

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 小川 雅也 |
| 学位 | 博士 (理学) |
| 学位記番号 | 新大院博 (理) 第 402 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 28 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 | Dynamic Behavior of Mesoscopic Concentration Fluctuations in Aqueous Solutions of 1-Propanol by MD Simulation (分子動力学シミュレーションによる 1-プロパノール水溶液におけるメゾスコピック領域での濃度ゆらぎの動的挙動の研究) |
| 論文審査委員 | 主査 教授・大鳥 範和 副査 准教授・丸山 健二 副査 教授・梅林 泰宏 |

博士論文の要旨

本博士論文は、液体混合物中の濃度ゆらぎを計算機シミュレーションの方法によって直接評価する方法を考案し、その妥当性について希ガス液体の混合系および 1-プロパノール水溶液の実験結果との比較によって検証したものである。また、同方法が、単に静的な濃度ゆらぎの大きさの評価にとどまらず、動的な挙動の評価に有効であり、特に 1-プロパノール水溶液について、メゾスコピック領域においてナノ秒スケールのゆらぎの変動の存在を初めて明らかにした。

濃度ゆらぎは、混合物中の局所的な混和性の尺度であり、液体混合物の物理化学における主要な興味の一つである。本論文では、定量的かつ包括的な濃度ゆらぎの評価における分子シミュレーションの可能性を探求している。ここで言う包括的評価とは、申請者が独自に提案した直接計数の方法を用いて濃度ゆらぎを評価すること、二体分布関数からカークウッド-バフ積分の評価を行うこと、および濃度ゆらぎとカークウッド-バフ積分の変換関係式を用いて相互に変換・比較することを意味している。このような濃度ゆらぎの包括的な評価法の有効性を検証するために、まず、Ar と Kr の単純液体の混合物に本方法を適用した。さらに、単純液体より大きな濃度ゆらぎを有する興味深いシステムとして、1-プロパノールの水溶液の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、濃度ゆらぎとカークウッド-バフ積分の両方の評価を行った。本研究ではさらに、これまで報告のないこれらの量の時間変化についても焦点を当てている。

Ar と Kr の液体混合物の MD シミュレーションでは、直接計数法で得られた濃度ゆらぎと二体相関関数から得られたカークウッド-バフ積分の結果について詳述している。また、濃度のゆらぎとカークウッド-バフ積分との間の相互変換関係を使用して、濃度ゆらぎから導かれたカークウッド-バフ積分、およびその逆が議論されている。その結果、直接計数法で得られた濃度ゆらぎと二体相関関数に基づくカークウッド-バフ積分から得られた濃度ゆらぎの評価結果が互いによく一致していることが明らかにされた。さらに、直接計数法に

基づく濃度ゆらぎから得られたカークウッド-バフ積分と二体相関関数から得られたカークウッド-バフ積分の評価結果も互いによく一致し、また実験結果ともよく一致していることがわかった。したがって、本研究で用いた直接計数の方法は、濃度ゆらぎを評価するための方法として、またカークウッド-バフ積分の評価方法としても有用であると結論された。

1-プロパノールのモル分率が 0.1 および 0.2 の水溶液について行った MD シミュレーションの結果においても、直接計数法で得られた濃度ゆらぎと二体相関関数から得られたカークウッド-バフ積分の評価結果の相互の妥当性および実験結果との一致を確認している。特に、濃度ゆらぎの振幅およびカークウッド-バフ積分の両方において、ナノ秒の時間スケールでの時間変化が見出され、これはこのトピックに関するシミュレーション研究における新規な発見と言える。直接計数法のさらなる利点の一つとして、従来から利用されてきた分子の空間配置であるスナップショットという定性的な可視化情報を、濃度ゆらぎの空間分布として定量的な情報に格上げし、初めて空間的かつ定量的な議論を可能にしたことを挙げている。さらに、濃度ゆらぎにナノ秒スケールの時間変動があるという上記の知見と併せて、濃度ゆらぎの空間分布の時間変化の可能性も提示した。本手法は、液体混合物中のメゾスコピック領域での濃度ゆらぎの空間分布の動的挙動を定量的に可視化することを可能にした。

審査結果の要旨

濃度ゆらぎの研究は従来、光散乱や X 線・中性子の回折による実験が主で、分子シミュレーションによる方法はカークウッド-バフ積分の方法を通じた間接的議論に限られてきた。本研究では、濃度ゆらぎを直接評価する方法を新規に考案し、従来のカークウッド-バフ積分との整合性および実験結果との整合性によって方法の妥当性を検証し、濃度ゆらぎの新たな評価方法として確立した。さらには、これまでその存在が知られていなかったナノスケールでの空間的濃度ゆらぎのナノ秒スケールでの時間的変動の存在を初めて明らかにした。以上の結果は本研究によって初めて明らかにされた知見であり、この分野の発展に大きく寄与し、今後の溶液化学の研究の一つの方向性を与えるものである。

よって、本論分は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。