

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：94309

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04867

研究課題名(和文) Non-B0シュレーディンガー方程式の正確な解：解析的なポテンシャル曲面の導出

研究課題名(英文) Solving the Non-B0 Schroedinger equations and analytical potential energy surface

研究代表者

中嶋 浩之(Nakashima, Hiroyuki)

認定NPO法人量子化学研究協会・研究所・部門長

研究者番号：80447911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,600,000円

研究成果の概要(和文)：電子と原子核の運動を分離するBorn-Oppenheimer (B0) 近似は、多くの化学研究で暗黙に課されるが、近年、原子核の運動も量子的に扱うnon-Born-Oppenheimer (non-B0) 計算の重要性が指摘され始めている。本研究では、シュレーディンガー方程式の一般解法として提案された自由完員関数法(FC法)をnon-B0計算に拡張し、一般原子・分子へ汎用性のある積分フリーのnon-B0 FC-LSE理論と、non-B0波動関数から化学反応の研究に欠かせない解析的ポテンシャル面を得る理論を開発し、より一般的な分子へ応用するための方法論と計算ノウハウ・プログラムの基礎を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シュレーディンガー方程式は、原子・分子の微視的世界を支配する量子力学の基礎方程式であり、この方程式を正確に解くことができれば、あらゆる化学現象を予言することができる。原子・分子は、原子核と電子から構成されるが、ほとんどの化学研究では重い原子核を固定し電子のみ量子的に扱う。しかし、原子核も量子的に扱うnon-Born-Oppenheimer (non-B0)こそ、真に量子力学原理を反映する。本研究では、これまで皆無であったnon-B0シュレーディンガー方程式を解く計算理論と、得られた解を解析し化学反応に応用する方法を開拓した。未熟な段階であるが、今後の発展の礎を築くことができたと確信している。

研究成果の概要(英文)：The Born-Oppenheimer (B0) approximation is one of the most favorable assumptions ordinarily assumed in chemistry. In recent years, however, the significances of the nuclear quantum effects and the theoretical studies by non-Born-Oppenheimer (non-B0) calculations have been pointed out in various scientific fields. In the present study, we extended the free complement (FC) theory for solving the non-B0 Schroedinger equations connected with the integral-free local Schroedinger equation method applicable to general atoms and molecules. We also developed the theory to obtain analytical potential energy surfaces from the non-B0 wave functions. Thus, the present study indicated high potentialities for doing chemistry with exact non-B0 solutions. We will further continue to develop the present theories to study more practical physical and chemical phenomena.

研究分野：量子化学

キーワード：シュレーディンガー方程式 自由完員関数法 解析的ポテンシャル面 核の運動の量子効果

## 1. 研究開始当初の背景

電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似は、多くの化学研究で常識的に課されている。また、BO 近似はポテンシャル面の概念を生み出し、化学反応の理解や分子動力学の研究に欠くことができないと考えられてきた。しかし、近年、実験技術や計算科学の進歩により、原子核の運動を量子的に扱う非断熱効果(non-Born-Oppenheimer (non-BO)) は、プロトンの非局在化・トンネル反応、精細な量子スペクトル、蛋白質や酵素の構造ダイナミクス、極低温・高圧化や宇宙化学等の物質科学現象で本質的な役割を果たしていることが知られるようになった[1]。non-BO 効果を取り込む理論的計算法は、Nuclear Orbital plus Molecular Orbital (NOMO) 法[2]、第一原理経路積分法[3]、量子波束ダイナミクス法[4]などが提案され、様々な分子へ応用されている。しかし、真に量子力学原理に基づく化学研究を展開するためには、non-BO シュレーディンガー方程式を正確に解き、その解に基づき一般原子・分子の化学現象を説明することのできる non-BO 計算法理論が必須である。この目的を達成あるいは目指すことのできる量子化学理論は皆無であったが、2004年にシュレーディンガー方程式の一般解法として提案された自由完員関数理論: Free Complement (FC) Theory [5] によってその道が拓かれた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、FC 理論を non-BO シュレーディンガー方程式の正確な解法へ応用し、そのシュレーディンガーレベルの non-BO 波動関数の解析から、一般原子・分子の化学現象の予測や解明に応用することのできる理論体系と計算法を確立することである。

