# 積分で表わされる数学関数の高精度数値計算法 一原子構造計算から数学・数値解析へのフィードバック— <sup>石川 英明</sup>

# Highly accurate, numerical methods of calculation for mathematical functions defined by integrals: Feedback from atomic structure calculations to mathematics and numerical analysis Hideaki Ishikawa

#### 【序】

我々は量子力学の一分野である原子構造計算につき、高精度計算を実現するため、既存の数値計算 法のみならず、新しい計算法を考案して、課題を克服してきた[1]。そのために、数学、数値解析、物 理等、幅広く勉強して理解することが必要であった。これはマルチ・ディシプリン、即ち、一人一人 が多方面に渡り、広い知識と深い理解を持って、課題を克服する、の一つの例である[2-4]。今回、原 子構造計算で開発した計算手法を数学関数の計算に適用することにより、積分で表わされる関数を高 精度で数値計算する一般的な方法を報告する。

#### 【数学的基礎】

積分で表わされる関数の数学的基礎は、解析学でよく知られた微分積分学の基本定理、  $\int_{a}^{b} f(x)dx = F(b) - F(a)$ 、である。ここで、左辺は区間[a,b]における関数 f(x) の Riemann 積分であ る。また、右辺は原始関数 F(x) の両端での値の差であり、原始関数 F(x) と導関数 f(x) との関係は (d/dx)F(x) = f(x) である  $[5\cdot7]$ 。この定理で、積分区間の上限 b を変数 x とすると、  $F(x) = F(a) + \int_{a}^{x} f(x)dx$ 、或いは、積分区間の下限 a を変数 x とすると、 $F(x) = F(b) - \int_{x}^{b} f(x)dx$ 。これ らの F(x) を数値計算する一般的な方法を述べる.これは F(x) が初等関数で表わせない場合にも対応で きる。更に、 f(x) が数値データでのみ与えられる場合にも拡張して使える。

#### 【方法】

#### 不定積分を直接計算する方法

関数が定義されている全区間を等間隔で分割する。その一つの小さな区間 $(x_k, x_{k+1})$ における積分(単 一区間の積分と呼ぶ)  $\int_{x_k}^{x_{k+1}} f(x) dx を考える。この積分をメッシュ点での関数値のみを使って計算する[1]。$ 隣接する<math>(n+1) 個の分点をとる。単一区間の積分公式は Lagrange 補間多項式を単一区間で積分するこ とにより得られる。特に、中央の区間での Lagrange 補間は高精度であるから[8,9]、その積分も高精 度である [1]。更に、その積分値の累積を計算することにより、メッシュ点 $x_k$ における関数値 $F(x_k)$ を 計算する。メッシュ点の中間の点におけるF(x)は補間により計算する。(高精度の多項式補間法は[8,9] に示されている。) 更に、関数が区間 $[0,\infty)$ で定義されている場合、原点近傍では冪級数展開式を、無 限遠点近傍では漸近級数展開式によりF(x)を計算する。計算の際のパラメータは、分割の区間幅、数 値積分公式の次数、冪級数展開を使う領域の上限の位置、漸近展開を使う領域の下限の位置、である。 これらは要求精度に応じてテストをしながら決める。

#### 1階常微分方程式を解く方法

原始関数 F(x) と導関数 f(x) との関係式を、F(x)に対する微分方程式と読み替えれば、F(x)に関す る積分の表式は微分方程式を解いた表現になっている。即ち、関数計算が微分方程式を解くことに帰 着される。原始関数と導関数の関係式は、F(x)に対するより一般的な 1 階常微分方程式 (d/dx)F(x) = G(x,F(x)), ここでGはx及びF(x)の関数である、の特殊な場合と見なすことができる。 (f(x)はxの関数の中に含まれている。)我々はこの型の常微分方程式を高精度に解く方法、即ち、線 形多段法、を既に持っている [1]。それは、与えられた分点での関数値のみを使う方法である。Dahlquist が始め、Henrici が発展させた最良作用素の構成法[10]に基づいて、一連の高次の公式を得ている [1]。 線形多段法で計算を開始するための初期値は、不定積分を直接計算する方法と同様の方法で計算する。 例えば、関数が区間 $[0,\infty)$ で定義されている場合、原点近傍では冪級数展開式を、無限遠点近傍では漸 近級数展開式を用いて、メッシュ点でのF(x)を初期値として必要な個数だけ計算する。

【計算対象】

計算した関数は以下の通りである。関数の定義は[11,12]に従っている。

□積分が初等関数で表わせる、或いは初等関数となるもの

・指数関数、対数関数、逆三角関数(特に逆正接関数)

これらは、コンパイラの組み込み関数を利用して、計算精度の評価を行った。

□初等関数で表わせない積分

・誤差関数、Fresnel 積分、積分指数関数、積分余弦及び正弦関数、不完全ガンマ関数 これらの関数は他の計算法によるプログラム[13]を利用して、計算精度の評価を行った。

【結果】

倍精度演算で倍精度目一杯の計算精度を得た。計算結果は講演で述べる。

#### 【議論】

◇中間の領域

既存の方法との関係を述べる。関数計算は過去数世紀にわたり調べられてきた。総合報告には、例 えば、[11,14]がある。今では種々の計算方法がある。典型的には区間で分けて、それぞれの区間で適 切な計算法を使って計算する:

- ◇原点近傍 ・冪級数展開を使う
- ◇限遠点近傍 ・漸近展開を使う
  - ・連分数展開を使う。漸近展開の領域から更に内側へ計算可能な領域を広げる
    - 数値積分を使う
      - ・元の被積分関数をそのまま使う
        - Romberg 積分、Gauss 型公式、等を使う
        - ・単一区間の積分とその累積を計算する
      - ・積分の表式を変換してから積分する
        - ・無限区間の積分に変形して台形公式を使う
  - ・1 階常微分方程式を解く
  - ・多項式近似(全区間をいくつかの区間に分割し、その区間で近似式を作る)を使う
    - ・最大誤差を最小にする近似法(Chebyshev 近似)を使う
    - ・Taylor 級数展開法(展開係数(高階微分)を数値で求めて表で持つ)を使う
  - ・有理多項式近似を使う

冪級数展開と漸近展開は確立された方法である。新しい方法は中間の領域での計算法で出て来る。今回の計算法は、数値積分を使う方法(単一区間の積分とその累積を計算する)と1階常微分方程式を 解く方法である。これらは単純かつ高精度という特徴を持ち、適用性が広いというメリットがある。

#### 【参考文献】

[1] 石川英明、「原子構造の高精度数値計算法」、unpublished. [2] 石川英明、「応用数理と計算科学における理 論と応用の融合に向けての提言」、in 「数理解析研究所講究録」、出版予定. [3] 石川英明、「量子力学における 高精度数値計算法—計算科学と応用数理の融合とマルチ・ディシプリンの推進」、投稿中. [4] 石川英明、「量子 力学と数値解析 –物質科学の基礎理論と数値解析の融合–」、in 「研究集会報告集、第13回 常微分方程式の 数値解法をその周辺」、幸谷智紀(編)、2014年, pp. 1-12. [5] 高木貞治、「解析概論」、岩波、1961. [6] V. I. スミルノフ、「高等数学教程」、1、共立、1958. [7] E. ハイラー、G. ヴァンナー、「解析教程」(上、下)、シ ュプリンガー・ジャパン、2006. [8] H. Ishikawa, J. Phys. A 35 (2002) 4453–4476. [9] H. Ishikawa, J. Comput. Chem. Jpn 6 (2007), 199-216. [10] P. Henrici, *Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations*, Wiley, New York, 1968. [11] M. Abramowitz and I. A. Stegun, ed., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, 1972. [12] 森口繁一、宇田川金久、一松信、「数学公式 III」、岩波、1960. [13] 渡辺力、 名取亮、小国力、「Fortran77 による数値計算ソフトウェア」、丸善、1989. [14] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and C. W. Clark, *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge University Press, 2010. 2E12 分子科学討論会於東京工業大学 2015/09/17

主量子数が非整数の Slater 軌道に対する分子積分プログラムの開発

(その2) 電子反撥積分の並列計算

(所属なし) 石田和弘 E-mail: <u>k-ishida@fancy.ocn.ne.jp</u>

Development of the computer programs for molecular integrals over the non-integer n Slater-type orbitals.

