

学位論文

ナノ細孔内部の吸着現象および移動現象に関する分子論的研究

城野 克広

目次

第 1 章 序論	6
1.1 研究の背景	6
1.2 研究の目的	8
1.3 本論文の構成	8
第 2 章 親水性および疎水性ゼオライト内に存在する水の分子動力学	9
2.1 緒言	9
2.2 計算方法	10
2.2.1 ゼオライトの計算モデル	10
2.2.2 水分子とゼオライト間の相互作用の計算モデル	12
2.2.3 計算条件	13
2.3 計算結果および考察	15
2.3.1 ナトリウム原子の分布	15
2.3.2 水分子の分布	15
2.3.3 微分吸着熱	17
2.3.4 拡散定数	20
2.3.5 分子モデル	20
2.4 第 2 章のまとめ	22

第3章 電荷変動分子動力学法を用いた親水性ゼオライト内に存在する水分子の双極子モーメントについての研究	23
3.1 緒言	23
3.2 計算方法	23
3.2.1 SPC-FQ モデル	23
3.2.2 水分子-ゼオライト間の相互作用の計算モデル	24
3.2.3 計算条件	25
3.3 計算結果および考察	26
3.3.1 水分子の分布	26
3.3.2 水分子の双極子モーメント	27
3.3.3 微分吸着熱	28
3.3.4 拡散定数	31
3.4 第3章のまとめ	3
第4章 シリカ細孔内に閉じ込められた水の分子動力学	33
4.1 緒言	33
4.2 計算方法	34
4.2.1 シリカ細孔の計算モデル	34
4.2.2 水分子とシリカ間の相互作用の計算モデル	36
4.2.3 計算条件	37

4.3	計算結果および考察	39
3.3.1	シリカポア内の各含水度での相と相変化	39
3.3.2	構造的性質	43
3.3.3	拡散定数	46
4.4	第4章のまとめ	48
第5章	親水性および疎水性シリカナノチャネルを用いた物質移動に関する研究	49
5.1	緒言	49
5.2	計算方法	50
5.2.1	ポテンシャル関数とパラメタ	50
5.2.2	シリカ細孔の計算モデル	52
5.2.3	水蒸気吸着特性	52
5.1.4	計算条件	53
5.3	計算結果および考察	53
5.3.1	平衡状態におけるイオンまたは水分子の特性	54
5.3.2	電流・電圧特性	56
5.3.3	ナノチャネルの特性	58
5.4	第5章のまとめ	60
第6章	結論	61

付録	62
----	----

参考文献	65
------	----

謝辞	68
----	----

第1章 序論

1.1 研究の背景

近年 nm スケールの構造体の合成技術、加工技術の発展は著しい。これらは次世代のアプリケーションにとって重要な材料と目され、様々な実験的、あるいは理論的な研究がなされている。

水熱合成を始めとする化学的方法で作られた多孔質体は、厳密ではないが、直径 2nm 以下の細孔を持つ多孔質体はマイクロポーラス体、あるいは直径 2nm から 50nm 程度の細孔をもつ多孔質体はメソポーラス体と呼ばれている。これらの材料は広い表面積を持ち、また狭い空間であることによる特異な相転移が見られ、こういった現象を利用した効率的な吸着・分離剤として着目されている。シリカ系マイクロポーラス体の代表とも言えるゼオライトは天然にも存在し、またその合成も盛んに行われ、安価な吸着膜材料の候補として考えられる。図1にゼオライト LTA および FAU の骨格構造を示した。SiO₂ の 4 の四面体構造を基調とする多様な 3 次元的の周期的構造は分離膜としての制御のしやすさもあって、近年でも吸着・分離に関して多くの研究があり[1]、また新しい構造や表面特性を持ったゼオライトが報告されている[2]。また 1992 年に MCM-41 と呼ばれる規則正しいメソ孔をもつシリカの合成が報告[3]されて以降、メソポーラス体の合成技術の向上は著しく、将来的にはこれらのメソポーラスシリカも吸着分離膜の候補として期待されるものである。MCM-41 は界面活性剤と無機物質の協奏的な自己組織化を利用して図2の TEM 画像やイメージ図に示したような規則正しい細孔構造を有するメソポーラス体である。MCM-41 のみならず、FSM-16, SBA-15 などその合成方法や特徴の違いによって、いくつかの種類のメソポーラスシリカが知られているが、いずれも吸着・分離膜としての応用が検討され、いくつかの実験がなされている。

また最近の MEMS(Micro Electric Mechanical System)技術は数十 nm オーダでの材料の加工については、すでによく行われるようになり[4]、限られた場合には数 nm のオーダでの加工をも可能としている[5]。こういった材料では、表面を修飾することで、高付加価値をつけるようにする研究が盛んである。表面の電気あるいは化学的特性によってこれらの材料内の流体を制御しようとする技術はナノフルイディ

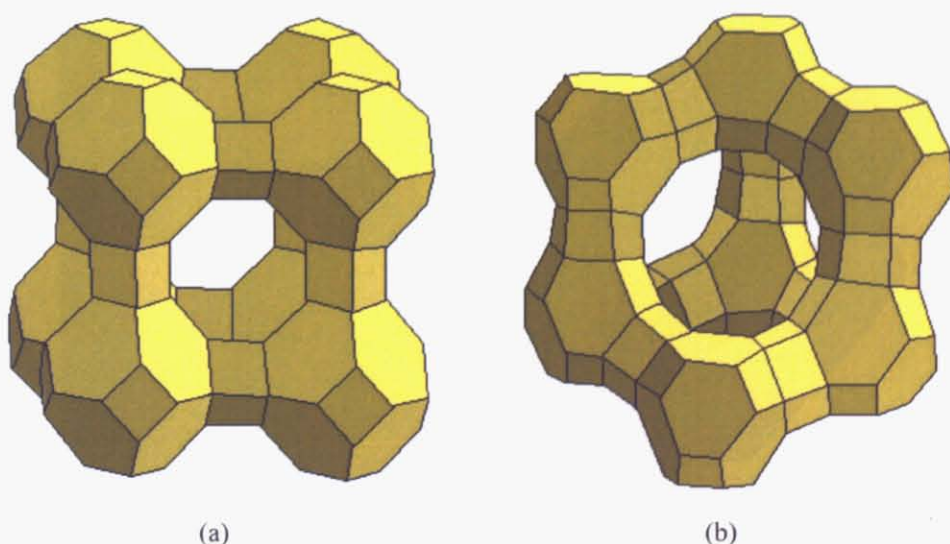


Fig.1 Framework of (a) Linde Type A zeolite (LTA) and (b) Faujasite (FAU) type zeolite.