## 3. 研究の方法

本研究では、non-BO シュレーディンガー方程式の正確な解に収束する波動関数を FC 理論によって構成する。FC 理論の重要な特徴は、系に適した初期関数を準備すれば、あとはハミルトニアンが自動的に正確な波動関数を構築するところにある。これまで、BO 近似で様々な原子・分子に応用し、例えば He 原子で 40 桁以上の精度でエネルギーを計算しこの理論の正確さを実証し[6]、また、第二周期原子や H<sub>2</sub>CO などの簡単な有機・無機分子でも化学精度(シュレーディンガー方程式の絶対解として 1 kcal/mol 以下まで正しい)を達成した[7]。本研究では、このような BO 近似のシュレーディンガー方程式の解法で培った理論と経験に基づき、従来にはない non-BO シュレーディンガー方程式の波動関数構築法とその解法を提案した。

BO 近似で重要な帰結は、化学反応の研究には欠かせないポテンシャル面が定義できることにある。しかし、BO 近似のポテンシャル面は、分子座標を逐一動かしながら電子のシュレーディンガー方程式を何度も解いて求める必要があり、分子全体の曲面を描くには莫大な数の電子状態計算を要する。また、そのポテンシャル面は離散的で、滑らかに繋ぐため人為的なフィッティングを要するが、その結果はフィッティング関数の選択などに依存する。一方、non-BO 波動関数は、電子も核も量子的な変数となるため、一見、ポテンシャル面の概念が失われているように見える。しかし、その全ての情報は波動関数の中に存在しているため、そこから情報を抽出し解析すれば良い。この視座に立ち、non-BO 波動関数をまず求め、そこから電子座標を積分することで、One shot の non-BO 計算から分子座標の解析的な関数として電子基底・励起状態のポテンシャル面を得る理論を提案した。

## 4. 研究成果

### (1) H<sub>2</sub><sup>+</sup>分子の non-BO シュレーディンガー方程式の超精密解

non-BO 計算法理論の検証においてその最も簡単な application として、まず水素分子イオン(H<sub>2</sub><sup>+</sup>)に適用した。この計算では、FC 波動関数の未知係数を決定する手段として、変分原理に基づく精密計算が可能な変分法(積分法)を採用した。図 1 は、H<sub>2</sub><sup>+</sup>とその同位体(D<sub>2</sub><sup>+</sup>, T<sub>2</sub><sup>+</sup>, μ<sub>2</sub><sup>+</sup>)における、電子・振動・回転励起状態の励起エネルギーを示している(ここで、μ はミューオンで質量はプロトンの約 1/9 である)。同対称性の電子・振動・回転状態は一度の計算(対角化)で求めることができ、全ての状態が 0.0000001 cm<sup>-1</sup> 以上の非相対論極限と言える精度で計算することができた。また、電子と核の直接的な相互作用に由来する新たな共鳴状態の発見や、核スピンの僅かな違い(オルト-パラ水素の差: 58.231cm<sup>-1</sup>)なども超精密に求めることができた[8]。

### (2) non-BO 解析的ポテンシャル面の導出とその特徴

non-BO 波動関数から解析的なポテンシャル面を得る手順は以下の通りである[9]。

non-BO シュレーディンガー方程式を FC 理論で解き、電子と原子核の全ての情報を含む non-BO 波動関数を得る。

その全密度関数から電子の運動を積分し、核の座標:  $\mathbf{R}$  だけを変数として残した縮約密度関数:  $\varphi(\mathbf{R})$  を得る。

核の運動を決める振動・回転シュレーディンガー方程式を仮定し、ここに(ii)の縮約密度関数(の平方根)を代入し、単純な式変形を行うことでポテンシャル面:  $V(\mathbf{R})$  が求まる。

このポテンシャル面:  $V(\mathbf{R})$  は、模式的に、

$$V(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\mu} \frac{d^2\varphi(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}^2} \frac{1}{\varphi(\mathbf{R})} + E, \quad (1)$$

として与えられる。ここで、 $\mu$  は換算質量、 $E$  は対応する non-BO 解のエネルギーである。この方法及び  $V(\mathbf{R})$  は、以下のような特徴がある。

