溶液内化学過程の統計力学に基づく理論的研究

平田　文男（教授）

1969年北海道大学理学部卒業　1974年北海道大学大学院理学研究科博士課程退学　日本学術振興会奨励研究員、米国ニューヨーク州立大学博士研究員、米国テキサス大学博士研究員、米国ラトガーズ大学助教授、京都大学理学部助教授を経て1995年分子科学研究所教授
TEL: 0564-55-7314　FAX: 0564-53-4660
電子メール: hirata@ims.ac.jp
ホームページ: http://daisy.ims.ac.jp/indexj.html

化学は原子・分子とその集合体の諸々の性質やその変化に関する学問であるが、その多くは溶液内で起きる過程を対象としている。しかしながら、比較的最近に至るまで理論的解析の対象としてはもっぱら孤立した分子が選ばれ、溶液内の化学過程は理論的解析の対象の外におかれていた。そもそも分子の化学的個性はその電子状態に集約されているがその古典的な表現は幾何学的形状と原子上の部分電荷である。「化学における液体論」もそのような分子の個性を反映するものでなければならない。その意味で1970年代初頭に始まる分子性液体系に対する積分方程式理論（RISM理論）の発展は溶液内化学過程の分子論的解明にとって巨大な意義をもつ。当グループの貢献のひとつはこのRISM理論を部分電荷を持った体系に拡張したことであるが、この拡張によって、分子の先に述べた二つの個性を反映した液体論が完成した。

当研究グループは主としてこの拡張RISM理論に基づき、溶液内化学過程を分子レベルで解明するための理論的方法論の構築を目指している。それは次の四つの課題に集約される。

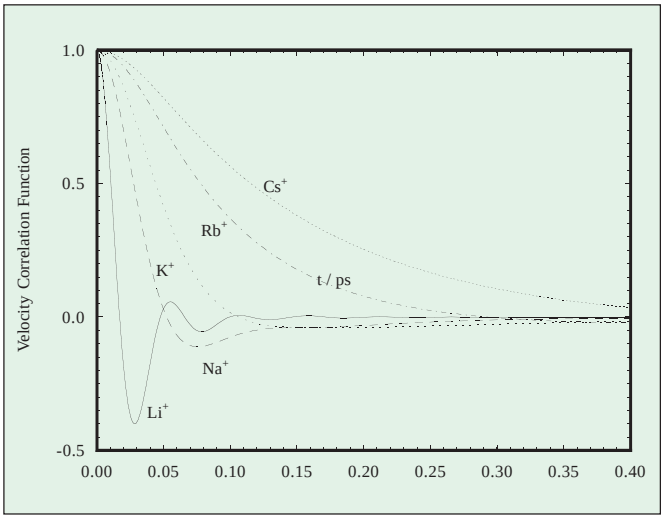
①溶液内分子の電子状態と化学反応の理論
②生体高分子の水和構造の安定性と立体構造予測
③溶液の微視的構造とその緩和過程の理論
④界面における液体の統計力学

①の課題はいうまでもなく化学の中心問題のひとつでる。液相中における多くの化学反応は気相中と全く異なることが知られている。その理由は液相中では溶媒からの場の影響で電子状態が大きく変化するからであり、この問題を解明するために当グループはこれまで拡張RISM理論と非経験的電子状態理論を結合した新しい方法論を開発してきた。今後はこの方法を使って、SN2反応やプロトン移動反応など溶液内化学反応の自由エネルギー曲面や反応経路の解明を目指す。

②の課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造とその安定性を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。従って、水は生体高分子の安定性に本質的関わりをもっている。拡張RISM理論を使って生体高分子の構造安定性の問題に取り組む。さらにこの方法を使って、蛋白質のフォールディングの問題に挑戦する（岡本グループと共同）。

③の課題はいわば①②の前提となる問題であり、溶液論の中心課題である。当グループはこれまでの研究において溶液の平衡理論である拡張RISM理論と非平衡統計力学の一般化ランジェヴァン方程式を結合して分子性液体のダイナミックス理論を発展させてきた。今後はこの理論を①の電子状態理論と結合し、溶液内化学反応の速度論に挑戦する。

④固液界面、液液界面、炭素細孔など界面における液体の構造やダイナミクスは通常のバルクの液体とは異なっており、近年、注目を集めている。とりわけ、細孔中の液体は新素材として様々な応用が考えられている。一方、その理論的取り扱いは極めて遅れており、この分野に分子レベルの理論を構築することが強く求められている。



参考文献

1) F. Hirata, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).
2) F. Hirata, “Chemical Processes in Solution Studied by an Integral Equation Theory of Molecular Liquids,” *Bull. Chem. Soc. Jpn. (account)* **71**, 1483 (1998).