

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) 法に対して相対論効果の局所性に着目した局所ユニタリー変換 (LUT) を開発し、計算の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相対論的電子状態計算が可能となった。さらに、本プロジェクトで開発されたすべての理論を実装した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。本報告書では、2018 年度に行った研究のうち相対論的な密度汎関数理論 (DFT) の開発、均一触媒反応における相対論効果の理論的研究について報告する。さらに 2017 年度に引き続き RAQET プログラムの公開に関する作業を行ったが、その詳細は理工学術院総合研究所奨励研究「相対論的量子化学の社会実装に向けた RAQET プログラムの拡張と応用」の報告書に記載する。

2.1 Picture change 補正相対論的密度汎関数理論の拡張と高速化

2 成分法に基づく相対論的 DFT では、4 成分から 2 成分への変換に伴う電子密度の描像の変化 (picture change) が問題となる。本プロジェクト研究では、IODKH 変換を用いて電子密度や交換相関ポテンシャルの picture change 補正を行う手法が開発された。この方法では、Dirac のデルタ関数で表される密度演算子に IODKH 変換を適用し、その期待値として電子密度が得られる。本年度はこの手法を、一般化勾配近似 (GGA)、メタ GGA、厳密交換の混成に基づく交換相関汎関数を用いた場合や、相対論的時間依存 DFT に基づく励起状態計算に拡張した[学術論文(12)]。これにより様々

な汎関数に対して 4 成分相対論的 DFT とよく一致する計算結果が得られるようになった。

さらに、ハミルトニアンの変換に対して開発された LUT 法を密度演算子の変換にも適用することで、4 成分法との一致を維持しつつ計算コストの削減を試みた[学術論文(12)]。HCl 分子の 1 次元クラスターの相対論的 DFT 計算を LUT-IODKH ハミルトニアンを用いて行い、自己無撞着場 (SCF) 計算における繰り返し 1 回に要する CPU 時間を検証した。図 1 に示す通り、密度演算子に IODKH 変換を適用すると (δ^{IODKH})、非相対論的な密度演算子 (δ^{NR}) から大幅に CPU 時間が増加する。この増加は LUT 法を適用する ($\delta^{\text{LUT-IODKH}}$) ことで抑えられる。また、分子数に対する CPU 時間のオーダーも LUT の適用により減少した。LUT の密度演算子への適用に伴う全エネルギーの変化は最大で 10^{-6} hartree のオーダーと極めて小さいことがわかった。

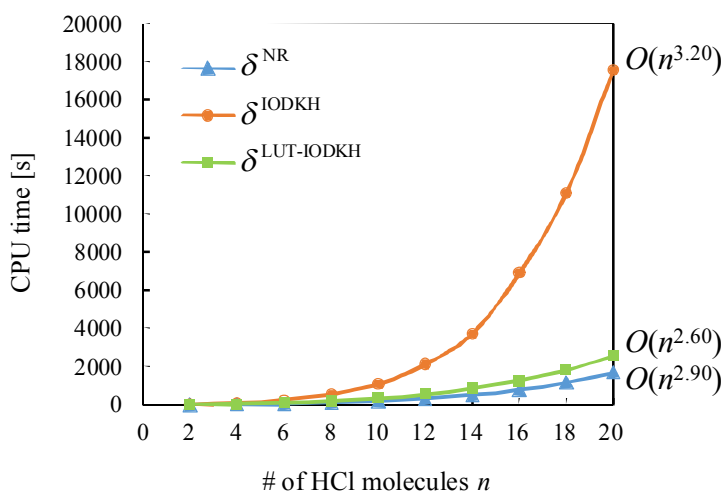


図 1. 一次元 HCl 分子クラスターの SCF 計算における 1 回目の繰り返しに要する CPU 時間. 3 種類の密度演算子を比較している。

2.2 相対論的密度汎関数理論における厳密交換の効率的な計算法

内殻軌道に起因するイオン化や電子励起を量子化学計算で扱う手法として、局所混成汎関数を用いた DFT 計算が提案されている。この汎関数では、厳密交換の混成比率が実空間座標に依存するため、厳密交換は半数値的な求積法で計算される。重原子の内殻軌道を記述するには相対論効果の考慮が必須であるが、局所混成汎関数は非相対論的 DFT に対して開発されてきた。本テーマでは、厳密交換の半数値積分を、相対論的 DFT の枠組みで効率よく行う手法を開発した。

