

# 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、2017年度まで行われた同研究課題名の戦略的創造研究推進事業(CREST)において開発してきた相対論的量子化学理論を軸として、生体分子系やpブロック元素化学など多方面に展開し、化学現象・物質機能の根源的な解明を遂行することを目的とする。

周期表の様々な元素は、生体系・機能性材料など化学の至る所に存在する。この元素を同等の精度で理論的に評価するためには、相対論的効果の考慮が不可欠である。本プロジェクト研究の2期までに、量子化学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。3期目では、タンパク質全系を量子的に取り扱うことが可能な大規模量子分子動力学(QMD)理論と融合させることで、あらゆる生命現象の微視的機構を理論的に解明する。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を理解することは重要である。これを実現するために、実験-理論-インフォマティクスを相補的に連携させる。本プロジェクト研究では特にpブロック元素に焦点を当て、最先端の相対論的量子化学を用いて機能創出のための合理的設計の学理を確立するための手法を完成させる。

## 2. 主な研究成果

本プロジェクト研究の2期目までに、重元素を含む系を扱う実用的な高精度2成分相対論法の確立を目指し、無限次2成分(IOTC)法に基づく相対論的量子化学計算を高速に行うための理論、計算手法を開発してきた。2019年度は、前年度までに取り組んできた相対論的な密度汎関数理論(DFT)の開発をさらに進めた。また、相対論的量子化学を用いた物質機能に関する研究として、含ホウ素化合物であるジアザジボレチジン誘導体の光物性に関する理論的研究を行った。

### 2.1 相対論的密度汎関数理論における運動エネルギー密度に対する補正法の開発

DFTにおける交換相関汎関数の一種であるメタ一般化勾配近似(meta-GGA)汎関数や局所混成汎関数には、von Weizsäcker運動エネルギー汎関数によるエネルギー密度とKohn-Sham運動エネルギー密度の比 $t$ が含まれている。非相対論的量子化学では、 $t$ は分子軌道が1つの系では常に1となる。この性質は、運動エネルギー密度が満たすべき拘束条件と言える。1s軌道が支配的な原子核近傍および原子核から遠く離れたRydberg領域は単一軌道に近い。ゆえに、 $t$ を用いると自己相互作用が顕著となる1s軌道の領域やRydberg領域を、価電子などの領域と区別して記述できる。一方、相対論的量子化学計算では、相対論効果が大きい1s軌道の領域で $t$ が1とならないことが問題となる。

本研究では、相対論的な運動エネルギー密度をCauchy-Schwarz不等式に基づいて拘束条件を満たすよう補正することで、この問題を解決した[学術論文(12)]。補正する運動エネルギー密度は、前年度までに開発したIOTC法に基づきpicture-change補正を行った運動エネルギー密度で

ある。この運動エネルギー密度と補正法を、本プロジェクト研究で開発してきた相対論的量子化学計算プログラム RAQET に実装した。

図 1 は Rn 原子における  $t$  の値を、原子核からの距離の関数として示したものである。黒線は非相対論的 DFT の場合であり、 $10^{-2}$  bohr 以内の領域では  $1s$  軌道が支配的となり、 $t$  は 1 に近い。相対論計算で補正を行わない場合 ( $\tau_c=0$ , 赤線と黄緑色の線が対応), 1 から大きく外れた挙動を示す。相対論的な運動エネルギー密度  $\tau_{rel}$  に補正  $\tau_c$  を加えることで、非相対論とほぼ同じ結果まで改善した。

我々は運動エネルギーに対する補正の有用性を示すのみならず、補正項の物理的な意味も明らかにした。本研究で提案された補正法は、非相対論的な枠組みで開発された交換相関汎関数を相対論的 DFT 計算で使用するときのみならず、相対論的な汎関数を開発する際にも役立つと期待される。

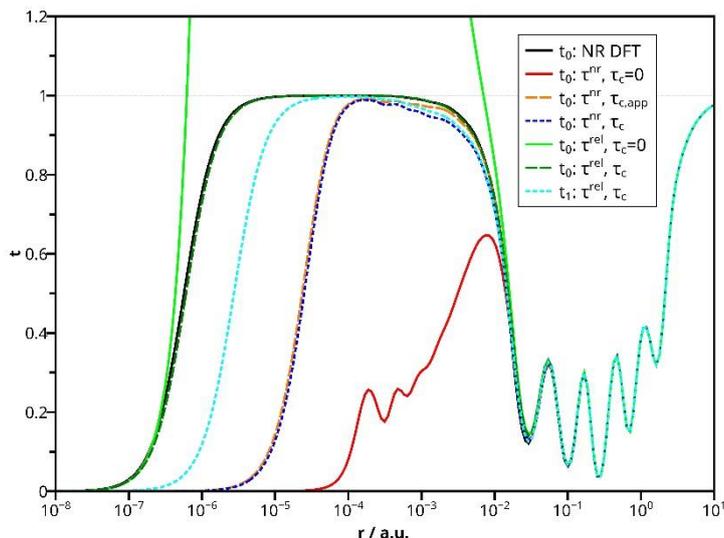


図 1. Rn 原子における von Weizsäcker 運動エネルギー密度と Kohn–Sham 運動エネルギー密度の比  $t$ . 横軸は原子核からの距離を対数スケールで示している。 $\tau^{nr}$ ,  $\tau^{rel}$ ,  $\tau_c$  は、それぞれ非相対論的運動エネルギー密度、相対論的運動エネルギー密度、運動エネルギー密度に対する補正を意味する。

