

The JPAPWS Symposium 2025

水・蒸気性質 シンポジウム 2025

—水と水溶液の物理化学：
分子論から水質管理技術まで—

2025年6月2日(月)

大阪大学 基礎工学国際棟
(大阪府豊中市待兼山町1-3)

予稿集

口頭講演

依頼講演 1 森 信太郎 (栗田工業)

生産性向上と省エネルギーに貢献する水処理技術 1

依頼講演 2 吉田 健 (徳島大学)

皮膜形成アミンと水溶液の化学：基礎研究の深化と産学協創がつなぐ未来 2

依頼講演 3 亀田 恭男 (山形大学)

中性子およびX線回折実験による液体水の構造解析 4

依頼講演 4 中土 雄太 (三菱重工)

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける新しい水質管理手法に関する研究 5

依頼講演 5 市原 太郎 (三菱重工パワーインダストリー)

ボイラー蒸発管の水素侵食- 損傷の分布と熱流体力学的特性との関係 7

依頼講演 6 野口 直樹 (徳島大学)

超高压下での水・氷・クラスレートハイドレートの実験的物性研究：低温から高温まで 8

依頼講演 7 田中 秀樹 (岡山大学)

ハイドレート共存下のガスの溶解度の温度依存性 10

依頼講演 8 泰岡 顕治 (慶應義塾大学)

水の分子シミュレーションと機械学習 11

依頼講演 9 松林 伸幸 (大阪大学)

共溶媒添加による機能性分子の会合制御の全原子エネルギー論 12

依頼講演 10 岡崎 進 (横浜市立大学)

水と高分子材料の分子動力学計算による研究－膨潤と脆化の分子機構 14

依頼講演 11 寺嶋 正秀 (京都大学)

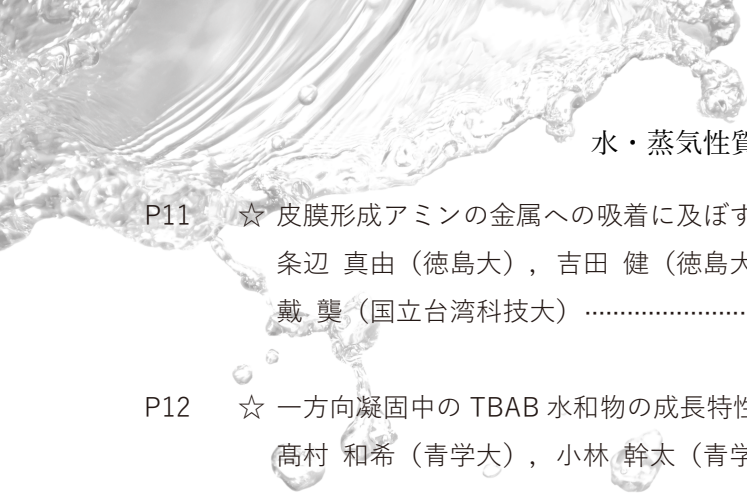
タンパク質の時間分解拡散法から見る反応中間体 15

依頼講演 12 中原 勝 (京都大学)

科学技術と人生 16

ポスター発表

P01	☆ 分子動力学シミュレーションを用いたゴム-氷界面のプレメルトの促進に関する解析 小島 拓海 (慶應大), 安田 一希 (慶應大), 佐藤 碧海 (慶應大), 荒井 規允 (慶應大), 泰岡 顕治 (慶應大)	18
P02	☆ 分子動力学シミュレーションによる穴あきグラフェンシートの二酸化炭素分離能力の解析 高橋 沙希 (慶應大), 栗林 直信 (慶應大), Winarto (Brawijaya Univ.), 泰岡 顕治 (慶應大)	20
P03	☆ 水チャネル AQP4 のゆらぎに関する分子動力学的研究 栗林 直信 (慶應大), 山本 詠士 (慶應大), 平野 秀典 (慶應大), 泰岡 顕治 (慶應大)	22
P04	☆ 分子動力学法を用いた脂質二分子膜に対する共溶媒添加効果の解析 山下 湧輝 (大阪大), 岡部 涼 (大阪大), 笠原 健人 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)	23
P05	☆ イオン液体および水中におけるペプチドの構造安定性に対する全原子 MD 解析 陳 元杰 (大阪大), Stefan Hervø-Hansen (大阪大), 笠原 健斗 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)	25
P06	☆ 分子動力学解析による生体適合性高分子中に拘束された水分子の解析 橋本 貴欣 (大阪大), 四方 志 (大阪大), 金 鋼 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)	27
P07	☆ PVA ハイドロゲルへの物質分配の自由エネルギー解析 下宮 輝斗 (大阪大), 矢ヶ崎 琢磨 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)	28
P08	☆ 溶媒和自由エネルギー計算に基づく構造エントロピーの正確な計算手法 加地 涼真 (大阪大), Stefan Hervø-Hansen (大阪大), 笠原 健人 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)	30
P09	☆ 第一原理 MD 法によるガスハイドレートの圧力誘起非晶質化における伸縮振動の解析 植松 賢悟 (徳島大), 吉田 健 (徳島大), 野口 直樹 (徳島大)	31
P10	☆ 有機系腐食防止剤の分解のモデル中間生成物としての 1-ブタノールの超臨界水反応の NMR 解析 山口 裕輝 (徳島大), 土井 彪斗 (徳島大), 吉田 健 (徳島大)	33



P11	☆ 皮膜形成アミンの金属への吸着に及ぼす表面酸化の影響 条辺 真由 (徳島大), 吉田 健 (徳島大), 野口 直樹 (徳島大), 水口 仁志 (徳島大), 戴 龔 (国立台湾科技大)34
P12	☆ 一方向凝固中の TBAB 水和物の成長特性に及ぼす溶液濃度の影響 高村 和希 (青学大), 小林 幹太 (青学大), 森本 崇志 (青学大), 熊野寛之 (青学大)35
P13	水和構造に基づく酸化還元評価法の開発 加藤 靖浩 (慶應大), 平野 秀典 (慶應大), Jelena Muncan (神戸大), Roumiana Tsenkova (神戸大), 安井 正人 (慶應大)37
P14	親水高分子ブラシの防汚機構 矢ヶ崎 琢磨 (大阪大), 松林 伸幸 (大阪大)38
P15	新規なハイドレート構造とガス吸収特性 室町 実大 (横浜国立大)39

生産性向上と省エネルギーに貢献する水処理技術

Water Treatment Technologies Contributing to Productivity and Energy Efficiency

森 信太郎^{*1}, 内田 和義^{*2}, 佐野 裕章^{*2}

Mori, S.^{*1}, Uchida, K.^{*2} and Sano, H.^{*2}

*1 栗田工業株式会社 サステナビリティ経営戦略室 知財戦略室 (164-0001 東京都中野区中野 4-10-1)

*2 栗田工業株式会社 バリュープロバイディング戦略本部 ユーティリティ技術部 スチーム技術課
(196-0005 東京都昭島市代官山 1-4-1)

Email : s.mori39@kurita-water.com

要旨：

産業用ボイラーで生成された蒸気は、熱交換器、コンデンサー、乾燥シリンダー、化学反応器、金型などで熱源として使用された後、水膜として凝縮される。この膜状の凝縮水の熱伝導率は、一般的に使用される熱交換器材料と比較して 1/100 以下であるため、たとえ薄くとも伝熱面が凝縮水膜に覆われると、熱伝導を妨げる大きな要因となる。この現象は遅くとも 1970 年代には知られており、生産プロセス全体における熱効率に著しい影響を持つことも広く認識はされていたものの、実用的で有効な解決策は長年にわたり見出されていなかった。

