

(論文内容の要旨)

本論文は、化学結合の電子状態に関して量子力学に基づく場の理論的考察を行ったものであり、8章からなっている。

第1章は緒論であり、化学結合の理論的研究について言及し、量子力学に基づく化学結合の理論的研究において、電子定常束縛状態の特性を場の理論的に取り扱うことの重要性を説明している。

第2章では、電子ストレステンソル場の理論的取り扱いを定式化し、それを化学結合の強さを表現するパラメーターである結合次数の概念に応用している。その結果、結合次数の空間分布を場の量として取り扱えるようになった。また、電子ストレステンソル密度の主軸を用いて化学結合を表わす力線の空間分布を表現することに成功している。さらに、電子ストレステンソル密度の発散で定義される電子張力密度が原子核間においてゼロとなるラグランジュ点において、電子ストレステンソル密度に由来する電子エネルギー密度と電子の領域化学ポテンシャルとに着目し、それぞれが化学結合エネルギーと領域電気陰性度とに対応することを考察している。最後に、二原子分子や希ガス原子二量体を対象として、原子領域のエネルギー密度が原子間相互作用によってどのように空間的に変化するかを非経験的量子化学計算により明らかにし、この取り扱いを実証している。

第3章では、化学結合領域における電子ストレステンソル密度の固有値が原子核領域の電子密度から受ける摂動についての検討がなされており、この摂動が、分子軌道のエネルギー固有値が受ける同様の摂動とよく関連していることを明らかにしている。また、炭素間多重結合を含む炭化水素化合物を対象として、結合次数への分子軌道の寄与が各分子軌道の空間的広がりや位相によってどのように変化するかを各元素の周期律表による分類と関連付けて検討し、置換基の極性や超共役性を結合次数として表現できることを見出している。さらに、現在知られている他の手法による結合次数との比較検討を行っている。

第4章では、白金クラスターの電子の運動エネルギー密度がゼロになる表面上で、相対的に低い電子の領域化学ポテンシャル面が求電子反応中心として相対的に活性となり、水素分子の電子供与錯体形成が可逆的に進行する反応の活性部位として働くことを示すことに成功している。また、白金クラスター上に解離吸着した水素のトランス位において、白金クラスターの電子の運動エネルギー密度がゼロになる表面上に新たにより低い電子の領域化学ポテンシャル面が現れ、引き続く求電子反応の活性中心として働くことを見出している。さらに、白金クラスターが大きくなるにつれて、電子の運動エネルギー密度がゼロになる表面上で電子の領域化学ポテンシャルは一様な値に漸近してゆくことを示し、白金クラスターの反応性の量子サイズ効果を実証している。

第5章では、環状アデノシンーリン酸依存タンパク質キナーゼのリン酸転移反応の遷移状態において、リシン168残基の役割は、電子の運動エネルギー密度がゼロになる表面上で電子の領域化学ポテンシャルの高い領域から低い領域への電子移動を引き起こすという熱力学的に不利な摂動を与えるところにある、ということを見出している。その結果、分子動力的研究により、この酵素反応の遷移状態において、リシン168残基の及ぼす静電的相互作用が反応の抑制効果となって表れることを実証している。

第6章では、ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼの水素分子生成触媒反応の遷移状態において、ニッケル原子と水素原子および水素原子間の化学結合を検討し、その化学結合力が、電子ストレステンソル密度の原子核上圧縮応力成分と原子核間引っ張り応力共有結合性成分とに起因することを明らかにしている。

第7章では、高誘電率電子材料酸化物クラスターの外部静電場に対する電子遮蔽効果についての量子化学的検討を行い、局所的な電子誘電率が、電子ストレステンソル密度に起因する化学結合力を制御することによって可変であることが示されている。さらに、外部環境から高誘電率電子材料酸化物クラスターへの電子移動により外部静電場に対する電子遮蔽効果にかかわる電子状態が制御可能となることを予測している。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、本論文で行われた研究の将来を展望している。

氏名	Paweł Szarek
----	--------------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、化学結合を表わす電子状態に関して、量子力学に基づく場の理論的考察を行ったものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

(1) 電子の場のストレステンソル密度を用いて、電子のエネルギー密度や電子の領域化学ポテンシャルに基づく新しい化学結合概念を導いた。簡単な二原子分子や炭化水素分子を対象として、電子に働く力が消失するラグランジュ点において電子ストレステンソル密度を評価し、化学結合の強さを有効に表す結合次数を導いた。不飽和結合や置換基の異なるさまざまな炭化水素分子を対象として、電子ストレステンソル密度に基づく非古典的結合次数概念を用いた新しい化学結合描像を明らかにし、現在知られている他の結合次数と比較検討した結果、本結合次数の優位性を実証した。この場の理論的手法は、あらゆる元素の組み合わせに対応する化学結合にも適用しうる汎用性の高い手法である。

(2) 分子内領域で正の値を持つ電子の運動エネルギー密度が分子外領域で負になる転回点、すなわち電子の運動エネルギー密度がゼロになる界面を用いて分子表面の電子の領域化学ポテンシャル分布を視覚化し、新しい化学反応性領域概念を導いた。白金クラスター表面の電子の領域化学ポテンシャル分布が、水素分子の可逆的吸着脱離反応の触媒活性部位を有効に表すことを見出した。この手法は、電子の領域化学ポテンシャルが非一様に分布する任意の金属原子クラスター表面にも適用しうる汎用性の高い手法である。

(3) 生化学反応や高誘電率電子材料の局所電子誘電物性に関しても、量子力学に基づく場の理論的考察が有効であることを示した。初めに、環状アデノシン-リン酸依存タンパク質キナーゼのリン酸転移反応の遷移状態の電子の領域化学ポテンシャル分布が、リシン168残基と活性部位との特徴的な相互作用を有効に表すことを見出した。次に、ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼの水素分子生成触媒反応の遷移状態の電子ストレステンソル密度が、ニッケル原子と水素原子および水素原子間の化学結合を有効に表すことを見出した。また、高誘電率電子材料酸化物クラスターの電子ストレステンソル密度と局所的な電子誘電率が、外部静電場に対する局所的な電子遮蔽効果を有効に表すことを見出した。

以上要するに、本論文は、電子の場のストレステンソル密度を用いて、化学結合を表わす電子状態を解析する新しい理論的手法を開発し、これに基づいて、多種多様な有機・無機化合物の基底電子状態における化学結合に関する量子力学に基づく場の理論的考察を行ったものであり、得られた成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。