]、Roberto Cammi[4]（[1]分子研、[2]計算センター、[3]量子化学研究協会、[4]パルマ大学）、「SAC/SAC-CI in PCM — 溶液中分子の電子励起の理論」、第 13 回理論化学討論会、（北海道大学（札幌）、2010 年 5 月 23-25 日）
22. 小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治(DC)法における諸問題とその解決に向けた取り組み」、第 13 回理論化学討論会（北海道大学（札幌）、2010 年 5 月 23 日–25 日）
23. 江原正博（計算センター）「精密理論による光物性化学の新展開」シンポジウム「電子状態理論の新機軸」、（分子研（岡崎）、2010 年 8 月 9-10 日）
24. 福田良一[1]、江原正博[2]、中辻博[3]、Roberto Cammi[4]（[1]分子研、[2]計算センター、[3]量子化学研究協会、[4]パルマ大学）「SAC/SAC-CI in PCM — 溶液中分子の電子励起の理論」、第 4 回分子科学討論会、（大阪大学（豊中）、2010 年 9 月 14-17 日）
25. 宮原 友夫、中辻 博（量子化学研究協会）、「Giant SAC/SAC-CI 法の非周期系への応用」、第4回分子科学討論会（大阪大学（豊中）、2010 年 9 月 14-1721 日）
26. 小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治(DC)法に対する解析的エネルギー勾配の最近の展開」、日本化学会第 91 春季年会（神奈川大学（横浜）、2011 年 3 月 26 日–29 日）
27. 中辻 博（量子化学研究協会）、「Exact wave function の構造論：scaling operator の局所性」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12-14 日）
28. 宮原 友夫、中辻 博（量子化学研究協会）、杉山弘（京大院理）、「SAC-CI 法による DNA の螺旋構造と円二色性スペクトルとの関係」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12-14 日）
29. 中嶋 浩之、中辻 博（量子化学研究協会）、「Free complement 法によるディラック-クーロン方程式の解法に対する考察と最近の進展」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12-14 日）
30. 本田 康、志田 忠正、中辻 博（量子化学研究協会）、「SAC-CI 法によるカチオン/アニオンラジカルの励起状態に関する理論的研究」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12-14 日）
31. 福田良一[1]、江原正博[2]、中辻博[3]、Roberto Cammi[4]（[1]分子研、[2]計算センター、[3]量子化学研究協会、[4]パルマ大学）、「垂直光吸収と発光過程に対する SAC-CI 法と PCM による非平衡溶媒和モデル」、第 14 回理論化学討論会、（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12-14 日）
32. 小林正人、當眞嗣貴、中井浩巳（早稲田大学）、「大規模系の非線形光学応答計算: 分割統治(DC)法によるアプローチ」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学（岡山）、2011 年 5 月 12 日–14 日）
33. 中嶋 浩之、志田 忠正、中辻 博（量子化学研究協会）、「SAC-CI 法によるシアノ化合物: アニオンラジカルの励起状態」、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会＆10 周年記念シンポジウム（東京工業大学（東京）、2011 年 6 月 15 日–17 日）

34. 小林正人、當眞嗣貴、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治(DC)量子化学計算プログラムの進捗: 非線形光学応答計算を中心に」、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会＆10 周年記念シンポジウム（東京工業大学（東京）、2011 年 6 月 15 日–17 日）
35. 長谷川　淳也、河津　励、松田　建児、（京都大学）「参照軌道を用いた分子軌道の局在化法：励起状態への応用」、第 5 回分子科学討論会（札幌コンベンションセンター（札幌）、2011 年 9 月 20 日–23 日）
36. P. Saparpakorn、M. Kobayashi、H. Nakai (Waseda University)、「Study on the mechanism of the West Nile Virus NS3 protease inhibitor using the Divide and Conquer method」、第 5 回分子科学討論会（札幌コンベンションセンター（札幌）、2011 年 9 月 20 日–23 日）
37. 小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「DC-MP2 法を用いた線形スケーリング電子相関計算の展開」、第 5 回分子科学討論会（札幌コンベンションセンター（札幌）、2011 年 9 月 20 日–23 日）
38. 石川敦之、黒川悠索、中辻博（量子化学研究協会）「シュレーディンガー方程式の FC 法（自由完員関数法）による解法 I. 収束性の高い方法の検討」、第 15 回理論化学討論会 （仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
39. 黒川悠索、石川敦之、中辻博（量子化学研究協会）「シュレーディンガー方程式の FC 法（自由完員関数法）による解法 II. Gauss 型関数の検討」、第 15 回理論化学討論会 （仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
40. 宮原友夫、中辻博（量子化学研究協会）、和田健彦（東北大多元研）「ウリジン誘導体の円二色性スペクトル：SAC-CI 法による研究」、第15回理論化学討論会 （仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
41. 中嶋浩之、中辻博（量子化学研究協会）、「FC LSE 法の解法としての AB 行列法」、第 15 回理論化学討論会 （仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
42. 福田良一（分子研）、江原正博（計算センター）、「ポルフィリンにおけるソルバトクロミックシフトの起源」、第 15 回理論化学討論会 （仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
43. 中辻 博、中嶋 浩之 (量子化学研究協会)「シュレーディンガー方程式の正確な解法：時間依存系への展開」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
44. 中嶋 浩之，中辻 博(量子化学研究協会)「FC-LSE-AB 法による原子・分子系のシュレーディンガー解の計算」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
45. 石川 敦之，中辻 博(量子化学研究協会)「銀・銅表面におけるプロピレンのエポキシ化反応に対する Dipped Adcluster Model による理論的研究」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
46. 宮原友夫、中辻 博(量子化学研究協会)「高信頼性計算分子技術－キラサクーによる円二色性スペクトルの立体配座依存性に関する研究」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
47. 長谷川　淳也、藤本　和宏、河津　励（京都大学）、「凝集系における分子の励起状態：局在化軌道を用いた分子間相互作用の解析」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18-21 日）
48. 中井浩巳、吉川武司、野中佑太郎（早稲田大学）、「非局所励起状態に対する分割統治(DC)型線形スケーリング法の開発」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
49. 長谷川　淳也、河津　励（北海道大学）、「光増感剤の合理的分子設計にむけて：環境効果と励起エネルギー移動」、CMSI 第 3 回研究会（分子科学研究所、2012 年 12 月 3－5 日）
50. 高田雄太、Patchreenart Saparpakorn、大越昌樹、吉川武司、中井浩巳（早稲田大学）、「PicoGreen の蛍光増強メカニズムに関する理論的研究」、日本化学会第 93 春季年会、（立命館大学びわこ・くさつキャンパス（滋賀）、2013 年 3 月 22–25 日）

