

## 平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価〕

◆記入に当たっては、「平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成23年 5 月 24 日現在

<b>研究代表者 氏 名</b>	平尾 公彦	<b>所属研究機関・ 部局・職</b>	東京大学・大学院工学研究科・教授
<b>研究課題名</b>	リアル系のシミュレーションとダイナミクス		
<b>課題番号</b>	14002004		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 平尾 公彦（東京大学・大学院工学研究科・教授）  研究分担者 中嶋 隆人（東京大学・大学院工学研究科・助教授） 常田 貴夫（東京大学・大学院工学研究科・助教授） 中野 晴之（九州大学・大学院理学研究院・教授）		

### 【補助金交付額】

年度	直接経費
平成14年度	177,000 千円
平成15年度	166,800 千円
平成16年度	26,000 千円
平成17年度	24,000 千円
総 計	393,800 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

本プロジェクトでは、「次世代分子理論」の開発を目標として 1. 新しい *ab initio* 電子状態理論・計算法の開発、2. 大規模分子計算に向けた新しい密度汎関数理論 (DFT) の開発、3. 相対論的電子状態理論の開発とその応用、を挙げていた。プロジェクト終了後は、これらの研究をさらに発展させ、新たな分子理論とその方法論を提案することで、大規模で複雑な実在系のナノ・バイオ分子に対する化学的・物理的現象の理論的解明を目指した。そこでは、大規模分子系の電子状態計算に適した新しい大規模分子理論や、周期表の幅広い種類の原子種からなる複雑な分子系の高精度計算を実現するための相対論的分子理論を提案した。例えば、GFC 法とよぶ大規模分子理論をプロジェクトの終了後に提案した。GFC 法は、計算コストの高い 2 電子反発積分の解析的計算を回避することで、Coulomb 積分を  $O(M)$  で高速に計算する大規模分子理論であり、プロジェクト中に提案した大規模分子理論と比べても、拡大に大規模な分子を高速に計算することが可能な理論である。スピン-軌道相互作用を含む十分な相対論効果を考慮できるように GFC 法の拡張を行い、多種多様な元素を含む複雑で大規模な分子系の理論計算も可能になっている。また、世界ではじめて、相対論的ハミルトン演算子に基づいた量子モンテカルロ法を提案し、相対論効果を含んだ高精度な重原子分子計算を実現した。さらに研究期間中に開発した GMCPT 法に相対論効果を組み込む理論も開発し、重原子を含む系の分子物性、化学反応への理解を可能にした。

本プロジェクトで開発した密度汎関数の長距離補正汎関数(LC)はその後、目覚ましい発展を遂げている。LC-DFT を分散力汎関数と組み合わせる LC+vdW 法を、ファンデルワールス力や弱い水素結合など弱い結合からなる多様な分子の構造計算に適用した。その結果、LC+vdW 法は DFT ではじめて全ての弱い結合を精密に再現することが分かった。また、LC が Koopmans 定理を満たすことを明らかにした。このことは LC-DFT の軌道や軌道エネルギーが明確な物理的意味を持っていることを示している。分子軌道法でこれまで培われてきた言葉、概念をそのまま DFT に当てはめることを意味している。DFT が Koopmans 定理を満たすことを証明したのは初めてであり、学会に衝撃を与えた。また、LC+vdW 法を、最新の DFT ですら全く再現できない長鎖アルカンの isodesmic 反応エンタルピーの計算に適用し、顕著に結果が改善することを確認した。LC は現在では、DFT の標準理論に成長し、多くの分野で広く利用されている。

本プロジェクトでは「UTChem」とよぶ分子理論プログラムの開発を行っていたが、プロジェクト終了後の革新的な理論展開に伴い、独自の分子理論に基づいた新たな分子科学計算ソフトウェア「NTChem」もプロジェクトの終了後開発に着手した。従来の分子計算ソフトウェアと比べて、数倍から数千倍の高速化と大規模計算が可能であり、扱える分子系が格段に広がるのが特徴である。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

