

京都大学	博士 (工学)	氏名	城戸 健太郎
論文題目	Theoretical Studies of Chemical Processes in Multi-Component Solution Systems Based on Integral Equation Theory for Molecular Liquids (分子性液体の積分方程式理論による多成分溶液内の化学過程に関する理論的研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>電解質溶液は、分析化学、電気化学や合成化学など多くの化学分野で広く研究され、利用されている。また生体は基本的に電解質水溶液で満たされており生命現象とも密接に関わっている。しかしながら、その分子論的な理解は今日においてもなお十分に進んでいるとは言いがたい。これは系中に混在する分子種間の複雑な相互作用、とりわけイオン間に働く強い静電相互作用によるところが大きい。またこうした強い相互作用ゆえにイオン種が反応や機能の本質に大きく関わる例は枚挙に暇ない。さらに、こうした影響の大きさは濃度に対する依存性も示す。換言すれば、電解質溶液を理解するためには、分子・原子レベルの詳細な情報を幅広い条件下で均質に扱う理論体系が必須であることを示している。本論文は、液体の積分方程式理論に基づく種々の方法を新規に開発、あるいは駆逐することで、電解質溶液や溶液内の様々な化学過程を対象として、その機構を分子論的に明らかにした研究成果をまとめたものであり、序章と結章および2部5章から構成されている。</p> <p>序章ではまず、分子動力学法に代表される分子シミュレーション法による電解質溶液の研究について述べられている。ついで液体の積分方程式理論、とりわけ分布関数理論として広く用いられている RISM (相互作用点モデル) 理論について要約されている。また同法の枠組みの中で溶媒和自由エネルギーを高精度に得るための補正法についても言及されている。同様に三次元分布関数を計算する 3D-RISM 法や MC-MOZ (多中心-分子 Ornstein-Zernike) 法について述べられている。</p> <p>第1部は第2章から第4章までで構成されており、RISM 理論の拡張とその応用について述べている。第2章では、分子論に基づく酸解離定数 (pKa) の第一原理的計算手法を提案している。酸性水溶液は、水、プロトン種 (オキソニウムイオン) およびアニオンからなる3成分液体と見なすことができる。また RISM 理論においては系を構成する各分子種の濃度を任意に設定できる。これら二つの点に着目して RISM 理論を多成分溶液に拡張し、含まれるプロトン種の濃度を変化させることで、pH を自在に設定できる水溶液モデルを開発している。さらに、この方法を塩酸中のグリシンに適用し、様々な pH 条件下でカルボキシル基のプロトン脱着に関する自由エネルギー差を求め、第一原理的に滴定曲線を計算することに初めて成功している。得られた曲線の変曲点からグリシンの酸解離定数を算出し、実験値とのよい一致も得ている。酸解離定数の理論的な算出には、pH 条件を変化させることが不可能であったために、イオンを含まない純水を連続誘電体などでモデル化し、この下でのプロトン脱着に関わる自由エネルギー差をもって代替することが広く行われてきた。一方、本方法では、イオン強度を正しく考慮することができるが、実際の計算において、プロトンが脱着する条件付近ではこうした効果が無視できるほど小さいことを見いだしている。すなわち、従来からの簡便な取り扱いが一定の成功を収めて来た背景を分子論的な立場から明確にしている。</p> <p>第3章では、RISM 理論と量子化学計算を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法を用いて、水溶液内のグリシンのカルボキシル基及びアミノ基の解離定数を評価している。プロトン解離は簡単な化学反応であり、量子化学的手法による取り扱いが必須である。HF 法、DFT (B3LYP) 法、CCSD (T) 法などを用いた計算を行うとともに、電子波動関数を記述するための基底関数の効果についても検討を行っている。一方、これは水溶液中で起こる過程であり、溶媒和自由エネルギーの計算も本質的に重要である。特に RISM-SCF-SEDD 法は、グリシンと溶媒の水との間の静電相互作用を電子の空間的な広が</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	城戸 健太郎
<p>り (SEDD) を考慮できる点が大きな特徴の一つであり、既存の点電荷間の相互作用に基づくモデルに比較して、SEDD の取り扱いが本質的であることを指摘している。とりわけプロトンが解離したカルボキシル基は負に帯電することから電子分布が空間的に広がりやすく、高い精度の量子化学計算を行うとともに、大きな基底関数系で SEDD を取り扱うことが正確な解離定数の算出には必要であると結論づけている。すなわち、非局在化した電子を持つ官能基が含まれる分子種においては、溶質 - 溶媒間相互作用を点電荷近似では適切に表せないことを示唆している。</p> <p>第 4 章では、過塩素酸ナトリウム及び過塩素酸カリウムを含むクロロホルム溶液内における 25, 26, 27, 28-テトラメトキシカリックス [4] アレーン (CXA) のカチオン捕捉について研究している。CXA はコーン構造および部分コーン構造の二つの構造を有し、前者がナトリウムイオンを、後者がカリウムイオンをそれぞれ選択的に結合 (捕捉) することが知られている。捕捉に伴う自由エネルギー変化は、CXA の構造変化、CXA とカチオン種との相互作用、溶媒和といった複数の過程が関与しており、殊にカチオンは電解質溶液を構成する溶媒であるとともに、いわゆるゲスト分子種としての役割も担っていることから、これらを統合した適切な溶液系モデルが必須となる。ここでは高精度の量子化学計算を行うとともに、多成分溶液系に拡張された RISM-SCF-SEDD 法を採用することで、自由エネルギー変化の高精度計算を実現しており、実験的知見とも符号した結果を得ている。また捕捉前後の CXA 付近の動径分布関数を詳細に解析し、コーンおよび部分コーンにおけるカチオン種の位置を特定するだけでなく、その仔細な分布の描像を与えている。</p> <p>第 2 部は第 5 章と第 6 章からなり、溶媒の三次元空間分布関数を計算する MC-MOZ 法を基軸に、その理論的な改良に取り組んでいる。</p> <p>第 5 章では、溶媒和自由エネルギーの高精度計算方法を提案している。液体の積分方程式理論では自由エネルギーの解析的表式が知られており、HNC 近似はその出発点となる最も基本的な表式である。しかしながら、多くの溶質分子においては実験値に比べエネルギーを系統的に過大評価することが広く知られている。最近、排除体積効果を考慮することでこれを補正する方法が提案され、水溶液中での自由エネルギー評価を大きく改善することが報告された。本章では、この補正がクロロホルムなどの有機溶媒の系については事実上破綻することを指摘するだけでなく、溶媒の分子構造に基づいて排除体積効果を実効的に補正する新規法を提案している。水溶液については従来法とほぼ同等の精度を保つ一方で、クロロホルムやベンゼンなどの有機溶液については実験値との平均誤差が 2 kcal/mol 以内と十分な精度が得られ、従来法を大きく改善している。</p> <p>第 6 章では、MC-MOZ 法の新しい計算アルゴリズムを開発している。同法では三次元空間分布関数は参照項と残余項の和として定義される。後者は溶質分子を構成する原子毎に独立に計算可能であることから並列計算に適している一方で、前者について RISM 理論を用いているために全体の並列化効率を低下させる原因となっていた。本章では、参照項として完全に並列化可能な四つの候補を提案し、水溶液内の水分子、ベンゼン分子およびクロロホルム溶液内の単層カーボンナノチューブについての計算を行い、得られた分布関数を定量的に検証している。また実際に完全な並列計算にも成功している。</p> <p>結章では本論文で得られた結果が要約されている。</p>			

