

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Method Development for Approximate Density Functional Theory and Applications to Complex Molecular Systems
(近似的密度汎関数法のための手法開発と複雑な分子系への応用)

氏 名 西 本 佳 央

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は半経験的量子化学計算手法の一つである密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた大規模系に向けた計算手法と振動スペクトル解析に向けた計算手法の開発と、密度汎関数理論 (DFT) を用いた超還元状態における分子構造と電子状態への応用をまとめたものである。計算資源の発達により、以前よりも量子化学計算は実験を専門とする化学者にも普及し、実験で観測される現象の理論的解釈や、未知の分子や現象の予測に対して非常に有用な手法であると認識されるようになってきている。現在広く用いられているDFTのエネルギー式を元に定式化されたDFTB法は、DFT計算で与えられる精度を維持しながらも、高速な計算が可能であるとしている。これは、通常の強束縛 (タイトバインディング) 近似を基にした計算では適切に扱うことができない電荷の揺らぎをクーロン相互作用として考慮することで計算精度を維持している一方で、積分値をあらかじめパラメータとして保存しておく工夫を用いて計算コストを抑えているためである。これらの背景を踏まえて第1章では、コンピュータと理論化学を絡めた概説を示している。その上で量子化学計算と分子力場計算の計算速度と計算精度を踏まえて、本論文の目的とその意義を述べている。第2章では、Hartree-Fock法やDFT法と共に、DFTB法の理論的・数学的な背景を簡潔にまとめている。

DFTB法はDFT計算や他の量子化学計算手法よりも数千倍から数万倍高速であると言われている。しかしながら、一万原子を超える規模の量子化学計算には、依然として計算コストと計算資源の問題があるため、容易に実行できるものではない。そこでこれらの問題への解決策として、第3章ではフラグメント分子軌道 (FMO) 法とDFTB法を組み合わせることで、低い計算コストで大規模な系の量子化学計算を行える、FMO-DFTB法と呼ばれる手法を提案している。FMO法は、大きな系を小さなフラグメントに分割して計算することで計算コストを低く抑えながらも、最後にフラグメントのエネルギーや物性を過不足なく足し合わせることで、系全体のエネルギーや物性を再現する手法である。最初にFMO法とDFTB法の概論を説明した上で、FMO-DFTB法に必要な数学的な背景と概念を簡潔にまとめている。通常DFTB法は計算コストが三乗に比例して増加するが、FMO-DFTB法を用いることで計算コストの増加を1.2乗程度に抑えることに成功してい

る。計算コストの増加のみならず、実際に20,000原子程度の大きさで比較すると、FMO-DFTB法は通常のDFTB法よりも約10,000倍程度高速に計算できることがわかり、手法の速度面における優位性を明確に示している。一方で精度に関してはタンパク質やデオキシリボ核酸を用いて比較することで、FMO-DFTB法は通常のDFTB法で計算されたエネルギーと構造をよく再現できることを示している。最終的には従来のFMO法を用いて計算された15万原子の計算をはるかにしのぐ規模の計算を実現し、100万原子程度の系の構造最適化を実現している。

さらに第4章では、軌道の電子占有数が小数になっている場合にも適用可能な解析的二次微分の理論をDFTB法に基づき提案し、赤外分光スペクトルやラマンスペクトルの予測を行っている。軌道の電子占有数を小数にする手法は擬縮退した系の電子状態を決定する際に有用であったものの、これまでにこのような場合に解析的二次微分を扱える手法は、Hartree-Fock法やDFT法、他の(半)経験的量子化学手法を含め存在しなかった。ここでの研究を通じて、軌道の電子占有数が小数になっている場合における、解析的二次微分と基準振動解析のDFTB計算を可能にしている。本章では、最初にラジカルを持った系に対して窒素・酸素原子間の振動モードの振動数をDFTB法とDFT法で計算して実験値と比較することで、DFTB法の妥当性と開発・実装した理論の正当性を示している。さらにグラフェンナノリボンに対して、赤外分光スペクトルやラマンスペクトルの系の大きさに対する依存性を検討・議論している。本手法はナノサイズの分子に対して計算速度と精度の面からの優位点を述べた上で、今後の応用展開の可能性を示している。

第5章では、複雑な分子系への応用研究として、超還元状態におけるポリオキシメタレート(POM)錯体の分子構造と電子構造の解明を議論している。実験事実として得られた構造変化を理論計算の立場から、化学的・理論的にその変化の背景を突き止めている。ここでは通常の構造最適化計算のみならず、分子動力学計算を組み合わせることで、より現実に近い環境のシミュレーションを行うことを述べた上で議論を行っている。シミュレーションの結果から、モリブデン原子が三角形に類似した結合を形成することを発見している。さらに、その化学的・理論的な理由付けとして、超還元状態において結合を形成する以前に、ヤーン・テラーゆがみを誘発することを結晶場理論の観点から示している。その上で超還元状態における安定性の理由を、電子状態と量子化学の理論を用いて明らかにしている。さらに、POM錯体の還元と酸化の両方の過程を検討し、実験との比較をすることで、実験と理論との一貫性をより確固たるものとしている。また、理論計算により得られた知見を基にして、より性能の高い分子を設計する実験的な指針を提示している。

最後に第6章では、第3章から第5章までに得られた知見を総括したうえで、理論開発を通じて計算適用範囲を広げていくことと、応用計算を通じて化学の問題を解決していくことの両方の重要性を述べている。