

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05371

研究課題名(和文) スピン対称化ハートリー-フォック法による化学結合のパラダイムシフト

研究課題名(英文) New perspective of chemical bond by the spin-symmetrized Hartree-Fock method

研究代表者

井田 朋智 (IDA, tomonori)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：30345607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：1985年にLuzanovによってスピン対称化Hartree-Fock方程式という理論展開が提案されたが、その後全く芳しい進展がなかった。申請者はこの方程式を精査し、1949年にCoulsonとFischerが提案したVB法とMO法の特徴を併せ持つ波動関数と同じであることを突き止めた。このCoulson-Fischer波動関数はWilsonによって現代VB法として発展していたが、計算方法の独自性が強く、他の研究者が簡単に利用できなかった。そこで申請者はMO法の観点から理論を見直し、既存のMO法のソフトウェアで計算可能な定式化と、水素分子の電子基底状態に関する高精度計算方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで水素分子の電子基底状態は様々な理論によって表現されてきたが、申請者の提案する計算手法は、既に多くの研究者によって考察されたVB法とMO法の両方の特徴を併せ持ち、かつ誰でもその波動関数を利用可能とするために改良を施した。得られる波動関数には化学結合に関する新しい見方も含まれており、波動関数の研究としても興味深い。またこの波動関数は様々な計算手法(密度汎関数法など)へ応用が可能であり、加えて高次電子相関計算の基底状態としても利用できる。この様に考案された計算手法は多岐の分野への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In 1985, Luzanov proposed a theoretical development called the spin-symmetrized Hartree-Fock equation, which has not progressed well. We examined this equation closely and found that it is identical to the wavefunction proposed by Coulson and Fischer in 1949, which has the characteristics of both the VB and MO methods. The Coulson-Fischer wavefunction had been developed by Wilson as the modern VB method, but the originality of the calculation method was too strong that other researchers could not easily use it. Therefore, we investigated the theory from the viewpoint of the MO method and established a formulation that can be calculated with existing MO software. Furthermore we demonstrated a high-precision calculation for the electronic ground state of a hydrogen molecule by using the formulation.

研究分野：理論化学

キーワード：化学結合 電子基底状態 Coulson-Fischer波動関数 水素分子

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで電子相関の理論展開を主として研究してきたが、電子相関部分に厳密な展開や効率的な近似を導入しても、非制限 Hartree-Fock 方程式の解(UHF 解)を基準に使うとどうしても計算結果に破綻が生じることが気になっていた。特に解離過程において UHF 解は著しく「おかしい」結果をもたらす。この現象を回避するには完全活性空間の利用が効果的であるが、活性空間の取り方に決定的指針は無く、高精度な計算は、ほぼ職人芸の領域になる。

申請者は必要最小限の拡張で UHF 解が改良できないか模索したところ、スピンとスピンを入れ替えた波動関数を、元の波動関数に加えることで改善できるのではと思い至った。この改良により最低限、空間的および時間的対称性の破れは補正可能である。類似した展開として一般化原子価結合法(GVB)が存在するが、GVB では軌道毎にスピン対を形成するのに対し、この手法は占有軌道の集合を丸ごとスピン対にするため、計算量が UHF とほとんど変化しないという利点がある。そこで過去の文献を調べたところ、1985 年に Luzanov によってスピン対称化 Hartree-Fock 方程式(SSHF)と称して、ほぼ同じアイデアの提案がなされていた[1]。しかし、Luzanov の理論展開には幾つかの誤謬があり、また数値的検証もほとんどなされていなかった。よって本研究課題として SSHF の基礎理論の確立と電子相関計算への応用に注目した。

