

《 解 説 》

ナノ空間における単純流体の相挙動を理解する ー 分子シミュレーションを活用した相境界検討と 配位錯体系ナノ空間への展開 ー

宮原 稔

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻

ナノ細孔空間では、細孔壁からの引力場やナノスケール界面の効果によって、バルク相とは顕著に異なる相挙動を示す。スリット状やシリンダ状といった単純な幾何形状の細孔空間であっても、相挙動には多くの影響因子が重畳する結果、その理解には困難があり、特に固相の関与する相挙動についてこれが顕著であったが、我々は、種々の分子シミュレーション手法を活用し、影響因子の一つずつを単独にえぐり出して解析することによりその効果を見極め、熱力学的モデル化を行うことでその理解を図ってきており、少なくともスリット状ナノ空間での単純流体の相境界（凝縮・凝固・昇華および三重点）はいまやすべて解析的に予測可能となった。本稿ではこれらの検討を概説し、また他の幾何形状についての相図を俯瞰するとともに、「柔軟な」配位錯体（MOF）の吸着誘起格子構造転移への最近の研究展開を解説する。

1. はじめに

細孔に存在する分子集団は、固体からの引力ポテンシャル場や微視的スケールの界面の影響を受けることで、バルク相とは異なる相挙動を示す。固体壁の及ぼすポテンシャル場の典型的スケールは数nmであり、従って、このような特異な現象はナノメータスケールの制限空間で顕著に発現することになる。

このような現象をどのように解明・理解し、どのようにモデル化してゆけばいいのであろうか。もちろん、実験を種々の系で行い、結果を吟味することは重要である。例えばしかし、凝縮現象に影響を与える因子は、空間サイズ、空間形状、固体表面ポテンシャル場など、多種にわたる。たとえば、ある系の実測挙動がある理論・モデルで表現できなかった場合、それが理論の不備であるのか、実測した系での

影響因子自体がモデルからはずれたものであるからなのか、判断のつけようがない。

この問題に対して、分子シミュレーション手法は、種々の特性値が全て厳密に既知である「理想実験系」としての優位性が高く、複合系でのモデル検証に活用可能である。この検証を経たのちならば、理想系で成功したモデルが実在系で失敗した際には、その原因を検討することで、現象に関与している実在因子に肉薄できよう。複数因子の重畳する現象に対していきなり実在系での検討を行ったのでは不可能なアプローチである。

このような問題意識に立って著者らは、制限空間内での相転移現象を対象に、分子シミュレーションによる現象の解明・解析と、その熱力学的・工学的モデル化に取り組んできた。特に、物質種に依存しない汎用性を可能な限り追求するため、この分野でしばしば実験対象となる水（＝複雑分子）ではなく、単純流体をなすLennard-Jones系での相平衡を理解する必要があると考えた。

本稿では、ナノ空間内での状態変化の基礎を概観したのち、著者らが取り組んできた、ナノ細孔内で

受理日：2008年1月7日

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻

e-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

のLennard-Jones 物質の相図と相平衡の熱力学に関する研究結果について、その概要を紹介するとともに、ナノ空間における相図の全容を俯瞰する。最後に、「ゲート効果」とも呼ばれる、配位高分子多孔体 (Metal Organic Framework ; MOF) での吸着誘起格子構造転移への展開として、最近行った自由エネルギー解析結果を紹介する。

なお、第2節は相状態を考える前提としての古典的理解の解説であり、吸着に明るい諸兄は読み飛ばしていただければ幸いである。

2. 物理吸着の古典論的理解と一次転移の成立条件

物理吸着により細孔内に存在する物質の状態を議論するには、固体表面のもつポテンシャルエネルギーと細孔サイズを合わせ考える必要があり、それらの要因次第で、生じる現象と機構が様変わりする。以下にその古典的な理解を概説する。

2.1 分子 - 固体間相互作用

吸着現象の根源は、固体表面が作り出す引力相互作用エネルギーにあり、そこに親和性のある分子が引きつけられることで濃度上昇が起こる。引力相互作用の代表例は、いわゆる van der Waals (vdW) 力であって、その引力ポテンシャルエネルギーは距離 r の -6 乗に比例する¹⁾。これに加えて、近距離斥力エネルギーを距離 r の -12 乗で表したものが、無極性分子間によく適用される Lennard-Jones (LJ) 相互作用エネルギーである。

$$\phi^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで ϵ と σ は相互作用エネルギーと分子サイズを表すパラメータである。

固体表面から距離 z だけ離れた位置にある (吸着) 分子は、固体を構成する原子・分子のすべてと相互作用すると考えられるので、半無限に広がる固体中の原子 (数密度 N_s) について足し合わせることで、固体表面との相互作用エネルギーを考えることができる。吸着分子 (添字 g) - 固体原子 (添字 s) 間の LJ 相互作用パラメータを ϵ_{gs} および σ_{gs} としてこれを行えば、斥力が -9 乗、引力エネルギーが -3 乗の9-3ポテンシャルエネルギーが得られる。

$$\phi^{9-3}(z) = \frac{4\pi}{3} \epsilon_{gs} \sigma_{gs}^3 N_s \left[\frac{1}{15} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right] \quad (2)$$

この「足し合わせ」で象徴されるように、一般に吸着分子は、同種分子間相互作用エネルギーの数倍~数十倍の引力を固体表面から受けることになる。

このほか、固体についての積分を、2次元な固体「面」について行い、斥力と引力の次数が10と4の10-4ポテンシャル、さらに、10-4面が間隔 Δ で積み重なったものとして提案された Steele の10-4-3ポテンシャルなども代表的な相互作用モデルである。