クスと呼ばれる新しい研究分野[6]を切り開きつつあり、バイオセンサ、化学センサ[7]、あるいは DNA やタンパク質などのセパレータ、アクチュエータ[8]として機能させようとする研究を盛んにみることができる。

しかし、これらの材料内で起きている吸着現象あるいは移動現象に関する分子論的な描像というのは明らかになっていない場合が多い。様々な分析実験によって、細孔内での分子挙動は明らかにされつつあるものの、直接の観察ができないためである。それを補う手法として、近年の分子シミュレーションは位置づけられ、分子オーダーでの現象の解明のために広く成果を挙げている。さらに、分子シミュレーションは材料設計の新しい手段としても注目され、とくに先にあげたような nm スケールの材料など、分子論的な挙動が重要になるデバイスにおいては、強力な手段であると考えられる。

シリカ系の材料と水分子との界面における水分子の挙動に関しては、古くは粘土層中に含まれる水分子の挙動[9, 10]の解明などに用いられている。粘土層内の水分子の研究は湿潤状態の水分子の挙動の研究に限られており、吸着剤としての応用を考えた場合にはその吸着過程における吸着質分子の挙動が重要である。また、水分子同士の凝縮よりも表面との相互作用が強いものが実用上の魅力は大きく、ゼオライトでは Na などの陽イオンが細孔表面に位置し、メソポーラスシリカでは表面の SiOH 基が水分子と相互作用することによって、低圧での水蒸気吸着を実現している。このような吸着剤中の水分子は古くからおこなわれてきた粘土層中の水分子とは大きくことなる特徴を持つことが考えられる。近年においては、親水ゼオライト中の水分子の計算もいくつかの例[11, 12]がある。また、多孔質ガラス中の水分子の吸着では Puibasset と Pellenq ら[13, 14]の一連の研究があり、水蒸気吸着の微視的な過程について報告している。表面と水分子の詳細な相互作用を明らかにし[13]、さらにガラス多孔質の吸着に見られる吸脱着のヒステリシス現象などに着目し、細孔内での水分子の相変化がおこる微視的な過程と熱力学量の関係を Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法を用いて、明らかにしている[14]。また Gallo と Rovere ら[15, 16]は直径 4nm のガラス細孔内の水について研究をまとめている。常温においては水分子の構造的な特徴が表面からおよそ2層の吸着層では表面との相互作用のために水素結合のネットワークが壊されていること[15]や、過冷却状態における水分子の性質など[16]を分子動力学によって明らかにしている。

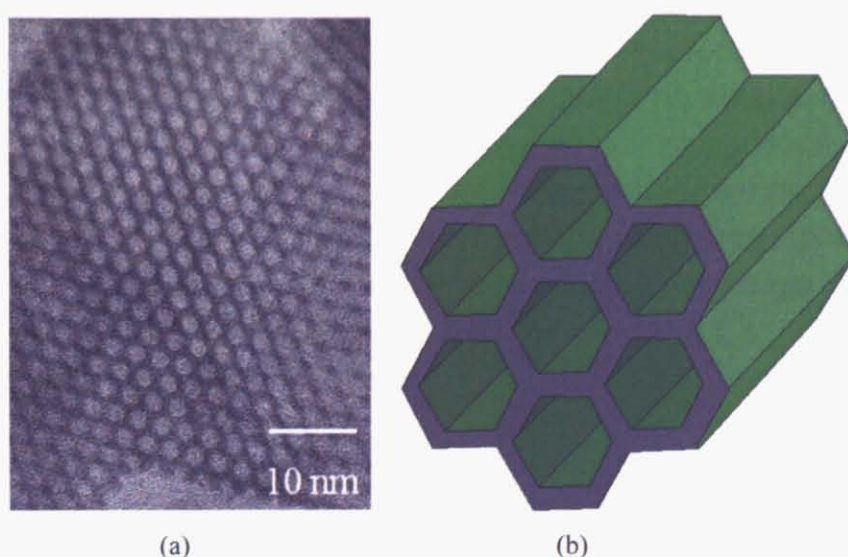


Fig. 2 (a) TEM image [21] and (b) schematic representation of MCM-41

しかしながら、材料設計において重要なパラメータである表面の親水性や細孔径によってどのように吸着の微視的な過程が変化するのか検討した例はないといえる。また吸着剤の設計を念頭において、分子シミュレーションと実際の物性の違いについて検討した例もほとんどない。

ナノフルイディックのデバイスを考えたときにも、分子シミュレーションは有効な手段となる。現象の解明のための手段としては生体内のイオンチャネルなどの計算に用いられており、古くは 1984 年には Lee と Jordan[17]、また 1993 年に Roux と Kaplus による[18]計算などが挙げられる。これらの計算においては、分子動力学によってイオン透過の微視的過程が明らかにされた。材料設計の手段としても、イリノイ大学の Aluru らは、カーボンナノチューブを用いた流体の制御[19]やイオンの分離のデバイス[20]を分子シミュレーションによって提案している。新しい分子サイズのデバイス設計のために、分子シミュレーションが果たす役割はこれからより大きなものになっていくことが考えられる。

1.2 研究の目的

本論文においては、吸着剤あるいはフィルタ等に利用されるナノスケールの細孔をもつ材料を対象とし、ナノ細孔内の水分子やイオンの吸着現象あるいは移動現象の分子論的描像を分子シミュレーションによって得ることにより、材料の設計における重要なパラメータである表面の親水性や細孔の大きさがこれらの現象に与える影響を明らかにすることを目的とする。また、計算機実験によって求められた各種物性値を実験結果と比較検討することにより、計算機実験におけるモデルの妥当性について定量的な評価を行うことも、本論文の目的に含まれる。結晶であり、その骨格構造がよく知られている FAU 型ゼオライトならびに、近年吸着・分離剤として着目されている MCM-41 への水蒸気吸着ならびに、表面親水性を SiOH および SiCH₃ 基によって制御されたシリカ細孔内の移動現象を対象とする。

1.3 本論文の構成

第 2 章においては、NaX 型(Si/Al=1.0)、NaY 型(Si/Al=2.0)ゼオライトへの水蒸気吸着について、様々な含水量で分子動力学法を用いて計算機実験を行い、親水性の違いが吸着機構や吸着構造、あるいは水分子の運動にどのような違いを与えるか考察する。第 3 章においては、NaX 型ゼオライト(Si/Al=1.0)中の水分子に可変電荷モデルを用いて、様々な含水量で分子動力学法による計算機実験を行い、親水性ゼオライト中に閉じ込められた水分子が表面との相互作用によって、電気的にはどのような状態にあるか確かめ、その吸着機構や吸着熱への影響を考察する。第 4 章においては、MCM-41 を想定して、細孔径の異なる 3 つのガラス細孔(直径 1.04nm, 1.96nm, 2.88nm)をモデリングし、モデル化されたガラス細孔への水蒸気吸着について、様々な含水量で分子動力学法と化学ポテンシャル計算による計算機実験を行い、細孔径の違いが細孔内での水分子の相変化に与える影響と、水分子の拡散に対する影響を考える。第 5 章においては、直径約 1nm の細孔について、モンテカルロ法と分子動力学計算を用いて、表面親水性を制御することにより、内部のイオンの移動を制御するデバイスを提案する。この計算では、表面の親疎水性は表面の親水基(SiOH 基)の密度と疎水基(SiCH₃ 基)の密度によって表現した。また第 6 章においては、この研究全体として得られた知見および、その知見の上で今後の課題として興味深いと思われる点についてまとめる。

第2章 親水性および疎水性ゼオライト内に存在する水の分子動力学

2.1 緒言

水蒸気の吸着を化学的膜分離によって行うことにより、空調システムや化学プロセスにおける効率の向上が考えられている[1]。直径 2nm 以下の細孔を持つ多孔質体はマイクロポラス体、あるいは直径 2nm から 50nm 程度の細孔をもつ多孔質体はメソポラス体と呼ばれているが、これらは水蒸気の吸着剤としてすでに実用化され、また将来的な発展を考えたときにも、そのより広範な応用が期待される材料である[22]。シリカ系マイクロポラス体の代表とも言えるゼオライトは天然にも存在し、またその合成も盛んに行われ、安価な吸着膜材料の候補として考えられる。また 1992 年に MCM-41 と呼ばれる規則正しいメソ孔をもつシリカの合成が報告[3]されて以降、メソポラス体の合成技術の向上は著しく、将来的にはこれらのメソポラスシリカも吸着分離膜の候補として期待されるものである。このような吸着剤の材料開発を考えるときに、マイクロ孔あるいはメソ孔の中で、吸着質がどのような吸着構造をとり、どのような動的特性を持っているかということに関しては、重要な情報である。従来の材料開発においては、細孔内の吸着質は Kelvin 式で表されるようなマクロなモデル、あるいは Langmuir 式、BET 式で表されるようなミクロなモデルの両方が提案されており、それらは現在でも吸着剤の評価によく用いられている[23]。しかし、実際に行われている吸着の様相がどのようなものであるかについては実験からの評価は非常に難しい。

