

相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計

研究代表者 中井 浩巳
(理工学研究所 教授)

1. 研究課題

本プロジェクト研究では、理論的手法を用いて元素の特性を理解し、革新的な機能を持つ物質・材料を設計することを目的とする。また、必要となる理論的基盤の構築も目指す。

元素の特性を理解するためには、ある元素が種々の環境下においてどのような電子状態を取ろうとするかを正確に決定する必要がある。本プロジェクト研究では、この特性理解のアプローチとして量子化学計算を活用する。元素戦略では希少元素の使用を極力控え、ユビキタス元素を活用することを目指している。元素戦略に沿った機能設計には、さまざまな組成・スピン状態・分子サイズに対する豊富な知見が必要となる。不安定物質や仮想的な材料に対して容易に構造予測・物性評価ができることが、量子化学計算を用いる最大の利点である。しかし希少元素や規制元素の多くは重元素であり、相対論的效果が無視できないため、元素戦略を理論的に推進するためには、相対論的な量子化学理論へのパラダイムシフトが不可欠である。

2. 主な研究成果

本プロジェクトでは、重元素を含む系を取り扱う実用的な高精度 2 成分相対論法の開発を行ってきた。特に、4 成分法と同等の精度である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) に対して、相対論的效果の局所性に着目した局所ユニタリー変換 (LUT) -IODKH 法を開発し、大幅な効率化に成功した。さらに内殻電子の効率的な取り扱いを可能にする凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法や、量子化学計算の土台でもある分子積分に関して、重元素の特徴を考慮して高速化するアルゴリズムの開発を行ってきた。本年度は、(i) 時間反転対称性を考慮した開殻系のための波動関数理論の構築、(ii) 効率的な全電子計算を実現する内殻軌道緩和を考慮した FCP 法の開発、(iii) 2 成分相対論法に基づく分子構造・分子物性計算手法の開発、(iv) 遷移金属錯体の生成エンタルピーの高精度計算、の 4 項目を実施した。以下に具体的な成果を示す。

(i) 時間反転対称性を考慮した開殻系のための波動関数理論の構築 : KUHF and KROHF

スピン-軌道 (SO) 相互作用は、磁気物性や発光現象を始め、多くの化学・物理現象で重要な役割を担う。この SO 相互作用は相対論的ハミルトニアンを用いることで記述できる。しかし、波動関数にスピンに関する制限を課さない一般化 Hartree-Fock (GHF) 法では、スピン状態も含めて波動関数を最適化することから、SCF 計算の収束性が悪いなど実用上の問題を有する。そこで本研究では、GHF 法における SCF 収束アルゴリズムの検討[論文 5]や、時間反転対称性に基づく Kramers 制限を利用する新しい相対論的波動関数理論、Kramers 非制限 HF (KUHF) 法および Kramers 制限開殻 HF (KROHF) 法を開発した (図 1) [論文 11, 16]。これらの手法は、原子・分子の計算において SCF 収束回数を大きく削減し、有用な手法であることが確認された。

