

京都大学	博士 (工学)	氏名	飯田 健二
論文題目	Systematic understanding of chemical process in solution (溶液内化学過程についての系統的理解)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>溶液内現象は、化学の様々な研究領域とも密接に関連した、極めて日常的な存在である。しかしながら無数の分子が関与する複雑さと多様性から、今日においてもなお多くの課題が残されている。近年では分子動力学法に代表される種々の計算手法が開発され大規模な数値計算が実行可能となり、多様な化学過程の詳細な情報が得られるようになってきている。一方で、こうした数値情報を化学的理解に結びつけることは必ずしも容易ではない。全ての化学現象は系を構成する個々の分子に帰着される以上、広汎な溶液に対して適用しうる一般性の高い分子理論の存在が期待できるはずであり、あらゆる種類の溶液に共通する現象の支配因子を見出し、多様な現象を包括的にかつ系統的に理解できることが望ましい。本論文は、こうした観点から、溶液を構成する溶質分子の電子状態と溶媒和構造に特に着目して行われた研究の成果がまとめられており、全6章からなる本編と緒言および結言から構成されている。</p> <p>緒言では、溶液内化学現象を理解するに当たり、溶液の複雑さ並びにその性質の多様性について述べられている。次に、溶液内現象を扱うための量子化学、統計力学、分子シミュレーション法、連続誘電体論などについて要約されている。</p> <p>第1章では、水中における二酸化炭素と水酸化物イオンの反応が検討されている。この反応は気相中では障壁なく進行する一方で、水中では障壁が存在する事が知られている。この相違の原因を解明するために、分子性液体に関する積分方程式理論である RISM 法と量子化学計算を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法を用いて反応のエネルギー変化を計算し、実験的知見に合致する結果を得ている。この反応は水酸化物イオンから二酸化炭素への電子移動によるものであることから、水酸化物イオンの孤立電子対の軌道と二酸化炭素のπ^*軌道に着目して解析を行い、前者の軌道エネルギーが溶媒和により大きく安定化することが障壁を生じる原因であることを見いだしている。さらに水和構造についても解析し、二酸化炭素周辺の水和と水酸化物イオン周辺の脱水和過程が競合することで、反応に伴う自由エネルギー変化が決定されていることを明らかにしている。</p> <p>第2章では、RISM-SCF-SEDD 法を用いて水中のエタノールアミン(MEA)と二酸化炭素の間の結合形成過程を検討している。両者は孤立系にあっては結合を形成しないが、水中では前者の窒素原子と後者の炭素原子が結合した安定な錯体を形成することを計算から示している。これは実験結果とも一致している。また結合形成の過程に対して共鳴構造の観点から電子構造の解析を行い、二酸化炭素の炭素と酸素間の結合のイオン結合性が増大するとともに、水和が強化されることを明らかにしている。すなわち、酸素原子への水素結合の形成に伴い電子移動が促進されていることを示している。詳細な解析から、二酸化炭素周辺の水和と MEA の窒素周辺の脱水和過程が結合形成の自由エネルギー変化の重要な要因であることを見いだしている。</p> <p>第3章では MEA と二酸化炭素の反応について、結合形成に引き続いて起こるプロトン脱離過程の検討が行われている。分子内プロトン移動および MEA や水がプロトンを受け取る塩基として働く反応経路を検討し、MEA が塩基として作用することを明らかにしている。またプロトンを引き抜かれた複合体は、二酸化炭素に由来する酸素部分に電荷が局在化しているために水と強く水素結合していることを見いだしている。すなわち酸素周辺の強い水素結合を伴う水和が最終生成物の安定</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	飯田 健二
<p>性を決定付けていると結論している。</p> <p>第 4 章では溶媒和による軌道エネルギー変化の機構を系統的に理解するための理論的な枠組みを考察している。一般に分子の電子状態は軌道近似に基づいて記述されることが多い。軌道エネルギーは分子軌道の特徴づける最も重要な値であるが、溶媒和によって大きく変化することが知られている。この変化量は分子はもちろん、分子軌道や溶媒などによって大きく異なり、一見すると全く規則性がないように思われる。ここでは軌道エネルギー変化を、溶媒和による波動関数の変化 (分子分極)、溶質-溶媒間の相互作用と、分子分極に伴う相互作用の変化 (溶媒の緩和) などに分割した上で、連続誘電体論の枠組みを利用して解析的に考察し、変化量に関する近似的関係式を導出することに成功している。Onsager のモデルを利用したこの式は、溶媒の誘電率と屈折率のみをパラメータとして含む簡単な表式であるが、得られる変化量は精密な第一原理計算によって得られた変化量と非常に良い一致を示している。更に近似を進めることで、軌道エネルギーの変化量が、分子全体および各分子軌道から計算されるそれぞれの双極子モーメントの間の内積に比例していて、系統的に評価できることを見いだしている。</p> <p>第 5 章では、水溶液中での分子のイオン化過程を検討している。Koopmans の定理によれば、イオン化ポテンシャルは軌道エネルギーと等価な意味を持っている。実際に最近測定された水溶液中でのイオン化ポテンシャルは孤立状態にある分子とは異なる値になることが知られている。また溶液内でのイオン化過程に関しては、注目している分子種のみならず、その周囲に存在する膨大な数の溶媒分子とその緩和をも考慮する必要がある。そこで自由エネルギー曲線の問題を導入し、線形応答理論に基づくことで、垂直イオン化ポテンシャルとそのスペクトル幅を算出する一般的な表式を導出している。また連続誘電体論を利用することで、溶媒緩和を垂直イオン化に追従する速い成分と追従しない遅い成分に分割する半経験的な枠組みを提案している。アルカリ金属イオン、ハロゲンイオンや水分子などのイオン化に関するイオン化ポテンシャルおよびスペクトル幅の計算の結果は、実験値をよく再現しており、得られた表式が適切にイオン化過程を記述していることを示している。また断熱イオン化ポテンシャルについても、孤立状態にある分子からの相違を決定づけているのは主に溶媒和構造の変化であることを見いだしている。さらにスペクトル幅について、Born の式を利用して表式の簡略化を進めることで、溶質が大きくなるにつれて線幅が狭くなる機構を説明している。</p> <p>第 6 章では、代表的な不均一溶液系である固液界面における溶媒和構造を記述するための新しい統計力学理論を提案している。この理論では、界面近傍に特有な異方性に注目して円筒座標系を導入し、界面に対して垂直な方向と水平な方向の 2 つを独立な自由度として選んで溶媒の密度分布を記述している。この理論に polymer-RISM 理論を組み合わせることで、界面に特徴的である周期境界性を分子レベルで取り扱う事にも成功している。開発した方法を格子状に原子が配列した電気的に中性な固体およびそれが帯電したものを選び、界面近傍の水の構造を計算している。その結果、電気的に中性な界面近傍の第一溶媒和圏では、水分子が On-top サイトよりも Hollow や Bridge サイトに優先的に吸着しているということが示されている。一方、帯電した場合は、溶媒の水素の分布関数に新たなピークが界面近傍に現れており、幾何的情報に基づく解析から、固体と溶媒の水との間に水素結合が生じることを明らかにしている。</p> <p>結言では本論文で得られた結果が要約されている。</p>			