親水性ゼオライトに対する水蒸気の吸着 IUPAC の分類において I 型、すなわち Langmuir 型に属する吸着等温線を描く。Langmuir 型の吸着とは一般に表面への単層吸着によって特徴付けられる。しかしながら、実際に吸着する水蒸気の量は表面積から考えられるより大きく、細孔内部への充填が示唆される。Möise ら[24]はその体積充填の効果を調べるために、BaX 型ゼオライトと BaY 型ゼオライトへの水蒸気吸着に対して、吸着熱の測定と等温線の Dubinni-Radushkevich 解析を行った。その結果、3 つの段階的な吸着様式が示された。すなわち、(1) 親水性サイトへの吸着、(2) 壁面への単層の形成、(3) 細孔への充填の 3 つである。このように実際に起きていると考えられる吸着の様相は極めて複雑であり、材料設計のためのパラメタ、ゼオライトの場合には、陽イオンの種類や表面の親疎水性(Si/Al 比)などが、吸着に与える影響は明らかではない。

分子シミュレーションはこのような問題を考えるときに非常に有用なツールである。ゼオライトの分子動力学については極めて多くの前例[25]があり、吸着のシミュレーションも数多く行われている[26]。ゼオライト-水系においては、より現実的な水分子の振る舞いを表現するために、疎水性ゼオライトと水との相互作用のモデリングが近年多数報告された。Bussai ら[27, 28]はシリケイト/水のポテンシャル関数とパラメタを 6-31G*の基底系を用いた Hartree-Fock 計算からモデリングを行い MD に適用することで、シリケイト-1 中の水分子の温度と含湿度に伴う振る舞いの変化が計算された。Cicu ら[29]は電場によって変化するポテンシャル関数をゼオライトに吸着した水分子に対して適用し、この水分子モデルは水分子がゼオライト中で示す幾何的な特徴あるいは OH 結合の振動の特徴を再現することが出来ると報告されている。Demontis ら[30]は疎水性シリケイト中の水分子の分子動力学計算にもそのポテンシャルを適用している。また、Smirnov ら[31]は、電気陰性度均等化原理を用いて、疎水性ゼオライト中の水分子について電荷変動モデルでの計算を行った。親水性ゼオライト中の水分子の計算もいくつか例がある。Faux は含水 4A 型ゼオライトを分子動力学計算し、その水分子の動的な性質に着目した解析を行っている。計算された水分子の拡散定数は実験で得られるものの 3 倍程度の値が得られたが、計算された吸着

熱は実験値とよく一致するものとしている。また Jaramillo ら[32]は 298K において、実験で得られる等温吸着線を再現するために、4A 型ゼオライト中の NH_3 , CO , また水の吸着を Gibbs アンサンブルの Monte Carlo 法によって計算した。彼らは2つの水分子モデル、SPC/E[33]と TIP3P[34]を用いて、計算を行い、約 0.1kPa において十分な吸着が行われたと報告している。このとき SPC/E 水は 235 個吸着し、TIP3P 水は 243 個吸着していた。

水蒸気吸着を対象としない場合には、フォージャサイト型ゼオライトのシミュレーションも盛んに行われている。Jaramillo と Auerbach[35, 36]が提案したフォージャサイト型ゼオライトのためのポテンシャル関数とパラメータは、Si 原子と Al 原子を異なる原子種として取り扱い、それと結合する O 原子に関しても、その近傍の結合の仕方によって2つの種類に分けて取り扱うことで、X 線構造解析などから得られる Na イオンの分布や共有結合の振動の特徴をよく再現するものである。水蒸気吸着を考えた場合には、量子化学計算を用いて、極めて低含水量度において、水分子が触媒反応やガス分離にどのような影響を及ぼすかという試みは行われている[37, 38]ものの、水蒸気吸着剤としての応用のために、高含水量度までの水蒸気吸着について、その分子論的な描像を明らかにした例はない。このようなシミュレーションで得られる分子オーダでの情報は、吸着プロセスを明らかにし、水分子の構造的、動的性質がどのようなになっているのか理解する上で重要なものである。さらに言えば、フォージャサイト型のゼオライトへの水蒸気吸着を考えた場合に、親水性の X 型と、疎水性の Y 型とで、どのような違いがあるかについては、ほとんど議論されたことがないと言える。

本章では様々な含水量で、NaX と NaY の分子動力学計算を行う。目的は Si/Al によって、細孔中での単層吸着と体積充填がどのように変化するか明らかにすることになる。2 節においては分子動力学計算の詳細をのべ、3 節においては計算結果を示す。4 節に本章で得られた知見をまとめる。

2.2 計算方法

2.2.1 ゼオライトの計算モデル

いくつかのゼオライト骨格とカチオンの計算モデルがすでに提案されている。ゼオライト骨格の電荷分布は直接に水分子とゼオライトとの相互作用にクーロン力を通して働くために特に重要である。しかしながら、表 1 にいくつかの計算も出るにおける電荷分布を示したが、骨格原子の電荷をどのように取り扱うかについてはそれぞれのモデルで大きな差異がある。表 1 にはいくつかの計算モデルにおける電荷分布が示されている。このために本研究では電気陰性度均等化原理を用いて、ゼオライト骨格の電荷分布計算する。電気陰性度均等化原理は密度汎関数理論に基づく半経験的な方法である。この方法において電気陰性度, χ [$\text{eV}\cdot\text{e}^{-1}$], は原子 i の電荷, q_i [e], および電荷 0 における電気陰性度, χ_i^* [$\text{eV}\cdot\text{e}^{-1}$], イオンの硬さ, η_i^* [$\text{eV}\cdot\text{e}^{-2}$], から以下のように表される。

$$\chi = \chi_i^* + 2\eta_i^* q_i + \sum_{j \neq i}^n q_j J_{ij} \quad (2.1)$$

ここで, J_{ij} は原子 i と原子 j の間のクーロン相互作用が $q_i q_j J_{ij}$ で与えられるような位置の関数で本研究では Louwen ら[39]の用いた

$$J_{ij} = \frac{1}{\left(r_{ij}^3 + \left(1/\sqrt{J_i^0 \cdot J_j^0} \right)^3 \right)^{1/3}} \quad (2.2)$$

を Ewald の方法[40]に基づいた周期境界条件下で用いる。ここに r_{ij} は原子 i と原子 j 間の距離、 J_i^0 は原子 i の大きさを表す。系に含まれるすべての原子の電気陰性度が等しくなるように式(1)をそれぞれの原子について連立して解くことになる。電気陰性度、 χ [$\text{eV} \cdot \text{e}^{-1}$]、の値は未知なので、もうひとつ系に含まれる原子の電荷の和に対する条件を与えて方程式を閉じる。本研究では、Na 原子の電荷、 q_{Na} は $+1.0e$ と定め電荷分布の計算の対象にしないために、以下のような連立方程式を計算することになる。

Table 1. Reported and calculated partial charges of framework atoms of zeolite and external cations.

