

令和元年6月27日現在

機関番号：94309

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02257

研究課題名(和文) 正確な量子力学原理と化学概念を融合する予言的量子化学の構築

研究課題名(英文) Accurately predictive quantum chemistry based on the exact Schrodinger equation and comprehensive chemical principles

研究代表者

中辻 博(Nakatsuji, Hiroshi)

認定NPO法人量子化学研究協会・研究所・理事長

研究者番号：90026211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：化学や生物現象の多くは量子力学の原理によって支配されている。従って、その基本方程式・シュレーディンガー方程式が正確に解ければ、化学現象を実験によらず理論と計算によって再現・予測できる。そのためこの式の正確な解法は研究者の夢であったが、約80年にわたり実現できなかった。しかし2004年に本研究代表者・中辻はその一般解法を発見し、化学に正確な予言可能性をもたらした。中辻と量子化学研究協会の研究者はこの理論を基に化学現象を正確に予測する理論の構築に励み、本基盤研究(A)の最終年度、遂にそれを普通の量子化学的な方法で可能にする画期的な理論的方法を開発した。現在、その展開に取り組んでいる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学はこれまで経験的な学問であると言われてきたが、本研究によってその支配原理が正確かつ容易な方法で解かれたことから、理論による定量的な予測が可能かつ常識とになり、経験論を乗り越えて、化学が飛躍的な進歩を遂げる基礎が確立されたことになる。本研究代表者らは、本課題の今後の展開を目指して、その実用的プログラム開発などに取り組んでいる。その成果により、学問が変わるだけでなく、化学の現代社会における役割の大きさからして、社会のあらゆる所にその貢献が波及するであろう。また、基礎原理は同じである生物の分野に対しても、革新的な影響を与えるであろう。人類の幸福に貢献できたらと思う。

研究成果の概要(英文)：Chemistry and biology are governed by the principles of quantum mechanics. Therefore, if we can find a general theory of solving the Schrodinger equation (SE), we would be able to predict accurately the chemical and biological phenomena. However, this dream has long been not realized for over 80 years. However, in 2004, H. Nakatsuji, the principle researcher of this project, found a general method of solving the SE. Then, he and his collaborators at QCRI have tackled to a difficult subject, that is to realize a useful framework of theories and methods of solving the SE that can really contribute to real chemical and biological studies. After many attacks, they found a very useful and easy method of solving the SE that can be used even by experimentalists. This methodology will lead chemistry and chemical biology toward a science of non-empiricism. Considering the great contributions of chemical and biological industries, this contribution will affect every aspect of our life.

研究分野：化学

キーワード：シュレーディンガー方程式 化学の支配原理 正確な解法 予言的量子化学の構築 化学産業への波及  
生物学への波及

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シュレーディンガー方程式は量子力学の基本方程式であり 1926 年に発表された。この方程式は化学を支配する原理であるが、この方程式の一般的解法はその後約 80 年にわたって不可能と考えられた。しかし、本基盤研究(A)の研究代表者の中辻は、2004 年にこの方程式を解く一般解法を発見し(*Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).)それを free ICI theory と呼んだが、2008 年に free complement (FC) theory (自由完員関数法)と改名した。この理論の出現によって化学は原理的に理論的・計算化学的方法によって解けることになり、量子化学は新時代を迎えた。以来、中辻はこの「原理的に解けた」を「化学研究の現場で実際に解ける」に変える事こそ使命であると考え、同僚とともに努力を重ね、研究を展開してきた。

### 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、この使命を具体的に実現することである。量子化学が岐路に立つ今、化学研究に指針を与える量子化学は、近似的理論から厳密な予言能のあるシュレーディンガー方程式の正確な解を与える理論まで、一つの理論体系で化学の全ての研究対象をカバーできることが望ましい。自由完員関数理論は、「この理論によって作られる exact 波動関数の数学的構造は、初期関数として使った関数のそれを発展させたものになっている」という特徴がある。そのため、初期関数として、Dalton 以来の原子概念に立ちかつ化学者の working concept と言える分子構造式や化学反応式(これらを Chemical Formula と呼ぶ)の構造を反映した波動関数を構築すれば、これから作った FC 波動関数は、数値的に exact であるばかりでなく、概念的にも化学者にとって理解しやすく、かつ正確で、新しい「未知の化学概念」の発見にも繋がる。

