

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	野地 隼平	
学位	博士（理学）	
学位記番号	新大院博（理）第 483 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	中性粒子近傍における極性溶媒から得られる分極場ゆらぎの密度汎関数理論による研究	
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>申請者の野地隼平さんは、電荷のない中性の溶質粒子の近傍では液体の誘電率が低下するという現象に対し、統計力学的な理論を使い、溶質の排除体積と液体の密度分布の効果を明らかにした。近年、グラファイトなどの電荷を持たない平面や中性の粒子の近傍で誘電率が下がることが、実験や分子動力学(MD)シミュレーションなどで明らかになってきた。この誘電率の低下は静電相互作用の増強を表しており、例えば細胞内のタンパク質の静電相互作用に影響を与え、生命現象にも関係すると考えられている。しかしながら、その物理的機構は、様々な効果が提案されているが、未だ明らかになっていない。</p> <p>液体の誘電率に影響する様々な因子のうち、野地さんは特に溶質の排除体積と液体の密度分布の 2 つの効果に注目した。排除体積の効果とは溶質の内部に液体分子が入れないために起こる効果を指す。排除体積効果があると、溶質の近傍にある 1 つの液体分子の周りに接近できる液体分子の数は、溶質がない時(バルク)に比べ少なくなるため相互作用できる分子数が減少する。液体の密度分布については、MD シミュレーションによっても確認されている効果で、中性の溶質近傍では液体の密度はバルクに比べ小さい。密度が小さいほど誘電率も小さいので、誘電率の低下の原因の一つと考えられる。</p> <p>誘電率を微視的な観点から得るためには分極場のゆらぎの計算が必要だが、野地さんは古典液体の密度汎関数理論を使い、液体分子間の相互作用から分極場ゆらぎを計算する理論を定式化した。密度汎関数理論により外部電場をかけた時の分極場を計算し、線形応答理論から分極場ゆらぎを計算した。密度汎関数理論における自由エネルギーの汎関数微分を外部電場で展開し、2 次以上を無視することで、0 次の密度場を与えれば分極場ゆらぎが計算できるように定式化した。この理論を、最も単純な分子性液体である点双極子系に応用した。この場合、理論のパラメータとしては、0 次の密度場、液体分子間の双極子-双極子相互作用の大きさ、溶質の直径、液体分子の密度になる。</p> <p>定式化した理論を使って液体の密度分布の効果を調べるために、2 種類の密度分布を MD シミュレーションで計算し、その密度分布から得た分極場ゆらぎを比較した。2 種類の密度分布は溶質が大きい場合と小さい場合のものを使った。溶質が大きい場合、分極場ゆらぎは溶質近傍で低下した。また、溶質が小さい場合には分極場ゆらぎの低下は起こらず、逆に</p>		

別記様式第 10 号の 1 (第 8 関係)

増加した。これらは定性的に MD シミュレーションの結果を再現している。

次に排除体積効果を調べるために人為的な密度分布を設定し、分極場ゆらぎを計算した。人為的な密度分布とは溶質の内側では 0、外側ではバルクの密度と同じもので、この密度分布は排除体積効果のみを考慮し溶質表面での液体密度の減少は含まれていない。その密度分布の場合でも分極場ゆらぎの低下が得られた。この結果は、溶質表面での液体密度の減少が分極場ゆらぎの低下に必ずしも必要がないことを示している。ただし、低下した量は液体密度の減少を考慮した場合に比べ少ない。そこで、全体に対するこの低下量の割合を排除体積の寄与と定義した。

分極場ゆらぎの低下に対して排除体積の寄与が、液体粒子間の相互作用の強さや溶質の大きさ、液体の密度でどのように変わるかも明らかにした。相互作用を強くすると、排除体積の寄与は大きくなる。また、溶質の大きさについても大きい溶質ほど、排除体積の寄与は大きくなるが、溶媒の直径の 5 倍以上に溶質の直径を大きくしてもあまり変わらなくなった。排除体積の寄与は全てのパラメータで最大 57%にもなり、このことは排除体積効果の重要性を示していると考えられる。さらに液体の密度依存性を調べるために、液体の密度を液体分子の直径でスケールした値で、0.74 から 1.0 に増やして計算したところ、排除体積の寄与は約 70%まで増加することを明らかにした。

審査結果の要旨

電荷のない中性の粒子の周りの液体の誘電率の低下は、さまざまな物理的機構が提案されているにも関わらず未だ原因が明らかになっていない。それは、それぞれの機構で重要な因子の寄与が明らかでないことが理由の一つと考えられる。いくつかの因子のうち、どれがどのくらい誘電率の低下に寄与しているかがはっきりすると、原因の解明が進むと考えられる。そのためには因子の切り分けが必要で、ある因子を取り上げ、それ以外は全て考慮しないで誘電率を計算できれば、その寄与をはっきりすることができる。ある因子だけを考慮した計算とその他の因子も含めた計算を比較することで寄与を研究できる。

野地さんは、誘電率の低下に最低限必要な因子は何かを探り、またその因子が複数ある場合にそれぞれの因子の寄与を明らかにすることに成功した。排除体積効果は粒子や壁があれば必ず起こる効果で、最も簡単な普遍的なものと考えられ、実際、それだけでも分極場ゆらぎの低下が起こることを明らかにした。また、密度分布は中性粒子の周りの誘電率の低下と相関があることが知られ、バルクにおいても密度が低いと誘電率が低いことが分かっている。野地さんはこの二つの因子を液体の密度場を仮定する理論を構築することでそれぞれ独立に計算し、それらの寄与を明らかにした。2つの因子は密度場によって表現できることから、密度場の形を工夫することで、特に排除体積だけを考慮し、溶質外部の密度分布を無視して計算することに成功した。

これらの成果は、

Junpei Noji, Akira Yoshimori, Jun Ohnuki, Mitsunori Takano: Effects of Solvent Density Distribution and Dipole-Dipole Interaction on a Polarization Fluctuation near an Electrically Neutral Surface 令和 4 年 10 月発行 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.91, No.11, Article ID: 114602

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。