

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (工学)	氏名	今村 洸輔
論文題目	Theoretical Modeling of Condensed Phases: Quantum Chemistry for Nuclear Magnetic Shielding in Solutions and Interacting Molecule-Solid Systems (凝縮相の理論的モデリング: 溶液中の核磁気遮蔽と分子-固体相互作用系の量子化学)		
(論文内容の要旨)			
<p>現実の化学現象では膨大な数の原子・分子が関与し、溶媒和現象や固体表面上における分子吸着過程がその典型例として挙げられる。こうした凝縮相の過程において、溶媒あるいは固体を構成する周辺分子の役割は重要であり、化学反応や分子物性に大きな影響を与える。理論の発展や計算機性能の向上に伴い、量子化学分野において計算対象の大規模化が進んでいるが、凝縮相をいかに適切に扱うかは長年の課題である。着目する分子系に対して周辺分子群が及ぼす効果をできるだけシンプルに表現した理論モデルを作成することは、凝縮相における化学事象の本質的な理解へ繋げるために重要である。また、計算コストが削減されることで、結果的により高精度な近似の計算が可能となり、詳細な解析を行えるようになる利点もある。</p> <p>本論文は、液相と固相における事象を対象に、量子化学計算に基づいた新たなモデルを考案した成果をまとめたもので、全8章からなる。本論は液相に関する第1部(第2章から第5章)と、固相に関する第2部(第6章、第7章)に分けられる。第1部においては、NMR化学シフトに対する溶媒効果を適切に記述することを目標に、積分方程式理論と量子化学計算のハイブリッド法に基づく新規手法を開発している。NMR化学シフトは原子核の化学的環境を反映し、顕著な溶媒依存性を示すこともある観測量である。溶媒のモデル構築にあたっては、高い精度と見通しの良さにトレードオフの関係があり、溶媒効果の適切で定量的な評価が求められる。第2部においては、固体から切り出した部分系(クラスター)を取り上げている。実際の固体中で電子波動関数はクラスター領域外へも非局在化するが、通常量子化学計算では電子状態は領域に束縛されてしまう。適切に電子非局在化の効果を考慮することを念頭に、量子化学計算における境界条件を改善し、クラスター領域外への電子拡散の効果を扱える open-boundary cluster model (OCM) に着目し、その際用いられる complex absorbing potential (CAP) の理論的な構築方法を新たに提案している。</p> <p>第1章は序論であり、量子化学計算において液相と固相における科学的モデル構築がどのように行われてきたかを概説し、それらの特徴や違いについてまとめている。</p> <p>第2章は、量子化学計算と分子性液体の積分方程式理論のハイブリッド法である RISM-SCF-cSED 法について、関連法との違いを示しながら近年の理論的発展と応用例を紹介している。</p> <p>第3章は、RISM-SCF-SEDD 法に基づく NMR 化学シフト計算手法の開発と、その適用結果についてまとめている。注目する分子と溶媒和自由エネルギーの和で定義されるヘルムホルツエネルギーの解析的表現を磁場と核磁気モーメントに対して微分することで、核磁気遮蔽テンソルの解析式を導出している。これを実行する計算プログラムを作成し、水・ピラジン・ピリダジン分子に対する計算を行っている。ピリダジンの <math>^{15}\text{N}</math> 化学シフト計算では、連続誘電体モデルでは再現が困難な化学シフトの溶媒依存性を、本手法の適用により再現可能であることを確認している。ピリダジンの窒素原子周辺の溶媒分布を解析し、溶質-溶媒間の水素結合の効果を適切に考慮することで、化学</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	今村 洸輔
<p>シフトの定量的な評価に繋がっていることを明らかにしている。また、従来の RISM-SCF 法と比べて、RISM-SCF-SEDD 法は計算の安定性が大幅に向上しており、様々な分子に対して適用が可能であり、溶質-溶媒間の静電相互作用がより正確に反映されるようになっている。</p> <p>第 4 章では、溶媒和されたヒドリドイオンの <math>^1\text{H}</math> 化学シフトを RISM-SCF-SEDD 法に基づく自ら開発した方法や、量子化学計算から予測した成果についてまとめている。ヒドリドイオンは強力な還元剤であり、アート錯体や金属水素化物の形で様々な有機化学反応に利用されている。その単離が実現されれば、高い反応性を利用した未知の反応開拓につながる可能性がある。ヒドリドイオンの単離を確認する上で、プロトン原子核の化学的環境をプローブできる NMR 測定は有用と考えられるが、シフト値は知られておらず、あらわに溶媒分子を考慮した量子化学計算を通して、化学シフトの予測値を示している。