国際会議

1. Y. Honda (Tokyo Metropolitan University) "Theoretical Studies on Circular Dichroism Spectra of L-Alanine", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
2. Y. Honda, Y. Kenmochi, H. Nakatsuji, and M. Hada (Tokyo Metropolitan University, Quantum Chemistry Research Institute), “Theoretical Prediction of Natural and Magnetic CD Spectra by the SAC/SAC-CI Method”, 12th International Conference on Circular Dichroism & 5th Interdisciplinary Symposium on Biological Chirality (CD-ISBC2009), (Brescia, Italy, Aug. 30-Sep. 4, 2009)
3. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010)
4. J. Hasegawa (Kyoto University), “Excited State of Photo-functional Molecules in Protein: SAC-CI study”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010)
5. R. Fukuda[1], M. Ehara[2], H. Nakatsuji[3], and R. Cammi[4] ([1]IMS, [2]RCCS, [3]Quantum Chemistry Research Institute, [4]Università di Parma) "Symmetry-adapted cluster and symmetry-adapted cluster-configuration interaction method in the polarizable continuum model - theory of the solvent effect on the electronic excitation of molecules in solution", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010)
6. M. Kobayashi, T. Akama, T. Touma, T. Yoshikawa, H. Nakai (Waseda University), “Linear-scaling electronic structure calculations based on divide-and-conquer method”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), (Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010)
7. M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai (Waseda University), “Divide-and-conquer evaluation of optical response properties”, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Waseda University, Tokyo, Japan, Sep. 2–8, 2011)
8. M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai (Waseda University), “Divide-and-conquer evaluation of optical response properties”, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Waseda University, Tokyo, Japan, Sep. 2–8, 2011)
9. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations with and without magnetic fields", XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Kanazawa, Japan, Sep. 11-17, 2011)
10. Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "General Coalescence Conditions for the Exact Wave Functions", XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), (Kanazawa, Japan, Sep. 11-17, 2011)
11. H.Tanimura, Y.Honda, K.Sugiura, and M. Hada (Tokyo Metropolitan University), "NMR chemical shifts and Aromacity of Cyclic π-electron Systems" 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2011) (Halkidiki, Greece, Oct. 2-7, 2011)
12. K. Sugiura, K. Yamashita, M. S. Asano, and M. Hada (Tokyo Metropolitan University), "Syntheses and Photochemistries of Shape Persistent Macrocycles Based on Porphyrin and Pyrene", 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2011) (Halkidiki, Greece, Oct. 2-7, 2011)
13. M. Kobayashi, P. Saparpakorn, and H. Nakai, (Waseda University), “Development of divide-and-conquer quantum chemical code for biomolecules and nano materials”, International Conference on Simulation Technology (JSST2012), (Kobe, Japan, Sep. 27-28, 2012)
14. J. Hasegawa (Hokkaido University), “Excited-State Wave Function in a LMO Representation：Environmental Effect in Proteins and solutions”, Mini-symposium on modeling and interpreting optical phenomena and photochemical processes in molecules and proteins, (University of Namur, March 4, 2013)

15. M. Okoshi, Y. Takada, T. Yoshikawa, P. Saparpakorn, and H. Nakai (Waseda University), “Theoretical study on the mechanism of fluorescence enhancement of PicoGreen”, 17th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE17), (Khon Kaen University, Thailand, Mar. 27-29, 2013)

③ ポスター発表　　（国内会議 77 件、国際会議 56 件）

国内会議

1. 福田良一、中辻博（量子化学研究協会）、「遷移金属化合物のイオン化スペクトル：SAC-CI 法による研究」、第 5 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2007 年 12 月 13 日)
2. 宮原友夫[1]、杉山弘[2]、中辻博[1]（[1]量子化学研究協会、[2]京大院理）、「吸収スペクトルと円二色性スペクトルの SAC-CI 計算」、第 5 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2007 年 12 月 13 日)
3. 中嶋浩之、中辻博（量子化学研究協会）、「少数電子原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解析解」、第 5 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2007 年 12 月 13 日)
4. 江原正博[1]、Biswajit Saha[1]、中辻 博[2] ([1]京大院工、[2]量子化学研究協会)、「光機能分子の電子遷移と励起ダイナミクスに関する理論研究」、第 5 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2007 年 12 月 13 日)
5. 藤本和宏[1]、長谷川淳也[1]、中辻博[2] ([1]京大院工、[2]量子化学研究協会)、「ヒトの錐体視物質におけるカラー・チューニング」、第 5 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2007 年 12 月 13 日)

6. 本田康[1]、松岡登行[1]、中辻博[2]、波田雅彦[1]（[1]首都大院理工、[2]量子化学研究協会）、「電子相関を考慮した円二色性および磁気円二色性の計算」、第 11 回理論化学討論会、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
7. 江原正博[1]、Jeffery R. Gour[2]、Piotr Piecuch[2]、中辻博[3]（[1]京都大学、[2]Michigan State University、[3]量子化学研究協会）、「Active space 法による開殻系分子の励起状態に関する理論的研究」第 11 回理論化学討論会 、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
8. 江原正博[1]、西山嘉一[1]、中辻博[2]（[1]京都大学、[2]量子化学研究協会）、「カルボシランの特徴的な光物性に関する理論的研究」、第 11 回理論化学討論会、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
9. 江原正博[1]、渡邉敬宏[1]、山田直昭[1]、倉本圭[1]、中辻博[2]（[1]京都大学、[2]量子化学研究協会）「金属表面上のアルコール酸化反応に関する理論的研究」、第 11 回理論化学討論会、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
10. 福田良一、中辻博（量子化学研究協会）「Direct SAC-CI method applied to molecular potential energy surfaces in excited states」、第 11 回理論化学討論会、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
11. 清田泰臣[1]、長谷川淳也[1]、藤本和宏[1]、Ben Swerts[1]、中辻博[2]（[1]京都大学、[2]量子化学研究協会）、「光合成反応中心の励起状態と電子移動：multi-core QM/MM 計算によるポテンシャル面」、第 11 回理論化学討論会、（慶応大学、2008 年 5 月 22-24 日）
12. 本田康[1]、中辻博[2]、波田雅彦[1]（[1]首都大院理工、[2]量子化学研究協会、「電子相関を考慮した磁気円二色性の計算」、第 2 回分子科学討論会、（福岡国際会議場（福岡）、2008 年 9 月 24-27 日）
13. 剣持祐介[1]、本田康[1]、波田雅彦[1]、渡辺一寿[2]、金子房恵[2]、田中真人[2]、中川和道[3]（[1]首都大院理工、[2]産総研、[3]神戸大院人間発達環境）、「蒸着膜及び水溶液中の L-アラニンの CD スペクトルの違いに関する理論的研究、 第 2 回分子科学討論会、（福岡国際会議場（福岡）、2008 年 9 月 24-27 日）
14. 江原正博[1,2]、倉本圭[1]、中辻博[3]（[1]自然科学研究機構 計算科学研究センター、[2]京都大学、

[3] 量子化学研究協会)、「内殻イオン化状態における相対論的効果に関する理論的研究」、第 2 回分子科学討論会 、福岡国際会議場(福岡)、2008 年 9 月 24-27 日)

