



Title	Molecular Theory of Solvation Thermodynamics and Kinetics
Author(s)	沖田, 和也
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101723">https://doi.org/10.18910/101723</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 沖 田 和 也 )	
論文題名	Molecular Theory of Solvation Thermodynamics and Kinetics (溶媒和の熱力学と動力学についての分子論)
<p>論文内容の要旨</p> <p>溶液内で起こる多様な化学過程は生化学・光化学等において重要な役割を担う。これらの過程に対して分子レベルでの理解を得るためには統計力学的取り扱いが重要である。本研究では、溶液内の化学過程に対する新規統計力学理論を定式化および、分子動力学計算との連携により、実在分子系での光化学ダイナミクスや分子会合のメカニズムの分子レベルでの解明を実現している。</p> <p>第1章では溶液統計力学理論の発展について要約している。特に、分子液体の統計力学理論の代表例である相互作用点表示理論について詳述しており、この理論では分子の配向や剛直性についての近似を用いるため機能性分子への応用展開が困難であることから、より適用範囲の広い新規理論の必要性があることを議論している。</p> <p>第2章ではエネルギー表示 (ER) の新規拡散方程式理論を提案している。ERでは相互作用エネルギーを基本変数として用いるため、配向や剛直性についての近似が不要である。非平衡統計力学を用いることでERにおける新規拡散方程式 (ERSV方程式) を導出している。新規理論をBenzonitrileの水和構造緩和過程に適用することで、新規理論の長時間領域における妥当性を確認し、新規理論に基づいた系統的な解析を行っている。</p> <p>第3章では生体膜の物性解析に広く用いられている蛍光プローブProdanの溶媒和構造緩和過程についてERSV方程式を用いて解析している。特に、溶媒種によるダイナミクスの違いを調べるために、水および複数のアルコール溶媒でのダイナミクスを比較している。その結果、アルコール性溶媒については長時間領域の時定数と溶媒の拡散係数の逆数の間に線形関係があることを見出している。水はこの線形関係から外れており、このことは溶媒の集団的な運動の重要性が水とアルコール性溶媒とで異なることを示している。</p> <p>第4章では溶媒和に着目した会合過程に対する熱力学サイクルの導入とER平衡溶液理論により効率的な分子会合自由エネルギー計算手法を開発し、新規手法を<i>N</i>-methylacetamide (NMA) の2量化、<math>\beta</math>-cyclodextrin (CD) とAspirinの包接に適用している。新規手法に基づいた解析から、NMAの2量化では溶媒分子との静電相互作用、CDとAspirinの包接ではCD-Aspirin間のvan der Waals相互作用が重要であることを明らかにしている。</p> <p>第5章では本論文の結果を要約しており、エネルギー表示を用いた統計力学的定式化により、複雑分子系での溶媒和の熱力学と動力学を解析するための方法論が確立されたことを述べている。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 沖 田 和 也 ）		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 松林 伸幸
	副 査	教 授 馬越 大
	副 査	教 授 北河 康隆

論文審査の結果の要旨

溶液内で起こる化学過程は生化学や光化学等の多岐に渡り、統計力学理論の重要な対象とされてきた。しかしながら、既往の統計力学理論では生体分子や高分子のような機能性分子溶液系の取り扱いが困難である。本学位論文はこれらの機能性分子系を取り扱い可能な統計力学理論の構築を目的とした研究である。

本学位論文では、溶媒和構造緩和過程と分子会合過程について、溶媒和の観点から新規統計力学理論を定式化し、新規理論に基づいた解析を行っている。分子配置を分子間相互作用へと射影することで、機能性分子の配置を実効的に記述できる理論体系であるエネルギー表示（ER）溶液理論を中心とした理論展開が行われている。初めに、ER溶液理論と非平衡統計力学理論を用いて、分子間相互作用エネルギーを基本変数とする新規拡散方程式を定式化している。相互作用エネルギーを基本変数とすることで、分子の形状や系の不均一性に依存しない統一的な取り扱いが実現されている。Benzonitrile周りの溶媒和構造緩和過程について、新規理論と分子動力学計算の結果を比較し、新規理論が長時間ダイナミクスを適切に予測可能であることを示している。続いて、定式化した理論を用いて水、アルコール性溶媒におけるProdan周りの溶媒和構造緩和過程を解析している。いずれの系においても新規理論は妥当であることを示し、新規理論に基づく系統的な解析を行っている。新規理論では剛直な分子と柔軟な分子の両方を統一的に取り扱い可能である。これは既往の理論からの大きな進展であり、機能性分子系への展開が期待される。更に、分子会合過程について、ホスト分子を“溶媒”，ゲスト分子を“溶質”と見なして分子会合過程を“ホスト分子によるゲスト分子の溶媒和過程”と捉えることで、新たな会合自由エネルギー計算手法を構築している。新規手法の妥当性を確認し、新規手法に基づく解析により、会合過程において重要な相互作用成分を特定している。

以上、本論文で得られた新規理論・方法論は溶液内化学過程に対する新たな分子レベルでのアプローチを与えるものである。よって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。