

### 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

#### 3.1 緒言

第2章においては、表面親水性の吸着機構への影響について、分子動力学計算を用いて検討し、計算した微分吸着熱は約10%実験値より大きく現れた。このような違いを生む一つの要因として水分子の計算モデルが考えられる。前章で用いた計算モデルでは水分子は液相の状態を想定して電荷を与えている。特に水分子のように大きく分極しうる分子をモデリングするときには、その双極子モーメントの値はその物性に大きく影響する量である。従来の研究においても、ゼオライトへの水蒸気吸着の分子シミュレーションでは SPC/E モデル[33]と TIP3P モデル[34]が使われていることが多い。SPC/E も TIP3P モデルも液相の水分子の特徴をよく表すモデルであり、その双極子モーメントはほぼ同じで、それぞれ 2.351D と 2.347D であり、液相の双極子モーメント(約 2.5D)に近い。しかし、気相の水分子の双極子モーメントは 1.85D 程度と言われており、ゼオライトの中で水分子が液相と異なる双極子モーメントを持つことは十分考えうることであり、特に低含水量において双極子モーメントが小さくなれば、吸着熱もそれに伴って小さく現れることが期待される。

一方で、前節に説明した電気陰性度均等化原理に基づいて、計算のうちに逐次原子の電荷を定めて計算しようとする研究もいくつか行われている。とくに水分子の計算をする上では、Rick ら[59]の提案した SPC-FQ あるいは TIP4P-FQ モデルは電荷計算のための計算負荷が小さくすみ、多くの研究で用いられている。また、ゼオライト中の吸着分子についても、いくつか電荷変動のモデルで計算した例があり、Toufar ら[60]は、古典的な Monte Carlo 法と、電気陰性度均等化原理[42, 61]を結びつけて、イオン-水系のクラスタとゼオライト-水系のクラスタに適用した。同様に分子動力学と電気陰性度均等化原理の組み合わせが触媒としてのゼオライトの働きを明らかにするために用いられ、有機分子のシミュレーション[62-65]が行われた。その結果、ゼオライト内のような複雑な反応場における議論のためには、その反応性を考えるのに分極の効果を考える必要があることが結論付けられた。また電荷変動モデルを用いた Smirnov ら[31]の疎水性ゼオライト内での水分子の分子動力学計算では、水分子の双極子モーメントが液体の水分子(約 2.5D)よりも小さい(2.0-2.21D)ことが示されている。しかし、親水性のゼオライトに初期吸着から、吸着の終盤にかけて、水分子に電荷変動モデルを用いて計算した例はない。水分子が吸着にともなって、どのように分極しており、それが吸着構造や吸着機構に与える影響を考慮することは、ゼオライトの水蒸気吸着剤としての特性を明らかにする上で重要なことである。

本章では、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電氣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。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。

#### 3.2 計算方法

##### 3.2.1 SPC-FQ モデル

本研究では、Rick ら[59]が提案した分極モデルを用いて計算を行う。この方法では以下の拡張ハミルトニアンに関する運動方程式を解くことで、毎ステップの電荷を定める。

$$H = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{1}{2} m_i \dot{r}_{\alpha i}^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{1}{2} M_Q \dot{q}_{\alpha i}^2 + U[\{r\}, \{q\}] + \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{mol}}} \lambda_{\alpha} \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} q_{\alpha i} \quad (3.1)$$

ここに、 $N_{\text{mol}}$  は計算系に含まれる分子数、 $N_{\text{atom}}$  は分子に含まれる原子数、 $r_{\alpha i}$  は分子  $\alpha$  の原子  $i$  の位置である。また  $M_Q$  は電荷の運動量を定めるための仮想質量で計算を始めるのに必要な入力値である。これは計算が収束する程度に軽くすることが望ましい。 $Q_{\alpha i}$  は分子  $\alpha$  の原子  $i$  の電荷である。 $\lambda$  はラグランジェの未定乗数で計算 step ごとに、分子ごとに全電荷が毎ステップで 0 になる条件は

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \ddot{Q}_{\alpha i} = 0 \quad (3.2)$$

を満たすように、定められる。Rick らは水分子に対する 2 つのモデルを提案し、SPC-FQ モデルは SPC または SPC/E と同様の幾何構造を持つ計算モデルである。このモデルの中では、分子内原子間のクーロン相互作用  $J_{ij}$  は、Rappé と Goddard[61] が用いた方法で計算するが、分子自体は剛体として取り扱う。分子間のクーロン相互作用は距離に反比例するクーロンの法則を用いて計算し、実際にバルクの計算をするときには Ewald 法を用いて周期境界条件を適用する。また分子間力については、LJ 型の関数によって表現するが、そのパラメタは SPC とともに SPC/E と異なるものである。温度  $T=298[\text{K}]$ 、 $\rho=1.0\text{g}/\text{cm}^3$  の条件下で、その双極子モーメントは平均で 2.83D と報告されている。エネルギーはほとんど SPC/E と同様であるが、拡散定数は  $1.7 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  と報告されており、われわれが計算した SPC/E の拡散定数  $2.49 \text{m}^2/\text{s}$  よりもやや小さく、実験値 ( $2.30 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  [66]) との一致は比較的良くない。

### 3.2.2 水分子-ゼオライト間の相互作用の計算モデル

本研究において、水分子間には上述の SPC-FQ モデルを用いる。陽イオンを含むゼオライトの原子は Jaramillo と Auerbach[35, 36] が提案したものをを用いる。計算の間、水分子の電荷は変動させる一方で、ゼオライトの電荷は変化させない。なおゼオライトの電荷については、第一章で脱水状態のゼオライトについてその電荷を電気陰性度均等化原理を用いて検討している。水分子とゼオライト骨格の間には、クーロン力の他に、水分子の酸素原子(OW)とゼオライトの酸素原子(OZ)の間に BMH 型の分子間力を考慮する。BMH 型のポテンシャルは以下の式で示される。

$$u_{ij}^{\text{BMH}} = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij} \quad (3.4)$$

OW-OZ 間の BMH ポテンシャルには、この反発項、 $A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij})$ 、について Böhm と Ahlrichs の組み合わせ法

$$\begin{aligned} A_{ij} &= (A_i^{\rho_i/2} A_j^{\rho_j/2})^{2/(\rho_i + \rho_j)} \\ \rho_{ij} &= (\rho_i + \rho_j)/2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

を用いることとする．ここに  $A_i=A_{ij}$ ,  $\rho_i=\rho_{ij}$  で原子種  $i$  間に用いられた近接反発ポテンシャルのパラメタである．ただし，SPC-FQ 間の分子間力は LJ 型で与えられているために，本研究ではこの LJ 型ポテンシャルを BMH 型に 3.0 から 7.0Å の範囲でフィッティングすることで求めている．この結果  $A_{OW-OZ} = 3827.135\text{eV}$ ,  $\rho_{OW-OZ} = 0.3055\text{\AA}$  と定められた．引力項  $C_{OW-OZ}$  には SPC-FQ モデルの LJ 型ポテンシャルの引力項に充てられたもの,  $C_{OW-OW} = 52.356\text{ eV}\cdot\text{\AA}^6$ , をそのまま OW-OZ 間にも適用するものとする．また OW-Na 間には 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  $A_{OZ-Na} = 5270.0\text{ [eV]}$ ,  $\rho_{OZ-Na} = 0.2468\text{ [\AA]}$ ,  $C_{OZ-Na} = 66.0\text{ [eV]}$ である．

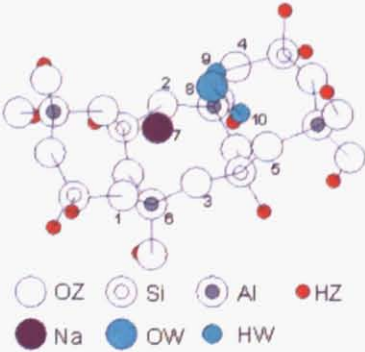
この計算モデルの妥当性は第2章と同じく，4員環付近に吸着した水分子の構造について，DFT 計算と比較された．DFT 計算の詳細については第2章を参考にされたい．SPC-FQ モデルは Monte Carlo 法には適用できないために，ここでは分子動力学法で温度 30K の計算を行った．この分子動力学法による計算では SiH および AlOH の H 原子に電荷-0.6e および+0.6e をそれぞれ与えたが，この値の大小が計算結果に重要な差異を与えないことは，実際に計算を行って確認した．DFT および Monte Carlo 計算の結果えられた OW と Na イオン，OW にもっとも近い OZ，HW に近い OZ との間の距離を表1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．

### 3.2.3 計算条件

Rick らの提案した電荷変動分子動力学法が，様々な含水度の Na-LSX(Si/Al=1 の NaX)内の水分子の計算に適用された．NVT アンサンブルが用いられ，温度は Nosé の方法[45, 46]を用いて 300K に制御された．計算系は Na-LSX ゼオライトの単位格子で周期境界条件が用いられた．クーロン力の計算は Ewald 法[40]による．時間刻みは 0.4fs で，電荷の計算は毎ステップ行われた．初期条件として，水分子はスーパーケージ内にランダムに配置され，最初の 160ps を緩和計算として，つづく 320ps を解析の対象とした．96 個の Na イオンは SI' サイト，SII サイト，SIII サイトにそれぞれ 32 個ずつ配置された．原子の位

Table 1. Interatomic distances calculated with density functional theory (DFT) and Molecular dynamics (MD) methods. The atomic numbers were shown in the inset.

Pair of atoms	DFT	MD
OW(8)-OW(7)	2.282	2.244 ± 0.031
OW(8)-OZ(3)	3.432	3.390 ± 0.042
OW(8)-OZ(2)	3.734	3.736 ± 0.077
HW(10)-OZ(5)	1.800	2.247 ± 0.099
HW(9)-OZ(4)	1.943	1.974 ± 0.063



置データは 80fs ごとに出力された。計算セルに含まれる水分子の個数,  $N$ , は  $N=0$  (乾燥状態), 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224 の 8 つが計算の対象とされた。計算セルの大きさは Si/Al が 1 に近い NaX ゼオライトに対する X 線回折実験[47]に基づき  $25.0099 \times 25.0099 \times 25.0099 \text{ \AA}$  とされた。Si 原子と Al 原子は Loewenstein 則に基づいて配置された。

### 3.3 計算結果および考察

#### 3.3.1 水分子の構造および分布

図 2a は水分子の O 原子間の, 2b は SIII サイトの Na イオン( $\text{Na}(\text{SIII})$ )と水分子の O 原子間の動径分布関数をそれぞれ示す。水分子同士が作る構造に着目すると, SPC/E モデルで計算した時と同様に, 低い含水度( $N=32$ )では  $r=3.5 \text{ \AA}$  にピークが見られる。これは, SIII サイトの Na に吸着した水分子の O 原子と, SII サイトと SIII サイトの両方と相互作用するように吸着した水分子の O 原子との間に見られるピークである。一方で  $r=2.85 \text{ \AA}$  のピークはバルク液体における O 原子同士のピークに相当する。このピークは高含水度( $N=224$ )においてはもちろん, 吸着の中盤( $N=96$ )ではすでに確認される。Na イオンとの相互作用について, SPC/E での計算と同じく, 低含水度から Na イオンとよく水和することが分かる。吸着の中盤以降の第 2 水和圏に着目すると, 吸着の中盤( $N=96$ )において, SPC/E を用いた計算よりも明確なピークをみることができる。これは SPC/E モデルでの計算と比べて, 水分子とゼオライト骨格との相互作用が弱くなっていることよりも, むしろ水分子間の相互作用が大きくなっていることに由来する。相互作用の詳細について 3.2.3 節で議論する。図 2 に水分子の分布を示したスナップショットが示されている。スナップショットから明らかなように, これらの違いによって水分子の分布が大きな影響を受けることはなかった。また, どのような含水量においても Na イオンが計算の最中にそのサイト間を移動しないことが今回の計算においても確認された。 $\text{Na}(\text{SII})$  イオンがその位置を動かないために, 結果とし

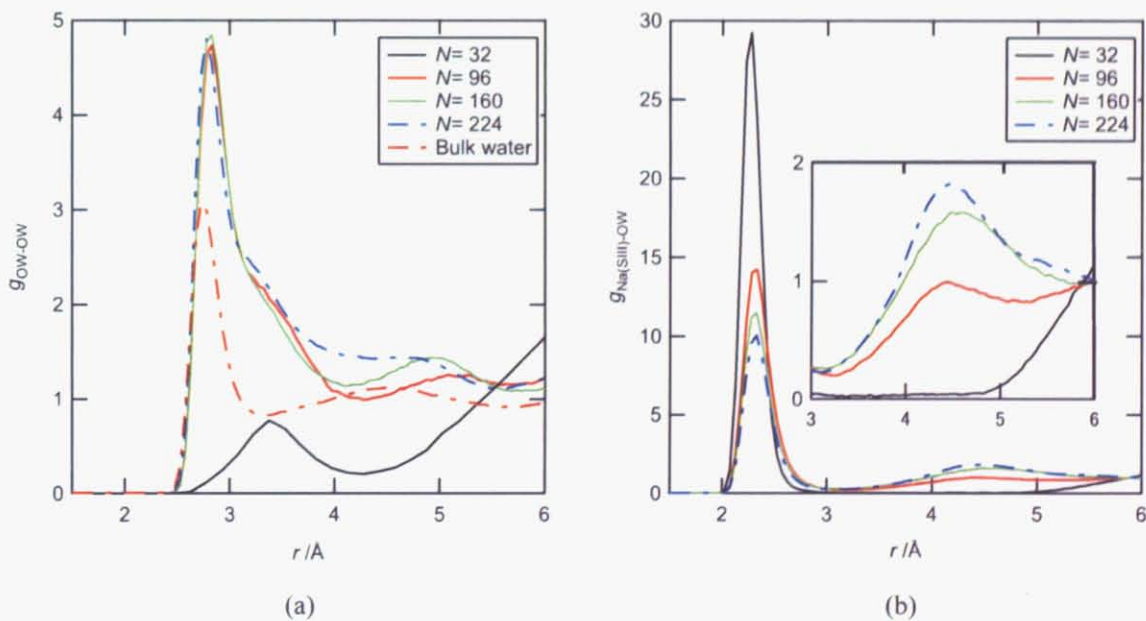


Fig. 1 Calculated radial distribution functions between oxygen atoms of water molecules,  $g_{\text{Ow-Ow}}$ , and between sodium atoms at SIII site-oxygen atoms of water molecules,  $g_{\text{Na(SIII)-Ow}}$ .



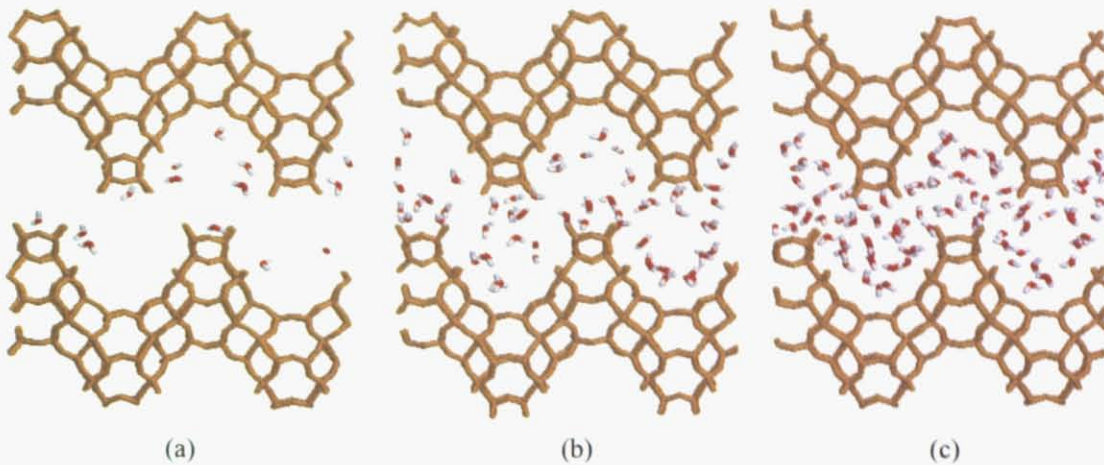


Fig. 2. Snapshots of water distribution in a cross-section through interconnecting cavities in zeolites at different numbers of water molecules per unit cell: (a)  $N=32$ ,  $N=128$  and (II)  $N=224$ , for zeolite LSX. The water molecules were depicted only within the thickness of 7.0 Å.

て水分子がソーダライトケージの中に吸着することではなく、本研究においてソーダライト内への吸着は議論の対象としない。概して、水分子は(1) Na イオンへの水和, (2) 壁際での単層吸着, (3) 12 員環付近から、細孔内部への凝縮という過程を経て、細孔内に充填していく。SPC/E モデルよりも細孔内部図 1 に示した動径分布関数と図 2 に示したスナップショットがこの結論を支持している。

### 3.3.2 水分子の双極子モーメント

図 3a は計算された双極子モーメントの絶対値について平均をとったもの、 $\langle|\mu| \rangle$ 、と吸着した水分子の個数、 $N$ 、の関係を表したグラフである。低い含水量においては双極子モーメントの大きさは液体水のものよりも小さい。このことはゼオライトの骨格原子や Na イオンが与える分極への影響は、液体水中で水分子が周りの水分子が与えるよりも小さいということを意味している。一方で本研究で極めて含水量が低いとき( $N=32$ )に計算された 2.57D は、気相の SPC-FQ が持つ 1.85D よりも大きい。すなわち Na-LSX に吸着した水を取り囲む局所的な電氣的性質は、低含水量では気相と液相の間程度にあるといえる。またこの値は Smirnov ら[31]が陽イオンを含まない疎水性ゼオライト( $\text{Si}/\text{Al}=\infty$ )内に閉じ込められた水分子に見出した 2.0D あるいは、2.21D といった双極子モーメントよりも大きく液体水に近い。これは Na イオンが水分子と接近し、よくクーロン相互作用するためであると考えられる。高含水量では水分子の双極子モーメントの大きさは、298K,  $1\text{g}/\text{cm}^3$  の NVT アンサンブルにおける SPC-FQ の液体水の双極子モーメント(2.83D)とほぼ同じとなった。この計算結果は高い含水量において、Na-LSX 内の水分子周辺の局所的な環境はほぼ液体水のものと同じことを示唆している。

図 3b は 3 つの含水量の異なる Na-LSX 内の水分子のもつ双極子モーメントの大きさの分布を示している。どの含水量においても、分布は 1 つのピークしか持たない。上述した Smirnov ら[31]の疎水性ゼオライト内の水分子では 2 つのピークをもつことが報告されている。彼らはこの 2 つのピークを水分子がモノマーとして存在しているか、あるいはダイマーやトリマーとして存在しているかによって、この違いを説明している。一方で、双極子モーメント分布が一つのピークしか持たないことから、Na-LSX 内の水分子はその吸着量や吸着構造に関わらず、ほとんど電氣的に均一な状態で吸着していると言える。

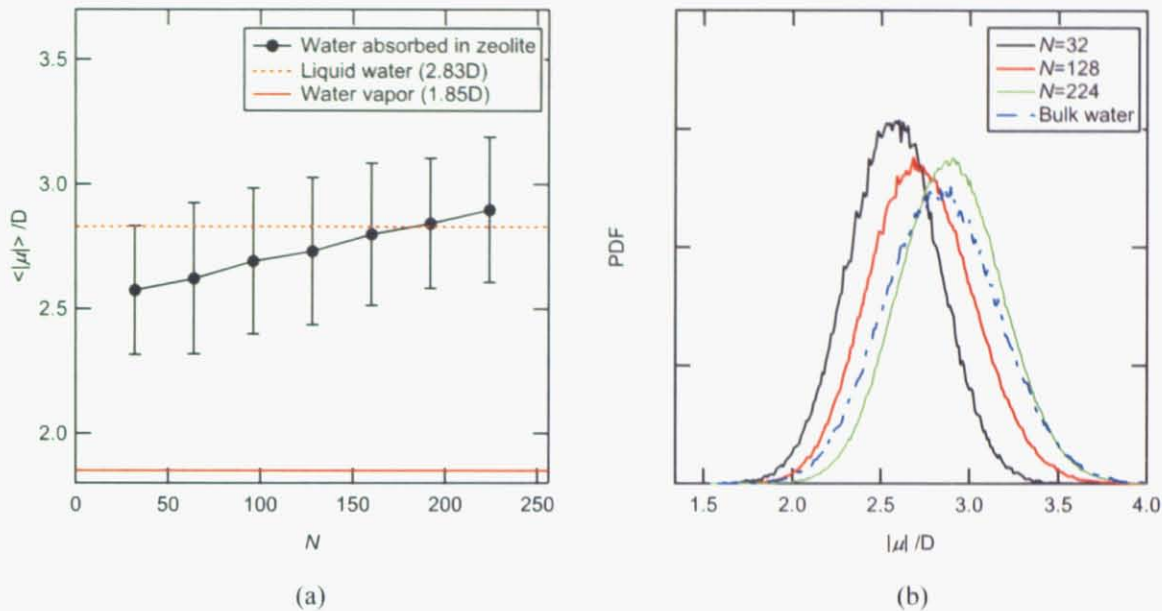


Fig. 3. (a) Mean value for the magnitude of the calculated water dipole moment,  $\langle |\mu| \rangle$ , vs. the number of water molecules per unit cell,  $N$ . (b) Probability distribution functions of the magnitude of the calculated water dipole moment,  $|\mu|$ , for three different hydration states and bulk liquid water. Hydration states are represented by the number of water molecules per unit cell,  $N$ , of 32, 128, and 224.