# II. Parallel computation of the electron repulsion integral

### (No affiliation) Kazuhiro Ishida

**緒言)**相対論的 Dirac 方程式の厳密解は水素様原子の場合求められていて、主量子数が非 整数の Slater 軌道(NInSTO)であることが知られている。有限の原子核を考慮する場合でも 原子核外部の厳密解はまったく同じである。さて相対論効果の起源は電子が原子核近傍で 光速度に比べて遅くない速度で運動する事と考えられている。従って相対論効果の計算に は原子核近傍を正しく記述する基底関数を用いるのが適当と考えられる。しかしながら現 実には原子核近傍を正しく記述できない Gauss 型軌道(GTO)を用いた計算が行われている 現状である。これは NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムが未開発のため と考えられる。そこで NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムの開発を行っ たので報告する。本年は昨年の続きとして電子反撥積分(ERI)の並列計算について報告する。 **定義)**本研究で用いる NInSTO は次の表式とする。(これを $n_A \ell_A$ 軌道と呼ぶ)

$$NInSTO = \chi_A(\overrightarrow{r_A}) = r_A^{\nu_A - \ell_A - 1} \exp[-\zeta_A r_A] S_{\ell_A m_A}(\overrightarrow{r_A})$$
(1)

ただし  $0 \le n_A - 1 < v_A \le n_A$ とする。ここで $n_A$ は通常の主量子数(整数)である。Dirac 方程式の厳密解では $Z_A$ を核電荷Cを光速度定数(原子単位系ではC = 137.0388)として

$$r_A^{\nu_A - 1} \sum_{n=0}^{n_A - 1} c_n r_A^n$$
 ( $\nu_A = \sqrt{1 - (Z_A / C)^2}$ ; 多項式部分は $n_A - 1$ 次) (2)

であるが本研究では(2)式に限定せず広い範囲の Slater 軌道を網羅できるようにした。また Solid Harmonics は

$$S_{\ell_A m_A}(\vec{r_A}) = r_A^{\ell_A} P_{\ell_A}^{|m_A|}(\cos \theta_A) \begin{cases} \sqrt{2} \cos |m_A| \phi_A \quad (m_A > 0) \\ 1 \quad (m_A = 0) \\ \sqrt{2} \sin |m_A| \phi_A \quad (m_A < 0) \end{cases}$$
(3)

とし分子積分なので厳密解の複素関数を実関数化したものを用いる。なお本研究では原子 単位系を用いる。

**分子積分)** さて求めるべき分子積分であるが、一電子積分の多くは

$$OEI = \int d\vec{r} \,\chi_A(\vec{r}_A) \frac{S_{Lm}(\vec{r}_C)}{r_C^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r}_B) \tag{4}$$

二電子積分は

$$TEI = \int d\vec{r_1} d\vec{r_2} \ \chi_A(\vec{r_{1A}}) \chi_C(\vec{r_{2C}}) \frac{S_{Lm}(\vec{r_{12}})}{r_{12}^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r_{1B}}) \chi_D(\vec{r_{2D}})$$
(5)

の形式をしているものを考える。例えば(L,  $\ell$ )の値で分類すると ( $L = \ell = 0$ )のとき OEI =核引力積分、TEI =電子反撥積分 ( $L = \ell = 1$ )のとき OEI =Field integral, TEI =スピン軌道相互作用積分 (L = 2,  $\ell = 1$ )のとき TEI = Breit 相互作用積分 ( $L = \ell = 2$ )のとき OEI =Field Gradient integral, TEI =スピン-スピン相互作用積分 等々である。

**STO-NG 展開の近似精度)**本研究ではいわゆる STO-NG 展開を用いて上記積分値を近似計 算する。近似の精度を調べると、一中心電子反撥積分の場合に下表のごとく充分な精度が 得られた。

Absolute and relative errors in one-center ERI over non-integer n STOs calculated with the STO-NG expansion approximation

Reference va	alue=0.75001 470	61 8995	93	Abs. Error	Rel. Error	L.S.F.
STO-12G	$0.75001\ 4708$	$55\ 6576$	$4\ 0$	0.624E-09	0.832E-09	0.24E-09
-13G	4700	$60\ 0794$	$9\ 6$	0.182E-09	0.243E-09	0.69E-10
-14G	4700	$61\ 3471$	38	0.552E-10	0.736E-10	0.21E-10
-15G	4700	$61\ 7256$	77	0.174E-10	0.232E-10	0.66E-11
-16G		8429	72	0.566E-11	0.755E-11	0.22E-11
-17G		8805	65	0.190E-11	0.253E-11	0.73E-12
-18G		8929	93	0.660E-12	0.880E-12	0.25E-12
-19G		8972	$2\ 0$	0.237E-12	0.316E-12	0.89E-13
-20G		8986	96	0.897E-13	0.120E-12	0.32E-13
-21G		8992	$2\ 4$	0.369E-13	0.492E-13	0.12E-13

また必要な積分公式は三次元 Fourier 変換[文献1]を用いて容易に求まる。

**計算プログラム)** 現在作成済みのプログラムは一電子積分が(1)重なり積分(2)運動エネル ギー積分(3)運動量積分(4)核引力積分(点電荷核および数種の有限核モデル)(5)双極子能率積 分(6)Field integral(7)Field gradient integral である。二電子積分は現在電子反撥積分のみ である。並列 algorithm は角運動量量子数 L が低いとき( $L \le 2$ )は ACEb3k3 法[文献 2]高 いとき( $L \ge 3$ )は ACEb2k3 法[文献 3]を用いた。

今後はその他の二電子積分の並列計算プログラムの順次作成を予定している。

[文献1] K. Ishida, J. Comput. Chem. **33**, 924-936 (2012)

[文献 2] K. Ishida, J. Chem. Phys. 109, 881-890 (1998)

[文献 3] K. Ishida, Recent Res. Devel. Quantum Chem. 2, 147-223 (2001)

### 2E13

# 正確なシュレーディンガー解に基づく理論合成化学法一正確な化学理論として

(量子化学研究協会研究所) 中辻 博、中嶋 浩之、黒川 悠索、宮原友夫

#### Theoretical synthetic chemistry method as chemical theory of Schroedinger accuracy

(Quantum Chemistry Research Institute) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Tomoo Miyahara

【緒言】私たちが分子の本性や新しい化合物の合成をデザインするときまず考えるの は分子構造式であり、化学反応式である。これらは化学を支える最も大切な化学理論 であり、しかもその単純さにもかかわらず、私達はいつもこれらの式がいかに正しい 概念であるかに、驚かされます。この式によって、化学者はあたかも分子を見たかの ごとく考え、あたかも化学反応を目の当たりにしたかのごとく、反応を設計します。 実際には、そのようなことは全くあり得ない事でありながらです。これらの化学理論 の基礎は Dalton 以来の原子概念と、その transferability にあります。ここで提案 する理論合成化学法(Theoretical Synthetic Chemistry Method (TSCM))は、この 様な分子構造式や化学反応式に基礎を置き、その上に Schroedinger 精度の波動関数 とエネルギーを付与して、単純でありながらより強固な化学理論を創り上げることに あります。つまり理論合成化学法では分子構造式や化学反応式ひとこまヒトコマに正 確な波動関数とエネルギーを付与して、各状態のエネルギーと性質をシュレーディン ガー方程式の解の精度で計算できるようにしようとするもので、私たちの理論的背景 があって始めてできるもので、大きな可能性を秘めていると思います。ここでは、こ の新しい化学理論について述べたいと思います。

【理論合成化学法】理論合成化学法では、これらの化学式の原子やフラグメントの位置に、それらの原子の正確な波動関数を置きそれをrelaxして分子を構成します。その方法には、TSCM(orthodox)法とTSCM(reorganization)法があります。前者は、正確な原子の波動関数の積を出発関数として、自由完員関数法の常法に基づき正確な系の波動関数を計算するものです。これに対して、TSCM(reorg)法では、正確な原子の波動関数の積から出発して、それを系のハミルトニアンのなかで相互作用させreorganizeさせることによって、系の正確な波動関数を得るものです。その背景には、正確な原子の波動関数は全系の波動関数を構築するためのあらゆる数学的自由度を兼ね備えているとの認識があります。

