

氏名	内藤 秀文
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 7272 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 and Integral Equation Studies of the Solute-Solute Effective Interactions in Water and Simple Liquids (分子シミュレーション及び積分方程式理論に基づく水中または単純液体中における溶質間有効相互作用に関する研究)
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 elucidate the nature of the effective interaction between solute molecules in a solvent. The strength of the solute-solute effective interactions depends on the microscopic and chemical properties of the solute molecules, such as size, shape, and solute-solvent attraction. The main focus of this work is on the solute-size effect. I show that the driving factor of the effective interaction is different for small and large solutes.</p> <p>First, I investigate the solute size dependence of the strength of the effective interaction between solute molecules in water. Based on the molecular dynamics simulation, I calculate the potentials $w(r)$ of mean force and the osmotic second virial coefficients B for solute particles with different diameters σ ranging from methane size to C_{60} fullerene size (about 1 nanometer). When the strength of the solute-water attraction is the same as that of the methane-water one, the first minimum of $w(r)$ decreases with increasing σ, indicating that the effective interaction between solute particles becomes more attractive as the solute size increases. The osmotic B is negative, and its magnitude increases with increasing σ following the power law $B \propto \sigma^\alpha$ with $\alpha = 6$ or 7. I also examine the effect of the solute-water attraction on the solute size dependence of the solute-solute effective interaction.</p> <p>Second, I focus on the solute-size effect on the solute-solute effective potential $w(r)$ in water. This potential has some minima and maxima at particular inter-solute distances r, corresponding to the change in the microscopic structure of water. I evaluate the enthalpic and entropic contributions to the effective potential $w(r)$ as a function of the solute diameter σ to elucidate the thermodynamic factors determining the σ dependence of $w(r)$ at specific distances r, including the first minimum. The enthalpic contribution to $w(r)$ is related to the change in the spatial distribution of the number of hydrogen bonds between water molecules around the solute pair.</p> <p>Third, I verify the universality of the power-law relationship between the osmotic second virial coefficient B and the solute diameter σ. Based on the integral equation theory, I calculate B for hard-sphere particles with different σ ranging from 1 to 50 times larger than the diameter of hard-sphere solvent particles. The osmotic B is positive for small-size particles, but its σ dependence changes at a particular σ, and for large particles, B becomes negative and decreases with increasing σ. I validate the power-law behavior of B versus σ based on the thermodynamic identity for the osmotic virial coefficients.</p> <p>Finally, I study the hydrophobic interaction between 1-propanol molecules in the aqueous solution. 1-Propanol and water are miscible over the entire concentration range, but it is known that 1-propanol molecules locally aggregate in the solution with low alcohol concentrations. Molecular simulation results indicate that the local aggregation of 1-propanol molecules is due to the hydrophobic interaction.</p>	

論文審査結果の要旨

本論文は分子シミュレーションと積分方程式理論を用いて、水溶液中における溶質分子間有効相互作用、特に溶質サイズ効果に焦点を当て、詳細な解析を行っている。研究の主要な成果は以下の通りである。

・**分子シミュレーションによる浸透第二ビリアル係数 B の解析:** 分子動力学シミュレーションを用いて、溶質サイズと有効相互作用の関係を定量的に評価した。特に、浸透第二ビリアル係数 B と溶質直径 σ の関係が、少なくとも溶質分子がメタンから C_{60} に対応する σ の範囲において、べき乗則に従うことを見出した。

・**溶質分子間平均力ポテンシャル $w(r)$ の変化の熱力学および微視的要因の解明:** σ の増大に伴う $w(r)$ の極値の変化に対する熱力学的要因、すなわち、エンタルピーおよびエントロピー的寄与を定量的に示した。溶媒の微視的構造解析から、 $w(r)$ へのエンタルピー寄与は溶質分子対周りの水素結合数空間分布に関係していることを示した。

・**積分方程式理論による解析:** 積分方程式理論に基づき、剛体球流体中の剛体球溶質粒子の浸透第二ビリアル係数 B を計算し、分子シミュレーションの結果と比較することで、べき乗則の妥当性を検証した。さらに、積分方程式理論を用いて、溶質-溶媒相互作用が溶質間有効相互作用に及ぼす影響を解析した。

本研究の最大の特徴は、分子シミュレーションと積分方程式理論の両方を組み合わせることで、溶液中の溶質間有効相互作用の σ 依存性を多角的に解析したことである。特に、浸透第二ビリアル係数 B と溶質直径 σ の関係がべき乗則に従うという結果は、新たな知見であり、今後の研究の発展に大きく貢献する。本研究で得られた成果を踏まえ、今後の研究としては、より複雑な分子系への適用、より広範な σ での検証などが考えられる。また、より精度の高い積分方程式理論を開発することにより、より精密な溶液理論の構築が期待される。

本論文は、水溶液中の溶質間有効相互作用に関する重要な知見を得ている。研究の目的は明確であり、得られた結果は論理的かつ説得力がある。内藤氏による独創的な研究成果は、物理化学、生物物理学、材料科学などの分野の発展に大きく貢献するものである。以上より、最終試験の結果を合格と判定した。