

# 学位審査報告書

(ふりがな) 氏名	おの じゅんいち 小野 純一
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目)	A Theoretical Study of Hydrogen-Bond Dynamics in Liquid Water (水の水素結合ダイナミクスに関する理論的研究)
論文調査委員	(主査) 安藤 耕司 准教授 林 重彦 准教授 長谷川 健 教授

理学研究科

京都大学	博士(理学)	氏名	小野 純一
論文題目	A Theoretical Study of Hydrogen-Bond Dynamics in Liquid Water (水の水素結合ダイナミクスに関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>水中において水分子は局所的に歪んだ四面体型水素結合構造をとり、三次元的な水素結合ネットワークを形成している。また、局所的な水素結合の生成・消滅から集団的な水素結合ネットワークの組み換え運動まで、水の液体構造は複雑で幅広い空間・時間スケールの運動を示す。このような水素結合構造およびその揺らぎの影響により、水は様々な熱力学的異常性を示し、それらのいくつかは顕著な同位体効果を示すことが知られている(例:モル体積の温度依存性)。これは、核の量子効果が水中の水素結合構造に有意な影響を及ぼしていることを示唆しており、核の量子性を反映したマクロな熱力学量と分子レベルでのミクロな描像を結びつける点に興味を持たれる。しかし、水を解析するための理論的手法として現在普及している古典分子動力学法では、核の量子効果をあらわに導入することは不可能である。一方、数値的に厳密な量子動力学計算では、自由度の数が増えると計算コストが急速に増大するため、凝縮系を対象とした量子的な分子シミュレーションを実行するためには適切な近似法を導入する必要がある。</p> <p>我々は、量子効果が関与する化学現象を対象とした分子シミュレーションを近似的に実行し、その量子現象を「量子波束の幅の揺らぎ」という観点から理解することを目的として、準量子的時間依存ハートリー法の開発をこれまで行ってきた。この方法では、時間依存変分原理によりガウス波束の中心および幅の自由度に関するハミルトン正準方程式が導出され、位相空間が形式的に拡張される。したがって、従来の古典分子動力学法に量子波束の幅の自由度を組み込むことで比較的容易に本手法を実装でき、かつ実空間・実時間量子ダイナミクスをトラジェクトリーに基づいて解析することが可能である。しかし、ハートリー積の枠組み内で量子波束の回転に関する不変性を保持するためには球状ガウス波束の制約を課す必要があり、強い方向性を持った水の水素結合を適切に記述するために、この近似の妥当性を精査する必要が生じた。その結果、球状ガウス波束ではクーロン相互作用に由来する量子効果を事実上取り込めないことが明らかになり、ハートリー積の枠組みを超えた新たな準量子的理論を開発する必要が生じた。そこで我々は、量子波束の中心の自由度に加え、異なる自由度間の相関を取り入れた分散共分散行列に関するハミルトン正準方程式を導出することにより、回転に関する不変性を保持した上で量子波束の異方的な揺らぎを記述することに成功した。得られた非分離型の拡張ハミルトニアンに対し、二次の陽的シンプレクティック差分式を導出し、楕円状ガウス波束を水に適応して球状ガウス波束の結果と比較を行ったところ、後者では分子内伸縮振動の非調和性に由来した量子効果により水素結合構造が安定化するのに対し、前者ではクーロン相互作用に由来した量子効果により水素結合構造が不安定化することが明らかになった。また、局所的な水素結合の組み換え反応に着目し、水素結合の生成・消滅に伴う量子波束の時間発展を調べた結果、反応の中間状態である symmetric bifurcated hydrogen-bond structure において水素結合供与体の量子波束がより異方的になることが明らかになった。</p>			

( 論文審査の結果の要旨 )

純水中における水素結合 (HB) ダイナミクスの機構を分子レベルで解明することは、水溶液系あるいは生体分子系で起こる様々な化学現象・生命現象を理解する上で重要である。そのため、純水を対象とした古典分子動力学 (MD) 法による理論的解析が近年活発に行われており、水の多様かつ特異な性質を特徴付けている「三次元的HBネットワーク構造」および「その構造の揺らぎ」に関するミクロレベルの知見が多く得られている。しかし、古典力学の枠組みではHBダイナミクスにおける「核の量子効果 (ゼロ点エネルギー等)」を適切に考慮することができない。そこで本論文では、凝縮相中における比較的弱い核の量子効果を適切に導入した上で分子シミュレーションを実行し、その実時間・実空間量子ダイナミクスの微視的機構を解析するため、準量子的 (SQ) MD法の開発を独自に行っている。本手法を純水へ適用し、対応する古典MDの結果と比較することによって、水のHBダイナミクスにおける核 (水素原子および酸素原子) の量子揺らぎの重要性を検証し、それを「量子波束の幅の揺らぎ」という観点から解析することが本論文の主要な目的である。

本論文ではまず、量子波束の回転に関する不変性を保持した最も単純なモデルとして「球状ガウス波束 (SGWP)」のハートリー積を試行関数として選択し、時間依存変分原理を用いてSGWPの中心および幅の自由度に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、SQMD法の開発を試みている。次に、水のHBは局所的に強い方向性を持つことから量子波束の異方性を取り入れることが重要だと考え、量子波束の回転に関する不変性を保持した「楕円状ガウス波束 (EGWP)」に基づいた新たなSQMD法の開発を行っている。本手法では、量子波束の中心の自由度に加え、量子波束の幅に対応した分散共分散行列に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、量子波束の異方的な揺らぎを記述することに成功している。また、得られたハミルトン正準方程式に対して二次の陽的シンプレクティック差分式を導出することによって、長時間安定な数値計算を効率よく実行することが可能になっている。水の経験的ポテンシャル関数としてanharmonic flexible SPCモデルを採用して、EGWPおよびSGWPモデルに基づいたSQMD法をそれぞれ実行し、対応する古典MDの結果と比較を行ったところ、量子波束の異方性によって水素結合構造が不安定化することが明らかになった。また、EGWPモデルのSQMDを用いてHBの組み換え反応が起こる前後におけるHB供与体の量子波束の時間発展を調べたところ、反応の中間状態において量子波束が面外方向に著しく非局在化することが明らかになった。以上のように、本論文では、水の水素結合構造およびダイナミクスにおける核の量子効果を量子波束の異方性という新たな観点から解析を行い、一定の成果を挙げている。したがって、本論文は博士 (理学) の学位論文として相応の価値を有するものと認められる。また、平成24年10月12日の学位申請論文公聴会において、論文内容とそれに関連した口頭発表と試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_