

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 Aulia Sukma Hutama

論 文 題 目 Evaluation, Improvement and Development of
Density-Functional Tight-Binding Parameters for
Simulations of Materials

(物質のシミュレーションのための密度汎関数強結合法の
パラメータの評価、改良および開発)

論文審査担当者

主 査 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 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 篠原 久典

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 特任准教授
博士(工学) 横川 大輔

委 員 Oak Ridge National Laboratory Senior research staff

Ph.D. Stephan Irle

論文審査の結果の要旨

近年の計算機の発展にともない、理論計算で扱える系のサイズは大きくなってきている。しかしながら、ナノスケール材料における化学反応をダイナミクスも含めて量子化学的に取り扱おうとすると、従来の密度汎関数法(DFT)のような理論は計算コスト、資源の面から依然として困難である。これを打開するため、申請者は材料や、化学現象、そして物性の計算のために、計算コストのより低い密度汎関数強結合法(DFTB)の評価、改善、および開発を行った。

第二章には、DFTB の三次レベルまでの近似、スピン分極、長距離補正(LC-DFTB)など最近の DFTB における改善を含めた理論的背景がまとめられている。これらすべての方法が第三章から第五章まで全体を通して、ベンチマーク計算とその評価に用いられた。

第三章では、グラフェン平面内の炭素原子とラジカルフッ素原子を用いて、グラフェンのフッ素化におけるポテンシャル曲線について検討が行われている。申請者はグラフェンの分子モデルとしてコロネン分子を用い、この分子平面に対して垂直方向からフッ素原子が接近する場合の反応経路について調べた。その結果、LC-DFT を除くすべての DFT は、DFT や DFTB における自己相互作用エラー(SIE)により、解離極限における大きなエラーが引き起こされ、汎関数によっては反応エネルギーの過小評価が3から20kcal/mol にもなることを見いだした。DFTB は最も大きなエラーを示すが、申請者はこれが SIE に加えて、フッ素の各 2p 軌道が縮退するような定式化によるものであることを突き止めた。さらに申請者は、グラフェンのフッ素化の DFTB による記述には、LC 項と、より柔軟なスピカップリングの導入が必要であると結論づけた。

第四章では、グラフェンの酸化や窒素化について、コロネン中心の二つの炭素とエポキシド構造を形成する酸素や、ナイトレン構造を形成する窒素を用いた検討が行われている。酸素はフッ素同様、SIE とスピカップリングの問題が存在したが、一方、窒素原子付加においては、4P の電子基底状態には β スピンの電子密度においてホールが無いため、これらの問題が起きないことを明らかにした。この発見は、現在、当該分野の関心を集めているプラズマ環境下におけるグラフェンの窒素化に関して、DFTB 法を用いた分子動力学計算(DFTB/MD シミュレーション)に有用なものである。

第五章では、固体酸化物系燃料電池に用いられるイットリウム安定化ジルコニアにおける酸素移動に関するシミュレーションのため、ジルコニウム-ジルコニウム間、ジルコニウム-酸素間の相互作用を計算するために開発した、新たな反発エネルギーポテンシャルについて報告している。これを通じて、ジルコニウムの2相(六方最密構造と体心立方構造)の安定化については、反発エネルギーポテンシャルに短距離特性を加味することが重要であることを見出した。現在、高温における酸素移動に関してはほとんど知見が得られておらず、この成果は今後の輸送シミュレーションを可能とする。

本論文は、具体的な物質系を扱いながら DFTB 法の評価や改善を成し遂げたものであり、その波及効果も十分期待できる。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と認められる。