著者らは、撥水機能を有する薬品を用いて凝縮水の形態を膜状から滴状に変化させることで、総括伝熱係数を最大 30%向上させることに成功した。その結果、設備を稼働したままでの生産量や生産品質の向上を実現し、設備の型式によっては蒸気消費量の大幅な削減が可能となっている。特に生産設備を停止する必要がないことは実用のうえで重要であり、この利点は対象熱交換器直前の蒸気ラインに薬品を連続添加するだけで撥水効果が得られるというこの技術の特性によるものである。また、既存の水処理と相互干渉がないため、使用実績は多岐にわたり[1]、潜在的にはさらに広い産業分野への応用が可能である。製紙工場の乾燥工程への適用例では、蒸気消費量の改善率が 5~10%に達し、国内外で 150 台以上の実績がある。本発表では、この技術のメカニズムを説明し、製紙業界の乾燥シリンダーや発電プラントのコンデンサーなどの産業システムへの適用例を紹介する。本技術により、蒸気消費量と CO₂ 排出量の大幅な削減と生産性の向上が確認されており、省エネ大賞[2]など産業界からその貢献が評価されている。

キーワード：熱工学, 蒸気, 総括伝熱係数, 凝縮, 生産プロセス

参考文献

[1] 栗田工業株式会社. [“クリタドロップワイズテクノロジー | 資料一覧”](#) (参照 2025-4-22)

[2] 栗田工業株式会社. [“Kurita Dropwise Technology_省エネ大賞カタログ”](#) (参照 2025-4-22)

皮膜形成アミンと水溶液の化学： 基礎研究の深化と産学協創がつなぐ未来

Chemistry of Film-forming Amines and Aqueous Solutions: Future Perspectives through
Advanced Fundamental Research and Academic-Industrial Collaboration

吉田 健^{*1}

Yoshida, K.^{*1}

^{*1} 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 (770-8506 徳島市南常三島町 2-1)

Email : yoshida.ken@tokushima-u.ac.jp

要旨：

皮膜形成アミン (Film Forming Amines, FFA) は、火力発電所や原子力発電所、工場などの自家発電機や産業用ボイラの水-蒸気サイクルにおける炭素鋼の腐食抑制に有効な水処理剤として注目されている。欧米を中心に 1,000 例以上の適用実績があり、日本国内でも 10 ユニット以上の適用例がある。

筆者らは、日本水・蒸気性質協会 (JPAPWS) の助成研究活動の一環として、FFA に関する産学合同の研究会を 2022 年 3 月に立ち上げ、FFA の研究動向と適用課題について調査・検討を行った。本講演ではその活動の概要を紹介する。はじめに、国際水・蒸気性質協会 (IAPWS) が発行する FFA に関する Technical Guidance Document (TGD) [1] の内容を深掘りした意見交換を進めた。火力発電所での FFA 適用に関するガイドラインが示されている当該文献では、管理値などの具体的な数値が明記されていない点や、引用文献に産業界雑誌への偏りがあることなどが確認された。水質管理値に関しては、Bursik と Hater が提唱した「AVT(F)」の管理値[2]を参考に検討を進めた。議論の一例としては、Bursik と Hater が提案する酸電気伝導率 (CACE) の管理値 ($\leq 0.6 \mu\text{S}/\text{cm}$) が妥当であるか、実機データや産業界メンバーの経験等に照らした意見交換などが挙げられる。FFA の効果として炭素鋼の腐食抑制や FAC (流れ加速型腐食) 抑制などが文献から確認された。適用上の課題や留意点としては、FFA の注入要領、分解性 (副生成物として酢酸やギ酸の生成)、気液分配特性、各種材料 (イオン交換樹脂、金属材料、非金属材料、センサーなど) への影響、分析方法 (ローズベンガル法など) が挙げられる。これら諸問題に関して既報の情報源から読み解くことのできる内容と今後の課題を整理した。

JPAPWS ならびに IAPWS での意見交換を通して収集した FFA に関する産業界からのニーズを踏まえ、筆者の研究室では基礎科学の観点から、アミンの形成する皮膜の構造研究と、水熱条件下でのアミンの分解反応の核磁気共鳴 (NMR) 分光法による分析を進めた[3-5]。最新の結果は本シンポジウムでのポスターにて発表[6]する。IAPWS の国際研究プロジェクトの支援により、流れ加速腐食に対する実績[7]をもつカナダの New Brunswick 大学と共同で皮膜形成アミンの構造解析を進めており、成果を本年 6 月にヘルシンキで開催される IAPWS 年会で報告[8, 9]する予定である。

発電事業をはじめとする、水を媒体として用いる極めて広範な産業界において安全性と効率の両立が求められる今日、水化学技術の高度化は最重要の課題である[10]。腐食防止技術の基礎的な理解と解釈を

向上させる努力を絶えず続けるとともに、現場での実証的な知見との整合性や統合を求める必要もある。この目的には、学术界と産業界の情報交換を推進し、技術や知見の体系化や標準化への取り組みが求められる。FFA に関して述べれば、特に欧州で産業界からの情報発信が積極的であり、発電所（ポーランド Adamow 発電所[11]、英国 Connah's Quay 発電所[12]など）の適用例と解析データが発電業界誌に報告されている。筆者らの活動が水化学に関する国内の産学連携の新たな礎となり、JPAPWS の協会内外に紹介されることで、より幅広い産学協創と基礎研究の深化へとつながる契機となれば幸いである。

キーワード：物理化学一般，熱力学，分光学，皮膜形成アミン，防食

参考文献

- [1] IAPWS TGD8-16, "Application of Film Forming Substances in Fossil, Combined Cycle, and Biomass Power Plants," 2019.
- [2] Bursik, A. and Hater, W., "All-volatile Treatment with Film Forming Amines – AVT(F), the Successor to the AVT(O) and AVT(R) Programs," *PowerPlant Chemistry*, 17, 342–353 (2015).
- [3] Yoshida, K., Doi, A., Yoshioka, H., Hirano, H., Nakahara, M., "Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Hydrothermal Reactions of Ethyl- and Octylamine in Sub- and Supercritical Water", *J. Phys. Chem. A*, 127, 3848–3861 (2023).
- [4] 吉田 健, "皮膜形成アミンによる蒸気配管保護皮膜の構造と形成機構", *火力原子力発電*, 73, 32–39 (2022).
- [5] 吉田 健, "ボイラ水処理用アミンの水熱反応 –基礎研究からの知見と展望–", *化学工学*, 89, 253–256 (2025)
- [6] 山口 裕輝, 土井 彪斗, 吉田 健, 平野 朋広, "有機系腐食防止剤の分解のモデル中間生成物としての 1-ブタノールの超臨界水反応の NMR 解析", *水・蒸気性質シンポジウム 2025*.
- [7] Weerakul, S., Leaukosol, N., Lister, D.H., Mori, S., Hater, W., "Flow-Accelerated Corrosion Inhibition in Carbon Steel Pipeline with Film-Forming Amines," *Corrosion*, 76, 1–14 (2020).
- [8] Weerakul, S., Yoshida, K., Cook, W., Tai, Y., "Canada/Japan/Taiwan International Collaboration FFA Update", *IAPWS Annual Meetings 2025, Helsinki* (2025).
- [9] Yoshida, K., "Physical Chemistry of Aqueous Systems (PCAS) Working Group and Research on Film Forming Amines" *The IAPWS 2025 Symposium, Helsinki* (2025).
- [10] 中原 勝, 泰岡 顕治, "日本水・蒸気性質協会 発足にあたって", <https://www.jpapws.org/jpapws-in-detail> (2020).
- [11] Sylwestrzak, E., Moszczynski, W., Hater, W., Dembowski, T., de Bache, A., *Experiences with the Treatment of the Water/Steam Cycle of the Adamów Power Plant with Film Forming Amines*, *VGB Powertech*, 8, 64–74 (2016).
- [12] Hater, W., Smith, B., McCann, P., de Bache, A., *Experience with the Application of a Film Forming Amine in the Connah's Quay Triple Stage Combined Cycle Gas Turbine Power Plant Operating in Cycling Mode*, *PowerPlant Chemistry*, 20, 136–144 (2018).