研究課題開始時期において、更に本アイデアと既存理論との整合性を精査したところ、水素分子に関してはこの SSHF と Coulson と Fisher が提案した CF 波動関数理論が全く同じであることを突き止めた[2]。CF 波動関数は原子価結合法(VB 法)と分子軌道法(MO 法)を統合する新しい理論として提案され、水素分子の解離過程を表現可能にするだけでなく、驚くことに平衡核間距離において最小基底に対する完全配置間相互作用法(FCI 法)に近いエネルギー値を示したのである。また計算結果の解析から、平衡核間距離におけるエネルギー安定性は、反平行なスピン分極構造が寄与していることが分かった。

CF 波動関数に関する研究は Wilson らによって発展し、現代 VB 法の一端を担う新規電子状態計算手法として確立している[3-5]。しかし彼らは VB 法を基礎として式展開を行っているため、MO 法を基礎とした計算手法(基底関数や SCF など)は使えず、また Hartree-Fock 解を用いた電子相関の考慮へも応用不可能である。そもそも CF 波動関数は VB 法と MO 法の統合からスタートしているので、「MO 法の観点から CF 波動関数を再構築できないか?」が本研究課題の最も重要な問題となった。もし既存の MO 法の計算手法で CF 波動関数が得られれば、一般的な電子状態計算ソフトウェアも利用可能となり、加えて様々な電子相関理論(摂動法や結合クラスター法など)も応用可能となる。ここで当初 UHF 解の改良程度の研究課題が、VB 法と MO 法の統合とその簡便計算手法の開発へと転化し、本研究課題は量子化学における重要な発展への挑戦となった。

2. 研究の目的

本研究課題の解決目標は大きく分けて二つあり、どちらも申請者が研究代表者として行った。

- 目的 スピン対称化 Hartree-Fock 方程式の理論展開と SCF による計算手法開発
- 目的 スピン対称化 Hartree-Fock 方程式の基底波動関数を用いた電子相関計算

目的 において、研究方法において水素分子における SSHF 方程式の解が CF 波動関数と完全に一致することを示し、SCF 計算可能な方程式へと展開する。この展開式を基に水素分子の解離ポテンシャルを計算し、Wilson らが報告した現代 VB 法の結果と一致するか調べる。ここで得た波動関数は、MO 法の一般的な基底関数と SCF 計算によって得られるため、他の電子状態計算への利用や、密度汎関数法の改良などにも応用できる。

目的 において、実際に目的 によって得られた波動関数を電子基底状態とし、電子相関エネルギーを見積もる。この結果と FCI 法の結果を比べることで、SSHF 方程式の解が電子基底状態の 0 次近似として良い表現であることが示される。これらの目的が達成できた時、「MO 法の観点から CF 波動関数を再構築した」ことが示される。

3. 研究の方法

Coulson と Fischer による原論文によると水素分子の CF 波動関数は次のように表される。

$$\Psi = N(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)) \Theta \quad (1)$$

ここで Θ は 1 重項スピン項として $1/\sqrt{2}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ と与えられる。また ϕ_a と ϕ_b は次のように定義されている。

$$\phi_a = \chi_1 + \lambda\chi_2, \phi_b = \chi_2 + \lambda\chi_1 \quad (2)$$

原論文では χ が水素原子の原子軌道としている。この時 λ が 0 の場合は VB 法となり、 λ が 1 の時は MO 法となる。つまり λ の調整によって VB 法と MO 法のどちらの性質も取り入れることができる。この様な関数 ϕ は GVB 法において準局所軌道と呼ばれ良く用いられる近似である。申請者は ϕ を最適化される分子軌道と見なし (λ は 1 ではない)、式(1)を二つの Slater 行列式で書き直した。

$$\Psi = N(|\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2)| + |\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\beta(2)|) \quad (3)$$

これはスピン部分が反転した二つの UHF 波動関数の和になっており、Luzanov が提案したスピン対称化 Hartree-Fock 方程式の基礎となっている。この形式を用いて水素分子の電子基底状態のエネルギーを展開すると、

$$E_{CF} = (1 + \langle \phi_a | \phi_b \rangle^2)^{-1} (E_{UHF} + E_C) \quad (4)$$

