

中井 浩巳

早稲田大学先進理工学部
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 (早稲田大学先進理工学部、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 2 成分相対論法に対する構造最適化計算法の開発
 - ・ 金属ナノクラスターの電子状態・構造・安定性・触媒活性
 - ・ 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
 - ・ 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 ((独)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
 - ・ 系間交差を伴う励起状態動力学法の開発
 - ・ 色素増感太陽電池材料の理論設計

(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

- ・ 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
- ・ ポルフィリン化合物のリン光および無輻射緩和過程

(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
- ・ 2成分相対論法に基づく電子励起状態理論の自動導出およびプログラム合成
- ・ 強相関理論開発の模索

(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
- ・ 相対論的 Elongation 法の構築

§ 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 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ている。平成 25 年度は、平成 24 年度に完成した高速な 2 成分相対論法に基づき、分子構造決定や分子物性計算を実現するための解析的微分法の基盤を完成させた。その結果、非相対論と同様の計算時間で高精度な相対論効果が含んだ構造最適化計算が可能であることが確認された。また、大規模重原子化合物の相対論的量子化学計算を実現すべく、大規模分子理論・分割統治法への拡張および内殻固定ポテンシャル法の提案を行い、精度・効率化の観点から基礎的な数値検証を行った。

平田 G は、電子相関プログラムの自動合成、高速二電子積分計算方法の開発とプログラムの自動合成、およびモンテカルロ二次摂動法に基づくスケーラブルな相対論的電子相関法の開発という多岐にわたる基盤方法論開発を引き続き行った。電子相関プログラム自動合成の大枠となる記号代数プログラムの開発を完了し、漸近展開による長距離二電子積分の高速計算を可能にする近似を提案するとともに、近距離二電子積分の高速計算プログラムの自動合成を試みる。また、超

並列モンテカルロ二次摂動法を確立し、中嶋 G の協力のもと、Dirac–Hartree–Fock 相対論的参照波動関数との組み合わせを行う予定である。

(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、担体に担持された金属ナノクラスターを理論的に取り扱った。担体の欠陥によって生じる影響なども取り扱い、電子状態や触媒活性などの変化を検討した。

波田 G では、(i) 重元素を含む化合物の相対論的 NMR 計算と、(ii) 核サイズ効果に着目した同位体分別機構の研究に取り組んだ。(i) では、鉛原子を含む五員環化合物を対象とした。この化合物は非芳香族性であるが、ルイス塩基性配位子からの電子供与によって安定化する。NICS や NMR 化学シフト、及び、核スピン-スピン結合の計算を使った解析を完了した。現在は Pt ポルフィリン化合物の研究に着手している。(ii) では、核サイズ効果がどの程度の相対論レベルで再現できるかを詳細に検討し、無限次 Douglas–Kroll 法と 2 電子スピン-軌道項が核サイズ効果を正確に再現する上で必須であることを示した。

中嶋 G は、項間交差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、従来の分子理論では不可能な項間交差を考慮することのできる新しい分子科学理論を開発している。更に開発した相対論的分子科学理論を用いて、希少元素を用いない光誘起スピン転移 (LIESST) を利用した光記録材料や新たな太陽電池材料のシミュレーション設計を行った。また、同様の手法を有機 EL の現象にも適用し、とりわけ希少元素を用いない次世代有機 EL 素子の分子設計を行っている。

長谷川 G の研究目的は、相対論的量子化学理論を用いた応用研究を行い、生命化学現象における相対論的効果の役割を解析し、機能の制御と分子設計に関する提案を行うことである。平成 25 年度は、ヘム鉄と酸素の結合/解離過程のポテンシャル面についての研究を行った。系間交差が起きる構造について、IRC に沿った交差点や、交差シーム上のエネルギー極小点を求めた。また、置換基により平面性を損なったポルフィリン化合物が、励起状態から高速に無輻射失活する過程についての研究を行った。一重項励起状態から三重項状態を経て一重項基底状態に至る過程について、計算されたポテンシャル面に基づく緩和経路を提案し、経路に沿ったスピン軌道相互作用を算出した。