なお、以上のポテンシャルは全て単一固体表面のものであるから、例えば幅 H のスリット細孔内の場合には、内部空間の位置 z での相互作用エネルギーは、向かい合う二つの固体壁からの寄与 ($\phi^i(z)$ と $\phi^i(H-z)$) の足し合わせとなる。

$$\phi^{\text{pore}}(z) = \phi^i(z) + \phi^i(H-z) \quad (3)$$

この際に z の原点は固体壁表面原子の中心にとるため、その近傍は実質的に吸着分子が入れない領域であることから、 H は実験系で対象とする細孔径とは1 σ 前後の違いがあることに注意が必要である。

ともあれ、以上のいずれのポテンシャルをとっても、その実質的な作用範囲は5 σ 程度であって、(3)式の重ね合わせの結果、およそ10 σ 程度以下の細孔ではその影響が顕在化し、たとえば後述するように、3~4 nm 程度の細孔で Kelvin 式がかなりの誤差を与えてしまうこととなる。また、2~3 σ 程度の作用範囲において引力効果は極めて顕著であり、これにより5~6 σ 程度 (約2 nm 程度) 以下の細孔内分子はこのポテンシャル場に強く拘束され、次節の「マイクロ孔充填現象」が生じる。このように、相状態はポテンシャル空間の特性と表裏一体に関わっている。

なお、シリンダ状細孔については、数学的記述が複雑になるが、同様の概念に基づくポテンシャルとして、9-3に相当するもの²⁾、10-4に相当するもの³⁾などが提出されている。

2.2 マイクロ孔充填現象と一次転移の消失

マイクロ孔内では、前述の通り、向かい合う細孔壁の及ぼす引力ポテンシャルが重なり合い、ポテンシャル場は極めて低い (負で絶対値は大きくて安定な) ものとなる。例えば、グラファイト質固体表面

は、細孔評価に多用される N_2 や Ar などの分子に対して、同種分子間相互作用エネルギーの十倍にも及ぶ安定化エネルギーを与え、細孔内ではそれがさらに数十%増~2倍程度まで高められる。吸着分子は、このような強い引力場に、液体に近いエントロピー状態でトラップされ、いわゆる「マイクロ孔充填現象」が生じる。この場合、強い引力場ゆえに、(平衡バルク相の条件にもよるが) 細孔内流体は容易にバルク相状態よりも高密度化し得る。

また一般に、細孔径が小さくなるほど、その内部の流体の臨界温度は低下し、マイクロ孔内では、次節で述べる毛管凝縮のような「一次相転移」が消失する(あるいは極めて低温下でしか生じなくなる)ことが知られており、このことは「非常に均一な径をもつ多孔体内であっても吸着等温線はなだらかな上昇しか示さない」という事実などから実験的にも示されている。なお、マイクロ孔内であっても「2次元的な」相転移-Layering Transition に類似の機構によるもの-はもちろん生じ得ることを附記する。

2.3 Kelvin式とGibbs-Thomson式

およそ2 nm程度以上の細孔内では、固体に接触している吸着分子層はさておき、細孔の内部空間に位置する分子集団は、凝縮(気液)や凝固(固液)などの一次相転移を示し得る。細孔径評価に多用される毛管凝縮現象はその一例であって、細孔のサイズ(幅 H)内に厚み t の吸着膜があって、その内部コア空間(半径 r)で凝縮が生じる相対圧力 p_g/p_s との関係が、例えばスリットについて、(4)式の修正Kelvin式で与えられることから、20世紀後半には、細孔分布の日常的測定法として定着している。

$$H = 2r + 2t = \frac{2v\gamma}{RT \ln(p_g/p_s)} + 2t \quad (4)$$

ここで v は凝縮液のモル体積、 γ は液の表面張力である。

これは曲率を持つ気液界面に起因するYoung-Laplace効果に基づく定式化であり、いわば「液体側の事情」のみを斟酌するものであって、確かに約10 nm程度以上の空間サイズについては正しい。しかし、数nmサイズの細孔になると事情が変わり、凝縮現象はKelvinの原理では表現不能となってしまう-まず第一には、固体表面からの引力場が凝縮現

象に寄与するからである。

凝縮と同様に、凝固現象にも、流体と固体表面との相互作用は多大に影響を与える。引力強度や空間の形状などの諸因子の重畳により、ナノ空間での凝固点はバルク相での凝固点より低くも高くもなり得ることをすでに我々は明らかにしているが、一方、Kelvin式と同一の古典的概念に基づき、固液界面張力 γ_{sl} 、固相分子容 v_s 、界面接触角 θ 、融解エンタルピー Δh_m を用いて細孔内の凝固点 T のバルク凝固点 T_f からの変動を記述するGibbs-Thomson式

$$T_f - T = \frac{2\gamma_{sl}T_f}{H\Delta h_m} v_s \cos\theta \quad (5)$$

は、凝固点が低下する場合に限り、また、空間サイズが約10 nm以上の場合に限り、凝固点を表現し得るにすぎない。

以下には、上述したナノ空間特有の因子によって、相挙動がどのように影響されるのかを、主に概念に絞って、最近の成果を解説する。

3. ナノ細孔内凝縮現象

3.1 シングルナノ空間でのKelvinモデルの破綻

全自動吸着測定装置の普及により、毛管凝縮による多孔体の細孔分布測定はきわめて容易なものとなってきているが、その解析結果の盲信は危険である。

IUPAC定義に言うマイクロ孔では、前述の通り細孔壁からの引力場によるマイクロ孔充填現象が吸着の支配原理となって「凝縮」という一次相転移は消失するため、毛管凝縮原理に基づく細孔分布推算は意味をなさない。一方で、10 nm程度以上の細孔については、本理論の適用は極めて健全といえる。現在も問題を孕むのはこの狭間の領域-シングルナノ領域-である。

