

京都大学	博士（工 学）	氏名	矢木 智章
論文題目	Developments of Density Functional Theory and Integral Equation Theory for Solvation and Phase Equilibrium (溶媒和と相平衡についての密度汎関数理論と積分方程式理論の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>溶媒和や相平衡は化学における基本的かつ普遍的な現象である。しかし分子レベルの観点に立つと、事実上無限数の粒子を取り扱う多体問題であり、その理解は容易でない。計算機が目覚ましい発達に伴って、溶液や液体の研究においては分子動力学法（MD法）などのシミュレーション法が益々汎用されているが、これらは数値計算に基づいて現象を模倣し理解しようとするものである。すなわち、現象を直接的に記述する方程式は未だ知られておらず、その背後にある数理的構造を理解するに至っていない。個別の分子とその集団によって形成されるマクロな物質の性質を関係づける統計力学理論が、その緒を与えると期待されるが、単原子分子系に限定しても相平衡や相転移に関する理論は未完成である。さらに一般的な多原子分子については、より複雑な扱いが必須となるため未開拓領域も広い。</p> <p>前世紀半ばから発展してきた密度汎関数理論(DFT)は、系の状態を特徴づける基本量として構成要素の密度場を定義し、その汎関数として自由エネルギーを表す。古典力学に支配される多粒子系を系統的に扱うことが可能であり、主に液体構造を対象とした研究がなされてきた。さらに界面現象、溶媒和、相平衡や核生成などを含む凝縮化学系におけるより幅広い現象へ応用することにも興味を持たれており、個別の分子情報に基づいて自由エネルギー汎関数を構成する一般的な方法を確立するための試みが続けられている。一方、液体を対象とした積分方程式理論(IET)も、古くから研究されている統計力学理論である。分布関数を基本量として据える、いわゆる分布関数理論が今日における主流であり、Ornstein-Zernike型の方程式をHypernetted-Chain(HNC)近似などの閉包式と組み合わせた使われ方が標準的になっている。3D-RISM法など、世界的にも最も広く用いられている方法だが、DFTに比較すると体系化が難しく、理論上の問題点も指摘されている。</p> <p>本論文は溶液系を対象としてその自由エネルギー汎関数を構成する汎用的かつ系統的方法の開発を行うとともに、密度場や相関関数の観点から溶媒和と相平衡の理解を深めることを目的とした研究をまとめたものであり、序章と結章並びに本論5章から構成される。</p> <p>序章では、グランドカノニカルアンサンブルを主軸に密度汎関数理論と積分方程式理論について概説した後に、これらの方法を用いた溶媒和と相平衡に関する解析方法について述べている。</p> <p>第二章では、密度展開の方法と重み付き密度近似(WDA)に基づいて自由エネルギー汎関数を自己無撞着的に構成する方法を提案している。密度展開の方法では、等方かつ均一的な液体における密度を参照点として、密度分布に対するテーラー展開を行い、自由エネルギー汎関数を多体積分の級数として表す。数値積分を直接実行することが困難である高次の多体積分を計算可能な一体の積分で近似し(重み付き密度近似)、階層型の積分方程式を用いて数値的に計算する新たな方法を提案している。開発した方</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	矢木 智章
<p>法を均一系ならびに不均一系における剛体球流体、Lennard-Jones 流体、Yukawa 流体の構造の計算に適用し、モンテカルロ (MC) シミュレーションの結果と比較することによりその妥当性を検討している。新規法の結果は従来法と比較して、MC シミュレーションの結果により近づき大きな改善が示されている。</p> <p>第三章では、前章で開発した方法に基づき、さらに改良を行っている。密度展開の形式を変更することで、WDA の適用に必要である重み関数をより自然に導入し、これに対応した階層型積分方程式を導出している。密度展開によって得られたグラントポテンシャルを用いて Lennard-Jones 流体の気液相平衡の解析を行い、修正 Benedict-Webb-Rubin の状態方程式から得られる結果と比較を行っている。従来の HNC 近似では全く扱えなかった気液平衡に関して、本手法は定性的に記述することに成功している。さらに疎溶媒な表面における溶媒和と気液平衡の関連性について指摘し、剛体球周辺の Lennard-Jones 流体の溶媒和自由エネルギー並びに溶媒和構造の解析を行なって、気液平衡におけるその枯渇を再現している。