

計算化学の社会実装

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

計算化学は、量子化学計算、分子シミュレーション、さらに、ケモインフォマティクスなどの計算機を用いた化学研究技術の総称である。近年、計算化学の高精度化・高速化・汎用化が進み、大学における研究のみならず、企業における研究開発に活用できる段階に来ている。実際に、すでに計算化学を導入し、成果を収めている企業もあるが、導入の検討段階の企業も数多くあるように見受けられる。本プロジェクト研究では、そのような産業界のニーズに応えるべく、共同研究を通して実際の研究成果を挙げ、計算化学を企業に根付かせることを目的とする。また、我々の研究室で開発した独自の理論的手法や計算プログラムに関しても、広く普及させるための取り組みを進める。さらに、具体的な応用研究を実施することにより、今日の計算化学の問題点を明らかにし、計算化学のさらなる発展を目指す。官が進める本プロジェクト研究に関連した大型プロジェクトにも積極的に参加する。本プロジェクト研究を通して企業研究者や大学院生、若手研究者を育成し、次世代の「計算化学の社会実装」の担い手として社会に輩出する。

2. 主な研究成果

我々はプロジェクト研究「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」内で、任意の元素を含んだ化合物に適用可能な大規模分子計算を実現する独自の理論、およびプログラム RAQET を開発した。また文部科学省のプロジェクト内で、「京」コンピュータなどを用いて 100 万原子の計算が実現可能な、量子化学計算/分子動力学シミュレーションプログラム DC-DFTB-K を開発した。本プロジェクト研究ではこれらのプログラムを企業に根付かせることを目標とする。RAQET に関する成果は、上述のプロジェクト研究と共通であり、同年次報告を参照されたい。

また DC-DFTB-K は密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を DC 法へと拡張し、MPI と OpenMP を用いたハイブリッド並列計算により、大規模分子系のシミュレーションを実現するプログラムである。本年度における研究成果を以下に示す。

2-1 DC-DFTB-K プログラムの高速化

DC-DFTB-K プログラムの高速化に関して、大規模分子系の計算において最もコストを要するプロセスの一つである、長距離性を持つ電荷間相互作用の計算に対する高速化を行った。そのために多重極展開法と補間法の併用に基づく手法を開発し[学術論文(7)]、十分な計算精度を保ちつつ高効率な演算を実現した。さらなる性能改善のため、配列の連続アクセス化やキャッシュブロック化によるチューニングを適用した。その結果を図 1 に示す。これにより 100 万以上の原子を含む系で 2 倍以上の高速化を実現した。

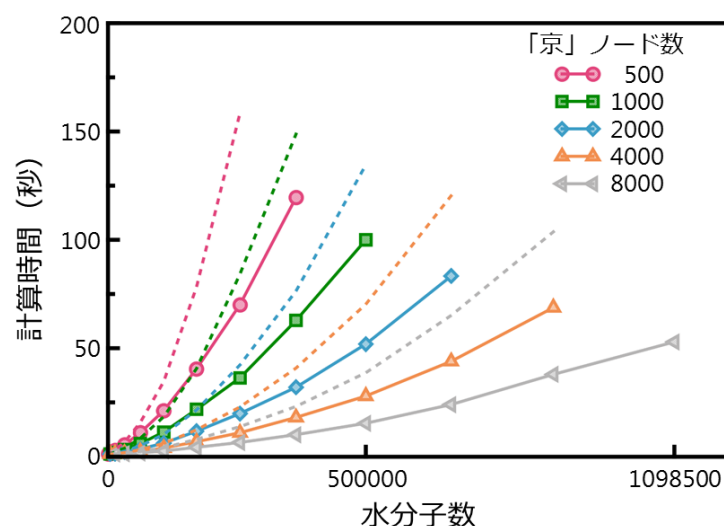


図 1. 純水系（立方体セル）におけるチューニング前（破線）およびチューニング後（実線）の計算時間のサイズ依存性

2-2 DC-DFTB-K プログラムを用いたアミン水溶液中の CO_2 吸収反応の速度論解析

DC-DFTB-K を用いた応用計算として、アミン水溶液中で起こる CO_2 吸収反応の速度論に関する解析を行った．具体的には、素反応に対する速度論モデルを構築し、シミュレーションにおける反応物・中間体・生成物の分子数の時間変化へフィッティングすることで速度定数を算出した[学術論文(6)]．対象としたアミンとして、モノエタノールアミン (MEA), 2 アミノ 2 メチル 1 プロパノール (AMP), ピペラジン (PZ), 2 イソプロピルアミノエタノール (IPAE) の 4 種類のアミン水溶液モデルを用いた．図 2 に CO_2 吸収シミュレーションに用いたアミン水溶液モデルと用いたアミン化合物を示す．また図 3 にシミュレーションから得られた化学種の時間変化（実線），および速度論を用いたフィッティング結果（破線）を示す．この結果，図 4 に示すように速度論解析から見積もったアミンの $\text{p}K_a$ が実験値とよく一致することが確かめられた．また双性イオンを経由したカルバメート生成反応経路について，AMP や IPAE の速度定数が MEA や PZ よりも小さくなり，速度論解析が CO_2 吸収性能のアミン化合物依存性を理解する糸口となり得ることが示唆された．

