

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
(先進理工学部 化学・生命化学科 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。これらの拡張により、これまで困難であった数百原子系の電子状態計算が可能となった。さらにこれらすべての理論を含み、ゼロから作成するオリジナルの次世代相対論的量子化学計算プログラム Relativistic And Quantum Electronic Theory (RAQET) を開発してきた。本年度における研究成果を以下に示す。

2-1 2 成分相対論法の密度汎関数理論 (DFT) への拡張

2 成分相対論法の密度汎関数理論 (DFT) への拡張を行った。この拡張を行う際に、4 成分から 2 成分へと変換することに伴う電子密度の描像の変化 (Picture Change; PC) が問題となる。実際に、現在広く用いられている量子化学計算パッケージにおけるすべての 2 成分相対論的 DFT では、この PC が考慮されてきない。そこで我々は IODKH 変換を用いて、電子密度の PC 補正を行う手法を開発した[学術論文(1)]。表 1 に SVWN 交換相関汎関数を用いた希ガス原子の全電子エネルギーを示す。比較として、非相対論 (NR) および参照となる 4 成分法(4C)の値も載せた。この結果、PC を考慮していない手法 (w/o PCC) は Rn 原子で 4C と 6 hartree 以上の差があるが、PC を考慮すること (w/ PCC) で 4C を再現することが確認された。

表 1. 希ガス原子における全電子エネルギー (hartree). 括弧内は 4C からの差を示す.

	NR		IODKH				4C
			w/o PCC		w/ PCC		
He	-2.8272	(0.0001)	-2.8274	(0.0000)	-2.8273	(0.0000)	-2.8273
Ne	-128.1413	(0.1433)	-128.2904	(-0.0058)	-128.2846	(0.0000)	-128.2846
Ar	-525.9081	(1.8581)	-527.8025	(-0.0364)	-527.7662	(0.0000)	-527.7662
Kr	-2750.1176	(36.7948)	-2787.2293	(-0.3168)	-2786.9128	(-0.0003)	-2786.9125
Xe	-7228.0802	(213.8568)	-7443.1072	(-1.1701)	-7441.9391	(-0.0020)	-7441.9371
Rn	-21860.5787	(1709.3307)	-23576.1209	(-6.2114)	-23569.9241	(-0.0147)	-23569.9095

2-2 重元素のための電子間反発積分に対する高速な微分アルゴリズムの開発

量子化学計算において頻繁に用いられる機能の一つ、分子構造最適化の高速化を行った. 本研究では、その計算律速となる電子間反発積分の各座標微分について、重原子で用いる基底関数の特徴を考慮した、高速なアルゴリズムを開発した[学術論文(16)]. 図 1 に本手法 (GC-ACE-TRR) の金クラスターにおける計算時間のクラスターサイズ依存性を示す. 比較として、2 つの汎用的な量子化学計算パッケージ (GAMESS, Molpro) の結果も載せた. この結果、GC-ACE-TRR はこれまで最も高速であった Molpro よりも、計算時間が 10 倍以上小さいことが確認された. したがって、重元素を含んだ化合物に対して、従来よりも高速な構造最適化ができることが示された.