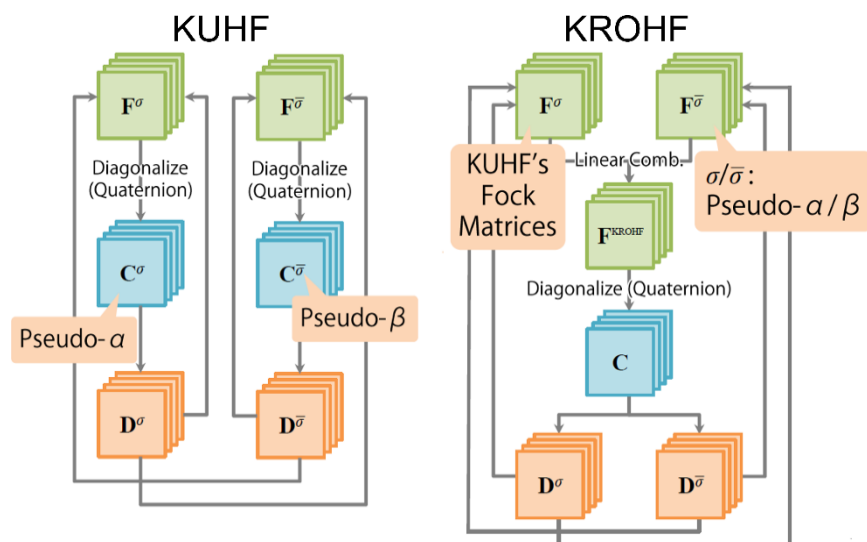
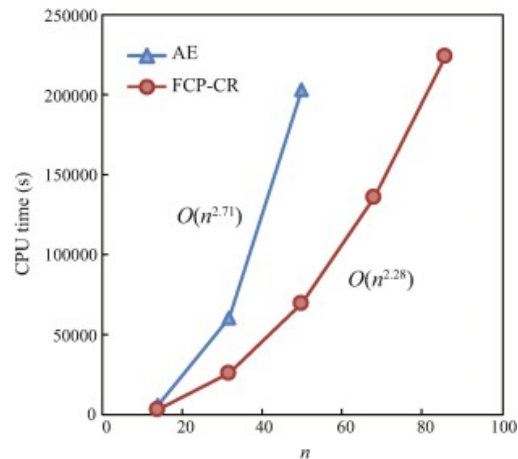


Fig. 1. Algorithms of KUHF and KROHF

(ii) 効率的な全電子計算を実現する内殻軌道緩和を考慮した FCP 法の開発

金クラスターのような重元素を多数かつ密に含む化合物では、全電子（AE）のあらわな取り扱いに莫大な計算時間を要する。本プロジェクトでは、これまで高精度 2 成分相対論法による価電子の効率的な計算手法である FCP 法を開発してきた。本研究ではさらに、分子形成による内殻の電子状態の変化を記述するため、価電子をポテンシャルとして固定し、内殻電子のみの方程式を解く FCP-CR 法を開発した[論文 9]。本手法は AE 計算と同等の内殻軌道エネルギーや内殻レベルシフトを与えることが確認された。さらに計算時間の次数は AE の $O(n^{2.71})$ から $O(n^{2.28})$ (n は原子数) と削減され、特に重原子を多く含む化合物で大きな高速化を実現する (図 2)。

Fig. 2. System-size dependency of CPU times on total HF calculations in Au_n .

(iii) 2 成分相対論法に基づく分子構造・分子物性計算手法の開発

本研究では 2 成分相対論法である IODKH 法に基づき、重元素化合物の高精度な分子構造・分子物性の計算を実現すべく、エネルギー微分法を開発した[論文 1]。さらに効率的に計算するために LUT 法へと拡張した。重元素化合物の構造では、軌道の収縮・拡張に直接関与するスピン非依存 (SF) 効果と、SO 相互作用などのスピン依存 (SD) 効果の 2 つの相対論的效果を考慮することが不可欠である。そのため LUT-IODKH ハミルトニアンおよび GHF 法による波動関数の双方のエネルギーの解析的微分表現を導出し、実装した。この結果、IODKH (SF&SD) では計算したすべてのテスト分子で 4 成分法による結合長を再現することが確認された (図 3)。

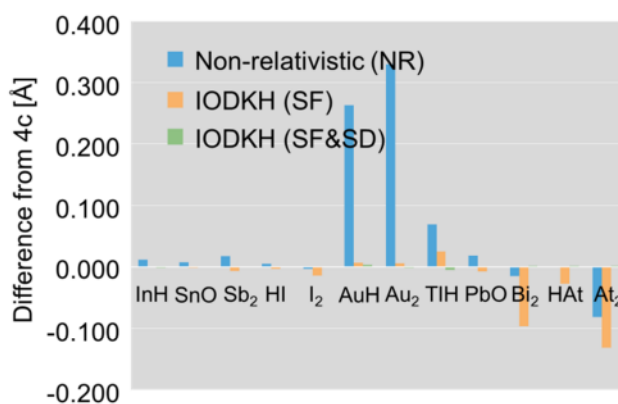


Fig. 3. Deviations from 4-component (4c) calculations in bond lengths.

