

研究の
はしがき

常温常圧から超臨界に及ぶ 溶媒和のエネルギー表示に基づく 理論的研究

平成 13 年度－14 年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)(2) 課題番号 13640509)

研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



9810058911

附 属 図 書 館

平成 15 年 3 月

研究代表者 松林 伸幸 (京都大学化学研究所)

研究の概要

本研究報告は平成13年度から14年度にわたって文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)、課題番号13640509）の交付を受けて実施した「常温常圧から超臨界に及ぶ溶媒和のエネルギー表示に基づく理論的研究」をまとめたものである。溶液論一般の関心・可能性は多岐に渡るが、私の溶液論の目的は、自由エネルギー（化学ポテンシャル）の理解を深めていくことである。溶解現象はもちろんのこと、化学反応を理解する際でも、現象に関わる自由エネルギー変化が決定されれば大要が記述できる。それゆえ、自由エネルギーの研究は、21世紀を迎えた現在、古臭いものに聞こえるかもしれないが、溶液論の最大の存在理由であると私は考えている。現代の化学が分子論に基づく以上、溶液論もまた分子論に基づかななくてはならない。溶液は統計力学的な取扱いが必要とされる系であり、溶液の分子論的記述には分布関数を用いることが自然である。分布関数は、溶液の構造を表すものであり、これを溶液の構成分子の化学ポテンシャルに結び付けることが原理的に可能であることは、密度汎関数理論によって保証されている。本研究の目的は、溶液の自由エネルギーの理論の構築であり、それは、より精度が高くシンプルな密度汎関数の探索と読み替えることができる。

分布関数を定義するためには、対象とする分子の座標を設定することが必要である。ある分子の配置を完全に指定するためには、その分子の並進及び回転の自由度を表す一般に6次元の座標を設定する必要がある。しかし、6次元の座標空間上での分子配置の表現は、概念的にも実際運用上でも困難を伴う。つまり、分子の並進及び回転の全自由度の上で定義された分布関数を使用することは、シンプルな密度汎関数の構築の目的には適さない。分子の自由度に関する高次元性の困難を解消する方法としてよく用いられるのが、相互作用点表示である。ここでは、分子を相互作用点の集合として表し、相互作用点のペアの相対配置はその間の距離という1次元の変数で記述される。RISMは相互作用点表示に基づく積分方程式理論であり、高密度の分子性液体について有効であるが、分子内相関の取入れ方のために低中密度領域での使用は推奨されない。ところが、超臨界条件下の水やアルコール溶液を用いるときは、実験上の困難から、低中（溶媒）密度領域を取り扱うことが多いので、低中密度領域にある分子性溶液についての近似理論を構築することが必要である。さらに、生体高分子系やQM/MM系等のように（分子構造または電子構造が）柔軟な系の取扱いは、かなりの工夫が必要であらう。

そこで、私は、低中密度領域で有効であり、柔軟な系の取扱いになんらの工夫を要しない分布関数理論を提示したい。本研究の眼目は、従来型の溶液理論と異なり、溶質-溶媒相互作用エネルギーを独立変数とする分布関数で、溶質の溶媒和自由エネルギーを表す方法を開発することである。この方法をエネルギー表示の方法と呼ぶ。まず、エネルギー表示における密度汎関数理論を厳密に確立した。このことは、溶質-溶媒相互作用エネルギーを独立変数としても、溶液の分布関数理論を構築できることを意味する。この基礎の上に立って、化学ポテンシャルに対する近似的な汎関数を構築した。汎関数の構築では、溶質-溶媒相互作用の斥力部分ではパーカス-イェビック様近似、引力領域では超網状鎖様近似を用いた。化学ポテンシャルの汎関数は、純溶媒における1次および2次のエネルギー分布関数および溶液における1次のエネルギー分布関数でもって表されている。これらの分布関数を計算機シミュレーションから得ることで、化学ポテンシャルの近似的な見積もりを行った。典型的な無極性・極性・イオン性の溶質について、常温常圧から超臨界までの広い温度・圧力領域での化学ポテンシャルの近似計算および対応する厳密な計算を行った結果、単一の汎関数で良い近似値が得られることが明らかになった。つまり、溶質の種類・熱力学状態によらない化学ポテンシャルの近似手法を、定式化できた。