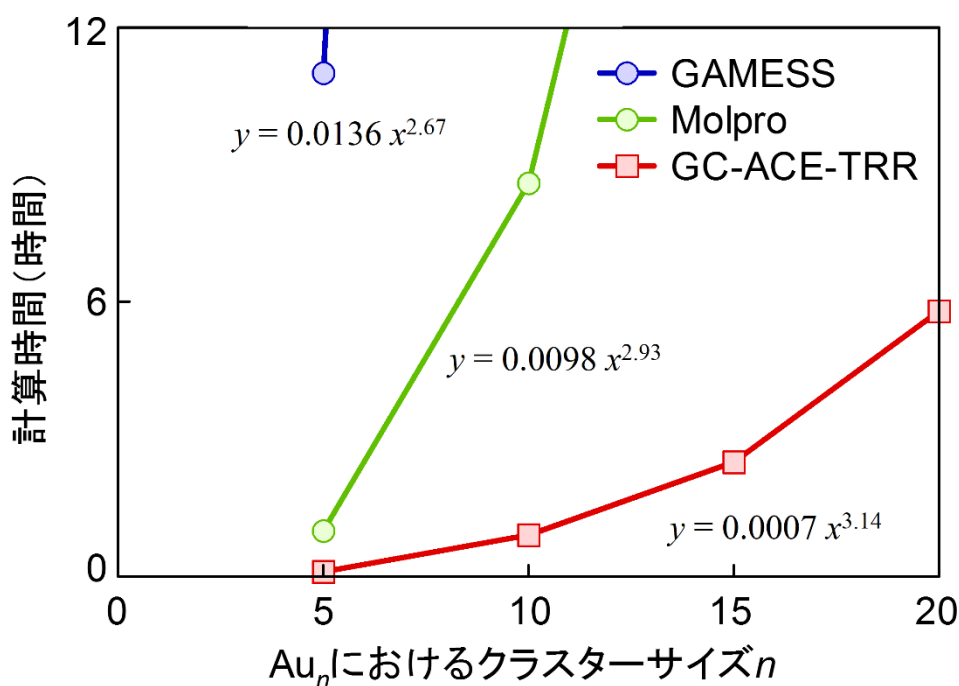


図 1. Au クラスターにおける計算時間のクラスターサイズ依存性.

2-3 RAQET プログラムの公開

また RAQET プログラムの公開を行った. RAQET で搭載されている機能を図 2 に示す. 本プログラムはゼロから作成しているため、我々が開発してきた新規理論の他に、従来の量子化学計算プログラムで用いられている様々なオプションを、相対論的量子化学計算用にカスタマイズして導入

した．並列化については OpenMP によるノード内並列が完成した．また多くのユーザーが RAQET を容易に使うことができるように，量子化学計算のための Graphical User Interface (GUI)の一つである Winmostar と連携し，インプットファイル作成の補助や計算結果の可視化を可能にした（図 3）．また物質科学シミュレーションのポータルサイトである MateriApps にて公開した（<http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps/RAQET>）．さらに現在 RAQET に関する論文を Journal of Computational Chemistry 誌の Software News and Updates に投稿中である．

Contents	Details
HF	R, U, RO, KR, KU, KRO, G (disk, direct)
MP2	R, U, RO, KR, KU, KRO , G (disk, direct)
DFT	R, U, RO, KR, KU, KRO , G (collinear, non-collinear, PCC)
高次電子相関	MPn, CI , CC
励起状態	EOM-CC, TDDFT(R, U, G)
ハミルトニアン	NR, DKHn/NR, IODKH/NR(SF/SD, LUT), IODKH/IODKH (SF/ SD , LUT)
初期軌道・電子密度	Hcore, Extended Hückel, Atomic density, Small basis, MO read, DM read
ハミルトニアン微分	NR, IODKH/NR(SF/SD, LUT), IODKH/IODKH (SF/ SD , LUT)
HFグラジエント	R, U, RO, KR, KU, KRO , G
MP2グラジエント	R, U, RO, KR, KU, KRO, G
基底関数種類	Cartesian, Spherical harmonics
一電子積分	Overlap, Kinetic, V, pVp (derivative)
二電子積分	ERI, pVp, ppVpp (derivative), FMM
積分アルゴリズム	ACE-RR, ACE-TRR (GC/SC), Gauss-Rys, PH+MD (SMASH)
内殻ポテンシャル	MCP, AIMP, FCP, FCP-MP
SCF収束	C1-DIIS, C2-DIIS, E-DIIS, SO-SCF, Level shifting, Fock extrapolation, Damping, FON
大規模計算	DC-SCF , DC-correlation
構造最適化	BFGS, RFO, Cartesian coordinate, Redundant coordinate, G-DIIS , Hessian
その他	Expectation values , Electric/Magnetic properties, Solvent effect

