

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410019

研究課題名(和文) 超臨界水中の並進・回転に対する伸縮振動の役割の分子動力学計算および高温NMR解析

研究課題名(英文) Molecular dynamic simulation and high-temperature NMR studies on the role of stretching vibration in the translational and rotational dynamics in supercritical water

研究代表者

吉田 健 (Yoshida, Ken)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：80549171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界水中の分子内振動が並進・回転ダイナミクスにおよぼす影響について分子動力学シミュレーションを用いて解析した。水のリジッドモデルとフレキシブルモデルの比較を行い、内部自由度の役割について考察した。温度が低い範囲では、ネットワーク的な水素結合構造があるために、フレキシビリティの有無が並進拡散に与える影響が大きい。温度が上昇し水素結合が切断されるに伴って、フレキシビリティの役割が小さくなることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The effect of the intramolecular vibration of water on the translational and rotational dynamics was analyzed in supercritical conditions by means of molecular dynamics simulation. The role of the internal degrees of freedom was investigated through the comparison of rigid and flexible models of water. At lower temperatures close to the ambient, the effect of the flexibility is larger because of the network structure of hydrogen bonds. As the temperature increases, the effect of the flexibility becomes smaller because of the breakage of the hydrogen bonds.

研究分野：溶液物理化学

キーワード：超臨界水 NMR分光法 分子動力学法 並進拡散

1. 研究開始当初の背景

超臨界水は、密度を液体模様から気体模様まで連続的に広範囲に変え得るという特徴により、魅力ある溶媒として注目を集めている。臨界点以上の高温では、気液共存による禁制密度領域の制約を受けることなく密度を変化させることが出来る。そのため、本研究の開始の前より、常温常圧付近では達成することの不可能な中・低密度の流体中における構造・ダイナミクス・物性・反応に関して新たな知見が見いだされつつあり、大きな注目を集めていた。研究代表者らは、本研究の以前より、高温 NMR 実験と分子動力学 (MD) シミュレーションを組み合わせた手法を用いて、超臨界水中の並進および回転ダイナミクスの分子論的背景の解明に努めていた[文献 ~]。研究開始の直前、研究代表者らは、振動ダイナミクスについて MD 計算による解析を行い、超臨界水中の赤外スペクトルの OH 伸縮振動バンドの形状の密度変化は、密度に依存する回転運動とのカップリングによる効果が生源であることを明らかにした[文献]。さらに、水素原子の重水素による同位体置換によって水分子の慣性モーメントを大きく変化させたときの影響から、回転のカップリング効果が振動スペクトルにおよぼす効果を見出したところであり、論文にまとめるべく解析を進めているところであった。そのような状況において、振動ダイナミクスと並進拡散の相関については、議論されたことはなく、その解明が課題であった。

超臨界水の振動運動に関しては、赤外分光法からの観測報告例が知られていた。赤外振動スペクトルが超臨界水中では密度に対して大きな変化を示すことは、比較的早くから知られていた[文献]。その一方、そのような密度依存性に関する分子レベルの動的な起源は十分に理解されてこなかった。水の振動スペクトルについては、理論化学・計算化学の観点からも注目も集まっていた。代表的な研究例としては、常温常圧の水を対象とした第一原理 MD 計算や古典 MD と量子化学計算を組み合わせた手法などが知られていた。振動モード間に水素結合による強いカップリングが起こる水のような系においては、原理的・理想的には、第一原理計算に基づく量子計算を用いることが望ましい。しかしながら、超臨界条件において密度・温度に対する依存性を幅広く調べ、かつ水を多数の水分子の集合体として取り扱うことで溶媒和環境との関係性を解き明かすことを研究目的とする場合には、研究開始時の計算機環境においてもなお、純粋な量子的な取扱を適用することは難しい状況であった。このような背景において、古典 MD は、実験結果との整合性および対応原理が満たされている限りにおいて、現実的かつ有効な手法である。

