

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：94309

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21182

研究課題名(和文)シュレーディンガー・レベルの理論原子スペクトルと分子のExact波動関数の構築

研究課題名(英文)Constructing theoretical atomic spectra and molecular wave functions on the Schrodinger-level accuracy

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：シュレーディンガー方程式の正確な一般解法として提案されている自由完員関数理論の変分法(積分法)に基づく計算理論を開発し、基礎的原子の基底・励起状態の計算と、その精密な量子状態を基底とした分子の計算を行った。C原子では、僅かな自由度でも絶対解で化学精度を達成し、励起エネルギーは実験データベース(Mooreテーブル)を再現した。また、C2分子の基底・励起状態の結合解離ポテンシャルカーブの計算では、簡単な計算にも関わらず従来の分子軌道法における大規模な計算結果をよく再現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子力学の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式の正確な解を求めることができれば、理論によってあらゆる化学現象を予測することができる。本研究では、その正確な解を導く自由完員関数理論に基づき、その変分法の計算に必要な方法論と計算プログラムを開発した。応用は基礎的な原子・分子に限られたが、正確であるだけでなく理解に繋がられる局所的波動関数を計算することができ、その成果は原子の量子状態と分子の化学結合の本質的な理解と発展に繋がられる意義がある。

研究成果の概要(英文)：We developed the computational theory and program of the variational free complement theory for solving the Schrodinger equations of atoms and molecules. In the application to a carbon atom, the chemical accuracy as absolute solution was obtained even with only small number of freedoms. The excitation energies of various quantum states were also reproduced in a very good correspondence with the experimental Moore's table. In the application to a C2 molecule, the potential energy curves of the ground and low-lying excited states were accurately calculated and their chemical natures were analyzed along the reaction coordinate based on a local picture.

研究分野：量子化学、計算科学

キーワード：シュレーディンガー方程式 自由完員関数理論 理論原子スペクトル 分子波動関数

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子のスペクトル線は、量子力学の誕生以前から原子・分子の力学や化学を理解する上で欠くことのできないものであり、様々な実験測定が行われてきた。そのデータは、Moore のテーブル[1]を始め、NIST データベース[2]によって最新の実験値がまとめられている。一方、原子・分子の量子力学的支配方程式はシュレーディンガー方程式であり、この方程式を正確に解くことができれば、あらゆる物質科学現象を理論的に正確に予言することができる。しかし、実験データに匹敵する高精細な理論計算は簡単な原子・分子に限られ、一般的な原子・分子のシュレーディンガーレベルの理論スペクトルや化学反応の計算はほぼ皆無である。

我々は、2004 年に中辻によって提案されたシュレーディンガー方程式の正確な一般解法: 自由完員関数理論: Free Complement (FC) 理論[3]の開発を続けてきた。FC 理論の計算では、その未知変数を変分法(積分法)またはサンプリング法(Local Schrodinger equation (LSE)法)[4]によって決定する。後者は、積分可能性に依らず原理的にどんな原子・分子系でも関数形でも扱うことのできる大きなメリットがあるがサンプリング依存性の払拭が必要である。一方、前者は、扱うことのできる関数(完員関数)に制約があるが、変分原理に裏付けされた安定な計算が可能というメリットがある。例えば、He 原子の計算でシュレーディンガー方程式の解として 40 桁以上正しいエネルギー値の計算に成功し、FC-変分理論の有用性を数値的に実証した[5]。また、Li, Be 原子では、励起エネルギーが正確な参照値(実験値)とスペクトル精度(1 cm⁻¹ 以内の差)で一致する結果を得た[6]。また、分子については、分子構造式や化学反応式といった化学構造式を元に原子の量子状態から分子の波動関数を構築する化学フォーミュラ理論が中辻によって提案された[7]。