- BO 近似では、たくさんの  $\mathbf{R}$  位置での電子状態計算からポテンシャル面を求めてから振動・回転準位を求めるが、この方法はその逆であり、non-BO 解として電子・振動・回転準位を求めた後に、解析的な形でポテンシャル面を得る手順である。
- BO 近似での構造最適化、反応経路探索、第一原理分子動力学計算で必要だった莫大な数の電子状態計算やエネルギー微分の計算が原理的に不要となる。
- $V(\mathbf{R})$  は、解析関数として得られ、原理的に一度(One shot)の non-BO 計算で電子基底・励起状態のポテンシャル曲面が全て得られる。
- $V(\mathbf{R})$  は、振動回転準位  $v$  ごとに定義され、同じ電子状態に属する  $v$  からは同じ電子状態に対応するポテンシャル面が得られる。
- 高い振動準位ほど  $R$  の大きなところまでの情報を豊富に含み、解離極限までポテンシャル面を描けるが、ノード位置で発散する点が生じる。この点は、各準位のポテンシャル面を平均化することで滑らかにすることができる。
- BO 近似では、原子核の質量が  $\mu$  としてのポテンシャル面しか求められないが、この方法では、原子核の有限質量や同位体や核スピンの違いを含む non-BO 波動関数に対応した、同位体効果を含むポテンシャル面を得ることができる。

この方法を  $\text{H}_2^+$  分子の精密な non-BO 波動関数に応用した結果を図 1 に示す。図 1(左)に示しているように、電子・基底励起状態共に、高い振動準位の non-BO 解を含めることで解離位置まで滑らかに解析関数としてのポテンシャルカーブ

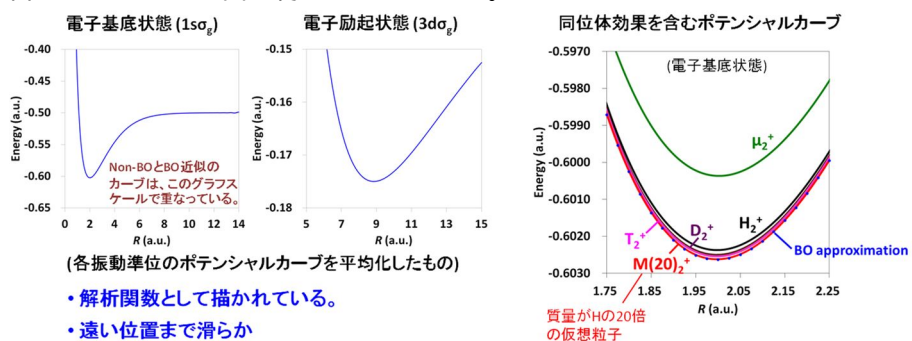


図1. non-BO解析的ポテンシャルカーブ( $\text{H}_2^+$ 分子)

を計算することができている。また、図 1(右)に示しているように、同位体効果を含むポテンシャルカーブの違いが求められている。特に質量の軽いミュオンの  $\mu_2^+$  のカーブは、その絶対エネルギーが高くなっており、同位体反応の僅かな対称性の崩れに影響を及ぼすことが示唆される。今後の研究により、この方法をより一般化することで、分子の平衡構造、遷移状態、反応経路解析などの化学反応の研究、電子励起状態の関与する光化学反応、化学反応ダイナミクス研究等への応用していきたい。

### (3) 一般分子の non-BO シュレーディンガー方程式の解法: non-BO FC-LSE 理論

一般に量子化学分野で non-BO シュレーディンガー方程式の解法が進展しない理由として、

- non-BO 波動関数の構築が、従来の BO 近似下の golden standard である分子軌道法と馴染まないこと
- non-BO 計算における変分法(積分)の困難

