

細孔内での表面-分子相互作用と分子吸蔵パターンの相関に関する モンテカルロ・シミュレーション

(熊本大院自然科学) 藤田 基輝・○福田 剛行・井手 誠・杉本 学

【緒言】 近年水素吸蔵材料などの開発に関連して、多孔性材料の開発とそれによる分子吸蔵に関する研究が活発に行われている。多孔性材料の分子設計や分子吸蔵現象の理解を深めるためには、細孔の内部表面と気体分子の間に働く相互作用と分子吸蔵状態の相関を系統的に調べる必要があると思われる。本研究では、この相関を調べる目的で、表面原子と気体分子の相互作用を系統的に変化させたモンテカルロ・シミュレーションを行ったので報告する。

【計算方法】 NVT アンサンブルによるモンテカルロ・シミュレーションを行った。このシミュレーションでは、2枚の基板で挟まれた細孔において気体分子が封入されたモデルを検討した。基板は金原子 400 個 (20×20) からなるとし、周期境界条件によって2次元ナノ細孔のモデルとした。シミュレーション・セルは、金原子間の距離と原子数から、1辺が 58.58Å の立方体とした。気体分子としてはプロパン分子を想定し、常温常圧でのプロパンの密度とシミュレーション・セルの大きさから分子数を決定した。気体分子間および表面原子-気体分子間の相互作用はレナード-ジョーンズポテンシャル

$$V_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

で表現される van der Waals 相互作用によるものとし、Pu らが決定したパラメーター[1]を用いた。ここで Pu らの論文に従って、プロパン分子は球状分子として取り扱った。ポテンシャル関数のカットオフ距離は 30 Å とした。

気体分子と表面原子の相互作用と吸着構造の相関を系統的に調べるため、両者の間に更にクーロンポテンシャルが働くとしたポテンシャル関数

$$V_{\text{gs}} = V_{\text{vdW}} + xV_{\text{C}} \quad (\text{ただし } V_{\text{C}} = q_{\text{g}}q_{\text{s}}/r_{\text{gs}})$$

を考え、その重み (x) を変えて吸着構造の変化を調べた。ポテンシャル関数の一例を図2に示す。

【結果と考察】 分子吸蔵の計算シミュレーション研究では通常グランドカノニカルアンサンブルが行われる。このアンサンブルによるシミュレーションでは分子数の増減によって気体分子間の相互作用が増え、結果として分子数の効果が吸

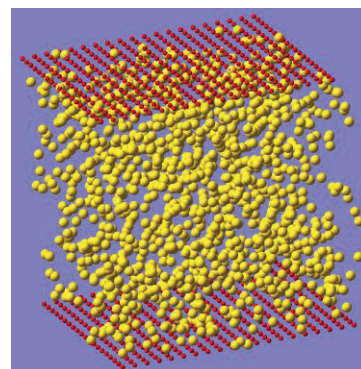


図1. シミュレーション・セルの初期配置

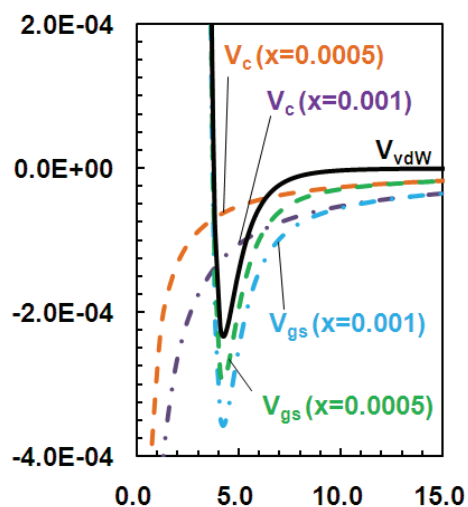


図2. 気体分子と表面原子間の相互作用ポテンシャル

着構造に影響を与えると考えられる。このため本研究ではカノニカル・モンテカルロ法を用いた。このシミュレーションは分封入した気体分子の吸蔵状態に関するものと考えることができる。

300K の条件下でクーロン相互作用を含めずにシミュレーションを行ったところ (図3: $x=0$ の場合)、気体分子はランダムに分布する結果が得られた。クーロン相互作用を加えて計算を