青木 G は、高分子の電子状態の理論的重合法である Elongation 法を、開殻スピン高分子系の電子状態を計算できるように発展させ、開殻有機高分子や有機スピン分子スタッキング系に適用した。また、開殻系用 Elongation 法により中間スピン状態を計算し、Maxwell–Boltzmann 分布による温度効果を導入できるように展開中である。一方、Elongation 法に相対論効果 (DK3 法) を導入し、含白金有機物スタッキング系に応用した。機能設計としては、含金属ナノチューブや BN/C ヘテロチューブ系の非線形光学特性計算、含金属ランダム人工 DNA などに適用している。

(2-3) チーム間連携研究

平成 25 年度より、中井チームと森田チームのチーム間連携研究を開始した。森田チームは本 CREST 研究で、トリオキソトリアンギュレン (TOT) を基盤とした新たな電気・光学・磁氣的機能性実

現を目指した研究を展開している。中井 G では、TOT 誘導体の固体が示す近赤外領域の吸収を量子化学計算により解析した。その結果、長波長の吸収はモノマーの SOMO に由来するフロンティア軌道間の電子遷移であることがわかった。また、TOT 骨格を拡張した「スーパーフェナレニル」を提案し、炭化水素ラジカルとしては例外的に高い安定性が期待されることを示した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. Kai Liu, Yun-an Yan, Feng Long Gu, and Yuriko Aoki, “A modified localization scheme for the three-dimensional elongation method applied to large systems”, *Chemical Physics Letters*, vol. 565, pp. 143–147, 2013. (DOI: 10.1016/j.cplett.2013.02.039)
2. Soohaeng Yoo Willow, Kwang S. Kim, and So Hirata, “Stochastic evaluation of second-order Dyson self-energies”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, No. 16, pp. 164111-1–164111-5, 2013. (DOI: 10.1063/1.4801862)
3. Toshiyuki Fujii, Frédéric Moynier, Arnaud Agranier, Emmanuel Ponzevera, Minori Abe, Akihiro Uehara, and Hajimu Yamana, “Nuclear field shift effect in isotope fractionation of thallium” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 296, No. 1, pp. 261–265, 2013. (DOI: 10.1007/s10967-012-2181-4)
4. Takeshi Yoshikawa, Masato Kobayashi, Atsuhiko Fujii, and Hiromi Nakai, “Novel Approach to Excited-State Calculations of Large Molecules Based on Divide-and-Conquer Method: Application to Photoactive Yellow Protein”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, No. 18, pp. 5565–5573, 2013. (DOI: 10.1021/jp401819d)
5. Jun-ya Hasegawa, “Fragment-based configuration interaction wave function to calculate environmental effect on excited states in proteins and solutions”, *Chemical Physics Letters*, vol. 571, pp. 77–81, 2013. (DOI: 10.1016/j.cplett.2013.03.082)
6. Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, and Masatoshi Kajita, “*Ab initio* study of ground and excited states of ${}^6\text{Li}^{40}\text{Ca}$ and ${}^6\text{Li}^{88}\text{Sr}$ molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, No. 19, pp. 194307-1–194307-14, 2013. (DOI: 10.1063/1.4804622)

7. So Hirata and Xiao He, "On the Kohn–Luttinger conundrum", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, No. 20, pp. 204112-1–204112-13, 2013.
(DOI: 10.1063/1.4807496)
8. Toshiyuki Fujii, Frédéric Moynier, Minori Abe, Keisuke Nemoto, and Francis Albarède, "Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 110, pp. 29–44, 2013. (DOI: 10.1016/j.gca.2013.02.007)
9. Yusuke Yamauchi and Hiromi Nakai, "Theoretical Study on Stability of Lithium Ion Battery in Charging Process: Analysis Based on Partial Charge and Partial Energy", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, No. 9, pp. A1364–A1368, 2013.
(DOI: 10.1149/2.015309jes)
10. Junji Seino and Hiromi Nakai, "Local unitary transformation method toward practical electron correlation calculations with scalar relativistic effect in large-scale molecules", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, No. 3, pp. 034109-1–034109-15, 2013. (DOI: 10.1063/1.4813595)
11. Matthew R. Hermes and So Hirata, "Second-order many-body perturbation expansions of vibrational Dyson self-energies", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, No. 3, pp. 034111-1–034111-21, 2013. (DOI: 10.1063/1.4813123)
12. Terutaka Yoshizawa and Masahiko Hada, "The Douglas–Kroll–Hess method based on vector-potential-including Foldy–Wouthuysen transformation: Application to NMR shielding tensor", *Chemical Physics Letters*, vol. 580, pp. 145–151, 2013.
(DOI: 10.1016/j.cplett.2013.06.036)
13. Matthew R. Hermes and So Hirata, "First-Order Dyson Coordinates and Geometry", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, No. 32, pp. 7179–7189, 2013.
(DOI: 10.1021/jp4008834)
14. Chunlan Wang, Takuya Kurahashi, Kensuke Inomata, Masahiko Hada, and Hiroshi Fujii, "Oxygen-Atom Transfer from Iodosylarene Adducts of a Manganese(IV) Salen Complex: Effect of Arenes and Anions on I(III) of the Coordinated Iodosylarene", *Inorganic Chemistry*, vol. 52, No. 16, pp. 9557–9566, 2013. (DOI: 10.1021/ic401270j)
15. Lizhi Jiang, Yuuichi Orimoto, and Yuriko Aoki, "Substituent Effects on

