

# 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  
(理工学研究所 教授)

## 1. 研究課題

本プロジェクト研究では、理論的手法を用いて元素の特性を理解し、革新的な機能を持つ物質・材料を設計することを目的とする。また、必要となる理論的基盤の構築も目指す。

元素の特性を理解するためには、ある元素が種々の環境下においてどのような電子状態を取ろうとするかを正確に決定する必要がある。本プロジェクト研究では、この特性理解のアプローチとして量子化学計算を活用する。元素戦略では希少元素の使用を極力控え、ユビキタス元素を活用することを目指している。元素戦略に沿った機能設計には、さまざまな組成・スピン状態・分子サイズに対する豊富な知見が必要となる。不安定物質や仮想的な材料に対して容易に構造予測・物性評価ができることが、量子化学計算を用いる最大の利点である。しかし希少元素や規制元素の多くは重元素であり、相対論的効果が無視できないため、元素戦略を理論的に推進するためには、相対論的な量子化学理論へのパラダイムシフトが不可欠である。

## 2. 主な研究成果

### 凍結内殻ポテンシャルを用いた相対論的量子化学計算法の開発

高周期元素を含む系を取り扱うためには、非相対論的な Schrödinger 方程式ではなく相対論的な Dirac 方程式を解く必要がある。Dirac 方程式を直接解く 4 成分法は、電子だけでなく陽電子も取り扱うため計算コストが高く、また負エネルギーも存在するため解の安定性が問題となる。電子のみを近似的に取り扱う 2 成分法も種々開発され、なかでも無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) は 4 成分法と同等の精度であることが確かめられてきた。昨年度までに、相対論効果の局所性に着目した局所ユニタリー変換(LUT)-IODK 法を開発し、大幅な高効率化に成功した。本年度は、より実用的な観点から必要となる、(1) 内殻電子の高効率な取り扱い、(2) 分子積分の高速化、(3) スピン依存項への拡張を行った。以下に(1)についての内容をより具体的に説明する。

相対論効果の考慮が不可欠となる重原子系では多数の内殻電子を含む。そこで内殻電子の効果をポテンシャルに置き換えることで露に取り扱う電子数を減らす擬ポテンシャル法やモデルポテンシャル (MP) 法が従来広く用いられてきた。本研究では、全電子計算 (AE) 法と MP 法を理論的にシームレスに連結可能であり、最新の相対論的手法に対応できる凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法を開発した。種々のハミルトニアンを用いた精度検証の結果、AE 法との誤差は全エネルギー、軌道エネルギーいずれにおいても数 kcal/mol 以内であることが確認された。FCP 法の適用により AE 法にてボトルネックとなる 2 電子積分 (TEI) の計算時間が大幅に削減された (表 1)。

Table 1. CPU times (in seconds) for four steps and total SCF in the AE and FCP calculations for M<sub>2</sub> (M = Cu, Ag, and Au) molecules at the LUT-IODKH/LUT-IODKH level: one-electron integral (OEI), two-electron integral (TEI), construction of Fock matrix (Const.), and diagonalization of Fock matrix (Diag.).

Molecule	Step	AE	FCP	Ratio
Cu <sub>2</sub>	OEI	0.33	0.33	1.00
	TEI	12.84	5.69	0.44
	Const.	0.34	0.32	0.95
	Diag.	0.04	0.02	0.50
	SCF Total	13.55	6.36	0.47
Ag <sub>2</sub>	OEI	1.05	1.04	0.99
	TEI	83.93	18.55	0.22
	Const.	0.99	0.51	0.52
	Diag.	0.12	0.04	0.33
	SCF Total	86.09	20.14	0.23
Au <sub>2</sub>	OEI	5.72	5.70	1.00
	TEI	1693.54	32.59	0.02
	Const.	4.43	0.60	0.14
	Diag.	0.11	0.04	0.36
	SCF Total	1703.80	38.93	0.02

### 3. 研究活動の課題と展望

本年度までに、本プロジェクトの理論基盤である2成分相対論に関して種々の手法を開発してきた。しかし、数値計算は既存の量子化学プログラム GAMESS や HONDO を修正して行ってきた。今後は、これらの手法を統一して、独自の2成分相対論プログラムの開発に繋げる必要がある。

### 4. 共同研究者

菊池 那明 (理工学術院・次席研究員)  
 清野 淳司 (日本学術振興会・特別研究員)  
 石川 敦之 (理工学術院・次席研究員)  
 王 祺 (理工学術院・次席研究員)  
 五十幡 康弘 (理工学術院・化学・生命化学科・助手)

