

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、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、相対論的效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

高角運動量・高縮約の基底関数に対する2電子積分高速計算法の開発

本プロジェクトでは、高周期元素を含む系の取り扱う実用的な高精度2成分相対論法の開発を行ってきた。特に、4成分法と同等の精度である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) に対して、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。

さらに、内殻電子の高効率な取り扱いとして、全電子計算 (AE) 法とモデルポテンシャル (MP) 法を理論的にシームレスにつなぐ凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法を開発した。本年度は、実用的な観点から労量子化学計算の土台ともいえるべく、分子積分の高速化を行った[論文 1]。特に、高周期元素に特徴的な高角運動量・高縮約の基底関数に対する2電子積分の高速な計算方法を開発した。図1に、金クラスター Au_n の積分計算のサイズ依存性を示す。既存のプログラム (GAMESS, HONDOPLUS, MOLPRO) に比べ、我々が開発した GC-ACE-TRR がいずれのサイズでも最速であることがわかる。

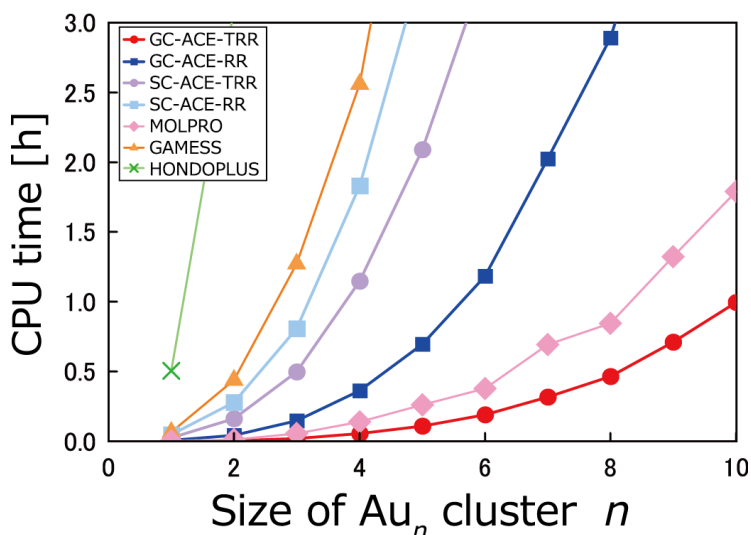


Fig. 1. System-size dependency of CPU times on ERI evaluations of Au_n ($n = 1, 2, \dots, 10$) using SC-/GC-ACE-TRR, SC-/GC-ACE-RR, GAMESS, HONDOPLUS, and MOLPRO.

分散力補正密度汎関数理論の発展と応用

我々はこれまでに密度汎関数理論 (DFT) において分散力を見積る方法として局所応答分散力 (LRD) 法を提案してきた。本年度は、周期系に対応させるために平面波 (PW) 基底に基づく LRD 計算のアルゴリズムを開発した。さらに、LRD 法を極端に長い C-C 結合を有するダイヤモンド 2 量体に应用した[論文 3]。通常の C-C 単結合が 1.54 Å であるのに対して、ダイヤモンド 2 量体は 1.64-1.71 Å とはるかに長く、また、200-300°C でも安定である。LRD 法の計算の結果、CH...HC 間に働く分散力により安定化していることが明らかになった。

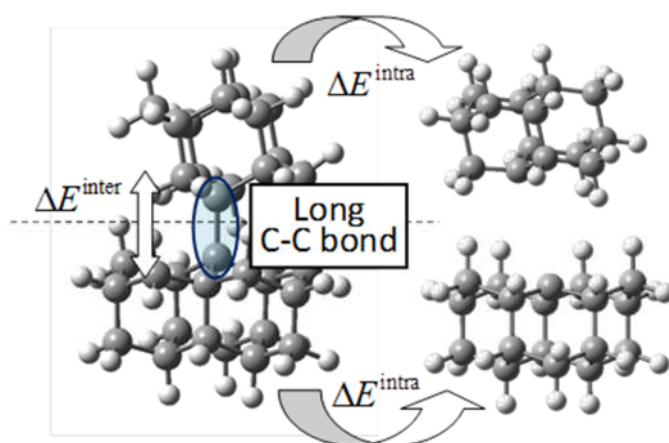


Fig. 2. Interaction between long C-C bond in diamondoid dimer.