- 数百～千原子系の定量的計算のための *ab initio* 分子理論の開発  
化学結合解離や電子状態交差の高精度な記述を可能とする計算法を開発した。「非経験的密度行列繰り込み群」、「正準変換理論」、「高速MP2摂動計算法」、「相互作用フロンティア軌道法」、「固体NMR高精度計算法」など。
- 数千～一万原子系の基底・励起状態の半定量的計算のための密度汎関数理論(DFT)の開発  
線形スケール化法である「Gauss 型有限要素 Coulomb 法」および「平面波補助基底法」による高速化、長距離補正(LC)法や「領域的自己相互作用補正法」による高精度汎関数を開発した。また、LC-Kohn-Sham 法が Koopmans 定理を満たすことを示し、Kohn-Sham 軌道は明確な物理的意味を持っていること示した。DFT の考え方を根本的に変革するものであり、国際的に大きな注目を集めている。
- 量子化学計算にもとづく大規模系の動力学シミュレーション法の開発  
高精度振動分光計算のための「マルチリゾリューション法」、「振動擬縮退摂動論」、「瞬間振動解析法」を開発し生体分子に対し応用した。また、新しい核の量子ダイナミクス理論である「量子キミュラントダイナミクス法」を開発した。
- 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明  
金属イオンを含む人工 DNA の安定性やミスマッチ DNA の安定性の原因を明らかにした。また、有機化学で問題とされてきた異性化反応における DFT 計算の問題の原因を解明した。さらに、酸化チタン光触媒の初期反応機構を提案した。
- ナノバイオ系計算のための分子計算プログラムパッケージの開発  
「リアル系」において開発した「*UTChem*」を拡張し、並列計算と線形スケール化計算への親和性が高い次世代スーパーコンピュータ、京コンピュータでの使用に向けた次世代分子理論プログラム「*NTChem*」の開発へと展開した。

発表論文:国際誌 92 件、総説 5 件、書籍 2 件

国際会議招待講演:55 件

以下は平尾公彦の国際会議での主な招待講演

A New Hybrid DFT Functional: Accurate Description of Induced or Response Properties

American Chemical Society Meeting, Atlanta, GA, March 26-30, 2006

Recent Advances in Density Functional Theory

VII Girona Seminar on the Nature of Chemical Bond, Girona, Spain July 10-13, 2006

A New Hybrid DFT Functional: Accurate description of excited states, charge-transfer states, and van der Waals Interactions,

XI-th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XI), St.Petersburg, Russia, August, 20-26, 2006

A New Hybrid DFT Functional: Accurate description of excited states, charge-transfer states, and van der Waals Interactions

International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Chania, Crete, Greece, 27 October - 1 November 2006

Dual-Level Approach to DFT

International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Chania, Crete, Greece, 27 October - 1 November 2006

Relativity in Chemistry

The Coochbehar Professorship Lecture, Indian Association for the Cultivation of Science, December 15 (2006)

Recent advances in DFT-Accurate description of van der Waals interactions

Recent Trends in Many-Body Methods for Electronic Structure and Properties of Atoms and Molecules

January 11-13, 2007, Orissa (INDIA)

Molecular theory for large systems

Molecular Quantum Mechanics - Analytic Gradients and Beyond: An International Conference in Honor of Professor Peter Pulay, May 29 - June 3, 2007, Margaret Island, Budapest, Hungary

Molecular theory for large systems  
ISSP International Workshop and Symposium: Foundation and Application of DFT  
Tokyo, August 8, 2007

A linear scaling DFT  
3rd Asia Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Beijing China, September 22-26, 2007,

Towards Linear-Scaling Hybrid DFT  
Workshop on range-separation hybrid (RSH), Paris, 9-13 May, 2008

Molecular Theory for Large Systems  
ICTCP-VI, Vancouver, July 19-24 2008

Towards Linear Scaling Density Functional Theory  
WATOC 2008, Sydney, September 14-19 2008

Towards Linear Scaling Hybrid DFT  
TACC2008, Shanghai, September 23-27 2008

Long range corrected DFT  
Girona Workshop 2009, Platja de aro, July 9-12 2009

Long range corrected DFT  
MM2009, July 26-29, 2009 Gold Coast Australia

Towards Linear Scaling Density Functional Theory  
DFT09, August 31- September 4, Lyon (France) 2009

Long-range corrected DFT and description of weak interactions  
5<sup>th</sup> WCTCC, Xiamen Dec, 14-17, 2009