Kelvinモデルが、ナノ細孔については細孔径を過小評価することが80年代後半ごろからたびたび指摘されている⁴⁻¹⁴⁾。ところが、90年代になっても細孔径評価手法としては依然としてKelvinモデルが多用されつづける問題が残された。細孔特性評価の観点から正確さと簡便さを兼ね備えたモデルが存在しなかったのであろう。

3.2 凝縮機構の概念と細孔内液体の特徴

以上のような問題意識から筆者らは、ナノ細孔内

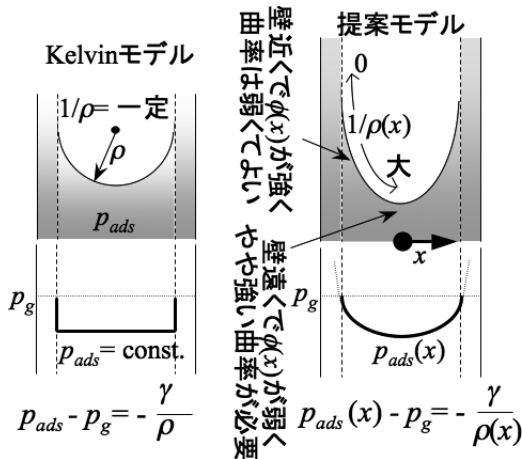


図1 ナノ空間内凝縮機構の概念

凝縮を表現する簡易モデルの構築を行った。モデルの概念のみを示せば図1のようになる¹⁵⁻¹⁷⁾。ポイントは、細孔壁引力の効果、および、曲がった表面の平面の値よりも強い表面張力という、二つのナノ特有の因子により、Kelvinモデル(図1左)で予想されるよりも凝縮が容易になるという概念である。スリット形状に対する基礎式は、

$$RT \ln \frac{p_g}{p_s} = - \frac{v\gamma(\rho)}{\rho(x)} + \Delta\phi(x) \quad (6)$$

であり、凝縮に要する自由エネルギーが、局所曲率半径 ρ に依存した表面張力 $\gamma(\rho)$ によるYoung-Laplace効果(右辺第一項)に加えて細孔壁引力相互作用 $\Delta\phi(x)$ (同第二項)の和で補償される。このとき、分子は曲率効果しか考慮しない場合に比べ「楽に」凝縮できるので、ある細孔径に対する凝縮の相対圧 p_g/p_s はKelvin式が与えるよりも低いものとなる。

なお、ここで第二項は、(2)式に例示したような「固体表面(細孔空間内)の相互作用そのもの」ではなく、それが吸着質自身の液体状態に比べてどれだけ強いかという「過剰量」であって、標準等温線の吸着厚みデータから推定可能である¹⁸⁾。以上の詳細は原報(スリット¹⁵⁾、シリンダ¹⁷⁾)あるいは解説¹⁹⁾を参照頂きたい。

Kelvinモデルの過小評価の度合いは細孔径にはあまり依存せずほぼ一定の誤差を示すが、その値は細孔壁の引力の強さで変わる。例を挙げれば、カーボ

ン系材料で1 nm強、シリカ系で1 nm弱、MCM-41系で0.5~0.7 nmである。すなわち、シリカゲルのピーク細孔径が、Kelvinモデルに基づくBJH法やDH法などで3 nmと出たら、実は4 nm弱であると理解すべきである。(6)式に基づいたモデルは、何らの追加測定なしにこれらを正しく推定可能であり、理想実験系としての分子シミュレーション結果との比較・検証¹⁵⁻¹⁷⁾を経て、超均質メソ多孔体FSM-16を用いた実在系との比較²⁰⁾でも、その妥当性を示した。

なお、臨界凝縮状態で細孔内液体が示す圧力はバルク圧よりはるかに低く、ナノ細孔内ではマイナス百気圧のオーダーにあるが、平衡気相が飽和蒸気圧に近づけば気液界面の曲率が「ゆるむ」ことで負の絶対値は減少し、飽和蒸気圧下では細孔壁相互作用力によってむしろ圧縮状態になり得るという多様性も、ナノ細孔内液体の特徴として重要である。これについては凝固現象との関連で次節でも言及する。

4. ナノ細孔内凝固現象

細孔内凝固現象についての理解は、凝縮現象に比べさらに心許ない。細孔内凝固点の実験例自体は多く、半世紀以上にわたって、多孔体内での凝固点「降下」が種々の液体について実測されている²¹⁾一方で、用いられてきた多孔体に多様性が極めて乏しい—シリカ系の材料に限られる—からである。従って、多様な系での凝固挙動の検討が望まれるところであるが、その目的に最適と思われる分子シミュレーション手法が制限空間内固液相転移現象に適用された例は90年代までには極めて少なかった²²⁾。

こうした場での固液相転移現象には、少なくとも

- 1) 細孔壁相互作用力²³⁾
- 2) 細孔幾何形状²⁴⁾
- 3) 平衡バルク気相圧²⁵⁾

などの諸因子が多分に影響すると筆者らは考えてきたが、こうした効果が複雑に拮抗するであろう実在系の結果をいくら積み重ねても、現象の整理・体系化にはほど遠いと言わざるを得ない。ここにふたたび分子シミュレーションの必然があった。

これまでに、細孔内凝固点は常に降下するのではなく種々の多様性を示し得ることを分子シミュレーションで明らかにしてきたが、その起源は、凝縮現象と同様に、界面張力効果と細孔壁ポテンシャル効