	Lee et al. ^{a)}	Demontis et al. ^{b)}	Auerbach et al. ^{c)}	Faux ^{d)}	Jaramillo et al. ^{e)} (q_{i0})		q_i (e)		$ (q_i - q_{i0}) / q_{i0} $
O	-0.4431 ~ -0.4380	-1.03	-1.2	-1.86875	O _a ^{I)}	-1.2	O1	-1.130 ± 0.047	0.0583
							O2	-1.245 ± 0.005	0.0375
					O _b ^{II)}	-1.025	O3	-1.244 ± 0.004	0.0367
							O4	-1.162 ± 0.039	0.0317
Si	0.6081	1.85	2.4	3.7	2.05		2.150 ± 0.026	0.0488	
Al	0.6081	1.27	1.4	2.7775	1.75		1.631 ± 0.005	0.068	
Na	0.55	1	1	1	1		1		

a) ref. 12, b) ref. 43, c) ref. 35, d) ref. 11, e) ref. 36.

I) Oxygen bridging an Al atom and a Si atom. II) Oxygen bridging two Si atoms.

$$\begin{pmatrix} 2\eta_1^* & J_{12} & \cdots & J_{1n} & 1 \\ J_{21} & 2\eta_2^* & \cdots & J_{2n} & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ J_{n1} & J_{n2} & \cdots & 2\eta_n^* & 1 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \\ -\chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\chi_1^* - q_{\text{Na}} \sum_i^{n_{\text{Na}}} J_{1i} \\ -\chi_2^* - q_{\text{Na}} \sum_i^{n_{\text{Na}}} J_{2i} \\ \vdots \\ -\chi_n^* - q_{\text{Na}} \sum_i^{n_{\text{Na}}} J_{ni} \\ -n_{\text{Na}} q_{\text{Na}} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

n_{Na} は Na 原子の個数を示している。それぞれの原子種に対して用いられたパラメタ, $\{\chi_i^*\}$, $\{\eta_i^*\}$ および $\{J_{ij}^0\}$ の値は Njo ら[41]が提案した値を使用する。ただし, Na 原子の J_{Na}^0 について Njo らは与えていないために, Mortier ら[42]の論文でイオンの大きさとして与えられた $J_{\text{Na}}^0 = 0.825 \text{ \AA}^{-1}$ を採用する。水分子を含まない $\text{NaX}(\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384})$ について周期境界条件を用いて電荷分布が計算する。計算結果は表 1 に示された。本研究で示された部分電荷は Jaramillo と Auerbach[36]のものによく一致した。彼らは骨格に Auerbach[35]らが提案した計算モデルを用いて、さらに陽イオン-ゼオライト間の計算パラメタを改良することで, NaX 型および, NaY 型について, NaX と NaY 内での Na イオンのサイト位置, サイト占有率, 振動スペクトルなどが実験値とよく一致したとしている。これらの考察から以下の計算において, ゼオライト骨格の計算モデルには Jaramillo と Auerbach らのものを用いることとする。

2.2.2 水分子とゼオライト間の相互作用の計算モデル

水分子同士の相互作用には, SPC/E ポテンシャルモデル[14]を用いた。この節では水分子-ゼオライト骨格, あるいは水分子-陽イオン間の相互作用について議論する。水-ゼオライト骨格間には, クーロン相互作用と Born-Mayer-Huggins(BMH)型の分子間力の二つを水分子の O 原子(OW)とゼオライトの O 原子(OZ)間に考える。BMH 型の分子間力は以下のような関数で表現される。

$$u_{ij}^{\text{BMH}} = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij} \quad (2.4)$$

この式においては A_{ij} [eV], ρ_{ij} [Å], C_{ij} [eV·Å⁶]は原子種 i, j 間に固有の値である。またしばしば, BMH 型のポテンシャルは以下のように表現されることもある。

$$u_{ij}^{\text{BMH}} = f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij})/(b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij} \quad (2.5)$$

ここでは, a_i [Å], b_i [Å], c_i [eV^{1/2}·Å³]は原子種 i に固有なパラメタとなる。なお $f_0 = 1 \text{ (kcal} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4.3384 \times 10^{-2} \text{ (eV} \cdot \text{\AA}^{-1})$ は単位をあわせるための定数である。本研究では OW, OZ 間の BMH ポテンシャル関数の値を定めるために, 式(2.5)を用いる。Auerbach ら[35]が提案した計算モデルにおける OZ 間の相

相互作用を式(2.5)のパラメタで表現すると, $a_{OZ} = 2.037$ [Å], $b_{OZ} = 0.1797$ [Å], $c_{OZ} = 14.00$ [$\text{eV}^{1/2} \cdot \text{Å}^3$]となる. 式(2.5)から OW-OZ 間の相互作用を求めるには, OW 間の相互作用も BMH 型で表現する必要があるが, SPC/E ポテンシャルモデル[14]は LJ 型の関数で分子間力を表現している. ここでは, SPC/E ポテンシャルモデルの LJ 型の分子間力相互作用を 3.0 から 7.0 Å の範囲において, BMH 型に最小二乗法を用いてフィッティングし, それぞれ $a_{OW} = 1.694$ [Å], $b_{OW} = 0.1179$ [Å], $c_{OW} = 5.21$ [$\text{eV}^{1/2} \cdot \text{Å}^3$] と求めた. これらから, 式(2.5)を用いて分子間力相互作用を定めた. 式(2.4)の表記においては, $A_{OW-OZ} = 3599.405$ [eV], $\rho_{OW-OZ} = 0.2976$ [Å], $C_{OW-OZ} = 72.965$ [eV]と定められる. また水分子と Na イオン間の相互作用については OZ と Na について Jaramillo ら[36]が最適化した値をそのまま OW-Na 間にも採用することとする. 具体的には $A_{OZ-Na} = 5270.0$ [eV], $\rho_{OZ-Na} = 0.2468$ [Å], $C_{OZ-Na} = 66.0$ [eV]である.

このポテンシャル関数とパラメタが正しくゼオライト内の水分子の挙動をあらわすことが出来るか確かめるために, 密度汎関数法(DFT ; Density Functional Theory)を用いて, 4 員環付近に吸着した水分子について計算したものと比較を行った. ゼオライト NaX の 4 員環付近の構造は図 2 に示すようにモデル化された. この計算系は 8 つの T サイト(Al または Si が相当するサイト)に 4 つずつの Al 原子と Si 原子が位置しており, 計算系の全電荷はそれぞれの原子が完全にイオン化しているものとして $-3e$ の電荷を与えている. 計算は Gaussian 98[44]を用いて行われ, B3LYP 型のハイブリッド交換相関汎関数と, 6-31G(d)の基底関数が用いられた. 図 1 は DFT によって最適化された構造を示している. 一方で, 提案された計算モデルを用いて, Monte Carlo 法によって構造の最適化をおこなった. この Monte Carlo 法による計算では SiH および AlOH の H 原子に電荷 $-0.4239e$ および $+0.4239e$ をそれぞれ与えており, この値の絶対値は水分子の SPC/E モデルの H 原子に与えられている電荷と同じである. この値の大小が計算結果に重要な差異を与えないことは, 実際に計算を行って確認した. DFT および Monte Carlo 計算の結果えられた OW と Na イオン, OW にもっとも近い OZ, HW に近い OZ との間の距離を表 2 にしめた. MC 計算で最適化された構造は DFT のものとほぼ同じであることが確かめられた.