DFT – Koopmans' theorem  
17<sup>th</sup> Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, July 25-30, Edmonton Canada 2010

Recent Advances in Range-Separated DFT  
ACS, Challenges for Density Functional Theory, Boston, Aug,22-26 2010

Koopmans' Theorem in Density Functional Theory  
ICCMSE2011, Kos, Greece, October 6 2010

Recent Advances in LC-DFT  
XVth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, Cambridge, Aug,31-Sept,5 2010

Recent Progress of LC-DFT  
Pacifichem, Honolulu, December 15 2010

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

平成 17 年度 - 平成 22 年度

戦略的創造研究推進事業 JST 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「ナノバイオ系のシミュレーションとダイナミクス」

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

特別推進研究において開発した方法論およびプログラムが基盤となり、大規模分子系への展開を図ることができた。大規模な分子系に対し精度を落とすことなく計算することのできる電子相関理論と密度汎関数(DFT)法を開発した。電子相関理論は高分子、ナノチューブ、生体反応中心および金属化合物などの光化学に表れる「複雑な電子状態」を明らかにすることを可能とした。また、リニアスケーリング法などを駆使した新しい DFT 法は次世代スーパーコンピュータでの利用に向けたプログラム開発が進められており、生体系やナノ系のきわめて高速な DFT 計算の実現につながることが期待されている。さらに、大規模系の振動や反応ダイナミクスに対する量子的手法を開発し、これまで古典的にしか扱うしかなかった分野に新しい息吹を吹き込んだ。これらの方法は、分子性結晶 TTF-CA の光誘起相転移の機構解明、酸化チタン光触媒の反応機構の解明、金属イオンを含む人工 DNA・ミスマッチ DNA の安定性と構造に関する理論的研究へ応用され、有用な知見が得られている。

密度汎関数法は現在、もっともよく使われている方法であり、簡潔な概念をもっており、計算が比較的簡単で大きな系に適用可能である。しかし計算精度は汎関数に依存している。エネルギーや分子構造は高い精度で算出するが、2 次の分子物性の記述には問題がある。したがって密度汎関数理論ではよりよい汎関数の開発が課題であった。これまでさまざまな汎関数が提唱されてきた。しかしこれまでの汎関数では Rydberg 励起や Charge transfer 励起を過少評価、バンドギャップは小さすぎる。化学反応の反応障壁も小さすぎる。van der Waals 相互作用など弱い相互作用は記述できない。これらは長距離での電子間相互作用が汎関数に入っていないのが原因である。これらの課題をすべて解決したのが、特別推進研究中に開発した長距離補正汎関数、LC 汎関数である。LC 汎関数では電子間相互作用  $1/r$  を誤差関数を使って、単距離部分と長距離部分にわけ、短距離には DFT の交換汎関数を長距離には Hartree-Fock の交換積分を使う理論である。

最近、私たちは LC-DFT が Hartree-Fock 法と同じように Koopmans 定理を満足することを証明した。Koopmans 定理とは、HOMO の軌道エネルギーの符号を変えたものが、イオン化エネルギーになるという定理である。これまで DFT では Koopmans 定理は成立しないといわれてきたが、そうではない。LC-DFT の軌道や軌道エネルギーは明確な物理的意味を持っている。LC-DFT を使うと、分子軌道法でこれまで培われてきた言葉、概念をそのまま DFT に当てはめることができる。この論文は昨年 11 月の J.Chem.Phys. に掲載されましたが、学会に大きな衝撃を与えた。11 月のもっとも download された論文となっている。このように LC-DFT は国際的にも注目を集めている理論であるが、私たちはこれをさらに発展させ、密度汎関数理論の決定版にしたいと考えている。

大規模な分子の理論計算を目指し、プロジェクト期間中に幾つかの大規模分子理論を提案した。そこでは、既存の化学理論に留まらず、様々な科学・工学分野で用いられている方法論を融合することで大規模な分子計算を実現できることを示した。例えば、相対論的 Pseudospectral 法や平面波補助 Gauss 型基底法などがそれにあたる。特別推進研究中に得た知見を活かし、プロジェクト終了後に GFC 法とよぶ新しい大規模分子理論を提案した。GFC 法では局在した Gauss 型基底に加え、多くの工学分野で使われている有限要素基底からなる混合補助基底を用いて Coulomb ポテンシャルを関数展開する。これにより時間のかかる 2 電子反発積分の計算を回避することができ、大規模な分子計算を高速に実現できる。また、プロジェクト期間中に開発をした分子理論プログラム「UTChem」での開発経験を活かし、プロジェクト終了後には大規模分子計算に特に有用な新たな分子科学計算ソフトウェア「NTChem」の開発に着手した。従来のソフトウェアと比べて、数倍から数千倍の高速化と大規模計算が可能となる。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