が挙げられる。

#### 局所的電子構造に基づく non-BO 波動関数の構築

non-BO シュレーディンガー方程式の精密解を効率的に求めるためには、その正確な解の構造を正しく反映する波動関数の構築が必須である。BO 近似で従来の量子化学で広く使われている分子軌道型関数は、分子座標(原子核の座標)が動くと波動関数が大きく変化するため、non-BO 計算には極めて不向きである。一方、原子価結合(VB)型のような局所的な電子波動関数は、基本的に 1 つの原子核の動きに合わせて 1 つの電子の動きが対応するため、平衡位置から解離まで同じ波動関数の形で表現でき、化学反応全体を描く non-BO 計算に非常に適している。また、局所性により大きな分子系の効率的な計算も可能である。我々は、分子構造式や化学反応式などの化学概念に則して波動関数を構築する局所的電子構造理論: 化学フォーミュラ理論を提案し、BO 近似下で様々な分子のシュレーディンガー方程式の解法に応用してきた[10]。この理論を non-BO 計算にも応用し、non-BO 波動関数の電子の運動を局所的な電子波動関数で記述し、これに振動・回転波動関数を付与したものを初期関数とし、FC 理論を展開する方法を導入した。この方法によって、系の物理的・化学的性質を初期関数に適切に反映すれば、あとは FC 理論によって正確な non-BO 解に効率的に速く収束させることができる。この方法では、電子部分の波動関数が BO 近似の電子波動関数と直接対応するため、計算された波動関数や物理量の化学的な理解にも繋げやすい。また、電子基底状態でなく電子励起状態の波動関数構築も容易である。電子励起状態に対応する量子状態の non-BO 計算は、文献にほとんど報告がなく、本研

究で初めてその精密な解法と解が求められた。

### non-BO LSE 理論

で構築した non-BO 波動関数の未知変数を計算するためには、積分を利用する変分法がまず考えられる。変分法は、変分原理に裏付けされ安定・高精度な計算ができるメリットがあるが、“積分可能”であることが前提である。しかし、non-BO 計算では、並進運動を分離後の内部座標が、原子核と電子の座標が露わに連動するため、変数(座標)を分離することができず多体の困難な積分が生じてしまう。実験室座標系に原点を固定し、1 粒子関数にむりやり変数分離すると積分はできるようになるが、重い原子核の動きに合わせて軽い電子が素早く動くという本質を無視することになり、正しい解を与えない。そのため、BO 近似下で発展してきた独立 1 粒子関数を基礎に置く多くの量子化学手法(Hartree-Fock, Full CI 法など)を使うことができない。この点から、変分法における“積分困難”の問題は BO 近似よりも遥かに severe である。そこで、本研究では、この積分困難から完全にフリーであるサンプリング法を基礎に置く Local Schrödinger Equation (LSE) 法[11]を non-BO 計算に応用することを考えた。積分フリーなため、どのような関数でも妥協なく用いることができ、で構築した non-BO 波動関数とその内部座標系に対しても応用することができる。また、電子基底状態の振動準位や連続状態に埋もれる電子励起状態に対応する量子状態は、H-square error:  $\sigma^2 = \langle \psi | (H - E)^2 | \psi \rangle$  を計算することで、物理的に正しい解を識別することができる。 $\sigma^2$  も変分法では  $H^2$  の積分が困難で計算することが難しいが、LSE 法では容易に計算することができる。また、LSE 法の計算で律速となる電子や核の対称・反対称化則を満たす計算には、Nk 理論[12]や Inter Exchange (iExg) 理論[13]を用いることができ、大きな分子の non-BO 計算に対する見通しもある。

の方法を、簡単な分子の non-BO 計算に応用した。まず、 $H_2$  分子(4 粒子(2 核, 2 電子))の S 対称(核: 一重項, 電子: 一重項)に応用した。FC 理論の初期関数は、

$$\psi_0 = (1 + P_{12})(1 + P_{AB}) \left[ e^{-\alpha_{1s} r_{1A}} e^{-\alpha_{1s} r_{2B}} \cdot e^{-\beta_1 (R_{AB} - R_{AB,eq1})^2} + e^{-\alpha_{1s} r_{1A}} e^{-\alpha_{2s} r_{2B}} \cdot e^{-\beta_2 (R_{AB} - R_{AB,eq2})^2} \right], \quad (2)$$

を用いた。電子部分は、局所的波動関数(VB 型)で記述し、化学フォーミュラ理論に基づき電子基底状態( $1^1\Sigma_g^+$ )と電子励起状態( $2^1\Sigma_g^+$ )に対応する配置を含めた。振動部分は、単純な調和振動子(Gauss 型関数)を採用した。表 1 に電子・振動の基底状態に対する FC 理論の収束過程を示した。order を上げると、H-square error は 0 に近づき、エネルギーも正しい値に近づいていることが分かる。文献値の Explicitly Correlated Gaussian (ECG) 法は、小さな系では高精度だが、パラメータ最適化や反対称化に大きな計算コストがかかり、一般的な原子・分子への応用ができず、また波動関数を全て Gauss 型関数で記述するため、カスプ条件などの exact 解の必要条件を満たさない。一方、non-BO FC-LSE 理論では、自由度(Dimension:  $M$ )が小さく、簡単な計算にも関わらず非常に高精度な解が得られている。また、図 2 に計算されたエネルギー準位を示した。電子励起状態に対応する量子状態は電子基底状態に属する状態の中に埋もれているが、H-square error 等から物理的に正しい解を判断できることが分かる。次に、LiH 分子(6 粒子(2 核, 4 電子)) S 対称(電子: 一重項)に応用した。その初期関数は、