### 5. 研究業績

#### 5-1 学術論文

- “Acceleration of self-consistent field convergence in ab initio molecular dynamics simulation with multi-configurational wave function”, M. Okoshi, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **35** (20), 1473–1480 (2014).
- “Extension of accompanying coordinate expansion and recurrence relations method for general-contraction basis sets”, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **35** (20), 1517–1527 (2014).
- “Theoretical study on excess-electron transfer in DNA based on the Marcus theory”, Y. Takada, M. Okoshi, M. Hoshino, A. Ishikawa, M. Ishikawa, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13** (4), 242–249 (2014).
- “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry: Proposal of a harmonic solvation model”, H. Nakai, A. Ishikawa, *J. Chem. Phys.*, **141** (17), 174106 (9 pages) (2014).
- “Linear-scaling self-consistent field calculations based on divide-and-conquer method using resolution-of-identity approximation on graphical processing units”, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **36** (3), 164–170 (2014).
- “Linearity condition for orbital energies in density functional theory (V): Extension to excited state

- calculations”, Y. Imamura, K. Suzuki, T. Iizuka, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **618**, 30–36 (2015).
7. “Local response dispersion method in periodic systems: Implementation and assessment”, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **36** (5), 303–311 (2015).
  8. “Effect of Hartree-Fock exact exchange on intramolecular magnetic coupling constants of organic diradicals”, D. Cho, K. C. Ko, Y. Ikabata, K. Wakayama, T. Yoshikawa, H. Nakai, J. Y. Lee, *J. Chem. Phys.*, **142** (2), 024318 (7 pages) (2015).
  9. “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (II): Applications to formation and combustion reactions of liquid organic molecules”, A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Letters*, **624**, 6–11 (2015).
  10. “Revisiting the extrapolation of correlation energies to complete basis set limit”, M. Okoshi, T. Atsumi, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **36** (14), 1075–1082 (2015).
  11. “A divide-and-conquer method with approximate Fermi levels for parallel computations”, T. Yoshikawa, H. Nakai, *Theor. Chem. Acc.*, **134** (5), 53 (11 pages) (2015).

## 5-2 著書（総説を含む）

1. “1-4 相対論的量子化学”，中井浩巳，錯体化学会選書 10 「金属錯体の量子・計算化学」，70–94（共立出版，2014）。
2. “Large-scale relativistic quantum-chemical theory: Combination of the infinite-order Douglas-Kroll-Hess method with the local unitary transformation scheme and the divide-and-conquer method”, J. Seino, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem. (Perspective)*, **115** (5), 253–257 (2015). (Special Issue of Theoretical Chemistry in Japan)
3. “Local response dispersion method: a density-dependent dispersion correction for density functional theory”, Y. Ikabata, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem. (Tutorial Review)*, **115** (5), 309–324 (2015). (Special Issue of Theoretical Chemistry in Japan)
4. “キャリアイオンの脱溶媒和過程の理論的解析”，大越昌樹，中井浩巳，*Electrochemistry*, **82** (12), 1098–1101 (2014). (特集: 実験と理論のインタープレイによる新規機能性電解液開発)
5. “Energy expression of the chemical bond between atoms in hydrides and oxides and its application to materials design”, M. Morinaga, H. Yukawa, H. Nakai, pp. 183–213 in ‘*The DV-X $\alpha$  Molecular-Orbital Calculation Method*’, T. Ishii, H. Wakita, K. Ogasawara, Y. Kim (Eds.) (Springer, 2015).

## 5-3 招待講演

1. “Development of efficient two-component relativistic method for large systems”, H. Nakai, *The 11th International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics (REHE-2014)*, (Smolenice Castle, Slovakia), September 20–24, 2014.
2. “Harmonic solvation model (HSM) for quantum chemical calculation of condensed-phase free energy”, H. Nakai, *The XIX Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XIX)*, (Tamsui, Taipei, Taiwan), November 11–17, 2014.
3. “Efficient two-component relativistic method for large systems”, H. Nakai, *11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2015)*, (Metropolitan Hotel, Athens, Greece), March 20–23, 2015.
4. “量子化学・統計力学・熱力学：新しい凝縮系の自由エネルギー計算”，中井浩巳，第8回シンポジウム「革新的量子化学の展開」，キャンパスプラザ京都(京都)，2014年5月3日。

5. “凝縮系の熱力学に対する量子化学計算：調和溶媒和モデル(HSM)の開発と応用”，中井浩巳，先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 次世代 CCWG 次世代計算化学技術セミナー，一碧荘(日本ゼオン)(伊東), 2014年8月21-22日.
6. “凝縮系の熱力学量の高精度量子化学計算”，中井浩巳，第37回情報化学討論会，豊橋商工会議所(豊橋), 2014年11月27-28日.
7. “量子化学における第2量子化の手法”，中井浩巳，第4回量子化学ウィンタースクール～大規模系を目指した基礎理論～，岡崎コンファレンスセンター(岡崎), 2014年12月15~16日.