

### 先端計算化学手法の開発および大規模複雑系の理論研究

Developments of Cutting-Edge Computational Chemistry Methods and Theoretical Studies on Large-Scale Complex Systems



中井浩巳氏は、量子化学と分子シミュレーションを高度に統合した先端計算化学手法を独自に創出し、大規模複雑系において生じる化学反応・エネルギー輸送・励起過程など、多岐にわたる動的現象を分子レベルで精緻に解明してきた。また、機械学習型密度汎関数理論の開発、励起状態における普遍的化学原理の提示、実験化学とのデータ駆動型連携の構築にも積極的に取り組み、理論化学の枠組みを大きく拡張し、幅広い化学分野に新しい研究方向を提供してきた。以下に主要業績を示す。

#### 1. 量子力学的分子動力学法の開発と大規模複雑系への応用

中井氏は、大規模複雑系における化学反応シミュレーションを実現するため、分割統治 (DC) 法を密度汎関数強束縛 (DFTB) 法へ導入した DC-DFTB 法を確立し、その高速化・大規模化を徹底的に進めた。特に、「京」や「富岳」での実運用を見据えた独自の超並列アルゴリズムの開発により、世界で初めて 1 億原子規模の量子化学計算を実行するという画期的成果を達成し、量子化学計算の適用範囲を飛躍的に広げた。これを基盤として、化学結合の生成・開裂を伴う反応過程を追跡するために分子動力学 (MD) 法と組み合わせた DC-DFTB-MD 法を確立した。水・氷中のプロトン拡散ではピークル機構とグロータス機構の双方を統一的に扱い、相構造に起因する拡散特性の違いを明確化した。また、ナノチューブ内の異常に高いプロトン伝導性の起源を、氷相様に秩序化した水分子ネットワークによって生じる集団的グロータス拡散として初めて理論的に説明した。さらに、カーボンニュートラルに関する技術の CO<sub>2</sub> 化学吸収法では、巨視的には化学反応の正・逆反応である吸収・放散過程がそれぞれグロータス機構とイオン対機構と全く異なる微視的反応経路で進行することを解明した。光駆動プロトンポンプであるバクテリオロドプシンに対しては、多段階プロトン移動の経路とタイミングを定量的に特定し、X 線自由電子レーザーによる動的構造解析の理解に新たな視点を提供した。さらに、リチウム・ポストリチウムイオン二次電池に対しては、濃厚電解液中でのキャリア拡散が配位子交換反応により進行することを示し、電解液設計に対する理論化学の可能性を強く示した。一連の実践的研究を通じて洗練された独自プログラム DCDFBMD は公開され、現在では国内外の多くの研究者に広く利用されている。

#### 2. 非断熱ダイナミクス手法の開発と大規模複雑系への応用

中井氏は、DC 法を時間依存 DFTB 法 (TD-DFTB) へ発展させ、非断熱遷移を組み込んだダイナミクス手法を確立することで、従来法では対象とし得なかった大規模系の励起状態ダイナミクスを精密に追跡可能とした。この手法により、アゾベンゼンの光異性化に関して、従来の気相単分子研究から溶媒中へと大きく拡張した。そして、気相では  $N=N$  結合の回転が主要経路であるのに対し、溶媒中では回転運動の拘束により反転経路が主要経路となことを示し、溶媒環境が光反

応に与える影響を解明した。また、複数の非断熱遷移が連鎖的に関与するペロブスカイト太陽電池やドナー-アクセプター型有機太陽電池に適用し、励起直後に生じる電荷分離過程を初めてシミュレーションで再現した。この成果は、光エネルギー変換材料の機能発現機構を理解し、材料設計に新たな理論基盤を提供するものである。

#### 3. 機械学習型密度汎関数理論の開発

中井氏は、電子密度とその勾配を記述子とする機械学習モデルにより、従来の解析的運動エネルギー汎関数を大きく上回る精度の汎関数を構築し、軌道非依存型密度汎関数理論 (OF-DFT) の実現に道を開いた。同様の機械学習モデルを相関エネルギーにも適用し、電子相関法の試金石である 1 電子、2 電子、摂動的 3 電子励起結合クラスター (CCSD (T)) 法に匹敵する精度を、著しく低コストで達成することに成功した。これらは、DFT のみならずの量子化学の根本的発展に寄与する先駆的成果である。

#### 4. 機械学習を用いた実験化学へのアプローチ

中井氏は、反応生成物予測、溶媒選択、反応条件最適化などの課題に対し、電子状態記述子を用いた機械学習を提案し、従来の経験則に依存した実験設計を大幅に合理化した。さらに、マルチモーダル・センサーデータを自動収集し、電子実験ノートへ統合的に記録するシステムを世界に先駆けて構築し、実験の再現性とデータ活用を飛躍的に高めた。

#### 5. 励起状態における化学原理の発見

中井氏は、金属錯体・高対称分子の励起状態に関する系統的研究から、同一励起主配置をもつ複数状態のうち最も高い状態が許容遷移となる「縮重系励起の対称則」を見だし、理論的根拠を示すとともに、B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> や C<sub>60</sub> など多様な分子で普遍的に性成立するを示した。また、トルエン誘導体におけるメチル基の内部回転障壁が基底・励起状態で全く異なるという観測結果に対して、最低非占有分子軌道 (LUMO) に現れる特殊な超共役相互作用に由来することを理論的に解明した。さらに、一重項基底 (S<sub>0</sub>)-第一励起 (S<sub>1</sub>) 状態間の無輻射遷移に関わる円錐交差構造が最高占有分子軌道 (HOMO)-LUMO 間の交換相互作用によって規定されることを示し、安定構造とは全く異なる新しい化学結合論を構築した。これら一連の知見は、光機能材料設計および光化学反応の理論的理解を大きく深化させるものである。

以上のように、中井氏は、先端計算化学手法の創出と大規模複雑系への精緻な応用により、化学反応・エネルギー輸送・励起現象の本質を明らかにするとともに、機械学習型理論や新規化学原理の提示を通じて理論化学の地平を切り拓いてきた。これらの顕著な成果は、学術的にも実用的にも極めて重要であり、日本化学会賞に値するものと認められた。