

## 別記様式第 10 号（第 8 関係）

| 博士論文の要旨及び審査結果の要旨                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|
| 氏名                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 荒井 翔太            |           |
| 学位                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 博士（理学）           |           |
| 学位記番号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 新大院博（理）第 481 号   |           |
| 学位授与の日付                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 令和 5 年 3 月 23 日  |           |
| 学位授与の要件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |           |
| 博士論文名                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 粘性に対する選択的溶媒和の効果  |           |
| 論文審査委員                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 主査               | 教授・吉森 明   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 副査               | 教授・大野 義章  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 副査               | 教授・大鳥 範和  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 副査               | 准教授・奥西 巧一 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 副査               | 教授・摂待 力生  |
| <p>博士論文の要旨</p> <p>申請者の荒井翔太さんは、2 成分溶媒系に大きな溶質を溶かしたときの粘性の変化を計算する理論を開発し、具体的な系に応用して、溶質周りの溶媒の密度分布が粘性に与える影響を明らかにした。近年、大きさの違う粒子が混ざった系が注目を集めている。粒子が重ならないという性質だけを持った剛体球系であっても、引力相互作用がないにもかかわらず、大きい粒子の周りに小さい粒子が集まり高い密度の層ができることが知られている。細胞の中では大きさの異なる粒子が混ざって存在しているので、この高密度層の生命現象への影響が議論されている。しかしながら、溶液の動的な性質に対する効果はまだ明確になっておらず、その効果の確立は物理や化学だけでなく、生命現象の理解にも重要であると考えられる。</p> <p>粒子の大きさが異なる 2 成分溶媒系に大きな溶質を溶かすと、溶質周りの溶媒は溶質のないバルク状態に比べ高い密度を持つ。例えば、剛体球系で、大きさの比が 1:4 の溶媒に、小さい溶媒粒子の 20 倍の大きさの溶質を溶かすと、大きい方の溶媒粒子の密度がバルクに比べ 60 倍以上になる。このような高密度状態が粘性に与える影響はまだ明らかになっていない。その理由の一つに、このような系を通常の数値的な理論で計算するには大きな計算領域を必要とすることがある。また流体力学を使って解析的に計算する方法もあるが、その場合には溶質周りの溶媒の高密度性を考慮することができない。</p> <p>荒井さんはこの溶質周りの高い溶媒密度が粘性に与える影響を明らかにするために、新しい理論を定式化した。高い溶媒密度を考慮できる既存の理論において、溶媒と溶質の大きさの比が小さいとして摂動展開を行った。その結果、溶質を溶かしたときの粘性の変化を表す <math>\eta_{11}</math> を求める理論を定式化できた。ここで、<math>\eta_{11}</math> は溶液全体の粘性を溶質の充填率で展開し、その一次の係数を表す。この理論は溶媒溶質間の動径分布関数があれば計算可能で、その動径分布関数は液体の統計力学である積分方程式の理論により得ることができる。解析的な理論であるために原理的に無限系を計算できる。</p> <p>この定式化した理論をまず大きさの異なる剛体球系に応用した。剛体球とは、粒子に大きさがあり、そのために重ならないという性質だけを持った粒子を表す。溶媒粒子は 2 種類の大きさの違う剛体球で、小さい方を溶媒 1、大きい方を溶媒 2 とする。溶質粒子は溶媒</p> |                  |           |

1 の粒子に対して 50 倍と 100 倍の大きさを持つ剛体球を考えた。溶質は濃度 0 の極限を取る無限希釈を仮定している。溶媒粒子の大きさの比と混合比を変えて  $\eta_{1}/\eta_{0}$  を計算した。ここで  $\eta_{0}$  は溶質がないときの粘性の大きさを表す。

この剛体球系において、溶媒粒子の密度分布関数のピークと粘性の変化の間に相関があることを明らかにした。溶媒粒子の大きさの比が 1:5 と 1:6 の場合、溶媒 2 の割合を高くすると  $\eta_{1}/\eta_{0}$  が大きくなった。このとき溶媒 2 の密度分布関数のピークは溶媒 1 よりも高く、 $\eta_{1}/\eta_{0}$  はそのピークと相関していることが分かった。また、溶媒粒子の大きさの比が 1:2 の場合は、逆の傾向を示し、溶媒 2 を多くすると  $\eta_{1}/\eta_{0}$  は小さくなった。このとき溶媒 1 の密度分布関数のピークは溶媒 2 よりも高く、この場合は溶媒 2 の密度分布と相関がある。

次に溶質と溶媒の相互作用を剛体球から別のものに変えて粘性を計算したところ、同じように溶媒粒子の密度分布のピークと相関があることが明らかになった。溶質と溶媒の相互作用として、レナード-ジョーンズポテンシャルとそれから引力を除いた Weeks-Chandler-Andersen(WCA)ポテンシャルを使った。その場合でも  $\eta_{1}/\eta_{0}$  は溶媒粒子の密度分布関数のピークが高い方と相関がある。また、剛体球に比べ、 $\eta_{1}/\eta_{0}$  の値がほとんどのパラメータで小さくなったが、密度分布のピークも同様に低く、ここでも相関が見られた。

#### 審査結果の要旨

溶質粒子周りの溶媒粒子の密度分布を考慮して、大きさの異なる粒子系の粘性を研究する困難として、有限サイズ効果が挙げられる。大きさが異なる 2 成分溶媒系に大きな溶質を沈めると溶質の周りの溶媒密度が極端に大きくなるが、この高密度が粘性に与える影響は未だ明らかでない。その原因の一つとして溶質が大きい系の粘性を分子動力学シミュレーションや数値的な理論で計算しようとする、大きな計算領域を必要とすることが挙げられる。一方、このような問題に流体力学を使った方法が応用でき、その場合には無限系での解析解があるために有限サイズ効果は回避できる。しかし、この方法では溶質粒子周りの溶媒粒子の密度分布は考慮できない。

荒井さんは溶媒溶質粒子のサイズ比で摂動展開を行うことで有限サイズ効果を克服し、その理論を使って密度分布がどのように粘性に影響するかを明らかにした。密度分布を考慮できる既存の理論から出発し、新しい方程式系を得て、その解析解を求めた。その解は流体力学を応用した場合と同様、原理的に無限系の解であり、有限サイズ効果はない。むしろ、摂動理論であることから、溶質の大きさが大きいほど精度が上がる。摂動展開をしても出発点の理論が持っていた密度分布が考慮できる利点はそのまま保っているため、大きさの異なる粒子系で起こる高密度の効果も取り入れられる。その理論を剛体球系やソフトコア、引力系などに応用し、この高密度の粘性に対する効果を明らかにした。

これらの成果は

Shota Arai, Akira Yoshimori, Yuka Nakamura, and Ryo Akiyama: A Microscopic Theory for Preferential Solvation Effects on Viscosity 令和 4 年 8 月発行 Journal of the Physical Society of Japan Vol.91, no.9, pp094602

にまとめ、発表されている。

よって、本論文は博士(理学)の博士論文として十分であると認定した。