研究代表者平尾公彦は、平成 22 年 7 月より計算科学研究機構長となり、これまで特別推進研究を実施するなかで培った経験や知見をもとに、自身の研究分野である量子化学ばかりでなく計算科学全般を統括する役割を果たしている。その他数多くの国際学会の役員、各種評価委員会委員、英文誌の編集委員も務めるなど、現在でも国内外においてコミュニティー全体を牽引する活動を精力的に行っている。

特別推進研究の研究成果は、平成 18 年度より CREST プロジェクトに引き継がれ、大きな発展を遂げた。特に、特別推進研究において開発した分子計算プログラム・パッケージ「*UTChem*」の適用範囲を大幅に拡張する事となった。さらに、計算科学研究機構の京速コンピュータ「京」において大規模分子計算に基づく新物質の設計などが期待され、特別推進研究の成果は大きく飛躍し、その研究は今なお継続している。

期間内に多くの論文・総説等を発表し、そのうち幾つものが国際的に高い評価を得ている。特に、Top 10 の引用合計は約 900 件以上であり、当該分野において特に注目度が高いものである。中でも密度汎関数理論における長距離補正法の開発は、従来の密度汎関数理論で用いられて来た交換相関汎関数の問題点を大きく解消し物理化学的に正しい描像を与えるなど、量子化学分野において独創的かつ高いインパクトを与えた。LC 法にもとづく新しい汎関数が世界の研究者によって開発され、さまざまな計算プログラムに搭載されて利用され、多くの論文に引用されている。その結果、LC 法関連の論文は、科学界全体での高被引用論文 1% に入る幅広い新研究領域を形成するに至り、「文部科学省サイエンスマップ 2008」に「化学」の一大注目研究領域として取り上げられた。固体物性分野で生みだされた DFT が、化学の研究領域として取り上げられるのは、おそらくはじめてである。

現在では LC は Gaussian などの他の分子計算プログラムパッケージにおいても広く実装されるなどスタンダードな手法として定着し、理論計算化学の分野ばかりでなく、将来的には物性物理や生物物理等の計算物質科学全般に貢献する事が期待される。また、相対論的量子化学計算手法の発展はこれまでの量子化学で扱われて来た原子分子の適用範囲を大幅に拡大させる事を可能にした。さらに高精度電子相関手法と組み合わせる事で、実験と匹敵する精度で分子の物性予測が出来る様になった。この研究は、今後益々複雑さを増す物質科学の領域において、重原子を含む分子の物性予測の基盤を与える非常に重要なものである。

また、プロジェクト期間中に、われわれが開発してきた相対論的分子理論は世界中で使われている多くの分子科学の計算ソフトウェアに導入された。分子科学計算において相対論効果を考慮することは現在ではルーチン計算になりつつある。期間中に開発をすすめていた分子理論計算プログラム「*UTChem*」は現在一般に公開している。アカデミック、企業などに多くのユーザーを持つ。現在この技術は、「*NTChem*」に引き継がれ、前述のように京速コンピュータ「京」上での大規模分子計算が期待されている。また、相対論効果を含む基底関数等も HP 上で公開しており、公開以来、数多く引用されている。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況 (続き)