このことは、前章の結論である Na-LSX 内で Langmuir 吸着が起きているということを支持する結果となっている。

### 3.3.3 微分吸着熱

相互作用について、詳しく考察するために、微分吸着熱、 $|dH/dN| = |dU/dN + RT|$ 、が調べられた。 $H$  はエンタルピー、 $N$  は吸着量、 $U$  はポテンシャルエネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度を表している。前章と同様に全体のポテンシャルエネルギー、 $U$ 、は水分子-ゼオライト相互作用、 $U_{w-z}$ 、水分子間相互作用、 $U_{w-w}$ 、およびゼオライト間の相互作用、 $U_{z-z}$ 、の3つに分けることができる。詳細な検討のために、それぞれのポテンシャルエネルギーの吸着量に対する微分値が第2章と同様の方法で求められた。ポテンシャルエネルギーと同様に、それぞれの微分値は  $dU/dN = dU_{w-z}/dN + dU_{w-w}/dN + dU_{z-z}/dN$  で関連付けられる。図 4a は本研究で得られた微分吸着熱と3つのポテンシャルエネルギーの微分値の符号を反転したものを示している。比較のために、第2章で SPC/E モデルを用いて計算された NaX への水蒸気吸着における微分吸着熱を図 4b に示す。SPC-FQ を用いた今回のモデルの方が、全体的に小さな微分吸着熱が求まり、実験値[54, 55]に対する一致がよいことが分かる。この違いは主に水分子間の相互作用、 $-dU_{w-w}/dN$ 、の違いに帰属できるものと思われる。これら2つのモデルの水分子-ゼオライト間の相互作用、 $-dU_{w-z}/dN$ 、ゼオライト間相互作用、 $-dU_{z-z}/dN$ 、は、特に  $N < 150$  程度の範囲まではほとんど一致している。水分子同士の相互作用の微分について、その負の値、 $-dU_{w-z}/dN$ 、は SPC-FQ を用いた本研究の値は、SPC/E を用いた時のものより、10~20 kJ/mol 小さくなっている。この2つを比較する際に、クーロン相互作用のみならず、水-ゼオライト間の分子間力についても異なるパラメタを与えているに注

意しなくてはならない。つまり、単純に電荷変動モデルを用いたことのみが、図 4a と図 4b の定量的な違いの原因となっているわけではない。しかしながら、SPC-FQ を用いた本研究のモデルにおいて、水分子間相互作用が小さくなるのは、分子間の相互作用ではなく、電荷変動モデルにしたことによって始めて考察が可能になった分子内の相互作用に起因する部分が多い。水分子間相互作用,  $U_{w-w}$ , をさらに以下のように、水分子内相互作用,  $U_{w-w}^{\text{intra}}$ , と分子間の相互作用,  $U_{w-w}^{\text{inter}}$ , に分けることを考える。

$$\begin{aligned}
 U_{w-w} &= U_{w-w}^{\text{inter}} + U_{w-w}^{\text{intra}} \\
 &= \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \left[ 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{\alpha O, \beta O}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{\alpha O, \beta O}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 q_{\alpha i} q_{\beta j} / r_{\alpha i, \beta j} \right] \right\} \\
 &\quad + \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^3 \left[ \chi_i^0 q_{\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 q_{\alpha i} q_{\alpha j} J_{ij}(r_{\alpha i, \alpha j}) \right] - N E_{\text{gp}} \right\}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

ここに、 $N$  は水分子個数、 $\epsilon$ ,  $\sigma$  は LJ ポテンシャルのパラメタで、 $\chi_i^0$  は原子種  $i$  の Mulliken の電気陰性度を表している。 $q_{\alpha i} q_{\alpha j} J_{ij}$  は分子内原子間の電荷相互作用を意味している。 $E_{\text{gp}}$  は気相の状態で孤立した水分子が持っているエネルギーである[59]。このモデルでは、 $U_{w-w}^{\text{intra}}$  は単に分子内の電荷分布の関数になっている。図 5 は  $dU_{w-w}/dN$ ,  $dU_{w-w}^{\text{intra}}/dN$ ,  $dU_{w-w}^{\text{inter}}/dN$  の負の値が吸着量の関数として描かれている。分子内相互作用の項,  $-dU_{w-w}^{\text{intra}}/dN$ , は、すべての含水量で負の値をとり、 $N$  が増えるにつれて、すなわち吸着に伴って単調に減少していく。一方で、分子間相互作用の項,  $-dU_{w-w}^{\text{inter}}/dN$ , は、吸着にともって増えていくことがわかる。エネルギー的な観点からは、 $-dU_{w-w}/dN$  が正のときは吸着が促進されて、負の時は吸着が阻害されるといえる。 $N$  が増えるにつれて、分子内相互作用のエネルギーは大きくなり、その効果は系をエネルギー的に不安定化し、吸着を阻害していることになる。一方で、水分子間の相互作用は、系をエネルギー的に安定化し、吸着を促進することになる。双極子モーメントの変化とともに考えると、図 2 に見たように、 $\langle \mu \rangle$  の値は吸着量  $N$  が増えるにつれて増えていくために、水分子の双極子モーメントの変化は分子内相互作用によって系を不安定化し、分子間相互作用においては系をエネルギー的に安定化させている。すなわち SPC/E モデルの代わりに SPC-FQ モデルを用いることで、 $-dU_{w-w}/dN$  や  $-dU_{w-z}/dN$  は吸着に対して鋭敏に変化するようになる。一方で、その変化の鋭敏さがエネルギー的に反対の方向性を示すために、それらをあわせた全体の微分吸着熱,  $|dH/dN|$ , の定性的傾向はどちらのモデルを用いても大きな差異が現れなかった。



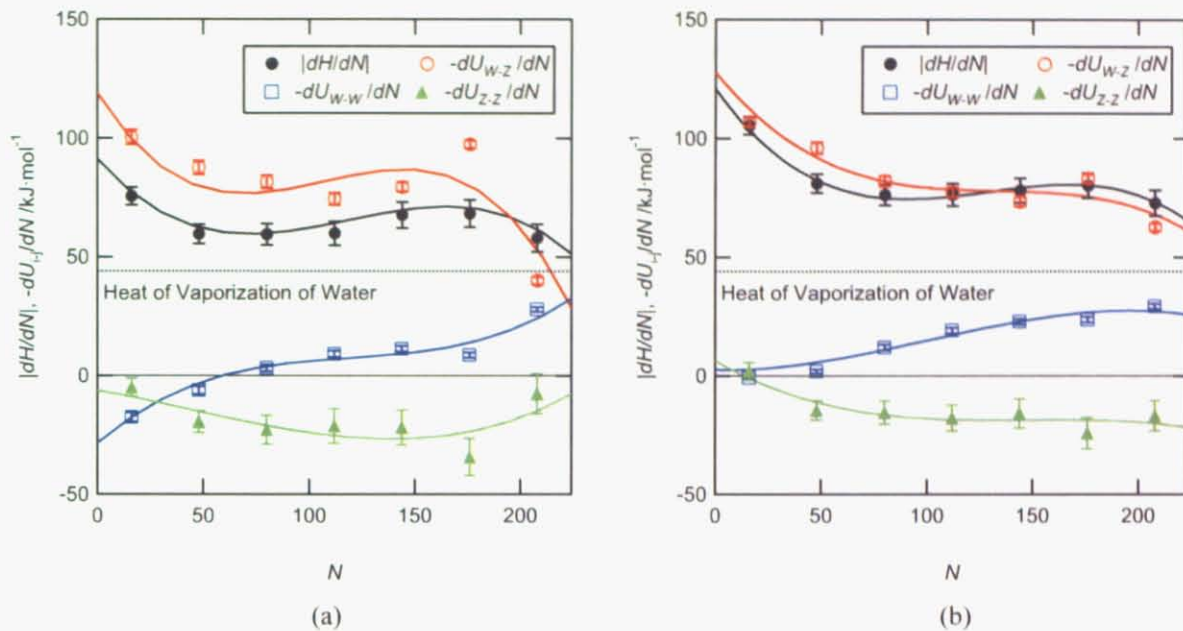


Fig. 4. Calculated differential heats of adsorption,  $|dH/dN|$ , and negatives of calculated differential potential energies between zeolite-water ( $-dU_{w-z}/dN$ ), water-water ( $-dU_{w-w}/dN$ ), and zeolite-zeolite ( $-dU_{z-z}/dN$ ) for the (a) SPC-FQ water model and (b) the SPC/E water model.  $N$  is the number of adsorbed water molecules per unit cell representing the hydration stage. Relevancy of these values is expressed by  $|dH/dN| = -dU_{w-z}/dN - dU_{w-w}/dN - dU_{z-z}/dN - RT$ .  $RT$  is 2.494 kJ/mol at 300 K.

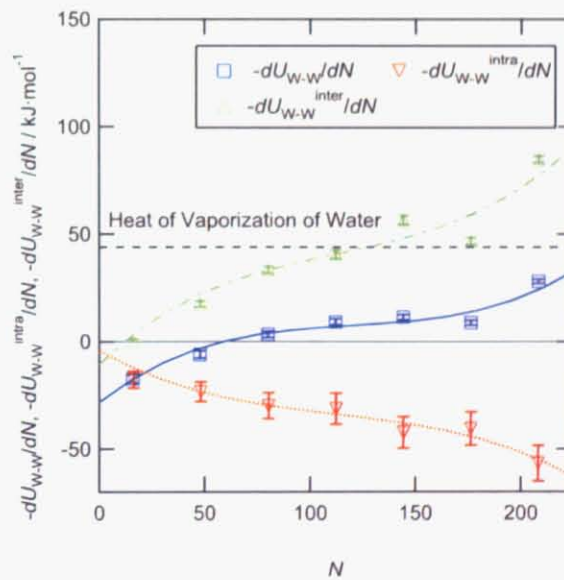


Fig. 5. Negatives of calculated differential potential energy between water molecules ( $-dU_{w-w}/dN$ ) and its two decomposed terms, intra-molecular energy term ( $-dU_{w-w}^{\text{intra}}/dN$ ) and inter-molecular energy term ( $-dU_{w-w}^{\text{inter}}/dN$ ).  $N$  is the number of water molecules per unit cell representing the hydration stage. Relevancy of these values is expressed by  $dU_{w-w}/dN = dU_{w-w}^{\text{intra}}/dN + dU_{w-w}^{\text{inter}}/dN$ .



### 3.3.3 拡散定数

動的な性質を調べるために、拡散定数を計算した。計算された拡散定数を図 6 に示す。ただし、 $N=32$  のとき、平均自乗変位がある緩和時間以上では傾きを持たず、熱振動のレベルでしか運動しない固体的な振る舞いが確認された。このために、拡散定数は計算されなかった。また比較のために、前章での Na-LSX 内の水分子の拡散定数を同時に示す。 $N=32$  における水分子の振る舞いを除き、SPC-FQ モデルで得られる拡散に関する特徴は SPC/E と同じである。非常に低含水度では吸着量とともに拡散定数は大きくなり、今回の計算では  $N=128$  以上では拡散定数が含水に伴って小さくなっていくことが確認された。同じ含水度においては SPC-FQ モデルで計算したものの方が拡散定数は低く現れるが、これは SPC-FQ モデルのバルク液体の拡散定数が  $1.7\text{m}^2/\text{s}$  であり、SPC/E のそれ( $2.5\text{m}^2/\text{s}$ )よりも遅いことが原因であるように考えられる。このように双極子モーメントの変化は拡散定数には大きな影響を与えないことが分かった。 $N=128$  の時に見られる最大の拡散定数の値は  $2.4 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$  で、実験[54, 58]から得られる拡散定数とは同程度になっている。

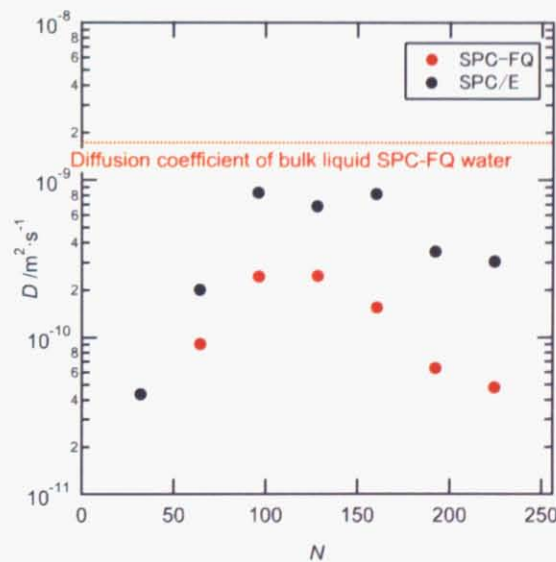


Fig.6 Diffusion coefficients of oxygen atoms of water molecules,  $D$ , in zeolites Na-LSX as functions of the number of water molecules per unit cell,  $N$ , with SPC-FQ model and SPC/E model for water molecules

### 3.4 第3章のまとめ

様々な含水量の Na-LSX について、電荷の変動を伴う分子動力学計算を 300K の NVT アンサンブルで行い、以下の知見を得た。

1. 電荷の変動を伴った計算によって得られた水分子の分布は、どの含水量においても、固定電荷で計算したものとおおむね同様であった。Na イオンへの水和、骨格付近での単層吸着、12 環から始まる細孔内部への凝縮という 3 段階の吸着様式を捉えることができた。
2. 低含水度において、Na-LSX 内の水分子のもつ双極子モーメントの平均的な値、 $\langle\mu\rangle$ 、は液体水のものよりも小さく、気体のそれよりも大きい。この計算結果は Na-LSX に吸着した水を取り囲む局所的な電氣的性質は、低含水度では気相と液相の間程度にあることを意味している。
3. 平均的な双極子モーメントの値、 $\langle\mu\rangle$ 、は含水とともに大きくなり、高含水度ではほぼ液体水と等しくなる。水分子の双極子モーメントはエネルギー的な不安定を分子内の相互作用によって系に与え、一方で分子間相互作用によってエネルギー的な安定を与える。電荷変動の水分子モデルを用いることで、分子内および分子間を含む水分子間の相互作用や水分子とゼオライトの相互作用は吸着量に対して、固定電荷を用いた場合より大きく変化するようになる。一方でその両方を含む全体的な吸着熱は固定電荷でも同様の傾向を示す。計算された吸着熱の実験値との一致は固定電荷で計算したものよりも優れたものとなった。
4. 電荷変動モデルを用いて計算された拡散定数の吸着量に対する変化は、固定電荷を用いて計算されたものとほとんど同様の定性的傾向を示す。またその計算された値は実験で測定される値とよく一致する。

## 第4章 シリカ細孔内に閉じ込められた水の分子動力学

### 4.1 緒言

前述のように 1992 年に MCM-41 の合成が報告されて[3]から、近年では様々な特性をもったオーダードメソポーラスシリカが合成され[67]、それぞれの応用のために、研究開発が進められている。吸着剤としての応用を考えた場合に、シリカと水分子の相互作用はシリカ表面の親水基(シラノール基)と水分子間の水素結合であることが予測されるから、水分子とシリカの相互作用はほぼ同程度である。吸着質-吸着質相互作用が吸着質-吸着剤に対して無視できない程度の大きさを持つときには、相変化が起きることが表面吸着においても示唆されている[68]。さらに細孔内で気液の相転移に近い現象が起きることも想像され、数 nm スケールの材料中では相変化は極めて複雑に起こることが予測される。この点において、イオンへの配位による強い相互作用によって動機づけされるゼオライトへの水蒸気吸着とは大きく異なる。平衡状態において水分子にとってどのような吸着の相が起こりえるかという情報は、細孔内への水蒸気吸着や水分子の動的な性質にとって支配的であり、水分子の吸着剤を設計するという視点からは極めて重要である。

このような、ナノ細孔内での相変化についての研究は、Brovchenko ら[69]によって報告されている。かれらは Gibbs アンサンブル Monte Carlo 法(GEMC)を用いて、水と様々な強さで相互作用する 2.4-, 4.0nm 直径のシリンダ、また 2.4nm 幅のスリット内での共存線( $p$ - $T$  線図、密度-温度線図)を描いた。その結果、彼らは 5 つの性質の異なる共存線を描いている。すなわち(1)表面が水分子で覆われていない相と内部で凝縮している相の共存、(2)表面が 2 層の水分子で覆われている相と内部で凝縮している相の共存、(3)表面が水分子で覆われていない相と表面が 1 層の水分子で覆われている相の共存、(4)表面が水分子で 1 層のみ覆われている相と表面が 2 層の水分子で覆われている相の共存、(5)表面が水分子で覆われていない相と表面が 2 層の水分子で覆われている相の共存である。最初の 2 つはバルクにおける気液相転移に近く、またあとの 3 つは平面で起こる相変化に近い。疎水性の表面を持つ細孔では共存線は 1 つしか描けず、上述(1)のような気液相共存に近い共存線を描くことが出来る。表面の親水性が増していくと、気液共存に近い共存線とは別に表面での相転移に伴う共存線を捉えることが出来る。典型的な親水性の細孔においては、上述(2)のような気液共存をみることが出来る。Brovchenko らは異なる形、大きさを持ち、また異なる水との相互作用を持つ一連の細孔についてこの共存線を描く計算を行った。この計算において、水と細孔の相互作用の強さは LJ ポテンシャル関数とパラメタを用いて表現された。このために水分子が細孔に吸着するときにその局所性、すなわちシリカにおいては水分子が表面のシラノール基と水素結合するような効果は明らかではない。

一方で Puibasset ら[14]も異なる 2 つの温度(300K, 650K)において、商用の細孔ガラスである Vycor ガラス(平均細孔径 4nm)への水蒸気吸着を想定し、表面シラノール基をモデリングしたアモルファスガラスへの水分子の吸着を、Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法によって計算した。彼らの計算結果からは 300K においては吸脱着のヒステリシスを等温吸着線にみることが出来るが、650K においてはヒステリシスが見られないことを確認した。計算されたグランドポテンシャルは 300K においては 2 つの値をとる化学ポテンシャル値が存在したが、やはり 650K のものについてはこれにもヒステリシスをみることがはなかった。しかし、この計算によって水分子が分子スケールでの吸着の起こりうる相をすべて計算できたわけではない。Inagaki ら[70]は 25°C において、1.4-から 2.7nm 直径の FSM-16 に水蒸気吸着の実験を行い、その等温吸着線を報告している。彼らの実験においては、吸脱着のヒステリシスループは



細孔径が小さくなるにつれて、小さくなっていき、1.4nm 直径の FSM-16 ではヒステリシスは捉えられなかった。彼らは同様のヒステリシスの特性はアルゴンや酸素など他の吸着質にもみることが出来る[71]が、水分子の場合には他のものに比べてヒステリシスが消える細孔径が小さいと結論付けている。

このように、水分子の等温吸着線は 1-3nm 程度の細孔径のとき最も細孔径に敏感に変化すると思われるが、この範囲における水分子の吸着に関する理論的な報告は少ないと言える。

