

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	3-4-5. 電子状態、溶媒和ダイナミクス（計算）

概要（200字以内）	
<p>超臨界流体中の反応機構の解明は超臨界流体研究の最も重要な課題の一つである。凝縮系の反応経路を決定するのは反応に伴う自由エネルギー変化なので、反応機構を解明するには、量子化学計算を統計力学の理論と組み合わせる必要がある。現在、実験により様々な反応が報告されているが、系統的に反応機構を明らかにした仕事は少ない。今後、理論と実験の相補的な研究によって超臨界流体中の主たる反応経路を決定することが望まれる。</p>	
現状と最前線	
<p>超臨界流体中の化学反応は産業や工学と密接な関係があり、その反応のメカニズムの研究は超臨界流体研究の最も重要な課題の一つである。とりわけ、超臨界水の特異な反応性を特徴づける反応機構の解明は未だに決着のついていない問題であり、工学のみならず水溶液の科学としても興味深い。以下では、凝縮系の化学過程を記述する有力な理論的方法を紹介し、超臨界水中の反応機構の研究について今後の展望を述べる。</p> <p>近年の急速な計算機技術の発展と方法論の開発によって、電子状態計算は、現在、反応経路探索のための有力なツールの一つとなっている。凝縮系の反応経路を決定するのは、その過程に伴う自由エネルギー変化であるので、超臨界水中の反応機構を解明するには、量子化学計算を統計力学や分子シミュレーションの方法と組み合わせる必要がある。近年、このような凝縮系の化学過程を記述する方法論が整備されつつある。一般に、多粒子系の第一原理計算には多大な計算コストがかかり、自由エネルギーの計算には、通常の物理量と異なり反応経路に沿って多くの統計平均が必要とされる。簡便な方法として、量子化学の SCF 計算と連続誘電体モデルを結合した PCM (Polarizable Continuum Model) 法があり、計算コストが安価であることから良く使われるが、溶媒を誘電率一定の連続体で近似するので、水素結合のような局所的な相互作用を記述するのは困難である。RISM (Reference Interaction Site Model) 法は、溶媒分子を相互作用点の集まりとして記述し、積分方程式を解くことによって溶質周りの相互作用点の分布関数を求める。さらに、これら分布関数の汎関数として溶質の溶媒和自由エネルギーを計算</p>	

する。RISM-SCF 法は、RISM の積分方程式と量子化学の SCF 計算を結合させた方法であり、溶媒分子の相互作用点の分布関数から溶質の電子の感じる有効電場を求め、分布関数の算出とそれから得られる電子の波動関数の計算をセルフコンシステントに行う。この方法は、PCM 法と異なり、溶媒を分子集団として考慮するので、溶液内の化学過程を記述する方法として今後の発展が期待できる。最も計算コストが高い方法は、Car-Parrinello (CP) 法であり、この方法では、溶媒分子を含めた全系の電子状態を解きながら分子動力学計算を行う。これを自由エネルギー摂動法や熱力学的積分法と組み合わせることは、方法論としては確実であるが、通常の計算機環境で実行することは困難である。計算コストが、RISM-SCF 法と CP 法の間ぐらいであり、溶媒を分子論的に扱える方法としてハイブリッド型の第一原理分子動力学法 (Quantum Mechanical/Molecular Mechanical (QM/MM) 法) がある。これは、反応に関与する部分を量子化学的に扱い、電子的に静的な部分を古典力学によって記述する方法であり、溶液のみならずタンパク質中の反応などにも広く適用されている。最近、QM/MM 法を新しい溶液の理論と結合させることによって、効率良く、正確に凝縮系の自由エネルギー変化を計算する方法も開発されている。このように、凝縮系を研究するための有力な方法論は徐々に整備されつつある。

超臨界流体の中でも超臨界水は、特異な反応場として大きな注目を集めている。超臨界水の触媒機構として、臨界点近傍において水のイオン積が増大し、酸・塩基触媒として働くという説があり、ほとんど定説と言って良いほどに流布している。これに対して、幾つかの少数のグループがプロトン触媒とは異なる反応機構の存在を示唆している。この問題を解決することは、超臨界水を新規な反応場として応用する上で重要である。これまでに観測された超臨界水中の様々な反応について、酸を積極的に加えるなどの系統的な実験を行って、プロトン触媒説を検証する必要がある。また、理論的研究では、水のイオン解離の自由エネルギー変化や新規な反応経路の活性化自由エネルギーを計算し、反応経路を特定するとともに熱水の持つ特異な反応性の由来を明らかにすべきである。前段落で見たように、凝縮系の反応経路を予測する為の理論的な方法論は、実験結果と比較しうる現実的な道具となりつつある。今後、実験との相補的な研究によって、超臨界水中の反応機構を解明することが望まれる。

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
量子化学と統計力学をベースとする有効な方法論の開発
実験との相補的な研究による超臨界水中の特異な反応のメカニズムの解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
超臨界水中の反応の体系化

キーワード

自由エネルギー計算、反応経路、統計力学、RISM-SCF、QM/MM

(執筆: 高橋 英明)