

## 巻 頭 言

化学のミッションの主要なものとして、物質の合成、その構造と機能の研究がある。前世紀から多数の優れた化学者がこのミッションのもとに鋭意研究をおこない、現在まで多種多様な物質を合成、その構造を明らかにしてきた。一方、機能については、まだまだ未開拓の感がある。そのためこれからの発展が大いに期待される場所である。物質の機能を設計しそれを実現するためには、物質内の電子の振る舞いを理解し、それを自在に制御する知識が不可欠である。すなわち原子、分子による枠組みを舞台とすると電子はまさにそこで演じる主役である。電子の持つ電荷、スピンはその演技に多彩な彩りを与える。自然が作り上げたこの電子の演目のシナリオを私たち科学者は知りたいと思いそのために研究を鋭意行う。このシナリオを読み解き、理解してあらたな演目を作り上げるためには力強い手法が必要である。理論科学はこの意味で極めて有力な味方である。

電子の出し入れにかかわる機能（電子移動を伴う酸化および還元、そして電荷移動などの化学反応）や電子スピンの関わる諸物性は機能物質科学の中心課題といえる。現在では、有機分子の理論化学が発展し、専門としない研究者が情報を計算機にインプットしアウトプットを取り出して理論的に構造、機能を解析する手法は日常のこととなっている。一方、s、p 電子に加え d や f 電子を有する金属錯体はまさに機能の宝庫であるが、その複雑さのために安易に取り組みにくい物質となっている。合理的に構造と機能を設計して合成するために不可欠なものとして、この d 電子のような複雑な理論化学の発展を多くの錯体化学者が長年望んできた。

金属錯体の研究においては、構造化学、反応化学、分光学的性質や電気、磁気的性質などが総合的にまとめられた成書が多く出版されている反面、錯体の理論化学を系統的に書物は我が国ではほとんど出版されてこなかった。このような背景のもと、錯体化学会が編集している錯体化学会選書のシリーズの中で、錯体の電子状態、機能を理論的に解釈し、錯体を合理的にデザインすることができる理論を取り上げた成書を出版することは当然のことと思われる。錯体化学会選書では、これまで、1 巻 生物無機化学に始まり、2 巻 光化学、3 巻 物

性化学, 4巻 NMR, 5巻 超分子化学, 6巻 有機金属, 7巻 機器分析, 8巻 溶液化学, 9巻 電気化学をとりあげており, 10巻 量子化学の理論的アプローチを加えて完結となる。まさに待望の書と言える。

著者はこの分野を世界的に先導している研究者であるが, またこの複雑な内容を平易に解説しうる力量のある方々である。本書には配位子と金属イオンが織りなす錯体の電子の振る舞い, そこから産み出される諸機能の理論化学の基礎から応用までが包含されており, 金属錯体を学びつつある学生, 大学院生, 金属錯体の電子的, 電気的性質の知識を得ようとする研究者, 錯体を用いて新しい材料を産み出そうとする研究者など, アカデミアに限らず企業の研究者にとって極めて貴重な成書が世に出ることとなり大変喜ばしいと思う。これが契機となって, 錯体化学の研究には大きな発展が期待される。

錯体化学会会長 北川 進

## はじめに

すばらしい一冊である。錯体化学会選書にこの「金属錯体の理論・計算化学」が出版されることを喜び、また敬意を表したい。本書は無機化学、中でも錯体化学分野で過去蓄積された膨大な知見を理論化学・計算化学の方法論により、統一的、包括的に整理し、深い理論的理解と精緻な解析をもとに錯体化学の理論的基盤を革新する試みである。

