

「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

H26 年度
実績報告書

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
 - ・分割統治(DC)法による 2 成分相対論法の大規模化
 - ・金属ナノクラスターの電子状態・構造・安定性・触媒活性
 - ・合金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
 - ・電子の電気双極子モーメントを考慮した電子状態計算

(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
 - ・系間交差を伴う励起状態動力学法の開発
 - ・LIESST を利用した高記録材料の理論材料設計
 - ・リン光有機 EL 素子の理論材料設計

・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

(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
- ・開殻系用相対論的 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 26 年度は、平成 25 年度までに完成した高精度・高速な 2 成分相対論法に基づき、大規模分子理論・分割統治法への拡張を行った。これより十分な相対論効果を含んだ量子化学手法に基づく、大規模重元素化合物計算の実現に向けた礎が完成された。また本手法の開発に伴い、改めてより根本的な計算である、2 電子積分が計算律速となる。そこで重原子における軌道の特徴に合わせた高速な 2 電子積分アルゴリズム、一般縮約に対応した随伴座標展開一漸化関係式法を開発し、重元素化合物における 2 電子積分計算の大幅な高速化が達成された。

平田 G は、電子相関プログラムの自動合成、高速 2 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 2 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。平成 26 年度は、近距離 2 電子積分の高速計算プログラムの自動最適化・合成をほぼ完了した。また超並列モンテカルロ 2 次摂動法を非調和振動計算に応用した。有限温度電子状態理論を開発し、1 次元固体のパイエルス転移、2 次元固体のモット・ハバード転移、3 次元分子結晶・液体の各種物性計算を行った。

(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、水素吸蔵金属を理論的に取り扱った。水素吸蔵量の変化やこれに伴う体積変化なども取り扱い、相平衡状態図(PCT 曲線)の再現を試みた。

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 テーマに取り組んだ。(i) では、平成 25 年度の Pb を含む環状化合物の研究を一旦完了し、Pt ポルフィリン化合物を対象とした研究を開始した。分子構造、励起状態、配位子の種類による NMR 化学シフトの変化について検討した。(ii) では平成 25 年度までに、無限次ダグラス・クロール (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。平成 26 年度は、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。

中嶋 G は、項間交差が重要な役割を果たす機能性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、新しい技術(光誘起スピン転移など)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ている。希少元素を用いない新規機能性材料の理論設計を目指しており、平成 26 年度は Ru の代わりに Fe または Os を利用した色素が代替化合物として利用できる可能性を理論的に検討した。

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 26 年度は引き続き、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、Fe-O を反応座標に取った交差点や、交差シーム上のエネルギー極小点として計算した。現在、論文を執筆している。また、歪んだ励起ポルフィリン化合物の高速無輻射失活過程についても引き続き研究を行い、研究成果を出版した^{D-1)}。光合成系における光防護機能に関する研究も開始した。光合成反応中心に存在するカロテノイドは、光化学による分子の分解の原因となる三重項励起エネルギーを一重項基底状態に緩和する。この過程について計算を行った。三重項状態から一重項状態に遷移する反応経路を求め、緩和に至る分子構造変化の特徴を明らかにした。また、反応経路に沿った SO 相互作用を算出した。

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ことを目的としている。平成 26 年度は、3 次元系への 3D-エロンゲーション(ELG)法に DK3 法を導入し、金属を含むリング系に適用した。一方、開殻スピン系にも適応しうる AO-カットオフ-UHF 法および AO-カットオフ-ROHF 法に QFMM 法を導入することにより高速化した。本手法では、各サイトのスピン状態を制御しながら演算できるようにプログラム化し、マクスウェル・ボルツマン分布により温度効果が得られるように展開した。有機磁性体のリチウムイオン電池への応用として、森田らによって提唱されている[Br₃TOT]₃ スタッキング系に適用し、Li の吸着パターンと 4 段階酸化還元特性の定性的再現のための相互作用エネルギーを評価するとともに、モデル系としての温度依存性の算出を試みた。

また、縮重系波動関数の自由度からくる可変 K_{ij} 値を一義的に評価する手法として開発した MMNBMO 法の励起状態計算への適用性として、スピンを含む領域に局在化した分子軌道のラジカル軌道のみに対して MMNBMO 法を適用する手法を構築し、様々な高スピンポリマーへの適用を行った。

(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 26 年度は、トリオキソトリアンギュレン(TOT)誘導体が結晶状態で示す近赤外光吸収について、置換基効果を解析した。その結果、置換基導入によるスタッキング構造の変化により吸収波長に約 400 nm の差異が生じ、置換基の電子的効果による長波長化は 60-100 nm 程度と見積もられた。これらの結果は、SOMO-SOMO 相互作用の変化によって説明された。

(2-4) 平成 26 年度の代表的な原著論文

●1

Masao Hayami, Junji Seino, and Hiromi Nakai, “Extension of accompanying coordinate expansion and recurrence relation method for general-contraction basis sets”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 35, No. 20, pp. 1517–1527, 2014 (DOI: 10.1002/jcc.23646)

●2

Soohaeng Yoo Willow, Kwang S. Kim, and So Hirata, “Brueckner-Goldstone quantum Monte Carlo for correlation energies and quasiparticle energy bands of one-dimensional solids”, *Physical Review B*, vol. 90, No. 20, pp. 201110-1–201110-5, 2014 (DOI: 10.1103/PhysRevB.90.201110)

●3

Terutaka Yoshizawa and Masahiko Hada, “Gauge-origin dependence of NMR shielding constants in the Douglas–Kroll–Hess method”, *Chemical Physics Letters*, vol. 618, pp. 132–141, 2015 (DOI: 10.1016/j.cplett.2014.10.066)