

分子基礎理論第四研究部門

平 田 文 男 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒と構造の安定性に関する研究
- d) 界面における液体の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論: 溶液中に存在する分子の電子状態は溶媒からの反作用場を受けて気相中とは大きく異なり、従って、分子の反応性も違って来る。われわれは以前にこの反作用場を液体の積分方程式理論によって決定する方法(RISM-SCF法)を提案している。この理論を使って2003年度に行った研究の主な成果を以下にまとめる。

(i) 溶液内有機化合物のイオン過程に伴う電子構造と溶媒の再配置: 溶液内電子移動反応においてはいわゆる溶媒の再配置(向)エネルギー(あるいは非平衡自由エネルギー)が本質的役割を演じることはよく知られている。われわれは以前にいわゆるマーカスの自由エネルギー曲面を分子レベルで記述する方法をRISM理論と熱力学サイクル(RISM-TC法)を使って提案している。[*J. Phys. Chem.* **99**, 10526 (1995)] 一方、Koboriらは電子スピン共鳴の結合定数(J)を解析することによって溶媒の再配置エネルギーを決定する実験的方法を提案し、*N,N*-dimethylaniline(DMA)を始めとするいくつかの溶質の電子移動反応に伴う溶媒の再配置エネルギーを様々な溶媒中で決定している[*J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9722 (2001)]。本研究ではRISM-SCF理論とRISM-TC法を組み合わせた新しい方法によりアセトニトリル中のDMAのイオン化過程に伴う溶媒の再配置エネルギーおよび電子構造の変化を求め、それらの間の相関について考察を行った。[*J. Chem. Phys.* **119**, 2753 (2003)に既報]

(ii) 溶質 - 溶媒間の相互作用を量子論的に記述した溶液内電子状態理論の提案: 溶液における種々の化学過程において、電子に起因する現象は枚挙に暇がない。例えば、溶液中の化学反応はその好例であり、科学の根幹をなす非常に重要な現象である。近年、このような現象を理論的に取り扱うために、連続誘電体モデル、QM/MM法、RISM-SCF法といった溶液中分子の電子状態理論が提案されているが、既存の方法の多くは、分子間相互作用に古典的相互作用を用いるという理論的な弱点を持っている。そこで我々は、気相中の電子状態理論と同等の意味での非経験的な溶液中分子の電子状態理論の構築の第一歩として、単純液体を対象に新規な電子状態理論を提案した [T. Yamazaki, H. Sato and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **119**, 6663 (2003)]。本理論では、上述の理論とは異なり、溶質 - 溶媒間相互作用は量子論的に記述される。今回、その理論を拡張し、水分子等の分子性溶媒を扱うことのできる理論を構築した。量子論的な近距離力に基づく反発が強く出過ぎるという問題はあるものの、水溶液中の単原子分子の電子状態に関して一定の成果を挙げており、現在投稿準備中である。

- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程: われわれは昨年までの研究において、液体の非平衡過程を記述する

上で相互作用点モデルが有効であることを示し、そのモデルによって液体中の集団的密度揺らぎ(集団励起)を取り出す方法を提案してきた。さらに、その理論に基づき溶液内の化学種のダイナミクス(位置の移動、電子状態、構造変化)をそれらの変化に対する溶媒の集団的密度揺らぎの応答として記述する理論を展開しつつある。この分野の研究の主な成果は以下のとおりである。

(i)溶媒とダイナミクスの溶質構造依存性:SSSV理論による研究:われわれは以前にRISM理論と一般化ランジェヴァン方程式を結合し、過減衰領域で溶媒のダイナミクスを記述する理論、Site-site Smoluchowski-Vlasov(SSSV)理論を提案し、水の構造ダイナミクス[J. Chem. Phys. **96**, 4619 (1992)]、イオンの荷電状態の変化に誘起された溶媒のダイナミクス[J. Mol. Liq. **65/66**, 15 (1995)]、アセトニトリル中ベンゾニトリルの垂直励起状態から平衡励起状態への緩和に伴う溶媒および電子構造の緩和ダイナミクス[J. Chem. Phys. **110**, 11423 (1999)]などの問題を取り扱った。本研究では溶質の幾何形状および電荷分布が異なる様々なモデル系にSSSV理論を適用し、溶質の幾何形状や電荷分布が溶媒とダイナミクスに及ぼす影響を考察した。[J. Chem. Phys. **118**, 2279 (2003)に既報]