さらに、エネルギー表示の方法を柔軟な溶質系に対して拡張した。この拡張は、配座の柔軟性を伴う溶質系に対して溶媒和自由エネルギーの解析法を確立することが、蛋白質のようなナノスケールの分子の溶液内での振る舞いを取り扱うために必須であることに対応している。テスト系として、伸縮及びねじれの内部自由度を持つ溶質を取り上げ、常温常圧から超臨界までを含む水の中の溶媒和自由エネルギーが精度良く計算できることを示した。次いで、蛋白質やミセルの構造形成に重要な役割を果たす疎水性溶質の凝集を溶媒和自由エネルギーの立場から解析した。凝集体の構造を固定せずに、揺らがせたままで、自由エネルギーの議論ができることがエネルギー表示の方法の利点である。本研究では、水中での10個までのメタン分子の凝集を取扱い、水媒質の誘起する疎水性相互作用と疎水性溶質間の直接的引力が、同等の強さで凝集に寄与することを明らかにした。さらに、アルカンがコンパクトな構造を取る過程を解析し、一つの分子の構造変化と、多数の分子の凝集との間には、並進の自由度が減少する度合いの差異によって、実際の平衡定数の振る舞いには大きな違いが出ることを見出した。

本研究報告に示す通り、本研究は所期の目的に沿って顕著な成果をおさめるとともに、将来に向けて当該領域の発展に大きく寄与することができる展望をもつことができた。本研究の推進にあたり、京都大学化学研究所の中原勝教授との意義深い討論があった。厚く御礼申し上げたい。

研究組織

研究代表者

松林 伸幸

(京都大学化学研究所助手)

研究経費

平成 13 年度

2,800 千円

平成 14 年度

1,000 千円

計

3,800 千円

(全て、直接経費である)

研究発表

(1) 学会誌

M. Nakahara, N. Matubayasi, C. Wakai, and Y. Tsujino; Structure and dynamics of water: from ambient to supercritical, *J. Mol. Liq.* **90**, 75-83 (2001).

T. Yamaguchi, N. Matubayasi, and M. Nakahara; A mode-coupling approach to the attractive interaction effect on the solute diffusion in liquids, *J. Chem. Phys.* **115**, 422-432 (2001).

M. Kubo, R. M. Levy, P. J. Rossky, N. Matubayasi, and M. Nakahara; Chloride ion hydration and diffusion in supercritical water using a polarizable water model, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3979-3986 (2002).

N. Matubayasi and M. Nakahara; Theory of solutions in the energy representation. II. Functional for the chemical potential, *J. Chem. Phys.* **117**, 3605-3616 (2002).

T. Kimura, N. Matubayasi, H. Sato, F. Hirata, and M. Nakahara; Enthalpy and entropy decomposition of free-energy changes for side-chain conformations of aspartic acid and asparagine in acidic, neutral, and basic aqueous solutions, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12336-12343 (2002).

Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara; Noncatalytic Cannizzaro-type Reaction of Acetaldehyde in Supercritical Water, *Chem. Lett.* **32**, 310-311 (2003).

(2) 図書

松林 伸幸、若井 千尋、中原 勝; 超臨界流体のすべて 2章 超臨界流体のミクロ物性、2節 NMRによる超臨界流体の構造解析 (荒井 康彦監修、テクニクス 2002)

若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 新しい高压科学、4.2章 液体・溶液物性への応用 (毛利 信男、講談社サイエンティフィク、2003)

(3) その他

松林 伸幸; 超臨界水の構造・ダイナミクス・反応, 高圧力の科学と技術, **12**, 159-166 (2002).

(4) 口頭発表

松林 伸幸; 溶液の自由エネルギーの理論の構築, 分子研研究会「分子科学から見た 21 世紀の溶液化学」, 2001 年 5 月 31 日～6 月 2 日 (岡崎)

松林 伸幸; 超臨界水の構造・ダイナミクス・反応, 日本学術振興会第 139 委員会, 2001 年 8 月 27 日 (神田)

松林 伸幸; NMR and computer simulation studies of structure, dynamics, and reaction of supercritical water, 2001 International Association for the Properties of Water and Steam (国際水・蒸気性質協会) Annual Meeting, Helmholtz Award Lecture, 2001 年 9 月 9 日～9 月 14 日 (Gaithersburg, Maryland, USA)

