

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

主論文の要旨

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)

氏名 鈴木 雄一

論文内容の要旨

本学位論文において、申請者は、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ための理論的方法論の開発に主眼をおいて研究を展開している。この目的を達成するために、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、新たな手法 (“Hybrid Monte Carlo / Molecular Dynamics Reaction Method: Hybrid MC/MD Reaction Method”、混合 MC/MD 反応法) を提案した。申請者は、本手法を幾つかの複合化学反応系に適用し、実験事実を再現するとともに、実験では観測不可能な微視的描像を明らかにした。さらに、本シミュレーションにおける系の化学反応に伴う状態変化の繰り返しを、実時間発展として解釈するための理論を提案し、その有効性を示した。

まず本論文の第一章で、本研究の序論として、従来の理論的手法と複合化学反応を対象とした新たな理論的手法について述べた。ここでは従来法における分子シミュレーション手法として、系の状態を確率的に遷移させる MC 法と、運動方程式を数值的に解くことで系の時間発展を動的にシミュレートする MD 法の、二つの方法論の概略を述べている。その後、従来法では不可能な複合化学反応のシミュレーションを実現するため、それら二つの方法論を組み合わせさせた混合 MC/MD 反応法の基本概念について述べている。

第二章では、本手法の方法論を詳細に述べ、最初の適用結果を示した。本手法において、MC 法は、化学反応に伴って生じる反応系から生成系への状態変化を確率的に遷移させるために用いられる。一方で、MD 法は、単純に系全体の動的な時間発展を取り扱うとともに、化学反応の候補を自然発生的に探索するために導入される。これら二つの理論的手法の組み合わせによって、複合化学反応系のシミュレーションが達成される。本章では、本手法の最初の対象系として、極性有機溶媒 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 中における 2-chlorobutane (CLB) のラセミ化反応系に適用した。その結果、CLB の一つの光学異性体 R 体からの始状態から開始すると、R 体とその鏡像体である S 体とが同量存在する平衡状態が得られることが分かり、

本手法の有用性を示した。さらに、CLBの解離状態におけるMDトラジェクトリーの解析によって、一般的な専門書には記述のない、 S_N1 反応に関する新しい機構を提案した。

第三章では、産業において逆浸透技術に応用される芳香族ポリアミドを対象として、その立体構造を原子レベルで調査した。この芳香族ポリアミドはFT-30膜と呼ばれ、*m*-phenylenediamine (MPD) と benzene 1,3,5-tricarboxylic acid chloride (TMC) の二つの単量体分子の界面重合反応によって合成される。本手法をこのような高分子系に適用するため、基本セル内とイメージセル内の原子間の結合形成を可能とする最小結合 (Minimum Bond Convention: MBC) 法を開発した。このMBC法を導入した本手法を、MPDとTMCの混合率が異なる幾つかの初期構造モデルに適用し、重合反応シミュレーションを実行した。その結果、それら単量体のみの状態から不均質な膜構造モデルの作製に成功した。そこで次に、得られた膜モデルに対し、高分子架橋度 (DPC) 及び炭素、酸素、窒素の組成比を計算した。本計算結果と実験結果を比較することによって、FT-30膜を構成する二つの活性領域 (近表面活性領域と内部活性領域) とそれら単量体の混合率との関係性を明らかにすることが出来た。さらに、内部活性領域に対応する膜モデルを用いて水の拡散シミュレーションを実行し、水和した膜構造の質量密度と分配係数を計算したところ、それぞれの値が実験値 1.38g/cm^3 及び 0.29 とよく対応し、FT-30膜の透水性能を十分に再現していることが分かった。以上の結果から、本手法は高分子系に対して非常に有効な理論的手法であると結論付けられる。

