

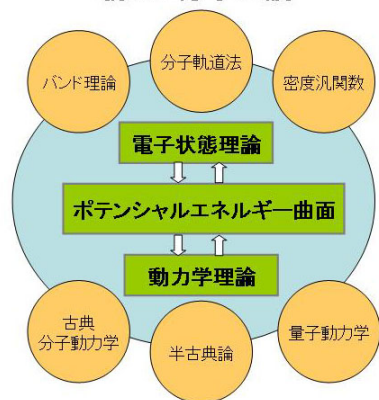
ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-12. 分光理論 (1)

概要 (200字以内)

電子状態理論と動力学理論の融合が分子理論に新しい潮流をもたらしている。分子軌道法と古典分子動力学を組み合わせた第一原理 MD 法は広く普及し、化学の様々な分野へ応用されている。今後は生体系やナノ材料を対象とした理論・アルゴリズムの開発が期待される。これには電子状態計算の高速化と核の量子効果を扱う方法論の確立が技術的な課題である。ブレークスルーを達成するには、分野の壁を越えた研究者の交流による知識の共有・昇華が必要不可欠である。

電子状態・動力学理論の融合が開く新しい分子理論



現状と最前線

近年、電子状態理論と動力学理論の融合が分子理論に新しい潮流をもたらしている。分子軌道法と古典分子動力学(MD)法を組み合わせた第一原理MD法[1]は化学反応のシミュレーションを高い信頼性で実行できることで広く受け入れられている。従来のMD法は経験的ポテンシャル関数の精度に制約され、特に、結合の生成・解離を伴う化学反応の記述が困難であったが、第一原理MD法ではポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態理論により直接求めることでその欠点を克服している。現状では数10原子分子系への適用が可能であり、例えば、燃焼化学・大気化学で重要な衝突反応に対する応用計算は今後さらに増加することが予想される。また、電子励起状態における化学反応も精力的に開発が進められており、光化学・光物性への応用は大変期待される。

さらに、量子動力学法と電子状態理論を組み合わせることで、量子効果を厳密に考慮した方法論の開発も進んでいる。量子動力学計算はこれまで小分子(数原子系)に対する超精密計算が主流であったが、これは精密なポテンシャルエネルギー曲面が入手困難であったことが一因である。電子状態計算と融合はこの欠点を克服できるため、第一原理MDと同様に、多自由度系に対する量子動力学計算が確実に広がっている[2]。基本的には量子多体系の問題であるため電子状態理論とのアナロジーがあり、電子状態理論で発展した技術を動力学へ導入することで、急速な発展を遂げている。また、系の大きさに対しスケーラブルな半古典的手法も有望で

ある。ただし、現状では経路積分法に基礎をおいた様々な手法が提案されているものの、理論的に未解決な課題も多く残されており、決定的な手法はまだない。これらの方法により、様々な分子分光法のスペクトルを非経験的に得られる。赤外・ラマンスペクトルや振電スペクトルを始め、2次元スペクトルなどへの応用が現在盛んに行われている。

現状では計算のボトルネックは電子状態計算によりポテンシャルエネルギー曲面を評価する部分にある。これは分子軌道計算の負荷が系の大きさに対して4から6乗に比例して増大し、莫大な計算負荷がかかるためである。この問題に対する直接的な解決策は分子軌道計算を高速化することであり、この問題に多くのアプローチが展開されている[3]。

[1] M.S.Gordon, G. M. Chaban, and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. **100**, 11512 (1996).

[2] R. B. Gerber, G. M. Chaban, S. K. Gregurick, and B. Brauer, Biopolymers **68**, 370 (2003).

[3] 「フラグメント分子軌道法入門」中野達也・他, アドバンスソフト, (2004).

#### 将来予測と方向性

今後の重要な方向性は、複雑な分子系、例えば、生体系やナノ材料に対し適用可能な理論・アルゴリズムを開発することにある。特に、非常に多くの自由度が関与する複雑な系において粒子の波の性質による干渉・消失が果たす役割を解明することは科学分野全体に関わる最重要課題である。

##### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

###### ・ 高速かつスケラブルな電子状態理論の開発

分子積分の高速アルゴリズム、精度（計算負荷）の異なる手法を組み合わせた hybrid 法や、効率的に部分系を切りだす方法などが有望である。一方、多少精度は劣るものの、比較的容易に高速化を達成できる密度汎関数法やバンド理論と分子軌道法との融合により新しい展望が開ける可能性も高い。

###### ・ 半古典・量子論的シミュレーション手法の開発

100 自由度（～30 原子）系の量子力学的シミュレーションは数年以内を実現すると予想される。さらに、古典・半古典・量子を組み合わせた混合法等により、複雑かつ大規模な系を対象にしたシミュレーション手法の開発が期待される。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

###### ・ 異分野間の研究者の交流と新しい分子理論の枠組みの構築

電子状態理論と動力学理論は独立な分野として発展してきた。一方で高度に発展した知識を他方へ導入することで、インパクトの大きい基礎研究が出来る可能性が高い。分野の壁を越えた研究者同士の交流を活性化することで、異分野間の知識の共有と集積を促し、理論化学は新しい段階へ昇華することが世界をリードするために必要不可欠である。

#### キーワード

第一原理分子動力学法・電子状態理論・量子動力学・化学反応・分子分光

(執筆: 八木 清)