【応用】図は helium fullerene He<sub>60</sub>の構造を理論合成化学法で研究した例です。図 中に示したフラーレンの各原子の位置にヘリウム原子を置き、TSCM(orthodox)法によ ってこの最安定な構造を求めたものです。これによって、平衡核間距離は R=5.8 au (3.1 A)、結合エネルギーは 3.8kcal/mol と計算されます。



helium fullerene He60の構造

# FC-LSE 法による分子のシュレーディンガー解の計算:局所性に基づく理論展開

(量子化学研究協会研究所) 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博

# Solving the Schrödinger equations by the FC-LSE method: Theory and development based on the locality

(Quantum Chemistry Research Institute) Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji

#### 1. 緒言

Free Complement Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、シュレーディンガー方程式の正確な 解を求める一般的な方法として提案され[1-4]、その実用化プログラム「プリンシピア(Principia)」

を開発中である。図 1 は、これまでに FC-LSE 法を適用した分子群を示してい る。最近、計算の律速部位であったパウ リ原理(反対称化則)の制約を緩和する Inter Exchange (*i*Exg)理論[5]の発見等、飛 躍的な方法論の進展もあり、これまで小 さな有機分子(図1の群I程度)が限界であ った対象が、群 II の色素分子や材料・生 物科学でも重要な群 III のフェロセン・ポ ルフィリン・フラーレン(C<sub>60</sub>)等の実用的 分子もルーチン的計算の対象となってき



図 1. FC-LSE 法を適用した分子群

た。本研究では、化学の本質である局所

性と Transferability に基づく関数形と、その局所性に基づき反対称化則を緩和する *i*Exg 理論をさらに追求し、計算の高速化と新たな展開について述べる。

#### 2. 局所性に基づく理論展開

FC-LSE 法では、正確な波動関数と重なりを持つ如何なる初期関数を出発関数としても、正確な 解に収束することが保証される。分子の計算では、原子価結合法(VB型)と分子軌道法(MO型)を 初期関数とする方法が考えられる。VB型初期関数では、化学の本質に合う局所性と Transferability に基づいた展開が可能で、正確な解への収束も速い場合が多い。一方、化学結合は主に Singlet coupling により記述されるが、例えば、ベンゼンの場合そのペア数 N<sub>s</sub>は N<sub>s</sub>=15 にも及ぶ。この項 をすべて展開すると、2<sup>Ns</sup> 個の項が生じてしまい、計算量が膨大になる。一方、MO型初期関数は、 基本的な閉殻構造を利用した定式化が可能で、計算が単純である。しかし、分子軌道は非局在化 し分子全体に広がるため、化学の本質である局所性が損なわれる。そのため、より大きな分子系 の計算に向けて、本研究では主に VB型初期関数を用い、*i*Exg 理論の計算アルゴリズムを改良し、 Singlet coupling の 2<sup>Ns</sup> 個の問題も同時に解決し加速する。

#### 3. 大きな分子系に向けた、iExg 理論の計算アルゴリズムの加速

iExg 理論は、反対称化演算子を $A = A_A A_B \cdots [1 + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots + E^{(k)} + \cdots + E^{(k)}]$ のように、局所的 な原子内の反対称化( $A_A, A_B, \cdots$ )とその原子間の電子の Exchange( $E^{(k)}$ )に分け、結合を隔てた電子 の交換が距離と共に指数関数的に減少し、ついには無視できる事を示した理論である[5]。そのた め、大きな分子で自然な Order-*N* の計算が実現できる。 $A_A, A_B, \cdots$ は、行列式ベースの高速反対称 化アルゴリズムである Nk 法[6]を利用することもできるが、その電子数が少なければ N-Factorial で計算する方が速い。*A*, *B*,...は、原子に限定する必要はなく、局所的な空間をどのように定義す ることもできる。例えば、メチル基,水酸基などの原子より大きなフラグメント単位の分割も可 能であり、逆に、Singlet coupling を形成する2電子の関数まで分割することも可能である。後者 は、論文[5]中にも示されている軌道間の2乗重なり行列を指標にすることで、必要な Exchange を定量的かつ自動的に見積もることができる。また、Singlet coupling の2電子の関数を N-Factorial で計算すれば、 $2^{Ns}$ 個の展開を行う必要はなく、計算上の問題を解決し大きな加速が可能である。 表1に、*i*Exg 理論を C<sub>2</sub>分子に適用した際の、必要な置換数と従来のアルゴリズムからの加速を

示した。初期関数は、VB型初期関数:

 $\psi_{0} = \left[1s^{(A)}(1)1s^{(A)}(2)\alpha_{1}\beta_{2}\right] \cdot \left[1s^{(B)}(3)1s^{(B)}(4)\alpha_{3}\beta_{4}\right] \cdot \left[\sigma_{1}^{(A)}(5)\sigma_{1}^{(B)}(6)(\alpha_{5}\beta_{6}-\beta_{5}\alpha_{6})\right] \cdot \left[\sigma_{2}^{(A)}(7)\sigma_{2}^{(B)}(8)(\alpha_{5}\beta_{6}-\beta_{5}\alpha_{6})\right] \cdot \left[p_{x}^{(A)}(9)p_{x}^{(B)}(10)(\alpha_{9}\beta_{10}-\beta_{10}\alpha_{9})\right] \cdot \left[p_{y}^{(A)}(11)p_{y}^{(B)}(12)(\alpha_{11}\beta_{12}-\beta_{12}\alpha_{11})\right]$ 

を用いた。従来のアルゴリズムでは、電子を各原子  $C_A$ ,  $C_B$  に Assign したが([1,2,5,7,9,11], [3,4,6,8,10,12])、新しいアルゴリズムでは Singlet coupling は分割しないように([1,2,5,6,7,8], [3,4,9,10,11,12])電子を Assign した。後者は、従来に対し 15.81 倍の加速が得られた。 **麦** 1. *i*Exg 理論を  $C_2$  分子に適用:必要な置換数と新しいアルゴリズムでの加速

<b>X Hilling</b> 左端 と C2 万 F に 過用: 名 安 な 世 英 妖 と 初 じ マ ア バー ク バ ス くの 加 述						
Freeb	従来のアルゴ	リズム	新しいアルゴリズム			
ange	必要な置換数	Timing (s) (1 Sampling)	必要な置換数	Timing (s) (1 Sampling)	加速	
0	480 (0.001%)	0.00907	72 (0.000217%)	0.00699		
1	24480 (0.07%)	0.151	1368 (0.00412%)	0.0190		
2	199680 (0.60%)	1.191	8496 (0.0256%)	0.0861		
3	526080 (1.59%)	3.126	20304 (0.0612%)	0.196		
4	701280 (2.11%)	4.159	27432 (0.0827%)	0.263	15.81 倍	
5	725280 (2.19%)	4.297				
6	725760 (2.19%)	4.281				
NF	$33177600 (=2^6 \times 6! \times 6!)$		33177600 (=2 <sup>6</sup> ×6!×6!)			

表 2 は、軌道間の 2 乗重なり行列を指標に、 $C_2$ 分子(12 電子)と *trans*-polyacetylene ( $C_8H_{10}$ ,58 電子)において、必要な交換演算子の見積りを示した。電子の Assignment は、Singlet coupling の最小単位まで分割した。詳細なアルゴリズムは省略するが、2 乗重なり行列が閾値  $\lambda$  より大きい交換演算子のみ採用する。

表 2.	C <sub>2</sub> 分子(1	2電子)と	<i>trans</i> -polya	cetylene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0,58 電子)での	D必要な交換濱	巓算子の見積り
------	---------------------	-------	---------------------	--	------------	---------	---------

Evolopgo	C2分子(12電子)			trans-poly	trans-polyacetylene (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ,58 電子)			
Exchange	$\lambda = 10^{-6}$	$\lambda = 10^{-7}$	$\lambda = 10^{-8}$	$\lambda = 10^{-6}$	$\lambda = 10^{-7}$	$\lambda = 10^{-8}$		
0	1	1	1	1	1	1		
1	37	37	40	749	834	915		
2	308	308	308	10035	16107	23614		
3	1980	2311	2371	15801	71839	180238		
4	2264	6704	12945		32113	227177		
5	1045	5438	18277			18915		
6	183	1830	10751	н	н ң	н		
7	10	192	2288	н				
8		50	498		$\checkmark$			
9			78	ř	Î Î Î	, H		
10			10	н́	н н н			
合計	5828	16871	47567	26586	120894	450860		

 $C_2(12$ 電子)と $C_8H_{10}(58$ 電子)を比較すると、電子数の比:  $(C_8H_{10})/(C_2)=58/12=4.8$ 倍に対し、 $\lambda=10^{-6}$ での Exchange の数の比:  $(C_8H_{10})/(C_2)=26586/5828=4.56$ 倍、 $\lambda=10^{-8}$ での Exchange の数の比: 450860/47567=9.48倍、であり、 $\lambda=10^{-6}$ での Exchange の数の比は、電子数の比と比べてほぼ Order-*N*。  $\lambda=10^{-8}$ での Exchange の数の比は、少し Order-*N* より悪いが、その2倍程度で済んでいる。

当日は、新しいアルゴリズムを幾つかの大きな分子系に具体的に適用した計算結果を発表する。

**Reference.** [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). [3] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* 11, 8-12, 24-29 (2014). [4] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015). [6] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013).