表 1. non-BO FC-LSE 理論の収束過程( $H_2$  分子, 基底状態)

Order( $n$ )	Dimension ( $M$ )	H-square error	Energy (FC) (a.u.)	$\Delta E = E(\text{FC-LSE}) - E(\text{Ref.})^a$ (a.u.)
1	49	$3.586 \times 10^{-2}$	-1.159 578 75	<b>0.004 446</b>
2	412	$1.435 \times 10^{-3}$	-1.164 038 74	<b>-0.000 0137 1</b>
3	1963	$1.780 \times 10^{-4}$	-1.164 055 39	<b>-0.000 030 36</b>
4	6740	$5.751 \times 10^{-5}$	-1.164 029 84	<b>-0.000 00481 2</b>
Ref. (ECG 法)			-1.164 025 030 84	
Ref. (BO 近似)			-1.174 475 931	

<sup>a</sup>Ref. [14].

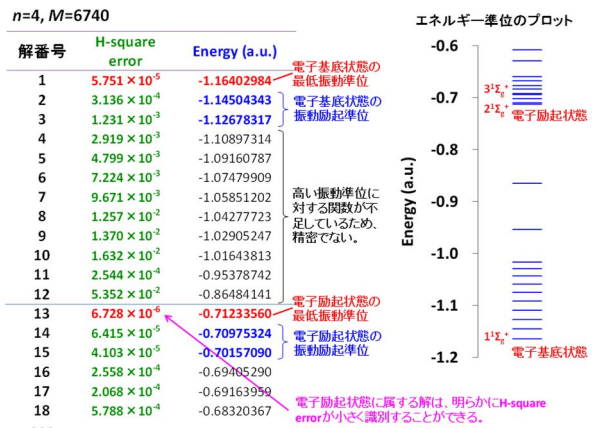


図2. non-BO解のエネルギー準位 ( $H_2$  分子)

図2. non-BO解のエネルギー準位 ( $H_2$  分子)のエネルギー準位を示した。電子励起状態に対応する量子状態は電子基底状態に属する状態の中に埋もれているが、H-square error 等から物理的に正しい解を判断できることが分かる。次に、LiH 分子(6 粒子(2 核, 4 電子)) S 対称(電子: 一重項)に応用した。その初期関数は、

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi_0^{(cov)} + \psi_0^{(ion)} + \psi_0^{(cov,ex)} \\ \psi_0^{(cov)} &= A_{elec} \left[ \left\{ e^{-\alpha_{Li,1s} r_{1A}} e^{-\alpha_{Li,1s} r_{2A}} \alpha \beta \cdot e^{-\alpha_{Li,2s} r_{3A}} e^{-\alpha_{H,1s} r_{4B}} (\alpha \beta - \beta \alpha) \right\} \cdot e^{-\beta_1 (R_{AB} - R_{AB,eq1})^2} \right], \quad (3) \\ \psi_0^{(ion)} &= A_{elec} \left[ \left\{ e^{-\alpha_{Li,1s} r_{1A}} e^{-\alpha_{Li,1s} r_{2A}} \alpha \beta \cdot e^{-\alpha_{H,1s} r_{3A}} e^{-\alpha_{H,1s} r_{4B}} \alpha \beta \right\} \cdot e^{-\beta_1 (R_{AB} - R_{AB,eq1})^2} \right] \\ \psi_0^{(cov,ex)} &= A_{elec} \left[ \left\{ e^{-\alpha_{Li,1s} r_{1A}} e^{-\alpha_{Li,1s} r_{2A}} \alpha \beta \cdot e^{-\alpha_{Li,2s} r_{3A}} e^{-\alpha_{H,1s} r_{4B}} (\alpha \beta - \beta \alpha) \right\} \cdot e^{-\beta_2 (R_{AB} - R_{AB,eq2})^2} \right] \end{aligned}$$