15. 長谷川淳也(京都大学)「擬多配置型電子相関理論の開発と応用」、第 2 回分子科学討論会、(福岡国際会議場(福岡)、2008 年 9 月 24-27 日)
16. 宮原友夫、中辻博(量子化学研究協会)「TTF-TCNE における光誘起相転移の理論的研究、第 2 回分子科学討論会、(福岡国際会議場(福岡)、2008 年 9 月 24-27 日)
17. 長谷川淳也(京都大学)「Generalized symmetry-adapted cluster equations」、第 4 回福井謙一記念研究センターシンポジウム、(京都大学、2008 年 12 月 2 日)
18. 江原正博(計算科学研究センター)「高精度電子状態理論による理論精密分光」、計算科学研究センターワークショップ 2009「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、(自然科学研究機構(岡崎)、2009 年 1 月 19-21 日)
19. 福田良一、中辻博(量子化学研究協会)「Direct SAC-CI 法による、ポルフィリン・アザポルフィリン類の吸収・発光スペクトル」、計算科学研究センターワークショップ 2009「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、(自然科学研究機構(岡崎)、2009 年 1 月 19-21 日)

20. 剣持 祐介[1]、本田 康[1]、田中 真人[2]、渡辺 一寿[2]、中川 和道[3]、波田 雅彦[1] ([1]首都大院理工、[2]産総研、[3]神戸大院人間発達環境)、「SAC/SAC-CI 法を用いた L-アミノ酸の真空紫外円二色性スペクトルに関する研究」、日本コンピュータ化学会 2009 春季年会 (東京工業大学、2009 年 5 月 21-22 日)
21. 宮原 友夫[1]、杉山 弘[2]、中辻 博[1] ([1]量子化学研究協会、[2]京大院理)、「SAC-CI 法による核酸塩基対の励起状態に関する理論的研究」、第 12 回理論化学討論会 (東京大学、2009 年 5 月 28 日)
22. Annika Bande、中嶋 浩之、中辻 博 (量子化学研究協会)、「LiH potential energy curves for ground and excited states with the free-complement local-Schrödinger-equation method」、第 12 回理論化学討論会 (東京大学、2009 年 5 月 28 日)
23. 剣持 祐介[1]、本田 康[1]、田中 真人[2]、渡辺 一寿[2]、中川 和道[3]、波田 雅彦[1] ([1]首都大院理工、[2] 産総研、[3] 神戸大院人間発達環境)、「L-アミノ酸の真空紫外円二色性スペクトルに関する理論的研究」、第 12 回理論化学討論会 (東京大学、2009 年 5 月 28 日)
24. 江原 正博 (計算科学研究センター)、「内殻電子過程の理論精密分光」、第 12 回理論化学討論会 (東京大学、2009 年 5 月 28 日)
25. 宮原 友夫[1]、杉山 弘[2]、中辻 博[1] ([1]量子化学研究協会、[2]京大院理)、「DNA 中の核酸塩基の励起状態に関する理論的研究」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
26. Tao Fang、中辻 博 (量子化学研究協会)、「Iterative Complement (IC) method for solving the Schrödinger equation of Atoms and Molecules」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
27. 剣持 祐介[1]、本田 康[1]、田中 真人[2]、渡辺 一寿[2]、中川 和道[3]、波田 雅彦[1] ([1]首都大院理工、[2]産総研、[3]神戸大院人間発達環境)、「L-Alanine, L-Proline, L-Valine の VUV-CD スペクトル:帰属の変化と薄膜・気相での比較検討」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
28. 江原正博[1]、中辻博[2] ([1]計算科学研究センター、[2]量子化学研究協会)、「内殻電子過程の理論精密分光」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
29. 福田 良一[1]、江原 正博[1]、中辻 博[2] ([1]計算科学研究センター、[2]量子化学研究協会)、「遷移金属化合物のイオン化スペクトルに関する理論的研究」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
30. 長谷川 淳也、小畑 暁広、松田 建児 (京都大学),「単参照クラスター展開法を起点とする擬縮退電子系の計算手法 II」、第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学、2009 年 9 月 21 日)
31. 北川 裕也、長谷川 淳也、松田 建児 (京都大学)、「光化学系 II 反応中心の励起状態に関する理論的研究」、生物物理学会 (アクティー徳島、2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日)

32. 宮原 友夫[1]、杉山 弘[2]、中辻 博[1] ([1]量子化学研究協会、[2]京大院理)、「DNA 中の核酸塩基の励起状態に関する理論的研究」、第5回福井謙一記念研究センターシンポジウム（京都大学、2009 年 12 月 4 日)
33. 福田 良一、江原 正博、中辻 博、岸本 直樹、大野 公一 （計算科学研究センター）、「Valence ionized states studied by SAC-CI and PIES」、スーパーコンピューターワークショップ 2010（自然科学研究機構、2010 年 1 月 13-14 日)
34. 福田 良一、江原 正博、中辻 博、岸本 直樹、大野 公一 （計算科学研究センター）、「Valence ionized states studied by SAC-CI and PIES」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発、第4回公開シンポジウム（自然科学研究機構、2010 年 3 月 3-4 日)

35. 谷村 景貴、本田 康、波田 雅彦 (首都大学東京)、「II電子化合物における ^{1}H-NMR 化学シフトの量子化学的解析手法に関する研究」、日本コンピュータ化学会 2010 年春季年会（東京工業大学大岡山キャンパス 、2010 年 5 月 20-21 日)
36. 當眞 嗣貴、小林 正人、中井 浩巳 （早稲田大学）、「大規模系を取り扱う分割統治(DC)光学応答計算手法の開発」、日本コンピュータ化学会 2010 年春季年会 (東京工業大学大岡山キャンパス、2010 年 5 月 20-21 日)
37. 本田 康、清野 淳司、染野 秀介、波田 雅彦 （首都大学東京）、「磁気円二色性の相対論効果の検討」、第 13 回理論化学討論会 （札幌、2010 年 5 月 23-25 日)
38. 江原 正博[1]、M. Promkatkaew[2]、S. Hannongbua[2] ([1]計算科学研究センター、[2]Kasetsart 大）、「紫外線遮蔽の光化学に関する理論的研究」、第 13 回理論化学討論会 （札幌、2010 年 5 月 23-25 日)
39. 長谷川 淳也[1]、藤本 和宏[1]、浅井 康太[1]、中辻 博[2] ([1]京都大学、[2]量子化学研究協会)、「Deprotonated Retinal Schiff Base のオプシンシフト」、第 13 回理論化学討論会 （札幌、2010 年 5 月 23-25 日)
40. 吉川 武司、小林 正人、中井 浩巳 （早稲田大学）、「分割統治(DC)法に基づく大規模開殻系電子相関計算:DC-UMP2」、第 13 回理論化学討論会、札幌、(2010 年 5 月 23-25 日)
41. 小林 正人、中井 浩巳 （早稲田大学）、「大規模系の動的及び静的電子相関計算: 現状と課題」、シンポジウム『電子状態理論の新機軸』（岡崎コンファレンスセンター(岡崎)、2010 年 8 月 9 日-10 日)
42. 堀川 武則[1]、江原 正博[2]、福田 良一[1]、中辻 博[3]、田中 隆宏[4]、星野 正光[4]、田中 大[4]、上田 潔[5]、([1]分子研、[2]計算科学研究センター、3 量子化学研究協会、[4]上智大学、[5]東北大学)、「N_2O O1s, N1s 内殻励起状態に関する理論研究」、シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2010」（京都大学（京都）、2010 年 9 月 13 日）
43. 本田 康、清野 淳司、染野 秀介、波田 雅彦 （首都大学東京）、「磁気円ニ色性の相対論的取扱に関する研究」、日本コンピュータ化学会 2010 年秋季年会（長岡技術科学大学、2010 年 10 月 22-23 日)
44. 長谷川 淳也、藤本 和宏、浅井 康太 （京都大学）、「SAC-CI:CIS による脱プロトン化レチナールのオプシンシフトの理論解析」、福井センターシンポジウム（京都大学福井謙一記念研究センター(京都)、2010 年 12 月 3 日)
45. 江原 正博[1]、S. Suramitr[2]、福田 良一[3]、中辻 博[4] ([1]計算科学研究センター、[2]Kasetsart 大、[3]分子研、[4]量子化学研究協会)、「金属表面上の触媒反応と光電子スペクトルに関する理論的研究」、スーパーコンピューター・ワークショップ 2011（分子研（岡崎）、2011 年 1 月 24-25 日）
46. 福田 良一 （分子研）、「SAC and SAC-CI method in the polarizable continuum model」、スーパーコンピューター・ワークショップ 2011 （分子研（岡崎）、2011 年 1 月 24-25 日）
47. 田代 基慶[1]、江原 正博[2] ([1]分子研、[2]計算科学研究センター)、「二重内殻イオン化した分子の二段階 Auger 崩壊」、スーパーコンピューター・ワークショップ 2011、分子研（岡崎）(2011 年 1 月 24-25 日）
48. 吉川 武司、小林 正人、中井 浩巳 （早稲田大学）、「DC-UHF, DC-UMP2 法の GAMESS への実装とアセスメント」、スーパーコンピューター・ワークショップ 2011 （分子研（岡崎）、2011