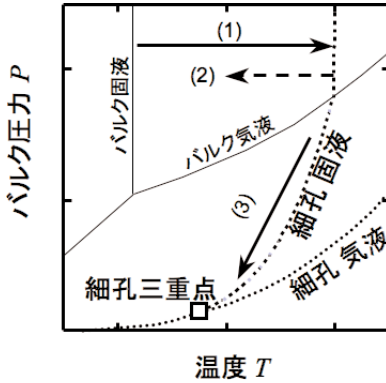


図2 バルク相図に重ねて示された強引力壁からなるスリット状ナノ細孔内での相境界の概念

果にあると考えており、細孔内分子集団が「感じる」圧力が平衡バルク相とはまったく異なるという観点から、工学的モデル化を併せて行ってきた。これらの検討の結果として構築された、カーボンなどの強引力ナノ細孔内の相図は、概念的に図2のようになる。

まず、(流体自身の固体状態よりも) 引力の強いスリット空間内では圧縮効果により凝固点が増加することを初めて示し²³⁾、凝固点予測モデルを提案した [図2の矢印(1)]。またシリンダ状細孔内では分子が結晶配置を取り難いのでスリットよりも凝固点は低下すること [同矢印(2)]²⁴⁾、さらに、平衡バルク相が飽和蒸気圧以下の気相の場合には、毛管凝縮液体内の負圧の甚だしい変化によって、細孔内固液共存線が著しい曲がりを見せること [同矢印(3)]²⁵⁾などを明らかにしている。さらに、細孔内三重点を決定・モデル化²⁶⁾、引き続き検討した昇華曲線の検討^{27,28)}により、細孔内相図の全容を明らかにした。同時に進めたモデル化によって、スリット状ナノ細孔内における単純流体の相境界はいまやすべて解析的に予測可能である²⁷⁾。以下に、その概要を解説する。

4.1 飽和蒸気圧下でのスリット細孔内凝固点²³⁾

平衡バルク相が気液境界線上にあるという条件下で (すなわち飽和蒸気暴露または液浸漬状態の多孔体)、グラファイト壁細孔内のLJメタンが示す平均密度を、温度に対して示したのが図3である。 σ で無次元化した種々の細孔幅 H^* について、ある温度

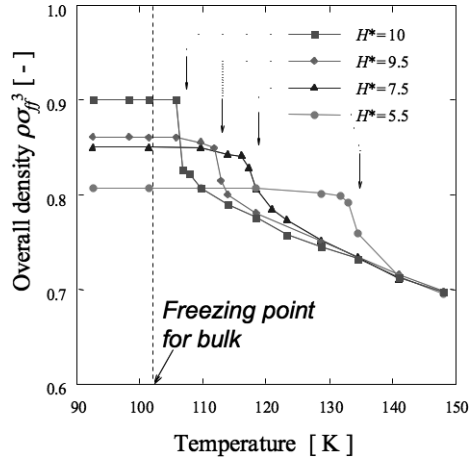


図3 グラファイト壁からなるスリット細孔内でのLJメタンの密度変化。平衡バルク相は気液境界線上

で急激な密度変化を示し、それより以下の温度では熱膨張係数がほぼ零となるため、これは固体状態への転移と考えられる。しかも転移はこのLJ流体のバルク凝固点102 Kよりも有意に高い温度で起こり、そのずれ幅は細孔径に顕著に依存している。

また、細孔壁相互作用の効果の検証のため、「弱い」壁の特殊な例として、LJメタン自身で構成された細孔壁、および引力のないHard wallを設定した場合には、Hard wall内では凝固点が著しく低下する一方、メタン壁細孔内ではバルク凝固点(102 K)近傍で転移が発生しており、妥当かつ唆に富む結果が得られた。すなわち、「細孔壁ポテンシャルが自身の固体状態よりも強い/弱いかが、凝固点上昇/降下の分岐目であることを明確に示しており、この考えに基づき、流体自身の固体状態と比した「細孔内での過剰ポテンシャル」 $\Delta\Psi$ を用いて、次式の通りバルク相凝固点 T_f からの凝固点変動 $T_a - T_f$ のモデル化と検証に成功している。

$$\frac{T_a - T_f}{T_f} = - \frac{\Delta\Psi}{\Delta h_m} \quad (7)$$

4.2 ナノ細孔での擬似高圧効果

前節での凝固点上昇の起源は、細孔壁引力による擬似高圧状態と考えているが、これと整合する他の実験事例は多い。まず著者ら²⁹⁾は、液相吸着系ではあるが、ナノ細孔性活性炭への芳香族化合物の水溶

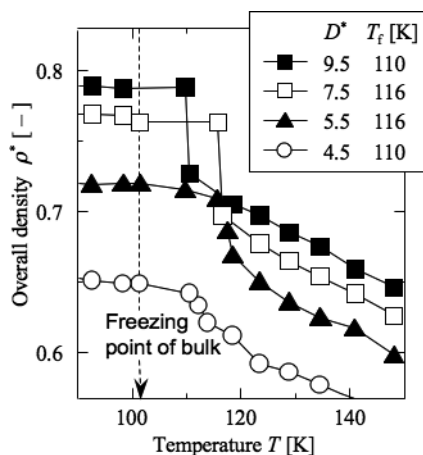


図4 カーボン壁からなるシリンダ細孔内でのLJメタンの密度変化。平衡バルク相は気液境界線上

液からの吸着について、ナノ空間内の吸着分子は、バルク状態が常圧にあって、細孔内では分子容がかなり小さくなり、千気圧程度に圧縮された状態にあると考えてモデル化が可能であることを明らかにしている。また、金子ら³⁰⁻³²⁾の一連の検討により、活性炭素繊維の1 nm程度の細孔空間内で種々の高圧下類似の現象が見出されている。例えば、NOの二量化とNO₂への迅速反応³⁰⁾、NOと水のクラスレート形成³¹⁾、メタンハイドレート類似構造の形成³²⁾などが挙げられる。これらは、バルク相では千気圧オーダーの圧力下ではじめて生じる現象であり、相互作用の強い壁からなるナノ制限空間が、高圧類似の状態を作り出すことを示す好例と言えよう。

