

氏 名 石塚 良介

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1029 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 **Statistical Mechanics of The Inhomogeneous Molecular
Fluids**

論文審査委員 主 査 教授 岡崎 進
教授 平田 文男
教授 永瀬 茂
助教授 米満 賢治
助教授 松林 伸幸（京都大学）

液体の構造を特徴づけるのは密度分布やその相関といった一種の確率関数（相関関数）であり、その振る舞いを記述するため幾多の理論が提案されてきたが、現在では密度の2体相関関数に関する Ornstein-Zernike 型の積分方程式（OZ 方程式）による取り扱いが主流となっている。しかし、この理論の適用範囲は数学的取り扱いの困難さのために 1970 年代の初頭まで球形の単原子分子からなる液体（単純液体）に限られてきた。OZ 方程式の発見から半世紀以上たった 1972 年、分子の幾何形状を考慮した積分方程式（RISM 理論）が D. Chandler と H. Andersen によって提案され、その理論は更に 1981 年に F. Hirata と P. Rossky によって、分子内に電荷分布をもつ分子性液体に拡張され（拡張 RISM 理論）、これにより、殆ど全ての溶液内化学過程に適用できる様になった。現在では溶液中の分子の電子状態を計算する RISM-SCF 法や、蛋白質の水和構造を予測する 3 次元 RISM 理論の登場により基礎学問として確固たる地位を築くまでに成長している。一方、液体の統計力学には二つの問題が未解決のまま残されている。そのひとつは液体中の分子の構造が熱力学条件によって変化するような系であり、本学位論文の第 3 章はこの問題を主題としている。

内部自由度を持つ分子の液体中での構造は、分子内相互作用と他の溶媒分子との相関（溶媒効果）によって特徴付けられる。従って、剛体分子では解析的に求めた分子内相関関数は内部自由度を持つ分子では未知関数になり、RISM 理論を解くには直接相関関数の closure 関数以外に分子内相関関数の関係式も必要になる。しかし、分子内相関関数の関係式は自明ではなく、内部自由度を持つフレキシブルな分子に RISM 理論を応用する事は出来なかった。そこで、宗像と平田らは内部自由度を持つ分子にも応用できる RISM 理論を開発した。宗像と平田らは、密度汎関数理論を用いて分子内相関関数の closure 関数を導出した。本研究では、宗像と平田らによって提案された方法を、未だ計算方法が確立されていない二面角を持つ分子に応用した。彼等は、*n*-ブタンと 1,2-ジクロロエタンの純溶媒を計算対象とし、二面角に依存する分子内相関関数をサイト間の相対距離に依存する関数に変換する方法を確立した。彼等が得た二面角の平衡分布の結果から、*gauche* 体の存在が統計力学的に証明された。また、彼等により予測された 1,2-ジクロロエタンの自由エネルギーは、後に浜口らの実験で再現された。

液体論に残されたもうひとつの大問題はいわゆる「不均一液体」である。不均一液体とは、気液界面や液液界面の様に液体の密度や濃度に勾配のある系の総称である。物理化学で古くから研究されてきた電極表面の電解質溶液や、蛋白質の近傍や内部でその影響を受けた水も不均一液体である。本論文の最も重要な寄与は上に述べた均一系の RISM 理論を不均一液体に一般化した新理論を提案したことにある。（第 4 章）

本研究では、まず、2 体密度相関関数が位置（場）と角度変数にあらわに依存する最も一般的な OZ 方程式（MOZ 方程式）から出発した。彼等は、RISM 理論の近似と同じ様に直接相関関数をサイト・サイト直接相関関数で近似し、角度依存性に関する縮約を行うことにより、原子間の距離のみに依存する方程式（不均一 RISM 方程式）を導いた。この不均一 RISM 方程式を均一系の RISM 理論と比較して最も異なる点は新しい未知関数として位置に陽に依存する原子密度が含まれることである。この原子密度は、当然、2 体密度相関

