

別紙 4

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

主 論 文 の 要 旨

論文題目 強結合近似密度汎関数模型に基づくレプリカ交換傘

サンプルシミュレーションによるフタロシアニン鉄複合体の生成の研究

氏 名 伊東 真吾

論 文 内 容 の 要 旨

近年、無機分子のみならず蛋白質などの有機分子においても分子動力学計算や量子化学計算に代表される計算機シミュレーションが盛んに行われるようになってきた。計算機の性能向上とともに、巨大な系に対しても計算が可能となってきてはいるものの、扱う系の大きさに比例して増大する計算コストをどのように抑制するかという問題は、計算機シミュレーション分野において未だに大きな課題として残っている。そのような問題の解決法として分子動力学計算においては、マルチカノニカル法やレプリカ交換法に代表される拡張アンサンブル法を用いた計算手法が開発されてきた。これらの手法は、非ボルツマン因子による人工的な統計力学的集団を用いることにより、ポテンシャルエネルギー空間上の自由酔歩を実現する。結果として、系はエネルギー極小状態に留まる事を避けることで従来の手法より幅広い構造探索を可能とする。一方、量子化学計算の分野においては、量子計算の一部を実験から得られた経験的なパラメータに置き換える手法や、電子密度の汎関数を用いて電子の状態を計算することで計算速度を高速化した密度汎関数法などが開発されてきた。しかしながら、分子動力学と量子化学で別々に開発されたこれらの手法は、互いの分野で相互に利用されることはあまりなかった。とりわけ拡張アンサンブル法は生物物理の分野において幅広く利用されてきたが、物理化学、とりわけ量子化学計算の分野においては認知度が低い。

1930年代に発明され、染料から半導体の作製に至るまで、現代においても幅広く利用されているフタロシアニンという分子が存在するが、この分子の形成過程は未だに多くの謎を残している。この分子の形成過程を解明しようと、すでに拡張アンサンブル法を用いない量子化学計算が行われたが、形成に至らなかったという報告がなされている。申請者は、このような従来の量子

化学計算のみでは解明が難しい系においても、拡張アンサンブル法と組み合わせた量子化学計算を行うことで、そのような系に対しての問題の打開策につながるのではないかと考えている。

そのような背景の下、量子化学計算において利用されている“DFTB+”という名の計算パッケージに、拡張アンサンブル法の1つであるレプリカ交換傘サンプル法を導入した。この“改良型 DFTB+”パッケージは以下”DFTB+/REM”と呼ぶことにする。”DFTB+/REM”パッケージの計算精度を確認するために、マロンアルデヒド分子中のプロトン移動反応について強結合近似密度汎関数模型に基づいたレプリカ交換傘サンプルシミュレーションを行った。マロンアルデヒドは9つの原子からなる小さな分子ながら、分子中のプロトン移動が確認されている。そのことから量子化学計算のテスト計算として用いられている分子である。実際にプロトン移動が行われていることが確認された後、さらに計算結果に対して他の計算パッケージを用いて同様の系で計算した結果との比較を行った。比較の結果、”DFTB+/REM”は十分な計算精度を持つことを示された。

また、量子化学計算における拡張アンサンブル法の有効性を証明するために、従来の量子化学計算のみでは形成に至らなかった、フタロシアニン鉄錯体を4つのフタロニトリル分子と1つの鉄原子より形成する計算を、強結合近似密度汎関数模型に基づいたレプリカ交換傘サンプルシミュレーションを用いて行った。結果として、量子化学計算に拡張アンサンブル法を組み合わせることでフタロシアニン鉄錯体が形成されることが示された（下図参照）。また、計算トラジェクトリーの解析により、この分子の形成過程の律速となっているであろう、中間体と示唆される構造を見出した。

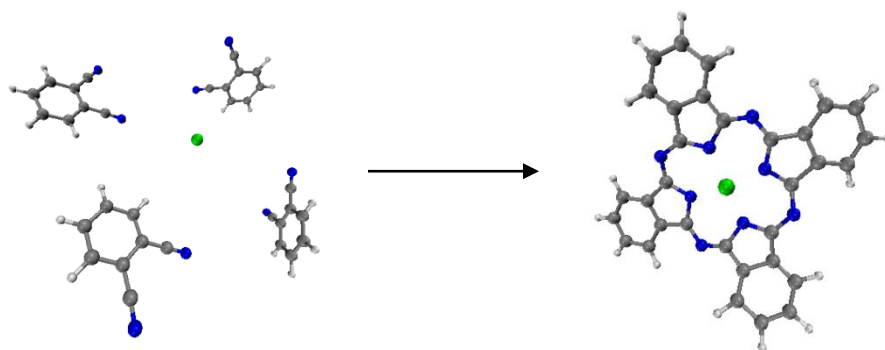


図. 4つのフタロニトリル分子と1つの鉄原子よりフタロシアニン鉄錯体が形成されたレプリカ交換傘サンプルシミュレーション