となる。ここで E_C は次のように与えられる。

$$E_C = \langle \phi_a | h | \phi_b \rangle \langle \phi_b | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | \phi_b \rangle \langle \phi_b | h | \phi_a \rangle + \langle \phi_a \phi_b | g | \phi_b \phi_a \rangle \quad (5)$$

VB 法を用いる限りこの定式化でエネルギーと波動関数は得られるが、SCF 計算にこの式を用いた場合、非直交軌道の重なり積分が式(4)の分母に存在するため、計算の収束は非常に困難になる。そこで Fock 行列をこの定式に沿って変形する。

$$F^a(p^b) = h + hp^b s + sp^b h + J(p^b) + K(p^b) \quad (6)$$

ここで F^a は ϕ_a 波動関数の Fock 行列であり、 p^b は ϕ_b 波動関数の密度行列である。この Fock 行列を用いて SCF 計算により波動関数を最適化することによって、MO 法の観点から CF 波動関数を得ることに成功した。得られた波動関数が VB 法の結果と等しいか、また電子相関計算が可能か検証した。

4. 研究成果

まず目的の検証のため、既に報告された現代 VB 法による CF 波動関数から得られる水素分子の解離ポテンシャル(Ref.[4])と、本研究で得られた SSHF 法による解離ポテンシャル(CF-SCF)を図 1 に示す。図には参考のため Hartree-Fock 方程式から得られるポテンシャル(RHF, UHF)も示す。申請者は SCF 計算を用いて波動関数を得ているが、CF-SCF は明らかに RHF と UHF と異なる結果となっている。また RHF 解と UHF 解が急に分離する点においても、申請者の計算結果は滑らかに変化している。加えて VB 法によって得られた結果とも解離ポテンシャルの全領域において一致しており、確実に SCF 計算から CF 波動関数を得られていることが分かる。

得られた波動関数を解析して、スピンとスピンのスピン密度分布を解析した。結果を図 2 に示す。CF 波動関数では結合距離(R)が増えるに従って徐々に局在化が進みスピン分極が生じているのに対し、Hartree-Fock 波動関数では、ある結合距離を超えると突然スピン分極

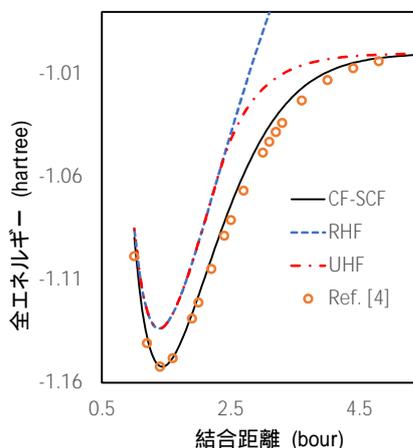


図 1 水素分子の解離ポテンシャル。CF-SCF が本研究によって得られた結果。

が生じる、あたかも相転移のような挙動が見られる。これが UHF 解の「おかしな」挙動であり、SCF 計算から得られた CF 波動関数であっても、この現象が抑止されていることが分かった。

次に目的の検証のため、得られた CF 波動関数を基底状態として 2 次の摂動法(MP2)を用いて電子相関エネルギーを求めた。表 1 に各基底関数による電子相関の補填率を示す。ここで補填率とは、FCI と Hartree-Fock によるエネルギーの差を 100% として、それぞれの波動関数を基に MP2 補正によって補填された電子相関の割合である。基底関数は DZ から 5Z まで増加させ、その際の補填率を見積もった。HF+MP2 は DZ 程度の基底関数では補填率が非常に低く、たとえ 5Z まで基底関数を上げて補填率は 83% に留まっており、HF 波動関数では電子基底状態を表せていないことが分かる。これに対し CF+MP2 では、DZ から 5Z 基底関数全てにおいて補填率が 105-6% と安定しており、得られた CF 波動関数が水素分子の電子基底状態として非常に優れた表現であることが分かる。ここで 100% を超えたのは 2 次の摂動補正が起因していると考えている。

