

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」において、2成分相対論法に基づき重元素を含む大規模分子を高精度かつ高効率に取り扱うための理論開発およびRAQETプログラムへの実装を行った。また、文部科学省のプロジェクトにおいて、超並列計算を駆使して大規模量子分子動力学(QMD)計算を実行可能とするプログラムDCDFTBMD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産学官に広く普及させることを目標とする。その一環として、RAQET, DCDFTBMDプログラムの公開をそれぞれ2019年5月、2018年11月に開始し、引き続きプログラムの機能拡充を実施した。さらに、共同研究・技術指導の形で国内外の研究グループ・企業との密な連携へと展開した。本年次報告では、RAQET, DCDFTBMDの公開に関する取り組みと、DCDFTBMDプログラムの機能拡充、応用に関する共同研究・技術指導に関して記す。

2.1. RAQETプログラムの公開

RAQETプログラムを2019年5月1日(令和元年初日)からアカデミア向けに公開した。ホームページ(図1)を作成し、登録フォームに必要事項を入力することでプログラムを入手できるようにした。64ビットLinux OS向けにシリアル版のバイナリを配布することとし、高度情報科学技術研究機構の支援を受けてインストール用パッケージを作成した。ライセンス規約および入力ファイルのマニュアルを整備し、インストール用パッケージと合わせて配布するとともに、ホームページからも参照できるようにした。また、相対論的量子化学の概要、プログラムの入手方法や実行準備、入出力について解説した日本語の論文を出版し[総説・著書(4)], ユーザーが情報を入手しやすくなるよう努めた。

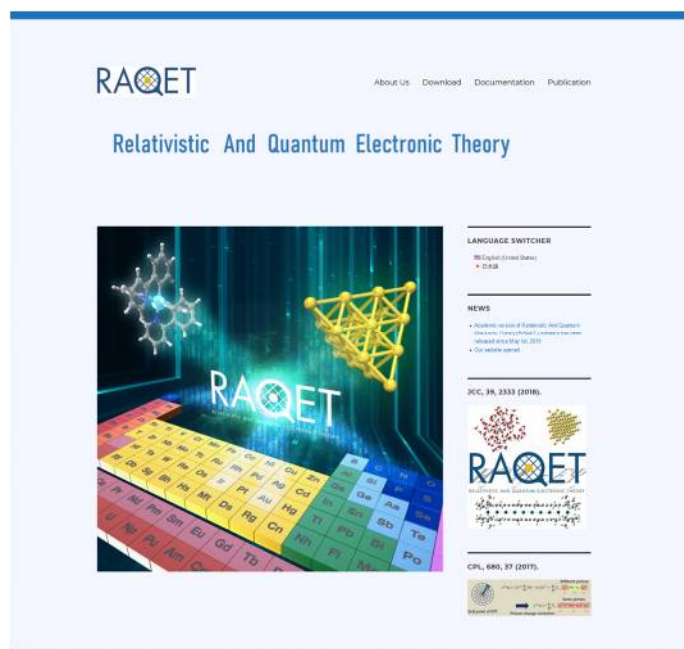


図 1. RAQET プログラムのホームページ (<http://www.chem.waseda.ac.jp/raqet>).

2.2. DCDFTBMD プログラム最新版の公開

公開済みの DCDFTBMD プログラムに新規手法や機能を追加した新バージョン 2.0 を 2020 年 1 月から公開した。新バージョンでは、メタダイナミクス (MetaD) 法による構造サンプリング・自由エネルギー計算の実行や f 電子系の取り扱いに関する拡張などに対応した。また、一部の演算処理に対するさらなる高速化がなされた。さらに、プログラムマニュアルを一新するとともに、DCDFTBMD のサイトにおいてエネルギー計算や構造最適化計算の日本語チュートリアルを作成し、ユーザーの研究支援を図った。プログラムの普及状況について、2020 年 3 月時点で累計 87 件の利用希望登録があり、その内世界 15 か国・41 の研究グループにプログラム利用を許諾した。図 2 に示す通り、海外のユーザーが約 60%を占め、計算化学の世界規模での発展に貢献していると示唆された。