</p> <p>第 5 章では RISM-SCF-cSED 法に基づく NMR 化学シフト計算手法を開発している。RISM-SCF-cSED 法は、溶質分子が誘起する静電ポテンシャルの記述に関して、密度が負値になる RISM-SCF-SEDD 法での物理的不備を取り除き、分散型の基底関数を用いた計算の安定的な収束も実現する。そのため、双性イオンの性質を持つピリジン-<i>N</i>-オキシドのような分子の計算も可能になり、実験で観測された <math>^{17}\text{O}</math> 化学シフトの顕著な溶媒依存性を正しく評価することに成功している。この他にも、水溶液中のアデニン分子や様々な溶媒中の <i>N</i>-メチルホルムアミド分子に適用され、連続誘電体モデルよりも優れた計算結果を与えている。</p> <p>第 6 章では OCM における CAP の構成法を新たに提案している。従来の複素変分法に基づく手法では、固体のバンドに寄与する複数の軌道のうち一つに対してしか CAP を最適化することができないという問題点があった。また、複素変分法自体が物理的な意味づけに乏しいという問題点もあった。本手法では、表面グリーン関数理論に基づく新たな CAP 最適化法を提案し、これらの問題点を解決した。開発した手法を 1 次元の強束縛モデルに適用することで、固体電子状態特有の連続的な状態密度の再現に成功した。また、Newns-Anderson-Grimley モデルに対して同手法を適用し、出現する 5 種類の表面状態の状態密度についても、厳密解をよく再現できることを確認している。</p> <p>第 7 章では、第 6 章の手法を拡張し、局在基底を用いた計算を可能にしている。この際、使用する基底関数の空間的広がりを表面グリーン関数理論における繰り返し単位に対応させた上で最適な直交基底を構築する点、そして、大量に出現する仮想軌道に対して断熱接続解を求めることを回避する点について工夫されている。開発した手法を一次元モデルポテンシャル系に適用することで、グリーン関数理論から計算される状態密度と対応した結果を得ている。また、ポテンシャル関数の一部を変化させることで、バンド近傍に局在状態を生成した状態についても同様の計算を行い、状態密度がよく再現できることを確認している。</p> <p>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している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、凝縮相において、着目する分子系に周辺環境が及ぼす影響の本質的な理解を目指すという視点で、液相と固相における化学事象の量子化学的な計算モデル構築を研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 液相における NMR 化学シフトは、溶質-溶媒間の局所的な相互作用と溶媒分布の熱揺らぎの効果をともに反映する観測量であり、その値には顕著な溶媒依存性がしばしばみられる。そのため、化学シフトの第一原理計算を行う際には、これらの効果を適切に考慮できる溶媒和モデルが必要である。本論文では、液体の積分方程式理論と量子化学計算のハイブリッド法に基づく、液相 NMR 化学シフトの計算法を新たに開発し、様々な分子系への適用を通してその有効性を確認している。本法は、溶媒を統計力学に基づいて分布関数によって表現するため、一般的に用いられる誘電体モデルと比較して溶媒効果を正確に反映できる。さまざまな分子系に対する計算結果から、誘電体モデルでは化学シフトの再現が困難な系に対しても、本法は正確な評価を達成している。未観測である、溶媒和されたヒドリドイオンの化学シフトも評価しており、今後の実験的探索における貢献が期待される。また、開発した方法は汎用量子化学計算プログラムに実装されて広く世界へ公開されており、一般ユーザーが同様の計算を行うことを可能にしている。

2. 分子とその近傍原子を取り出す、固体のクラスターモデルの量子化学計算は、クラスターのサイズ有限性のため、固体の効果を十分に記述できないことが知られている。本論文では、境界条件の工夫により固体全体に非局在化した波動関数の描像を再現する OCM に基づき、表面グリーン関数理論を利用して CAP を構成する新規手法の開発に成功している。1次元固体の強束縛モデルや Newns-Anderson-Grimley モデルへの適用によって、固体および表面状態の状態密度の厳密解を高精度で再現できることを示している。また、本手法を拡張し、局在基底による基底関数展開に対応させることで、実在系の計算へ展開する基盤を築いている。

本論文は、液相と固相における化学事象を対象として、無数の分子が互いに複雑に関与し合う凝縮相における電子状態変化に着目し、本質的に重要な要素を抽出した量子化学的モデルの構築を達成しており、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、令和6年2月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。