関数の汎関数であり、これらのふたつの関数を関係づける方程式が必要である。本論文ではこの方程式に関しても新しい提案を行っている。すなわち、Percus が以前に提案していた方法 (Percus トリック) を援用して、位置に依存する原子密度を均一系の 2 体相関関数で表現した。(この 2 体相関関数は従来の RISM 理論や 3 次元 RISM 理論から求めることができる。) このようにして、不均一な液体中の原子密度と 2 体相関関数を自己無撞着的に求める理論を構築した。彼等はこの理論を分子内相関関数に対する最低次の近似をもちいて、アルカリイオン周りの水の構造に適用し、その物理的描像を解明すると同時に、新理論の有効性を確認している。更に、彼等は従来 Kirkwood の重ね合わせ近似に頼らざるを得なかった 3 体相関関数の計算を、不均一 RISM 理論から求めた。彼等が得た 3 体相関関数の結果は Kirkwood の重ね合わせ近似から得られるものと大きく異なっており、Kirkwood 近似の破綻を示唆している。リチウムイオンの 3 体相関の結果から、リチウムイオンの水和構造はリジットに形成されている事が明らかになった。更に、ナトリウムイオンとカリウムイオンの 3 体相関の結果から、イオンサイズが大きくなるに従って、水和構造が熱的に揺らぎ始める事が明らかとなった。これらの結果により、イオン水和における正水和と負水和の構造的実態が統計力学的に明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

液体の構造を特徴づけるのは密度分布やその相関といった一種の確率関数（相関関数）であり、その振る舞いを記述するため幾多の理論が提案されてきたが、現在では密度の2体相関関数に関する Ornstein-Zernike 型の積分方程式（OZ 方程式）による取り扱いが主流となっている。しかし、この理論の適用範囲は数学的取り扱いの困難さのために 1970 年代の初頭まで球形の単原子分子からなる液体（単純液体）に限られてきた。OZ 方程式の発見から半世紀以上たった 1972 年、分子の幾何形状を考慮した積分方程式（RISM 理論）が D. Chandler と H. Andersen によって提案され、その理論は更に 1981 年に F. Hirata と P. Rossky によって、分子内に電荷分布をもつ分子性液体に拡張され（拡張 RISM 理論）、これにより、殆ど全ての溶液内化学過程に適用できる様になった。現在では溶液中の分子の電子状態を計算する RISM-SCF 法や、蛋白質の水和構造を予測する 3 次元 RISM 理論の登場により基礎学問として確固たる地位を築くまでに成長している。一方、液体の統計力学には二つの問題が未解決のまま残されている。そのひとつは液体中の分子の構造が熱力学条件によって変化するような系であり、本学位論文の第 3 章はこの問題を主題としている。液体論に残されたもうひとつの大問題はいわゆる「不均一液体」である。不均一液体とは、気液界面や液液界面の様に液体の密度や濃度に勾配のある系の総称である。物理化学で古くから研究されてきた電極表面の電解質溶液や、蛋白質の近傍や内部でその影響を受けた水も不均一液体である。本論文の最も重要な寄与は上に述べた均一系の RISM 理論を不均一液体に一般化した新理論を提案したことにある。（第 4 章）

本研究では、まず、2 体密度相関関数が位置（場）と角度変数にあらわに依存する最も一般的な OZ 方程式（MOZ 方程式）から出発し、RISM 理論と同レベルの近似を用いて、角度依存性に関する縮約を行うことにより、原子間の距離のみに依存する方程式（不均一 RISM 方程式）を導いた。この不均一 RISM 方程式を均一系の RISM 理論と比較して最も異なる点は新しい未知関数として位置に陽に依存する原子密度が含まれることである。この原子密度は、当然、2 体密度相関関数の汎関数であり、これらのふたつの関数を関係づける方程式が必要である。本論文ではこの方程式に関しても新しい提案を行っている。すなわち、Percus が以前に提案していた方法（Percus トリック）を援用して、位置に依存する原子密度を均一系の 2 体相関関数で表現した。（この 2 体相関関数は従来の RISM 理論や 3 次元 RISM 理論から求めることができる。）このようにして、不均一な液体中の原子密度と 2 体相関関数を自己無撞着的に求める理論を構築した。本論文ではこの理論を分子内相関関数に対する最低次の近似をもちいて、アルカリイオンの周りの水の構造に適用し、その物理的描像を解明すると同時に、新理論の有効性を確認している。

以上のように本学位論文は液体の統計力学においてこれまで未解決であった二つの問題、特に、不均一な場に置かれた分子性液体の構造に適用できる新理論を提案し、それにより液体の統計力学に新しい 1 ページをつけ加えたものであり、本学の博士号にふさわしいものと判断する。