

制限空間内相転移モデルの構築と
ナノ細孔特性評価法への応用

2000 年

神 田 英 輝

目次

序	1
参考文献	5
第 I 編 制限空間内気液相転移モデルの構築と シリンダ状ナノ細孔径評価法への応用	7-93
緒論	9-14
1 本研究の背景	9
2 第 I 編の目的と構成	11
3 参考文献	13
第 1 章 シリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルの構築	15-28
1.1 緒言	15
1.2 モデルの基本概念	16
1.2.1 細孔壁ポテンシャルの影響	16
1.2.2 表面張力の曲率依存性	18
1.3 モデルによる臨界凝縮現象・多分子層吸着現象の定量的表現	21
1.3.1 細孔径と臨界凝縮圧の関係	21
1.3.2 凝縮相内部圧力	24
1.3.3 凝縮相メニスカス界面形状	25
1.4 結言	26
1.5 使用記号	27
1.6 参考文献	28
第 2 章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝縮モデルの検証	29-78
2.1 緒言	29

2.2	モンテカルロシミュレーションによる表面吸着モデルの検証	31
2.2.1	検証方法の概要	32
2.2.2	Gibbs アンサンブルモンテカルロ法	33
2.2.3	シリンダ状細孔内におけるシミュレーション方法	34
1)	ユニットセル	34
2)	ポテンシャル関数	35
3)	シミュレーション手法詳細	37
2.2.4	仮想細孔内におけるシミュレーション方法	38
1)	ユニットセル	38
2)	ポテンシャル関数	39
3)	シミュレーション手法詳細	41
2.2.5	シミュレーション結果と表面吸着モデルとの比較	41
2.3	分子動力学シミュレーションによる凝縮モデルの検証	45
2.3.1	検証方法の概要	45
2.3.2	分子動力学法	47
2.3.3	シミュレーション方法	48
1)	ユニットセル	48
2)	ポテンシャル関数	50
3)	シミュレーション手法詳細	51
2.3.4	シミュレーション結果と凝縮モデルとの比較	52
1)	細孔径と臨界凝縮圧の関係	52
2)	凝縮相内部圧力	59
3)	凝縮相メニスカス形状	63
2.4	分子シミュレーションによる不均一細孔内における凝縮モデルの検証	66
2.4.1	検証方法の概要	66
2.4.2	Gelb らのシミュレーション	67
2.4.3	シミュレーション結果と凝縮モデルの比較	70
2.5	結言	73

2.6	使用記号	74
2.7	参考文献	77

第3章	実在多孔体を用いたナノ細孔内凝縮モデルの検証	79-93
3.1	緒言	79
3.2	FSM-16 の正確な細孔径の決定	80
3.2.1	TEM 観察による FSM-16 細孔径の決定	80
3.2.2	コロイド超微粒子プローブ法による FSM-16 細孔径の決定	81
3.3	凝縮モデルの FSM-16 への適用	83
3.3.1	窒素分子-FSM-16 細孔壁間相互作用強度の同定	83
3.3.2	凝縮モデルによる FSM-16 の細孔径の予測	88
3.4	結言	91
3.5	使用記号	92
3.6	参考文献	93

第II編	制限空間内固液相転移モデルの構築と ナノ細孔形状評価法への応用	95-179
------	------------------------------------	--------

緒論		97-103
1	本研究の背景	97
2	第II編の目的と構成	99
3	使用記号	102
4	参考文献	103

第4章	ナノ細孔内凝固モデルの構築 –細孔形状効果–	105-114
4.1	緒言	105
4.2	モデルの基本概念	106
4.2.1	細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果	106

4.2.2 細孔形状による凝固阻害効果	109	第 6 章 ナノ細孔内凝固モデルの構築 平衡気相圧効果	149-159
4.2.3 シリンダ状細孔内固相の物性変化による効果	110	6.1 緒言	149
4.3 モデルによる凝固現象の定量的表現	110	6.2 モデルの基本概念	150
4.4 結言	113	6.3 モデルによる凝固現象の定量的表現	151
4.5 使用記号	114	6.4 スリット状細孔内三重点モデル	154
4.6 参考文献	114	6.4.1 細孔内三重点の定量的表現	154
		6.4.2 提案三重点モデルと Gibbs-Thomson 式との関係	155
第 5 章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝固モデルの検証		6.5 結言	157
–細孔形状効果–	115-147	6.6 使用記号	158
5.1 緒言	115	6.7 参考文献	159
5.2 モンテカルロシミュレーションによる凝固モデルの検証	116	第 7 章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝固モデルの検証	
5.2.1 検証方法の概要	116	–平衡気相圧効果–	161-179
5.2.2 グランドカノニカルアンサンブルモンテカルロ法	117	7.1 緒言	161
5.2.3 シリンダ状細孔内におけるシミュレーション方法	118	7.2 分子動力学シミュレーションによる凝固モデルの検証	161
1) ユニットセル	118	7.2.1 検証方法の概要	162
2) ポテンシャル関数	119	7.2.2 温度一定条件下での分子シミュレーション方法	162
3) シミュレーション手法詳細	119	1) ユニットセル	162
5.2.4 シリンダ状細孔内におけるシミュレーション結果	120	2) ポテンシャル関数	163
5.2.5 仮想細孔内におけるシミュレーション方法	132	3) シミュレーション手法詳細	165
1) ユニットセル	132	7.2.4 温度一定条件下でのシミュレーション結果	166
2) ポテンシャル関数	133	7.2.5 臨界凝縮条件下でのシミュレーション方法	173
3) シミュレーション手法詳細	134	7.2.6 臨界凝縮条件下でのシミュレーション結果	173
5.2.6 仮想細孔内におけるシミュレーション結果	135	7.2.7 シミュレーション結果と凝固モデルとの比較	175
5.2.7 メタン細孔を用いたシミュレーション結果	138	7.3 結言	177
5.3 シミュレーション結果と凝固モデルとの比較	139	7.4 使用記号	178
5.4 結言	143	7.5 参考文献	179
5.5 使用記号	145		
5.6 参考文献	147		

総論	181-192
1 本研究において得られた成果	181
2 本研究に関連する分野の今後の展望	186
Appendix A Miyahara らのユニットセルの細孔内固液相転移現象への適用の妥当性と GCMC 結果との比較	193
Appendix B PFP 長さの固液相転移現象への影響	197
謝辞	199
本研究に関連する著者の発表報文	201

序

我々人類と多孔体固体との関わりの歴史は意外に古く、これに関して現在辿りうる最古の記述は、古代エジプトの医学書『エーベルス文書(Ebers' Papyrus)』(BC20 世紀～BC16 世紀)にまで遡る。当時の炭は植物を炭化させたものであり、てんかん・めまい・萎黄病・炭疽熱に対する薬用として信仰され、また防腐剤として利用されていた。これらの木炭の信仰めいた使用に関してはもちろん経験的なものであろうが、現在の多孔性固体の利用と同様、多孔性固体のもつ吸着能に着目した故の利用である。西洋医学の父・古代ギリシアの Hippocrates (BC460 年頃～377 年頃)の時代も木炭は医薬用として用いられ、また BC200 年頃の Sanskrit の写本には『銅製容器に水を保存し、それを日光にさらし、木炭で濾過するとよい』と記され、西洋では 13 世紀に Marco Polo が精糖に木材灰分を用い、15 世紀には木炭の脱色能が認識され、18 世紀後半には木炭・動物炭による食品製品の精製が広く工業的に実用化されている。^{1,2)}

近代科学における多孔性固体への吸着現象の最初の記述は、1773 年に Scheele が友人に送った手紙の中での『木炭がガスを吸う』との記述であるとされている。1777 年には、Fontana が木炭によるガス吸着を実験的に証明している。彼は、水銀を満たし倒立させた試験管の上端にアンモニアガスを封入し、あらかじめ赤熱脱気した木炭片を水銀を潜らせガ스에接触させたところ水銀面が上昇し、この体積収縮によりガスが木炭に吸着するのを示したのである。³⁾

初めて吸着現象の定量的な検討を行ったのは 1814 年の de Saussure である。彼は木炭・アスベストなどについてのアンモニア・二酸化硫黄などの吸着挙動を観察し、吸着は発熱現象であることを見だし、吸着量と圧力の対数比例関係を得て、これを定式化している。この対数比例関係は、この式を多用した研究者の名を冠して Freundlich 式と呼ばれるようになり現在に至っている。さらに de Saussure は、吸着現象は多孔性固体の表面に気体が凝縮することだとも結論づけている。1911 年に Zsigmondy⁴⁾は、この考え方を Kelvin 毛管凝縮機構の概念を適用することで定式化し、これにより、細孔内気液相転移挙動を記述する Kelvin 凝縮モデルの原型が誕生した。この細孔内毛管凝縮の概念はメソ孔の細孔径分布評価手法として応用されるようになる。1914 年に Anderson⁵⁾によって Kelvin 凝縮モデ

ルを元に水・アルコール・ベンゼンを吸着質とした吸着等温線を解析することで、シリカゲルの細孔径分布が初めて求められた。Anderson 法は、様々な研究者による改良を受けた後に工業的に用いられ、現在に至るようになる。³⁾

de Saussure の毛管凝縮説の一方で、吸着現象は固体と吸着質分子間の相互作用によって生じると考える吸着理論の流れが存在する。1914 年に Polanyi⁶⁾は、吸着剤の吸着引力場を吸着空間と考え、気体は液体としてそこに捕捉されるとした。この吸着ポテンシャル説は 1920 年に Berenyi⁷⁾によって検証された。この理論は後に他の研究者によってマイクロ孔吸着現象に適用され、マイクロ孔の細孔径評価手法の基礎理論として現在に至っている。

また、1918 年に Langmuir⁸⁾は固体-吸着質分子間相互作用に着目した単分子膜吸着理論を提案、1938 年には Brunauer⁹⁾らによって Langmuir 理論を多分子層吸着現象に拡張した BET 吸着理論が提案された。これらの理論は主に多孔体の比表面積評価手法として多用され、現在に至っている。

吸着現象の理解と並行して、多孔体の使用用途は爆発的に広がった。19 世紀に入って、より高い吸着能を求めて賦活に関する基礎研究が多くの研究者により始まり、1828 年頃、粒状骨炭を焼成して作製する方法が開発され、1861 年には Stenhouse により空気清浄用に活性炭使用の実用化が試みられ、1862 年には Lipscombe により飲料水浄化用活性炭の調整が試みられ、その後、Stenhouse は活性炭をガスマスクに用いることを考案している。多孔体の更なる工業的利用要求に呼応して、多孔体の大量生産の動きが活発になる。1880 年頃 Baugh&Sons Co.は、連結した 2 つのロータリーキルンを用いた骨炭の均質な製品製造に成功している。1900 年に Ostrejko が粉末および粒状活性炭の製造特許を獲得し、それが現市販活性炭発達の布石となる。この特許を元に 1909 年、木炭を原料として初の市販活性炭 Eponit がヨーロッパで製造される。その後、活性炭製造業界は第 1 次世界大戦を契機として毒ガスマスク用軍需産業として国家をあげての助成対象となる。²⁾ 活性炭の不足を背景に、アメリカでは潜水艦内部の乾燥用にシリカゲルが工業的に生産され始めた。¹⁰⁾ 活性炭は 1920 年頃からは鉱物油・植物油の精製・砂糖の精製・グリセリンなどの化学薬品の精製に用いられる。1756 年にスウェーデンの Cronstedt 男爵により発見された zeolite も 1940 年頃に Barrer らにより合成法が系統的に研究され、その研究成

果をもとに工業的量产化が始まった。その後、吸着材はその用途に応じて多種多様に性能が分化され、分離プロセス、精製、触媒、溶剤回収への利用、さらには地球環境汚染問題と関連する廃液処理、公害対策用吸着剤、あるいは医療用吸着剤として、広い分野にわたって使用されるようになる。1991 年、放電アーク中で生成されるカーボンナノチューブ¹¹⁾の発見に始まり、1992 年以降、両親媒性鎖状分子の自己組織化現象を利用して合成された数 nm の細孔径を有する超均質シリカ多孔体¹²⁻¹⁴⁾など、新たな多孔体の発見・開発が相次いでいる。一般に、細孔は、その微細構造故に、物質の外表面とは化学的あるいは物理的に大きく異なる場を提供する。この特異性に加え、比較的小さいメソ細孔であるナノメートルオーダーの細孔(ナノ細孔)は、原子・分子・イオンなどが関わる原子サイズ領域と、固体結晶・有機高分子などの巨大分子サイズの間位置する学術的に未開拓なサイズ領域であり、これまでに無い特殊な化学反応や物理現象の発現の可能性を提供する実験空間として、多方面から大きな期待が寄せられてきた。この結果、近年、ナノ多孔体を持つ特異な分離機能、電気的性質、あるいは高選択性触媒機能の解明と応用が進み、さらには、量子サイズ効果が期待される超微粒子やナノ材料の合成に対しナノ細孔をその鋳型として使用する新規合成法の提案、ウイルス除去膜への応用が可能な高分子混合物に対する分子篩機能などが明らかにされつつある¹⁵⁾

しかしながら、現在、潜在的な応用可能性開発を含む合理的なナノ細孔応用の指針は、甚だ心許ない状況に貶められている。ナノ多孔体の有効利用法の開拓に本来不可欠であるはずのナノ細孔内の流体の相挙動には依然として不明な点が多く、ナノ細孔内の流体挙動、いわば相図に相当する基礎的情報が曖昧に取り残されたまま、多孔体は用いられているのである。また、工学的には、細孔径は分子篩効果をはじめとする多孔体の吸着能と非常に密接に関連するため、高度分離能の予見には細孔径の把握が不可欠であるが、その細孔径評価にも細孔内凝縮現象が応用されている。ナノスケール制限空間内の相挙動に関する知見の重要性はこれに留まらない。液相粉体分離・各種コロイド工業操作では、微粒子の付着・凝集・分散挙動の把握が基本的に重要であるが、この支配因子は、主に固体表面間に挟まれた流体の相状態に起因する表面間力である。このようにナノ細孔内の特異な相挙動の解明は、単にナノ細孔特性評価法としての工学的応用だけに留まらず多くの分野を支える基本的情報の解明として取り組まれるべき課題である。

本論文は、『制限空間内相転移モデルの構築とナノ細孔特性評価法への応用』と題して、編構成の形を取る。第 I 編では細孔径評価手法としての応用を前提としてナノ細孔内凝縮現象を取り扱い、第 II 編では細孔形状推定手法としての応用を前提としてナノ細孔内凝固現象を取り扱うことで、ナノ細孔特性評価という工学的要請に耐え得る正確かつ簡便なナノスケール制限空間内相転移モデルの提案を行う。本論文で提案する新たな相転移モデルはいずれも、数十年以上の間常識として用いられてきた従来の物理モデルに代わる画期的な成果であるとともに、これら相転移の基本的メカニズム等に関しても、これまで不明確な部分が多かったことから、本論文で明らかとした知見は工学的分野のみならず、学術的・理学的にも先駆的役割を果たしたものと位置づけられるであろう。

参考文献

- 1) 真田雄一、鈴木基之、藤本薫、*新成活字表 基礎と応用*、株式会社講談社、東京、(1992)。
- 2) 石崎信男、柳井弘、*活字表読本 第2巻*、日刊工業新聞社、東京、(1996)。
- 3) 慶伊富長、*共立全集157 吸着*、共立出版株式会社、東京、(1965)。
- 4) R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.*, **71**, 356, (1911)。
- 5) J. S. Anderson, *Z. Phys. Chem.*, **33**, 191, (1914)。
- 6) M. Polanyi, *Verh. Deutsch Phys. Ges.*, **16**, 1012, (1914)。
- 7) L. Berenyi, *Z. Phys. Chem.*, **94**, 628, (1920)。
- 8) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361, (1918)。
- 9) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, (1938)。
- 10) 近藤清一、石川達雄、安部郁夫、*吸着の科学*、丸善株式会社、東京、(1991)。
- 11) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)。
- 12) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 680 (1993)。
- 13) S. Inagaki, Y. Yamada and Y. Fukushima and K. Kuroda, *Science and Technology in Catalysis 1994*, Kodansha, Tokyo, 143 (1994)。
- 14) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)。
- 15) 新海征治、*化学と工業*, **48(8)**, 897, (1995)。

第 I 編

制限空間内気液相転移モデルの構築と
シリンダ状ナノ細孔径評価法への応用

結論

1 本研究の背景

物理吸着現象の最も重要な工業的応用例として細孔径評価が挙げられる。気体の固体に対する物理吸着は、大きく分けて非多孔性固体表面への単・多分子層吸着、マクロ・メソ孔内での毛管凝縮、及びミクロ孔内での容積充填と考えられている。単・多分子層吸着現象には Langmuir 理論¹⁾ BET 理論²⁾ Freundlich 式の他、Frenkel 理論³⁾ などの多くの吸着理論が提案され、これらは場合に応じて使い分けがされている。マクロ孔の細孔径評価には細孔内に水銀を押し込むのに必要な加圧量と細孔径を関連づける水銀ポロシメトリー法が、⁴⁾ ミクロ孔の細孔径評価には不活性ガスの吸着挙動を Polanyi の吸着ポテンシャル説⁵⁾を基礎とする容積充填モデルにより解析する Dubinin-Radushkevich(D-R)法⁶⁾が用いられ、これらの方法による多孔体特性評価は工業的に重要な地位を占めている

メソ孔の特性評価に関しては、1955 年 Wheeler が Anderson による Kelvin 毛管凝縮モデル⁷⁾に Frenkel の多分子層吸着理論を併用した修正 Kelvin 凝縮モデル⁸⁾を提案し、細孔径分布を Gauss 型の分布関数と仮定して脱離曲線を描き実験結果と良好に一致することから、これらの関数型を分布関数として採用した。その後、細孔径分布の正確な表現に主眼が置かれるようになり、1957 年に Cranston と Inkley によって Kelvin 毛管凝縮モデルを用いて細孔径分布を数値的に解く Cranston-Inkley 法⁹⁾が、1964 年には Dollimore と Heal によって Cranston-Inkley 法と同様の数値解析手法である Dollimore-Heal 法¹⁰⁾が提案され、現在ではこれらに代表される『修正 Kelvin 凝縮モデルを基礎とした解析方法』がメソ細孔の細孔径評価手法として工業的に多用されている。

しかしながら、細孔径が 2nm~4nm 程度であるナノ細孔、すなわち毛管凝縮から容積充填へと細孔内吸着現象が連続的に遷移するであろう『メソ孔の中でも特に小さい細孔』における凝縮現象に関する理解は十分ではない。¹¹⁻¹³⁾ これまでにも、数多くの論文が修正 Kelvin 凝縮モデル(以下、Kelvin モデル)がナノメートルオーダーの大きさの細孔径を過小評価する¹¹⁻¹³⁾と警告しているにもかかわらず、現在もお Kelvin モデルはナノ多孔体の細孔径評価に用いられている。このことは、Kelvin モデルと同等の簡便さを満たしつつ、ナノ細孔に対して凝縮現象を正確に記述するモデルを欠く現状を如実に表している。こ

の問題に対しては、密度汎関数理論や分子シミュレーションのような統計熱力学的手法を直接適用する方法¹⁴⁻¹⁶⁾により、一応のまとまった知見と厳密な解決策が得られている。しかし、これらの手法はその厳密さ故に難解な理論と莫大な計算量を要求し、工業界が求める簡便な凝縮モデルにはほど遠い手法であった。また、これらの手法の現実系での妥当性の検証は行われていない。これは、その検証では細孔径と臨界凝縮圧力との関係の把握が重要であるにも関わらず、実在の多孔体は細孔の不均一構造が故に、検証に不可欠となる『真の細孔径分布』の特定が不可能なためである。これらの手法は上記の検証の不完全さもあり、工業現場では殆ど用いられていない。

このような状況の中、1991年以降に発見・合成されたカーボンナノチューブ¹⁷⁾や高規則性シリカ多孔体¹⁸⁻²⁰⁾は、その特異な超均質構造故に極めて正確な細孔径の特定が可能であると考えられ、ここにモデルの現実世界での検証が可能となった。

その間も、ナノ細孔内凝縮現象に関する研究が続けられ、1997年に吉岡によってナノ細孔に対する新たな凝縮モデル²¹⁾が提案された。ここで提案された概念によると、細孔壁からの分散力ポテンシャル場が凝縮相を安定化するように働き、この寄与が凝縮相-気相界面張力による毛管凝縮現象を促進する。このモデルは de Sausser に始まる毛管凝縮説の流れと、Polanyi に始まる吸着ポテンシャル説の流れを巧みに融合させたものだともいえる。また、ナノスケールの曲率半径を有する界面の表面張力は平らな界面の表面張力とは異なる値をとるので、^{22,23)} この効果も考慮に入れた。しかし、このモデルでは『多分子吸着層表面で表面張力は破綻し 0 となる』仮定を導入されたが、この仮定の妥当性には疑わしい点が残った。また、この研究において分子シミュレーションがモデルの検証手法として採用されたが、この検証過程で用いられたシミュレーション流体の『理想的な物性値』としての表面張力値ならびに細孔壁ポテンシャルの取り扱いに不備が認められた。従って、この検証では、モデルの不備を検証の不備が補い、その帰結として見かけ上モデルの妥当性が確認された可能性がある。また、この検証では分子シミュレーションという理想的実験系でのみ、その妥当性を検討したに過ぎず、現実の多孔体に対するモデルの工業的実用性の確認には至っていない。

その後、近年の革命的とも言えるコンピュータの演算能力の向上と低価格化を背景として、大規模系における吸着シミュレーションを行う動きが台頭し、1998年に Gelb と

Gubbins²⁴⁾ が controlled-pore-glass や Vycor glass の現実の生成メカニズムを分子シミュレーション手法を用いて模倣することで、コンピュータ上への上記多孔体の構造の表現に成功した。さらに 1999年には、彼らは分子シミュレーション手法を用いて、この多孔体への蒸気の吸着等温線²⁵⁾を得ることに成功し、この結果は本研究の目的とするナノ細孔内凝縮モデルの構築とその検証にとって有益な情報と言える。

2 第 I 編の目的と構成

本編で目的とするのは、多孔性材料特性の精密評価法の開発を目的として、工学的実用に耐えうる『ナノ細孔内の凝縮現象を表現する簡便な概念』を与え、定式化し、その妥当性を検証することである。これまでに述べてきた問題意識を背景に、ナノ細孔内の凝縮現象に関する研究を以下のような構成で述べる。

第 1 章では、シリンダ状ナノ細孔径同定手法の開発を念頭に置き、シリンダ形状故に表れる凝縮相メニスカスの特異な主曲率効果を考慮することで、吉岡のスリット状ナノ細孔内凝縮モデルをシリンダ状ナノ細孔に対して拡張し定式化する

第 2 章では、第 1 章で提案した凝縮モデルの妥当性の検証を目的とし、その前提としての『細孔壁-吸着質間相互作用が既知である』要請から分子シミュレーション手法を用い、その妥当性を検証する。分子シミュレーション手法が、吸着現象も含まれる複雑系における物理現象の把握に対し広く適用されてきた点を鑑みると、本研究にも多大な恩恵をもたらすことが期待される。また、この章は主に以下の 3 つの研究ステップから構成される

1. シリンダ状ナノ細孔表面では多分子層吸着現象が起きるはずであり、この吸着膜厚みを正確に予測することが重要である。この予測には吸着膜-気相界面の界面張力に関する情報が必要と考えられるため、この目的に適うと思われるモンテカルロ(MC)シミュレーション手法によりシリンダ状ナノ細孔内多分子層吸着現象を観察することで、提案凝縮モデルの一部として含まれる多分子層吸着モデルの検証を行う

2. 多孔体への吸着等温線を得るのに適した分子動力学(MD)シミュレーション手法を

理想的実験系として用い、細孔径分布に広がりがない単一径を有するシリンダ状ナノ細孔内における理想的な凝縮挙動を観察する。本凝縮モデルが予測する、細孔径と臨界凝縮圧の関係・臨界凝縮相内部圧力分布・気相-臨界凝縮相界面形状をシミュレーション結果と比較し、モデルの妥当性を検証する。

3. Gelb らが分子シミュレーション手法を用いて得た吸着等温線²⁵⁾を提案凝縮モデルで解析することで得た細孔径分布予測と、コンピュータ上に再現された多孔体の真の細孔径分布を比較することで、細孔径分布に広がりがあり細孔壁表面構造を有する不均一多孔体への提案凝縮モデルの妥当性を検証する。

また、これらのシミュレーション結果と提案凝縮モデルとの比較の際に不可欠であるとともに高い精度が求められる、シミュレーション流体の物性値の同定手法についても、この章で述べる。

第3章では、第1章で提案した凝縮モデルの工学的実用性の検証を目的とし、実在の高規則性シリカナノ多孔体 FSM-16^{15,16)}を用い、細孔壁-吸着質間相互作用が未知である状況下でモデルの妥当性を検証する。また、この章は主に以下の3つの研究ステップから構成される。

1. FSM-16 の『最も正確だと思われる細孔径』を高解像度透過型電子顕微鏡観察とコロイド超微粒子プローブ法により決定する。このコロイド超微粒子プローブ法は、それ自体が本研究で開発された全く新しいナノ細孔径同定手法でもある。

2. FSM-16 細孔壁-窒素分子間相互作用をその吸着等温線から同定する。なお、FSM-16 以外の多孔体に用いるべき細孔壁-吸着質間相互作用の同定手法についても、ここで述べる。

3. 同定された FSM-16 細孔壁-窒素分子間相互作用を提案凝縮モデルに導入し、FSM-16 細孔内における窒素分子の吸着平衡関係の予測値を計算する。この平衡予測値を用いて FSM-16-窒素吸着等温線を解析し、FSM-16 の細孔径分布を予測する。提案凝縮モデルが予測した細孔径分布を、事前に決定した『最も正確だと思われる細孔径』と比較することで、モデル予測の工学的実用性を検証する。

3 参考文献

- 1) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361, (1918)
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, (1938).
- 3) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford Clarendon Press, 332, (1946)
- 4) E. W. Washburn, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1**, 1115 (1921).
- 5) M. Polanyi, *Verh. Deutsch Phys. Ges.*, **16**, 1012, (1914).
- 6) M. M. Dubinin, *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
- 7) J. S. Anderson, *Z. Phys. Chem.*, **33**, 191, (1914).
- 8) A. Wheeler, *Catalysis Vol II.*, Chap II, Reinhold Publishing Coop. (1955).
- 9) R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. In Catalysis*, **9**, 143, (1957).
- 10) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109, (1964).
- 11) R. Evans, U. M. B. Marconi and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376, (1986).
- 12) M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124, (1997).
- 13) A. Saito and H. C. Foley, *AIChE. J.*, **37**, 429, (1991).
- 14) D. Nicholson, *J. Physics D.*, **1**, 3416, (1968).
- 15) R. Evans and U. M. B. Marconi, *Chem. Phys. Letters*, **114**, 415, (1985).
- 16) N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton and N. Quirke, *Carbon*, **27**, 853, (1989).
- 17) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 18) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 19) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 680 (1993).
- 20) S. Inagaki, Y. Yamada and Y. Fukushima and K. Kuroda, *Science and Technology in Catalysis 1994*, Kodansha, Tokyo, 143 (1994).
- 21) 吉岡 朋久, 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証 京都大学博士論文, (1997).
- 22) R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333, (1949).

第1章 シリンドラ状ナノ細孔内凝縮モデルの構築

- 23) J. C. Melrose, *Ind. and Eng. Chem.*, **60**, 53, (1968).
- 24) L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097, (1998).
- 25) L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **15**, 305, (1999).

1.1 緒言

今から200年近く前に de Saussure によって提唱された細孔内凝縮現象の概念は、今世紀初頭に Zsigmondy¹⁾ により Kelvin 毛管凝縮機構を用いて定式化された後、1955年に Wheeler²⁾ により多分子層吸着現象の概念を併用することで修正され、現在の Kelvin モデルの形となった。Kelvin モデルでは、飽和蒸気圧よりも低い圧力下でも蒸気が凝縮するのは凝縮相表面の曲率効果とも言える Kelvin 効果によるものと見なす。このとき、凝縮相と平衡な気相蒸気圧は液体表面の曲率に依存しており、その曲率を古典的熱力学によって細孔径と関連づけることで、細孔内凝縮現象は細孔径評価手法として応用される。細孔内凝縮相メニスカスの細孔壁に対する接触角を 0 とした場合、細孔径と臨界凝縮圧の関係は、スリット状およびシリンドラ状細孔内それぞれに対し、次式の Kelvin モデルとして定式化される。

$$\text{スリット状} \quad W = \frac{2\gamma_N V_p}{kT \ln(P_{\text{sat}}/P_c)} + 2t \quad (1-1)$$

$$\text{シリンドラ状} \quad D = \frac{4\gamma_N V_p}{kT \ln(P_{\text{sat}}/P_c)} + 2t \quad (1-2)$$

ここで、 W はスリット状細孔幅、 D はシリンドラ状細孔直径、 T は温度、 k はボルツマン定数である。 P_c は臨界凝縮圧、 P_{sat} は飽和蒸気圧を示す。 γ_N は凝縮液体のバルク状態での表面張力、 V_p は凝縮流体のバルク液体状態における分子1個あたりの体積である。 t は表面吸着膜の厚みであり、多孔体と同一組成から成る非多孔性固体に対する標準吸着等温線をバルク液体密度で吸着膜厚みに変換することで与えられる。

多孔性材料は固体内部に複雑かつ不規則な細孔構造を発達させるため、電子顕微鏡などの外部観測やX線散乱などの規則構造観測は、その構造把握に対して無力である。このため、Kelvin モデルはメソ孔を中心に細孔径評価モデルとして応用され、現在ではその地位を不動のものとしている。

しかし、細孔半径が5～数10分子程度であるナノ細孔内では、細孔壁からの非ケルシヤル場が凝縮現象に寄与しており、Kelvin モデルは厳密には成立しない。³⁾

1997年に吉岡³⁾は、スリット状ナノ細孔およびシリンダ状ナノ細孔のそれぞれに対し、

1. 細孔壁ポテンシャル場の凝縮現象への寄与
2. 表面張力の曲率依存性
3. 多分子層吸着膜の表面ならびに、その近傍地点での表面張力の破綻

を考慮し、修正 Kelvin モデルをさらに改良したナノ細孔内凝縮モデルを提案した。このモデルの妥当性はコンピュータを用いた分子シミュレーション手法の一つである分子動力学(MD)法を用いて検証された。吉岡はモデル予測値と分子シミュレーション手法との良好な一致からモデルの妥当性を主張したが、彼が検証過程で用いた Lennard-Jones 流体と呼ばれる理想流体の表面張力値、ならびに検証過程での細孔壁ポテンシャル場の取り扱いに不備が、本研究により認められた。これは検証過程における不備であるので、この過程に対応する第 2 章で詳述する。また、この検証は理想流体に関して行われたのであって、現実流体での妥当性は確認されていない。本章では、吉岡が指摘した第 1 番目と 2 番目の効果のみに着目し、第 3 番目の効果を考慮しないことで、吉岡の凝縮モデルを微修正する。

1.2 モデルの基本概念

本節では、ナノ細孔内での毛管凝縮現象を記述するために導入した、細孔壁ポテンシャル場の凝縮現象への寄与と表面張力の曲率依存性の概念について詳述する。

1.2.1 細孔壁ポテンシャルの影響

固体と吸着分子間の相互作用を考慮した吸着モデルは多く提案されているが、それらは大きく分けて二つに分類できる。まず、固体と固体に直接接触する吸着質分子間の相互作用に着目するモデルであり、Langmuir 理論⁴⁾や BET 理論⁵⁾がこれに当てはまる。この概念に従えば、2 層目以遠の多分子層吸着現象には固体の相互作用力は寄与しないことになり、現実には照らしてみれば極めて大胆な仮定といえよう。もう一方は、Polanyi の吸着空間説⁶⁾にはじまる吸着ポテンシャル概念に基づくモデルであり、Frenkel 理論⁷⁾もこれに分類される。この概念によれば、無限遠まで及ぶ固体からの分散力ポテンシャル

場に吸着質が捕捉されるので、これらは比較的現実に忠実なモデルといえる

現在の Kelvin モデルでは、Kelvin 毛管凝縮機構の他に、多分子層吸着現象を考慮する。Wheeler はこの多分子層吸着現象の起源を、細孔壁ポテンシャルを支配因子とする Frenkel 理論により解釈した。しかしながら、彼は毛管凝縮機構に対しては細孔壁ポテンシャルの影響を考慮しなかったのである。すなわち、Kelvin モデルでは『細孔壁ポテンシャルは多分子層吸着現象にのみ寄与し、多分子層吸着層のすぐ側で起きているはずの凝縮相形成には寄与しない』ことになる。³⁾

これに対して吉岡は、Kelvin モデルでの『多分子層吸着層表面での固体からのポテンシャル場の打ち切り』の概念と、Frenkel 理論の支配因子である『無限遠まで及ぶ固体からのポテンシャル場』の概念は互いに矛盾する点を指摘し、Kelvin モデルは現実のナノ細孔内凝縮現象を正しく表現していないと考えた。吉岡は細孔壁ポテンシャルの寄与が凝縮相の形成にも及ぶはずだと考えて、細孔壁ポテンシャルの寄与と、凝縮相の表面張力による化学ポテンシャル変化の和が、細孔外の平衡気相圧変動による化学ポテンシャル変化に等しい、とする基本概念をうち立てた。³⁾

また吉岡は、細孔壁がバルク液相に置換された場合に細孔内流体が受けるポテンシャルを基準にとり、細孔内凝縮現象に寄与する細孔壁ポテンシャル量を考慮するのが良いと指摘した。³⁾ Figure 1-1 左図に示すように、細孔内に吸着・凝縮した液体は細孔壁ポテンシャルに捕捉されるため、この細孔内の流体と平衡なバルク気相圧力 P_g と流体の飽和蒸気圧 P_{sat} は $P_g < P_{sat}$ の関係を満たす。一方で、Figure 1-1 右図に示すように、圧力 P_{sat} の条件下ではバルク相において気液共存状態が成立する。従って、細孔内凝縮・吸着現象をモデル化する際に、Frenkel 理論と同様に P_g の P_{sat} からの偏倚を考慮するならば、基準として採用した圧力 P_{sat} の条件に対応する外部ポテンシャルとして、細孔壁が液相に置換されたバルク液相から細孔内流体が受けるポテンシャル量を基準として考えると、細孔内凝縮現象のモデル化が容易になるためである。

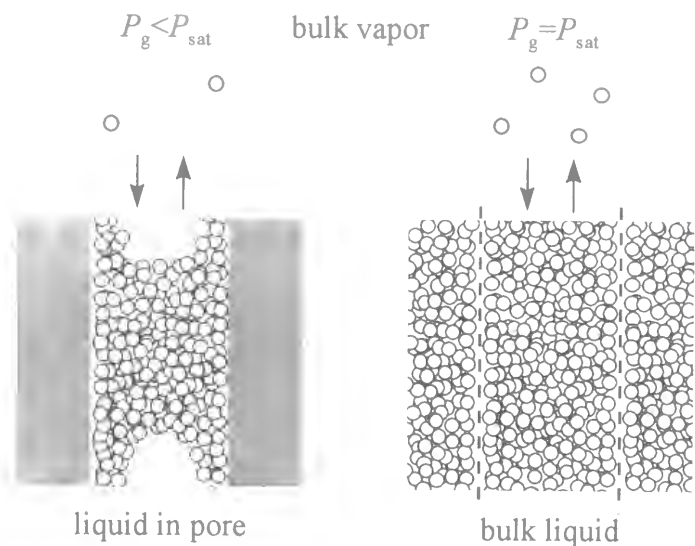


Figure 1-1. Equilibrium state for liquid in pore and bulk liquid.

1.2.2 表面張力の曲率依存性

界面張力は界面の曲率に依存することが、その定義に基づく理学的検討により知られている。^{8,9)} 界面曲率半径が十分に大きい場合にはこの影響は無視小であり、バルク界面とほぼ同じ界面張力となる。しかし、ナノ細孔内の気相-凝縮相界面のように、界面の曲率半径がナノメートルオーダーの短さになると界面張力は平界面の値とは甚だ異なる。よって、吉岡はナノ細孔内凝縮現象のモデル化においてこの効果を考慮に入れた。この依存関係は Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式¹⁰⁾として確立されている。

Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式は界面形状に依存し、球面状界面と円筒状界面に対して、それぞれ次式で与えられる。

$$\text{球面状界面 : } \frac{\gamma_{gl}(\rho_i)}{\gamma_N} = 1 - 2 \frac{\delta}{\rho_i} \quad (1-3)$$

$$\text{円筒状界面 : } \frac{\gamma_{gl}(\rho_i)}{\gamma_N} = 1 - \frac{\delta}{\rho_i} \quad (1-4)$$

ここで γ_{gl} は界面張力であり、界面の曲率半径 ρ_i に依存する。 ρ_i は液滴の表面張力に対しては正となり、気泡に対しては負の値を取る。 δ は Figure 1-2 に示すゼロ吸着面と張力面

との距離であり、その値は対象となる分子サイズとほぼ同じであると実験結果から示され、アルゴンに代表される単純分子の気相-液相界面における δ は $0.3 \pm 0.1 \text{ nm}$ と見積もられている。^{9,11,12)} ここで、ゼロ吸着面とは Figure 1-2 上図に示す二つの影部の面積が等しくなるように吸着量から定義された界面であり、張力面とは Figure 1-2 下図に示すように界面張力が最も働くように定義された界面である。通常、細孔特性評価を目的として用いられる細孔内凝縮流体は、窒素やアルゴンなどの単純分子が多用されるため、本モデルに用いる Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式に必要な δ の値として上記の 0.3 nm を用いた

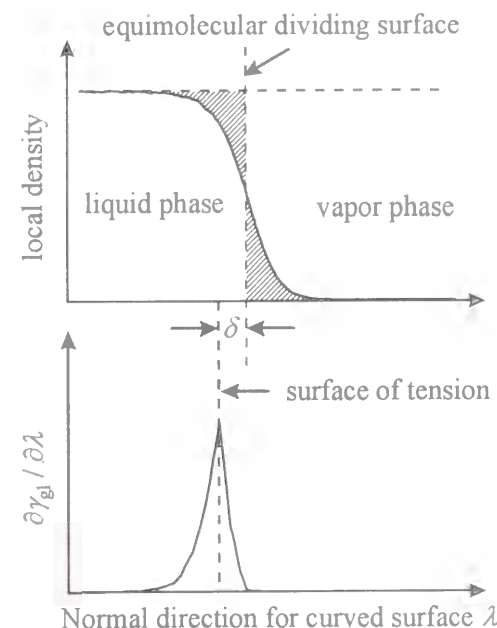


Figure 1-2. Schematic figure of dividing thickness δ .

吉岡³⁾によれば、シリンダ状細孔内の気相-臨界凝縮相の局所的界面形状は、Figure 1-3 に示すように、細孔中心部では完全な半球面状であり、多分子吸着層表面では完全な円筒状であると指摘している。また、細孔中心と多分子吸着層表面の間の領域では、気相-臨界凝縮相界面は半球面状と円筒状の中間的な形状をとり、連続的に形状を変化するはずである。これに関して吉岡は Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式をモデルに組み込む際、細孔中心部では(1-3)式を、細孔壁近傍では(1-4)式を用い、細孔内のある位置で両式の切り替えを行い、界面張力を不連続的に変化させた。しかし、この不連続的な Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式の適用は気相-臨界凝縮相界面に不連続面を形成する懸

念がある。そこで本研究では、界面形状が球面状と円柱状のどちらに近いかを表す重み係数 α を導入し、界面形状の変化に対応して表面張力の値を連続的に変化させる。凝縮モデルの簡便性を考慮して、 α を(1-5)式で定義し、表面張力を(1-6)式で近似する。

$$\alpha \equiv \frac{1/\rho_1 + 1/\rho_2}{1/\rho_1} \quad (1-5)$$

$$\frac{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)}{\gamma_N} = 1 - \alpha \frac{\delta}{\rho_1} \quad (1-6)$$

ここで、 $\rho_1(r)$ 、 $\rho_2(r)$ は凝縮相-気相界面の二つの局所的曲率半径である。Figure 1-3 の細孔内凝縮相の断面図のように、紙面に沿った方向の主曲率が ρ_1 であり、 ρ_1 に垂直なもう一方の主曲率が ρ_2 である。(1-5)式に従えば、半球面状界面では $\rho_1 = \rho_2$ であるため $\alpha = 2$ となり、(1-6)式は(1-3)式に帰着する。また、円筒状界面では $1/\rho_1 = 0$ であるため $\alpha = 1$ となり、(1-6)式は(1-4)式に帰着する。

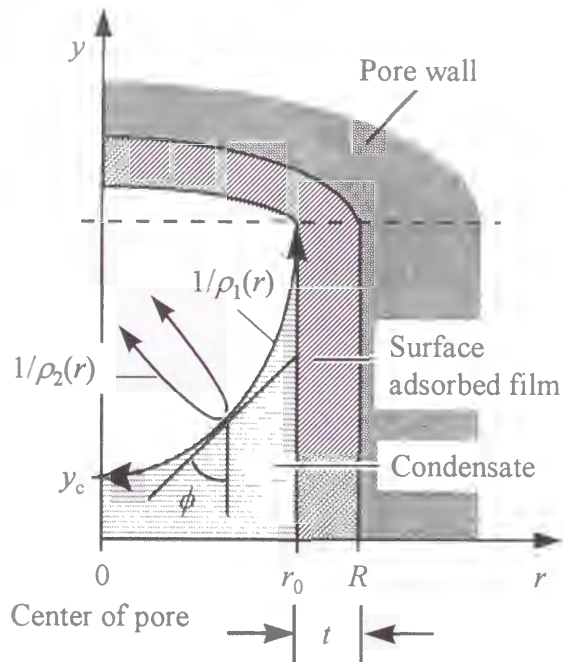


Figure 1-3. Schematic figure of gas-condensate interface and surface adsorption phase.

1.3 モデルによる臨界凝縮現象・多分子層吸着現象の定量的表現

本節では、前節のモデル概念に従ってシリンダ状ナノ細孔内での臨界凝縮現象、ならびに多分子層吸着現象を定量的に表現する。提案凝縮モデルでは、細孔径と臨界凝縮圧の関係・臨界凝縮相内部圧力分布・気相-臨界凝縮相界面形状を予測可能であり、これらについて詳述する。

1.3.1 細孔径と臨界凝縮圧の関係

本モデルでは、臨界凝縮現象と多分子層吸着現象を記述する基礎式を(1-7)式で表現する。

$$kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{sat}}\right) = \Delta\psi - V_p \left\{ \frac{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_1(r)} + \frac{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_2(r)} \right\} \quad (1-7)$$

ここで $\Delta\psi$ は細孔壁からの分散力ポテンシャル場によるポテンシャル降下であり、吸着質と同種分子のバルク液相から受けるポテンシャルを基準とした过剩エネルギーである。ここで、 $\Delta\psi$ の関数型は一義的に限定されない。すなわち、先験的に予期される細孔壁分散力の引力特性に応じて、凝縮現象・多分子層吸着現象に寄与するポテンシャルとして適切な関数型を任意に採用することが可能である。また、ナノ細孔内ではメニスカスの表面張力は平らな界面の値とは著しく異なるため、表面張力は曲率の関数として扱う。この依存性に関しては、前述の Gibbs-Tolman-Koenig-Buff の式を本モデルに取り入れた。

臨界凝縮現象・多分子層吸着現象のうち、臨界凝縮現象に対して(1-7)式を用いることで、与えられた圧力に対してメニスカスの二つの局所主曲率を決定するのが、本提案モデルの基本的な考え方である。二つの主曲率は幾何学的な関係により互いを拘束するため、表面吸着膜の厚みさえわかれば、後述のように(1-7)式を r と ρ_1 の幾何学的関係を用いて r について積分することで、細孔径と臨界凝縮圧との関係が得られる。この具体的な計算手続きを以下に示す。

気相-臨界凝縮相メニスカスの界面に対し、 ρ_1 は曲率の定義式により(1-8)式で、 ρ_2 は楕円体の幾何学的形状から(1-9)式で表され ρ_1 の関数として一義的に決まる。

$$\rho_1(r) = \frac{dr}{d \cos \phi} \quad (1-8)$$

$$\rho_2(r) = \frac{r}{\cos\phi} = \frac{r}{\int_0^r \rho_1^{-1}(r) dr} \quad (1-9)$$

この(1-8)式を(1-7)式に代入すると(1-10)式が得られる。

$$\frac{d \cos\phi}{dr} = \frac{1}{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)} \left[\frac{1}{V_p} \left\{ \Delta\psi(r, R) - kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{sat}}\right) \right\} - \frac{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_2(r)} \right] \quad (1-10)$$

(1-10)式において、接触角ゼロの気相-凝縮相界面を形成するための境界条件を以下に示す

$$\text{B.C.1: at } r = r_0, \phi = 0$$

$$\text{B.C.2: at } r = 0, \phi = \pi/2$$

この境界条件のもとで(1-10)式を積分すると、シリンダ状ナノ細孔凝縮現象を記述する本提案モデルの基礎式として(1-11)式が得られる。

$$1 = \int_0^{r_0} dr \frac{1}{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)} \left[\frac{1}{V_p} \left\{ \Delta\psi(r, R) - kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{sat}}\right) \right\} - \frac{\gamma_{gl}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_2(r)} \right] \quad (1-11)$$

一方、多分子層吸着現象に対しては、 $r=r_0$ において(1-7)式中の $1/\rho_1$ 、 $1/\rho_2$ は、それぞれ 0 と $1/r_0$ なので、この条件を代入すると、臨界凝縮圧における多分子層吸着モデルの基礎式として(1-12)式が得られる。

$$kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{sat}}\right) = \Delta\psi(r_0, R) - V_p \frac{\gamma_{gl}(r_0)}{r_0} \quad (1-12)$$

また、臨界凝縮圧に限定せずに、より低圧下における通常の多分子層吸着現象に対しても対象範囲を広げれば、提案多分子層吸着モデルは平衡気相圧 $P_g (< P_c)$ における基礎式を(1-13)式で表現する。

$$kT \ln\left(\frac{P_g}{P_{sat}}\right) = \Delta\psi(r_0, R) - V_p \frac{\gamma_{gl}(r_0)}{r_0} \quad (1-13)$$

基本的に、この表面吸着膜の表現は、平板状固体への多分子層吸着現象を記述する Frenkel 理論に、多分子吸着層表面の表面張力によるポテンシャル降下の影響を加えたものである。なお、この項の必要性は、第 2 章で詳述するグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを用いた検証で確認した。

以上をまとめると、(1-5)式、(1-6)式、(1-9)式、(1-11)式と(1-12)式を連立して解くことで、

与えられた臨界凝縮圧 P_c に対応する R 、 $t (= R - r_0)$ 、 ρ_1 、 ρ_2 、 α が得られる。この数値計算は、数百 M Flops 程度の演算能力を有する計算機で簡便に実行可能である

最後に、本モデルと吉岡のモデル³⁾との相違点について述べる。吉岡は表面吸着相の厚みを分子シミュレーション手法を用いて検証し、ナノ細孔内の表面吸着層の表面張力の概念は破綻し0と見なすのが妥当であると結論付け、多分子層吸着現象を記述する基礎式として(1-14)式を提案した。

$$kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{sat}}\right) = \Delta\psi(r_0, R) \quad (1-14)$$

また、吉岡は気相-臨界凝縮相の界面において、表面張力が $r=r_0$ 近傍で急激にその影響が無くなるように近似した。具体的には、任意の r における表面張力 $\gamma_{gl}(r)$ に対し、次式で表わす補正係数 $C_\gamma(r)$ を乗じた。

$$C_\gamma(r) = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^{20} \quad (1-15)$$

以上をまとめると、本モデルと吉岡のモデルの相違点とは、本モデルの(1-12)式と吉岡のモデルの(1-14)式の違い、吉岡が(1-15)式をモデルに導入したのに対して本モデルでは(1-15)式を考慮しない点である。

1.3.2 凝縮相内部圧力

Kelvinモデルは半球面の界面形状を前提とするため、凝縮相内部圧力に関しては細孔半径方向への一様な分布を予測する。一方の提案凝縮モデルでは、凝縮相内部に働く細孔壁からの引力相互作用を考慮する。この相互作用は凝縮相内部圧力に影響することが容易に推察される。また、細孔壁からの相互作用は細孔壁からの距離に依存することが容易に推察されるため、これらの帰結として凝縮相内部圧力も非一様な分布を取ることが予測される。毛管凝縮現象は Young-Laplace 効果による界面内外の圧力差により熱力学的な表現が可能であるので、臨界凝縮相の内部圧力は(1-16)式で与えられる。

$$P_c - P_{\text{ads}}(r) = \frac{\gamma_{\text{gl}}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_1(r)} + \frac{\gamma_{\text{gl}}(\rho_1, \rho_2)}{\rho_2(r)} = \frac{-kT \ln(P_c/P_{\text{sat}}) + \Delta\psi(r)}{V_p} \quad (1-16)$$

もちろん、ナノ細孔では圧力が非等方的であることは容易に想像できる。しかしながら、科学的に厳密な手法で、すなわち圧力を非等方的に取り扱うのは、本研究が目的とする工学的モデルとしては簡便さに欠ける。このため、科学的な厳密さを犠牲にし、凝縮相内部圧力のある地点 r における等方的圧力としてモデルに導入するのである。

また、臨界状態に限定せずに、通常の毛管凝縮相に対しても対象範囲を広げれば、提案モデルは平衡気相圧 $P_g(>P_c)$ における凝縮相の内部圧力を(1-17)式で表現する。

$$P_g - P_{\text{ads}}(r) = \frac{-kT \ln(P_g/P_{\text{sat}}) + \Delta\psi(r)}{V_p} \quad (1-17)$$

モデルによる臨界凝縮相の内部圧力の予測自体は細孔径の同定に不必要であるが、この情報は本凝縮モデルの妥当性を確認する上での有効な検証材料の一つとなる。

1.3.3 凝縮相メニスカス界面形状

Kelvinモデルは、気相-臨界凝縮相の界面形状を半球面状、すなわち曲率半径を一定と予測する。一方の提案凝縮モデルでは、(1-7)式の右辺第一項の寄与により第二項は一定になり得ず、その帰結として界面形状は半球面状とはならない。Figure 1-3 に示すように、提案モデルでの界面形状は(1-18)式の幾何学的関係で拘束される

$$\frac{dr}{dy(r)} = \tan\phi \quad (1-18)$$

前述のように、細孔径と臨界凝縮圧の関係を数值的に計算する過程で ρ_2 が決定される。 ρ_2 が決まれば(1-9)式によって ϕ も決まるため、細孔中心の $r=0$ において $y_c \equiv y(0)$ と定義すると、必然的に、(1-19)式により界面形状が決定可能となる。

$$y(r) - y_c = \int_0^r \frac{dr}{\tan\phi} \quad (1-19)$$

界面形状のモデル予測自体は細孔径の同定には不必要であるが、この情報は本凝縮モデルの妥当性を確認する上での検証材料として有効である

1.4 結言

多孔質固体のナノ細孔径同定手法への応用を前提として、シリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルを提案した。その際、吉岡が指摘した細孔壁ポテンシャルの影響と表面曲率の曲率依存性を考慮することにより、モデルの基礎式を導出した。この基礎式を元に、シリンダ状故に現れる凝縮相界面の二つの主曲率の効果を考慮することにより、細孔径と臨界凝縮圧との関係を導出した。また、このモデルに従えば、細孔壁ポテンシャルの影響により、細孔内凝縮相の気相-凝縮相界面形状は細孔半径方向の位置の関数であること、凝縮相内部圧力は非一様となることをも示した。

本モデルは、細孔壁ポテンシャルの関数型を限定しないことで、対象系に応じた適切な細孔壁ポテンシャルの選択の余地を残したものである。また、本モデルは、細孔径と臨界凝縮圧の関係を予測する上で、Kelvin モデルと同様の工学的簡便性を有する。

1.5 使用記号

D	シリンダ状細孔の細孔直径 ($=2R$)	[m]
k	ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]
P_{ads}	凝縮相内部のバルク液相密度での換算圧力	[Pa]
P_c	臨界凝縮圧	[Pa]
P_e	平衡気相圧	[Pa]
P_{sat}	飽和蒸気圧	[Pa]
R	シリンダ状細孔の細孔半径	[m]
r	細孔半径方向座標	[m]
r_0	吸着膜-気相界面の r 座標	[m]
T	温度	[K]
t	表面吸着膜の厚み	[m]
V_p	凝縮流体のバルク液体状態における分子 1 個あたりの体積	[m ³]
W	スリット状細孔の細孔幅	[m]
y_c	臨界凝縮相-気相界面の $r=0$ における y 方向位置	[m]
α	臨界凝縮相-気相界面形状が球状・円柱状のどちらに近いかを表現する重み係数	[-]
$\Delta\psi$	細孔壁からの分散場によるポテンシャル降下	[J]
δ	ゼロ吸着面と張力面との距離	[m]
ϕ	臨界凝縮相-気相界面の接平面と細孔軸に平行な直線が成す角度	[rad]
γ_{gl}	臨界凝縮相-気相界面張力	[J·m ⁻²]
γ_{N}	凝縮液体のバルク液相状態での表面張力	[J·m ⁻²]
λ	界面に垂直な方向座標	[m]
ρ_1	臨界凝縮相-気相界面の局所的曲率半径	[m]

1.6 参考文献

- 1) R. Zigmondy, *Z. anorg. Chem.*, **71**, 356, (1911).
- 2) A. Wheeler, *Catalysis Vol II.*, Chap II, Reinhold Publishing Coop, (1955).
- 3) 吉岡 朋久, *分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証 京都大学博士論文*, (1997).
- 4) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361, (1918).
- 5) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, (1938).
- 6) M. Polanyi, *Verh. Deutsh Phys. Ges.*, **16**, 1012, (1914).
- 7) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford Clarendon Press, 332, (1946).
- 8) R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333, (1949).
- 9) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 338, (1949).
- 10) J. C. Melrose, *Ind. and Eng. Chem.*, **60**, 53, (1968).
- 11) D. S. Choi, M. S. Jhon and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **60**, 53, (1968).
- 12) 小野 周, *表面張力*, 共立出版株式会社, 東京, (1980).