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。さらに、既存の量子化学プログラム GAMESS や HONDO を修正するという形から独自の 2 成分相対論プログラム RAQET の開発に移行しつつある。今後は、RAQET の公開に向けて、さらなるプログラムの整備を行う。

4. 共同研究者

菊池 那明 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 清野 淳司 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 石川 敦之 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 王 祺 (理工学術院・理工学研究所・次席研究員)
 五十幡 康弘 (理工学術院・化学・生命化学科・次席研究員)
 西村 好史 (分子科学研究所・拠点研究員、理工学研究所・招聘研究員)
 大越 昌樹 (京都大学・特定研究員、理工学研究所・招聘研究員)
 吉川 武司 (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

1. “Accompanying coordinate expansion and recurrence relation method using a transfer relation scheme for electron repulsion integrals with high angular momenta and long contractions”, M. Hayami, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **142** (20), 204110 (13 pages) (2015).
2. “Theoretical analysis of the oxidation potentials of organic electrolyte solvents”, M. Okoshi, A. Ishikawa, Y. Kawamura, H. Nakai, *ECS Electrochemistry Letters*, **4** (9), A103–A105 (2015).
3. “Theoretical study of extremely long yet stable carbon-carbon bonds: Effect of attractive C...H interactions and small radical stabilization of diamondoids”, D. Cho, K. Y. Ikabata, T. Yoshikawa, J. Y. Lee, H. Nakai, *Bull.*

Chem. Soc. Jpn., **88** (10), 1636–1641 (2015). **(Selected Paper)**

4. “Divide-and-conquer-type density-functional tight-binding simulations of proton diffusion in a bulk water system”, H. Nakai, A. W. Sakti, Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B*, **120** (1), 217–221 (2016).
5. “Contrasting mechanisms for CO₂ absorption and regeneration processes in aqueous amine solutions: Insights from density-functional tight-binding molecular dynamics simulations”, H. Nakai, Y. Nishimura, T. Kaiho, T. Kubota, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **647**, 127–131 (2016).
6. “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (III): Accurate evaluation of proton hydration energy and standard hydrogen electrode”, A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **650**, 159–164 (2016).

5-2 著書（総説を含む）

1. “分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法の最近の展開” (Recent advances in divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics simulations (DC-DFTB-MD)), 西村 好史, 海寶 丈彰, 中井 浩巳, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14** (3), 43–46 (2015).
2. “大規模量子化学計算が拓く化学イノベーション”, 中井 浩巳, 早稲田理工 PLUS2015, 54–56?? (朝日新聞出版, 2015).
3. “多くの有機高分子に現れる蛍光の電子遷移過程” (Electronic transition process of fluorescence appearing in various organic polymers), 西川 聖也, 殿井 將史, 吉川 武司, 平井 直志, 中井 浩巳, 大木 義路, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌)(IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials), **136** (4), 205–211 (2016).
4. “分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法によるナノスケール系化学反応シミュレーション”, 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”, **18** (1), 印刷中 (2016).

5-3 招待講演

1. “Novel Approach for Condensed-Phase Thermochemistry: Proposal and Applications of Harmonic Solvation Model (HSM)”, H. Nakai, *Mini-symposium at Sungkyunkwan University (SKKU)*, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea), April 22, 2015.
2. “Quantum Chemical Approach for Condensed-Phase Thermochemistry: Harmonic Solvation Model (HSM)”, H. Nakai, *Recent advances in electronic structure theory (RAEST2015: ICQC-2015 Satellite)*, (Nanjing, China), June 1-6, 2015.
3. “Development of Linear-Scaling Two-Component Relativistic Method with a Small Prefactor”, H. Nakai, *New Frontiers of Relativistic Quantum Chemistry (RQC-2015: ICQC-2015 Satellite)*, (Peking University, Beijing, China), June 13-16, 2015.
4. “Development of linear-scaling divide-and-conquer DFTB method”, H. Nakai, *Development of next generation accurate approximate DFT/B methods - Flagship workshop and tutorial*, (University of Bremen, Bremen, Germany), October 11-15, 2015.
5. “Computational study on CO₂ chemical absorption process: Thermodynamic and dynamic analyses”, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)*, ‘Synergistic Relationships between Computational Chemistry and Experiment’ (#9), Honolulu (Hawaii, USA), December 15-20, 2015.