中性子および X 線回折実験による液体水の構造解析

Structure of liquid water studied by neutron and X-ray diffraction methods

亀田恭男^{*1}

Kameda, Y.^{*1}

^{*1} 山形大学 理学部 (990-8560 山形県山形市小白川町 1-4-12)

Email : kameda@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

要旨：

液体水の構造を原子レベルで議論するには構成原子対毎の分布状態を表す H-H, O-H および O-O 部分分布関数を実験から求める必要がある。部分分布関数は部分構造因子のフーリエ変換から求める事ができ、部分構造因子は H/D 同位体置換試料を用いた中性子回折実験から得る事ができる。H/D 同位体置換試料に対する中性子回折実験はこれまでも多く実施されているが、観測データの統計精度および H や D 原子による顕著な非弾性散乱効果の補正等の問題があった。近年利用可能になった大強度パルス中性子源と低散乱角における散乱データの取得により、従来に比較して格段に優れた回折データの取得が可能となった。茨城県東海村 J-PARC の大強度パルス中性子源(MLF)に設置された NOVA 飛行時間法分光器を用いて H/D 同位体置換試料に対する中性子回折実験を実施した。観測された試料の回折データから液体水の H-H, O-H および O-O 部分構造因子および部分分布関数を導出した[1]。

中性子回折実験から求められる部分構造因子は原子核の分布を反映する。一方、X 線回折実験から求められる構造因子は、試料を構成する原子の電子雲の実際の形状に関する情報を含む。そこで、中性子回折実験から求めた各部分構造因子に対して、対応する X 線原子散乱因子を掛けて合計すれば、原子核周囲に電子が“球対称”に分布した仮想的な回折データを得る事ができる。この回折データと実測の X 線回折データとの差分を取り解析を行うと、液体水中における水分子の電子分布に関する情報（電子雲の球対称からの歪み）を導出する事が可能となる。大強度放射光実験施設 SPring-8 に設置されている高エネルギー X 線回折装置 BL04B2 により測定された液体水の回折データと中性子分光器 NOVA のデータを組み合わせる事により、液体水中における電子分布の“球対称からのずれ”を実験から求める事に成功した[1]。観測された液体水における電子雲の“球対称からのずれ”のデータは、分子間水素結合による影響を表していると考えられる。

キーワード：物理化学一般, 溶液化学, 中性子回折, X 線回折, 電子分布

参考文献

[1] Kameda, Y., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 2018, 91(11), 1586-1595.

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルにおける 新しい水質管理手法に関する研究

Research of Water Quality Management for Gas Turbine Combined Cycle Power Plant

中土 雄太^{*1}

Nakatsuchi, Y.^{*1}

^{*1} 三菱重工業株式会社 総合研究所 化学研究部 (676-8686 兵庫県高砂市荒井町新浜 2-1-1)

Email : yuta.nakatsuchi.mc@mhi.com

要旨：

コンバインドサイクル発電プラントの水・蒸気サイクルでは、鉄鋼材料の腐食抑制のため、薬品注入による水質調整(水処理)や、不純物成分の混入監視や浄化処置などの水質管理が行われている。近年では、水処理方法として、揮発性物質処理(低酸化形)(AVT(LO))の中でも従来より高い給水 pH とする High-AVT(LO)の適用が広まっている。High-AVT(LO)では、使用薬品がアンモニアのみであり、従来使用されてきたヒドラジンやリン酸ナトリウムを不使用とできるほか、高い給水 pH により流れ加速型腐食の抑制が可能となる。ただし、系統内でアンモニアの挙動が明らかとなっていない箇所もあり、その解明が求められていた。また、近年、再生可能エネルギーの導入拡大により、調整電力であるコンバインドサイクル発電プラントは起動停止回数が増大している。起動時には水・蒸気サイクルに二酸化炭素が混入して水質計測を妨害するが、これが高頻度化することで不純物検知遅れおよび腐食トラブルのリスクが高まることが懸念される。以上の状況を踏まえ、本研究では、ボイラにおけるアンモニアの気液分配挙動、および二酸化炭素による水質計測妨害の 2 つの課題を取り上げ、プラントをより効率的かつ効果的に運用するための新しい水質管理手法について検討した。

1. 排熱回収ボイラにおけるアンモニアの気液分配係数推算手法の開発[1][2]

High-AVT(LO) では、ボイラ水の pH は給水から供給されたアンモニアにより調整されるが、供給されたアンモニアの一部は蒸気へ移行するため、ボイラ水を所定のアンモニア濃度に維持するための給水濃度を求めるためには、低圧ドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動を把握する必要がある。そこで、低圧ドラムにおける液相から気相へのアンモニアの物質移動について、二重境膜説に基づく動的モデルを検討した。その結果、液相から気相へのアンモニアの総括物質移動容量係数は、ドラムの運転圧力の関数となり、運転圧力の増大に伴って総括物質移動容量係数が大きくなることを明らかにした(図 1)。また、ドラムにおけるアンモニアの気液分配係数を計算した結果、従来は計算値と実測値に 20~60 % の誤差があったのに対し、本研究に立案したモデルを用いた場合は誤差が 0.1~17 % まで低減され、低圧ドラムにおけるアンモニアの気液分配挙動を精度よく推算可能であることを確認した(図 2)。さらに、

これにより、ボイラ水のアンモニア濃度をボイラの腐食を低減するために必要な給水のアンモニア濃度を算出することが可能となった。

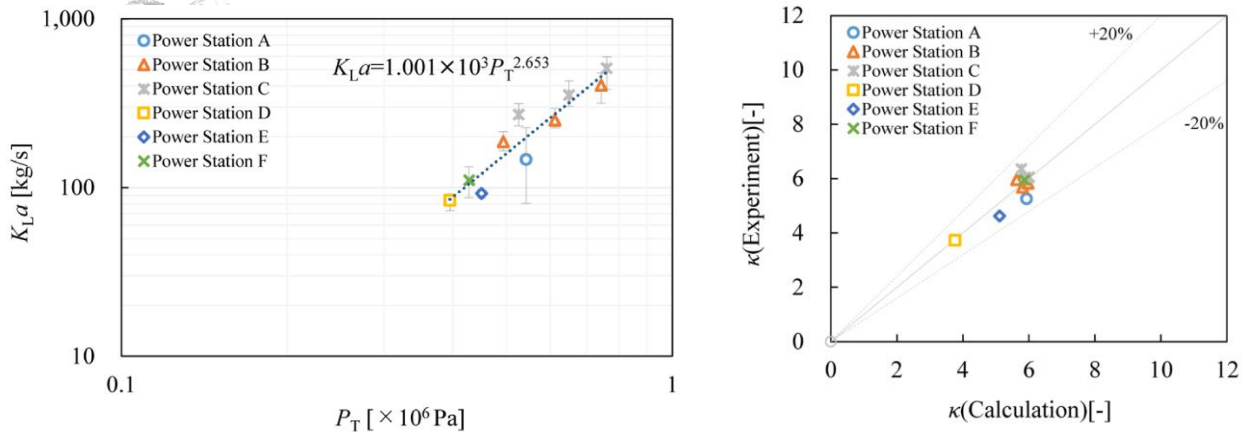


図1 ドラム圧力と総括物質移動容量係数の関係 図2 新規モデルによる気液分配係数の計算結果

2. 化学平衡計算による二酸化炭素共存条件下の海水漏洩検知手法の開発[3][4][5]