4.3 シリンダ状細孔内凝固点：幾何形状効果²⁴⁾

最も単純な細孔形状のもう一つの例としてシリンダが挙げられよう。この「単純な」系では、凝固挙動はスリットよりかなり複雑となる。シリンダ内では、分子集団がその望むままの固体格子構造をとるのに明らかに困難が伴うからである。細孔壁ポテンシャルに圧縮されつつも幾何学的に不利な制限条件を課せられた分子集団は「苦しまぎれ」の凝固挙動を示した。カーボン壁シリンダ細孔内での平均密度は温度に対して図4となり。どの細孔径 D^* でもバルク凝固点より高い温度において密度の急激な変化が生じ、凝固点の上昇が認められたのはスリットと同様であるが、細孔内凝固点は110 K近傍に留まり、スリッ

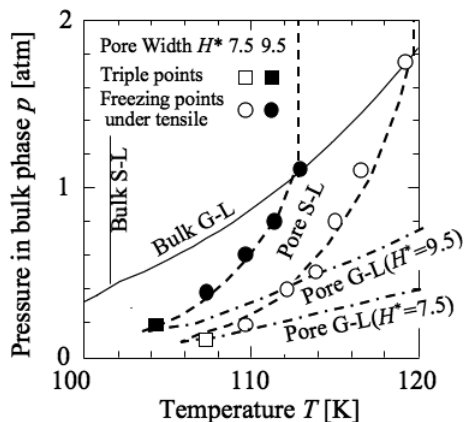


図5 バルク相図に重ねて示された、グラファイト壁からなるスリット細孔内でのLJメタンの固液境界と三重点。気液境界のモデル予測も併せて示す

トで見られたような細孔径に対する単調な傾向が存在しない。これは、細孔径が小さいほど、固体的な秩序配置形成にはより大きな障害を受けるであろう一方で、壁引力の重なりによって強い相互作用力を受け強く圧縮されるという、二つの効果が競合・相殺した結果が「細孔径に鈍感な凝固点上昇」と考えられよう。

以上の検討は全て「飽和蒸気圧下」であったことを改めて述べておきたい。ナノ細孔内分子集団の状態は多様であり、次節で述べるように、平衡バルク相条件によっては全く異なった温度での転移も起こり得る。

4.4 毛管凝縮条件下での凝固現象：tensile 効果²⁵⁾

毛管凝縮条件下では細孔内液体の圧力は気相圧よりはるかに小さく、容易に負圧 (tensile) 状態となる。前節に、圧縮効果が凝固点上昇を生み出す起源であろうと述べた。ならば毛管凝縮条件下での負圧効果は凝固点の降下を生じさせるはずであろう。

飽和蒸気圧以下の種々の平衡気相圧力と平衡にあるスリット状カーボン壁細孔内でのLJメタンの固液共存点を図5にバルク相図^{33,34)}と併せて記すが、バルク相の凝固点は圧力に対して極めて鈍感で殆ど変化しないのに、細孔内凝固点はバルク相の平衡蒸気圧に対して著しい変化を示した。この凝固点降下は、細孔内凝縮液が感じている圧力降下の帰結である。なお、図中の破線は筆者らによる熱力学モデルであ

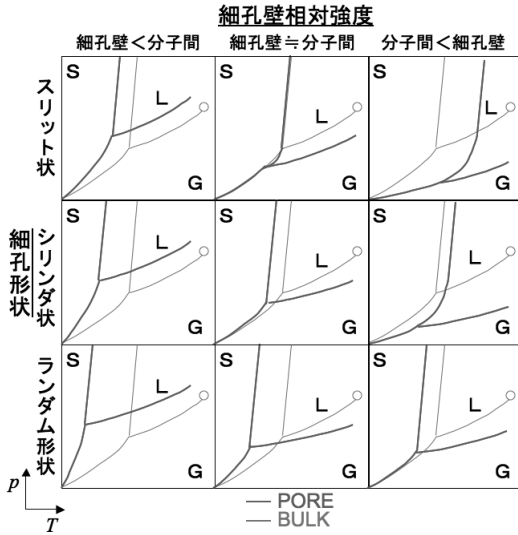


図6 バルク相図に重ねて表したナノ細孔内であり得る様々な状態図。細孔壁の引力強度と細孔の幾何形状に依存しての多様性が少なくとも定性的に俯瞰できる

り、分子シミュレーション結果を良好に表現している。導出の詳細はここでは省略するが、バルクの固液共存線を表す Clausius-Clapeyron 式を細孔内凝縮液に適用した上で、細孔内凝縮液が感じる圧力を、バルク蒸気圧の飽和値からの自由エネルギー偏倚 $kT \ln(p/p_s)$ に関係づけることにより、液体の分子あたりの体積 v_l とバルク相での固液共存線の傾きを与えるエントロピー差と分子容差の比 $(\Delta s/\Delta v)_{\text{bulk}}$ を用いて、次式の共存線の関係 (p, T) が導出できる。

$$p = p_s(T) \exp \left[- \left(\frac{\Delta s}{\Delta v} \right)_{\text{bulk}} \frac{v_l}{kT} (T_a - T) \right] \quad (8)$$