第2章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝縮モデルの検証

2.1 緒言

現在、吸着とは、異なる相と相との界面で、ある物質の濃度がバルク濃度とは異なる現象として定義されている。多孔体の場合、その吸着能は膨大な面積を有する固体-吸着質界面の過剰エネルギーに起因する。吸着現象の生ずる界面はこの過剰エネルギーの帰結として非一様な吸着ポテンシャル空間を形成するため、これに呼応して吸着分子も必然的に不均質な分子集団を構成する。このように、吸着は界面現象であるが故に、平衡論・運動論、定量的・定性的、また科学的視点・工学的視点のいずれの場合にせよ、多孔体への吸着現象を扱う際には不均一場の取扱いが不可避となる。この取扱いが故に、吸着現象の理論的検討には常に困難を伴ってきた。過去の吸着研究の先駆者達は、『系の特徴を巧みに切り出した必要最小限に留めた近似でありながらも、界面現象の本質からすれば極めて大胆かつ正当性が保証されない各種の近似』を導入し、用途に応じて吸着現象のある側面のみを説明するモデル・理論を構築してきたといえる

実験系の特徴を巧みに切り出す理論的手法に対して、分子シミュレーション手法は、設定されたポテンシャル関数というマイクロ特性のもとでマクロ系が示す真の挙動を与える。これらの間には設定された物理法則の原理のみが介在するため、上述の意味での『近似』は存在しない。このような特徴から、分子シミュレーション手法は、理論的研究と実験的検討のどちらでもない、あるいはどちらでもあり得る、第三の研究手法と一般に位置づけられる。むしろ、分子シミュレーションは与えられたマイクロ設定のみに忠実な、仮想的なマクロ特性を与えうるに過ぎず、従って、現在広く行われている、現実の実験結果との直接的な比較は意味を成さない。しかしながら、むしろ理論が与える予測との比較を目的とした『理想的実験系』としての活用は極めて重要である。既存の吸着理論は全て何らかの近似に基づくため、ある吸着系の実験結果を表現できなかった場合、それが理論の不備であるのか、解析時に導入した仮定の不備であるのか、実測した系での相互作用自体がモデルから外れたためか、判別は不可能である。同様に、ある吸着系の挙動を理論が正確に表現したとしても、そこには前述の不備の打ち消し合いの可能性が残り、これを完全に否定することも不可能である。しかし、この『実測』を分子シミュレーションで行えば、

その原因は自ずと明らかになり、理論のスクリーニングが可能となる。¹⁾ このように、分子シミュレーションは吸着理論の妥当性の検証に最も適しているが、吸着工学、いや化学工学のみならず化学全般においてですら、この目的で用いられた研究例は少ない

前述のように、分子シミュレーション手法により、現実を厳密に再現することは不可能であるため、この手法でスクリーニングされた理論は理想的実験系での妥当性のみを保証されたのであり、実在系は保証の対象外である。理想的実験系によりスクリーニングされたモデルがどのような意味を持つのか、理想気体の位置づけを例に述べよう。まず、気体の状態を記述するモデルとして想起されるのは理想気体の状態方程式であろう。理想気体は、分子の大きさがゼロであり分子間相互作用を持たないなど、現実の気体分子の性質を厳密には再現しておらず、物理化学における理想系の典型である。しかし実際には、高温高压状態や相転移点近傍でない通常の範囲内であれば、この仮定の不備による誤差は小さい。また、実在気体の挙動を厳密に表現する必要がある場合には、virial 状態方程式や van der Waals 状態方程式を用いればよいが、これらは理想気体の状態方程式の概念がなければ生まれなかったモデルである。このように、理想的気体のモデルはその不完全さにも関わらず非常に有益である。理想気体のような単純系ならばそのモデルを簡単に検証可能だが、吸着系のような複雑系においてはその理想的挙動の把握が困難であるため、この把握を可能とする手段として分子シミュレーション手法を用いるのである。理想気体の場合と同様に、理想的実験系でスクリーニングされた理論は、与えられたポテンシャル関数の帰結として記述された理想的実験系においてのみ保証されるに過ぎないが、ある実在系での相互作用がモデルの仮定とほぼ一致する場合には、相互作用自体のずれによる誤差は小さいであろう。また、一致しない場合でも、実在系におけるモデル構築の際の基礎理論として大きな役割が期待できる。

この他にも、実在多孔体を用いる現実の実験ではなく、計算機を用いた分子シミュレーションによる模擬実験が必要な理由としては、実測が不可能な細孔壁表面物性の正確な把握の必要性と、細孔径の均一性が絶対的に保証されるような理想的な試料が現実の世界には存在し得ない点が挙げられる。また、分子シミュレーションを採用する更なる利点として、細孔内の凝縮内部の分子の密度分布やメニスカスの形状など、現実の実験では決して観察できない微視的知見を得ることが可能な点がある。これらの観点から、本論

文で採用された分子シミュレーションは、理想的実験系として位置づけられる。これらの分子シミュレーションは、実在の世界を厳密に『模倣』する事を目的とはしていない

2.2 モンテカルロシミュレーションによる表面吸着モデルの検証

本節では、表面吸着膜厚み t を記述するモデルの妥当性を検討する。前章で述べた通り、提案モデルにおいては、気相-凝縮相間の特異な平衡関係の要因である表面張力に起因する Kelvin 効果と、細孔壁-吸着質間の相互作用と吸着量を関連づける Frenkel 吸着理論を元に、シリンダ状細孔内の多分子層吸着膜-気相界面の曲率半径が $r_0 (=R-t)$ であるとき、表面吸着現象を(1-12)式の様に定式化した。

さて、シリンダ状ナノ細孔への表面吸着相の厚みは、臨界凝縮圧近傍において、吸着質分子の直径の二、三倍程度と予想される。これほどまで薄く不均一な分子集団の表面に対し、バルク表面と同様の表面張力が発現するかは甚だ疑問である。吉岡²⁾は表面吸着相の厚みを分子シミュレーション手法を用いて検証し、ナノ細孔内の表面吸着層の表面張力は破綻し0と見なすのが妥当であると結論付け、次式を提案した

$$kT \ln\left(\frac{P_c}{P_{\text{sat}}}\right) = \Delta\psi(r_0, R) \quad (2-1)$$

また、吉岡は表面張力が $r=r_0$ 近傍で急激にその影響が無くなるように近似した。具体的には、任意の r における表面張力 $\gamma_{\text{gl}}(r)$ に対し、次式で表わす補正係数 $C_\gamma(r)$ を乗じた

$$C_\gamma(r) = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^{20} \quad (2-2)$$

しかしながら、表面張力とは表面における圧力の異方性の帰結であること、表面吸着層は圧力の異方性を有することが容易に推察されることを鑑みると、この近似は物理的裏付けに乏しいと推察した。表面張力の有無は提案凝縮モデルを用いた細孔径評価に大きな影響を与えるため、シリンダ状ナノ細孔への吸着膜の厚みと表面張力の発現の程度を把握することは重要である。そこで、理想的実験系として Gibbs アンサンブルモンテカルロシミュレーションを用いて、シリンダ状細孔内表面吸着現象を観察し、その結果を解析することで、本論文で提案する凝縮モデルの一部を構成する(1-12)式の妥当性を検討した。

2.2.1 検証方法の概要

細孔壁上の吸着膜の表面張力を本節で検討するが、実在の実験系にて細孔内の表面吸着膜の厚みを分子レベルで直接観察することは現時点の技術では不可能である。ナノスケールの分子集団の表面張力に関する検討は従来から数多く、主に分子シミュレーション³⁻⁶⁾と理論的手法⁷⁻¹³⁾を用いて行われてきた。しかし、この問題は極めて難しく、未だ表面張力が存在する液滴の最小サイズすらも確定していないのが現状である。本研究で扱うシリンダ状細孔壁上の多分子層吸着膜は、その薄さだけが問題となるに留まらず、細孔壁ポテンシャルの影響による層内の著しい不均一性の発現、ならびに液滴曲率とは逆符号の表面曲率を有するなど、液滴以上に複雑な系である。ナノスケール液滴の表面張力に関する研究を取り巻く現状を考慮すると、従来の様な科学的手法で本問題を短期間で解決することはまず不可能であると判断し、分子シミュレーションを用いて以下に述べる仮想的実験系を援用した間接的検討を行った。

まず、この検討方法の基本的発想を述べる。ある現象をその内部から直接的に観察し検討するのではなく、その外部の客観的な位置から俯瞰することが出来れば、その理解は自ずと容易になるであろう。一般に、この俯瞰は系の次元を増やすことで達成される。このことは、カーナビゲーションシステムの普及からも体感的に理解できよう。三次元世界の住人には一目瞭然である平面図形の把握は、二次元世界の住人にとって困難なのである。この理解を困難にしたのは地上への束縛であり、この束縛条件から解放されたときに系の理解は飛躍的に簡単になる。

本節で問題となるのは(1-12)式中の表面張力 $\gamma_{gl}(r_0)$ である。ここで、気相-吸着相界面の曲率半径が無限大の平らな吸着膜であれば、表面張力の値に関わらず常に界面によるポテンシャル降下は0となり、このモデルによれば吸着膜厚みに表面張力は影響しないはずである。それならば、シリンダ状細孔内の細孔壁ポテンシャル場内に存在しつつ、形状だけは平らな吸着膜を作りだし、その厚みをシリンダ状細孔内吸着膜の本来の厚みと比較すれば、 $\gamma_{gl}(r_0)$ に関して明確な結論が得られるであろう。しかしながら、平らな吸着膜を作るためにはスリット状細孔壁が必要であり、目的の分散力場を得るためにはシリンダ状細孔が必要であるのは、現実世界における常識である。現実世界においては、細孔壁からの分散力場が細孔壁の形状に依存する点が束縛条件となり、この束縛条件からの解

放は現実世界では不可能である。しかし、分子シミュレーションによる仮想世界ならば、細孔の形状のみがスリット状で、有効な分散場がシリンダ状のものと同じという仮想細孔を作り出すことが可能になる。このように、2.2 節では、この仮想細孔を実験系として併用することで、吸着膜厚みおよび吸着膜の表面張力について検討する

2.2.2 Gibbs アンサンブルモンテカルロ法

本検証には Gibbs アンサンブルモンテカルロシミュレーション法¹⁴⁾を用いた。分子シミュレーションにおいてモンテカルロ法(以下 MC 法)とは、一般に Metropolis ら¹⁵⁾の手法を指す。MC 法は、微視的な量すなわち与えられた分子間ポテンシャルをもとに、それらが複合して発現する帰結を統計力学に沿って計算する方法である。Gibbs アンサンブルとは本質的にグランドカノニカルアンサンブルと同じであるが、両者は具体的な手法が以下のように異なる。グランドカノニカルアンサンブル MC 法(以下 GCMC 法)では、系を規定する物理量として化学ポテンシャルを与える。分子シミュレーションでは、一部の例外を除いて、系の規定値として適切な化学ポテンシャルの値を先験的に知ることや、極度の高密度不均一相に対して Widom の粒子挿入法¹⁶⁾によって化学ポテンシャルを計算することは非常に困難である。従って、化学ポテンシャルを媒介として自ずと相平衡を表現可能な GCMC 法であっても、その化学ポテンシャルの意味を正確に解釈することが困難であるために、系と平衡な相がどのような状態にあるのかを把握することは難しい。これに対して、Gibbs アンサンブルでは、系と外界に相当する二つのユニットセルを用いて、系と外界それぞれの相内粒子移動、系の体積変化による系の外界への仕事、系と外界との相間粒子移動という、グランドカノニカルな現象で実際に起きる三つの現象を組み合わせることで相平衡を直接的に再現する。このため、Gibbs-MC 法の特徴として、本質的にグランドカノニカルでありながら化学ポテンシャルの設定が不要であるメリットと、外界をもシミュレートするが故に扱わねばならない粒子数が増えるため GCMC 法に比べて計算時間が長くなるデメリットがある。

本研究では、系として細孔内部の吸着相部を、外界としてバルク気相部を設定し Gibbs アンサンブルで相平衡を表現した。細孔内部で表面吸着現象が生じるような低圧気相状

態をバルク気相部で設定する。この圧力領域では理想気体近似が成立するので、バルク気相部を理想気体と近似することでシミュレートの対象から外し、一方の吸着相部の挙動だけを計算した。バルク気相体積は吸着相体積より圧倒的に大きいため、吸着相部の体積変化に伴ってバルク気相部に対して行う仕事は無視小である。このとき、吸着相部において Gibbs アンサンブルを構成する、吸着相内粒子移動、バルク気相から吸着相への移動(吸着)、吸着相からバルク気相への移動(脱着)の三つの試行の遷移確率は統計力学によりそれぞれ次式で与えられる。¹⁷⁾

吸着相内粒子移動確率 p_{mov}

$$p_{\text{mov}} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\frac{\Delta E_{\text{ads}}}{kT} \right] \right\} \quad (2-3)$$

バルク気相部から吸着相部への移動(吸着)確率 p_{ads}

$$p_{\text{ads}} = \min \left\{ 1, \frac{P_{\text{g}} V_{\text{ads}}}{kT(N_{\text{ads}} + 1)} \exp \left[-\frac{\Delta E_{\text{ads}}}{kT} \right] \right\} \quad (2-4)$$

吸着相部からバルク気相部への移動(脱着)確率 p_{des}

$$p_{\text{des}} = \min \left\{ 1, \frac{N_{\text{ads}}}{\frac{P_{\text{gas}} V_{\text{ads}}}{kT} + \frac{V_{\text{ads}}}{V_{\text{gas}}}} \exp \left[-\frac{\Delta E_{\text{ads}}}{kT} \right] \right\} \quad (2-5)$$

ここで、 P_{g} は気相圧力であり、ここでは臨界凝縮圧以下である。 N_{ads} は吸着相部の粒子数、 V_{ads} は吸着相部の体積、 V_{gas} はバルク気相部の体積、 ΔE_{ads} は試行に伴う吸着相部のエネルギー変化である。

2.2.3 シリンダ状細孔内におけるシミュレーション方法

1) ユニットセル

理想的実験系におけるシリンダ状細孔内吸着現象を表現するため、吸着相部として Figure 2-1 のようなユニットセルを、バルク気相部として理想気体を設定した。

吸着相部の細孔直径 $2R$ は $10.81\sigma_{\text{gg}}$ 、 y 方向の大きさ L_y は $10.13\sigma_{\text{gg}}$ である。 y 方向には周期境界条件を適用した。すなわち、 y 方向のセルの端からセルの外部に飛び出した粒子は、直ちに反対側の同じ $x-z$ 地点からセル内に進入する。

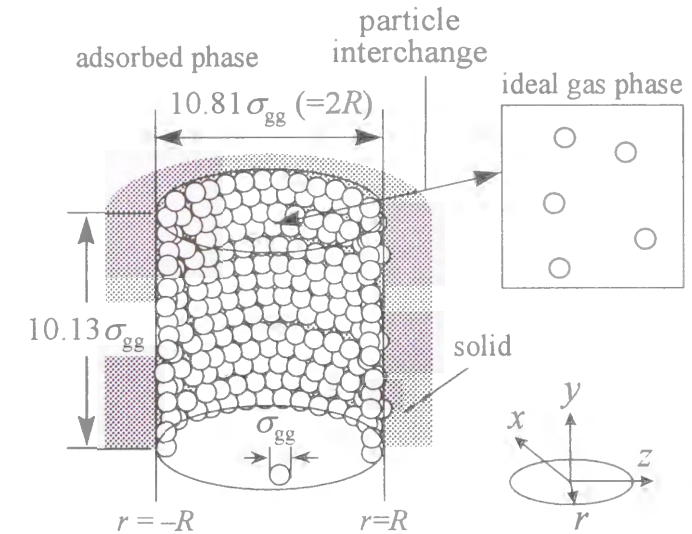


Figure 2-1. Schematic figure of unit cell of the cylindrical pore.

2) ポテンシャル関数

シリンダ状細孔内吸着現象を表現するために用いたポテンシャル関数を述べる

本研究が目的とする細孔径評価においては、窒素やアルゴンに代表される無極性分子が吸着質として多用される。これらの吸着質分子に働く分子間相互作用力・分子-細孔壁間相互作用力は London 分散力が支配的である。分子シミュレーションでは、経験的ポテンシャルである Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルが London 分散力の表現に多用されている。本シミュレーションでは、吸着質として窒素、吸着剤としてシリカを想定し、LJ ポテンシャルを用いて系の基本要素である相互作用を規定する。

窒素分子間相互作用には、球対称一中心型の経験的ポテンシャルモデルの LJ(12-6)型ポテンシャルを用いた。分子シミュレーションでは計算機を用いる以上、無限個の粒子の相互作用を扱うことは出来ないために、ある一定の距離より遠い粒子との相互作用を打ち切る方法がとられ、この距離は切断距離と呼ばれる。LJ(12-6)型ポテンシャルでは、切断距離 r_c を $5\sigma_{\text{gg}}$ と設定すれば、切断距離を設けない完全な LJ(12-6)型ポテンシャルを用いた場合とほぼ同じシミュレーション結果が得られる。数年前までは、計算機能力と計算

精度との兼ね合いから、 r_c は $2.5\sigma_{\text{gg}} \sim 3.5\sigma_{\text{gg}}$ と設定されることが一般的であり、また近年では劇的な計算機の演算能力の向上に伴い、小規模系を対象とした分子シミュレーションでは r_c に $5\sigma_{\text{gg}}$ 以上の値を設定した研究も一部に見られる。このことを考慮して、本節の計算機実験では r_c は $3.5\sigma_{\text{gg}}$ と設定した。この時、距離 r_{ij} 離れた二つの LJ 粒子 i と j の間の二体間ポテンシャルエネルギー u_{ij} は(2-6)式のように表される。

$$u_{ij} = 4\varepsilon_{\text{gg}} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\text{gg}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{gg}}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} ; r_{ij} \leq r_c$$

$$u_{ij} = 0 ; r_{ij} > r_c \quad (2-6)$$

LJ 窒素粒子のポテンシャルパラメータは、それぞれ $\varepsilon_{\text{gg}}/k=95\text{K}$ 、 $\sigma_{\text{gg}}=0.37\text{nm}$ と設定した。

分子間相互作用は多数の分子が関与する多体力であり、厳密には二分子間の二体間ポテンシャルは第三の分子の影響を受けて変化する。しかし ε_{gg} と σ_{gg} は実測値から推算されるため自ずと多体力の影響を含むこと、また現在の計算機能力では多体力を考慮した相互作用計算には膨大な時間を費やすため、一般に計算機実験では、分子間力を二体間相互作用の和で表す『分子対加性性の仮定』が用いられる。この仮定を本計算機実験に採用し、LJ 粒子 i が周囲の同種粒子から受けるポテンシャル u_i を次式で計算した。

$$u_i = \sum_j u_{ij} \quad (2-7)$$

窒素分子-シリカ細孔壁間相互作用は、細孔壁を LJ 粒子の集合体と見なすことで表現した。LJ(12-6)型ポテンシャルを円周方向に 2π ラジアン、半径方向に半無限、および細孔長さ方向に無限に積分することから導かれる Peterson らのシリンダ状半無限ポテンシャル関数¹⁸⁾を用いた。これは後述の半無限固体平面における LJ(9-3)型ポテンシャルに相当するもので、固体内・固体表面の LJ 粒子構造は無視される。この関数は次式で与えられる。

$$\psi_{\text{gs}}(r, R) = \pi\varepsilon_{\text{gs}}\rho_s \left[\frac{7\sigma_{\text{gs}}^{12}}{32} K_9(r, R) - \sigma_{\text{gs}}^6 K_3(r, R) \right], \quad (2-8)$$

$$K_n(r, R) = R^{-n} \int_0^\pi d\Theta \left[-\frac{r}{R} \cos\Theta + \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \sin^2\Theta\right)^{1/2} \right]^{-n}$$

ここで r は細孔軸からの距離である。 ε_{gs} と σ_{gs} は LJ 粒子とシリンダ状 LJ 固体間の相互作

用パラメータである。既往の研究¹⁹⁾により、分子シミュレーションで SiO_2 -like な相互作用を再現するには、シリカを構成する架橋酸素原子の相互作用のみを考慮すればよいとされる。この窒素分子-酸素原子間相互作用パラメータを次式の Lorentz-Berthelot 結合則によって決定した

$$\sigma_{\text{gs}} = \frac{\sigma_{\text{gg}} + \sigma_{\text{ss}}}{2} \quad (2-9)$$

$$\varepsilon_{\text{gs}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{gg}}\varepsilon_{\text{ss}}} \quad (2-10)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{gs}}/k$ と σ_{gs} はそれぞれ 147.8K と 0.32nm である。^{20,21)} 酸素原子の数密度 ρ_s は、現実の窒素-シリカ標準吸着等温線を分子シミュレーションが良好に再現するように $5.982 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$ と決定した。

LJ 粒子 i が周囲から受ける総ポテンシャル E_i は、同種粒子から受けるポテンシャルとシリカ細孔壁から受けるポテンシャルの和であるので、 E_i は次式で与えられる。

$$E_i = u_i + \psi_{\text{gs}} \quad (2-11)$$

なお、本節で述べたこれらのパラメータは第2章全体に渡って共通の値である。

繰り返し述べたいのは、本論文の計算機実験の目的は窒素-シリカ系の吸着現象を忠実に模倣する事ではなく、モデルの検証対象となる理想的な吸着量を得ることである。これまでに示したパラメータの値自体はさほど重要ではなく、無限にある選択肢の一つに過ぎないことを付記する。

3) シミュレーション手法詳細

これまでに述べた設定のもとに、Gibbs-MC シミュレーションを、温度 $T^* = Tk/\varepsilon_{\text{gg}} = 0.814$ 、バルク気相圧力 $P_g^* = P_g \sigma_{\text{gg}}^3 / \varepsilon_{\text{gg}} = 0.0018$ の条件で行った。IMC ステップは、全粒子の相内粒子移動試行、全粒子数の6倍の吸着・脱着試行から構成した。粒子の吸脱着の試行回数を全粒子の6倍にとった理由は平均量を求めるためのサンプルとして多くの異なる状態を得るためであり、新田らの報告²²⁾に従った。計算は 5×10^4 MC ステップ行った。初期配置として、シリンダ状細孔壁上に沿う形で、二次元最密構造の単分子吸着層を、バルク液体密度をもとに計算した粒子間距離を用いて形成した系がほぼ平衡状態となる5000MC ステップ以降、250MC ステップごとに吸着相部の粒子配列をサンプリングした

2.2.4 仮想細孔内におけるシミュレーション方法

1) ユニットセル

仮想細孔内での吸着現象を表現するために設定したユニットセルを述べる。シリンダ状細孔の設定と同様に、吸着相部とバルク気相部を設定して、これらの領域間の相平衡を Gibbs-MC 法により計算した。バルク気相部は理想気体と近似してシミュレーションの対象外とした。吸着相部として Figure 2-2 の様なユニットセルを設定した。吸着相部の x - y 方向の大きさ $L_x \times L_y$ は $11.70\sigma_{gg} \times 10.13\sigma_{gg}$ であり、 z 方向の大きさは比較対象のシリンダ状細孔の細孔直径と同じ $10.81\sigma_{gg}$ である。また、 x - y 方向に周期境界条件を適用した。

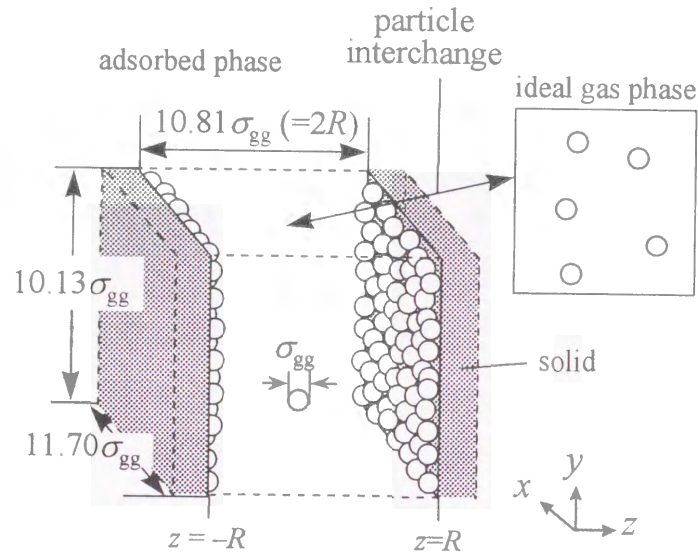


Figure 2-2. Schematic figure of unit cell of the imaginary pore.

2) ポテンシャル関数

仮想細孔内での吸着現象を表現するために用いたポテンシャル関数を述べる。吸着質として窒素を想定し、窒素分子間相互作用はシリンダ状細孔の場合と同じパラメータを用いて LJ(12-6)型ポテンシャルで表現した。

仮想細孔のポテンシャル関数として、シリンダ状細孔の相互作用関数をそのまま転用してはいけなない。なぜならば、両系で揃えるべき物理量は相互作用関数そのものではなく細孔壁ポテンシャルの吸着現象への寄与だからである。言い換えれば、吸着量を決定するのは、第 1 章でも述べたように吸着質粒子が同種粒子で構成されるバルク液相内で受けるポテンシャルを基準としたときの、吸着質分子が細孔壁から受けるポテンシャルの偏倚量だからである。

まず、シリンダ状シリカ細孔について、細孔壁相互作用のバルク液相からの偏倚量について考える。シリンダ状シリカ細孔壁ポテンシャルを ψ^{C-W} とする。このシリカ細孔壁が占めるシリンダ状の空間を、LJ 窒素粒子で作成したバルク液相で置換したときに LJ 窒素粒子が受けるポテンシャルを ψ^{C-A} とする。シリンダ状細孔において、吸着量を決定する細孔壁相互作用の偏倚量 $\Delta\psi_c$ は次式のように双方の差で与えられる。

$$\Delta\psi_c = \psi^{C-W} - \psi^{C-A} \quad (2-12)$$

同様に、仮想細孔について、細孔壁相互作用のバルク液相からの偏倚量について考える。仮想細孔壁ポテンシャルを ψ_i とする。この仮想細孔壁が占める半無限平板状の空間を、LJ 窒素粒子で作成したバルク液相で置換したときに、LJ 窒素粒子が受けるポテンシャルを ψ^{S-A} とする。仮想細孔において、吸着量を決定する細孔壁相互作用の偏倚量 $\Delta\psi_i$ は次式のように両者の差で与えられる。

$$\Delta\psi_i = \psi_i - \psi^{S-A} \quad (2-13)$$

仮想細孔は、その形状はスリット状でありながら、そのポテンシャル偏倚量はシリンダ状細孔のポテンシャル偏倚量と同じだと定義したので、次式が成立する

$$\Delta\psi_i \equiv \Delta\psi_c \quad (2-14)$$

(2-12)式から(2-14)式を連立すると、仮想細孔の相互作用 ψ_i は(2-15)式となる。

$$\psi_i = \Delta\psi + \psi^{S-A} = \psi^{C-W} - \psi^{C-A} + \psi^{S-A} \quad (2-15)$$

(2-15)式の右辺の各項に用いた関数型を順に述べる。まず ψ^{C-W} には、この仮想細孔の

比較対象は前述のシリンダ状シリカ細孔であるので、その比較対象細孔の相互作用関数 ψ_{gs} をそのまま用いなければならない

続いて $\psi^{\text{C-W}}$ は、LJ窒素粒子のバルク液体でシリンダ状シリカ細孔壁を置換したポテンシャル場である。バルク液体は分子配列が無秩序で均一とみなせるため、LJ窒素粒子間相互作用を基礎にしたPeterson型関数を用いるのが妥当であると判断した。ただし、吸着質粒子として、本シミュレーションで採用したLJ窒素粒子の切断距離は $3.5\sigma_{\text{gs}}$ であるのに対し、Peterson型関数は無限遠までのポテンシャルを考慮しており、切断距離以遠の分のポテンシャルはバルク液体を表現するには余分である。よって、この余剰量を考慮すると、シリンダ状細孔を置換するLJ窒素バルク液体は次式で表現される。 ρ_{g} はLJ窒素粒子のバルク液体の数密度であり、その詳細は2.3節で後述する。

$$\psi^{\text{C-W}}(z, R) = \pi \varepsilon_{\text{gs}} \rho_{\text{g}} \left[\frac{7\sigma_{\text{gs}}^{12}}{32} K_9(|z|, R) - \sigma_{\text{gs}}^6 K_3(|z|, R) \right] + \pi \varepsilon_{\text{gs}} \rho_{\text{g}} \left[\frac{7\sigma_{\text{gs}}^{12}}{32} K_9(|z|, \max(|z| + 3.5\sigma_{\text{gs}}, R)) - \sigma_{\text{gs}}^6 K_3(|z|, \max(|z| + 3.5\sigma_{\text{gs}}, R)) \right] \quad (2-16)$$

最後に $\psi^{\text{S-A}}$ は、LJ窒素粒子のバルク液体で仮想細孔壁を置換したポテンシャル場である。仮想細孔はスリット形状であり、バルク液体は分子配列に秩序性が無く均一と仮定できるため、LJ(9-3)型関数を $\psi^{\text{S-A}}$ に採用した。LJ(9-3)型ポテンシャル関数とは、LJ(12-6)型ポテンシャルを平面状に無限、および平面と鉛直方向に半無限に積分することから導かれる。これはPeterson型関数と同様に、内部および表面の粒子構造は無視される、バルク液体はスリット状細孔を置換するように二枚配置し、切断距離以遠のポテンシャルの余剰量を考慮すると、仮想細孔を置換するLJ窒素バルク液体は(2-17)式で表現される。

$$\psi^{\text{S-A}}(z) = \frac{2}{3} \pi \rho_{\text{g}} \varepsilon_{\text{gs}} \sigma_{\text{gs}}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{R-z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{R-z} \right)^3 \right] + \frac{2}{3} \pi \rho_{\text{g}} \varepsilon_{\text{gs}} \sigma_{\text{gs}}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{R+z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{R+z} \right)^3 \right] - \frac{2}{3} \pi \rho_{\text{g}} \varepsilon_{\text{gs}} \sigma_{\text{gs}}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{\max(R-z, 3.5\sigma_{\text{gs}})} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{\max(R-z, 3.5\sigma_{\text{gs}})} \right)^3 \right] - \frac{2}{3} \pi \rho_{\text{g}} \varepsilon_{\text{gs}} \sigma_{\text{gs}}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{\max(R+z, 3.5\sigma_{\text{gs}})} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}}{\max(R+z, 3.5\sigma_{\text{gs}})} \right)^3 \right] \quad (2-17)$$

3) シミュレーション手法詳細

シリンダ状細孔におけるシミュレーションと同様に、Gibbs-MCシミュレーションを温度 $T^* = Tk/\varepsilon_{\text{gs}} = 0.814$ 、バルク気相圧力 $P_{\text{g}}^* = P_{\text{g}} \sigma_{\text{gs}}^3 / \varepsilon_{\text{gs}} = 0.0018$ の条件で行った。なお、この圧力と細孔直径で凝縮現象が起きないことを、後の2.3節の検討で確認している。計算は 5×10^4 MCステップ行った。初期配置として、仮想細孔壁表面上に最密充填構造の単分子層をバルク液体密度で形成した。系がほぼ平衡状態に到達した5000MCステップ以降250MCステップごとに吸着相部の粒子配列をサンプリングした。

2.2.5 シミュレーション結果と表面吸着モデルとの比較

シリンダ状シリカ細孔と仮想細孔を用いた二系のGibbs-MCシミュレーション結果を解析して、細孔壁上の吸着膜の表面張力について議論する。

まず、各系で得られた粒子配列を次式を用いて解析し、各吸着相内部の粒子の吸着膜厚み方向の局所密度分布 ρ_{L}^* を計算する。

$$\text{シリンダ状細孔 : } \rho_{\text{L}}^*(r) = \sigma_{\text{gs}}^3 \frac{\langle N(r) \rangle}{L_{\text{c}} \pi \{ (r + \Delta r)^2 - (r - \Delta r)^2 \}} \quad (2-18)$$

仮想細孔 :
$$\rho_L^*(z) = \sigma_{gg}^3 \frac{\langle N(z) \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (2-19)$$

ここで、 $\langle N(r) \rangle$ は $r=r-\Delta r/2$ から $r=r+\Delta r/2$ の範囲内に存在する粒子数の統計平均値であり、 $\langle N(z) \rangle$ は $z=|z|-\Delta z/2$ から $z=|z|+\Delta z/2$ の範囲内に存在する粒子数の統計平均値である。解析に用いる刻み幅 Δr と Δz は共に $0.01\sigma_{gg}$ である。

Figure 2-3 に吸着膜厚み方向の局所密度分布を示す。実線はシリンダ状細孔壁内を、破線は仮想細孔内を表す。二系の結果を比較すると、シリンダ状細孔内の吸着量の方が多。この吸着量の増大は表面張力効果に起因すると考えるのが妥当であろう。

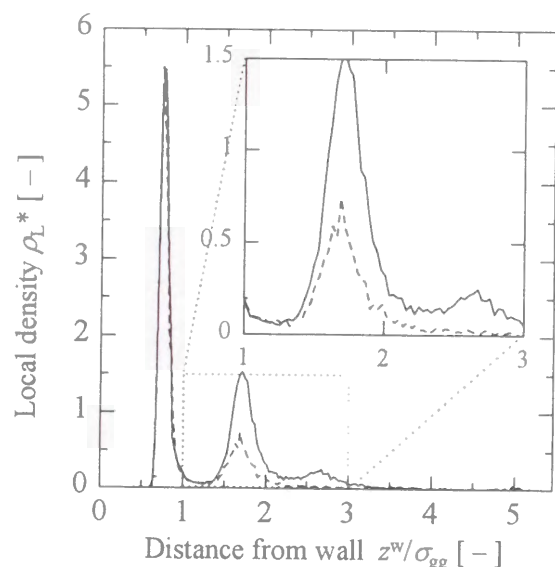


Figure 2-3. Local density distributions of surface adsorption film under $P_g \sigma_{gg}^3 / \epsilon_{gg} = 0.0018$. Solid line: MC simulation result in the cylindrical pore. Dashed line: MC simulation result of the imaginary system.

更に詳細な検討を行うために、局所密度分布を吸着膜の厚みに変換することで、シミュレーションにより得られた吸着膜厚みとモデル予測値との直接的な比較を試みた。しかしながら、吸着膜は不均質な構造を有しており、これを連続体近似を基礎として吸着膜厚みに変換するには、この変換に関する新たな定義を設ける必要がある。

本研究では、局所密度分布と吸着膜厚みの関係を次式で定義した。

$$t \equiv \sum_i \frac{(z_i^w - z_{i-1}^w) \rho_i}{\rho_g}, \quad \rho_i = \min \left(\rho_g, \int_{(z_{i-1}^w + z_i^w)/2}^{(z_i^w + z_{i+1}^w)/2} \rho(z^w) dz^w \right) \quad (2-20)$$

ここで、 z_i^w は細孔壁からの距離であり、次式で与えられる。

シリンダ状細孔 :
$$z^w = R - r \quad (2-21)$$

仮想細孔 :
$$z^w = R - |z| \quad (2-22)$$

z_i^w は $\rho(z^w)$ が極大値をとる位置である。細孔壁から離れるに従い、下付添字の*i*が増える。

また、(2-20)式の定義との整合性から、 z_0^w を次式のように定義した。

$$z_0^w \equiv 0 \quad (2-23)$$

$\rho(z^w)$ の積分値が ρ_g より大きい場合、これは細孔壁の引力によって吸着相密度が増加したのであって、吸着膜厚みの増加の帰結ではない。従って、この場合には ρ_i の値としては、 ρ_g を採用するのが物理的に妥当であると判断し、これを用いた。

(2-20)式を用いて各系における吸着膜局所密度を吸着膜厚みに変換した。その計算の過程を Table 2-1 に示す。変換の結果、シリンダ状細孔では $t=1.59\sigma_{gg}$ 、仮想細孔では $t=1.07\sigma_{gg}$ となり、シリンダ状細孔内の吸着膜の方が厚いことを確認した。この変換値とモデル予測の結果を Figure 2-4 で比較する。Figure 2-4 の白丸はシリンダ状細孔、黒丸は仮想細孔の吸着膜厚みである。本提案モデルの予測を実線で示す。前述の LJ 窒素バルク液体の物性値を提案モデルに代入したところ、 $t=1.51\sigma_{gg}$ の結果が得られ、先の不連続体から連続体への変換における大胆な定義にも関わらず、シリンダ状細孔内 Gibbs-MC シミュレーションで得られた結果が提案モデルの予測に非常に近いことは誠に興味深いことである。

このように、Gibbs-MC シミュレーションの結果、シリンダ状細孔内の吸着膜の方が仮想細孔内の吸着膜より厚くなったことから、細孔壁上の吸着膜の表面張力の存在を考慮した提案モデルは妥当性であると結論付けた。また、新たな定義を導入して、Gibbs-MC シ

シミュレーションで得られた吸着量を吸着膜厚みに変換してモデル予測値と比較した結果、双方がほぼ一致したことから、モデルの妥当性を補強する結果が得られた

Table 2-1 Comparison of the thickness of adsorption films

Cylindrical pore						
i	$z_i^w \sigma_{gg}$	$\rho_l \sigma_{gg}^3$	$\rho_l \rho_g$	$(z_i^w - z_{i-1}^w) \rho_l \rho_g$	$l \sigma_{gg}$	
1	0.73	0.85	1.00	0.73	0.73	
2	1.65	0.57	0.73	0.67	1.40	
3	2.66	0.14	0.18	0.18	1.59	
Imaginary pore						
i	$z_i^w \sigma_{gg}$	$\rho_l \sigma_{gg}^3$	$\rho_l \rho_g$	$(z_i^w - z_{i-1}^w) \rho_l \rho_g$	$l \sigma_{gg}$	
1	0.75	0.82	1.00	0.75	0.75	
2	1.69	0.24	0.31	0.29	1.04	
3	2.69	0.02	0.03	0.03	1.07	

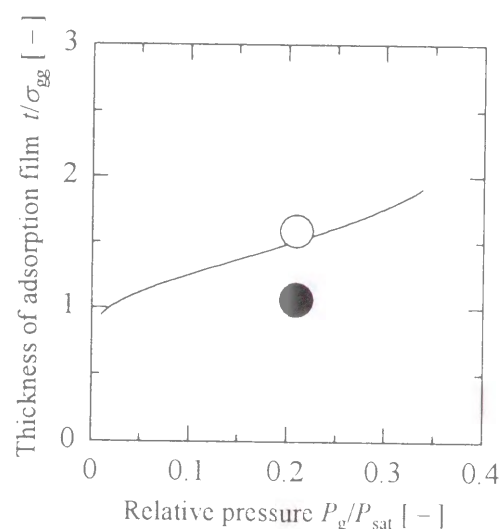


Figure 2-4. Thickness of surface adsorption film. Solid line: calculated by proposed model. Open circle: MC simulation result in the cylindrical pore. Closed circle: MC simulation result of the imaginary system.

2.3 分子動力学シミュレーションによる凝縮モデルの検証

本節では、表面吸着相と凝縮相の双方について提案モデルの妥当性を検討する

まず、モデルの検証に用いた分子動力学(以下 MD)法の設定について説明し、その設定に対応するシミュレーション結果とモデルとの比較検討を行う

2.3.1 検証方法の概要

本節では、本凝縮モデルの検証方法について述べる。

本モデルは、細孔径と臨界凝縮圧の関係、臨界凝縮相のメニスカス形状、臨界凝縮相の内部圧力を予測する。この予測の妥当性を検証するには、細孔内部の臨界凝縮相の詳細な挙動の把握が不可欠だが、現実の実験でこれらを測定するのは不可能である。モデルのスクリーニングの為に理想的実験系としての活用はもちろんのこと、これらの点も考慮して分子シミュレーションを採用し、シリンダ状細孔内での臨界凝縮相を観察し、その結果をモデルと比較することでモデルの妥当性を検討した

一般に分子シミュレーションでは、吸着平衡を計算する手法として粒子数可変な GCMC 法・Gibbs-MC 法が多用される。しかしながら、これらの手法を用いて毛管凝縮現象を観察した場合、臨界凝縮圧付近での吸着平衡関係が吸着側と脱着側とで大きく異なる履歴現象^{23,25)} が起きる。すなわち、ユニットセル内が全て凝縮相で満たされるか、細孔壁上の表面吸着状態のいずれかとなり、気相-凝縮相界面が形成されない¹⁷⁾のである。本来ならば、ある大きさの細孔で凝縮相が形成される臨界凝縮圧で、表面吸着相と凝縮相が平衡状態にあり、この二相が細孔内に共存するはずである。この原因は、通常の分子シミュレーションの手続きとして、ユニットセルの細孔軸方向に周期境界条件が課され、セルの長さが切断距離の二倍に設定される点にある

通常の短いユニットセルとこれらの MC 法を併用した場合、細孔内粒子数が少ない、すなわち粒子操作の試行回数が少ないが故に系の揺らぎが小さくなる。その帰結として、シミュレート中に相転移の起点となる核生成が生じる確率が極めて小さくなる。核生成が生じない以上、単一相が表面吸着相と凝縮相の二相に相分離する確率も極めて小さくなるのである。むしろ、非常に長いユニットセルを用いたり、膨大な MC ステップ数をシミュレートすることで、膨大な粒子操作の試行を繰り返すうちに、いつかは相分離が起きるは

ずである。しかし、二相の分離状態をシミュレーションの間に観察できる可能性は極めて低い。なぜならば、シミュレーションの入力値として、臨界凝縮圧と等しい圧力を厳密に正しく設定する(Gibbs-MC 法)、もしくは臨界凝縮圧に相当する化学ポテンシャルを厳密に正しく設定する(GCMC 法)ことは不可能だからである。すなわち、分子シミュレーションにおいて設定される平衡気相圧力は、必然的に、臨界凝縮圧から僅かであれずれるのである。その結果、臨界凝縮圧からずれた圧力の下では、分相状態は熱力学的に準安定状態であるため、そもそも安定相として存在し得ず、表面吸着相と凝縮相のうち、どちらかの安定相へと転移するのである。

一方、粒子数固定のカノニカルアンサンブルによる MC 法・MD 法では、凝縮相が発生する臨界凝縮圧と細孔径の関係を正確に決定することが難しい。カノニカルアンサンブルにより得られた吸着平衡関係から平衡気相圧を求めるためには、統計熱力学的手法により系の化学ポテンシャルを算出する必要がある。通常 Widom らの粒子挿入法が用いられるが、細孔内吸着相のような不均一系を対象とする場合、この手続きは複雑で、計算時間が非常に長くなる。

このように、分子シミュレーションにおいて、細孔内で表面吸着相と凝縮相の二相を共存させる事は非常に難しいが、この問題に対しては Miyahara らが独自に開発したユニットセルによる MD 法²⁶⁾が有効であり、本検証に彼らのシミュレーション手法を用いた。このユニットセルの基本概念は、細孔内部と細孔外の気相とを一つのユニットセル内に設置し、これらをまとめてシミュレートすることを目的とする。細孔外の気相部をユニットセルに含めることで、相転移発生の起点となる界面が必然的に存在するのである。また、このユニットセルでは気相部もシミュレートするので、気相部でのシミュレーション結果を解析することで、MD 法を用いた場合でも平衡気相圧力を簡便かつ正確に把握することが出来る。

2.3.2 分子動力学法

グランドカノニカルな MC 法では、完全に正確な臨界凝縮圧力を先験的に設定することは、第 5 章で後述する特定条件を除いては、比較的難しい。また、Miyahara らのユニットセルの採用がマイクロカノニカルな系におけるシミュレーション結果からの平衡気相圧力の算出を容易にする点をも考慮すると、マイクロカノニカルなアンサンブルを設定するのが妥当であろう。しかしながら、一般に MC 法ではこれらのアンサンブルを用いた研究報告例は極めて少ない。一方の MD 法では、マイクロカノニカルな設定が一般的であるため、本シミュレーションもこれに準じ、マイクロカノニカル MD 法を用いた。本節では MD 法の一般的な概要を述べる。

MD 法は、与えられたポテンシャルのマイクロ設定を基礎として Newton の運動方程式を各粒子に対して解くことにより、系のマクロ物性を得る手法である。

細孔内吸着現象を MD 法でシミュレートする場合には、吸着質分子が計算の対象となる。本シミュレーションでは吸着質分子を一中心型の LJ(12-6)ポテンシャルモデルとして与えたので、各 LJ 粒子の並進運動のみを計算すればよい。従って、次式のように、LJ 粒子 i が存在する地点でのポテンシャルベクトル E_i を位置に関して微分することによって、LJ 粒子 i が受ける力ベクトル F_i が得られる。

$$F_i = -\nabla E_i \quad (2-24)$$

また、LJ 粒子 i の速度ベクトル v_i は、LJ 粒子の質量を m とすると、 F_i と次式によって関連づけられる。

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad (2-25)$$

このようにして決められた v_i に対して、LJ 粒子 i の位置ベクトル r_i が次式で与えられる。

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (2-26)$$

MD 法ではこれらの運動方程式を数値的に解く手法が用いられる。本シミュレーションでは、運動方程式を数値積分して差分的に解く Verlet 法²⁷⁾を用いた。これは、運動方程式の Taylor 級数展開において 3 次以降の項を打ち切る方法である。一般に LJ 粒子に多用され、1 ステップの時間刻みを Δt とし、 n ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトルを r_i^n とすると、 $n+1$ ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトル r_i^{n+1} は次式で与えられる。

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i^n}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_i^n}{dt^2} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2} \Delta t^2 m \mathbf{F}_i^n \quad (2-27)$$

ここで、(2-27)式より n-1 ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトル \mathbf{r}_i^{n-1} は(2-28)式となるので、

$$\mathbf{r}_i^{n-1} = \mathbf{r}_i^n - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i^n}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_i^n}{dt^2} = \mathbf{r}_i^n - \Delta t \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2} \Delta t^2 m \mathbf{F}_i^n \quad (2-28)$$

(2-27)式、(2-28)式より、n+1 ステップ時における LJ 粒子 i の速度ベクトル \mathbf{v}_i^{n+1} は次式で与えられる

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2} \Delta t m (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \quad (2-29)$$

(2-27)式、(2-29)式により、設定されたポテンシャルに対応する、粒子の位置と速度が決定される

2.3.3 シミュレーション方法

1) ユニットセル

ここでは、Miyahara らのユニットセル²⁶⁾ について述べる。本検証に用いたユニットセルを Figure 2-5 に示す。セルの中心の部分、すなわち $y=+l_y$ から $y=-l_y$ までの範囲内に、細孔壁ポテンシャル場を設けた。この場は、細孔外の影響が無視小な、細孔深部の空間場に相当する。細孔壁ポテンシャル場の端から l_B 離れた位置に、吸着質のバルク気相との境界面に相当する位置を設置した。バルク気相では、外力場が吸着質分子に一切働かない。バルク気相面と細孔壁ポテンシャル場では外力場の有無が異なるため、この間を何らかのポテンシャルの坂で連続的に接続する必要がある。これを Miyahara らは『ポテンシャル緩衝場(Potential Buffering Field: PBF)』と命名した。細孔深部に捕捉された吸着質粒子のうち、十分な運動エネルギーを有する粒子はバルク気相部へ脱出しようとする。このユニットセルによれば吸着質粒子は PBF のポテンシャルの上り坂を登りきらなければバルク気相面に到達することは出来ず、これは現実の吸着質分子の脱着挙動を的確にモデル化した帰結である。また、このユニットセルは、バルク気相面にて粒子を完全弾性衝突させ、その衝突頻度を計測することで、細孔深部の凝縮相と平衡なバルク気相圧力を

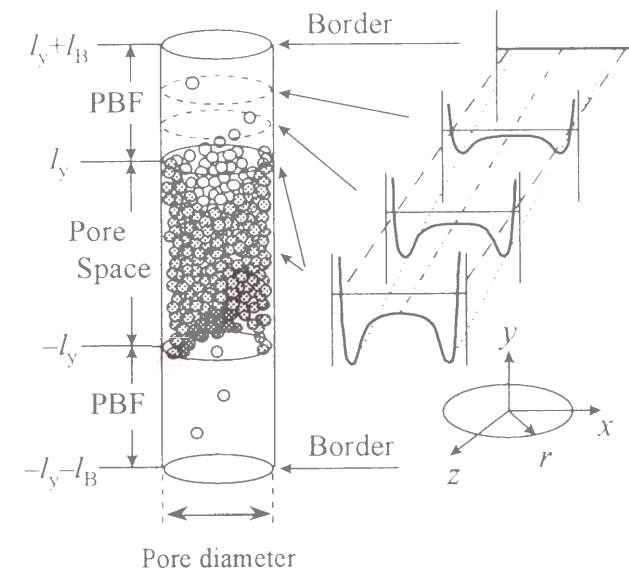


Figure 2-5. Schematic figure of unit cell and conceptual potential profile in pore space and potential buffering field.

