

## 博士論文の要約

論文名 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)

理学研究科 物質理学専攻 (化学系) 西本 佳央

本論文は三つの章からなっており、そのうち二つは自己無矛盾電荷密度汎関数強束縛 (SCC-DFTB)法に関連した新しい量子化学計算手法の開発に関係している。SCC-DFTB法は第一原理密度汎関数法 (DFT) を基にした半経験量子化学計算手法であり、通常のDFT計算の約1000倍高速でありながらも、パラメータに依存して同程度の精度を持つことが知られている。量子化学計算を用いて巨大分子の計算を行うことが、計算化学における問題の一つとなってきた。しかしながら、通常の量子化学計算は大きな行列の体格化を行う必要があるため、必要な計算時間は分子の大きさに対して三乗に比例する。SCC-DFTB法も例外ではなく、巨大分子に適用する際に致命的な律速となっている。そこで、一つ目の量子化学計算手法の開発は北浦和夫教授とフェドロフドミトリ博士が提案したフラグメント分子軌道 (FMO)法とSCC-DFTB法に着目し、これらの手法を組み合わせたものである。本論文で提案するFMO-DFTB法は、この好ましくない三乗のスケーリングをほとんど線形増加 ( $O(N^{1.2})$ ) まで削減している。一方で、FMO-DFTB法と通常のDFTB法を比較したときの誤差は、約2000原子のポリアラニンを二残基ごとに分けた場合に1 kcal/mol以下となり、最適化した構造の誤差は平均平方根偏差が0.1 Å程度となることが分かった。さらにこの新しい手法を用いて1,000,000原子以上の系全体を量子化学的に構造最適化することが可能であることを実証している。

ナノ構造を同定する上で、赤外分光やラマン分光スペクトルはますます重要になってきている。さらに量子化学計算を用いての分光スペクトル予測も盛んに行われるようになってきており、その重要性は高くなっているといえる。しかしながら、量子化学計算による分光スペクトル予測は計算コストが非常に高く、用いることができる手法は限られている。そのうえで、バンドギャップが狭いときに計算上問題となる点が出てくる。二つ目の報告は、SCC-DFTBに関連して、バンドギャップが狭いときにも適用可能な解析的二次微分を定式化している。SCC-DFTB法を用いているために計算コストが低く、1000原子以上の系の赤外分光やラマン分光スペクトルのシミュレーションを効率よく行うことを可能にしている。比較のために、通常のDFT計算を用いたシミュレーションでは複数のCPUを用いたとしても、100原子程度の大きさまでしか計算することができない。従来DFTB法を用いたIR・ラマンスペクトルのシミュレーションが不可能であった、ラジカル系とグラフェンナノリボン (GNRs) のシミュレーションの例が本章で示されている。ラジカル系は適切なスケーリング値を取ることで従来のDFT計算と同じような精度を与えることができることを示

している。さらに、GNRsのシミュレーションを行うことで、バンドギャップが狭くても適切にシミュレーションを行うことができていることを示している。

手法開発の一方で、実験の研究者が抱える問題を理論的な考察を通じて解決していくことも重要である。分子クラスター電池はその高い充放電性能から興味を持たれているが、充放電中に起こる化学反応についての考察は現状難しい。モリブデンとタンゲステンから成る $\alpha$ -ケギン型のポリオキソメタレート (POM) クラスターは充放電中に24電子を「貯蔵」して構造変化を引き起こすことが、実験的に示されている。しかし、POMの実験的な同定は、超還元中の金属-金属や金属-酸素の原子間距離の変化をとらえることに限定されていた。そこで、三つ目の報告では、DFT計算を用いた量子化学計算を行うことで、POMの還元状態における構造変化と実験変化の両面を考察している。POMの計算にLi<sup>0</sup>原子を加えて超還元をシミュレートした上で、第一原理分子動力学シミュレーションと構造最適化を行い、さらに電子構造に関する広範な分析を行っている。DFT計算から、約35個のLi原子がPOMクラスターと相互作用をすることで、POMクラスターへと24個の余剰電子が伝達され、四つの金属三角形が形成される。超還元中に本章で示されているようにして、POMクラスターの電子構造と分子構造の間で精密に相互作用をすることがわかり、さらに高い電池容量を持つMCB材料の設計への道を開く研究であると言える。