

論文内容の要旨

論文題目：ナノ細孔内部の吸着現象および移動現象の分子論的研究

氏名 城野 克広

第1章 序論

近年ナノメートルスケールの構造体の合成技術、加工技術の発展は著しい。これらは次世代のアプリケーションにとって重要な材料と目され、様々な実験的、あるいは理論的な研究がなされている。直径 2nm 以下の細孔を持つ多孔質体はマイクロポーラス体、あるいは直径 2nm から 50nm 程度の細孔をもつ多孔質体はメソポーラス体と呼ばれている。シリカ系マイクロポーラス体の代表とも言えるゼオライトは天然にも存在し、またその合成も盛んに行われ、安価な吸着膜材料の候補として考えられる。また 1992 年に MCM-41 と呼ばれる規則正しいメソ孔をもつシリカの合成が報告されて以降、メソポーラス体の合成技術の向上は著しく、将来的にはこれらのメソポーラスシリカも吸着分離膜の候補として期待されるものである。また、最近の MEMS 技術は限られた場合には数 nm のオーダーでの加工を可能としている。これらの材料を用いた流体の移動現象の制御技術は Nanofluidics と呼ばれる新しい研究分野を切り開きつつある。このような材料内での吸着現象や移動現象において、実験では限界のある微視的過程を解明する上で、分子シミュレーションは非常に有用である。本論文には、第 2 章において、親水性/疎水性ゼオライトへの水蒸気吸着について分子動力学計算を行い、親水性の違いが吸着機構や吸着構造などにどのような違いを与えるか考察する。第 3 章においては、親水性ゼオライト中の水分子に可変電荷モデルを用いて、親水性ゼオライト中に閉じ込められた水分子が電気的にはどのような状態にあるか確かめ、その吸着熱などへの影響を考察する。第 4 章においては、MCM-41 を想定して、細孔径の異なる 3 つのガラス細孔内に閉じ込められた水分子について、分子動力学法と化学ポテンシャル計算による計算機実験を行い、細孔径の違いが細孔内での水分子の相変化や拡散に与える影響などを考える。第 5 章においては、シリカ細孔内に含まれる水分子のもつ特性を調べるために、表面の親水性が異なる 2 つの細孔について、分子動力学計算を行う。

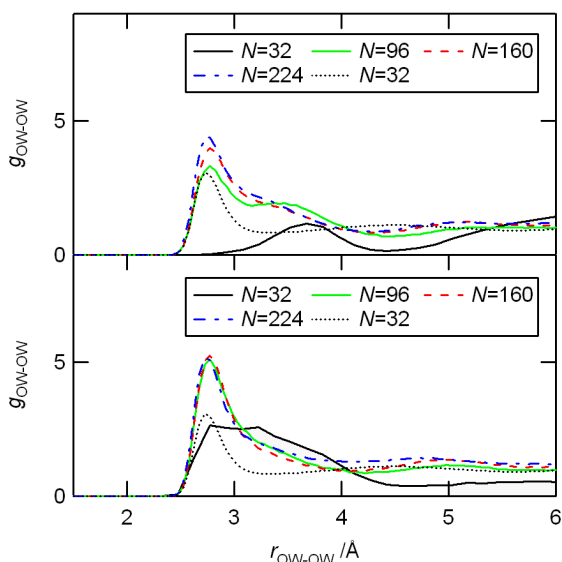


図1 NaX(上図), NaY(下図)における水分子の酸素原子間の同系分布関数, g_{ow-ow} . r_{ow-ow} [Å]は原子間の距離.

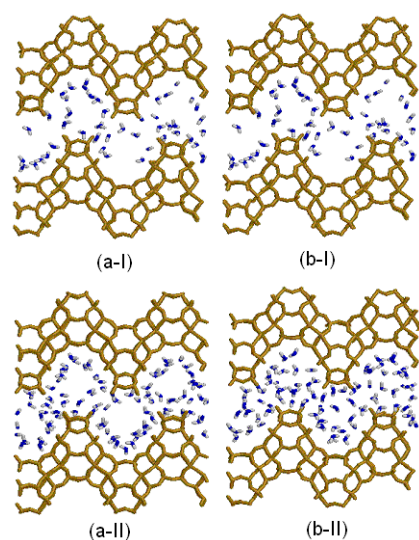


図2 (a)NaX および(b)NaY 内での含水量 (I) $N=128$, (II)224 における水分子の分布を示した断面図.