## (2) 論文引用状況 (上位 10 報程度を記述してください。)

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	A long-range-corrected time-dependent density functional theory, Y.Tawada, T.Tsuneda, S.Yanagisawa, T.Yanai, and K.Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , 120, 8425-8433 (2004).	長距離補正法を用いた時間依存密度汎関数計算手法を実装し,その計算を行った.従来の時間依存密度汎関数理論での問題点であった漸近極限での非物理的な振る舞いを劇的に改善する事を明らかにした.	311
2	A density functional study of van der Waals interactions, M.Kamiya, T.Tsuneda, and K.Hirao <i>J.Chem.Phys.</i> , 117, 6010-6015 (2002).	長距離補正密度汎関数理論の元で Andersson-Langreth-Lundqvist 汎関数を採用し,van der Waals 相互作用を非経験的に取り扱う手法の開発とプログラムの実装を行った.	136
3	A density functional study on $\pi$ -aromatic interactions: Benzene dimer and naphthalene dimer, T.Sato, T.Tsuneda, and K.Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , 123, 104307 (2005)	長距離補正密度汎関数法+vdW 補正を $\pi$ 芳香族間の相互作用(ベンゼン2量体,ナフタレン2量体)の計算に適用し,1kcal/mol の精度でその結合エネルギーを見積もる事が出来る事を示した.	91
4	Nonlinear optical property calculations by the long-range-corrected coupled-perturbed Kohn-Sham method, M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda, and K. Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , 122, 234111 (2005)	非線形光学応答量を計算するため,長距離補正密度汎関数法を coupled-perturbed Kohn-Sham 法に実装した.従来の密度汎関数法では大幅に過大評価していた Push-Pull $\pi$ 共役系の双極子モーメント・分極率・超分極率等を適切に計算出来る事を示した.	80
5	Ab initio vibrational state calculations with a quartic force field: Applications to H <sub>2</sub> CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CCH, and C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , K.Yagi, K.Hirao, T.Taketsugu, M.W.Schmidt, and M.S.Gordon, <i>J.Chem.Phys.</i> , 121, 1383-1389 (2004)	多原子分子に対して,4 次多項式ポテンシャルエネルギー関数の n モード結合力場 (nMR-QFF)を効率よく計算する手法を提案し,GAMESS プログラムパッケージに実装した.振動に関する自己無撞着場 (VSCF) 計算を実行する事で,2MR-QFF の誤差は実験値の 1.0~1.9%と本手法が非常に高精度である事を明らかにした.	67
6	Intruder-State Avoidance Multireference Møller-Plesset Perturbation Theory, H. A. Witek, Y-K Choe, J. P. Finley, and K. Hirao, <i>J.Comput.Chem.</i> , 23, 957-965 (2002).	摂動論において小さなエネルギー分母は intruder 状態を生み出す原因となる.本研究では,零次のハミルトニアンを改善する事で,新しい摂動論手法を提案し,多参照 Moller-Plesset 摂動論に適用し,小分子の励起状態計算に適用した.	63
7	Van der Waals interaction studied by density functional theory, T.Sato, T.Tsuneda, and K.Hirao <i>Mol.Phys.(Handy special issue)</i> , 103, 1151-1164 (2005)	ALL 汎関数を取り入れ,DFT における弱い相互作用, を記述する理論を提唱,ハロゲン2量体などに適用し,高精度な理論であることを数値解析からも実証した	55
8	Third-order Douglas-Kroll relativistic coupled-cluster theory through connected single, double, triple, and quadruple substitutions: Applications to diatomic and triatomic hydrides, S.Hirata, W.A. de Jong, T.Yanai, T. Nakajima, and K.Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , 120, 3297-3310 (2004).	3 次の DK 法,Coupled-cluster 法を用い,水素化物の分子物性を高精度に計算し,実験値と比較した.このような水素化物では実験値以上の精度をだすことを数値的に実証した	46

9	The Mechanism of Ferromagnetic Coupling in Copper(II)-Gadolinium(III) Complexes, J. Paulovic, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu and K. Hirao, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , <b>126</b> , 3321-3331 (2004).	Cu(II)-Ga(II)複合体の Ferromagnetic Coupling の起源を理論計算から解明	41
10	Accurate relativistic Gaussian basis sets determined by the third-order Douglas-Kroll approximation with a finite-nucleus model, T. Nakajima and K. Hirao <i>J. Chem. Phys.</i> , <b>116</b> , 8270-8275 (2002)	相対論的効果を取り入れた基底関数を開発, H(Z=1)から Lr(Z=103)までの原子で有限核モデルを使用	38