直接的に決定可能な利点を持つ。Miyahara らはこの方法を『粒子計数法』と命名した。

本シミュレーションでは、バルク気相面が細孔内凝縮相からの相互作用の影響を受けないように、PBF 長さ l_B を 4nm とした。また、細孔壁ポテンシャル場内に十分な大きさの凝縮相が形成されるように、細孔長さ $2l_y$ を 8nm とした。なぜならば、細孔長さが十分でなく凝縮相が小さい場合、気相-凝縮相界面の影響が凝縮相中心部に及ぶ可能性があるためである。また、細孔直径 $D(=2R)$ は 2.0nm、2.5nm、3.2nm、4.0nm の 4 種類を用いた。

なお、吉岡によると、このユニットセルを用いる際には以下の点¹⁷⁾ に留意しなければならず、前述のユニットセルサイズはこれを満たすように配慮して設定された。

1. 本シミュレーション手法が成立するための大前提として、気相との境界面近傍において粒子を理想気体状態と近似できる点がある。従って、境界面は細孔の端より十分に離れた位置に設定する必要がある。具体的には、境界面到達粒子が吸着相の影響を受けないよう、緩衝場の長さを力の切断距離よりも長く設定する必要がある。

2. 気相との境界面近傍では、細孔壁ポテンシャルの引力項による不均一性は消失しているが、依然として斥力項の効果は残存しており、NVT-MD 法において境界面到達粒子数より平衡気相圧力を算出する場合には、その影響を考慮する必要がある。
3. Widom の粒子挿入法による平衡気相圧力の値と粒子計数法による値は統計誤差範囲内で良好な一致を示し、NVT-MD 法においても簡便に平衡気相圧力を評価可能な粒子計数法の妥当性が示される。

2) ポテンシャル関数

シリンダ状細孔内凝縮現象を表現するために用いたポテンシャル関数を述べる。

本節のシミュレーションにおいても、吸着質として窒素、吸着剤としてシリカを想定した。

窒素分子間相互作用には LJ(12-6)型ポテンシャルを用い、切断距離 r_c を $3.5\sigma_{\text{gg}}$ と設定した。この時、二粒子間の位置ベクトルを \mathbf{r}_{ij} とすると、LJ 粒子 i と j の間の二体間ポテンシャルベクトル \mathbf{u}_{ij} は次式のように表される。

$$\mathbf{u}_{ij} = 4\epsilon_{\text{gg}} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\text{gg}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{gg}}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} ; r_{ij} \leq r_c$$

$$\mathbf{u}_{ij} = 0 ; r_{ij} > r_c \quad (2-30)$$

LJ 粒子 i が周囲の同種粒子から受けるポテンシャルベクトル \mathbf{u}_i は『分子対加成性の仮定』を用いて、(2-31)式により計算した。

$$\mathbf{u}_i = \sum_j \mathbf{u}_{ij} \quad (2-31)$$

細孔内、即ち $|y| \leq l_y$ での、窒素分子-シリカ細孔壁間相互作用は、(2-8)式の Peterson 型ポテンシャル関数ベクトル ψ_{gs} を用いた。Lorentz-Berthelot 結合則で、窒素分子-酸素原子間相互作用パラメータを決定し、これらのパラメータは 2.2 節と同じ値を用いた。

細孔内での、LJ 粒子 i が周囲から受ける総ポテンシャルベクトル \mathbf{E}_i は、同種粒子から受けるポテンシャルベクトルとシリカ細孔壁から受けるポテンシャルベクトルの和であるので、次式で与えられる。

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{u}_i + \psi_{\text{gs}} \quad (2-32)$$

緩衝場内、即ち $|y| > l_y$ では、ポテンシャル場 ψ_{PBF} を、次式によって与えた。

$$\psi_{\text{PBF}} = \frac{\psi_{\text{gs}}}{l_B} (l_y + l_B - |y|) \quad (2-33)$$

(2-33)式は、細孔の端 ($y = \pm l_y$) と気相との境界面 ($y = \pm(l_y + l_B)$) との間のポテンシャル減衰挙動を直線近似することで導かれる。緩衝場内での、LJ 粒子 i が周囲から受ける総ポテンシャルベクトル \mathbf{E}_i は、同種粒子から受けるポテンシャルベクトルと緩衝場から受けるポテンシャルベクトルの和であるので、次式で与えられる。

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{u}_i + \psi_{\text{PBF}} \quad (2-34)$$

これらのポテンシャルを用い位置に関して微分すれば、各粒子が受ける力が得られる

3) シミュレーション手法詳細

本シミュレーションでは、運動方程式を Verlet 法²⁷⁾により差分的に解くので、粒子の初期位置と初期速度を与える必要がある。対象とする系は凝縮相であり、これは液相に近い乱雑な粒子集団構造をとると予想される。このため、十分な温度スケールリングを施すことによって平衡状態に達した系のマクロ物性は、粒子の初期配置や初期速度に依存しない事が期待される。従って、基本的にはどのような初期配置と初期速度を用いても問題はない。本研究では、慎重を期して、初期配置としてシリンダ状細孔内に面心立方格子状に吸着質粒子を配列し、初期速度は設定温度における Maxwell-Boltzmann 分布を満たすように決定した。この分布は、平均値がゼロで分散が kT/m の正規分布であるから、そのような正規乱数を発生させて^{28, 29)}粒子の初期速度の各成分とした。

系の温度は $T^* = Tk/\epsilon_{\text{gg}} = 0.814$ とした。温度制御のために 100 ステップの差分計算毎に粒子速度のスケールリングを行い、これを 1×10^5 ステップまでの間続けた。この操作により、系の温度は 1×10^5 ステップ以降もほぼ一定に安定した。各計算は、スケールリングを含め、少なくとも 5×10^5 ステップから 1×10^8 ステップまでの差分計算により構成した。これは、気相との境界面で衝突粒子が 500 個以上計数される設定である。各ステップの時間刻み Δt は 1.0×10^{-14} s であるので、上記のステップ数は 5.0×10^{-9} s から 1.0×10^{-6} s に対応する。気相を理想気体近似することで、粒子衝突頻度を f_B とすると平衡気相圧力は(2-35)式で与えられる。²⁶⁾

$$P_g = f_B \sqrt{2\pi mkT} \quad (2-35)$$

2.3.4 シミュレーション結果と凝縮モデルとの比較

ここでは、シミュレーション結果を本モデルと比較し、モデルの妥当性を検証する。なお、本節では、比較対象となる提案凝縮モデルに不可欠な、モデル流体の物性値の決定手法もついても述べられている。

1) 細孔径と臨界凝縮圧力の関係

ここでは、上記の設定に基づく MD シミュレーションの結果を示す。各細孔直径 D に対し、様々な粒子数 N を設定して吸着平衡をシミュレートした。 $D=3.2\text{nm}$ における、ユニットセル内のスナップショットを Figure 2-6 に示す。このスナップショットは $|x|<0.5\text{nm}$ の範囲内に存在する粒子のみを描き出した断面図である。また、各スナップショットはそれぞれの設定粒子数に対応したものである。それぞれの設定粒子数に対応して平衡バルク気相圧 P_g が得られており、図中の(a)から(d)へと順に N が大きくなるとともに P_g も増大する。なお、LJ 窒素粒子の飽和蒸気圧 P_{sat} の詳細は後述する。比較的低下な条件の Figure 2-6(a) と(b)では表面吸着相が観察された一方で、比較的高圧な条件下の Figure 2-6(c)と(d)では凝縮相が観察された。Figure 2-6(b)と(c)はほぼ同じ圧力下での結果である。このことから、前述の GCMC 法で予測された人為的な吸着ヒステリシスは、本ユニットセルを用いた MD 法の採用により排除出来たことを確認した。

また、細孔を y 方向に 1nm 刻みで分割した各要素空間の内、得られた最大の吸着質密度を吸着相の密度として、MD シミュレーションから決定した。吸着相密度とバルクの平衡気相圧力との関係、すなわち吸着等温線を Figure 2-7 に示す。各細孔径に対応するそれぞれの吸着等温線で、吸着量がほぼ垂直に増加する箇所がみられた。この圧力で、表面吸着状態と凝縮状態の二つのシミュレーション結果が得られた。この圧力が各細孔径に対応する臨界凝縮圧である。

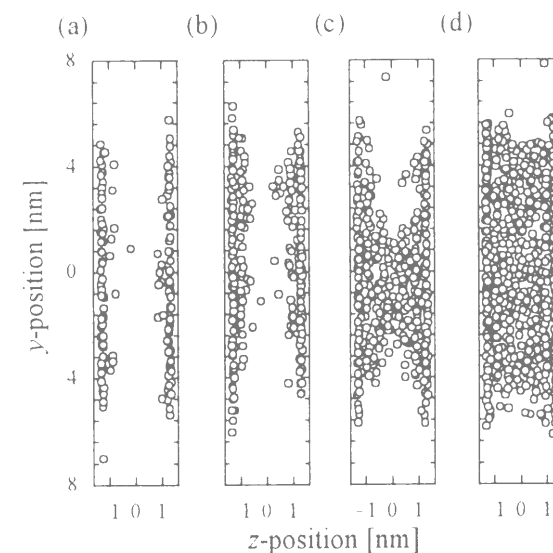


Figure 2-6. Sectional snapshots in a sliced space of pore between $x=0.5\text{nm}$ and $x=-0.5\text{nm}$ obtained by MD simulation for a cylindrical pore with diameter of 3.2nm . (a) $N=500$, $P_g/P_{\text{sat}}=0.092$, (b) $N=700$, $P_g/P_{\text{sat}}=0.17$, (c) $N=900$, $P_g/P_{\text{sat}}=0.17$, (d) $N=1200$, $P_g/P_{\text{sat}}=0.37$.

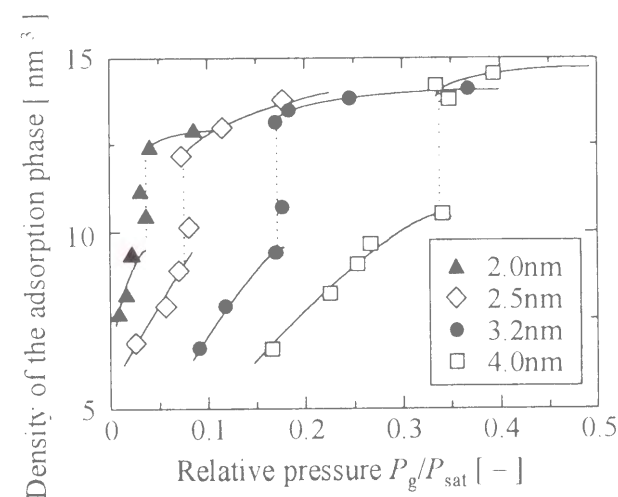


Figure 2-7. Adsorption isotherms obtained with MD method. The capillary coexistence conditions are indicated by the vertical dotted lines.

このシミュレーション結果を本モデルと比較するにあたって、LJ 窒素のバルク液体の物性値、すなわち飽和蒸気圧、分子容、表面張力が提案凝縮モデルを用いた計算に不可欠である。そこで、MD 法で LJ 窒素粒子で液膜を形成し、これらの物性値を計測した。用いたユニットセルは Figure 2-8 に示すような直方体状である。既往の研究³⁰⁻³³⁾によれば、ユニットセルの大きさとシミュレーションのステップ数が表面張力の値に対し、甚大な誤差要因として影響を及ぼすことが知られている。出来る限り正確な表面張力を得るため、既往の研究³⁰⁻³³⁾を参考にして、セルの大きさを $16.8\sigma_{gg} \times 16.8\sigma_{gg} \times 43.2\sigma_{gg}$ のように切断距離に対して十分大きく設定し、 1.2×10^6 ステップに及ぶ大規模な計算によりシミュレーションを構成した。各ステップの時間刻み Δt は 1.0×10^{-14} s であるので、上記のステップ数は 12ns に対応する。また、液膜が切断距離に対して十分な厚みを有するように、ユニットセルの中に 2500 個の LJ 窒素粒子を面心立方格子の板状に初期配置し、初期速度は設定温度における Maxwell-Boltzmann 分布を満たすように決定した。本シミュレーションにおいても飽和蒸気圧を粒子計数法によって決定するため、気相との境界面を液膜から十分に離れた位置に設置した。なお、シミュレーション終了までの間、液膜の挙動を観察した結果、系内の全粒子の重心位置は殆ど変化せず、液膜の存在が粒子計数法に影響を及ぼす事はなかった。また、Figure 2-9 に示す局所密度解析から、液膜の厚みは十分であり、液膜の厚み方向の中心部はバルク液相と見なせることを確認した。

これより、LJ 流体のバルク物性値を決定するために用いた、シミュレーション結果の解析結果を述べる。統計力学に基づく、表面張力は次式で与えられる。³⁰⁻³³⁾

$$\gamma_N = \frac{1}{L_x L_y} \left\langle \sum_{ij} \frac{r_{ij}^2 - 3z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{du_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (2-36)$$

ここで、 $L_x \times L_y$ はセルの断面積で $16.8\sigma_{gg} \times 16.8\sigma_{gg}$ 、 r_{ij} は粒子間距離、 z_{ij} は粒子間距離の z 方向成分である。飽和蒸気圧、分子容、表面張力はそれぞれ、 $P_{sat}\sigma_{gg}^3/\epsilon_{gg}=0.0085$ 、 $V_p/\sigma_{gg}^3=1.29$ 、 $\gamma_N\sigma_{gg}^2/\epsilon_{gg}=0.627$ であり、 2×10^5 ステップから 1.2×10^6 ステップの経時平均値から計算した。なお、吉岡の検証では $r_c=3.5\sigma_{gg}$ の LJ 流体に対して r_c 以遠の相互作用力を考慮して γ_N の値が補正された。しかしながら、これは、 $r_c=3.5\sigma_{gg}$ の LJ 流体のシミュレーション結果から切断距離を設けない full ポテンシャルを有する LJ 流体の表面張力を算出する手法であるので、彼が得た表面張力は過大評価された誤った値である。

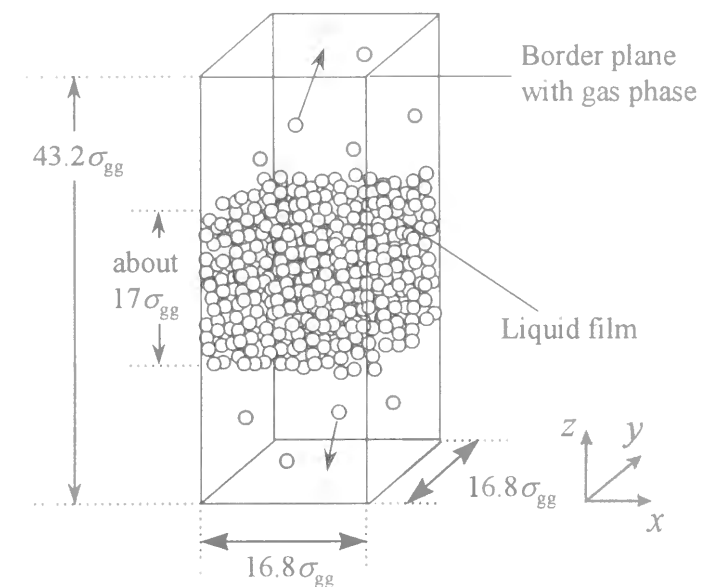


Figure 2-8. Schematic figure of unit cell for the liquid film.

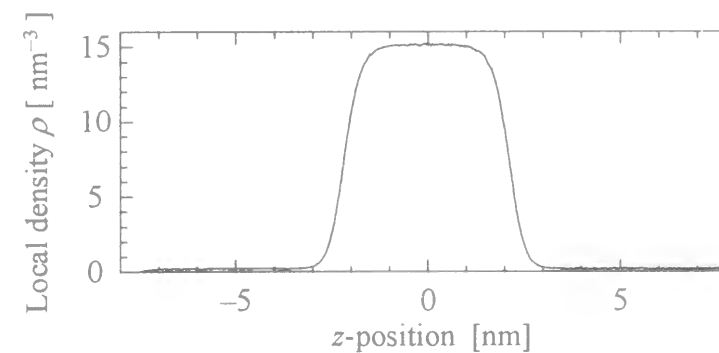


Figure 2-9. Local density profile of liquid film.

提案凝縮モデルが要求する細孔壁の物性を表す関数 $\Delta\psi$ は、細孔壁ポテンシャルから吸着質のバルク液体状態のポテンシャルを差し引いて得られるはずである。また、ポテンシャルとしては引力項のみを考慮すれば良い、なぜならば、斥力項は引力項に比してポテンシャル減衰が著しく、表面吸着相や凝縮相の形成には殆ど影響しないためである。MDシミュレーションで用いた細孔壁ポテンシャル ψ_{gs} から斥力項を無視すると次式になる

$$\psi_{gs} = -\pi\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 K_3(r, R) \quad (2-37)$$

同様に、細孔壁を吸着質バルク液体で置換したときに感じるポテンシャル ψ_{gg} は、吸着質粒子の切断距離を考慮すると次式のようになる。

$$\psi_{gg} = -\pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 K_3(r, R) + \pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 K_3(r, \max(r + 3.5\sigma_{gg}, R)) \quad (2-38)$$

従って、提案凝縮モデルが要求する有効細孔壁ポテンシャル $\Delta\psi$ は次式で与えられる $\Delta\psi = \psi_{gs} - \psi_{gg}$

$$= \pi(\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6)K_3(r, R) - \pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 K_3(r, \max(r + 3.5\sigma_{gg}, R)) \quad (2-39)$$

なお、吉岡の検証では吸着質粒子の切断距離を考慮せずに ψ_{gg} を計算した、すなわち(2-28)式の右辺第二項および(2-29)式の右辺第二項が存在しないため、彼が得た $\Delta\psi_{gg}$ は過大評価された誤った値である。

一方、Kelvin モデルで用いる表面吸着膜厚みの計算には、多孔体を構成する粒子と同種粒子で出来た非多孔体に対する標準吸着等温線が必要である。ここでは、その推算に Frenkel 理論を用いた³⁸⁾ まず、非多孔体が吸着質粒子に与えるポテンシャルは次式で与えられる。

$$\phi_{gs} = -\frac{2}{3}\pi\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 \frac{1}{l^3} \quad (2-40)$$

同様に、吸着質粒子からなるバルク液相で非多孔体を置換した場合、吸着質粒子の切断距離を考慮すると、吸着質粒子が受けるポテンシャルは次式で与えられる

$$\phi_{gg} = -\frac{2}{3}\pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 \frac{1}{l^3} - \left(-\frac{2}{3}\pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 \frac{1}{(3.5\sigma_{gg} - l)^3} \right) \quad (2-41)$$

従って、標準吸着等温線は Frenkel 理論により、(2-42)式で推算される。

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{sat}} = \phi_{gs} - \phi_{gg} \quad (2-42)$$

$$= -\frac{2}{3}\pi(\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6) \frac{1}{l^3} - \frac{2}{3}\pi\epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 \frac{1}{(3.5\sigma_{gg} - l)^3}$$

これより LJ 流体の物性値を用いて、各細孔径における臨界凝縮圧を提案モデルで計算し、MDシミュレーション結果と Figure 2-10 のように比較した。なお、同じ LJ 流体の物性値と Frenkel 理論による推算式を用いて Kelvin モデルで計算した結果も併記する。

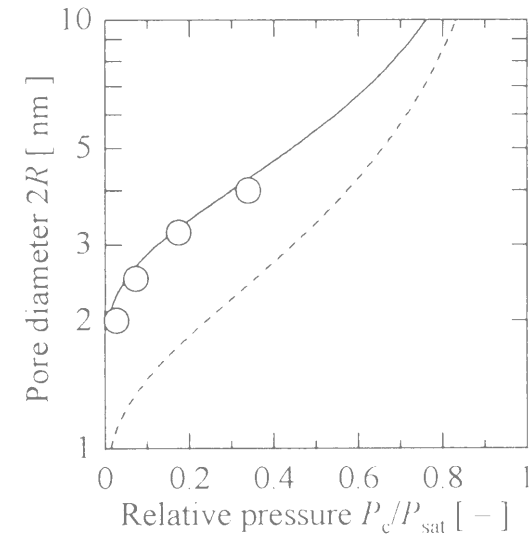


Figure 2-10. Capillary coexistence curves. Solid line: calculated by proposed model. Dashed line: the Kelvin model. Open circles: MD simulation results.

Table 2-2 Comparison of capillary coexistence condition

relative pressure	0.02~0.03	0.07	0.17~0.19	0.34
MD simulation	2.0nm	2.5nm	3.2nm	4.0nm
proposed model	2.2~2.3nm	2.6nm	3.2~3.3nm	4.2nm
Kelvin model	1.1nm	1.3nm	1.7~1.8nm	2.4nm

Figure 2-10 破線の Kelvin モデルは細孔径を著しく過小評価したのに対して、実線の提案凝縮モデルは白丸の MD シミュレーション結果とほぼ完全に一致し、提案凝縮モデルの妥当性が確認された。Table 2-2 に示すこれらの値から、提案凝縮モデルは、LJ 系においては、細孔直径誤差 0.2nm 以内での細孔径の高精度予測が可能と期待できる。

また、提案凝縮モデルと Kelvin モデルが算出する臨界凝縮相メニスカス直径を Figure 2-11 に示す Table 2-3 に示すように、実線の提案凝縮モデルと破線の Kelvin モデルの差は著しく、このことから、前述の二モデルの細孔径評価の違いが、二モデルの表面吸着層厚みの違いのみならず、凝縮相メニスカス径の違いにも起因することが確認された。

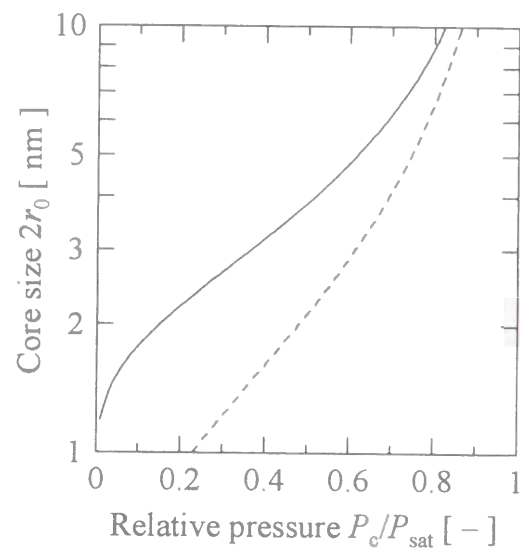


Figure 2-11. Comparison of core size between proposed model (solid line) and the Kelvin model (dashed line).

Table 2-3 Comparison of core size

relative pressure	0.02~0.03	0.07	0.17~0.19	0.34
proposed model	1.3~1.4nm	1.6nm	2.0~2.2nm	2.9nm
Kelvin model	0.4nm	0.6nm	0.8~0.9nm	1.4nm

2) 凝縮相内部圧力

ここでは、凝縮相内部の圧力に関する解析結果を述べる。凝縮モデルが表現する凝縮相内部圧力とは、科学的に厳密な意味での真の圧力ではなく、バルク液相を前提にした場合の近似圧力のことである。従って、モデルの妥当性の検討というMDシミュレーションの目的に照らしてみると、MDシミュレーション結果から凝縮相の真の圧力を解析するのではなく、この近似圧力を求めることが重要であるのは明白である。この目的に沿って、本研究では、まず凝縮相内部の r 方向の局所密度分布 $\rho_L(y_g)$ を把握し、その密度に対応するバルク液相圧力を決定する手順を踏む。

まず、凝縮相内部の局所密度分布を把握するために、 $y=y_g+0.5\sigma_{gg}$ から $y=y_g-0.5\sigma_{gg}$ の範囲の粒子を次式を用いて解析し、局所密度 $\rho_L(r)$ を得た。

$$\rho_L(r) = \langle N(r) \rangle / [\sigma_{gg} \pi \{ (r + \Delta r)^2 - (r - \Delta r)^2 \}] \quad (2-43)$$

ここで、 $\langle N(r) \rangle$ は $r-\Delta r/2$ から $r+\Delta r/2$ の範囲内に存在する粒子個数の経時平均値である。ここでは、刻み幅 Δr を $0.01\sigma_{gg}$ とした。例として $D=4\text{nm}$ の細孔における臨界凝縮相に対する解析結果を Figure 2-12 に示す。図のように $\rho_L(r)$ は細孔半径方向に緩やかに振動し、ナノ細孔内の臨界凝縮相は完全な均一相ではなく緩やかな層構造を形成することが示された。これは臨界凝縮相の内部圧力は、細孔半径方向に局所的圧力が激しく振動することを示しており、この局所的圧力を用いて均一相を前提とするモデル予測値と比較するのは意味を成さない。そこで、凝縮相を層単位に分割して各層単位での密度を把握し、その密度から得られる各層単位の内部圧力をモデル予測と比較する。各層の密度 ρ_i は $\rho_L(r)$ の積分値によって与えられる。

$$\rho_i = \frac{1}{\pi(r_i^2 - r_{i-1}^2)} \int_{r_{i-1}}^{r_i} 2\pi r \rho_L(r) dr \quad (2-44)$$

ここで、各層の範囲 $r=r_{i-1}$ と r_i は $\rho_L(r)$ が極小値を取る位置である。 $D=4\text{nm}$ の細孔における各層の ρ_i を Figure 2-12 に併記する。図のように細孔壁から離れるに従い、各層の密度は飽和蒸気圧下のバルク液相の無次元化密度 0.775 より低い値を示した。

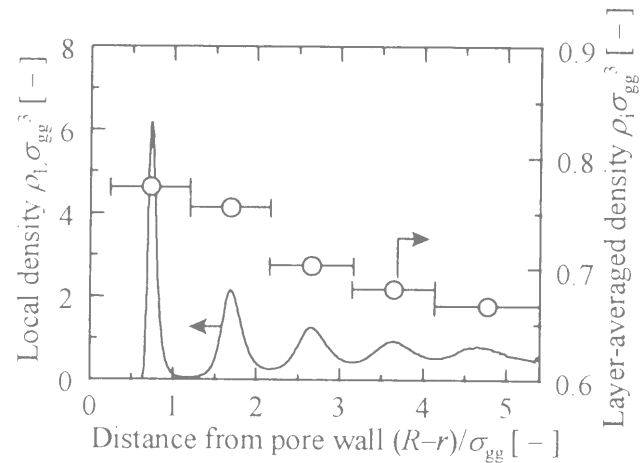


Figure 2-12. Local density profiles over radial direction within pore of 4nm under critical condensation pressure. Averaged density for each layer is also plotted by open circle with bar indicating the range of averaging.

続いて、この各層ごとの局所密度を凝縮相内圧力分布に変換するために、均一な準安定液相における『液相密度と液相圧力の関係』を、MD シミュレーションと virial 定理を用いて決定した。MD シミュレーションに用いたユニットセルは一辺 $7\sigma_{gg}$ の立方体であり、三方向に周期境界条件を課した。この中に切断距離 $3.5\sigma_{gg}$ の LJ 粒子を 200 から 270 個ほど配置する。なお、飽和蒸気圧下のバルク液相ならば、セル内におよそ 266 個の LJ 粒子が存在する。この MD 計算によって観察される液相は、本来ならば安定に存在し得ないほど低密度の『準安定相』である。従って、計算ステップ数を増やしたりユニットセルを大きくすると、準安定な液相は、液相と気相の分相状態という安定な状態に変化する。そこで、シミュレーションは 2000 ステップのみとした。初めの 1000 ステップの間は 100 ステップごとに温度スケールリングを行った。このように、準安定相を観察するための代償として極端に小さいユニットセルと極端に少ない計算ステップ数が設定されたため、これがシミュレーション精度に悪影響を及ぼす。精度向上のため、微妙に異なる初期配置を用いた 10 回のシミュレーション結果の平均値を用いた。なお、用いた LJ 粒子のパラメーターは、本節までで用いてきた LJ 窒素粒子のパラメーターと同じである。

ここで、virial 定理によれば、均一相の圧力 P_h は次式で与えられる

$$P_h = \frac{N_h}{V_h} kT - \frac{1}{3V_h} \left\langle \sum_n r_{ij} \frac{du_n(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (2-45)$$

ここで、 N_h は系内の粒子数、 V_h は系の体積である。ある粒子数に対し、1000 ステップから 2000 ステップまでの経時平均値から P_h を(2-42)式により求めた。様々な粒子数を用いて P_h を計算し、均一相における密度と圧力の関係が Figure 2-13 のように得られた。この関係を用いて Figure 2-12 の ρ_l を凝縮相内部の圧力分布に変換したところ Figure 2-14 に示す臨界凝縮相内部圧力分布が得られた。白丸は MD シミュレーションからの解析結果を、実線は同じ平衡気相圧力下における提案モデルの予測、破線は同じ平衡気相圧力下における Kelvin モデルの予測を示す。ここで、2 つのモデルは、臨界凝縮相の存在する領域でのみ図中に示され、それ以外の領域では空白とした。MD シミュレーション結果では細孔中心部ほど凝縮相内部圧力は著しく低下した。提案凝縮モデルの予測もこれと傾向がおおよそ一致した。一方、Kelvin モデルは凝縮相内部圧力を均一と予測した上、凝縮相の存在領域も異なるとともに、圧力値の誤差も著しかった。

これらの結果から、臨界凝縮相内部圧力の観点からも、MD シミュレーションの結果は、提案モデルの妥当性を支持すると結論付けられる。

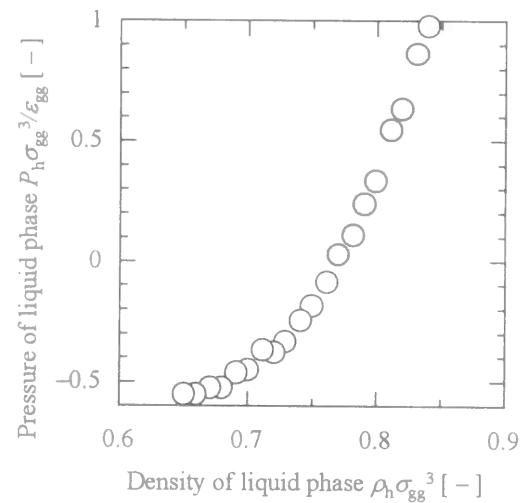


Figure 2-13. Density-pressure relation for liquid phase calculated by the virial theorem from MD simulation results in homogeneous phase.

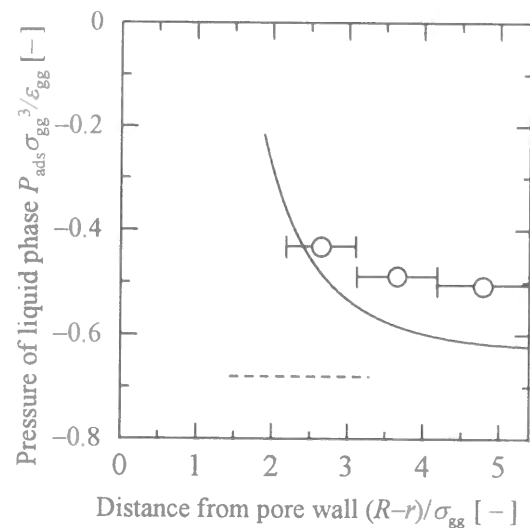


Figure 2-14. Comparison of pressure profile over radial direction within condensed phase under critical condensation condition. Solid line: calculated by proposed model. Dashed line: the Kelvin model. Open circles: pressure corresponding to the local density in pore observed in MD simulation.

3) 凝縮相メニスカス形状

ここでは、提案凝縮モデルが予測する凝縮相-気相界面形状の非一様性の妥当性を検証する。まず MD シミュレーション結果の解析方法を示した後、その解析により得られた理想系での界面形状をモデル予測と比較する。

先ほどの MD シミュレーションのスナップショットで示したように、凝縮相メニスカスの形成が確認された MD シミュレーションでは運動する粒子が観察されるため、界面形状は常に変化する。従って、モデルが予測する界面形状とシミュレーション結果とを正確に比較するには、シミュレーション結果の経時平均値を取って解析しなければならない。本研究では、以下の方法でシミュレーション結果を解析し、経時平均的な界面形状を把握した。

まず、細孔内空間を、細孔半径方向と細孔軸方向に対してそれぞれ微小要素に分割する。各微小要素内に存在する粒子数を測定し、その長時間平均値を取ることで、細孔内局所密度分布を得た。界面の定義に従うと、気相-凝縮相界面に垂直な方向の局所密度分布を取り、そこから決まるゼロ吸着面を気相-凝縮相界面の位置とするのが科学的に正しい本来の方法である。しかしながら、Figure 2-12 で示したように細孔半径方向に不均一な構造を形成している細孔内凝縮相に対して、この定義を適用して界面を決定することは極めて難しい。そこで、近似的に、細孔軸方向の局所密度分布におけるゼロ吸着面を気相-凝縮相界面の位置とみなした。

細孔軸方向の局所密度分布を計算するにあたって、凝縮相の位置の重心の揺れを補正する。本ユニットセル内には凝縮相・表面吸着相・気相が共存する。マイクロカノニカルな MD 法では全粒子数の位置の重心は一定に保存されるのだが、これは三相の全粒子の重心が保存されるのであって、決して凝縮相を構成する粒子集団位置の重心が保存されるわけではない。気相の粒子数は無視小であるが、表面吸着相の粒子数は決して無視小ではないため、その帰結として凝縮相の重心位置は一定に保存されず、細孔軸方向に僅かながら振動するのである。細孔軸付近の $r=0$ から $r=\sigma_{gg}$ の範囲にある粒子は凝縮相に属すると見なしてほぼ間違いがないため、この範囲内の粒子の y 座標位置の重心値 y_g を計算した。

一般にゼロ吸着面を決定するには二相のバルク密度を正確に知る必要がある。ここで

は y 座標方向のゼロ吸着面を正確に決定するため、通常の倍の細孔長さを有するユニットセルを用いた MD シミュレーションを行い y 座標方向の粒子密度分布を測定した。用いたユニットセルサイズは $D=4\text{nm}$ 、 $2l_y=16\text{nm}$ 、 $l_B=4\text{nm}$ 、粒子数 $N=2600$ である。系が十分に平衡に達した後、1ステップ $\Delta t=1.0\times 10^{-14}\text{s}$ の差分計算を 6.5×10^5 ステップ行った。臨界凝縮相は r 方向に 5 つの層状構造を形成するため、臨界凝縮相を各層ごとに分割して y 方向密度分布の解析に用いた。 y 方向には $\Delta y=0.1\sigma_{\text{gg}}$ 間隔でセルを分割し、この二回の分割により作成された環状微小要素内の粒子数の経時平均値を MD シミュレーション結果から得た。その結果、 y 方向密度局所分布 $\rho_i(y)$ は次式で与えられる。

$$\rho_i(y) = \langle N(y) \rangle / [\Delta y \pi (r_i^2 - r_{i-1}^2)] \quad (2-46)$$

ここで、 $\langle N(y) \rangle$ は $y-\Delta y/2$ から $y+\Delta y/2$ の範囲内に存在する、各層内の粒子個数の統計的平均値である。また、各層の区分は前述の解析結果に沿う。各層の局所密度を $\rho_i(y_g)$ で規格化した。粒子計数法により計算されたこの系の平衡気相圧は $P_0/P_{\text{sat}}=0.34$ であり、前述の $2l_y=8\text{nm}$ のユニットセルで得られた臨界凝縮圧に等しいことを確認した。

Figure 2-15 に密度分布を示す。細孔軸付近では y が y_g から離れるにつれて、密度が 0 に減衰した。これは、凝縮相から気相への密度変化である。細孔軸から少し細孔壁に近い位置では、密度は 0 には減衰せずにある一定値に落ち着いた。これは、凝縮相-表面吸着相への密度変化であると思われる。なお、細孔壁近くでは表面吸着相が存在するために、 y 座標方向の局所密度分布は無く一定値であった。これらの局所密度分布曲線からゼロ吸着面を決定し、ゼロ吸着面位置を界面の位置とした。

こうして MD シミュレーションにより得た界面位置を Figure 2-16 に白丸で示す。図中の実線は提案凝縮モデル、破線は Kelvin モデルが予測した凝縮相-気相界面形状である。各モデルとも、MD シミュレーションの臨界凝縮圧 $P_0/P_{\text{sat}}=0.34$ における予測値であるため、それぞれに用いた細孔径は提案モデルで 4.2nm 、Kelvin モデルで 2.4nm である。MD シミュレーションの結果得られた LJ 系での界面形状は半球面状から明らかに歪んだ。また、MD シミュレーション結果は提案凝縮モデルと良好な一致を示したことから、本モデルの妥当性がメニスカス界面形状の観点からも確認された。その一方で Kelvin モデルが予測する界面形状は半球面状であり、理想系の界面形状を正確に予測できなかった。

これらの検証の結果、提案凝縮モデルは MD シミュレーション結果と、臨界凝縮圧力・

臨界凝縮相-気相界面形状・臨界凝縮相内部圧力の全ての点で良好な一致を示し、理想的なシリンダ状細孔内での凝縮現象に関して、その妥当性が確認された

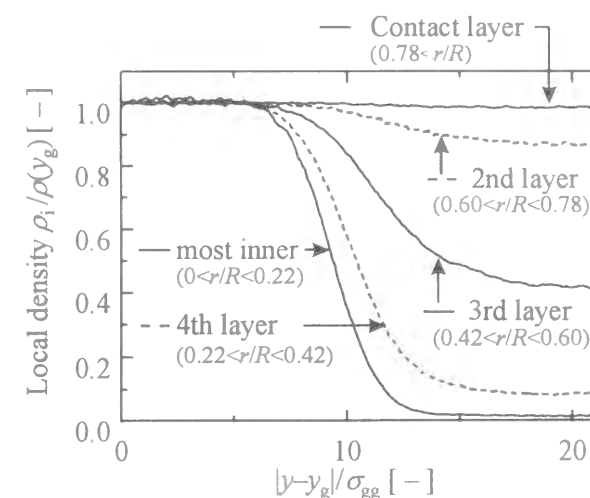


Figure 2-15. Density profile in longitudinal direction at various r under the critical condensation pressure for $D=4.0\text{nm}$.

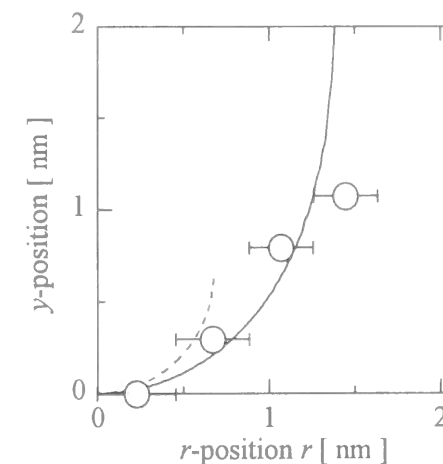


Figure 2-16. Comparison of the shape of the gas-condensate interface under critical condensation condition. Solid line: calculated by proposed model. Dashed line: the Kelvin model. Open circles: MD simulation results determined from the density distribution in Fig. 2-15.

2.4 分子シミュレーションによる不均一細孔における凝縮モデルの検証

2.2 節ではシリンダ状ナノ細孔内での多分子層吸着挙動を Gibbs-MC 法で、2.3 節では臨界凝縮挙動を MD 法を用いてそれぞれ観察し、これらを提案モデルが予測する細孔内平衡関係と比較したところ、分子シミュレーション結果と提案モデルの予測は極めて良好に一致し、これにより提案モデルの妥当性が確認された。

しかしながら、この検証結果は、細孔径が均一であり、真っ直ぐな細孔構造を有し、細孔壁表面がスムーズな細孔に対するものである。現実の細孔は、細孔径分布を有し、細孔は曲がっており、細孔表面は原子による荒さを有する。このことは、前節の検証だけでは、提案モデルは単純化された細孔に対する妥当性を確認されたに過ぎないことを意味する

本節では、Gelb と Gubbins によりコンピュータ上に再現された現実に近い細孔構造を基礎として、彼らによって分子シミュレーション手法で得られたその細孔内での凝縮挙動を提案凝縮モデルを用いて解析する。ユニットセル内の多孔体の細孔径分布の設定と、提案モデルによる予測とを比較することで、複雑な構造と細孔径分布を有するより現実に近い多孔体に対する提案凝縮モデルの妥当性を検証する。

2.4.1 検証方法の概要

分子シミュレーションにより、現実に近い細孔構造を再現する研究は、ゼオライト結晶構造以外に対しては殆ど行われていない。一般に、細孔構造は不均一であるとともに多種多様である上、真の細孔構造そのものの把握が十分なされていないが故に、それらの再現は極めて困難である。

この様な状況の中、1998 年に Gelb と Gubbins が多孔質ガラスの生成メカニズムに着目し、MD 法によりその細孔構造³⁴⁾を再現した。多孔質ガラスとは無定形のシリカ系多孔体である。現実の多孔質ガラスの作成法としては、ガラスの分相による方法、ゾルゲル法や均一粒子の焼結による方法などがあるが、彼らはこの中から分相現象を利用した方法に着目した。現実の分相現象に関わる成分は、50wt%から 75wt%程度の SiO₂と、1wt%から 10wt%程度の Na₂O と、残りの B₂O₃から成り、この他に数 wt%の Al₂O₃が含まれることもあ

る。^{35,36)} このホウケイ酸ナトリウムを主成分とするガラスを高温から冷却すると、酸化ホウ素系とシリカ系の二相に分離する。これを酸もしくは熱水に接触させると Na₂O、B₂O₃相が溶出し、ガラス中に細孔が発現する。この分相発生は、二相の分子間相互作用力の違いに起因すると近似的に解釈できる。そこで、Gelb と Gubbins は互いに相互作用力の異なる二種類の LJ 粒子を高温で均一に混合し、この混合液を急速冷却することで分相現象を再現した。LJ 混合液の分相の後、一方の LJ 粒子を削除するとともに他方の LJ 粒子を細孔壁として固定することで、現実の細孔構造に近い多孔体を作成したのである。なお、この多孔体の細孔径分布は、球体の進入可能域を基礎とした幾何学的な直接観察により得られている。1999 年に、彼らは、この多孔体への LJ 粒子の吸着・凝縮挙動を分子シミュレーションで観察しその吸着等温線³⁷⁾を得ている。本研究では、この吸着等温データを提案凝縮モデルを用いて解析することで多孔体の細孔径分布を予測し、幾何学的な細孔径分布と比較することで、より現実に近い系での提案モデルの妥当性を検証する。

2.4.2 Gelb らの吸着シミュレーション

まず、Gelb と Gubbins が作成した多孔体について述べる。彼らは、高温の二成分混合液相を急速冷却することで多孔体を作成したが、その際に用いられた手法は『クエンチ MD 法』である。クエンチ MD 法とは、マイクロカノニカルアンサンブルでのシミュレーション中に、ある一定期間毎に粒子速度をステップ状に減速させることで、系の設定温度をステップ状に低下させる方法である。なお、この手法はアモルファス構造に関する分子シミュレーション研究において多用される。二種類の LJ 粒子のパラメータ、冷却温度、および冷却後の経過時間をといった条件を様々に変えることで、条件に対応して Figure 2-17 に示すような様々な細孔径分布の多孔体が得られる。なお、彼らの論文では四つの多孔体を幾何学的に直接観察して決定された細孔径分布³⁷⁾が示されている

彼らが作成した多孔体の細孔壁は、架橋酸素原子を想定した LJ 粒子である。これは、前述のように多孔質ガラスの主成分であるシリカのポテンシャルを表現するための設定である。この LJ 粒子の LJ パラメータは $\epsilon_{ss}/k=230\text{K}$, $\sigma_{ss}=0.27\text{nm}$ である。また、細孔壁を構成する LJ 酸素粒子の真密度は $\rho_s^* = \rho_s \sigma_{ss}^3 = 0.868$ である。ユニットセルは 辺 $100\sigma_{ss}$ の立方

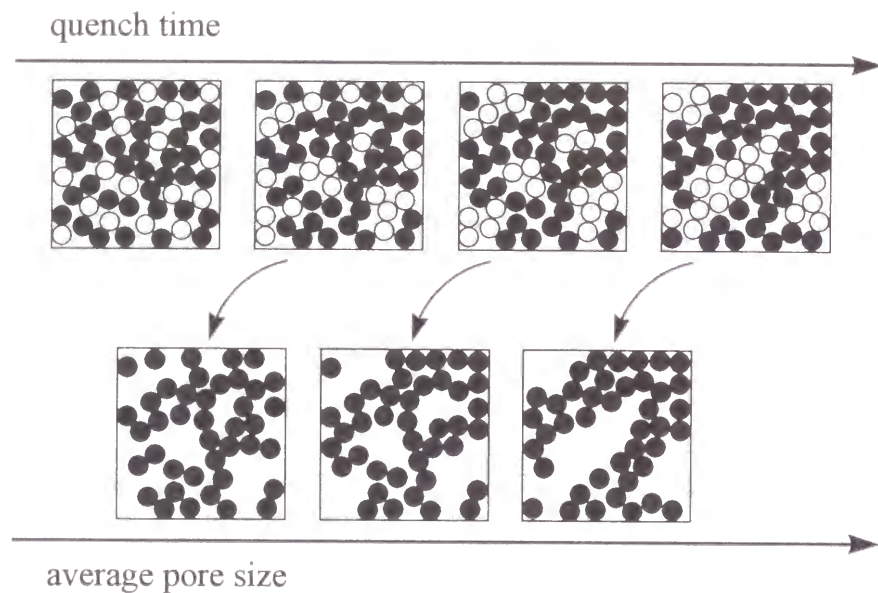


Figure 2-17. Two-dimensional schematic figure of generation of realistic porous glass. Quench-MD simulations of a binary mixture (top) produce a series of networked structures which are processed into adsorbent models. Snapshots taken later stages in the phase separation are made into porous samples (bottom) with increasing average pore size.³⁷⁾

体であり、三方向に周期境界条件が課せられている。また、多孔体の空隙率はおよそ30%である。

この多孔体に対する LJ 窒素粒子の吸着等温線が GCMC 法により与えられている。GCMC 法の詳細は第 5 章で後述する。Gelb と Gubbins が用いた LJ 窒素粒子のパラメータは $\epsilon_{gg}/k=95.2\text{K}$, $\sigma_{gg}=0.375\text{nm}$ である。LJ 酸素粒子と LJ 窒素粒子間の相互作用強度は Lorentz-Berthelot 結合則により与えられている。LJ 酸素粒子と LJ 窒素粒子の双方に切断距離が設定されており、その値 r_c は $3.5\sigma_{ss}(=2.5\sigma_{gg})$ であった。これは扱う粒子が非常に多い大規模系におけるシミュレーションで現在多用される設定である。系の設定温度は $T^*=Tk/\epsilon_{gg}=0.80$ である。これらの設定により、四種類の多孔体に対する LJ 窒素粒子の吸

着等温線が得られた。このうち少なくとも一つの多孔体については、吸着等温線と脱着等温線の違いが大きく、この差として三方向の周期境界条件を課したことによる『人為的ヒステリシス』が僅かでも含まれる可能性を完全には排除できない。また、他の二つの多孔体については、吸着等温線のみが示されている。これら三つの吸着平衡関係が熱力学的に正確な吸着平衡関係を表すのか疑わしい点が残るため、提案凝縮モデルの検証には用いることは不適切であると判断した。残る一つの多孔体については、吸着等温線と脱着等温線の違いが比較的小さいため、これは『真の吸着平衡関係』を比較的正确に表現している可能性が高い。そこで、提案凝縮モデルの検証対象として、Figure 2-18 に示すこの吸着等温データ³⁷⁾を用いた。

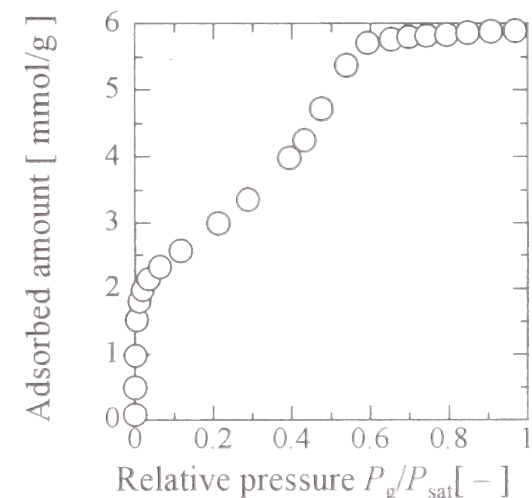


Figure 2-18. Adsorption isotherm of N_2 -like LJ fluid on realistic porous glass of "Sample A" obtained by GCMC simulations.³⁷⁾

2.4.3 シミュレーション結果と凝縮モデルの比較

前節と同様の手法を用いて、提案凝縮モデルの妥当性を検証する。まず、細孔内での吸着平衡関係を得るために、Gelb と Gubbins が用いた LJ 窒素粒子-LJ 多孔体間の相互作用力、LJ 窒素粒子のバルク物性値を得る必要がある。彼らの LJ 粒子の設定は、 $r_c=2.5\sigma_{gg}$ 、 $T^*=0.80$ である。これとほぼ同じ設定、すなわち $r_c=2.5\sigma_{gg}$ 、 $T^*=0.809$ の LJ 粒子のバルク物性値は、 $V_p^*=V_p/\sigma_{gg}^3=1.367$ 、 $\gamma_N^*=\gamma_N\sigma_{gg}^2/\varepsilon_{gg}=0.389$ として既往の研究^{31,32)} で明らかにされているので、本検証ではこの値を用いる。また、細孔壁ポテンシャル関数としては、前節の(2-39)式と同様の Peterson 型関数を用いた。ただし、吸着質粒子の r_c は $2.5\sigma_{gg}$ 、本節の細孔壁の r_c は $3.5\sigma_{gs}(=2.5\sigma_{gg})$ であり、この切断距離を考慮すると、細孔壁ポテンシャルの過剰量 $\Delta\psi$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \psi_{gs} - \psi_{gg} \\ &= -\pi(\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \varepsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6) \times (K_3(r, R) - K_3(r, \max(r + 2.5\sigma_{gg}, R))) \end{aligned} \quad (2-47)$$

方、Kelvin モデルで用いる表面吸着膜厚みの計算には、Gelb らの多孔体を構成する粒子と同種粒子で出来た非多孔体に対する標準吸着等温線が必要である。ここでは、その推算に Frenkel 理論を用いる。³⁸⁾ まず、非多孔体の構成粒子からの切断距離を考慮すると、非多孔体が吸着質粒子に与えるポテンシャルは次式で与えられる。

$$\phi_{gs} = -\frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 \frac{1}{t^3} - \left(-\frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 \frac{1}{(3.5\sigma_{gs} - t)^3} \right) \quad (2-48)$$

同様に、吸着質粒子からなるバルク液相で非多孔体を置換した場合に、吸着質粒子が受けるポテンシャルは、次式で与えられる。

$$\phi_{gg} = -\frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 \frac{1}{t^3} - \left(-\frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6 \frac{1}{(2.5\sigma_{gg} - t)^3} \right) \quad (2-49)$$

ここで $3.5\sigma_{gs}=2.5\sigma_{gg}$ なので、標準吸着等温線は Frenkel 理論により、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} kT \ln \frac{P_g}{P_{sat}} &= \phi_{gs} - \phi_{gg} \\ &= -\frac{2}{3}\pi(\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \varepsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6) \times \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{(2.5\sigma_{gg} - t)^3} \right) \end{aligned} \quad (2-50)$$

これらの LJ 系の物性値を用いて、提案モデルと、Kelvin モデルが予測する毛管凝縮平衡曲線を計算する。この関係を Figure 2-19 に表す。ここに記された細孔直径は、細孔壁表面粒子の中心間距離である。従って、一般に細孔径として用いられる『実効的な細孔径』は Figure 2-19 の値よりも、LJ 架橋酸素粒子の直径の分だけ小さい。

これらの気液共存曲線を用いて、Gelb らの吸着等温線を Dollimore-Heal 法³⁹⁾ で解析することで、この LJ 多孔体の細孔径分布を評価する。GCMC 法により発現した細孔内凝縮現象においては吸着側の等温線の方が比較的安定相に近いことが知られており、⁴⁰⁾ 本評価においてもこれに準じた。Figure 2-20 に評価結果を示す。横軸の細孔径は実効細孔径を示す。縦軸は $\Delta V/\Delta R$ であり、細孔径分布曲線の示す総面積が 1 になるよう規格化した。点線は Gelb らによる幾何学的な真の細孔径分布、実線は提案モデルによる評価、破線は Kelvin モデルによる評価である。Kelvin モデルは細孔径分布を 1nm ほど過小評価したのに対して、提案モデルは細孔径分布を極めて正確に評価した。これにより、細孔壁表面に原子構造があり、細孔が曲がっており、細孔径分布を有する多孔体に対しても、提案モデルは極めて正確に細孔径分布を予測することが示された。

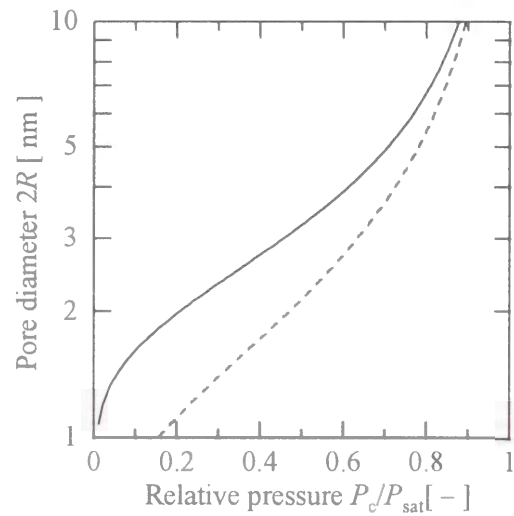


Figure 2-19. Capillary coexistence curves: solid line, proposed model; dashed line, the Kelvin model.

