

中井 浩巳

早稲田大学理工学術院  
教授

## 相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計

### § 1. 研究実施体制

#### (1)「中井」グループ

- ① 研究代表者: 中井 浩巳 (早稲田大学理工学術院、教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づいた共通基盤開発
  - ・相対論的電子論に基づく触媒設計
  - ・開殻  $\pi$  電子系材料の電気・光学・磁気物性の理論評価と新規材料設計

#### (2)「波田」グループ

- ① 主たる共同研究者: 波田 雅彦 (首都大学東京大学院理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づく電磁気特性評価

#### (3)「中嶋」グループ

- ① 主たる共同研究者: 中嶋 隆人 (理化学研究所計算科学研究機構、チームリーダー)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づく電子機能材料設計

#### (4)「長谷川」グループ

- ① 主たる共同研究者: 長谷川 淳也 (北海道大学触媒化学研究センター、教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づく生体光機能設計
  - ・アミドの水素化触媒の作用機構に関する理論的研究

(5)「平田」グループ

- ① 主たる共同研究者:平田 聡 (イリノイ大学アーバナ・シャンペン校化学科、教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子相関理論に基づいた共通基盤開発

(6)「青木」グループ

- ① 主たる共同研究者:青木 百合子 (九州大学大学院総合理工学研究院、教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づく機能性高分子設計

(7)「森」グループ

- ① 主たる共同研究者:森 寛敏 (お茶の水女子大学基幹研究院自然科学系、准教授)
- ② 研究項目
  - ・相対論的電子論に基づく触媒設計および電子機能材料設計

## § 2. 研究実施の概要

本研究課題では、共通理論基盤として相対論的量子化学理論を構築し、その理論を用いて元素の特性を理解、また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。研究内容は共通基盤整備と機能材料設計に大別される。

### (2-1) 共通基盤整備

中井グループ(以下、中井 G などと表記する)は周期表のあらゆる元素を含む物質・材料に対して、確証性の高い特性評価・機能設計を可能とするための相対論的量子化学理論の基盤構築を行っている。本研究項目は理論開発とプログラム開発の 2 つに分かれる。プログラム開発においては次世代相対論的量子化学計算プログラム RAQET の開発を、平成 24 年度より引き続き行っている。理論開発において、平成 27 年度は平成 26 年度に開発した相対論法に対する分割統治(DC)法を並列環境に対応させた。さらに一般公開に向けて、世界で標準的に使われている汎用量子化学計算プログラム GAMESS へ、局所ユニタリー変換・無限次ダグラス・クロール変換(LUT-IODK)法およびその解析的微分法を実装した。

平田 G は、中井 G の連携および主導のもと、自動合成された電子相関プログラムと相対論的量子化学法プログラム RAQET の組み合わせを完了した。最初の例として、結合クラスター法、摂動補正を加えた結合クラスター法を自動合成し、RAQET 内で正しく実行することを確認した。

平田 G は他にも、固体の重要な物性である熱膨張率または体積の同位体依存性を非経験的電子相関レベルで計算する方法を開発し、二酸化炭素結晶(I 相)と氷(Ih 相)に応用した。また、液体の非経験的電子相関計算に先鞭をつけ、液体水の構造・ダイナミクス・スペクトルの第一原理計

算を行った。さらに、高次グリーン関数法、高次ダイアグラム型振動結合クラスター法、1次元固体の有限温度結合クラスター法の開発を行った。フント則、ヤーン・テラー定理、ビラジカロイドの電子状態や固体の電荷・スピン密度波と密接に関係する、ハートリー・フォック法の1重項および3重項不安定性についての数学的定理を見出した。

## (2-2) 機能材料設計

中井 G では、金属ナノクラスターの電子状態・構造・安定性・触媒活性に関する研究として、平成 27 年度は担体上の金属ナノクラスターを理論的に取り扱っている。担体上の酸素欠陥により生成する欠陥軌道の効果や、反応基質の安定性と反応性、それらの担体種依存性なども取り扱い、特異的に反応に有利なサイトがあることを見出すなど、金属ナノクラスターおよびその担体との相互作用の制御による触媒活性の向上の指針となる知見を得た。

波田 G では、(i) 重元素を含む化合物の相対論的 NMR 計算と、(ii) 核サイズ効果に着目した同位体分別機構の研究、(iii) 電子の双極子モーメントを考慮した電子状態計算、の3テーマに取り組んでいる。(i)では、これまで、Pb を含む環状化合物及び Pt ポルフィリン化合物の NMR 化学シフトに関して分子構造、励起状態、配位子の観点から検討を行ってきた。(ii)では、昨年度までに、IODK 法と2電子スピン-軌道(SO)項が核サイズ効果を正確に再現することを確認した。

この成果を基礎にして Pb 同位体を含む化合物の同位体分別平衡反応について計算を実施した。平衡定数に対する振動効果と核体積効果を詳細に検討し、Pb 化合物では核体積効果が大きいことを示した。(iii)では、電子の双極子モーメントを決定する上で必須となる分子内の有効電場を、電子相関を含めた厳密な相対論法のひとつであるディラック-CCSD 法を使い、従来計算を凌駕する精度で計算することに成功した。さらに電子の双極子モーメント同様、CP 対称性破れを示す、スカラー・擬スカラー相互作用に関するプログラム開発に着手した。