# 凍結内殻ポテンシャル法の拡張:内殻軌道緩和の考慮

(早大先進理工<sup>1</sup>,早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 京大 ESICB<sup>4</sup>) 〇中嶋 裕也<sup>1</sup>,清野 淳司<sup>2</sup>,中井 浩巳<sup>14</sup>

# Extension of frozen core potential method:

# consideration of core-orbital relaxation

(1Waseda Univ., 2RISE, 3JST-CREST, 4ESICB, Kyoto Univ.) oYuya Nakajima1, Junji Seino2, Hiromi Nakai14 【緒言】重元素を含む化合物では相対論効果の考慮が不可欠である。特に重元素を多数かつ密に 含む場合、全電子のあらわな取り扱いには莫大な計算時間を要する。量子化学計算ではこのよう な系を扱う際、内殻の電子状態を固定して扱う有効内殻ポテンシャル(ECP)法がしばしば用いられ る。ECP 法では、内殻の電子状態を価電子の記述に適したポテンシャルに置換することであらわ に扱う電子数を大幅に削減し、高速に計算できる。また相対論効果を内殻ポテンシャルに含める ことで、相対論効果を考慮した計算が可能である。しかし、内殻をポテンシャルに置換するため、 内殻電子があらわに関与する物性を取り扱うことができない。さらに価電子の電子状態は非相対 論的な取り扱いにより記述されるため、内殻領域と価電子領域の記述が理論的に統一されていな い。当研究室で開発してきた凍結内殻ポテンシャル(FCP)法[1]は、孤立原子の高精度2成分相対論 計算による軌道の情報を直接用いて内殻ポテンシャルを生成する。このポテンシャルを用いた価 電子計算においても高精度2成分相対論による計算が可能であるため、内殻・価電子の電子状態 を理論的に統一された手法で記述できる。さらに内殻の電子状態の記述に関して、内殻の軌道お よび軌道エネルギーの情報が失われていないため、分子形成などによる価電子の電子状態変化を 内殻の電子状態に取り込むことで記述を改善することが可能である。そこで本研究では FCP 法の 理論的枠組において内殻の電子状態の記述を改善する手法を開発した。

【理論】FCP 法では Huzinaga-Cantu 方程式[2]に基づき、内殻軌道から構成される内殻ポテンシャルを用いて価電子のみの方程式(VOE)を解くことで、計算時間を削減する。さらに分子形成による内殻の電子状態の変化を記述するため、VOE と同形である次のような内殻電子のみの方程式(COE)を用いた。

$$\mathbf{f}^{\mathrm{C}}(\mathbf{d}^{\mathrm{C}})\mathbf{c}^{\mathrm{C}} = \mathbf{s}^{\mathrm{C}}\mathbf{c}^{\mathrm{C}}\mathbf{\varepsilon}^{\mathrm{C}}$$
(1)

$$f_{\mu\nu}^{\rm C}(\mathbf{d}^{\rm C}) = h_{\mu\nu} + \left(2J_{\mu\nu}^{\rm C} - K_{\mu\nu}^{\rm C}\right) + \left(2J_{\mu\nu}^{\rm V} - K_{\mu\nu}^{\rm V}\right)$$
(2)

$$2J_{\mu\nu}^{\rm C} - K_{\mu\nu}^{\rm C} = \sum_{\lambda,\rho}^{\rm valence} d_{\lambda\rho}^{\rm C} \left( \left\langle \chi_{\mu}^{\rm C} \chi_{\rho}^{\rm C} \mid \chi_{\nu}^{\rm C} \chi_{\lambda}^{\rm C} \right\rangle - \left\langle \chi_{\mu}^{\rm C} \chi_{\rho}^{\rm C} \mid \chi_{\lambda}^{\rm C} \chi_{\nu}^{\rm C} \right\rangle \right)$$
(3)

$$2J_{\mu\nu}^{\rm V} - K_{\mu\nu}^{\rm V} = \sum_{\lambda,\rho}^{\rm valence} d_{\lambda\rho}^{\rm V} \left( \left\langle \chi_{\mu}^{\rm C} \chi_{\rho}^{\rm V} \mid \chi_{\nu}^{\rm C} \chi_{\lambda}^{\rm V} \right\rangle - \left\langle \chi_{\mu}^{\rm C} \chi_{\rho}^{\rm V} \mid \chi_{\lambda}^{\rm V} \chi_{\nu}^{\rm C} \right\rangle \right) \tag{4}$$

ここでf は Fock 行列、d は密度行列、C は軌道係数、S は重なり行列、E は軌道エネルギー、 $h_{\mu\nu}$  は 1 電子ハミルトニアン、 $J_{\mu\nu}$  はクーロン積分、 $K_{\mu\nu}$  は交換積分である。すなわち、価電子ポテンシャルの下で COE を計算する。VOE では電子が内殻軌道を占有しないようにするため、内殻 軌道に対する射影演算子を用いる。一方、COE では積み上げ原理に基づいて電子が軌道を占有するため、射影演算子は不要と仮定できる。

【計算精度】Figure 1 に Ag2の軌道エネルギーに おける全電子(AE)計算からの差分 Δε [eV]を示す。 ハミルトニアンとして LUT-IODKH[3]を用い、計 算レベルは Hartree-Fock とした。基底関数は DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP であり、Ag の [Ne](3s)<sup>2</sup>(3p)<sup>6</sup>(3d)<sup>10</sup>を内殻軌道とした。価電子に関 して、軌道エネルギー差は FCP および FCP-CR に おいて同一であり、最大 0.01 eV であった。内殻 電子に関して、FCP では軌道エネルギー差が最大 0.28 eV であった。一方 FCP-CR では、軌道エネル ギー差は最大 0.02 eV と、価電子の軌道エネルギ

ー差と同程度となっている。この結果から内殻軌 Fig. 1. Difference of core orbital energies [eV] in 道を緩和させることで、分子中の価電子軌道に対

応した内殻軌道を適切に記述できていることがわかる。 【内殻レベルシフト】Table 1 および Table 2 に、Koopmans の定理を用いて算出した酢酸ビニルおよびタングステ ン錯体の内殻レベルシフトを示す。分子および配位子の 構造を Figure 2 に示す。計算 レベルは Hartree-Fock とし、 基底関数として酢酸ビニルでは C および O に DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP、H に Sapporo-DZP-2012、 タングステン錯体では W に DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP、他の元素には Sapporo-DZP-2012 を用いた。内殻軌 道は C  $\mathcal{O}$ [He]、W  $\mathcal{O}$ [Ar](3d)<sup>10</sup>(4s)<sup>2</sup>(4p)<sup>6</sup>(4d)<sup>10</sup>(4f)<sup>14</sup> とした。 Fig. 2. Molecular structures of (a) vinylacetate 酢酸ビニルでは C<sup>1</sup>を、タングステン錯体では and (b) ligands of W(CO)4L.

の結果、FCP ではいずれの分子に -おいても化学シフトはみられなか った。これは内殻軌道が孤立原子 の軌道で固定されているためであ る。一方、FCP-CR においては、酢 酸ビニルに関して AE との差が最 大 0.01 eV であり良く一致してい る。また実験で得られた傾向(C<sup>2</sup>>



FCP and FCP-CR from AE.