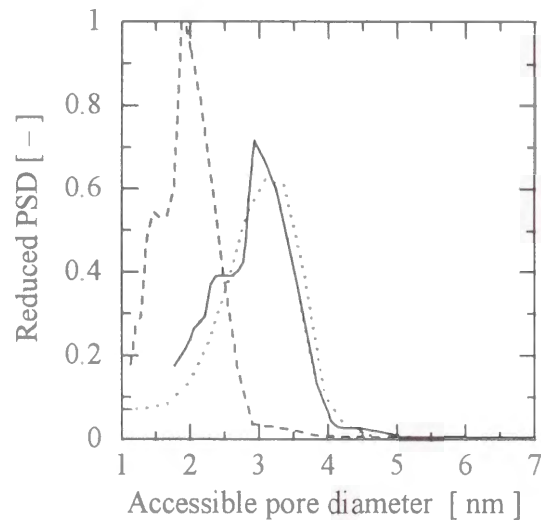


Figure 2-20. Pore size distribution (PSD) calculated from adsorption isotherm based on capillary coexistence curves of Figure 2-19: solid line, prediction by proposed model; dashed line, the Kelvin model; dotted line, “true” PSD determined geometrically.³⁷⁾

2.5 結言

本章では、細孔壁-吸着質分子間相互作用が既知であることを条件に、提案凝縮モデルの妥当性を検証するため、分子シミュレーション手法を用いて理想的実験系における吸着平衡関係を得た。

まず、シリンダ状 LJ シリカ細孔内の LJ 窒素粒子の多分子層吸着平衡関係と、この細孔と同じポテンシャル過剰量を有するスリット状仮想細孔内での多分子層吸着平衡関係をシミュレートし、これらの結果の比較により、多分子吸着層の表面張力の寄与を推定する手法を新たに考案した。この方法を Gibbs-MC 法を用いて実行し、シミュレーション結果を解析したところ、分子数個分の厚みしかない多分子吸着層の表面にも表面張力は発現すると扱えること、バルクでの表面張力値を Gibbs-Tolman-Koenig-Buff の式で変換して得られる表面張力値によって、多分子吸着層の吸着膜厚みを正確に予測可能なことを明らかにした。

続いて、提案凝縮モデルの、臨界凝縮圧力・臨界凝縮相-気相界面形状・臨界凝縮相内部圧力の予測の妥当性を検証するため、気相との境界面の概念を導入したユニットセルを採用した MD 法を用いて、シリンダ状 LJ シリカ細孔内の LJ 窒素粒子の吸着・凝縮平衡関係を観察した。モデル予測は MD シミュレーション結果と、臨界凝縮圧力・臨界凝縮相-気相界面形状・臨界凝縮相内部圧力の全ての点で良好な一致を示し、これにより本提案凝縮モデルの妥当性が確認された。

さらに、Gelb らの現実的な細孔構造を有する LJ シリカ多孔体への LJ 窒素粒子の吸着等温線を本凝縮モデルを用いて解析することで、細孔径分布を有し、細孔が曲がっており、細孔表面に原子による荒さを有した多孔体においても、提案凝縮モデルは正確な細孔径分布の推定に成功した。

2.6 使用記号

C_γ	表面張力の減衰を表す吉岡の補正係数	[-]	V_{ads}	吸着相部の体積	[m ³]
D	シリンダ状細孔の細孔直径 (=2R)	[m]	V_{gas}	吸着相部の体積	[m ³]
E_i	LJ 粒子 i が周囲から受ける総ポテンシャル	[J]	V_h	準安定なバルク液相の体積	[m ³]
f_B	粒子の衝突頻度	[m ⁻² ·s ⁻¹]	V_p	凝縮流体のバルク液体状態における分子 1 個あたりの体積	[m ³]
k	ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]	y_B	凝縮相重心の y 成分座標	[m]
l_B	緩衝場の長さ	[m]	z_{ij}	粒子間距離の z 方向要素	[m]
l_γ	シリンダ状細孔の長さの半分	[m]	z^w	細孔壁からの距離	[m]
N	別途指定の空間内に存在する粒子数	[-]	z_1^w	$\rho(z^w)$ が極大値をとるような細孔壁からの距離	[m]
N_{ads}	吸着相部内の粒子数	[-]	ΔE_{ads}	吸着相部のエネルギー変化	[J]
N_h	準安定なバルク液相の粒子数	[-]	Δr	局所密度解析に用いた刻み幅	[m]
P_c	臨界凝縮圧	[Pa]	Δt	1 ステップの時間刻み	[s]
P_g	気相圧力	[Pa]	Δy	凝縮相内部密度分布を計算する際に用いる刻み幅	[m]
P_h	準安定なバルク液相の圧力	[Pa]	Δz	局所密度解析に用いた刻み幅	[m]
P_{sat}	飽和蒸気圧	[Pa]	$\Delta\psi$	細孔壁から LJ 粒子が受けるポテンシャルの過剰量	[J]
p_{ads}	バルク気相部から吸着相部への移動(吸着)確率	[-]	$\Delta\psi_c$	シリカ細孔における、細孔壁ポテンシャルの過剰量	[J]
p_{des}	吸着相部からバルク気相部への移動(脱着)確率	[-]	$\Delta\psi_i$	仮想細孔における、細孔壁ポテンシャルの過剰量	[J]
p_{mov}	吸着相内粒子移動確率	[-]	ϵ_{gg}	LJ 粒子のポテンシャル強度パラメータ	[J]
R	シリンダ状細孔の細孔半径	[m]	ϵ_{gs}	LJ 粒子-LJ 固体間のポテンシャル強度パラメータ	[J]
r	細孔半径方向座標	[m]	ϕ_{gg}	非多孔性固体を吸着質バルク液体で置換したときに LJ 粒子が受けるポテンシャル	[J]
r_0	吸着膜-気相界面の r 座標	[m]	ϕ_{gs}	LJ 粒子が非多孔性固体から受けるポテンシャル	[J]
r_c	切断距離	[m]	γ_{gl}	凝縮相-気相界面張力	[J·m ⁻²]
r_i	細孔壁から近い順で i 番目に、 $\rho(r)$ が極小値を取る r 方向の位置	[m]	ρ_1	凝縮相-気相界面の局所的曲率半径	[m]
r_{ij}	二つの LJ 粒子 i と j の間の距離	[m]	ρ_2	凝縮相-気相界面の局所的曲率半径	[m]
T	温度	[K]	ρ_g	LJ 窒素粒子のバルク液体の数密度	[m ⁻³]
t	表面吸着膜の厚み	[m]	ρ_l	第 1 層の粒子密度	[m ⁻³]
u_i	LJ 粒子 i が周囲の同種粒子から受けるポテンシャル	[J]	ρ_h	準安定なバルク液相の粒子密度	[m ⁻³]
u_{ij}	二つの LJ 粒子 i と j の間の二体間ポテンシャルエネルギー	[J]	ρ_L	吸着膜厚み方向の局所粒子密度	[m ⁻³]

ρ_s	シリカを構成する LJ 酸素粒子の数密度	[m ⁻³]
σ_{gg}	LJ 粒子間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
σ_{gs}	LJ 粒子-LJ 固体間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
ψ_{gg}	細孔壁を吸着質バルク液体で置換したときに LJ 粒子が受けるポテンシャル	[J]
ψ_{gs}	LJ 粒子がシリンダ状細孔壁から受けるポテンシャル	[J]
ψ^{C-A}	シリカ細孔壁が占めるシリンダ状の空間を、LJ 窒素粒子で作成したバルク液相で置換したときに、LJ 窒素粒子が受けるポテンシャル	[J]
ψ^{C-W}	LJ 窒素粒子が受ける、シリンダ状シリカ細孔壁ポテンシャル	[J]
ψ_i	仮想細孔壁から LJ 窒素粒子が受けるポテンシャル	[J]
ψ^{S-A}	仮想細孔壁が占めるスリット状の空間を、LJ 窒素粒子で作成したバルク液相で置換したときに、LJ 窒素粒子が受けるポテンシャル	[J]
E_i	LJ 粒子 i が周囲から受ける総ポテンシャルベクトル	[J]
F_i	LJ 粒子 i が受ける力ベクトル	[N]
r_i	LJ 粒子 i の位置ベクトル	[m]
r_i^n	n ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトル	[m]
r_i^{n+1}	$n+1$ ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトル	[m]
r_i^{n-1}	$n-1$ ステップ時における LJ 粒子 i の位置ベクトル	[m]
r_{ij}	LJ 粒子 i と j の間の位置ベクトル	[m]
u_{ij}	LJ 粒子 i と j の間の二体間ポテンシャルベクトル	[J]
u_i	LJ 粒子 i が周囲の同種粒子から受けるポテンシャルベクトル	[J]
v_i	LJ 粒子 i の速度ベクトル	[m·s ⁻¹]
v_i^{n+1}	$n+1$ ステップ時における LJ 粒子 i の速度ベクトル	[m·s ⁻¹]
ψ_{gs}	シリンダ状細孔内での、LJ 窒素分子がシリカ細孔壁から受けるポテンシャルベクトル	[J]
ψ_{PBF}	緩衝場での、LJ 窒素分子が緩衝場から受けるポテンシャルベクトル	[J]
上付添字		
*	無次元化	

2.7 参考文献

- 1) 宮原 稔, 日本吸着学会 第10回吸着シンポジウム講演要旨集, 38, (1998).
- 2) 吉岡 朋久, 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証 京都大学博士論文, 80, (1997).
- 3) M. Mareschal, M. Baus and R. Lovett, *J. Chem. Phys.*, **106**(2), 645, (1996).
- 4) J. P. R. B. Thompson and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **81**(1), 530, (1984).
- 5) J. Z. Tang and J. G. Harris, *J. Chem. Phys.*, **103**(18), 8201, (1995).
- 6) M. J. Haye and C. Bruin, *J. Chem. Phys.*, **100**(1), 559, (1994).
- 7) R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**(3), 645, (1949).
- 8) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **17**(3), 338, (1949).
- 9) J. C. Melrose, *Ind. and Eng. Chem.*, **60**(3), 53, (1968).
- 10) D. S. Choi, M. S. Jhon and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **53**(7), 2608, (1970).
- 11) J. R. Henderson and P. Schofield, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **380**, 211, (1982).
- 12) J. R. Henderson and P. Schofield, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **380**, 231, (1982).
- 13) M. Baus and R. Lovett, *J. Chem. Phys.*, **103**(1), 377, (1995).
- 14) A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, **61**, 813, (1987).
- 15) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. K. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1089, (1953).
- 16) B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **103**(1), 377, (1995).
- 17) 吉岡 朋久, 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証 京都大学博士論文, 70, (1997).
- 18) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **82**, 1789, (1986).
- 19) M. Heuchel, R. Q. Snurr and E. Buss, *Langmuir*, **13**, 6795, (1997).
- 20) J. M. D. Macelroy and K. Raghavan, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2068, (1990).
- 21) A. Brodka, *Mol. Phys.*, **83**, 803, (1994).
- 22) T. Nitta, M. Nozawa, and Y. Hishikawa, *J. Chem. Eng. Japan.*, **26**, 266, (1993).
- 23) B. K. Peterson and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **62**, 215, (1987).

- 24) A. Papadopolou, F. van Swol, and U. M. B. Marconi, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6942 (1992).
- 25) S. Jiang, C. L. Rhykerd and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **79**, 373, (1993).
- 26) M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124, (1997).
- 27) L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98, (1967).
- 28) 上田 顕, コンピュータシミュレーション – マクロな系の中の原子運動, 株式会社朝倉書店, 東京, 82, (1994).
- 29) D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics (シミュレーション物理学; 日本語翻訳版)*, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 東京, 111, (1990).
- 30) G. A. Chapela and G. Saville, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II.*, **73**, 1133, (1977).
- 31) M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker and C. Bruin, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3789, (1988).
- 32) C. D. Holcomb, P. Clancy and J. A. Zollweg, *Mol. Phys.*, **78**, 437, (1993).
- 33) L. Chen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 10214, (1995).
- 34) L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097, (1998).
- 35) W. Haller, *Nature*, **206**, 693, (1965).
- 36) W. Haller, *J. Chem. Phys.*, **42**, 686, (1965).
- 37) L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **15**, 305, (1999).
- 38) G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931, (1948).
- 39) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109, (1964).
- 40) M. Schoen, *Computer Simulation of Condensed Phase in Complex Geometries*; Springer-Verlag: Berlin, (1993).

第3章 実在多孔体を用いたナノ細孔内凝縮モデルの検証

3.1 緒言

前章で、簡便かつ正確なシリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルの妥当性を確認した。しかしながら、この検証は LJ 粒子と LJ 多孔体を用いた理想的実験系における分子シミュレーションによるものである。すなわち、LJ 系でのみ提案凝縮モデルの妥当性が確認されたことを意味し、現実の多孔体への有用性を予測することは不可能である。例えば、前章の分子シミュレーションでは、吸着質分子の構造・分子対加成性の仮定・切断距離の導入など、現実には忠実ではない設定がなされているのである。このように、分子シミュレーションとは、人の手によって設定されたマイクロ特性を基礎として、人の手によって設定された物理法則に忠実に、その系のマクロ特性を与える手法に過ぎないので、現実を忠実に再現することは『そもそも不可能』である。従って、一連の検証の最終段階として、理想系に対する凝縮モデルが、どのような工学的実用性を有するかを把握するには、提案凝縮モデルを現実系に適用してその実用性を検証するしか他に手段はない。

現実系での検証においては、提案凝縮モデルの細孔径評価精度の検証という目的から、検証材料の正確な細孔径が先験的に把握されなければならない。しかし、多孔体は細孔構造を固体内部に有するため、電子顕微鏡等を用いた外部観察による細孔径の把握は不可能である。さらに、通常、ナノ多孔体は高規則性構造を有していないため、X 線回折等の方法により、固体内部の規則構造から細孔径を決定することも不可能である。このように、多孔体の正確な細孔径の把握は、その無秩序構造により困難を極めてきた。

だが、1990 年代に入って、高規則性シリカ多孔体¹⁾ やカーボンナノチューブ²⁾ にみられるように、極めて規則性の高いナノ細孔を制御・生成する手法が相次いで開発された。これらの高規則性多孔体の出現により、従来ならば不可能であった正確なナノ細孔径の把握の可能性が生まれたのである。本編では、提案凝縮モデルの細孔径評価精度を検証するために、高規則性シリカ多孔体 FSM-16 を検証対象として用いた。

本章は、高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と『コロイド超微粒子プローブ法』による FSM-16 の正確な細孔径の決定、窒素-FSM-16 細孔壁間相互作用強度の同定、提案凝縮モデルを用いた FSM-16 細孔径の推定、から構成される。

3.2 FSM-16 の正確な細孔径の決定

本研究では提案凝縮モデルの検証材料として、Inagakiらによって開発された高規則性シリカ多孔体 FSM-16^{3,4)}を用いた。これは、層状シリケートを界面活性剤で処理した後、空气中で焼成することで得られる。SiO₂を主成分とする FSM-16 の細孔構造は、界面活性剤の棒状ミセルを鋳型として得られたものである。従って、FSM-16 の細孔構造の特徴として、均一かつ直線状に数百 nm 伸びた細孔がハニカム状に配列している点が挙げられる。この特徴から、正確な細孔径の把握が可能であると考え、以下の二つの方法によって正確な細孔径の決定を試みた。

3.2.1 TEM 観察による FSM-16 細孔径の決定

物理的衝撃による細孔構造の破壊を最小限に押さえるため、粉末状の FSM-16 を液体窒素中で極低温に保持したまま乳鉢を用いて粉碎した。液体窒素の蒸発後、得られた微粉末を炭素支持薄膜上に空气中で付着させ、加速電圧 200kV、倍率 51200 倍の条件で TEM を用いて撮影した。通常多孔体とは異なり、FSM-16 はその細孔径の均一性、ならびに直線状の細孔構造といった特異性により、正確な細孔直径を TEM 観察で把握することが出来、Figure 3-1 のような蜂の巣状の電子線の影を確認した。六角形の影が細孔壁、影で囲まれた空間が細孔であると思われる。真上から撮影された細孔の断面ほど正六角形に近いことが期待されるのに対し、斜め上方から観察された細孔断面の像は歪んで映る点を考慮して、最も正六角形に近い形状を有する細孔の影から細孔径を特定した。その結果、影の辺と辺の内側の縁の間が 3.1nm、頂点と頂点の間が 3.2nm から 3.3nm であったことから、FSM-16 の正確な細孔直径は $3.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ であると結論付けた。また、細孔壁と思われる陰の厚みは $0.9 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ であり、通常多孔体に比して非常に薄い細孔壁によって FSM-16 が構成されることも把握した。なお、より高倍率での観察も試みたが、その場合には細孔壁が TEM の照射電子の有する高エネルギーにより破壊された。これは、FSM-16 特有の薄い細孔壁とそのアモルファス構造に起因すると思われる。

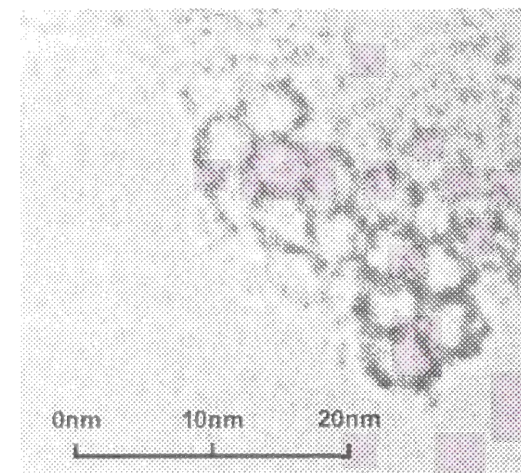


Figure 3-1 Example of TEM image of FSM-16.

3.2.2 コロイド超微粒子プローブ法による FSM-16 細孔径の決定

前述の TEM 観察で決定された細孔径の妥当性をさらに補強するために、もう一つの手法で FSM-16 の細孔径の同定を試みた。その方法とは、ロジウム(Rh)超微粒子コロイド分散液を用いたプローブ法であり、以下にその手法の詳細を記す。まず、Hirai らの手法⁵⁾を参考に、メタノールを還元剤、ポリビニルピロリドン(PVP)を分散媒として用いることで、塩化ロジウム(III)の還元を制御し、Rh ナノ微粒子を作成した。具体的手順としては、まず、メタノール 25ml-水 25ml の混合液に、平均分子量 360000 の PVP150mg、塩化ロジウム(III)を 8.8mg(0.033mmol)を溶解させて原料液を作成した。この原料液を加熱板を用いて 368K に保持し、大気中で原料液の還流操作を 4 時間行うことで塩化ロジウム(III)の還元反応を起こし、明赤色の原料液から Rh 金属が示す暗褐色のコロイド溶液を得た。

この Rh コロイド分散液を炭素支持薄膜上に蒸発乾固させ、TEM 観察により Rh 超微粒子の粒子径分布を決定した。加速電圧 200kV、倍率 157000 倍もしくは 188000 倍の条件で Rh 超微粒子を撮影し観察したところ、Figure 3-2 に示すような Rh 粒子の像が得られた。これらの像の直径を 744 個の Rh 粒子について測定したところ、Figure 3-3 破線に示すよう

な 1.5nm から 5.5nm の粒子径の累積分布を得た。

細孔内をメタノール-水の混合液で置換した FSM-16 粉末 1g を 298K に保持した Rh コロイド分散液に浸す回分操作を行い、FSM-16 細孔内への Rh 超微粒子の吸着挙動を観察した。なお、FSM-16 細孔容積と Rh 金属密度を基に、コロイド溶液中に存在する Rh 超微粒子の全体積に比して、FSM-16 の細孔容積が約 1,200 倍であることを確認した。10 日間の回分操作の間 FSM-16 に接触し続けたコロイド分散液を炭素支持薄膜上に蒸発乾固させ、747 個の Rh 超微粒子を同様の条件で TEM 観察したところ、Figure 3-3 実線の粒子径分布を得た。ここで、直径 4.5nm 以上の Rh 粒子は FSM-16 細孔内に捕捉されない、すなわちこのサイズ領域の粒子径分布は不変であると仮定して、回分操作前後の二つの粒子径分布曲線をフィッティングし揃えた。この仮定に基づく比較の結果、回分操作後では、3.0nm 以下の大きさの粒子の存在比率が明らかに減少した。この減少は、粒子径 3.0nm 以下の Rh 超微粒子が FSM-16 細孔内に捕捉された、と解釈するのが妥当と思われる。このサイズ域の粒子を捕捉するには、FSM-16 の細孔径が 3.0nm 以上でなくてはならないと思われる。この実験により、間接的ながらも、前述の TEM 観察により得られた FSM-16 の正確な細孔径 $3.2 \pm 0.2 \text{nm}$ の妥当性を支持する結果が得られた。

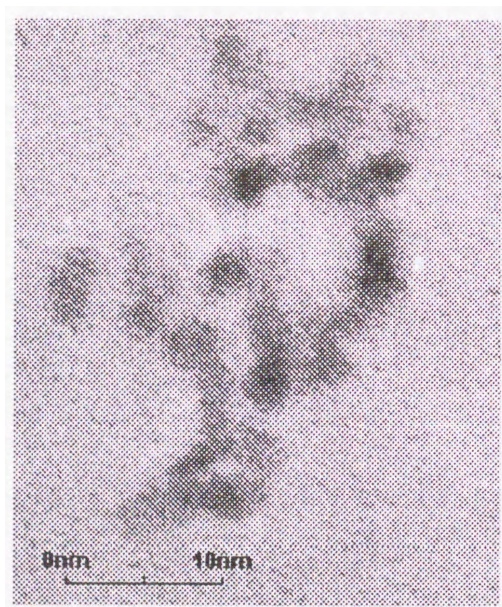


Figure 3-2 Example of TEM image of Rh particles.

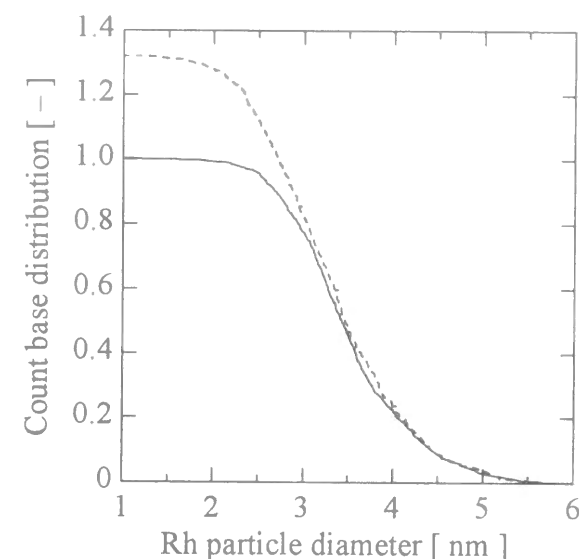


Figure 3-3. Normalized size distributions of Rh particles before and after contact with FSM-16. Solid line: After contact with FSM-16. Dashed line: Before contact with FSM-16.

3.3 凝縮モデルの FSM-16 への適用

本節では、提案凝縮モデルによる FSM-16 細孔径の予測を目指し、提案モデルに不可欠な『窒素分子-FSM-16 細孔壁間相互作用強度』の同定と、FSM-16 細孔内での窒素の気液平衡関係の導出を行う。また、この気液平衡関係を用いて、FSM-16-窒素吸着等温線を解析することで FSM-16 の細孔径分布を予測する。この予測値を、前節で決定された正確な細孔径と比較することで、提案凝縮モデルの妥当性を検証する。

3.3.1 窒素分子-FSM-16 細孔壁間相互作用強度の同定

シリカ多孔体への窒素の吸着は、London 分散力に起因する典型的な物理吸着現象である。また、FSM-16 の細孔形状は TEM 観察からハニカム状であることが確認されたので、細孔形状をシリンダ状と近似して提案モデルで解析するのが妥当と判断した。

まず、窒素分子-FSM-16 細孔壁間相互作用ポテンシャルを表現するため、シリンダ状細孔の分散力ポテンシャル場の記述に適する Peterson 型関数⁶⁾を採用した。第 2 章でも

述べたように、細孔壁を吸着質のバルク相で置換した場合のポテンシャル差が、提案モデル中の $\Delta\psi$ である。また、分散場を考慮する際には引力項のみを考慮すればよいので、原子間相互作用が LJ(12-6)ポテンシャルで表される場合、 $\Delta\psi$ は次式で与えられる。

$$\Delta\psi = \psi_{gs} - \psi_{gg} = -\pi(\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6)K_3(r, R) = -\frac{3C}{2}K_3(r, R) \quad (3-1)$$

$$C = \frac{2}{3}\pi(\epsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^6 - \epsilon_{gg}\rho_g\sigma_{gg}^6)$$

(3-1)式中の定数 C は、吸着質と同種分子のバルク液相のポテンシャル場を基準とした、細孔壁ポテンシャルの相対的強度を表すパラメータを意味する。

Figure 3-4 に FSM-16 に対する窒素の吸着/脱着等温線を示す。これは、全自動吸着等温線測定装置 BELSORP 28 (BEL JAPAN, INC.)を用いて測定した、窒素の標準沸点 77.35K における等温線である。FSM-16 の細孔の高規則性を反映して、相対圧 P_g/P_{sat} が 0.3 付近で等温線の急激な上昇が観察された。また、脱着側の $0.05 < P_g/P_{sat} < 0.15$ の範囲の等温線を用いることで、BET 表面積は $923\text{m}^2/\text{g}$ と決定された。この圧力域では、その高規則性故に凝縮現象は起きないと考えられる。

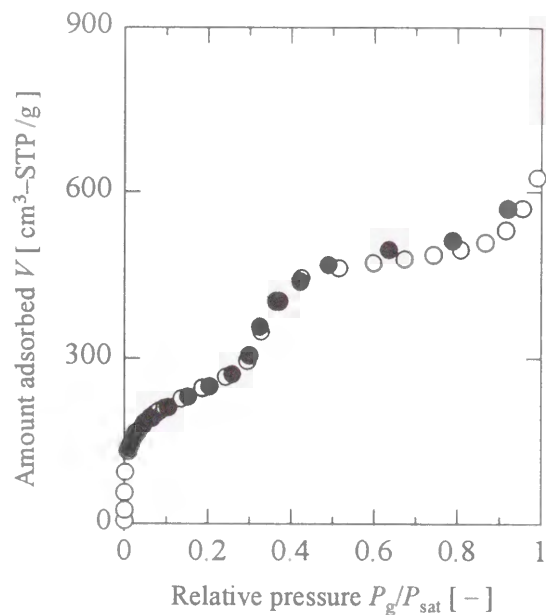


Figure 3-4 Nitrogen isotherms for FSM-16. Open circles: adsorption branch. Closed circles: desorption branch.

次に、窒素分子-FSM-16 細孔壁間相互作用強度を同定する。FSM-16 における定数 C 、すなわち $C_{\text{FSM-16}}$ をフィッティングパラメータとして、(3-2)式と未凝縮領域の吸着平衡データから最小二乗法により決定した。(3-2)式は、本質的には、(1-13)式と同じである

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{sat}} = \Delta\psi(r_0, R, C_{\text{FSM-16}}) - V_p \frac{\gamma_{gl}(r_0)}{r_0} \quad (3-2)$$

このフィッティングにおいて(3-2)式が要求するのは、吸着量ではなく、細孔壁表面と吸着膜表面間の距離である。従って、フィッティングの前に吸着等温データをこの距離に変換しなければならない。そこで、まず、BET 比表面積と窒素のバルク液体密度 $0.808\text{g}/\text{cm}^3$ を用いて、吸着量を表面吸着膜の厚みに変換した。さらに、Figure 3-5 に示す、シリカ表面の架橋酸素原子と窒素分子とのサイズの違いを考慮すると、モデルの要求する距離 t は次式で与えられる。

$$t = R - r_0 = \frac{V_{\text{Ads}}}{A_{\text{BET}}} - \frac{S_{\text{N}_2} - S_0}{2} = \frac{V_{\text{Ads}}}{A_{\text{BET}}} - \frac{0.354\text{nm} - 0.300\text{nm}}{2} \quad (3-3)$$

ここで、 V_{Ads} は吸着量を窒素のバルク液相密度を用いて変換した液体窒素体積である。 A_{BET} は BET 比表面積である。液体窒素の単分子層厚み S_{N_2} は、バルク液相密度と分子占有面積⁷⁾により決定した。架橋酸素原子のサイズ S_0 には van der waals 直径 0.30nm ⁸⁾を採用した。

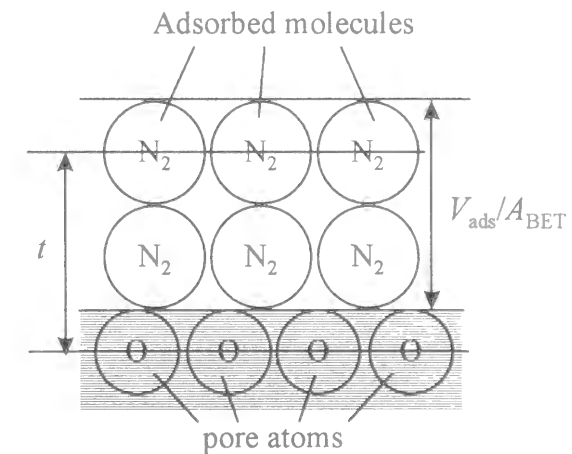


Figure 3-5 Schematic representation of difference between experimentally obtained thickness of adsorbed film and that defined in eqs 3-2 and 3-4.

また、(3-2)式は、フィッティングに際して細孔半径 R を必要とする。この値には、『提案モデルが最終的に予測するであろう』FSM-16 細孔径分布のピーク値から $R=1.85\text{nm}$ を試行法により決定し用いた。最小二乗法による $C_{\text{FSM-16}}$ のフィッティング結果を Figure 3-6 に示す。決定された $C_{\text{FSM-16}}$ は $6.5 \times 10^{-23} \text{Jnm}^3$ であった。このフィッティングは吸着層数 N_L が $0.9 < N_L < 1.1$ となる範囲で行われた。これより少ない吸着層数では吸着現象に対して細孔壁ポテンシャルの反発力効果が、これより多い吸着層数では凝縮現象の発生がそれぞれ懸念され、多分子吸着現象を細孔壁引力の影響のみで説明する事が出来ないためである。

なお、厚い細孔壁と広い細孔径分布を有する通常の多孔体における定数 C_s は、その多孔体自身の吸着等温線からは決定することは出来ない。なぜなら、細孔構造の不均一性が故に、フィッティングが前提とする未凝縮状態が保証されないためである。このような場合には、同種吸着質-同一組成の非多孔性固体の標準吸着等温線から計算すべきであり、(3-4)式の Frenkel 等温式⁹⁾を用いて、 C_s を決定するのが物理的に妥当であろう。

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}} = \psi_{\text{gs}} - \psi_{\text{gg}} = -\frac{2}{3} \pi (\epsilon_{\text{gs}} \rho_s \sigma_{\text{gs}}^6 - \epsilon_{\text{gg}} \rho_g \sigma_{\text{gg}}^6) \frac{1}{t^3} = -\frac{C_s}{t^3} \quad (3-4)$$

(3-1)式と(3-4)式の比較から、標準吸着等温線から得た定数 C_s が、シリンダ状細孔内の細孔壁ポテンシャル強度を表現することから、その汎用性が確認された。

続いて、(3-4)式を用いて標準吸着等温線からの C_s の同定を試みる。BEL JAPAN Inc. による窒素-非多孔性シリカの標準吸着等温データを C_s の同定に用いた。この等温線は Pierce の標準吸着等温線¹⁰⁾ とほぼ一致し、その妥当性が確認された。最小二乗法による C_s のフィッティング結果を Figure 3-7 に示す。決定された C_s は $1.3 \times 10^{-22} \text{Jnm}^3$ であった。このフィッティングは吸着層数 N_L が $0.9 < N_L < 1.8$ となる範囲で行われた。このフィッティング範囲は Miyahara らによって提案されたものである。¹¹⁾

$C_{\text{FSM-16}}$ は C_s のほぼ半分の値であった。この違いは FSM-16 の細孔壁の 0.9nm という異常な薄さに起因する。なぜならば、 C_s の値には 0.9nm 以遠からの細孔壁ポテンシャルも含まれるのに対して、FSM-16 の細孔壁ポテンシャルは 0.9nm 以遠からは殆ど存在せず、その帰結として $C_{\text{FSM-16}}$ が小さくなるためである。

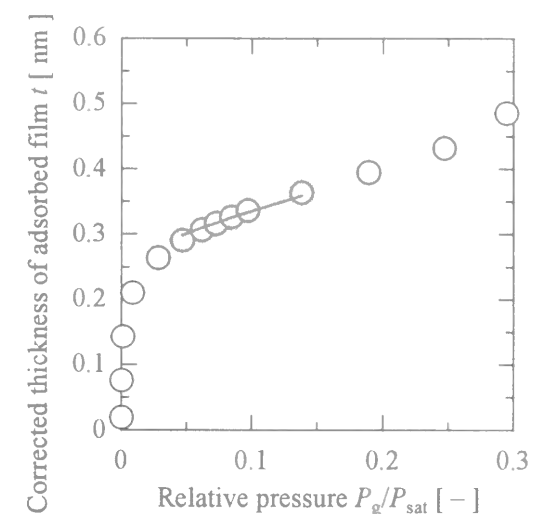


Figure 3-6 Fitting of eq 3-2 to nitrogen adsorption isotherm of FSM-16 for determination of $C_{\text{FSM-16}}$. Solid line: fitting of eq 3-2. Open circles: desorption isotherm of FSM-16.

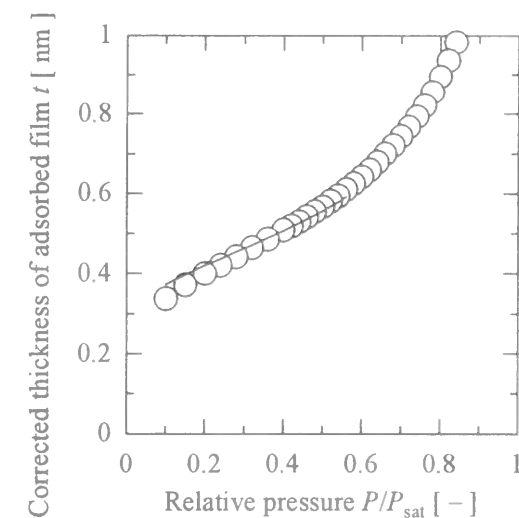


Figure 3-7 Fitting of eq 3-4 to nitrogen standard isotherm on non-porous silica for determination of C_s . Solid line: fitting of eq 3-4. Open circles: standard adsorption isotherm.

3.3.2 凝縮モデルによる FSM-16 細孔径の予測

細孔壁相互作用強度 C_{FSM} と C_s の二つの場合について、提案凝縮モデルを用いて細孔直径と臨界凝縮圧との関係を計算した。提案モデルによって得られる細孔直径の値は、細孔壁の表面原子の中心間距離である。一般に意図される細孔直径すなわち有効細孔直径は、提案モデルでの細孔直径よりも細孔壁表面原子径の分だけ小さい。シリカ表面に露出している架橋酸素原子の van der waals 直径 0.30nm^8) を提案モデルが示す直径値から差し引くことで、一般的な意味での細孔直径を得た、この細孔直径を Kelvin モデルが予測する平衡曲線と共に Figure 3-8 に示す。二つの C -パラメータの違いによる影響は小さいが、 C_{FSM} を用いた提案凝縮モデルに対して Kelvin モデルは 20-30% も細孔直径を過小評価した。通常の細孔壁が厚い多孔体の場合には、この差はより大きくなる。また、圧力が上昇するにつれて、二つのモデルの差は小さくなる。これは、細孔径が大きくなると凝縮現象への細孔壁ポテンシャルの関与が小さくなるためである。

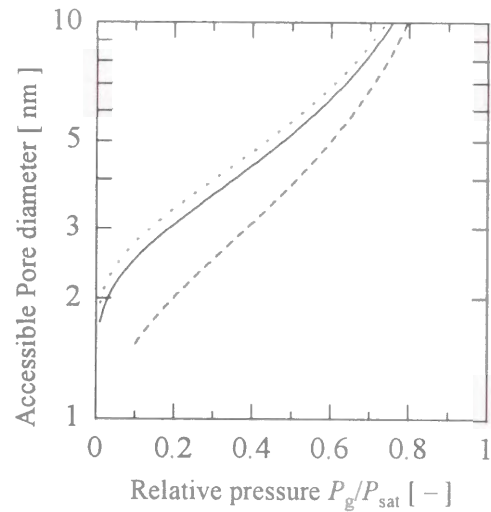


Figure 3-8 Comparison of capillary coexistence curves. Pore diameter corresponds to experimentally observable ones. Solid line: calculated with C_{FSM-16} . Dotted line: with C_s . Dashed line: the Kelvin model.

これらの共存曲線を用いて、それぞれに対応する FSM-16 の細孔径分布を計算した。計算の方法は Dollimore-Heal の手続き¹²⁾ と基本的には同じである。Figure 3-9 に結果を示す 図中の陰は TEM 観察による『最も正確と思われる細孔直径』である。破線の Kelvin モデルは FSM-16 細孔直径のピークを 2.5nm と予測し、正確な値に比して細孔直径を約 20% 過小評価した。一方で、実線の提案凝縮モデルは細孔直径を 3.4nm とほぼ正確に予測した。このことから、分子シミュレーションにより理想系での妥当性を確認された提案凝縮モデルは、実在系のシリカ-窒素系においても細孔径を従来法に比してはるかに正確に予測し、工学的実用性を備えていることが確認された。

なお、提案凝縮モデルの直径誤差 $+0.2\text{nm}$ は、無限厚さの細孔壁を前提とする Peterson 型関数の適用に起因すると思われる。なぜならば、その薄い細孔壁が故に、FSM-16 細孔壁の現実のポテンシャルは、Peterson 型関数よりも減衰が激しいからである。よって、細孔壁近傍の多分子層吸着挙動を Peterson 型関数で同定した C パラメータでは、細孔軸近傍で細孔壁ポテンシャルを過大評価する。その帰結として、提案凝縮モデルの予測する細孔径は大きくなるのである。これよりも細孔壁が厚い多くの多孔体では、この関数誤差は小さくなるのに対して、細孔壁ポテンシャルを考慮しない Kelvin モデルの細孔径過小評価はより著しくなるため、提案凝縮モデルの優位性はさらに高くなると考えられる。

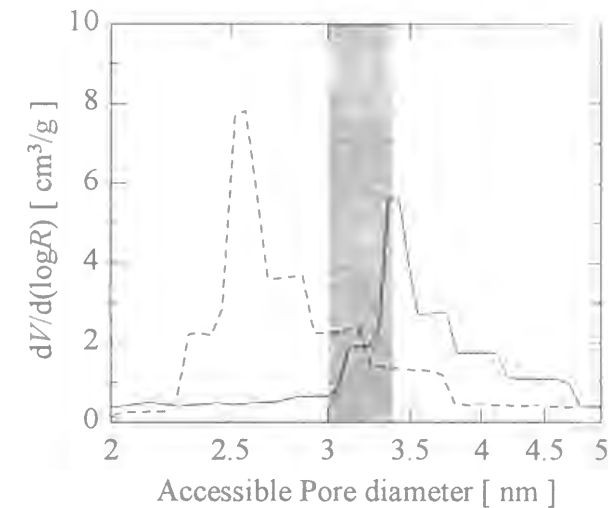


Figure 3-9 Comparison of pore-size distribution for FSM-16. Shaded range gives “true” pore size. Solid line: predicted by proposed model. Dashed line: the Kelvin model.

ところで、Dollimore-Heal の手続きを用いて細孔径分布を計算する際、副次的に比表面積も計算される。この計算方法では、吸着等温線を高圧領域から低圧領域へと差分的に解析するため、吸着等温線の高圧領域での吸着量の実測誤差が、吸着等温線の低圧領域に対応する細孔径域での細孔径分布および比表面積の評価誤差として顕れる。このため、Dollimore-Heal の手続きを用いて得られる比表面積の精度は、測定装置の性能に依存する。低圧領域に顕れる評価誤差を考慮し、 $0.20 < P_g/P_{\text{sat}}$ の範囲の吸着等温線に対応する比表面積を Dollimore-Heal の手続きを用いて得たところ、提案凝縮モデルの評価は $570\text{m}^2/\text{g}$ 、Kelvin モデルの評価は $1039\text{m}^2/\text{g}$ であった。前述のように BET 比表面積は $923\text{m}^2/\text{g}$ である。

3.4 結言

提案凝縮モデルの妥当性を検証するため、このモデルを高規則性シリカ多孔体 FSM-16 に適用した。FSM-16 はその特異な細孔構造により、正確な細孔径を特定可能な希有な材料であり、TEM 観察と『コロイド超粒子プローブ法』によって細孔直径を $3.2\text{nm} \pm 0.2\text{nm}$ と決定した。また、提案凝縮モデルを実在多孔体に適用する際に必要な、細孔壁ポテンシャル強度を窒素-FSM-16 吸着等温線の低圧領域を用いることで同定した。このポテンシャル強度を用いて、提案凝縮モデルが予測する細孔径と臨界凝縮圧の関係を計算した。この関係を用いて、窒素-FSM-16 吸着等温線を数値的に解析した結果、提案凝縮モデルは FSM-16 の細孔径を 3.4nm と予測し、従来の修正 Kelvin モデルの予測値 2.5nm に比して、非常に高精度での細孔径予測に成功した。なお、細孔壁の厚い通常の多孔体では、FSM-16 細孔径の予測誤差 $+0.2\text{nm}$ は改善されることが理論的に期待される。本章の検証の結果、提案凝縮モデルは工学的な実用性を有することを確認し、長年待ち望まれていた正確かつ簡便なナノ細孔径同定手法を提案と、その工学的な実用性の検証に成功した。

3.5 使用記号

A_{BET}	BET 比表面積	$[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$
C	細孔壁ポテンシャルの相対的強度を表すパラメータ	$[\text{J} \cdot \text{nm}^3]$
$C_{\text{FSM-16}}$	FSM-16 における C パラメータ	$[\text{J} \cdot \text{nm}^3]$
C_{S}	通常の多孔体における C パラメータ	$[\text{J} \cdot \text{nm}^3]$
k	ボルツマン定数	$[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$
N_i	吸着層数	$[-]$
P_g	気相圧力	$[\text{Pa}]$
P_{sat}	飽和蒸気圧	$[\text{Pa}]$
R	シリンダ状細孔の細孔半径	$[\text{m}]$
r_0	吸着膜-気相界面の r 座標	$[\text{m}]$
S_{N_2}	液体窒素の単分子吸着層の厚み	$[\text{m}]$
S_{O}	架橋酸素原子の van der waals 直径	$[\text{m}]$
T	温度	$[\text{K}]$
V	細孔容積	$[\text{cm}^3]$
V_{Ads}	吸着窒素分子のバルク液相密度換算体積	$[\text{m}^3]$
V_{p}	凝縮流体のバルク液体状態における分子 1 個あたりの体積	$[\text{m}^3]$
$\Delta\psi$	細孔壁から LJ 粒子が受けるポテンシャルの過剰量	$[\text{J}]$
ϵ_{gg}	LJ 窒素粒子のポテンシャル強度パラメータ	$[\text{J}]$
ϵ_{gs}	LJ 粒子とシリンダ状 LJ 固体間のポテンシャル強度パラメータ	$[\text{J}]$
γ_{gl}	凝縮相-気相界面張力	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$
ρ_{g}	LJ 窒素粒子のバルク液体の数密度	$[\text{m}^{-3}]$
ρ_{s}	シリカを構成する酸素原子の数密度	$[\text{m}^{-3}]$
σ_{gg}	LJ 窒素粒子のサイズパラメータ	$[\text{m}]$
σ_{gs}	LJ 粒子とシリンダ状 LJ 固体間のサイズパラメータ	$[\text{J}]$
ψ_{gg}	細孔壁を吸着質バルク液体で置換したときに LJ 粒子が受けるポテンシャル	$[\text{J}]$
ψ_{gs}	LJ 粒子 i がシリンダ状細孔壁から受けるポテンシャル	$[\text{J}]$

3.6 参考文献

- 1) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, (1992).
- 2) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56, (1991).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 680, (1993)
- 4) S. Inagaki, Y. Yamada and Y. Fukushima and K. Kuroda, *Science and Technology in Catalysis 1994*, Kodansha, Tokyo, 143, (1994).
- 5) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A12(8)**, 1117 (1978).
- 6) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, **82**, 1789, (1986).
- 7) P. H. Emmett and S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1553, (1937)
- 8) A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, Wiley, New York and London, (1968).
- 9) G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931, (1948).
- 10) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3637, (1968).
- 11) M. Miyahara, T. Yoshioka, J. Nakamura and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, in press.
- 12) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109, (1964).