(ii)水中の溶質の回転緩和に対する圧力効果:溶液内の一つの溶質分子のダイナミクスは溶液内化学反応ダイナミクスを定式化する上で重要なステップとなる。溶液内化学反応ダイナミクスの問題ではこれまで伝統的に溶媒を連続媒体で塗るつづす乱暴なモデルが使われている。例えば、電子移動反応のマーカス理論やいわゆるクラマース理論がその典型例である。このような理論では溶質は量子力学を使ってまさに原子レベルで表現するのにに対して、溶媒はマクロな誘電率や粘性で特徴づけるため、その記述は空間的にも時間的にもその分解能に著しい違いがある。一方、現在の実験は溶媒の構造やダイナミクスを原子レベルの解像度で測定することができる段階に到達しており、実験的分解能に対応可能な理論の構築はまさに焦眉の課題である。本研究ではそのような定式化への第一ステップとして、RISM理論とモード結合理論を組み合わせた方法により、溶液内の一つの溶質の回転ダイナミクスを記述する理論を定式化し、その理論により水中におけるアセトニトリルおよびメタノールの回転緩和速度に対する圧力効果を解析した。[J. Mol. Liq.に投稿中]

- c) 生体高分子の溶媒と構造の安定性に関する研究:本研究課題の最終目的は第一原理すなわち分子間相互作用に関する情報のみから出発して蛋白質の立体構造を予測することである。蛋白質の立体構造予測(すなわちフォールディング)には二つの要素がある。そのひとつは広い構造空間をサンプルするための効果的なアルゴリズムであり、他は蛋白質の構造安定性を評価する問題である。蛋白質の安定性はそれが置かれている環境すなわち熱力学的条件によって完全に規定される。この熱力学的条件には溶媒の化学組成(溶媒の種類および共存溶質の濃度)、温度、圧力などが含まれる。本研究では蛋白質の構造安定性に対して熱力学的条件が与える影響を分子レベルで明らかにする目的で、その素過程として、アミノ酸やペプチドおよび疎水分子の水和現象を分子性液体の統計力学(RISM理論)に基づき解析している。これらの解析は蛋白質の安定性に関わる物理的要因を分子レベルで解明するだけでなく、今後、蛋白質のフォールディングを実際に実行するうえで重要となる溶媒和自由エネルギーを計算するための方法的基礎を与えるものである。

(i)分子内自由度をもつ溶質の部分モル容積および部分モル圧縮率の理論:これまで我々のグループではRISM理論に基づき、溶液の部分モル容積(PMV)や部分モル圧縮率(PMC)を求める理論を開発し、水溶液中の20個のアミノ酸の部分モル容積を、ほぼ、完璧に再現すると同時に、ペプチドのヘリックス-コイル転移に基づく部分モル容積変化を定性的に求めること成功している。しかしながら、これらの計算では溶質分子の幾何構造が固定していることを仮定しており、溶質の構造揺らぎの影響は考慮に入れていない。実際には自由度の大きな分子の場合、その構造自身も熱運動によってある程度揺らいでいることが予想されるため、この揺らぎが部分モル容積や部分モル圧縮率にどのような影響を及ぼすかという問題はこれらの実験結果から溶媒和に関する情報を得る上で本質的な問題のひとつである。本研究では分子内自由度をもつ溶質