2.2.3 計算条件

300K の NVT アンサンブルにおいて, 分子動力学計算が行われた. 温度制御は Nosé の熱浴[45, 46]による. 周期境界条件が用いられ, クーロン力の計算は Ewald の方法[40]が用いられた. NaX 型, NaY 型の 2 つのゼオライトを対象としたが, それぞれの Si/Al は 1 と 2 である. セル長は NaX 型, NaY 型のそれぞれについて 25.0099Å , 24.8536Å とした. NaX と NaY は Si/Al のみが異なり, 幾何構造を同じくするゼオライトであるが, この幾何構造の詳細については付録を参照されたい. これはそれぞれ近い Si/Al のゼオライトに対する X 線回折実験[47, 48]から求められた結果から定めている. T サイトへの Si と Al の配置は Lewenstein 則と Dempsey 則に基づいて決定した. これらの Si/Al においてはその配置の仕方は NaX, NaY にそれぞれ 1 通りに定めることができる. また NaX 型ゼオライトでは, Na イオンを X 線回折[47]により定められたサイトである SI', SII, SIII サイトにそれぞれ 32 個ずつ配置し, NaY 型ゼオライトでは同じく SI, SII, SIII サイトにそれぞれ 16 個, 32 個, 16 個配置した. SIII サイトは 4 員環中心のサイトであり, 1 セルに 48 個あるが, NaX 型ゼオライトにおいてはこのうち 32 個をランダムに選び, NaY 型ゼオライトについては Al 原子を 2 つ含む 4 員環 16 個の中心に Na イオンを配した. 水分子は計算の始めにはスーパーケージ内にランダムに配置された. その個数, N , は 1 単位格子につき $N=32, 64, 96, 128, 160, 192, 224$ 個である. $N=224$ 個はほぼ実験で得られている最大の含水量に等しい. 時間刻みを 1step あたり 1fs ととり, 最初の 100ps は計算系は平衡に至るまでの緩和計算とし, さらに 400ps 計

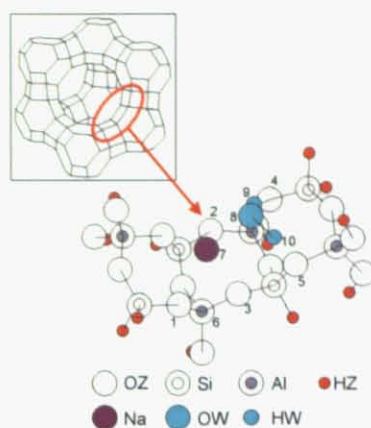


Fig. 1. Molecular model around the 4-membered ring of zeolite NaX and the optimized structure including an adsorbed water molecule. OW, HW, and OZ represent oxygen and hydrogen atoms of water molecules, and oxygen atoms of framework zeolite, respectively.

Table 2. Interatomic distances calculated with density functional theory (DFT) and Monte-Carlo (MC) methods. The atomic numbers were shown in Fig. 1.

Pair of atoms	DFT	MC
OW(8)-OW(7)	2.282	2.294 ± 0.090
OW(8)-OZ(3)	3.432	3.402 ± 0.135
OW(8)-OZ(2)	3.734	3.687 ± 0.168
HW(10)-OZ(5)	1.800	1.949 ± 0.192
HW(9)-OZ(4)	1.943	2.054 ± 0.201
NA(7)-AL(6)	2.897	2.778 ± 0.083
NA(7)-OZ(3)	2.523	2.332 ± 0.088
NA(7)-OZ(1)	2.413	2.415 ± 0.111

算したものを解析の対象とした。水分子は SHAKE アルゴリズム[40]を用いて、剛体として取り扱った。

2.3 計算結果および考察

2.3.1 ナトリウムの分布

今回の分子動力学計算のうちに Na イオンがサイト間を移動するような運動をみることはなかった。それゆえに初期条件における Na イオンの位置は重要であったと言える。非常に強い水分子の吸着サイトであるスーパーケージの表面において、NaX と NaY にでの Na イオンの分布の違いは SIII サイトに配置された Na イオンの個数だけである。どちらのゼオライトにおいても、ソーダライトケージの表面においては、Na イオンは SII サイトから動かず、水分子がソーダライトケージ内に進入することを阻害する結果となった。ソーダライトケージの内側においては、NaX では六角柱の上下の表面に Na イオンが配置され、NaY ではその中心に配置されている。これらの Na イオンは水分子が位置しているスーパーケージに位置していないために、ほとんど水分子の吸着に影響を及ぼさない。この各サイトへの分布は実験や理論から得られる分布[49-53]と必ずしも完全に一致するわけではないが、NaY より NaX の方が Na イオンに由来する親水サイトが多いという定性的な特徴を表現することは出来ているものと考えられる。

2.3.2 水分子の分布

図 2a-I, II, III および 2b-I, II, III は(I) Na(SIII)-OW (II) Na(SIII)-OW (III) OW-OW 間の動径分布関数、 $g_{\text{Na(SII)-OW}}$, $g_{\text{Na(SIII)-OW}}$, $g_{\text{OW-OW}}$ を示している。両方のゼオライトにおいて、低含水度($N=32$)において $g_{\text{Na(SIII)-OW}}$ の第一ピークは $g_{\text{Na(SII)-OW}}$ のそれよりも大きく、水分子は吸着の初期段階においては SIII サイトの Na イオンに吸着しているものと言える。これは図 1 に示したように SIII サイトの Na と強く相互作用する水分子に由来している。さらにもうひとつ特徴的な吸着構造として、Kirschhock ら[49]が X 線回折スペクトルからしめたような SII サイトと SIII サイトの Na イオンと同時に相互作用するような水分子が低含水度でよく存在することが確認された。 $g_{\text{Na(SIII)-OW}}$ の第 2 ピークに着目すると、NaX においてそのピーク位置が含水に伴って変化していくことが分かる(図 2a-II 中の挿入図参照)。この計算結果は NaX においては上記のような 2 つの親水性の吸着サイトが多く存在し、高含水度になるまで水分子がイオン周辺で明確な第 2 水和圏を形成しないことを意味している。一方で NaY においては、第二ピークの位置は低含水度から高含水度まで変わらないが(図 2b-II 中の挿入図参照)、これは上記のような親水サイトは少なく、水分子は低含水度から SIII サイトの Na イオンの周りでクラスタリングし、第二水和構造を作るということを意味している。NaX において OW-OW 間の動径分布関数、 $g_{\text{OW-OW}}$ に着目すると、第 1 ピークが結合距離 $r=3.5\text{\AA}$ の位置に低含水度で現れていることが分かる(図 2a-III)。これは単に上記の 2 つの親水サイトのうち隣合うサイトに位置する水分子の間に見られる距離で、水分子同士が積極的に相互作用して現れるピークではない。一方で NaY においては、第一ピークの位置は液体水のものとほぼ同じである(図 2b-III)。これらの結果は先に述べたような吸着プロセスを支持しているものと考えられる。

図 3a-I, II および 3b-I, II はスーパーケージを繋ぐ断面における水分子の分布を示したスナップショットである。(a-I)が NaX において $N=128$ のとき、(a-II)が NaX において $N=224$ のとき、(b-I),(b-II)は NaY におけるそれぞれの含水量のものを示している。中間程度の含水量($N=128$)においては、NaX、および