Menshutkin-Type Reactions in the Gas Phase and Solutions: Theoretical Approach from the Orbital Interaction View”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, No. 9, pp. 4035–4045, 2013. (DOI: 10.1021/ct4006163)

16. Masaki Okoshi, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, and Hiromi Nakai, “Theoretical Analysis on De-Solvation of Lithium, Sodium, and Magnesium Cations to Organic Electrolyte Solvents”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, No. 11, pp. A2160–A2165, 2013. (DOI: 10.1149/2.074311jes)

17. Soohaeng Yoo Willow, Matthew R. Hermes, Kwang S. Kim, and So Hirata, “Convergence Acceleration of Parallel Monte Carlo Second-Order Many-Body Perturbation Calculations Using Redundant Walkers”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, No. 10, pp. 4396–4402, 2013. (DOI: 10.1021/ct400557z)

18. Jinjin Li, Olaseni Sode, Gregory A. Voth, and So Hirata, “A solid–solid phase transition in carbon dioxide at high pressures and intermediate temperatures”, *Nature Communications*, vol. 4, No. 2647, pp.1–7, 2013. (DOI: 10.1038/ncomms3647)

19. Tomonori Yamada, Ryan P. Brewster, and So Hirata, “Asymptotic expansion of two-electron integrals and its application to Coulomb and exchange lattice sums in metallic, semimetallic, and nonmetallic crystals”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, No. 18, pp. 184107-1–184107-13, 2013. (DOI: 10.1063/1.4828796)

20. Lizhi Jiang, Yuuichi Orimoto, and Yuriko Aoki, “Stereolectronic effects in Menshutkin-type S_N2 reactions: theoretical study based on through-space/bond orbital interaction analysis”, *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 26, No. 11, pp. 885–891, 2013. (DOI: 10.1002/poc.3186)

21. Yasuhiro Iwabata, Kin-ya Akiba, and Hiromi Nakai, “Superphenalenyl: Theoretical Design of a π -Conjugated Planar Hydrocarbon Radical”, *Chemistry Letters*, vol. 42, No. 11, pp. 1386–1387, 2013. (DOI: 10.1246/cl.130679)

22. Masaichi Saito, Tomoki Akiba, Misumi Kaneko, Toshiaki Kawamura, Minori Abe, Masahiko Hada, and Mao Minoura, “Synthesis, Structure, and Reactivity of Lewis Base Stabilized Plumbacyclopentadienylidenes”, *Chemistry - A European Journal*, vol. 19, No. 50, pp. 16946–16953, 2013. (DOI: 10.1002/chem.201303672)

23. Yutaka Imamura, Jun Suzuki, and Hiromi Nakai, “Kinetic energy decomposition

scheme based on information theory”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 34, No. 32, pp. 2787–2795, 2013. (DOI: 10.1002/jcc.23457)

24. Akira Imamura and Yuriko Aoki, “Helical molecular orbitals around straight-chain polyynes oligomers as models for molecular devices”, *Chemical Physics Letters*, vol. 590, pp. 136–140, 2013. (DOI:10.1016/j.cplett.2013.10.064)

25. Yuya Nakajima, Junji Seino, and Hiromi Nakai, “Analytical energy gradient based on spin-free infinite-order Douglas-Kroll-Hess method with local unitary transformation”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, No. 24, pp. 244107-1–244107-13, 2013. (DOI: 10.1063/1.4850638)