松林 伸幸、中原 勝; 溶質-溶媒エネルギー分布関数を用いた溶媒和自由エネルギーの評価, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日～9 月 22 日 (岡山)

若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 水中の分子及びイオンの回転ダイナミクスに対する電荷の効果, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日～9 月 22 日 (岡山)

滝澤 毅幸、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界・亜臨界水中におけるフェノール分子の H-D 交換反応の速度論的解析, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日～9 月 22 日 (岡山)

木村 智大、松林 伸幸、中原 勝; アスパラギン酸ペプチド側鎖の配座平衡 — 標準熱力学量差の電離状態および溶媒依存性 —, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日～9 月 22 日 (岡山)

入保 正人、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界水及び水溶液の水素結合の構造緩和, 日本化学会第 81 春年大会, 2002 年 3 月 26 日～3 月 29 日 (東京)

辻野 康夫、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; ギ酸の水熱分解反応; 一酸化炭素と二酸化炭素への競争的過程の速度論的解析, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日~9 月 22 日 (岡山)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 水熱無触媒条件下におけるエーテル-アルコール可逆脱水反応の水和による活性化機構, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2001 年 9 月 20 日~9 月 22 日 (岡山)

松林 伸幸、中尾 奈穂子、若井 千尋、中原 勝; 超臨界水の静的および動的構造の NMR による研究, 第 40 回 NMR 討論会, 2001 年 11 月 14 日~11 月 16 日 (京都)

松林 伸幸、中尾 奈穂子、久保 正人、綱島 裕之、中原 勝; 高温高压における電解質水溶液の NMR による研究, 第 42 回高压討論会, 2001 年 11 月 20 日~11 月 22 日 (神戸)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 高温高压水中における無触媒アルコール可逆脱水反応の中性水分子による活性化機構, 第 42 回高压討論会, 2001 年 11 月 20 日~11 月 22 日 (神戸)

辻野 康夫、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; ギ酸の水熱反応の NMR 解析; 一酸化炭素、水と二酸化炭素、水素への競争的過程の解明, 第 42 回高压討論会, 2001 年 11 月 20 日~11 月 22 日 (神戸)

滝澤 毅幸、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界・亜臨界水中におけるフェノール分子の H-D 交換反応の NMR による研究, 第 42 回高压討論会, 2001 年 11 月 20 日~11 月 22 日 (神戸)

若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 水中のイオン及び極性分子の回転相関時間の圧力依存性に対する電荷の影響, 第 42 回高压討論会, 2001 年 11 月 20 日~11 月 22 日 (神戸)

松林 伸幸、中原 勝; Functional for chemical potential in the energetic representation, Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids, 2001 年 12 月 5 日~12 月 7 日 (京都)

若井 千尋、中尾 奈穂子、久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; NMR Study on Aqueous Solutions of Electrolytes at High Temperatures and High Pressures, Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids, 2001 年 12 月 5 日～12 月 7 日 (京都)

久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; Computational Study of Supercritical Ion Hydration Using Polarizable Model, Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids, 2001 年 12 月 5 日～12 月 7 日 (京都)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; Solvent-induced conversion of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran in hydrothermal conditions, Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids, 2001 年 12 月 5 日～12 月 7 日 (京都)

松林 伸幸、中尾 奈穂子、若井 千尋、中原 勝; 高温高压における電解質水溶液の NMR による研究, JST-CREST 第 2 期終了シンポジウム, 2002 年 1 月 29 日～1 月 30 日 (東京)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 水熱無触媒条件下におけるエーテル-アルコール可逆脱水反応の水和による活性化機構, JST-CREST 第 2 期終了シンポジウム, 2002 年 1 月 29 日～1 月 30 日 (東京)

松林 伸幸; 超臨界水の構造・ダイナミクス・反応, 新プログラム「新しい研究ネットワーク」 第一回若手の会, 2002 年 2 月 12 日～2 月 13 日 (伊豆熱川)

松林 伸幸; ソフトナノ自己組織化構造体の自由エネルギー解析, 分子研シンポジウム「計算ナノサイエンス研究会」, 2002 年 3 月 26 日～3 月 27 日 (岡崎)

松林 伸幸、中原 勝; エネルギー表示の溶液論, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日～3 月 29 日 (東京)