年 1 月 24-25 日）

49. 江原 正博[1]、S. Suramitr[2]、福田 良一[2]、中辻 博[3] （[1]計算科学研究センター、[2]分子研、[3]量子化学研究協会）、「金属表面上のアルコール脱水素反応に関する理論的研究」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第5回公開シンポジウム（甲南大学（神戸）、2011 年 2 月 22-23 日)
50. 福田良一[1]、江原正博[2]、中辻博[3]、R. Cammi[4] （[1]分子研、[2]計算科学研究センター、[3]QCRI、[4]パルマ大）,「SAC/SAC-CI method in polarizable continuum model」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発、第5回公開シンポジウム (甲南大学（神戸）、2011 年 2 月 22-23 日)
51. 小林 正人、中井 浩巳 （早稲田大学）、「分割統治(DC)法によるエネルギーの勾配計算とその応用」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発、第5回公開シンポジウム、（甲南大学（神戸）、2011 年 2 月 22-23 日)
52. 長谷川 淳也、河津 励、松田 建児（京都大学）、「参照軌道を用いる局在化法：励起状態への応用」、第 14 回理論化学討論会（岡山大学、2011 年 5 月 12-14 日）
53. 吉川 武司、小林 正人、中井浩巳（早稲田大学）、「DC-SAC 法～大規模励起状態理論の構築に向けて～」、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会＆10 周年記念シンポジウム（東京工業大学 (東京)、 2011 年 6 月 15 日-17 日）
54. 窪田 崇人、赤間 知子、小林 正人、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治(DC)法に基づく非経験的分子動力学(AIMD)シミュレーション」、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会＆10 周年記念シンポジウム（東京工業大学 (東京)、2011 年 6 月 15 日-17 日）
55. 染野秀介、松岡登行、波田雅彦（首都大学東京）、「スピン依存高次相対論を含む GUHF-CC 波動関数を参照とする励起状態計算（2）」、第 5 回分子科学討論会（札幌コンベンションセンター（札幌）、 2011 年 9 月 20-23 日）
56. 福田良一[1]、江原正博[2]（[1]分子研、[2]計算科学研究センター）、「電子励起状態に対する溶媒効果: SAC-CI in PCM study」、第 5 回分子科学討論会（札幌コンベンションセンター（札幌）、2011 年 9 月 20-23 日）
57. 染野秀介、松岡登行、波田雅彦（首都大学東京）、「スピン依存高次相対論を含む GUHF-CC 波動関数を参照とする励起状態計算（3）」、日本コンピュータ化学会 2011 年秋季年会（福井商工会議所、2011 年 11 月 4-5 日）
58. 長谷川淳也、藤本和宏、河津励（京都大学）、「参照軌道を用いた分子軌道の局在化法：レチナール蛋白質の励起状態への応用」、第 9 回福井謙一記念研究センターシンポジウム (京都大学福井謙一記念研究センター（京都）、2012 年 1 月 6 日）
59. 福田良一[1]、江原正博[2] （[1]分子研、[2]計算科学研究センター）、「Electronic excited states of large conjugated molecules」、スーパーコンピューターワークショップ 2012、(岡崎コンファレンスセンター（岡崎）、2012 年 1 月 24-25 日）
60. 福田良一[1]、江原正博[2]（[1]分子研、[2]計算科学研究センター）、「SO-SC-CI の開発とイオン化スペクトルへの応用」、第 2 回次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェア説明会 (学士会館 (東京) 、2012 年 1 月 26 日）
61. 小林 正人、赤間 知子、當眞 嗣貴、吉川 武司、五十幡 康弘、中井 浩巳（早稲田大学）、「Divide-and-Conquer (DC)プログラムによるリニアスケーリング量子化学計算」、第 2 回次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェア説明会 (学士会館 (東京)、2012 年 1 月 26 日）
62. 小林 正人[1]、河東田 道夫[2]、永瀬 茂[2]、中井 浩巳[1]（[1]早稲田大学、[2]分子研）、「分割統治(DC)量子化学計算プログラムの展開」、第2回計算物質科学イニシアティブ（CMSI）研究会「新物質・エネルギー創成を目指して」 (東北大学 (仙台)、2012 年 1 月 30 日-31 日）
63. 福田良一[1]、江原正博[2]（[1]分子研, [2]計算科学研究センター）、「大きな共役分子の電子励起状態計算」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 公開シンポジウム (ニチイ学館（神戸）、2012 年 3 月 5-6 日）
64. 河東田 道夫[1]、小林 正人[2]、中井 浩巳[2]、永瀬 茂[1]（[1]早稲田大学、[2]分子研）、「DC-MP2 プログラムの高速・高並列化」、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 公開