第一章では錯体化学への適用を意図して多電子系の理論化学の基礎理論と計算手法が解説されている。第二章では具体例を交えて最新の理論化学の錯体化学への展開を紹介している。第三章では金属錯体の構造論を基礎に反応性および生物無機化学反応への理論化学の適用を、第四章では分子集団構造を基礎に物性および機能発現への理論化学の適用を解説している。最後の第五章では錯体化学の当面する諸問題の解決を指向した先導的理論を概説している。このように、理論化学は錯体化学分野における実験結果を理論的に理解するための基礎概念や見方、考え方を提供し、計算化学は実験結果の精緻な解析により定量的な説明や解釈を与える。さらに、理論・計算化学は実験では視ることが困難な遷移金属触媒の遷移状態の構造や複雑系の動的構造なども明らかにする。実験化学的色彩の強かった錯体化学分野を革新しつつある。今や錯体化学においても有機化学分野と同様に実験と理論は車の両輪の関係にあると言っても過言ではない。

歴史を紐解くと錯体化学における理論的解析には拡張ヒュッケル分子軌道 (EHMO) 法が適用されてきた。EHMO 法はいわゆる 18 電子則を満足する数多くの有機金属化合物の構造と結合状態の解析に多大の成功を納めて来た。とくに Hoffmann 教授による軌道の対称性、軌道相関図、electron counting などによる明快な説明は有機化学における 8 電子則や対称性の保存則との対応もあり広く化学者に受け入れられて来た。さらに、18 電子則を満たさない配位不飽和な遷移金属錯体であっても閉殻電子状態に留まるような中間体や反応系の解析には EHMO 法や本シリーズの第一巻で紹介した通常 (閉殻系) の Hartree-Fock (HF) 分子軌道法 (MO) により解析が行なわれてきた。しかし、形式的には閉殻電子系と見なされるにも関わらず温度依存常磁性などの発現する遷移金

属錯体などの理論的取り扱いは今後の課題として残されてきた。さらに、開殻 d 電子系を有する無機化合物などの取り扱いでは軌道概念だけでなくスピン状態までも露に取り扱う必要性もあり、EHMO 法での取り扱いを阻んできた。

理論化学の分野では、EHMO 法では無視されてきた電子間の反発効果を露に取り入れ、さらにその効果が定性的にも極めて重要な役割を演じるビラジカル、反強磁性物質、開殻電子系など（一般に電子反発効果が顕著な物質系は「強相関電子系」と総称される場合が多い）の理論の開発に数十年に渡り取り組んできた。高温超伝導体、磁性伝導体、有機強磁性体など重要な物質群が含まれる「強相関電子系」は、物性物理の分野では電子反発効果を有効パラメータ  $U$  で取り込んだ Hubbard モデルや密度汎関数法 (LSD) に  $U$  を取り込んだ LSD+ $U$  法で取り扱われてきた。一方、理論化学分野ではモデルハミルトニアンを使用しない *ab initio* 法による方法論の開発が指向され、物性理論で開発された密度行列繰り込み群 (DMRG) などの方法も有効に取り入れてきた。本書の第一章では「強相関電子系」を対象として理論化学分野で開発されて来た *ab initio* 計算手法が懇切丁寧に解説されている。さらに他の章ではそれら計算法の具体的適用例が解説され錯体化学分野の理論的革新に成功している。本書は錯体化学分野のみならず広く物質科学分野の大学院生、研究者の座右の銘として末長く利用されるものと思われる。

20 世紀の科学技術は災害や事故を防ぎ、産業を支え、人々の生活に豊かな物質を供給し、健康を促進し、病気を克服して長寿を可能にしてきた。科学技術は間違いなく社会の要請に答えてきたといえる。しかし、前世紀の科学技術は、自然を克服し利用することこそ人間の主体性の発露に他ならないとする人間中心の自然観であった。生命誕生から 38 億年、400 万年といわれる人類史上、20 世紀は科学技術の開発・普及、その結果生じた社会変化の速度の面ではきわめて異常な世紀であった。この 100 年で世界人口は 16 億から 70 億に、先進国の寿命は 40 歳から 80 歳へ、 $\text{CO}_2$  濃度は 280 ppm から 397 ppm (2013 年) まで上昇し、環境劣化と気候変動は待ったなしで地球温暖化へと向かっている。3・11 の東日本大震災や福島原発事故は人智への信頼を揺るがしている。真理の探求のための科学研究は今後も尽きることがないが、21 世紀の科学技術は、人類社会の持続性に寄与し、人を支える科学技術であらねばならない。