4.5 臨界凝縮条件下での凝固現象：三重点²⁶⁾

前出の図5中に四角プロットで示した点は、分子シミュレーションで得られた細孔内三重点の二例である。これは、十分に長い凝縮液相を、それよりもまたさらに十分長い細孔中に保持した状態（すなわち「臨界凝縮状態」）での凝固転移を検出することで得た。

$H^* = 7.5$ の細孔における、飽和蒸気圧下での凝固点 T_a は約 118 K であり²³⁾、細孔壁ポテンシャルによる圧縮効果によって著しい凝固点上昇を示しているが、この凝固点上昇のうち 11 K が、毛管凝縮による

tensile 効果によって打ちされたことにより、三重点温度 107 K は、結果的にバルク相との差が小さい。一方、三重点の圧力は著しくバルクの値より著しく低下している。

図中の破線群は、3.2 節の気液平衡（毛管凝縮）モデルと、4.4 節の tensile 効果に基づく凝固モデルによる予測である。したがって、これらの交点が三重点の予測値となるが、これらは分子シミュレーション結果を良好に表現している。なお、LJ 流体のバルク相での性質はほぼ完全に把握されている^{33,34)} ため、これらの二つのモデルは一切の調節パラメータを含まないことを附記する。

4.6 細孔内固相が示す圧力：昇華曲線^{27,28)}

残された共存線はただ一つ、昇華曲線あるいは気固共存線である。詳細は省略するが、強引力壁スリット細孔内での分子シミュレーション結果は、昇華曲線が、小さい細孔ほど顕著に右シフト（凝固点上昇）する結果を与えた。一方、前項の細孔内三重点、ここでは $(p|_A, T|_A)$ と書くが、これを基点とした Clausius-Clapeyron 型の簡易なモデル

$$\ln \frac{p|_B}{p|_A} = - \frac{\Delta h_s}{k} \left(\frac{1}{T|_B} - \frac{1}{T|_A} \right) \quad (9)$$

によって、任意の昇華線上の点 B $(p|_B, T|_B)$ が予測できることを明らかにしている。ここで Δh_s (LJ 流体の昇華エンタルピー) は文献^{33,34)} で与えられ、ここでも調節パラメータは一切不要である。

4.7 ナノ細孔空間での相挙動の俯瞰

以上の検討とモデル化により、少なくとも、強引力壁のスリット細孔内の単純流体については、図2に定性的に示した状態変化は、すべて定量的な予測が可能である。ここで留意頂きたいのは、図2や5のように、細孔内相図を細孔「外」での平衡圧力で記述することの重要性である。すなわち、細孔内シミュレーションは常にそれと平衡なバルク相の状態を明らかにしつつ行わねば意味がない—細孔内部の圧力を直接測定したり制御する術を我々は持ち得ず、したがって、それと平衡にあるバルク相の圧力を通じてしか、我々は物質状態の制御を行ない得ないからである。

一方、シリンダ状細孔では凝固に対する阻害効果

が明らかとなった。この定量化にはいまだ困難が伴うが、少なくとも定性的には、このような幾何学的な阻害効果と、細孔壁引力強度を二つの重要な因子として、図6のような俯瞰が可能であろう。まず上段のスリット状細孔では、壁引力が強いほど、気液境界は下へ、固液境界は右へシフトするとともに、流体分子間と同等かそれより強い場合には tensile 効果による曲がった固液境界線部分が発現する。一方、シリンダ細孔では、スリットと比して、気液境界はほぼ変化しない（「液体」に対しては幾何阻害は無視できるため）ものの、固液境界は幾何阻害により低温側へシフトする。秩序性がさらに失われたランダム形状空間では固液境界の低温シフトはより顕著となり、各々の細孔強度に対応して、下段のような相図となるであろうことが予想される。

定量性確立はいまだ途上にあっても、このような俯瞰は、ナノ空間での物質状態が重要となる操作・設計において、技術者・研究者の意志決定に幾ばくかの貢献を与え得るものと期待しつつ、ここに示した次第である。定量的検証を見ていないがゆえ、その妥当性・健全性について、何なりと諸賢のご意見を頂戴できれば有り難く存するところである。

5. 配位錯体の吸着誘起格子構造転移

有機金属フレームワーク (MOF) として知られる多孔性配位錯体のうち、相互貫入型や積層型など柔軟な構造変化が可能な第三世代MOFは、ゲート効果と呼ばれる特異な吸着挙動を示すことが知られているが、その機構は実験的にも理論的にも未解明の点が多い。著者ら³⁵⁾は最近、相互貫入ジャングルジム (JG) 型のナノ空間における吸着挙動について、分子シミュレーションを活用した自由エネルギー解析により吸着誘起構造転移の機構解明を試みたので以下に概説する。

5.1 方法

ナノ配位空間の本質的な特徴を見出すべく、錯体の詳細な原子構造には拘泥せず、現実系の特徴を有しつつ単純なナノ空間を設定した上で、平衡バルク相状態を設定可能なGCMC法により検討した。

「柱」を12-6型LJ分子の一本鎖としてモデル化し、図7のように、格子間隔 d の立方格子状に柱を配置した二つの錯体モデルを相互貫入させ、ユニットセ

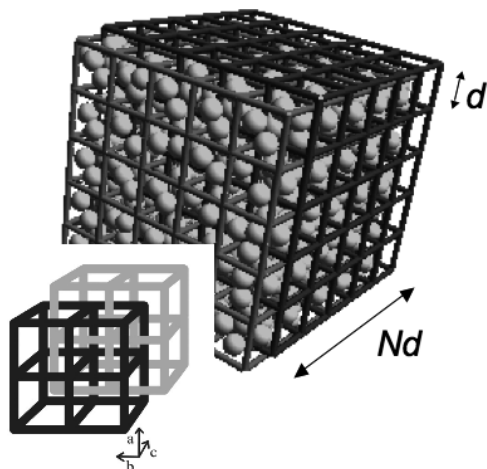


図7 相互貫入型ジャングルジムのユニットセルと吸着スナップショット (左下: 相互貫入のイメージ図)

