

# 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

### 2.1 Picture change 補正密度汎関数理論の GAMESS への実装

2成分法に基づく相対論的量子化学計算では、演算子の4成分から2成分への変換に伴う描像変化(picture change)を考慮する必要がある。本プロジェクト研究では、高精度な2成分法の1つである無限次2成分(IOTC)変換と、高速化手法である局所ユニタリー変換(LUT)法を組み合わせたLUT-IOTC法に基づいて理論やプログラム開発が行われてきた。無料の量子化学計算プログラムとして代表的な存在であるGAMESSプログラムについては、1電子演算子に対するLUT-IOTC法が実装され、公開版を通して誰でも利用可能な状況にある。しかし、電子状態理論として密度汎関数理論(DFT)を用いた計算では、1電子演算子に加えて2電子演算子および密度演算子のpicture change補正も原理的に必要となる。

本年度はこれまでに開発された2電子演算子および密度演算子に対するLUT-IOTC法を、汎用量子化学計算プログラムGAMESSへ実装した[学術論文(16)]。図1に貨幣金属を含む2原子分子の全エネルギーについて、4成分法による値からの差を示す。1電子演算子のみでLUT-IOTC法を適用した場合(LUT-IOTC/C)、1電子・2電子演算子に適用した場合(LUT-IOTC/IOTC)では大きな誤差が生じる。一方、3種類の演算子すべてをLUT-IOTC法で扱う(LUT-IOTC/IOTC w/ $\delta^{\text{LUT-IOTC}}$ )と、重元素を含む系に対しても精度よく4成分法を再現した。また図2に示す通り、計算に必要なCPU時間は4成分法と比較して大幅に削減された。この結果は、高精度かつ高効率な相対論的DFT計算がGAMESSにて実行可能となったことを意味する。

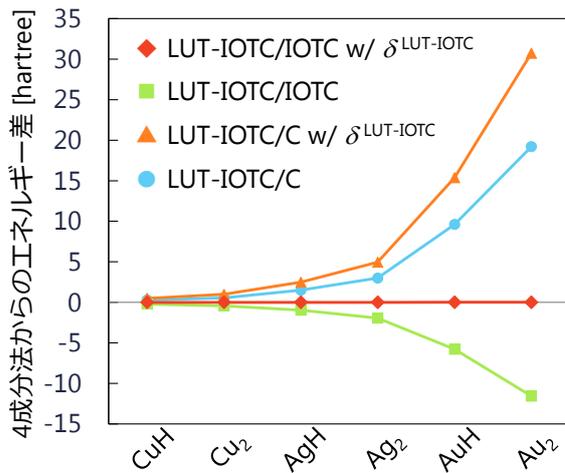


図 1. 貨幣金属 2 量体の 4 成分法からのエネルギー差.

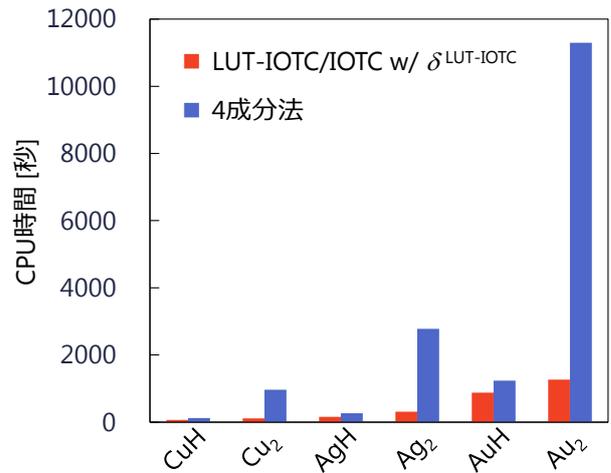


図 2. 貨幣金属 2 量体のエネルギー計算に必要な CPU 時間.

## 2.2 相対論的局所混成汎関数の開発と軌道エネルギーの数値検証

相対論的 DFT 計算では、演算子の **picture change** 変換に加えて相対論的な枠組みで導出された交換汎関数の使用が望まれる。しかし、これまでに開発された相対論的交換汎関数の数はわずかである。局所混成汎関数は、厳密交換の混成比率を空間座標に依存した表式を有し、内殻軌道からのイオン化や電子励起の記述に適すると期待される。内殻軌道は相対論効果が顕著であり、局所混成汎関数を高周期元素に適用するには相対論的な枠組みに基づく表式への拡張が必要である。

本研究では、プロジェクト研究で開発してきた **picture change** 補正 DFT に基づき相対論的局所混成汎関数を開発した[学術論文(4)]。非相対論における表式から非相対論的運動エネルギー密度  $\tau_{nr}$  を相対論的運動エネルギー密度  $\tau_{rel}$  に置換し、運動エネルギー密度に対して単一軌道条件を満たすように補正項  $\tau_c$  を加え、B88 交換汎関数を相対論に基づく表式に置換し、校正関数 (CF) を相対論的な表式に置換することで相対論的局所混成汎関数が導出される。