を用い、その電子部分は局所的波動関数(VB 型)と化学フォーミュラ理論に基づき、共有結合項とイオン項及び電子励起状態に対応する配置を含めて構成した。同様の方法で、幾つかの簡単な分子の non-BO 解の計算に応用し、表 2 に結果をまとめた。電子基底状態の解は、文献の結

果とよく一致し、文献にない電子励起状態に対応する non-BO 解も正しく求められた。また、表 3 にこれらの分子に対する零点振動エネルギーをまとめた。実験では、基底状態より下を測定することはできないため、spectroscopic constant から非調和性などを考慮して empirical に算出されるが、理論では、振動基底状態の non-BO 解と BO 近似のポテンシャル面の極小値との差として計算され、実験よりも精密な零点振動エネルギーを算出することができた。

表 2. 簡単な分子の non-BO 解(電子基底・励起状態)のまとめ<sup>a,b</sup>

分子	電子基底状態				電子励起状態	
	H-square error	Energy (FC) (a.u.)	$\Delta E=E(\text{FC-LSE})-E(\text{Ref.})^c$ (a.u.)	Energy (Ref.) (a.u.)	H-square error	Energy (FC) (a.u.)
H <sub>2</sub>	5.751×10 <sup>-5</sup>	-1.164 029 84	<b>-0.000 004 81</b>	-1.164 025 030 84	6.728×10 <sup>-6</sup>	-0.712 335 60
HD	2.210×10 <sup>-4</sup>	-1.165 440 95	<b>-0.000 030 9</b>	-1.165 471 922 0	1.152×10 <sup>-4</sup>	-0.712 993 45
HT	2.442×10 <sup>-4</sup>	-1.165 961 50	-	-	1.527×10 <sup>-4</sup>	-0.713 299 08
H <sub>μ</sub>	1.201×10 <sup>-4</sup>	-1.150 180 47	-	-	1.391×10 <sup>-4</sup>	-0.704 287 23
HeH <sup>+</sup>	3.287×10 <sup>-5</sup>	-2.971 084 59	<b>-0.000 006 13</b>	-2.971 078 465 9	1.100×10 <sup>-4</sup>	-1.971 056 05
LiH	5.722×10 <sup>-4</sup>	-8.065 903 65	<b>0.000 534</b>	-8.066 437 1	1.967×10 <sup>-1</sup>	-7.944 307 21

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>: n=4, HD,HT,H<sub>μ</sub>: n=3, HeH<sup>+</sup>: n=4, LiH: n=2. <sup>b</sup>Σ symmetry. <sup>c</sup>Ref. [15].

まとめ: このように、一般的な分子の non-BO シュレーディンガー方程式の正確な計算を目指して non-BO FC-LSE 理論の開発と計算を行い、また、その波動関数から解析的なポテンシャル面を得る方法を進展させた。non-BO シュレーディンガー方程式こそ、近似のない原子・分子の量子力学の基礎方程式であり、この方程式を正確に解く理論が発展すれば、BO 近似の上で見過ごされていた量子力学の美しさを改めて認識できる成果が期待でき、化学反応の理論研究を大きく変革・転換させる潜在性がある。化学・生物の実用的な分子に対してここまで到達することは容易なことではないが、この夢の実現に向け研究を継続していきたい。

表 3. 簡単な分子の零点振動エネルギー

分子	電子状態	零点振動エネルギー (cm <sup>-1</sup> )		
		FC-LSE	Ref. (ECG)	Ref. (実験)
H <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2292.65	2293.707	2179.3(1)
	2 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1275.54		
HD	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1982.95	1976.152	1890.3(2)
	2 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1131.15		
HT	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1868.7		
	2 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1064.08		
H <sub>μ</sub>	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	5332.24		
	2 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	3041.95		
HeH <sup>+</sup>	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1672.84	1674.182	
LiH	1 <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1019.16	902.085	697.952(5)