シンポジウム、(ニチイ学館（神戸）、2012 年 3 月 5-6 日）

65. 吉川武司、小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「DC-SAC-CI 法～大規模励起状態理論の構築～」、日本コンピュータ化学会 2012 春季年会（東京工業大学（東京）、2012 年 5 月 17 日–18 日）
66. 阿部穣里 [1]、G. Gopakumar[1]、 B. P. Das[2]、波田雅彦 [1]、D. Mukherjee[2] ([1] 首都大学東京、[2] Indian Institute of Astrophysics)、「電子の電気双極子モーメント（EDM）探査のための相対論的分子理論の開発」日本コンピュータ化学会 2012 年春季年会 （東京工業大学、大岡山キャンパス、2012 年 5 月 17-18 日）
67. 河村俊秋 [1]、阿部穣里 [1]、斎藤雅一 [2]、波田雅彦 [1]（[1] 首都大、[2] 埼玉大）「鉛原子を含む芳香族性化合物に関する量子化学的研究」、日本コンピュータ化学会 2012 年春季年会 （東京工業大学、大岡山キャンパス、2012 年 5 月 17-18 日）
68. 阿部穣里 [1]、G. Gopakumar[1]、 B. P. Das[2]、 波田雅彦 [1]、 D. Mukherjee[2] ([1] 首都大学東京、[2] Indian Institute of Astrophysics)、「電子EDM探査のための相対論的分子軌道論」、Workshop on eEDM with Molecules、（東京大学、駒場キャンパス、2012 年 5 月 19-20 日）
69. 吉川武司、小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「DC-SAC-CI 法による光活性タンパクの励起状態計算」、第 15 回理論化学討論会（仙台市福祉プラザ（宮城）、2012 年 5 月 24 日–26 日）
70. 長谷川淳也、河津励 (京都大学)、「凝集系における分子の励起状態：局在化軌道を用いた分子間相互作用の解析」、第 15 回理論化学討論会 (仙台市福祉プラザ、2012 年 5 月 24－26 日）
71. 吉川武司、小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治法に基づく大規模励起状態計算法の確立:DC-SAC-CI 法」、第 6 回分子科学会シンポジウム（早稲田大学（東京）、2012 年 6 月 9 日）
72. 中嶋 浩之, 石川 敦之, 黒川 悠索, 中辻 博 （量子化学研究協会）,「超並列計算機の利用による原子・分子のシュレーディンガー解の計算」、京コンピュータシンポジウム 2012, (計算科学研究機構(神戸)、2012 年 6 月 14 日–15 日)
73. 黒川 悠索, 石川 敦之, 中辻 博 （量子化学研究協会）、「FC 法によって生成される 1 電子 Gauss 型完員関数の分子積分」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
74. 小林正人、中井浩巳（早稲田大学）、「GAMESS に実装された分割統治(DC)量子化学計算法のハイブリッド並列化」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
75. 吉川武司、中井浩巳（早稲田大学）、「統一的なフェルミ準位を用いない分割統治型量子化学計算法の開発」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
76. 野中佑太郎、吉川武司、中井浩巳（早稲田大学）、「非局所励起状態に対する分割統治(DC)型線形スケーリング法の数値検証」、第 6 回分子科学討論会（東京大学（東京）、2012 年 9 月 18 日–21 日）
77. 小林正人、Patchreenart Saparpakorn、中井浩巳（早稲田大学）、「分割統治 MP2 法: エネルギー勾配法の開発と抗ウィルス薬への適用」、RCCS スーパーコンピューターワークショップ 2013 「理論と計算科学による新たな展開と可能性を探る」、（岡崎コンファレンスセンター（愛知）、2013 年 1 月 22–23 日）

国際会議

1. Ryoichi Fukuda and Hiroshi Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), “Valence ionization spectra of transition metal compounds: SAC-CI study”, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, (Kyoto University, Japan Dec. 7-9, 2007)
2. Tomoo Miyahara and Hiroshi Nakatsuji, (Quantum Chemistry Research Institute), “Circular dichroism and absorption spectroscopy with SAC-CI method”, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan Dec. 7-9, 2007)

3. Hiroyuki Nakashima[1] and Hiroshi Nakatsuji[1], ([1]Quantum Chemistry Research Institute), “Solving the Schroedinger equation of a few electron atoms and molecules with the free ICI VP method”, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, (Kyoto University, Japan Dec. 7-9, 2007)
4. Ryoichi Fukuda[1] and Hiroshi Nakatsuji[1], ([1]Quantum Chemistry Research Institute), “Valence ionization spectra of transition metal compounds: SAC-CI study”, 48th Sanibel Symposium, The King and Prince Golf & Beach Resort on St. Simons Island, (Georgia, USA, Feb. 20-28, 2008)
5. Tomoo Miyahara[1], Hiroshi Sugiyama[2], Hiroshi Nakatsuji[1] ([1]Quantum Chemistry Research Institute, [2]Kyoto University), “Circular dichroism and absorption spectroscopy with SAC-CI method”, 48th Sanibel Symposium, The King and Prince Golf & Beach Resort on St. Simons Island, (Georgia, USA, Feb. 20-28, 2008)
6. Hiroyuki Nakashima[1] and Hiroshi Nakatsuji[1], ([1]Quantum Chemistry Research Institute), “Solving the Schroedinger equation of a few electron atoms and molecules with the free ICI VP method”, 48th Sanibel Symposium, The King and Prince Golf & Beach Resort on St. Simons Island, (Georgia, USA, Feb. 20-28, 2008)
7. Y. Honda[1], Y. Kenmochi[1], F. Kaneko[2], M. Tanaka[2], K. Watanabe[2], M. Hada[1] ([1]Tokyo Metropolitan University, [2]AIST), "Theoretical Studies on Circular Dichroism of L-Alanine in Gas and Condensed Phases", The 2nd International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, (Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan , Aug. 4-6 Aug, 2008)
8. J. Hasegawa (Kyoto university), “Generalized Non-variational Symmetry-Adapted Cluster Equation”, The 2nd International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, (Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan , Aug. 4-6 Aug, 2008)
9. R. Fukuda and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "The Direct SAC-CI Method Applied to Molecular Potential Energy Surfaces", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
10. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "Solving the Schrödinger equation of a few electron atoms and molecules very accurately with the free ICI method", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
11. A. Ishikawa[1,2], H. Nakashima[2], and H. Nakatsuji[2] ([1]Kyoto University, [2]Quantum Chemistry Research Institute) "Solving the Schrödinger equation of the hydrogen molecular ion in a magnetic field by the free ICI (iterative complement interaction) method", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
12. T. Miyahara[1], H. Sugiyama[2], H. Nakatsuji[1] ([1]Quantum Chemistry Research Institute, [2]Kyoto University) "Circular dichroism and absorption spectroscopy of nucleoside with SAC-CI method", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
13. J. Hasegawa, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji, (Kyoto University, Quantum Chemistry Research Institute) "Spectral tuning of Human Visual Pigments Underlying Red, Green, and Blue Colour Vision", The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, (Sydney, Australia, Sep. 14-19, 2008)
14. T. Miyahara and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) “Theoretical study of photo-induced phase transiton in TTF-TCNE” 3rd International Conference on Photo-induced Phase Transitons and Cooperative Phenomena （PIPT3 2008, Yamada Conference LXIII）、(Osaka, Japan, Nov. 13, 2008)
15. A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) “LiH Potential Energy Curves for Ground and Excited States with the Free-Complement Function Local-Schrodinger-Equation Method”, 49th Sanibel Symposium (St. Simons Island, GA, USA, Feb. 26 - Mar. 3, 2009)
16. M. Ehara[1], K. Kuramoto[1], H. Nakatsuji[2], ([1]Research Center for Computational Science, [2]Quantum Chemistry Research Institute) ”Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic

Processes and Photochemistry of Biosensors and Organic-Light-Emitting Diodes", The International Conference on "Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems", (Tokyo, Mar. 4-6, 2009)

17. K. Kuramoto[1], T. Watanabe[2], M. Ehara[1], H. Nakatsuji[3], ([1]Research Center for Computational Science, [2]Kyoto University, [3]Quantum Chemistry Research Institute) "Theoretical Study of Direct Epoxidation of Propylene: Favorable Electronic State of Oxygen Species and Possibility of Cu-Catalyst", The International Conference on "Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems", (Tokyo, Mar. 4-6, 2009)
18. R. Fukuda and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Electronic spectra and excited state geometry relaxation of porphyrins", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
19. T. Miyahara[1], H. Sugiyama[2], and H. Nakatsuji[1] ([1]Quantum Chemistry Research Institute, [2]Kyoto University), "Theoretical study of the excited states of nucleobase pair using SAC-CI method", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
20. H. Nakashima and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations of atoms in extremely strong magnetic fields in the Universe", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2009, Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009.
21. T. Fang and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Iterative Complement (IC) method for solving the Schrödinger equation: Helium atom", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
22. H. A. Witek[1] and H. Nakatsuji[2] ([1]National Chiao Tung University, [2]Quantum Chemistry Research Institute), "Toward exact solution of the Schrödinger equation: The uniform LSE method", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
23. Y. Honda[1], H. Nakatsuji[2], M. Hada[1] ([1]Tokyo Metropolitan University, [2]Quantum Chemistry Research Institute), "Magnetic Circular Dichroism Spectra Calculated by the SAC/SAC-CI Method", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
24. M. Ehara (Research Center for Computational Science), "High-precision ab initio core-level spectroscopy: SAC-CI study", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
25. J. Hasegawa, A. Obata, and K. Matsuda (Kyoto University), "Perturbation corrections to generalized projection space symmetry-adapted cluster method", 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), (Helsinki, Finland, Jun. 23-27, 2009)
26. M. Ehara (Research Center for Computational Science), "High-precision Core-level SAC-CI spectroscopy", International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity, (Kyoto, Jul. 19-21, 2009)
27. Y. Kenmochi[1], Y. Honda[1], M. Tanaka[2], K. Yagi-Watanabe[2], K. Nakagawa[3], M. Hada[1] ([1]Tokyo Metropolitan University, [2]AIST, [3]Kobe University), "Computational Study on VUV-CD Spectra of L-Amino Acids by the SAC/SAC-CI Method", 12th International Conference on Circular Dichroism & 5th Interdisciplinary Symposium on Biological Chirality (CD-ISBC2009), (Brescia Italy, Aug. 30-Sep. 4, 2009)
28. A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) "LiH potential energy curves for ground and excited states with the free-complement local Schrödinger equation method", 45th Symposium on Theoretical Chemistry, (Neuss, Germany, Sep. 8 - 12, 2009)
29. M. Ehara (Research Center for Computational Science), "High precision theoretical spectroscopy of core-electron processes: SAC-CI study", International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces (Sendai, Oct. 12-15, 2009)
30. Y. Honda[1], Y. Kenmochi[1], M. Tanaka[2], K. Yagi-Watanabe[2], M. Hada[1] ([1]Tokyo Metropolitan University, [2]AIST), "Theoretical Studies on VUV-CD Spectra of L-Amino Acids: Comparison between Alanine and Valine", 3rd International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, (Kyoto, Jan. 7-9, 2010)

31. T. Horikawa[1], M. Ehara[2], R. Fukuda[1], H. Nakatsuji[3], T. Tanaka[4], M. Hoshino[4], H. Tanaka[4], and K. Ueda[5] ([1]Institute for Molecular Science, [2]Research Center for Computational Science, [3]Quantum Chemistry Research institute, [4]Sophia University, [5]Tohoku University) “Theoretical Spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of N_2O”, International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces, (Sendai, Japan, Sep. 4-7, 2010)
32. Y. Honda, T. Matsuoka, S. Someno, and M. Hada (Tokyo Metropolitan University), “Calculations of CD/MCD spectra and their relativistic effects”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), (Honolulu (USA), Dec. 15-20, 2010)
33. R. Fukuda (Institute for Molecular Science), M. Ehara (Research Center for Computational Science), H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research institute), N. Kishimoto (Tohoku University), and K. Ohno (Toyota Physical and Chemical Research Institute), “Valence ionized states of transition metal compounds studied by UVPES, 2D PIES, and SAC-CI”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), (Honolulu (USA), Dec. 15-20, 2010)
34. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai (Waseda University), “Linear-scaling divide-and-conquer calculations for open-shell systems”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), (Honolulu (USA), Dec. 15-20, 2010)
35. T. Miyahara and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Absorption spectra of nucleic acid bases: SAC-CI study”, The 4th Japan-Czech- Slovak Symposium, (Prague, Czech, May 18-20, 2011)
36. Y. Honda, H. Nakashima, T. Shida, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "SAC-CI Study on the Excitation Spectra of Cation and Anion Radicals”, The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, (Prague, Czech, May 18-20, 2011)
37. M. Hada (Tokyo Metropolitan University), "^{195}Pt-NMR chemical shifts of platinum porphyrins in the framework of the IODK Method", Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists(WATOC2011), (Santiago de Compostela, Spain, Jul. 17-22, 2011)
38. D.Yamaki, K.Hoshiba, H.Fujii, M. Hada (Tokyo Metropolitan University), "Theoretical study of 63Cu-NMR chemical shift and line width of copper(I) complex", Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists(WATOC2011), (Santiago de Compostela, Spain Jul. 17-22, 2011)
39. S.Someno, J.Seino, T.Matsuoka, M.Hada (Tokyo Metropolitan University), "Excited States in the framework of the generalized UHF coupled-cluster wave function including higher-order spin dependent terms", Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists(WATOC2011), (Santiago de Compostela, Spain, Jul. 17-22, 2011)
40. M. Kobayashi, T. Touma, H. Nakai (Waseda University), "Linear-scaling divide-and-conquer method for non-linear optical property calculations", Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2011), Auditorio de Galicia and the Faculty of Medicine of the University of Santiago (Santiago de Compostela, Spain, Jul. 17-22, 2011)
41. T. Miyahara and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Giant SAC-CI method: Application to proteins", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
    Y. Honda, T. Shida, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "SAC-CI Study on the Excitation Spectra of Doublet Molecules", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
42. P. Saparpakorn, M. Kobayashi, H. Nakai (Waseda University), "Application of DC-MP2 method to investigate the interaction energy of MK4965 in HIV-1 RT binding pockets", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
43. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, H. Nakai (Waseda University), "Divide-and-conquer symmetry-adapted cluster method", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
44. M. Hoshino, Y. Imamura, M. Kobayashi, H. Nakai (Waseda University), "Development and

applications of divide-and-conquer constrained self-consistent field method", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)