はじめに、2 成分相対論的 DFT で問題となる picture-change 補正を、密度演算子の IODKH 変換の代わりに密度行列を通して考慮するスキームを開発した。また、積分のスクリーニング手法である chain-of-spheres 厳密交換 (COSX) 法を拡張した mCOSX 法を開発した。図 1 に示す通り mCOSX 法による半数値積分は、Coulomb 積分および交換積分を解析的に扱った場合よりも高速であることが示された。

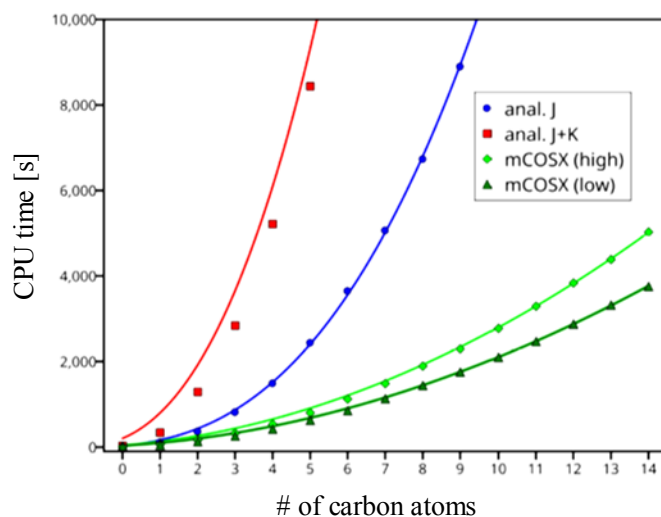


図 2. アルカンチオール分子の相対論的 DFT 計算における Fock 行列の構築に要する CPU 時間の炭素原子数依存性. 凡例における J, K はそれぞれ Coulomb 積分, 交換積分を意味する. high と low はスクリーニングにおける閾値の大小を意味する。

2.3 遷移金属錯体を用いた均一系触媒反応における相対論効果の解析

本テーマでは、実験で報告されている C-H 結合活性化反応 (図 3) における Ir 触媒と Rh 触媒の反応性の違いを、量子化学計算を用いて解析した。相対論 (Rel) 計算と非相対論 (NR) 計算の結果を比較することで、反応における相対論効果を定量化した。図 4 に酸化的付加反応の Gibbs エネルギーダイアグラムを示す。相対論効果は活性化エネルギーおよび反応エネルギーを低下させることがわかる。相対論効果は Ir 触媒においてより顕著であり、Ir 触媒においてのみ C-H 結合の切断が自発的に進行する ($\Delta G < 0$) という実験結果と対応した。この結果は Ir の触媒能が相対論効果に由来することを示している。さらに電子状態を解析し、Ir-H 結合が相対論効果で強まることが高い反応性の由来であることを見出した。