第2章 親水性および疎水性ゼオライト内に存在する水の分子動力学

300K の NVT アンサンブルにおいて, 分子動力学計算が行われた. NaX 型(親水性), NaY 型(疎水性)の2つのゼオライトを対象とした. 水分子は計算の始めにはスーパーケージ内にランダムに配置された. その個数, N , は1単位格子につき $N=32, 64, 96, 128, 160, 192, 224$ 個である. $N=224$ 個はほぼ実験で得られている最大の含水量に等しい. ゼオライト, 水分子の計算モデルには既存のものを用いた. ゼオライト-水分子間の相互作用は量子化学計算などと比較して, 妥当なものを用いた. 計算された吸着構造を動径分布関数によって検討した. 図1に水分子の酸素原子間の動径分布関数を示す. NaXにおいて, 第1ピークが結合距離 $r = 3.5 \text{ \AA}$ の位置に低含水量で現れていることが分かる. これは単に上記の2つの親水サイトのうち隣り合う親水性サイトに位置する水分子の間に見られる距離で, 水分子同士が積極的に相互作用して現れるピークではない. 一方で NaY においては, 第一ピークの位置は液体水のものと同様である. このことから NaY では水分子同士のクラスタリングが低含水量からよく進むことがわかる. 図 2a-I, II および 2b-I, II はスーパーケージを繋ぐ断面における水分子の分布を示したスナップショットである. 中間程度の含水量($N=128$)においては, NaX, および NaY の壁際付近に局在していることが分かる(図 2a-I および 2b-I). しかし, NaX において, 高含水量($N=224$)のとき, 壁際付近はもちろんのこと, 12 員環に水分子が数多く位置していることが分かる. 一方で NaY においては高含水量($N=224$)では水分子はスーパーケージ内全体に分布していることが分かる. このように高含水量では, 水分子同士が細孔内で凝集する様子も捉えることができた. NaX においては, (1) Na への水分子の水和, (2) 壁面への単層吸着, (3) 12 員環付近での凝縮の3段階の吸着を確認した. NaY では(1)と(3)は同様だが, 壁面への単層吸着よりも Na の周辺でのクラスタリングの方が顕著に捉えられる.

第3章 電荷変動分子動力学法を用いた親水性ゼオライト内に存在する水分子の双極子モーメントについての研究

本研究では電荷変動分子動力学法が, 様々な含水量の Na-LSX(Si/Al=1 の NaX)内の水分子の計算に適用された. NVT アンサンブルが用いられ, 温度は 300K に制御された. 計算系は Na-LSX ゼオ

