

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」  
平成 24 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

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

- ・ 局所ユニタリー変換 (LUT) 法による 2 成分相対論法の高速度化
- ・ 金属ナノクラスターの電子状態・構造・安定性・触媒活性

### (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

- ・ 重元素を含む化合物の相対論的 NMR 計算
- ・ 核サイズ効果に着目した同位体分別機構

### (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

- ・ スピナー軌道相互作用を考慮した励起状態理論の開発

### (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

- ・ 研究基盤整備 (プログラム開発)
- ・ ヘムの酸素吸着機構における相対論効果

(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

- ・ 2成分相対論法に基づく電子相関理論の自動導出およびプログラム合成

(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

- ・ 開殻系用 Elongation 法の構築

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### (2-1) 研究のねらい

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して研究を行う。共通基盤整備は、相対論的量子化学理論の構築とそれに基づく汎用プログラムの実装を行う。また機能材料設計では、共通基盤である相対論的電子論という方法論(縦系)とインターエレメント戦略、スピノクロスオーバー戦略、そして、ナノサイズ戦略という切り口(横系)により、これらを統一的に捉え、ブレークスルーへと導く。

### (2-2) 研究進捗状況・研究成果・今後の見通し

#### (2-2-1) 共通基盤整備

##### 局所ユニタリー変換(LUT)法による2成分相対論法の高速度化:

中井 G 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た。まず相対論的手法として2成分相対論法のうちで最も高精度な方法である無限次ダグラス・クロール変換(IODK/IODK)法と局所ユニタリー変換(LUT)法とを組み合わせ、計算精度・効率の両面での有効性を確かめた。以前まではハミルトニアンのスピン非依存部分に関して吟味を行ったが、今回はスピン-軌道相互作用を含むスピン依存部分に関して検証を行った。その結果、計算時間における線形スケールリング(計算時間が系の大きさに比例)および化学的精度を保った計算誤差が示され、本手法の有用性が確認された。また、あらゆるスピン依存ハミルトニアンに対応した一般化非制限ハートリー・フォック(GUHF)法及び一般化非制限メラー・プレセット2次摂動(GUMP2)法の理論およびプログラム開発を行った。

##### 電子関連プログラムの自動合成:

平田 G で開発済みのTCE(テンソル縮約エンジン)の拡張を完了し、相対論的参照波動関数に対応した電子関連プログラムの自動合成を可能にした。具体的には非相対論の極限でのみ妥当なスピン対称性の利用を抑制し、二重群の使用を考慮に入れたプログラム生成を行った。また分子積分および励起振幅は複素行列を仮定した。今後は参照波動関数プログラムとのインターフェースや擦り合わせに取り組む。平田 G では、当初計画にはないが共通基盤整備に関連した研究項目、二電子積分計算方法の開発、モンテカルロ二次摂動法の開発<sup>4)</sup>、そして、電子相関を考慮した分子結晶の自由エネルギー計算法の開発も行った。

#### (2-2-2) 機能材料設計

##### 金属ナノクラスターの電子状態・構造・安定性・触媒活性:

中井 G では、金属ナノクラスターを理論的に取り扱うために、分割統治(DC)法の適用を検討した。化学的精度を保つためには、金属クラスターの場合、20 Å程度の緩衝領域が必要であり、3次元

系では 200 原子程度の部分系を取り扱う必要があることが明らかになった。そのため、重原子系への拡張には、擬ポテンシャル法との組み合わせを検討するなど共通基盤整備の新たな課題が見出された。