このような量子化学理論を開拓するため、研究代表者は、Chemical Formula がもつ化学概念を反映する新しい近似的変分理論、Chemical Formula 理論 (CF 理論)を提案した(*J. Chem. Phys.* **149**, 114105 (2018).)。古典的な Chemical Formula は Dalton 以来の原子論「FATM: from atoms to molecules」に基づくが、量子論に基づく Chemical Formula Theory は、「FASTMS: from-atomic-states-to-molecular-states」を基本概念としている。つまり、原子・分子はその一つ一つの状態をあたかもその基底関数のように使って、その電子状態を構成している。その作成原理は、 $\langle \psi_K^{CF} | \psi_L^{CF} \rangle = \delta_{KL}$ 、 $\langle \psi_K^{CF} | H | \psi_L^{CF} \rangle = E_K \delta_{KL}$  と書かれる変分原理であるので、CF 理論によって作られる全ての基底・励起電子状態は、作成過程から互いに正しい関係を満たしている。この様に、Chemical Formula 理論は、始めから原子・分子の基底・励起状態全体を対象とし、分子の結合状態から解離状態、反応状態、励起状態を問わず、あらゆる化学に応用可能な理論である。この理論は、従来の分子軌道(MO)法とも原子価結合(VB)法とも異なり、これらを内包する形で作られている。さらに、この CFT の波動関数全体を初期関数として自由完員関数理論を適用することで、基底・励起状態をすべて exact にすることができる。この化学概念と正確性を兼ね備えた統一的・普遍的な理論体系を、私達は Free Complement - Chemistry Formula Theory (FC-CF 理論)と呼んでいる。

### 3. 研究の方法

Chemical Formula 理論と、それを exact に繋げる自由完員関数理論という理論構成は、exact に至る中間段階としていろいろなレベルが可能であることを意味する。例えば、相対量である励起エネルギーや化学反応の定性的理解には、Chemical Formula 理論で構築した零次の波動関数が、それを低次の FC 理論で改良すれば十分である場合も多く、一般に計算は非常に速い。これをさらに定量的に改良するためには、さらに高次の FC 理論を適用する。この理論で生成される完員関数(complement function (cf))は、積分可能な関数:  $i$ -set と積分困難な関数:  $n$ -set に分類される。本研究では、あらゆる完員関数( $i$ -set +  $n$ -set)を取り扱うことのできるサンプリング法: Local Schrödinger equation (LSE) 法と、 $i$ -set を積分法で計算する変分法に基づく計算法の開発、そして更には、理論をさらに拡張することによって、次に述べるように、積分できる完員関数のみで exact なシュレーディンガー方程式の解を計算することのできる理論をも開発した。

まずサンプリング法はどのような完員関数をも取り扱うことのできる利点の反面、サンプリング法自身の一般化には更なる理論開発とノウハウが必要である。本研究では、サンプリング手法の改良を進め、原子核近傍から遠方まで正確な分布を保証する Local Sampling 法と全波動関数の密度分布に沿うサンプリング点を生成する方法を併用するアルゴリズムを開発し、両者のメリットを生かす安定なサンプリング法を提案した。

後者の変分法は、安定な計算法ではあるが、理論を構成する関数が積分できることが前提である。そこでまず、積分可能性を広げるため、そもそもの理論の出発点である中辻による Scaled Schrödinger 方程式:  $g(H-E)\Psi = 0$  を見直した。2004 年の発表では、原子・分子のハミルトニアン中のクーロン項による積分の発散の困難を防ぐため  $g$  関数を導入し、 $g = \sum r_{iA} + \sum r_{ij}$  を用いた。本研究では、この代わりに  $g = \sum r_{iA} + \sum s_{ij}$  ( $s_{ij} = r_{ij}^2$ ) を用いる方法も考えた。ハミルトニアン中のクーロン項を考えると、 $s_{ij}$  は  $r_{ij}$  に比べて電子衝突領域を過小評価し、効率は  $r_{ij}$  に劣ることは明らかである。しかし  $s_{ij}$  も積分の発散を防ぐことができ、しかもこれを使っても理論計算はいつでも  $1 \cdot 2$  電子積分の範囲内に収まるという大きなメリットがある。量子化学の様々な応用に際して、 $r_{ij}$  と  $s_{ij}$  の長所・短所をうまく使い分けて、正しい量子化学の発展につなげるのが良い。例えば、原子の計算では、我々が開発した FC 法のための Slater 型  $3 \cdot 4$  電子積分を用いる FC  $r_{ij}$  法によってコンパクトな exact 波動関数を得ることができる。一方、分子では一般に  $3 \cdot 4$  電子

積分は計算できないので、FC  $s_{ij}$  法によって、少し収束は遅いが、1・2 電子積分の範囲内で exact 波動関数を達成するという方法が可能であり実際である。自由完員関数理論は Slater 型関数、Gauss 型関数のいずれにも有効であることが分かっており (*Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2248 (2009).)、これらの関数を自由に用いて、1・2 電子積分という身近な積分法のみで exact な波動関数を計算することができる。このような画期的な理論が誕生し、本報告書の計算結果に見られるように、その計算法が実際的に達成されたことは、とても画期的なことであり、今後の量子化学の新しい展開が可能になった。本基盤研究の大きな成果であり、今後の展開につなげる。

#### 4. 研究成果

##### A. サンプリング法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算

表 1 に、FC-CFT-LSE 法を第 2 周期原子に適用した結果を示す。知られている正確な絶対エネルギー (estimated exact) との差  $\Delta E$  は、全ての原子で 1 kcal/mol 以下の化学精度で計算されている。本研究で開発した安定なサンプリング手法: LM1 法を用いると、サンプリング依存性は小さく抑え安定に解を求められることが分かった。R12/F12 法の文献値はまずまずであるが、非常に多くの基底関数を用いている。一方、我々の完員関数の次元は、F 原子を除いて全て 1000 次元以下であり、小さい次元で高精度な結果が得られている。表 2 に、FC-CF-LSE 法を簡単な分子に応用した結果を示す。これらの分子についても、やはり化学精度を達成している。様々な原子・分

