

石 田 干 城（助教）（2004 年 11 月 1 日着任）

神谷 美穂（事務支援員）

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 量子化学計算と分子動力学シミュレーションを用いたイオン液体による高分子セルロースの溶解・分解過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体中の液体構造と動的挙動に関する理論的研究
- c) 溶液内化学反応およびエネルギー移動過程に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高分子セルロースを炭水化物へと分解する際にイオン液体が有効であることに注目した研究を計画，実行した。分子動力学シミュレーションを用いて，イオン液体中でのセルロースの溶解・分解過程を分子レベルで明らかにした。具体的には，具体的には，400 K でのセルロースの溶解・分解過程を解析した。結果から，陰イオンは分子内水素結合を分断することで高分子セルロース中へと侵入し，一方，陽イオンはファンデルワールス力によるグルコース環との相互作用によってセルロース鎖の溶解に寄与していることが明らかになった。これらの研究成果は学術論文としてまとめられ，学術雑誌，*The Journal of Physical Chemistry*，に掲載された。（*J. Phys. Chem. B* **124**, 3090–3012 (2020)）現在は，熱的に安定で 373 K（100 °C）以下でも高分子セルロースの溶解・分解を促進するイオン液体に注目した研究を進めている。具体的には，まず実験研究の結果をもとにセルロースの分解に適したイオン液体（リン酸アニオン含有イオン液体）を選定し，量子化学計算を用いてイオン液体の力場パラメーターの決定をした。続けて，新たに決定された力場を用いて分子動力学シミュレーションを実行した。計算結果より，373 K ではセルロースファイバーの溶解・分解に用いるイオン液体として，リン酸アニオン含有イオン液体は，熱的に不安定なアセテートイオン液体の代替になることが示された。またアセテートイオン液体と比べて，高分子セルロース内の疎水性領域と親水性領域でのセルロース鎖間へのイオン分子の侵入過程にも違いが生じることが分かった。この違いは主にリン酸アニオンの酸素サイト上の電荷がアセテートアニオンに比べて大きいことに起因していることが明らかになった。イオン分子のセルロース鎖の溶解・分解過程にも影響を及ぼしていることが明らかになった。現在，この研究に関する結果を学術論文としてまとめているところである。
- b) イオン液体の特有の挙動の一つである構造の不均一性や室温付近でのガラス性挙動に注目した研究を計画し，進めている。具体的には，イオン液体中の構造解析から出発して研究を進めている。まず，分子動力学法を用いて数万原子オーダーでの大きな系の長時間シミュレーションを行った。計算結果より，イオン液体は陽・陰イオンの構造の違いによって各イオン種が非一様な分布をしていることが示され，このことが構造不均一性の原因を解く鍵となる可能性があることが明らかになってきた。さらに，通常液体では過冷却状態において現れる動的不均一性と類似の挙動が，室温においても現れることを明らかにした。現在，イオン液体中の構造不均一性とイオン分子の動きとの関係や，動的不均一性の分子論的起源について研究を進めている。
- c) これまでに提案・改良を行ってきた溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する時間依存形式の解析方法を色素分子中の光励起による電子移動反応の研究に応用した。この研究により，励起状態での超高速電子移動反応と溶媒

和過程に関してフェムト秒オーダーでの解析が可能になった。今年度は光励起によって引き起こされる電子移動とエネルギー移動についてベタイン色素の問題へと適用し、溶媒効果の研究へと発展させた。現在、研究成果をまとめ、学術論文として投稿準備中である。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ANDO, K. OHTA, T. ISHIDA, K. TOMINAGA and H. SHIROTA, “Low-Frequency Spectra of Posphonium-Based Ionic Liquids Having Pentyl, Ethoxyethyl, Or 2-(Ethylthio)Ethyl Group,” *Proceedings of Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry 2022 (TSRP-2022)*, 12-15 January (2022).