(iv) 遷移金属錯体の生成エンタルピーの高精度計算

量子化学計算を用いて定量的にエンタルピーのような熱力学的特性を得るには、一般的に波動関数理論などの高度な取り扱いが不可欠である。さらに遷移金属錯体のように重元素を含む化合物では、分子構造やエネルギーを決定するために高度な相対論的效果も考慮する必要がある。そこで本研究ではこれまで開発してきた相対論的量子化学計算手法をすべて活用し、さらに CCSD(T) レベルの高度な波動関数理論などと組み合わせて、遷移金属錯体の生成エンタルピーの計算を行った。その結果、本手法 (CA(TZ-DZ)) は 3d から 5d の遷移金属を含んだ錯体の生成エンタルピーにおいて、実験値を再現することが確認された[論文 15]。

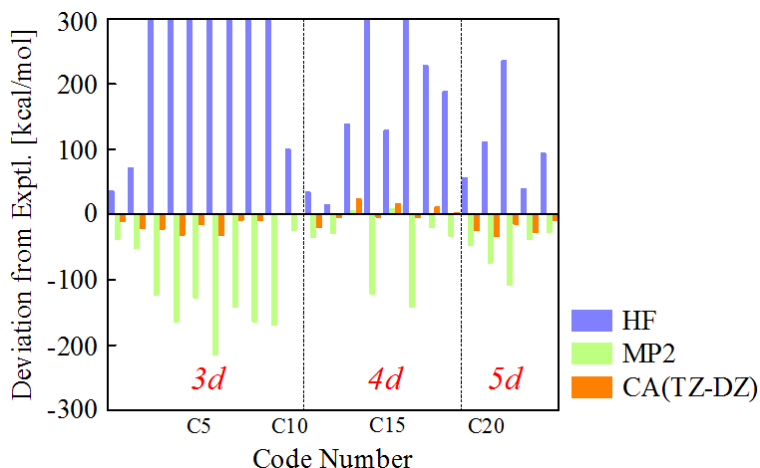


Fig. 4. Deviations from experimental values in enthalpy of formation for 23 transition-metal complexes.

3. 研究活動の課題と展望

本年度までに、本プロジェクトの理論基盤である 2 成分相対論法に関して種々の手法を開発し、独自の 2 成分相対論プログラム RAQET に実装してきた。今後は RAQET の公開に向けて、従来の汎用プログラムに実装されている多くの機能も追加することで、実用性の高いプログラムを目指す。

4. 共同研究者

石川 敦之 (理工学術院・理工学研究所・理工研次席研究員)
 菊池 那明 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 清野 淳司 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 王 祺 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 西村 好史 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 周 建斌 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 五十幡 康弘 (理工学術院・化学・生命化学科・次席研究員)
 小野 純一 (理工学術院・化学・生命化学科・次席研究員)
 吉川 武司 (理工学術院・化学・生命化学科・助教)
 中嶋 裕也 (理工学術院・化学・生命化学科・助手)
 大越 昌樹 (京都大学・特定研究員、理工学研究所・招聘研究員)

