

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 鈴木 雄一

論 文 題 目 Theoretical Study on Complex Chemical Reaction Systems:
Development of Methodology and Its Applications
(複合化学反応系に関する理論的研究 : 方法論の開発とその適用)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学教授 長岡 正隆

委 員 名古屋大学教授 古賀 伸明

委 員 名古屋大学准教授 張 賀東

論文審査の結果の要旨

鈴木雄一君が提出した博士学位論文「Theoretical Study on Complex Chemical Reaction Systems: Development of Methodology and Its Applications (複合化学反応系に関する理論的研究: 方法論の開発とその適用)」では、多数の素反応過程群からなる複合化学反応系を計算科学的に取り扱うことを目的として、従来の分子シミュレーション手法である、モンテカルロ (Monte Carlo: MC) 法と分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法とを組み合わせた、新しい計算手法 (Hybrid MC/MD Reaction Method (混合 MC/MD 反応法)) が提唱されている。その上で、この手法を幾つかの複合化学反応系に適用して、実験事実や、実験的には観測不可能なミクロな描像を明らかにした、一連の研究結果がまとめられている。

第一章では、序論として、本研究の背景に触れた後に、従来の理論的手法と混合 MC/MD 反応法について説明している。まず、従来法として、①対象系の状態を確率的に遷移させる MC 法と、②運動方程式を解くことで系の時間発展を取り扱う MD 法の二つを取り上げ、それぞれの手法の概略を説明している。その後、複合化学反応シミュレーションの新しい手法の確立に向けて、それら二つを組み合わせた混合 MC/MD 反応法の基本概念と理論の概略について述べている。

第二章では、本手法の詳細を説明した後、最初の対象系として、極性有機溶媒中における 2-クロロブタン (2-chlorobutane (CLB)) のラセミ化反応に適用している。その結果、CLB の光学異性体 R 体だけの純粋状態を始状態とすると、その終状態として、R 体とその鏡像体である S 体とが等量ずつ存在するラセミ化状態が平衡状態として実現することを示し、本手法の有効性を実証している。

第三章では、本手法を高分子系に適用するために、最小結合 (Minimum Bond Convention (MBC)) 法を提案している。実際、この MBC 法を導入した混合 MC/MD 反応法を、逆浸透技術で有用な芳香族ポリアミド膜の界面共重合反応に適用し、二つの単量体の混合率が異なる単量体系モデルから、不均質な高分子膜モデルの作製に成功した。さらに、この膜モデルの物性の計算値を実験値と比較して、膜の活性領域 (近表面活性領域及び内部活性領域) と二つの単量体の混合率との関係性を明らかにした。また、内部活性領域に対応する膜モデルに対して水の拡散シミュレーションを実行し、膜の透水性能も合わせて解析している。

第四章では、もう一つの応用例として、リチウムイオン電池 (LIB) の負極表面で形成される固体電解液相間 (SEI) 膜を取り扱っている。実際に、SEI 膜形成過程を再現するために、電解液成分が異なる二種類の負極・電解液界面モデル系を構築し、実験で報告されている多くの構造的特性を計算化学的に再現することに世界で初めて成功した。その結果、膜の形成過程において、疎水性を有する溶媒及びその還元生成物のメチル基が、膜の構成成分である有機塩の凝集を阻害することを明らかにした。

第五章では、混合 MC/MD 反応シミュレーションを実際の時間発展として解釈する

ための理論を提案し、 H_2 分子と I_2 分子の気体系モデルを用いて、二次の可逆反応 ($H_2+I_2\rightleftharpoons 2HI$) について化学反応シミュレーションを実行している。その結果、平衡濃度 $[H_2]_{eq}$ と平衡定数 K_{eq} の計算結果が、実験結果と定量的に一致することを示し、分子間の衝突頻度を有効的に取り扱う本手法の有効性を示した。さらに、得られた濃度変化をもとに、本理論によって成分 H_2 の半減期 τ を算出し、解析解とよく一致することを示した。これらの結果は、全系を原子レベルで取り扱いながら、始状態から終状態への経時変化を理論的に解析することに初めて成功したものであり、混合 MC/MD 反応法に基づいた本理論は、複合化学反応系の化学平衡化過程の実時間発展を解析する上で、非常に有用であると言える。

最後に第六章では、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、従来法では実現不可能であった複合化学反応系の分子シミュレーションを可能にする全く新しい手法である混合 MC/MD 反応法を提案すると共に、2 つの实在系に適用することで、その有効性や将来の展開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、複合化学反応を伴う多くの实在系に対する理解とその進展に寄与するところは大きい。また、本論文において開発された方法論は、今後、一層汎用化され、化学反応だけでなく固体中の粒子の拡散や高分子鎖の回転といった、様々な希少現象にも幅広く適用可能になることが期待される。よって、審査委員会は、本論文提出者である鈴木雄一君が、博士 (情報科学) の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。