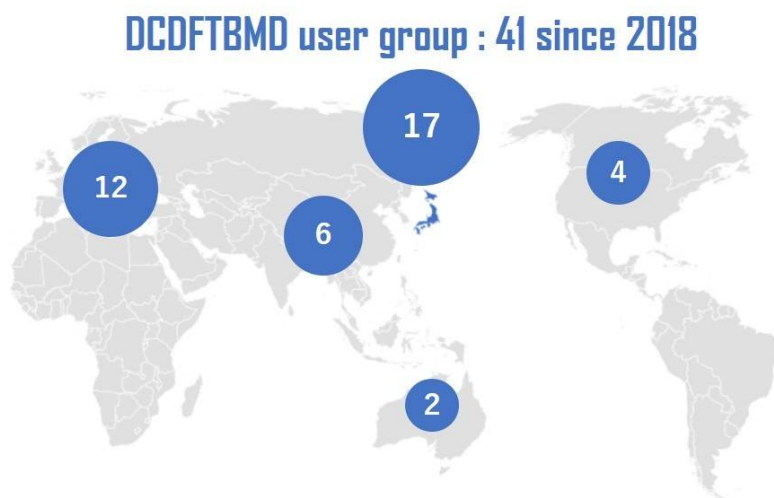


図 2. DCDFTBMD プログラムユーザーの分布。

2.3. DCDFTBMD プログラムの機能拡充

大規模 QMD, MetaD シミュレーションにおける効率的なサンプリング・自由エネルギー計算を実現するために、複数の系のコピー（レプリカ）を階層的に取り扱う並列計算機能を整備した。この拡張を MetaD シミュレーションの同時実行に適用した場合の効果を水中におけるホルムアミド分子の C-N 結合の内部回転を対象に検証した。計算に使用したモデルを図 3 に示す。表 1 は、内部回転の自由エネルギー障壁と自由エネルギー計算に要した平均シミュレーション時間のレプリカ数依存性である。自由エネルギー障壁の計算値は対応する実験値（18.2 kcal/mol）とよく一致した。レプリカ数の増加により、計算精度を損なうことなくシミュレーション時間を短縮できた。理想の場合にはシミュレーション時間がレプリカ数の -1.0 乗に比例して減少するが、本計算ではレプリカ数の -0.9 乗に比例して減少した。このことから、導入したアルゴリズムは適切に実装され、かつ十分な性能が得られたと考えられる。

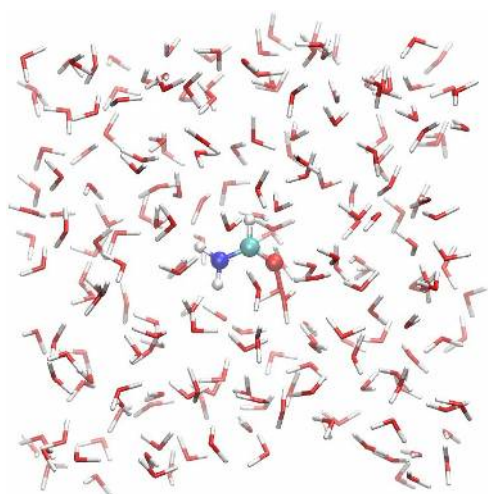


図 3. 内部回転のシミュレーションモデル（溶媒中のホルムアミド）。

表 1. マルチレプリカ DC-DFTB-MetaD シミュレーションによる溶媒和ホルムアルデヒドの回転自由エネルギー障壁 $\Delta F^\ddagger$ (kcal/mol) および平均シミュレーション時間 $\langle t \rangle$ (ピコ秒).

レプリカの数	$\Delta F^\ddagger$	$\langle t \rangle$
1	19.1 ± 0.4	66.6 ± 7.7
2	19.4 ± 0.3	35.9 ± 3.9
4	18.9 ± 0.4	18.6 ± 2.7
8	18.7 ± 0.4	10.1 ± 1.5
16	18.9 ± 0.4	5.5 ± 1.0
32	19.3 ± 0.3	3.2 ± 0.6
64	19.2 ± 0.3	1.8 ± 0.4