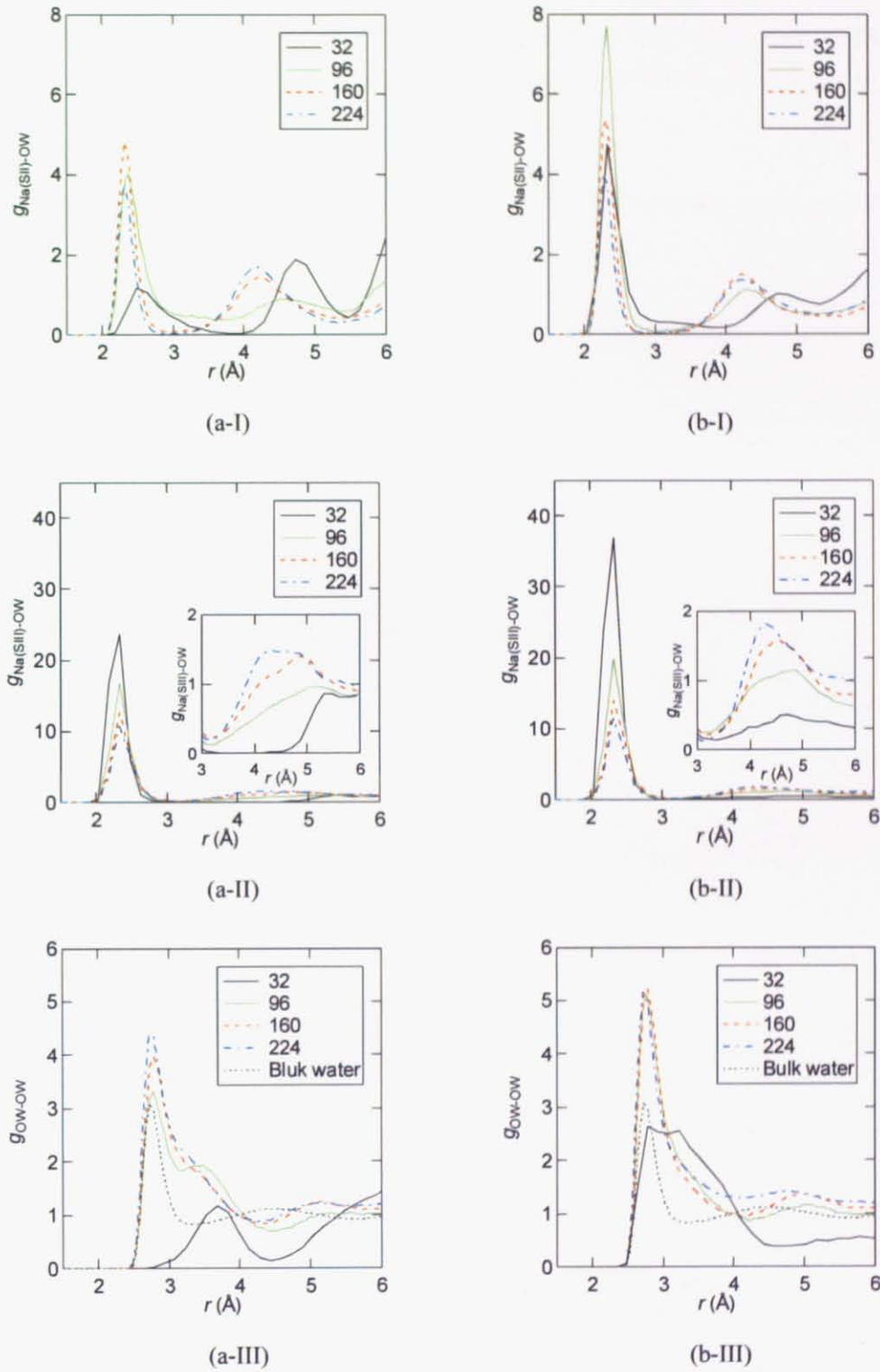


Fig. 2. Radial distribution functions between (I) Na(SII)-OW, (II) Na(SIII)-OW and (III) OW-OW, for zeolites (a) NaX and (b) NaY.

NaY の壁際付近に局在していることが分かる(図 3a-I および 3b-I). しかし, NaX において, 高含水度 ($N=224$)のとき, 壁際付近はもちろんのこと, スーパーケージを繋ぐジャンクションすなわち 12 員環(図 1 の挿入図参照)において, 水分子が数多く位置していることが分かる. 一方で NaY においては高含水度 ($N=224$)では水分子はスーパーケージ内全体に分布していることが分かる.

2.3.3 微分吸着熱

水-ゼオライト間の相互作用についてよく検討するために, 微分吸着熱を計算した. 微分吸着熱, $|dH/dN|$ は以下のように定義されている.

$$\left| \frac{dH}{dN} \right| = \left| \frac{dU}{dN} + RT \right| \quad (2.6)$$

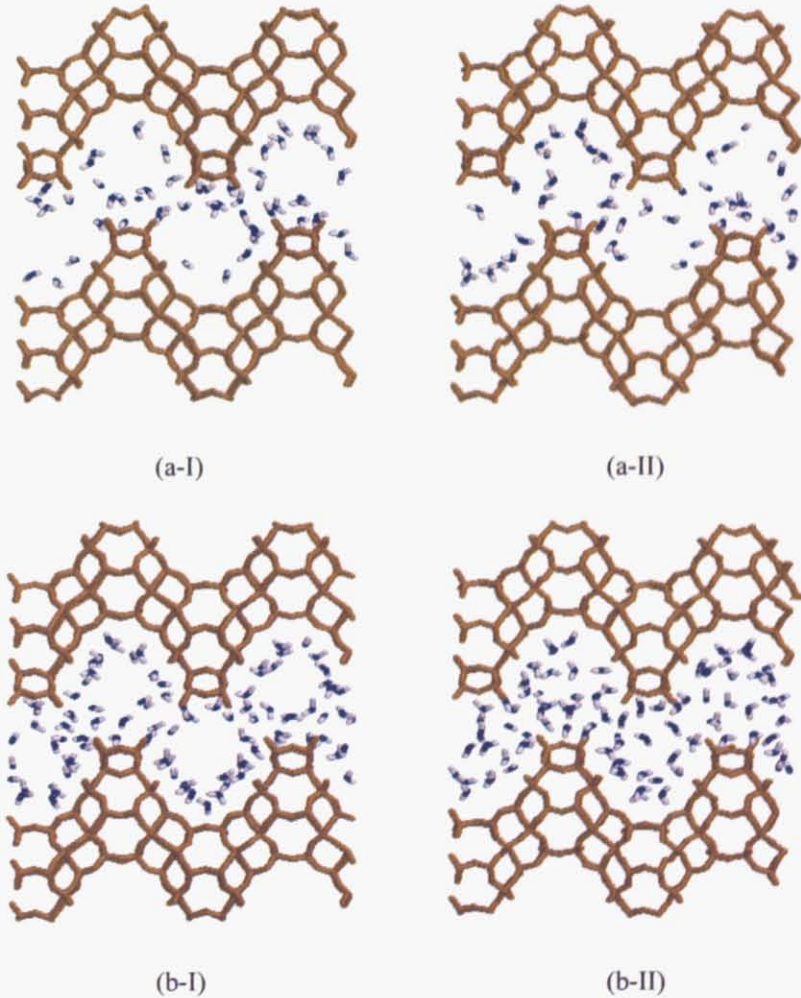


Fig. 3. Snapshots of water distribution in a cross-section through interconnecting cavities in zeolites at different numbers of water molecules per unit cell: (I) $N=128$ and (II) $N=224$, for zeolites (a) NaX and (b) NaY, respectively. The figures show water molecules and zeolite frameworks. The water molecules were depicted only within the thickness of 7.0 \AA .

ここで、 $|dU/dN|$ はポテンシャルエネルギーの水分子の吸着量に対する微分をまた R , T はそれぞれ気体定数, および温度を表している. 本研究では2つの方法で $|dU/dN|$ を計算した. ひとつはポテンシャルエネルギー-吸着量(U - N)曲線を多項式近似し, その多項式を N について微分する方法. もうひとつの方法においては, $N+\Delta N/2$ におけるポテンシャルエネルギーの微分値を計算するために, $(dU/dN)^{N+\Delta N/2} \sim (U^{N+\Delta N} - U^N)/\Delta N$ と近似した. U^N は計算セルに N 個の水を含んだ系のポテンシャルエネルギーを示している. ΔN は2つの計算系での N の違いをあらわすが, 本研究では 32 となる. 後者の方法を用いた場合, $N+\Delta N/2$ における微分吸着熱は, $|dH/dN|^{N+\Delta N/2} \sim [(U^{N+\Delta N} - U^N)/\Delta N + RT]$ として計算された. 計算された微分吸着熱は図4に示されている. NaX, NaY の両方において, どの含水量においても実験値[54-56]に比べて 10~15kJ/mol 大きい値となった. これについては, 2.2.5 節で議論する.