吸着剤の設計という視点にたつと、水の拡散は非常に重要な性質の一つである。シリカ細孔内に閉じ込められた水の拡散を理解する上では、相変化のみならず局所的な水分子の構造や運動が明らかにされる必要がある。シリカに閉じ込められた水分子の構造や運動は実験的にも理論的にもよく調べられている。Gallo と Rovere[16]は 4nm 直径のシリカ細孔内の水分子について、過冷却状態の一連の計算を行い、その水素結合ネットワークがシリカ表面から 1 層目と 2 層目までは、乱され、水分子の動的性質が遅くなることなどを報告している。Smirnov ら[72]は 223-298K における MCM-41 内に単層吸着している水と、凝縮している水の構造について X 線回折を用いて調べた。湿度 30%の条件下で準備され、水が単層吸着しているものとした試料においては、その構造がほとんど温度に依存しなかった。この研究においては、表面シラノール基と水分子の水素結合が温度の依存性をなくすほどに強いものと結論付けられている。また Crupi ら[73]は 20°C において、平均 2.6nm 程度の直径を持つガラス細孔内における水分子の動的な性質を分光学的な方法、(Rayleigh wing 散乱, Raman 散乱, 準弾性, あるいは非弾性中性子回折)を用いて解析した。Rayleigh wing 散乱と Raman 散乱の結果は水分子間のネットワークがバルク液体水中に比べ細孔の中で壊れていることを示すものであった。また非弾性中性子回折の結果からは、水分子の並進拡散について、バルクの液体水がもつような周波数の依存性が弱くなることが示された。Crupi らは表面の水分子は、表面との水素結合によって、新しい構造的特性を作り出し、そのバルク液体の特性を失うことが結論付けられた。Takahara ら[74, 75]は 238K-294K の MCM-41 中の水分子について準弾性中性子回折を用いて、水分子の動的な特徴と細孔径の影響を報告している。かれらはあらゆる温度の試料について、閉じ込められた水分子の拡散定数がバルクのそれよりも小さく、また細孔径の減少に伴って小さくなることを報告している。他のいくつかの研究において、細孔中において水分子の拡散定数が小さいことや並進拡散の緩和時間が長いことが報告されている[76-78]。しかしながら、シリカ表面との詳細な相互作用を考慮して、これらの結果を解釈することは実験的なアプローチからは難しいと言える。局所的な水分子とシラノール基の相互作用が全体的な拡散に影響を与えていると考えられるために、シリカ表面への吸着を考えたときに、シリカ細孔のモデリングを分子シミュレーションによって行い水分子の構造的、動的な特徴について考察することは非常に興味深いことであると言える。

本章においては、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また GCMC 法による計算機実験を行い、細孔径の違いが細孔内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。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。

## 4.2 計算方法

### 4.2.1 シリカ細孔の計算モデル

表面の数Åの凹凸や、実験から得られている細孔径分布などを再現しようとする現実的な MCM-41 を始めとするオーダードメソポラスシリカのモデリングが近年報告されている[79, 80]。しかしながら、

本研究では細孔径の影響を明らかにするために、シリカ細孔は  $\alpha$ -quartz を用いて結晶性の高いものがモデリングされた。以下の5つの手順でモデリングは行われる。(1) Wright と Lehmann[81]がX線回折から求めた  $\text{Si}_3\text{O}_6$  で表される  $\alpha$ -quartz の単位格子を、それぞれ 9, 10, 8 個ずつ, [100], [010], [001] 方向に並べ、これを直方体にする。これによって、 $4.422 \times 4.255 \times 4.324 \text{ nm}^3$  の直方体が得られる。(2) シリンダの軸が[001]方向に選ばれ、これを  $z$  軸とする。(3)  $z$  軸から  $r_0$  の範囲にある Si 原子が取り除かれる。また2つの Si-O 結合の、両方の Si が取り除かれた O 原子も取り除く。本研究では  $r_0=0.52, 0.96, 1.43\text{nm}$  とする。(4) ダングリングボンドを防ぐために、2つの Si-O 結合の、片方の Si が取り除かれた O 原子には H 原子を付加する。このとき、 $r_0=0.52, 0.98, 1.44\text{nm}$  それぞれについて、計算セル内の構成原子が  $\text{Si}_{2064}\text{O}_{4176}\text{H}_{96}$ ,  $\text{Si}_{1824}\text{O}_{3744}\text{H}_{192}$ ,  $\text{Si}_{3024}\text{O}_{1440}\text{H}_{288}$  でなければ、手順(2)に戻り異なる  $z$  軸を選ぶ。この構成原子比は H 原子の電荷を同じくするために定めてある。(5) モデリングされた細孔表面は非常に不安定であるため、300K において、NVT アンサンブルによる分子動力学計算を行う。この緩和計算では、100ps の間すべての原子を運動させる。この緩和計算においては、Tsuneyuki ポテンシャル[82]が用いられた。この計算モデルにおいては、すべての SiOH 基は isolated SiOH 基(O 原子を挟んで隣り合う Si 原子も SiOH 基に属さない SiOH 基)でも、geminal SiOH 基(一つの Si に2つ(以上)の OH 基がついた SiOH 基)でもなく、vicinal SiOH 基(O 原子を挟んで隣り合う Si 原子も SiOH 基に属するような SiOH 基)となる[83]。このために、SiOH 基を剛体として取り扱うことが可能である。Si, O 原子に関わる相互作用は Tsuneyukip ポテンシャルを用いて、H 原子に関しては系の全電荷が中性になるように、電荷を与えクーロン力のみ考えることとする。H 原子には  $+0.6e$  の電荷を与えることで系は全体として電氣的に中性となる。

$r_0=0.52, 0.98, 1.44\text{nm}$  として、作られたものをそれぞれポア S, ポア M, ポア L と名づける。それぞ

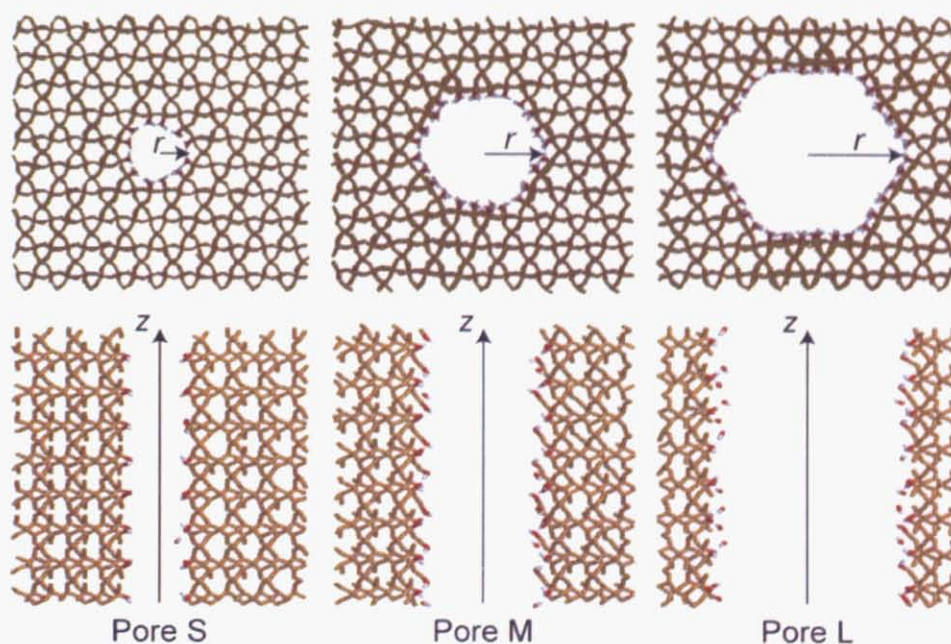


Fig. 1 Molecular model of 1.04-nm-diameter (pore S) (left), 1.96-nm-diameter (pore M) (center) and 2.86-nm-diameter (pore L) (right) ordered porous silicas after the equilibrium calculation. The 0.6-nm-thick cross-sections of each model pore along the radial axis ( $r$ -axis) and pore axis ( $z$ -axis) are shown.

れの細孔について、100ps の緩和計算の後に最終的に得られた構造を図1に示す。細孔の形は円柱というよりは、六角柱に近い。Coasne ら[84]は LJ 粒子を円柱型や六角中型の吸着剤に吸着させ、その違いが吸着与える影響は小さいとしている。なお計算後の SiOH 基間の水素結合距離は 1.57 Å 程度であり、これは SiO<sub>2</sub>(β-cristobalite)の結晶面に配置された SiOH 間について ab initio 分子動力学計算法からもとめた 1.68~1.71 Å[85]よりやや小さい。

#### 4.2.2 水分子とシリカ間の相互作用の計算モデル

水分子は SPC/E ポテンシャル[33]によって、相互作用する。水分子とシリカの間の相互作用にはクーロン相互相互作用と、BMH 型の分子間力が考えられた。分子間力について、本研究においては、水分子の酸素原子(OW)とメソポーラスシリカの酸素原子(OS)の間のみが考慮され、Si と H 原子(SiS, HS<sup>\*</sup>)、また OW および水分子の水素原子(HW)において、すなわち SiS-OW, SiS-HW, HS-OW また HW-HS<sup>\*</sup>間においては、クーロン力のみが考えられた。なおここで、SiS, OS はそれぞれシラノール基の Si 原子(SiS<sup>\*</sup>)と O 原子(OS<sup>\*</sup>)を含む。BMH 型の分子間力は式(2.5)と同様に、以下の関数で与えられる。

$$u_{ij}^{BMH} = f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{(a_i + a_j - r_{ij})}{(b_i + b_j)}\right] - c_i c_j / r_{ij}^6 \quad (4.1)$$

ここに、 $f_0$ は単位変換のための定数であり、 $f_0 = 1[\text{kcal} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = 4.3384 \times 10^{-2} [\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}]$ 、またパラメタ  $a[\text{\AA}]$  と  $b[\text{\AA}]$  はそれぞれ、イオンのサイズと硬さを表す。Tsuneyuki ポテンシャルにおいては、OM, SiM のそれぞれに  $a[\text{\AA}]$  および  $b[\text{\AA}]$  のパラメタが与えられている。水分子に関しては2章で行ったのと同様にする。すなわち、式(4.1)を用いるために、SPC/E の LJ 型ポテンシャル関数は、BMH 型ポテンシャル関数にフィッティングされた。このようにして求めた  $a_{OW} = 1.694 \text{ \AA}$ ,  $b_{OW} = 0.1179 \text{ \AA}$ ,  $c_{OW} = 5.21 \text{ eV}^{1/2} \cdot \text{\AA}^3$  を用いて、式(4.1)から OW-OS の相互作用を定める。

このポテンシャル関数とパラメタの精度を確認するために、シラノール基との相互作用に関して、密度汎関数法(DFT)による計算を行いその結果を比較した。シリカ表面におけるシラノールの周りの構造は OH-Si-(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> としてモデル化された。この計算において、この系の電荷は総和として 0e であるものとした。計算は Gaussian 98[44]を用いて行われた。構造の最適化計算において、交換相関項には、B3LYP 型のハイブリッド関数と、6-31G(d)の基底関数が用いられた。計算の結果から図2の挿入図に示したように、2つの安定構造を捉えることができた。一つには HW-OS<sup>\*</sup>間の水素結合で、このとき水分子は水素結合における水素原子の供給源(Proton donor, PD)となっている。またもう一つは OW-HS<sup>\*</sup>間の水素結合で、このとき水分子は水素原子の受容体(Proton acceptor, PA)となっている。一方で、ポテンシャルモデルの精度を確認するために、モンテカルロ法を行って H<sub>2</sub>O+ OH-Si-(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の構造が 30K で最適化された。このシミュレーションにおいては、SiH<sub>3</sub> の H 原子に関わる分子間力は無視され、クーロン相互作用のみが考えられた。またその電荷は  $Q_{H(\text{SiH}_3)} = -0.6e$  として計算された。この計算において、水分子の並進と回転の位置のみが構造最適化の対象とされ、水分子の幾何構造は SPC/E モデルの構造に固定され、OH-Si-(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の構造は DFT の計算で最適化されたものに固定する。このモンテカルロ計算においても水分子が PD, また PA である構造を捉えることができた。PD の構造において、提案されたポテンシャルモデルでの水素結合の距離は 1.91 Å, また吸着熱は -22.56 kJ/mol と求めることができた。これは DFT で得られた水素結合距離 1.93 Å と吸着熱 -25.12 kJ/mol をよく再現した。また PA の構造においては、水素



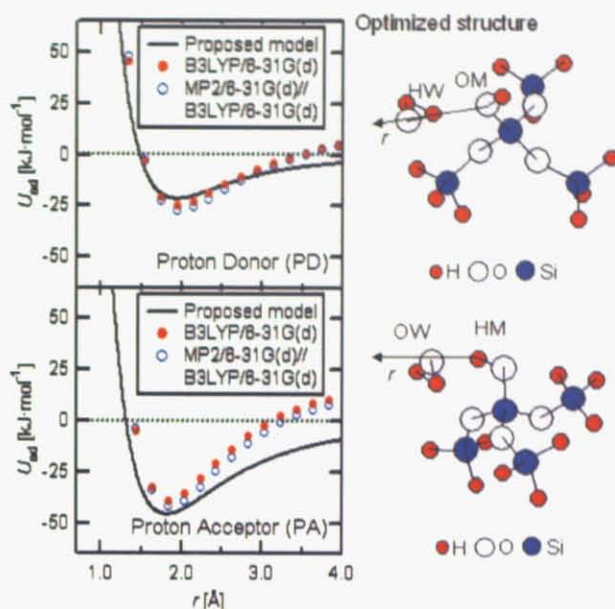


Figure 2. Calculated potential energy surface for water molecules and for the cluster containing one silanol group ( $\text{OH-Si-(O-SiH}_3)_3$ ),  $U_{\text{ad}}$  [kJ/mol], along the direction of optimized hydrogen bond for the proton donor (PD) structure (top) and proton acceptor (PA) structure (bottom). Optimization was done by using the DFT of B3LYP/6-31G(d) and Monte Carlo simulation at 30 K using the proposed potential energy model.  $r$  [Å] is the hydrogen bond length, and OW, HW, OM and HM represent oxygen and hydrogen atoms of water molecules and  $\text{OH-Si-(O-SiH}_3)_3$  cluster, respectively.

結合距離  $1.81\text{Å}$ 、吸着熱  $-45.99\text{kJ/mol}$  と求まり、これも DFT で求まった  $1.83\text{Å}$ 、吸着熱  $-39.14\text{kJ/mol}$  と比べて、よく一致していると言える。図 2 にはそれぞれの構造において、水素結合の方向に水分子を移動したときのポテンシャルエネルギー曲面を示す。提案されたモデルを使って得られたポテンシャルエネルギー曲面は DFT あるいは分子軌道法 (MP2/6-31G(d)) から計算されたポテンシャルエネルギーによく一致している。なおこの分子軌道法計算において、最適構造化とゼロ点エネルギー計算は DFT/6-31G(d) によっている。

#### 4.2.3 計算条件

NVT アンサンブルを用いた分子動力学計算を  $300\text{K}$  で行う。また系の熱力学的安定性を確かめるために Widom 法を用いた化学ポテンシャルの計算を行う。本研究では、ポア S に 0, 12, 24, 36, 48, 54 個の、ポア M には 0, 48, 144, 192, 240, 288 個の、ポア L では 0, 24, 48, 96, 192, 288, 336, 384, 480, 576, 672 個の水分子を細孔内に入れた系を計算対象とした。水分子は計算の最初にはそれぞれの系についてランダムに細孔中に位置させた。温度は Nosé の方法[45, 46]を用いて  $300\text{K}$  に制御された。周期境界条件を  $xyz$  方向に用いられ、クーロン力の計算は Ewald の方法[40]を用いられた。分子間力と、クーロン力の計算における実空間の部分は  $12.5\text{Å}$  のカットオフ距離を用いられた。計算時間の短縮のために、水分子と表面シラノール基以外は計算の最中にその運動を計算されなかった。このために系の

運動量は保存されないが、運動量保存の補正は特に行われなかった。水分子とシラノール基の運動は 300K で 200ps の間、平衡の系を得るための計算が行われた。解析に用いた本計算において、計算時間は 1fs で、全計算時間は 1200ps とられた。

化学ポテンシャルの計算は cavity insertion Widom method (CIW)法[86]が用いられた。この方法においては化学ポテンシャル,  $\mu$  [kJ/mol], は以下に示された(1)対象の濃度によってのみ定まる理想科学ポテンシャル,  $\mu^{\text{id}}$  [kJ/mol], と, (2)相互作用に関わる過剰化学ポテンシャル,  $\mu^{\text{ex}}$  [kJ/mol], の総和であらわされる。

$$\mu^{\text{id}} = kT \left[ \ln \frac{N}{V_{\text{eff}}} \Lambda^3 - \ln \left[ \frac{\pi^{3/2}}{\sigma} \prod_A \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right) \right] \right] \quad (4.2)$$

$$\mu^{\text{ex}} = -kT \left[ \ln \left( \left\langle \exp \left( \frac{-\Delta U_{N+1}}{kT} \right) \right\rangle \right) - \ln \langle P_{\text{cav}} \rangle \right] \quad (4.3)$$

ここに、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度(=300K)、 $N$  は細孔内に含まれる粒子数、 $V_{\text{eff}}$  は有効な吸着体積である、 $\Lambda$  は de Broglie 波長、 $\sigma$  は対称数(SPC/E の場合には 2)、 $I_A$  は  $A$  軸周りの慣性モーメント、 $h$  は Plank 定数。また  $\Delta U_{N+1}$  は  $N$  個の水分子を含む系に新たに 1 つの水分子を挿入した場合のポテンシャルエネルギーの変化、 $P_{\text{cav}}$  はキャビティを見つけた確率で、ランダムな挿入から得ることが出来る。挿入は、分子動力学の計算の結果水分子を見出すことができた最大の直径を、ポア S, ポア M, ポア L について 0.89, 1.81, 2.77nm と求め、それぞれを直径とするシリンダについて行われた。このシリンダの体積を  $V_{\text{eff}}$  として定めている。本研究ではある配置について、200000 回の水分子の挿入が試みられ、挿入した酸素原子と水分子あるいはシラノール基の酸素原子が 2.3 Å 以上の場合に、キャビティと見なされた。それぞれの挿入点について 10 個の異なる挿入角度によって、エネルギーの計算が行われた。なお、それぞれの含水量の計算について、化学ポテンシャルの計算は 1ps ごとに行われ、全部で 1000 の配置について計算が行われている。本研究で用いられた計算コードによって、バルクの水分子液体を計算した結果、 $1\text{g}/\text{cm}^3$  の水分子について -52.7kJ/mol を得ることができた。この CIW 法の計算誤差は液体状態の水に対して  $2kT$  程度であると報告されており、精度がよくない。また実験と比較するのに相当するデータを CIW 法から得ることは難しい。このために GCMC 法によっても計算を行う。GCMC による解析は特に相変化が起こる周辺の含水量に対して詳しく行われた。GCMC 法は並進、回転、挿入、除去のプロセスをそれぞれ行い、平衡に達した後  $1.5 \times 10^4$  回のデータを用いて解析した。並進には SMART アルゴリズム[40]を用いた。SMART アルゴリズムにおいては、分子  $i$  の状態  $n$  から  $m$  への並進の移動量、 $\delta r^{\text{nm}}$ , は、確率密度、 $\alpha^{\text{nm}}_i = (4A\pi)^{-3/2} \exp(-(\delta r^{\text{nm}}_i - A f^{\text{nm}}_i)^2 / 4A)$ , に基づいて定まる。ここに  $f^{\text{nm}}_i$  は状態  $m$  において、分子  $i$  にかかる力であり、 $A$  は移動量を調節するためのパラメタである。ここに  $A$  の値は並進の試行が 0.1 の割合で採用されるように計算中に調整された。またオイラー角の最大変位は  $0.1\pi$  とした。

局所的な拡散定数、 $D(r)$ , が、水分子酸素原子の平均自乗変位(Mean square displacements; MSD)における 2ps から 10ps のデータを用いて求められた。この方法は文献 87 で行われたのと同様の操作である。また  $z$  軸方向の並進拡散係数、 $D_z$ , は以下のように定義され計算された。

$$D_z = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta z^2 \rangle}{2t} \quad (4.4)$$

ここに、 $\langle \Delta z^2 \rangle$ はz方向への水分子の酸素原子のMSD、また $t$ は時間を表す。ただし、本研究では200psから800psのMSDの傾きから、近似して(4.4)の拡散定数を得る。

### 4.3 計算結果および考察

#### 4.3.1 シリカポア内の各含水度での相と相変化

図3は計算された化学ポテンシャルと平均の水分子の密度の関係を示した $\mu$ - $\bar{\rho}$ 曲線をポアS, M, Lについて、それぞれ示している。 $\bar{\rho}$ は $N \cdot m_w / V_{\text{eff}}$ をもって定められた。ここに $N$ は水分子の個数、 $m_w$ は水分子の質量、 $V_{\text{eff}}$ は有効吸着体積、ここではWidom法での挿入が行われた体積、を意味している。ポアS, M, Lのそれぞれについて、計算された最大の $\mu$ はそれぞれの最大の含水量(ポアS, M, Lに対してそれぞれ $N=54, 288, 672$ )において、 $-55.9, -54.1, -56.5 \text{ kJ/mol}$ となった。これらの値は300K液体

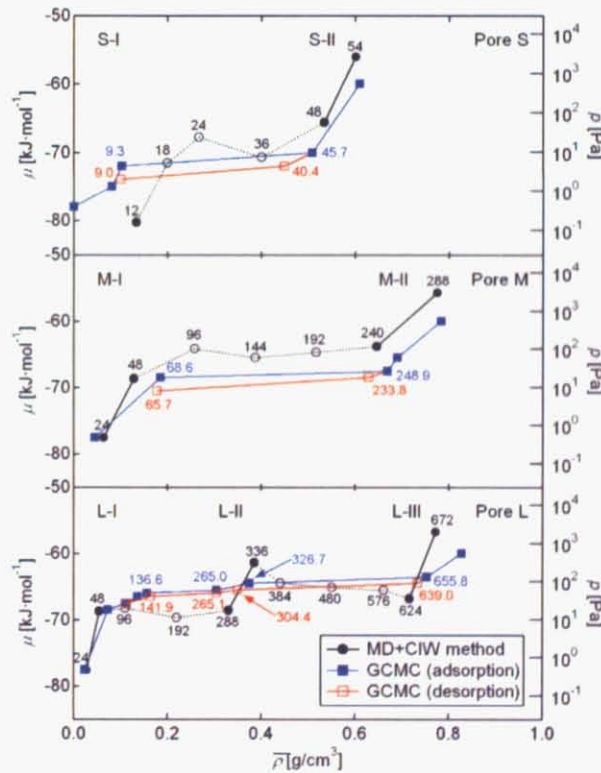


Figure 3. Chemical potential of water molecules,  $\mu$  [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ], in pore S (top), pore M (middle) and pore L (bottom) as a function of average water density,  $\bar{\rho}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ], calculated by using MD + CIW method and GCMC. is given by  $N \cdot m_w / V_{\text{eff}}$ , where  $N$  is the number of water molecules,  $m_w$  [g] is the molecular mass of water and  $V_{\text{eff}}$  [ $\text{cm}^3$ ] is effective pore volume defined as the volume of cylindrical pores in which water molecules were inserted. The diameter of cylindrical pores S, M and L was 0.89, 1.81 and 2.77 nm, respectively. The number at each symbol expresses  $N$ .