の部分モル容積および部分モル圧縮率を取り扱う一般的な統計力学理論を提案すると同時に、これをRISM理論と結合して、水中のブタンの異性化反応に関するモデル計算を行った。その結果、下記の諸点を明らかにした。平衡系のPMVは個々の異性体のPMVの統計平均で表現される。平衡系のPMCは個々の異性体のPMCの統計平均と構造変化(反応)座標に沿ったPMCの平均自乗揺らぎの和で表現できる。[*J. Chem. Phys.* **119**, 5623 (2003)に既報]

d) 界面における液体の統計力学:

(i)Replica-RISM 理論による電気二重層キャパシタの研究:電気二重層キャパシタは、多孔質炭素電極の細孔に形成される電気二重層に電荷を蓄えるデバイスであり、通常のコンデンサーの100万倍から1000万倍の電気容量を示す。安価で無害なことから、多孔質炭素電極を使った高容量な蓄電デバイスの発展が期待されている。最近、通常の活性炭(AC)と炭化したポリ塩化ビニルデン(PVDC)の電気二重層容量についての比較実験が行われ、PVDCの方がより高容量であることが示された。そこで、本研究では、以前に、当研究室で開発したReplica-RISM理論を用いて、電極の細孔構造と電気二重層容量の関係について調べ、二重層容量の決定因子について考察した。[*Chem. Phys. Lett.* **378**, 638 (2003)に既報]

(ii)気液界面および気液相転移の統計力学理論:気体と液体あるいは液体と液体など流体間の界面は平均の密度(あるいは濃度)が空間的に変化することから、一様な流体を対象とする通常の液体統計力学を適用することができない。このような問題ではいわゆる二体相関関数が一体の相関関数(平均密度)に依存するだけでなく、逆に、一体相関関数が二体相関関数に依存するからである。したがって、流体界面の構造を明らかにするためにはこれら二つの相関関数に関する連立積分方程式を自己無撞着的に解法することが必要となる。このような理論の基本的枠組みはすでに密度汎関数理論として提案されているが、この理論を実際に気液界面や液液界面の問題に適用した例はない。われわれは本研究において、Lovett, Mou, Buff およびWertheimによって提案された密度汎関数理論(LMBW理論)を、気液界面および気液相転移の問題に適用し、気液共存曲線を求めると同時に、界面における液体構造を明らかにした。この研究における最も重要な結論は気液界面における二体相関関数が臨界点におけるそれに酷似した非常に長い相関長を示すことであり、このことは気液界面においてマクロなスケールの密度揺らぎが存在することを意味している。これまで、実験的にはそのような密度揺らぎが知られており、「リプロン」とか「キャピラリーウェーブ」という言葉で表現されていたが、このようなマクロな密度揺らぎを第一原理的に再現したのはこの理論が最初である。[*J. Chem. Phys.*に投稿中]

(iii)ブタノール - 水系の圧縮率:アルコール - 水混合系は人類にとってもっとも身近な溶液である。しかしながら、その構造や物性に関する理解は21世紀に至っても未だ「渾沌」と言っても過言ではない。例えば、アルコールと3級ブタノールはあらゆる濃度で混合し、見掛け上、水相とアルコール相への相分離は観測できない。しかしながら、ある温度、圧力では相分離にも近い大きな濃度揺らぎを示すことが知られている。このような事実から、多くの研究者が水 - アルコール中にはミクロスケールではあるがかなり大きな濃度の揺らぎが存在すると考え、これを「ミクロクラスター」とか「疑似相分離」という言葉で表現してきた。最近では水 - プロパノール系にイオンを添加した場合に水相とアルコール相への相分離が観測された。(新潟大、三沢)これは水 - アルコール系が熱力学的な「準安定」状態に近いような混合相を作っていることを示唆している。それでは、その「ミクロクラスター」や「疑似相分離」なるものの構造的実態は一体何か? われわれは、最近、RISM理論に基づき水 - エタノール系および水 - ブタノール系の溶液構造に関する解析を行った。さらに、水 - ブタノール系に関してはその熱力学的安定性(圧縮率および濃度揺らぎ)を解析した結果、下記のような結論を得ている。