発電プラントの水・蒸気サイクルにおいて、二酸化炭素混入条件下においても簡易かつ迅速に海水混入を検出するため、新しい評価手法について検討した。水・蒸気サイクルに海水、二酸化炭素のいずれが混入しても酸電気伝導率は上昇するが、pH、電気伝導率の挙動は混入成分によって異なることに着目し、酸電気伝導率、pH、電気伝導率を組み合わせた海水混入評価モデルを考案した。化学平衡計算ソフト OLI Analyzer を用いた検証の結果、新規モデルによる計算値の誤差は、海水由来以外の二酸化炭素濃度については 0.10.1~5 mg/L の範囲で 0.0~18 %、海水混入量については $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ の範囲で 0.0~20 %であった。二酸化炭素濃度、海水混入量が小さい範囲においては計算誤差が数~十数%であるが、誤差の絶対値は極めて小さい。また、二酸化炭素、海水とも、定量下限を酸電気伝導率に換算した値は JIS B 8223 の給水の管理基準値 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ よりも小さく、いずれの不純物とも管理基準値到達前に検知が可能であり、実用上問題のない精度および感度を有するものとする。さらに、実機プラントの実測データに対して新規モデルを用いて二酸化炭素濃度、海水混入量を評価した結果、プラント状態から想定される挙動と整合する計算結果が得られた。以上より、新規モデルを用いることで、二酸化炭素共存下においても海水漏洩を監視かつ迅速に検知可能であることを確認した。

キーワード：物理化学一般、溶液化学

参考文献

- [1] Nakatsuchi, N., et al., J. Chem. Eng. Japan, 2022, 55(9), 281-316.
- [2] Nakatsuchi, N., et. al., Power Plant Chemistry, 2025, 27(2), 102-112.
- [3] Nakatsuchi, N., et al., J. Chem. Eng. Japan, 2023, 56(1), 2238770.
- [4] Nakatsuchi, N., et. al., Power Plant Chemistry, 2024, 26(3), 130-143.
- [5] 中土雄太ら, 三菱重工技報, 2024, 61(1), 1-7.

ボイラー蒸発管の水素侵食

- 損傷の分布と熱流体力学的特性との関係

Hydrogen damage in a power boiler:

Correlations between damage distribution and thermal-hydraulic properties

市原 太郎^{*1}

Ichihara, T.^{*1}

^{*1} 三菱重工業パワーインダストリー(株) サービス事業部 (231-8715 横浜市中区錦町 12 番地)

Email : taro.ichihara.jp@mhi.com

要旨：

水管ボイラーの蒸発管の内面は、高温高压水(動力用途で 300℃以上・10 MPa 以上)に接触し、ボイラー水の蒸発によりアルカリや酸が濃縮する過酷な環境にある。ボイラー水の水質悪化による重大な腐食トラブルの一つに、炭素鋼製蒸発管の水素侵食がある。水素侵食に対しては、ボイラーの運用条件と損傷程度の関係や、水質悪化の場合の水素侵食が発生しやすい位置等、予測のできない部分も多く、水素侵食の予測と対策は十分にできていないのが実情である。

ボイラー蒸発管の水素侵食は従来、ボイラーの中でも特に熱流束の大きな位置(バーナ近傍)で発生しやすい傾向があると言われ、実機で不具合が発生した場合の対処の参考にされてきた。しかし、バーナより下側の、熱流束が必ずしも大きくない領域で広範囲に水素損傷が発生し、その損傷分布を熱流束との相関だけで説明することが困難な事例に遭遇した。

この理由として、蒸発管内部の流動状態が及ぼす影響の可能性を考え、実機の損傷位置と、シミュレーション解析により求めた蒸発管内部の流動・伝熱条件(熱流体力学的状態)との関係に着目して調査・研究を行った結果、蒸発管内部の特定の沸騰状態・流動状態が管内面の腐食を促進し、その結果、水素侵食発生位置の分布に影響を及ぼすことを明らかにした。

キーワード：熱工学，高圧力の科学と技術

参考文献

- [1] Ichihara T., et al., "Hydrogen damage in a power boiler: Correlations between damage distribution and thermal-hydraulic properties", Eng. Fail. Anal., 146, 107120 (2023).
- [2] 市原 太郎, "ボイラー蒸発管の水素侵食に関する損傷の選択性と損傷条件に関する研究", 千葉大学博士学位論文, 2023 年 3 月

ハイドレート共存下のガスの溶解度の温度依存性

Temperature dependence of gas solubilities in water coexisting with hydrates

田中 秀樹

Tanaka. H. *

* 岡山大学理学部 (700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

Email: htanaka@okayama-u.ac.jp

要旨:

ハイドレートと共存する水溶液中のゲスト分子の溶解度の計算方法を開発して、ゲスト CH_4 と CO_2 に適用した。これは、分子間ポテンシャルを用いた統計力学理論に基づいたハイドレート中の水とゲスト種の化学ポテンシャルの計算を通じて行われ、最小限の計算資源で二成分ハイドレートの広範囲の温度、圧力、ゲスト種の組成を扱える[1-4]。 CO_2 ハイドレートに関する二相平衡は、水中の CO_2 溶解度が低いが無限希釈ではなく有限の値であることを考慮して評価した。有限の溶解度により、 CO_2 ハイドレートの解離温度に系統的偏差が生じることが分かった。流体 CO_2 と共存するときの CO_2 の水への溶解度は温度とともに減少するが、 CH_4 の場合のようにハイドレートが存在する場合は逆の温度依存性が得られる。この原因は、ハイドレートがゲスト流体と共存する 2 相平衡からハイドレートが単独で安定である組成を経て水(氷)と共存するもう一つの 2 相平衡に至る過程で、ゲストの化学ポテンシャルが急激に減少するためであることが明らかになった。また、 CH_4 が CO_2 と入れ替わりハイドレートに導入される際の、種々の熱力学的条件における置換の効率についても考察した。

キーワード: ハイドレート, 水溶液, 溶解度, メタン, 二酸化炭素

参考文献

- [1] Tanaka, H., et al., J. Chem. Phys. 2023, 158, 224502.
- [2] Tanaka, H., et al., J. Chem. Phys. 2023, 159, 194504.
- [3] Tanaka, H., et al., J. Chem. Phys. 2024, 160, 044502.
- [4] Tanaka, H., et al., J. Chem. Phys. 2024, 161, 214503.