表 1. FC-CF-LSE 法の第 2 周期原子への応用

Atom, state	No. of elec.	FC-CFT with LSE-LM1			Estimated exact energy (a.u.)
		Dim.	Energy (a.u.)	Std.Dev.	
Li, $^2S(s)$	3	25	-7.477 772	$\pm 0.000 023$	<b>0.181</b> -7.478 060
Be, $^1S(s^2)$	4	105	-14.666 436	$\pm 0.000 069$	<b>0.577</b> -14.667 356
B, $^2P(s^2p)$	5	203	-24.653 734	$\pm 0.000 103$	<b>0.083</b> -24.653 866
B, $^4P(sp^2)$	5	109	-24.522 622	$\pm 0.000 050$	<b>0.014</b> -24.522 6
C, $^3P(s^2p^2)$	6	236	-37.845 004	$\pm 0.000 282$	<b>-0.002</b> -37.845 0
C, $^5S(sp^3)$	6	187	-37.690 998	$\pm 0.000 099$	<b>0.001</b> -37.691
N, $^4S(s^2p^3)$	7	396	-54.588 954	$\pm 0.000 103$	<b>0.154</b> -54.589 2
O, $^3P(s^2p^4)$	8	662	-75.067 207	$\pm 0.000 087$	<b>0.058</b> -75.067 3
F, $^2P(s^2p^5)$	9	1069	-99.733 637	$\pm 0.000 476$	<b>0.102</b> -99.733 8

表 2. FC-CF-LSE 法の分子への応用

Molecules	No. of elec.	FC-CFT with LSE-LM1				Estimated exact	Timing (hour)	
		Dim.	V, S <sup>d</sup>	Energy (a.u.)	Std.Dev.			
LiH	4	78	V	-8.070 440	$\pm 0.000 128$	<b>0.067</b>	-8.070 547 3	0.07 (1.1)
			S	-8.069 904	$\pm 0.000 110$			
BH	6	346	V,S	-25.283 728	$\pm 0.000 149$	<b>0.146</b>	-25.283 961	0.3 (7.0)
CH	7	424	V,S	-38.478 607	$\pm 0.000 261$	<b>0.247</b>	-38.479 <sup>i</sup>	0.8 (6.4)
CH <sub>3</sub>	9	352	V	-39.833 344	$\pm 0.000 321$	<b>-0.011</b>	-39.834 6	0.4 (2.0)
			S	-39.833 246	$\pm 0.000 507$			
H <sub>2</sub> O	10	965	V,S	-76.437 295	$\pm 0.000 151$	<b>0.066</b>	-76.437 4	1.8 (21.3)
C <sub>2</sub>	12	695	V,S	-75.925 958	$\pm 0.000 603$	<b>0.340</b>	-75.926 5	1.4 (14.0)
HCCH <sup>h</sup>	14	821	V,S	-77.336 747	$\pm 0.000 702$	<b>-0.908</b>	-77.335 3	2.1 (18.9)
HCCH <sup>i</sup>	14	821	V	-77.334 915	$\pm 0.000 596$	<b>0.242</b>	-77.335 3	2.2 (24.2)
			S	-77.336 358	$\pm 0.000 994$			
H <sub>2</sub> CO	16	1098	V,S	-114.507 471	$\pm 0.001 054$	<b>-0.044</b>	-114.507 4	3.3 (62.7)

子において、サンプリング依存性は化学精度以下に軽減し、安定な解の計算法が確立した。これらの成果は、*J. Chem. Phys.* **149**, 114106 (2018). にまとめて公表した。

##### B. Chemical Formula 理論 と FC-theory による変分法による計算

a) **Li, Be 原子の基底・励起状態の計算:** まず、Li, Be 原子の基底・励起状態に対し、Chemical Formula 理論を適用し、さらに完員関数理論を適用して改良した。その結果の詳細は、*J. Chem. Phys.* **150**, 044105 (2019) にまとめたので、ここでは割愛する。

b) **C 原子の基底・valence 励起状態の計算:** 次に、様々な対称性の豊富な電子状態を持つ C 原子の基底・励起状態の計算を行った。Moore の Atomic Energy Levels には、9 つの valence 状態と多くの Rydberg 励起状態の実験測定による詳細なエネルギー準位が示されている。まず、化学にとって最も重要な  $^5S^o(sp^3)$  状態と  $^3P(s^2p^2)$  基底状態を Chemical Formula 理論によって記述した。その局所性と簡潔性から、各電子にそれぞれ 1 つの軌道を与える形で記述し、Single-zeta Slater 関数(ただし、同種の電子には同じ軌道を与える)、closed-shell の 2 電子には異なる軌道を与える(in-out correlation)、各電子に異なる Single-zeta Slater 関数(開殻の各 2p 電子にも異なる軌道を与える)の 3 パターンを検証した。