純水ではこの温度領域において圧縮率が温度上昇とともに減少する。この挙動は水中のバルキーな(圧縮され易い)氷様構造が温度とともに減少するという描像で大雑把に説明できる。純ブタノール系では圧縮率が温度とともに単調に増加するが、これは通常の液体に共通の挙動であり、熱膨張によって圧縮できる空間が増大するという物理で説明することができる。圧縮率の濃度依存性はこの温度領域において極小値を示す。この極小値の出現は圧縮率の濃度依存性に二つの

相反する傾向が存在し、それらがある濃度で拮抗することを示している。それらの傾向のうちのひとつはブタノールの高濃度領域における濃度増加に伴う圧縮率の増大であり、これは理想混合モデルで説明できる。すなわち、混合系の圧縮率を ($\chi_T = (x-1)\chi_{\text{water}} + x\chi_{\text{Butanol}}$) のように水の圧縮率とブタノールのその成分比の重みをつけた単純な重ね合わせとみなせば、水に比べて大きな圧縮率をもつブタノールの寄与が濃度の増加とともに支配的となり、高濃度領域では系全体の圧縮率は濃度とともに増加する。一方、低濃度領域で濃度とともに圧縮率が減少する傾向は、そのような単純な描像では説明できない。この傾向を説明する上で、水-ブタノール系の液体構造に関する上述の結果が有効である。すなわち、上述のように、低濃度領域においてブタノールはその水酸基を介して水の水素結合ネットワークの中に組み込まれ、そのアルキル基は水の氷様構造の隙間の中に入り込んでいる。すなわち、アルキル基が水の圧縮可能な空間を充たすことにより圧縮率をさげているのである。[*J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003)に既報]

B-1) 学術論文

T. SUMI and F. HIRATA, “A Density-Functional Theory for Polymer Liquids Based on Interaction Site Model,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2431–2442 (2003).

K. NISHIYAMA, F. HIRATA and T. OKADA, “Solute-Structure Dependence of Solvation Dynamics Studied by Reference Interaction-Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **118**, 2279 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Dielectric Relaxation Spectrum of Water Studied by the Site-Site Generalized Langevin/modified Mode-Coupling Theory,” *Mol. Phys.* **101**, 1211–1220 (2003).

T. YAMAGUCHI, S. -H. CHONG and F. HIRATA, “Theoretical Study on the Molecular Motion of Liquid Water under High Pressure,” *J. Chem. Phys.* **119**, 1021 (2003).

T. IMAI and F. HIRATA, “Partial Molar Volume and Compressibility of a Molecule with Internal Degrees of Freedom,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5623–5631 (2003).

H. SATO, Y. KOBORI, S. TERO-KUBOTA and F. HIRATA, “Theoretical Study on Electronic and Solvent Reorganization Associated with a Charging Process of Organic Compounds: I. Molecular and Atomic Level Description of Solvent Reorganization,” *J. Chem. Phys.* **119**, 2753–2760 (2003).

I. OMELIAN, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Compressibility of *tert*-Butyl Alcohol–Water Mixture: the RISM Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 193–203 (2003).

A. SETHIA, E. R. BITTNER and F. HIRATA, “Interplay between the Repulsive and Attractive Interaction and the Spatial Dimensionality of an Excess Electron in a Simple Fluid,” *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 129–138 (2003).

A. TANIMURA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Molecular Theory of an Electrochemical Double Layer in a Nanoporous Carbon Supercapacitor,” *Chem. Phys. Lett.* **378**, 638–646 (2003).

T. YAMAZAKI, H. SATO and F. HIRATA, “A Quantum Solute-Solvent Interaction Using Spectral Representation Technique Applied to the Electronic Structure Theory in Solution,” *J. Chem. Phys.* **119**, 6663–6670 (2003).