2. 研究の目的

本研究の目的は、FC 理論において、特に変分法(積分法)を用いる方法を発展させ、高精度な理論原子スペクトルを計算する方法論の確立と応用、そしてその原子の量子状態を元に分子の化学結合や励起状態の精密計算を行うことである。

3. 研究の方法

変分法(積分法)を用いるためには、完員関数に対する高速な積分法とプログラムを開発する必要がある。シュレーディンガーレベルの解へ速く収束させるためには、電子同士の露わな相関項: r_{ij} 項を含む完員関数を取り扱う FC r_{ij} 法が有効だが、そのためには通常の 1,2 電子積分に加えさらに多電子積分を要する。そして、 r_{ij} 項は 1 次に抑え、それより高次項は r_{ij} 項の代わりに積分容易な $s_{ij}=r_{ij}^2$ [8]を用いる FC s_{ij} -assisted r_{ij} 法[9]を開発した。この方法で必要な積分は、図 1 に示す 1~4 電子積分に留まる。本研究では、これらの積分の closed-form の積分法の開発とコーディングを行い、FC 理論の高次 order で生成される高次角運動量関数にも対応できるようにした。

一方、FC 理論の order を上げると、結果にほとんど影響しない不要な完員関数も多く生成される。高精度な波動関数ができるだけコンパクトな形で表現するために、完員関数(自由度)選択法を提案した。その結果、FC 理論での高次 order の高精度波動関数の計算を容易に行うことを可能にした[9]。

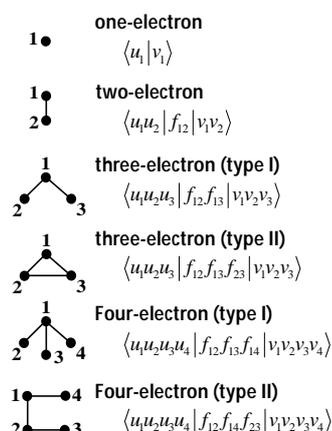


図 1. 露わな電子相関項を含む 1~4 電子積分

4. 研究成果

4.1. C 原子: $^5S^o(sp^3)$ 状態のシュレーディンガーレベルの高精度波動関数の計算

C 原子は、地球上のあらゆる生物の源であり最も基礎となるエレメントである。有機化合物の多くは、その化学構造式が示すように、C 原子の $^3P(sp^2)$ 基底状態よりも $^5S^o(sp^3)$ 励起状態に基づく、いわゆる 4 本の結合足から作られる。そのため、まず本研究では、FC s_{ij} -assisted r_{ij} 法を C 原子: $^5S^o(sp^3)$ 状態に応用した[9]。FC 理論の order: n を上げるとエネルギーは正確な解に収束し、 $n=3$, M (次元)=4577 で $\Delta E=0.215$ kcal/mol を得て(ここで、 ΔE は計算値と正確なエネルギーの見積もり値との差である)、シュレーディンガー方程式の絶対解として 1 kcal/mol 以下の化学精度を達成した。さらに、完員関数選択法を適用すると、図 2 に示すように僅かな次元(自由度)でも解の quality を損なうことなく高精度

