

氏 名	甲 藤 寛 之		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第	7 0 4 6	号
学位授与の日付	2 0 2 4 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	自然科学研究科 学際基礎科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	MOLECULAR SIMULATION STUDIES OF THE SALT EFFECT ON AQUEOUS SOLUTIONS (分子シミュレーションによる水溶液に対する塩添加効果の研究)		
論文審査委員	教授 甲賀研一郎	教授 篠田 渉	准教授 墨 智成
学位論文内容の要旨			
<p>In the present study, using molecular dynamics (MD) simulations, a new force field of monovalent ions is developed and the partial molar volume of ions and the salt effects on the solubility of nonpolar and polar solutes and on the hydrophobic interactions between solute molecules are examined. The thesis consists of four chapters including General Introduction as Chapter 1. The summaries of the other three chapters are as follows.</p> <p>Chapter 2 describes a force field of ions developed to study the ion effect on the physical properties of aqueous solutions using MD simulations. The force field of the ions sets the ionic charge scaled by a factor of 0.75 to account for the electronic polarization effect of the solvent, and the other parameters are determined so that the density of aqueous solutions consisting of the TIP4P/2005 water and the model ions is in accord with the experimental data. Furthermore, it is verified that the developed force field reproduces the solubility of methane in aqueous electrolyte solutions and the partial molar volume of salt at the infinite dilution limit.</p> <p>Chapter 3 describes the microscopic origin of ion size effects on the solubility of hydrophobic solutes in aqueous electrolyte solutions through analyses of correlation function integrals, packing fractions of solvation spheres of different radii centered at an ion, orientations of water molecules in the solvation spheres, and the solute-ion potential of mean force. In particular, the origin of the exceptionally small salting-out effect of Li^+ (in the order $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ \simeq \text{Li}^+$) is clarified.</p> <p>In Chapter 4, the relationship between the ion-specific effect on the solubility of a solute and that on the effective interaction between solute molecules in aqueous solutions is examined. The ion-specific effect on the solubility is measured by the Setschenow coefficient K_s. Recently, Okamoto and Koga proposed the salt-enhanced-association (SEA) coefficient defined by $C_1 = -\lim_{\rho_s \rightarrow 0} (\partial B / \partial \rho_s)_{T,p}$, where B is the osmotic second virial coefficient and ρ_s the density of a salt in aqueous solutions of electrolytes ($X_{v+} - Y_{v-}$), as a measure of the ion-specific effect on the effective interaction between solute molecules and derived an approximate relation $C_1 \simeq K_s^2 / 2(v_+ + v_-)$. Both C_1 and K_s for various sets of ions and solutes are calculated by performing MD simulations. The numerical results of C_1 and K_s are in good agreement with the approximate relation when K_s is positive (when solutes are salted out).</p>			

論文審査結果の要旨

本学位論文の研究目的は、第一に電解質水溶液の古典分子動力学シミュレーションに用いる電解質力場の開発、第二に電解質による溶質の塩析におけるイオンサイズ依存性の微視的機構解明、第三に塩析におけるイオン特異的効果と疎水性相互作用におけるそれとの相関関係の解明の三点である。これらは、電解質水溶液の分子シミュレーションの信頼性の向上に寄与し、物理、化学、生物の学際領域に関わるイオン特異的効果の未解明問題に取り組むものであり、高い学術的意義を有するものである。これらの目的に沿って研究を遂行し、甲藤氏は次のような成果を得た。まず、各イオン種の部分モル体積を再現する電解質力場を提案し、疎水性溶質の塩析効果に関して既存の電解質力場に比して高精度の結果が得られることを示した。次に、メタンのセチェノフ係数を陽イオンおよび陰イオンのイオン半径の関数として求め、陽イオン半径に対してセチェノフ係数が極大を示すという事実と極大が現れる分子論的機構を解明し、アルカリ金属イオン系列における Na^+ と Li^+ の塩析能力の特異的差異を説明することに成功した。さらに、理論計算で予測されたセチェノフ係数と塩誘起会合係数の関係を多様な水溶液の分子シミュレーションによって数値的に検証した。これらの研究成果は質と量ともに学位取得に相応しいものである。学位論文発表会における発表内容および質疑応答においても、独立して研究を遂行する能力を備えていることが確認できた。

以上より、最終試験の結果を合と判定した。