ルを構成した。これに周期境界を設定することで無限の広がりを模擬している。吸着質分子はLJメタンである。無次元温度 $kT/\epsilon = T^* = 1$ ($T = 148.1$ K)のもとで、種々の気相圧について、JGの相対位置（ずれの度合い “Gap”）に対してGCMCを行い、吸着状態と全系の自由エネルギーマップを求めた。

5.2 結果概要

種々の検討の結果、吸着に伴いJG間の相対位置に対する自由エネルギープロファイルは、柱の太さ、相互作用強度、単位格子サイズ、吸着分子の大きさ、引力強度などに応じて多様な変化を示し、これに対応して種々の様式の構造転移を示し得ることが明らかとなった。その中で、Benzene様分子柱が 3σ の格子間隔で構成する相互貫入JGにおいて、図8に示すように、低圧では相互に中心に位置する無吸着状態 (Gap = 1.5σ) が安定である一方、気相圧の増加に伴い、柱同士が密着することで吸着分子を受け入れた状態が徐々に安定化されて第二極小を生じ、さらに高圧では極小値の大小が逆転し、吸着空間を生み出す構造転移を発生し得ること、いわゆるゲート効果が発現することが自由エネルギーマップから証明された。また、極小間には熱的に有意な高さのエネルギー障壁が存在しており、これがゲート効果のヒステリシスの起源と考えられよう。このときの吸着等温線は図9となり、有意なヒステリシスを持つゲート効果が予測可能である。

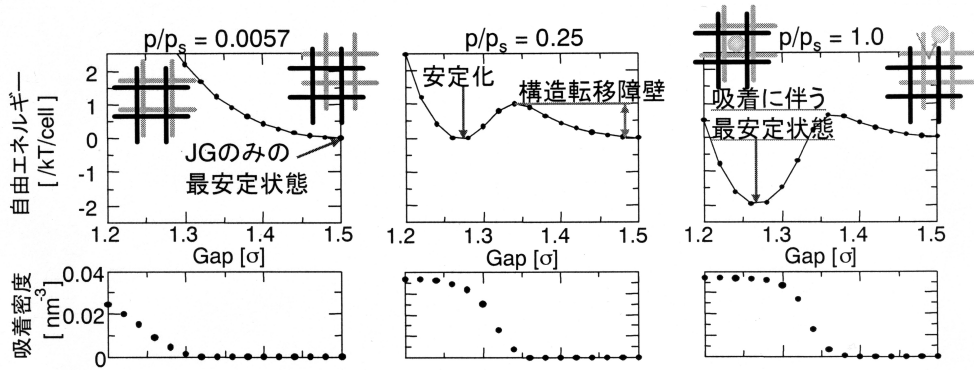


図8 二つのJG間のずれ (Gap) に対する自由エネルギープロファイル。Gap = 1.5は中央 (対称) 配置を意味する。下段は各Gapにおける吸着密度

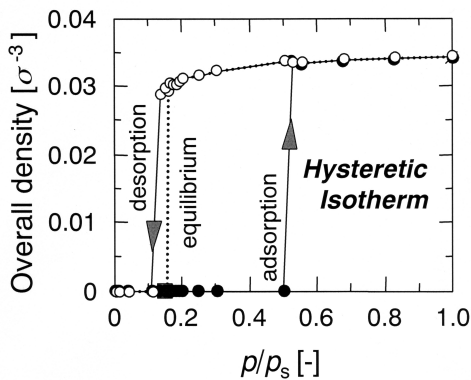


図9 自由エネルギー変化から求められた吸着等温線。ヒステリシスを伴うゲート効果が現れている

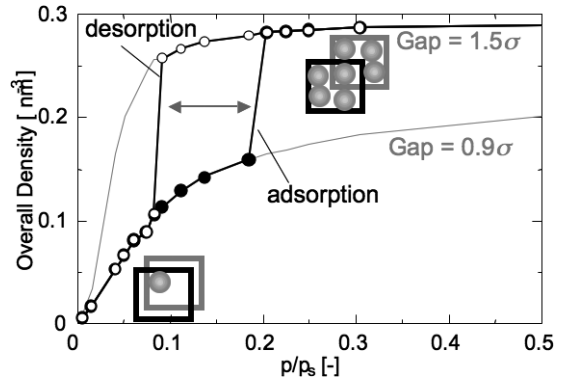


図10 「細い」柱についての自由エネルギー解析から予測された、図9とは異なる機構での格子構造転移の例

一方、少し細い柱×3σ間隔格子では (図10)、低圧では柱接着時 (Gap = 0.9σ) が安定で当初から吸着空間が存在するため徐々に吸着量が増加するが、高圧では中心配置で高吸着量を持つ状態がGlobal minimumに代わるという、上記とは異なる機構での構造転移が見出された。

上記を始めとする多様性は全て空間の特性値から理解及び予測が可能であり、本研究成果は、多孔性錯体への吸着における格子構造転移と低圧吸着ヒステリシスに向けて、独創的理解を与える新機軸となり得よう。今後もさらなる展開を進める予定である。

6. おわりに

ナノ空間特有の因子が引き起こす特異な相挙動について述べてきた。いずれの場合も、特異性の起源

として、細孔壁からの引力相互作用—特に細孔内分子集団自身の相互作用強度に比しての相対的強度—がまず第一に重要であり、さらに、それによって誘起される圧縮効果やナノ細孔内ゆえに成立し得る tensile 状態などの細孔内液体特有の「圧力」が、相転移変動を生じさせる重要因子と考えている。