最後に CF+MP2 計算による水素分子の解離ポテンシャルを図 3 に示す。参考に HF+MP2 と FCI の結果も示す。CF+MP2 の結果は HF+MP2 を下回り、FCI とほぼ一致している。つまり CF 波動関数を基底状態として、摂動法により電子相関を加味することで、完全に水素分子の電子状態および解離過程を表現できることが解明された。以上のことから申請者が目指した「MO 法の観点から CF 波動関数を再構築」が達成され、スピン対称化 Hartree-Fock 方程式が簡便な計算手法によって解かれることが確認された。本研究で得られた波動関数は、化学結合に関する新しい知見も含まれており、波動関数自体の研究としても興味深い。またこの波動関数は様々な計算手法、たとえば密度汎関数法、摂動法、結合クラスター法などへの利用が可能となった。この様に考案された計算手法は多岐の分野への応用が期待される。

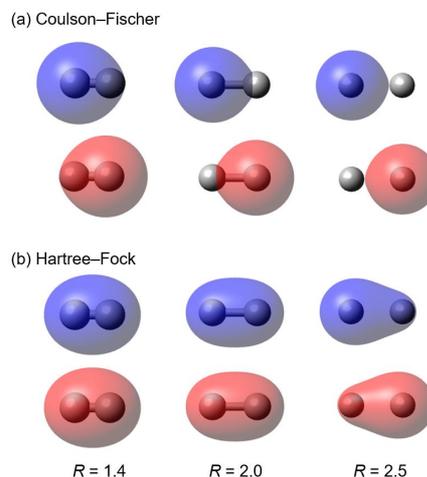


図 2 CF 波動関数と Hartree-Fock 波動関数におけるスピン密度分布の結合距離依存性。

表 1 摂動補正(MP2)を加味した全エネルギーの基底関数依存性。FCI の結果を完全補填とした。

| Basis set | HF+MP2 (E_h) | CF+MP2 (E_h) | FCI (E_h) |
|-----------|-----------------------|------------------------|---------------|
| DZ | -1.156 077 (76.2%) | -1.166 450 (105.1%) | -1.164 607 |
| TZ | -1.165 015 (80.8%) | -1.174 724 (105.3%) | -1.172 632 |
| QZ | -1.166 725 (82.3%) | -1.176 252 (105.9%) | -1.173 866 |
| 5Z | -1.167 351 (83.0%) | -1.176 771 (106.2%) | -1.174 251 |