超臨界水については、単量体から四量体までのクラスター計算の例はあるものの[文献

]、溶媒和の構造とダイナミクスを捉えるに十分な分子数を含んだモデル系による分子シミュレーションはなされてこなかった。この理由のひとつに、水の振動解析に対して広く用いられる精密な量子計算は古典 MD 計算に比べて計算負荷が高く、研究対象の熱力学条件が常温常圧付近に限られてきたことが挙げられる。分子のレベルで水の特徴づける相互作用が水素結合であることから、水分子の周囲の微視的構造がいかにして水分子のダイナミクスを支配するかのメカニズムの理解を深めるためには、密度(圧力)を変数として水の動的性質を考察することが有効である。並進および回転ダイナミクスが超臨界水中でも残存する水素結合に強く支配されていることが明らかにされてきたが、より局所的な運動である伸縮振動も、並進・回転と同様か、むしろそれら以上に水素結合の影響の下にあると考えられる。本研究の開始前、代表者らは古典近似のフレキシブルモデルである SPC/Fw モデルが、超臨界条件下において赤外スペクトルを非常によく再現することを見出した[文献]。これにより、超臨界水の理解に欠かすことのできない、広い温度・密度範囲を探索する準備状況が整った。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界水中の分子の分子内振動が並進・回転ダイナミクスにおよぼす影響について分子動力学シミュレーションを用いて明らかにすることを目的とした。これまでに研究代表者らが高温 NMR 測定で得た超臨界水の並進拡散係数データを正しく分子レベルで理解できるようにするため、水分子の内部自由度および振動運動が並進・回転ダイナミクスに対して作用するメカニズムの解明を目指した。古典分子動力学計算による振動と回転の相関についての最近の解析を発展させ、水分子の振動が並進拡散および回転に与える影響を新たに解明することが目的である。

研究代表者らによる NMR 実験による精密測定によって調べられてきた水の拡散係数の温度・密度依存性からは、水に特異的な大きな温度効果と小さな密度効果が見出されていた。従来は、内部自由度や分子振動は並進運動に与える影響はそれほど大きくはないとみなされてきていたが、研究代表者らは自ら世界に先駆けて測定した実験結果と MD 計算による超臨界水の並進拡散の温度依存性の解析から、分子の内部自由度が超臨界水の並進拡散に影響を持つことを示唆する結果を得ていた。さらに、近年の解析結果から、水分子の分子内振動が水の回転および並進拡散にとって重要な要因であることを見出しつつあった。そうした状況を踏まえ、分子の内部自由度を考慮したフレキシブルモデルの場合に計算される並進ダイナミクスは、内部自由度を固定したリジッドモデルとはどのように異なるのかを解明することを目

的とした。

本研究における MD シミュレーションの解析では、並進拡散に焦点を当て、水のリジッドモデルとフレキシブルモデルの比較を行い、内部自由度の役割について考察した。一般的には、古典分子動力学シミュレーションに用いられるモデルは、多くの場合がリジッドモデルである。リジッドモデルは、分子内部自由度を考慮しないモデルであり、結合長や結合角を固定したものである。一方で、フレキシブルモデルでは、分子を構成するすべての原子に自由度を与え、運動させる。水素原子を含む系に対しては伸縮振動を有意に計算するためには一桁大きい計算コストが掛かるが、原理的には現実の分子により近いモデルとなっている。本研究では、内部自由度が並進拡散に与える効果を検討した。

3. 研究の方法

水の MD 計算においてポテンシャル関数は SPC/Fw モデルを適用し、ソフトウェア Gromacs 4.6.1 を用いた。MD シミュレーションは 0.1 fs 刻みで 1.0 ns 行った。

リジッドモデル(rigid と略記)、OH 伸縮を調和振動子として扱ったフレキシブルモデル(flex と略記)に加えて、OH 伸縮に Morse ポテンシャルを用いた場合(Morse と略記)の比較も行った。温度は 25 から 400 °C の間で変化させた。密度は常温常圧の値である 0.997 g cm^{-3} に固定して計算した。フレキシブルモデルの計算を先に行い、リジッドモデルの分子構造には、各温度でのフレキシブルモデルでの分子構造の平均値を採用した。

4. 研究成果

リジッドモデルに対するフレキシブルモデルの拡散係数の比を Fig. 1 に示した。拡散係数の大きさを比較すると、リジッドモデルよりもフレキシブルモデルのほうが大きい値をとることがわかった。このことは、内部自由度を与えることが拡散を促進することを示している。調和振動子と Morse ポテンシャルの比較では、OH 伸縮のポテンシャル井戸が幅広い Morse ポテンシャルのほうが分子内伸縮の運動性が高く、並進拡散係数も大きいことがわかった。温度が低い範囲では、ネットワーク的な水素結合構造があるために、フレキシビリティの有無が拡散に与える影響が大きい、温度上昇に伴い影響は小さくなる。