若井 千尋、久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; NMR による超臨界・亜臨界状態の電解質水溶液の回転ダイナミクスの研究, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日～3 月 29 日 (東京)

久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界水及び水溶液の水和殻の構造緩和, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日～3 月 29 日 (東京)

木村 智大、松林 伸幸、中原 勝; アスパラギン酸およびアスパラギン側鎖の水溶液における配座変化に伴う標準熱力学量変化, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日~3 月 29 日 (東京)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 水熱無触媒条件下におけるエーテルアルコール可逆脱水反応の水和による活性化機構, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日~3 月 29 日 (東京)

臼井 祐馬、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 芳香族化合物の脱炭酸及び脱スルホン酸に対する置換基効果, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 26 日~3 月 29 日 (東京)

中原 勝、松林 伸幸; 超臨界水中の溶媒和構造とダイナミクスと反応 電気化学会第 69 回大会, 2002 年 4 月 1 日~4 月 3 日 (仙台)

松林 伸幸; 溶質-溶媒エネルギー分布関数を用いた自由エネルギー解析, 分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」, 2002 年 5 月 14 日~5 月 16 日 (岡崎)

松林 伸幸; 超臨界流体の物性と反応, 学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究」第 2 班班会議, 2002 年 8 月 2 日~8 月 3 日 (京都)

松林 伸幸; 溶液の分子論, 2002 年分子科学若手の会夏の学校 第 2 分科会講師, 2002 年 8 月 6 日~8 月 10 日 (京都)

松林 伸幸; 超臨界水の構造・ダイナミクス・反応, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

若井 千尋、三河 幸平、松林 伸幸、中原 勝; 高温電解質水溶液中の水の並進・回転ダイナミクス, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; 水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

木村智大、松林伸幸、中原勝; ペプチドおよびアカチン-I におけるアスパラギン酸側鎖の配座平衡の熱力学量の成分分割・配列位置依存性・水和効果, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 高温高压エーテル加水分解反応の置換基効果に対する水和の影響, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

三河 幸平、松林 伸幸、中原 勝; 広い熱力学条件下における水中の環形成モデル反応の MD による自由エネルギー解析, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月 26 日~9 月 28 日 (大阪)

松林伸幸; 超臨界水の構造・ダイナミクス・反応, 第 43 回高压討論会, 2002 年 11 月 27 日~11 月 29 日, (松山)

若井 千尋、三河 幸平、松林 伸幸、中原 勝; 高温高压下での硝酸塩水溶液の溶媒ダイナミクス, 第 43 回高压討論会, 2002 年 11 月 27 日~11 月 29 日, (松山)

久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; 水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析, 第 43 回高压討論会, 2002 年 11 月 27 日~11 月 29 日, (松山)

永井 康晴、松林 伸幸、中原 勝; 水熱条件下におけるエーテルの無触媒反応の置換基効果に対する水和の影響, 第 43 回高压討論会, 2002 年 11 月 27 日~11 月 29 日, (松山)

白井 祐馬、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界水中での安息香酸およびその誘導体の脱炭酸反応に対する水和効果, 第 43 回高压討論会, 2002 年 11 月 27 日~11 月 29 日, (松山)

松林 伸幸、中原 勝; 溶質-溶媒エネルギー分布関数を用いた溶媒和自由エネルギーの解析, 第 16 回分子シミュレーション討論会, 2002 年 12 月 16 日~12 月 18 日 (新潟)

松林 伸幸、中原 勝; 配座が柔軟な溶質系の溶媒和自由エネルギー, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月 18 日~3 月 21 日 (東京)

久保 正人、松林 伸幸、中原 勝; 水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月 18 日~3 月 21 日 (東京)

木村 智大、松林 伸幸、中原 勝; ペプチド水溶液におけるアスパラギン酸側鎖の配座変化の自由エネルギー・エンタルピー・エントロピーの配列位置依存性, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月 18 日~3 月 21 日 (東京)

永井 康晴、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝; 水熱無触媒環境下におけるアセトアルデヒドの反応挙動, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月 18 日~3 月 21 日 (東京)

三河 幸平、松林 伸幸、中原 勝; 超臨界水中の環形成モデル反応の MD による自由エネルギー解析, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月 18 日~3 月 21 日 (東京)