

氏名	平良 碧生
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 7271 号
学位授与の日付	2025年 3月 25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 STUDY ON AQUEOUS SOLUTIONS OF ALCOHOLS AND PNIPAM WITH DEVELOPMENT OF ION MODELS (イオンモデル開発を伴うアルコール及びPNIPAM水溶液の分子シミュレーション研究)
論文審査委員	教授 甲賀 研一郎 教授 篠田 涉 准教授 松本 正和
学位論文内容の要旨	
<p>The present thesis aims to propose the scaled-charge force field of common ionic species for the classical molecular dynamics (MD) simulation and, investigate the thermodynamics of solvation free energy of alcohols and ion effect on the solubility of a poly(<i>N</i>-isopropylacrylamide) (PNIPAM) 5-mer in aqueous solutions by MD simulations. The thesis consists of three chapters as follows.</p> <p>First, the author develops the ionic force field that can reproduce several properties of aqueous electrolyte solutions for classical MD simulations. The force field is nonpolarizable, and the electric charge of monovalent ions is set to ± 0.75 in electron charge units instead of ± 1 to account for the electronic polarization effect of water. The partial molar volume of an individual ion in water at infinite dilution of the electrolyte was chosen as the target property to determine the parameter of a force field. The author shall propose the ion models of the common ionic species Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, and H_3O^+ and discuss the validity of these ion models with respect to the temperature and salt concentration dependences of the densities of aqueous solutions, the transport properties, the surface tension at the water/gas interface, and the change in solubility of a hydrophobic solute (methane).</p> <p>Second, the author investigates the solvation properties of alcohols, methanol and 1,2-hexanediol in water. The author calculates the solvation free energies μ^* of the two alcohols as functions of temperature, pressure, and concentration of NaCl, and other solvation properties derived from μ^*, such as the solvation volume, the solvation enthalpy, and the solvation entropy. The author also investigates the efficient free energy calculation method based on the mean-field approximation, the linear response approximation, and the exact perturbation formula.</p> <p>Third, the author examines the distribution of ions around a PNIPAM 5-mer and the ion effect on the solubility of PNIPAM in aqueous solutions of HCl, NaCl, and NaOH. The author calculates the Setschenow coefficient K_s, which is a measure of the intensity of the salting-out effect with $K_s > 0$ indicating the salting-out and $K_s < 0$ indicating the salting-in, to quantify the ion effect on the solubility of PNIPAM. The simulation results are compared with experimental cloud point measurements of PNIPAM polymer.</p>	

論文審査結果の要旨

本学位論文は、分子動力学(MD)シミュレーションを基盤として以下の3つの研究を行った。

1. 様々なイオン種に適用可能な高精度なイオン力場の開発

MDシミュレーションのために、電解質水溶液のいくつかの性質を再現できるイオン力場を開発した。この力場は水の電子分極効果を考慮し、一価イオンの電荷は ± 1 ではなく、電子電荷単位で ± 0.75 に設定されている。無限希釈における水中の個々のイオンの部分モル体積を力場のパラメータ決定の目標物性として選択した。これは本研究において初めて採用された独自性の高い方法である。Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、H₃O⁺のイオンモデルを提案し、水溶液の密度、輸送特性、気液界面の表面張力、疎水性溶質(メタン)の溶解度に対するイオン特異的效果に関するこれらのイオンモデルの妥当性を評価した。その結果、既存のイオン力場よりも実験値の再現性に関して総合的に最も優れていることが示された。

2. 水溶液中における両親媒性分子の溶媒和自由エネルギーを正確に評価するための新たな計算手法の開発

両親媒性分子(メタノール、1,2-ヘキサンジオール)の水中での溶媒和特性を調べた。溶媒和自由エネルギー μ^* を温度、圧力、NaCl濃度の関数として計算し、さらに、溶媒和体積、溶媒和エンタルピー、溶媒和エントロピーなどの特性を導出した。また、平均場近似、線形応答近似、厳密摂動式に基づく効率的な自由エネルギー計算法について研究した。

3. 温度感受性高分子である PNIPAM の溶解度が pH によって変化するメカニズムの解明

pH=1, 7, 14 に対応する HCl、NaCl、NaOH 水溶液の MD シミュレーションを実行し、PNIPAM の溶解度に対する pH の影響を調べた。塩析効果の強さの尺度である Setschenow 係数の計算結果は PNIPAM ポリマーの曇点測定結果と一致することを確認した。その上で、PNIPAM の疎水性部位および親水性部位周辺のイオン分布を計算し、pH 依存性の微視的機構を解明した。

これらの研究成果は十分学位取得に相応しいものであり、公聴会における発表内容および質疑応答において、独立して研究を遂行する能力が確認できた。以上より、最終試験の結果を合格と判定した。