</p> <p>第四章では、相互作用点モデルに基づいて、分子液体に関する新しい DFT の定式化を行なっている。相互作用点モデルにおいては、溶質分子と溶媒分子を構成する原子間の動径密度分布関数の汎関数として、溶質-溶媒系の自由エネルギーが表される。RISM 方程式は、分子を構成する原子間の動径分布関数と直接相関関数に関する積分方程式であり、これを解くためにはこれらの関数に関するもう一つ別の関係式が必要である。本章では自由エネルギー汎関数に対して二次の密度展開を実行し、この汎関数から RISM 方程式と対になる積分方程式を導出している。この積分方程式を数値的に解くことにより、塩素、塩化水素、水の流体について動径密度分布を計算している。MC シミュレーションとの比較を通じて、その妥当性を検証し、従来の RISM 方程式の解法よりも水素結合に由来する液体構造をより適切に記述できることを報告している。</p> <p>第五章では、相互作用点モデルに基づいて、二次元流体中における空間分布関数に関する RISM 方程式の提案及び数値解法の開発を行っている。Lennard-Jones 二原子分子よりなる二次元流体に適用している。数値結果は MC シミュレーションと良い一致を示しており、その妥当性が確かめられている。</p> <p>第六章では、脂質膜を念頭にした分子膜モデルについて、二次元流体の RISM 方程式を用いて解析を行っている。分子膜を飽和脂質と不飽和脂質のアルキル鎖から構成される流体としてモデル化し、それぞれを粗視化した直線分子と屈曲分子として扱っている。膜中での組成比を変化させながら、両者の親和性に関して動径分布関数と Kirkwood-Buff 積分に基づいて解析している。その結果、不飽和脂質の組成が大きくなると飽和脂質間の親和性が強くなり、飽和脂質の組成が大きくなるほど飽和脂質と不飽和脂質の不混和が進行することを報告している。</p> <p>結章では、本論文で得られた結果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、溶媒和現象や相平衡に関する分子論的な理解を深化することを目的に、統計力学に立脚した密度汎関数理論及び積分方程式理論の開発を行った研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 密度汎関数理論では、対象となる系の自由エネルギー密度汎関数を分子論に基づいて第一原理的に構築することが主題の一つである。本研究では階層的な自己無撞着方程式を新たに提案し、自由エネルギー汎関数の密度展開における展開係数を決定する方法を開発した。Lennard-Jones 流体などの単純流体に適用した計算結果は、モンテカルロシミュレーションともよい一致を示している。とりわけ本法は相平衡の記述が可能であり、Hypernetted-Chain (HNC) 近似などの従来法と比較して、本質的な改善に成功している。これらは流体のモデルによらず自由エネルギー汎関数を系統的に構成するための一般性のある方法である。
2. 相互作用点モデルに基づいて、溶質-溶媒系における密度汎関数理論を新たに定式化した。また、この過程を通じて従来の RISM-HNC 方程式近似の問題点を明らかにするとともに、RISM 方程式と対になる新たな閉包式を導出している。本法で計算した塩化水素や水の動径分布関数は、従来法の結果に比べて、水素結合に由来する液体構造の記述が改善されている。
3. 脂質膜の構造解析を念頭に、二次元分子流体に関する積分方程式理論の開発を行った。また 3D-RISM 方程式の方法を参考に、二次元空間における原子サイトの空間分布を計算する方法を開発している。直線分子と屈曲分子からなる脂質膜の粗視化モデルを提案し、分布関数及び Kirkwood-Buff 積分を用いて、それらの親和性の組成依存性について解析している。この結果、飽和脂質の組成が大きくなるほど、飽和脂質と不飽和脂質の不混和が進行することを見出している。

以上要するに、本論文を通じて確立した理論的手法は、溶媒和や相平衡をはじめとする溶液内の化学現象を分子レベルで理解し、熱力学量や分布関数の高精度な計算を可能にするものである。今後、様々な溶液内化学現象に展開することが期待され、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、令和4年2月21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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。