5. 研究業績

5-1 学術論文

1. “Implementation of analytical energy gradient of spin-dependent relativistic scheme based on infinite-order Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian with local unitary transformation”, Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **12** (5), 2181–2190 (2016). (DOI: [10.1021/acs.jctc.5b00928](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00928))
2. “Quantum chemistry beyond Born-Oppenheimer approximation on a quantum computer: a simulated phase estimation study”, L. Veis, J. Višňák, H. Nishizawa, H. Nakai, J. Pittner, *Int. J. Quantum Chem.*, **116** (18), 1328–1336 (2016). (DOI: [10.1002/qua.25176](https://doi.org/10.1002/qua.25176))
3. “Three pillars for achieving quantum mechanical molecular dynamics simulations of huge systems: Divide-and-conquer, density functional tight-binding, and massively parallel computation”, H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37** (21), 1983–1992 (2016). (DOI: [10.1002/jcc.24419](https://doi.org/10.1002/jcc.24419))
4. “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (IV): Solubility of gaseous molecules”, A. Ishikawa, M. Kamata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **655-656**, 103–109 (2016). (DOI: [10.1016/j.cplett.2016.05.041](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.041))
5. “Assessment of self-consistent field convergence in spin-dependent relativistic calculations”, M. Nakano, J. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **657**, 65–71 (2016). (DOI: [10.1016/j.cplett.2016.05.047](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.047))
6. “Informatics-based energy fitting scheme for correlation energy at complete basis set limit”, J. Seino, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37** (25), 2304–2315 (2016). (DOI: [10.1002/jcc.24455](https://doi.org/10.1002/jcc.24455))
7. “The divide-and-conquer second-order proton propagator method based on nuclear orbital plus molecular orbital theory for the efficient computation of proton binding energies”, Y. Tsukamoto, Y. Iwabata, J. Romero, A. Reyes, H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (39), 27422–27431 (2016). (DOI: [10.1039/C6CP03786K](https://doi.org/10.1039/C6CP03786K))
8. “Efficient pole-search algorithm for dynamic polarizability: Towards alternative excited-state calculation for large systems”, H. Nakai, T. Yoshikawa, Y. Nonaka, *J. Comput. Chem.*, **38** (1), 7–14 (2017). (DOI: [10.1002/jcc.24507](https://doi.org/10.1002/jcc.24507))
9. “Relativistic frozen core potential scheme with relaxation of core electrons”, Y. Nakajima, J. Seino, M. Hayami, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **663**, 97–103 (2016). (DOI: [10.1016/j.cplett.2016.09.069](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.069))
10. “Theoretical analysis of interactions between potassium ions and organic electrolyte solvents: A comparison with lithium, sodium, and magnesium ions”, M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada, H. Nakai, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2), A54–A60 (2017). (DOI: [10.1149/2.0211702jes](https://doi.org/10.1149/2.0211702jes))
11. “Development of spin-dependent relativistic open-shell Hartree-Fock theory with time-reversal symmetry (I): The unrestricted approach”, M. Nakano, J. Seino, H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, **117** (10), e25356 (9 pages) (2017). (DOI: [10.1002/qua.25356](https://doi.org/10.1002/qua.25356))
12. “Divide-and-conquer-type density-functional tight-binding simulations of hydroxide ion diffusion in bulk water”, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **121** (6), 1362–1371 (2017). (DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b10659](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10659))
13. “Systematic investigation of thermodynamic properties of amine solvents for CO₂ chemical absorption Using the cluster-continuum model”, K. Teranishi, A. Ishikawa, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (4), 451–460 (2017). (DOI: [10.1246/bcsj.20160375](https://doi.org/10.1246/bcsj.20160375))
14. “Unveiling a new aspect of simple arylboronic esters: Long-lived room-temperature phosphorescence from the heavy atom-free molecules”, Y. Shoji, Y. Iwabata, Q. Wang, D. Nemoto, A. Sakamoto, N. Tanaka, J. Seino, H.

- Nakai, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (7), 2728–2733 (2017). (DOI: [10.1021/jacs.6b11984](https://doi.org/10.1021/jacs.6b11984))
15. “Relativistic effect on enthalpy of formation for transition-metal complexes”, Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 24–29 (2017). (DOI: [10.1016/j.cplett.2017.01.072](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.072))
 16. “Development of spin-dependent relativistic open-shell Hartree-Fock theory with time-reversal symmetry (II): The restricted open-shell approach”, M. Nakano, Nakamura, J. Seino, H. Nakai *Int. J. Quantum Chem.*, **117** (10), e25366 (12 pages) (2017). (DOI: [10.1002/qua.25366](https://doi.org/10.1002/qua.25366))
 17. “Universal formulation of second-order generalized Møller-Plesset perturbation theory for a spin-dependent two-component relativistic many-electron Hamiltonian”, M. Nakano, J. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **675**, 137–144 (2017). (DOI: [10.1016/j.cplett.2017.03.027](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.03.027))
 18. “Development of an excited-state calculation method for large systems using dynamical polarizability: A divide-and-conquer approach at the time-dependent density functional level”, H. Nakai, T. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **146** (12), 124123 (12 pages) (2017). (DOI: [10.1063/1.4978952](https://doi.org/10.1063/1.4978952))