26. Soohaeng Yoo Willow and So Hirata, “Stochastic, real-space, imaginary-time evaluation of third-order Feynman–Goldstone diagrams”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, No. 2, pp. 024111-1–024111-7, 2014. (DOI: 10.1063/1.4861561)

27. Xiao He, Shinsei Ryu, and So Hirata, “Finite-temperature second-order many-body perturbation and Hartree–Fock theories for one-dimensional solids: An application to Peierls and charge-density-wave transitions in conjugated polymers”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, No. 2, pp. 024702-1–024702-7, 2014. (DOI: 10.1063/1.4859257)

28. Jonathan Romero, Jorge A. Charry, Hiromi Nakai, and Andres Reyes, “Improving quasiparticle second order electron propagator calculations with the spin-component-scaled technique”, *Chemical Physics Letters*, vol. 591, pp. 82–87, 2014. (DOI: 10.1016/j.cplett.2013.11.013)

29. Takuya Kurahashi, Masahiko Hada, and Hiroshi Fujii, “Di- μ -oxo Dimetal Core of Mn^{IV} and Ti^{IV} as a Linker Between Two Chiral Salen Complexes Leading to the Stereoselective Formation of Different *M*- and *P*-Helical Structures”, *Inorganic Chemistry*, vol. 53, No. 2, pp 1070–1079, 2014. (DOI: 10.1021/ic402572h)

30. Soohaeng Yoo Willow, Jinmei Zhang, Edward F. Valeev, and So Hirata, “Stochastic evaluation of explicitly correlated second-order many-body perturbation energy”, *The Journal of Chemical Physics (Communications)*, vol. 140, No. 3, pp. 031101-1–031101-4, 2014. (DOI: 10.1063/1.4862255)

31. Junji Seino, Moto Tarumi, and Hiromi Nakai, “Frozen core potential scheme with a relativistic electronic Hamiltonian: Theoretical connection between the model potential and all-electron treatments”, *Chemical Physics Letters*, vol. 592, pp. 341–348, 2014. (DOI: 10.1016/j.cplett.2013.12.060)
32. So Hirata, Xiao He, Matthew R. Hermes, and Soohaeng Y. Willow, “Second-Order Many-Body Perturbation Theory: An Eternal Frontier”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, No. 4, pp. 655–672, 2014. (DOI: 10.1021/jp410587b)
33. Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, and Yuriko Aoki, “Reply to the comment of J. Ladik on “electronic states of mixed base pairs systems of DNA and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry””, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 114, No. 4, p. 303, 2014. (DOI: 10.1002/qua.24543)
34. Masaki Okoshi, Patchreenart Saparpakorn, Yuta Takada, Supa Hannongbua, and Hiromi Nakai, “Theoretical Study on the Selective Fluorescence of PicoGreen: Binding Models and Photophysical Properties”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 87, No. 2, pp. 267–273, 2014. (DOI: 10.1246/bcsj.20130260)
35. Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, and Matthias Keller, “Test of m_p/m_e changes using vibrational transitions in N_2^+ ”, *Physical Review A*, vol. 89, No. 3, pp. 032509-1–032509-6, 2014. (DOI: 10.1103/PhysRevA.89.032509)
36. So Hirata and Ireneusz Grabowski, “On the mutual exclusion of variationality and size consistency”, *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 133, No. 3, 133:1440, pp. 1–9, 2014. (DOI: 10.1007/s00214-013-1440-y)
37. Toshiaki Kawamura, Minori Abe, Masaichi Saito, and Masahiko Hada, “Quantum-chemical analyses of aromaticity, UV spectra, and NMR chemical shifts in plumbacyclopentadienylidenes stabilized by Lewis bases”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 35, No. 11, pp. 847–853, 2014. (DOI:10.1002/jcc.23556)
38. Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, and Masahiko Hada, “Characterizing of variation in the proton-to-electron mass ratio via precise measurements of molecular vibrational transition frequencies”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2014. (in press) (DOI: 10.1016/j.jms.2014.03.009)

39. Piotr Kuźniarowicz, Kai Liu, Yuriko Aoki, Feng Long Gu, Anna Stachowicz, and Jacek Korchowiec, “Intermediate electrostatic field for the elongation method”, *Journal of Molecular Modeling*, 2014. (in press)