

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 π 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
 - ・ロジウム触媒によるオレフィンとカルボニル基のヒドロシリル化機構

(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。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。平成 28 年度は、2 成分相対論法による密度汎関数理論(DFT)の開発を行った。無限次 Douglas-Kroll-Hess 法に基づいて密度演算子をユニタリー変換し、4 成分 DFT 計算と非常によく一致するエネルギーを得た。また、DFT における交換相関項について、スピンの非共線的な取り扱いを実装した。上記と並行して、RAQET プログラムの OpenMP および MPI による並列化、凍結内殻ポテンシャル(FCP)を内殻軌道の緩和に拡張した FCP-CR 法の開発、随伴座標展開に基づく高速な積分計算法である GC-ACE-TRR アルゴリズムの原子核座標微分への拡張を行った。さらに、一般化 Hartree-Fock(GHF)法における SCF の収束性という問題に対処するために、様々な SCF 収束法を実装し、性能の検証を行った。GHF 法に時間反転対称性を導入した Kramers 非制限 HF 法、Kramers 制限付き開殻 HF 法も開発および実装し、対称性によって SCF の収束性が改善することを見出した。

平田 G は、中井 G の主導のもとで、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プログラム RAQET の組み合わせを完了した。平成 28 年度は、完成したプログラムを用いた重元素分子クラスターの高速計算の結果を含む論文をまとめた。一方、固体の熱膨張率や体積同位体効果を非経験的電子相関レベルで計算する方法を開発し、氷(Ih 相)の異常な熱力学的性質の理論的解析に応用した。また、モンテカルロ(乱数)アルゴリズムによるスケーラブルな多体摂動法と多体グリーン関数法を、露わに related 二次摂動法に拡張するとともに、複数の GPU 上で効率良く実行可能な二段階並列化を行った。さらに、多中心グリッド上での分子の基底関数を用いない二次摂動計算法の開発と、多体グリーン関数論の基礎的な研究を完了した。

(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を行っている。平成 28 年度は金属ナノクラスターの表面エネルギーの計算からクラスターの形状を予測し、現れる結晶面に対して反応エネルギーや活性化エネルギー計算に基づく速度論解析を行った。Ru, Os, あるいは Rh を触媒とする NH₃ 合成反応においては、表面サイトの中で step サイトが特異的に反応に有利であり、step サイトが十分出現するためにある一定の粒径が必要となることを理論的に見出した。また、Rh クラスタ上での NO/CO 反応を検討し、律速段階である N₂ 生成反応は(111)面上で最も小さな活性化エネルギーを持つこと、Rh 粒子径の増大に伴い表面に占める(111)面の割合が減少するため活性が落ちること、粒径が 1 nm 以下のクラスターは正二十面体構造をとるため反応速度が低下することを見出した。

波田 G では、(i) 重元素を含む化合物の相対論的 NMR 計算、(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 テーマに加え、2 成分相対論法に基づく NMR 計算のプログラム開発に取り組んでいる。(i)では、磁場下でのスピン密度の発生メカニズムについて検討を始めた。(ii)では、地球深部に関する情報を得るために、マントルに含まれる鉱物を対象とした亜鉛同位体分別について新たに研究を開始し、周期境界系プログラムを用いた予備的計算を行った。(iii)では、電子の電気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が水素化物で増大するメカニズムを、軌道間相互作用を用いて明らかにした。さらに、電子の双極子モーメントと同様に 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成功し、YbF 分子を例に論文報告を行った。

中嶋 G は、スピナー軌道(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、平成 28 年度も引き続きスピナー軌道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、減衰された電場応答より複素分極率を求めることにより、大規模分子の励起スペクトルを直接計算する線形応答 2 成分相対論的 TDDFT 法を開発し、並列実装した。また、電子機能材料における高次化学機能の発現機構を解明するための理論・計算手法の開発を進めた。平成 28 年度は、任意数の分子集合体における特徴的な局所電子励起状態を用意して分子内/外/間の相互作用を自然に組み込んだ形で様々なパターンの励起直後に生じる電子動力学を計算する group-diabatic-Fock 電子動力学法を考案した。