第 II 編

制限空間内固液相転移モデルの構築と

ナノ細孔形状評価法への応用

緒論

1 本研究の背景

第 I 編で、正確かつ簡便なナノ細孔内凝縮モデルの提案を行い、その結果工学的実用性を兼ね備えた正確なナノ細孔径分布の評価が可能となった。しかしながら、細孔内凝縮現象は細孔形状に依存するため、細孔内凝縮モデルを細孔径評価に応用するには先験的に細孔形状を知る必要がある。しかしながら、細孔形状を与え得るような方法は現在のところ殆ど存在しない。現在 Kelvin 凝縮モデルは細孔形状をシリンダ状と仮定した上で広く用いられているが、この仮定と現実の細孔形状の違いが生む細孔径の評価誤差についての問題意識は、その重要性にも関わらず、殆どみられない。

さて、多孔体への吸着や毛管凝縮などの一連の現象の特異性は、細孔壁表面の持つ過剰エネルギーとナノスケールの制限空間構造に起因する。これらの現象に関しては、第 I 編でも示したように、バルク挙動からのずれに関する定量的な把握¹⁻³⁾が進んでいる一方で、その延長上にある細孔内凝固現象に関する知見は極めて乏しい。もっとも、細孔内流体の凝固点測定⁴⁻¹⁴⁾の報告例自体は多く、その殆どが、半世紀以上の間、多孔体内での凝固点『降下』を様々な流体について報告し続けている。この凝固点降下は、Gibbs-Thomson 式¹⁵⁾を用いて定量的に説明される場合が多く、事実、次式で示す『細孔径に反比例する凝固点降下』によって実験結果をほぼ正確に表現する。

$$T_i - T = \frac{2\gamma_{sl} \cos \theta T_i}{W\Delta H} V_s \quad (1)$$

ここで T は細孔内凝固点、 T_i はバルク凝固点 (\cong バルク三重点)、 γ_{sl} は細孔内流体の固相-液相の界面張力、 θ は固相-液相界面の細孔壁への接触角、 W は細孔幅、 ΔH はバルク融解熱、 V_s はバルク固相の分子容である。

現在では Gibbs-Thomson 式は細孔内凝固現象を記述する唯一の普遍的なモデル式として広く認知され、これを応用した thermoporometry という細孔径評価手法が一部で用いられつつある。しかしながら、このモデルとその検証には不可解な点がある。このモデルでは、ナノメートルオーダーの曲率半径を有する固液界面の存在を前提にしているが、これほど極度に曲がった固液界面の存在は甚だ信じがたい。また、固液界面の細孔壁へ

の接触角は、実験結果と Gibbs-Thomson 式を比較する上で便利な『調節パラメータ』の役割を演じうる。そして何よりも、Gibbs-Thomson 式の検証に用いられてきた細孔径とは Kelvin 毛管凝縮モデルを用いて同定された『誤った細孔径』なのである。

にも関わらず、Gibbs-Thomson 式がたとえ見かけ上ではあっても、細孔内凝固点変動を正確に表現する。この点に関して、過去の研究報告にはある共通性を見いだすことが出来る。これらの検証に用いられてきた多孔体の殆どは、ガラス多孔体、ゼオライト Y や MCM-41¹⁶⁾ などシリカ系の多孔体に限られ、普遍的検討に本来不可欠なはずの多孔体の多様性に極めて乏しいのである。従って、細孔内凝固現象のより正確な物理メカニズムの理解や定量的な把握には、より多様な系での検証が必要であると考えられる。

さて、ここに細孔内凝固現象に関する興味深い研究がある。1993 年、Jiang, Rhykerd と Gubbins¹⁷⁾ はスリット状細孔内での Lennard-Jones 流体 (以下 LJ 流体) の凝固現象に関する分子シミュレーションを行った。それ以前にも、マイクロ孔内への LJ 粒子の充填など、凝固現象に通じる分子シミュレーションは数多く見られるが、凝固現象そのものを明確に意識した研究事例は初めてであると思われる。この研究は分子シミュレーションで細孔内凝固現象を再現しただけに留まったが、1997 年、Miyahara と Gubbins¹⁸⁾ は GCMC 法を様々な細孔径を有するスリット状細孔内での LJ 流体の凝固現象に適用し、細孔壁の過剰ポテンシャルを考慮した新たな凝固モデルの妥当性を確認するとともに、Gibbs-Thomson 式が予言する細孔内での凝固点降下が決して普遍的事例では無いことを明らかにした。同年、Maddox と Gubbins¹⁹⁾ はシリンダ状細孔内 LJ 流体の凝固現象を GCMC 法と MD 法を組み合わせた手法を用いて検討し、スリット状細孔内では観測されなかった特異な凝固構造を観測した。そして、シリンダ状細孔内凝固現象においては、シリンダ状細孔特有の『何らかの効果』が凝固点を降下させる因子として存在すると結論付けた。しかし、彼らは、細孔外のバルク条件として LJ 流体の加圧液相状態を設定し、すなわち圧力を高圧条件下で一定に保持したまま凝固現象を観察した。この加圧設定により、測定された凝固点は外部圧力の影響を内包するため、これが凝固現象の定量的理解の弊害となり、定量的な凝固点変動モデルの提案には至らなかったと推察される。

これらの既往の分子シミュレーション結果を総合的に判断すると、細孔内凝固現象は細孔形状の影響を受けている可能性が高い。このように、細孔内凝固現象には様々な因子

が複雑に関与し、細孔内凝固点変動を Gibbs-Thomson 式だけで一律的に表現するのは物理的に不健全だと推察した。このように細孔内凝固現象には多様性が容易に推察されるため、学術的、とりわけ理学的知見から、細孔内相挙動の体系化のための研究が不可欠である。また、細孔内凝固現象が細孔形状の影響を受けていることから、この現象の理解を通じて『細孔形状の推定手法』を開発できる可能性がある。さらに、こうしたナノ細孔内での相挙動に関する知見の重要性はこの目的のみに留まらない。液相中の粉体分離や各種コロイド工業操作では、微粒子の凝集・分散挙動の把握が重要であるが、これらの支配因子は、主に、固体表面間に挟まれた液体の状態に起因する表面間力である。このように、ナノ細孔を初めとするナノスケール制限空間内の凝固現象に関する知見は、数多くの分野を支える基礎的情報であるとともに、工学的にも重要な研究対象である。

本編では、細孔形状の推定手法への応用を念頭に置き、ナノ細孔内凝固現象の把握とそれに対する基礎的検討を行う。予期される細孔内凝固現象の複雑さ故に、現実の実験的検討による凝固メカニズムの解明よりも、分子挙動を直接的に観察可能でかつ物理モデルのスクリーニングに適した分子シミュレーション手法を用いた検討により、細孔内凝固点変動の特異性のモデル化とその妥当性の検証を行う

2 第 II 編の目的と構成

本編では、多孔性材料特性の精密評価法への応用を念頭に置き、ナノ細孔内の凝固点変動挙動を見極めるとともに、これを表現するため、工学的実用に耐えうる簡便な概念の提案とそのモデル化を行う。これまでに述べてきた問題意識を背景にして、ナノ細孔内の凝固現象に関する研究を以下の構成で述べる。

第 4 章では、ナノ細孔形状推定手法への応用を念頭に置き、基本的な細孔形状としてシリンダ状細孔内での凝固現象をモデル化する。細孔の形状が細孔内凝固現象に与える影響として、シリンダ形状故に生じる細孔内固相の有する過剰エネルギー、ならびに細孔内固相のエントロピーの変化、そして細孔壁ポテンシャルの影響を考慮することで、シリンダ状ナノ細孔内での凝固点変動幅を定式化した。

第 5 章では、細孔壁-吸着質間相互作用が既知であることを条件に、シリンダ状ナノ細孔内での理想的な凝固挙動を分子シミュレーションを用いて観測するとともに、第 4 章で提案した凝固モデルの妥当性を検証する。この章は主に以下の 3 つの研究ステップから構成される。

1. GCMC シミュレーションを用い、理想的実験系として、シリンダ状 LJ 炭素細孔内での LJ メタン流体の凝固挙動を観察する。シリンダ状ナノ細孔での固相の構造・凝固点変動・融解熱変化に関する情報はシリンダ状細孔内での凝固点変動メカニズムに関与する可能性が高いため、これらの正確な把握に努める。

2. シリンダ状ナノ細孔での凝固現象は、様々な因子が複雑に寄与した帰結であると推察される。シリンダ状ナノ細孔での特異な固相構造は凝固点を変動させる要因として重要であると思われる。この特異な固相構造がもたらす凝固点変動効果と細孔径との関係を把握するために、仮想細孔とメタン細孔を用いた GCMC シミュレーションにより、シリンダ状ナノ細孔の細孔幾何形状効果の把握を目指す。

3. 第 4 章で提案した、シリンダ状ナノ細孔内凝固点変動モデルの妥当性を定量的に検証するため、細孔壁ポテンシャル強度を様々な設定した GCMC シミュレーションを行い、その凝固現象を観察する。GCMC 法で得られた凝固点変動幅をモデル値と比較することで、モデルの妥当性を検証する。

第 6 章では、第 4 章・第 5 章で提案され検証された『ナノ細孔形状推定手法』を用いる際の重要な外乱要因として、平衡気相圧の細孔内凝固現象への影響をモデル化する。毛管凝縮状態の細孔内液相は細孔外部と異なる圧力状態下にあるので、これが凝固点変動の要因になると推察した。そこで、『細孔内凝縮相が感じているであろう圧力』に着目した新たなナノ細孔内凝固モデルを構築し定式化する。さらに、第 I 編で提案したナノ細孔内凝縮モデルと、提案凝固モデルを連立することで細孔内三重点モデルを提案する。また、提案三重点モデルと既往の凝固モデルとの比較から、既往の凝固モデルの類似性と再検討の必要性を指摘する。

第 7 章では、第 6 章で提案した凝固モデルの妥当性の検証を目的として、多孔体内の毛管凝縮流体の凝固挙動を観察するのに適した MD シミュレーション手法を理想的実験系として採用した。スリット状 LJ 炭素細孔内での LJ メタン毛管凝縮相の凝固挙動を観察しモデルの妥当性を検証する。なお、本章は以下の 2 つの研究ステップから構成される。

1. MD 法を用い、理想的実験系として、スリット状 LJ 炭素細孔内での LJ メタン毛管凝縮流体の凝固挙動を観察する。定温条件下で様々な圧力条件を設定し、その温度における臨界凝固圧力を決定する。MD 法で得られた細孔内凝固点をモデル値と比較することで、モデルの妥当性を検証する。

2. MD 法を用い、臨界凝縮相の冷却挙動を観察する。臨界凝縮状態は細孔内気液共存状態と同義であるので、観察される臨界凝縮相の凝固点は細孔内三重点である。MD 法で得られた細孔内三重点をモデル値と比較することで、モデルの妥当性を検証する。

3 使用記号

T	細孔内凝固点	[K]
T_i	バルク凝固点(≒バルク三重点)	[K]
V_S	バルク固相の分子容	[m ⁻³]
W	細孔幅	[m]
ΔH	バルク融解熱	[J]
γ_{sl}	細孔内流体の固相-液相の界面張力	[J·m ⁻²]
θ	固相-液相界面の細孔壁への接触角	[rad]

4 参考文献

- 1) R. Evans, U. M. B. Marconi and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376, (1986).
- 2) M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124, (1997).
- 3) T. Yoshioka, M. Miyahara and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 274, (1997).
- 4) W. A. Patrik and W. A. Kemper, *J. Chem. Phys.*, **42**, 369, (1938).
- 5) G. K. Rennie and J. Clifford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **73**, 680, (1977).
- 6) J. L. Tell and H. J. Maris, *Phys. Rev. B*, **28**, 5122, (1983).
- 7) J. Warnock, D. D. Awschalom and M. W. Shafer, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1753, (1986).
- 8) R. H. Torii, H. J. Maris and G. M. Seidel, *Phys. Rev. B*, **41**, 7167, (1990).
- 9) P. E. Sokol, W. J. Ma, K.W. Herwig, W. M. Snow, Y. Wang, J. Koplik and J. R. Banavar, *App. Phys. Lett.*, **61**, 777, (1992).
- 10) J. H. Strange, M. Rahman and E. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3589, (1993).
- 11) K. M. Unruh, T. E. Huber and C. A. Huber, *Phys. Rev. B*, **48**, 9021, (1993).
- 12) E. Moltz, A. P. Y. Wong, M. H. W. Chan and J. R. Beamish, *Phys. Rev. B*, **48**, 5741, (1993).
- 13) J. Klein and E. Kumacheva, *Science*, **269**, 816, (1995).
- 14) J. A. Duffy, N. J. Wilkinson, H. M. Fretwell, M. A. Alam and R. Evans, *J. Phys. Cond Matter*, **7**, L713, (1995)
- 15) R. Defay, I. Prigogine and A. Bellemans, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley, (1966).
- 16) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, (1992).
- 17) S. Jiang, C. L. Rhykerd and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **79**, 373, (1993).
- 18) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865, (1997).
- 19) M. W. Maddox and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659, (1997).

第4章 ナノ細孔内凝固モデルの構築 – 細孔形状効果

4.1 緒言

工学的に実用可能な細孔幾何形状推定手法を開発するための基礎研究として、ナノ細孔内での凝固現象の特異性に着目した。第II編緒論で述べたように、細孔内凝固現象には様々な因子の関与が推察される。これらの因子として、まず、MiyaharaとGubbinsによりモデル化された細孔壁ポテンシャルの影響¹⁾、MaddoxとGubbinsが予測した細孔幾何形状の影響²⁾が挙げられる。さらに、第6章で詳述するよう平衡気相圧力も細孔内凝固点変動に大きな影響を与えることが推察される。

これらの個々の要素を的確に把握するため、まずは細孔幾何形状の凝固現象への影響のみに着目し、シリンダ状ナノ細孔内凝固点を予測するモデルを提案する。もちろん、細孔は多様かつ複雑な不規則形状を有するので、シリンダ状という理想形状を対象とするのは工学的実用性の観点からは疑問がある。しかしながら、細孔内凝固現象の機構が殆ど明らかではない現状を鑑みると、細孔形状の簡素化という犠牲を払ってでも、細孔内凝固現象の細孔形状依存性に関する基礎的な知見を得ることが先決であるのは明らかである。本章では、古くから細孔内吸着・凝縮モデルに多用されてきた、シリンダ形状のみを取り扱う。また、モデル化の対象となる凝固流体としては、単純流体の典型と見做るLJ流体を想定する。分子間力の構成要素や分子形状が複雑な流体は、その凝固モデルも複雑になることが容易に推察されるため、その複合的作用を構成する各要素の把握は決して容易ではない。また、そのような複雑なモデルの構築自体が、細孔幾何形状推定手法への応用を念頭に置いた基礎研究としての本研究の位置づけと照らし合わせてみても、適切でないことは明らかである。以上の点をふまえて、シリンダ状細孔形状が凝固現象に与える影響を考察し、それらを定量的にモデル化する。

4.2 モデルの基本概念

本節では、シリンダ状ナノ細孔内凝固現象に対してその影響が顕著であろうと予想される、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果について順に述べ、これらを考慮した新たな凝固モデルの基礎式を導出する。

細孔外部のバルク状態を熱力学的な基準に据え、バルク状態からの偏倚を考えるとモデル化が容易となることが予想される。このため、バルク状態をどのように設定するかが極めて重要となる。

バルク相の設定としては、

- 1) 飽和蒸気を設定
- 2) 圧力一定の加圧液相を設定
- 3) 圧力一定の未飽和蒸気を設定

の三つの選択肢が考えられる。細孔内固液平衡状態をモデル化するには、バルク状態として何らかの相平衡状態を設定し、その状態からの偏倚を考えると簡便なモデルの構築が期待できると推察し、バルク相として飽和蒸気を設定することにした。

4.2.1 細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果

第1章で、細孔内吸着・凝縮現象に対する細孔壁ポテンシャルの影響に関して述べた。細孔内吸着・凝縮現象は基本的に相転移現象であり、同じく相転移現象の一つである細孔内凝固現象をモデル化する際にも、この影響を同様に考慮するのが妥当であろう。飽和蒸気に接触する条件において、スリット状細孔内凝固点変動に関して、MiyaharaとGubbins¹⁾により、細孔壁ポテンシャルの影響を定量的にモデル化し、GCMCシミュレーションによる検証でモデルの妥当性が確認された。

このモデルは以下のように解釈できる。温度に対するバルク固相とバルク液相の化学ポテンシャル変化をFigure 4-1に表す。バルク固相とバルク液相の化学ポテンシャルを μ_s 、 μ_l とすると、 μ_s と μ_l の温度 T に対する傾きは(4-1)式で与えられる。

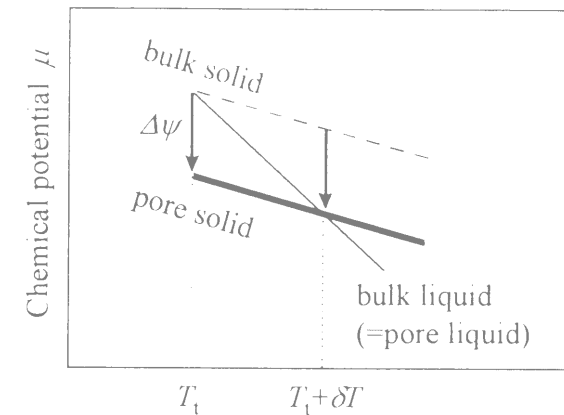


Figure 4-1. Shift of freezing point by compressing effect.

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_p = -S_s, \quad \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T}\right)_p = -S_l \quad (4-1)$$

ここで、 S_s 、 S_l はバルク固相、バルク液相のエントロピーであり、それぞれ狭い温度範囲で一定と近似可能である。 $S_s < S_l$ なので、二相の化学ポテンシャルはある温度 T_1 で等しくなる。この温度がバルクでの固液相転移温度である。化学ポテンシャルの低い相が安定相であるため、バルクでは温度 T_1 以上では液相、 T_1 以下では固相が安定相として存在する。

温度 T_1 以上でバルク液相と接する細孔内液相は、必然的に、Figure 4-1実線のバルク液相と常に平衡状態、すなわち同じ化学ポテンシャルを有する。このとき、細孔内液相の化学ポテンシャルは、細孔壁ポテンシャルによりバルク液相の化学ポテンシャルから $\Delta\psi$ 降下するような寄与を受けるものの、バルク液相と同じ化学ポテンシャルを有するが故、 $\Delta\psi$ 上昇するように細孔内液相は圧縮されるのである。

一方の細孔内固相も、バルク液相と接するため、基本的にはバルク液相と同じ化学ポテンシャルを有する。ここで、細孔内固相のエントロピーがバルク固相のエントロピーと等しいと仮定すると、細孔壁ポテンシャルにより、スリット状細孔内の固相の化学ポテンシャルは、Figure 4-1破線のバルク固相の化学ポテンシャルから $\Delta\psi$ 降下するように影響を受ける。この仮の化学ポテンシャルをFigure 4-1太線で示す。温度 T_1 以上 $T_1 + \Delta T$ 以下では、バルク液相と細孔内固相との化学ポテンシャルの差を埋めるように細孔内固相が圧縮され、

最終的には、細孔内固相の化学ポテンシャルはバルク液相の化学ポテンシャルに等しくなる。温度 $T_i + \delta T$ で、細孔内固相は圧縮されなくともバルク液相と同じ化学ポテンシャルを有することが出来る。温度 $T_i + \delta T$ 以上では、細孔壁ポテンシャルによる $\Delta\psi$ だけでは化学ポテンシャルの降下量が足りず、残る降下量を補うためには細孔内固相の圧縮ではなく膨張が必要となる。しかしながら、細孔内固相は固相形態を保持したままこれ以上膨張できないため、Figure 4-1実線と太線の交点が、細孔内固相が存在可能な上限温度として細孔内固液相転移点を与える。従って、細孔壁から凝固定体が受けるポテンシャルの過剰量 $\Delta\psi$ と細孔内凝固点変動幅 δT_i は次式で関連づけられる。

$$\Delta\psi = -(S_L - S_S) \times \delta T \quad (4-2)$$

ここで、凝固定体のバルク融解熱を ΔH とすると、エントロピーとの間に次式の関係が成立する。

$$\Delta H = (S_L - S_S) T_i \quad (4-3)$$

(4-3)式を(4-2)式に代入すると、スリット状細孔内凝固点 T_i は(4-4)式で表される。

$$\frac{\delta T_i}{T_i} = -\frac{\Delta\psi}{\Delta H} \quad (4-4)$$

なお、 $\Delta\psi$ は細孔軸近傍でその絶対値が最も小さくなるため、細孔軸近傍が最も凝固し難い条件下にあるとこのモデルは予測する。最も凝固し難い地点での凝固現象が、細孔内全体の凝固点変動挙動を律することが容易に推察されるため、このモデルでは細孔軸近傍の $\Delta\psi$ を用いる。細孔軸近傍の $\Delta\psi$ は細孔幅に依存するため、その結果として、このモデルに従えば、細孔内凝固点の変動幅は細孔径に依存することになる。

また、スリット状細孔内凝固点変動に対する $\Delta\psi$ の効果の概念は、細孔の形状を限定しないため、この概念を細孔内凝固点変動要因として、シリンダ状細孔に対するモデル化においても組み込むことが可能だと考えられる。

4.2.2 細孔形状による凝固阻害効果

LJ流体のバルク固体構造は、最密充填構造すなわち面心立方格子(fcc)構造であるMiyaharaとGubbinsの検証¹⁾により、スリット状細孔内では固相はバルク固体と同じfcc構造構造を取ることが知られている。これに対してシリンダ状ナノ細孔内では、fcc構造は細孔形状と幾何学的に整合性が取れないことが容易に推察される。また、シリンダ状細孔壁からの相互作用引力により、細孔内のLJ粒子はFigure 4-2のように細孔壁に沿った同心円状の秩序構造を取ること容易に推察される。これらの推察から、シリンダ状細孔内の固体は、fcc構造とは異なる秩序構造を取ると考えた。

最密充填構造を取り得ない、すなわち粒子間距離が疎になるならば、細孔内固相はバルク固相に比して過剰化学ポテンシャルを有し、この過剰エネルギーが細孔内凝固点を降下させる要因として働くはずである。この過剰化学ポテンシャルは、Figure 4-2に示す二相間の化学ポテンシャルの差である。一方はバルク固相である。もう一方は図中の右側に示す相であり、この相はバルク固相に空けられたシリンダ状の空隙内に設置された、シリンダ状細孔内で得られる特殊な秩序構造である。以後、この同心円状秩序構造のことを、シリンダ状細孔内固相と呼ぶ。

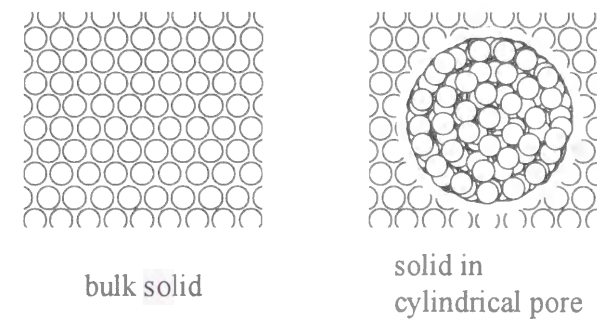


Figure 4-2. Structure of frozen state in cylindrical pore.

4.2.3 シリンダ状細孔内固相の物性変化による効果

前述のように、LJ流体のシリンダ状細孔内固体構造はFigure 4-2に示すようにfcc構造に比して疎であるため、シリンダ状細孔内固相はバルク固相に比して粒子配列が乱雑であることが容易に推察される。この考えに従い、エントロピーは分子配列の乱雑さに依存する点を考慮すると、シリンダ状細孔内固相のエントロピーはバルク固相の値より大きいことになる。ところで、二相の化学ポテンシャルが等しくなる温度が平衡温度であるが、その化学ポテンシャルの温度依存性はエントロピーにより与えられるため、シリンダ状細孔内固相のエントロピーの特異性が凝固点変動の要因になると推察した。

の太線と同じである。シリンダ状固相のエントロピーの変化を考慮すると、 $S_C > S_S$ 故に、バルク液相と化学エネルギーの値が等しくなる温度は高温側へとシフトする。これが凝固点変動幅増幅効果である。

4.3 モデルによる凝固現象の定量的表現

前節で述べた概念に基づき、シリンダ状細孔内凝固点変動を定式化する。

LJ流体のバルク三重点における化学ポテンシャルを基準に、細孔内凝固点におけるシリンダ状細孔内固相の化学ポテンシャルを熱力学的に導出する。説明のため、様々な相に対し化学ポテンシャルと温度との関係をFigure 4-3に示す。

バルク固相にシリンダ状の空隙を空け、出来た空隙内にシリンダ状細孔内固相を設置する。このシリンダ状細孔内固相とバルク固相との化学ポテンシャル差を $\Delta\mu^{ieo}$ とする。この操作により得られた、シリンダ状細孔内固相の化学ポテンシャルはFigure 4-3(a)太線で表される。変化前の基準である破線はバルク固相を表す。

続いて、シリンダ状固相を取り巻くfcc格子の粒子を細孔壁で置換する。その際の化学ポテンシャル降下幅を $\Delta\psi$ とする。この操作によるシリンダ状細孔内固相の化学ポテンシャルはFigure 4-3(b)太線で表される。Figure 4-3(b)破線はFigure 4-3(a)の太線と同じである。

最後に、シリンダ状固相のエントロピーに着目する。シリンダ状固相のエントロピー S_C はバルク固相のエントロピー S_S とは異なる。シリンダ状固相の方が粒子配列が疎であるので、 $S_C > S_S$ の関係が成立する。このエントロピーの違いは、化学ポテンシャルの温度依存性の違いとして直接反映される。この化学ポテンシャルの違いを考慮して、二つのエントロピー値に対して、シリンダ状細孔内固相の化学ポテンシャルの温度依存性をFigure 4-3(c)の太線と破線で示す。太線が S_C に、破線が S_S にそれぞれ対応する。この破線はFigure 4-3(b)

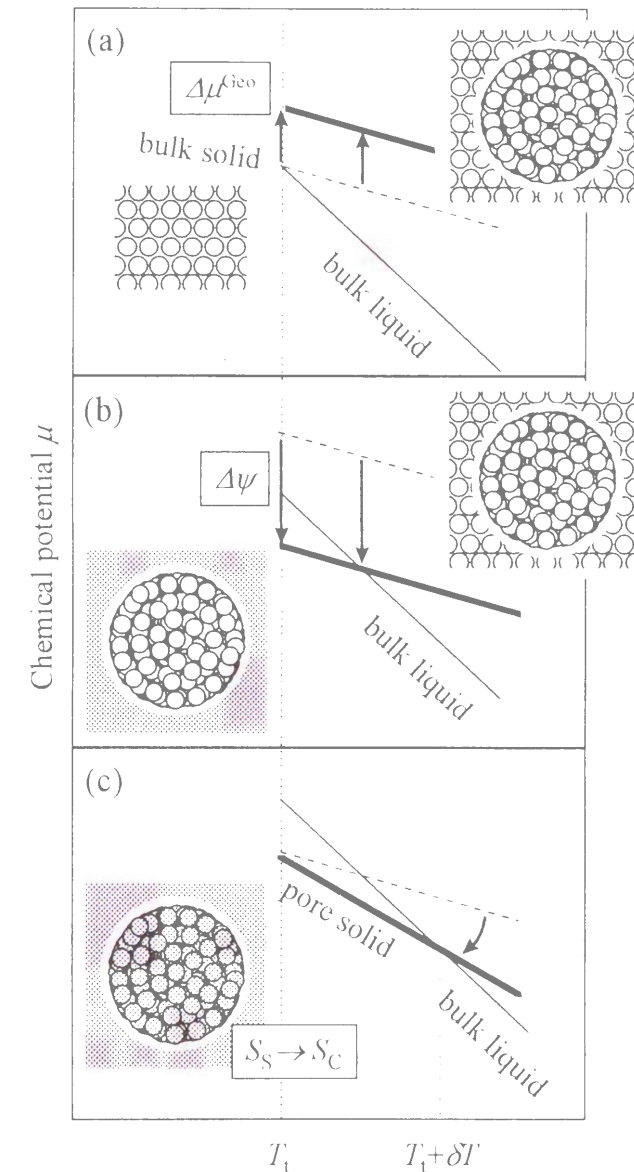


Figure 4-3. Variation of chemical potential against temperature.

これらの図中の化学ポテンシャル操作を定式化すると、次式の関係によって、シリンダ状細孔内凝固点における、シリンダ状細孔内の固相の化学ポテンシャルが得られる。

$$\mu_c^{\text{pore}}(T_i + \delta T) = \mu_s^{\text{bulk}}(T_i) + \Delta\mu^{\text{Geo}} + \Delta\psi - S_c \delta T \quad (4-5)$$

ここで、上付添字poreは細孔内を、bulkは細孔外のバルクを表す。また、下付添字Cはシリンダ状細孔内の固相を、Sはバルク固相を表す。

このようにして得られたシリンダ状細孔内の固相の化学ポテンシャルを、細孔外のバルク相の化学ポテンシャルに関連付ける。

まず、バルク凝固点においては、バルク固相とバルク液相が平衡関係にあるので、次式が成立する。

$$\mu_s^{\text{bulk}}(T_i) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i) \quad (4-6)$$

ここで、下付添字Lはバルク液相を表す。一方で、シリンダ状細孔内凝固点においては、シリンダ状細孔内固相とバルク液相が平衡関係にあるので、次式が成立する。

$$\mu_c^{\text{pore}}(T_i + \delta T) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i + \delta T) \quad (4-7)$$

また、 $T + \delta T$ におけるバルク液相の化学ポテンシャルは次式で与えられる

$$\mu_L^{\text{bulk}}(T_i + \delta T) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i) - S_L \delta T \quad (4-8)$$

以上の、(4-5)式、(4-6)式、(4-7)式ならびに(4-8)式を連立させ、 δT について解くことで、シリンダ状細孔内凝固点変動幅を与える次式が得られる。

$$\frac{\delta T}{T_i} = -\frac{\Delta\psi + \Delta\mu^{\text{Geo}}}{\Delta H'} \quad (4-9)$$

ここで、 $\Delta H'$ は、次式で与えられる。

$$\Delta H' = (S_L - S_c)T_i \quad (4-10)$$

なお、(4-9)式中の $\Delta\psi$ と $\Delta\mu^{\text{Geo}}$ は細孔壁からの距離の関数であるが、ここでは式中に用いるべき細孔壁からの距離を特に限定しない。

ところで、スリット状細孔内では固相はfcc構造を取ることが期待される。提案したシリンダ状細孔内凝固モデル(4-9)式と(4-10)式に、細孔内で固相がfcc構造を取る条件すなわち $\Delta\mu^{\text{Geo}}=0$ と $S_c=S_s$ を代入した場合、本モデルは $\Delta\psi$ の細孔形状依存性の点を除いてはMiyaharaとGubbinsのスリット状細孔内凝固モデルに帰着する。従って、本モデルは彼らのスリット状細孔内凝固モデルが一般化された形とも言えよう。

4.4 結言

多孔質固体の細孔径形状同定手法への応用を前提として、シリンダ状ナノ細孔内凝固モデルの提案を行った。その際、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果の三つの基本要素を組み合わせることで、シリンダ状細孔内凝固点変動現象を説明する基本概念を提案した。

この基本概念をもとに、シリンダ状細孔内凝固点変動幅を与えるモデル式を熱力学的に導出した。このモデル式によれば、シリンダ状細孔内凝固点変動幅は細孔壁引力強度の一次関数という極めて簡便な形で与えられ、細孔幾何形状評価法としての実用性と簡便性を備える。また、このモデルは、スリット状細孔内凝固点変動モデルが一般化された帰結とも言えるため、細孔形状に関する情報を含む よって、細孔内の凝固点変動幅を測定して本モデルと比較することで、そこから細孔形状に関する情報を抽出可能であることが期待される。

4.5 使用記号

S	細孔内流体分子1個あたりのエントロピー	[J-K ¹]
T	温度	[K]
T_f	バルク凝固点(≡バルク三重点)	[K]
ΔH	細孔内流体分子1個あたりのバルク融解熱	[J]
ΔH^*	細孔内流体分子1個あたりの有効融解熱	[J]
$\Delta\psi$	細孔壁から凝固流体が受けるポテンシャルの過剰量	[J]
δT	凝固点変動幅	[K]
μ	化学ポテンシャル	[J]
$\mu^{(ico)}$	バルク固相に比してシリンダ状細孔内固相が有する過剰化学ポテンシャル	[J]
上付添字		
bulk	バルク状態	
porc	細孔内	
下付添字		
C	シリンダ状細孔内固相	
L	バルク液相	
S	バルク固相	

4.6 参考文献

- 1) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865, (1997).
- 2) M. W. Maddox and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659, (1997).

第5章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝固モデルの検証 —細孔形状効果—

5.1 緒言

前章で、飽和蒸気と平衡な条件下でのシリンダ状ナノ細孔内凝固点変動モデルを提案した。このモデルでは、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果の三つの基本要素の組み合わせにより、凝固点変動を説明する新たな概念に基づく。このモデルの基本概念的妥当性を検証するには、凝固点変動への各要素ごとの影響を把握する必要がある。このため、物理メカニズムの個々の要素ごとに検討可能な分子シミュレーションを理想的実験系として採用し、提案凝固モデルの妥当性を検証する。

提案凝固モデルでは、バルク状態として飽和蒸気もしくは飽和蒸気と平衡な液相を前提とする。このため、提案凝固モデルの健全な検証を行うには、それに用いられる分子シミュレーションの設定もこの前提を満たす必要がある。分子シミュレーション手法としては、MD法とMC法が存在する。第2章でも述べた通り、GCMC法では系の状態を化学ポテンシャルを用いて設定し、外界の状態はこの化学ポテンシャルを媒介にして推定される。一般に、分子シミュレーションでは、系の規定値として適切な化学ポテンシャルの値を先験的に知ることは非常に困難である。その結果、外界を望み通りに設定することは難しい。しかし、1993年から1995年にかけて、LJ流体に対するバルク相図^{1,2)}がKofkeらによって把握され、飽和蒸気ならびにそれと平衡な液相・固相に関して、圧力・密度・内部エネルギーなどの様々な物理量の温度依存性が明らかとされた。統計力学によれば理想気体の圧力と化学ポテンシャルの間には簡便な変換式が存在するため、この式を『Kofkeらの相図』に適用することで、LJ流体に関しては、バルク気液共存状態とバルク気固共存状態に限り、外界をこの状態に設定する化学ポテンシャルの先験的な把握が可能となった。本研究では、基本的にMiyaharaとGubbinsによるスリット状細孔内凝固シミュレーションの方法³⁾をシリンダ状細孔に適用した。これは、細孔外のバルク状態としてLJ流体の気液平衡状態を『Kofkeらの相図』によって設定し、これと平衡な細孔内の同種LJ流体を冷却する操作である。

5.2 モンテカルロシミュレーションによる凝固モデルの検証

本節では、シリンダ状細孔内凝固現象を検討するために理想的実験系として用いたGCMCシミュレーションについて、その検証方法の概略、ならびにシミュレーション方法を順に述べる。

5.2.1 検証方法の概要

シリンダ状ナノ細孔内の凝固現象においては、

1. 細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果
2. 細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果
3. 細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果

の3つの要素が凝固点変動に影響すると推察される。提案凝固モデルの検証のためには各要素の個々の影響を把握することが重要である。シリンダ状細孔内でのLJ流体の凝固挙動自体は、1997年にMaddoxとGubbinsにより観察されたが、⁴⁾ 定量的なモデルの提案に至らなかった。その理由は、彼らのシミュレーション結果が前述の三要素に加えて相対圧力変動の影響をも含んだため、その結果を観察しただけでは個々の要素を抽出できなかったためだと考えられる。

そこで本研究では、シリンダ状細孔壁内のLJ流体の固相構造を定量的に把握した上で、第2章で用いた『細孔形状はスリット状でありながら、細孔壁ポテンシャルの過剰量がシリンダ状細孔と同じ』仮想細孔を用いたシミュレーションを行い、双方の結果の比較から、細孔幾何形状の凝固現象への影響を把握する。

また、シミュレート対象のLJ粒子と同種粒子でシリンダ状細孔を形成し、この中でのLJ粒子の凝固挙動を観察すれば、細孔壁ポテンシャルの過剰量の影響を排除できる。従って、凝固点変動に対する細孔幾何形状の影響を把握するために、この細孔内でのシミュレーションも行った。

さらに、前章で提案した細孔内凝固モデルは、凝固点変動幅を細孔壁ポテンシャルの過剰量の関数と予測する。よって、細孔壁ポテンシャルを様々に変化させた系でのシミュレーションも行い、その結果をモデル予測値と定量的に比較することで提案凝固モデルの妥当性を最終的に判断する。

5.2.2 グランドカノニカルアンサンブルモンテカルロ法

第2章でも述べた通り、グランドカノニカルアンサンブルの特徴は系の粒子数の揺らぎを取り扱える点であり、系の化学ポテンシャル μ 、系の体積 V 、系の温度 T が不変量として与えられる。

本研究で用いたGCMCシミュレーションとはAdams⁵⁻⁷⁾の方法であり、系に相当するユニットセルを用いて、ユニットセル内の粒子移動、ユニットセルへの粒子挿入、ユニットセルからの粒子削除の三つの試行の組み合わせによって、与えられた化学ポテンシャルに対応する系の粒子数の揺らぎを表現する。これらの試行の遷移確率は統計力学によりそれぞれ次式で与えられる。

系内粒子移動確率 p_{mov}

$$p_{\text{mov}} = \min \left\{ 1, \exp[-\Delta E/kT] \right\} \quad (5-1)$$

系内への粒子の挿入確率 p_{ads}

$$p_{\text{ads}} = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^{-3}}{N+1} \exp[(\mu - \Delta E)/kT] \right\} \quad (5-2)$$

系内からの粒子の削除確率 p_{des}

$$p_{\text{des}} = \min \left\{ 1, \frac{N}{\Lambda^{-3}} \exp[(-\mu - \Delta E)/kT] \right\} \quad (5-3)$$

ここで、 N は系の粒子数、 Λ は $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ で与えられるde Broglie波長であり、 h はPlanck定数である。 ΔE は試行前後の系のエネルギー変化量である。これらの遷移確率をコンピュータを使用した計算で再現するにはコンピュータが生成する乱数を使用する。得た乱数と遷移確率との大小関係を判定するにより、期待される遷移確率に基づく試行が行われる。

5.2.3 シリンダ状細孔内におけるシミュレーション方法

1) ユニットセル

理想的実験系におけるシリンダ状細孔内凝固現象を表現するため、系としてFigure 5-1のようなユニットセルを設定した。表面構造と内部構造を持たない固体を細孔壁として用い、その細孔内の流体分子の挙動を観察する。細孔壁としてLJ炭素を、流体としてLJメタンを想定する。無構造固体を細孔壁として採用したことにより、LJメタン粒子の大きさに比べて、細孔壁表面荒さが無視小である状況を想定したことになる³⁾。図中の D は細孔直径であり、対面する細孔壁表面原子の中心間距離である。細孔直径として、 $D^*=D/\sigma_{\text{H}}=4.5, 5.5, 7.5, 9.5$ の四種類を設定した。ここで σ_{H} はLJメタン粒子径である。細孔直径とLJメタン粒子径の不整合が凝固点変動の要因となりうるが、少なくとも $D^*=7.5, 9.5$ の二種類の細孔に関しては、細孔内にLJメタン粒子がほぼ整数個収まる大きさであるのでこの影響は無視小である。細孔の長さ $L_y^*=L_y/\sigma_{\text{H}}=10$ とし、周期境界条件をFigure 5-1の y 方向に適用した。粒子挿入の試行は、シリンダ状細孔の空隙内の任意の位置に対して行われる。

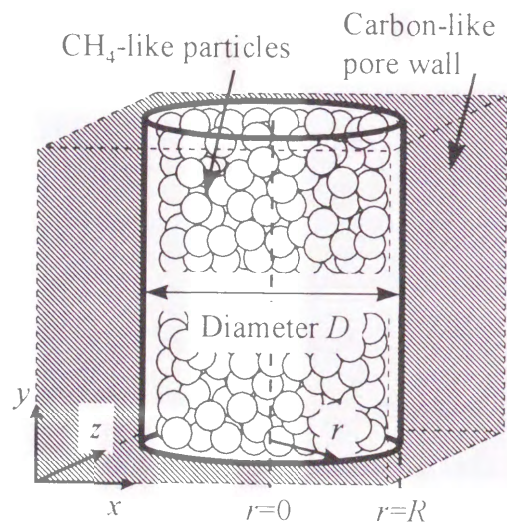


Figure 5-1. Schematic figure of unit cell adopted as cylindrical pore.

2) ポテンシャル関数

細孔内流体の粒子間ポテンシャル関数には、(2-4)式のLJ(12-6)型関数を用いた。相互作用パラメータ ϵ, σ には、 $\epsilon_{\text{H}}/k=148.1\text{K}$ 、 $\sigma_{\text{H}}=0.381\text{nm}$ を用いることでメタンを想定した。ポテンシャルの切断距離 r_c は $5\sigma_{\text{H}}$ であり、この設定は切断距離を設けない完全なLJポテンシャルを用いた場合とほぼ同じシミュレーション結果が期待されるほど十分に長い距離設定である。また、複数の粒子間の相互作用の計算には、分子対加成性の仮定を用いた。なお、de Broglie波長の算出に要するLJメタン粒子の質量は、実在のメタン分子を参考に、 $m=2.665 \times 10^{-26}\text{kg}$ とした。

メタン粒子-細孔壁相互作用としては、(2-6)式のPeterson⁹⁾のシリンダ状半無限ポテンシャル関数⁹⁾を用いた。細孔壁を構成する炭素粒子のLJ相互作用パラメータ $\epsilon_{\text{CS}}, \sigma_{\text{CS}}$ は、グラファイトのパラメータを参考に 28.0K と 0.340nm と設定した。これをもとに、Peterson型関数中の相互作用パラメータ ϵ, σ をLorentz-Berthelot結合則により決定した。炭素粒子の数密度 ρ_{C} としては、グラファイトの値 $1.14 \times 10^{29}\text{m}^{-3}$ を用いた^{9,10)}。

3) シミュレーション手法詳細

本研究ではバルク状態として、細孔内流体の飽和蒸気相、もしくはそれと平衡な液相を設定する。GCMCシミュレーションの特徴は化学ポテンシャル μ を用いて系を規定する点であるので、このバルク状態を設定するためにKofkeとAgrawalが決定した完全LJ流体のバルク気液共存線^{1,2)}の (P_{sat}, T) 関係を(5-4)式を用いて μ に変換した。

$$\mu/kT = 3 \ln A + \ln(P_{\text{sat}}/kT) \quad (5-4)$$

細孔内固液相転移現象においては加熱操作と冷却操作において相転移ヒステリシスが観察されるが、これは統計力学の原理が導きだしたのではない『人為的ヒステリシス』によるものであり、冷却操作により得られる粒子配列の方が安定相であることが既往の研究により報告されている。³⁾(Appendix A参照) そこで、本研究においても細孔内凝固現象の観察方法として冷却操作を採用する。まず、細孔内流体が融解するのに十分高い温度を設定し、その温度設定下でGCMCシミュレーションを実行する。十分な試行回数を経てシミュレーションで平衡状態が得られた後の粒子の最終配列を、より低い温度設定下で

実行されるGCMCシミュレーションにおける粒子の初期配列として用いることで冷却操作とした。冷却時の温度刻み幅は、相転移点近傍では約0.8K、それ以外の温度域では約4Kとした。この操作を四種類の細孔径を持つシリンダ状細孔内凝固シミュレーションに対して行った。その際の粒子数はおよそ90~560個であった。IMCステップは、全粒子の相内粒子移動試行、全粒子と同数の吸着試行と脱着試行から構成した。また、各GCMCシミュレーション中の試行回数は、相転移点近傍においては 3×10^5 MCステップ、それ以外の温度域では 4×10^4 MCステップである。

5.2.4 シリンダ状細孔内におけるシミュレーション結果

ここでは、前節の設定により実行されたGCMCシミュレーションの結果と、その解析より把握されたシリンダ状細孔内固相の構造と、凝固挙動を示す。

細孔内流体の密度変化

まず、細孔内流体密度はその相状態に依存する点に着目し、流体密度の温度依存性を解析する。 $D^* = 4.5 \sim 9.5$ の四種類の細孔における細孔内流体密度 ρ^* を次式で与えた。

$$\rho^* = \rho \sigma_{ff}^3: \rho = \frac{\langle N \rangle}{V}, V = \frac{D^2}{4} \pi \times 10 \sigma_{ff} \quad (5-5)$$

ここで $\langle N \rangle$ は細孔内の粒子数の統計平均値、 V は細孔容積である。細孔直径 D は、細孔壁表面の粒子の中心間の距離であるので、 V には粒子が存在不可能な死容積が含まれる。細孔径の小さい細孔では V に対する死容積の割合が大きくなるため、小さい細孔ほど ρ^* は見かけ上小さい値を取る。

冷却操作による細孔内流体の密度変化をFigure 5-2に示す。図中に示すように、LJメタ流体のバルク凝固点は101.7Kである。この温度よりも十分に高い120K付近までの高温域では、冷却に従って細孔内流体の密度は緩やかな上昇を示す。さらに冷却を続けると、いずれの細孔径においても、110~116K付近で流体密度が急激に増加した。これは細孔内固液相転移現象によるものと容易に推察される。しかしながら、密度上昇を示したこれらの温度の細孔径との関連に対し、何らかの規則性を見いだすことは出来なかった。

なお、この温度より更に冷却すると、細孔内密度は温度に対してほぼ一定となった。

密度上昇を示したこれらの温度が細孔径に対して単調な依存性を示さなかった理由として、細孔径が小さいほど細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果が大きくなりと同時に、細孔幾何形状のバルク固体構造との不整合による凝固阻害効果も大きくなり、この相反する二効果が凝固点変動をうち消しあう結果、細孔径への依存性が顕著にみられなかったと推察される。この相反する二効果の凝固点変動への寄与は、後に『LJ粒子が感じるポテンシャルは同一で、形状のみが異なる』仮想細孔を用いた分子シミュレーション結果から考察する。

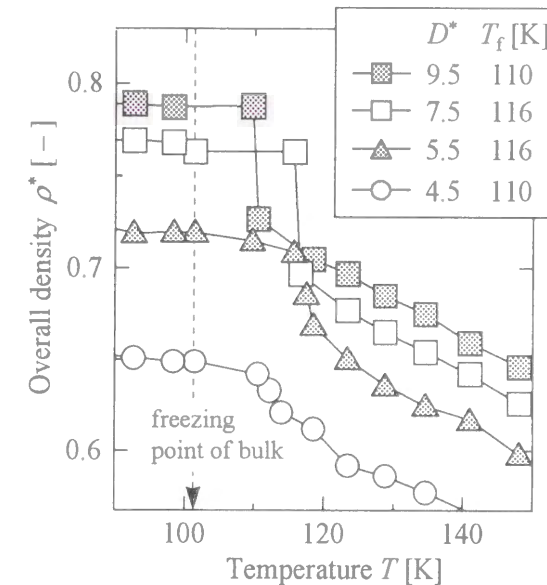


Figure 5-2. Change of overall density in cylindrical pore on cooling.

細孔内流体のエンタルピー変化と融解潜熱

一般に、相転移には吸熱/発熱現象を伴う。細孔内流体の相転移現象においても吸熱/発熱現象が期待されるため、この現象に密接な関連を持つ細孔内流体のエンタルピーの温度依存性を解析した。まず、系の全内部エネルギーは次式で与えられる。

$$U = \frac{3}{2} kT + U_{FF} + U_{FW} \quad (5-6)$$

$$U_{FF} = \sum_{i>j} u(r_{ij}) \quad (5-7)$$

$$U_{FW} = \sum_i \psi_{Wall}^{cylinder}(r_i, R) \quad (5-8)$$

ここで、 u はLJ(12-6)型ポテンシャル、 U_{FF} と U_{FW} はそれぞれ、流体粒子-流体粒子間、流体粒子-細孔壁間の相互作用ポテンシャルの総和である。

また、細孔内流体粒子の1個あたりのエンタルピーは次式で与えられる

$$h_f = \langle U \rangle / N + \langle P_{sat} V_f / N \rangle \quad (5-9)$$

V_f は粒子1つあたりの体積である。なお、右辺第2項は第1項の内部エネルギー項に比してほぼ無視小であることを付記する。

Figure 5-3に粒子1個あたりのエンタルピーの温度依存性を示す。Figure 5-2で、細孔内流体の密度が急激な変化を示した温度で、エンタルピーの不連続的な減少が観察された。この際のエンタルピー変化量が融解潜熱である。融解潜熱は現実の実験における観察では相転移点を決定する重要な指標である点を考慮して、本研究では融解潜熱が発生する温度をシリンダ状細孔内流体の凝固点と定義する。この凝固点は全ての細孔径においてほぼ同じ113±3Kの範囲内であった。シリンダ状細孔内での流体粒子1個あたりの融解潜熱 h_f^* は、 $D^*=4.5$ では $h_f^*=h_f/\epsilon_H=0.1$ 、 $D^*=5.5$ では $h_f^*=0.2$ 、 $D^*=7.5$ では $h_f^*=0.6$ 、 $D^*=9.5$ では $h_f^*=0.6$ であった。これらは、Figure 5-3太線で示すバルク状態における融解熱 $h_f^*=1.0^{(1,2)}$ より小さく、また、細孔径が小さくなるほど融解熱の減少は顕著になった。

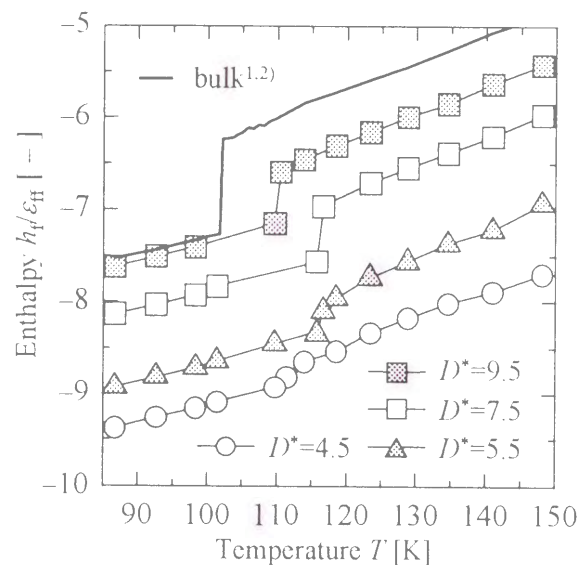


Figure 5-3. Latent heat in pores with various pore diameter.

シリンダ状細孔内固相の構造

一般に、いかなる物質も固相状態では何らかの秩序構造を有する。細孔内流体の粒子配列の解析は固液相転移現象の確認という観点から重要であるのは言うまでもない。さらに、この秩序構造は固相の物性を支配する重要な因子であるのは容易に推察されるため、その把握は極めて重要であり、以下にその解析結果を示す。

$D^*=7.5$ 、 $T=115.7\text{K}$ (凝固点)におけるシリンダ状細孔内固相の x - z 方向断面のスナップショットをFigure 5-4に示す。太線の円が細孔壁表面の構成LJ粒子の中心位置に相当し、その円の内部がシリンダ状細孔の空隙である。細孔内の小円がLJメタン粒子であり、円の大きさは σ_H に対応する。図より、細孔壁構成粒子の立体反発効果によって、細孔壁近傍にはLJメタン粒子が存在しない空間が存在することが確認できる。シリンダ状細孔内固相は、細孔壁に沿うように細孔軸を中心とする同心円状の層構造をとり、fcc格子構造とは明らかに異なる秩序構造をとることが明らかになった。

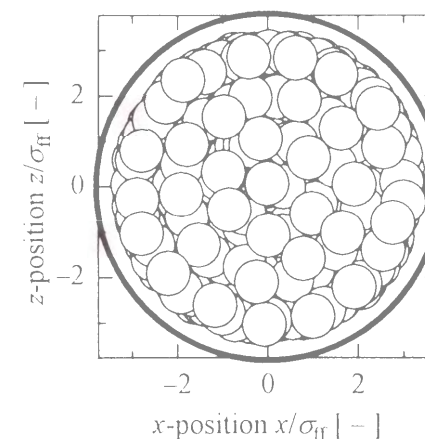


Figure 5-4. Sectional snapshot of the pore of $D^*=7.5$ at the freezing point.

シリンダ状細孔内固相の同心円状の層構造を定量的に把握するため、細孔半径方向の局所密度分布を解析した。

局所密度 $\rho_L^*(r)$ は次式により与えられる。

$$\rho_L^*(r) = \rho_L(r) \sigma_{ff}^3: \rho_L(r) = \langle N(r) \rangle / [L_y \pi \{ (r + \Delta r)^2 - (r - \Delta r)^2 \}] \quad (5-10)$$

ここで、 $\langle N(r) \rangle$ は $r - \Delta r/2$ から $r + \Delta r/2$ の範囲内の粒子数の統計平均値であり、刻み幅 Δr は $0.01 \sigma_{ff}$ とした $D^* = 7.5$, $D^* = 9.5$ の細孔径における局所密度分布を Figure 5-5 に示す。融解熱の観点から定義された凝固点の前後で、局所密度分布の鋭さが明確に変化し、凝固後には Figure 5-5 実線に示すように細孔内流体の層状秩序が増した。

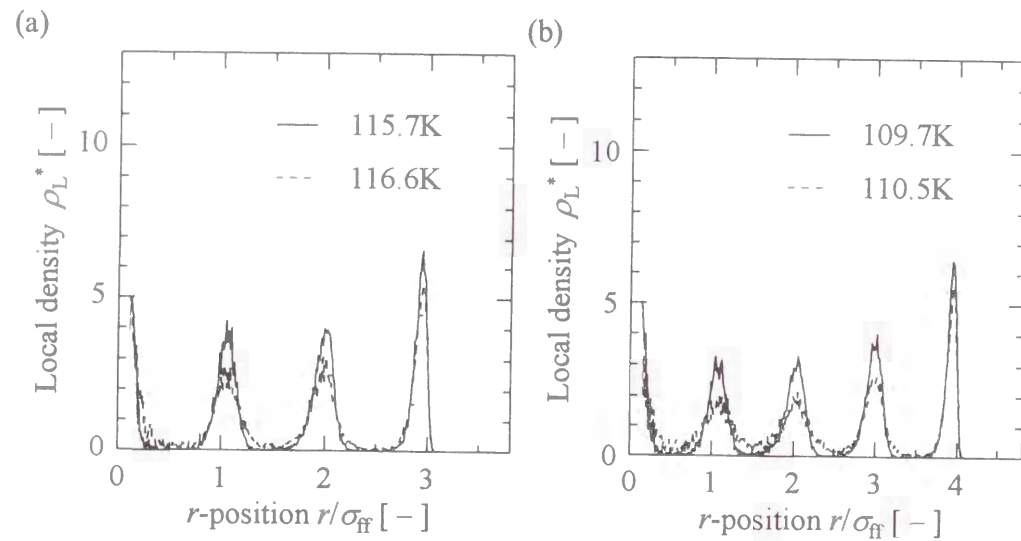


Figure 5-5. Local density profiles of particles in r -position. (a) $D^* = 7.5$, (b) $D^* = 9.5$

続いて、シリンダ状細孔内固相を形成する各層内の二次元構造を解析する。各層をシリンダ状細孔壁に沿って同心円状に展開したのが、Figure 5-6, 5-7である。図中の円周方向座標 z_r は次式で与えた。

$$z_r = r_i \theta \quad (5-11)$$

ここで、 r_i は、細孔壁から第 i 目の層の細孔半径方向の代表位置であり、 $\rho_L^*(r)$ が極大値を取る位置とした。 θ はシリンダ状細孔内の角座標である。 r_i と r_{i+1} の中間の位置で粒子集団を層に分割した。凝固直前の 116.6K では、各層内の粒子配列は乱れるが、凝固直後の 115.7K では、各層内の粒子は六方配列秩序を形成した。隣り合う層の粒子の位置関係を観察するために、横軸を θ に置き換えて凝固後の三層の粒子配列を重ねた図が Figure 5-8 である。図より、第 1 層の粒子配列の窪みの上に第 2 層の粒子が位置するとは限らないことが解り、これにより隣り同士の層の粒子の『かみ合わせ』は強固ではないことが明らかになった。

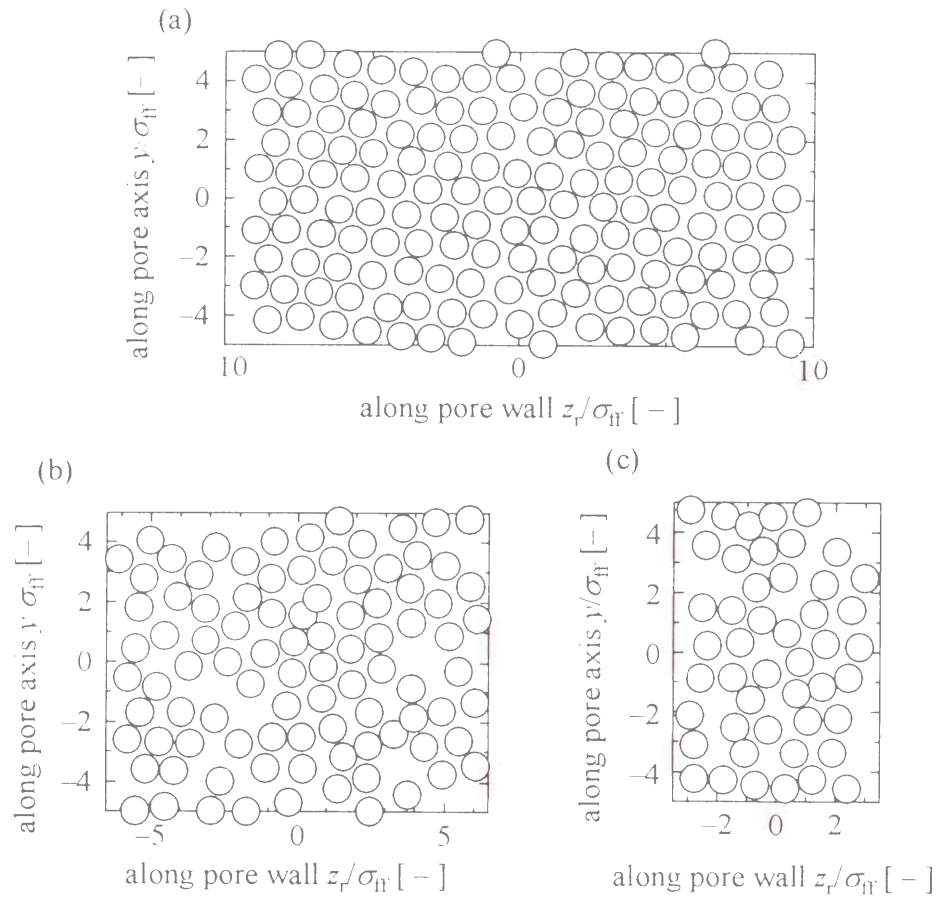


Figure 5-6. Two-dimensional snapshots of typical configurations of various circular layers in carbon cylindrical pore of $D^*=7.5$ at $T=116.6\text{K}$: (a) contact layer, (b) second layer, (c) third layer.