【研究期間終了後に発表した論文】			
No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Long-range-corrected density functional theory calculations of chemical reactions: Redetermination of parameter, J-W Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , <b>126</b> , 154105 (2007)	長距離補正法のパラメータを,G2セット分子の反応バリアを再現する様に再最適解し,従来の $\mu=0.33$ より高い $\mu=0.47$ が得られた.この得られた結果は,化学反応を記述する上で,従来の長距離補正法を大きく改善する事が判明した.	69
2	Excited state geometry optimizations by analytical energy gradient of long-range corrected time-dependent density functional theory, M.Chiba, T. Tsuneda and K. Hirao, <i>J. Chem.Phys.</i> <b>124</b> , 144106 (2006)	長距離補正法の元での時間依存密度汎関数理論による励起状態の構造最適化を,解析的核座標微分を実装する事によって達成した.これまで長距離の振る舞いが重要な大きな基底状態にある系で重要であった長距離補正法は,比較的小さな分子の励起状態に関しても非常に重要な役割を果たす事が判明した.	66
3	Long-range corrected density functional study of intermolecular interactions: Balanced description of various types of interactions, T.Sato, T. Tsuneda, and K.Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , <b>126</b> , 234114 (2007)	分散,双極子-誘起双極子,双極子-双極子,水素結合等の弱い結合を含む様々な弱結合錯体への長距離補正密度汎関数法+vdW 補正の適用可能性を検証し,その有用性を明らかにした.	61
4	Polarizability and second hyperpolarizability evaluation of long molecules by the density functional theory with long-range correction, H.Sekino, Y.Maeda, M.Kamiya, and K.Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , <b>126</b> , 014107 (2007)	長距離補正密度汎関数法をポリアセチレンや水素鎖の分極率や2次の超分極率の計算に適用した.通常の密度汎関数法で見られる長鎖分子の超分極率の異常増大は,漸近的に正しい振る舞いをする長距離補正法によって完全に取り除かれる事を示した.	41
5	Theoretical investigation of the excited states of coumarine dyes for dye-sensitized solar cell, Y.Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, and Y. Nishikitani, <i>J.Phys.Chem. A</i> , <b>111</b> , 5544 (2007)	時間依存密度汎関数理論,ならびに CC2法を用いてクマリン誘導体の吸収スペクトルを計算した.溶媒効果を検討し,メタノールが吸収スペクトルの赤方シフトの原因,また,脱プロトン化したクマリンが青方シフトの原因となる事を明らかにした	36
6	Multiresolution potential energy surfaces for vibrational state calculations, K.Yagi, S.Hirata, and K.Hirao, <i>Theor.Chem.Acc.(Fraga Special Issue)</i> , <b>118</b> , 681-691 (2007).	大規模分子の非調和振動の振動数を計算するため,多モード表現のポテンシャルエネルギー曲面を異なる計算手法で効率的に計算する方法を提案した.水分子やホルムアルデヒドに対して計算を実行し,10cm <sup>-1</sup> 程度の誤差で計算が実行出来る事を示した	30
7	An improved long-range corrected hybrid exchange-correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP) J-W Song, M. A. Watson, S. Tokura, T. Sato, and K. Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> , <b>127</b> , 154109 (2007)	長距離補正法を改良するため,従来の誤差関数に加え,Gauss 型関数を挿入した改良長距離補正法 (LCGau 法)を提案した.この手法を基底状態の構造や反応障壁だけでなく,励起状態の計算に対しても適用し,既存の汎関数の性能を上回ることを明らかにした	29

8	<p>Vibrational quasi-degenerate perturbation theory: Applications to Fermi resonance in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao <i>Phys.Chem.Chem.Phys.</i>, <b>10</b>, 1781 (2008).</p>	<p>振動自己無撞着場参照関数に関する擬縮重摂動論手法を開発し,その実装を行った.この手法では数状態間の強い非調和モード間カップリングを配置間相互作用法で,数多くの状態からの動的相関を摂動論的に取り込む.二酸化炭素やホルムアルデヒドの計算に適用し,10cm<sup>-1</sup>程度の誤差である事が判った.また,ベンゼンの CH 伸縮振動では,他のモードからの intensity borrowing 機構がある事が判明した</p>	28
9	<p>Efficient configuration selection scheme for vibrational second order perturbation theory, K.Yagi, S.Hirata, and K. Hirao, <i>J.Chem.Phys.</i> <b>127</b>, 034111 (2007)</p>	<p>振動自己無撞着場計算に対する高速な2次の Moller-Plesset 摂動計算法を提案した.参照は導関数が調和振動子で近似され,5次以上の非調和項が無視出来る時,重要な配置は事後に決定される.この手法を用い,ホルムアルデヒド,エチレン,フラザン等の振動計算に適用し,その誤差が数 cm<sup>-1</sup>程度である事を示した</p>	22
10	<p>Second- and third-order triples and quadruples corrections to coupled-cluster singles and doubles in the ground and excited states, T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, <i>J.Chem.Phys.</i>,<b>126</b>, 244106 (2007)</p>	<p>結合クラスター法を用いた基底状態・励起状態計算において,2次・3次の摂動補正を行う方法を提案した.摂動補正を加える順番の違いにより,様々なバリエーションが存在し,励起状態に関するその精度は CCSD &lt; CCSD(2)(T) &lt; CCSD(2)(TQ) &lt; CCSD(3)(T) &lt; CCSDT の順に向上する事を示した</p>	21

