

氏 名	鈴木 洋一
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第 3276 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 24 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	Free Energy Landscape of Dipolar System: Statistical and Dynamical Analysis (統計的・動力的見地に基づく双極子系自由エネルギー面の解析)
論文調査委員	(主査) 教授 谷村 吉隆 教授 松本 吉泰 教授 寺嶋 正秀

論文内容の要旨

溶液・ガラス・タンパク質などの熱力学的安定構造は、系のエネルギーとエントロピーの寄与から決定される。自由エネルギー面は、エネルギー・エントロピー双方の効果を取り入れた有効ポテンシャルであり、物質の安定構造の理解に欠かせない。溶液・ガラスなどの系では、急冷にともなう不均一な分子配位形成や、タンパク質であれば、一意に定まる天然構造形成など、自由エネルギー面で理解される現象は様々である。また、化学反応を理解する上でも自由エネルギー面の理解が欠かせない。例えば、基本的な化学の素反応の一つである電子移動反応では、逆転領域と呼ばれる、反応エネルギーギャップ増加に伴う反応率の低下現象の予測も、自由エネルギー面の理解なくしては行えない。

一方、自由エネルギー面は極めて概念的な量である。これは、自由エネルギー面が直接観測できる物理量でないこと、また多くの場合、反応座標に選ばれる量も観測量ではない、という理由による。更に、自由エネルギー面と系のダイナミクスの関連性についても不明な点が多い。これは、自由エネルギー面が平衡状態で定義される物理量であり、時間発展に関する情報を含んでいないためである。また、自由エネルギー面が分配関数に関わる量であるために、その計算にも困難がある。特に従来の計算法を用いた場合、低温相で信頼できる自由エネルギー面の導出は困難である。従って、多くの研究は高温の自由エネルギー面を想定しており、十分低温における自由エネルギー面構造の理解が十分なされていないと言え難い。

そこで統計的見地から、イオン溶媒和系、電子移動反応系を対象に、高温から低温までの様々な温度領域における自由エネルギー面構造の詳細な解析を行った。イオン溶媒和系に関しては、拡張アンサンブル法を用いて得られる自由エネルギー面と、Random Energy Model (REM) 近似を用いて得られる自由エネルギー面の比較を行い、REM 近似が妥当である温度領域を見出し、更に近似の破綻原因について議論を行った。電子移動反応系に関する研究では、主に低温相で現れる自由エネルギー面上の凹凸構造について統計的解析を行った。凹凸構造強度は、温度のみならず、計算に用いる反応座標のセグメントサイズに依存する。この凹凸構造強度に対するセグメントサイズ依存性について詳細な解析を行った。その結果、与えられた系に対し妥当なセグメントサイズ、更に予想される自由エネルギー面上の凹凸構造強度に対し、物理的な意味づけを与えた。

動力的見地から、極性結晶を対象に自由エネルギー面の解析を行った。その際、系のダイナミクスを分光実験的に観測することを念頭に置き、観測量と密接に関わる分極を反応座標として採用した。その結果、高温相では非調和性、低温相では特徴的な凹凸構造を有する自由エネルギー面が得られた。更に、系が確率的時間発展をするものと仮定し、分光実験観測量である線形・非線形応答関数の計算を行った。一般に、非線形応答関数は分子間ポテンシャルの非調和性、系と外場相互作用の非線形性に大変敏感である。高温相においては、得られる分光スペクトルは自由エネルギー面上で確率拡散を考える従来型の動力学を用いて理解できることを示した。更に凹凸構造を有する低温相では、計算された分光スペクトルは特徴的なプロファイルを有する。解析の結果、その特徴的プロファイルと、自由エネルギー面の凹凸構造の間に相関を見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、双極子から構成される系について統計的・動力的見地から自由エネルギー面の議論を行っている。自由エネルギー面は、エネルギー・エントロピーの双方の効果を取り入れているため、物質の安定構造の理解に欠かせない。しかし自由エネルギー面は極めて概念的な量である。これは、自由エネルギー面が直接観測できる物理量でないこと、また多くの場合、反応座標に選ばれる量も観測量ではない、という理由による。更に、自由エネルギー面と系のダイナミクスの関連性についても不明な点が多い。これは、自由エネルギー面が平衡状態で定義される物理量であり、時間発展に関する情報を含んでいないためである。更に自由エネルギー面の計算にも困難がある。これは、自由エネルギー面が分配関数に関わる量であるためである。従って、系の自由度を減らすためにはモデル化・計算手法の改良などが必須である。また従来の研究の多くは高温状態下での自由エネルギー面を想定しており、十分低温における自由エネルギー面構造の理解が十分なされていないとは言い難い。

そこで本論文では統計の見地から、イオン溶媒和系、電子移動反応系を対象に、高温から低温までの様々な温度領域における自由エネルギー面構造の詳細な解析を行っている。イオン溶媒和系に関しては、拡張アンサンブル法を用いて得られる自由エネルギー面と、Random Energy Model (REM) 近似を用いて得られる自由エネルギー面の比較を行い、REM 近似が妥当である温度領域を見出し、更に近似の破綻原因について議論を行っている。電子移動反応系に関する研究では、主に低温相で現れる自由エネルギー面上の凹凸構造について統計的解析を行っている。凹凸構造強度は、温度のみならず、計算に用いる反応座標のセグメントサイズに依存する。この凹凸構造強度に対するセグメントサイズ依存性について詳細な解析がなされている。その結果、与えられた系に対し妥当なセグメントサイズ、更に予想される自由エネルギー面上の凹凸構造強度に対し、物理的な意味づけを行っている。

更に本論文では動力的見地から、極性結晶を対象に自由エネルギー面の解析を行っている。その際、系のダイナミクスを分光実験的に観測することを念頭に置き、観測量と密接に関わる分極を反応座標として採用している。その結果、高温相では非調和性、一方、低温相では特徴的な凹凸構造を有する自由エネルギー面を得ている。更に、系が確率的時間発展をするものと仮定し、分光実験観測量である線形・非線形応答関数の計算を行っている。一般に、非線形応答関数は分子間ポテンシャルの非調和性、系と外場相互作用の非線形性に大変敏感である。高温相では、得られる分光スペクトルは自由エネルギー面上で確率拡散を考える従来型の動力学を用いて理解できることを示している。また、凹凸構造を有する低温相では、計算された分光スペクトルは特徴的なプロファイルを有する。解析の結果、申請者は、その特徴的なプロファイルと、自由エネルギー面の凹凸構造の間に相関を見出している。この相関関係については今後、異なるタイプのダイナミクスによる検証が必要であると考えられるが、分光実験による自由エネルギー面観測の可能性を示唆していると言える。

これまでは緩和現象、自由エネルギー面等、個別に研究される場合が多く、例えば局所ミニマムのある自由エネルギー面と、分光実験観測量を結びつけ総合的に研究した例はない。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、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。