W(CO)4(dppm)を参照値とした。	そ	Table 1. Core level shift (C1s) [eV] in vinylacetate.
	-	

Type of carbon	FCP	FCI	P-CR	AE	Exptl. [4]
$C^1$	0.00	0.00	(0.00)	0.00	0.00
$C^2$	0.00	2.03	(0.01)	2.02	3.51
$C^3$	0.00	1.34	(0.01)	1.33	0.89
$C^4$	0.00	-2.93	(0.01)	-2.92	-0.89

Table 2. Core level shift (W4f) [eV] in W(CO) <sub>4</sub> L complexes.						
Molecule	FCP	FC	P-CR	AE	Exptl. (W4f <sub>7/2</sub> )[5]	
W(CO)4(dppm)	0.00	0.00	(0.00)	0.00	0.00	
W(CO)4(dppe)	0.00	-0.04	(-0.01)	-0.03	-0.01	
W(CO)4(dmpe)	0.00	-0.05	(-0.01)	-0.04	0.17	
W(CO) <sub>4</sub> (F-dppe)	0.00	0.69	(-0.02)	0.71	0.81	

 $C^3 > C^1 > C^4$ ) とも一致している。タングステン錯体に関して AE との差が最大 0.02 eV であり、

W(CO)<sub>4</sub>(dmpe)以外は実験値の傾向(F-dppe > dppm > dppe)と一致している。

【参考文献】[1] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, Chem. Phys. Lett. 592, 341 (2014). [2] S. Huzinaga and A. A. Cantu, J. Chem. Phys. 55, 5543 (1971). [3] J. Seino and H. Nakai, J. Chem. Phys. 136, 244102 (2012). [4] A. A. Bakke, A. W. Chen, and W. L. Jolly, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 333 (1980). [5] C. Crotti, E. Farnetti, T. Celestino, M. Stener, and S. Fontana, Organometallics 23, 5219 (2004).

2E16

異核2原子分子におけるscalar-pseudoscalar相互作用の量子化学的研究

(首都大院理工\*, 東工大院理工\*\*) o砂賀彩光\*, 阿部穰里\*, Das Bhanu\*\*, 波田雅彦\*

Quantum-Chemical calculations of the scalar-pseudoscalar interaction in heteronuclear diatomicmolecules

(Tokyo Metropolitan Univ.\*, Tokyo Institute of Technology \*\*)

Ayaki Sunaga\*, Minori Abe\*, Bhanu Das\*\*, Masahiko Hada\*

【背景・理論】scalar-pseudoscalar(s-ps)相互作用[1]は、核子と電子がscalar粒子及びpseudoscalar粒子 を受け渡すことにより発生する相互作用である。scalar粒子・pseudoscalar粒子とは、スピンが0の 粒子であり、pseudoscalar粒子は標準模型を拡張した素粒子理論(拡張理論)で存在が予言されてい る。s-ps相互作用は、電子electric dipole moment(EDM)と共に、時間反転対称性(T対称性)を破る相 互作用の一つである。T対称性の破れは、CPT定理により、電荷・パリティ反転対称性(CP対称性) の破れを示す。CP対称性の破れは、実験的にも理論的にも証明されているが、現在発見されてい るCP対称性の破れは小さく、現在の宇宙に反物質がほとんど残っていない理由を説明できない。 この理由を説明するためには、CP対称性が大きく破れている実験事実を発見する必要がある。sps相互作用では、T対称性が大きく破れている可能性が示唆されており、したがってs-ps相互作用 が検出されて大きなT対称性破れが発見できれば、宇宙の成り立ちを説明する助けとなる。

s-ps 相互作用エネルギーのハミルトニアンĤ<sub>sps</sub>は、以下のように定義される。

$$\hat{H}_{\rm sps} \equiv i\sqrt{2}G_{\rm F}k_s \sum_{j}^{N_e} \beta \gamma^5 \rho_N(\mathbf{r}_j) \tag{1}$$

 $N_e$ は分子の電子数である。 $G_F$ はフェルミ定数、 $\beta$ 及び $\gamma^5$ は Dirac 行列を表し、 $\rho_N(r)$ は核の電荷 密度を表す。jは電子のラベルである。 $k_s$ は s-ps 相互作用定数と呼ばれ、拡張理論を構築するた めに必用な物理定数である。 $k_s$ の値は直接測定できず、(2)式で定義される、実験で観測可能な相 互作用エネルギー $\Delta E_{sps}$ と、(3)式で定義される分子の電子波動関数 $\Psi$ を用いた計算から得られる  $W_s$ との比から求める必要がある。また重原子を含む異核二原子分子においては、軽原子の $\Delta E_{sps}$ に 対する寄与が小さいので、 $\Delta E_{sps}$ は重原子 X の核の電荷密度を $\rho_X(r)$ として、以下のように表せる。

$$\Delta E_{\rm sps} \equiv \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{\rm sps} \middle| \Psi \right\rangle = k_s \left\langle \Psi \middle| \hat{W}_s \middle| \Psi \right\rangle = k_s W_s \tag{2}$$

$$\hat{W}_{s} \equiv i\sqrt{2}G_{F}\sum_{j}^{N_{e}}\beta\gamma^{5}\rho_{X}(\mathbf{r}_{j}), \qquad W_{s} \equiv \langle\Psi|\hat{W}_{s}|\Psi\rangle$$
(3)

 $\Delta E_{sps}$ は、二原子分子の分子軸正・負方向に磁場を印加し、スピンの歳差運動の差を観測することで測定される。しかし現在の実験技術では $\Delta E_{sps}$ の観測値より測定誤差の方が大きいため、 $k_s$ の値は確定値としてではなく、上限値として求められている。今後の実験精度の向上が望まれている。

Δ*E*<sub>sps</sub>は*W*<sub>s</sub>に比例するため、*k*<sub>s</sub>の精度を良くするためには、*W*<sub>s</sub>が大きい系を用いて実験を行う ことが有効である。重原子を含む常磁性極性分子は、大きな*W*<sub>s</sub>を示すことが知られている。*W*<sub>s</sub>の 過去計算はいくつか報告されているが、*W*<sub>s</sub>が分子によってどのように異なるかを比較考察した研 究例はない。そこで本研究では*W*<sub>s</sub>を高精度な相対論的電子状態理論で決定する手法を新たに開発 し、さらにフッ化物分子(XF)に対して W。が大きくなる理由を電子状態理論の観点から解析した。

【計算方法】本研究では、 $\hat{H}_{sps}$ を電子のハミルトニアンに摂動的に取り込んで考慮し、核の電荷密度 $\rho_X(r)$ は Gauss 型関数を仮定して用いた。我々が開発したプログラム[2]では、Dirac-Fock 法とDirac-CCSD 法に基づいた  $W_s$ の値が求められるが、今回の発表では DF 法に基づく解析を行う。 基底関数は、重原子には Dyall Double zeta basis set, F 原子には Watanabe basis set を用いた。計算プログラムは UTChem を用い、 $W_s$ を計算するためにソースコードを改変した。

【結果・考察】XF分子(X=Cd, Ba, Yb, Hg, Ra)の W<sub>s</sub>の値を表1に示す。W<sub>s</sub>は概ねX原子の核電荷 Zと相関があるが、HgFはより重原子である RaFよりも大きな値を示す。そこでHgFが特異的に 大きなW<sub>s</sub>を持つ理由を考察する。

	CdF	BaF	YbF	HgF	RaF
Ζ	48	56	70	80	88
W <sub>s</sub> [kHz]	8.7	5.5	29.9	226.9	113.6

表1 Dirac-Fock 法で求めた XF 分子の W。(Z は X 原子の核電荷を示す)

 $W_s$ は核の電荷密度と電子波動関数の重なりを積分したものであるため、核上の電子密度が大きい ほど $W_s$ の値が大きくなると考えられる。ただしハミルトニアン中の $\beta\gamma^5$ 演算子の影響で、large 成 分と small 成分の行列要素のみが寄与する。したがって large, small の波動関数が原子核上で共に 大きくなる条件を考えると、s 軌道の large 成分と p 軌道の small 成分の重なりが重要であること がわかる。また DF 法レベルでは、 $W_s$ の値は演算子の形から SOMO 軌道のみに依存する。

そこで原子のプログラム grasp2K を用いて、X 原子の ns<sup>1</sup>np<sup>1</sup> 励起状態の電子波動関数を求め、 核上の有効電子密度 $\rho_{elec}$ (価電子 s 軌道の large 成分と価電子 p 軌道の small 成分の波動関数の積 に対する核上での値)と  $W_s/Z$ の相関を調べた。(図 1)ただし $\hat{W}_s$ 演算子中の核電荷密度の寄与を取り 除くため、 $W_s$ を原子番号Zで割って比較した。X 原子の有効電子密度 $\rho_{elec}(0)$ と  $W_s/Z$  は良い相関

がみられた。特に Hg は、原子番号のより大き い Ra よりも、核上の有効電子密度が大きいこ とがわかり、 $W_s/Z$  においても HgF が RaF より も大きいということが、この解析から理解でき る。しかし HgF は他の分子から予測される  $W_s/Z$ よりも、さらに大きな値を示している。この特 異性を考えるために、XF 分子における SOMO 軌道の Mulliken 解析を行ったところ、HgF で は SOMO 軌道に p 軌道の small 成分が他の分子 よりも多く混入していることが分かった。 Mulliken 電荷解析の結果については当日発表する。



[1] E. A. Hinds, C. E. Loving and P. G. H. Sandars, B62 (1976) 97.