計算セルのポテンシャルエネルギー, U , は3つの項, すなわち水分子-ゼオライト間の相互作用, U_{w-z} , 水分子-水分子間の相互作用, U_{w-w} , ゼオライト-ゼオライト間の相互作用, U_{z-z} , に分けて考えることが出来る. ポテンシャルエネルギーの水分子の個数に対する微分, dU/dN , も同様で, 以下のように分けることが出来る.

$$\frac{dU}{dN} = \frac{dU_{w-z}}{dN} + \frac{dU_{w-w}}{dN} + \frac{dU_{z-z}}{dN} \quad (2.7)$$

図 5a, 5b はそれぞれ NaX と NaY について, 微分吸着熱と, 3つの分けられた項について, 符号を逆にしたものを示している. NaX について, $dU_{w-z}/dN-N$ あるいは $dU_{w-w}/dN-N$ 曲線について, 一定となるような含水量の範囲が捉えることができるが, NaY についてはそれぞれ単調に増加あるいは減少する様子がとらえられ, 一定の領域は現れない. この計算結果は, NaX において水分子がエネルギー的に均質なサイトに吸着しているが, NaY においては, 水分子は N の増加とともに徐々にゼオライトとの相互作用がより小さくなる位置に吸着していくということを意味している.

図 6a と 6b はそれぞれ NaX と NaY について, 水分子とゼオライト間のエネルギー分布関数を示している. NaX においては, 2つのピークを捉えることができる. まず, $u_{w-z} = -130 \sim -110$ kJ/mol のピークは水分子が図1に示したように SIII の Na イオンに吸着した場合か, SII と SIII の Na イオンの両方と相互作用して吸着している場合に相当する. $u_{w-z} = -80 \sim -60$ kJ/mol のピークは上記2つの親水サイトを除く壁面上の吸着サイトに吸着している場合に相当する. 低い含水量($N=32$)では, $u_{w-z} = -130 \sim -110$ kJ/mol のピークしか見られず, この特に親水性のサイトの個数を上回る個数の水分子が吸着した場合に, もう一つのピークをみることが出来る. このように, NaX への水蒸気吸着は, 水分子同士の相互作用は無視できないものの, 2つの吸着サイトをもつ Langmuir 吸着[57]にかなり近い吸着の様相を呈している. NaY では, 最初のピークの高さが NaX より低いことが分かる. これは, SIII の Na イオンが 16 個しか存在しないためである. もう一つのピークを NaX と同様捉えることができるものの, 含水にともってピーク位置が正に変化していくことから, この吸着様式を Langmuir 吸着のように考えるのは難しいことが分かる.

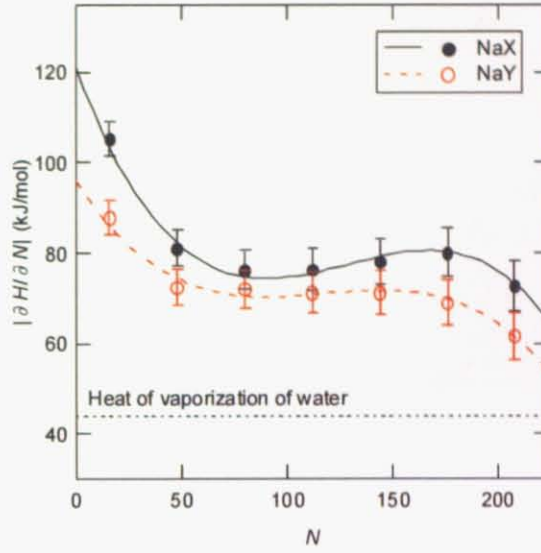


Fig. 4. Differential heat of adsorption, $|\partial H / \partial N|$, for zeolites NaX and NaY. Lines and points were obtained from polynomial and liner interpolation, respectively. N is the number of water molecules per unit cell.

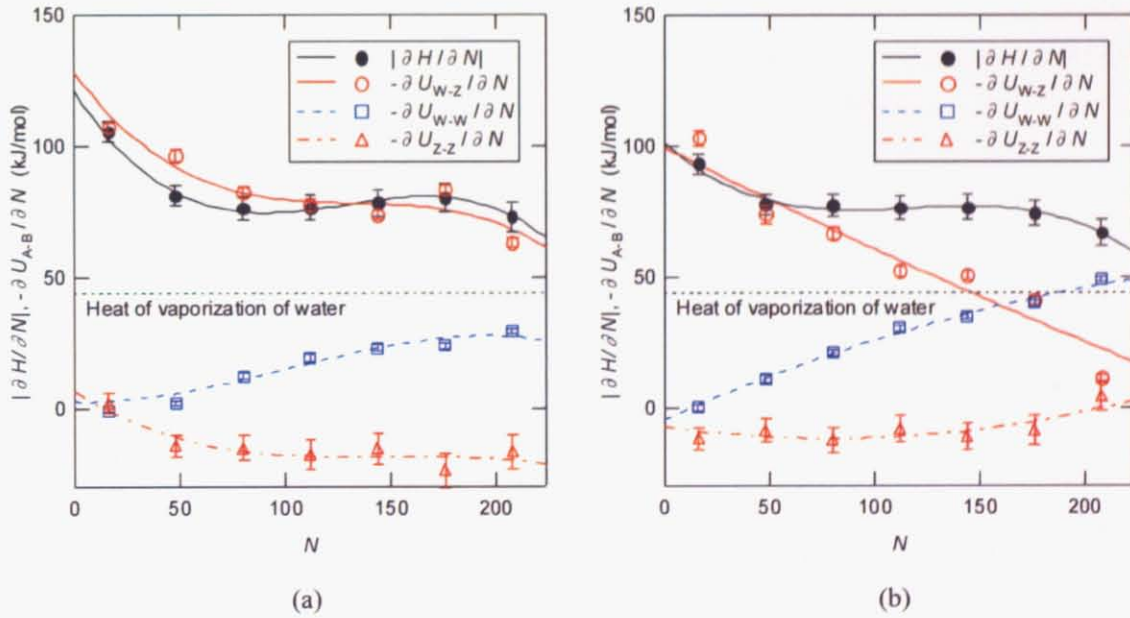


Fig. 5. Differential heat of adsorption, $|\partial H / \partial N|$, and negatives of differential potential energies between water-zeolite, water-water and zeolite-zeolite, $-\partial U_{w-z} / \partial N$, $-\partial U_{w-w} / \partial N$, and $-\partial U_{z-z} / \partial N$, for zeolites (a) NaX and (b) NaY. Lines and points were obtained from polynomial and liner interpolation, respectively. N is the number of water molecules per unit cell. Relevancy of these values is expressed by RT is 2.494 kJ/mol at 300K.

