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解説記事の発表

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．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．この点は，世界中の理論化学の研究者があまり意識されていなかった．実際，研究代表者が 2019 年に行われた国際会議 ISTCP-X で招待講演を行ったときには，多くの聴衆は新鮮な驚きとともに，picture change 補正の重要性を理解したようであった．そこで，学術誌 *Phys. Chem. Chem. Phys.*に Perspective を執筆する機会を得たので，「Picture-change correction in relativistic density functional theory（相対論的密度汎関数理論における picture change 補正）」というタイトルの記事を執筆し発表した[学術論文(12)].

2.2 Picture change 補正密度汎関数理論の公開版 GAMESS への実装

研究代表者のグループではこれまで量子化学計算プログラムとして代表的な存在である GAMESS プログラムに数多くの理論手法を実装してきた．本プロジェクト研究では，1 電子演算子に対する LUT-IOTC 法を実装し，公開版を通して誰でも利用可能な状況にした．昨年度はこれまで

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，開発版 GAMESS に実装した．2021 年度は公開版に実装するために，責任者である Iowa 州立大学の M. Gordon 教授に連絡を取り，その許可のもと作業を開始した．30 年以上にわたってプログラムを管理された方が退職したため，新たな管理者のもとでの作業となった．特に，GAMESS の開発環境が GitHub で管理されるという大きな変更があったが，作業自体は順調に進められた．公開版に実装するにあたって，新たにコーディングする必要がある箇所も見つかり，その対応も行った．本プロジェクツ研究で開発したすべての理論を公開版 GAMESS に実装できたことは，最終年度に相応しい成果と言える．

2.3 実用的な相対論的量子化学計算プログラム RAQET の管理

JST-CREST 研究で基本的な部分を完成させた実用的な相対論的量子化学計算プログラム RAQET は，本プロジェクトで継続して開発を行うとともに，2019 年 5 月にはアカデミックに公開することを開始した．2021 年度もユーザー登録者への対応やプログラムの改良を行った．

2.4 実用的な相対論的量子化学に関する解説記事の発表

研究代表者は，本プロジェクトに関連した成果で 2016 年に日本化学会第 33 回学術賞を受賞した．受賞者はその成果を日本化学会誌 BCSJ に解説記事として発表することが認められている．研究代表者は，学術賞受賞後も本プロジェクトによる成果も加えた計 18 頁，引用文献 235 報に及ぶ記事を執筆し，発表した[学術論文(1)]．本プロジェクツ研究で開発したすべての理論を解説する記事を発表できたことは，最終年度に相応しい成果と言える．

図 1. BCSJ の Inside Cover

３． 共同研究者

西村　好史（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）
小野　純一（理工学術院・理工学術院総合研究所・招聘研究員）
藤波　美起登（先進理工学部・化学・生命化学科・助教）
浦谷　浩輝（先進理工学部・化学・生命化学科・助教）
河東田　道夫（理工学術院・理工学術院総合研究所・客員主任研究員）

４． 研究業績

4.1 学術論文

(1) “Database-assisted local unitary transformation method for two-electron integrals in two-component relativistic calculations”, C. Takashima, J. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.,* **777**, 138691-1-8 (2021). (DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138691) **(Editor’s Choice)**

(2) “Assessing locally range-separated hybrid functionals from a gradient expansion of the exchange energy density”, T. Maier, Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **154** (21), 214101-1-16 (2021). (DOI: 10.1063/5.0047628)

(3) “Quantum chemical calculations for up to one hundred million atoms using DCDFTBMD code on supercomputer Fugaku”, Y. Nishimura, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **50** (8), 1546-1550 (2021). (DOI: 10.1246/cl.210263)

(4) “An element-substituted cyclobutadiene exhibiting high-energy blue phosphorescence”, Y. Shoji, Y. Ikabata, I. Rhyzhii, R. Ayub, O. El Bakouri, T. Sato, Q. Wang, T. Miura, B. S. B. Karunathilaka, Y. Tsuchiya, C. Adachi, H. Ottosson, H. Nakai, T. Ikoma, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **60** (40), 21817-21823 (2021). (DOI: 10.1002/anie.202106490) **(Very Important Paper, Journal Cover)**

(5) “An air- and water-stable B_4N_4-heteropentalene serving as a host material for a phosphorescent OLED”, J. Kashida, Y. Shoji, Y. Ikabata, H. Taka, H. Sakai, T. Hasobe, H. Nakai; T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (44), 23812-23818 (2021). (DOI: 10.1002/anie.202110050)

(6) “Quantum-mechanical molecular dynamics simulations on secondary proton transfer in bacteriorhodopsin using realistic models”, H. Nakai, T. Takemura, J. Ono, Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B*, **125** (39), 10947-10963 (2021). (DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c06231) **(Supplementary Journal Cover)**

(7) “Tetraaryldiborane(4) can emit dual fluorescence responding to the structural change around the B–B bond”, Y. Shoji, N. Tanaka, Y. Ikabata, H. Sakai, T. Hasobe, N. Koch, H. Nakai, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (1), e202113549-1-5 (2022). (DOI: 10.1002/anie.202113549) **(Very Important Paper, Journal Cover)**

(8) “Direct near infrared-light-activatable phthalocyanine catalysts”, Y. Katsurayama, Y. Ikabata, H. Maeda, M. Segi, H. Nakai, T. Furuyama, *Euro. Chem. J*, **28** (2), e202103223-1-8 (2022). (DOI: 10.1002/chem.202103223) **(Hot Paper, Journal Cover)**