[2] M. Abe, G. Gopakumar, M. Hada, B. P. Das, H. Tatewaki and D. Mukherjee, Phys. Rev. A 00, 2500 (2014).

# 2E17 分子間相互作用の量子モンテカルロ法シミュレーション (北陸先端科学技術大学院大学\*) ○本郷研太\*,前園涼\* Quantum Monte Carlo simulations of molecular interactions (JAIST\*) ∘Kenta Hongo\*, Ryo Maezono\*

#### 【緒言】

分子間相互作用は、共有結合・金属結合・イオン結合などの典型的な化学結合と比較して、数桁小 さい相互作用であるが、物理化学の対象となる気相・液相・固相状態の分子系のみならず、生体化学 の対象となるタンパク質やDNA などの生体機能分子系においても、その物性と機能を決める重要な要 因である。例えば、生体分子系の機能発現は、分子間相互作用によって決定される3次元立体構造に 強く依存している。また、分子間相互作用をうまく制御してやれば、分子の会合状態を自在に変化さ せることも可能となり、新しい機能材料の発見につながる。このように、分子間相互作用の理解と定 量評価[1]は、ナノテクノやバイオ分野などの応用分野においても、近年、非常に重要な研究課題とな っており、多数の理論的・実験的・計算科学的研究が実施されている。

分子間相互作用の中でも特に、分散力は、電子間相互作用の量子揺らぎに起因する分子間相互作用 であり、その定量的評価には、高精度な電子状態計算手法が必要となる。しかしながら、そのような 計算手法の計算コストは非常に大きく、理論計算手法の現実的な選択としては、計算コストと計算精 度のトレードオフを十分に勘案しなければならない。そのような手法として、近年、第一原理量子モ ンテカルロ(QMC)法が注目されている[2]。その中でも特に、拡散モンテカルロ(DMC)法は、量子化学 計算の代表的な高精度手法である CCSD(T)と同程度の計算精度を実現し、分子間相互作用の取り扱い に高い信頼性を持つことが知られている。更に、その計算アルゴリズムは本質的に並列的であるため、 最先端の大規模並列計算機との親和性も高く、分子系のみならず、固体周期系へも適用可能である。 発表者らは最近、DMC 法を用いることで、分子系から分子結晶まで、それらの分子間相互作用の高精 度記述に成功している[3,4,5]。本講演では、それらの先行研究事例を報告するとともに、B-DNA 塩基 対のスタッキング相互作用について、最近得られた結果を報告する。

#### 【計算方法】

本研究の対象 B-DNA 塩基対は、図 1 に示す 10 パターンである。これらの分子対パターンにつき、 DMC 法、及び、各種 DFT 法により、スタッキングエネルギー $\Delta E^{XY:XY'}$ を算出する。 $\Delta E^{XY:XY'}$ は、二 組の Watson-Crick 対(XY)と(X'Y)の二量化による安定化エネルギー $\Delta E^{XY:XY'} = E^{XY:YY'} - E^{XY} - E^{XY'}$ として定義されている。

. <sub>9</sub> 252, <sup>9</sup> 8539. .અઝર્ગ્સ, જેર્જ્ય,	183 • 1930) 1937 • 1930)	.3, 3, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9,	ૺઙૺૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢ	··3330000		
AA:TT	GA:TC	AG:CT	AT:AT	CG:CG		
.25 <sup>3</sup> 3 <sup>3</sup> 85 <sup>345</sup> 143233: 1873-		ૺૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢૢ	ాకిష్టర్తి, శర్మారి: చర్యంకి, కర్రిప్రాల,			
GC:GC	GG:CC	GT:AC	TA:TA	TG:CA		
図 1: 本研究で計算対象とする、B-DNA 塩基対の全 10 パターン。						

本研究の DMC 法では CASINO プログラム[2]、DFT 法では Gaussian09 プログラム[7]を使用した。 本研究の節固定近似 DMC 計算[2]では、スレーター・ジャストロー型試行関数を採用した。スレータ ー行列式は B3LYP 計算で得られたコーン・シャム軌道から構築し、そのための B3LYP 計算では、 Burkatuzki-Fillippi-Dolg(BFD)の擬ポテンシャルを利用し、それに随伴するガウス型基底として VTZ 基底関数を用いている[8]。本研究のジャストロー因子は、1体、2体、3体項までを含み、各項は8 次の多項式として与えられている。このジャストロー因子に含まれる変分パラメータは、分散最小化 法[2]により最適化されてる。

#### 【結果と考察】

図2に、各種計算手法で得られたAA:TT 塩基対のスタッキングエネルギー[3]を示す(負符号のス タッキングエネルギーは塩基対が安定に存在することを示す)。また同図には、先行研究で得られた CCSD(T)/CBS 計算[8]、及び、DFT-SAPT 計算[9]の結果を比較のために載せている。ここでは、 CCSD(T)/CBS 計算値(-13.1 kcal/mol)を参照基準値とする。なお、二量体の分子構造は、DFT-SAPT 以外、塩基対間距離を CCSD(T)/CBS レベル[8]で最適化した構造を採用している(3.2Å)。

標準的な DFT 計算では、LDA を除いて、GGA、meta-GGA、hybrid 汎関数のいずれも、塩基対のスタッキングを再現出来ていない。LDA は本来、分散力を記述し得ないことは理論的に知られているが、結合エネルギー評価において、overbind 傾向を示すことはよく知られており[5]、本研究で対象とした AA:TT 塩基対でも、その傾向が見られた。これらの結果とは対照的に、分散力補正を考慮している汎関数では、CAM-B3LYP と LC-ωPBE を除いて、定性的には、スタッキング相互作用を再現し

ていることが分かる。定量的には、CCSD(T)/CBS 計算の結果と比較すると、hybrid-meta-GGA で は、多少過小評価しているが、M06-2X が最良の 結果を与えている。DFT-D 法では、過大評価の 傾向を示している。本研究で得られた DMC 計算 の結果は、CCSD(T)/CBS 計算結果を多少過小評 価しているが、DFT-SAPT、M06-2X、ωB97 の 結果と非常に良い一致を示した。AA:TT 塩基対 以外の B-DNA 塩基対についての結果、及び、ス タッキング相互作用における非加算性寄与の結 果について、当日発表する予定である。



図 2:各種計算手法で得られた AA:TT 塩基対 のスタッキングエネルギー。

#### 【参考文献】

- [1] Israelachvili, J. "Intermolecular and Surface Forces", 3<sup>rd</sup> Edition (Academic Press, 2011).
- [2] Needs, R. J.; et al., J. Phys.: Condens. Matter 2010, 22, 023201.
- [3] Hongo, K.; Cuong, N. T.; Maezono, R. J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 1081-1086.
- [4] Hongo, K.; et. al., J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 1789–179.
- [5] Hongo, K.; I et. al., J. Chem. Theory Comput. 2015, 11, 907-917.
- [6] Frish, M.J.; et. al., Gaussian 09 Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [7] Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. J. Chem. Phys. 2007, 126, 234105:1-8.
- [8] Sponer, J.; et al., Chem. Eur. J. 2006, 12, 2854-2865.
- [9] Fiethen, A.; et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1802-1803.