赤は近日実装予定

図 2. RAQET の搭載機能

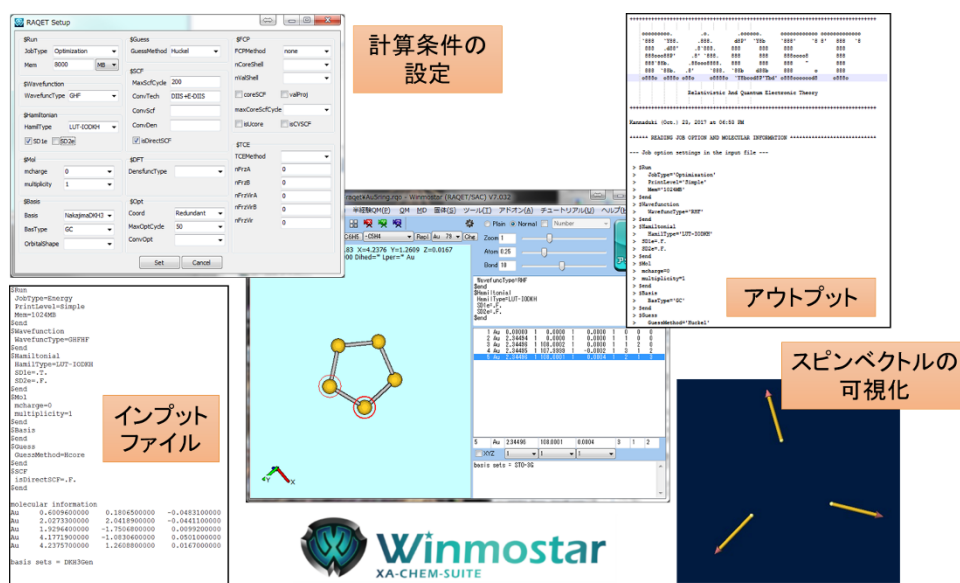


図 3. Winmostar によるインプット作成，アウトプットの可視化支援

3. 共同研究者

清野 淳司（理工学術院・理工学術院総合研究所・理工総研が募集する次席研究員）

五十幡 康弘（理工学術院・理工学術院総合研究所・次席研究員）

王 祺（理工学術院・理工学術院総合研究所・次席研究員）

西村 好史（理工学術院・理工学術院総合研究所・次席研究員）

小野 純一（理工学術院・理工学術院総合研究所・次席研究員）

周 建斌（理工学術院・理工学術院総合研究所・次席研究員）

吉川 武司（理工学術院・化学・生命化学科・助教）

大越 昌樹（理工学術院・化学・生命化学科・助手）

Toni Maier（日本学術振興会（JSPS）・外国人特別研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

- (1) “Relativistic density functional theory with picture-change corrected electron density based on infinite-order Douglas-Kroll-Hess method”, T. Oyama, Y. Ikabata, S. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **680**, 37-43 (2017). (DOI: [10.1016/j.cplett.2017.05.023](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.05.023))
- (2) “Near-infrared absorption of π -stacking columns composed of trioxotriangulene neutral radicals”, Y. Ikabata, Q. Wang, T. Yoshikawa, A. Ueda, T. Murata, K. Kariyazono, M. Moriguchi, H. Okamoto, Y. Morita, H. Nakai, *npj Quantum Materials*, **2**, 27 (2017). (DOI: [10.1038/s41535-017-0033-8](https://doi.org/10.1038/s41535-017-0033-8))
- (3) “Electrocatalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping”, R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, *Chemical Science*, **8** (??), 5434-5439 (2017). (DOI: [10.1039/c7sc00840f](https://doi.org/10.1039/c7sc00840f))
- (4) “Density functional theory analysis of elementary reactions in NO_x reduction on Rh surface and Rh clusters”, F. Deushi, A. Ishikawa, H. Nakai, *J. Phys. Chem. C*, **121** (28), 15272-15281 (2017). (DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b04526](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04526))
- (5) “Computerized implementation of higher-order electron-correlation methods and their linear-scaling divide-and-conquer extensions”, M. Nakano, T. Yoshikawa, S. Hirata, J. Seino, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **38** (29), 2520-2527 (2017). (DOI: [10.1002/jcc.24912](https://doi.org/10.1002/jcc.24912))
- (6) “Divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics study on the formation of carbamate ions during CO₂ chemical absorption in amine solutions”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (11), 1230-1235 (2017). (DOI: [10.1246/bcsj.20170142](https://doi.org/10.1246/bcsj.20170142))
- (7) “Parallel implementation of efficient charge-charge interaction evaluation scheme in periodic divide-and-conquer density-functional tight-binding calculations”, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **39** (2), 105-116 (2017). (DOI: [10.1002/jcc.25086](https://doi.org/10.1002/jcc.25086))
- (8) “Catalytic performance of Ru, Os, and Rh nanoparticles for ammonia synthesis: A density functional theory analysis”, A. Ishikawa, T. Doi, H. Nakai, *J. Catal.*, **357**, 213-222 (2017). (DOI: [10.1016/j.jcat.2017.11.018](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.018))
- (9) “Rigorous pK_a estimation of amine species using density-functional tight-binding-based metadynamics simulations”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **14** (1), 351-356 (2018). (DOI: [10.1021/acs.jctc.7b00855](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00855))

