

## 審査の結果の要旨

氏名 村岡 恒輝

ゼオライトは四面体  $TO_4$  ( $T = Si, Al$  等) ユニットにより構成された結晶性マイクロ多孔体の総称で、触媒、吸着など様々な分野で重要な役割を担っている。その分子レベルの細孔構造が、吸着した分子との間に特異的相互作用をもたらすことから、ゼオライトは化学工業における最重要物質の1つとみなされており、イオン交換剤、吸着剤、分離膜、触媒として広く利用されている。Si 源、Al 源、水、鋳化剤、無機カチオン、そして有機構造規定剤 (OSDA) などを用いることで合成が可能である。粒子の形態や結晶中の欠陥に加え、ゼオライトの物性を特徴付ける代表的な因子としては、骨格構造、組成、そして原子位置の3つが挙げられる。理想的には、ある与えられた応用に対し、最も適切な骨格構造、組成、原子位置を有するゼオライトを選定し、合成条件を設定して結晶化させることが望ましい。しかしながら、ゼオライトは速度論的效果と平衡論的效果が作用する高温・高圧の水熱条件下で合成されるため、このような設計的合成は困難であった。

本博士論文は「Computer-aided design and synthesis of zeolites (計算機支援によるゼオライトの設計と合成)」と題し、与えられた応用に対して最も適切なゼオライトを設計、合成するために、構造、組成、原子位置に着目した計算機支援合成ワークフローの確立に取り組んでいる。

第1章では、構造、組成、原子位置がいかに関与してゼオライトの幅広い応用を実現しており、その全体像を理解するために、計算機科学が重要であることを議論している。第2章では、Al 原子位置とエネルギーとの間の関係性を探るために、様々な骨格構造、組成、原子位置を持つ、H型アルミノシリケートゼオライト構造を生成し、原子間ポテンシャルを用いて最適化した。その結果、同じ骨格構造・同じ組成であっても、無作為に変化させた Al の位置によって骨格エネルギーが変化することがわかり、原子位置が熱力学的安定性に関わる可能性が示唆される。

このような Al 原子位置のエネルギー依存性が他の系でも現れるとすれば、合成条件によって人為的に系の熱力学的安定性を制御することで、ゼオライト骨格中の狙った位置に Al を導入するというアプローチが考えられる。そのような合成条件の因子として、第3章では OSDA に着目している。3種類の異なる OSDA を用いて、IFR型ゼオライトを同一合成条件下で合成し、NMR 及び密度汎関数法で Al サイトの占有率を評価したところ、エネルギー値との間に相関が見られる。この結果は、理論計算によってゼオライトの Al 位置を予測、制御できることを示唆している。

では、目的とする応用が与えられた場合に、どのように最適な Al 位置を評価すれば良いのだろうか。この疑問に応えるために、第 4 章ではゼオライトの活性点付近に存在する「閉じ込め空間」に着目する。構造最適化と Voronoi 分割空間解析手法を組み合わせることにより、触媒反応の反応物や遷移状態を閉じ込める空間の特徴を明らかにし、また、これを用いたゼオライトのスクリーニングを行うことで、特定の触媒反応に最適な構造と活性点位置を見出すことができる。本手法は計算機上で生成された仮想的なゼオライト結晶トポロジーに対しても有用で、第 5 章では、現実的であるが新規のゼオライト結晶構造を、深層学習を用いて生成する手法を提案する。

第 6 章では、2 章で用いた原子間ポテンシャルによるエネルギー計算を拡張し、メトロポリス法を用いてアルミノシリケートゼオライトの自由エネルギーを計算し、その計算結果が合成実験の結果とよく合致していることが記されている。第 7 章では、ゼオライトの化学組成を決定づけるパラメタとして、Si/Al の他に B、Ga といった三価のヘテロ原子 (T(III)) を考えた。組成とトポロジーとの間の依存性を合理化するため、ボロシリケート、アルミノシリケート、ガロシリケートのゼオライトモデルを様々な結晶構造、組成、原子位置で構築した。構造最適化した結晶モデルを比較したところ、合成可能な化学組成との合致が見られている。

ゼオライト合成系に加えた OSDA は、細孔内の空間に入り込んで相互作用することで、特定の相の結晶化を規定することが知られている。そのため、与えられたゼオライト結晶構造を安定化する OSDA を予測する手法の確立が求められているが、既往の手法では有機合成不能な分子や、合成コストが非常に高い分子を予測してしまうという欠点があった。第 8 章では、本研究では、蟻コロニー最適化による分子デザインアルゴリズムを改良し、試薬の値段と、OSDA が結晶構造を安定化する効果とを共に最適化する手法を開発している。分子動力学計算により求められるエネルギーを安定化の指標に、AEI、CHA、CON の分子設計を試みたところ、実際のゼオライト合成で使用される OSDA と、新規の OSDA 候補分子が得られている。

第 9 章では、大量のゼオライト合成データを用いることで、ゼオライトの合成パラメタと構造パラメタを関連づけることを試みている。その結果、構造類似性が合成条件類似性と深く関わるが見出され、データ分析が理論計算とともに計算機支援によるゼオライト合成に寄与することを示している。

以上、本博士論文では計算機科学やデータ分析の諸手法を駆使することで、与えられた応用に対して最も適切な活性点を持つゼオライトを計算機上でスクリーニングし、計算機によって予測された合成条件をもとに結晶化させる、というオンデマンドゼオライト合成の可能性を示した。得られた成果はゼオライト合成化学の発展に重要な指針を与え、工学的に高い価値を有し、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。