$^3P(s^2p^2)$  状態での具体的な形は、 $\varphi_0 = (1s)^2\alpha\beta (2s)^2\alpha\beta (2p_x)(2p_y)\alpha\alpha$ ,  $\varphi_0 = (1s1s'+1s'1s)\alpha\beta (2s2s'+2s'2s)\alpha\beta (2p_x)(2p_y)\alpha\alpha$ ,  $\varphi_0 = (1s1s'+1s'1s)\alpha\beta (2s2s'+2s'2s)\alpha\beta [(2p_x)(2p_y') + (2p_x')(2p_y)]\alpha\alpha$  と書ける。~ は全て 1 配置で記述され、各軌道の軌道指数以外に自由度(係数)はない。表 1 に、~ のエネルギーをまとめた。の記述はすでに Hartree-Fock limit よりも良い結果を与え、特に  $^5S^o(sp^3)$  状態では正確なエネルギーとの差も大きく改善した(表 3)。このように、Chemical Formula 理論は、簡潔に本質を捉えた記述が可能であり、chemistry への展開、

表 3. Chemical Formula 理論 (CFT) の波動関数とエネルギー、Hartree-Fock との比較

Chemical Formula 理論の配置	Energy (a.u.)	$\Delta E = E_{\text{CFT}} - E_{\text{exact}}$ (kcal/mol)
<b>C(<math>^5S^o, sp^3</math>) 状態</b>		
Single-zeta Slater 関数	-37.529 610	101.27
1s 軌道を in-out	-37.556 211	84.58
各電子に異なる Single-zeta Slater 関数	-37.611 214	50.07
Hartree-Fock limit	-37.597 603	58.61
Est. exact	-37.691	
<b>C(<math>^3P, s^2p^2</math>) 状態</b>		
Single-zeta Slater 関数	-37.625 497	137.740
1s, 2s 軌道を in-out	-37.657 511	117.651
各電子に異なる Single-zeta Slater 関数	-37.689 923	97.312
Hartree-Fock limit	-37.688 66	98.105
Est. exact	-37.845 0	

完員関数理論の展開において、優れた零次の波動関数を提供している。同様に valence 状態すべてに Chemical Formula 理論を適用し、その励起エネルギーの計算値と実験値を比較した (図 1(左上)、横軸が計算値、縦軸が実験値で、対角線上に近づくほど両者の一致が良いことを表す)。各状態間の関係は、Chemical Formula 理論のレベルで定性的に再現され、これに完員関数理論を 4 次まで適用すると(FC  $s_{ij}$  法)、実験値との差は小さくなり、さらに改良されていることが分かる(図 1)。

**c) C 原子の Rydberg 励起状態の計算:** 次に、Rydberg 励起状態:  $2p \rightarrow 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d$  に Chemical Formula 理論を適用した。ここでは、1 つの  $2p$  電子が Rydberg 励起したとき、残された  $2p$  軌道が引き締まる効果を記述するため、Rydberg 軌道の最適化と共にその  $2p$  軌道も再最適化した。あらゆる状態が実験値と非常に良い一致を示し(図 2)、Rydberg 励起状態は零次の Chemical Formula 理論のレベルで既に定量的な記述が可能であることを示している。

**d) N, O, Na, Mg 原子の基底・valence 励起状態の計算:** N, O, Na, Mg 原子についても同様に valence 励起エネルギーを計算し、Chemical Formula theory と order( $n$ )=1 の FC-CFT 計算を行い、後者の励起エネルギーと実験値を図 3 で比較した。例えば、ナトリウムランプなどに用いられる  $2P \rightarrow 2S$  発光(D 線)は、FC-CFT 法では 2.02eV, 613.8nm と計算され、実験値と 0.1eV 以下の差で求めた。また、各原子の基底状態のエネルギーの exact 値からの差  $\Delta E$  を図 4 に示した。Chemical Formula 理論の結果は、どの原子でも Hartree-Fock 極限より低く、order( $n$ )=1 ではさらに大きく改良された。 $\Delta E$  は原子番号  $Z$  に比例して大きくなるが、その傾きは CF 理論 ( $n=1$ ) で小さくなった。

