

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |         |
|------|---------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 号 |
|------|---------|

氏 名 林 拓

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)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所  
教授 博士(工学) 柳井 毅

委 員 名古屋大学大学院理学研究科  
教授 理学博士 阿波賀 邦夫

委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター  
教授 博士(工学) 菱川 明栄

委 員 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点  
特任准教授 博士(工学) 土方 優

## 論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

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。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。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。

まず申請者は、単分子の局所的ダイナミクスとそれらの相関について、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 BBDD のらせん反転を例に挙げて論じている。この分子は非対称触媒等への活用が期待される。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、DFTB-MD シミュレーションから、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した。また、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を示した。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ことと示された。

次に、2 次元共有結合性有機構造体 (COF) に着目し、周期的化合物のグローバル構造の形成について検証した。DFTB を用い計 88 種類の最適化構造を分析した。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。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。

最後に、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) を対象に、局在化する電荷のダイナミクスや機能発現について明らかにした。この CP は無水条件下で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、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系全体の安定性に影響を及ぼすことを示した。また DFTB-MD 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。

以上の研究の成果から、申請者は DFTB シミュレーションを中核とした理論解析による機能性材料におけるダイナミクスに関する理学的知見を提示することが出来き、理論化学の新しい可能性を提示できたと言える。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。