2.4. DCDFTBMD プログラムの応用に関する共同研究・技術指導

学術分野での連携について、DCDFTBMD プログラムを応用した実験研究者との共同研究成果が高インパクト論文誌に複数掲載された[学術論文(2), (7), (16)]。特に、ナノサイズ空間内でのプロトン移動を解析した成果[学術論文(16)]は、プレスリリースされた。さらに、DCDFTBMD プログラムの応用計算に関する研究指導を海外からの短期留学生 2 名（韓国（約 2 か月）・タイ（約 1 か月））に対して行った。産業界との連携では、2018 年度より開始した DCDFTBMD プログラムの使用・評価・材料設計への応用方法に関する企業研究者への技術指導を数か月に 1 度のペースで継続した。また、別の企業研究者に対する類似の技術指導を約 2 か月に 1 度のペースで実施した。

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・理工総研が募集する次席研究員）
吉川 武司（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)

SAKTI, Aditya Wibawa (理工学術院・理工学術院総合研究所・客員次席研究員)

MAIER, Toni (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) T. Yoshikawa, T. Doi, H. Nakai, Finite-temperature-based linear-scaling divide-and-conquer self-consistent field method for static electron correlation systems, *Chem. Phys. Lett.*, **725**, 18-23 (2019). (DOI: 10.1016/j.cplett.2019.04.001)
- (2) K. Doi, Y. Yamada, M. Okoshi, J. Ono, C.-P. Chou, H. Nakai, A. Yamada, Reversible sodium metal electrodes: Is fluorine an essential interphasial component?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 8024-8028 (2019). (DOI: 10.1002/anie.201901573)
- (3) T. Hirai, M. Okoshi, A. Ishikawa, H. Nakai, Temperature- and pressure-dependent adsorption configuration of NO molecules on Rh(111) surface: A theoretical study, *Surf. Sci.*, **686**, 58-62 (2019). (DOI: 10.1016/j.susc.2019.04.004)
- (4) M. Fujinami, J. Seino, T. Nukazawa, S. Ishida, T. Iwamoto, H. Nakai, Virtual reaction condition optimization based on machine learning for a small number of experiments in high-dimensional continuous and discrete variables, *Chem. Lett.*, **48**, 961-964 (2019). (DOI: 10.1246/cl.190267)
- (5) T. Nudjima, Y. Icabata, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, Machine-learned electron correlation model based on correlation energy density at complete basis set limit, *J. Chem. Phys.*, **151**, 024104-1-12 (2019). (DOI: 10.1063/1.5100165)
- (6) K. Murakami, Y. Tanaka, S. Hayashi, R. Sakai, Y. Hisai, Y. Mizutani, A. Ishikawa, T. Higo, S. Ogo, J. G. Seo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, Governing factors of supports of ammonia synthesis in an electric field found using density functional theory, *J. Chem. Phys.*, **151**, 064708-1-8 (2019). (DOI: 10.1063/1.5111920)
- (7) Q. Zheng, S. Miura, K. Miyazaki, S. Ko, E. Watanabe, M. Okoshi, C.-P. Chou, Y. Nishimura, H. Nakai, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, Y. Yamada, A. Yamada, Sodium- and potassium-hydrate melts containing asymmetric imide anions for high-voltage aqueous batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 14202-14207 (2019). (DOI: 10.1002/anie.201908830)
- (8) T. Yoshikawa, N. Komoto, Y. Nishimura, H. Nakai, GPU-accelerated large-scale excited-state simulation based on divide-and-conquer time-dependent density-functional tight-binding, *J. Comput. Chem.*, **40**, 2778-2786 (2019). (DOI: 10.1002/jcc.26053)
- (9) T. M. Maier, Y. Icabata, H. Nakai, Efficient semi-numerical implementation of relativistic exact exchange within the infinite-order two-component method using a modified chain-of-spheres method, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 4745-4763 (2019). (DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00228)
- (10) H. Nakai, J. Seino, K. Nakamura, Bond energy density analysis combined with informatics technique, *J. Phys. Chem. A*, **123**, 7777-7784 (2019). (DOI: 10.1021/acs.jpca.9b04030)
- (11) J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Icabata, H. Nakai, Semi-local machine-learned kinetic energy density functional demonstrating smooth potential energy curves, *Chem. Phys. Lett.*, **734**, 136732-1-6 (2019). (DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136732)
- (12) T. M. Maier, Y. Icabata, H. Nakai, Restoring the iso-orbital limit of the kinetic energy density in relativistic