行ったところ、 $x = 0.001$ になると気体分子が表面近傍に引き寄せられる傾向がみられる。更に相互作用を強くした $x = 0.005$ になると表面近傍に3層程度明瞭な分子層が形成された。この際の気体1分子あたりポテンシャルエネルギーは-25.6 kcal/mol であった。気体分子と表面原子間のポテンシャル関数から見積もった結合エネルギーは0.5 kcal/mol 程度であり、相互作用としては物理吸着の範疇に入る。全体としてポテンシャルエネルギーが大きくなることは、凝縮することによって系が全体として安定化することを意味する。基板からの距離を動径分布関数のピーク位置から決定した第1層の分子配列を垂直方向から見ると、クーロン相互作用が強くなると気体分子が規則的に配列していることがわかる。これらの結果から、分子が基板に引き寄せられて中空構造ができることから、表面原子との相互作用が強くなれば、多体効果によって高密度で気体分子を吸蔵できると解釈できる。

基板と気体分子の相互作用を一定 ($x=0.005$) にし、気体分子間の相互作用パラメーターを変化させた際の吸着構造を図4に示す。 σ を一定にして ϵ (ポテンシャル関数の深さに相当) を変えた計算結果では、吸蔵状態に明瞭な差は見られなかった。一方、 ϵ を一定にして σ を変えた計算を行ったところ、分子半径の小さな場合に気体分子がより圧縮された状態 (基板により強く引き付けられた状態) で吸着

されることがわかった。これは気体分子間がよりコンパクトに凝集できることによるものと考えられる。この計算結果から、気体分子間に van der Waals 相互作用のみが働き、基板上に物理吸着が起こる場合には、気体分子の大きさが吸蔵状態の分子配列を決定すると言える。この結果は、基板との相互作用が同程度であれば、分子が小さいほどより高密度に吸蔵できることを示しており、直感的にも妥当な結果である。

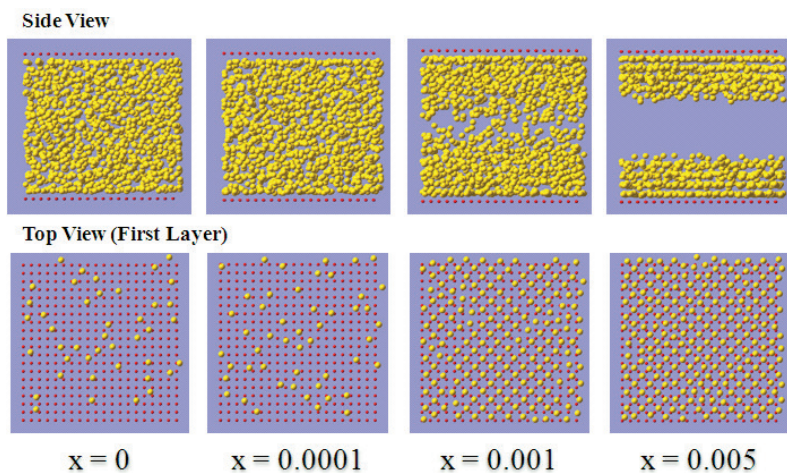


図3. クーロンポテンシャルの重み (x) に伴う吸着構造の変化

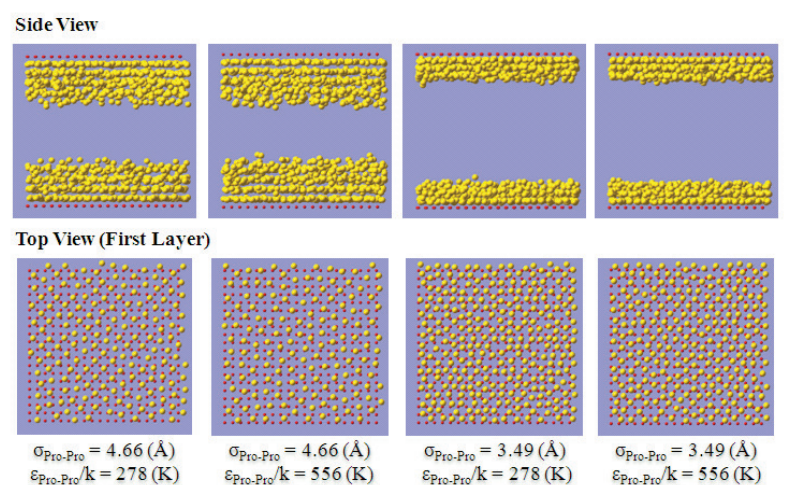


図4. 気体分子間相互作用ポテンシャルと吸着構造の相関

[1] Q. Pu et al., *Nanotechnology.*, 2007, 18, 1-5.