それぞれの項が原子の 1s 軌道エネルギーにどのように影響するかを図 3 に示す。非相対論的汎関数と相対論的汎関数を比較すると最大で 15 eV 以上の差が生じている。運動エネルギー密度の取り扱いは 1s 軌道エネルギーへの影響が比較的大きく、校正関数の影響は小さい。本研究で得られた軌道エネルギーに関する計算結果は、内殻励起エネルギーを高精度に計算可能な汎関数を開発するための知見として重要である。

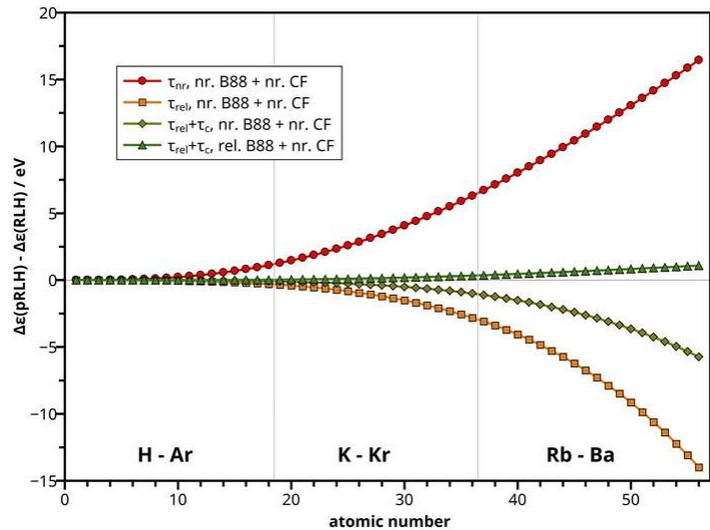


図 3. 1s 軌道エネルギーの相対論的局所混成汎関数 (RLH) を用いた計算からの差.

### 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・招聘研究員)  
吉川 武司 (理工学術院・理工学術院総合研究所・招聘研究員)  
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)

### 4. 研究業績

#### 4.1 学術論文

- (1) “Solvent selection scheme using machine learning based on physi-cochemical description of solvent molecules: Application to cyclic organometallic reaction”, M. Fujinami, H. Maekawara, R. Isshiki, J. Seino, J. Yamaguchi, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93** (7), 841-845 (2020). (DOI: 10.1246/bcsj.20200045)
- (2) “Hierarchical parallelization of divide-and-conquer density functional tight-binding molecular dynamics and metadynamics simulations”, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **41** (19), 1759-1772 (2020). (DOI: 10.1002/jcc.26217) (**Journal Cover**)
- (3) “Catalytic dehydrogenation of ethane over doped perovskite via the Mars – van Krevelen mechanism”, K. Toko, H. Saito, Y. Hosono, K. Murakami, S. Misaki, T. Higo, S. Ogo, H. Tsuneki, S. Maeda, K. Hashimoto, H. Nakai, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, **124** (19), 10462-10469 (2020). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00138)
- (4) “Relativistic local hybrid functionals and their impact on 1s core orbital energies”, T. Maier, Y. Iwabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **152** (21), 214103-1-13 (2020). (DOI: 10.1063/5.0010400)
- (5) “Simulating the coupled structural–electronic dynamics of photo-excited lead iodide perovskites”, H. Uratani, H. Nakai, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (11), 4448-4455 (2020). (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01028)
- (6) “Non-adiabatic molecular dynamics with divide-and-conquer type large-scale excited state calculations”, H. Uratani, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **152** (22), 224109-1-14 (2020). (**Special Topic on 65 Years of Electron Transfer**) (DOI: 10.1063/5.0006831)
- (7) “Finite-temperature-based time-dependent density functional theory method for static electron correlation systems”, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **152** (24), 244111-1-13 (2020). (DOI: 10.1063/1.5144527)
- (8) “Hydroxide ion carrier of proton pumps in bacteriorhodopsin: Primary proton transfer”, J. Ono, M. Imai, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **124** (39), 8524-8539 (2020). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05507)
- (9) “Machine-learned electron correlation model based on frozen core approximation”, Y. Iwabata, R. Fujisawa, J. Seino, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **153** (18), 184108-1-13 (2020). (**Special Topic on Machine Learning Meets Chemical Physics**) (DOI: 10.1063/5.0021281)
- (10) “Robust design of D- $\pi$ -A model compounds using digital structures for organic DSSC applications”, F. Wang, S. Langford, H. Nakai, *J. Mol. Graph. Model.*, **102**, 107798-1-9 (2021). (DOI: 10.1016/j.jmgm.2020.107798)
- (11) “Fast nonadiabatic molecular dynamics via spin-flip time-dependent density-functional tight-binding approach: Application to nonradiative relaxation of tetraphenylethylene with locked rings”, H. Uratani, T. Morioka, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **16** (12), 7299-7313 (2020). (DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00936) (**Journal Cover**)
- (12) “Is oxygen diffusion faster in bulk CeO<sub>2</sub> or on (111)-CeO<sub>2</sub> surface? A theoretical study”, A. W. Sakti, C.-P.