- density functional theory, *J. Chem. Phys.*, **151**, 174114-1-9 (2019). (DOI: 10.1063/1.5125634)
- (13) H. Uratani, C.-P. Chou, H. Nakai, Quantum mechanical molecular dynamics simulations of polaron formation in methylammonium lead iodine perovskite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 97-106 (2020). (DOI: 10.1039/C9CP04739E)
- (14) K. Murakami, S. Ogo, A. Ishikawa, Y. Takeno, T. Higo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, Heteroatom doping effects on interaction of H₂O and CeO₂ (111) surfaces studied using density functional theory: Key roles of ionic radius and dispersion, *J. Chem. Phys.*, **152**, 014707-1-7 (2020). (DOI: 10.1063/1.5138670)
- (15) T. Yoshikawa, J. Yoshihara, H. Nakai, Large-scale excited-state calculation using dynamical polarizability evaluated by divide-and-conquer based coupled cluster linear response method, *J. Chem. Phys.*, **152**, 024102-1-12 (2020). (DOI: 10.1063/1.5124909)
- (16) K. Otake, K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C.-P. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, H. Kitagawa, Confined water-mediated high proton conduction in hydrophobic channel of a synthetic nanotube, *Nat. Commun.*, **11**, 843-1-7 (2020). (DOI: 10.1038/s41467-020-14627-z)
- (17) N. Komoto, T. Yoshikawa, Y. Nishimura, H. Nakai, Large-scale molecular dynamics simulation for ground and excited states based on divide-and-conquer long-range corrected density-functional tight-binding method, *J. Chem. Theory Comput.*, in press (2020). (DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01268)
- (18) R. Sakai, K. Murakami, Y. Mizutani, Y. Tanaka, S. Hayashi, A. Ishikawa, T. Higo, S. Ogo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, Agglomeration suppression of Fe-supported catalyst and its utilization for low-temperature ammonia synthesis in an electric field”, *ACS Omega*, in press.
- (19) A. W. Sakti, C.-P. Chou, H. Nakai, Density-Functional Tight-Binding Study of Carbonaceous Species Diffusion on (100)- γ -Al₂O₃ Surface, *ACS Omega*, in press.
- (20) M. Fujinami, J. Seino, H. Nakai, Quantum Chemical Reaction Prediction Method Based on Machine Learning, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- (21) M. Inamori, T. Yoshikawa, Y. Ikabata, Y. Nishimura, H. Nakai, Spin-flip approach within time-dependent density functional tight-binding method: Theory and applications, *J. Comput. Chem.*, in press.
- (22) M. Inamori, Y. Ikabata, T. Yoshikawa, H. Nakai, Unveiling controlling factors of the S₀/S₁ minimum energy conical intersection: Application to penalty function method, *J. Chem. Phys.*, in press.
- (23) M. Fujinami, R. Kageyama, J. Seino, Y. Ikabata, H. Nakai, Orbital-free density functional theory calculation applying semi-local machine-learned kinetic energy density functional and kinetic potential, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- (24) J. Ono, H. Nakai, Weighted histogram analysis method for multiple short-time metadynamics simulations, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

4.2 総説・著書

- (1) A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, Recent advances in quantum-mechanical molecular dynamics simulations of proton transfer mechanism in various water-based environments, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **10**, e1419-1-20 (2020). (DOI: 10.1002/wcms.1419)
- (2) 中井浩巳, 西村好史, A. W. Sakti, T. Mudchimo, 周建斌, 分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法による表面反応シミュレーション: Pt(111)表面上のプロトン拡散, *表面と真空*, **62**, 486-491 (2019). (DOI: 10.1380/vss.62.486)