氏名	城戸 健太郎
----	--------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、液体の積分方程式理論に基づく種々の新規理論を提案するとともに、それらを展開することで、電解質溶液や一般の溶液内の様々な化学過程を分子論的に理解するために行っ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2章では、酸性水溶液を、水、プロトン種(オキソニウムイオン)およびアニオンからなる3成分液体と見なすことで、pHを自在に設定できる新奇の水溶液モデルを開発している。この方法を塩酸中のグリシンに適用し、様々なpH条件下でカルボキシル基のプロトン脱着に関する自由エネルギー差を求めることで第一原理的に滴定曲線を計算し、同分子の酸解離定数を高精度で算出することに初めて成功している。

第3章では、酸解離定数を求める上で必須となる量子化学計算と溶媒和自由エネルギーについて、幅広い計算レベルについて検討している。とりわけプロトンが解離したカルボキシル基は電子が非局在化し、高精度のモデル化が正確な解離定数の算出には必要であると結論づけている。

第4章では、過塩素酸ナトリウム及び過塩素酸カリウムを含むクロロホルム溶液内におけるカリックスアレーン誘導体のカチオン捕捉について研究している。精密な自由エネルギー計算を行うことで、ナトリウムおよびカリウムイオンの選択性を正しく再現しただけでなく、カリックスアレーンの構造変化と溶媒和自由エネルギー変化の微妙なバランスが捕捉過程を支配していることを見いだしている。また動径分布関数の詳細な解析から、コーンおよび部分コーンにおける捕捉されたカチオン種の位置を特定するだけでなく、その仔細な分布の描像を得ることに成功している。

第5章では、溶媒和自由エネルギーの高精度計算法を提案している。従来から知られていた補正法が水以外の溶媒系では破綻することを見いだしただけでなく、溶媒の分子の構造情報を用いることで排除体積効果を適切に取り入れる新しい補正法の導出に成功している。この方法では、水溶液については従来法とほぼ同等の精度を保つ一方で、クロロホルムやベンゼンなどの有機溶液における溶媒和自由エネルギーを高精度で計算することも可能であり、従来補正法を本質的に改善している。

第6章では、溶媒の三次元分布関数を計算する統計力学理論であるMC-MOZ法に関して、新しい計算アルゴリズムを開発し、完全な並列化計算を実現している。水溶液内の水分子、ベンゼン分子およびクロロホルム溶液内の単層カーボンナノチューブについての計算を行い、いずれに対しても適切な溶媒分布関数を得ており、今後の三次元溶媒和構造の計算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、電解質溶液および一般の溶液を対象とし、液体の積分方程式理論に基づく種々の方法論を提案している。とりわけ従来は分子レベルでの現象解析が困難であった電解質溶液をはじめとする様々な系の計算に成功している。開発した方法は、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、溶液の物性を理解する上で本質的であり、学術上、實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4月20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。