#### 重原子を含む化合物の相対論的 NMR 計算:

波田 G では、鉛原子を含んだ 5 員環化合物 Plumbole に配位子が結合した化合物 Plumpole+X<sub>2</sub> (X = THF, Py, NHC) の分子物性について研究した。非共有電子対を有する配位子 X が、鉛原子の空軌道 6p<sub>π</sub> に配位することによって、5 員環 π 電子が形式的に (4n+2) 個となり芳香族性の発現が期待される。しかし Plumpole+X<sub>2</sub> には明瞭な結合交代が観測され、分子構造的観点から芳香属性は否定された。一方、Plumpole+X<sub>2</sub> の NICS(0) 値は, plumbole (13 ppm) と plumbole<sup>2-</sup> (-5 ppm) の中間付近 (5~2 ppm) に位置することから、NICS 値の観点からは弱い芳香族性を持つことが示唆される。次に、<sup>207</sup>Pb- と <sup>13</sup>C-NMR 化学シフトを検討した。<sup>207</sup>Pb-NMR 化学シフトには相対論効果が極めて大きいことが示された。<sup>13</sup>C-NMR においても C<sub>α</sub> が低磁場シフトであるという実験的傾向を相対論計算だけが再現し、軽原子においても相対論効果は必須であることが解った。重原子に隣接した原子が低磁場シフトする傾向は、重原子効果の一般的傾向と逆であり、注目すべき点である。核スピン-スピン結合定数 J(Pb-C<sub>α</sub>) の計算も実施し、実験値と適切に一致することを確認した。更に、励起スペクトルの計算を実施し、磁気許容な励起エネルギーと前述の <sup>13</sup>C-NMR 化学シフトに明瞭な相関があることを示した。

#### スピン-軌道相互作用を考慮した励起状態理論の開発:

中嶋 G では、電子機能材料の理論先導での分子設計を実現するため、系間交差を考慮することのできる新しい分子科学理論の開発に着手した。系間交差をあらわに考慮した高精度な基底・励起状態計算を実現するため、2 成分相対論的スピン-軌道結合クラスター (SOCC) 法とその励起状態法を、コード自動生成プログラムを使って効率的に開発した。また、それらの解析的エネルギー勾配をはじめとする種々の電子物性計算のための計算プログラム開発も行った。中嶋 G では、時間依存密度汎関数法による励起状態の解析的エネルギー勾配法を開発し、より大規模な系にも対応できるように理論整備した。

#### ヘムの酸素吸着機構における相対論効果と研究基盤整備(プログラム開発):

長谷川 G は、ヘム鉄と酸素の結合過程について、ポテンシャル面の計算を実施した。ヘム鉄は酸素と結合する前後で五重項から一重項に変化する。つまり、酸素吸脱着過程において必ず系間交差が起きる。一重項、三重項、五重項状態のポテンシャルエネルギー面、系間交差の最安定点についての DFT 計算を行っている。また CASSCF や CASPT2 を用いた計算による検証を進めている。今後、系間交差付近のポテンシャル面の計算を完成させ、スピン-軌道相互作用について評価する予定である。また励起ポルフィリン化合物の緩和過程について、予備的な計算を行っている。一重項励起したポルフィリン化合物が系間交差する構造を求め、緩和課程を明らかにする予定である。また研究基盤整備として、スピン-軌道相互作用の積分ルーチンを整備する準備も行っている。

#### 開殻系用 Elongation 法の構築:

青木 G では、大規模有機系高分子や重金属・ハロゲンを含む重いナノワイヤの理論的機能設計を行う。H24 年度は、次年度以降に向け予備的研究を行った。開殻スピン系のうち、まず最高スピン状態に適応しうる UHF-Elongation (ELG) 法を構築し、簡単なモデル系に対して稼働確認を行い、計算精度に問題ないことを確認した。また線形スケーリングによる高速化のために、AO-cutoff 法を導入した。磁性系などに見られる縮重系波動関数の場合、ユニタリー変換の自由度による(分子軌道基底の)交換積分の任意性が問題となる。そこで、ELG 法によってスピン中心に対して決定されている局在化軌道を基底とした交換積分の計算ルーチンを組み込むことにより、一義的に評価する方法を確立した。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Yasuhiro Iwabata and Hiromi Nakai, “Assessment of local response dispersion method for open-shell systems”, *Chemical Physics Letters*, vol. 556, No. 29, pp.386-392, 2013 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.11.088).
2. Masato Kobayashi and Hiromi Nakai, “An effective energy gradient expression for divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation theory”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, Issue 4, pp.044102 1-11, 2013 (DOI: 10.1063/1.4776228).
3. Yutaka Imamura, Rie Kobayashi, and Hiromi Nakai, “Linearity condition for orbital energies in density functional theory (III): Benchmark of total energies”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 34, Issue 14, pp. 1218–1225, 2013 (DOI: 10.1002/jcc.23243).
4. Soohaeng Yoo Willow, Kwang S. Kim, and So Hirata, “Stochastic evaluation of second-order Dyson self-energies”, *The Journal of Chemical Physics*, (in press).

#### (3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)