5-2 著書（総説を含む）

1. “CO₂ 化学吸収法に対する計算化学研究：エネルギー・環境問題への挑戦” (Computational chemistry studies on CO₂ chemical absorption technique: Challenge on energy and environmental issue), 寺西 慶, 石川 敦之, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **15** (2), A15–A29 (2016). (DOI: [10.2477/jccj.2016-0010](https://doi.org/10.2477/jccj.2016-0010))
2. “核・電子軌道法における原子核軌道エネルギーとプロトン束縛エネルギー計算” (Nuclear orbital energy in nuclear orbital plus molecular orbital method and proton binding energy calculation), 五十幡 康弘, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **15** (5), 148–154 (2016). (特集号：量子水素の科学) (DOI: [10.2477/jccj.2016-00??](https://doi.org/10.2477/jccj.2016-00??))
3. “量子化学計算情報を記述子とした機械学習に基づく反応予測手法の開発” (Development of reaction prediction scheme based on machine learning with quantum chemical descriptors), 藤波 美起登, 清野 淳司, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **15** (3), 63–65 (2016). (DOI: [10.2477/jccj.2016-0040](https://doi.org/10.2477/jccj.2016-0040))
4. “Implementation of efficient two-component relativistic method using local unitary transformation to GAMESS program”, Y. Nakajima, J. Seino, M. W. Schmidt, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **15** (3), 68–70 (2016). (DOI: [10.2477/jccj.2016-0029](https://doi.org/10.2477/jccj.2016-0029))
5. “インフォマティクスによる反応の設計と予測—コンピュータを用いた化学反応の予言を目指して”, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, *化学*, **71** (11), 68–69 (2016).
6. 人工知能を用いた化学反応の予測 -新材料開発のスピードアップに向けて”, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, *マテリアルステージ*, **16** (11), 70–75 (2017).
7. “A linear-scaling divide-and-conquer quantum chemical method for open-shell systems and excited states”, T. Yoshikawa, H. Nakai, pp. 299–323 in ‘*Fragmentation: Toward Accurate Calculations on Complex Molecular Systems*’, M. Gordon (Eds.) (Wiley, 2017).

5-3 招待講演（国際会議）

1. “Computational study on CO₂ chemical absorption process”, H. Nakai, *2016 International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress IX)*, (Pattaya, Thailand), June 26-29, 2016.
2. “Chemical reaction simulations of large systems”, H. Nakai, *VISTEC Symposium on Novel Chemistry and Engineering*, (Rayong, Thailand), June 30, 2016.

3. “Nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) theory: Overview and recent progress”, H. Nakai, *9th Workshop on Mathematical Methods for Ab Initio Quantum Chemistry (MMAIQC 9)*, (Nice, France), July 5-6, 2016.
4. “Harmonic solvation model (HSM) to evaluate condensed-phase thermochemistry by quantum chemical calculation”, H. Nakai, *2016 Canadian Symposium on Theoretical and Computational Chemistry (CSTCC2016)*, (Regina, Canada), July 10-15, 2016.
5. “Linear-scaling method for nonlocal excited states by dynamical polarizability computations”, H. Nakai, *9th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-IX)*, (Grand Forks, North Dakota, USA), July 17-22, 2016.
6. “Development of divide-and-conquer type density-functional tight-binding molecular dynamics (DC-DFTB-MD) method and its applications to chemical reaction simulations of large systems”, H. Nakai, *The 2016 Conference of Theory and Application of Computational Chemistry (TACC2016)*, (Seattle, Washington, USA), August 28-September 2, 2016.
7. “Divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular-dynamics (DC-DFTB-MD) simulations for nano-scale chemical reaction systems”, H. Nakai, *Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems*, (Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan), October 26-28, 2016.
8. “Recent Advances of DC-DFTB-K Program”, H. Nakai, *International CECAM-Workshop~Approximate quantum methods in the ab initio world*, (Beijing Computational Science Research Center (CSRC), Beijing, China), November 6-13, 2016.
9. “Theoretical study on CO₂ chemical absorption process”, H. Nakai, *Thai-Japan Symposium in Chemistry*, (Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand), November 14-16, 2016.