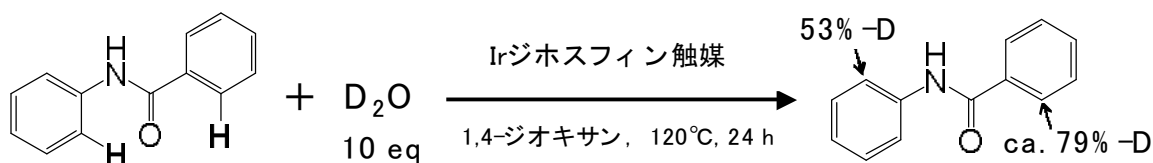


図 3. Ir 触媒を用いた C-H 結合活性化反応。この反応は Rh 触媒を用いた場合には進まない。

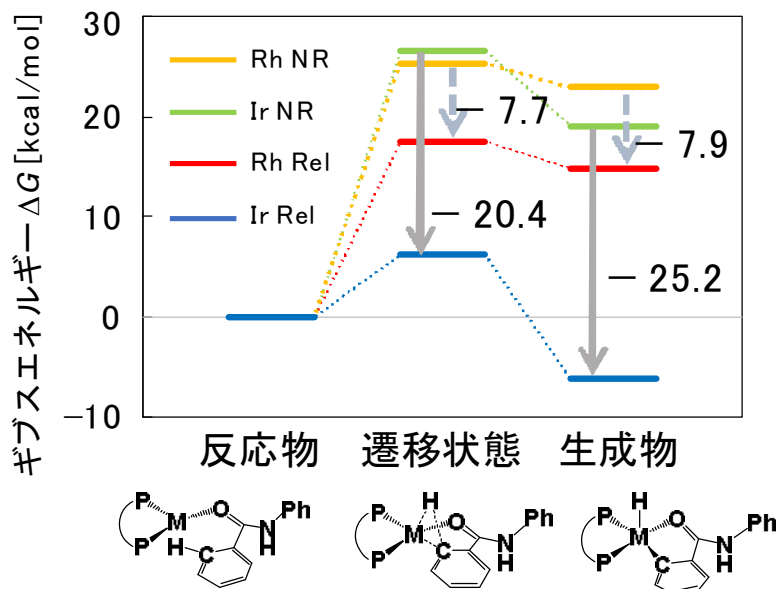


図 4. Ir および Rh 触媒に対する Gibbs エネルギーダイアグラム。

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・理工総研が募集する次席研究員)

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・講師)

大越 昌樹 (理工学術院・化学・生命化学科・助教)

Toni Maier (日本学術振興会 (JSPS)・外国人特別研究員)

Aditya Wibawa Sakti (京都大学・触媒・電池元素戦略ユニット (ESICB)・特定研究員)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- (1) “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (V): Development of rigid-body type harmonic solvation method”, M. Tarumi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **700**, 149-155 (2018). (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.04.006)
- (2) “Spectroscopic and computational analyses of liquid-liquid interfacial reaction mechanism of boric acid esterification with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol in boron extraction processes”, M. Kunimoto, D. Bothe, R. Tamura, T. Oyanagi, Y. Fukunaka, H. Nakai, T. Homma, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 10423-10429 (2018). (DOI: 10.1021/ace.jpcc.8b01086)
- (3) “Quantum chemical approach for positron annihilation spectra of atoms and molecules beyond plane-wave approximation”, Y. Ikabata, R. Aiba, T. Iwanade, H. Nishizawa, F. Wang, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 184110 (2018). (DOI: 10.1063/1.5019805)
- (4) “RAQET: Large-scale two-component relativistic quantum chemistry program package”, M. Hayami, J. Seino, Y. Nakajima, M. Nakano, Y. Ikabata, T. Yoshikawa, T. Oyama, K. Hiraga, S. Hirata, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **39**, 2333-2344 (2018). (DOI: 10.1002/jcc.25364)
- (5) “Theoretical investigation on structural effects of Pt-Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation”, S. Manabe, A. Nakano, S. Nagatake, T. Yabe, S. Ogo, H. Nakai, Y. Sekine, *Chem. Phys. Lett.*, **711**, 73-76 (2018). (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.09.026)
- (6) “Fractional-occupation-number based divide-and-conquer coupled-cluster theory”, T. Yoshikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **712**, 184-189 (2018). (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.09.056)
- (7) “Unveiling Controlling Factors of the S_0/S_1 Minimum Energy Conical Intersection: A Theoretical Study”, H. Nakai, M. Inamori, Y. Ikabata, Q. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 8905-8910 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jpca.8b07864)
- (8) “The important role of N_2H formation energy for low-temperature ammonia synthesis in an electric field”, K. Murakami, Y. Tanaka, R. Sakai, K. Toko, K. Ito, A. Ishikawa, T. Higo, T. Yabe, S. Ogo, M. Ikeda, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, *Catal. Today*, in press (2018). (DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.055)
- (9) “Development of large-scale excited-state calculations based on the divide-and-conquer time-dependent density functional tight-binding method”, N. Komoto, T. Yoshikawa, J. Ono, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, 1719-1727 (2019). (DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01214)
- (10) “DCDFTBMD: Divide-and-conquer density functional tight-binding program for huge-system quantum mechanical molecular dynamics simulations”, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **40**, 1538-1549 (2019). (DOI: 10.1002/jcc.25804)
- (11) “First-principle study of the oxidation mechanism of formaldehyde and hypophosphite for copper and nickel electroless deposition process”, Y. Onabuta, M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **307**, 536-542 (2019). (DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.150)
- (12) “Extension and acceleration of relativistic density functional theory based on transformed density operator”, Y. Ikabata, T. Oyama, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **150**, 164104 (2019). (DOI: 10.1063/1.5090523)