(9) “Scalable Ehrenfest molecular dynamics exploiting the locality of density-functional tight-binding Hamiltonian”, H. Uratani, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.,* **17** (12), 7384-7396 (2021). (DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00950)

(10) “Multiple protonation states in ligand-free SARS-CoV-2 main protease revealed by large-scale quantum molecular dynamics simulations”, J. Ono, U. Koshimizu, Y. Fukunishi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.,* **794**, 139489-1-8 (2022). (DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139489) **(Journal Cover)**

(11) “Multiscale simulation of irregular shape evolution during the initial stage of Zn electrodeposition on a negative electrode surface”, Y. Onabuta, M. Kunimoto, S. Wang, Y. Fukunaka, H. Nakai, T. Homma, *J. Phys. Chem. C,* **126** (11), 5224-5232 (2021). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c09569)

(12) “Picture-change correction in relativistic density functional theory”, Y. Ikabata H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (29), 15458-15474 (2021). (DOI: 10.1039/D1CP01773J) **(Perspective)**

4.2 総説・著書

（著書）

(1) “第９章 合成経路，反応条件，プロセス設計への応用事例；第４節 機械学習と電子状態情報を用いた反応予測”, 藤波 美起登, 中井 浩巳, 書籍 2117「*マテリアルズ・インフォマティクスのためのデータ作成とその解析、応用事例*」, PP. 446-451 (技術情報協会, 2021).

（総説）

(1) “Development of linear-scaling relativistic quantum chemistry covering the periodic table”, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **94** (6), 1664-1681 (2021). (DOI: 10.1246/bcsj.20210091) **(Award Account, Inside Cover)**

(2) “日本コンピュータ化学会 20 周年に寄せて” (Commentary towards the 20th Anniversary of the Society of Computer Chemistry, Japan), 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **20** (2), A26-A40 (2021). (DOI: 10.2477/jccj.2021-0020) **(日本コンピュータ化学会 20 周年記念特集号)**

(3) “バクテリオロドプシンの分子動画に基づく大規模量子分子動力学法によるプロトン移動反応の解析”, 小野 純一, 今井 みの莉, 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”*, **23** (3), 171-175 (2021). **(特集「生体分子シミュレーション」)**

（抄録）

(1) “動的分極率による励起状態計算へ向けた量子アルゴリズム qUCC-LR 開発” (Development of quantum algorithm qUCC-LR for excited-state calculation using dynamic polarizability), 高梨 倫哉, 吉川 武司, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **20** (4), 140-145 (2021). (DOI: 10.2477/jccj.2022-0007) **(日本コンピュータ化学会 2021 秋季年会精選論文特集号)**

4.3 招待講演

（国際会議）

(1) “Grid-to-grid type machine-learned quantum chemistry”, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)*, *‘Innovative Computational Chemistry Powered by Big Data and Machine Learning (#49)’*, Online, December 16-21, 2021.

(2) “Recent developments in DCDFTBMD program”, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)*, *‘Theory and Computation for Complex Molecular Systems: (In Memory of late Prof. Keiji Morokuma) (#204)’*, Online, December 16-21, 2021.

(3) “Recent developments in divide-and-conquer density functional tight-binding method”, Y. Nishimura, T. Yoshikawa, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)*, *‘Fusion of Classical- and Quantum-Mechanical Molecular Simulations (#206)’*, Online, December 16-21, 2021.

（国内学会）

(1) “DX 時代の理論化学” (基調講演), 中井 浩巳, *理論化学会第 1 回産学連携シンポジウム「研究開発の DX において理論化学・計算化学の果たすべき役割」*, オンライン, 2021 年 8 月 31 日.

(2) “研究開発の DX において理論化学・計算化学の果たすべき役割” (基調講演), 中井 浩巳, *さきがけ『電子やイオン等の能動的積魚と反応』領域オンライン公開シンポジウム「反応制御でエネルギーと環境の未来を拓く～さきがけ若手研究者たちの挑戦～」*, オンライン, 2022 年 1 月 8 日.

4.4 受賞・表彰

(1) 早稲田大学稲化会 2021 年度関根吉郎賞，高梨倫哉(M2)，“分割統治法に基づく基底・励起状態計算の量子アルゴリズム開発”.

(2) 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 2021 年度卒業研究発表賞，小清水初花(B4)，“SARS-CoV-2 メインプロテアーゼの共有結合阻害に向けたハイブリッド型 in-silico 創薬”.

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」（研究分担, 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 3 年度）.

（学会）

(1) Internal Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP) Board Member

(2) World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) Board Member

(3) Royal Society of Chemistry (RSC) Fellow of Royal Society of Chemistry (FRSC)

(4) China-Japan-Korea Tripartite Workshop of Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC) Chair

(5) Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists (APATCC) Board Member

(6) 理論化学会会長（2021 年 9 月まで）

(7) 日本化学会理事

(8) The Journal of Physical Chemistry A (ACS Publications) Editorial Advisory Board

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，さらには実験－理論－インフォマティクスの相補的な連携による優れた物質機能の獲得とその支配因子の理解を目指してきた．触媒設計，生体系，機能性材料などへの応用展開は，プロジェクト研究「計算化学の社会実装」において引き続き実施する予定である．