水に対して得られた  $\mu_b = -52.5 \text{ kJ/mol}$  に近い。このことはこの計算において、飽和水蒸気圧に近い状態まで、計算が行われたことを意味している。化学ポテンシャル計算から導かれた  $\mu$  はどの細孔に対しても、 $N$  に対して単調に増加することにはなかった。  $\partial\mu/\partial N < 0$  の範囲では、系は熱力学的に不安定になる。ポア S, ポア M においては、  $\partial\mu/\partial N < 0$  の範囲は 1 つだけあらわれ、一方で、ポア L においては、  $\partial\mu/\partial N < 0$  の範囲は 2 つあらわれた。逆に、  $\partial\mu/\partial N > 0$  の相は安定、または準安定な現実実験が行われている開放系において、起こりうる相である。 GCMC でも同様にポア S, M に 1 つの相変化をポア L には 2 つの相変化を捉えることができている。 CIW と GCMC の結果はポア S の定含水量側で、またポア M とポア L では高含水量側での一致がよくなかった。しかし、これらの違いは相の安定性の議論に影響は与えない。以降ポア S の  $N=12, 48, 54$ , ポア M の  $N=24, 48, 240, 288$ , またポア L の  $N=24, 48, 288, 336, 624, 672$  を解析の対象とする。なお、化学ポテンシャルと蒸気圧、  $p$  [Pa], は気相を理想気体として以下の関係式で関係付けられる。

$$p = \frac{kT}{\Lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \cdot \left[ \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_A \left( \frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right) \right] \quad (4.5)$$

GCMC の結果を実験値と比較すると、吸着量が大きく変化する蒸気圧は実験値のものよりも小さく現れる。定量的なずれは化学ポテンシャルにして数 kJ/mol 程度のものであり、前章で考察したように、水分子の分極の効果を考えることによって解消される程度の大きさである。定性的には、細孔径が小さいほど、立ち上がる蒸気圧が低くなり、吸脱着のヒステリシスが小さくなるという傾向は一致した。

図 4 には起こりうる相について、MD シミュレーションから得られたスナップショットをポア S, M, L についてそれぞれ示す。ポア S においては 2 つの相が捉えられ、  $N=12$  と  $18$  において、みることできた最初の相(S-I 相)においては、水分子は表面シラノール基の周辺に位置していることが分かる。  $N=18$  は GCMC では捉えることができなかったが、化学ポテンシャル計算の結果からここでは準安定として取り扱う。また  $N=48$  および、  $N=54$  に捉えることができた第 2 の相(S-II 相)においては、水分子は全細孔表面に渡って単層の吸着をしていることが分かる。ポア M における最初の相(M-I 相)は、吸着構造としては S-I 相に相当し、水分子はシラノール基の周辺に吸着する。一方で、2 番目の相(M-II 相)においては、細孔内は水分子で充填している。ポア M においては、このように水分子が完全に表面を覆う前に細孔内に凝縮が起き、層状の吸着を確認することが出来る。M-I また M-II 相のそれぞれを、  $N=24, 48$  また  $N=240, 288$  の含水量で捉えることができた。ポア L においては、最初の相(L-I 相)は構造としては S-I, M-I 相に相当する。すなわち水分子はシラノールと相互作用する。二番目の相(L-II 相)においては、水分子の単層吸着を捉えることができる。また三番目の相(L-III 相)では水分子の細孔内への充填を捉えることができる。L-I, は  $N=24, 48$ , L-II 相は  $N=288, 336$  において、また L-III 相は  $N=624, 672$  のときにそれぞれ捉えることができた。L-I 相と L-II 相間の相変化は Brevchenko ら[69]が指摘した“first layering transition”であるといえる。この種の相変化は吸着質間の相互作用が、吸着剤-吸着質相互作用に対して無視できないときに起こることが知られている。

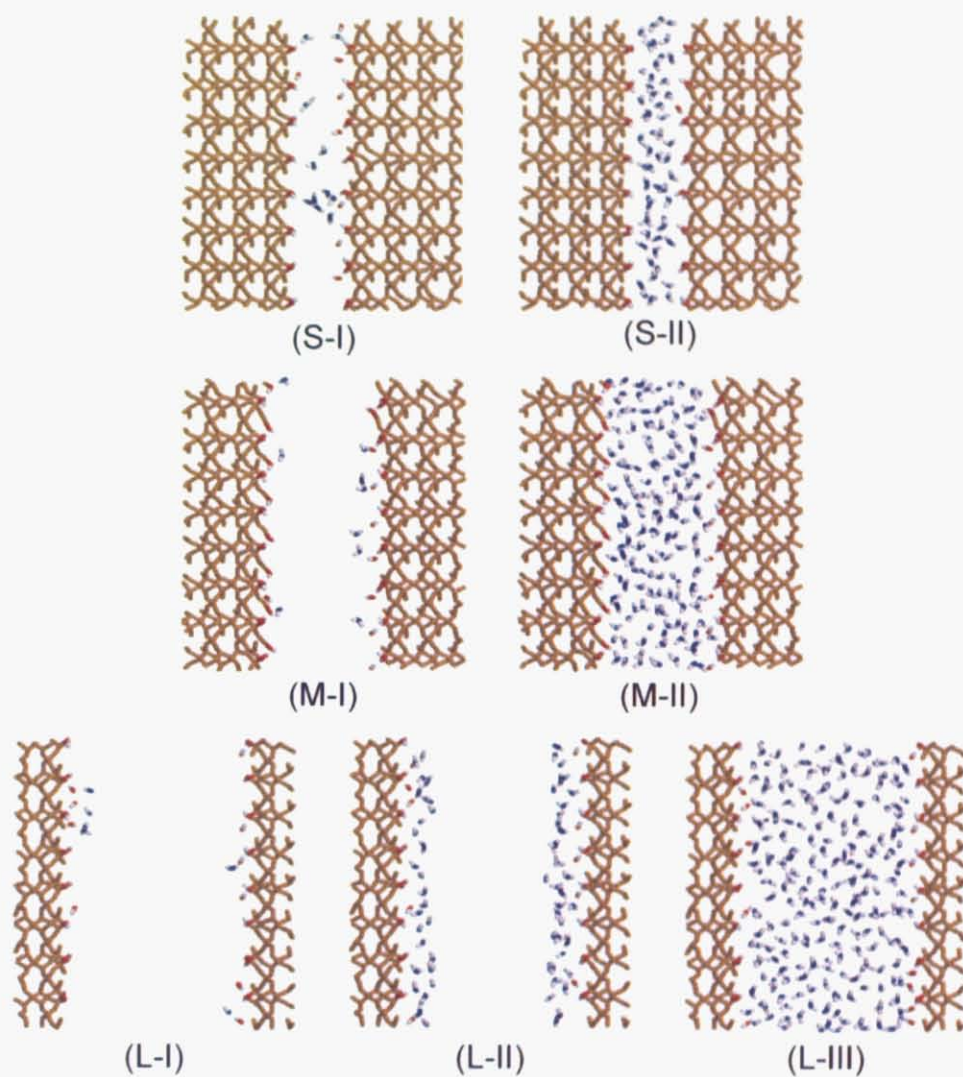


Fig. 4 Possible phase states of water in pores S, M and L. In pore S, (S-I) Adsorption on silanol groups at  $N=12$ ; (S-II) monolayer adsorption at  $N=54$ . In pore M, (M-I) adsorption on silanol groups at  $N=48$ ; (M-II) capillary condensation at  $N=288$ . In pore L, (L-I) adsorption on silanol groups at  $N=48$ ; (L-II) monolayer adsorption at  $N=288$ ; (L-III) capillary condensation at  $N=672$ .

図5はポア S, M, Lにおける  $r$ -axis に沿った  $\mu^{\text{ex}}$  のプロファイルである。ポア Lにおいては、乾燥状態( $N=0$ )における  $\mu^{\text{ex}}$  のプロファイルは  $r=12\text{\AA}$  において、 $-63\text{kJ/mol}$  で最小となる。そして、 $r$  が  $0\text{\AA}$  に近づくにつれて、 $\mu^{\text{ex}}$  も  $0\text{kJ/mol}$  に近づいていく。 $N$ が増えるにつれて、細孔表面は水分子が存在しない面積が減少して壁面付近( $r\sim 12\text{\AA}$ )において、 $\mu^{\text{ex}}$  の値は増加する。また  $N$  の増加に伴って、細孔中心において水分子が吸着した水分子と相互作用することによって、エネルギー的に安定となり、細孔中心の  $\mu^{\text{ex}}$  は減少する。もし、 $N=48$  の L-I 相における  $\mu^{\text{ex}}$  が細孔の中心に  $2\text{\AA}$  移動すると、およそ  $N=288$  の L-II 相のときと一致する。 $N=672$  の L-III 相において、極めて壁際に近い位置を除いて、 $\mu^{\text{ex}}$  は  $r$ -axis に対して一定となる。ポア Mにおいて、 $\mu^{\text{ex}}$  の  $N=0$  におけるプロファイルはおよそ、ポア Lにおける  $5\text{\AA} < r < 14\text{\AA}$  におけるプロファイルと一致する。一方で、ポア Lで  $r=0\text{\AA}$  付近においては  $\mu^{\text{ex}}=0$  であったのに対して、ポア Mにおいては  $\mu^{\text{ex}}=-6.5\text{kJ/mol}$  となった。これらの結果は、表面付近のポテンシャル曲面がほとんど曲率の影響を受けないことと同時に、単層吸着した水分子が作るポテンシャル曲面がポア Mの細孔の中心ではオーバーラップすることを意味している。 $N=48$  におけるポア Mの  $\mu^{\text{ex}}$  はほとんどポア Lの  $5\text{\AA} < r < 14\text{\AA}$  と同じである、しかし  $N$  がより増えていき、 $N=288$  においては、 $\mu^{\text{ex}}$  は  $r$ -axis に沿ってほとんど一定である。このようにポア Mにおいては、単層の吸着構造を見ることが出来ない。もし、ポア Lで単層吸着の時見られたように、 $N=48$  における  $\mu^{\text{ex}}$  を  $2\text{\AA}$  中心に移動すれば、 $r=0\text{\AA}$  付近での  $\mu^{\text{ex}}$  はおよそ  $-15\text{kJ/mol}$  程度になると思われる。すなわちもし水分子の単層吸着が行われれば、 $r=0\text{\AA}$  付近での  $\mu^{\text{ex}}$

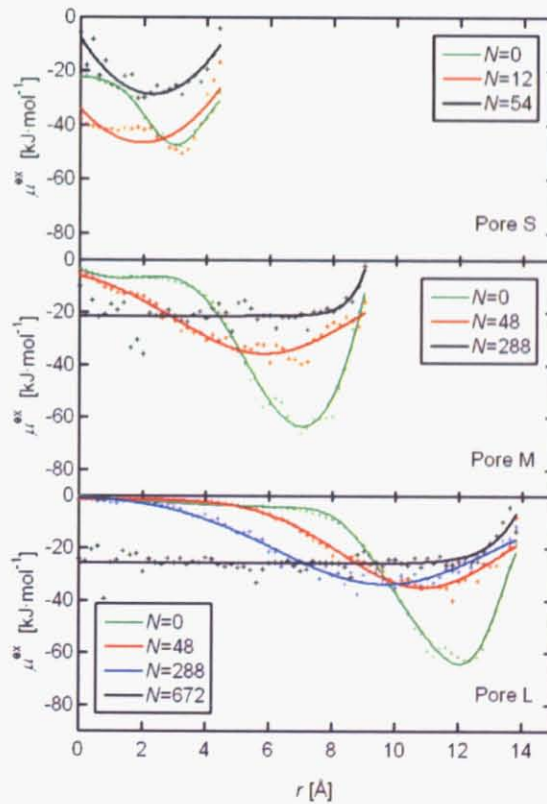


Fig. 5. Profiles of excess chemical potential,  $\mu^{\text{ex}}$  [kJ/mol], along the  $r$ -axis in pore S (top), pore M (middle) and pore L (bottom). Curves were obtained by fitting the calculated  $\mu^{\text{ex}}$  shown as cross marks.



は-22kJ/mol のバルク液体の値に極めて近くなるわけである。この結果は表面に水分子が単層を形成して吸着せずに、むしろ細孔内部で水分子が凝縮することを意味している。ポア S においては、 $\mu^{\text{ex}}$  の乾燥状態( $N=0$ )におけるプロファイルは、およそ  $r=3\text{\AA}$  の位置で、最小値-49 kJ/mol を示した。また  $r=0\text{\AA}$  において  $\mu^{\text{ex}}=-22\text{kJ/mol}$  となった。まず、このポア S での  $\mu^{\text{ex}}$  の最小値は、ポア M や L でのそれよりも大きく、ポア S の表面が比較的疎水性であることを意味している。加えて、 $r=0$  における  $\mu^{\text{ex}}$  はポア M や L のそれよりも小さいが、これはポア表面がつくるポテンシャル曲面が細孔中心付近で重なるためである。最大の含水量である  $N=54$  において、 $r=0\text{\AA}$  における  $\mu^{\text{ex}}$  は-10kJ/mol 程度である。このことは水分子の充填が進み、細孔中心において、水分子が吸着する余地が残らなかったことを意味している。

#### 4.3.2 構造的性質

ここに、OW と  $\text{OS}^*$  の距離  $r_{\text{OW-OS}^*}$  が  $3.2\text{\AA}$  より短く、 $\text{OS}^*$ 、HW、OW 間の角度  $\angle \text{OS}^*\text{-HW-OW}$  が  $120^\circ$  より大きいとき、HW と  $\text{OS}^*$  間の相互作用は水素結合と定義した。このとき水分子は図 2 の上図に示したようにプロトン供給体(PD)としての吸着構造をとっている。一方で、 $r_{\text{OW-OS}^*}<3.2\text{\AA}$  かつ  $\angle \text{OW-HS}^*\text{-OS}^*>120^\circ$  の時、OW-HS<sup>\*</sup>間の相互作用は水素結合と定義され、水分子の吸着構造はプロトンの受容体(PA)となっている。これらの定義においては  $r_{\text{HW-OS}^*}$  と  $r_{\text{OW-HS}^*}$  は  $2.58\text{\AA}$  よりもそれぞれ小さくなる。最も大きな含水量(ポア S, M, L のそれぞれに、 $N=54$ , 288 また 672 のとき)では、水分子が同時に PD, PA として吸着しているシラノール基は、すべてのシラノール基のポア S, M, L においてそれぞれ 0.2, 0.4, 0.4%であった。水分子が PD として吸着しているシラノール基はポア S, M, L それぞれに 16.3, 22.3, 21.7%であった。同様に PA として水分子が吸着しているシラノール基はポア S, M, L のそれぞれに 5.1, 13.1, 12.0%であった。この定義においては、他のシラノール基は水分子と水素結合していない。図 6 は水分子と水素結合を持たないシラノール基と相互作用する水分子の典型的な吸着構造である。この構造においては、水分子は 2 つのシラノール基と、 $\text{HS}^*\text{-OW}$  間のクーロン力によって相互作用している。ただし、 $r_{\text{OS}^*\text{-OW}}\sim 3.6\text{\AA}$  で、 $\theta=\angle \text{OS}^*\text{-HS}^*\text{-OW}\sim 100^\circ$  である。図 7 には  $r_{\text{OW-OS}^*}$  の関数としてポア S, M, L における様々な含水量での  $n_{\text{OW-OS}^*}$ 、 $\text{OS}^*$  を中心とした OW の数密度分布を平均の数密度( $N/V_{\text{eff}}$ )で規格化したものを示す。ポア M と L においては、低含水量( $N=48$ )で、 $r_{\text{OW-OS}^*}\sim 2.9\text{\AA}$  にピークは位置する。これは OW- $\text{OS}^*$  間の水素結合距離を意味している。この結果は水分子が低含水量では、主にシラノール基をよく相互作用していることを意味している。高い含水量(ポア M における  $N=288$ , ポア L における  $N=672$ )においては、最大のピークは  $r_{\text{OW-OS}^*}\sim 3.6\text{\AA}$  付近に現れる。これは図 6 に示したような水素結合によらない吸着構造に相当する。この吸着構造はポア M あるいは L の低含水量においては見ることができなかった。ポア S においては、ポア M やポア L よりも水素結合するシラノール基が少ない。水素結合によらない吸着構造は  $N=18$  あるいは  $N=54$  においても見ることが出来る。Smirnov ら[64]は含水した MCM-41 に対して X 線から動径分布解析を行い、水素結合していない水分子の OW-OW 間のピークを  $3.3\text{\AA}$  に、あるいは  $3.8\text{\AA}$  のピークを OW-Si に帰属している。計算結果はこれらのピークについて、OW- $\text{OS}^*$  間の水素結合によらない相互作用の影響があることを示唆するものである。

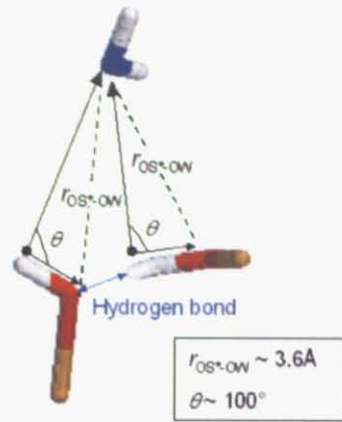


Figure 6. Typical adsorption structure of a water molecule around silanol groups without hydrogen-bonding interaction. Blue atom shows the oxygen atom of the water molecule, red atoms show oxygen atoms and brown atoms show silicon atoms of silanol groups, and white atoms show hydrogen atoms.