Fig. 2 は、50 °C における酸素 - 酸素間の動径分布関数を表したグラフである。モデル別にグラフを比較すると、差異はごく僅かであった。差し込み図は第 1 ピークの拡大図である。ピークの高さは、リジッドモデル、フレキシブルモデル (Morse)、フレキシブルモデル (調和振動子) の順であり、この順に水分子間の引力的相互作用が強く働いていることを示している。リジッドモデルとフレキシブルモデル (調和振動子) を比べると、ピーク

クが高い、すなわち強く溶媒和するほど、拡散係数が小さいという対応関係が見られた。

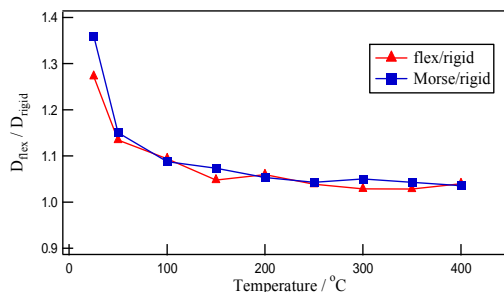


Fig. 1 リジッドモデルに対するフレキシブルモデルの拡散係数の比の温度変化。

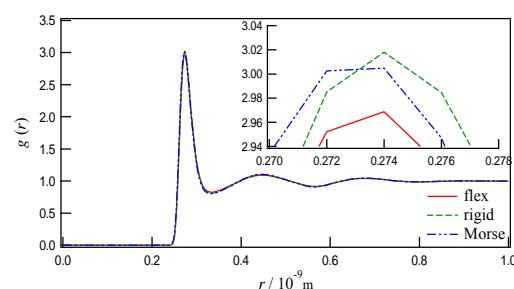


Fig. 2 酸素-酸素間の動径分布関数。

以上に述べたような物理有機化学・分子科学に立脚した水溶液中の化学反応の基礎研究をいかに社会に還元するか、ということは、基礎化学の重要な課題である。高温水中の水の分子描像に関連して、バイオマスのモデル物質としての多糖類の反応における水分子の動態と反応への役割の解析を行った。

多糖類は再生可能バイオ資源として注目を集めている。我々はこれまでの高温の水・水溶液の NMR 研究をグリーンケミストリーの発展に資する方向に展開すべく、高温 NMR その場観察法を応用し、セルロースおよびデンプンのモデル物質であるオリゴ糖から 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(5-HMF) の無触媒生成反応を解析した(発表論文 3, 5)。5-HMF はバイオ燃料やポリマー原料として極めて広い用途があるものの、安価な合成法が確立していない。我々は、非プロトン性有機溶媒であるジメチルスルホキシド(DMSO) と水の混合溶媒を用いて 5-HMF 収量を水の組成比に対して検討することで、水のモル分率が約 0.3 の中間的組成において 5-HMF の最大収率が得られることを突き止めた。この成果は、複数の生成物や異性体が混在する分解生成物の化学種を、 ^{13}C NMR 法を駆使することで漏れなく同定・定量しながら反応追跡をすることにより、水濃度への依存性が競合する 2 経路の副反応が中間的な水濃度において最も抑えられることを見出したことによる。さらに我々は、糖鎖のグリコシド結合の切断

が、水濃度が低いほど速いことを見出した。これは、糖鎖切断が加水分解反応であることを鑑みれば驚くべき発見であり、水素結合から解放され部分電荷を露出(この状態を”solitary water”と命名)した水分子の持つ高い反応活性の新たな観測例として注目される。

<引用文献>

Ken Yoshida, Chihiro Wakai, Nobuyuki Matubayasi and Masaru Nakahara: A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.123, 164506 (10 pages) (2005).

Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, and Masaru Nakahara: Self-Diffusion Coefficients for Water and Organic Solvents at High-Temperatures along the Coexistence Curve, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 129, 214501 (13 pages) (2008).

Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara: Scaled Polynomial Expression for Self-Diffusion Coefficients for Water, Benzene, and Cyclohexane over a Wide Range of Temperature and Density, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 55, 2815-2823 (2010).

Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Density effect on infrared spectrum for supercritical water in the low- and medium-density region studied by molecular dynamics simulation, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.137, 194506 (10 pages) (2012).

E. U. Franck and K. Roth, Infra-red absorption of HDO in water at high pressures and temperatures, *Discuss Faraday Soc.* Vol. 43,108-114 (1967).