細孔内現象解析の際にまず重要なことは、実験にしろシミュレーションにしろ、必ずその細孔領域と平衡なバルク条件を明らかにしつつ、検討を行うことであろう。例えば製造プロセスで操作者が制御できるのは、マクロなバルク因子だけなのであるから。

また、分子シミュレーションを用いる際には、それが必ず現実系とのリンクを保っていることが肝要である。例えば「シミュレーションでは設定できるが現実にも求めようのない物性や条件」をモデルに持

ち込んだところで、それは工学としては何の役にも立たない。これに加え、現象の鍵となる物性・特性値が何なのかを見出すことに努めると同時に、世には日々新しい物質が創出されるのであるから、任意の物質系に対してその特性値を同定できる手法開発が、モデル化の両輪として必要となろう。

こうした点を意識しつつ筆者らは、多数の因子が拮抗する細孔内諸現象の理解とモデル化を行い、必要最小限の実験から系を特徴づける物理量を抽出し、諸現象を合目的的に予測できる工学的手法の確立を、今後もまた目指してゆきたいと考えている。

文 献

- 1) J. N. Israelachvili 著 (近藤 保, 大島広行訳), 分子間力と表面力, 第2版, 朝倉書店, p.27 (1996).
- 2) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton, and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1789 (1986).
- 3) 例えば A. V. Neimark and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, **62**, 4611 (2000) などで適用されている。
- 4) D. Nicholson, *J. Physics D*, **1**, 3416 (1968).
- 5) R. Evans and P. Tarazona, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 557 (1984).
- 6) R. Evans and U. M. B. Marconi, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 415 (1985).
- 7) R. Evans, U. M. B. Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376 (1986).
- 8) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton, and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 1789 (1986).
- 9) B. K. Peterson and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **62**, 215 (1987).
- 10) G. S. Heffelfinger, F. van Swol, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **61**, 1381 (1987).
- 11) B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. M. B. Marconi, and F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6487 (1988).
- 12) P. B. Balbuena and K. E. Gubbins, *Fluid Phase Equilib.*, **76**, 21 (1992).
- 13) S. Jiang, C. L. Rhykerd, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **79**, 373 (1993).
- 14) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- 15) T. Yoshioka, M. Miyahara, and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 274 (1997).
- 16) M. Miyahara, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124 (1997).
- 17) M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 4293 (2000).
- 18) M. Miyahara, T. Yoshioka, J. Nakamura, and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 103 (2000).
- 19) 宮原 稔, 触媒, **41**, 15 (1999).
- 20) H. Kanda, M. Miyahara, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 6622 (2000).
- 21) 例えば J. A. Duffy, N. J. Wilkinson, H. M. Fretwell, M. A. Alam, and R. Evans, *J. Phys. Cond. Matter*, **7**, L713 (1995); 古くは W. A. Patrick and W. A. Kemper, *J. Chem. Phys.*, **42**, 369 (1938) など。
- 22) 現実的な系での検討は W. J. Ma, J. R. Banavar, and J. J. Koplik, *J. Chem. Phys.*, **97**, 485 (1992); M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997); M. W. Maddox and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659 (1997); H. Dominguez, M. P. Allen, and R. Evans, *Mol. Phys.*, **96**, 209 (1999) などに限られる。
- 23) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997).
- 24) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Langmuir*, **16**, 8529 (2000).
- 25) M. Miyahara, H. Kanda, M. Shibao, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9909 (2000).
- 26) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6173 (2004).
- 27) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Adsorption*, **11**, 295 (2005).
- 28) H. Kanda and M. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, **126**, 054703 (2007).
- 29) M. Miyahara, S. Iwasaki, and M. Okazaki, "Fundamentals of Adsorption", M. D. LeVan ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, p.635 (1996).
- 30) K. Kaneko, *Carbon*, **38**, 287 (2000).
- 31) K. Kaneko, *Colloids Surfaces A*, **109**, 319 (1996).
- 32) J. Miyawaki, T. Kanda, T. Suzuki, T. Okui, Y. Maeda, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2187 (1998).
- 33) D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149 (1993).
- 34) R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43 (1995).
- 35) 杉山隼人, 足立裕文, 渡邊 哲, 田中秀樹, 宮原 稔, 第60回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 3F04, p.255 (2007)

Understanding Phase Behavior of Simple Fluid Confined in Nanospace
– Molecular Simulation Study for Finding Phase Boundaries
and Exploring into MOF Nanospace –

Minoru Miyahara

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

The phase behavior of fluid confined in nanospace often significantly differs from those in bulk phase, because of the possible effects of attraction from pore walls and interfaces in nanoscale. Even for such simple geometries as slit and cylinder, much difficulty comes from simultaneous affection of numerous factors onto the phase behavior, which especially applies to those involving solid phase. The authors employed various types of molecular simulation techniques in order to elucidate the influence of each factor, which was to be thermodynamically modeled for prediction of the phase boundaries. On the basis of the series of findings and models, an entire phase diagram of confined Lennard-Jones fluid, at least in slit-shaped nanopore, can now be predicted, which includes all of the phase boundaries for gas-liquid, liquid-solid, gas-solid coexistence, and the triple point. This article reviews first the recent activities by the authors, then overviews the phase diagram for other geometries, and finally presents hot results for the adsorption-induced lattice structure transition of "flexible" nanoporous bodies (MOF: Metal-Organic Frameworks).

Keywords: Nanopores, Lennard-Jones Fluid, Capillary Condensation, Freezing/Melting, Molecular Dynamics, Grand canonical Monte Carlo