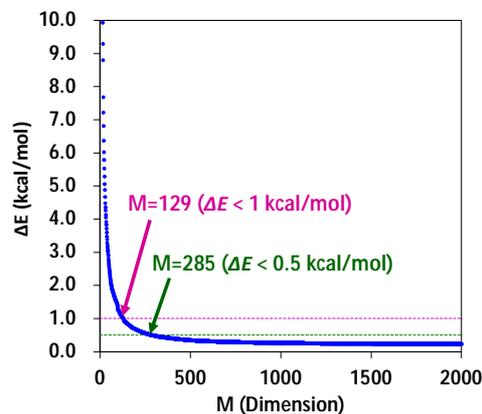


図 2. FC s_{ij} -assisted r_{ij} 法による C 原子 ($^5S^o(sp^3)$ 状態)の計算: 完員関数選択法の応用

な結果が得られていることが分かった。化学精度($\Delta E < 1$ kcal/mol)の達成には、僅か 129 次元で十分であった。このようなコンパクトでありかつ高精度波動関数の記述が可能であることは、FC 理論で生成される完備関数の妥当性とその局所的性質に依るものである。従来の Full CI 法では、何千万何億もの膨大な自由度でも化学精度を達成することは困難であり、6 電子系のシュレーディンガー方程式がこれほど少ない自由度で解かれた点はインパクトの大きな成果である。局所的でコンパクトな波動関数は、精密さと同時に波動関数自身の物理・化学を理解し易く、分子の exact 計算を化学的な視点で効率的に実行する上で重要である。

4.2. C 原子の理論原子スペクトルの計算

本研究では、C 原子の Moore's table の理論計算による再現を目指し、FC s_{ij} 法を応用し 9 つ全ての valence 状態と第 5 周期までのあらゆる Rydberg 励起状態の計 71 個の量子状態を計算した [10]。図 3 に、valence 状態、Rydberg 励起状態それぞれで、励起エネルギーの実験値と理論値との比較を示した。まだ少し精度が少し足りないが、実験値と良い一致を示し、定量的に実験データを再現した。特に、Rydberg 励起状態は全ての状態で 0.01 eV のオーダーの差で実験結果と一致し、NIST に実験結果のない電子状態も理論先行で計算された。

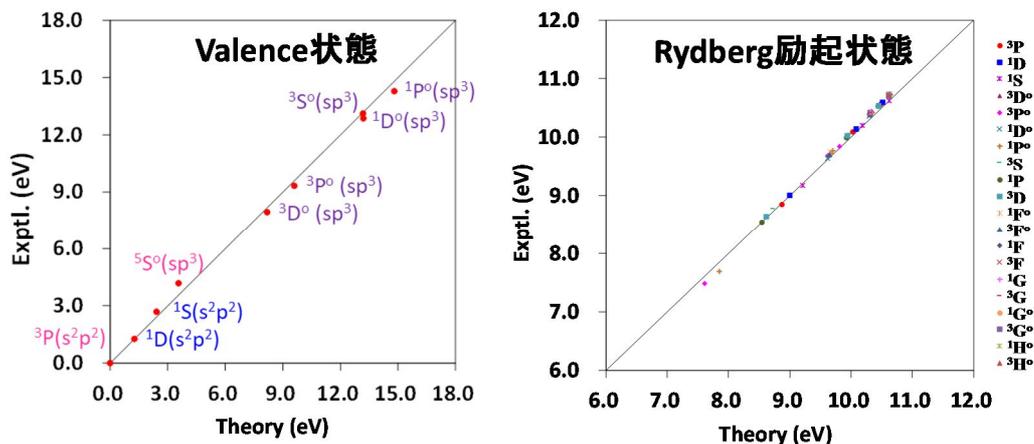


図 3. C 原子の valence, Rydberg 状態の励起エネルギー(実験値との比較)

4.3. C₂ 分子の基底・励起状態の結合解離ポテンシャルカーブ

化学フォーミュラ理論[7]では、原子の量子状態の精密波動関数を基底として捉え、原子間に局所的な結合関数を追加し、分子を理論合成する。本研究では、この理論を C₂ 分子に応用し、FC s_{ij} 法によって 2 つの C 原子($^3P(s^2p^2)$ 基底状態)に解離する 4 つの一重項状態のポテンシャルカーブを求めた。C₂ 分子は、C 原子の s^2p^2 状態と sp^3 状態が共に化学結合の形成に寄与し、前者が形成する 2 重結合と後者が形成する 4 重結合が核間距離 R に沿ってどのように変化するか、またその化学結合の理解について未だに議論が尽きない [11]。図 4 に、C₂ 分子の基底状態: $X^1\Sigma_g^+$ と励起状態: $A^1\Pi_u$, $B^1\Delta_g$, $B'^1\Sigma_g^+$ 状態の結合解離ポテンシャルカーブを示した。