6. “Development of linear-scaling excited-state calculations: Divide-and-conquer approaches”, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)*, ‘Recent Progress in Molecular Theory for Excited-state Electronic Structure and Dynamics’ (#142), Honolulu (Hawaii, USA), December 15-20, 2015.
7. “Development of linear-scaling divide-and-conquer based density-functional tight-binding (DC-DFTB) method suitable for massively parallel computation”, H. Nakai, *Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 7)*, (Kaohsiung, Taiwan), January 25-28, 2016.
8. “化学反応シミュレーションによるCO₂分離回収のためのアミン溶液の探索(hp140164)” (優秀成果賞受賞講演), 中井浩巳, 第2回HPCI利用研究課題成果報告会, 日本科学未来館(東京), 2015年10月26日.
9. “材料機能設計への電子論計算の適用 ～電子論でどこまでわかるのか～”, 中井浩巳, 第2回元素戦略プロジェクト・大型研究施設連携シンポジウム, 東京大学本郷キャンパス伊藤国際学術研究センター(東京), 2016年1月21~22日.
10. “相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計”, 中井浩巳, 元素戦略/希少金属代替材料開発 第10回合同シンポジウム, 東京国際フォーラム(東京), 2016年2月23日.
11. “産業・実験との共同研究から 理論へのフィードバック ～CO₂分離・回収の研究を例に～”, 中井浩巳, 産応協、CMSI、ポスト京重点課題5・6・7合同 産学官連携シンポジウム, ステーションコンファレンス東京(東京), 2016年2月24日.
12. “周期表を網羅する線形スケーリングな相対論的量子化学の構築” (学術賞受賞講演), 中井浩巳, 日本化学会 第96春季年会 (2016), 同志社大学京田辺キャンパス(京都), 2016年3月24~27日.

5-4 表彰

1. 日本化学会第95春季年会(2015) 学生講演賞, 中野匡彦(D2), 「時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻Hartree-Fock法の開発: KUHF法」(平成27年4月13日).
2. 日本コンピュータ化学会 2014年度吉田賞(論文賞), 清野淳司, 中井浩巳, 「大規模・高精度相対論的量子化学計算手法の開発: 元素戦略の理論基盤確立を目指して」(平成27年5月29日).
3. 第18回理論化学討論会 優秀ポスター賞, 速水雅生(D1), 「重原子化合物の構造最適化計算のための高速な電子反発積分の微分計算アルゴリズムの開発」(平成27年6月10日).
4. 高度情報科学技術研究機構(RIST) 優秀成果賞, 中井浩巳, 「化学反応シミュレーションによるCO₂分離回収のためのアミン溶液の探索 (hp140164)」(平成27年10月26日).
5. Pacifichem 2015 Student Poster Competition Award, 中野匡彦(D2), “Relativistic open-shell Hartree-Fock theory with time-reversal symmetry” (平成27年12月18日).
6. APCTCC 7 Superior Oral Award, 中嶋裕也(D2), “Implementation of efficient infinite-order two-component relativistic scheme into GAMESS” (平成28年1月27日).
7. APCTCC 7 Superior Poster Award, 速水雅生(D1), “Efficient evaluation of electron repulsion integral and its derivative for molecules including heavy elements” (平成28年1月27日).
8. 日本化学会第33回学術賞, 中井浩巳, 「周期表を網羅する線形スケーリングな相対論的量子化学の構築」(平成27年3月26日).