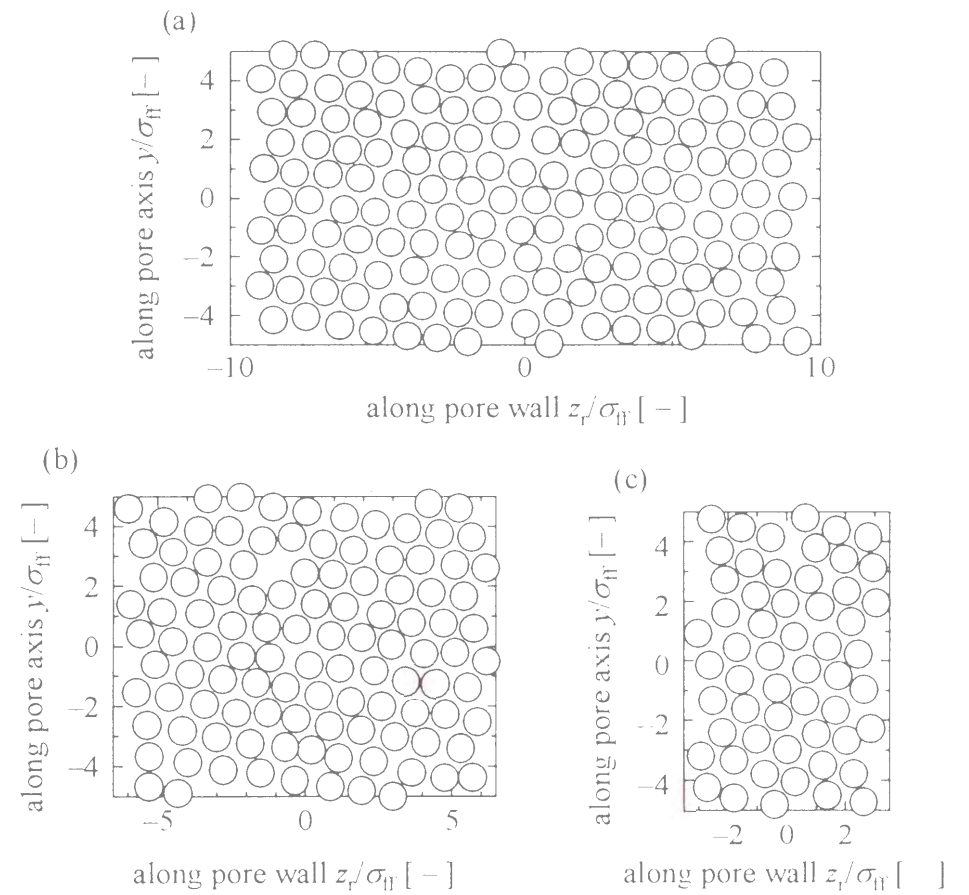


Figure 5-7. Two-dimensional snapshots of typical configurations of various circular layers in carbon cylindrical pore of $D^*=7.5$ at $T=115.7\text{K}$: (a) contact layer, (b) second layer, (c) third layer.

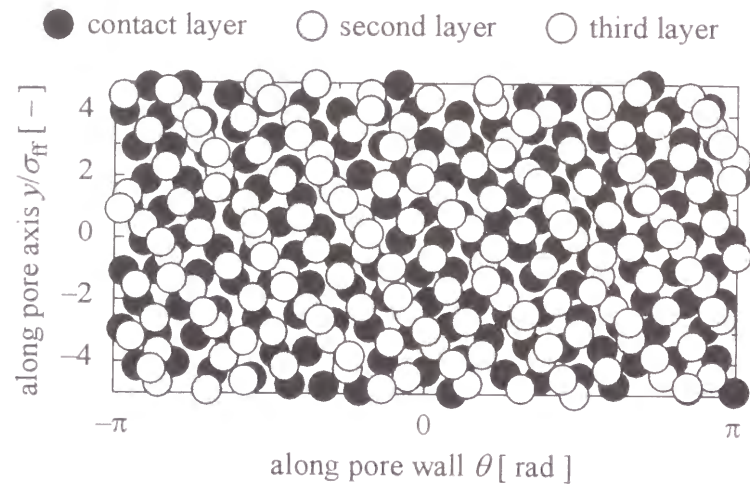


Figure 5-8. Two-dimensional snapshots of three circular layers superimposed on angular coordinates.

各層の二次元密度変化

細孔壁から数えて i 番目の層の二次元密度 Γ_i を次式で与え、代表例として $D^*=7.5$ における結果を Figure 5-9 に示す。

$$\Gamma_i^* = \Gamma_i \sigma_H^2: \quad \Gamma_i = \int_{(r_{i-1}+r_i)/2}^{(r_i+r_{i+1})/2} \rho_L(x) dx \quad (5-12)$$

Figure 5-2 で示したように全粒子の凝固後の密度変化は小さいが、Figure 5-9 によると、最も内側の層と第3番目の層の Γ_i^* は凝固点以下の温度域においても上昇し続けている。これは、凝固現象は細孔壁近傍での起きるのであり、凝固点以下においても細孔内流体は液相状態に近いことを示唆している。この結果は Maddox と Gubbins による MD シミュレーション結果¹⁰⁾ と一致する。なお、内側の層と第3番目の層の Γ_i^* が、凝固点以下の温度域において第1番目と第2番目の層の Γ_i^* より大きいのは、細孔中心部ほど r_i の設定に敏感に Γ_i^* が変化するためだと思われる。

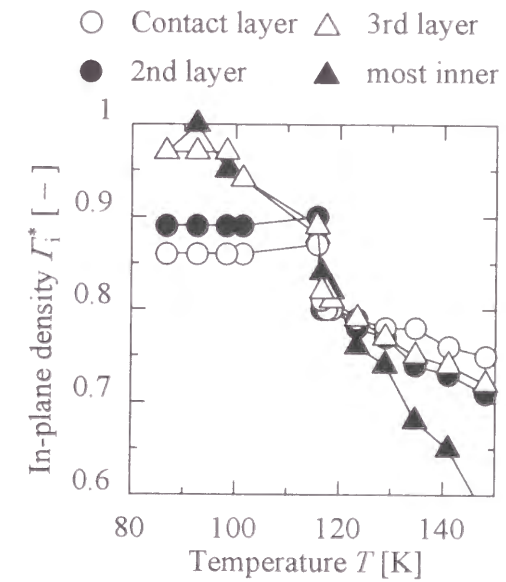


Figure 5-9. Variation of in-plane density on cooling in pore of $D^*=7.5$.

各層の二次元動径分布関数ならびに二次元静的構造因子

一般に、固液相転移を判定する方法として、動径分布関数 g_i とそのフーリエ変換である静的構造因子 $S_i(k)$ が多用される。シリンダ状細孔内での固液相転移現象は各層内での秩序化に支配されるので、各層の二次元粒子配列 (v, z_r) から以下の定義式を用いて $g_i(d_r)$ と $S_i(k)$ を計算した

$$g_i(d_r) = \frac{\langle N_i^r(d_r) \rangle}{2\pi d_r \Delta_d \Gamma_i} \quad (5-13)$$

$$S_i(k) = 1 + 2\pi \Gamma_i \int_0^\infty d_r J_0(kd_r) g_i(d_r) dd_r \quad (5-14)$$

ここで、 $\langle N_i^r(d_r) \rangle$ は、第 i 層内に存在する任意の参照粒子から平面内距離 $d_r - \Delta_d/2$ から $d_r + \Delta_d/2$ の範囲に存在する粒子数の統計平均値である。刻み幅 Δ_d は $0.05\sigma_{\text{H}}$ とした。(5-14)式中の J_0 は0次の第1種Bessel関数である。

得られた動径分布関数の内、 $D^*=7.5$ における結果をFigure 5-10に示す。凝固直前の $T=116.6\text{K}$ は液相状態を意味する波状の波形を示すが、凝固後の $T=115.7\text{K}$ では固体特有の波形、すなわち2番目の凸のピーク・3番目の凸の中腹の変曲点、4番目と5番目の凸の間の小ピークが第1層と第2層に対して現れた。しかし、第3層に関しては、波形の振幅は大きくなったとはいえ、固相特有の波形は見られなかった。

より明確な解析を目指し、二次元静的構造因子の検討を行う。既往の研究では、二次元静的構造因子の1番目の凸値が4.4–5.0付近を示せば、これをもって二次元秩序の発生と見なすのが一般的である。¹¹⁻¹³⁾ 代表例として $D^*=7.5$ における結果をFigure 5-11に示す。解析の結果、第1層と第2層は秩序発生の条件を満たした一方で、第3層は満たさなかった。これらの結果からも、細孔中心部では凝固点以下でも液相状態に近い粒子集団構造を取ることがわかる。

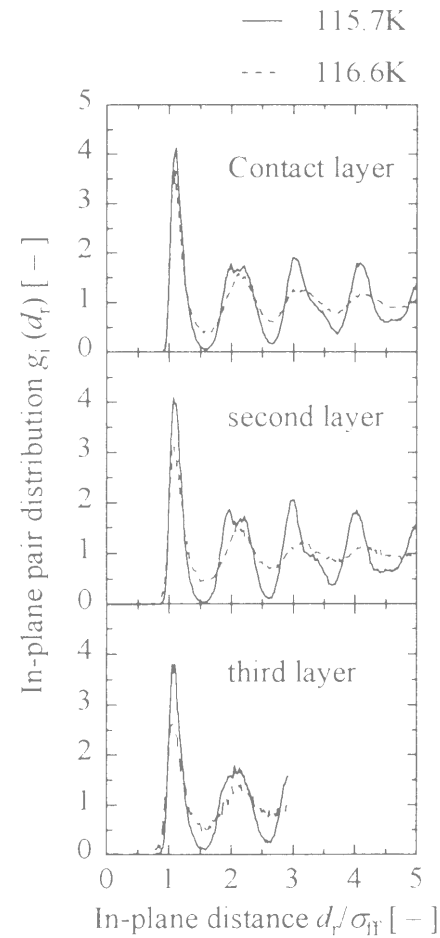


Figure 5-10. In-plane pair distribution function in pore of $D^*=7.5$.

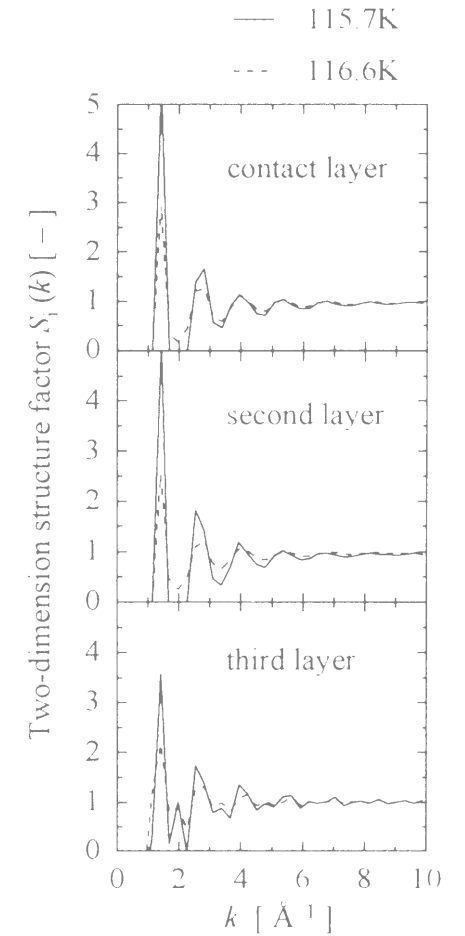


Figure 5-11. In-plane structure factor in pore of $D^*=7.5$.

5.2.5 仮想細孔内におけるシミュレーション方法

前節でのシミュレーション結果は、細孔壁ポテンシャルの凝固点変動への影響と細孔形状の影響の双方を含むものであり、異なる二効果の影響を個々に抽出するのは極めて困難である

2.2節において、『シリンダ状細孔と同じ過剰ポテンシャルを有しながら、空間形状はスリット状』の仮想細孔を用いることで、細孔壁上の多分子層吸着膜の表面張力について議論した MiyaharaとGubbinsによると、スリット状細孔で細孔内凝固点変動に寄与する物理量とは、『凝固流体のバルク固相が有するポテンシャルを基準とした、細孔壁ポテンシャルの過剰量³⁾』である。このことから、2.2節で用いた仮想細孔によるシミュレーションを行い、その結果を前節の結果と比較すれば、細孔壁ポテンシャルの影響が等しい条件下での、凝固現象の細孔形状依存性の検討が可能になると考えた。

1) ユニットセル

仮想細孔として用いたユニットセルは、Figure 5-12に示す $H \times 10\sigma_{ff} \times 10\sigma_{ff}$ の大きさの直方体状である。無次元化細孔幅 $H^* = H/\sigma_{ff}$ として5.5, 7.5, 9.5の三種類を設定した。また、周期境界条件を図の y, z 方向に適用した。

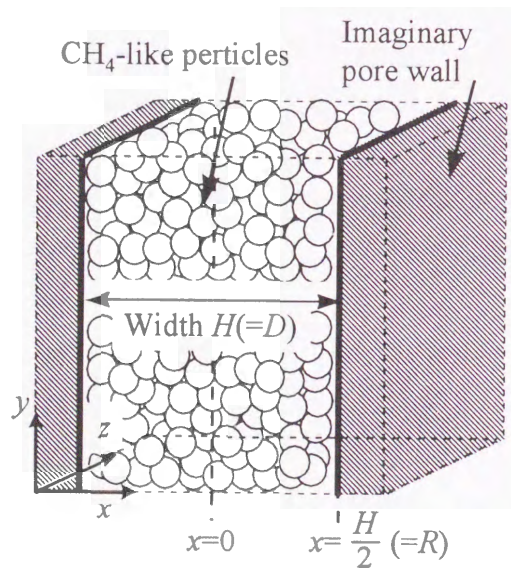


Figure 5-12. Schematic figure of unit cell of fictitious slit-shaped pore with potential which is equivalent to the potential of the cylindrical pore.

2) ポテンシャル関数

仮想細孔内吸着現象を表現するために用いたポテンシャル関数を述べる。吸着質として窒素を想定し、窒素分子間相互作用はシリンダ状細孔の場合と同じパラメータを用いてLJ(12-6)型ポテンシャルで表現した。仮想細孔壁の相互作用を表現するために必要な細孔壁ポテンシャルの過剰量 $\Delta\psi$ は次式で表される。

$$\Delta\psi(r, R) = \psi_{\text{Wall}}^{\text{Cylinder}}(r, R) - \psi_{\text{CH}_4\text{-Wall}}^{\text{Cylinder}}(r, R) \quad (5-15)$$

右辺第2項は炭素細孔壁をメタン粒子のバルク固体で置換した場合に、メタン粒子が受けるポテンシャルであり、次式で与えられる

$$\psi_{\text{CH}_4\text{-Wall}}^{\text{Cylinder}}(r, R) = \pi \varepsilon_{ff} \rho_f \left[\frac{7\sigma_{ff}^{12}}{32} K_9(r, R) - \sigma_{ff}^6 K_3(r, R) \right] \quad (5-16)$$

ここで、 ρ_f はメタン粒子の三重点すなわちバルク凝固点におけるバルク固相密度であり、Kofkeの相図¹⁾の値 $\rho_f \sigma_{ff}^3 = 0.962$ を用いた。

仮想細孔が有する細孔壁ポテンシャルの過剰量 $\Delta\psi_i$ は $\Delta\psi$ に等しくなければならない。その算出には、過剰量の基準となるバルク固体のポテンシャルが必要である。仮想細孔はスリット形状であるため、この基準ポテンシャルには『メタン粒子からなるバルク固体でスリット状細孔を作成した場合の細孔壁ポテンシャル』を用いればよい。従って、仮想細孔のポテンシャル ψ_i は次式の関係を満たさなければならない。

$$\psi_i(x, H) - \Delta\psi_i(x, H) = \psi_{\text{CH}_4\text{-Wall}}^{\text{Slit}}\left(\frac{H}{2} - x\right) + \psi_{\text{CH}_4\text{-Wall}}^{\text{Slit}}\left(\frac{H}{2} + x\right) \quad (5-17)$$

ここで、上付添字のSlitはスリット状細孔を、下付添字のCH₄-WallはLJメタン粒子のバルク固体で構成した細孔壁を意味する。LJメタン粒子のバルク固体構造はfcc構造であり、層構造を有している。そこで、(5-17)式の右辺第1項と第2項として、固体壁の奥行き方向の層構造を考慮して導出されたSteeleのLJ(10-4-3)型ポテンシャル関数^{8,9)}を用いた。SteeleのLJ(10-4-3)型ポテンシャル関数は次式で与えられる。

$$\psi_{\text{CH}_4\text{-Wall}}^{\text{Slit}}(x) = 2\pi \rho_f \varepsilon_{ff} \sigma_{ff}^2 \Delta_{ff} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{ff}}{x}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{x}\right)^4 - \frac{\sigma_{ff}^4}{3\Delta_{ff}(x+0.61\Delta_{ff})^3} \right] \quad (5-18)$$

ここで、仮想細孔壁内の層間隔 Δ_{ff} として、LJ流体のバルク固体密度とfcc格子構造から幾何学的に算出して得られた $\Delta_{ff}/\sigma_{ff} = 0.929$ を用いた。仮想細孔の幅 H は比較対象となるシリンダ状細孔の直径 $D(=2R)$ と等しくなければならない。

3) シミュレーション手法詳細

シリンダ状細孔におけるシミュレーションと同様に、バルク状態としてKofke³⁾の相図に基づいて飽和蒸気を設定し、仮想細孔を用いてGCMCシミュレーションを行った。使用した粒子数がおよそ300~800個である以外、ここで用いたシミュレーション手法の詳細は、前節でのシリンダ状細孔の場合と同じであり、ここでは省略する。

5.2.6 仮想細孔内におけるシミュレーション結果

本節では、前節の設定に基づく仮想細孔内凝固シミュレーション結果の解析と、それに基づく仮想細孔内凝固挙動の把握、ならびにシリンダ系との比較によるシリンダ状細孔内凝固メカニズムの検討を行う。

細孔内流体の密度変化

スリット状細孔内の流体の凝固点は、流体密度変化からほぼ正確に決定できることが既往の研究³⁾により知られている。

$H^* = 5.5 \sim 9.5$ の三種類の細孔径における、細孔内流体の密度 ρ^* を次式で与える

$$\rho^* = \rho \sigma_{ff}^3 : \rho = \frac{\langle N \rangle}{V}, \quad V = H \times 10\sigma_{ff} \times 10\sigma_{ff} \quad (5-19)$$

冷却操作による細孔内流体の密度変化をFigure 5-13に示す。十分な高温域では、細孔内流体は緩やかな密度上昇を示す。ある温度まで冷却すると、流体密度は急激に増加し凝固した。この温度は細孔径が小さいほど高く、この傾向はMiyaharaとGubbinsの検討結果³⁾と一致する。

Figure 5-14に、仮想細孔内で得た凝固点変動幅 δT の細孔径依存性を示す。この結果を、同じ細孔サイズのシリンダ状細孔内での δT と比較する。比較の結果、細孔径が小さくなるにつれて、仮想細孔とシリンダ状細孔の δT の違いは大きくなる。二つの細孔壁が有するポテンシャル過剰量は同じである点と、LJ粒子はスリット状細孔内で自発的にfcc格子構造を形成するのに対してシリンダ状細孔内では異なる粒子配列をとる点を考慮すると、細孔径が小さいほどシリンダ状細孔の凝固阻害効果が大きくなることが推察される。この

凝固阻害効果は、細孔のシリンダ形状とfcc格子構造との不整合性に起因する。シリンダ状細孔内の固相は、細孔壁ポテンシャルの引力効果のために、本来ならば最安定ではない同心円状秩序を乱れ易く形成する。そのため、細孔径が小さくなるほどこの無理が大きくなったのである。

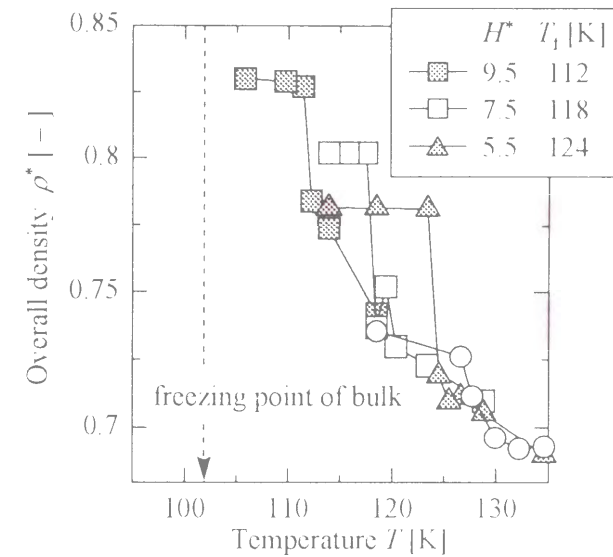


Figure 5-13. Change of overall density in fictitious slit-shaped pores on cooling.

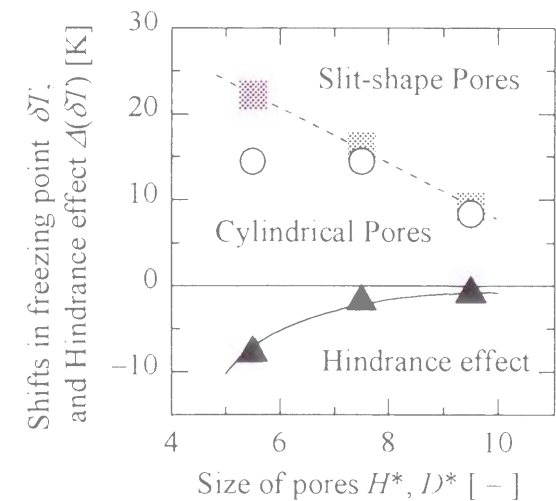


Figure 5-14. Geometrical hindrance effect determined for carbon pores employing fictitious slit-shaped pore.

細孔内流体のエンタルピー変化と融解潜熱

シリンダ状細孔と同様に、(5-6)式、(5-7)式、(5-9)式、(5-20)式を用いて、粒子1つあたりのエンタルピーを計算した。\$x_i\$は粒子 \$i\$ の \$x\$座標である

$$U_{FW} = \sum_i \psi_i(x_i, H) \tag{5-20}$$

\$D^*=7.5\$のシリンダ状細孔と、\$H^*=7.5\$の仮想細孔における解析結果を、Figure 5-15に併記する。シリンダ状細孔では \$h_f^*=0.6\$であったのに対して、仮想細孔では \$h_f^*=0.8\$となり、バルクの融解熱 \$h_f^*=1.0\$と比較すると、融解熱は (バルク) > (スリット状細孔内) > (シリンダ状細孔内) の順の大きさであることが判った。他の細孔径でも同じ傾向が得られた。

この融解熱減少メカニズムをこれより述べる。Figure 5-16にも図示するように、シリンダ状細孔においては、細孔内流体が液体状態のときに細孔壁ポテンシャルの寄与による『細孔半径方向への液体の秩序化』が起き、固体状態のときには細孔幾何形状の寄与によるfcc構造からの歪みが『細孔内固相に過剰エネルギーをもたらす』ため、凝固前後のエンタルピー変化がバルク状態に比して小さくなるのである。スリット形状である仮想細孔では、後者の細孔幾何形状の寄与がほぼ無視小であるため、凝固前後のエンタルピー変化量はシリンダ状細孔の値とバルク値との間となる。

なお、粒子配列、局所密度分布、動径分布関数、静的構造因子も解析したが、これらの解析の結果、仮想細孔内の固体はバルク固体と同じfcc格子構造を形成することを確認した。これは、スリット状細孔における既往の研究結果³⁾と同じ結果であるため、ここでは省略する。この結果は、細孔内の固相構造を決定する因子は細孔壁ポテンシャル関数型ではなく、細孔の形状であることを示すものである。

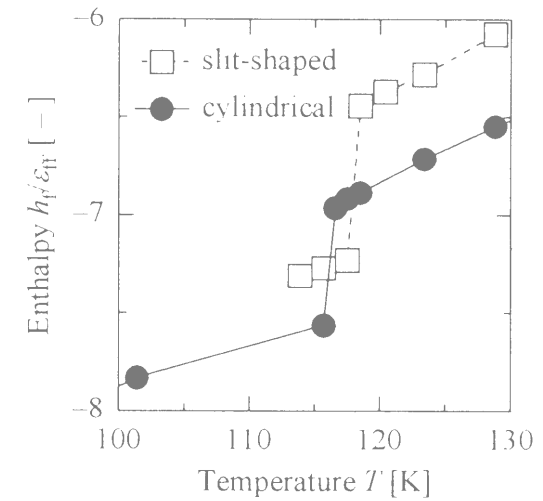


Figure 5-15. Comparison of enthalpy in cylindrical pore of \$D^*=7.5\$ and in slit-shaped pore of \$H^*=7.5\$.

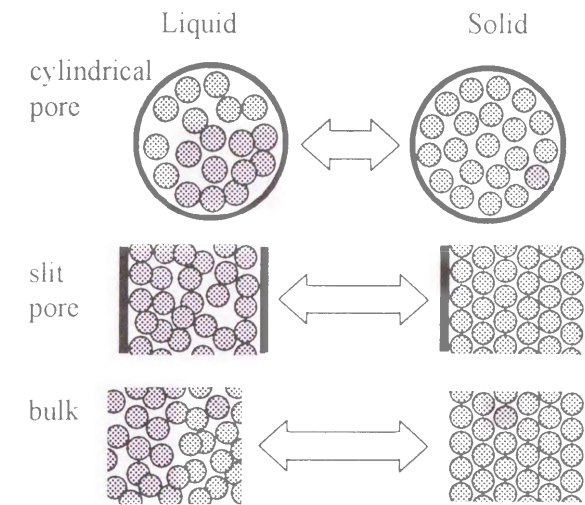


Figure 5-16. Mechanism of decrease of latent heat in pores.

5.2.7 メタン細孔を用いたシミュレーション結果

凝固阻害効果を抽出するためのもう一つのアプローチとして、シリンダ状『LJメタン』細孔内でのLJメタン流体の凝固現象を観察した。凝固流体と同種の粒子から構成された細孔内では、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果はほぼ無視小となる。従って、観察される凝固点変化そのものが凝固阻害効果の影響による帰結と見なせる。

細孔壁ポテンシャルとして(5-16)式を用いた。これ以外のユニットセルの設定は、シリンダ状炭素細孔壁を用いた場合と同じである。ただし、化学ポテンシャルの設定は異なる。シリンダ状LJメタン細孔壁は、LJメタン粒子に対する吸着能を殆ど持たないため、細孔壁ポテンシャルは細孔内LJメタン粒子集団の自由エネルギーを変動させる要因としては機能しない。その一方で、シリンダ状細孔内のLJメタン流体は、運動が細孔内部に制限されるためエントロピーが減少する。これは自由エネルギーの増加の要因となる。この自由エネルギーの増加は、流体が細孔内に存在するよりも、細孔外に存在する方が安定であることを意味する。従って、細孔外から圧力を加えて『むりやり、細孔内に流体を封入しない』限り、LJメタン流体はLJメタン細孔内に安定には存在し得ない。このように、加圧に相当する操作が必要になるため、 μ/kT を一定に保持したままバルク凝固点(三重点)を起点として冷却操作を行った。この設定によれば、冷却に伴い圧力は上昇する。MaddoxとGubbinsの研究と同様に、凝固現象への圧力効果を排除する事は出来ないため、観察される凝固点変動幅から定量的な解析を行うことは出来ないものの、冷却と加圧は共に凝固を促進させるように機能するため、凝固点降下が観察される場合には凝固阻害効果の細孔径への依存傾向の定性的な把握が期待できる。

このGCMCシミュレーションで得た流体密度変化をFigure 5-17に示す。いずれの細孔径においても凝固点降下が起きた。また、細孔径が小さいほど凝固点降下が著しくなる結果を得た。観察された凝固点降下は、細孔幾何形状効果による『凝固阻害効果』と加圧による『凝固促進効果』の帰結である。温度低下に伴い凝固促進効果は大きくなるため、この寄与を考慮しても凝固点降下幅の大小関係は変わらない。従って、メタン細孔内での凝固点変動結果は、細孔径が小さいほど凝固阻害効果が大きくなることを示すものと結論付けられる。これにより、前項での仮想細孔を用いた検証結果を再確認した。

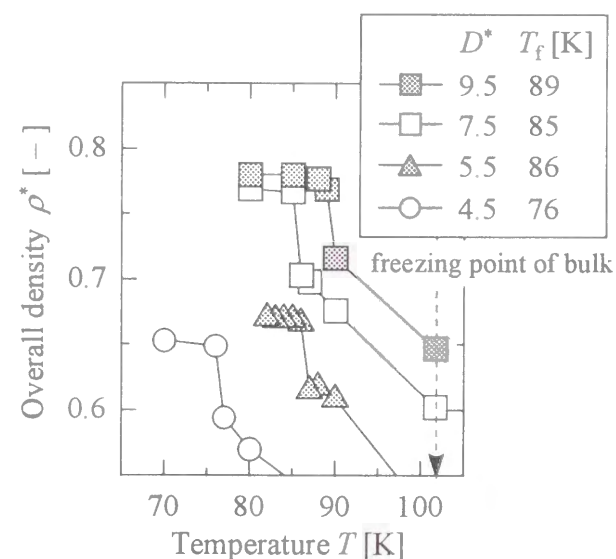


Figure 5-17. Variation of overall density in cylindrical methane pores on cooling.

5.3 シミュレーション結果と凝固モデルとの比較

前節の検証により、シリンダ状細孔内での凝固現象では、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔幾何形状による凝固阻害効果が存在することを確認した。また、細孔内固相の物性変化を暗示する融解熱減少を観察した。このため、現段階では提案凝固モデルの物理メカニズムには定性的な誤りは見あたらない。そこで、提案凝固モデルの最終的な検証として定量的な考察に移る。

前章で提案した凝固モデルは細孔壁ポテンシャルの関数である。従って、仮にモデルの概念が正しければ、細孔壁ポテンシャルを様々に変化させ、その変化に対応する凝固点変動挙動を把握することにより、モデルの定量的な検証が可能となるはずである。

そこで、細孔壁のポテンシャル強度 ϵ_s/k を 9.3K, 15.5K, 18.6K, 21.8K, 24.9K に変化させたシリンダ状細孔壁を用いて、シリンダ状炭素細孔内凝固シミュレーションと同様の検証を行った。他の設定パラメータはシリンダ状炭素細孔壁と同じである。Figure 5-18に $\Delta\psi$ と δT の関係を示す。 ϵ_s/k の値が小さくなるにつれて、凝固点も低くなることから、全ての細孔

径において確認できた。また、 ϵ_{ss}/k 値を小さく設定した場合には、得られた細孔内凝固点がバルク凝固点より低い場合があった。これは細孔形状による凝固阻害効果が、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果を上回った帰結である。

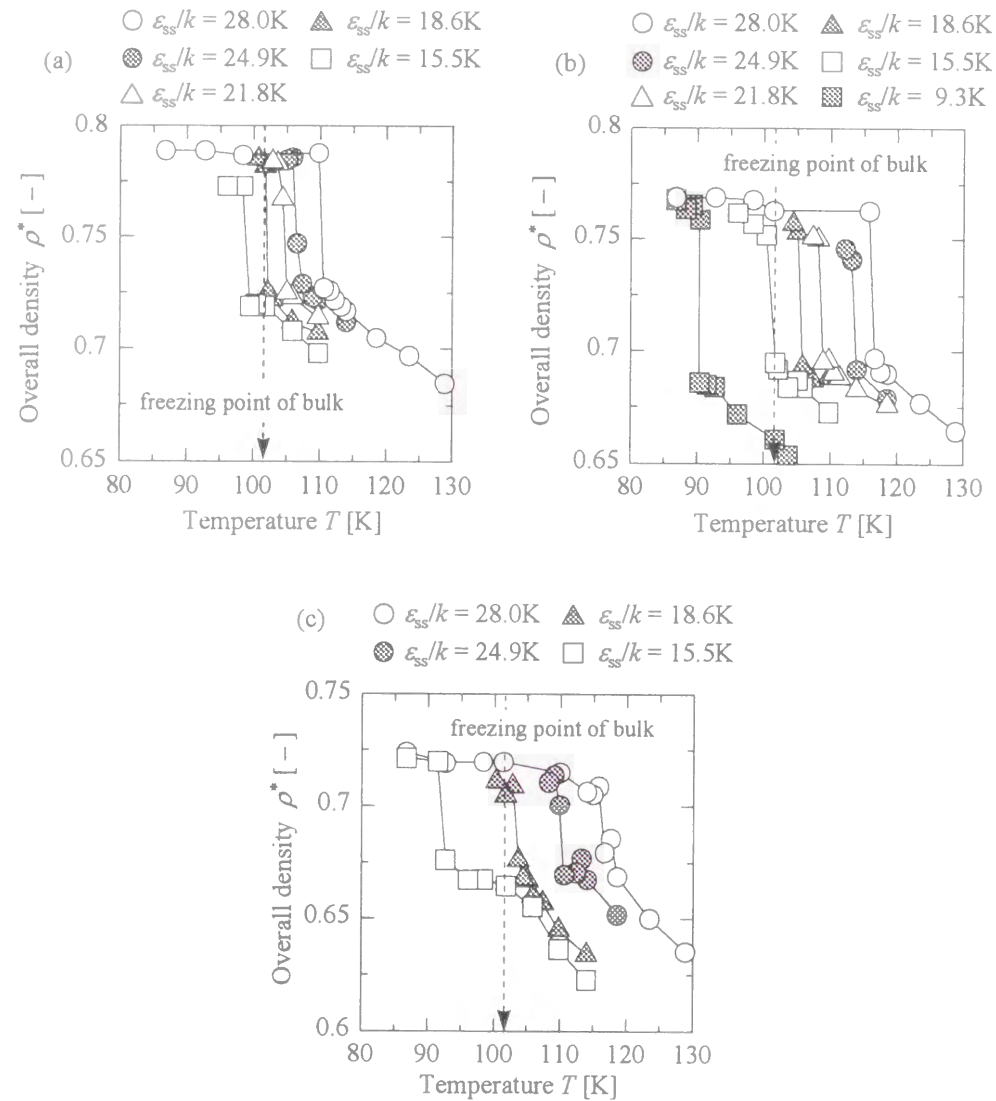


Figure 5-18. Effect of pore wall potential on overall densities: (a) $D^*=9.5$, (b) $D^*=7.5$, (c) $D^*=5.5$.

続いて、Figure 5-19に $\Delta\psi$ と δT の関係を示す。ここで、 $\Delta\psi$ には細孔中心部の値を用いた。むしろ、シリンダ状細孔中心部では凝固点でも凝固現象は完了しないが、ここで細孔中心部の値を用いたのは、細孔形状推定手法として本モデルを用いる際に、スリット状細孔の凝固モデルと同一の基準で $\Delta\psi$ を与えると簡便に実行可能となる点を考慮したためであり、第一次近似である。 $D^*=7.5, 9.5$ では、 δT は $\Delta\psi$ の一次関数となりモデルの予測と一致した。 $D^*=5.5$ ではモデルの予測と一致するとは断言できない。 $D^*=5.5$ の細孔径はマイクロ孔を意味し、提案凝固モデルが前提とする連続体近似の破綻に起因する可能性がある。

続いて、最小二乗法を用いてモデル式をGCMC結果にフィッティングした。フィッティング範囲として、モデル式の導出仮定を考慮し $\delta T > 0$ を用いた。その結果、 $D^*=7.5$ の場合、 $\Delta\mu^{Geo} = 0.1\epsilon_{ff}$ 、 $\Delta H' = 0.6\epsilon_{ff}$ が得られた。 $D^*=9.5$ の場合では、 $\Delta\mu^{Geo} = 0.06\epsilon_{ff}$ 、 $\Delta H' = 0.5\epsilon_{ff}$ が得られた。得られた融解熱はGCMC法で得た結果とほぼ同じ値であり、物理的に妥当な範囲内の値である。また、小さい細孔ほど、細孔幾何形状効果を表す $\Delta\mu^{Geo}$ が大きくなる点もモデルの概念と一致する。この値も物理的に妥当な範囲内の値と考えられる。

このように、『 $\Delta\psi$ を細孔中心部の値で与える』という大胆な近似にも関わらず、本凝固モデルはGCMCシミュレーション結果を矛盾無く説明することに成功した。

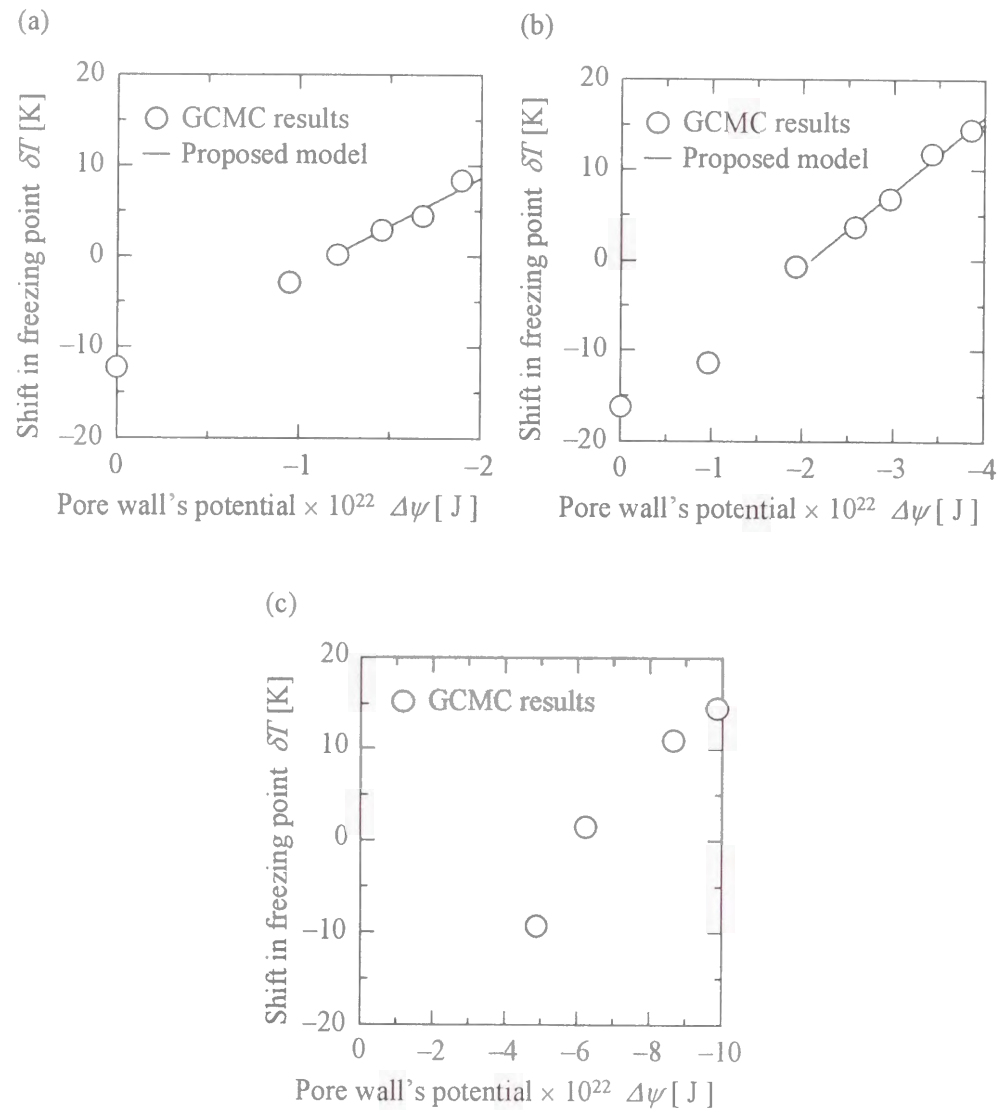


Figure 5-19. Fitting of model to observed shifts in freezing point: (a) $D^*=9.5$, (b) $D^*=7.5$, (c) $D^*=5.5$.

5.4 結言

本章では、LJ流体-シリンダ状LJ細孔系について、提案凝固モデルの妥当性を検証するために、GCMCシミュレーションによる理想的実験系を用いたシリンダ状細孔内凝固現象を観察した。

まず、シリンダ状LJ炭素細孔内のLJメタン粒子の凝固現象を観察し、シリンダ状細孔内でのLJ固体構造がバルク固体構造とは異なる事を把握した。シリンダ状細孔内固相は、細孔軸を中心とし同心円の層状秩序構造を形成するとともに、各層内部では六方配列の二次元秩序構造が確認された。粒子配列が変化する温度で、流体密度の上昇と、融解熱の発生が観測された。また、細孔軸近傍では凝固現象そのものが観察されなかった。細孔内凝固点はバルク凝固点よりも高く、細孔径に対しては単調な依存を示さなかった。また、細孔径が小さいほど、融解熱は著しく減少した。

『シリンダ状LJ炭素細孔と同じポテンシャル過剰量を有するスリット状仮想細孔』内でのLJメタン粒子の凝固挙動をGCMC法でシミュレートし、シリンダ状LJ炭素細孔内での結果と比較することにより、細孔形状が凝固点変動と融解熱減少に与える影響を把握した。その結果、仮想細孔内での凝固点はシリンダ状細孔内の凝固点よりも高く、また、細孔径が小さいほど二系の凝固点の差は大きくなった。二系の凝固点の差は細孔形状に由来する凝固阻害効果の影響であるため、この結果から、シリンダ状細孔では細孔径が小さいほど、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果が増大する一方で、細孔幾何形状による凝固阻害効果も増大し、相反する二効果が互いを打ち消しあつたため、細孔径に対して鈍感な凝固点変動挙動を示したと結論付けた。

また、LJメタン固体でシリンダ状細孔を作成し、その中のLJメタン粒子の凝固挙動を観察した。その結果、凝固点降下が観察され、細孔径が小さいほど凝固点降下幅は増大した。LJメタン粒子に対して、LJメタン細孔壁ポテンシャルは凝固点変動の要因としては働かないため、細孔径が小さいほど細孔幾何形状による凝固阻害効果が増大することが改めて確認された。

提案凝固モデルの最終的な検証として、様々な引力強度を有するシリンダ状細孔壁を用いて、LJメタン粒子の細孔内凝固点を把握した。その結果、凝固点変動幅は、細孔壁がLJメタン固体を基準とした過剰ポテンシャルの一次関数で表現でき、その際の細孔内

固相の物性値も物理的に健全な値であった。

以上のことから、第4章で提案されたシリンダ状細孔内凝固モデルは、LJ流体-シリンダ状LJ細孔系において凝固点変動を物理的に健全に表現可能であることが示された。

また、既存のスリット状細孔内凝固点変動モデルと提案シリンダ状細孔内凝固モデルとは、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果の有無が異なる点から、これらの二モデルの特徴に着目して細孔幾何形状に関する情報を抽出可能であることが期待される。

具体的には、本章で得られた知見を工学的、すなわち細孔形状評価に用いるために、第3章で示した細孔壁ポテンシャル同定手法と細孔径同定手法を基礎に、提案凝固モデルが要求する $\Delta\psi$ を同定した上で流体の凝固点変動幅 δT を測定する。その際、分子径が殆ど同じで $\Delta\psi$ が大きく異なる複数の流体に対してFigure 5-19のような $\Delta\psi$ - δT 関係を得る必要がある。この関係に対し、提案凝固モデルを適用することで、細孔内固相の $\Delta\mu^{\text{Geo}}$ と $\Delta H'$ が決定されることが期待される。もしくは、近似的に細孔内融解熱を $\Delta H'$ としてモデル物性値に用い、 δT と $\Delta\psi$ から $\Delta\mu^{\text{Geo}}$ を計算することも可能である。前述の $\Delta\psi$ の同定の際には凝固流体の吸着等温線を基礎とし、細孔径の同定の際には細孔形状を仮定する点に留意しなければならない。細孔径の同定の際に、 $\Delta\mu^{\text{Geo}}$ と $\Delta H'$ と整合するよう試行的に与えられる最終的な細孔形状こそ、提案凝固モデルが評価する細孔形状である。今後、この手法を確立するには、細孔径や細孔形状と $\Delta\mu^{\text{Geo}}$, $\Delta H'$ との関係の把握が重要な課題となる。

以上のことから、提案凝固モデルは細孔幾何形状同定モデルとしての有用性が十分にあると考えられる。

5.5 使用記号

D	シリンダ状細孔の細孔直径 ($=2R$)	[m]
g_i	第 <i>i</i> 層の二次元動径分布関数	[-]
H	仮想細孔の細孔幅 ($=D$)	[m]
h	Planck定数	[J·s]
h_f	細孔内流体粒子1個あたりのエンタルピー	[J]
J_0	0次の第1種Bessel関数	[-]
k	ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]
m	LJメタン粒子の質量	[K]
N	系の粒子数	[-]
N_i	第 <i>i</i> 層を構成する粒子数	[-]
N_i^r	第 <i>i</i> 層内の、参照粒子からある距離に存在する粒子数	[-]
P_{sat}	飽和蒸気圧	[Pa]
p_{ads}	系内への粒子の挿入確率	[-]
p_{des}	系内からの粒子の削除確率	[-]
p_{mov}	系内粒子移動確率	[-]
R	シリンダ状細孔の細孔半径	[m]
r_c	切断距離	[m]
r_i	細孔壁から第 <i>i</i> 目の層の細孔半径方向の代表位置	[m]
S_i	第 <i>i</i> 層の二次元静的構造因子	[-]
T	温度	[K]
T_f	細孔内凝固点	[K]
U	LJ粒子が受けるポテンシャルの総和	[J]
U_{FF}	LJ粒子-LJ粒子間ポテンシャルの総和	[J]
U_{FW}	LJ粒子-細孔壁間ポテンシャルの総和	[J]
u_{ij}	二つのLJ粒子 <i>i</i> と <i>j</i> の間の二体間ポテンシャル	[J]
V	細孔容積	[m ³]
V_p	LJ流体の粒子1つあたりの体積	[m ³]
x_i	粒子 <i>i</i> のx座標	[m]

τ_z	円周方向座標	[m]
Δ_d	N_d の計算に用いた刻み幅	[m]
Δ_{fl}	仮想細孔壁を構成する際に用いるLJ粒子層の間隔	[m]
ΔE	試行前後の系のエネルギー変化量	[J]
ΔH	細孔内融解熱	[J]
Δr	局所密度解析に用いた刻み幅	[m]
$\Delta\psi$	細孔壁ポテンシャルの過剰量	[J]
$\Delta\psi_f$	仮想細孔の細孔壁ポテンシャルの過剰量	[J]
δT	凝固点変動幅	[K]
ϵ_{fl}	LJ粒子間のポテンシャル強度パラメータ	[J]
ϵ_{fs}	LJ粒子と細孔壁間のポテンシャル強度パラメータ	[J]
Γ_z	第z層の二次元密度	[m ⁻²]
λ	de Broglie波長	[m]
μ	化学ポテンシャル	[J]
$\mu^{(ico)}$	バルク固相に比してシリンダ状細孔内固相が有する過剰化学ポテンシャル	[J]
θ	シリンダ状細孔内の角座標	[rad]
ρ	細孔内流体密度	[m ⁻³]
ρ_z	粒子の吸着膜厚み方向の局所密度	[m ⁻³]
ρ_s	LJ炭素粒子の数密度	[m ⁻³]
σ_{ff}	LJ粒子間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
σ_{fs}	LJ粒子-LJ固体間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
ψ	LJ粒子が細孔壁から受けるポテンシャル	[J]
ψ_f	仮想細孔壁からLJ粒子が受けるポテンシャル	[J]
上付添字		
Cylinder	シリンダ状細孔	
Slit	スリット状細孔	

下付添字	
CH ₄ -Wall	LJメタン粒子のバルク固体で構成した細孔壁
Wall	多孔体の細孔壁

5.6 参考文献

- 1) D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149, (1993).
- 2) R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43, (1995).
- 3) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865, (1997).
- 4) M. W. Maddox and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659, (1997).
- 5) D. J. Adams, *Mol. Phys.*, **28**, 1241, (1974).
- 6) D. J. Adams, *Mol. Phys.*, **29**, 307, (1975).
- 7) D. J. Adams, *Mol. Phys.*, **32**, 647, (1979).
- 8) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, **82**, 1789, (1986).
- 9) W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317, (1973).
- 10) W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surface.*; Pergamon: Oxford, (1974).
- 11) S. Ranganathan and K. N. Pathak, *Phys. Rev. A*, **45**, 5789, (1992).
- 12) J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis and J. P. Hansen, *J. Stat. Phys.*, **28**, 325, (1982).
- 13) J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and J. D. Weeks, *Phys. Rev. B*, **25**, 4651, (1982).

