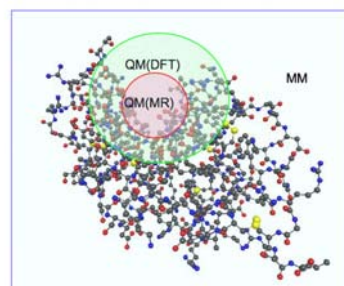


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-5. 多配置波動関数理論と密度汎関数理論の融合

概要（200字以内）

現在、多配置 (MR) 波動関数をベースとした密度汎関数理論 (DFT) の開発が行われ、Kohn-Sham DFT でカバーできない分子磁性系の量子スピン状態・励起状態に応用されている。さらに今後 QM/MM と組み合わせる事で、反応に直接関与する結合近傍の電子 (MR) / 平均場の電子 (DFT) / その周りの蛋白質 (MM) という三階層をカバーした生体化学反応に有効な理論となる事が期待されている。



現状と最前線

ここ数十年、Kohn-Sham (KS) 密度汎関数理論 (DFT) が分子系で多大なる成功をおさめ最近では vdW 相互作用も含めた Hybrid DFT 法も提案され、理論としては一区切りついたように見える。しかしながら実際には水素分子の共有結合の解離等で見られる二電子系の量子スピン三重項 (図) の記述という基本問題は未だ解決していない。スピン非制限型 DFT を用いれば結合解離曲線は書けるが、スピン揺らぎの効果はカバーできない。これは電子物性論上深刻な問題で、分子磁性系やハルダン系等の量子スピン効果、スピン揺らぎを駆動力とする超伝導物質の先見的予見は困難となる。これに対し近年、いくつかのグループで多配置 (MR) 波動関数理論を DFT と融合させた MR-DFT という新たな理論が構築されつつある。その発想はシンプルで、スピン揺らぎ等あらゆる量子多体効果を担う電子は軌道間をゆらぐ事ができる「量子多体」電子とし、残りの閉殻軌道に二重占有し DFT の



相関の場を供給する電子は「量子平均場」電子とするというものである。この為、MR-DFT はかさ高い分子の中の少数の活性電子が物性を担っている系に適しており、例えばフェナレニル系等の分子磁性体の磁氣的相互作用、励起状態への適用が報告されている。

さらに QM/MM と組み合わせる事で生体内化学反応への応用の道も拓かれる。通常、化学反応での結合の形成・解離は局所的に起こり、そこが「量子多体 (MR)」レベルに設定される。その化学反応に対する化学結合を担保する「量子平均場 (DFT)」レベルがその周囲に存在し、化学反応から遠い周囲の蛋白質等は古典 (MM) で扱う、というのが MR-DFT/MM の発想である。実際、光合成初期過程の光励起電荷分離反応や P-450 反応系への応用が行われており、今後、生体化学反応に対する一つの標準アプローチとなる事が期待される。

MR-DFT は汎用性・柔軟性に優れており様々な拡張が可能である。例えば、山中らは内殻電子の揺らぎが重要となる系には多配置多体摂動論に模した多配置軌道依存相関汎関数法 (MR-ODC)、原子価結合 (VB) 型 CI で化学的に重要な共鳴項をカバーする VBCI-DFT 等を提案している。さらに任意の波動関数と接続可能な自己相互作用誤差フリークーロン分割 MR-DFT も開発されており、原子核物理分野で開発されたモンテカルロ (MC) 法で配置を剪定する MCCI 等新たな波動関数理論との融合も可能である。このように波動関数の選択や DFT 相関項の構築など含め、MR-DFT は新たな電子状態理論ブランチになる可能性を秘めている。最近では固体物理分野でも分子デバイスや強相関系を扱う必要性から KS 理論に代わる理論開発が行われているが、強相関分子集合体に適用できる第一原理理論開発はこれから本格的に取り組まれる課題であろう。

将来予測と方向

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

多配置密度汎関数理論 (MR-DFT) の開発と、その QM/MM への適用による多階層アプローチ
MR-DFT/MM の構築

MR-DFT/MM の酵素反応中心系への応用

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

MR-DFT 理論の発展

強相関分子集合体を取り扱える第一原理電子状態理論の開発

キーワード

多配置参照密度汎関数理論、量子スピン効果、量子多体効果、MR-DFT/MM、

(執筆者： 山中秀介)