T. Tassaing, P. A. Garrain, D. Bégué and I. Baraille, On the cluster composition of supercritical water combining molecular modeling and vibrational spectroscopic data, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.133, 034103 (9 pages) (2010).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

- (1) Tomohiro Hirano, Yuya Miyamoto, Shinya Amano, Kazuya Tatsumi, Takuya Anmoto, Hiroshi Kimura, Ken Yoshida, Miyuki Oshimura and Koichi Ute : Hydrogen-bond-assisted isotactic-specific

radical polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone with tartrate additives in toluene at low temperatures: high-resolution ¹H NMR analysis, *RSC Advances*, Vol.4, 53079-53089 (2014) , DOI: 10.1039/C4RA08743G, 査読あり.

- (2) Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Effect of Rotational Couplings on Vibrational Spectrum Line Shape of Bending Mode in Low-Density Supercritical Water: Density and Hydrogen Isotopes Dependencies, *Journal of Solution Chemistry*, Vol.43, 1499-1508 (2014) , DOI: 10.1007/s10953-014-0220-1, 査読あり.

- (3) Hiroshi Kimura, Masaki Hirayama, Ken Yoshida, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Effect of Water on Hydrolytic Cleavage of Non-Terminal Glycosidic Bonds in Cyclodextrins To Generate Monosaccharides and Their Derivatives in a Dimethyl SulfoxideWater Mixture, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol.118, 1309-1319 (2014) ,DOI: 10.1021/jp412628y, 査読あり.

- (4) 吉田 健 : 超臨界水中の伸縮振動の分子描像 —振動スペクトル波形を決める動的な起源の解明, *化学と工業*, Vol.67, No.3, 250~251 頁 (2014) , 査読なし.

- (5) Hiroshi Kimura, Ken Yoshida, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Effect of Water Content on Conversion of D-Cellobiose into 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde in DimethylsulfoxideWater Mixture, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol.117, 10987-10996 (2013) , DOI: 10.1021/jp407801u, 査読あり.

- (6) Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Effect of heavy hydrogen isotopes on the vibrational line shape for supercritical water through rotational couplings, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.138, 134508 (12 pages) (2013) ,DOI: 10.1063/1.4798933, 査読あり.

- (7) 吉田 健, 魚崎 泰弘 : 鉄で水素を貯蔵する-水素の「化学タンク」となるギ酸の合成, *化学*, Vol.68, No.10, 63~64 頁 (2013) , 査読なし.

〔学会発表〕(計19件)

- (1) 秋山 雅彦, 久保田 智史, 堀河 俊英, 吉田 健, 外輪 健一郎, アルカンタラ アピラ ヘスース ラファエル : ポーラスカーボンへの液相吸着における吸着質分子の NMR による動的挙動観察, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市), 2015 年 11 月 19 日~2015 年 11 月 20 日.