水の分子シミュレーションと機械学習

Molecular simulation of water and machine learning

泰岡 顕治^{*1}

Yasuoka, K.^{*1}

^{*1} 慶應義塾大学 理工学部 機械工学科 (223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Email : yasuoka@mech.keio.ac.jp

要旨：

分子動力学 (MD) シミュレーションは原子・分子の運動を計算する手法で、得られた座標や速度などを解析することにより、様々な物理量を求めることができる方法である。工学的な応用や大規模系における分子の運動を考える際には、大規模・長時間の計算が必要になる。大規模計算については、近年の計算機の発展によりスーパーコンピュータなどを用いて実施が可能になってきた。一方長時間計算の高速化は、計算を逐次的に行う必要があるため難しかった。そこで本研究では、短時間の MD 計算のデータを入力として、長時間の時系列データを高速に生成できる機械学習モデル (MD-GAN) を開発した[1]。MD-GAN を用いて、鎖長の異なる高分子溶液の拡散[2]および高分子膜中の水の拡散の予測[3]を行った。さらに、シミュレーションデータの解析について、複数の系での分子の座標の時系列データの違いを半自動で探知し、物理的に解釈が可能な結果を取り出すことができる機械学習手法を提案した[4]。この手法を用いて、タンパク質とリガンドが結合した系におけるタンパク質のゆらぎとリガンドの結合親和性の関係[5, 6]、潤滑剤が示すせん断速度に依存した粘度変化と分子運動の関係[7]、氷の表面に形成される擬似液体層の温度に依存した分子動力学的特性[8]、を明らかにした。さらに、グラフニューラルネットワークを用いて、氷、クラスレート水和物の結晶構造判定を行うことを提案した [9, 10]。

キーワード：分子シミュレーションー計算科学，熱工学，統計力学，機械学習

参考文献

- [1] Endo, K., et al., “Multi-Step Time Series Generator for Molecular Dynamics”, *Thirty-Seond AAAI Conference on Artificial Intelligence*, 2018, 32, 2192-2199.
- [2] Kawada, R., et al., *Soft Matter*, 2022, 18, 8446-8455.
- [3] Kawada, R., et al., *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, 63, 76-86.
- [4] Endo, K., et al., *Nanoscale*, 2019, 11, 10064-10071.
- [5] Yasuda, I., et al., *Commun. Biol.*, 2022, 5, 481.
- [6] Mustali, J., et al., *RSC Advances*, 2023, 13, 34249-34261.
- [7] Yasuda, I., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15, 8567-8578.
- [8] Yasuda, I., et al., *Commun. Chem.*, 2024, 7, 117.
- [9] Ishiai, S., et al., *J. Chem. Phys.*, 2023, 159, 064103.
- [10] Ishiai, S., et al., *J. Chem. Theory Comput.*, 2024, 20, 819-831.

共溶媒添加による機能性分子の会合制御の全原子エネルギー論

All-Atom Energetics of Cosolvent Effects on Aggregation of Functional Molecules

松林 伸幸

Matubayasi, N.

大阪大学 基礎工学研究科 化学工学領域 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Email: nobuyuki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

要旨:

タンパク質のような機能性分子の構造や集合様態は、周囲の溶媒環境の影響を強く受ける。細胞内の局所的な溶媒組成が生化学過程の制御因子として働いていることは広く認識されつつあり、また、抗体医薬の安定保存のために共溶媒（主成分である水以外の非反応性の溶媒成分）を調製することは効率的な医薬品製造に向けた主要技術の 1 つである。本研究では、ATP（アデノシン 3 リン酸）に焦点を当て、タンパク質やペプチドの凝集(会合)抑制をもたらす溶媒環境効果を全原子モデルによる分子動力学(MD)シミュレーションと溶液統計力学理論によって解析し、凝集性の制御を導く分子間相互作用成分を自由エネルギーの成分分割によって明らかにする。

ATP は、生化学反応のエネルギー通貨として知られているが、その細胞内の濃度は反応に必要とされるよりもはるかに高い。この謎を解くための重要なステップとして、近年、ATP がタンパク質やペプチドの凝集を阻害する効果があることが実験的に見出された[1]。そこで、ATP の凝集阻害効果の分子論的起源を明らかにすることができれば細胞環境の理解が深まり、また、凝集のような集合様態を制御できる分子間相互作用を見出すことができれば医薬の安定保存技術の増進につながる。本研究では、Lys-Leu-Val-Phe-Phe-Ala-Glu からなるアミロイドβの疎水コアをモデルペプチドとし、小分子に対する汎用的な可溶化剤である尿素との比較の下で ATP の凝集阻害効果を平衡統計熱力学の枠組み内で調べた。ATP は、尿素と同様に、van der Waals 相互作用によって非特異的に凝集を阻害することが見出された。

単量体と n 量体 ($n > 1$) の間の平衡は、それぞれの過剰化学ポテンシャルで決まる。そこで、共溶媒添加に伴う平衡の変化は、過剰化学ポテンシャル μ_n^{ex} の変化で記述できる ($n=1$ が単量体に相当)。ATP を濃度 c で加えたとき、 n 量体の μ_n^{ex} は

$$\mu_n^{\text{ex}}(\text{at ATP 濃度 } c) - \mu_n^{\text{ex}}(\text{純水溶媒中}) = \Delta \langle \nu^{\text{solv}} \rangle + O(c^2)$$

を満たすことが変分定理から厳密に証明できる[2]。ここで、 $\Delta \langle \nu^{\text{solv}} \rangle$ は共溶媒添加に伴う溶媒和自由エネルギー変化を純水溶媒中のペプチド構造上で平均した量である。共溶媒濃度 c の高次項が無視できる条件では、共溶媒の添加に伴うペプチド間相互作用やペプチドおよびその凝集体の構造変化は過剰化学ポテンシャルの変化に寄与しない。共溶媒添加に伴うペプチド配置の変化を考慮する必要が無いことを述べているため、多種の共溶媒を探索する際に有用な定理である。MD の力場を Amber03w および TIP4P/2005 とし、-4 価の電荷をもつ ATP のモデリングには実験値も参照した[3,4]。溶媒和自由エネルギー ν^{solv} はエネルギー表示溶液理論で評価した。以下では、ATP と尿素の濃度をそれぞれ 100 mM および 3 M とするが、これらの濃度領域では共溶媒濃度 c の高次項が無視できることも確認した。

Figure 1 に $\Delta \langle \nu^{\text{solv}} \rangle$ を会合数 n の関数として示す。全ての n で安定化の傾向が見られるが、その度合いは n が小さいほど大きい。ATP や尿素を共溶媒として加えると単量体がより強く安定化することを示す。この結果を前段落の式と組み合わせると、ATP や尿素が凝集阻害剤として働くことが分かる。そして、共溶媒添加に伴う μ_n^{ex} の変化から凝集に必要なペプチドの濃度を算出できる。ATP を 10 mM 加えると、ペプチドの凝集濃度は ATP が無いときと比べ 1 桁上がることが見出された。これは 1 M の尿素を加えたときの効果に相当する。ATP の強力な凝集阻害効果を示している。

凝集阻害を規定する分子間相互作用を同定するために、 $\Delta \langle \nu^{\text{solv}} \rangle$ をエネルギー表示溶液理論の枠組内で静電成分、van der Waals 成分、排除体積成分に分割した。Figure 2 に各成分の n 依存性を示す。静電成分の n 依存性は弱い。ATP 共溶媒は-4 価の電荷をもつが、その凝集阻害能をもたらす相互作用は静電成分では無いことを示している。ペプチドと ATP の間の水素結合などの静電相互作用の利得が水との静電相互作用の欠損と釣り合っていることの結果である。排除体積効果は凝集促進に働いており、大きな n の構造を不安定化する成分は van der Waals 相互作用である。van der Waals 相互作用も、静電相互作用と同様に ATP との間に利得があり水とは欠損するが、釣り合ってはならず ATP からの寄与が勝り凝集阻害を導く。尿素を共溶媒とした場合についても自由エネルギーの成分分割を行い、van der Waals 相互作用成分が凝集阻害をもたらすことを見出した。ATP は、凝集のエネルギー論の立場では尿素に似た共溶媒と捉えることができ、その van der Waals 相互作用によって非特異的に凝集を阻害する。