## 2.2 ジアザジボレチジン誘導体の光物性に関する理論的研究

ジアザジボレチジンは、シクロブタジエンの炭素をホウ素と窒素に置換した類縁体である。四員環の（反）芳香族性や励起状態特性について、これまでに理論的研究が行われてきた。実験的には四員環を嵩高い置換基で保護することによって速度論的に安定化した誘導体が合成されている。本研究では、ジアザジボレチジンのテトラメシチル誘導体の励起状態特性を、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) に基づく励起状態計算で解析した。また、スピン状態間の遷移について知見を得るために、スピン依存の相対論効果に起因する物理量であるスピン–軌道カップリングを計算した。

M06-2X/6-31G(d,p)の計算により、 $S_0$  状態の平衡構造における  $S_0$ - $S_1$  励起エネルギー（光吸収エネルギー）は 4.091 eV、 $S_1$  状態の平衡構造における  $S_0$ - $S_1$  励起エネルギー（蛍光エネルギー）は 3.356 eV となった。大きな Stokes シフトは、四員環の幾何構造が  $S_0$  状態では菱形であるのに対し、 $S_1$  状態では正方形に近いことから理解される。 $S_1$  および  $T_1$  状態の主配置は、図 2 に示す HOMO から LUMO に 1 電子遷移した電子配置である。HOMO–LUMO 間の交換積分が小さく、 $S_1$  と  $T_1$  の準位が近接している。一重項から三重項への遷移に関して議論するために  $S_1$  状態の平衡構造にてスピン–軌道カップリングを計算したところ、 $S_1$ - $T_1$  間は  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 、 $S_1$ - $T_2$  間は  $3.29 \text{ cm}^{-1}$  となった。後者の値は、 $T_2$  状態が HOMO–1 から LUMO への励起配置を含むためであり、四員環の  $\sigma$  結合が三重項への遷移に寄与する可能性が示された。

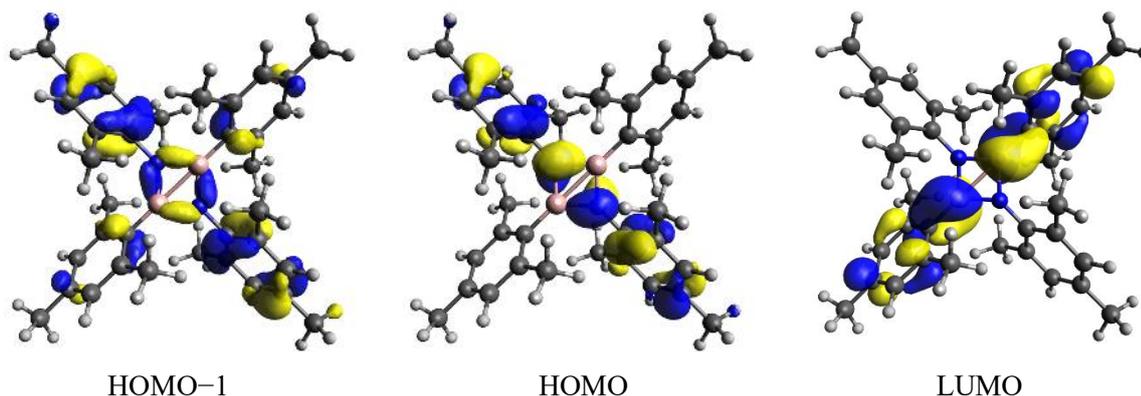


図2. ジアザジボレチジンテトラメシチル誘導体の  $S_0$  平衡構造におけるフロンティア軌道. ホウ素原子はピンク色, 窒素原子は青色の球体で示されている.

### 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. Iwabata, 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. Iwabata, 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. Iwabata, 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 H<sub>2</sub>O and CeO<sub>2</sub> (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)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Iwabata, 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. Iwabata, T. Yoshikawa, H. Nakai, Unveiling controlling factors of the S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub> minimum energy conical intersection: Application to penalty function method, *J. Chem. Phys.*, in press.
- (23) M. Fujinami, R. Kageyama, J. Seino, Y. Iwabata, 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

(海外学会)

- (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

運動エネルギー密度の問題が解決されたことで, 局所混成汎関数を用いた相対論的 DFT 計算のための準備が整った. 運動エネルギーに対する補正を含めた自己無撞着計算を実装してこれを可能とする. これまでに開発した picture change 補正や運動エネルギー密度の補正は, 1s 軌道の軌道エネルギーへの影響が大きい. また, 相対論的 DFT では相対論的な枠組みで導出された汎関数を使用するのが望ましい. この影響は交換汎関数で大きいため, 相対論的な局所密度近似交換汎関数, 一般化勾配近似交換汎関数を厳密交換エネルギー密度と組み合わせた局所混成汎関数で 1s 軌道の軌道エネルギーを計算する.

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.