Chou, Y. Nishimura, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **50** (4), 568-571 (2021). (DOI: 10.1246/cl.200895)

- (13) “Theoretical prediction by DFT and experimental observation of heterocation-doping effects on hydrogen adsorption and migration over CeO<sub>2</sub>(111) surface”, K. Murakami, Y. Mizutani, H. Sampei, A. Ishikawa, Y. Tanaka, S. Hayashi, S. Doi, T. Higo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (8), 4509-4516 (2021). (DOI: 10.1039/D0CP05752E) (**Journal Cover**)
- (14) “Trajectory surface hopping approach to condensed-phase nonradiative relaxation dynamics using divide-and-conquer type spin-flip time-dependent density-functional tight-binding”, H. Uratani, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **17** (3), 1290-1300 (2021). (DOI: 10.1021/acs.jctc.0c01155)
- (15) “Effects of A-site composition of perovskite (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>) oxides on H atoms adsorption, migration and reaction”, Y. Tanaka, K. Murakami, S. Doi, K. Ito, K. Saegusa, Y. Mizutani, S. Hayashi, T. Higo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **11** (13), 7621-7626 (2021). (DOI: 10.1039/d1ra00180a)
- (16) “Implementation of picture change corrected density functional theory based on infinite-order two-component method to GAMESS program”, C. Takashima, J. Seino, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **19** (4), 128-130 (2020). (DOI: 10.2477/jccj.2021-0002)

#### 4.2 総説・著書

- (1) “機械学習を用いた実験条件最適化と離散量を含む多次元条件最適化への応用”, 藤波 美起登, 中井 浩巳, *CICSJ Bull.*, **38** (1), 40-43 (2020).
- (2) “機械学習を用いた運動エネルギー汎関数と電子相関モデルの構築”, 五十幡 康弘, *フロンティア*, **2** (2), 72-80 (2020).
- (3) “第 5 章 人工知能、機械学習を活用した新規化合物推定、合成プロセス設計；第 3 節機械学習と物理化学量を用いた化学反応予測、反応条件最適化、溶媒選択”, 藤波 美起登, 清野 淳司, 中井 浩巳, 書籍 2082 「フロー合成、連続生産の装置、プロセス設計と応用事例」, PP.215-223 (技術情報協会, 2020).
- (4) “17.1.1 量子化学計算”, 中井浩巳, *化学便覧 基礎編 第 6 版*, 日本化学会編, PP. 1261-1262 (丸善, 2021).
- (5) “第 3 章 化学結合”, 中井浩巳, *理工系のための一般化学*, 柴田高範編, PP. 24-35 (東京化学同人, 2021).

#### 4.3 招待講演

(海外学会)

- (1) “DCDFTBMD: Divide-and-conquer density functional tight-binding program for huge-system quantum mechanical molecular dynamics simulations”, *New Horizons in Scientific Software -From Legacy Codes to Modular Environments (NHSS 2020)*, online, November 2020.

#### 4.4 受賞・表彰

- (1) 分子科学会オンライン討論会, 学生優秀講演賞, 浦谷 浩輝, 「分割統治型励起状態計算に基づく大規模非断熱分子動力学手法の開発」(令和 2 年 11 月 1 日).

#### 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 基盤研究(S), 「孤立分子・孤立軌道の特異性に基づく蓄電材料機能の革新」(研究代表: 山田淳夫, 令和 2-5 年度) .
- (3) 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 2 年度) .
- (4) 科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業(さきがけ)『理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築』“量子化学と情報学との融合による次世代密度汎関数理論と均一系触媒における反応予測システムの開発”(研究代表: 清野淳司, 平成 29-令和 2 年度) .
- (5) JSPS 科学研究費補助金 若手研究, 「インフォマティクスを用いたユニバーサル交換相関汎関数の構築」(研究代表: 五十幡康弘, 平成 30-令和 2 年度) .
- (6) JSPS 科学研究費補助金新学術領域研究『高速分子動画法によるタンパク質非平衡状態構造解析と分子制御への応用』研究領域, 「分子動画上に基づく大規模量子分子動力学法による生体内プロトン輸送機構の解明」(研究代表者: 小野 純一, 令和 2-3 年度).
- (7) JSPS 科学研究費補助金 研究活動スタート支援, 「機械学習を用いた分子構造探索手法と自動的なパラメータ構築手法の開発」(研究代表者: 藤波美起登, 令和 2-3 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

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. また, 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してきた. 今後も実験-理論-インフォマティクスの連携により, 優れた物質機能の獲得と解明を行う.