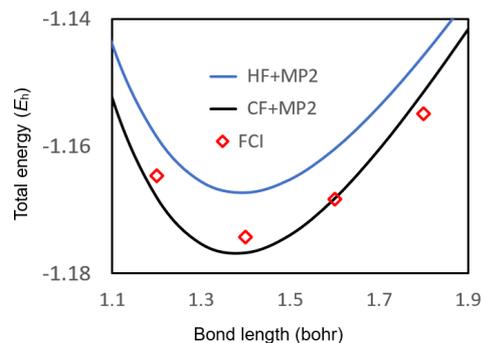


図 3 CF+MP2 計算による水素分子の解離ポテンシャル。参考に HF+MP2 と FCI によるポテンシャルも示す。

【参考文献】

- [1] A. V. Luzanov, *J. Struct. Chem.*, **25**, 837 (1985).
- [2] C. A. Coulson, I. Fischer, *Philos. Mag.* **40**, 386 (1949).
- [3] S. Wilson, J. Gerratt, *Mol. Phys.* **30**, 777-787 (1975).
- [4] V. N. Glushkov, S. Wilson, *Mol. Phys.* **107**, 2299-2308 (2009).
- [5] V. N. Glushkov, S. Wilson, *Mol. Phys.* **112**, 3092-3107 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Mogi Masato, Ida Tomonori | 4. 巻 52 |
| 2. 論文標題 Coulson-Fischer Wave Function on Self-consistent Field and Perturbation Correction | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 59 ~ 62 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220474 | 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 Hori Yuta, Suetake Toshiya, Shigeta Yasuteru, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Molecular Motions of Imidazole in Poly(vinylphosphonic acid)-Imidazole Composites Investigated by Molecular Dynamics Simulations | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 17 ~ 20 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200635 | 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 Lim Fang Han, Ida Tomonori, Berciu Mona | 4. 巻 103 |
| 2. 論文標題 Route to phonon-mediated high-temperature unconventional superconductivity | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 64507 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.064507 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Hori Yuta, Dekura Shun, Sunairi Yoshiya, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro, Mori Hatsumi, Shigeta Yasuteru | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 5390 ~ 5394 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01280 | 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 Endo Kazunaka, Ida Tomonori, Yamazaki Atsuo, Akitsu Takashiro, Hasegawa Yuko | 4. 巻 529 |
| 2. 論文標題 Luminescence spectral analysis for Eu(III), and the dinuclear (Zn(II), Cu(II)) complexes with organic ligands by quantum chemical methods | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 110552 ~ 110552 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemphys.2019.110552 | 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 Hori Yuta, Suetake Toshiya, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Shigeta Yasuteru, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Local Structures and Dynamics of Imidazole Molecules in Poly(vinylphosphonic acid)-Imidazole Composite Investigated by Molecular Dynamics | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials | 6. 最初と最後の頁 1561 ~ 1568 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.9b01222 | 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 Sugisawa Hiroki, Ida Tomonori, Krems R. V. | 4. 巻 153 |
| 2. 論文標題 Gaussian process model of 51-dimensional potential energy surface for protonated imidazole dimer | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 114101 ~ 114101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0023492 | 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 該当する |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Ida Tomonori, Nishida Manami, Hori Yuta | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Revisiting Formic Acid Decomposition by a Graph-Theoretical Approach | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 9579 ~ 9586 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b05994 | 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 Sugisawa Hiroki, Ida Tomonori, Miura Shinichi | 4. 巻 284 |
| 2. 論文標題 Quantum structural fluctuations of protonated water clusters (H ₂ O) _n H ⁺ (n=1-4) studied by variational molecular dynamics method | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids | 6. 最初と最後の頁 157 ~ 162 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2019.03.170 | 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 Hori Yuta, Shiota Yoshihito, Ida Tomonori, Yoshizawa Kazunari, Mizuno Motohiro | 4. 巻 685 |
| 2. 論文標題 Local structures and electronic properties of In atoms in In-doped ZnO | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Thin Solid Films | 6. 最初と最後の頁 428 ~ 433 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.05.047 | 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6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 小島 穂夏, 井田 朋智, 水野 元博 |
| 2. 発表標題 機械学習から提案される有機化学反応のルール |
| 3. 学会等名 第16回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 井田朋智, 小島穂夏, 堀優太 |
| 2. 発表標題 化学反応ネットワークと機械学習による生成物および反応経路予測の可能性 |
| 3. 学会等名 第45回ケモインフォマティクス討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 小島 穂夏, 井田 朋智, 水野 元博 |
| 2. 発表標題 化学反応ネットワークと機械学習を用いた反応経路予測 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 小島 穂夏, 井田 朋智, 水野 元博 |
| 2. 発表標題 化学反応ネットワークと機械学習を用いた反応経路解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 井田 朋智, 西田 愛美, 堀 優太 |
| 2. 発表標題 ギ酸分解の化学反応ネットワーク |
| 3. 学会等名 第22回理論化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 末武 鋭也, 杉澤 宏樹, 堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博 |
| 2. 発表標題 分子動力学法を用いた有機酸複合体中イミダゾールの分子運動解析 |
| 3. 学会等名 第22回理論化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|