本研究で開発した共溶媒効果の検討手法は、統計熱力学の厳密定理に基づいており、ATP や尿素といった共溶媒、さらには、水溶液以外の系にも適用できる。また、共溶媒濃度 c の非線形領域を扱う手法も開発した[5]。機能性分子の構造や集合様態を溶媒組成で制御するための合理的な指針の策定が可能になりつつある。

キーワード：溶液化学、分子シミュレーション、溶媒組成、凝集
参考文献：

- [1] Patel, S., et al., Science, 2017, 356, 753.
- [2] Matubayasi, N., Chem. Commun., 2021, 57, 9968.
- [3] Do, T. M., Horinek, D., Matubayasi, N., Phys. Chem. Chem. Phys., 2024, 26, 11880.
- [4] Do, T. M., Matubayasi, N., Horinek, D., Phys. Chem. Chem. Phys., 2025, 27, 6325.
- [5] Hervø-Hansen, S., Okita, K., Kasahara, K., Matubayasi, N., J. Chem. Theory Comput., 2025, 21, 1064.

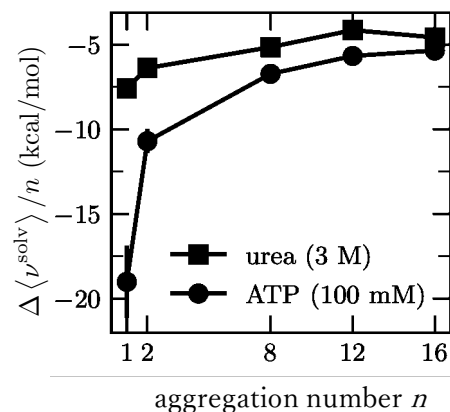


Figure 1. Cosolvent-induced changes in the solvation free energies per monomer averaged over the structures of the peptide or its n -mer sampled in the pure-water solvent. The concentration is 100 mM and 3 M for ATP and urea, respectively.

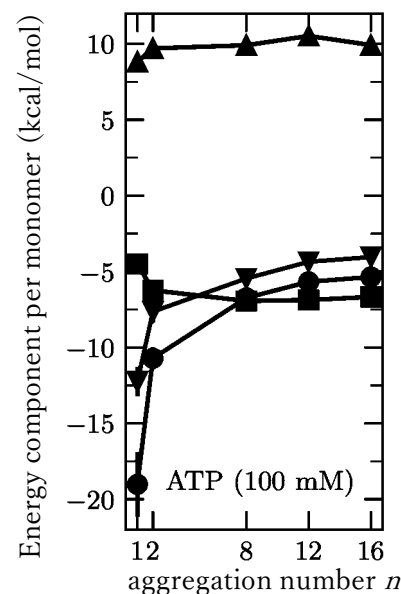


Figure 2. Changes in the energy components with addition of ATP: ▲ electrostatic, ■ excluded-volume, ▼ van der Waals, and ● solvation free energy.

水と高分子材料の分子動力学計算による研究

—膨潤と脆化の分子機構—

Molecular dynamics study of water and polymers

—Molecular mechanism of swelling and embrittlement—

岡崎 進^{*1}

Okazaki S.^{*1}

^{*1} 横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科物質システム科学専攻 (236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

Email : okazaki.sus.oy@yokohama-cu.ac.jp

要旨：

本来延性を示す非晶性ポリ乳酸 (PLA) が膨潤すると、水は膨潤直後には可塑剤として働くにもかかわらず、長時間スケールでは脆化を大幅に加速することが実験的に観察されている。この一見矛盾する振る舞いの微視的な機構を、乾燥 PLA、膨潤 PLA に対する長時間 MD 計算から解明する。

SS 曲線の計算結果からは、膨潤直後の膨潤 PLA は、乾燥 PLA と比較して延伸開始直後の応力の傾きが緩やかであり、より小さな弾性率つまり軟化を示している。また、降伏応力も低下し、これらは膨潤した PLA がより延性的になっていることを表している。一方で、4 μ s の構造緩和後は直後のものと比べて弾性率が大きくなり、また降伏応力も上昇している。これらは、構造緩和により PLA がより脆性的になっていることを表している。密度と等温圧縮率も、膨潤直後は膨潤により PLA は密度が低くなり等温圧縮率も大きくなるなどより軟化し延性的になっている一方で、4 μ s 経過後は、密度はより高くなり、また等温圧縮率も小さくなるなど、より硬化し、脆性的になっている。これらは実験とよく一致している。

通常の老化において非晶 PLA は最初にエネルギーの高いある準安定状態にあり、これが高分子鎖の構造変化に関わる自由エネルギー障壁を熱的に越えながら、時間をかけてエネルギー的により安定な状態つまりより秩序的で脆性的な構造へと変化していくものと仮定すると、MD 計算から、水はこの自由エネルギー障壁を低くする働きを持つものであり、短時間的には高分子をより構造変化しやすくし、可塑化していると同時に、長時間的には加速された構造変化により脆化を進めているものであると理解できる。

これらにより、短時間的な可塑化と長時間的な脆化の加速を矛盾なく説明できる。

キーワード：水、ポリ乳酸、可塑化、脆化、分子シミュレーションー計算科学、高分子化学

タンパク質の時間分解拡散法から見る反応中間体

Protein reaction intermediates detected by time-resolved diffusion technique

in aqueous solution

寺嶋正秀^{*1}

Terazima, M.^{*1}

^{*1} 京都大学理学研究科 (606-8502 京都市左京区北白川)

Email : mterazima@kuchem.kyoto-u.ac.jp

溶液中、特に水溶液中での化学反応を知るうえで、反応する分子自体の変化はもちろん、周囲の水分子との相互作用を明らかにすることは非常に重要である。また、反応機構を解明するためにはその時間変化のダイナミクスを知ることも不可欠となるが、そうした分子間相互作用の時間分解計測に基づいた研究は従来の手法を用いては非常に困難であった。こうした中、我々は渡回折格子(TG)法という一種の非線形分光法を用いて、タンパク質をはじめ生体分子の拡散係数(D)が構造変化や分子間相互作用をよく反映する量であることを見出し、その時間分解測定から、これまで見えなかった中間体の発見などを報告してきている。ここでは、この手法の原理といくつかの光センサータンパク質への応用例を挙げて、この方法でしかわからない隠された中間体発見やこの手法のメリットなどをレビューする。

例えば、BlrP1 は非光合成細菌 *Klebsiella pneumoniae* の青色光センサーとして発見され、光受容を担う BLUF (sensor of Blue Light Using FAD) ドメインと酵素活性を有する EAL ドメインからなる。この EAL ドメインは、BLUF ドメインの光照射によって細胞内シグナル伝達物質 c-di-GMP を加水分解し、バイオフィルムの形成を阻害するなどの働きをする。BLUF は発色団として FAD を持ち、光励起後数ピコ秒で FAD と近傍アミノ酸間の水素結合ネットワークが変化することが過渡吸収測定により報告されている。しかし、分子機構の理解にはタンパク質全体の反応を実時間で捉える必要がある。そこで時間分解拡散係数法を用いて BlrP1 の光反応ダイナミクスを調べた。中間体では拡散係数が大きく変化することを見出し、水分子との相互作用が増大したことによるものと解釈した。この変化が、機能を生み出す高次構造変化と対応することも機能測定により明らかにした。また、この手法を用いて、BlrP1 のダイマーが光強度に対して非線形的応答を示し、顕著な光強度センサーとして機能していることも示した。こうした変化は、ほかの分光学的手法では見えない中間体をとらえたものである。