- (10) “Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of excess proton diffusion in ice I_h, Ice I_c, Ice III, and melted ice VI phases”, A. Sakti, Y. Nishimura, C. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **122** (1), 33-40 (2018). (DOI: [10.1021/acs.jpca.7b10664](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10664))
- (11) “Electron-hopping brings lattice strain and high catalytic activity in low temperature oxidative coupling of methane in an electric field”, S. Ogo, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, A. Sato, T. Yabe, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, **122** (4), 2089-2096 (2018). (DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b08994](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08994))
- (12) “Semi-local machine-learned kinetic energy density functional with third-order gradients of electron density”, J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Iwabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148** (24), 241705 (13 pages) (2018). (DOI: [10.1063/1.5007230](https://doi.org/10.1063/1.5007230))
- (13) “Theoretical analysis of carrier ion diffusion in superconcentrated electrolyte solutions for sodium-ion batteries”, M. Okoshi, C.-P. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **122** (9), 2600-2609 (2018). (DOI: [10.1021/acs.jpcb.7b10589](https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b10589))
- (14) “Gauge-origin independent formalism of two-component relativistic framework based on unitary transformation in nuclear magnetic shielding constant”, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148** (11), 114109 (8 pages) (2018). (DOI: [10.1063/1.5016581](https://doi.org/10.1063/1.5016581))
- (15) “Simulations of synthesis of the boron-nitride nanostructures in a hot, high pressure gas volume”, P. S. Krstic, L. Han, S. Irle, H. Nakai, *Chemical Science*, in press (2018). (DOI: [10.1039/c8sc00667a](https://doi.org/10.1039/c8sc00667a))
- (16) “Derivative of electron repulsion integral using accompanying coordinate expansion and transferred recurrence relation method for long contraction and high angular momentum”, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* in press (2018). (DOI: [10.1002/qua.25640](https://doi.org/10.1002/qua.25640))

4.2 総説・著書

- (1) “量子化学計算のコツ（基礎編）”, 中井浩巳, *応用物理*, **86** (8), 720-724 (2017).
- (2) “量子化学計算のコツ（実用編）”, 中井浩巳, *応用物理*, **86** (9), 802-807 (2017).
- (3) “調和溶媒和モデル(HSM)を用いた凝縮系の自由エネルギー計算” (Harmonic solvation model (HSM) for evaluation of condensed-phase free energy), 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16** (4), 83-88 (2017). (DOI: [10.2477/jccj.2017-0038](https://doi.org/10.2477/jccj.2017-0038))
- (4) “基礎研究と応用研究～理論化学の社会実装に向けて”, 中井浩巳, *化学と工業*, **70** (10), 928-930 (2017).
- (5) “インフォマティクスとの融合による理論化学研究”, 清野淳司, 中井浩巳, *化学工業*, **69** (1), 53-58 (2018).
- (6) “ジブチルヒドロキシトルエンにおける遠赤外吸収 ～測定と量子化学計算によるスペクトル同定～”, 遠藤滉士, 香西拓哉, 吉川武司, 中井浩巳, 大木義路, *電気学会誘電・絶縁材料研究会資料*, **DEI-17-100**, 23-28 (2017)
- (7) “分割統治型密度汎関数強束縛 (DC-DFTB) 法に対する最近の開発と応用”, 西村 好史, 中井 浩巳, *分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル”*, **20** (1), 18-23 (2018).
- (8) “A perspective on density-functional tight-binding parameterization towards transition metals”, C.-P. Chou, H. Nakai, *分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル”*, **20** (1), 8-17 (2018).
- (9) “特集「DFTB」:「特集にあたって」”, 中井 浩巳, *分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル”*, **20** (1), 7 (2018).