2.3.4 拡散係数

動的性質について考察するために、NaX、NaY の両方において平均自乗変位から拡散定数が計算された。図7は計算された拡散定数を計算セルに含まれる水分子の数、 N 、の関数として描いたものである。低い含水量においては、NaX 内で $N=32$ での計算された拡散定数が $D=7.27 \times 10^{-12}$ であることから、ゼオライトのスーパーケージ間の距離は 10.83 Å ほどあにも関わらず、計算対象となった 400ps ではおよそ 1Å 程度しか拡散していないことが分かる。固体的な振舞いをする粒子の平均自乗変位は熱振動の緩和時間以上では、時間に対して一定となるが本研究において水分子は解析の対象となった 400ps のデータからは、そのような様子は見られず拡散定数を計算するのに支障はなかった。しかし、低含水量度においては十分な計算時間がとられたとは言いがたく、本研究で得られた値が実験で得られるような時間スケールの運動に相当するかどうかには特に低含水量度では注意しなくてはならない。しかしながら、NaX において、 $N=160$ での拡散定数は $D=1.36 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められ、NMR 実験[54]から得られた相当する値である $D=1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とよく一致しているものといえることができる。ゼオライト NaX においては、拡散定数は 7.27×10^{-12} から 1.38×10^{-10} まで N の 32 から 96 への増加とともに大きくなり、その後は N の増加とともに減少していくことが分かる。この傾向は NaA 型内での水分子に対する分子動力学シミュレーションから Faux ら[11]が得たものと一致する。NaX と NaA の 1 セルに対する最大の含水量は近いが、彼らは水分子が 56 個から 168 個に増えるにしたがって、 2.7×10^{-10} から $6.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ まで大きくなり、さらに高含水量では小さくなっていくと報告している。この定性的傾向は他の親水性ゼオライトに対する実験からも捉えることができている[58]。NaY においては、同様の傾向をみることが出来るが、同じ含水量においては NaX のものよりもやや大きい拡散定数になることが確認される。

2.3.5 分子モデル

NaX と NaY への水蒸気吸着において、微分吸着熱と拡散定数の今回の計算結果は実験値と定性的によく一致したといえる。しかしながら、計算した微分吸着熱は約 10% 実験値より大きく現れたことなどから、水分子とゼオライトの相互作用はやや実際の値よりも大きかった可能性がある。ここでは改善のために2つの方法を提案する。一つは水分子とゼオライトの相互作用をより精密化することである。水分子とゼオライト間の分子間力を弱くすることで、実験値とよりよく一致する計算結果を得られる可能性が高い。もう一つの方法は水分子の分極に自由度を与えることである。本研究で用いた SPC/E モデルは液相、および気液界面の水分子の物性を表現するのに適していると言われているが、ゼオライト内における水分子がどのような分極を示しているのかについては議論の余地がある。Smirnov[31]らは電気陰性度均等化原理を用いた可変の部分電荷モデルを水分子に対して適用し、疎水性ゼオライト中の水分子に対して分子動力学計算を行っている。この中では電気陰性度均等化原理によって、分子動力学計算に用いられる部分電荷を、毎ステップごとに計算している。計算の結果得られた水分子の双極子モーメントは液体のものよりも小さいと報告されている。

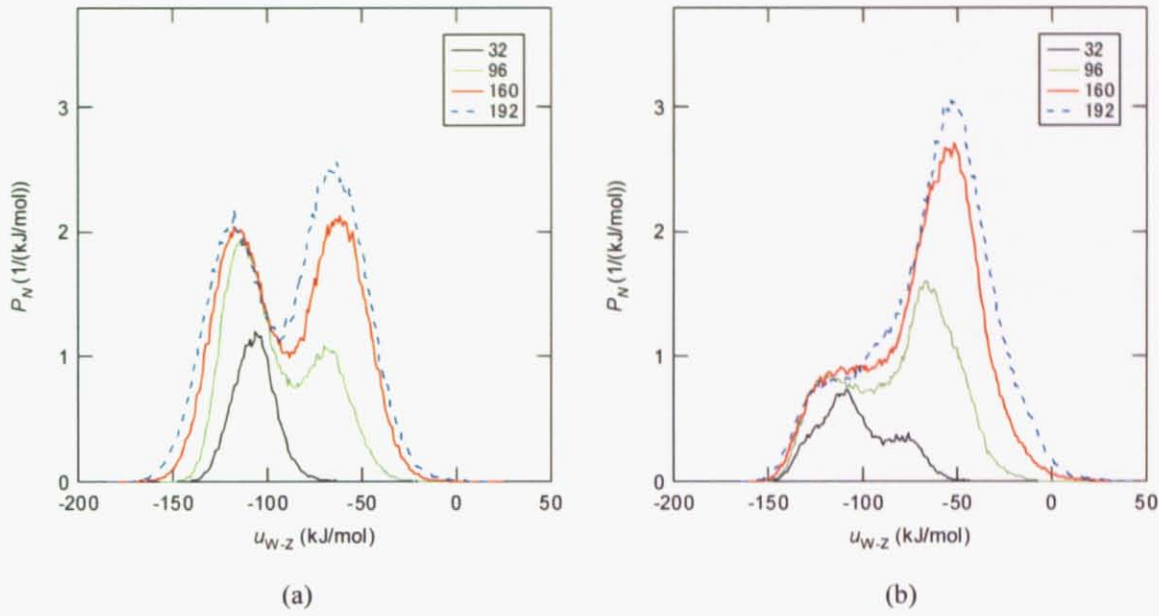


Fig. 6. Energy distribution functions between water and zeolite, for zeolites (a) NaX and (b) NaY. P_N is the number density per unit energy, $1/(\text{kJ/mol})$. u_{W-Z} is the potential energy between water and zeolite, kJ/mol .

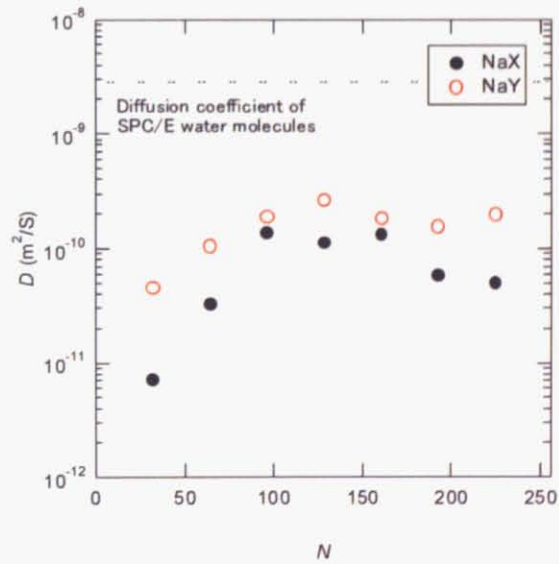


Fig. 7. Diffusion coefficients of oxygen atoms of water molecules, D , in zeolites NaX and NaY as functions of the number of water molecules per unit cell, N .

2.4 2章のまとめ

様々な含水量において、NaX(Si/Al=1)および NaY(Si/Al=2)について、300K で分子動力学計算を行い、以下の知見を得た。

1. NaX, NaY とともに計算された微分吸着熱はよく実験値と一致した。NaX においては、(1) Na への水分子の水和、(2) 壁面への単層吸着、(3) 12 員環付近での凝縮の3段階の吸着を確認した。NaY では(1)と(3)は同様だが、壁面への単層吸着よりも Na の周辺でのクラスタリングの方が顕著に捉えられる。
2. 計算されたエネルギー分布関数は、NaX において Langmuir 吸着に近い吸着が起きていることを示唆しているが、NaY においてはそのような吸着様式は捉えられなかった。
3. 両方のゼオライト内で拡散定数は高い含水度のときを除いて、含水とともにその大きさを増していくが、高い含水度では逆の傾向にある。また NaX より NaY における拡散定数の方が同じ含水度で比較すると大きく計算された。
4. 本研究で用いた計算モデルでは、微分吸着熱と拡散定数について、実験と定性的によく一致する結果を得ることが出来た。改善のためには分子間力の精密化とともに、可変電荷モデルなどを用いることが考えられる。