

京都大学	博士 (工学)	氏名	吉田 悠一郎
論文題目	Energy Surface Explorations of Clusters, Transition-Metal Complexes, and Self-Assembled Systems (クラスター, 遷移金属錯体, 自己集合系のエネルギー曲面の探索)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>分子は構造変化によって、そのエネルギーを変える。量子力学に基づく扱いにおいても電子基底状態に対して Born-Oppenheimer 近似は概ねよく成立しており、分子を構成する原子核の相対配置と系の全エネルギー (ポテンシャルエネルギー) には 1 : 1 の対応がある。多原子分子の構造的特徴や反応性は、内部自由度 $3N-6$ に相当する多次元空間におけるポテンシャルエネルギー超曲面 (PES) を通じて捉えられ、曲面の停留点やそれらの相対位置と言った幾何的性質が意味を持つ。すなわち、多次元空間内に点在する停留点の決定とそれらを結ぶ経路の特定は化学現象の本質の理解に関わり、とりわけ極小点は分子の安定構造に対応するため極めて重要である。こうした局所的な観点とは相補的に、PES を広域的に俯瞰してその構造特性に着目し、合理的な理解を深めようとするアプローチをエネルギー地形論と呼ぶ。蛋白質のフォールディング問題はその代表的な一つである。ポリペプチド鎖のとりうる配座は天文学的な数となるが、天然の蛋白質分子は定まった構造で機能を発現するものが多い (レヴィンターのパラドックス)。特定構造に速やかに折り畳まれる機構はしばしば漏斗型形状のエネルギー地形に基づいて説明されるが、いまだに十分に理解されているとは言い難い。量子化学の分野では、エネルギー勾配法の実装によって局所的な構造最適化が実現して以来、PES の広域的探索アルゴリズムに対して継続的に関心が持たれている。遺伝的アルゴリズムの利用や近年の反応経路自動探索 (GRRM) はその代表例であり、計算機能力の向上やアルゴリズムの洗練化に伴って、今後も化学分野全体に対して大きな影響を与えることが予想される。</p> <p>本論文はモデルおよび実在の分子系を対象としてポテンシャルエネルギー超曲面の広域的な探索を行うとともに、様々な角度からエネルギー空間の性質に関する理解を深めることを目的とした研究の成果をまとめたものであり、第 1 章から 5 章および結章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、様々な階層における分子のモデルについて、これまでの発展を要約している。また PES を特徴づけるために必要な座標系や次元性について考察し、探索や解析を行うための種々の方法論について述べている。</p> <p>第 2 章では、構成原子間距離の組を座標系として選んで分子の構造を特徴づける試みを報告している。ここでは N 原子系の自由度が N の二乗となり、通常分子座標系を用いる時よりも高次元の空間を扱うことになる。具体的にはケイリー・メンガー行列式および多項式曲線のバーンスタイン表示を用いた求根アルゴリズムを実装し、原子間距離に対する一定の拘束条件の下、多次元空間内において分子の異性化経路に対応する部分空間 (軌跡) を示している。等方的な経験的ポテンシャル関数で相互作用するクラスターと量子化学計算を用いた金 6 量体カチオンクラスターを対象として、こうした経路を計算している。</p> <p>第 3 章では、ナノキューブと呼ばれる箱型 6 量体構造を有する分子の自己集合形成</p>			

過程を念頭に、粗視化モデルを新規に提案している。このモデル分子はピラミッド型の形状を有し、6分子の各底面が集合して箱型構造を形成する。PESの広域的探索手法であるベイズン-ホッピング法などを駆使して2千余りの安定・準安定構造を見出し、これらからディスコネクティビティグラフ(DG)を作成することで、全体のエネルギー地形が箱型6量体を最安定構造とする漏斗型形状をしていることを明らかにしている。またピラミッドの高さを変化させると、エネルギー地形も大きく変化し、シート状の異性体が最安定構造となることを報告している。

第4章では、ピンサー型ルテニウム錯体における水分子の開裂および水素発生反応を対象に、量子化学計算とエネルギー地形探索法を組み合わせた計算を行っている。得られた結果からDGを作成し、金属触媒反応のエネルギー地形を解析している。この結果、触媒反応のPESは階層的な構造によって特徴付けられることを見出している。その一つは共通の化学構造式で表される構造異性体群からなるエネルギー曲面上の小領域であり、全ての異性体は比較的低いエネルギー障壁でつながっている。これは地形論においてスーパーベイスン(SB)と呼ばれる構造である。各SB内での遷移は分子構造の揺らぎに相当し、配置エントロピー効果と直接結びつけられることから、反応の自由エネルギー曲面の解析へ寄与するものと期待される。一方PES全体には異なる化学構造式に対応する多数のSBが存在する。これらは互いに比較的高いエネルギー障壁で隔てられ、化学結合の切断や再結合に相当している。つまり化学反応とはSB間の遷移と解釈される。

第5章では、配位結合に駆動される自己集合かご型超分子パラジウム錯体を取り上げ、溶液内における熱力学的安定性の起源を明らかにしている。超分子錯体の骨格は強い方向性を有するパラジウム-配位子間の結合から成っており、d軌道を量子化学的に取り扱うことが本質的に重要である。一方で、この分子系は最大で12個の遷移金属を含み、汎用の量子化学計算で振動解析や安定構造探索を行うことは困難である。またイオン間の反発を補償するのは溶媒和であり、その考慮が不可欠である。以上を踏まえ、井内らによる量子化学的な有効モデルハミルトニアンを拡張して一般化ボルンモデルと組み合わせた半経験的な計算法を提案している。モデルに必要なパラメータは摂動法による計算と比較することで決定し、様々なサイズの超分子錯体の結合エネルギーについて高精度で計算できることを示している。また熱力学的な安定性を解析するために溶媒和や振動の寄与を考慮し、自由エネルギー計算を実現している。計算の結果、超分子錯体のサイズが大きくなるにつれて静電反発が増し不安定となる。一方で、全電荷の増大に伴って溶媒和やカウンターアニオンの寄与が大きくなって不安定化を補償し、結果として安定化することを明らかにしている。また電子状態解析からはパラジウムの $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみが空軌道となる平面四配位錯体に典型的な電子配置を形成していることを見出している。

結章では、本論文で得られた結果について要約を行っている。