また時間が許せば、時間分解熱力学量変化の測定についても紹介し、タンパク質反応には構造揺らぎが必要であることを示す。

キーワード：化学反応論、熱力学、分光学、生体関連科学

科学技術と人生

Life Devoted to Science and Engineering

中原 勝^{*1}

Nakahara, M.^{*1}

^{*1} 京都大学 名誉教授

Email : nakahara@scl.kyoto-u.ac.jp

要旨：

研究テーマは人生の命運を分ける要素の一つである。分野選択について教養部時代にまず数学から化学へと転向した。化学では対象とする物質が大切であると思った。珍しい構造の分子をターゲットとする有機化学の場合とは真逆にして、地球にありとあふれる、人類共通の水を相手にしようと考えた。理学部化学科 3 回生(1966 年、21 歳)に進学したとき初めて研究テーマを大杉治郎教授から与えられた。未完の電解質水溶液の電気伝導度に関する高圧実験の継続であった。このテーマと約 10 年間取り組んだ。研究を認めた教授により、1973 年 4 月に物理化学研究室の助手に採用され、生涯を物理化学の研究と教育に捧げることとなった。

電解質溶液の物性研究では conductance, ion mobility, viscosity, Stokes Law, transference number, ion-pair formation, solvation, energy, structure 等が課題となる。これらに対する圧力(p)、温度(T)、濃度、溶媒等の効果の物理化学的解明に挑戦した。電気伝導度の実験値は、抵抗値 resistance(R) $\Rightarrow$ specific conductivity (κ) $\Rightarrow$ 当量電導度(Λ)であり、 Λ が濃度 c の平方根のべき乗項の和として如何なる関数で表現されるかが問題である。式に含まれる各項の p や T の変数への依存性とその物理的意味の理解が研究目的である。電解質の Λ を求めるためには、溶液全体の κ から純粋溶媒の κ を差し引く必要があり、低濃度の広い範囲で κ を精密に測定しなければ正確な議論は展開できない。無限希釈量極限 $\lim c \rightarrow 0$ の Λ 値として、 Λ^0 を求め、輸率 t によりカチオンの値 λ^+ とアニオンの値 λ^- に分割しなければ電解質からイオン物性への定量的な議論へと進むことはできない。技術応用の分野である Power Cycle Chemistry でも電気伝導度 κ が測定され、作動媒体の水中のイオン濃度の総和がモニターされる。酸塩基や腐食に関係するイオンの種類の同定・定量には他の測定手段が導入される。

電解質溶液の研究には物理化学の歴史を築き上げた偉大な科学者群が存在する。先人の到達点を理解しなければ電解質の研究をさらに発展させることはできない。これは浅学な若者の情熱を掻き立てるに十分であった。講演では自分自身が選んで研究した電解質(単・多原子イオン)の種類と研究の視点を振り返る。

電解質の次の研究テーマにも深く教授が関係していた。自分には何の意味か分からなかったが、突然、教授は「そろそろ助手の君が留学する番だね」とおっしゃった。指導者の責任感からか暖かな配慮による推薦で、Canada の National Research Center の Edward Whalley 研究室への留学が決まった(31~33 歳)。余談だが、驚くべきことに、このカナダ政府の招待は、文部科学省も賞賛してくれたが、自分だけでなく家内も含めた往復旅費を完全に負担してくれるものであった。この配慮にいたく感動して、カナ

ダは第二の母国であり、この国とは絶対に戦争してはいけないと思った。このとき同時に考えたことは、外国で学ぶ意味はどこにあるのかと言う問題であった。月や星はどこから見ても同じだから地球のどこに居ても研究は同じになるだろうか、日本の教授と外国の教授はどこが違うだろうか、などなど。Whalley 研究室のキーワードは水、高圧、赤外分光であった。振動分光学は講義で聞いた程度であったので、分光学に強い東大系列の本で量子化学、分光学を学習したことを思い起こす。この勉強で自分は熱力学、統計力学を基礎とする研究を基本とする決意をした。

帰国後大杉先生は「これを機に電気化学をやめて、赤外分光器を導入する研究費を申請してはどうか」と気を使ってくださった。自分は「もうしばらく電気伝導度をやらせてください」と応えた。イオンの水和構造・ダイナミクスを水の構造との関係で考えていたので、温度を過冷却領域にまで広げて氷により近い水の構造と水中のイオンの挙動の関係を深める構想が芽生えていたからであった。この研究の完成を *J. Phys. Chem.* **85**, 112 [HCl と KCl を対象] & 3582 [アルカリ金属イオンを対象] (1981) で発表した。

先生との約束を果たしてからようやく電気化学と決別する決心がつき、分光学への転身を決意した。きっかけは大杉先生が特別に大事にされた丸山和博先生であった。丸山先生は暇を見つけては助手の私を教授室に呼んでコーヒー談義・指導をされた。驚いたことに、先生は物理化学的手段のレーザーラマン分光器を導入されて、「君のみが完全に自由に使ってよい」とおっしゃった。このとき研究の手段だけでなく対象を変えるべきだと考え、溶液系を電解質から親水性/疎水性非電解質に広げた。ベンゼンのラマンバンドの低周波数領域のフーリエ変換から水中の振動子の緩和のダイナミクスを探ろうとした。弱い信号の長時間測定には光源の安定性が極めて重要であった。これは論文にはならなかったが、東大の井ノ口先生が企画されたソウルでの日韓交流研究会で発表できた。丸山先生は最先端の NMR 装置も導入され、「自分で手に入れるといいね」とアドバスされた。国家プロジェクト「溶液の非平衡」[1]でこれが実現でき、溶液だけでなく気相を含む様々な物質系のダイナミクスと反応を原子レベルで深く研究することが可能となった。特に超臨界を含む高温高圧水中での C_1/C_2 反応の研究に集中することができた。物理化学や化学進化論の視点だけではなく、脱炭素・再生可能エネルギー等の環境問題にも取り組むことができた。研究費を支援してくれた文部科学省と納税者の日本国民に感謝しながら、研究のあれこれを回顧する。

キーワード：溶液化学、物理化学、水、非水、科学思想

参考文献

[1] 中原勝、巻頭言 “溶液化学への夢と希望” 溶液化学研究会誌、2024, Vol.5, 1-2.