### C. FC $r_{ij}$ 法と FC $s_{ij}$ 法による exact 解の変分計算

**a) He 原子と Li 原子:** 次に変分的な自由完員関数理論でシュレーディンガー方程式の exact 解を化学精度で安定に計算するため、FC  $r_{ij}$  法と FC  $s_{ij}$  法による計算を試験的に簡単な He, Li 原子について行った。これらの原子では、2 電子積分、3 電子積分までしか現れないが、後で計算する炭素原子のような一般の原子では、 $r_{ij}$  法では 1 次の  $r_{ij}$  に限定する Hylleraas 型波動関数に限っても、3 電子、4 電子積分を要する。対して  $s_{ij}$  法では 1 電子、2 電子積分の範囲内で変分計算が可能である。表 4, 表 5 に、He, Li 原子の基底状態に適用したときの order  $n$  に対する収束過程を示す。積分法による計算では変分原理が満たされるため、エネルギーは order を上げるごとに正確な値に上から近づいている。 $r_{ij}$  法の計算では、He, Li 共に order( $n$ )=2 で既に化学精度を達成した。さらに order を上げると、He では  $n=3, 5, 8$  でそれぞれ 0.1, 0.01, 0.001 kcal/mol 以下、Li でも  $n=5$  で 0.01 kcal/mol 以下を達成した。また、完員関数の選択法を適用したところ、He, Li それぞれで、僅か 6 次元、10 次元で 1 kcal/mol 以下の化学精度を満たす解を得た。このように、FC  $r_{ij}$  法では、比較的少ない数の関数によってコンパクトに exact 波動関数の記述が可能である。他方、 $s_{ij}$  法では、 $r_{ij}$  法と比べ収束が遅いが、He, Li それぞれ  $n=9, 11$  で化学精度を達成した。また、完員関数選択法を適用すると、それぞれ 47 次元、165 次元の非常に少ない関数で化学精度(1 kcal/mol 以下)を達成した。この Li 原子の計算は、 $s_{ij}$  項を 3 次までに限定しているが、化学精度付近( $\sim 1$  kcal/mol)まで収束の衰えはなかった。こ

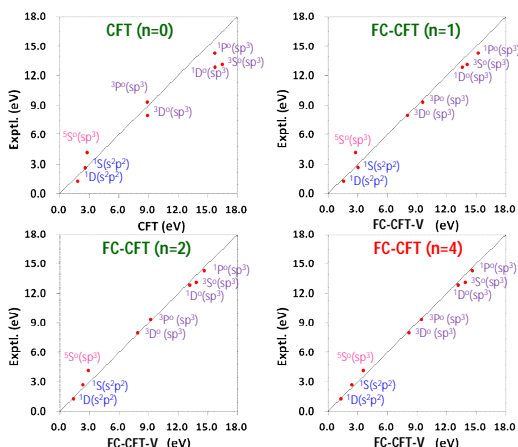


図 1. C 原子(valence 励起状態)の励起エネルギーの計算値(Chemical Formula 理論(CFT)と完員関数理論を適用した FC-CFT)と実験値との比較

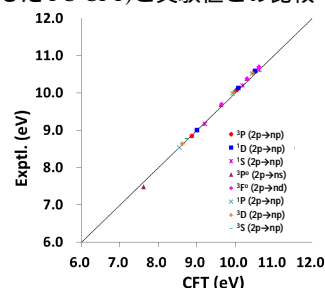


図 2. C 原子(Rydberg 励起状態)の計算値(CFT)と実験値との比較

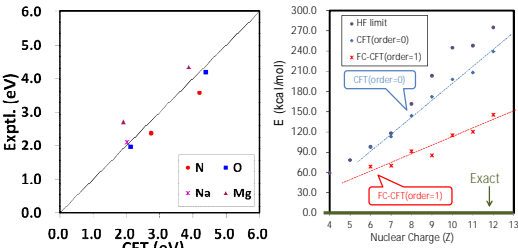


図 3. N, O, Na, Mg 原子の valence 励起エネルギーの計算値(CFT)と実験値との比較

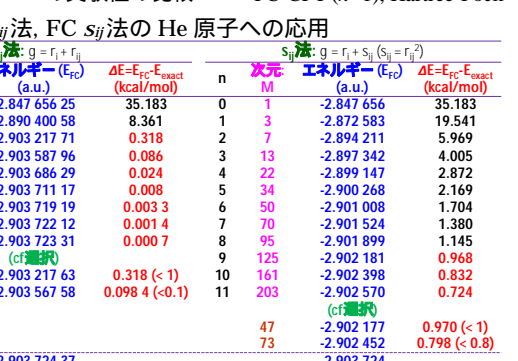


図 4. 原子の基底状態の  $\Delta E$ : Chemical Formula 理論, FC-CFT ( $n=1$ ), Hartree-Fock

表 4. FC  $r_{ij}$  法, FC  $s_{ij}$  法の He 原子への応用

$r_{ij}$ 法: $g = r_i + r_j$				$s_{ij}$ 法: $g = r_i + s_{ij}$ ( $s_{ij} = r_i^2$ )			
n	次元	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)	n	次元	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)
0	1	-2.847 656 25	35.183	0	1	-2.847 656	35.183
0	3	-2.890 400 58	8.361	1	3	-2.872 583	19.541
2	7	-2.903 217 71	0.318	2	7	-2.894 211	5.969
3	13	-2.903 587 96	0.086	3	13	-2.897 342	4.005
4	22	-2.903 686 29	0.024	4	22	-2.899 147	2.872
5	34	-2.903 711 17	0.008	5	34	-2.900 268	2.169
6	50	-2.903 719 19	0.003 3	6	50	-2.901 008	1.704
7	70	-2.903 722 12	0.001 4	7	70	-2.901 524	1.380
8	95	-2.903 723 31	0.000 7	8	95	-2.901 899	1.145
	6	-2.903 217 63	0.318 (< 1)	9	125	-2.902 181	0.968
	8	-2.903 567 58	0.098 4 (< 0.1)	10	161	-2.902 398	0.832
				11	203	-2.902 570	0.724
					47	-2.902 177	0.970 (< 1)
					73	-2.902 452	0.798 (< 0.8)
						-2.903 724	