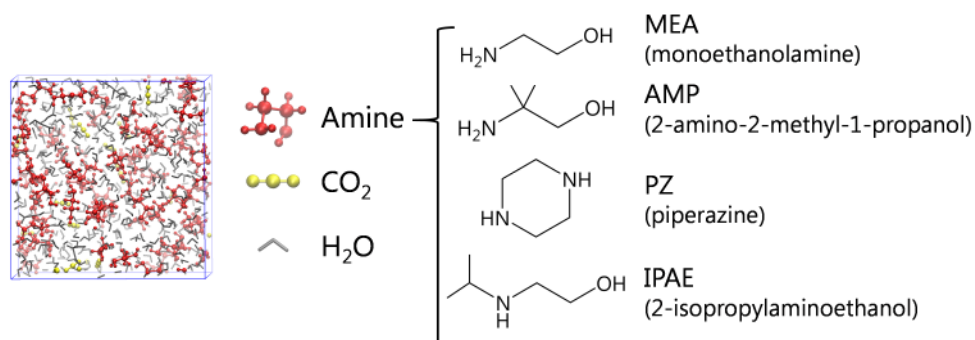


図 2. アミン水溶液モデルとシミュレーションに用いたアミン化合物

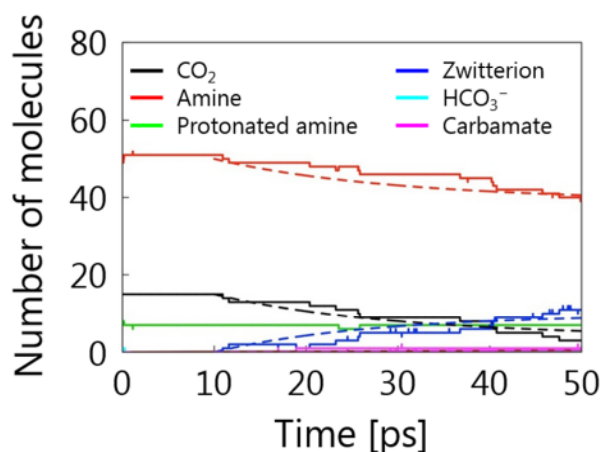


図 3. 化学種の時間変化（実線）および速度論を用いたフィッティング（破線）

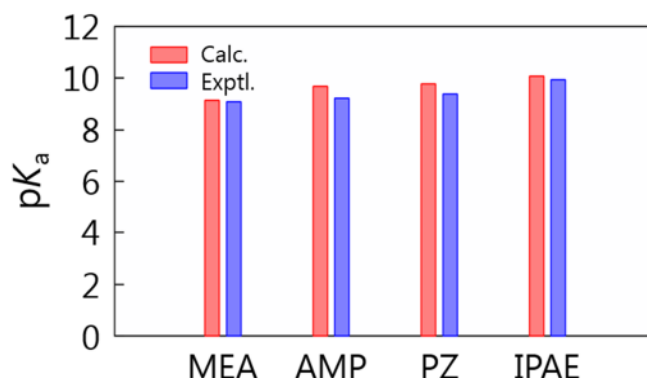


図 4. アミンの pK_a の計算値と実験値の比較

2-3 企業との共同研究

企業との共同研究として、参画した企業 1 社の専任研究者に対して以下の流れで共同研究を進めた。(1)研究対象について計算化学の適用可能性を議論し、(2)研究の遂行に最適である DC-DFTB-K プログラムを提示、(3)研究室に直接訪問してもらい、そのプログラムの理論概要や使用方法などについての講習を行い、(4)技術や研究の進め方の面でサポートを行いながら、専任研究者が中心となり計算・解析を実行した。4 回の訪問により、現在本格的な計算を実行するフェーズに入った。

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. Ikabata, 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 棕 (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

今後も DC-DFTB-K および RAQET の機能拡充を継続することで、常に最新で、かつユーザーが使用しやすい環境を整える。これらのプログラムを用いた様々な応用計算の結果を示すことで、プログラムの有用性や使用方法を提示する。また社会実装を実現するために、参画している企業との共同研究を進めてプロジェクトの礎を確立する。この成功体験を通して、新たな参画企業を募集し、拡大させる予定である。