

氏名	横川大輔
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、溶液内化学現象の分子科学的理解のため、溶媒和構造、および溶質分子の電子状態の2つの視点に立脚した方法論の開発を行ったものである。得られた成果は以下の通りである。

(1) 溶液は莫大な数の分子からなる系であり、これらすべてを露に取り扱うことは事実上不可能である。本研究では、溶質周辺の溶媒分子の存在確率を表す3次元分布関数を求める方法論を確立している。具体的には動径分布関数から3次元分布関数を再構築する方法と、統計力学的手法に基づき3次元分布関数を直接求める2つの方法の開発である。前者に関しては、動径分布関数のピーク位置、高さに対して、最小自乗的に3次元分布関数を与える方程式を導出している。本方法を用いることにより、水、メタノール、DMSO 溶媒の3次元分布関数を動径分布関数から正しく再構築することに成功している。後者に関しては、溶質分子を構成する各原子上で3次元分布関数を実球面調和関数で展開する方法を導入している。この方法により液体 HCl の精密な3次元分布関数、バクテリオロドプシンなど、蛋白質周辺および内部の水の3次元分布関数の計算が可能となり、この分野において、溶媒の役割の分子論的理解に大きな役割を果たすことが期待される。

(2) 溶液内での溶質の電子状態を求める際には、どのように溶媒をモデル化して量子化学計算と組み合わせるかが問題である。本研究では、誘電体モデルと量子化学計算を組み合わせた方法、液体の積分方程式理論の一つである RISM 法と量子化学計算を組み合わせた新規 RISM-SCF 法などを開発している。前者を用いて、Creutz-Taube 型錯体の水溶液内での電子状態の局在性を明らかにすることに成功している。また、後者については、電子分布の広がりを取り入れることにより、電子状態と溶媒和構造を求めることに成功している。これにより従来の RISM-SCF 法では困難であった金属錯体などの分極が大きい系の溶液内電子状態を求めることを可能にしている。

以上、本論文では、溶媒和構造、溶質分子の電子状態という2つの視点に立脚した方法論の開発を行った。本研究で開発された方法により、これまで困難であった溶液内化学現象の理論的解明が可能になり、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20年8月27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、合格と認めた。

注) 論文審査の結果の要旨の結句には、学位論文の審査についての認定を明記すること。

更に、試問の結果の要旨(例えば「平成 年 月 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果合格と認めた。」)を付け加えること。

氏名	横川大輔
----	------

(論文内容の要旨)

本論文では、溶液内化学現象の分子科学的理解のための方法論の開発を主な目的として、溶媒和構造、溶媒により影響を受けた溶質分子の電子状態という2つの視点に立脚して研究が行われている。前者に関しては、莫大な数の溶媒分子から構成される溶媒和構造の正しい理解を得るために3次元溶媒和構造を求める方法論、後者に関しては、溶媒和を取り込んだ量子化学計算を可能にする方法論の開発がなされている。本論文は以下の2部からなっている。

第1部は1章から5章により構成されており、3次元溶媒和構造を得るための理論開発とその応用が行われている。

1、2章では、動径分布関数から3次元溶媒和構造を再構築する方法が開発されている。本研究では3次元溶媒和構造を、実球面調和関数を用いて、溶質分子を構成する各原子上で展開し、それらを最小自乗的に整合させることにより、比較的短時間で得ることができる方法を開発している。本方法を1章では水の水和構造に、2章ではDMSO溶媒、メタノール溶媒の溶媒和構造に適用している。それらで得られた3次元溶媒和構造は、分子シミュレーションで得られた結果と良く一致することが示されている。この方法は、実験で得られた動径分布関数にも適用することが出来る汎用性の高いものである。

3章では、統計力学に基づいて3次元溶媒和構造を求める理論的方法が開発されている。ここでは溶媒和構造を実球面調和関数で展開し、その展開係数を統計力学的手法により導出した積分方程式で決定している。本方法は液体HClに適用され、精度良く3次元溶媒和構造を算出できることが示されている。

4章では、3章で開発した方法を発展させ、蛋白質周辺の水和構造も比較的短時間で計算することができる新しい方法を開発している。本方法はアルゴリズムを並列化することで、計算時間と計算コストを大幅に削減することに成功しており、次世代並列計算機に適した方法である。本方法は抗ダンシルFvフラグメントに適用され、そこで得られた水和水の酸素の分布は、実験で報告されたそれと良く一致している。さらに、計算で得られた水和水の酸素と水素の分布から、水素結合ネットワークも推定できることが示されている。

5章では4章で開発した方法を用いて、光駆動プロトンポンプの一つであるバクテリオロドプシン内の水和構造が検討されている。これまでのX線散乱実験等の研究で、プロトンポンプ機能には内部水と蛋白質とが作る水素結合ネットワークが重要であることが示唆されている。本方法は、4章で述べられたように、水素結合ネットワークを正しく与えられることから、バクテリオロドプシンの機能解明に寄与することが期待される。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は一頁35字×40行で作成し、合わせて3000字を標準とすること。

第2部は6章から9章までの4章で構成されており、溶媒効果を考慮した電子状態計算法の開発が行われている。

6章では、Creutz-Taube型錯体の水溶液中での電子状態について研究が行われている。これは二核の金属中心からなる錯体で、以前から電子状態の局在性が議論されてきた。この錯体の電子状態は複雑であり、Hartree-Fock法や密度汎関数法では正しく記述できない。本研究では、二状態モデルと連続誘電体モデルを組み合わせた方法が開発されている。この方法により、水溶液中での二核錯体の電子状態の局在性が金属中心と架橋配位子によりどのように決定されるかについて、明快な分子論的解釈が示されている。

7章および8章では積分方程式理論の一つであるRISM法と量子化学計算を組み合わせたRISM-SCF法における各原子上の部分電荷決定法の検討が行われている。RISM-SCF法は溶質のエネルギー計算だけでなく、溶媒和構造も得ることができる非常に有用な方法であるが、従来は溶質の構造が複雑になると、分子内の分極が過大評価される問題があった。そこで、7章では水溶液中の $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ に森田らにより提案された分子内の分極を制御する点電荷決定法が、8章では水溶液中の NH_3BH_3 分子に従来の点電荷決定法とMulliken電荷に基づいた決定法を組み合わせたdual法がそれぞれ適用されている。従来は、溶液中のこれらの系の電子状態を求めることができなかったが、本章での方法を用いることにより初めて解を得ることに成功している。

9章では、RISM-SCF法における溶質-溶媒間の静電ポテンシャルを大幅に改善する方法を開発している。従来のRISM-SCF法で用いられていた点電荷近似では、溶質分子近傍における静電ポテンシャルをしばしば正しく評価できなかった。本研究で、電子の広がりを露に考慮すると、量子化学計算で得られた静電ポテンシャルを精度良く評価できることが見出されている。その結果に基づいて、電子の広がりを露に考慮した静電ポテンシャル決定法を導入したRISM-SCF法が開発されている。本方法を水溶液中の水の電子状態に適用したところ、従来のRISM-SCF法と同様に正しい結果を与えることが示されている。さらに、水溶液中のLiHに適用したところ、従来法では動径分布関数に不自然なピークが見られたのに対し、本方法では適切な動径分布関数が得られることが報告されている。

以上、本研究では溶液内化学現象を、溶媒和構造、溶媒により影響を受けた溶質の電子状態の2つの視点で研究が行われ、これまで溶媒和理論の適用が困難であった系にも応用され、明快な分子論的理解を果すことに成功している。以上より、この研究は、溶液内化学現象を分子レベルで理解する方法論の確立に貢献した。