表 5. FC  $r_{ij}$  法, FC  $s_{ij}$  法の Li 原子への応用

$r_{ij}$ 法: $g = r_i + r_j$				$s_{ij}$ 法: $g = r_i + s_{ij}$ ( $s_{ij}$ は3次まで)			
n	次元	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)	n	次元	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)
0	1	-7.419 183 2	36.946	0	1	-7.419 183	36.946
1	5	-7.464 714 9	8.374	1	5	-7.444 480	21.072
2	18	-7.476 868 8	0.748	2	18	-7.465 231	8.050
3	50	-7.477 657 7	0.253	3	50	-7.469 507	5.367
4	120	-7.477 896 8	0.103	4	111	-7.472 037	3.780
5	256	-7.477 980 7	0.050	5	211	-7.473 558	2.825
6	502	-7.478 013 9	0.029	6	360	-7.474 534	2.213
				7	568	-7.475 204	1.792
	10	-7.476 798 3	0.792 (< 1)	8	845	-7.475 685	1.490
	34	-7.477 901 9	0.099 (< 0.1)	9	1201	-7.476 036	1.270
	58	-7.477 981 6	0.049 (< 0.05)	10	1646	-7.476 301	1.104
				11	2190	-7.476 492	0.984
				12	2843	-7.476 669	0.873
					165	-7.476 472	0.997 (< 1)
						-7.478 060	

この Li 原子の計算は、 $s_{ij}$  項を 3 次までに限定しているが、化学精度付近( $\sim 1$  kcal/mol)まで収束の衰えはなかった。こ

のように、 $s_{ij}$ 法により、積分容易な2電子積分の範囲で、化学精度のシュレーディンガー方程式の解を計算することが可能であることが示された。

**b) 炭素原子の  $sp^3$  状態:** 次に、FC  $r_{ij}$ 法とFC  $s_{ij}$ 法を、6電子系のC原子の $^5S^o, sp^3$ 状態に適用した。 $^5S^o$ 状態はC原子の励起状態だが、分子の化学結合を形成する上で最も重要な状態である。表6に $r_{ij}$ 法、 $s_{ij}$ 法でのorderに対する収束過程を示す。 $r_{ij}$ 法の計算では、order( $n$ )=2で完員関数選択法を一度適用し、 $n=3$ (次元  $M=342$ )で $\Delta E=0.832$  kcal/molとなり、化学精度(1 kcal/mol以下)を達成した。この $n=3$ に対し完員関数選択を適用したところ、50次元で2 kcal/mol以下、113次元で1 kcal/mol以下を達成し、C原子でも僅かな数のコンパクトな完員関数で化学精度を満たす波動関数の記述が可能であることが確かめられた。次に $s_{ij}$ 法でも完員関数の大きな増加を防ぐ

表6. FC  $r_{ij}$ 法, FC  $s_{ij}$ 法のC原子( $^5S^o, sp^3$ )への応用

$r_{ij}$ 法: $g = r_i + r_j$			$s_{ij}$ 法: $g = r_i + S_{ij}$ ( $S_{ij}$ : $n=8$ まで2次, $n=9$ 以降3次)				
n	次元 M	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)	n	次元 M	エネルギー ( $E_{FC}$ ) (a.u.)	$\Delta E = E_{FC} - E_{exact}$ (kcal/mol)
0	1	-37.611 214	50.066	0	5	-37.516 264	109.648
1	22	-37.674 144	10.577	1	45	-37.625 439	41.140
2	148	-37.686 713	2.690	2	311	-37.674 483	10.364
cf選択	64	-37.686 536	2.801	3	1263	-37.681 866	5.731
3 <sup>a</sup>	342	-37.689 674	0.832	4	3894	-37.684 998	3.766
		(cf選択)		cf選択	1000	-37.684 716	3.943
	11	-37.675 321	9.838 (< 10)	5	4006	-37.686 266	2.971
	22	-37.683 442	4.742 (< 5)	cf選択	1000	-37.685 889	3.207
	50	-37.687 875	1.961 (< 2)	6	4167	-37.686 934	2.551
	113	-37.689 415	0.994 (< 1)	cf選択	1000	-37.686 349	2.919
				7	4182	-37.687 400	2.259
				cf選択	1000	-37.686 909	2.567
				8 <sup>b</sup>	4312	-37.687 971	1.900
				cf選択	1000	-37.687 283	2.332
				9 <sup>c</sup>	3826	-37.688 803	1.378
				cf選択	1000	-37.688 223	1.742
				10	5337	-37.689 166	1.150
				cf選択	1000	-37.688 479	1.581
				11	5169	-37.689 259	1.092
				cf選択	1000	-37.688 533	1.548
				12	5236	-37.689 293	1.071
				12 <sup>d</sup>	5236	-37.689 431	0.984
		$E_{exact}$	-37.691			-37.691	