4.2 総説・著書

- (1) “理論化学とインフォマティクスの融合による反応設計”, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, *化学と工業*, **71** (8), 653-655 (2018).
- (2) “ポテンシャルエネルギー曲面の交差構造に関する理論的研究 (Theoretical study on the intersection structures between potential energy surfaces)”, 稲森 真由, 五十幡 康弘, 王 祺, 中井浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (3), 124-126 (2018). (DOI: 10.2477/jccj.2018-0021)
- (3) “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 (Development of the divide-and-conquer time-dependent density functional tight-binding method for photoreceptor protein)”, 河本 奈々, 吉川 武司, 小野 純一, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (3), 127-129 (2018). (DOI: 10.2477/jccj.2018-0032)
- (4) “Development of divide-and-conquer density-functional tight-binding method for theoretical research on Li-ion battery”, C. Chou, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *Chem. Rec.*, **19** (4), 746-757 (2018). (DOI: 10.1002/tcr.201800141)
- (5) “DCDFTBMD プログラムの公開 (Release of DCDFTBMD program)”, 西村 好史, 吉川 武司, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (5), A21-A27 (2018). (DOI: 10.2477/jccj.2018-0052)
- (6) “分割統治法に基づく有限温度型単参照静的相関手法 (Development of the divide-and-conquer based single reference theory for static correlation systems with finite temperature scheme)”, 土井 俊輝, 吉川 武司, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17** (5), 212-214 (2018). (DOI: 10.2477/jccj.2018-0057)
- (7) “Rh 表面における NO-CO 反応の温度および圧力に対する依存性の理論的解析 (Theoretical Analysis on Temperature- and Pressure-Dependences of NO-CO Reaction on Rh(111) Surface)”, 平井 貴裕, 大越 昌樹, 石川 敦之, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18** (1), 70-77 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2018-0035)
- (8) “化学の基本シリーズ③物理化学”, 安藤耕司, 中井浩巳, 化学同人 (2019).
- (9) “人工知能を用いた化学反応の予測と反応条件の最適化”, 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, マテリアルズインフォマティクスによる材料開発と活用集, 第 8 章第 1 節, 379-384, 技術情報協会 (2019).

4.3 招待講演

(海外学会)

- (1) “Fast Quantum Chemical Simulations using the Density-Functional Tight-Binding Method”, C.-P. Chou, *The 2018 Chemistry Research Symposium, ChRS2018*, Nakhon Pathom Province (Thailand), May 26-27, 2018.
- (2) “What is the Best Choice of Embedding-Fragmentation Scheme for Practical Quantum Chemical Simulation?”, H. Nakai, *16th International Congress of Quantum Chemistry (16-ICQC)*, Menton (France), June 18-23, 2018.
- (3) “Divide-and-Conquer density-functional tight-binding molecular dynamics simulations for the primary proton transfer in bacteriorhodopsin”, J. Ono, *Telluride workshop on "Multi-scale quantum mechanical analysis of condensed phase systems: methods and applications"*, Telluride (USA), July 23-27, 2018.