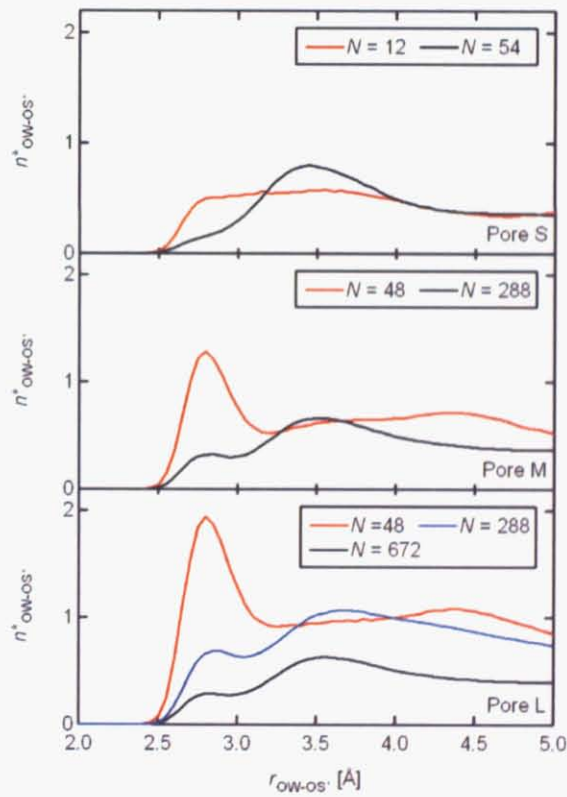


Figure 7. Number density of oxygen atoms of water molecules (OW) around oxygen atoms of silanol groups (OS\*) reduced by the averaged number density of water inside the pore ( $N/V_{\text{eff}} [\text{cm}^{-3}]$ ),  $n_{OW-OS^*}^*$ , as a function of the distance between OS\* and OW,  $r_{OW-OS^*} [\text{\AA}]$ .  $N$  is the number of water molecules and  $V_{\text{eff}}$  is effective pore volume defined as the volume of cylindrical pores. The diameter of cylindrical pores S, M and L was 0.89, 1.81 and 2.77 nm, respectively.

図8は水分子の $r$ -axis への密度プロファイルを示す。ポア L において、水分子は $N=48$ の L-I 相では水分子は表面付近に吸着している。吸着量が増えていくと、first layering の相変化がおきて、 $N=288$ の L-II 相においては単層の吸着構造を捉えることができる。シラノール数がポア L では288個なので、このとき水分子の数はほとんどシラノール基の個数と同じである。 $N=336$ においては、単層の吸着構造が維持され、多層の吸着も捉えることはできず、また細孔内部への凝縮も起こらない。より水分子の個数が増えると、 $N=624$ 個の L-III 相においては、細孔中心付近( $r=0\text{\AA}$ )での $\rho$ はバルクの液体水の密度( $1.0\text{g/cm}^3$ )よりわずかに小さいが急激に密度が大きくなっており、細孔内部で気液の相転移が起きていることが分かる。これらの $\rho$ のプロファイルと図3に示した $\mu$ - $\bar{\rho}$ 曲線は、 $N=336$ の時、あるいは $N=624$ のときというのは開放系において、安定ではなく準安定になっていることを示唆している。最大の吸着量、 $N=672$ においては、4つの吸着相をみることが出来る。第3層および4層目の $\rho$ の振動は、第1層、あるいは第2層の揺らぎよりかなり小さくなる。ポア M においては $N=24$ あるいは $N=48$ の M-I 相において、水分子は表面に吸着していることが分かる。水分子が表面に単層の吸着構造を作ることなく凝縮が起こり、 $N=240$ に至っては、水分子は細孔の中心付近にまで吸着している。最大の吸着量である $N=288$ のときには、3つの吸着層を捉えることができる。ポア L でみたのと同様に、第3層目の $\rho$ の振動は、第1層、あるいは第2層の振動よりかなり小さくなる。このことは第1層、あるいは第2層の水分子の構造がバルクの液体のものとは異なるものであることを示唆している。ポア S においては、その半径がおおよそ第1層目の吸着層と同様の大きさであるために、すべての水分子は第1層の吸着層に位置する。水分子は細孔表面に吸着層を形成し、 $r=0$ の密度は高い含水量( $N=48, 54$ )においても0のままである。

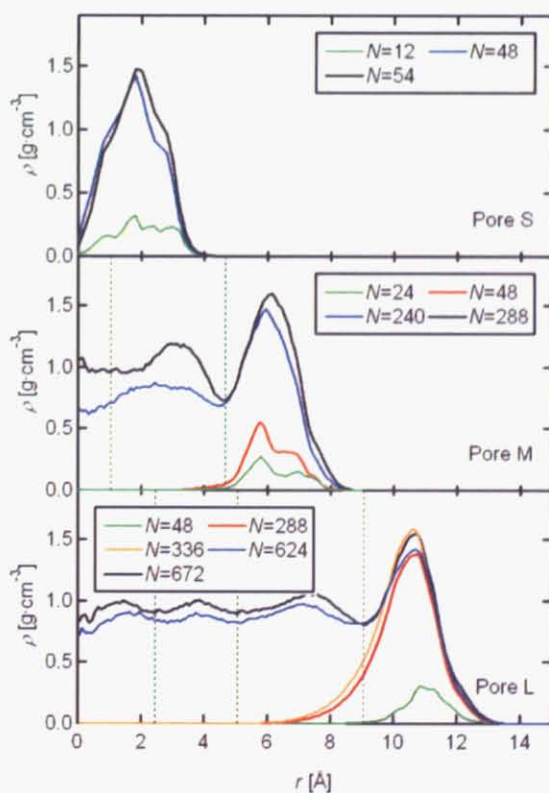


Figure 8. Profiles of calculated water density,  $\rho$ , along the  $r$ -axis in pore S (top), pore M (middle) and pore L (bottom). Dashed lines represent local minima of the density profile to show the boundary of the  $n$ th adsorption layer at full hydration (at  $N=288$  in pore M and  $N=672$  in pore L).

## 4.3.3 拡散定数

ここでは局所的な拡散定数を液体水の拡散定数( $D_b = 2.49 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )で規格化した  $D^*$  を用いて動的な性質を議論する. 図9は計算された  $r$  軸に沿って  $D^*$  のプロファイルを表している. 3つのすべての細孔において,  $D^*$  はポアの表面からポアの中心に向けて大きくなる. ポア S においては,  $N=12$  と 54 のあらゆる町域において  $D^* < 1$  であった. このことはすべての水分子は表面に水分子とシラノール基の間の強い相互作用によって拘束されていることを意味している. ポア M において,  $N=48$  の M-I 相では, 表面第1層においては  $D^* < 1$  であるが, 第2層においては  $r$  が小さくなるにつれてその値は急激に大きくなり, 細孔中心付近においては水分子が気体的な振る舞いをすることが捉えられている.  $N=288$  の M-II 相では  $D^*$  は  $r$  が小さくなるにつれて大きくなっていき, 細孔中心付近では  $D^* \sim 0.8$  になっていることが分かる. このことは水分子が細孔中心付近でも, シリカ壁面や単層吸着した水分子に拘束されていることを示している.  $N=48$  の L-I 相あるいは  $N=288$  の M-II 相において,  $D^*$  のプロファイルは  $N=48$  の M-I 相とほとんど同様の変化を見せる. 一方で,  $N=672$  の L-III 相においてはその変化はポア M の  $N=288$  における M-II 相のものと同様である. L-III 相においては, 細孔中心付近の  $D^*$  の値はほとんど 1 となる, これはポア L においては細孔中心の水分子はほとんど液体的に振舞うことを意味している. ポア L では,  $D^*$  は  $r$  の減少につれて大きくなり, 表面第1層, 第2層を経て, バルクの領域に至るが, ポア M では細孔中心でも  $D^* = 0$  となったものと結論付けられる.

図10に示めた  $D_z^*$  は  $D^*$  と同様に SPC/E のバルク液体水の拡散係数( $D_b = 2.49 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )で規格化した  $z$  軸方向への拡散定数である. ここでは  $\bar{\rho}$  の関数として表している. まず第一に細孔径の変化に着目すると, 同じ  $\bar{\rho}$  においては,  $D_z^*$  は細孔径が大きいほど大きくなる. また次に  $N$  の変化に着目すると, 同じ細孔径のものでは, 大きな含水量(ポア S, M, L それぞれに  $48 < N$ ,  $240 < N$ ,  $624 < N$ )のときを除いては,  $N$  が大きくなるにしたがって  $D_z^*$  も大きくなる. 図9に見たように, 大きな含水量では, 細孔中心付近の密度が大きくなり, 細孔中心付近の水分子が拡散しにくくなって, バルク液体の値に近づいていく. このために, 大きな含水量では,  $D^*$  の値は  $N$  が大きくなるにつれ小さくなる. Takahara ら[\*\*]は水分子の拡散定数を求めるために, 298K において, 直径 2.14nm また 2.84nm の MCM-41 中の水分子拡散定数を中性子回折実験を行った. 彼らは 2.14nm 直径の MCM-41 については  $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  を得て( $=0.43D_b$ ), また 2.84nm 直径のものには  $1.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ( $=0.58D_b$ )の拡散定数を求めた. ポア M, L において計算された  $D_z^*$  の値はそれぞれ  $0.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ( $=0.32D_b$ ), あるいは  $1.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ( $=0.57D_b$ ) となり, これらの実験値とよく一致している.



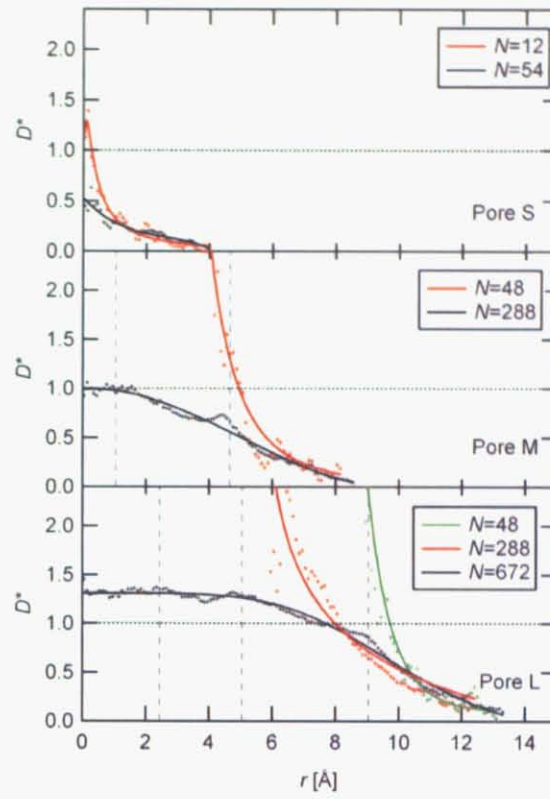


Figure 9. Profiles of calculated local diffusion coefficient normalized by the diffusion coefficient of bulk liquid water,  $D^*$ , along the  $r$ -axis in pore S (top), pore M (middle) and pore L (bottom).

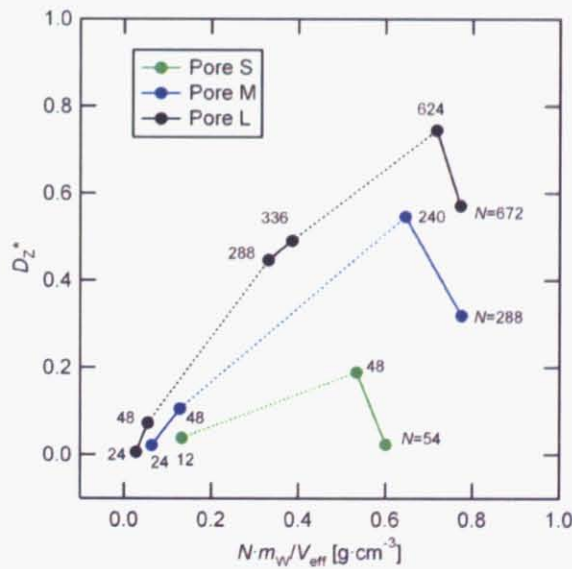


Figure 10. Calculated diffusion coefficients along the  $z$ -axis normalized by the diffusion coefficient of the SPC/E water model in the bulk liquid (2.49 m<sup>2</sup>/s),  $D_z^*$ , as a function of average water density,  $\bar{\rho}$  [g·cm<sup>-3</sup>], in pores S, M and L.  $\bar{\rho}$  is given by  $N m_w / V_{\text{eff}}$ , where  $N$  is the number of water molecules,  $m_w$  [g] is the mass of water molecules and  $V_{\text{eff}}$  [cm<sup>3</sup>] is effective pore volume defined as the volume of cylindrical pores in which water molecules were inserted. The diameter of cylindrical pores S, M and L was 0.89, 1.81 and 2.77 nm, respectively. The number at each symbol expresses  $N$ .

#### 4.4 第4章のまとめ

1.04nm, 1.96nm, 2.88nm 直径のシリカ細孔(それぞれポア S, M, L)内に閉じ込められた水分子について 300K の NVT アンサンブルによる分子動力学計算と、化学ポテンシャルの計算ならびにグランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)計算を行った。本研究において以下の結論を得た。

1.  $\alpha$ -quartz に基づいたシリカ細孔の分子モデルと水分子とシリカ細孔間のペアポテンシャル関数およびパラメタを提案した。このペアポテンシャル関数およびパラメタはシラノール基にプロトン受容あるいは供給体として水素結合する2つの水分子の構造を再現するものである。
2. 2つの起こりうる吸着の相がポア S あるいはに明らかにされた。捉えることができたのは、ポア S においては(S-I) 親水サイトへの吸着、(S-II) 単層の吸着であり、ポア M には (M-I) 親水サイトへの吸着、(M-II) 細孔内への凝縮である。また3つの相がポア L には捉えることができ、(L-I) 親水サイトへの吸着、(L-II) 単層の吸着、(L-III) 細孔内への凝縮である。ポア M においては、もし表面に単層の吸着構造が出来るとすると細孔中心で過剰化学ポテンシャルが重なることが考えられ、その場合に液体水の過剰化学ポテンシャルと同じ程度の値になることが予想される。このために、単層の吸着構造は捉えることができず、細孔内部への凝縮が起こる。
3. 低い含水量において、水分子はシラノール基と主に水素結合によって相互作用している。吸着の進行にしたがって、水素結合によらずにシラノール基と相互作用する水分子が増えてくる。十分に水分子が吸着したと思われる場合には、ポア S にはわずかに1層の吸着層しか捉えることができないが、ポア M また L にはそれぞれ3層および4層の吸着層を捉えることができる。第1層と第2層の密度の揺らぎは大きく、これは第1層および第2層の水分子が液体の水分子と異なる構造を持っていることを示唆している。
4. 表面第1層の水分子の拡散定数はバルクの液体体のものよりも小さい。ポア L においては表面から細孔中心に向けて、拡散定数は増加し、細孔中心で水分子の拡散定数は液体水のものと同じになった。ポア M でも同様の傾向が見られたが、細孔の中心においてその拡散定数は0.8程度になった。軸方向の拡散については、細孔径が大きいほど水分子の並進拡散は大きくなることが分かった。3つの細孔のいずれにおいても、水分子の濃度が大きくなると並進拡散は大きくなるのだが、大きな含水量になってくると逆に拡散は小さくなることがとらえられた。
5. GCMC 計算の結果えられた等温吸着線は実験とくらべ、蒸気圧が低い傾向が見られるものの、吸着量が大きく変化する蒸気圧は細孔径が小さいほど小さくなり、ヒステリシスが細孔径が大きいほど、大きく現れるなどの定性的な傾向は実験と一致した。さらなる改善のためには、前章で論じたように水分子の分極の効果を考える必要があるものと考察される。

## 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

### 5.1 緒言

化学的方法による規則正しいメソポーラス物質の合成は 1990 年代から報告されてきたが、メソポーラス物質のように、界面活性剤と無機物質の協奏的な自己組織化を利用した手法のみならず、最近の MEMS (Micro Electric Mechanical System) 技術は限られた場合には数 nm のオーダーでの加工を可能としている。これらの材料を用いた流体の制御技術は Nanofluidics と呼ばれる新しい研究分野[6]を切り開きつつある。我々の研究室においては、Nernst-Planck 方程式を用いてナノチャネルのモデリングを行い、表面の電気的特性によって、流体を制御することが可能であることが示した[7, 88]。このナノフルイディックチャネルは数十 nm のオーダーの幅を持つものであり、イオンの流れを制御するのは静電気力である。しかし、MCM-41 などの多孔質材料のみならず、MEMS 技術を用いた数 nm のチャネルの作製がすでに報告されており[5]、このようなチャネル内で重要になるだろうと考えられる原子単位の立体構造に依存するような相互作用(ステリック力)や、あるいはいわゆる分子間力などを考えたとき、分子オーダーでどのような現象が見られるのか明らかではない。これらの合成、加工技術を活かすべく、分子オーダーで起きている現象を解明し、それを活かしたアプリケーションが提案されることが待たれている。特に、近年の材料合成においては、有機分子を用いて、材料に付加価値を付けようとする動きは盛んである。1996 年ごろからメソポーラス物質に有機基を導入する試みは行われてきた[89, 90]。表面を有機基で修飾するだけでなく、主骨格に有機基と無機基を均一に分散した材料も近年では多数報告されている[91]。表面の特性を親水的な SiOH 表面から、有機表面に置換することによって内部を通る流体の特性に変化が起きることが期待される。Steinle ら[92]は 30nm 程度の直径を持つ多孔質膜の表面を  $C_{18}$  から  $C_{20}$  の炭素鎖を持つ有機分子で修飾されたアルミナ膜によってイオンの透過が著しく妨げられ、界面活性剤がリガンドとして投入されることによって、イオンが透過するようになるスイッチングの効果を確かめている。エレクトロウェットティング[93]など、 $\mu\text{m}$  スケールにおいても、表面親水性を制御することにより、流体を制御できることが知られている。これらを踏まえ、表面改質に伴って、電流が変化するセンシングデバイスというものが可能なのではないかと考えられる。直径を数 nm 程度にまで小さくすることで、非常に微量の対象をセンシングすることが可能であることなどが考えられるが、表面がどのような特徴を持つときに、ナノチャネルがセンシングデバイスとして機能するか定量的に調べておくことは重要なことであると考えられる。またこのようなチャネルが高い選択性を持つ人口イオンチャネルとして機能する可能性もある。

数 nm オーダーでの物質移動に着目した場合、多くの先行研究を生体内のイオンチャネルについて見ることが出来る。生体イオンチャネルは、従来イオンチャネル内の物質移動の研究は主に連続体理論や Eyring の絶対反応速度論に基づく方法[94]によって行われることが多かった。しかしながら、必ずしもステリック力が影響を持たないということではない。Roux と MacKinnon[95]は KcsA チャネル内の電場を解き、内部の陽イオンの安定性について議論している。このとき、電場は Poisson 方程式で連続体的に解かれているが、そのすべての原子に部分電荷が与えられている。かれらは計算結果から、その電荷の影響が内部の陽イオンの安定性に大きく寄与していることを明らかにした。また同時期、Nernst-Planck を用いて Kunikova ら[96]は 3 次元の Gramicidin A チャネルの計算に取り組んでいる。ここでも、電荷は各原子に割り当てられ、電位は Poisson 方程式をもって計算されている。水分子は誘電率やイオンの水中での拡散定数のみによって特徴付けられ、狭い細孔に閉じ込められている効果は考慮されていない。

しかし、計算されたイオンチャネルの I-V 特性は実験を良く再現するものであった。彼らはこのように高い再現性を得られたことが水分子やイオンの分子論的影響が小さいということであるかどうかについては議論の余地があるものとしている。一方で、分子動力学的アプローチとして、古くは 1984 年には Lee と Jordan[17]、また 1993 年に Roux と Kaplus による[18]計算などが行われている。このような計算が主流にならなかった背景にはイオンチャネルをイオンが透過する現象が  $\mu\text{s}$ (マイクロ秒)単位であるのに対し、分子動力学が取り扱える範囲が高々数 ns(ナノ秒)であるということに由来し、イオンの透過のすべてを分子動力学で扱うのは現在でも未だ難しい課題である。しかし、実験では限界のある微視的過程を解明する上で、分子シミュレーションは非常に有用である。とくに新しいアプリケーションを提案する上で、水分子がチャネル表面とどのように相互作用し、特に輸送に重要な影響を持つ物性値である水の誘電率や、細孔内のイオンの拡散定数などを知ることは必要不可欠なことであると考えられる。近年では、無機物を対象とした数 nm スケールのチャネルについての分子動力学的研究の報告もある。Qiao ら[97]は 0.95 から 10.00 nm の幅を持つスリット内の電解質溶液の電気浸透流について、分子動力学法を用いて解析し、連続体理論は 0.95nm 幅のスリット内の全領域において、分子動力学の結果と一致しないことを明らかにしている。また分子動力学を用いた新しいデバイスの提案なども行われている[19, 20]。