45. M. Katouda[2], M. Kobayashi[1], H. Nakai[1], S. Nagase[2] ([1]Waseda University, [2]Institute of Molecular Science), "Massively parallel second-order Möller-Plesset perturbation calculations based on divide-and-conquer method", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), (Tokyo, Japan, Sep. 2-8, 2011)
46. M.Abe[1] , G. Gopakumar[1], B. P. Das[2], M. Hada[1], D. Mukherjee[2] ([1]Tokyo Metropolitan University, [2]Indian Association for the Cultivation of Science), "Relativistic molecular calculations for searches of the electron electric-dipole-moment", 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), (Rotorua, New Zealand, Dec. 9-13, 2011)
47. G. Gopakumar, M.Abe, M.Kajita, M. Hada (Tokyo Metropolitan University), "Ab initio study of permanent electric dipole moment and radiative lifetimes of alkali-earth-Li molecules", 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), (Rotorua, New Zealand, Dec. 9-13, 2011)
48. M. Kobayashi, H. Nakai (Waseda University), "Recent advances in linear-scaling electron correlation calculation using the divide-and-conquer MP2 method", 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), (Rotorua, New Zealand, Dec. 9-13, 2011)
49. H. Nakatsuji[1], M. Hada[2], M. Ehara[3], J. Hasegawa[4], R. Fukuda[3], Y. Honda[1], T. Miyahara[1], H. Nakashima[1], Y. Kurokawa[1], A. Ishikawa[1], ([1]Quantum Chemistry Research Institute, [2]Tokyo Metropolitan University, [3]Institute of Molecular Science, [4]Fukui Institute of Fundamental Chemistry), "Gaussian/SAC-CI workshop", Gaussian Workshop 2012, (Tokyo, Japan, Feb. 20-24, 2012)
50. H. Nakashima, A. Ishikawa, Y. I. Kurokawa, Y. Honda, T. Miyahara, and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute), "Solving the Schrödinger and Dirac equations of atoms and molecules with massively parallel super-computer", 2nd AICS International Symposium, (Kobe, Japan, Mar. 1-2, 2012)
51. T. Miyahara and H. Nakatsuji (Quantum Chemistry Research Institute) “Molecular Design of Singlet Fission with SAC-CI study”, 2012 Singlet Fission Workshop, (Lyons, Colorado, U.S.A. Jun. 17-20, 2012)
52. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, H. Nakai (Waseda University), “Excited-state calculation of photoactive yellow protein using divide-and-conquer SAC-CI theory”, XVII International Workshop on Quantum Sysmtems in Chemistry and Physics (QSCP-XVII), (Åbo Akademi University, Turku, Finland, Aug. 19–25, 2012)
53. J. Hasegawa (Kyoto University), “Environmental QM Effect in Solvatochromism: Excited-state wave function in a LMO representation”, The 14-th International Congress of Quantum Chemistry, (University of Colorado, Boulder, Colorado, U.S.A., Jun. 25-Jun. 30, 2012)
54. H. Nakashima, A. Ishikawa, Y. I. Kurokawa, and H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and Dirac equations of atoms and molecules with massively parallel computer", SC12, (Salt Lake City, USA, Nov. 12-17, 2012).
55. J. Hasegawa (Hokkaido University), “Color tuning mechanism in photofunctional proteins”, The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”, (Nagoya Universiry, Dec. 10-11, 2012)
56. T. Yoshikawa, M. Kobayashi, Y. Nonaka, and H. Nakai, “Excited-state calculations based on divide-and-conquer method for large systems”, 17th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE17), (Khon Kaen University, Thailand, Mar. 27–29, 2013)

(4)知財出願

① 国内出願（0件）

② 海外出願（0件）

③ その他の知的財産権

特になし

(5)受賞・報道等

①受賞

1) Hiroshi. Nakatsuji, APATCC, 2009 Fukui Medal.
2) Masahiro Ehara, APATCC, 2009 Pople Medal.
   APATCC(Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) の Pople メダルを受賞した。Fukui メダルはアジア・太平洋地域の傑出した理論・計算化学者(毎年 1 名)に、Pople メダルは 45 歳以下の優れた若手研究者(毎年 1 名)に贈られる栄誉ある賞である。
3) Yusaku. I. Kurokawa, APATCC 2009 Best Student Oral Communication Awards.
4) 波田雅彦, 日本コンピュータ化学会 2009 学会賞
5) Masahiro Ehara, 2009 QSCP Promising Scientist Award of CMOA Prize
   理論・計算化学分野における若手研究者として CMOA(Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee)から受賞した。
6) 長谷川淳也, 2009 分子科学会奨励賞
7) 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2011 学会賞
8) ＊Hiroshi Nakatsuji, 2011 Senior CMOA Medal
   理論・計算化学分野における傑出した研究者として CMOA メダルを受賞した。
9) Jun-ya Hasegawa, 2011 QSCP Promising Scientist Award of CMOA Prize
10) Hiromi Nakai, APATCC, 2011 Pople Medal
11) 中嶋 浩之, 石川 敦之, 黒川 悠索, 中辻 博,「超並列計算機の利用による原子・分子のシュレーディンガー解の計算」、京コンピュータシンポジウム 2012, ポスターセッション優秀賞

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

特になし

③その他

Hiroshi Nakatsuji, General Secretary 2012-15 International Academy of Quantum Molecular Science

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

開発した Direct SAC-CI, Inner-shell SAC-CI, PCM-SAC-CI, Spin-orbit SAC-CI, CAP (Complex absorbing potential) SAC-CI, Giant SAC-CI, DC-SAC プログラムを GAUSSIAN09 にて公開もしくは公開予定。

② 社会還元的な展開活動

- SAC−CI 講習会を開催し、GAUSSIAN09 に搭載された SAC−CI 法のプログラムの使い方を講習した。
- Exact 講習会を開催し、シュレーディンガー方程式の正確な解法に関する講習を行った。
- 本研究成果を研究所のホームページを通じて公開し、一般に情報提供している。