第6章 ナノ細孔内凝固モデルの構築 –平衡気相圧効果–

6.1 緒言

第4章と第5章において、細孔形状が細孔内凝固変動に与える影響を検討した。これらの結果は、Gibbs-Thomson 式¹⁾が予測する『細孔径に反比例する凝固点降下』に反したとともに、多様かつ複雑な凝固点変動メカニズムの存在を明らかにした。しかしながら、過去の実験結果は、検討された多孔体の大半がシリカ系であるにせよ、Gibbs-Thomson 式が予測する『細孔径に反比例する凝固点降下』を支持し続けてきたのであり、この事実を無視することは決して出来ない。

この凝固点降下の要因を考える上で、細孔内毛管凝縮相の特異性に着目した。第I編の研究結果が示すように、毛管凝縮相内部のバルク液相換算圧力は Young-Laplace 効果によりマイナス数十からマイナス数百気圧程度となり、バルク気相の圧力とは著しく異なる。毛管凝縮相に関してはこのような著しい圧力差が存在するため、未飽和蒸気圧下での凝固現象を扱う際には、細孔外部の気相圧力ではなく細孔内部の流体圧力に着目して考察するのが、論理的に健全だと推察した。すなわち、僅かな細孔外気相圧降下が引き金となる細孔内流体圧力の劇的な降下に連動して、細孔内流体の凝固点が劇的に降下する、と考えるべきなのである。しかしながら、このような知見からの凝固点変動への影響が検討された事例は見あたらない。『凝固点は圧力に殆ど依存せず一定である』とのバルク相図上でしか保証されないはずの常識が、無意識のうちに、細孔外気相圧力と細孔内凝固点の関係に対して適用され続けてきたためであろう。本章では、毛管凝縮条件下での Tensile 効果による凝固点変動について、細孔内流体が『感じているであろう圧力』に着目したモデル式を提案する。

細孔内凝固点変動の平衡気相圧力への依存性は、細孔内凝固現象を細孔幾何形状の推定手法に応用する上でも、重要な外乱因子であると予測されるため、この影響を正確にモデル化することが極めて重要である。

6.2 モデルの基本概念

未飽和蒸気は、細孔外バルク状態では凝縮しないが、細孔内では凝縮し得る。これは第1編で検討した毛管凝縮現象である。細孔径がナノメートルオーダーのサイズである場合、その細孔内の凝縮相密度はバルク液相密度より小さくなる。この密度を、バルク液相密度を基準にして圧力へと換算すると、マイナス数百気圧という異常な値となる。これは凝縮相-蒸気相の界面の曲率半径がナノメートルオーダーになるため、Young-Laplace効果が大きくなるためである。凝縮相のバルク液体密度換算圧力 P_{ads} はスリット状細孔の場合、吉岡²⁾のナノ細孔内凝縮モデルの(6-1)式で与えられる。

$$P_g - P_{ads}(x) = \frac{kT \ln \frac{P_g}{P_{sat}} + \Delta\psi(x)}{V_L} \quad (6-1)$$

P_g は平衡蒸気圧、 P_{sat} は飽和蒸気圧である。 k は Boltzmann 定数、 T は温度、 V_L はバルク液体の分子容である。 $\Delta\psi(x)$ はバルク液相を基準とした場合の細孔壁ポテンシャルの過剰量であり、細孔幅方向の位置 x の関数である。なお厳密には、(6-1)式の V_L を圧力の関数として扱うべきであるが、吉岡によって V_L にバルク液体の値を用いた場合でも P_{ads} の誤差は一割以下に収まる²⁾ ことが分かっており、その差は工学的には無視小である。

以上のように、細孔外気相の僅かな圧力低下が凝縮相の著しい圧力低下に対応する。凝縮相の著しい圧力低下は、圧力変動に極めて鈍感な凝固点変動すらも観測可能な程度にまで押し上げる。その帰結として、細孔外気相の僅かな圧力低下が凝縮相の凝固点を著しく降下する要因になると予測した。これを考慮した新たな凝固モデルの導出過程を次節に記す。

6.3 モデルによる凝固現象の定量的表現

本節では、前節の凝固点変動モデルの概念を定式化する。定式化の説明を簡便にするため、Figure 6-1 の相図を用いる。縦軸は細孔外バルク相圧力であり、図中の二本の細線はバルクでの共存曲線である。線上に記載した“sl”は固液共存、“sg”は気固共存、“lg”は気液共存状態を表す。二本の太線は細孔内での共存曲線であり、“SL”は固液共存(毛管凝固)、“SG”は気固共存(毛管昇華)、“LG”は気液共存(毛管凝縮)を表す。相図中の A 点は飽和蒸気圧下での細孔内凝固点であり、 $(T_a, P_{sat}(T_a))$ で表す。本章で提案するモデルの適用範囲は、飽和蒸気圧下では凝固点上昇が起きる場合のみ限定する。このスリット状細孔内凝固点上昇は Miyahara と Gubbins により、次式で定式化され、その妥当性は GCMC 法で検証されている。³⁾

$$\frac{T_a - T_l}{T_l} = -\frac{\Delta\psi}{\Delta H} \quad (6-2)$$

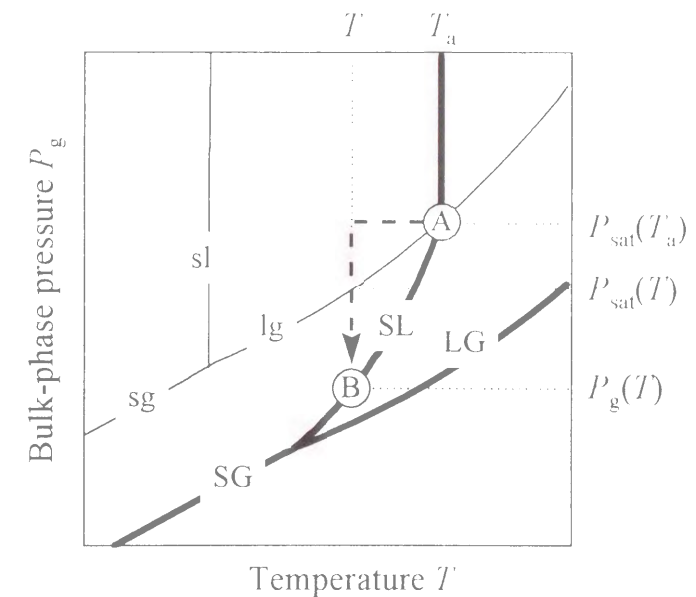


Figure 6-1. Schematic phase diagram for model consideration. Point A indicates a freezing point of pore fluid in equilibrium with saturated vapor. Point B stands for a coexistence point on phase boundary of pore fluid under tensile condition.

ここで T_i はバルクの標準凝固点、 ΔH_m はバルクの標準融解熱である。 $\Delta\psi$ は細孔壁からの距離の関数であるが、細孔壁ポテンシャルの影響が最も弱く、細孔内流体が最も凝固しにくい位置、すなわち細孔幅方向の中心部の値で代表される。

A 点では、細孔外の飽和蒸気とスリット状細孔内の固相が平衡関係にある。従って、次式が成立する。

$$\mu_L^{\text{bulk}}(T_a, P_{\text{sat}}(T_a)) = \mu_S^{\text{pore}}(T_a, P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) \quad (6-3)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルである。上付添字の **bulk** は細孔外バルク相を、**pore** は細孔内の流体相を表す。従って P^{pore} は細孔内流体の圧力を示す。下付添字の L は液相を、S は固相を表す。

細孔外が未飽和蒸気圧であるときの細孔内凝固点を (T, P_g) とし、相図中の B 点で表す。ここで、 P_g は細孔外圧力であり、飽和蒸気圧以下を前提とする。B 点でも、細孔外の未飽和蒸気とスリット状細孔内の固相が平衡関係にある。従って、次式が成立する。

$$\mu_G^{\text{bulk}}(T, P_g) = \mu_S^{\text{pore}}(T, P^{\text{pore}}) \quad (6-4)$$

ここで、下付添字の G は気相を表す。

続いて、図中の A 点から B 点への化学ポテンシャルの変化量を、図中の点線に示す経路に沿って計算する。

まず、バルク相は経路上で液相と気相状態であり、ポテンシャル変化が次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & \mu_G^{\text{bulk}}(T, P_g) - \mu_L^{\text{bulk}}(T_a, P_{\text{sat}}(T_a)) \\ &= -S_L(T - T_a) + V_L(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a)) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T)} \end{aligned} \quad (6-5)$$

同様に、細孔内凝縮相に対しても、図中の A 点から B 点への化学ポテンシャルの変化量を、図中の点線に示す経路に沿って計算する。細孔内では経路上で固相状態であり、ポテンシャル変化は次式で与えられる。

$$\mu_S^{\text{pore}}(T, P^{\text{pore}}) - \mu_S^{\text{pore}}(T_a, P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) = -S_S(T - T_a) + V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) \quad (6-6)$$

厳密には S_S 、 V_S として細孔内固相のエントロピーと分子容を用いるべきだが、スリット状細孔内固相はバルク固相と同じ **fcc** 構造を取ることが知られており、³⁾ ここではバルク固相の値での近似が可能である。

この(6-3)式から(6-6)式を連立して解くことで次式が得られる。

$$\Delta V(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a)) - \Delta S(T - T_a) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T)} \quad (6-7)$$

$$-V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a) - P_{\text{sat}}(T) + P_{\text{sat}}(T_a)) = 0$$

ここで ΔV 、 ΔS はそれぞれ、 $\Delta V = V_L - V_S$ 、 $\Delta S = S_L - S_S$ である。

さらに、 $\Delta V(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a))$ と $V_S(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a))$ の値は他の項に比して無視小であるため、これらを消去すると(6-7)式は(6-8)式となる。

$$-\Delta S(T - T_a) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T_a)} - V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) = 0 \quad (6-8)$$

(6-8)式右辺第 3 項の『細孔内固相が感じる圧力降下』を、バルク固液共存線の P - T 関係で近似する。この P - T 関係は(6-9)式の **Clapeyron** 式であり、この式を用いて『細孔内固相が感じる圧力降下』を『細孔内固相の凝固点降下』へ変換すると、(6-10)式で表される。

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (6-9)$$

$$P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a) = \frac{\Delta S}{\Delta V}(T - T_a) \quad (6-10)$$

従って、(6-10)式を用いて『細孔内固相が感じる圧力降下』を消去すると、(6-8)式は(6-11)式となる。

$$-\Delta S(T - T_a) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T)} - V_S \frac{\Delta S}{\Delta V}(T - T_a) = 0 \quad (6-11)$$

(6-11)式を P_g に対して解くことにより、(6-12)式の提案凝固モデルが得られる。

$$P_g = P_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT} \frac{T - T_a}{T} \frac{V_L}{\Delta V}\right) \quad (6-12)$$

この式によれば、飽和蒸気圧力下での凝固点が予め解っていれば、この提案凝固モデルにより細孔内凝固温度と細孔外気相圧力の関係を予測できる。

6.4 スリット状細孔内三重点モデル

さて、本章の本来の目的からは若干外れるが、本節ではスリット状細孔内三重点のモデル化を行う。三重点は気相・液相・固相の三相が共存する条件を示す、すなわち、物質の相状態に関する基礎的性質を最も特徴付ける情報である。にも関わらず、筆者が知る限りにおいては、細孔内流体の三重点に関する研究事例は皆無であり、その検討は学術的観点から極めて有意義であると考えた。

6.4.1 細孔内三重点の定量的表現

バルク流体では、相図上の固液共存線と気液共存線の交点が三重点であるのは自明である。これと同様に、細孔内での固液共存線と気液共存線の交点が細孔内の三重点となるのも明らかである。スリット状ナノ細孔内での凝縮モデルは吉岡²⁾によって提案された。第1章のシリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルと同様に、細孔壁ポテンシャルの過剰量と、表面張力の曲率依存性を考慮したものであり、その基礎式は次式で表される。

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}} = \Delta\psi(x) - V_L \frac{\gamma_{\text{gl}}(\rho)}{\rho(x)} \quad (6-13)$$

ここで、 $\rho(x)$ は細孔壁からの距離 x における、メニスカスの局所曲率半径である。第I編でも示したように、ナノ細孔内では気相-凝縮相メニスカスの界面張力 γ_{gl} はメニスカスの曲率に依存するので、この関係を円筒状界面に対する Gibbs-Tolman-Koenig-Buff の式^{4,5)}により与える。スリット状細孔内での三重点 T は、細孔内固液共存線を記述する(6-12)式と、細孔内気液平衡線を記述する(6-13)式とを連立して解くことで次式で与えられる。

$$\Delta H \frac{T - T_a}{T_t} \frac{V_L}{V_L - V_s} = \Delta\psi(x) - V_L \frac{\gamma_{\text{gl}}(\rho)}{\rho(x)} \quad (6-14)$$

6.4.2 提案三重点モデルと Gibbs-Thomson 式との関係

ここで、細孔内三重点モデルに対し、細孔壁ポテンシャルの影響が無視小である場合を考える。まず、細孔内凝縮現象を記述する(6-13)式に、細孔壁ポテンシャルの影響が無視小であることを意味する $\Delta\psi=0$ を代入する。このとき、吉岡の凝縮モデルは(6-15)式で与えられる。

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}} = - \frac{2V_L \gamma_{\text{gl}}(W)}{W} \quad (6-15)$$

ここで、 W は細孔幅である。 γ_{gl} は Gibbs-Tolman-Koenig-Buff の式により W に依存する。なお、 $\Delta\psi=0$ では Frenkel 理論による吸着量は 0 であるため、第I編で考慮した多分子吸着層厚みによる補正は行わない。

同様に、細孔内凝固現象に対しても、この条件を適用する。まず、(6-2)式に $\Delta\psi=0$ を代入すると $T_a=T_t$ が得られる。 $T_a=T_t$ において、前節と同じ方法で、バルク相は経路上で固相と気相状態である点に留意して、凝固モデルを導出すると、(6-16)式が得られる。

$$P_g = P_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT_t} \frac{T - T_t}{T} \frac{V_s}{\Delta V}\right) \quad (6-16)$$

(6-16)式において $V_L \cong V_s$ と見なし、細孔内凝縮現象を記述する(6-15)式と、細孔内凝固現象を記述する(6-16)式を連立することで、 $\Delta\psi=0$ におけるスリット状細孔内三重点 T が次式で与えられる。

$$T_t - T = \frac{2T_t}{W\Delta H} \gamma_{\text{gl}}(W) \Delta V \quad (6-17)$$

(6-17)式によれば、細孔内三重点の変動幅と W との間に反比例関係が成立する。この反比例関係は、次式の Gibbs-Thomson 式¹⁾と極めて類似性が高い。

$$T_t - T = \frac{2T_t}{W\Delta H} \gamma_{\text{sl}} V_s \cos\theta \quad (6-18)$$

ここで γ_{sl} は細孔内流体の固相-液相の界面張力であり、 θ は固相-液相界面の細孔壁への接触角である。

二式の異なる部分、すなわち(6-17)式の $\gamma_{\text{gl}}(V_L - V_s)$ 、(6-18)式の $\gamma_{\text{sl}} V_s \cos\theta$ を比較する。一般に、液体の凝固時の体積収縮率は 10%程度であるので、 $V_L - V_s \cong 0.1 V_s$ である。また固液界面張力は気液界面張力の 0.1 から 0.3 倍程度であるため、バルク界面においては、

$0.2\gamma_{gl} \cong \gamma_{sl}$ が成立する。さらに、この関係は、(6-17)式の γ_{gl} の W への依存性を考慮すると $W=2\text{nm}$ の細孔内では $\gamma_{gl}(W)=1.3\gamma_{gl}(\infty)$ であるので、 $0.15\gamma_{gl}(W) \cong \gamma_{sl}$ となる。その上、 $\cos\theta$ は調節パラメータとして用いるのに便利な存在であり $\theta=\pi/4(=45^\circ)$ という十分にあり得る値を用いることで、 $\gamma_{gl}(V_L-V_S) \cong \gamma_{sl}V_S\cos\theta$ が成立し得る。すなわち、全く異なる物理概念から導出された(6-17)式と(6-18)式は、細孔内『三重点』ならびに『凝固点』を、ほぼ同じ値を用いて説明できるのである。この類似性から、細孔内『凝固点』を与える式としての Gibbs-Thomson 式の適用の妥当性に関して再検討が必要であると考えられる。

6.5 結言

第4章で提案した細孔内凝固モデルを、細孔径幾何形状の同定手法へ応用する際に重要な外乱要因として、平衡気相圧力の凝固点変動現象への影響を指摘した スリット状ナノ細孔に対して、細孔内部の流体が感じている圧力に着目し、Young-Laplace 式と Clapeyron 式とを基本として提案モデルの概念を定式化したところ、スリット状ナノ細孔内凝固点と平衡気相圧力の関係を記述するモデル式の構築に成功した。このモデルに従えば、スリット状ナノ細孔内での凝固点は細孔外部の平衡気相圧力に著しく依存することになる。

また、本提案凝固モデルを、吉岡のスリット状ナノ細孔内凝縮モデルとを組み合わせることで、スリット状ナノ細孔内三重点を与えるモデル式の導出に成功した。この三重点モデルに対して、細孔壁ポテンシャルの過剰量が無視小である条件を考察したところ、既往の細孔内凝固点変動モデルである Gibbs-Thomson 式に非常によく似た『細孔径に反比例する細孔内凝固点降下』を表す式が得られた。これらの二式は殆ど同じ温度を算出する。しかし、提案モデルが『三重点』を算出する一方で、Gibbs-Thomson 式は圧力には依存しない『凝固点』を算出することから、Gibbs-Thomson 式の物理モデルの妥当性の再評価が必要であると指摘した。

6.6 使用記号

k	ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]
P_{ads}	凝縮相内部のバルク液相密度での換算圧力	[Pa]
P_{g}	気相圧力	[Pa]
P_{sat}	飽和蒸気圧	[Pa]
S	エントロピー	[J·K ⁻¹]
T	温度	[K]
T_{a}	飽和蒸気と平衡時のスリット状細孔内凝固点	[K]
T_{i}	バルクの標準凝固点	[K]
V	分子容	[m ³]
V_{L}	バルク液体の分子容	[m ³]
x	細孔幅方向の位置	[m]
ΔH	バルクの標準融解熱	[J]
ΔV	バルクでの凝固時の分子容変化	[m ³]
ΔS	バルクでの凝固時のエントロピー変化	[J·K ⁻¹]
$\Delta\psi$	細孔壁からの分散場によるポテンシャル降下	[J]
γ_{gl}	臨界凝縮相-気相界面張力	[J·m ⁻²]
γ_{sl}	細孔内流体の固相-液相界面張力	[J·m ⁻²]
μ	化学ポテンシャル	[J]
ρ	臨界凝縮相-気相界面の局所的曲率半径	[m]
θ	固相-液相界面の細孔壁への接触角	[rad]

上付添字

bulk バルク状態

pore 細孔内

下付添字

G 気相

L 液相

S 固相

6.7 参考文献

- 1) R. Defay, I. Prigogine and A. Bellemans, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley (1966).
- 2) 吉岡 朋久, 分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証 京都大学博士論文, 92, (1997).
- 3) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997).
- 4) R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333, (1949).
- 5) J. C. Melrose, *Ind. and Eng. Chem.*, **60**, 53 (1968).

第7章 分子シミュレーションを用いたナノ細孔内凝固モデルの検証 —平衡気相圧効果—

7.1 緒言

第6章で、ナノ細孔内凝固モデルを細孔幾何形状同定手法として応用する際に重要となる外乱因子として、毛管凝縮条件下での Tensile 効果による凝固点変動に着目し、スリット状ナノ細孔内凝固点の平衡気相圧力依存性を記述するモデル式を提案した。本章では、このスリット状ナノ細孔内凝固点の圧力依存モデルの妥当性を、分子シミュレーションを用いた理想的実験系により検証する。分子シミュレーション手法としては、Miyahara らが開発したユニットセル¹⁾を用いた分子動力学法により様々な温度・圧力条件を設定し、各々の条件下でスリット状ナノ細孔内の相状態を把握する。細孔内粒子集団の密度・拡散係数の圧力依存性を解析することで固相/液相の判別を行い、細孔内凝固点を決定する。また、第2章と同様の方法によりユニットセル内に臨界凝縮相を作成し冷却することで、理想的実験系におけるスリット状細孔内三重点を得た。得られた細孔内凝固点と細孔内三重点を、各々提案凝固モデルと提案三重点モデルと比較し、モデルの妥当性を検証する。

7.2 分子動力学シミュレーションによる凝固モデルの検証

本節では、第6章で提案した細孔内凝固モデルと細孔内三重点モデルの妥当性を検証する。これらの検証のために行うシミュレーション操作はそれぞれ異なる。

まず、凝固モデルの検証として、系の設定温度を一定に保持したまま平衡気相圧を様々な設定し、細孔内固液共存点を探る。この方法では、ある設定温度における臨界凝固圧力が決定される。この操作を様々な温度設定で繰り返すことで、温度と臨界凝固圧力の関係が得られる。一方、三重点モデルの検証としては、高温域で細孔内に臨界凝縮相を形成した後、これを冷却する。この操作により臨界凝縮相の凝固点を得られる。細孔内気液共存状態を示す臨界凝縮相の凝固点とは、細孔内での気相・液相・固相の三相共存状態を意味するので、臨界凝縮相の凝固点とは細孔内三重点である。

7.2.1 検証方法の概要

研究対象は毛管凝縮相の凝固現象であるので、その正確な把握には被凝固流体である毛管凝縮相が熱力学的な安定相であることが保証されなければならない。しかしながら、第2章でも述べた通り、細孔内の凝縮・蒸発現象において GCMC シミュレーションは『人為的な』ヒステリシスを伴うため熱力学的に安定な相状態を確保することは困難である。そこで、熱力学的に安定な毛管凝縮相を確保するために極めて有効な Miyahara らのユニットセル¹⁾を採用し、MD シミュレーションを用いてスリット状 LJ 細孔内での LJ 流体の相状態を様々な圧力と温度の下で観測する。本シミュレーションは、これまでの分子シミュレーション手法と同様に、工学的物理モデルの妥当性の検討を目的として、モデルの検証対象となる凝固現象を得るため理想的実験系として用いるのであり、ある特定の凝固現象を忠実に『模倣』する事を目的とはしない。

7.2.2 温度一定条件下での分子シミュレーション方法

ここでは、モデルの検証に用いた分子動力学(MD)法の設定について、ユニットセル・ポテンシャル関数・シミュレーション手法の詳細の順に詳述する。

1) ユニットセル

理想的実験系におけるスリット状細孔内凝固現象を表現するため、系として Figure 7-1 のようなユニットセルを設定した。このユニットセルは細孔空間 (Full Potential Field; FPF) と、その両端に位置するポテンシャル緩衝場 (Potential Buffering Field: PBF) から構成される。表面構造を持たない固体を細孔壁として用い、その細孔内の流体分子の挙動を観察する。細孔壁として LJ 炭素を、流体として LJ メタンを想定する。細孔壁への無構造固体の採用は、LJ メタン粒子の大きさに比して炭素壁表面の表面荒さが無視小である状況に相当する設定である。²⁾ 周期境界条件は図の z 方向に適用し、気相との境界面では粒子が完全弾性衝突するように設定した。 z 方向のセルの長さは $11.25\sigma_{\text{FF}}$ であり、細孔幅 H は $5.5\sigma_{\text{FF}}$, $7.5\sigma_{\text{FF}}$, $9.5\sigma_{\text{FF}}$ と $10\sigma_{\text{FF}}$ の四種類である。PBF 長さ l_B としては、平衡蒸気圧がユニットセル内部の粒子との相互作用の影響を受けないよう、十分な距離を設定した。また、PBF

内に存在する高密度の粒子集団は、自身の構造が周辺の構造に影響を与える『伝播能力』が強く、FPF 中心部への粒子集団構造の伝播が無視小となるように、細孔壁長さ $2l_y$ を十分に取った。(Appendix B 参照) 切断距離には $5\sigma_{\text{FF}}$ を設定し、ユニットセルの具体的なサイズは $2l_y=26.25\sigma_{\text{FF}}$ (10nm)、 $l_B=31.50\sigma_{\text{FF}}$ (12nm) である。

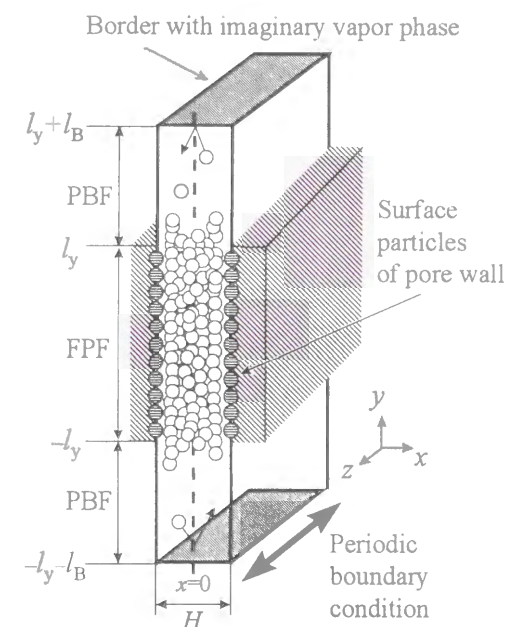


Figure 7-1. Schematic figure of simulation cell.

2) ポテンシャル関数

細孔内凝固現象を表現するために用いたポテンシャル関数を述べる。まず、吸着質である LJ メタン粒子に用いたポテンシャル関数・切断距離・質量は 5.2.3 節で用いた設定値と同じである。スリット状細孔を表現する二つの細孔壁ポテンシャルには、LJ(10-4-3)ポテンシャル^{3),4)}を用い、細孔壁は炭素原子による構成を想定した。LJ(10-4-3)型関数とは、固体表面の原子構造を無視する一方で、固体の奥行き方向には原子の層構造を表現したものである。

$$\psi(w) = 2\pi\rho_s \varepsilon_{fs} \sigma_{fs}^2 \Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{fs}}{w} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{fs}}{w} \right)^4 - \frac{\sigma_{fs}^4}{3\Delta(w+0.61\Delta)^3} \right] \quad (7-1)$$

ここで、 w は細孔壁からの距離である。 ρ_s は細孔壁の炭素原子の数密度であり、 $\rho_s = 1.14 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ とした。炭素原子の LJ パラメータ ε_{fs}/k と σ_{fs} は、それぞれ 28.0K と 0.340nm とし、細孔壁内の炭素原子層間隔は $\Delta/\sigma_{ss} = 0.985$ とした。^{3),4)} メタン分子-炭素原子間の LJ 相互作用パラメータ ε_{fs}/k 、 σ_{fs} は Lorentz-Berthelot 結合則を用いて決定した。

細孔壁から、ある LJ メタン粒子 i が受けるポテンシャルは、二つの固体の LJ(10-4-3) 型ポテンシャル ψ の和と同種粒子からの LJ(12-6)型ポテンシャル u の和で与えられる。従って、FPF 内で LJ メタン粒子 i が受けるポテンシャルの総和 U_i は次式で与えられる。

$$U_i = \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}) + \psi\left(\frac{H}{2} - x_i\right) + \psi\left(\frac{H}{2} + x_i\right) \quad (7-2)$$

ここで、 r_{ij} は粒子 i と粒子 j の間の距離である。 x_i は粒子 i の x 方向の座標である。

PBF から LJ 粒子 i が受けるポテンシャルの減衰挙動を Figure 7-2 に図示するとともに、同種粒子からの相互作用を考慮したポテンシャルの総和を次式で与える。

$$U_i = \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}) + \eta\left(\frac{H}{2} - x_i\right) + \eta\left(\frac{H}{2} + x_i\right) \quad (7-3)$$

ここで、 $l_y < |y| < l_y + \alpha l_B$ の場合

$$\eta(w) = \psi(w) - \frac{(1-\beta)\psi(w)}{\alpha l_B} (|y| - l_y) \quad (7-4)$$

また、 $l_y + \alpha l_B < |y| < l_y + l_B$ の場合には、

$$\eta(w) = \frac{\beta\psi(w)}{1-\alpha} - \frac{\beta\psi(w)}{(1-\alpha)l_B} (|y| - l_y) \quad (7-5)$$

である。ここで α と β は望みの平衡気相圧力を得るために導入されたパラメータであり、これらのパラメータと粒子数 N_T を変えることで圧力を変化させた。本研究では α はおおよそ 0.7 から 0.33 の間、 β は 0.10 から 0.30 の間の値を用いた。なお、 α 、 β 、 N_T の値自身が重要なのではなく、これらの帰結として定まる平衡気相圧が重要であることを付記する。

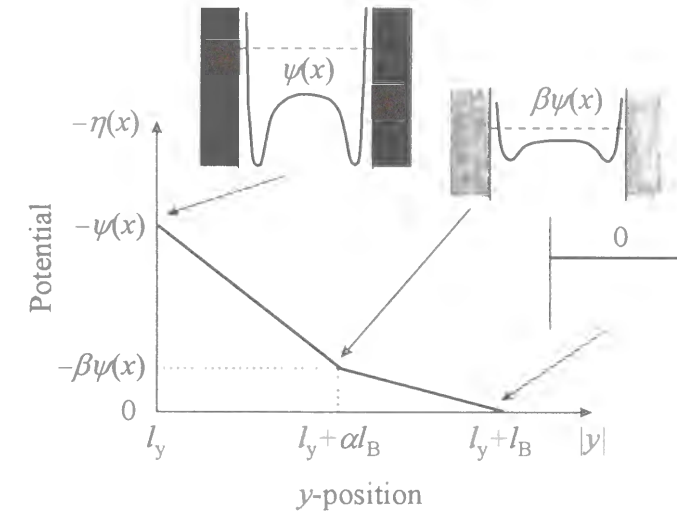


Figure 7-2. Schematic figure of potential profile within PBF.

3) シミュレーション手法詳細

本シミュレーションでは、運動方程式を Verlet 法⁵⁾により差分的に解くので、粒子の初期位置と初期速度を与える必要がある。対象とする系では凝固現象が起き、これは粒子集団の初期配置に依存することが容易に予想される。加圧操作で得られる粒子配列の方が安定相であると考えられるため、(Appendix A 参照)本研究では、細孔内凝固現象の観察方法として加圧操作を採用した。まず、細孔内流体が融解するのに十分低い圧力となるように設定し、その圧力条件下で MD シミュレーションを実行する。系が十分に平衡状態となった後にシミュレーションにより得られた粒子の最終配列を、より高い圧力が得られる設定下で実行される MD シミュレーションの粒子初期配列として用いることで加圧操作とした。また、異なるシミュレーションに跨る粒子数の変動には、気相との境界面からの粒子の挿入と削除で対応した。初期速度は設定温度における Maxwell-Boltzmann 分布を満たすように決定した。系の温度を制御するために、差分計算の 100 ステップ毎に粒子速度のスケールリングを行い、この操作を初期の 1×10^5 ステップの間続けた結果、系の温度はほぼ一定に落ち着き安定した。1 ステップに相当する時間刻み幅 Δt は $1.0 \times 10^{-14} \text{ s}$ である。各計算は、平衡気相圧力の算出に要する気相到達粒子数が統計的に十分な 500 個以上になるように、各シミュレーションの総ステップ数を決定した。

7.2.4 温度一定条件下でのシミュレーション結果

前節で述べた方法によって、様々な平衡気相圧下での細孔内凝固現象の観察が可能となった。以下に示す解析によって、細孔内のメタン分子が凝固したか否かを判定した。

細孔内流体の構造変化

例として、無次元細孔幅 $H^* = H/\sigma_{ff} = 7.5$ 、温度 $T = 113.9\text{K}$ における、様々な圧力下での細孔内の x - y 断面スナップショットを Figure 7-3(a)-(d) に示す。これらの図では、粒子配列を見易くするため、 y 方向に対し x 方向の長さを 5 倍に引き延ばした。図中の点は、LJ メタン粒子の質点を表す。飽和蒸気圧近傍では、Figure 7-3(a) に示すように、粒子の層状配列が細孔空間内に形成された。 $P_g/P_{sat} = 0.49$ での結果を Figure 7-3(b) に示す。細孔空間の両端で粒子配列に若干の乱れが生じたが、細孔深部では層状配列が保持された。しかし、 $P_g/P_{sat} = 0.46$ では、Figure 7-3(c) のように細孔深部の粒子配列に乱れが生じた。さらに低い平衡気相圧条件下では、Figure 7-3(d) に示すように毛管凝縮相が形成された。 $P_g/P_{sat} = 0.47$ 付近で細孔内固液相転移が生じたと考えられるべきであるが、留意すべき事がある。融解直前を表す Figure 7-3(b) において、FPF の両端のメタン粒子配列は、PBF 内のメタン粒子の影響を受けて乱れている。これは高密度粒子集団の『伝播効果』によると推察される。従って、細孔内固液相転移現象において、熱力学的な平衡関係を検討する際には、PBF 内のメタン粒子配列の影響を殆ど受けない細孔深部に着目し、そこに位置するメタン粒子の配列情報のみを用いるべきである。スナップショットから判断して、本研究では細孔深部の領域として $|y| < 5\sigma_{ff}$ を採用し、以下の検証ではこの条件を満たす粒子のみを細孔内流体として解析する。以下、この細孔深部の領域を CFPF (Central part of Full Potential Field) と略す。

続いて、 y, z 方向への粒子の秩序化について述べる。Miyahara と Gubbins の研究²⁾により、細孔壁ポテンシャルが強い場合には、細孔軸近傍の粒子が最も凝固し難いことが明らかになっている。このため、凝固の有無を判定するため、 $P_g/P_{sat} = 0.49, 0.46$ における細孔軸近傍の CFPF 領域での y - z 平面内スナップショットを観察した。Figure 7-4(a) に示す $P_g/P_{sat} = 0.49$ での粒子配列はほぼ六方最密構造を示しているのに対して、Figure 7-4(b) に示す $P_g/P_{sat} = 0.46$ では粒子配列に多くの欠陥が生じた。

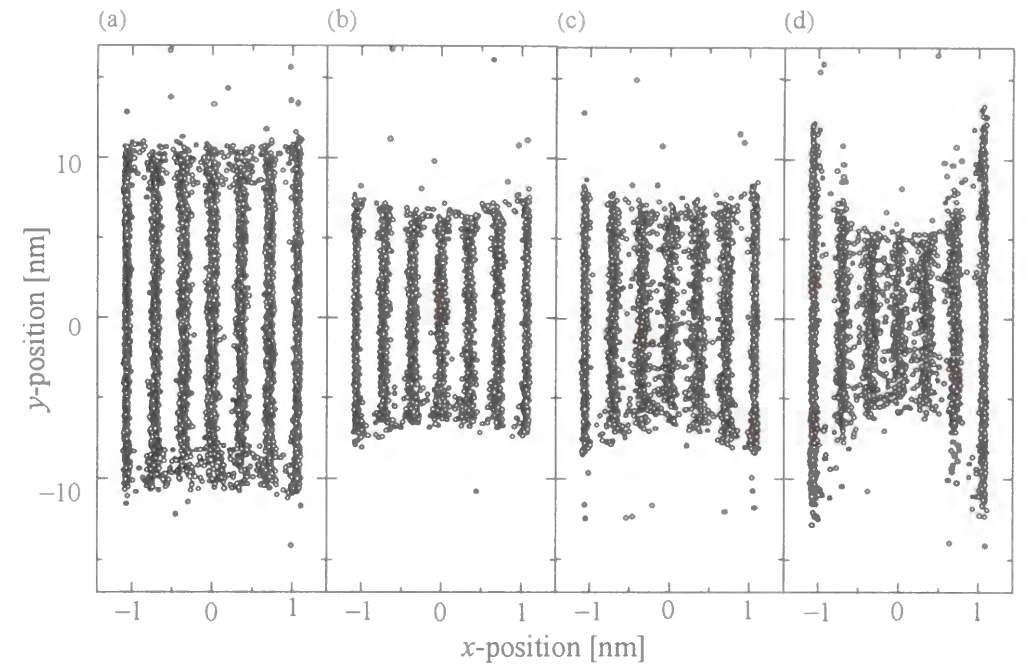


Figure 7-3. Snapshots of particle positions obtained by MD simulations for pore of $H/\sigma_{ff} = 7.5$ at $T = 113.9\text{K}$: (a) $P_g/P_{sat} = 0.89$, $N_T = 3750$, $\alpha = 0.50$, $\beta = 0.26$, (b) $P_g/P_{sat} = 0.49$, $N_T = 2500$, $\alpha = 0.33$, $\beta = 0.10$, (c) $P_g/P_{sat} = 0.46$, $N_T = 2500$, $\alpha = 0.33$, $\beta = 0.30$, (d) $P_g/P_{sat} = 0.26$, $N_T = 2500$, $\alpha = 0.50$, $\beta = 0.50$.

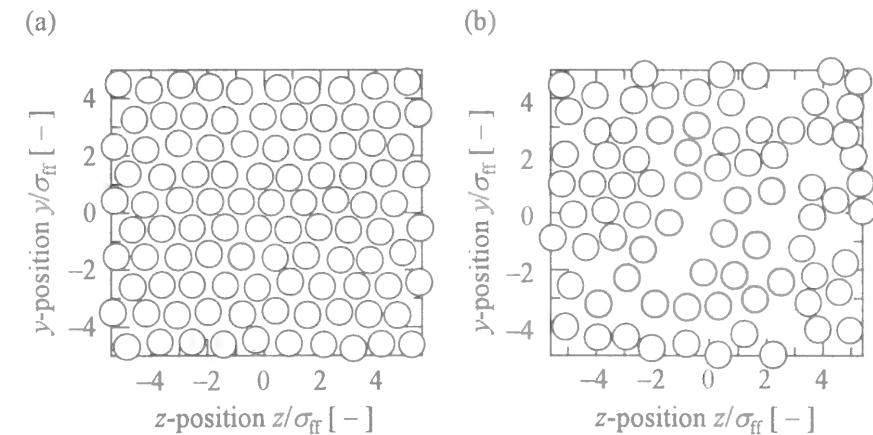


Figure 7-4. Sectional snapshots of the most inner layer in pore of $H^* = 7.5$: (a) $P_g/P_{sat} = 0.49$, (b) $P_g/P_{sat} = 0.46$.

また、固液相転移の判定法として第5章でも用いた、次式で与えられる動径分布関数 $g_i(r)$ とそのフーリエ変換である静的構造因子 $S_i(k)$ により、各層ごとの粒子配列を解析した。

$$g_i(r) = \frac{\langle N_i(r) \rangle}{2\pi r \Delta_i \Gamma_i} \quad (7-6)$$

$$S_i(k) = 1 + 2\pi \Gamma_i \int_0^\infty r J_0(kr) g_i(r) dr \quad (7-7)$$

$$\Gamma_i = \frac{\langle N_i \rangle}{(x_i - x_{i-1}) \times 10\sigma_{ff} \times 11.25\sigma_{ff}} \quad (7-8)$$

ここで、 $\langle N_i(r) \rangle$ は、第 i 層内の任意の参照粒子を基準として、平面内距離 $r - \Delta_i/2$ から $r + \Delta_i/2$ の間に存在する粒子数の統計平均値である。刻み幅 Δ_i は $0.05\sigma_{ff}$ とした。 J_0 は 0 次の第 1 種 Bessel 関数である。 Γ_i は第 i 層の二次元密度であり、第 i 層内の粒子数の統計平均値 $\langle N_i \rangle$ を各層の体積で除算して得た。 x_i は各層を分割する x 座標位置であり、各層の x 方向局所密度の極大値の中点で与えられる。

Figure 7-5 に動径分布関数を、Figure 7-6 に静的構造因子の解析結果を記す。Figure 7-5(a) に示す $P_g/P_{sat}=0.49$ では、全ての層の動径分布関数が固体構造特有の波形を示したのに対し、Figure 7-5(b) に示す $P_g/P_{sat}=0.46$ では、細孔壁と接触した層のみに関し固体構造を示唆したもの、その他の層に関しては液相に近い無秩序構造を示唆する波形を示した。静的構造因子を得たところ、動径分布関数と同様に、 $P_g/P_{sat}=0.49$ では、全ての層の固体構造を確認したのに対し、 $P_g/P_{sat}=0.46$ では、細孔壁と接触した層のみに関し固体構造を示唆したもの、その他の層に関しては液相状態を示唆した。このことから、 $P_g/P_{sat}=0.47$ 付近の圧力で、細孔内流体が凝固したと結論付けた。

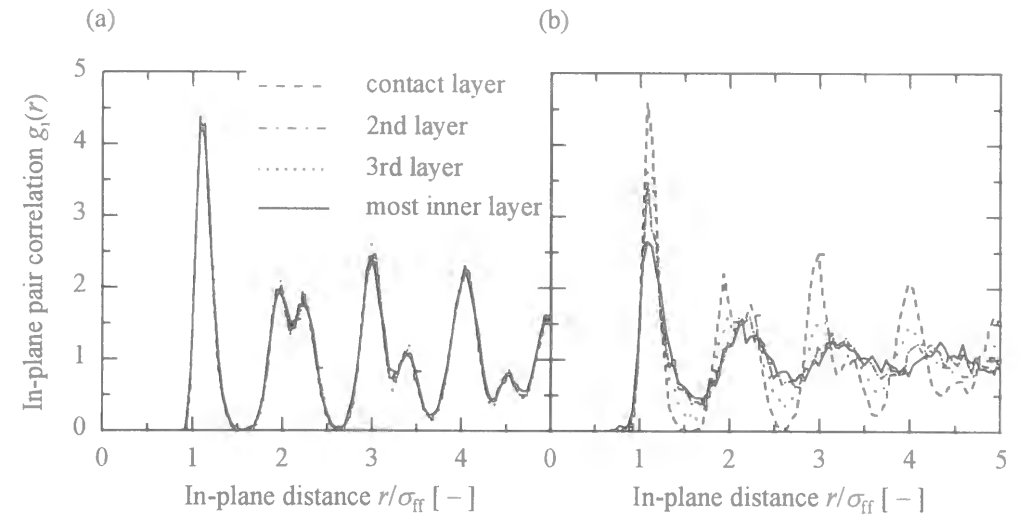


Figure 7-5. In-plane pair distribution function : (a) $P_g/P_{sat}=0.49$, (b) $P_g/P_{sat}=0.46$.

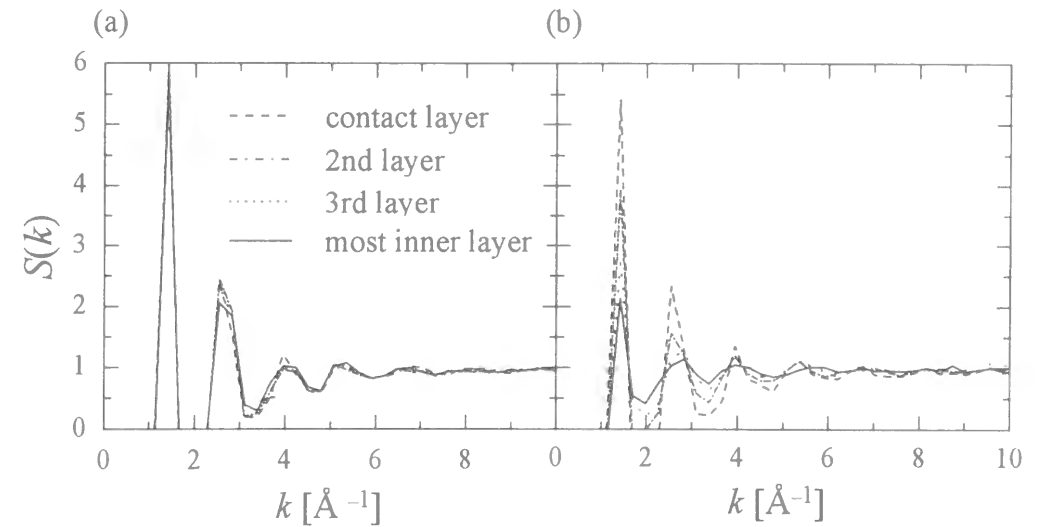


Figure 7-6. In-plane pair structure factor : (a) $P_g/P_{sat}=0.49$, (b) $P_g/P_{sat}=0.46$.

細孔内流体の密度変化

CFPF 内の LJ メタン流体密度 ρ^* を次式で定義する。

$$\rho^* = \frac{\langle N \rangle}{H \times 10\sigma_{ff} \times 11.25\sigma_{ff}} \sigma_{ff}^3 \quad (7-9)$$

$\langle N \rangle$ は CFPF 内の分子個数のアンサンブル平均値である。 V は CFPF の容積であり、対面する二つの炭素細孔壁の表面原子の中心間に挟まれた空間である。LJ 炭素粒子中心と細孔壁に接触した LJ メタン粒子の間の死容積の分、この定義では LJ メタン流体密度は小さな値をとるため、バルク密度との単純な比較は意味を為さない点を付記する。スナップショットと同じ温度条件 $T=113.9\text{K}$ にて、様々な平衡気相圧下での MD シミュレーションにより得た細孔内密度を Figure 7-7 に示す。低圧領域では、僅かな圧力増加でも密度が顕著に増加した。通常、バルク液相の密度は圧力に殆ど依存しないことを考えると、細孔内流体の密度変化は特異な現象だと言えよう。細孔内流体はある圧力以上で、密度が不連続的に上昇する。それより高い圧力下では、細孔内流体の密度は殆ど圧力に依存せずほぼ一定値を示す。この圧力は、前述の流体構造観察において CFPF 内で粒子の秩序化が認められた圧力と同じである。

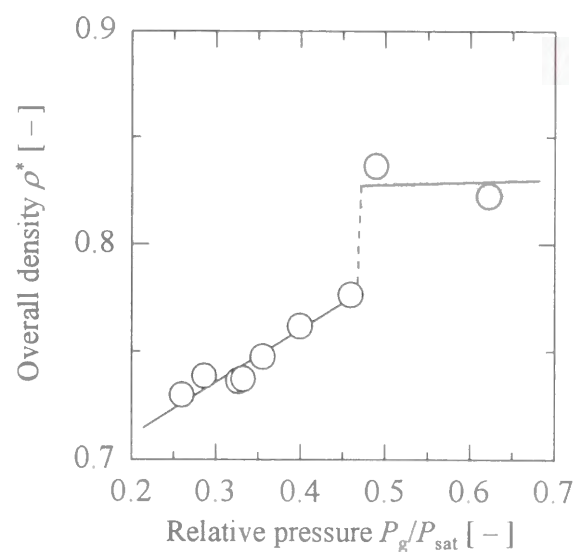


Figure 7-7. Variation of overall density within pore of $H^*=7.5$ at $T=113.9\text{K}$ against equilibrium vapor-phase pressure.

細孔内流体の拡散係数

CFPF 内の全粒子における、細孔壁に平行な方向の自己拡散係数に関してここで述べる。自己拡散係数は時間の概念がない MC 法では解析出来ない情報であり、その解析は時間の概念がある MD 法を用いた本シミュレーションの利点である。この情報は固液相転移を明確に示す指標である。 y 方向の自己拡散係数 D_y は系の任意の時刻 t_1 から時間 t_k 後までの粒子の変位の二乗平均から次式で与えられる。⁶⁾

$$D_y = \frac{1}{2t_k} \lim_{t_k \rightarrow \infty} \langle \Delta y^2(t_k) \rangle \quad (7-10)$$

$$\langle \Delta y^2(t_k) \rangle = \frac{1}{N(t)} \sum_{y_i \leq 5\sigma_{ff}} [y_i(t_1) - y_i(t_1 + t_k)]^2 \quad (7-11)$$

N はある時間 t における CFPF 内の粒子個数である。 y_i は粒子 i の y 座標である。無次元化自己拡散係数は $D_y^* = D_y / (\epsilon_{ff} \sigma_{ff}^2 / m)^{1/2}$ である。CFPF 内の粒子の挙動を把握するために、ある粒子が CFPF の範囲外の脱出した場合にはその粒子を解析の対象から外すとともに粒子数から 1 を減じた。また、CFPF の範囲内に入ってきた場合にはその粒子を解析の対象に加るとともに、その時間 t_1 以降の N に 1 を加える。粒子 i の CFPF への進入時刻 t_1 を基準時刻として、各粒子の座標変位の二乗平均を用いた。

各粒子に対する基準時刻 t_1 からの経過時間 t_k に対する平均二乗変位の傾きから、 D_y を最小二乗法により計算した。 t_k 対平均二乗変位の例を Figure 7-8 に示す。現実には t_k を無限大とすることは不可能だが、その傾きは短時間の内に一定となりその後も変化かないため、この傾きを用いて解析した。得られた D_y の圧力依存性を Figure 7-9 に示す。平衡気相圧力の上昇に対応して拡散係数は減少し、ある圧力で拡散係数は液相の値に比して無視小な値へと不連続的に減少した。この圧力は密度が不連続的に変化した凝固圧力と同じである。これ以上の圧力でも D_y は無視小値をとり、拡散係数の解析結果からも、この圧力での細孔内流体の固相への転移を支持した。

このようにして、細孔内粒子の配列構造、細孔内の流体密度、細孔内流体の拡散係数の解析により、細孔内流体の臨界凝固圧力を決定した。

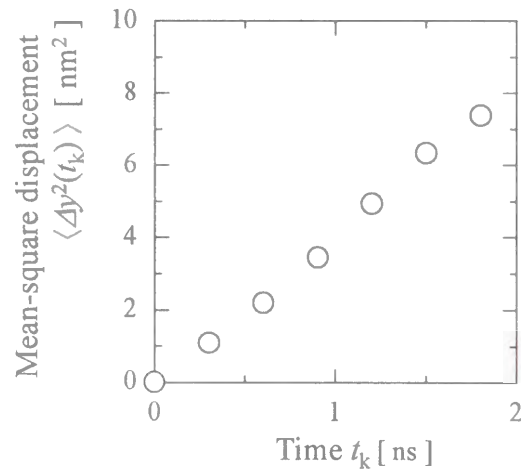


Figure 7-8. Example of mean square displacement plot for determination of self-diffusivity: $H^*=7.5$, $T=113.9\text{K}$, $N_T=2500$, $\alpha=0.33$, $\beta=0.45$ and $P_g/P_{\text{sat}}=0.35$.

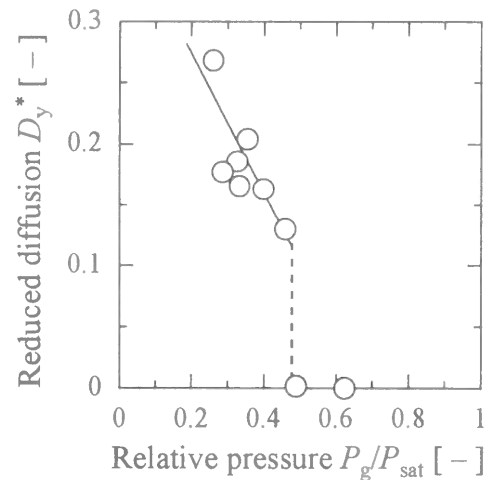


Figure 7-9. Calculated self-diffusivity in y -direction plotted against equilibrium pressure.