本研究では、1.04nm の直径を持つチャネルについて、疎水性の分子をセンシングするデバイスとして機能するかどうかについて、非平衡分子動力学を用いて検討する。この章は以下のように構成されている。2 節において、ポテンシャル関数とパラメタ、シリカ細孔のモデリング方法を含めた計算条件の説明を行った後、3 節においては計算結果を上げ、考察を加える。4 節において、この章において得られた知見をまとめる。

## 5.2 計算方法

### 5.2.1 ポテンシャル関数とパラメタ

本研究では、直径 1nm のシリカ細孔の表面官能基の親疎水性を制御することで内部のイオンの移動現象にどのような特徴が見られるかを考察する。親水基を SiOH 基、疎水基を SiCH<sub>3</sub> でモデリングする。またイオン溶液には KCl を考える。このために SiO<sub>2</sub> の他に SiOH 基、SiCH<sub>3</sub> 基、KCl および H<sub>2</sub>O の計算モデルが必要である。SiO<sub>2</sub> の計算モデルには Tsuneyuki ポテンシャル[82]を用いる。Tsuneyuki ポテンシャルは BMH 型のパラメタセットで、Si, O にそれぞれ個別に定められたまたイオンのサイズ  $a[\text{\AA}]$  と硬さ  $b[\text{\AA}]$  はまた分子間力を示すパラメタ  $c[\text{eV}^{1/2} \cdot \text{\AA}^3]$  を用いて、以下の式に基づいて、相互作用を求める。

$$u_{ij}^{BMH} = f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij}^6 \quad (5.1)$$

ここに、 $f_0$  は単位変換のための定数であり、 $f_0 = 1[\text{kcal} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = 4.3384 \times 10^{-2} [\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}]$ 。SiOH 基の相互作用もこのポテンシャル関数を用い、SiOH 基のポテンシャルパラメタは Si 原子には、 $(a_{\text{Si}(\text{SiOH})}, b_{\text{Si}(\text{SiOH})}, c_{\text{Si}(\text{SiOH})}) = (a_{\text{Si}(\text{SiO}_2)}, b_{\text{Si}(\text{SiO}_2)}, c_{\text{Si}(\text{SiO}_2)})$ 、O 原子には  $(a_{\text{O}(\text{SiOH})}, b_{\text{O}(\text{SiOH})}, c_{\text{O}(\text{SiOH})}) = (a_{\text{O}(\text{SiO}_2)}, b_{\text{O}(\text{SiO}_2)}, c_{\text{O}(\text{SiO}_2)})$  と定め、H 原子に関しては、 $(a_{\text{H}(\text{SiOH})}, b_{\text{H}(\text{SiOH})}, c_{\text{H}(\text{SiOH})}) = (0, 0, 0)$  とした。SiCH<sub>3</sub> 基の Si 原子の電荷、 $q_{\text{Si}(\text{SiO}-)}$ 、CH<sub>3</sub> 原子の電荷  $q_{\text{O}(\text{SiO}-)}$  をそれぞれ +1.8e, 0e とした。分子間力について、Si 原子には BMH 型の関数を考え、そのパラメタ  $(a_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)}, b_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)}, c_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)})$  は SiO-基と同様に、 $a_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)} = a_{\text{Si}(\text{SiO}-)}$ 、 $b_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)} = b_{\text{Si}(\text{SiO}-)}$



Table 1 The potential functions and parameters employed in this study.

BMH 型	$u_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij}^6$				
	$q_i/C$	$a_i/\text{\AA}$	$b_i/\text{\AA}$	$c_i/(\text{eV})^{1/2} \cdot \text{\AA}^3$	ref
O(SiO <sub>2</sub> , SiOH, SiCH <sub>3</sub> )	-1.2e	2.0474	0.17566	14.657	82
Si(SiO <sub>2</sub> , SiOH)	+2.4e	0.8688	0.03285	4.828	82
Si(SiCH <sub>3</sub> )	+1.8e	0.8688	0.03285	5.497	in text
H(SiOH)	+0.6e	0.0	0.0	0.0	in text
K+	+1.0e	1.908	0.131	3.1243	99
Cl-	-1.0e	1.95	0.18	6.7835	99
O(H <sub>2</sub> O)	-0.8476e	1.694	0.1179	5.210	in text

$f_0 = 4.3384 \times 10^{-2} [\text{eV}/\text{\AA}]$ ,  $e = 1.602176 \times 10^{-19} [\text{C}]$ . LJ potential functions were employed for the interaction between K<sup>+</sup>-O(H<sub>2</sub>O). The Wan der Walls interaction between Si(SiO<sub>2</sub>, SiOH, SiO<sup>-</sup>, SiCH<sub>3</sub>)-O(H<sub>2</sub>O), H(SiOH)-O(H<sub>2</sub>O), H(SiOH)-K<sup>+</sup>, and The Wan der Walls interaction involving with H(H<sub>2</sub>O) were neglected.  $q_{\text{H(H}_2\text{O)}} = +0.4238e [\text{C}]$

LJ 型	$u_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + 4(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \{[(\sigma_i + \sigma_j) / 2r_{ij}]^{12} - [(\sigma_i + \sigma_j) / 2r_{ij}]^6\}$			
	$q_i/C$	$\epsilon_i/\text{eV}$	$\sigma_i/\text{\AA}$	ref
O(SiO <sub>2</sub> , SiOH, SiO <sup>-</sup> , SiCH <sub>3</sub> )	-1.2e	$5.272 \times 10^{-3}$	3.402	98
CH <sub>3</sub> (SiCH <sub>3</sub> )	0	$7.588 \times 10^{-2}$	3.870	98
K+	+1.0e	$4.336 \times 10^{-3}$	3.3331	88
Cl-	-1.0e	$4.336 \times 10^{-3}$	4.400	88
O(H <sub>2</sub> O)	-0.8476e	$6.739 \times 10^{-3}$	3.166	14

BMH potential functions were employed for the interaction between O(SiO<sub>2</sub>, SiOH, SiO<sup>-</sup>, SiCH<sub>3</sub>)-K<sup>+</sup>, O(SiO<sub>2</sub>, SiOH, SiO<sup>-</sup>, SiCH<sub>3</sub>)-O(H<sub>2</sub>O). The Wan der Walls interaction involving with H(H<sub>2</sub>O) were neglected.  $q_{\text{H(H}_2\text{O)}} = +0.4238e [\text{C}]$ .

とし,  $c_{\text{Si(SiO}_2\text{)}}$ は, SiCH<sub>3</sub>のSi原子とO原子とのペアポテンシャルの最小値が  $r_{\text{min}} = 1.415 \text{\AA}$  で与えられるように決定する. また CH<sub>3</sub>は4原子を1ユニットとして1つの粒子(UA(United Atom)原子)として扱う. 分子間力はCH<sub>3</sub>基とO原子間のもののみを考え, ゼオライトへのプロパン吸着[98]で用いられた CH<sub>3</sub>-Oの相互作用を用いた. KClおよび水分子の相互作用はBMH型, LJ型の関数の両方を考え, シリカおよびSiOH基のO原子とはBMH型, SiCH<sub>3</sub>基を含むSi原子, またH原子との相互作用は無視し, その他にはLJ型の関数とパラメタを用いる. KClの電荷は+1e, -1eとし, BMH型のポテンシャルパラメタは固体KClに関する値[99]をそのまま使用し, LJ型のパラメタはKCl溶液に用いられた値[100]を参考にした. 水分子にはSPC/Eモデル[33]を考え, BMH型関数のパラメタはLJ型のパラメタをBMH型にフィッティングすることで求めた. なおCH<sub>3</sub>との分子間力を計算するために, 以下のLJ型パラメタに対するLorentz-Berthelotの組み合わせ法[101]を用いている.

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \left\{ \left[ (\sigma_i + \sigma_j) / 2r_{ij} \right]^{12} - \left[ (\sigma_i + \sigma_j) / 2r_{ij} \right]^6 \right\} \quad (5.2)$$

なお、この計算において、なお、SiOH基は $r_{\text{Si-O}} = 1.61 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{O-H}} = 1.0 \text{ \AA}$ 、 $\angle \text{Si-O-H} = 109.47^\circ$ の剛体として取り扱われた。SiCH<sub>3</sub>基も剛体として計算され、 $r_{\text{Si}(\text{SiCH}_3)\text{-CH}_3(\text{SiCH}_3)} = 1.90 \text{ \AA}$ である。ここに $r_{\text{A-B}}$ は原子Aと原子B間の結合距離を、 $\angle \text{A-B-C}$ は原子A, B, Cがなす角度をそれぞれしめしている。またH<sub>2</sub>OもSPC/Eモデルにならって剛体として取り扱っている。表1に今回の計算で使ったポテンシャル関数とパラメタをまとめておく。

### 5.2.2 シリカ細孔の計算モデル

この計算において、細孔のモデリングは、第4章で行った手順に基づいている。以下の手順でモデリングは行われる。(1) $\alpha$ -quartz (Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)の単位格子を、[100], [010]方向に8個づつ、[001]方向4つ並べ、これを直方体にする。これによって、 $39.31 \times 34.04 \times 2.162 \text{ nm}^3$ の直方体を得られる。(2)シリンダの軸が[001]方向に選ばれ、これをz軸とする。(3)z軸から $r_0$ の範囲にあるSi原子が取り除かれる。また2つのSi-O結合の、両方のSiが取り除かれたO原子も取り除く。本研究では $r_0 = 0.52 \text{ nm}$ とする。(4)ダングリングボンドを防ぐために、2つのSi-O結合の、片方のSiが取り除かれたO原子にはH原子を付加する。このとき計算セル内の構成原子がSi<sub>672</sub>O<sub>1464</sub>H<sub>48</sub>でなければ、手順(2)に戻り異なるz軸を選ぶ。この計算セルをセル1とする。計算セル1には48のSiOH基が含まれているが、これらを全てSiCH<sub>3</sub>基に置換したものを計算セル2とする。本研究では[001]方向に2つの計算セル1で0, 1, 2, 3個の計算セル2を挟んだ4つの計算セルを作った。それぞれモデルAからDとする。

### 5.2.3 水蒸気吸着特性

イオンを含んだ本計算に入る前に、このポテンシャル関数と細孔モデルを用いて、表面親水性に関す

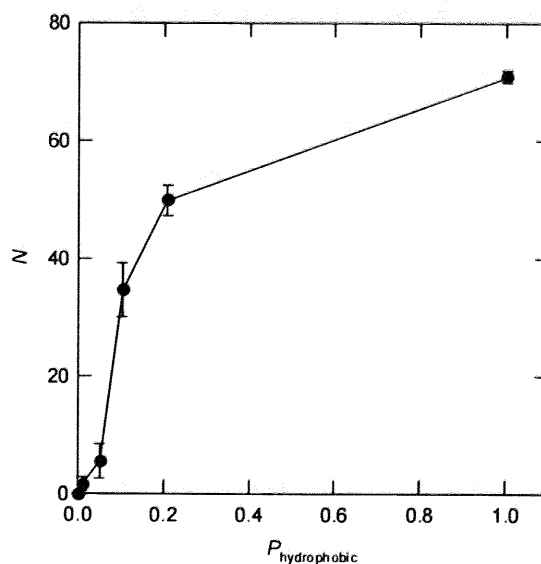


Fig.1 The adsorption amount of water molecules,  $N$ , in 1.04-nm diameter silica pore with various ratio of hydrophobic site on the surface,  $P_{\text{hydrophobic}}$ , on the condition of 300K and 1000 Pa.

る予備的計算を行った。ここではモデル A の親水基をランダムに疎水基に置換し、300K、蒸気圧 1000Pa の条件下で Grand Canonical Monte Carlo(GCMC)法により水分子の吸着特性を調べた。なお、温度 300K、蒸気圧 1000Pa において、バルクの液体水の計算をしたときにその密度が  $1.0\text{g/cm}^3$  となったことから、蒸気圧を 1000Pa と定めており、細孔中の水分子は純水と同じ化学ポテンシャルの状態にある。

まず、モデル A の表面官能基をランダム疎水基に置換し、その吸着特性を確かめた。全部で 96 個の SiOH 基を表面に持つが、そのうち 0 (0%), 1 (1%), 5(5%), 10(10%), 20(21%), 96(100%)個の SiOH 基をランダムに選び、SiCH<sub>3</sub> 基に置換した。ランダム表面に親水基がないときには水分子は 1 つも吸着しない。1 でも存在すれば、その親水基の周りにわずかに吸着するが、ほとんど無視することが出来る。親水基の数とともに吸着量は増していくが、親水基の割合が 5%以下の場合には、その吸着量は最大吸着量(約 71 個)の 10%以下であるが、親水基が 10%程度になると、吸着量は最大の吸着量の 50%程度となり、細孔内に水分子が充填する。さらに親水基の割合が増えるにつれて、吸着量は増大し、液体水と同じ化学ポテンシャルでは 71 個程度の吸着を確認することができた。細孔内部に連続的に水が存在することで、イオンの自己静電エネルギーは減少し、イオン透過にとって連続的な安定場が形成されることになる。本研究ではモデル B から D においては、100%疎水基部分をそれぞれ約 2, 4, 6nm 設けているために、イオン流に対して大きな影響を与えることが期待できる。

#### 5.2.4 計算条件

まず、カノニカルモンテカルロ法を用いて 300K にて原子を動かし、モデル A, B, C, D について系の構造を緩和する。十分にエネルギーが一定になったのちに、それぞれの細孔の親水基部分に K<sup>+</sup>イオンおよび、Cl<sup>-</sup>イオンを 4 つずつランダムに投入する。これは先の予備計算から求めた最大の水分子吸着量から考えて、300K における飽和溶液よりも低い濃度になる最大の個数である。これらの系に GCMC 法で水分子の吸着の計算を 300K、1000Pa で計算したものを初期条件として計算を行う。この GCMC 計算および続く MD の計算において、境界条件には周期境界条件を 3 次元に用いており、クーロン力は Ewald の方法で計算された[40]。図 2 に計算の初期状態のスナップショットを示す。モデル A とモデル B では水分子は細孔の全体にわたって分布している。またモデル C とモデル D では水分子は SiCH<sub>3</sub> 基の部分で切断し、連続性を失うことが分かる。このように準備した系に、0 から 0.4V/Å までの電場を軸方向(z 方向)に掛け、非平衡の分子動力学計算を行う。温度制御は Brendsen の強制スケーリング法[40]を軸と垂直な並進方向(xy 方向)のみに適用し、温度を 300K に保つ。計算時間は十分に緩和した後、系により 500ps から 1000ps のデータを解析に用いた。モデル D に対する 0.3V/Å の計算はイオン同士が計算途中で衝突し、温度制御が出来なくなったので、それ以前の 100ps 程度の計算から解析しており、同様の理由で 0.4V/Å の計算は解析を避けた。計算時間の短縮のために、GCMC 法による予備計算と、分子動力学による本計算の間、水分子と表面シラノール基以外は計算の最中にその運動を計算されなかった。電流の計算は、計算されるイオンの速度から求められた。

## 5.2 結果および考察

### 5.2.1 平衡状態におけるイオンおよび水分子の特性

モデル A の細孔の電場を掛けない状態のシミュレーションから平衡状態におけるイオン、水分子の特徴を調べた。図 3 には水分子および、イオンの細孔半径方向への分布を示している。水分子の分布は、第 4 章の結果からこの程度の大きさの細孔では単層の水分子の吸着が予想されるが、イオンが吸着して

いる影響によって水分子の分布も強い影響を受け、3層の吸着構造を見せている。ただし、バルクの液体水のような状態は細孔中心付近でさえみることが出来ず、細孔の内部全てが表面の力を強く受けていることを示唆している。イオンの分布に着目すると、 $K^+$ イオンはほとんど中心付近に位置している。より大きな細孔では、 $K^+$ イオンは壁面から 4~5Å 離れたところで、最大の密度となると考えられ、このように中心付近で最大の密度になるのは直径約 1nm の細孔に特有な特徴であると考えられる。一方で  $Cl^-$  はほとんどの場合、細孔表面から 1~2Å 程度はなれた位置にある。 $K^+$ と同じ絶対値の電荷を持ちながら、このように分布に違いが現れるのは分子間力パラメタの影響である。また動的な性質を調べるために、平均自乗変位(MSD; Mean Square Displacement)を計算した。図4に計算された MSD を示す。計算のサンプル数が少ないために、水分子の酸素原子と  $K^+$ イオンの MSD は時間に対して線形に変化していないが、この変化量から予測されるおよその拡散の度合いは拡散定数にして約 10 分の 1 程度になっていることが分かる。しかし、時間に対して MSD が単調に増加し続けている傾向から細孔内の水分子と  $K^+$ イオンは液体的に振る舞っていることを確認できる。一方で、 $Cl^-$ イオンの MSD は数 ps で  $0.08\text{\AA}^2$  程度の値になって以降はほとんどその値は時間に依存しない。これは固体に原子の MSD に見られる特徴である。このことから、細孔内の  $Cl^-$  はほとんど固体として振る舞うことが示唆される。

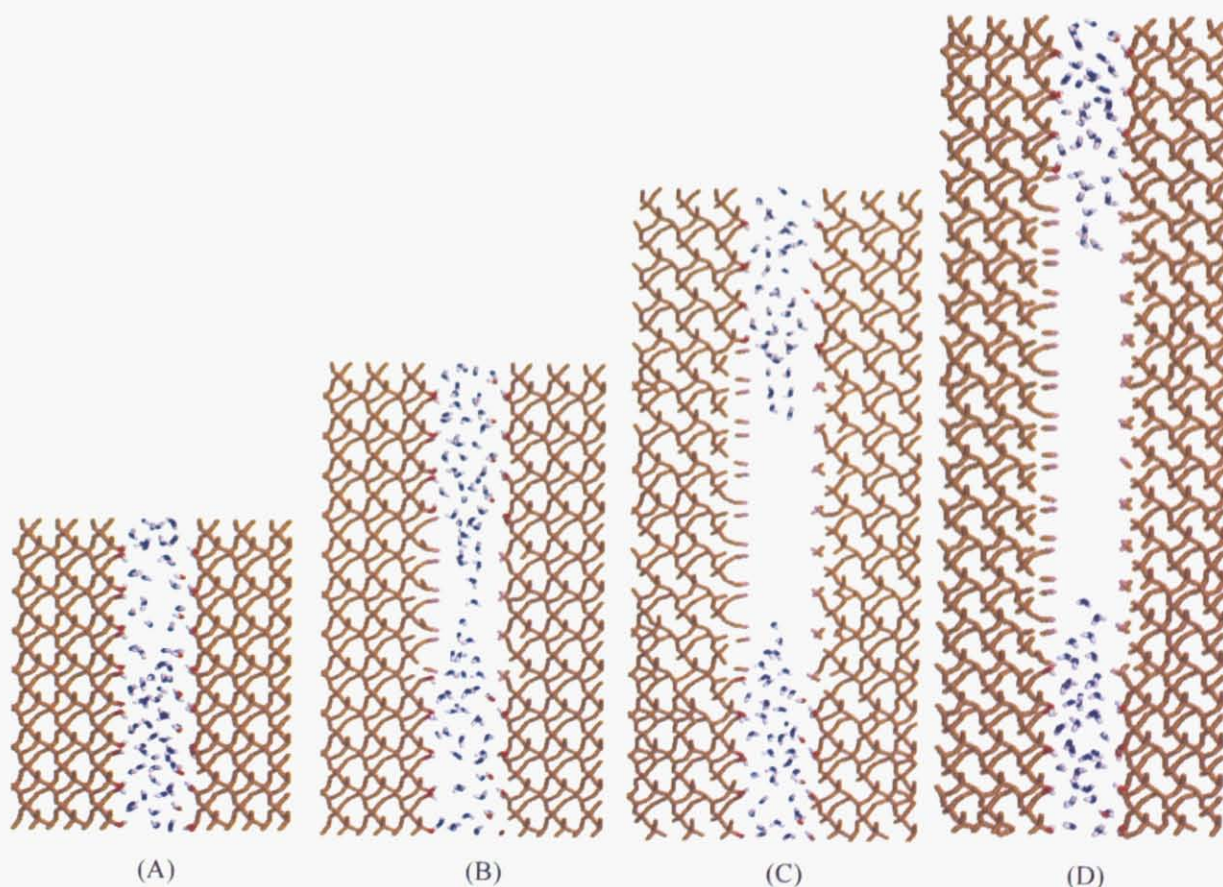


Fig. 2 Initial configurations of molecular dynamics simulation obtained after Grand Canonical Monte Carlo simulation: hydrated silica pores with (A) 96 SiOH, (B) 96 SiOH and 48 SiCH<sub>3</sub>, (C) 96 SiOH and 96 SiCH<sub>3</sub>, (D) 96 SiOH and 144 SiCH<sub>3</sub>.  $K^+$  ions and  $Cl^-$  ion exist in hydrophilic regions but are not depicted in these pictures. The browns stick show SiO<sub>2</sub> networks, the pairs of red and white atoms show OH group of SiOH group, pale pink atoms show CH<sub>3</sub> group and the molecules with one blue atom and two white atoms show H<sub>2</sub>O.