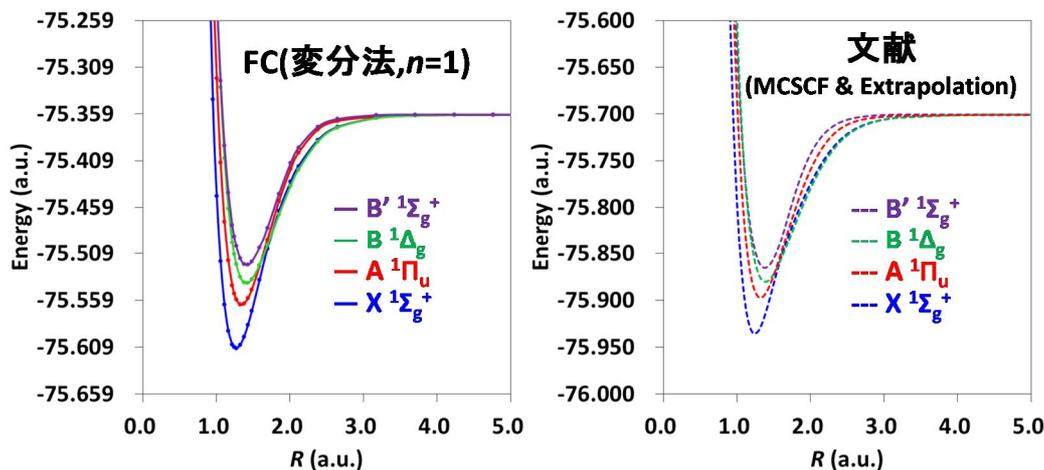


図 4. C₂ 分子の $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_u$, $B^1\Delta_g$, $B'^1\Sigma_g^+$ 状態の結合解離ポテンシャルカーブ(文献値との比較)

この結果は、FC s_{ij} 法の $n=1$ レベルの計算だが、従来法の MCSCF & extrapolation [12] の大規模な計算をよく再現している。図 5 に、得られた波動関数について、反応軸に沿って各配置の amplitude をプロットした。平衡構造では $C:^5S^o(sp^3)-C:^5S^o(sp^3)$ の 4 重結合が主だが、 $C:^5S^o(sp^3)-C:^3P(s^2p^2)$ や $C:^3P(s^2p^2)-C:^3P(s^2p^2)$ の 2 重結合の寄与も大きいことが分かる。しかし、 R が大きくなると 4 重結合の寄与は減少し、いったんイオン結合の寄与が大きくなり、解離状態

では2つのC: $^3P(s^2p^2)$ 原子に解離する。このように、 C_2 分子では $^3P(s^2p^2)$ 状態も結合に寄与している。一方、 C_2 分子にH原子が付加した C_2H 分子やさらにH原子がもう一つ付加したアセチレン($HC\equiv CH$)では、その化学構造式が表す通り、ほぼ90%以上が $^5S^o(sp^3)$ であった。このように、化学フォーミュラ理論に基づく局所的波動関数の解析によって、化学結合の様相をよく理解することができた。電子励起状態($A^1\Pi_u$,