- (3) 大越昌樹, 周建斌, 中井浩巳, 大規模量子分子動力学法による Na イオン二次電池用超濃厚電解液の溶液構造とキャリアイオンダイナミクスの理論的解析, *電気化学*, **87**, 233-238 (2019). (DOI: 10.5796/denkikagaku.19-FE0024)
- (4) 五十幡康弘, 吉川武司, 中井浩巳, 相対論的量子化学計算プログラム RAQET の公開, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, A6-A11 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0022)
- (5) 高島千波, 五十幡康弘, 栗田久樹, 高野秀明, 柴田高範, 中井浩巳, カチオン性イリジウム触媒を用いた均一系触媒反応における相対論効果, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, 136-138 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0021)
- (6) 藤代天佑, 大越昌樹, 中井浩巳, 触媒担体の格子酸素が関わる NO-CO 反応の理論的解析, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, 139-141 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0027)
- (7) 浦谷浩輝, 周建斌, 中井浩巳, ペロブスカイト太陽電池材料におけるポーラロン形成の量子力学的分子動力学シミュレーション, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, 142-144 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0025)
- (8) 中村海里, 清野淳司, 中井浩巳, インフォマティクス手法を活用した結合エネルギー密度解析の開発, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, 152-155 (2019). (DOI: 10.2477/jccj.2019-0026)
- (9) 藤波美起登, 清野淳司, 中井浩巳, 量子化学的記述子を用いた反応予測手法の開発と予測に寄与する記述子の解析, *化学工業*, **70**, 867-873 (2019).

4.3 招待講演

(国際会議)

- (1) “Theoretical analyses of condensed-phase chemical reactions based on divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics (DC-DFTB-MD) simulations”, 35th Symposium on Kinetics and Dynamics, Higashi-Hiroshima, Japan, June 2019.
- (2) “Relativistic density functional theory with picture-change corrected electron density”, 10th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-X), Tromsø, Norway, July 2019.
- (3) “How can artificial intelligence help quantum chemists?”, Ninth Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019), Sydney, Australia, October 2019.
- (4) “Semi-local machine-learned kinetic energy density functional with third-order gradients of electron density”, CECAM-Workshop ‘Thinking outside the box—beyond machine learning for quantum chemistry’, Bremen, Germany, October 2019.

(国内学会)

- (1) “分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学(DC-DFTB-MD)法～ユビキタス(遍在的)なプロトンを理解する～”, スパコンプロフェッショナル No. 28, 東北大学金属材料研究所(宮城), 2020年2月.
- (2) “機械学習と理論化学の融合”, 日本化学会第100春季年会(2020), 東京理科大学野田キャンパス(千葉), 2020年3月.
- (3) “理論化学から見たレチナール蛋白質の魅力”, 日本化学会第100春季年会(2020), 東京理科大学野田キャンパス(千葉), 2020年3月.

4.4 受賞・表彰

- (1) 日本コンピュータ化学会 2019 春季年会 日本コンピュータ化学会(SCCJ)奨学賞, 浦谷浩輝(D2), ペロブスカイト太陽電池材料におけるポーラロン形成の量子的分子動力学シミュレーション.
- (2) ISTCP-X Poster Award, Horiki Uratani (D2), Divide-and-conquer DFTB-MD simulations of polaron formation process in a lead halide perovskite material.
- (3) APATCC 2019 Poster Award, Nana Komoto (M2), Practical excited-state simulation of thousands of atoms.

4.5 学会および社会的活動

(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(S), 「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, 平成 30-令和 4 年度) .
- (2) 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, 平成 29-令和元年度) .
- (3) 日本学術振興会(JSPS) 科学研究費補助金 特別推進研究, 「新材料・新界面統合設計戦略に基づく革新的エネルギー貯蔵システムの構築」(研究分担, 令和元年度) .
- (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, 令和元年度) .
- (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, 令和元年度) .

(学会)

- (1) Board Member, International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP), 2013-Present.
- (2) Board Member, World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), 2014-Present.
- (3) Fellow, Royal Society of Chemistry (RSC), 2014-Present.
- (4) Chair, China-Japan-Korea Tripartite Workshop of Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC) 2018-Present.
- (5) Board Member, Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists (APATCC), 2018-Present
- (6) 会長, 理論化学会, 2019 年-現在.

5. 研究活動の課題と展望

我々の研究室で開発したシーズの社会への一層の定着を推進するため, プログラムの機能強化と更新を継続的に実施する. 特に, DCDFBMD プログラムでは, すでに理論構築済みの励起状態計算手法を公開版へと統合することで, 応用対象の拡がりにつなげる. 実験研究者・企業研究者との共同研究・技術指導体制を維持し, 最先端の応用事例の提示に努める. 国内のユーザーに対する利便性向上に向けて, 各地の計算科学研究センターへのプログラムのライブラリ登録や講習会の開催を検討する. 同時に, 英語版チュートリアル作成など国際展開の活発化にも資する.