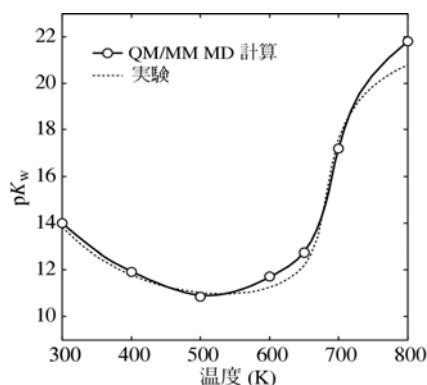


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-4-6. 超臨界水の水素イオン濃度 (計算)

概要 (200字以内)

水のイオン積は、水の自己解離反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) の始状態と終状態のギブスエネルギー差を用いて計算されている。とくに、幅広い温度領域で再現するには、水和と密度揺らぎの正確な記述が不可欠であり、近年、日本人研究グループにより RISM-SCF 法や QM/MM 法による pK_w の理論計算が進められている。とくに、大規模な QM/MM 法により高い精度で pK_w の温度依存性が再現されており、エネルギーやエントロピーの温度依存系の起源、電荷移動の様相などが明らかにされた。



QM/MM 法による定圧条件 ($P_c=1.35$) における pK_w の温度依存性

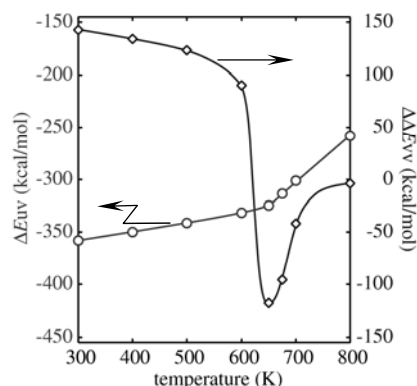
現状と最前線

水のイオン積 pK_w は溶液化学において最も重要な物理量の一つであり、加水分解反応など水中の多くの化学反応に関係している。 pK_w は、水の自己解離反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) の始状態と終状態のギブスエネルギー差を用いて計算されている。そのため、超臨界状態を含む広い温度領域の pK_w の解析には、水だけでなく H_3O^+ と OH^- の水和状態、密度揺らぎの正確な記述が不可欠となる。これらの点を考慮し RISM-SCF 法や QM/MM 法による pK_w の理論計算が行われている。

RISM-SCF 法は RISM 法に基づき分布関数で表される溶媒構造と溶質の電子状態を自己無撞着的に決定できる方法である。この方法では、溶媒構造を決定するために closure と呼ばれる関係式が必要となるが、従来用いられてきた関係式では超臨界状態の溶媒構造の決定が困難であった。新たに提案された 関係式を用いることにより超臨界状態でのイオン積の計算も可能となり、溶質部分が H_2O 、 H_3O^+ 、 OH^- のいずれか 1 分子からなる系の計算から、 pK_w の温度、密度依存性が報告されている。

QM/MM 法では、原子座標で表される溶媒の影響を考慮した溶質の電子状計算である。イオンとその周りの水 (最大で 40 分子) を量子化学的に、その外側 (最大で 1000 分子) を分子力場法で扱う QM/MM 計算が行われ、高い精度で pK_w の温度依存性が再現されている。

この解析では、エネルギーの温度依存性の起源についても調べられ、イオン-水系の臨界流体にみられる“局所的密度増加”により、溶媒-溶媒相互作用の変化が溶質-溶媒相互作用の温度や密度変化に比べて非常に大きくなることが明らかにされた。また、エントロピーや水和による体積変化についても解析された。さらに、周囲の水との間の電荷移動についても調べられ、密度の小さい超臨界状態では電荷移動量および電荷移動の範囲そのものも小さいが、高密度の常温では少なくとも第三水和圏に到るかなり遠くの水分子まで電荷移動が及んでいることが明らかにされた。



水の自己解離反応における溶質-溶質エネルギー変化および溶質-溶媒エネルギーの温度変化

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

現在行われているような水の自己解離反応の始状態と終状態の2つの状態の自由エネルギー差だけでなく、今後は、溶媒の影響を受けた水の自己解離反応の自由エネルギー曲線の解析が不可欠である。また、無限希釈系だけでなく、イオン濃度が高く、イオン間相互作用が重要である場合のイオン水和の微視的機構も重要な課題である。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

溶液内反応ダイナミクス の 解明 という 観点 から、水の自己解離反応が、どのように始状態から終状態へと動的に変化していくのか、解離反応への溶媒の動的な影響などの解析が求められる。

キーワード

超臨界水、イオン水和、QM/MM法、自由エネルギー計算

(執筆者： 齊藤 真司)