現代の化学に課せられた使命は、「持続する発展」を地球規模で考え、実現するための方策を見出すことである。「資源・エネルギー問題」「地球温暖化問題」「食糧問題」「高齢化・医療問題」等は本質的に“化学の問題”に帰結される。すなわち化学者には知的活動（知的好奇心）に主導された「基礎・基盤研究」と同時に、その研究成果を地域や社会や企業等からの強い社会的要請による「課題解決型研究」に活用することが求められている。錯体化学分野は基礎および応用の両面からこれら緊急の社会的諸問題の解決に対応可能な学問領域である。本書に紹介されているように、社会的要請課題としては、太陽エネルギーの利用、人工光合成の実現、クリーンな窒素固定、燃料電池、希金属代替元素戦略、創薬、CO<sub>2</sub>の有用物質変換等々が、知的好奇心としては、低環境負荷触媒開発、分子バイオセンサー、単分子磁性制御、常温超伝導材料、量子機能材料、アポトーシス制御、バイオミネラライゼーション制御等々が挙げられる。しかしながらこれらの諸問題の解決には錯体化学分野のみならず物理化学、理論化学、生物学などの他の分野の学際的協力が不可欠であることは論を待たない。ディシプリンを超えた協働による新しい知の創造を可能にする新しい科学の確立が求められている。本書は錯体化学分野の学問的革新を目指すと同時に、当面する諸問題の解決にも戦略的かつ学際的に挑戦しており極めて斬新的な試みと言えよう。

上記の諸問題は時間軸でみると、ナノ秒から、場合によれば年のオーダーに渉る問題であり、空間軸でみるとナノ、メゾ、マクロスケールの物質を取り扱う必要のある複雑系の問題に属する。

理論・計算化学分野ではこのような複雑系の時空間的挙動を理論的に解析するために「多階層連結計算」手法が開発されて来た。Karplus 教授のノーベル賞の対象となった量子力学 (QM)/分子力学 (MM)/分子動力学 (MD) 計算はその典型例であると言えよう。QM/MM/MD 法は生物化学のみならず物質科学全般に適用可能な方法論である。しかしながら、「多階層連結計算」手法を実在系に忠実なモデルを構築して実行しようとするればスーパーコンピュータ「京」に代表される超並列計算機の使用のみならずそれに対応したソフトウェアの開発が不可欠である。本書でも QM/MM/MD 法の概説、超並列計算ソフト NTCHEM プログラムの解説などがなされており、今後の理論・計算化学分野

のさらなる発展が展望されている。本書は遷移金属酵素系や遷移金属クラスターなどの錯体化学分野における複雑系の計算手法の解説書としても有用であろう。

コンピュータのパワーアップとシミュレーションの方法論的体系化により、「経験に追随していた計算科学」から「経験に先行する計算科学」へのパラダイム変換が起こっている。多くの分野で「予測の科学 (Predictive Science)」への tipping point に到達しつつある。分子科学においても然りである。ただ、自然現象を説明する理論やシミュレーションは、所詮ひとつの近似、モデル以上にできることはあり得ない。ある平面で自然を切り、その投影図を見ているにすぎない。見えすぎるものについては、いささか疑いのまなざしを向け、見え難いものはよく見極めて、そこに隠れているかも知れない真実を“見る”心掛けを忘れてはなるまい。謙虚さを失わずに自然に向き合えば、理論化学・計算化学は現象の解明と予測に大きな役割を果たす。将来が楽しみである。

(独)理化学研究所

計算科学研究機構・機構長

平尾公彦 著