#### <引用文献>

- [1] T. E. Markland and M. Ceriotti, *Nature Rev. Chem.* **2**, 0109 (2018).
- [2] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998). H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2002).
- [3] D. Marx and M. Parrinello, *Z Phys B* **95**, 143 (1994).
- [4] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [5] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).
- [6] H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 240406 (2008).
- [7] H. Nakatsuji, H. Nakashima, and Y. I. Kurokawa, *J. Chem. Phys.* **149**, 114106 (2018).
- [8] H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, *Astrophys. J.* **770**, 144 (2013).
- [9] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 074105 (2013).
- [10] H. Nakatsuji, H. Nakashima, and Y. I. Kurokawa, *J. Chem. Phys.* **149**, 114105 (2018).
- [11] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015).
- [12] H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013).
- [13] H. Nakatsuji, H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015).
- [14] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 12 (2009).
- [15] J. Mitroy, S. Bubin, et al., *Rev. Mod. Phys.* **85**, 693 (2013).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji	4. 巻 749
2. 論文標題 Inverse Hamiltonian method assisted by the complex scaling technique for solving the Dirac-Coulomb equation: Helium isoelectronic atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137447-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2020.137447	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 101
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules using one- and two-electron integrals only	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 062508-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.101.062508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 149
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules: Chemical-formula theory, free-complement chemical-formula theory, and intermediate variational theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114105-1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5040376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 149
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules with the free-complement chemical-formula theory: First-row atoms and small molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114106-1-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5040377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji	4. 巻 149
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of hydrogen molecule with the free complement local Schroedinger equation method: Potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states, , , and	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 244116-1-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5060659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima	4. 巻 150
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation with the free-complement chemical-formula theory: Variational study of the ground and excited states of Be and Li atoms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044105-1-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5065565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji	4. 巻 22
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of the hydrogen molecule with the free-complement variational theory: essentially exact potential curves and vibrational levels of the ground and excited states of symmetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13489-13497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp01492c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji	4. 巻 102
2. 論文標題 Free complement sij-assisted rij theory: Variational calculation of the quintet state of a carbon atom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 052835-1-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.102.052835	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計11件(うち招待講演 4件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 中嶋 浩之、黒川 悠索、中辻 博
2. 発表標題 FC 理論による exact に至る計算のための Slater 型関数の積分法とプログラムの開発
3. 学会等名 第22回理論化学討論会(札幌)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋 浩之、黒川 悠索、中辻 博
2. 発表標題 Slater型関数の積分プログラム開発とFC理論による原子の高精度計算
3. 学会等名 第13回分子科学討論会(名古屋)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Nakashima, Hiroshi, Nakatsuji
2. 発表標題 Implementation of Slater-type one-center atomic integrals for accurate variational calculations of small atoms by free complement theory
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC9), Sydney, Australia (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋 浩之、黒川 悠索、中辻 博
2. 発表標題 FC-CF理論に基づく簡単な分子の変分解とexact解の計算
3. 学会等名 第21回理論化学討論会(岡崎)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji
2. 発表標題 Potential Energy Curves and Nature of Chemical Bonds Studied by the Free Complement Variational (FC-V) Theory
3. 学会等名 7th Japan-Czech-Slovak (JCS) Symposium, Prague, Czech (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji
2. 発表標題 non-BO Solutions and Analytical Potential Energy Curves by Solving the Schroedinger Equations of a few Electron Diatomic Molecules
3. 学会等名 16th International Congress of Quantum Chemistry (16th-ICQC), Menton, France (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋 浩之、黒川 悠索、中辻 博
2. 発表標題 Free-Complement Chemical-Formula-Theory (FC-CFT) による簡単な分子の計算と金属間結合の研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会(福岡)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋 浩之、黒川 悠索、中辻 博
2. 発表標題 FC-LSE法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算 I.
3. 学会等名 第20回理論化学討論会(京都)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋 浩之、中辻 博
2. 発表標題 原子・分子のシュレーディンガー解データベースの構築：Exact Chemical Informaticsの開発に向けて
3. 学会等名 第11回分子科学討論会(仙台)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji
2. 発表標題 Important and interesting message from the exact Non-BO solutions of the Schroedinger equation by the free-complement methodology
3. 学会等名 2nd International Symposium on Quantum Chemistry, KWANSEI GAKUIN University, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, and Hiroshi Nakatsuji
2. 発表標題 Solving the Schroedinger Equations: Variational and Exact Calculations of Small Atoms and Molecules by the Free Complement Theory
3. 学会等名 International WS on Quantum Chemistry/Quantum Chemical Calculations on Quantum Computers, Osaka City University, Osaka, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

量子化学研究協会・研究所ホームページ  
<http://qcri.or.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------