B-3) 総説、著書

F. HIRATA, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).

B-4) 招待講演

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Gas-Liquid Equilibrium and Electric Double Layer in Carbonaerogel,” 第24回フーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎, 2003年1月.

F. HIRATA and A. KOVALENKO, “Phase Behavior of Solutions Confined in Nanoporous Media,” 10th Japan-Korea Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry, Pohang, January 2003.

F. HIRATA, “Biomolecule solvation described by the RISM Theory,” 225th ACS meeting “Biological Application of Implicit Solvent Models,” New Orleans, March 2003.

F. HIRATA, “Stability of gas-liquid and liquid-liquid interface,” International Bunsen-Discussion “Dynamics of Molecular Phenomena in Supercritical Fluids,” Tutzing (Germany), September 2003.

A. KOVALENKO, I. OMELIAN and F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Gas-Liquid and Liquid-Liquid Interfaces,” 日本電気化学会秋期年会シンポジウム, 札幌, 2003年9月.

平田文男, 「水中イオンの溶媒和構造とダイナミクスの理解」, 第52回日本分析化学会年回付設シンポジウム「溶液化学の新展開」, 仙台, 2003年9月.

平田文男, 「ナノサイエンス実証研究とライフサイエンスの融合」, 第3回崇城大学ノーベル賞フォーラム「21世紀のライフサイエンス」, 熊本, 2003年11月.

B-6) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞 (2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞 (2002).

B-7) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員 (1994-).

学会誌編集委員

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

当グループではこれまで多原子分子液体の統計力学であるRISM理論を他の理論化学・物理の手法と組み合わせ、溶液内の様々な化学過程を解明してきた。しかしながら、これまでである意味では意識的に避けてきた問題がある。それは相転移および相平衡の問題である。気液相転移、液液相分離、ミセル形成などはその例である。相の変化は常にある種の熱力学的不安定性と隣り合わせであり、そのような領域の近傍ではわれわれが依拠する積分方程式の数値解も不安定となり、しばしば発散する。これは物理的発散である。一方、液体の積分方程式は非線形の方程式であり、その特性として、本来、物理的に安定な領域でもしばしば発散する。これまで、液体の積分方程式理論が相変化の問題に対してあまり有効ではなかった理由はまさにこの点にある。すなわち、相が変化する領域では「物理的発散」と「数値的発散」の区別がつかず、相転移を明確に特徴づけることができなかったのである。ふたつの相の境界ではもうひとつ難しい問題がある。それは平均の密度(濃度)が位置に依存することである。これまで、われわれが発展させてきた液体論は平均の密度や濃度が場所によらない、す

なわち、一様な液体を前提にしてきた。したがって、二つの相の境界の化学を解明するためにはこのような制限を取り払う必要がある。

最近、当グループでは新しい積分方程式理論(RISM+KH理論)を開発した。この理論はちょうどvan der Waals理論と同様に物理的に不安定な領域でも数値解を与えるため、Maxwellの等面積仮説のような理論構成を行えば、気液および液液共存線を決定することができる。また、密度汎関数理論との結合により、二つの流体の界面の問題を解明することができる。今後、この理論により気液相転移、液液相分離を含む流体間の様々な相転移現象に取り組む予定である。それらには、気液相転移、液液相分離、ミセル形成、膜融合などを含む。

これまで、相分離や相平衡に対する興味はもっぱら物理的それであった。スケーリング則やユニヴァーサリテークラスなどはその典型的な例であり、いわば、相転移現象の物理的普遍性に焦点が当てられていた感がある。当研究グループで追求する相転移、相分離現象における興味の中心はその「化学」にある。例えば、ある溶液は温度を上げていくと二つの液液相に分離し、また、別の溶液は逆に温度を下げていくと二相に分離する。上下に臨界点をもつ溶液も存在する。そのような相の挙動は分子間相互作用の異なる組み合わせから生じるものであり、極めて「化学的」な性格をもっている。