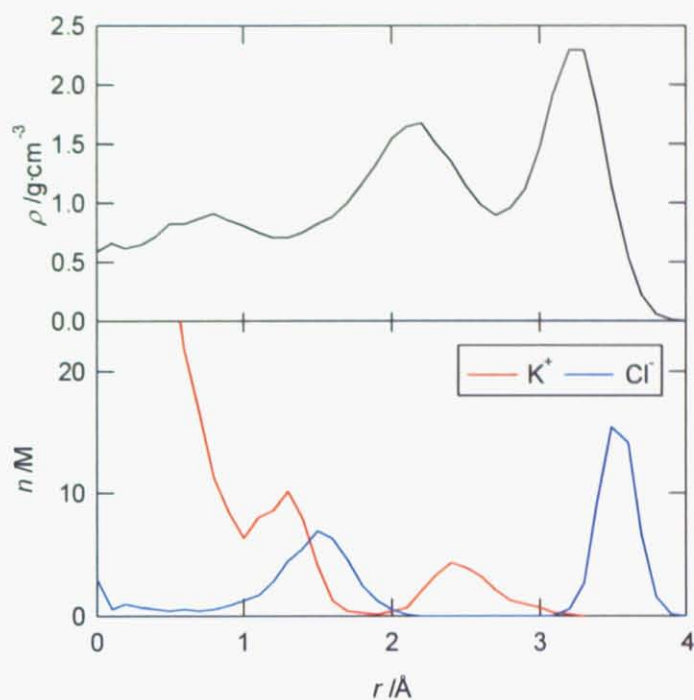


Fig. 3 Density profile of water molecules (top) and  $\text{K}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions (bottom) in model pore A without electric bias

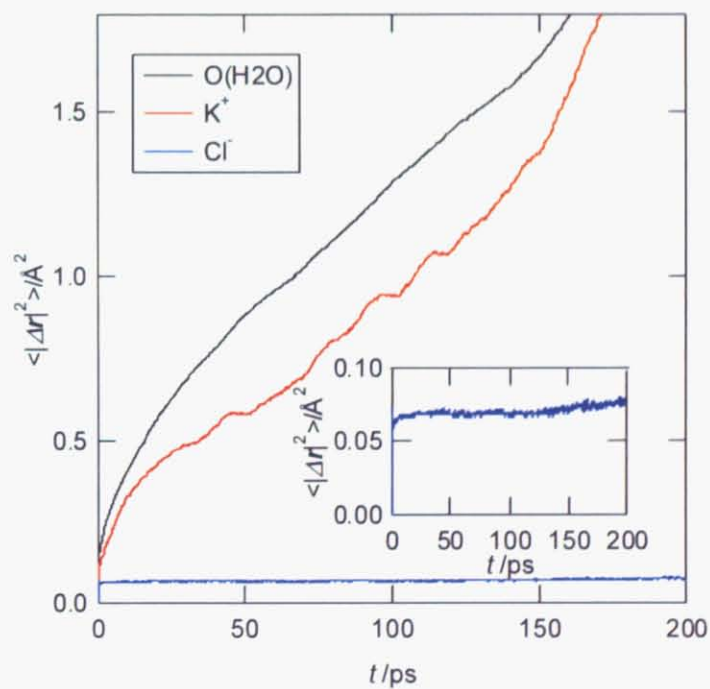


Fig. 4 Mean square displacement (MSD) of Water,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ions. The inset in the graph shows MSD of  $\text{Cl}^-$  ions

### 5.2.2 電流-電圧特性

図5にはモデルAからDについて得られた電流電圧特性を示す。極めて非線形性の強い曲線を得られた。Sutmannらは $0.025\text{V}/\text{\AA}$ 以上の電場の存在下では水分子の物性が電場に対して非線形に応答することが知られており、幾何構造や分極の変化を考慮しないSPC/Eモデルでは計算に限界がある可能性も大きい。このために、この結果が定量的な意味を与えるものではないことを注意しておく。しかし本研究で計算した最も小さい電場( $0.1\text{V}$ )において、モデルAでは他の細孔と比べて、5~15倍ほどの電流値を示す。図2にも示したように、モデルBでは疎水性の部分にも水分子が入り込み、細孔の全体に水分子が存在するが、実際には $0.2\text{V}/\text{\AA}$ 以下の電流値において、イオンが疎水部分を透過する現象は1nsの計算時間の間には一度も捉えることがなかった。このように疎水基の部分が2nm程度で、電圧が $0.2\text{V}/\text{\AA}$ 以下程度ならば、イオン流があらわれないことを確認した。一方で、 $0.3\text{V}/\text{\AA}$ 以上の電場を掛けると今回計算した全ての細孔でイオンの透過を確認することが出来る。すなわち、このような設計によって電位依存性のチャネルが可能であることを定性的に示した。また、この電流は主に $\text{K}^+$ イオンの流れによるものが大きく、モデル細孔AからDにおいて、全電流における $\text{Cl}^-$ イオンの寄与はそれぞれ、0.1%程度である。このことから $\text{Cl}^-$ イオンは電流にほとんど寄与しないことが分かる。このことは直径数nmのチャネルを用いて、カチオン選択性のナノチャネルを作ることが出来る可能性を示している。ただし、本研究では詳しい解析は行われなかった。

図6には $0.3\text{V}/\text{\AA}$ のときの、 $\text{K}^+$ すべての細孔でのポテンシャルエネルギーを $z$ 方向(軸方向)ごとに2~4Å刻みでスラブを切り平均値を計算したものを示す。完全に親水性のモデルAでさえ、内部のポテンシャル場が均一でないのは $\text{Cl}^-$ が在るためである。モデルBの細孔では $z$ 軸の正の方向にそって親水基から疎水基に切り替わる境目でポテンシャルエネルギーがもっとも大きく変化することが分かる。モデルB細孔中では最も安定な位置と、最も不安定な位置で約 $4.5\text{eV}$ 程度の違いがあり、熱振動でイオンが移動できる基準である $kT$ が $2.59 \times 10^{-2}\text{eV}$ であることを考えると、熱振動の影響は電場の影響に比べてほとんど無視できることが分かる。最も傾きが急なところで、およそその傾きは $0.269\text{eV}/\text{\AA}$ であり、電流が通る閾値である $0.2\sim 0.3\text{V}/\text{\AA}$ と一致する。このように表面疎水基が作るポテンシャル場に寄って水分子が細孔内にあってもイオンの流れを止めることが出来ることがわかる。また、 $z$ 軸の正の方向にそって疎水基から親水基に切り替わる部分でもそのポテンシャルの変化は大きい。モデルCの細孔においては、親水基の部分だけでなく、疎水基の部分にも値が一定となる領域がある。また $z$ 軸正の方向に沿って親水基から疎水基に変化するとき著しくポテンシャルが大きくなる。この傾きは $0.3\text{eV}/\text{\AA}$ の倍程度あるが、これはイオンの透過が断続的に行われていることを示唆しているものと考えられる。その微視的過程の詳細は次章に示す。また疎水基から、親水基に移動するときには、比較的緩やかにポテンシャルが変化する。これは、 $\text{K}^+$ イオンが親水基から疎水基に移動するのは断続的であり、 $\text{K}^+$ イオンが界面に停滞し、非常に不安定なエネルギーを示すことがあるために、親水基から疎水基の平均のエネルギーが高くなるが、疎水基から親水基に移動するときはその断続的に起こる透過の過程のみが計算の対象となっているために、緩やかに変化するものであると考えられる。モデルDにおけるポテンシャルエネルギーの傾向もモデルCにおける傾向とほぼ同様である。

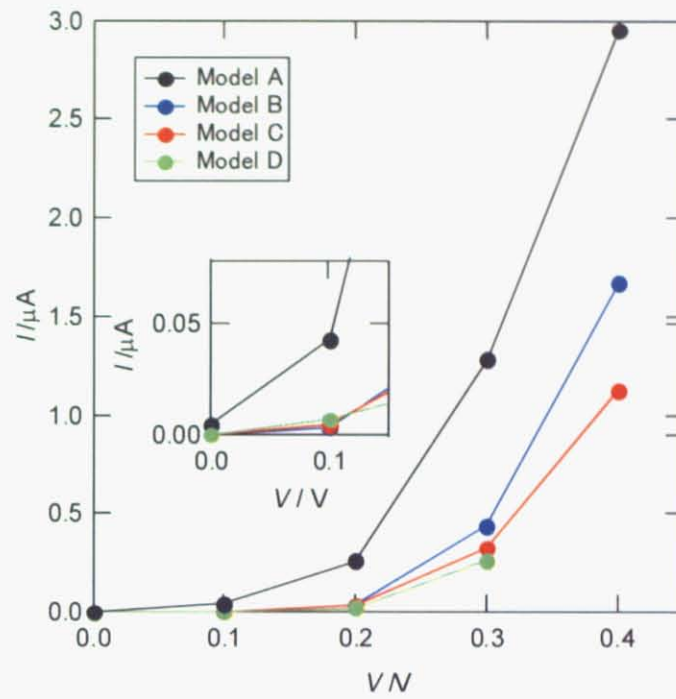


Fig. 5 Electric currents,  $I/\mu\text{A}$ , vs. electric voltages,  $V/\text{V}$ , for modeled nano channel A-D. Inset shows the magnified figure for low voltage region.

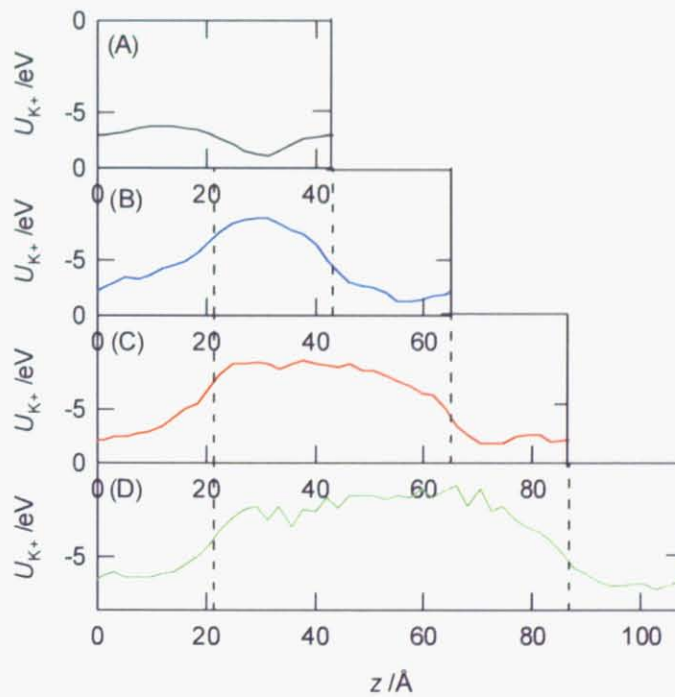


Fig. 6 Potential energy profile for  $\text{K}^+$  ions in model pore (A)-(D). Dashed line shows the border between hydrophilic area and hydrophobic area. The regions between dashed lines correspond to hydrophobic area.

### 5.2.3 ナノチャネルの特性

図8に図6に示したエネルギーのうちモデルBとモデルDに対して、透過イオンが水分子とイオンの溶液から受ける相互作用とイオンと表面官能基を含むシリカ細孔相互作用に分けてそれぞれ計算したものを示す。イオンとシリカ細孔の相互作用がポテンシャルバリアの形成に大きな影響を持っていることがわかる。連続体的な描像では通常、イオン同士の相互作用しか考慮しないが、今回のような直径1nm程度の細孔中ではポテンシャルバリアの50%からそれ以上をシリカ細孔との相互作用が決めている。しかし、ながら水分子とイオンの作るポテンシャルバリアも数eVに達し、細孔中が全て $\epsilon=80.0$ の水に充填されていると考えた場合に比べ100分の1のオーダーであると考えられる。これは、細孔に閉じ込められた効果と高い電場が掛かった効果[92]で水分子が著しくその誘電率を下げていることが原因である。閉じ込められた効果について、モデルAの細孔における水分子の誘電率を以下の式で計算した。

$$\epsilon = \frac{4\pi}{3kTV} \left( \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_w} \mu_i \right|^2 \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^{N_w} \mu_i \right\rangle^2 \right) \quad (5.3)$$

なおここで $V$ は半径4.45Åのシリンダの体積としており、これは倍程度大きく見積もっている可能性もある。 $N_w$ は計算セル内の水分子の個数。 $\mu_i$ は水分子 $i$ の双極子モーメントである。バイアスのないとき、バイアスが $V=0.3\text{V}/\text{\AA}$ のとき、それぞれ $\epsilon=5.92$ と $\epsilon=2.07$ となった。チャネル形態の場合にも、水分子によるクーロン力のスクリーニングの効果が小さいために、ポテンシャルバリアを大きくしている、このように、1nm程度の直径の細孔を用いることにより、連続体的な視点よりも、イオンの流れを容易にとめられるデバイス設計することができた。直径を大きくすることを考えると、前章で計算した約2nmの直径に含まれる水の誘電率はおおよそ $\epsilon=20.0$ 程度であった。また直径が大きくなることで、シリカ細孔の影響も小さくなり、急激にポテンシャルのバリアが小さくなる可能性が高い。



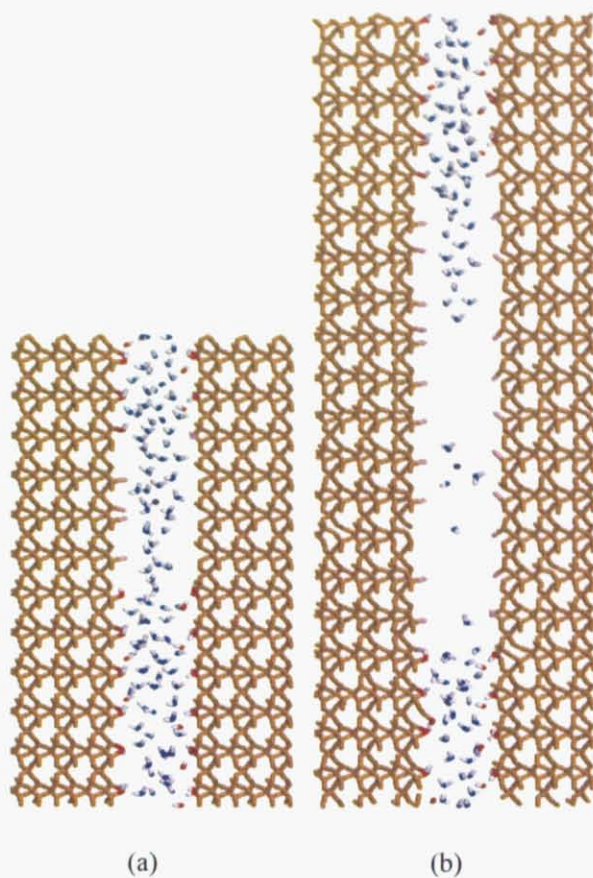


Fig.7 Ion permeation through hydrophobic pore (a) with pore structure and (b) media structure. Purple atoms are K<sup>+</sup> ions. The ions which exist in hydrophilic region are not depicted.

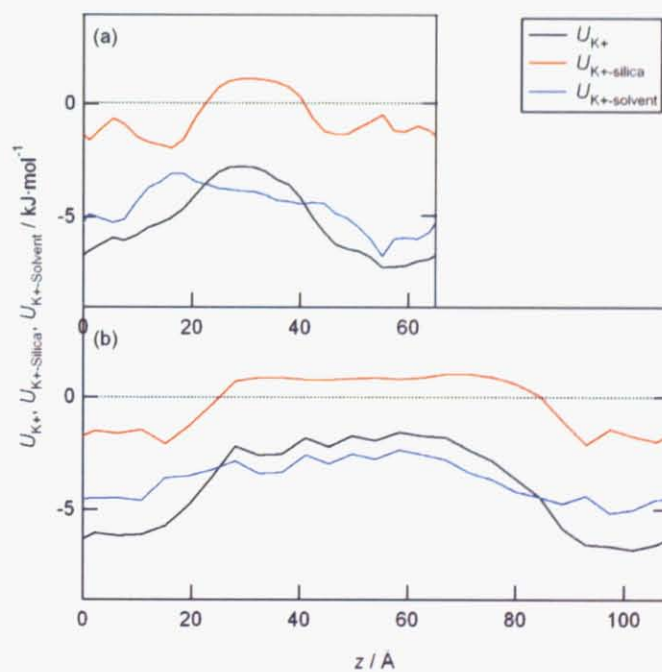


Fig. 8 Potential energy profile of K<sup>+</sup> ions (a) in model B pore and (b) model D pore with the electric bias of  $0.3\text{V}/\text{\AA}$ .