§6 研究期間中の活動

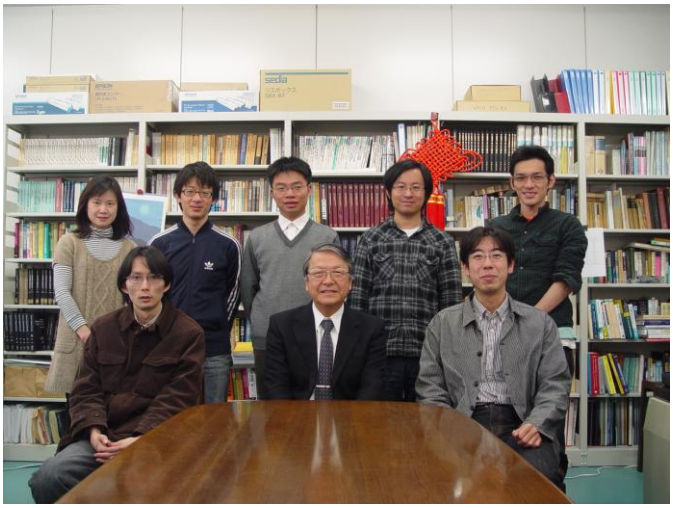
６．２　主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成20年 5月31日	シンポジウム「革新的量子化学の展開」	キャンパスプラザ京都 第４会議室	40	(講演者、「講演タイトル」) 上田　潔(東北大)、 「原子間クーロン緩和:希ガス2量体を用いた実験的検証」 長谷川　淳也(京大)、 「ヒト網膜の光受容体におけるスペクトル・チューニング」 松崎　洋市(新日鐵)、 「新日本製鐵における量子化学計算の活用」 中嶋　浩之(量化研)、 「正確な予言学としての量子化学の確立にむけて―少数原子・分子系シュレーディンガー方程式の超精密解」 川上　量生(ドワンゴ)、 「わたしの起業体験」 中辻　博(量化研)、 「革新的量子化学に向けて」
平成21年 5月1日	シンポジウム「革新的量子化学の展開」	キャンパスプラザ京都　第3講義室	34	(講演者、「講演タイトル」) 杉山　弘(京都大学) 「DNA の構造と機能をあやつるケミカルバイオロジー」 大川　和史(持田製薬) 「製薬企業におけるコンピュテーショナルケミストリー」 中井　浩巳(早稲田大学) 「分割統治(DC)電子状態計算法の開発と GAMESS への実装」 安田　耕二(名古屋大学) 「ストリーミングプロセッサによる科学技術計算」 福田　良一(量化研) 「SAC-CI 化学の拡大:大環状化合物のスペクトルと励起状態の構造緩和」 中辻　博(量化研) 「革新的量子化学の建設」
平成22年 5月1日	シンポジウム「革新的量子化学の展開」	キャンパスプラザ京都　第4講義室	34	(講演者、「講演タイトル」) 山口　兆(豊田理化学研究所) 「Broken-Symmetry(BS)法の発展 　- マンガン酸化物クラスターの水分解酸素発生機構-」 井上　隆(ルネサスエレクトロニク

				ス) 「III 族窒化物半導体の構造、特性、及び電子デバイス応用」 杉本　学(熊本大学) 「量子化学を基盤とする計算シミュレーション研究の展開と挑戦的課題」 豊田　和男(大阪市立大学) 「零磁場テンソルの量子化学計算・現状と課題」 伊澤　勝(日立製作所) 「プラズマエッチングにおける表面反応機構と形状制御」 中辻　博(量化研) 「創造的化学理論への挑戦」
平成22年6月10、11日	Gaussian／SAC－CI講習会	キャンパスプラザ京都 第1会議室	57	「分子軌道法の基礎から **SAC-CI** 法による光励起状態の研究の仕方まで:超一流の講師陣に学ぶ」 講師(中辻博・江原正博・長谷川淳也・福田良一・宮原友夫・中嶋浩之)
平成22年8月12、13日	第二回 Gaussian／SAC－CI 講習会	キャンパスプラザ京都 第1会議室	33	「分子軌道法の基礎から **SAC-CI** 法による光励起状態の研究の仕方まで:超一流の講師陣に学ぶ」 講師(中辻博・江原正博・長谷川淳也・福田良一・宮原友夫・中嶋浩之・黒川悠索)
平成22年11月4、5日	Gaussian／SAC－CI講習会(東京)	JST 研究開発戦略センター大会議室	23	「**SAC-CI** 法による光・電子過程の信頼できる計算」 講師(中辻博・波田雅彦・長谷川淳也・宮原友夫・中嶋浩之・本田康・黒川悠索)
平成23年4月30日	シンポジウム「革新的量子化学の展開」	キャンパスプラザ京都 第4講義室	46	(講演者、「講演タイトル」) 中嶋　隆人(理化学研究所) 「量子分子科学と京コンピュータ」 中村　振一郎(三菱化学フェロー・理化学研究所特別招聘研究員) 「産業界の計算科学が更に躍進することを願って」 宮原　友夫(量子化学研究協会研究所) 「核酸の螺旋構造と吸収・円二色性スペクトル- SAC-CI 法による研究」 志田　忠正

				「開殻型電子構造をもつ分子の電子スペクトル、ESR の実験データ」 戸木田　裕一（ソニー(株)） 「ソニーにおけるバイオエレクトロニクス研究開発」 中辻　博（量子化学研究協会研究所） 「革新的量子化学の展開」
2011 年 5 月 18 日 ― 5 月 20 日	The 4th Japan-Czech-Slovak (JCS) Symposium	Liblice Castle	70	国際会議
2011 年 9 月 2 日 ― 9 月 8 日	The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII)	早稲田大学	450	（スポンサーに JST-CREST が含まれる） 国際会議
2011 年 9 月 11 日 ― 9 月 17 日	XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI),	石川県立美術館(金沢)	200	（スポンサーに JST-CREST、が含まれる） 国際会議
平成23年10月6、7日	Gaussian／SAC－CI 講習会	京都テルサ東館 B 会議室	19	「SAC-CI で論文を書こう！基礎理論から実際の研究まで」 講師（中辻　博・本田　康・宮原友夫・中嶋浩之・黒川悠索・石川敦之）
平成24年4月28日	シンポジウム「革新的量子化学の展開－量子的自然の知と美－」	キャンパスプラザ京都 第4講義室	47	（講演者、「講演タイトル」） 柳田　祥三 (大阪大学) 「光電変換プロセスと計算化学」 平尾　公彦 (理化学研究所) 「「京」コンピュータと計算化学」 小松　紘一 (京都大学名誉教授) 「フラーレンの分子手術--水素およびヘリウムを内包したフラーレンの人工合成」 石村　和也 (神戸大学) 「量子化学計算の高速化と超並列化」 中辻　博 (量子化学研究協会研究所) 「革新的量子化学の展開」
平成 24 年 12 月 8－9 日	Exact 講習会	京大桂ベンチャープラザ南館 1 階会議室	7	講師（中辻　博・中嶋浩之・黒川悠索・石川敦之）

§8 結び

真に予言的な量子化学を構築するためには、シュレーディンガー方程式とディラック方程式を化学精度で簡便に解く方法を作り上げる必要がある。本 CREST 研究の開始のころはヘリウム原子の超高精度計算が話題を呼んだが、現在では十数電子の原子・分子のシュレーディンガー方程式の解を解くことができるようになり、もっと大きな系の計算も計画し実行している。これらは予言的な量子科学の構築という観点ではまだその道程にすぎないが、それでもシュレーディンガー方程式が解けないと言われていたつい最近の状況から考えると、格段の進歩であり成果であると言える。今後、この道をさらに完成させていくことは極めて大切であり、時間依存系も含めて、さらなるブレイクスルーを起し、大きく進展し実現させたい。今後超並列計算機の利用とともに、理論面での進展によりその飛躍が期待される。

SAC-CI 法を中核とする励起状態の化学理論は、基礎科学は勿論の事、エネルギーの有効利用などの観点でも大変有用な理論であり、世界中で使われその信頼性が確かめられている。この理論・計算体系を見直し、さらに有用かつ応用性の高い体系にすることは大切であり、さらなる可能性の追求が期待される。この方法は本CRESTでの共同研究により基礎科学から、生物科学、材料科学、磁気科学、CD分光学など非常に広範な応用分野が開かれた。方法論的にもGiant SAC, Direct Code, MM 法との結合、オーダーN理論など多くの展開と効率化が計られた。これらの成果を世界に公開し、ますます世界の光科学研究に貢献していきたい。