(国内学会)

- (1) “大規模化学反応シミュレーション手法の実現に向けて～分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法の開発と応用～”, 中井浩巳, 東工大講演会, 東工大すずかけ台キャンパス (東京), 2018 年 6 月 12 日.
- (2) “理論・計算・実験化学とインフォマティクスの融合研究”, 清野淳司, 分子研・理論・計算分子科学領域 セミナーシリーズ, 自然科学研究機構 分子科学研究所 (愛知), 2018 年 6 月 21 日.
- (3) “光受容タンパク質の機能解明を目指した大規模励起状態ダイナミクス手法の開発とその応用”, 吉川武司, 第 7 回新化学技術研究奨励賞, 公益社団法人新化学技術推進協会 (JACI) 会議室 (東京), 2018 年 6 月 29 日.
- (4) “人工知能を用いた化学反応の予測と反応条件の最適化”, 清野淳司, 技術情報協会・講習会 触媒開発における人工知能、計算科学の活用-新しい触媒の探索、設計の具体的手法-, 技術情報協会セミナールーム (東京), 2018 年 8 月 27 日.
- (5) “計算化学とインフォマティクスに関する基礎講座”, 中井浩巳, 顔料物性講座, 東京塗料会館 (東京), 2018 年 11 月 13 日.
- (6) “表面触媒反応に対する大規模シミュレーション”, 中井浩巳, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場 (兵庫), 2018 年 11 月 19 日-21 日.
- (7) “大規模化学反応シミュレーションプログラム DCDFTBMD の開発と応用”, 中井浩巳, スーパーコンピュータワークショップ 2018 「理論・計算科学の挑戦: 量子化学とシミュレーションからの展望」, 分子科学研究所 岡崎コンファレンスセンター (愛知), 2019 年 1 月 16 日-17 日.
- (8) “データ科学と理論・計算化学の融合”, 中井浩巳, 日本化学会 第 99 春季年会 (2018), 甲南大学 岡本キャンパス (兵庫), 2019 年 3 月 16 日-19 日.

4.4 受賞・表彰

- (1) 第 21 回理論化学討論会 最優秀ポスター賞, 河本奈々 (M1), “分割統治型時間依存密度汎関数強束縛法に基づく大規模励起状態ダイナミクス”.
- (2) 日本コンピュータ化学会 2018 春季年会 日本コンピュータ化学会 (SCCJ) 奨学賞, 河本奈々 (M1), “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”.
- (3) 新化学技術推進協会 第 7 回新化学技術研究奨励賞, 吉川武司 (講師), “光受容タンパク質の機能解明を目指した大規模励起状態ダイナミクス手法の開発とその応用”.
- (4) 第 41 回ケモインフォマティクス討論会 ポスター賞, 藤波美起登 (D2), “反応予測に寄与する量子化学的記述子の解析”.
- (5) 第 32 回分子シミュレーション討論会 学生優秀発表賞, 岡田千果 (B4), “バクテリオロドプシンの長距離プロトン移動過程に対する DC-DFTB-MD シミュレーション”.
- (6) 早稲田大学稲化会 2018 年度関根吉郎賞, 影山椋 (M2), “機械学習型運動エネルギー汎関数による軌道非依存密度汎関数理論の開発”.

4.5 外部資金

- (1) 日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金 基盤研究 (Step), 「光受容タンパク質の量子的分子動力学シミュレーションによる遍在プロトンの機能解明」 (研究代表, 2018-2022 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, 2014-2018 年度).

- (3) 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 特別研究員奨励費,「相対論的 2 成分法に対する新しいハイブリッド密度汎関数の開発」(研究代表, 2017-2019 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, 2018 年度).

5. 研究活動の課題と展望

局所混成汎関数を用いた相対論的 DFT 計算のための理論およびプログラム開発は進行中である. 特に問題となっているのは, 局所混成汎関数で用いられる内殻と価電子の領域を区分する関数が, 多くの場合運動エネルギー密度に依存することである. 非相対論的な運動エネルギー密度の定義を相対論的 DFT にそのまま適用するのは理論的にも数値的にも問題があることがわかっている. そこで, 相対論的な運動エネルギー密度の定義を再検討し, 従来の運動エネルギー密度に対する補正法の開発を試みる.

本プロジェクト研究では, 相対論的量子化学に関する理論および計算手法の開発を通して量子化学計算の非相対論から相対論へのパラダイムシフトを実現してきた. 今後は開発した相対論的量子化学理論を軸として, 化学現象・物質機能の根源的な解明を目指す. また優れた物質機能の獲得と解明を行うためには, その機能を支配する因子の理解が重要である. これを実現するために, 実験ー理論ーインフォマティクスの相補的な連携が考えられる.