### 5.3 結論

1.04nm の直径を持つチャネルについて、疎水性の分子をセンシングするデバイスとして機能するかどうかについて、非平衡分子動力学を用いて検討した。シリカ細孔の一部を疎水基にしてイオンの流れを見た結果、以下の知見を得た。

1. 全てが親水基のシリカ細孔では  $0.2 \text{ V/\AA}$  以下の電圧存在下で十分にイオン流を確認することができる一方で、2nm 程度疎水領域を持つシリカ細孔では  $0.2 \text{ V/\AA}$  よりも大きな電圧をかけないとイオン流を発生しない。すなわち、わずかに  $1.04\pi \times 2 = 6.5 \text{ nm}^2$  程度の表面積を疎水性にすることによってセンシングできる、わずかな濃度に敏感なセンサとしての可能性を示した。
2. 細孔径が 1nm 程度では細孔表面から強い力を受けるが、その力はイオンを透過させないように作用する。また水分子の誘電率が非常に低く ( $\epsilon=2\sim5$ )、イオンの作るポテンシャルの障壁も水分子が連続体的な特徴 ( $\epsilon=80$ ) を持っているときよりも大きくあらわれているものと考えられる。このため、小さな細孔でセンサを作ることによって、イオン流の ON/OFF がより明確に現れるものと考えられる。

## 第6章 結論

本研究においては、定量的な材料の設計のためのモデリングを目指し、重要なパラメタである表面の親水性や細孔の大きさによって、ナノ細孔内で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がどのように変化するかを分子動力学による計算機実験によって明らかにすることを目的として、分子動力学法による計算機実験を行った。

第2章ではゼオライト内に存在する水分子について分子動力学計算を行い、親水性の違いによってその吸着様式が異なることが示された。親水性のNaX型では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、(1)、(2)においてはLangmuir型の層状吸着をみせるのに対して、疎水性のNaY型では水分子のクラスタリングの影響が大きいことが分かった。

第3章ではゼオライト中に閉じ込められている水分子に可変電荷のモデルを適用することで、双極子モーメントが吸着量の関数になっていることを確かめた。双極子モーメントは含水とともに大きくなり、高含水度ではほぼ液体水と等しくなる。水分子の双極子モーメントはエネルギー的な不安定を分子内の相互作用によって系に与え、一方で分子間相互作用によってエネルギー的な安定を与える。このために得られた吸着熱の含水量に対する変化は、固定電荷のものと大きく異なることはなかったが、定量的な実験との一致は固定電荷のものよりもよくなった。

第4章ではMCM-41を想定したガラス細孔内に閉じ込められた水分子について分子動力学計算を行い、細孔径によって細孔内での水分子の相が変化することが確かめられた。直径1.04nmおよび1.96nm程度の細孔では、2つの相をとらえ、直径2.88nmでは3つの相をとらえた。拡散定数に着目すると、壁面付近から細孔内部にかけて、水分子の拡散は大きくなった。また軸方向への平均的な拡散定数はある含水量までは含水量に伴って大きくなるが、飽和含水量に近い状況では逆に拡散は小さくなることがとらえられた。

第5章では1.04nmの直径を持つチャンネルについて、疎水性の分子をセンシングするデバイスとして機能するかどうかについて、非平衡分子動力学を用いて検討した。全てが親水基のシリカ細孔では0.2V/Å以下の電圧存在下で十分にイオン流を確認することができる一方で、2nm程度疎水領域を持つシリカ細孔では0.2V/Åよりも大きな電圧をかけないとイオン流を発生しない。わずかに $1.04\pi \times 2 = 6.5\text{nm}^2$ 程度の表面積を疎水性にすることによってセンシングできる、わずかな濃度に敏感なセンサとしての可能性を示した。

研究全体を通しては、定量的な材料設計を考えたときに、有用な分子レベルからの材料のモデリングと分子シミュレーションを用いた設計手法を提案できた。また、水分子の分極が定量的なずれに影響を与えていることを確認することができた。さらなる定量的な一致のためには、実験などと比較しながら、分子モデルを改善する必要がある。また今回得られた知見を基に、イオンや炭化水素などより吸着剤や物質移動のデバイスとして有用な材料を、分子シミュレーションを用いて、設計していくことは今後の課題である。

## 付録 FAU 型ゼオライトの構造と Na の位置

ゼオライトは、Si-O 結合の組み合わせによって、多岐にわたる構造が知られている[2]が、ここでは本研究において計算の対象となった FAU 型ゼオライトの構造について、補足を加える。ゼオライトの 3 次元構造は  $TO_4$  (ここに T は Si または Al) 四面体の一定の連結形式によって構成されている。ゼオライトの構造を理解するために、Meier[102]はこれらの構造の相関関係に着目し、以下の 2 つを基本単位として定義している。(1)第 1 次構造： $TO_4$  四面体そのもの(図 1a)である。(2)第 2 次構造：1 次構造の作る基本的な連結体である。第 2 次構造においては、3 つの種類の構造をみることが出来る。(i)  $TO_4$  四面体が 4, 6, 8 個でそれぞれに環状に連結した単員環と呼ばれるもので、単 4 員環(図 1b)、単 6 員環(図 1c)、単 8 員環である。本研究では単に 4 員環、あるいは 6 員環などと呼んでいる。単 5 員環も二次構造とすることがある。(ii) 単員環が二つ重なった二重員環と呼ぶもので、二重 4 員環、と二重 6 員環(図 1d)である。本研究では 6 角柱と呼んでいる。(iii)さらに複雑な形状を持った 2 次構造も 3 つ報告されている。このような 2 次構造を複雑に組み合わせることで、ゼオライトは 3 次元構造を作る。ただし FAU においては 4 員環と 6 員環、また 6 角柱の 3 つの 2 次構造のみが現れる。図 1e に示したのは、ソーダライ

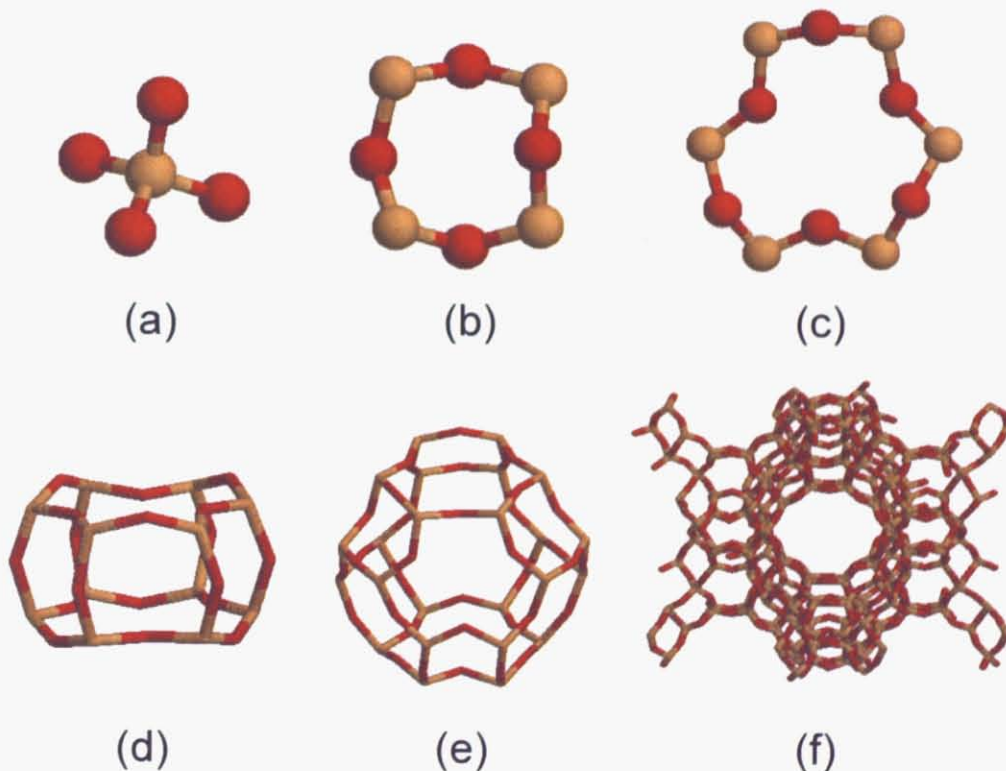


Fig.1 The atomistic model of (a) the first structure ( $TO_4$ ), (b) 4 membered ring and (c) 6 membered ring in zeolite drawn with the balls and sticks. In these figures, red balls show oxygen atoms and brown atoms show T atoms, i.e. Si or Al atom. Stick shows covalent bonds. And the structures of (d) hexagonal prism and (e) sodalite cage and (f) unit cell of FAU zeolite are drawn only with stick. In these figures, red parts of stick corresponds to oxygen atoms and brown ones corresponds to T atoms.



トケージと呼ばれる FAU に現れる構造体で、6 個の 4 員環と 8 個の 6 員環からなっている。このソーダライトケージを六角柱で繋ぎ合わせると、FAU 型ゼオライトが出来る。図 1f には単位格子の FAU が描かれている。4 つのソーダライトと 4 つの六角柱に囲まれて、大きな空間が出来るが、これはスーパーケージと呼ばれる。スーパーケージは直径およそ 1.3nm 程度とされ、直径およそ 0.74nm の 12 員環を通して、隣接する 4 つのスーパーケージと連結している。FAU 型ゼオライトは、結晶学的な単位格子あたり 8 つの六角柱、8 つのソーダライトケージ、4 つのスーパーケージと 8 つの 12 員環を含み、格子定数 2.4~2.6nm の立方体で、Fd3m の対称性を持つ。単位格子内の化学組成は  $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}$  であり、 $x$  は合成の条件によって、0 から 96 の範囲で変化させることが出来る。およそ  $x=64$  を境に、それより大きいものが親水性あるいは X 型と呼ばれ、それより小さいものは疎水性あるいは Y 型と呼ばれる。温度や湿度によって 0-240 個程度水分子を含むものとされている。本研究で対象としたのはこの単位格子である。

Na 単位格子あたりの Na イオンの個数は、Al の個数と等しい。おおよそ 4 つのサイト (Site I, Site I', Site II, Site III) が X 線回折[47]により確かめられている。Site I は六角柱の中心(図 2a), Site I' 六角柱をなす 2 つの六員環の中心付近(図 2b), Site II はソーダライトの 6 員環中心付近で Site I' ではないもの(図 2c), Site III は四員環の付近(図 2d)である。Na の拡散過程は非常に遅く平衡に至るまでに時間がかかることと、含水にともなってその分布を変化させることが知られており[103], その平衡状態における分布を正確に求めることは難しい。なお、本研究では Na は含水にともなっては其位置を変化させないものとして計算している。

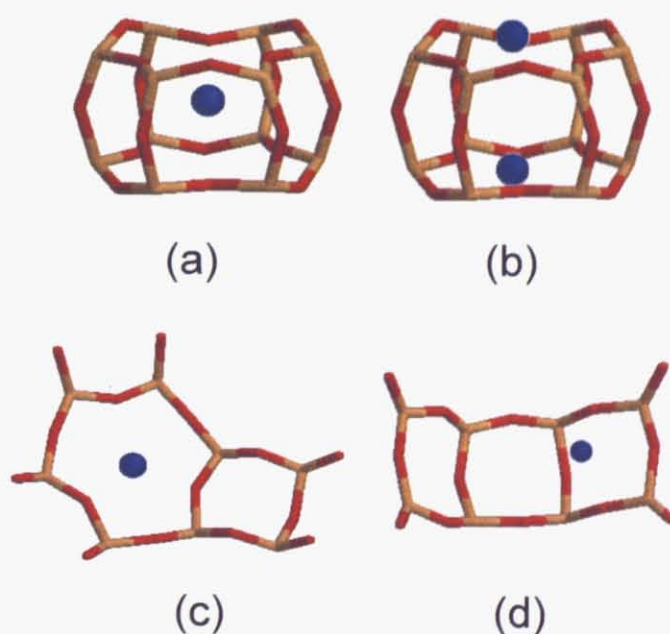


Fig.2 The atomistic model of Sodium ions at (a) Site I, (b) Site I', (c) Site II and (d) Site III in FAU zeolite drawn with the blue balls, which show the sodium ions, and sticks, in which the red parts corresponds to oxygen atoms and brown ones corresponds to T atoms.

## 参考文献

1. 小野 嘉夫; 八島 建明編, "ゼオライトの科学と工学"; 講談社: 東京, 2000.
2. IZA Structure Commission, <http://www.iza-structure.org/>
3. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
4. Fan, R.; Wu, Y. Y.; Li D. Y.; Yue M.; Majumdar, A.; Yang P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5254.
5. Li, J.; Stein, D.; McMullan, C.; Branton, D.; Aziz, M. J.; Golovchenko, J. A., *Nature* **2001**, *412*, 166.
6. Eijkel, J. C. T.; van den Berg A. *Microfluid Nanofluid* **2005**, *1*, 249.
7. Daiguji, H., Yang, P., Szeri, A. J.; Majumdar, A. **2004**, *4*, 2315.
8. Riehn, R.; Austin, R. H.; Sturm, J. C., *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1973.
9. Suzuki, S., Kawamura, K. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 13468.
10. Ichikawa, Y.; K. Kawamura; M. Nakano; K. Kitayama; Seiki, T.; Theramast, N. *Eng. Geol.*, **2001**, *60*, 127.
11. Faux, D. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7803.
12. Lee, S. H.; Moon, G. K.; Choi, S. G.; Kim, H. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1561.
13. Puibasset, J.; Pellenq R. J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 1933.
14. Puibasset, J.; Pellenq, R. J. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094704.
15. Spohr, E.; Hartnig, C.; Gallo, P.; Rovere, M. *J. Mol. Liq.* **1999**, *80*, 165.
16. Rovere, M.; Gallo, P. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 77.
17. Lee, W.K., Jordan, P. C. *Biophys. J.* **1984**, *46*, 805.
18. Roux, B.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3250.
19. Qiao, R.; Aluru, N. R. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1013.
20. Park, J. H.; Sinnott, S. B.; Aluru, N. R. *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 895.
21. 遠藤 明, 中岩 勝 (産業技術総合研究所), 私信
22. Davis, M. E. *Nature* **2002**, *417*, 813.
23. Dąbrowski, A. *Adv. Coll. Sci.*, **2001**, *93*, 135.
24. Moïse, J. C.; Bellat J. P.; Méthivier, A. *Microporous and Mesoporous. Mater.* **2001**, *43*, 91.
25. Demontis, P.; Suffritti, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2845.
26. Fuch, A. H.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7375.
27. Bussai C.; Hannongbua S.; Fritzsche S.; Haberlandt R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 310.
28. Bussai, C.; Fritzsche S.; Haberlandt R.; Hannongbua S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12444.
29. Cicu, P.; Demontis, P.; Spanu, S.; Suffritti, G. B.; Tilocca A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8267.
30. Demontis, P.; Stara, G.; Suffritti, G. B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4426.
31. Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *Chem. Phys.* **2003**, *292*, 53.
32. Jaramillo, E.; Chandross M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20155.
33. Brendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
34. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926.
35. Auerbach, S. M.; Henson, N. J.; Cheetham A. K.; Metiu, H. I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10600.

36. Jaramillo, E.; Auerbach, S. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9586.
37. Limtrakul, J.; Treesukol, P.; Ebner C.; Sansone, R.; Probst, M. *Chem. Phys.* **1997**, *215*, 77.
38. Svelle, S.; Arstad, B.; Koboe, S.; Swang, O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9281.
39. Louwen, J. J.; Vogt, E. T. C. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *134*, 63.
40. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, 1987.
41. Njo, S. L.; Fan, J.; Graaf, B. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *79*, 134.
42. Mortier, W. J.; Ghosh, S.K.; Shankar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4315.
43. Demontis, P.; Suffritti, G. B.; Bordiga S.; Buzzoni, R. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1995**, *91*, 525.
44. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.11; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
45. Nosé, S. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255.
46. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
47. Olson, D. H. *Zeolite* **1995**, *15*, 439.
48. Fitch, A. N.; Jovic, H.; Renouprez, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1311.
49. Kirschhock, C.; Hunger, B.; Martens, J.; Jacobs, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 439.
50. Olson, D. H. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2758.
51. Norby, P.; Poshni, F. I.; Gualtieri, A. F.; Hanson, J. C.; Grey, C. P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 839.
52. Buttefey, S.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9569.
53. Beuvas, C.; Guerrault, X.; Coudert, F.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 399.
54. Kirmse, A.; Kärger, J.; Stallmach, F.; Hunger, B. *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 241.
55. Chuikina, V. K.; Kiselev, A. V.; Mineyeva, L. V.; Muttik, G. G. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I* **1976**, *72*, 1345.
56. Boddenberg, B.; Rakhmatkarieb, G. U.; Hufnagel, S.; Salimov, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4172.
57. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1416.
58. Paoli, H.; Méthivier, A.; Jovic, H.; Krause, C.; Pfeifer, H.; Stallmach, F.; Kärger J. *Microporous and Mesoporous. Mater.* **2002**, *55*, 147.
59. Rick, S.W.; Stuart, S. J.; Berne, B. J.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6141.
60. Toufar, H.; Baekelandt, B. G.; Janssens, G. A.; Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* **1999**, *95*, 13876.
61. Rappe, A. K.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358.
62. K.S. Smirnov, B. van de Graaf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2475.
63. Njo, S. L.; Fan, J.; Graaf, B. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *79*, 134.
64. Smirnov, K.S.; Thibault-Starzyk F. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8595.

65. Smirnov, K.S.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7405.
66. Krynicki, K.; Green, C. D.; Sawyer, D. W. *Discuss. Faraday Soc.* **1978**, *66*, 199.
67. Lin H.-P.; Mou C.-Y. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 927.
68. Nicolis, G.; Prigogine, I. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, A Wiley-Interscience Publication: New York, **1977**.
69. Brovchenko, I.; Geiger, A.; Oleinikova, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1958.
70. Inagaki, S.; Fukushima, Y. *Microporous and Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 667.
71. Branton, P. J.; Hall, P. G.; Sing, K. S. W.; Reichert, H.; Schüth, F. S.; Unger, K. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2965.
72. Smirnov, P.; Yamaguchi, T.; Kittaka, S.; Takahara, S.; Kuroda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5498.
73. Crupi, V.; Dianoux, A. J.; Majolino, D.; Migliardo P.; Venuti V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2768.
74. Takahara, S.; Nakano, M.; Kittaka, S.; Kuroda, Y.; Mori, T.; Hamano, H.; Yamaguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5814.
75. Takahara, S.; Sumiyama, N.; Kittaka, S.; Yamaguchi, T.; Bellissent-Funel, M.-C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11231.
76. Mansour, F.; Dimeo, R. M.; Peemoeller, H. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 041307.
77. Takamuku, T.; Yamagami, M.; Wakita, H.; Masuda, Y.; Yamaguchi, T. *J. phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5730.
78. Bellissent-Funnel, M.-C. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 83.
79. Sonwane, C. G.; Jones, C. W.; Ludovice P. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23395.
80. Coasne, B.; Hung, F. R.; Pellenq, R. J. M.; Siperstein, F. R.; Gubbins K. E. *Langmuir* **2006**, *22*, 194.
81. Wright, A. F.; Lehmann, M. S., *J. Solid State Chem.* **1981**, *36*, 371.
82. Tsuneyuki, S.; Tsukada, M.; Aoki, H.; Matsui, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 869.
83. Zhuravlev, L. T. *Coll. Surf. A* **2000**, *173*, 1.
84. Coasne, B.; Pellenq, R. J. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2913.
85. Iarlori, S.; Ceresoli, D.; Bernasconi, M.; Donadio, D.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8007.
86. Jedlovsky, P.; Mezei, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5125.
87. Brovchenko, I.; Geiger, A.; Oleinikova, A.; Paschek, D. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 69.
88. Daiguji, H.; Oka, Y.; Shirono, K. **2005**, *5*, 2274.
89. Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **1996**, *12*, 1362.
90. Macquarrie, D. J. *Chem. Commun.* **1996**, *16*, 1961.
91. 稲垣 伸二, *R&D review of Toyota CRDL*, **2001**, *36*, 11.
92. Steinle, E. D.; Mithcell, D. T.; Wirtz, M.; Lee, S. B.; Young, V. Y.; Martin, C. R. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2416.
93. 丸山茂夫編, "マイクロナノ流体ハンドブック"; NTS: 東京, 2006.
94. Hille, B. *Ion Channels of Excitable Membranes 3rd ed.*, Inauer Assoc. Inc., Massachusetts, **2001**.
95. Roux, B.; MacKinnon, R. *Science* **1999**, *285*, 100.
96. Kurnikova, M. G.; Coalson, R. D.; Graf, P.; Nitzan, A. *Biophys. J.* **1999**, *76*, 642.
97. Qiao, R.; Aluru, N. R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4692.
98. Hussain, H.; Titiloye J. O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 143.



99. Kinoshita, T.; Mashimo T.; Kawamura, K. *J. Condens. Matter* **2005**, *17*, 1027.
100. Pérez-Mendoza, M.; Gonzalez, J.; Wright P. A.; Seaton N. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 7653.
101. 岡田 勲, 大澤 映二, “分子シミュレーション入門”(第3版), 海文堂, 東京, 1994.
102. Meier W. M. *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968.
103. Rubio, J. A.; Soria J.; Cano, F. H. *J. Coll. Int. Sci.* **1980**, *73*, 312.

## 謝辞

本研究は東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 人間環境学専攻 大宮司啓文助教授のご指導の下に行われました。研究を進めるにあたって、先生から多くのご助言を賜りました。ご迷惑かける場面も多々あったかとは思いますが、六年間という長きにわたり、大変お世話になりました。ここに感謝の意を申し上げます。

また同じく人間環境学専攻 飛原英治教授にも、研究を進めるにあたって、多くのご助言を頂きました。また、常に学生が研究しやすい研究室の体制づくりに心を配ってくださり、順調とは行かないまでも、楽しく研究を進めることができました。ここに感謝の意を申し上げます。

また博士請求論文としてまとめるにあたり、ご教示頂いた人間環境学専攻 岡本孝司教授、工学部機械工学科 丸山茂夫先生、同じく原子力国際専攻 長崎晋也先生の各先生方に厚く御礼申し上げます。

また所属期間の間に研究室でお世話になりました竹村先生、王先生、党先生、また斉藤助手にもここに感謝の意を表したいと思います。土屋さん、坂東さん、幕田さん、赤木さんの先輩方々、千坂君、岡本君はじめ多くの後輩たちにもここに感謝の意を表します。ありがとうございました。

そのほか学内外の友人や先生方など、挙げてはきりがありませんが、最後に 27 年支え続けてくれた両親への感謝を記して、本論文の謝辞とさせていただきます。

平成 19 年 3 月 9 日 城野 克広