

リバースモンテカルロ法による細孔内分子集団の構造決定

(信州大理) ○飯山 拓・漆原貴史・羽木孝輔・藤尾克彦・尾関寿美男

【序】

活性炭のような多孔質固体に多量に含まれる細孔(マイクロ孔)は径が 1 nm 程度であり、水のような小分子 3~4 層に相当する微小空間である。常温常圧において、多孔質試料の自重に匹敵するような大量の分子がこの微小空間に捕らえられる。細孔壁面と吸着分子間に働く、比較的穏やかな物理的相互作用の重なりによる細孔内の特異な分子場は、分子の貯蔵、分離、精製等に古くから利用されており、今後さらにその役割は増してゆくであろう。

細孔内の分子集団は、壁面との相互作用、および系を構成する分子数が少数に限られることから、特異な相転移挙動や秩序構造の形成等、通常(バルク状態)とは異なる挙動を示す。しかし細孔が固体に囲まれた空間であることからその情報を得るための手段は限られる。我々はX線を用いた測定法、および密度ゆらぎや動径分布関数を用いた構造解析法を吸着系に適用し、細孔内の分子集団についてマイクロな視点からの研究を行ってきた^{1,2)}。

分子吸着状態の多孔質試料のX線回折強度(Fig.1)を測定し、フーリエ変換することにより、吸着系の近距離(~2 nm)の構造情報=動径分布関数が得られる¹⁾。この動径分布関数には吸着分子間の構造情報のみならず、吸着分子と細孔壁面との相互位置関係の情報も含まれている。吸着分子の3次元的な構造情報を得るためにはこれらを分離しなければならない。そこで我々は、吸着 *in situ* XRD測定結果にリバースモンテカルロ(RMC)法を適用することで、二成分系を含む種々の吸着系について、細孔内の詳細な分子間構造の決定を試みた。特に二成分吸着系は細孔を用いた分子の分離、精製プロセスで重要であるにもかかわらず、マイクロな視点からの検討はほとんど行われていない。微小空間内の分子間構造の決定法を確立することができれば、細孔を用いた分子プロセスの解明や、目的に即した細孔デザインに大きく寄与できるものと思われる。

【実験方法】

研究室で開発したX線測定セルを容量法吸着装置に接続し、吸着媒として活性炭素繊維 ACF (A10, W15 (株)アドール; 細孔径 0.84, 1.63 nm)を用いて真空加熱脱気処理(383 K, 1m Pa, 2 hr)の後、分子(水、エタノール、クロロホルム)を導入して吸着状態の *in situ* XRD 測定を行った。混合吸着系では先に水を吸着させ、水の分圧が常にこの時の平衡圧を保つようにして、もう一方の蒸気を導入し測定を行った(平衡時間 10 hr、積算時間 10 hr)。

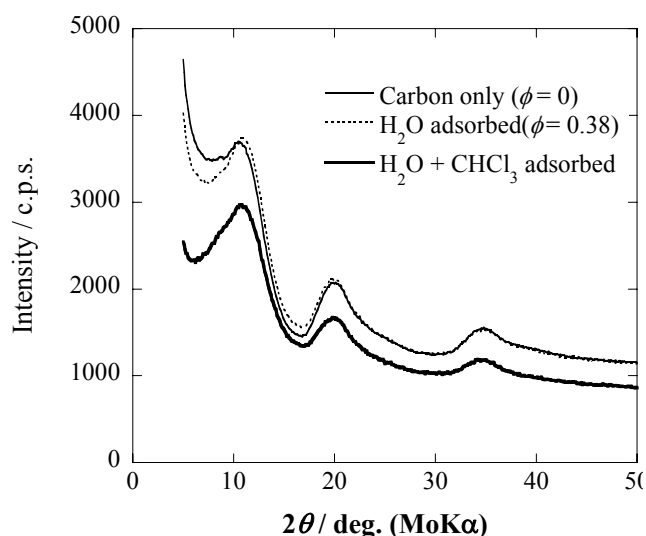


Fig.1 XRD profiles of water / CHCl₃ adsorbed ACF at 298 K.