**3. その他, 効果・効用等の評価に関する情報**

次の(1), (2)の項目ごとに, 該当する内容について具体的かつ明確に記述してください.

**(1) 研究成果の社会への還元状況 (社会への還元の程度, 内容, 実用化の有無は問いません.)**

本特別推進研究及びその後の研究は全て基礎的な研究であり, 未だ直接的な社会への還元には至っていない。しかし本特別推進研究での独創性の高い研究成果はプログラムを含め全て公開されており, 我々ばかりでなくそのユーザの物質科学・生命科学における理論計算研究を通じ, 将来的に社会還元の可能性が充分にあると考えている。本研究で開発された理論は UTChem をはじめとして, GAMESS, GELLAN などの他のプログラムパッケージを通じて広く一般に公開されている。これらはいずれも, 学界に限ることなく, 無償で産業界を含め一般に利用されている。また, それらの利用法に関して新化学発展協会等の講演会, 講習会を通じて一般への周知, 普及に努めている。

### 3. その他, 効果・効用等の評価に関する情報 (続き)

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況 (助手やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。)

平成 13 年～17 年度の間, 当該特別推進研究には代表者以外に 5 の若手研究者が研究分担者として参加した。下記のようにそれぞれ順調に昇進し、現在、理論化学の分野において中心的な役割を果たしている。各人 (身分は当時) のその後の状況を下記に箇条書きにした。

中野晴之(助教授)	H15 年 九州大学教授(現職)[転出と共に参加辞退]
中嶋隆人(講師)	H17 年 東京大学大学院工学系研究科 准教授 H22 年 理化学研究所 研究員 H22 年 計算科学研究機構 チームリーダー(現職)
常田貴夫(助教授)	H16 年 東京大学大学院工学系研究科 准教授 H22 年 理化学研究所 研究員 H23 年 山梨大学 燃料電池ナノ材料センター 教授(現職)
重田育照(助手)	H17 年 東京大学大学院工学系研究科 助教 [転入と共に参加] H19 年 筑波大学大学院数理物質科学研究科 講師 H20 年 兵庫県立大学大学院生命理科学研究科 准教授 H22 年 大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授(現職)

研究分担者は特別推進研究での成果を元に独自の研究を発展させ、当該分野において大きく評価され、下記に示すように 5 件の賞を受けた。

中嶋隆人	文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2007)
常田貴夫	分子科学会賞(2007)
重田育照	第1回 PCCP 賞(2007), 第58回日本化学会進歩賞(2009), 文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2010)

また、特別推進研究遂行中に当研究室に所属した学生は、現在、アカデミックの世界において大いに活躍している。その内訳は准教授 3 名(台湾 1 名)、講師 1 名、助教 6 名(アメリカ 1 名)、博士研究員 3 名、国立研究所の常勤研究員 1 名の計 14 名である。

以上のように、本特別推進研究が質・量ともに高い研究成果のみならず、量子化学における各分野の発展・研究教育・人材の供給のあらゆる面で大きく寄与し、若手研究者の成長に貢献している。今後この特別推進研究で育った若手研究者らが、当該分野ばかりでなく他の科学の諸分野の発展により一層寄与する事は間違いない。この意味においても、理論化学系の本特別推進研究が大変有意義であり、当初の目的は概ね達成できたと思われる。