水和構造に基づく酸化還元評価法の開発

Development of a Redox State Evaluation Method Based on Hydration Structure

加藤靖浩^{*1,2,3}, 平野秀典^{*3}, Jelena Muncan^{*4}, Roumiana Tsenkova^{*4}, 安井正人^{*1,2}

Kato, Y.^{*1,2,3}, Hirano, Y.^{*3}, Muncan, J.^{*4}, Tsenkova, R.^{*4}, and Yasui, M.^{*1,2}

*1 慶應義塾大学グローバルリサーチインスティテュート KGRI (108-8345 東京都港区三田 2-15-45)

*2 慶應義塾大学 医学部 (160-8582 東京都新宿区信濃町 35)

*3 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 (223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

*3 神戸大学大学院 農学研究科 (657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1)

Email : katoyasu@keio.jp (160-8582 東京都新宿区信濃町 35)

要旨：

酸化還元 (Redox) 反応は、さまざまな生物学的プロセスにおいて中心的な役割を果たしているが、これまで非侵襲的、非染色かつ連続的に酸化還元状態を評価する方法は存在しなかった^[1]。本研究では、グルタチオンの還元型 (GSH) および酸化型 (GSSG) を対象として、近赤外 (NIR) 分光法および多変量解析を組み合わせることで、酸化還元状態の非破壊的な判別を実現する新たな手法を提案する。

NIR スペクトルの解析から、グルタチオン分子そのものの違いに加え、反応部位と相互作用する水分子の構造変化が明瞭に分光的特徴として現れることが示された。特に、1362 nm および 1381 nm の吸収帯は、水分子間の水素結合ネットワークの変化および自由水の割合変化を反映しており、GSH と GSSG 間のスペクトル差を特徴づける主要な波長であった^[2]。

さらに、分子動力学シミュレーションにより、反応部位周囲の水分子の配位数および水和数の違いが明らかとなり、動径分布関数 (Radial Distribution Function, RDF) の解析を通じて、水分子の空間的な配置と結合様式が酸化還元状態によって異なることが定量的に示された。

本手法は、酸化還元反応における水分子の役割に新たな視点を提供するだけでなく、生体試料やバイオリアクター内における酸化還元状態の連続的・非破壊的な評価を可能とする新技術としての応用が期待される。

キーワード：、(vii) 分光学、(viii) 分子シミュレーション-計算科学、(ix) 溶液化学、(xii) 生体関連科学、(xiii) 環境科学、PVT 性質

参考文献

[1] Matsuzawa, D., Obata, T., Shirayama, Y., et. al., PLoS ONE, 2008, 3(4), e1944.

[2] Muncan, J., Tsenkova, R., Molecules, 2019, 24(15), 2742.

親水高分子ブラシの防汚機構

Antifouling mechanism of hydrophilic polymer brushes

矢ヶ崎 琢磨^{*1}, 松林 伸幸^{*1}

Yagasaki, T.^{*1} and Matubayasi, N.^{*1}

^{*1} 大阪大学 大学院 基礎工学研究科 (560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Email : yagasaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

要旨：

水中の固体表面への分子付着は、船舶の燃費の悪化、人工血管中の血栓形成など、しばしば深刻な問題を引き起こす。これらを防ぐ方法として、高分子ブラシ膜や自己組織化単分子膜 (SAM) が提案されている。どちらの場合も、一般に膜の親水性が高いほど防汚性が高い。SAM については多くの全原子分子動力学(MD)計算が行われており、親水末端基に結合した水分子の立体反発が防汚性の主要因だと考えられている。一方、計算コストの都合により、高分子ブラシについての全原子計算はほとんど存在しない。

我々は、poly(carboxybetaine methacrylate) (PCBMA) と poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) の高分子ブラシの全原子 MD 計算を行った[1]。ブラシの基板は疎水的なグラフェン、吸着分子はいくつかのアミノ酸側鎖アナログである。吸着自由エネルギーの成分分解をしたところ、SAM と同じく、親水性が高い PCBMA の立体反発がより強いことがわかった。さらに、PCBMA には分散力を弱める効果もあることが明らかになった。ブラシ内部の含水率が高く、吸着分子を取り囲む重原子の密度が低くなるためである。興味深いことに、この吸着抑制効果は SAM には存在しない。ブラシの場合は膜内部、SAM の場合は膜表面で吸着物に接触するという違いがその原因である。

高分子ブラシの利点の一つは、その性能をグラフト密度(面積あたりの高分子鎖数)で制御できることである。グラフト密度が高い場合と低い場合は、吸着自由エネルギーから予想されるように、PHEMA よりも PCBMA ブラシの分子付着が少ない。しかしながら中程度の密度では、親水性が低い PHEMA ブラシの吸着が少ないという逆転現象が観察された。全原子力場の挙動を再現する粗視化モデルを構築し、実験と同程度に大きな吸着粒子と長い高分子鎖を扱ったシミュレーションでも同様の結果が得られた[2]。強親水的な PCBMA は水中で広がる傾向がある。逆に PHEMA は互いに凝集する。その結果として、中程度のグラフト密度では基板上に緻密な層を形成し、基板への汚れの付着を PCBMA よりも効率的に防ぐのである。一部の実験で、親水性の低い高分子ブラシが異常に高い防汚性を示すことが報告されていた。本研究は、従来、解釈困難とされていたこの現象を説明するものである。

キーワード：高分子化学, 分子シミュレーション-計算科学, 統計力学, 水和, 自由エネルギー

参考文献

[1] T. Yagasaki and N. Matubayasi, *Langmuir*, 2023, 39, 13158–13168.

[2] T. Yagasaki and N. Matubayasi, *Langmuir*, 2024, 40, 15046–15058.

新規なハイドレート構造とガス吸収特性

A new hydrate structure and its gas capture property

室町 実大^{*1}

Sanehiro Muromachi^{*1}

^{*1} 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 (240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

Email : muromachi-sanehiro-sf@ynu.ac.jp

要旨：

クラスレートハイドレートは、水分子が水素結合により多面体ケージ構造を形成し、その内部にゲスト分子を包接するホスト-ゲスト型の結晶であり、ガス輸送媒体や CO₂分離材料として注目されている。これまで、ハイドレートの基本構造は Cubic 結晶系の CS-I および CS-II の 2 種のみが実験的に確認されていた。もう一つの基本構造である Hexagonal 構造はその幾何学的配置が理論的に知られていたにもかかわらず熱力学的に不安定[1]であるため、実験的合成には成功していなかった。本研究では、従来安定化が困難とされてきた新規なクラスレートハイドレート構造である六方晶構造 (Hexagonal Structure I, HS-I) の安定化およびガス吸収特性の解明を行った [2]。

第 4 級アンモニウム塩のアルキル鎖長を分子設計することで、HS-I 構造の形成に適した新規ゲスト分子を合成し、加圧下で水と反応させることにより HS-I 構造の安定化に成功した。得られたハイドレートは単結晶 X 線回折により解析され、従来の派生構造である Tetragonal 結晶系の *Pmma* 型、*Imma* 型などとは異なる高対称性の Hexagonal 構造が確認された。構造中には、14 面体および 15 面体の特徴的なケージが整然と配置されており、各ケージに対するゲスト分子の選択的安定化効果が明確に観察された。得られた HS-I 構造におけるメタンおよび二酸化炭素の吸収挙動を評価したところ、従来の構造と比較して顕著に高いガス包接密度が得られた。これは、ケージ体積の最適化とゲストとの相互作用により、より効率的なガス吸収が可能となったためである。このような性質は、天然ガスの高密度貯蔵媒体や、炭素回収・隔離 (CCS) 技術への応用において大きな利点となる。今後は、3 つの基本構造を組み合わせた混合構造の創成や、他の包接化合物群への応用展開が期待され、新規機能性材料の開発に向けた基盤技術としての役割が期待される。

キーワード：熱工学、物理化学一般、熱力学、高圧力の科学と技術、ハイドレート

参考文献

- [1] Matsumoto M., Tanaka H., J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 8257–8265.
- [2] Muromachi S., Takeya S., Sci. Adv. 2024, 10, eadp4384.