# 変分法とサンプリング法の結合による自由完員関数法の展開

# (量子化学研究協会) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博 Development of the Free Complement method by combination of the variational and sampling methods

### (QCRI) OYusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に 解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。一般の原子・分子に対するシュレーデ ィンガー方程式を正確に解くための理論として、Free Complement (自由完員関数)法が中辻によっ て提案されている[1-3]。本理論は、まず任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ に対しg関数及び Hamiltonian を次式 に従って n回作用させ完員関数系{ $\phi_i$ }を生成する。

$$\left\{\phi_{i}^{(n)}\right\} \equiv \left\{\left[1+g\left(H-E\right)\right]^{n}\phi^{(0)}\right\}$$
(1)

ここで右辺を展開した時に含まれる線形独立な関数を選び完員関数とする。その個数を $M^{(n)}$ とする。こうして得られる完員関数の線形結合  $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ をとり、order=nのFC波

動関数 $\psi^{(n)}$ が得られる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては変分法 (FC-VP 法) [1-3]とサンプリング法

(FC-LSE 法) [3, 6, 7, 8]の二つが提案されているが、いずれの方法でも order n が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。FC-VP 法を用いた場合、非常に高精度にエネルギーが 求まり、これまで He 原子や水素分子などに適用され,世界で最も精密な値が得られてきた[4, 5]。 しかし、一般に完員関数には電子間距離  $r_{ij}$ を露わに含んだ積分困難な関数が含まれるため、FC-VP 法を適用できる系は小さな系に限られてきた。一方 FC-LSE 法では積分計算が不要なためあらゆる 完員関数に対しても適用でき、これまで有機分子やフェロセン、C60[8, 9]などに適用されてきた。 しかし FC-LSE 法では結果がサンプリング点に依存する。こうしたこれまでの考察から、(1)式よ って生成される完員関数には不要(またはほとんどエネルギーに寄与しない)な関数が多く含まれ ていることが明らかとなった。そこで、本研究では、完員関数を(1)式よって生成するが、その中 で積分計算できる完員関数のみを用いて FC-VP 計算を行った。積分できない関数としては、rij を含んだ関数や、原子間にまたがった  $r_{ij}$ exp(- $\alpha r_{ij}$ )などである。これらの関数は他の関数と

$\Delta X I. VD \cong$	E似助因	<b>奴を忉朔国奴に</b>		口开	
Order <i>n</i>	М	E (Req)	∆ E(hartree) (Exact との差)	De(kcal/mol)	∆ De(kcal/mol) (Exact との差)
0	3	-2.860293	0.1184	7.92	39.10
1	27	-2.956805	0.0219	51.64	-4.62
2	120	-2.971134	0.0075	46.75	0.27
3	366	-2.974826	0.0038	47.22	-0.20
4	748	-2.976053	0.0026	47.27	-0.25
Exact		-2.978706		47.02	

表1. VB型波動関数を初期関数にした HeH<sup>+</sup>の FC-VP 計算

表2. VB型波動関数を初期関数にしたLiH<sup>+</sup>のFC-VP計算

Order <i>n</i>	М	E (Req)	∆ E(hartree) (Exact との差)
0	2	-7.720414	0.064125
1	60	-7.748189	0.036350
2	544	-7.775904	0.008635
3	2912	-7.779588	0.004951
Exact		-7.784539	

redundancy が大きい事が明ら かとなっている。

【方法と結果】本研究を 通し、初期関数はValence Bond(VB)型波動関数を用いた。 例えばCH分子の初期関数は

 $\psi = \hat{A}\{1s(1)1s(2)2s(3)2s(4)2px(5)2pz(6)1s_{H}(7)\Theta\}$ とし、スピン対称性を満たすスピン関数 のを用いた。軌道はClementiらのSlater型基底関数を用いた[10]。積分計算は Molpro(SMILES)を用いた。また  $g = \sum_{i} r_{i} + x_{i} + y_{i} + z_{i}$ とした。



図 1. VB 型波動関数を初期関数にした FC-VP 法による CH のポテンシャルカーブ。赤■印は乖離極限のエネルギー 表1に示したのは本方法をHeH<sup>+</sup> に適用した結果である。平行核間距離に おいて、order=4 となりExact との差は 2.6mhartreeと求まっている。また、乖 離エネルギーDeも47.27kcal/molと求 まり、正確な乖離エネルギーとの差は 1kcal/mol以下である。表2に示したの は同様にLiH+に適用した結果であり、 rij項が無いにもかかわらず約5m hartree程度の誤差で求まった。図1に 示したのは本方法をCH分子に適用して 得られたポテンシャルカーブである。乖

離エネルギーは 53.4kcal/mol と求まり、実験値 84.0kcal/mol とはまだ誤差がある。これらは、 初期関数を改良したり、order を挙げることで克服できる。

発表当日は、これら本方法の詳しい内容や、さらに大きな分子に適用した結果を発表する。

#### Reference:

[1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000),[2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004); H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005) [3] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [4] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, **72**, 062502 (2005). [5] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4486-4494 (2008). [6] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys., 142, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 0214). [10] E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963)

断熱的量子計算におけるフィデリティ研究 (阪市大院理) ○山本 悟,中澤 重顕,杉崎 研司,佐藤 和信, 豊田 和男,塩見 大輔,工位 武治

# A Fidelity Study in Adiabatic Quantum Computers for ESR systems

(Graduate School of Science, Osaka City University)

oSatoru Yamamoto, Shigeaki Nakazawa, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato,

Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, and Takeji Takui

【序】我々は、パルス電子スピン共鳴(ESR)法により分子内の電子スピンを量子ビットとし て操作する分子スピン量子コンピュータの研究を行っている。量子コンピュータの種類には、 断熱定理に基づきハミルトニアンをゆっくりと変化させて基底状態により演算するものがあ り、断熱的量子コンピュータとして知られている。近年我々は、この断熱的量子演算の例と して、21の素因数分解アルゴリズムを分子スピン量子コンピュータに適用してきた。

21の素因数分解において問題のハミルトニアンは、式(1)で定義される[1]。

スピン 1/2 系によってこのアルゴリズムを実行するためには、3 量子ビット必要であり、本研 究では $\hat{x} = 2 \cdot (I - \sigma_z^1)/2 + I$ ,  $\hat{y} = 2^2 \cdot (I - \sigma_z^2)/2 + 2 \cdot (I - \sigma_z^3)/2 + I \ge 2$ 進数で定めた。式(1)の 基底状態は $(\hat{x}, \hat{y})$ が(3, 7)に対応する時であり、量子ビットを測定することで 21 の素因数分解 の解が分かる。このため、 $H_p$ に向けて量子系のハミルトニアンをゆっくりと操作することで、 素因数分解を達成できる。これまでの研究では、断熱的量子操作に対応する時間発展演算子 を 2 次の Trotter 分解により分割することでパルス配列を示してきた[1, 2]。

 $U_n \approx \exp(-i(1-g_n)H_{ini}\Delta t/2) \exp(-ig_nH_p\Delta t) \exp(-i(1-g_n)H_{ini}\Delta t/2)$ 式(2) ここで $U_n$ は時間間隔 $\Delta t$ により分割された時間発展演算子、 $H_{ini}$ は系の初期状態におけるハミ ルトニアンであり、 $g_n$ は時間発展に伴い0から1まで変化する変数である。本フィデリティ研究 では、以前の研究と同様に、3電子スピン系としてフタロシアニン系、1電子2核スピン系として グルタコン酸ラジカル系を想定した(図1)[2]。



図1: AQC における分子系。z 軸方向からの磁場を想定した。 a) フタロシアニン系、b) グルタコン酸ラジカル系

一般的に NMR 量子コンピュータと分子スピン量子コンピュータの最大の相違点は、スピン間相互作用の強度である。そのため先行研究のパルス配列中には、分子スピン系の強い相互作用に基づく短い時間発展項(~ 0.1 ns)が含まれていた。この様な項は、パルス ESR 実験的に実現が難しく、実験的なフィデリティの低下を招くと考えられる。この問題に対して、我々は Trotter 分解(式(2))の改善により対処した[3]。