氏名	飯田 健二
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、あらゆる種類の溶液に共通する支配因子を見出し、多様な現象を包括的かつ系統的に理解することを目的とし、溶液を構成する溶質分子の電子状態と溶媒和構造に着目して行われた研究をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

第1章では水中の二酸化炭素と水酸化物イオンの反応における活性化障壁について、軌道エネルギーの溶媒和による変化に着目してその起源が解明されている。また水和構造の観点から自由エネルギー変化の機構について検討し、反応に伴う水和および脱水過程が重要であることを明らかにしている。

第2章と3章ではエタノールアミンと二酸化炭素の反応について検討しており、実験的に知られているように水中でのみ両者が安定な錯体を形成し、引き続いてプロトン移動が起こることを計算から示している。また共鳴構造に基づいた電子状態解析を行い、反応に伴う溶質の電子状態変化と水和が互いに強く関連し合い、結合形成機構並びに最終生成物の安定性に本質的な役割を果たしていることを明らかにしている。

第4章では分子の電子状態を特徴づける代表的な量である軌道エネルギーの溶媒和による変化について、連続誘電体論の枠組みを利用して解析的に考察を行っている。その結果、軌道エネルギーの変化量が、溶媒の誘電率と屈折率のみをパラメータとして含む簡単な表式で説明でき、系統的に理解できることを見いだしている。

第5章ではイオン化ポテンシャルの溶媒和による変化並びにそのスペクトル幅について検討が行われている。自由エネルギー曲線概念を導入し、線形応答理論に基づくことで、垂直イオン化ポテンシャルとそのスペクトル幅を算出する表式を導出し、様々な分子・イオン種のイオン化ポテンシャルおよびスペクトル幅の実験値の再現に成功している。さらに連続誘電体論を利用する事で、イオン半径とスペクトルとの関係を明らかにしている。

第6章では固液界面の溶媒和構造を記述するために、その特徴である異方性に着目し二次元の密度分布として溶媒和構造を効率よく記述する理論を開発している。polymer-RISM理論を組み合わせることで、界面に特徴的である周期境界性を分子レベルで取り扱う事にも成功しており、固液界面近傍の化学現象に対する理論的取り扱いについて新しい道を拓くものと期待される。

以上、本論文では、軌道エネルギーと溶媒和構造に着目しながら、多様な溶液内現象を包括的かつ系統的に理解するための方法論を確立している。こうした方法は、多方面に渡る溶液内現象に展開可能であるばかりでなく、分子の物性や反応性を理解する上で本質的であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。