- (2) 前田 佳寛, 吉田 健, 木村 浩, 中原 勝, 魚崎 泰弘 : 水-DMSO 混合溶媒を用いたアミロースの分解反応における水濃度効果の ^{13}C NMR 解析, 第 38 回 溶液化学シンポジウム, かるぼーと (高知市文化プラザ, 高知県高知市) 2015 年 10 月 21 日 ~ 2015 年 10 月 23 日.
- (3) Ken Yoshida : Recent research trends in the conversion of carbohydrate biomass into value-added compounds in aqueous solutions, *IAPWS Annual Meeting 2015*, ストックホルム市 (スウェーデン), 2015 年 6 月 30 日.
- (4) 吉田 健 : その場観察 NMR 法による高温水・水溶液系のダイナミクスと反応の解析, 電気化学会 第 82 回大会, 横浜国立大学 (神奈川県横浜市保土ヶ谷区), 2015 年 3 月 15 日.
- (5) 天野 真也, 宮本 裕也, 木村 浩, 吉田 健, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一 : 高温 NMR によるポリピニルピロリドンの構造解析, 第 55 回高圧討論会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市), 2014 年 11 月 23 日.
- (6) 平山 雅貴, 吉田 健, 木村 浩, 魚崎 泰弘, 中原 勝 : オリゴ糖の水熱分解におけるアノマー末端の選択的脱離の速度論解析, 第 55 回 高圧討論会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市), 2014 年 11 月 23 日.
- (7) 吉田 健, 平山 雅貴, 木村 浩, 魚崎 泰弘, 中原 勝 : その場観察 NMR 法によるセロピオースのグリコシド結合および 5-HMF への水熱転換の速度論解析, 第 55 回 高圧討論会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市), 2014 年 11 月 22 日.
- (8) 魚崎 泰弘, 佐伯 知美, 吉田 健 : 圧縮二酸化炭素流体中のメントールの融解挙動, 第 55 回 高圧討論会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市), 2014 年 11 月 22 日.
- (9) 吉田 健 : 高温 NMR 法による超臨界水のダイナミクス研究と再生可能資源利用への応用展開, 第 37 回 溶液化学シンポジウム, アバンセ (佐賀県佐賀市), 2014 年 11 月 13 日.
- (10) Ken Yoshida, Hiroshi Kimura, Masaki Hirayama, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Hydrothermal Cleavage of Glycosidic Bonds in Biomass for Valuable Chemicals and Fuels, *The 15th IUMRS-International Conference in Asia*, 福岡大学 (福岡県福岡市), 2014 年 8 月 24 日 ~ 2014 年 8 月 30 日.
- (11) 天野 真也, 宮本 裕也, 押村 美幸, 内田 哲也, 吉田 健, 平野 朋広, 右手 浩一 : 立体規則性の規制されたポリ(1-ピニル-2-ピロリドン)の合成, 第 60 回高分子研究発表会(神戸), 兵庫県民会館 (兵庫県神戸市中央区), 2014 年 7 月 17 日.
- (12) Ken Yoshida : Self-diffusion in supercritical water: NMR and MD studies on dynamics of hydrogen bonds, *IAPWS Annual Meeting 2014*, モスクワ市 (ロシア), 2014 年 6 月 25 日.
- (13) Masaru Nakahara, Ken Yoshida, Hiroshi Kimura and Yasuhiro Uosaki : Hydrothermal Chemical Reactions in Biomass, *IAPWS Annual Meeting 2014*, モスクワ市 (ロシア), 2014 年 6 月 24 日.
- (14) 魚崎 泰弘, 大隅 慎介, 吉田 健 : 二酸化炭素中のピフェニル誘導体の融解挙動, 第 54 回 高圧討論会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2013 年 11 月 14 日 ~ 2013 年 11 月 16 日.
- (15) 吉田 健, 平山 雅貴, 松林 伸幸, 魚崎 泰弘, 中原 勝 : 超臨界水中の振動スペクトルに対する H/D 同位体効果, 第 54 回 高圧討論会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2013 年 11 月 14 日 ~ 2013 年 11 月 16 日.
- (16) 吉田 健, 平山 雅貴, 松林 伸幸, 魚崎 泰弘, 中原 勝 : 分子動力学法による超臨界水中の赤外スペクトル線形に対する回転運動の影響の解析, 第 36 回 溶液化学シンポジウム, 北海道大学 (北海道札幌市), 2013 年 10 月 9 日 ~ 2013 年 10 月 11 日.
- (17) Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : INFRARED SPECTRUM LINE SHAPE FOR SUPERCRITICAL WATER STUDIED BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION: THE EFFECT OF THE ROTATIONAL COUPLINGS, *16th International Conference on the Properties of Water and Steam*, ロンドン(英国), 2013 年 9 月 1 日 ~ 2013 年 9 月 5 日.
- (18) Ken Yoshida, Masashi Katanazaka, Hiroshi Kimura, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : HIGH-PURITY HYDROGEN PRODUCTION FROM FORMIC ACID USING ZINC (II) CATION AS HOMOGENEOUS CATALYST, *16th International Conference on the Properties of Water and Steam*, ロンドン(英国), 2013 年 9 月 1 日 ~ 2013 年 9 月 5 日.
- (19) Ken Yoshida, Nobuyuki Matubayasi, Yasuhiro Uosaki and Masaru Nakahara : Vibrational Spectrum Line Shape for Supercritical Water: Effect of Rotational Couplings on Density, Temperature, and Hydrogen Isotopes Dependencies, *33rd International Conference on Solution Chemistry*, 京都テルサ (京都府京都市), 2013 年 7 月 7 日 ~ 2013 年 7 月 12 日.

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 中原 勝, 吉田 健 : 理科年表 平成 28 年版, 物理/化学部 502~509 頁「熱化学」,

514~517 頁 (総ページ数 : 1098 頁) 「電気化学・溶液化学『溶解度』『難溶塩の溶解度積』」, 丸善出版 株式会社, 東京, 2015 年 12 月, 査読なし.

- (2) 吉田 健, 中原 勝 : 極限環境の生体分子過酷な環境下での機能を科学する(CSJ カレントレビュー17), 2 章 Basic concept-1, 高圧力の化学の基礎, 12~17 頁 (総ページ数 : 178 頁), 株式会社 化学同人 (2014), 査読なし.

〔その他〕

ホームページ等

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/189117/work-ja.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 健 (Yoshida, Ken)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号 : 80549171