<sup>a</sup>  $r_i \times r_j, r_i \times r_i^2$ のうち $i$ または $j$ が1s-valenceのペアを除く。<sup>b</sup>軌道指数最適化,<sup>c</sup> $S_{ij}$ の3次導入

ために、完員関数の拡張、縮約を行いながらorderを上げた( $s_{ij}$ 項:  $n=8$ までは2次,  $n=9$ 以降で3次の項を導入)。その結果、orderを上げて完員関数の次元は~5000次元程度に抑えられ、それでも $\Delta E$ は確実に改良され $n=12$ で $\Delta E=0.984$  kcal/molを得て化学精度を達成した。このように、完員関数選択法は、実際的な計算資源でexact解を得るためにも重要な方法である。

**c) 水素分子:** 次にこのFC  $s_{ij}$ 法を水素分子に適用した。初期関数はSlater関数のmoで書き、これに反結合軌道に2電子が励起した配置も加えた。これは、原子価結合法では、イオン項を考慮したことになる。 $n=2$ 次迄は、 $r_i, s_{ij}$ 共に各次数ごとに増やし、3次は $r_i$ のみを増やした。 $n=2$ の段階で、全てのSlater関数の軌道指数を1.0から変化させ、optimizeしたところ、 $\alpha=1.8$ となった。この計算では、分極関数として $x_i$ の効果も3次まで含めている。表7に示したように、orderを上げていくとエネルギーはexactの値に収束し、order=3では誤差が $\Delta E=0.972$  kcal/molと、化学精度の結果が得られている。

表7. FC  $s_{ij}$ 法の $H_2$ 分子への応用

n	M	E(au)	$\Delta E$ (kcal/mol)
0	2	-1.091039	52.323
1	12	-1.158993	9.709
2	62	-1.165176	5.832
3	230	-1.168729	3.604
軌道指数を最適化(=1.8)			
3	230	-1.172925	0.972
		Exact	-1.174476

**d) 結語:** このように、FC  $r_{ij}$ 法では3電子、4電子積分が必要な代わりに速い収束でコンパクトな波動関数が得られ、FC  $s_{ij}$ 法では収束が比較的遅い代わりに1・2電子積分で化学精度の達成が可能であることが確かめられた。これまで、原子に対してこれらの方法論とプログラムの基礎的な部分が完成した。今後も様々な原子・分子のあらゆる基底・励起状態の計算を、Slater関数、Gauss関数を共に用いて行い、原子・分子の多くの基底・励起状態の構造論・反応論について、exactに至る計算を可能にする方法論とプログラムの開発・改良を進める。それによって、Chemical Formula理論に基づく新しい量子化学の概念と、シュレーディンガー方程式の正確な解の性質を併せ持つ、有用な予言的量子化学を構築し、これによって化学の未来を切り開く研究を展開・実行していきたい。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

- 1) Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji, "General coalescence conditions for the exact wave functions: Higher-order relations for Coulombic and non-Coulombic systems", *Advances in Quantum Chemistry* **73**, 59-79 (2016).
- 2) Tomoo Miyahara, Hiroshi Nakatsuji, and Hiroshi Sugiyama, "Similarities and Differences between RNA and DNA Double-Helical Structures in Circular Dichroism Spectroscopy: A SAC-CI Study", *J. Phys. Chem. A* **120**, 9008-9018 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jpca.6b08023)
- 3) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, and Tomoo Miyahara, "Solving the Schrödinger equations of organic and inorganic molecules by the K computer", *HPCI Research Report*, **2**, 39-45 (2017).
- 4) Tomoo Miyahara and Hiroshi Nakatsuji, "Circular Dichroism Spectroscopy with the SAC-CI methodology: A ChiraSac Study", *Frontiers of Quantum Chemistry*, pp.21-47 (Springer Singapore, 2018).
- 5) Tomoo Miyahara and Hiroshi Nakatsuji, "Accuracy of Td-DFT in the Ultraviolet and Circular Dichroism Spectra of Deoxyguanosine and Uridine", *J. Phys. Chem. A* **122**, 100-118 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jpca.7b09733)
- 6) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and Yusaku I. Kurokawa, "Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules: Chemical-formula theory, free-complement chemical-formula theory, and intermediate variational theory", *J. Chem. Phys.* **149**, 114105-1-14 (2018). (DOI: 10.1063/1.5040376)
- 7) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and Yusaku I. Kurokawa, "Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the free-complement chemical-formula theory: First-row atoms and small molecules", *J. Chem. Phys.* **149**, 114106-1-16 (2018). (DOI: 10.1063/1.5040377)
- 8) Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecule with the free complement-local Schrödinger equation method: Potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states,  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ , and  $\Phi$ ", *J. Chem. Phys.* **149**, 244116-1-16 (2018). (DOI: 10.1063/1.5060659)
- 9) Tomoo Miyahara and Hiroshi Nakatsuji, "Photoelectron Spectrum of  $NO_2^-$ : SAC-CI Gradient Study of

