

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第	号
------	-------	---

氏 名 北村 勇吉

論 文 題 目 **Theoretical Study on Microscopic Solvation  
Effects in Glycine Aqueous Solution**

(グリシン水溶液における微視的溶媒効果に関する理論的研究)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学教授 長岡 正隆

名古屋大学教授 古賀 伸明

名古屋大学准教授 張 賀東

北村勇吉君が提出した博士学位論文「Theoretical Study on Microscopic Solvation Effects in Glycine Aqueous Solution (グリシン水溶液における微視的溶媒効果に関する理論的研究)」では、溶媒分子群が溶質分子の安定性や分光学的特性へ及ぼす影響を理論的に解明するために、量子化学計算および分子シミュレーション法を併用した計算化学的アプローチを用いて、連続誘電体モデルと比較することで、微視的溶媒和効果の起源に関して、構造変化、溶媒構造および電子密度解析をした研究成果がまとめられている。

第1章では、序論として、本研究の理論的背景が述べられている。まず、連続誘電体モデルと量子力学/分子力学(QM/MM)法についての概略を示した後、分子シミュレーション法から得られるトラジェクトリから自由エネルギーを求める統計力学的手法について述べ、自由エネルギー面に基づく理論的手法である自由エネルギー勾配法の概略を示している。最後に、自由エネルギー勾配法で用いる研究プロトコルを示した後、振動スペクトル解析のために必要な、自由エネルギー勾配法を拡張した双振動数解析法の基本概念を説明している。

第2章では、タンパク質やDNAなどの生体高分子の多彩な立体構造の安定性に対する、それらの周囲の溶媒水分子群が与える影響の解明を目指して、最も簡単な $\alpha$ -アミノ酸であるグリシンの中性型配座異性体8つを対象に、QM/MM法を用いた自由エネルギーを計算し、それらの相対安定性や溶媒構造を解析している。その結果、立体配座と溶媒効果に関して、次の傾向則を導いた。

(1) 電子局在化や立体反発効果の所為で、分子内において不安定な異性体ほど、溶質-溶媒間相互作用は大きくなる。逆に、分子内で安定な異性体ほど、溶質-溶媒間相互作用は弱くなる。

(2) (1)のような、分子内不安定化と溶質-溶媒間相互作用による安定化との間の補償関係によって、水溶液中での溶質分子の自由エネルギー地形は平坦化する。

第3章では、振動スペクトルに対する溶媒分子群による微視的な影響について議論している。従来、溶液中の微視的溶媒効果を考慮した溶質振動スペクトルを理論的に見積もることは非常に困難であったが、本章ではQM/MM法と瞬間基準振動解析に基づいて効率的な振動数解析法(双振動数解析法)を開発して、それを実現した。例として、水溶液中の中性型グリシン配座異性体に適用し、連続誘電体モデルから得られる振動数シフトと比較して、その有用性を示した。本手法は、(1)低コストで振動数解析を行うことができること、(2)スペクトル帯の広がりについて各振動モードへ分割しながら、瞬間的な溶媒構造による振動数シフトを解析すること、が可能である点に独創性・汎用性がある。

最後に第4章では、結論として、本論文全体の成果をまとめると共に、今後の課題と将来展望を述べている。

以上のように、本論文は、凝集分子系において溶質分子が取り得る妥当な平衡構造や振動スペクトルを求める手法を研究したものであり、新しい方法論を開発して典型的な $\alpha$ -アミノ酸であるグリシン分子を例に、その有用性や将来の発展までも含めて議論している。その内容は、学術的にも応用的にも意義があり、今後の凝集系化学反応の理解と発展に寄与するところは大きい。よって、審査委員会は、本論文提出者である北村勇吉君が、博士(情報科学)の学位を受けるに十分な資格があるものと判定した。