5-4 招待講演 (国内学会)

1. “分割統治 (DC) 法の理論と応用”, 中井浩巳, *近畿化学協会コンピュータ化学部会例会(講演会)*, 大阪産業創造館(大阪), 2016 年 6 月 13 日.
2. “理論化学の最近の発展～個人的な視点から”, 中井浩巳, *東北大学 理学部化学教室 一般雑誌会*, 東北大学(仙台), 2016 年 11 月 25 日.
3. “ナノスケール化学反応系に対する分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学(DC-DFTB-MD)シミュレーション”, 中井浩巳, *第30回分子シミュレーション討論会*, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2016 年 11 月 30 日～12 月 2 日.

5-5 表彰

1. 日本化学会第 95 春季年会(2015) 学生講演賞, 中野匡彦(D2), 「時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発: KUHf 法」(平成 27 年 4 月 13 日).
2. 第 96 春季年会(2016) 優秀講演賞 (学術), 吉川武司, 「動的分極率を用いた高速な分割統治型非局所励起状態計算手法の開発」(平成 28 年 4 月 13 日).
3. 第 96 春季年会(2016) 優秀講演賞 (学術), 清野淳司, 「相対論的量子化学計算の高精度化・高効率化を目指した群知能によるパラメータ自動最適化手法の開発」(平成 28 年 4 月 13 日).
4. 平成 28 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞, 中井浩巳, 「元素戦略のための相対論的量子化学の研究」(平成 28 年 4 月 20 日).

5. 第 39 回ケモインフォマティクス討論会 ポスター賞, 長門澄香, 寺西慶, 清野淳司, 中井浩巳, 「量子化学計算と群知能を用いたアミン-CO₂系反応に対する反応シミュレータの開発」(平成 28 年 9 月 30 日).
6. 第 39 回ケモインフォマティクス討論会 最優秀講演賞 (学生), 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, 「量子化学計算とインフォマティクス技術を用いた反応予測システムの開発」(平成 28 年 9 月 30 日).
7. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 優秀ポスター発表賞, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, 「量子化学計算と機械学習を用いた反応予測システムの開発(2): 量子化学計算条件に対する依存性」(平成 28 年 12 月 8 日).
8. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 優秀ポスター発表賞, 平井貴裕, 石川敦之, 中井浩巳, 「Rh 表面上での NO 還元反応に対する温度及び圧力効果に関する理論的研究」(平成 28 年 12 月 8 日).

5-6 外部資金

1. 科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業(CREST)『元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出』“相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計”, (研究代表, 平成 24-29 年度) .
2. 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 基盤研究(A), 「ユビキタス水素の機能とダイナミクスに関する理論的研究」(研究代表, 平成 26-30 年度) .
3. 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究, 「凝縮系の熱力学量に対する高精度量子化学計算法の開発」(研究代表, 平成 27-29 年度) .
4. 文部科学省 元素戦略プロジェクト 研究拠点形成型『京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点』「触媒及び電極の電子状態計算のための理論開発」, (分担研究代表, 平成 28 年度) .
5. 文部科学省 フラッグシップ 2020 プロジェクト 重点課題 5『エネルギーの効率的な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発』, サブ課題 C「エネルギー・資源の有効利用ー化学エネルギー」(サブ課題実施者, 平成 28 年度) .
6. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 『戦略的省エネルギー技術革新プログラム』, 「次世代省エネルギー型 CO₂ 回収技術の実用化開発」(研究分担者, 平成 27-28 年度) .