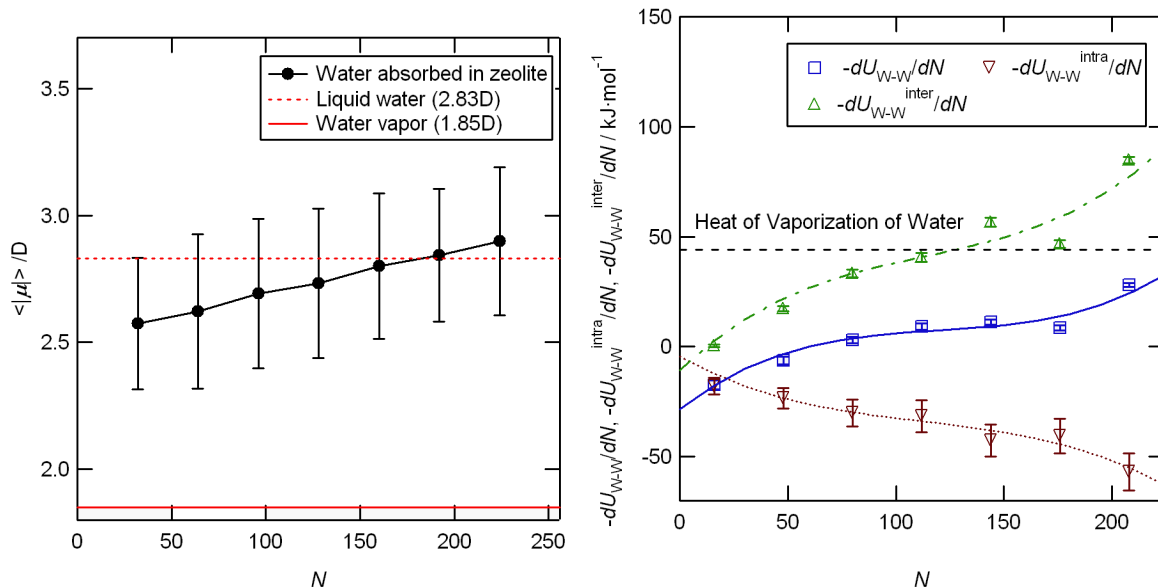


図 3 双極子モーメントの絶対値の平均, $\langle |\mu| \rangle / D$. 図 4 水分子同士の微分吸着エネルギーの負の値 ($-dU_{W-W}/dN$), とそのうち分子内および分子間相互作用 ($-dU_{W-W}^{intra}/dN, -dU_{W-W}^{inter}/dN$ [kJ/mol]).

ライトの単位格子で周期境界条件が用いられた. 初期条件として, 水分子はスーパーケージ内にランダムに配置され, 160ps を緩和計算として, つづく 320ps を解析の対象とした. 計算セルに含まれる水分子の個数, N , は $N=0$ (乾燥状態), 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224 の 8 つが計算の対象とされた. 図 3 は計算された双極子モーメントの絶対値について平均をとったもの, $\langle |\mu| \rangle$, と吸着した水分子の個数, N , の関係を表したグラフである. 低い含水量においては双極子モーメントの大きさは液体水のものよりも小さい. 一方で, $N=32$ に計算された 2.57D は, 気相の SPC-FQ が持つ 1.85D よりも大きい. すなわち Na-LSX に吸着した水を取り囲む局所的な電氣的性質は, 低含水量では気相と液相の間程度にあるといえる. 高含水量では水分子の双極子モーメントの大きさは, 液体水の双極子モーメント(2.83D)とほぼ同じとなった. この計算結果は高い含水量において, Na-LSX 内の水分子周辺の局所的な環境はほぼ液体水のものと同じことを示唆している. 水分子同士の相互作用による微分吸着熱を図 4 に示す. N が増えるにつれて, 分子内相互作用のエネルギー, dU_{W-W}^{intra}/dN , は大きくなり, 系をエネルギー的に不安定化し, 吸着を阻害する. 一方で, 水分子間の相互作用, dU_{W-W}^{inter}/dN , は, 系をエネルギー的に安定化し, 吸着を促進する. 双極子モーメントの変化とともに考えると, 図 3 に見たように, $\langle |\mu| \rangle$ の値は吸着量 N が増えるにつれて増えていくために, 水分子の双極子モーメントの変化は分子内相互作用によって系を不安定化し, 分子間相互作用においては系をエネルギー的に安定化させている. それらをあわせた全体の微分吸着熱, dU_{W-W}/dN , の定性的傾向は固定, 可変電荷のどちらのモデルを用いても大きな差異が現れなかった.

第 4 章 シリカ細孔内に閉じ込められた水の分子動力学

3 つの細孔径が異なる細孔(直径 $d_0 \sim 1.04, 1.96, 2.88 \text{nm}$)を α -quartz からモデリングした. それぞれポア S, M, L とする. 量子化学計算と比較し, 妥当性を確認した計算モデルを用いて, NVT アンサンブルを用いた分子動力学計算を行う. また系の熱力学的安定性を確かめるために Widom 法を用いた化学ポテンシャルの計算を行う. 本研究では, ポア S に 0, 12, 24, 36, 48, 54 個の, ポア M には 0, 48, 144, 192, 240, 288 個の, ポア L では 0, 24, 48, 96, 192, 288, 336, 384, 480, 576,

