

平成14年度採択分

平成19年 3月31日現在

研究課題名 (和文) 量子的化学原理の深化と実現

研究課題名 (英文) Quantum Principles in Chemistry: Deepening and Realization

研究代表者

中辻 博 (NAKATSUJI HIROSHI)
京都大学・工学研究科・教授



研究の概要: 化学の世界は、シュレーディンガー方程式とディラック方程式を始めとする量子力学の原理によって支配されている。本研究では、これらの基礎方程式を直接解く一般的な方法を提出するとともに、これら量子力学的原理に含まれる高度な予言能を、いろいろな化学現象のレベルで引き出すことを目的とした。

研究分野/科研費の分科・細目/キーワード:

化学/化学・物理化学/化学原理・シュレーディンガー方程式の解法・相対論的方程式の解法・理論精密分光学・生物量子論・巨大分子系の量子化学・凝縮系の理論・遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

シュレーディンガー方程式とディラック方程式は化学を律する方程式であるが、これらの基礎方程式を直接解くという最も大事な課題は、80年にわたって不可能とされてきた。また、巨大系・複雑系の量子論は、対象となる系の大きさ故に、信頼性に問題のある方法しかなかった。本創成研究は、理論化学におけるこのような背景のもとで開始された。

2. 研究の目的

(1)シュレーディンガー方程式の正確な解法を確立することによって、旧来の定性的学問を脱皮して「正確な予言学たる量子化学」を確立する事

(2)実験の精度を超える理論精密分光学の構築

(3)巨大分子系を小分子と同じ高精度で扱うことのできる Giant SAC/SAC-CI 法の構築

(4)生体反応のメカニズムや Photo-Biology の原理の解明

(5)化学反応の第一原理による解明と溶媒効果の研究

(6)表面光化学反応のメカニズムと触媒作用の解明

(7)研究の国際的推進と交流のための国際会議の開催

3. 研究の方法

(1)理論の構築は、深い考察とインスピレーションによる理論構成の発案と数式の導出によって行われる。

(2)これを電子計算機上で計算プログラムとして表現し、具体的な原子・分子・巨大系に応用する事により数値的なデータを得る。これを、既知の実験値などと比較することによ

り、元となっている理論の検証を行う。

(3)興味ある現象を取り上げ、その核心をそのままあるいはモデル化し、その現象の解明に適した方法の計算プログラムに載せ、理論計算を実行することにより、現象の背後にある原理と機構を解明する。理論的方法が確立している場合は、主にこの方法のみで研究を展開する。

4. 研究の主な成果

量子化学基礎理論の精密化と再構築:

シュレーディンガー方程式の解である正確な波動関数の構造に関する研究を基に、シュレーディンガー方程式を正確に解く一般的な方法を発見し、確立することが出来た。Scaled シュレーディンガー方程式に基づく Free ICI 法を、原子・分子系の電子状態に応用し、厳密に正確な解を求めることに成功した。いくつかの系では世界記録の厳密なエネルギーを求めることができた。この方法は、自動的に正確な波動関数の形を生成することから、大きな系の厳密解を求める一般的な方法が確立されたといえる。本理論はハミルトニアンが明確に定義できるあらゆる系に応用できるという高い一般性を持っているので、化学のみならず、原子物理、天体物理学の様な多くの科学分野への展開も可能である。また、複雑な多重積分を克服するために、Local シュレーディンガー方程式(LSE)法を導き、普通の原子・分子にこの理論を展開する方法を開発した。また、これらの方法を拡張することで、相対論の効果を含むディラック型理論においても正確な波動関数を得ることに成功した。これらの成果により、「正確な予言学たる量子科学」の確立に向け大きく前進した。

理論精密分光学と反応の量子ダイナミクス：

励起状態を精密に記述する優れた理論である SAC-CI 法を Gaussian プログラムに組み込み、2003 年に全世界的に公開した。このプログラムを用いて、実験の精度を越える理論スペクトルを計算する事が可能になり、励起状態の本質的な理解が容易になった。さらに、SAC-CI 法の新たな計算法であるダイレクト・アルゴリズムの開発を行い、これまで以上に精度の高い計算を効率的に実行できるようになった。これにより生体系や光機能分子の励起状態のダイナミクスの精密な研究も可能となった。また、精密な量子動力学法により、高振動励起状態のダイナミクスや化学反応の速度定数、反応のモード選択性を解明した。

