

別紙 1 - 1

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 伊東 真吾

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

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教 授 Ph.D. 岡本 祐幸  
委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教 授 理学博士 上羽 牧夫  
委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教 授 理学博士 野口 巧

## 論文審査の結果の要旨

## 別紙 1 - 2

近年、無機分子のみならず生体高分子においても分子動力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が、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、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。この手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。

申請者は、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鉄錯体の形成過程をシミュレーションによって研究した。この分子の形成過程を解明するために、先行研究として、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、フタロシアニン鉄錯体は形成でき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に至らなかった系においても、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、問題の打開策につながるのではないかと考え、量子化学計算に拡張アンサンブル法を導入した。

そのような背景の下、強結合近似密度汎関数模型に基づく量子化学計算において利用されている“DFTB+”という計算パッケージに、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法に基づいたレプリカ交換傘サンプリングシミュレーションを行った。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い、“改良型 DFTB+”が十分な計算精度を持つことを示した。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できなかった、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。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と考えられる中間体の構造を見出した。

以上の結果は、これまで古典力学系で広く使われてきた拡張アンサンブル法が量子力学系でも有効に使えることを示したものであり、これから、幅広い応用研究が生み出されることが期待され、高く評価される。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与されるに相応しいと認められる。