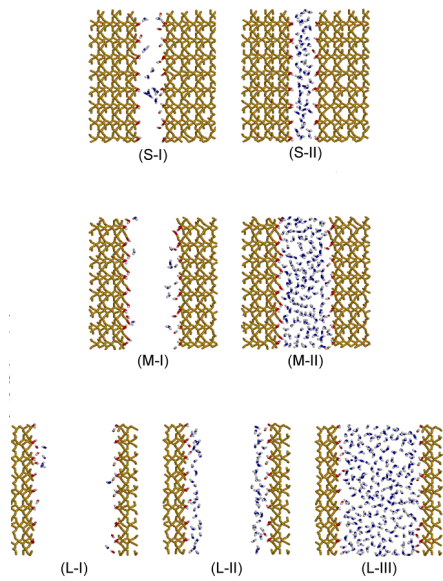


図5 計算された安定な相における水分子の構造.

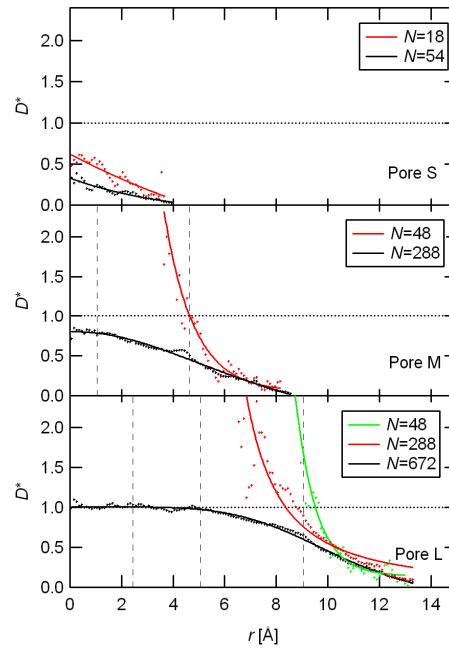


図6 液体水の値で規格化した局所的な拡散定数, D^* , の半径, $r[\text{Å}]$, に対する分布.

672 個の水分子を細孔内に入れた系を計算対象とした。水分子は計算の最初にはそれぞれの系についてランダムに細孔中に位置させた。温度は 300K に制御された。計算時間の短縮のために、水分子と表面シラノール基以外は計算中にその運動を計算されなかった。解析に用いた本計算において、全計算時間は 1200ps とられた。計算された化学ポテンシャルから、2 つまたは 3 つの相を捉えることができた。図 5 に示すように、ポア L では表面の親水基との水素結合、単層の吸着、細孔内への凝縮の 3 つを捉えることができ、ポア M では表面親水基との水素結合、細孔内への凝縮の 2 つの相を、ポア S では、表面との相互作用と、表面への単層吸着の 2 つの相を捉えることができる。このように細孔径によって、細孔内の水の相が変化することが捉えられることができた。図 6 は細孔内の水分子の局所的な拡散定数を示している。表面第 1 層の水分子の拡散定数はバルクの液体体のものよりも小さい。ポア L においては表面から細孔中心に向けて、拡散定数は増加し、最大の含水量において、細孔中心で水分子の拡散定数は液体水のものと同じになった。ポア M でも同様の傾向が見られたが、細孔の中心においてその拡散定数は 0.8 程度になった。このように高含水量の細孔中心付近でもバルクと異なる特性を捉えることができた。

第 5 章 親水性および疎水性シリカナノチャネルを用いた物質移動に関する研究

2.00nm 直径のシリカ細孔内に含まれる水分子と陽イオンの挙動を調べるために、表面の親水性が異なる 2 つ細孔に、それぞれイオンがない場合とイオンが入っている場合の計 4 つの系について、300K の NVT アンサンブルによる分子動力学計算を行った。表面の親疎水性は表面の親水基(SiOH 基)の密度と疎水基(SiCH₃ 基)の密度によって表現した。水分子の拡散定数は、4 つのすべての条件において、バルクの液体水の拡散定数の半分以下となった。イオンの拡散もバルク液体水中よりも小さくなった。しかし、表面親水性の違いはどの特性にもほとんど現れることはなかった。どのような表面や吸着分子などによって細孔内部の移動現象を変化させ、また制御することが出来るかは今後の課題である。