巨大分子系の電子状態理論の構築：

巨大な分子性結晶・分子集合体・ポリマー・生体系の電子状態を、精度よく計算するための新たな理論、Giant SAC-CI 法を開発した。この方法を実際にいくつかの分子性結晶に応用し、その基底状態と励起状態のポテンシャル曲線を計算することに成功した。その結果、新しい光・磁場応答スイッチの可能性が提案された。

生体反応系の電子論とダイナミクスの解明：

酵素など生体分子系の基底・励起状態の構造を独自の QM/MM 法によって予測し、これを用いて精密な励起・発光エネルギーを SAC-CI 法により計算する手法を確立し、蛋白質・酵素内の光励起・発光過程を高い精度で再現・予言する方法を開発した。この方法により視覚の光吸収波長制御のメカニズムや蛍ルシフェリンの発光色制御メカニズムを解明した。また、酵素反応に対して始めて、自由エネルギー面上での遷移状態構造を求めた。

凝縮系反応の電子論とダイナミクス：

溶液内反応の RISM-SCF 法を展開し、その有用性を示した。特に、最低自由エネルギー局面の円錐交差点を求める方法は、現在焦眉の研究課題である高速光化学過程の研究に大きな寄与をした。

表面-分子相互作用系と触媒反応の電子論：

表面における分子の吸着構造とスペクトルを SAC-CI 法と DAM 法を使う事で見事に研究できる事を示し、表面スペクトロスコーピーに新しい道を拓いた。また、様々な錯体触媒反応の理論的研究を行い、反応機構や律速過程、反応を制御する因子などを解明した。

国際会議の開催：

第 12 回国際量子化学会議を平成 18 年 5 月に京都で開催し、本研究課題の成果発表の場として活用した。この ICQC2006-Kyoto には、40 カ国から 727 人の参加があり、理論化学の国際会議としては最大規模の記録的な国際会議となった。活発な研究発表と討議が、理論化学のあらゆる分野に亘って行われた。参加者からは、その成功に対して多大な感謝の

メッセージが送られた。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

以上、本学術創成研究の成果は、世界に冠たる研究成果であると自負している。特に、

(1) シュレーディンガー方程式やディラック・クーロン方程式を正確に解く一般的な方法を開発し、正確な予言学としての量子化学の確立に向けて大きく前進した。

(2) 巨大な分子性結晶・分子集合体などを研究する Giant SAC-CI 法、精密分子分光学、光生物学の量子化学、等を確立することができ、世界の研究をリードする体制が整った。

6. 主な発表論文

(1) H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, "Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules without Analytical Integration Based on the Free Iterative-Complement-Interaction (ICI) Wave Function", *Phys. Rev. Lett.*, 99, 240402-1-4 (2007).

(2) H. Nakashima, H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method", *J. Chem. Phys.* 127, 224104-1-14 (2007).

(3) H. Nakatsuji, "General method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules", *Phys. Rev. A*, 72, 062110 (2005).

(4) H. Nakatsuji, H. Nakashima, "Analytically solving relativistic Dirac-Coulomb equation for atoms and molecules", *Phys. Rev. Lett.*, 95, 050407-1-4 (2005).

(5) H. Nakatsuji, "Scaled Schrödinger equation and the exact wave function", *Phys. Rev. Lett.* 93, 030403-1-4 (2004).

(6) H. Nakatsuji, "Inverse Schrödinger equation and the exact wave function", *Phys. Rev. A* 65, 052122-1-15 (2002)

(7) H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, "SAC (symmetry adapted cluster)/SAC-CI (configuration interaction) methodology extended to giant molecular systems: Ring molecular crystals", *J. Chem. Phys.* 126, 084104-1-18 (2007).

(8) S. Yamazaki, S. Kato, "Solvent effect on conical intersections in excited state 9H-adenine: Radiationless decay mechanism in polar solvent", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2901-2909 (2007).

(9) S. Sakaki, T. Takayama, M. Sumimoto, M. Sugimoto, "Theoretical study of Cp₂Zr-catalyzed hydrosilylation of ethylene. Reaction mechanism including new σ -bond activation", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3332-3348 (2004).

(10) Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Michl, "Theoretical studies on magnetic circular dichroism by the finite perturbation method and relativistic corrections", *J. Chem. Phys.* 123, 164113-1-9 (2005).

(11) K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, S. Kato, H. Nakatsuji, "Mechanism of color-tuning in retinal proteins: SAC-CI and QM/MM study", *Chem. Phys. Lett.*, 414, 239-242 (2005).

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sousei>