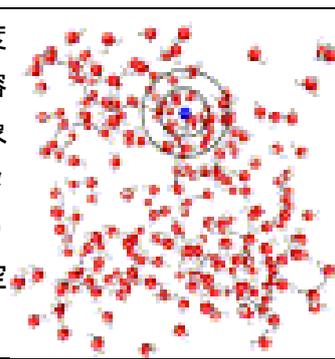


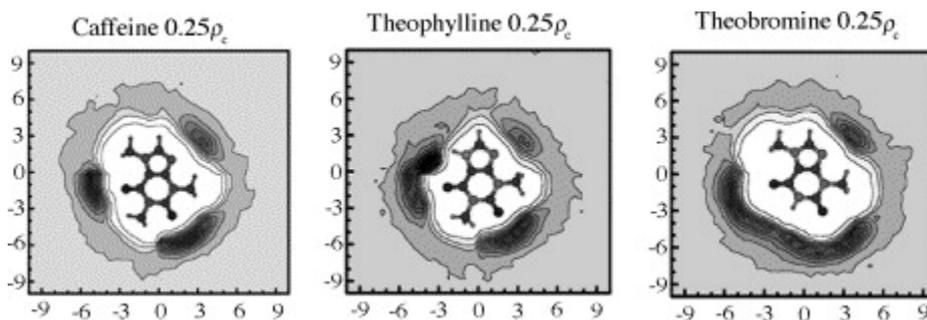
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-4. 超臨界流体
小項目	3-4-3. 計算機実験（構造）

概要（200字以内）	
<p>超臨界流体の構造については、純成分の臨界点近傍での「密度揺らぎ」、さらには溶質分子周囲への溶媒（超臨界流体）分子の溶媒和構造が計算機実験（計算機シミュレーション）でも研究対象となるケースが多い。その中でも、溶媒和構造あるいはクラスタ一構造に関して、極短時間スケールでの溶媒和構造の変化（寿命）や、極微細空間スケールでの局所密度あるいは配向構造などが空間時間相関関数から算出されている。</p>	
現状と最前線	
<p>当初は、理論的な興味と計算上取り扱いが比較的容易な系が対象とされていたようであるが、最近では計算機能力の向上と近似モデルを適用して応用技術での対象系を解析対象とするものも散見されるようになってきている。</p> <p>計算機実験からの構造解析の対象としての超臨界流体としては、超臨界水あるいは超臨界アルコールに関する報告が最近多い傾向がある。学術的には水素結合に関する興味と考えられるが、応用技術としても超臨界水酸化（SCWO）やアルコールシスなどが実用化を目指して検討されていることが主たる理由であろう。両者の共通点は、対象温度が300℃以上の高温であること、また水素結合性分子であることである。これらの分子が、300℃以上の高温場で、水素結合をどの程度残存させているのか、あるいはその構造は常温常圧のいわゆる「液体」と比較すると、変化しているのか、などが構造と関連させて議論されている。結果としては、超臨界状態でも水素結合している分子割合は減少するものの水素結合は存在することが提唱され、実験事実とも整合性があると確認されている。また、これらの超臨界溶液中での局所構造についての計算機実験もかなり検討されているが、超臨界水中に水素結合性の弱い分子が入った場合には、負の溶媒和（水和構造）が観察されること（つまり負の過剰体積となる）、イオンのような強い静電相互作用を有する分子の場合には、その周囲に水和構造が形成され、静電遮蔽（緩和）が図られることが示されている。また、超臨界水中での得意な反応機構について計算機実験からのアプローチもなされており、反応分子周囲への水分子の配位構造が反応の遷移状態までの活性化エネルギーに大きく関与することなども提唱されている。</p>	

超臨界 CO<sub>2</sub> に関する超臨界溶液の構造に関する研究例も報告されている。当初は、溶質成分として、ナフタレンやアントラセンのようなポテンシャル近似が容易な成分が多かったが、最近では、超臨界 CO<sub>2</sub> 抽出で対象となるような生理活性物質（カロテノイド、フラボノイド、不飽和脂肪酸など）を対象とした報告も見られる。このような場合には、ポテンシャルとしては United-Atom あるいは量子化学計算を基礎してモデルを構築し、それに溶媒、さらにはエントレーナ分子を添加して、それらの溶質分子周囲への溶媒・エントレーナ分子の存在確率を算出し、抽出での選択性やエントレーナ効果の発現機構と関係づけている。但し、溶質分子間の相互作用を考慮することはポテンシャルの精度にも関係するが現時点としては困難という状況にあり、無限希釈状態での現象の計算機上での再現が主流と言えよう。

また、超臨界 CO<sub>2</sub> 中でのマイクロエマルション、ミセルの形成に関する計算機実験も実施されており、ミセル周囲へ溶媒分子の浸透や分布についての考察なされているが、ミセル形成のような巨大分子集合体の長時間スケール現象となるため、祖視化ポテンシャルなど近似手法を適用せざるを得ないのが現状である。



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

超臨界水中での反応に対する水分子の配位が与える影響を、マクロシミュレーション+量子化学シミュレーションとの組み合わせ (QCMM など) により計算すること。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

マイクロエマルション、ポリマー発泡など、空間・時間スケールの大きな系に対する超臨界流体の適用技術に対する計算機実験。

#### キーワード

超臨界流体、MD、MC、シミュレーション

(執筆者： 猪股 宏 )