7.2.5 臨界凝縮条件下でのシミュレーション方法

三重点モデルの妥当性を検証するために、MD シミュレーションを行った。冷却操作により得られる粒子配列の方が安定相であると考えられるため、(Appendix A 参照) 本研究では、細孔内凝固現象の観察方法として冷却操作を採用した。まず 2.3 節で示した方法によって十分な高温下にてスリット状細孔内に臨界凝縮相を作成し、系が十分に平衡状態となった後に得られた粒子最終配列を、より低い温度設定下で実行される MD シミュレーションの粒子初期配列として用いることで冷却操作を実行した。臨界凝縮相が凝固するまで冷却操作を繰り返すことで、細孔内三重点を決定することが出来る。

用いたユニットセルの設定は基本的には 7.2.2 節と同じである。細孔幅は $H^*=7.5$, 9.5 の二種類である。異なるのはユニットセルの大きさであり、 $2l_y=52.49\sigma_{\text{ff}}$, $l_B=13.12\sigma_{\text{ff}}$ とした。この設定により、LJ メタン粒子ポテンシャルの切断距離 $5\sigma_{\text{ff}}$ に比して十分な臨界凝縮相の y 方向厚みを確保し、凝縮相中心部は気相-凝縮相界面の影響が無視小であることが十分に保証される。

7.2.6 臨界凝縮条件下でのシミュレーション結果

例として、 $H^*=7.5$ における、細孔臨界凝縮相の凝固挙動を示すスナップショットを Figure 7-10 に示す。Figure 7-10(a), (b) に示す十分に高い温度域では、臨界凝縮相は液体状態を示したが、 107.3K に冷却したところ臨界凝縮相は Figure 7-10(c) のように凝固した。この冷却操作に伴う臨界凝縮相の密度変化を Figure 7-11 に示す。 $T=107.3\text{K}$ で凝縮相密度は不連続的に上昇し、それ以下の温度では密度変化は認められなかった。一定温度条件下での検証と同様に、二体相関関数、静的構造因子、拡散係数などの解析したところ、これらの全ての解析結果がこの温度と圧力における fcc 格子構造への相転移を支持した。これらを総合して、 $H^*=7.5$ における細孔内三重点は、 $P_g/P_{\text{sat}}=0.17(=0.11\text{atm})$ 、 $T=107\text{K}$ と決定した。また、 $H^*=9.5$ における細孔内三重点は、 $P_g/P_{\text{sat}}=0.38(=0.20\text{atm})$ 、 $T=105\text{K}$ と決定した。以上の結果により、これらの三重点は、バルクでの LJ メタンの三重点 $P_g=0.42\text{atm}$, $T=101.7\text{K}$ 、とは明らかに異なることを把握した。

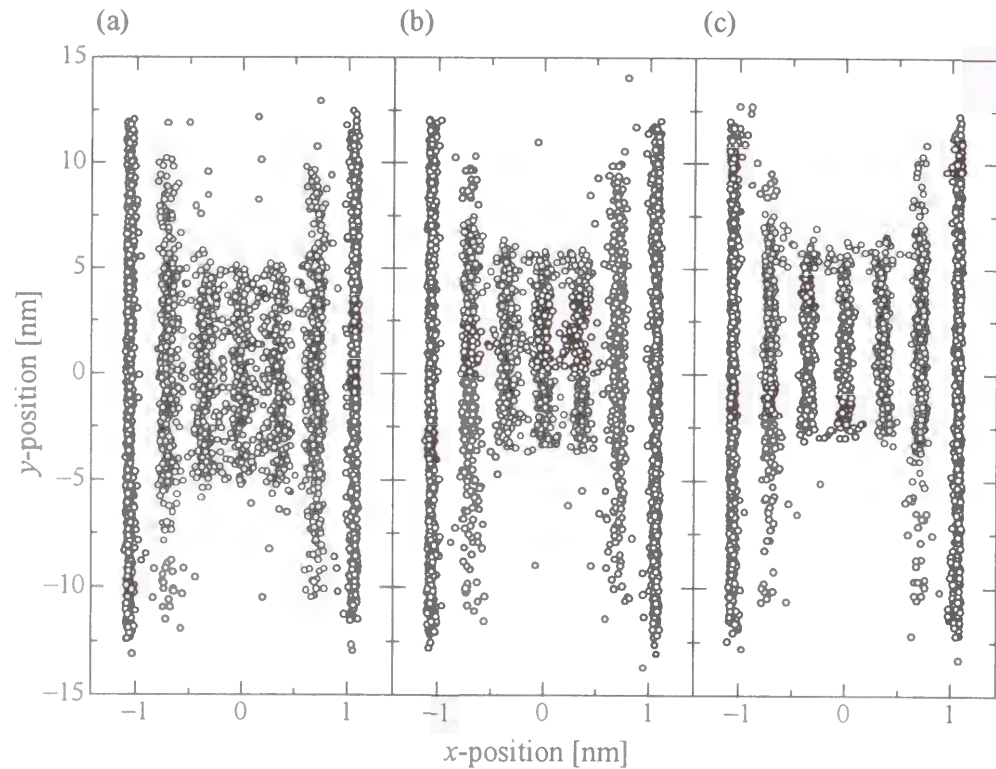


Figure 7-10. Snapshots of critical condensates in pore of $H^*=7.5$ and $N_T=2500$. (a) $T=113.9\text{K}$, (b) $T=108.1\text{K}$, (c) $T=107.3\text{K}$.

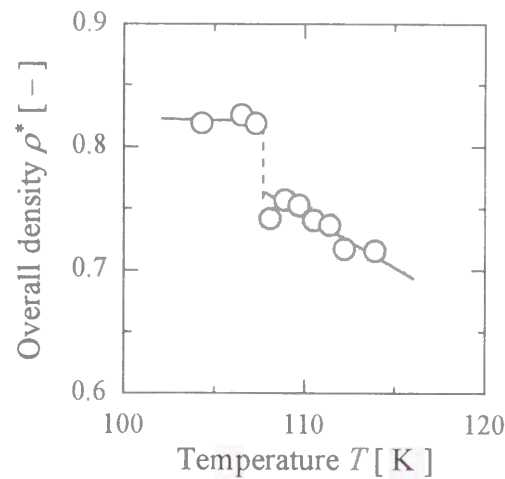


Figure 7-11. Variation of overall density of critical condensate within pore of $H^*=7.5$.

7.2.7 シミュレーション結果と凝固モデルとの比較

MD シミュレーションにより、各細孔径における細孔内固液平衡点と細孔内三重点を得た。これらの相転移点を Figure 7-12 に示す。図中の三本の実線は、LJ メタン流体のバルク気液・気固・固液共存線である。このうち、ほぼ垂直な直線はバルク固液共存線であり、凝固点は圧力には殆ど依存しない。これらの共存線は、Kofke と Agrawal の LJ 流体のバルク相図^{7,8)} にメタンの LJ パラメータを代入することで得た。一方の、MD シミュレーション結果により得た LJ 流体のスリット状細孔内凝固点は平衡気相圧力の影響を強く受けた。

提案凝固モデルを用いた細孔内固液共存線の予測を、相図中に点線で重ねて示す。なお、 $H^*=5.5$ の条件はモデルが前提とする連続体近似の破綻に対する懸念から、 $H^*=10$ の条件は細孔幅と fcc 層間隔との不整合が予測されるため、それぞれ提案凝固モデルにとって極めて過酷な条件と考えられる。それに関わらず、提案凝固モデルはいずれの細孔径に対しても MD 法による結果と良好に一致し、この結果、提案モデルの妥当性が示された。

提案モデルの予測による細孔内三重点は、細孔内凝縮モデルと細孔内凝固モデルを連立して解くことにより与えられる。二モデルを用いた予測と MD 法により得た結果を Figure 7-12 で比較する。MD 法により得た三重点を四角印で記し、凝縮モデルによる細孔内気液共存線を一点鎖線で併記する。 $H^*=7.5$ においてモデルが予測する細孔内固液共存線と細孔内気液共存線の交点は $P_g/P_{\text{sat}}=0.16$ 、 $T=106\text{K}$ 、 $H^*=9.5$ では $P_g/P_{\text{sat}}=0.31$ 、 $T=104\text{K}$ となり、それぞれ MD 法により得た細孔内三重点と良好に一致し、これにより本モデルの妥当性が示された。

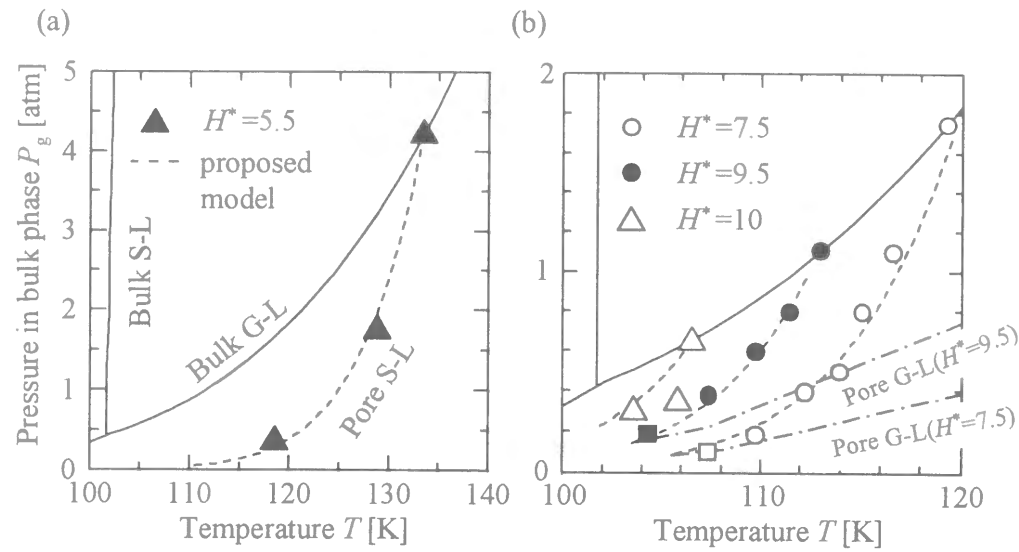


Figure 7-12. Solid-liquid coexistence curves for pore fluid in various pore width obtained with MD simulations (keys), superimposed on bulk phase diagram (solid lines) : (a) for $H/\sigma_H=5.5$; (b) for $H/\sigma_H=7.5, 9.5$ and 10 . Dashed lines are predictions given by simple model. “□” and “■” are triple points obtained with MD simulations for $H/\sigma_H=7.5$ and 9.5 .

7.3 結言

前章で提案した『細孔内流体が感じているであろう』圧力を考慮したスリット状細孔内凝固モデルを MD シミュレーションを用いて検証した。Miyahara らが開発したユニットセルを用いて温度一定条件下で様々な圧力を設定し、細孔内凝固現象を観察した。細孔内流体の密度上昇と拡散係数の低下が起きた圧力から、臨界凝固気相圧を決定した。様々な温度で臨界凝固気相圧を決定し、スリット状細孔内での固液共存関係を得た。MD シミュレーションにより得た細孔内凝固点は、平衡気相圧力に著しく依存した。これは、圧力に殆ど依存しないバルク状態とは明らかに異なる一方で、提案モデルの予測値と非常に良好な一致を示した。この定量的な一致により、シンプルな概念と簡便な計算に基づく本モデルの妥当性が確認された。

また、セル内に作成した臨界凝縮相を冷却する MD シミュレーションも行い、その凝固点からスリット状細孔内三重点を決定した。MD 法で得られた細孔内三重点は、バルクの三重点とは明らかに異なった。また、提案凝固モデルと凝縮モデルとを連立して得られる細孔内三重点モデルと比較したところ、MD 法で得られた細孔内三重点は三重点モデルと非常に良好な一致を示し、これによりモデルの妥当性が確認された。

7.4 使用記号

D_x	x 方向の自己拡散係数	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D_y	y 方向の自己拡散係数	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
g_i	第 i 層の二次元動径分布関数	$[-]$
f	LJ 粒子が隣りの層へ移動する確率	$[-]$
H	細孔幅	$[\text{m}]$
J_0	0 次の第 1 種 Bessel 関数	$[-]$
l_B	緩衝場の長さ	$[\text{m}]$
l_y	スリット状細孔の長さの半分	$[\text{m}]$
N	別途指定の空間内に存在する粒子数	$[-]$
N_i	第 i 層を構成する粒子数	$[-]$
N_T	全粒子数	$[-]$
P_g	気相圧力	$[\text{Pa}]$
P_{sat}	飽和蒸気圧	$[\text{Pa}]$
V	CFPF 領域の細孔容積	$[\text{m}^3]$
S_i	第 i 層の二次元静的構造因子	$[-]$
T	温度	$[\text{K}]$
t_i	各粒子に対する基準時刻	$[\text{s}]$
t_k	t_i からの経過時間	$[\text{s}]$
U_i	LJ メタン粒子 i が受けるポテンシャルの総和	$[\text{J}]$
u_{ij}	二つの LJ 粒子 i と j の間の二体間ポテンシャル	$[\text{J}]$
w	細孔壁からの距離	$[\text{m}]$
x_i	粒子 i の x 座標	$[\text{m}]$
α	PBF のポテンシャル減衰挙動を表現するパラメータ	$[-]$
β	PBF のポテンシャル減衰挙動を表現するパラメータ	$[-]$
Δ	細孔壁内の LJ 炭素粒子層間隔	$[\text{m}]$
Δ	g_i の計算に用いた刻み幅	$[\text{m}]$
ϵ_{ff}	LJ 粒子窒素間のポテンシャル強度パラメータ	$[\text{J}]$

ϵ_{fs}	LJ 粒子と細孔壁間のポテンシャル強度パラメータ	$[\text{J}]$
ϵ_{ss}	細孔壁構成 LJ 原子間のポテンシャル強度パラメータ	$[\text{J}]$
Γ_i	第 i 層の二次元密度	$[\text{m}^{-2}]$
η	PBF 内で LJ 粒子が一方の PBF 壁から受けるポテンシャル	$[\text{J}]$
ρ	CFPF 内の流体密度	$[\text{m}^{-3}]$
ρ_s	細孔壁の炭素原子の数密度	$[\text{m}^{-3}]$
σ_{ff}	LJ 粒子間ポテンシャルのサイズパラメータ	$[\text{m}]$
σ_{fs}	LJ 粒子-LJ 固体間ポテンシャルのサイズパラメータ	$[\text{m}]$
ψ	FPF 内で LJ 粒子が一方の細孔壁から受けるポテンシャル	$[\text{J}]$
	上付添字	
*	無次元化	

7.5 参考文献

- 1) M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124, (1997).
- 2) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865, (1997).
- 3) W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317, (1973).
- 4) W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surface.*: Pergamon: Oxford, (1974).
- 5) L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98, (1967).
- 6) M. Schoen, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1394, (1988).
- 7) D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149, (1993).
- 8) R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43, (1995).

総論

1 本研究において得られた成果

近年、ナノ多孔体が有する分離・反応場としての特異な機能が注目されるとともに、ナノスケール材料の創製時の鋳型の提供、ナノ多孔体自体の新素材としての活用など、既存の枠を遙かに越えたナノ多孔体の応用が模索されている。細孔径は分子篩効果をはじめとする多孔体の吸着能と非常に密接に関連するため、高度分離能の予見、製品生産の高効率化ならびに多孔体自身の合目的的な利用を図るには、多孔体の機能の支配因子として重要な細孔径と細孔構造の正確な評価が必要不可欠である。しかしながら、固体内部に発現する多孔体構造の把握は、その構造特性上、細孔内凝縮現象などに代表される間接的手法に頼らざるを得ない。しかしながら、ナノ細孔径の評価精度が極めて低い Kelvin 凝縮モデルが多用される現状に象徴されるように、ナノ細孔内の特異な相挙動を簡便かつ正確に記述する定量的なモデルは存在せず、この相挙動の解明は、単に細孔特性評価法としての工学的応用だけに留まらず、多くの分野を支える基本的情報として取り込まれるべき課題と言えよう。

本論文は、このような現状に対する問題意識を背景に、簡便に実行可能な細孔径評価法としての応用を念頭に置きナノ細孔内凝縮現象を、細孔形状評価法としての応用を念頭に置きナノ細孔内凝固現象を取り扱い、細孔特性評価法という工学的要請に耐え得るような簡便に計算可能でかつ高精度の制限空間内相転移モデルを提案するとともに、その妥当性を分子シミュレーション手法ならびに実験的手法により検証した成果をまとめたものである。

第 I 編では、ナノ細孔径評価法への応用を念頭に置き、シリンダ状ナノ細孔内凝縮現象の特異性に着目し、シリンダ状ナノ細孔内での気液共存関係を表す定量的なモデル式を提案するとともに、分子シミュレーション手法ならびに実験的手法により、その妥当性を検証した。

第 1 章では、表面張力の曲率依存性と細孔壁ポテンシャルの凝縮現象への影響を考慮することにより、シリンダ状ナノ細孔内気液相転移モデルを構築し、細孔径と臨界凝縮圧との関係を定量的に予測する式を導出した。このモデル式は、表面張力の影響による多分子層吸着量の増加、細孔壁ポテンシャルの非一様性による臨界凝縮相-気相界面の非一様性、ならびに凝縮相内部圧力の非一様性をも定量的に予測するものである。このモデルでは、細孔壁ポテンシャルの凝縮現象に対する影響を関数として組み込むが、その関数形は限定しておらず、このため分散力が支配的な物理吸着系に対して十分な汎用性を有する。その算出は、簡単な数値演算プログラムとパソコン程度の計算機能力で実行可能である。よって、本提案凝縮モデルは高い工学的実用性が期待される。

第 2 章では、理想的実験系として分子シミュレーションを用い、提案凝縮モデルの検証を行った。まず、シリンダ状細孔壁上の多分子吸着層厚みへの表面張力の影響を検証するため、Gibbs-MC シミュレーションにより、細孔壁ポテンシャルの影響が同じで形状のみが異なる仮想細孔上への吸着挙動と比較する新たな方法を考案し、吸着層表面の表面張力が存在すると見なすべきかを検討した。シミュレーションの結果、LJ 流体のシリンダ状細孔壁への多分子吸着層は平板状仮想細孔壁への吸着層よりも厚く、この結果、多分子吸着層の表面張力の存在を考慮すべきと結論付けた。また、多分子吸着層の表面張力と細孔壁ポテンシャルの影響を考慮した提案モデルは、シリンダ状細孔壁上の多分子吸着層の厚みをほぼ正確に予想した。これらの結果、多分子吸着層の厚みの観点から、提案モデルの妥当性が確認された。

また、MD シミュレーションを用いて、シリンダ状 LJ 細孔内の LJ 粒子の理想的な気液平衡関係を把握した。この結果を従来の Kelvin モデルの予測と比較したところ、Kelvin モデルは細孔径を過小評価した一方で、提案凝縮モデルは MD 結果と良好な一致を示した。細孔内共存関係の他にも、臨界凝縮相-気相界面形状、凝縮相内部圧力の観点からも提案凝縮モデルの妥当性が示された。

さらに、Gelb と Gubbins による、より現実的な LJ 多孔体への LJ 粒子の吸着等温線を提案凝縮モデルを用いて解析したところ、提案モデルにより得られた細孔径分布は、多孔体の細孔径分布設定値をほぼ正確に予測した。これにより、提案凝縮モデルは複雑な形

状を有する多孔体に対しても、直径誤差 2~3Å 以内で細孔径分布を予測可能であること、ならびに、その有用性が確認された。

第 3 章では、実在系における提案凝縮モデルの実用性を検証するため、実在多孔体を用いた実験的検証を行った。検証材料として、高規則性シリカ多孔体 FSM-16 を用いた。FSM-16 は直線的に発達したハニカム状の細孔構造を有するナノ多孔体であり、その特異な細孔構造故に、高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察により真の細孔径を特定可能で、これにより得られた細孔直径値は $3.2\text{nm}\pm 0.2\text{nm}$ であった。得られた細孔径の妥当性を確認するために、コロイド分散液として調製した Rh 超微粒子を用いて、新たに開発したプローブ実験を行った。FSM-16 粉末を Rh 超微粒子分散液に 10 日間バッチ吸着させ、吸着前後の Rh 超微粒子の粒径分布を TEM 観察により得た。バッチ吸着後、直径 3.0nm 以下の Rh 超微粒子の減少が認められた。この減少は FSM-16 細孔内に Rh 超微粒子が捕捉されたことに起因すると推察した。この『コロイド超微粒子プローブ法』により、FSM-16 の細孔径は 3.0nm 以上であることを支持する結果を得た。

提案凝縮モデルと Kelvin モデルを用いて Dollimore-Heal 法の手続きにより、FSM-16 への窒素ガスの吸着等温線を解析し、FSM-16 の細孔径分布を予測した。Kelvin モデルは細孔直径を 2.5nm と予測し細孔径を過小評価した一方で、提案凝縮モデルは 3.4nm と予測した。この結果、提案凝縮モデルは、従来の Kelvin モデルに比して、遙かに正確な細孔径評価が可能であるとともに、工学的実用性を備えていることが示された。

第 II 編では、ナノ細孔形状評価法への応用を念頭に置き、ナノ細孔内凝固現象の特異性に着目し、ナノ細孔内での固液平衡関係を表す定量的なモデル式を提案するとともに、分子シミュレーション手法により、その妥当性を検証した。

第 4 章では、提案凝縮モデルを用いた細孔径評価を行う際に先験的に必要な情報である細孔形状の評価法としての応用を前提にして、細孔内凝固現象の特異性に着目し、その基礎研究として、シリンダ状ナノ細孔内凝固モデルを新たに提案した。細孔内凝固点変動を、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔形状とバルク固体結晶構造との

不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果の三つの基本概念の組み合わせとしてモデル化することを提案するとともに、この基本概念をもとに、シリンダ状細孔内凝固点変動幅を与えるモデル式を熱力学的に導出した。このモデルは、細孔内凝固点変動幅を、細孔壁引力強度の一次関数という極めて簡便な形で予測する。また、このモデルは、スリット状細孔内凝固点変動モデルが一般化された帰結でもあるため、本モデルは細孔形状に関する情報を含む。従って、細孔内の凝固点変動幅を測定して本モデルと比較することで、そこから細孔形状に関する情報を抽出可能であることが期待される。

第5章では、第4章で提案した凝固モデルの妥当性を分子シミュレーション手法を用いて検証した。まず、シリンダ状LJ炭素細孔内のLJメタン粒子の凝固現象を観察したところ、シリンダ状細孔内固体は細孔軸を中心とした同心円状秩序構造を形成し、バルク固体とは異なる構造をとる事を定量的に把握した。

細孔壁引力強度が同じで形状のみが異なる仮想細孔と、凝固現象への細孔壁相互作用力の寄与が無視小な細孔を用いた細孔内凝固シミュレーションにより検証したところ、シリンダ状細孔内固相構造と最密充填構造との不整合に起因する凝固阻害効果が存在し、細孔径が小さいほど凝固阻害効果が大きくなることを把握した。また、シリンダ状細孔内では、細孔径が小さいほど細孔壁ポテンシャルによる相互促進効果も大きくなるため、相互促進効果と凝固阻害効果の相反する二効果がうち消しあう帰結として、凝固点上昇と凝固点降下の両方が起きうること、細孔径に対する依存性の低い凝固点変動が起きることを明らかにした。

シリンダ状細孔内での融解熱はバルクよりも小さく、細孔径が小さいほど著しく減少した。また、仮想細孔を用いたシミュレーションにより、同じ細孔サイズで比較するとスリット状細孔内よりもシリンダ状細孔内の方が融解熱は小さいことを把握するとともに、この現象がシリンダ状細孔内固相が最密充填構造を取り得ない事に起因することを見いだした。

提案凝固モデルの検証の最終段階として、様々な引力強度を有するシリンダ状細孔壁内のLJ流体の凝固点を把握したところ、提案凝固モデルの予測通り、細孔内凝固点変動幅は細孔壁ポテンシャル過剰量の一次関数となることを確認した。モデル式とのフィッ

ティングによりシミュレーション結果から得た細孔内固相物性値は物理的に健全な値となり、提案凝固モデルの妥当性を確認した。この結果、提案凝固モデルは実験結果から細孔幾何形状に関する情報を抽出可能であると期待される

第6章では、第4章の提案凝固モデルを細孔幾何形状の推定手法として応用する上で考慮すべき外乱因子として、細孔内凝固点の平衡気相圧力への依存性に着目し、この影響を考慮した新たな細孔内凝固モデルの概念を提案した。スリット状ナノ細孔内の毛管凝縮流体が感じているであろう圧力に着目し、Young-Laplace 効果と Clapeyron 式とを基礎として提案モデルの概念を定式化したところ、スリット状ナノ細孔内凝固点と平衡気相圧力の関係を記述するモデル式の導出に成功した。

また、本提案凝固モデルを、吉岡のスリット状ナノ細孔内凝縮モデルとを組み合わせることで、スリット状ナノ細孔内三重点を与えるモデル式の導出に成功した。この三重点モデルに対して、細孔壁ポテンシャルの過剰量が無視小である条件を組み込んだところ、既往の細孔内凝固点変動モデルである Gibbs-Thomson 式に非常によく似た形の『細孔径に反比例する凝固点降下』を表す式が得られた。この式と Gibbs-Thomson 式は殆ど同じ温度を算出する。しかし、提案モデルが『三重点』を算出する一方で、Gibbs-Thomson 式は圧力には依存しない『凝固点』を算出することから、過去の研究で Gibbs-Thomson 式が実験結果を矛盾無く説明できたのは、臨界凝縮条件下かつ細孔壁ポテンシャルの過剰量が無視小な条件下で、見かけ上妥当な値を算出したのみに過ぎない可能性があること、ナノ細孔内凝固現象への Gibbs-Thomson 式の適用に関してその妥当性の再検討の必要性を指摘した。

第7章では、第6章で提案したスリット状ナノ細孔内凝固モデルの妥当性を分子シミュレーションを用いて検証した。細孔内流体が凝固する圧力と温度から、スリット状細孔内の固液平衡関係を得た。シミュレーションにより得た細孔内凝固点は、平衡気相圧力に著しく依存し、圧力に殆ど依存しないバルク凝固挙動とは明らかに異なる一方で、提案凝固モデルとは非常に良好な一致を示し、提案凝固モデルの妥当性が確認された。

また、分子シミュレーション手法を用いて臨界凝縮相の冷却過程を観察することで、スリ

ット状細孔内の三重点を得た。得られた細孔内三重点は、バルクの三重点とは明らかに異なった。また、第 6 章で提案したスリット状ナノ細孔内三重点モデルと比較したところ、提案モデルと良好な一致を示し、モデルの妥当性が確認された。

2 本研究に関連する分野の今後の展望

以上、本研究において得られた成果について要約した。本論文において提案した、シリンダ状ナノ細孔内多分子層吸着モデル・シリンダ状ナノ細孔内凝縮モデル・細孔形状効果に関するシリンダ状ナノ細孔内凝縮モデル・平衡気相圧効果に関するスリット状ナノ細孔内凝縮モデル・スリット状ナノ細孔内三重点モデルは、いずれもナノ細孔特性評価を行う上での工学的簡便性と、定量的な正確さを兼ね備えたモデルである。今後、本研究で得られた成果をさらに発展させるための指針として、以下の点が必要であると考えられる。

1) 常温の有機分子蒸気・水蒸気に対するナノ細孔内凝縮モデルの開発とその検証

現在、細孔特性評価に用いられる吸着質分子として、窒素・アルゴンなどの不活性ガスが多用される。しかしながら、これらの評価操作は、不活性ガスの標準沸点であるマイナス 200°C 付近で行われ、測定試料にかかる熱的な負荷が小さい方法とは言えない。このため、工業現場では、ベンゼンなどの低分子量の有機ガスを用いた常温での細孔特性評価法が求められている。低分子量の有機ガスの細孔壁との相互作用は、窒素・アルゴンなどの細孔壁との相互作用に比して小さい場合がある。本研究で提案したシリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルは、細孔壁との相互作用を表す関数型を限定していないので、吸着等温線が IV 型を示す限り、相互作用がある程度小さい系でも適用できるはずである。しかしながら、その吸着等温線が V 型を示す場合、すなわち細孔壁との相互作用が著しく弱い場合、提案した凝縮モデルの妥当性は未知である。有機ガス用の新規凝縮モデルの開発だけでなく、その検証に用いられる分子シミュレーションでは新たなユニットセルが必要となろう。具体的には、細孔壁表面の原子構造すなわち細孔壁ポテンシャルの局在化が凝縮現象に関与し、これを考慮したユニットセルが理想的実験系として必要であると思われる。

本編中でも述べた通り、分子シミュレーションにより、ある物理モデルの妥当性が検証されたとしても、それは現実世界での妥当性を保証するものではない。従って、ここで検証された凝縮モデルは実在の多孔材料を用いて実用上の妥当性を確認しなければならない。有機蒸気に対するナノ細孔内凝縮モデルの妥当性は、論理的には本論文の第 3 章と同じ手順で検証可能なはずであり、この検証においても高規則性多孔材料を用いるのが良いと思われる。しかしながら、本研究で用いた FSM-16 は細孔壁が極めて薄い上に、有機蒸気分子との相互作用が非常に弱い点を考慮すると、未凝縮状態における FSM-16 細孔壁上の表面吸着膜の厚みは極めて薄いことが予想される。このため、表面吸着膜の厚みから相互作用強度を同定する際に必要な条件 $0.9 < N_L$ (N_L は吸着層数) を吸着膜厚みが満たさない可能性が高い。従って、この検証を行う際には、細孔壁の厚みがおよそ 2nm 以上の高規則性多孔材料を用いるべきである。しかしながら、そのような材料は入手が困難であると思われる。細孔壁が十分に厚い高規則性多孔材料を入手出来ない場合には、空隙率の低いナノ多孔体を用いるのが、次に良い方法である。まず、検証多孔体の窒素・アルゴン吸着等温線を測定し、これを本論文の提案凝縮モデルを用いて細孔径分布を解析する。この細孔径分布は本研究によりその正確性が保証される。方で、まず、検証多孔体と同一組成の非多孔体に対する当該有機蒸気の吸着等温線から、有機蒸気分子との細孔壁相互作用強度を決定する。その相互作用を組み込んだ新規凝縮モデルを用いて、検証多孔体への有機蒸気の吸着等温線を解析し細孔径分布を得る。この有機蒸気吸着等温線から得た細孔径分布を、窒素・アルゴン吸着等温線から得た細孔径分布と比較するのである。

また、本研究では、分散力が支配的な系における、シリンダ状ナノ細孔内凝縮モデルの妥当性を、分子シミュレーション手法および実験的手法により検証した。しかしながら、本提案モデルは、我々に最も身近な液体である水に対しては、その妥当性は保証されない。細孔内の水の気液共存関係は乾燥操作において極めて重要であるとともに、細孔特性評価法を簡便にする目的からも、この関係を定量的に表現するモデルの開発が強く望まれている。しかしながら、現在、水の性質を分子シミュレーションで完全に再現可能なマイクロ設定は存在しない。従って、まずは、水素結合に対応するような異方性が強いクーロン力を有した粒子の、局所的な表面電荷を有した細孔への凝縮挙動を分子シミュレーシ

ョンで把握し、その設定粒子に対する凝縮モデルを開発することが最も良い方法であろうと考える。この凝縮モデルは、そのモデル粒子に対して成立する凝縮モデルであり、水に対してその妥当性が保証されるものではない。しかし、モデル粒子の設定が余りに不合理でない限り、将来、水に対する凝縮モデルを構築する上で、基礎理論として避けては通れない存在となるはずである。

2) 細孔内凝固モデルの一般化とその検証

本論文で、細孔形状とバルク固相の結晶構造との不整合が、凝固を阻害する要因となることを示した。これと同様に、細孔径と流体分子径の不整合もまた、凝固を阻害する要因となるはずである。具体的には、細孔幅 $H^* = 7.0$ のスリット状細孔内では LJ 流体の fcc 格子構造は細孔幅方向に著しく緩むため、これが凝固点を低下させるはずである。この凝固点変動も、細孔形状の影響と同様に、細孔内固相の過剰エネルギーと細孔内固相のエントロピー変化を考慮することでモデル化が可能だと考えている。また、この凝固点変動は、細孔径と流体分子径との相対的な不整合に起因するはずなので、異なる粒子径の LJ 流体を同じ細孔に対して用いれば、凝固点変動挙動は異なるはずである。従って、様々な分子径の流体を用いて凝固点変動を測定することにより、細孔径と分子径との相対的な整合性に関する情報を論理上抽出可能であると考えられる。

これと同様に、細孔軸方向の細孔構造とバルク固相の結晶構造との不整合も凝固点変動に寄与することが考えられる。この細孔軸方向の細孔構造が関連する凝固現象については、流体分子形状に着目した研究が重要であると考えている。具体的には、単純球状の LJ 粒子の他に、楕円形状の粒子の凝固現象を分子シミュレーションで観察することが極めて有意義である。離心率の大きい楕円体ほど、細孔軸方向の細孔の歪みに敏感な凝固点変動を示すはずである。従って、様々な離心率の流体分子を用いた凝固実験を行えば、細孔軸方向の細孔構造に関する情報が得られることが期待できる。この凝固点変動も、基本的にはバルク固相の結晶構造との不整合と細孔内固相のエントロピー変化を考慮することでモデル化が可能であると考えている。

本論文で、細孔形状が凝固点変動幅に与える影響を定量的にモデル化した。本編では触れなかったが、モデル式とシミュレーション結果のフィッティングにより得た過剰エネ

ルギーは、シミュレーション結果を直接的に解析して得た値とは誤差があり、現在のところ一致していない。この原因の一端は、細孔内で凝固現象が起きるのが細孔壁近傍であることと、モデルで用いた細孔壁ポテンシャルが細孔軸の値であることのずれにあると推察する。双方の値を一致させることは、細孔形状の推定を定量的に行う上で、不可欠である。この問題を解決できた場合、その次に問題となるのは、細孔内固相の過剰エネルギー量と細孔形状との関係であろう。過剰エネルギー量には、細孔形状の他にも細孔径も影響する。この点に留意して、双方の関係を定量的に把握できれば、細孔形状を定量的に推定できると考えている。

本研究で、スリット状細孔内凝固点変動への平衡気相圧力の影響をモデル化し、分子シミュレーションでその妥当性を確認した。提案したモデルは、細孔内での凝固時のエントロピーと体積の変化量の比に依存している。シリンダ状細孔内の固相は、最密充填構造とは異なる構造を有しており、エントロピーと体積が変化する。現在、検証途中ではあるが、シリンダ状細孔内凝固現象への平衡気相圧力の影響を分子シミュレーションで観察したところ、スリット状細孔に対するモデルを用いて、シミュレーション結果を定量的に表現することに成功した。解析の結果、凝固時のエントロピーと体積の変化量の各々は異なるが、その比自体はバルク値も、スリット状細孔内での値も、シリンダ状細孔内での値もほぼ同じであることが解った。今後、シリンダ状細孔に対するシミュレーション結果の更なる詳細な検討が必要であろう。

本研究で提案した細孔内凝固モデルは、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果、平衡気相圧の効果により構成される 飽和蒸気接触条件下でのスリット状細孔内凝固現象には、細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果のみが寄与し、その凝固点変動幅は Miyahara と Gubbins により定式化されている。しかしながら、このモデルの妥当性は分子シミュレーション手法により確認されただけであり、現実系での妥当性の確認が望まれている。この要請に対し、現在、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた実験的検証を行っている途上である。具体的には、直径 $10\mu\text{m}$ 程度の球形の炭素粒子を接着剤アララダイトで接着した AFM 短針とグラファイト基板を用い、相互作用力が主に分散力に起因するシクロヘキサンもしくはオクトメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)中

での、炭素粒子-グラファイト基板間の相互作用分散力を様々な温度で測定している。粒子と短針間の空間は、シクロヘキサンもしくは OMCTS 分子からすれば、ほぼ理想的なスリット状細孔と見なせる。このため、粒子と短針間距離がナノスケールになれば、三重点温度以上の温度域であっても、粒子と短針間の流体は凝固するはずである。凝固すれば、粒子-短針間相互作用反発力の発生位置は流体の固相表面となる。AFM 観察では、反発相互作用力の発生位置を基準にして、粒子-短針間距離を定義するため『真の粒子-短針間距離』を知ることは出来ない。しかしながら、凝固現象が生じる位置より遠い距離範囲の粒子-短針間相互作用力は殆ど変化がないはずである。この範囲の相互作用挙動を基準にして、異なる温度で測定した『相互作用反発力の発生位置の差』から、凝固発生距離と凝固温度の関係が得られつつあり、現時点では良好と思われる結果を得ている。

提案凝固モデルの構成要素のうち、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果に関しては、AFM による疑似スリット細孔を用いた検証が困難であり、FSM-16 に代表される高規則性多孔体を用いた検証に頼らざるを得ない。前述の検討により、その妥当性が確認された細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果の寄与による凝固点変動幅を、飽和蒸気圧との平衡下での測定値から減ずることで、細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果、細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果に起因する凝固点変動幅を、抽出可能であると考えている。この検証を行う上で問題となるのは、細孔壁と細孔内流体間の相互作用強度の同定方法であろう。細孔壁の薄い高規則性多孔体と低分子量の有機分子との組み合わせは、現実系における提案凝固モデルの妥当性を検証する上で、最も理想的である。しかしながら、この組み合わせに起因する非常に弱い相互作用強度の同定には、新たな方法が必要であろう。具体的な方法としては、まず、窒素やアルゴンから本研究の提案凝縮モデルを用いて高規則性多孔体の細孔径分布を同定し、この細孔径分布を不変量として、第 1 項で開発された有機分子用の新規凝縮モデルを用いて相互作用強度を逆算すれば良い。これまでに、異なる細孔径を有する 4 種の FSM の細孔内に蒸気吸着法により封入された四塩化炭素・シクロヘキサンの凝固点を示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。この手順に基づき解析した結果、細孔径が小さいほど、細

孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果の寄与が大きくなることを定量的に確認しつつある

3 スリット状とシリンダ状との中間の細孔形状に対する、提案モデルの適用方法の開発とその検証

本論文では、細孔内相転移現象の物理メカニズムの把握とそのモデル化を簡便にするために、代表的かつ単純な細孔形状として、スリット状とシリンダ状を取りあげた。しかしながら、現実の細孔構造は多種多様であり、スリット状とシリンダ状の中間的な構造を有するものが多く存在することであろう。これらの中間的な形状に対しては、何らかの方法で、どちらの形状に近いかを表現する重み係数を導入することが、必要であると考えている。この方法の検証には、Gelbらの方法の改良によって、スリット状とシリンダ状との中間形状の細孔構造を再現するシミュレーション方法の開発が必要であろう。具体的には、Gelb らが用いた二種類の単純球状の LJ 粒子の他に、楕円形状等の歪んだ形状の粒子を混合させた流体を用いてクエンチ MD シミュレーションを行い、不均一構造を有した細孔構造を得る方法が考えられる。さらに、Gelb らの多孔性固体と Miyahara らのユニットセルとを組み合わせた新たなユニットセルを作成することで、現実的な細孔構造を有した多孔体を用いつつ、熱力学的に正確な吸着平衡関係が得られると考えられるので、これを利用すれば、より健全なシミュレーションを行うことが可能である。なお、このユニットセルは、細孔内相転移現象に限らず、細孔内での様々な物理モデルの妥当性の検証に役立つことが期待できる。

4) 細孔特性評価プログラムのパッケージ化と産業界との連携

本研究で提案したナノ細孔内凝縮モデル・ナノ細孔内凝固モデルが正確でその計算が簡便であったとしても、吸着等温線・DSC 曲線から細孔径分布を数値的に解く以上、計算機上での実行を前提としたプログラムの作成は不可欠である。通常、このような解析プログラムは、市販の全自動吸着等温線測定装置の付属品として流通する。細孔形状の仮定に関する問題を除けば、提案した凝縮モデルは、今すぐにも実用可能な段階にある。提案凝縮モデルが広く使われるためには、全自動吸着等温線測定装置を制作・販売して

いる企業への積極的な広報活動ならびにプログラム作成における連携が必要不可欠である

ナノ細孔特性評価法の完成に至るまで、上記に代表される様々な検討課題が残っていると考えられるものの、本研究の成果はナノ細孔特性評価法の基礎理論として工学的知見から必要不可欠な地位を占めることが期待されるとともに、制限空間内相転移現象の物理メカニズムそのものについてもこれまで不明確な部分が多かったことを鑑みると、学術的、とりわけ理学的知見からも価値が高いと考えている。将来、これらの課題に対して詳細な検討が加えられ、本研究で提案した制限空間内相転移モデルが解析モデルとしてナノ細孔特性評価に用いられ、工学的に実用化されることを強く期待する。

Appendix A: Miyahara らのユニットセルの細孔内固液相転移現象への適用の妥当性と GCMC 結果との比較

本編の第 7 章で、Miyahara らのユニットセル¹⁾を用い、細孔内固液相転移現象に対して MD シミュレーションを実行した。しかしながら、このユニットセルの細孔内固液相転移現象への適用自体が本研究における新たな試みであるため、その適用の妥当性に関し、何らかの検証が必要である。

過去のスリット状細孔内凝固現象に関する研究としては、1997 年の Miyahara と Gubbins の GCMC 法による分子シミュレーション²⁾が挙げられる。彼らは、細孔内流体と平衡なバルク状態として飽和蒸気を設定し、第 7 章と同じポテンシャル設定を用いて飽和蒸気と平衡な条件下でのスリット状細孔内凝固点を決定した。むしろ彼らの GCMC シミュレーションもまた、その正当性が保証されたわけではない。いや、むしろ、彼らの GCMC シミュレーションでは、細孔軸方向への周期境界条件をユニットセルに課したことにより、細孔内凝縮・蒸発現象の場合と同様の『人為的ヒステリシス』の発生が細孔内凝固・融解現象に対しても懸念されるため、熱力学的に安定な相状態の観察が困難だと予想される。

そこで、第 7 章で採用した MD シミュレーション手法を用いた上で、バルク平衡気相圧の目標値として飽和蒸気圧を想定し、スリット状細孔内凝固挙動を観察した。なお、本手法においては、平衡気相圧力は設定値ではなく解析結果であるため、圧力誤差が避けられない。このため、平衡気相圧の飽和蒸気圧からの誤差が -5% 以内となった結果のみを採用した。無次元化細孔幅は $H^* = H/\sigma_H = 5.5$ である。この方法に基づき、バルク気液共存曲線にほぼ沿う条件で、スリット状細孔内流体の冷却・加熱操作を行ったシミュレーション設定値と温度操作の方法は基本的に第 7 節の方法と同じである。

この冷却・加熱操作に伴う細孔内流体の密度変化を Figure A-1 に示す。第 7 章で採用したユニットセルを用いた MD シミュレーションでは、凝固点が 133 K、融点が 137 K であったのに対し、Miyahara と Gubbins による GCMC シミュレーションでは凝固点が 132 K、融点が 143 K であるので、²⁾ 本研究で採用した MD 手法の方がヒステリシスの発生が小さかった。また、冷却操作により得られた凝固点には、両手法の間で違いが殆ど認められなかった。

これらのことから、本研究で採用した MD 手法の方が熱力学的により正しい結果を与えると期待されること、また冷却操作の場合には、得られる細孔内流体の相状態には両手法による違いは殆どないことが明らかになった。これらを総合的に判断して、冷却・加熱操作のうち冷却操作により得られた凝固点が、熱力学的に正しい固液相転移点を与える可能性が高いと考え、第 7 章のスリット状細孔内三重点の把握には冷却操作を採用した。また、第 5 章で採用した GCMC シミュレーション法においても、冷却操作により得られた凝固点が熱力学的に正しい固液相転移点を与える可能性が高いと考えられるため、シリンダ状細孔内相転移点の把握にも冷却操作を採用した。

また、第 7 章の一定温度条件下での加圧・減圧操作は、凝固・融解の要因としてそれぞれ冷却・加熱操作と同様に機能する。従って、加圧・減圧操作に関しては、冷却操作に対応する加圧操作によって得られる固液相転移点が熱力学的に正確な可能性が高いと考え、一定温度条件下での相転移圧力の把握には加圧操作を採用した。

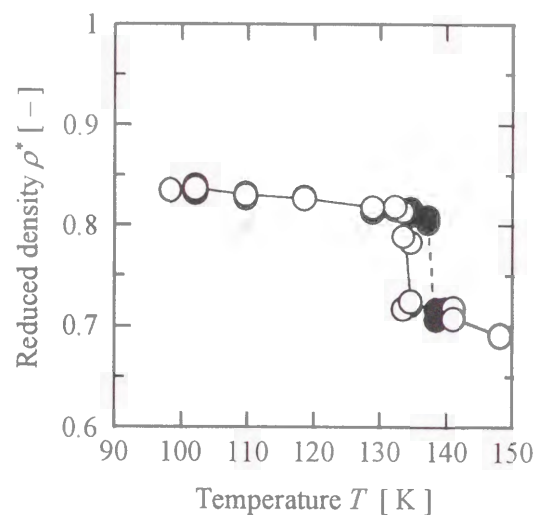


Figure A-1. Variation of fluid's density in pore of $H^*=5.5$ obtained by MD method following sequence with varying temperature: open circles, cooling; closed circles, heating. Hysteresis is less pronounced than GCMC, with almost the same freezing temperature.

使用記号

H	細孔幅	[m]
T	温度	[K]
ρ	CFPF 内の流体密度	[m ⁻³]
σ_{ij}	LJ 粒子間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
	上付添字	
*	無次元化	

参考文献

- 1) M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124, (1997).
- 2) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865, (1997).

Appendix B: PFP 長さの固液相転移現象への影響

本編の第7章で、PFPの長さとして $2l_y=10\text{nm}$ ($=26.25\sigma_H$)を設定した。この設定の妥当性を確認するため、 $2l_y=4\text{nm}$ と 2nm の設定でもMDシミュレーションを実行し、 $2l_y=10\text{nm}$ における結果と比較した。Figure B-1に $H^*=H/\sigma_H=7.5$ の場合の 113.9K における細孔内流体の密度変化を示す。 $2l_y=2\text{nm}$ ($=5.25\sigma_H$)の設定では、 $P_g/P_{\text{sat}}=0.75$ 以上の高圧域においても凝固現象は起きず、細孔内に固相を保持するには余りに短すぎる事が明らかになった。一方の $2l_y=10\text{nm}$ と 4nm の設定では固液相転移現象を観察し、その相転移圧力は両設定で同じであった。固液相転移現象に関しては、 $2l_y=4\text{nm}$ ($=10.50\sigma_H$)の設定で十分であると考えられる。本研究では余裕をみて、さらに長い $2l_y=10\text{nm}$ の設定を最終的に採用した。

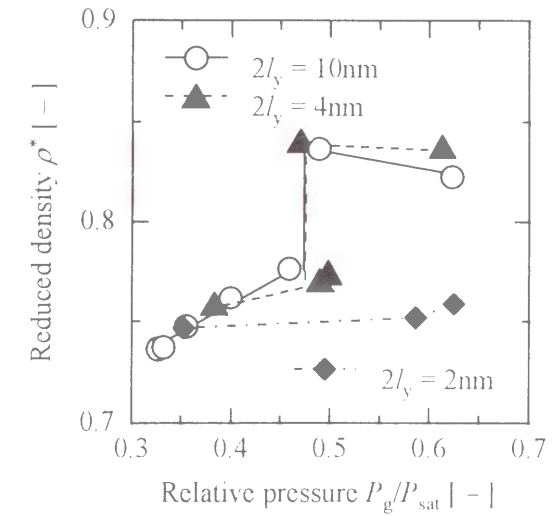


Figure B-1. Effect of PFP length on behavior of pore fluid in $H^*=7.5$ at $T=113.9\text{K}$.

使用記号

H	細孔幅	[m]
l_y	スリット状細孔の長さの半分	[m]
P_g	気相圧力	[Pa]
P_{sat}	飽和蒸気圧	[Pa]
T	温度	[K]
ρ	CFPF 内の流体密度	[m ⁻³]
σ_{LJ}	LJ 粒子間ポテンシャルのサイズパラメータ	[m]
上付添字		
*	無次元化	

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始御指導、御教示を賜りました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 東谷 公教授に心から感謝の意を表します。

また、本研究に御理解を頂き、論文を作成する上で非常に有益な御助言を多数賜りました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 三浦 孝一教授、田門 肇教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、東谷研究室におきまして、理論、計算および実験のあらゆる面で度重なる討論をして頂きました宮原 稔助教授、数々の貴重な御意見を下さいました神田陽一助手、新戸浩幸助手、様々な御支援を頂きました石田尚之氏をはじめとする研究室の皆様方に深く感謝いたします。特に、宮原 稔助教授には学部在籍時より6年間を通して一貫した御指導を頂くとともに、このような素晴らしい研究課題を与えて頂きました。ここに改めて感謝致します

そして、学部・修士課程在籍当時、御指導、御教示を賜りました岡崎守男名誉教授に感謝の意を表すと共に、当時助教授として御助言と御協力を下さいました田門 肇教授、数々の貴重な御意見を下さいました鈴木哲夫助手、岩崎 訓氏をはじめとする当時の岡崎研究室の皆様方に深く感謝いたします。また、田門 肇教授と田門研究室の皆様方には、私が東谷研究室に移籍した後も、数多くの実験機器や計算機の使用を御快諾していただき、感謝の気持ちで一杯です。

また、本研究におけるプログラミング、計算、理論解析、実験は、当時京都大学大学院工学研究科の大学院生であった柴尾 睦氏、同学部学生であった 永野智史氏、藤田洋崇氏、現在同研究生の坂本真伸氏、同学部学生の堀尾瑞樹氏、高橋健二氏の諸氏の惜しみない御協力・御支援によって成し得たものであり、その努力に心より感謝致します。

さらに、本研究は当時京都大学大学院工学研究科の大学院生であった吉岡朋久氏、中村淳一氏、同学部学生であった永元才規氏の諸先輩方の成し遂げられた素晴らしい研究成果を基礎にしてこそ成し得たものであり、深く感謝を申し上げます。特に、本論文は吉岡朋久氏の京都大学博士論文『分子シミュレーションを用いたナノ細孔評価モデルの構築と検証』と対を成した時に、互いの論文の研究成果を相乗的かつ最大限に発揮す

るものであり、氏の貴重な研究に対して敬意を表すると共に、厚く御礼申し上げます。

そして、本研究を円滑に進めるため御支援して頂いた研究室秘書の山下知子さん、犬田貴子さん、後藤葉子さんに感謝いたします。また、京都大学工学部化学工学教室の先生方、事務官の方々をはじめとする皆様の御指導、御支援があったからこそ、本論文を作成できるに至ったものであります。誠に有り難うございました。

なお、本研究で使用した不均一多孔体への吸着等温データはピッツバーグ大学化学科 Lev D. Gelb 博士に御提供頂きました。また、本研究で使用した高規則性多孔体 FSM-16 は株式会社 豊田中央研究所の稲垣伸二博士に御提供頂きました。さらに、本研究で有益な情報を与えた高解像度 TEM 観察には、京都大学化学研究所 辻正樹助教授に御協力頂きました。また、ノースカロライナ州立大学化学工学科 Keith E. Gubbins 教授には御助言を頂きました。御協力頂いた皆様に、深く感謝いたします。

最後に、常に温かく見守って下さった両親と家族の理解に深く感謝します。ありがとう。

平成 12 年立春 神田 英輝

本研究に関する著者の発表論文

- 1) Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Tomohisa Yoshioka and Morio Okazaki, "Molecular Dynamics Study on Condensation in Cylindrical Nano-pores –Modeling and Verification–", *Fundamentals of Adsorption 6 (Proceedings of 6th International Conference on Fundamentals of Adsorption)*, ed. F. Meunier, Elsevier, Paris, 249-254, (1998).

(第 1 章、第 2 章に対応)

- 2) Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Tomohisa Yoshioka and Morio Okazaki, "Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nano-Pores: Molecular Dynamics Study", *Langmuir*, (in press).

(第 1 章、第 2 章に対応)

- 3) Hideki Kanda, Minoru Miyahara and Ko Higashitani, "Condensation Model for Cylindrical Nano-Pores Applied to Realistic Porous Glass Generated by Molecular Simulation", *Langmuir*, (submitted).

(第 2 章に対応)

- 4) Hideki Kanda, Minoru Miyahara, Tomohisa Yoshioka and Morio Okazaki, "Condensation Model for Cylindrical Nano-Pores Applied to Mesoporous Silicate FSM-16", *Fundamentals of Adsorption 6 (Proceedings of 6th International Conference on Fundamentals of Adsorption)*, ed. F. Meunier, Elsevier, Paris, 321-326, (1998).

(第 1 章、第 3 章に対応)

- 5) Hideki Kanda, Minoru Miyahara, Tomohisa Yoshioka and Morio Okazaki, "Verification of Condensation Model for Cylindrical Nano-Pores – Analysis of Nitrogen Isotherm for FSM-16 –", *Langmuir*, (submitted).

(第 1 章、第 3 章に対応)

6) Hideki Kanda, Minoru Miyahara and Ko Higashitani, "Solidification of LJ Fluid in Cylindrical Nano-Pores and Its Geometrical Hindrance Effect : A Monte Carlo Study", *Langmuir*, (submitted).

(第4章、第5章に対応)

7) Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Ko Higashitani and Keith E. Gubbins, "Molecular Simulation Study on Freezing in Nano-Pores", *Characterisation of Porous Solids V in the series "Studies in Surface Science and Catalysis" (Proceedings of 5th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids)*, Elsevier, Paris, ed. K. K. Unger *et al.*, (in press).

(第5章、第6章、第7章に対応)

8) Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Mutsumi Shibao and Ko Higashitani, "Extraordinary Skewed Solid-Liquid Coexistence for Tensile Fluid in Nanopores and Its Origin: A Molecular Simulation Study", *Proceedings of the 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology*, ed. D. D. Do, Imperial College Press, London, (accepted).

(第6章、第7章に対応)

9) Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Mutsumi Shibao and Ko Higashitani, "Solid-Liquid Phase Transition of Lennard-Jones Fluids in Slit Pores under Tensile Condition", *J. Chem. Phys.*, (submitted).

(第6章、第7章に対応)

10) Hideki Kanda, Minoru Miyahara and Ko Higashitani, "Triple Point of Lennard-Jones Fluids in Slit Pores – Solidification of Critical Condensate –", *J. Chem. Phys.*, (to be submitted).

(第6章、第7章に対応)