4.3 招待講演

(海外学会)

- (1) “Chemical Reaction Simulations treated by Linear-Scaling Divide-and-Conquer type Density-Functional based Tight-Binding Molecular Dynamics (DC-DFTB-MD) Method”, H. Nakai, *253rd ACS National Meeting & Exposition*, San Francisco (California, USA), April 2-7, 2017.
- (2) “Large-Scale Chemical Reaction Simulations by Divide-and-Conquer Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Method”, H. Nakai, *2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium ‘Frontiers in Molecular Science: Structure, Dynamics, and Function of Molecules and Complexes’*, Haeundae Tivoli Hotel (Busan, Korea), July 10-12, 2017.
- (3) “Relativistic density functional theory with picture-change corrected electron density based on infinite-order Douglas-Kroll-Hess method”, H. Nakai, *17th International Conference on Density-Functional Theory and its Applications (DFT2017)*, Tällberg (Dalarna, Sweden), August 21-25, 2017.
- (4) “Chemical Reaction Simulations on CO₂ Chemical Absorption Process”, H. Nakai, *11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)*, (Munich, Germany), August 27-September 1, 2017.
- (5) “Quantum Chemistry Meets Artificial Intelligence”, H. Nakai, *Eighth Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 8)*, (Mumbai, India), December 15-17, 2017.

(国内学会)

- (1) “インフォマティクスとの融合による理論化学研究の推進”, 中井浩巳, 日本化学会関東支部主催講演会「マテリアルズ・インフォマティクスとAIを用いたものづくり」, 化学会館(お茶の水), 2017年9月29日.
- (2) “データ科学は理論化学に何をもたらすか”, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会 プレシンポジウム, 熊本大学黒髪キャンパス(熊本), 2017年10月20日.
- (3) “元素戦略のための相対論的量子化学”, 中井浩巳, MEXT-JST 元素戦略合同シンポジウム ～元素戦略研究の歩みと今後～, JP タワーホール(東京), 2018年2月20日.

4.4 受賞・表彰

- (1) 日本化学会第 97 春季年会 優秀講演賞(学術), 西村 好史(次席研究員), “Linear-scaling quantum mechanical molecular dynamics simulations with divide-and-conquer density-functional tight-binding method”.
- (2) 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会, 日本コンピュータ化学会(SCCJ)奨学賞, Aditya Wibawa Sakti (D3), "Accurate pKa Evaluation by Metadynamics Simulation at the Density-Functional Tight-Binding Level".
- (3) 第 11 回分子科学討論会 2017 分子科学会優秀講演賞, 大山 拓郎 (M2) 「局所ユニタリー変換を用いた効率的な 2 成分相対論的密度汎関数理論の開発」.
- (4) 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 優秀ポスター発表賞, 影山 椋 (M1) 「Orbital-free 密度汎関数理論のための機械学習を用いた運動エネルギー汎関数の開発」.
- (5) 第 31 回分子シミュレーション討論会 学生優秀発表賞, 河本奈々 (B4) 「分割統治型励起状態密度汎関数強束縛法を用いた光活性イエロータンパク質に関する理論的研究」.

- (6) APCTCC8, Best Poster Award (ACS Omega) Minori Imai (M2), “DC-DFTB-metadynamics simulations for the primary proton transfer of bacteriorhodopsin”.
- (7) 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 2017 年度卒業研究発表賞, 河本奈々 (B4) 「光受容タンパク質の機構解明に向けた分割統治型時間依存密度汎関数強束縛法の開発」.
- (8) 第 121 回触媒討論会 学生ポスター発表賞, 平井貴裕 (M2) 「Rh 表面での NO-CO 反応の温度・圧力依存性に関する理論的検討」.

4.5 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 29 年度) .

5. 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 を公開した。現在 RAQET で計算できる機能は、分子のエネルギー計算や構造最適化、一部の磁気的分子物性のみである。今後は多くの分子物性や解析手法を実装することで、様々なユーザーが種々の用途で RAQET を使用できるように機能拡充を行う。