- Vibrational-Rotational Structures”, *J. Comput. Chem.* **40**, 360-374 (2019). (Special Issue: Festschrift in Memory of Keiji Morokuma) (DOI: 10.1002/jcc.25608)
- 10) Hiroshi Nakatsuji and Hiroyuki Nakashima, “Solving the Schrödinger equation with the free-complement chemical-formula theory. Variational study of the ground and excited states of Be and Li atoms”, *J. Chem. Phys.* **150**, 044105-1-24 (2019). (DOI: 10.1063/1.5065565)
  - 11) Tomoo Miyahara and Hiroshi Nakatsuji, “Light-Driven Proton, Sodium Ion, and Chloride Ion Transfer Mechanisms in Rhodopsins: SAC-CI Study”, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1766-1784 (2019). (DOI: 10.1021/acs.jpca.8b10203)
  - 12) Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrödinger Equation of Hydrogen Molecule with the Free-Complement Variational Theory: Essentially Exact Potential Curves and Vibrational Levels of the Ground and Excited States of  $\Sigma$  symmetry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 6327-6340 (2019). (DOI: 10.1039/c8cp05949g)

[学会発表] (計 13 件)

- 1) Hiroshi Nakatsuji, “Formulation of Free-Complement Valence Bond Method for Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules”, ISTCP IX 2016, Alerus Center, Grand Forks, ND, Jul. 17-22 (2016). Invited lecture
- 2) 中辻 博, 「量子力学原理と化学概念を融合する正確な予言的量子化学の構築」, 招待講演, 第 10 回分子科学討論会, 神戸, 2016 年 9 月 13-15 日.
- 3) Hiroshi Nakatsuji, “Free-Complement Valence-Bond Theory for Solving the Schrödinger Equation of Molecules”, Workshop on Current Trends and Future Directions in Relativistic Many Electron Theories (Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Tokyo, Sep. 26-28, 2016). Invited lecture
- 4) Hiroshi Nakatsuji, “Chemistry of the excited states studied by the SAC-CI theoretical methodology”, Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems (Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto, Oct. 26-28, 2016). Invited lecture
- 5) 中辻 博, 「exact な量子化学理論の構築」, 招待講演, スーパーコンピュータワークショップ 2016「これまでの理論・計算科学を振り返り今後を展望する」, 自然科学研究機構, 岡崎コンファレンスセンター, 2017 年 2 月 1-2 日.
- 6) Hiroshi Nakatsuji, “Compact valence bond wave functions that leads to the exact solution of the Schrödinger equation”, VB-CI workshop, Institute Henri Poincaré, Paris, France, Mar. 27-30 (2017). Invited lecture
- 7) Hiroshi Nakatsuji, Plenary talk for WATOC 2016 Schrödinger medal: “Exact general theory for solving Schrödinger equations of atoms and molecules: Free-complement theory and applications”, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), Gasteig Cultural Center, Munich, Germany, Aug. 27- Sep. 1 (2017). Plenary lecture
- 8) Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with local free complement theory - Two aspects of the theory -”, The Eighth Asia-Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry APCTCC-8, Victor Menezes Convention Centre, Indian Institute of Technology, Mumbai, India, Dec. 15-17 (2017). Invited lecture
- 9) Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the free complement chemical formula theory: exact and variational theories”, 255th ACS meeting, New Orleans, LA., Mar 18-22 (2018). Invited lecture
- 10) Hiroshi Nakatsuji, “General electronic structure theory covering exact and variational solutions of the Schrödinger equation”, 7th JCS Symposium, Prague, Czech Republic, May, 21-24 (2018). Invited lecture
- 11) Hiroshi Nakatsuji, “Free Complement (FC) Theory as a General Electronic Structure Theory”, Understanding Chemistry and Biochemistry with Conceptual Models (16th ICQC Satellite meeting), Marseille, June, 24-29 (2018). Invited lecture
- 12) Hiroshi Nakatsuji, Special Guest Lecture, Gaussian Workshop ~Introduction to Gaussian: Theory and Practice~, Tokyo, Japan, August, 27-31 (2018).
- 13) Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation for doing chemistry easier”, The University of Utah (Chemistry Department Seminar), Salt Lake City, Utah, USA, Jan, 22 (2019).

[その他]

ホームページ: <http://qcrl.or.jp/>

受賞 1)

Hiroshi Nakatsuji, “2016 Schrödinger medal of WATOC (World Association of Theoretical and Computational Chemists): For the discovery and development of general methods of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules”.

受賞講演)

Hiroshi Nakatsuji, Plenary talk for WATOC 2016 Schrödinger medal: “Exact general theory for solving Schrödinger equations of atoms and molecules: Free-complement theory and applications”, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017), Gasteig Cultural Center, Munich, Germany, Aug. 27- Sep. 1 (2017).

受賞 2)

Hiroshi Nakatsuji, The Honorary Medal, De scientia et humanitate optime meritis, which is the “Top Medal of the Czech Academy of Sciences” for excellent services to science and humanity, Nov. 7, 2017.

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：中嶋 浩之

ローマ字氏名：(NAKASHIMA, hiroyuki)

研究協力者氏名：黒川 悠索

ローマ字氏名：(KUROKAWA, yusaku)

研究協力者氏名：宮原 友夫

ローマ字氏名：(MIYAHARA, tomoo)