【解析方法】

RMC法はナノ空間と分子の、形状の情報のみを定義し、計算機上で乱数を用いて分子の挿入、削除、移動の各試行を繰り返し、実測値に適合する分子間構造を推定する方法である。本研究では、吸着が進行しても活性炭の近距離の構造は変化しないという仮定を行い、(1)多孔体自体からの散乱強度として未吸着時のXRD強度を用いる (2)窒素吸着実験で求めた細孔径を持つ単純なスリット型のセルを細孔として定義し、その中の分子配置により分子-分子、分子-壁面の干渉を求める (3)固体の空隙率、セル内の分子数によって吸着分子によるX線吸収の補正を行う ことによりRMC法を吸着系に適用した³⁾。

【実験結果】

RMCにより得られた分子間構造はいずれも XRD の実験値をよく再現した。またこの方法からはシミュレーションセル内の分子数として各成分の吸着量も得られ、これは容量法による知見と概ね一致した。

疎水性空間であるカーボン細孔中に吸着した水の動径分布関数は、壁面との干渉を除いてもなお第2隣接分子によるピークが最も大きく、室温においても氷様の構造を持つことが確かめられた。また、水分子は大きな(2 nm程度)クラスター様の分子集団を形成している(Fig.2a)²⁾。混合吸着時の分子間構造は、それぞれの単成分吸着時と全く異なる。クロロホルム分子を加えることにより、単成分吸着時に見られた水のクラスターは破壊され、クロロホルム分子を水分子が取り囲むような構造が現れる(Fig.2b)。バルク状態ではクロロホルムは水にほとんど溶解しない(0.6 wt% at 298 K)が、微小空間中では両者は混和し、このような分子同士でさえも協同的に振舞うことがこの結果から示唆される。

本研究で行った *in situ* XRD 測定と RMC シミュレーションによる方法は、従来にない実験値に基づいた直接的な細孔内分子の描像を与えてくれる。

- 1) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 10075.
- 2) T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, *J. Coll. Surf. A*, **2004**, *241*, 207.
- 3) T. Iiyama, S. Ozeki, *Langmuir*, 投稿中.

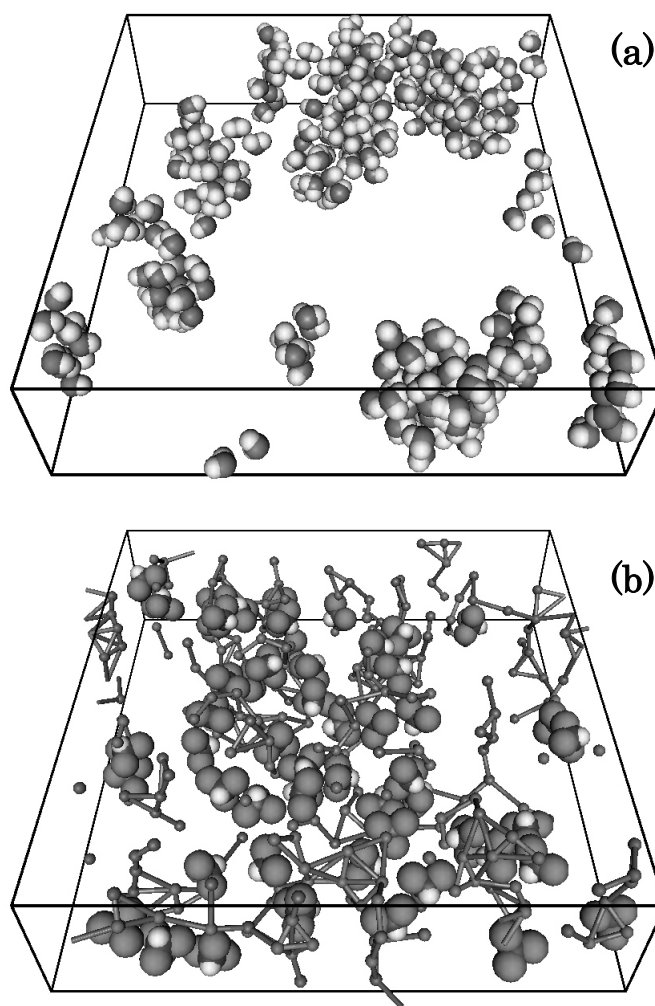


Fig.2 Snapshots of (a) water and (b) water / CHCl_3 in carbon micropore ($w = 1.63 \text{ nm}$). Upper and bottom surfaces are constituted by the graphite.