

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Density Functional Tight Binding Study of Structural Dynamics in Functional Materials

(機能性材料における構造ダイナミクスに関する密度汎関数強結合法による研究)

氏 名 林 拓

## 論 文 内 容 の 要 旨

今日、様々な機能性物質が生活や産業で利用されている。こうした物質の機能は静的機能と動的機能に大きく分けられるが、特にその後者の発現においては原子や分子のダイナミクスが欠かせない役割を担っている。よって、これらのダイナミクスの役割を理解することは、より優れた機能を持つ新たな物質のデザイン・開発において重要である。このため、ダイナミクスについての実験的研究に加え、実験での観測が困難な原子・分子レベルのダイナミクスを明らかにするため様々な理論計算が行われてきた。

原子や分子のダイナミクスを求める際に最も広く用いられる手法の1つが分子動力学 (MD) 法である。MD 法のうち、古典 MD は高速だが化学反応の取り扱いが難しく、密度汎関数理論 (DFT) 等を活用した *ab initio* MD (AIMD) は化学反応を高精度に取り扱えるが計算量が膨大である。そこで、本論文では DFT の近似手法であり、DFT と比べて 100 倍以上高速かつ十分な精度で計算を行える密度汎関数強結合法 (DFTB) を採用し、これを用いた MD (DFTB-MD) シミュレーション等の理論計算を利用して様々な機能性物質のダイナミクスを明らかにした。本論文は以下の 5 章で構成される。

第 1 章では本論文の背景に加え、DFTB の理論的背景や利点、注意点について解説している。

第 2 章では、単分子の局所的ダイナミクスとそれらの相関について、BBDD という二重らせん分子のらせん反転を例に挙げて論じている。二重らせん構造を持つ DNA はらせん反転を起こすことが知られており、同様にらせん反転を起こす人工二重らせん分子は非対称触媒等への活用が期待されるが、一重らせん分子に比べると未知の点が多い。BBDD は 2 個のボロン酸エステル環で架橋された二重らせん分子で、ボロン酸エステル環の回転とらせん反転が同時に起こることが予想されているが、その詳細は明らかにされていない。本研究では DFTB-MD 計算を行い、BBDD におけるらせん反転等の構造変化のメカニズムの解明を行った。

申請者はボロン酸エステル環の向きが異なる 3 種類の初期構造について、1000 K における 400 ps の DFTB-MD シミュレーションを行い、ボロン酸エステル環と二重らせんの向きをそれぞれ測定した。シミュレーション中では、ボロン酸エステル環の回転とらせん反転の同時発生は観測されなかった。一方、BBDD 末端のトリメチルシリル (TMS) 基のねじれがほどけて入れ替わることにより、らせん反転が起こりやすくなることを見出された。平均力ポテンシャルからも、TMS 基の位置交換後の状態の方がらせん反転のエネルギー障壁が小さくなることが示され、BBDD のらせん反転が TMS 基の位置交換を引き金とする段階的なプロセスを経て起こることが示唆された。この結果より、二重らせん分子のらせん反転のダイナミクスは末端置換基のチューニングによってコントロールできる可能性があると示された。

局所的なダイナミクスだけでなく、特に周期的化合物においてはグローバルな構造やダイナミクスも重要である。第 3 章では共有結合性有機構造体 (COF) に着目し、そのグローバル構造の形成について検証した。COF は有機分子どうしが共有結合して周期的構造を形成する多孔性物資であり、ガス吸着などグローバル構造に基づく機能を示しうる。しかし、COF は結晶性が低いため構造を実験的に求めるのは難しい。本研究では 2 次元 COF の 1 つを取り上げ、DFTB を用いた構造最適化を行い、様々な積層構造の安定性を調べた。その結果より、実際の系においてどのような構造を形成している可能性が高いか考察した。

申請者は計 88 種類の最適化構造を分析した結果、単層の *p*-フェニレン環の回転がグローバルな積層構造に大きな影響を与えることを見出した。また、最も安定な最適化構造は斜め方向に積層した構造であったが、この構造から計算される粉末 X 線回折 (XRD) パターンと実験的に観測された XRD パターンは一致しなかった。最安定構造と他の構造とのエネルギー差は小さいため、実際の系においては最安定構造だけではない様々な構造が競合しており、これらの構造が自己集積過程において重要な影響を与えていることが示唆された。

共有結合で構造が形成される物質と異なり、金属イオンを含む配位化合物では局在化した電荷がダイナミクスや機能発現に影響を与えうる。第 4 章では亜鉛イオンとリン酸基、イミダゾリウムカチオン ( $\text{ImH}_2^+$ ) で構成される 1 次元配位高分子 (CP) に注目した。この CP は無水条件下でのプロトン伝導性を示すため燃料電池の電解質としての利用が期待されるが、プロトン伝導のメカニズムや経路は明らかになっていない。

申請者はまず静的な DFT 計算を行い、 $\text{ImH}_2^+$  の方向の違いによって周囲のリン酸基との水素結合による安定化エネルギーが変化するため、これが系全体の安定性に影響を及ぼすことを示した。次に DFTB-MD シミュレーションを行い、 $\text{ImH}_2^+$  のダイナミクスが自由回転ではなく段階的な方向変化であることを示した。一方、プロトン移動はリン酸基間のみで発生し、 $\text{ImH}_2^+$  が関与するプロトン移動は観測されなかった。これは  $\text{ImH}_2^+$  の酸性度がリン酸基よりも低いからと考えられる。これらの結果より、この CP のプロトン伝導経路は  $\text{ImH}_2^+$  ではなくリン酸基上であり、 $\text{ImH}_2^+$  は動的回転によるプロトン伝導よりもむしろ水素結合による系の安定化の面で貢献していると結論づけた。

最後に、第 5 章では全体の結論と将来の展望について述べている。