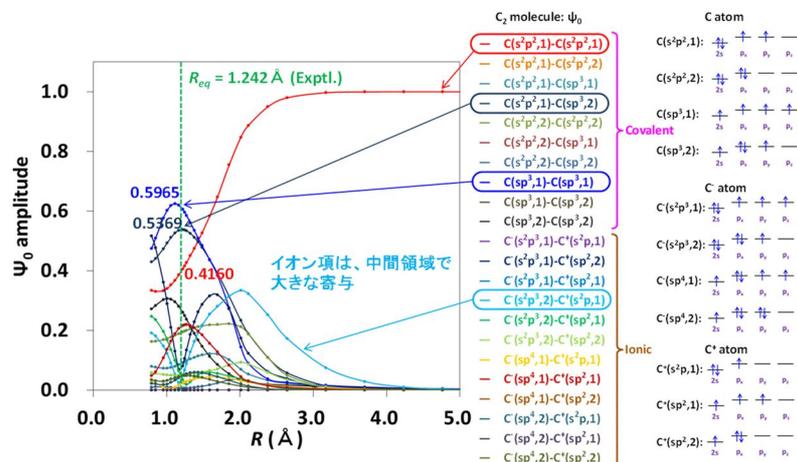


図5. C_2 分子の反応軸に沿った波動関数のamplitude

$B^1\Delta_g$, $B^1\Sigma_g^+$)は、分子軌道法では占有軌道から非占有軌道への軌道間の遷移として表現されるが、局所的波動関数では原子内の励起または脱励起とそれに伴う化学結合の再形成として表現される(図6)。例えば、 $A^1\Pi_u$ 状態への励起は、分子軌道法では $\pi \rightarrow \sigma$ として表現されるが、局所的波動関数では基底状態で主配置だった $^5S^o(sp^3)$ が原子内の脱励起で $^3P(s^2p^2)$ となり、それに伴い4重結合が切れて2重結

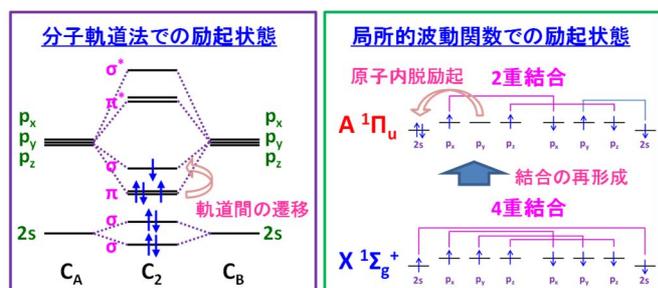


図6. 分子軌道法と局所的波動関数の励起状態の描像

合になると理解することができる。分子軌道法で $\pi \rightarrow \sigma$ と言われても電子の流れを想像し難いが、局所描像では想像しやすく、原子と化学結合の組み換えによる分子設計に繋げやすい。

このように、本研究によって、中辻により提案されたFC理論及び化学フォーミュラ理論が、正確であるだけでなく化学的・物理的な理解に繋げられる計算理論であることを示すことができた。

<引用文献>

- [1] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels" (1949).
- [2] NIST Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).
- [4] 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).
- [5] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **127**, 224104 (2007). H. Nakashima and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 240406 (2008).
- [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **150**, 044105 (2019).
- [7] H. Nakatsuji, H. Nakashima, and Y. I. Kurokawa, *J. Chem. Phys.* **149**, 114105 (2018).
- [8] H. Nakatsuji, H. Nakashima, and Y. I. Kurokawa, *Phys. Rev. A* **101**, 062508 (2020).
- [9] H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **102**, 052835 (2020).
- [10] H. Nakashima and H. Nakatsuji, in preparation.
- [11] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, and P. C. Hiberty, *Nature Chem.* **4**, 195 (2012)
- [12] J. S. Bosehen, D. Theis, K. Ruedenberg, and T. L. Windus, *Theor. Chem. Acc.* **133**, 1425 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 156
2. 論文標題 Accurate scaling functions of the scaled Schroedinger equation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 014113-1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0077495	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, and 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 and 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 -

1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and 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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中嶋 浩之、中辻 博
2. 発表標題 Non-BO FC-LSE理論によるシュレーディンガー解の精密計算
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋 浩之、中辻 博
2. 発表標題 シュレーディンガーレベルの量子化学の開発 II. Local SE法の高精度化
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

認定NPO法人量子化学研究協会研究所のホームページ http://www.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
---------	---------