中嶋 G は SO 相互作用が重要な役割を果たす光機能材料を理論先導で分子設計するため、従来の量子化学手法では取り扱うことができない SO 相互作用を考慮することのできる新しい分子科学理論の開発を行っている。平成 27 年度は引き続き、SO 相互作用を考慮した相対論的励起状態分子理論である SO 時間依存密度汎関数(SO-TDDFT)法の開発を推進した。具体的には、励起状態エネルギーダイナミクスで必須となる SO-TDDFT 法の励起状態の解析的エネルギー勾配の開発を行った。また、単分子磁石のような光記録材料のシミュレーション設計を実現するための新規の量子化学的アプローチの開発の検討を始めた。電子材料の検討・設計では、高記録材料の理論材料設計を目的として、固体中の SO 相互作用に由来する磁気異方性を再現あるいは予測する計算手法の開発を進めた。強い磁力と高い保磁力を有する新規の磁石材料設計を行うためにスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの関係が磁気異方性の発生と大きさに重要な影響を与えている系(Nd 合金や L1<sub>0</sub> 合金など)の電子状態の検討を始めた。単分子磁石への適用のため、分子系に対する方法論の拡張を検討した。

長谷川 G では「相対論的電子論に基づく生体光機能設計」の研究課題に取り組んでいる。系間交差が絡む化学現象について系間交差が最も起きやすくなる分子構造を決定し、そこに至る反応座標を解析する手法を用いた。平成 27 年度は「カロテノイドの光防護メカニズム」と「系間交差を経由するヘムの酸素吸着過程」に関する研究を行った。前者については、光合成反応中心に存在

するカロテノイドが分子損傷の原因となる 3 重項励起エネルギーを散逸させるメカニズムを研究したもので、従来は炭素-炭素結合のねじれにより散逸されるとされていたが、本研究では、捻じれに加えて結合長の伸縮が重要であることを初めて示した。また後者については、系間交差に至るためには鉄-酸素距離のみでなく、ポルフィリン環の伸縮が重要な反応座標の 1 つであることを明らかにした。

青木 G では「相対論的電子論に基づく機能性高分子設計」の研究課題に取り組んでいる。相対論的な Elongation (ELG)-DK3 法では現在、一電子積分の計算コストがボトルネックになっている。特に三次元系になると、ELG 法では一電子積分は全系に対して計算しているため、ELG 法への Local X2C 法の導入を行なった。一方、開殻スピン系への ELG 法の適応をさらに進めることを目的として、任意のスピン配置を得るための方法論開発もおこなった。この方法では実空間スピン密度に対する harmonic restraint を導入することで、狙ったスピン配置に対応するスレーター行列式を得る事ができる。van Voorhis らの制約密度汎関数法と異なり、restrain の大きさを最適化する必要がないため多数のスピンサイトを持つ系への応用が容易である。平成 27 年度は本手法を少数分子系に適用し、ハイゼンベルクモデルの J 値などの算出に応用した。ELG 法との接続を現在進めており、平成 28 年度以降にスピン軌道相互作用も考慮する事で、ナノワイヤのスピン異方性などのパラメーターを決定するために用いる予定である。

森 G は平成 27 年度からチームに参画した新たなグループである。平成 27 年度は、森 G が開発を進めてきた手軽かつ高精度な相対論的電子状態計算の技術「相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法」を基盤として発光性錯体、および水素吸蔵特性を示す Pd のナノ粒子化による水素吸蔵ポテンシャルの変調について調査を進めた。

### (2-3) チーム間連携研究

本研究領域では、平成 25 年度から中井チームと森田チームのチーム間連携研究「開殻  $\pi$  電子系材料の電気・光学・磁気物性の理論評価と新規材料設計」を行っている。平成 27 年度は、トリオキソトリアンギュレン (TOT) 誘導体の結晶が示す近赤外光吸収を理論的に解析するために、中井 G で独自に開発したグリーン関数に基づく励起状態計算手法 (TDDFT(DC-GF)) を適用した。本手法の導入により置換基を省略せずに 60 量体までの計算に成功し、分子数に関する外挿をせずに光吸収波長を再現できた。

本研究領域ではまた、平成 27 年度から長谷川 G と永島チームのチーム間連携研究「アミドの水素化触媒の作用機構に関する理論的研究」を行っている。平成 27 年度は永島チームによって報告されている、2 つの近接 Si-H 基を持つヒドロシランと Pt 触媒によるアミドのヒドロシリル化反応のメカニズムに関する知見が得られ、触媒に用いられる元素の特性を配位子によって変えるための制御機構も明らかとなった。

### (2-4) 平成 27 年度の代表的な原著論文

\* Masao Hayami, Junji Seino, and Hiromi Nakai, “Accompanying coordinate expansion and recurrence relation method using a transfer relation scheme for electron repulsion integrals with high angular momenta and long contractions”, *J. Chem. Phys.*

**142** (20), 204110, 1–13 (2015) (DOI: 10.1063/1.4921541).

\* Soohaeng Yoo Willow, Michael A. Salim, Kwang S. Kim, and So Hirata, “*Ab initio* molecular dynamics of liquid water using embedded-fragment second-order many-body perturbation theory towards its accurate property prediction”, *Sci. Rep.* **5**, 14358, 1–14 (2015) (DOI: 10.1038/srep14358).

\* Kai Liu, Jacek Korchowiec, and Yuriko Aoki, “Intermediate electrostatic field for the generalized elongation method”, *ChemPhysChem* **16** (7), 1551–1556 (2015) (DOI: 10.1002/cphc.201402901).