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だ。スピン状態が変化する化学現象について、系間交差が最も起きやすくなる分子構造である minimum energy intersystem crossing point (MEISCP) 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 28 年度は、メタロセンの分子吸着におけるスピブロック現象に関する研究を行った。モリブデンセンやタングステノセンの配位子結合反応において、CO は低活性であるが H₂ は速やかに結合することが知られている。計算の結果、MEISCP が反応の遷移状態となっており、そのエネルギー障壁が CO では小さく、H₂ では大きくなることが示された。

青木 G では、高分子や金属ワイヤの磁性と関わる機能発現の解明と新材料設計のために、開殻スピン系への Elongation (ELG) 法の適応を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の開発を行った。ELG 法で得られる領域局在化分子軌道を基底とした相対論効果を含む計算手法のほか、狙ったスピン配置に対応する電子状態計算が可能な ELG-RDFT, ELG-CDFT などを開発し、Heisenberg モデルにおける有効交換積分などの算出に応用した。また、高分子の機能設計として、非線形光学特性を最大(最小)にしうる天然 DNA の効率的テーラード型塩基配列探索、線状および環状有機共役高分子やハロゲン結合による擬一次元体の電気特性設計、共役カーボンリボン系の末端修飾による太陽電池ワイヤ材料予測などを行った。

森 G は、サブナノサイズ白金クラスターの酸素還元触媒反応 (ORR) 活性に着目した研究を行った。Pt₁₂・Pt₁₃・M₄Pt₈ (M = Al, Ga, Ge, Sn) について、第一原理計算に基づく分子動力学計算 (AIMD-SA) とモンテカルロ計算 (AIMC) により、クラスター構造の熱揺らぎを考慮に入れた吸着相互作用エネルギーの評価を実施した。その結果、Pt₁₂ および Pt₁₃ は対称性の低い安定構造を無数に持つことがわかった。Pt₁₂ と Pt₁₃ の AIMD-SA の結果を比較したところ、Pt₁₃ に比べて Pt₁₂ は安定かつ電荷分極の大きな構造が存在し、電子構造の揺らぎが大きくなっていることがわ

かった。一方 AIMC の結果は、ORR 中間体 O/OH との相互作用エネルギーの大きさがクラスター幾何構造や吸着位置に依存することを示した。また、Pt₁₂ は Pt₁₃ よりも O/OH 吸着エネルギー揺らぎが大きかった。これらの結果は、Pt₁₂ のほうが Pt₁₃ に比べて、O/OH を強く吸着する状態と弱く吸着する状態の遷移を起し易く、触媒被毒が起りにくいことを示す。また、ナノ合金化による吸着エネルギー揺らぎの制御を試みた結果、特に Ga₄Pt₈ の場合高い ORR 活性が見込まれることがわかった。

(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 π 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 28 年度は、安定な有機中性ラジカルであるトリオキシトリアンギュレン (TOT) の誘導体 Br₃TOT が示す近赤外光吸収を、量子化学計算と Hubbard モデルを用いて理論的に解析した。さらに、(tert-Bu)₃TOT 結晶における 1 次元積層構造について密度汎関数強束縛分子動力学シミュレーションを行い、Marcus 理論に基づいてホールおよび電子移動度を評価した。

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を行っている。平成 28 年度は、ロジウム触媒によるオレフィンとカルボニル基のヒドロシリル化機構に関して研究を行った。新しい機構を含む、考えうる全ての反応機構のエネルギープロファイルがほぼ明らかになり、今後の反応設計に利用することが可能になりつつある。

(2-4) 平成 28 年度の代表的な原著論文

* Kasumi Miyazaki and Hirotohi Mori, “Origin of high oxygen reduction reaction activity of Pt₁₂ and strategy to obtain better catalyst using subnanosized Pt-alloy clusters”, *Sci. Rep.*, **7**, 45381 (2017). (DOI: 10.1038/srep45381).

* Michael A. Salim, Soohaeng Yoo Willow, and So Hirata, “Ice Ih anomalies: Thermal contractions, anomalous volume isotope effect, and pressure-induced amorphization”, *J. Chem. Phys.* **144**, 204503, 1–12 (2016) (DOI: 10.1063/1.4951687) [JCP Editors’ Pick].