【理論】断熱的量子計算を分子スピン量子コンピュータにより実行する際、短い時間発展は  $H_p$ を含む式 (2)の第二項に現れる。高次または余分な指数関数項を加えた Trotter 分解は、任 意のパラメータγを持ち、時間発展を変化させることが可能である。  $e^{A+B} = \left[e^{(1-\gamma)A/N} \cdot e^{B/2\gamma N} \cdot e^{\gamma A/N} \cdot e^{(1-1/2\gamma)B/N}\right]^N + O(N^{-2})$ 式 (3)

 $e^{(A+B)} = \left[ e^{(1-\gamma)A/N} \cdot e^{\left(\frac{4}{3} - \gamma \pm \Gamma\right)B/2\gamma(\gamma \pm \Gamma)N} \cdot e^{(\gamma \pm \Gamma)A/2N} \cdot e^{(3-4\gamma)B/2(2-3\gamma)N} \right]$ 

$$\cdot e^{(\gamma \mp \Gamma)A/2N} \cdot e^{\left(1 - \frac{3\gamma - \frac{4}{3} \mp \Gamma}{2\gamma(\gamma \mp \Gamma)}\right)B/N} \Big|^{N} + O(N^{-3}) \qquad \not \exists (4)$$

ここで、Γはγに対して従属であり、式(3)・式(4) はそれぞれ 2 次<sup>1</sup>3 次の Trotter 分解の例 である[3]。Nは Trotter 分解における分割のパラメータである。本研究では上記の Trotter 分解 を用いて断熱的量子計算を行った際、得られる理論的フィデリティ(量子計算の成功確率)を Matlab ソフトウェア上でシミュレーションした。

【結果と考察】 $A \propto H_p$ ,  $B \propto H_{ini}$ 条件下で、式(3)を用いて計算されたフィデリティは図 2 に 示した。数値計算の結果、 $\gamma = 0$ 付近にフィデリティの低い領域が見つかり、これは $A \propto H_{ini}$ ,  $B \propto H_p$ 条件下でも同様の傾向を示した。一方で、 $|\gamma|$ が大きい領域では Trotter 分解のフィデリティは 0.95 以上を保った。これは上記の条件下で、時間発展項を大きくすることが可能である。

 $N = 1, \gamma = 100$ の場合、Trotter 分解の第一項目・第三項目の係数はそれぞれ-99倍・100倍される。即ち ESR における時間発展項は、少なくとも 10 ns 程度の大きさを持つことになる。これは

広く利用されている X-band (9.5 GHz) 分光計においても、永年近似が成り立 つ大きさであり、断熱的量子計算の実 現性が高まったと考えられる。その他 の断熱的量子計算のパラメータとフ ィデリティの関係、高次の Trotter 分 解における数値計算の結果は当日述 べる。

[1] X. Peng, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 220405.
[2] S. Yamamoto, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 2742-2749.
[3] W. Janke, T. Sauer, *Phys. Lett. A.*, 1992, 165, 199-205.



遷移電荷・双極子・四極子を用いた電子カップリング計算

(北陸大·薬\*) 〇藤本和宏\*

Electronic coupling calculations with transition charges, dipoles, and quadrupoles derived from

electrostatic potential fitting

(Hokuriku Univ.\*) OKazuhiro J. Fujimoto\*

【序】 電子カップリングとは、異なる電子状態間における相互作用のことである。この相互作 用の大きさは励起エネルギー移動(EET)(Fig. 1)における速度定数に影響を与えることから、 電子カップリングの正確な記述は EET 研究において重要な役割を担っている。EET 速度定数は Förster によって導出された。ここでは、電子カップリングは遷移双極子を用いた双極子-双極子

(dd) 相互作用によって近似された。Dd 法は計算が容易であることや電子カップリングに対する 直感的理解が得られやすいことから、現在 においても EET 研究で多用されている。し かしながら dd 法の適用範囲は"分子間距 離が分子サイズよりも大きい場合"に限ら れている。したがって、dd 法を EET 研究 で使用する際は注意が必要である。





Dd 法とは異なる電子カップリングの計算手法として、Madjet らは TrESP (transition charge from electrostatic potential) 法を考案した[1]。この手法ではまず静電ポテンシャル(ESP)フィッティング によって遷移電荷を求め、その後に遷移電荷間の古典的なクーロン相互作用により電子カップリ ングを計算する。Dd 法では分子の中心(重心など)に置かれた遷移双極子によって電子カップリ ングを計算するのに対し、TrESP 法では分子中の各原子に対して遷移電荷を割り振って相互作用 を記述している。このような多中心相互作用の取り扱いにより、TrESP 法は dd 法よりも精度良く 電子カップリングを計算することが可能となった。しかしながら、量子的な手法である TDFI (transition-density-fragment interaction) 法[2-5]と比べると、TrESP 法の精度は十分とは言えない。 古典的な手法である TrESP 法の利点は、少ない計算コストで電子カップリングを計算できること

である。そこで本研究では、TDFI法よりも低コストでありながら TDFI法と同程度の精度が得ら れるような TrESP 法の開発を試みた[6]。

【結果】 TrESP 法の精度が不十分な理由として次の2つが考えられる。①TrESP 法では遷移電 荷よりも高次の多極子の相互作用を無視していること、②孤立系の分子に対して遷移電荷を求め ているため、相互作用する分子間におけるセルフコンシステンシーを満たしていない点である。 そこで本研究では[6]、①に対して遷移電荷以外に遷移双極子や遷移四極子の相互作用も考慮する ようにし、②に対しては DFI 法[7]を用いることで分子間のセルフコンシステンシーを満たすよう

にした。本手法を TrESP-CDQ (transition charge, dipole, and quadrupole from ESP)法と名付けた。 TrESP-CDQ 法による電子カップリングの記述は以下のようになる(分子 A-B 間)。

$$V_{\text{Coul}}^{\text{TrESP-CDQ}} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[ T_{ij} q_i q_j + \sum_{\alpha} T_{ij,\alpha} \left( q_i \mu_{j,\alpha} - \mu_{i,\alpha} q_j \right) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta} T_{ij,\alpha\beta} \left( q_i \theta_{j,\alpha\beta} + \theta_{i,\alpha\beta} q_j - 3\mu_{i,\alpha} \mu_{j,\beta} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} T_{ij,\alpha\beta\gamma} \left( \theta_{i,\alpha\beta} \mu_{j,\gamma} - \mu_{i,\alpha} \theta_{j,\beta\gamma} \right) + \frac{1}{9} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} T_{ij,\alpha\beta\gamma\delta} \theta_{i,\alpha\beta} \theta_{j,\gamma\delta} \right]$$

$$(1)$$

ここで $q_k$ ,  $\mu_{k,\alpha}$ ,  $\theta_{k,\alpha\beta}$ は原子 k上の遷移電荷、遷移双極子、遷移四極子を表し、テンソル $T_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}$ などは原子間距離の関数を表している。遷移電荷、双極子、四極子は ESP フィッティングで求めたものだが、DFI 法の使用により分極効果を考慮していることに注意してほしい。

本手法をヘリウム2量体、メタン2量体、エチレン2量体に対して適用したところ、どの系 に対しても TDFI 法によって算出された値を高精度で再現することに成功した。次にエチレン2 量体の分子間距離を変化させながら電子カップリングを計算した(Fig. 2)。その結果、遷移電荷 のみの相互作用(TrESP-C)では TDFI 法の値を全く再現できなかったが、遷移双極子(TrESP-CD) や遷移四極子(TrESP-CDQ)の相互作用を考慮することによって TDFI 法の値に近づいて行くこ とが確認できた。

本発表では、多極子と遷移密度分布と対称性に関する解析結果や多極子の分極効果の大きさについても述べる予定である。



Fig. 2. Electronic coupling energies obtained with (a) TDFI, TrESP-CDQ, TrESP-CD and (b) TrESP-C.

References:

- [1] M. E. Madjet, A. Abdurahman, and T. Renger, J. Phys. Chem. B 110, 17268 (2006).
- [2] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, J. Am. Chem. Soc. 131, 14152 (2009).
- [3] K. J. Fujimoto, J. Chem. Phys. 133, 124101 (2010).
- [4] K. J. Fujimoto, J. Chem. Phys. 137, 034101 (2012).
- [5] K. J. Fujimoto and C. Kitamura, J. Chem. Phys. 139, 084511 (2013).
- [6] K. J. Fujimoto, J. Chem. Phys. 141, 214105 (2014).
- [7] K. Fujimoto and W.-T. Yang, J. Chem. Phys. 129, 054102 (2008).