第四章では、第三章と同様に産業材料に着目し、リチウムイオン電池の負極表面で形成される固体電解液相間 (SEI) 膜の形成過程及びその集合体構造を原子レベルで調査した。このリチウムイオン電池の寿命や安全性は、ethylene carbonate (EC) やpropylene carbonate (PC) 等の有機系電解液を用いた場合、電極界面に形成されるSEI膜の性質に強く影響されることが知られている。本章では、炭素負極を想定したEC系またはPC系電解液の負極-電解液界面モデル系を構築し、実験データや量子化学計算の知見に基づいた素反応過程群を想定した混合MC/MD反応シミュレーションを実行した。その結果、実験で報告される多くの構造的特性を再現するSEI膜モデルの作製に初めて成功した。さらに、それらを詳細に解析したところ、EC系電解液で形成されたSEI膜の構造は、負極表面における電解液の過度な還元反応を防ぐのに十分に密であることが分かった。他方、PC系電解液で形成されたSEI膜の構造は疎になっており、電解液の保護が不十分であることが分かった。これは、SEI膜の形成過程において、PC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したことが原因であると考えられる。したがって、形成されるSEI膜の性質が、そのような溶媒分子の僅かな構造の違いに強く依存することを理論的に初めて明らかにした。

第五章では、第二章から第四章においてその有用性を示した本手法に対して、系の状態変化を実時間発展として解釈するための理論について述べている。本手法では、“MC/MDサイクル”と呼ぶ、MC法とMD法の基本的アルゴリズムを含む計算科学的な手順によって、複合化学反応を取り扱っている。本章では、このMC/MDサイクルに対して実時間解釈を与えるための理論を提案した。本理論を適用する簡単な化学反応系として、 H_2 と I_2 からHIが生成される二次の可逆反応系 ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$) を対象とした。まず、実際の系の化学平衡状態を再現することを目標に、反応速度論をもとにして本手法における分子間の衝突頻度の取り扱いを考察した。その考察をもとに本系に対する反応条件を設定し、 H_2 分子と I_2 分子から成る気体状態の初期構造モデルを用いて、化学反応シミュレーションを実行した。本シミュレーション結果をもとに成分 H_2 の平衡濃度と平衡定数 K_{eq} を計算したところ、300K、500K、700Kそれぞれの温度において、834.0、119.6、56.0と得られ、実験値912.0、129.0、54.9と定

量的によく一致した。したがって、分子間の衝突頻度を有効的に取り扱う本手法によって、本系の化学平衡状態を十分に再現出来ていることが分かった。そこで次に、得られた濃度変化をもとに実時間解釈を与える理論を適用し、実際に成分H₂の半減期 τ を算出した。その結果、それら全ての温度において、本計算結果 ($\sim 1.0 \times 10^{17}$ h、 $\sim 9.8 \times 10^4$ h、 $\sim 6.9 \times 10^{-1}$ h) と解析解 ($\sim 1.0 \times 10^{17}$ h、 $\sim 9.8 \times 10^4$ h、 $\sim 7.0 \times 10^{-1}$ h) とが十分に対応することが確認出来た。以上の結果から、分子構造の動的変化を原子レベルで取り扱いながら、本系が平衡状態に至るまでの経時変化を理論的に初めて解析することに成功した。ゆえに、混合MC/MD反応法に対する本理論は、複合化学反応系の化学平衡化過程における実時間発展を解析する上で、非常に有用であると言える。

このように、一連の研究を通して申請者が開発した新しい分子シミュレーション手法、混合MC/MD反応法は、様々な複合化学反応系への応用が可能な汎用性の高い理論的方法論である。本研究によって得られた複雑な集合体構造の微視的な形成過程やその特性は、申請者の新手法によってのみ初めて明らかとなる知見であり、その価値は非常に高い。この新手法は、その汎用性の高さゆえに、既存の計算科学的手法では全く不可能であった化学現象の取り扱いを実現し、その理論的解明を飛躍的に向上させる可能性を秘めている。このような点においても、申請者の研究成果は独創的かつ新規的であると言える。それに加え、本シミュレーションに実時間解釈を与える理論的手法を確立したことによって、化学平衡化過程における時間発展の解析を可能とした。本解析によって、目標生成物の合成過程において、その収率を向上させる上で最適な触媒の選択や活性部位の変異などの設計指針を、微視的観点から提供出来るものと期待される。

