

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360084

研究課題名(和文)スリット型・チューブ型細孔に閉じ込められた分子挙動の解析

研究課題名(英文)Molecular mechanism for confined liquid in slit and tube pores

研究代表者

泰岡 顕治 (Yasuoka, Kenji)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40306874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年の微細加工技術の向上により、高活性炭素繊維や粘土層間架橋体などのナノスケールの細孔をもつ物質が作りだされており、その細孔内に分子を閉じ込めて得られる性質を利用した様々な応用が考えられている。本研究は、分子レベルでのシミュレーションを用いて、平板間に挟まれたよう系に代表されるスリット型の細孔およびカーボンナノチューブの系に代表されるチューブ型の細孔内に閉じ込められた物質の性質を調べた。

研究成果の概要(英文)：Confined liquid in nanoscale slit and tube pores is ubiquitous in nature, for example, in biological cell systems minerals, and microporous materials. In this study we applied molecular simulation methods to clarify the phase diagram in slit and tube pores. Isobaric-multithermal, multibaric-isothermal, multibaric-multithermal methods were adopted.

研究分野：熱工学

キーワード：分子シミュレーション スリット型細孔 チューブ型細孔 相転移 相図

### 1. 研究開始当初の背景

近年の微細加工技術の向上により、高活性炭素繊維や粘土層間架橋体などのナノスケールの細孔をもつ物質が作りだされており、その細孔内に分子を閉じ込めて得られる性質を利用した様々な応用が考えられている。高活性炭素繊維は大気浄化のための素材として、粘土層間架橋体は化粧品として実用化されつつある。このような応用を考える上で、ナノスケールの細孔に閉じ込められた分子の性質を研究することは重要であり、ナノスケール細孔内の物性を調べる研究が盛んに行われている。例えば、分子数個程度の幅のスリット型の細孔において、スリット幅を狭めることで液相から固相へ転移する実験結果が報告されている。しかしながら、実際にナノメートルサイズで制御された細孔をつくりだすことはまだ難しいこと、細孔内の現象を実験的に分子レベルで観察することが困難であることから、十分な研究成果が得られていない。一方分子シミュレーションを用いた研究が成果をあげつつある。分子シミュレーションは、このような細孔内で起こっている微視的現象を分子レベルで調べることに非常に有用である。これまでに、水素結合がないような単純液体をスリット型の細孔に閉じ込めた系について、固液相転移現象を調べ、スリットの間隔を変化させることで液体から固体、固体から液体への転移を観察した。またその転移温度は平板間の間隔が大きくなるにつれて高くなったり低くなったり大きく変化することを見いだしている。また、複雑液体については、原子単位での計算は計算コストの削減のため、分子を一つまたは複数の球や回転楕円体等に近似して計算をおこなう粗視化分子動力学シミュレーションや散逸粒子動力学法を用いて計算を行った。液晶分子をスリット型の細孔に閉じ込めた系において配向挙動や回転緩和現象について解析し報告した。また、界面活性剤/水の系を疎水壁・親水壁を持つチューブ型の細孔に閉じ込めた系において、バルクでは見られないようなロープ状の構造等、特徴的な構造を見いだしている。このように細孔内における研究が進んでいるが、応用を念頭にした場合には、さらに様々な液体において物性を調べる必要がある。また、細孔のサイズや細孔を構成する物質による物性値の制御等、今後の研究が期待されている。

### 2. 研究の目的

分子を細孔内に閉じ込めた系において分子シミュレーションを用いて研究を行うことは重要である。しかしながら、いくつかの研究について大変興味深い研究結果が出ているが、系統的に研究を行った例はない。本研究においては、分子を細孔内に閉じ込めてその系の様々な物理量を算出し、バルクの系の物理量と比較し、細孔に閉じ込められた系の性質について広く知見を得ることを目指

す。具体的には、スリット型およびチューブ型の細孔に、単純液体、水、水溶液等の一般的な液体を閉じ込めた系、界面活性剤/水、界面活性剤/水/油、液晶等の複雑液体を閉じ込めた系について研究を行う。単純液体、水、水溶液については、原子・分子レベルでのシミュレーションを行い、結果を解析して様々な物理量を算出する。固液相転移点（融点、凝固点）、気液相転移点（沸点、露点）について従来の分子動力学法、および近年注目されているマルチカノニカル方を用いた分子動力学法を用いて算出する。その際にバルクでは起こらない現象が起こること（バルクでは見つからない相が見つかること）があるので、結晶構造等にも十分に注意を払う。また、その他の動径分布関数、拡散係数、熱伝導率等を計算し、それらの量がスリット細孔の幅や、チューブ径等にどのように依存するかを調べる。一方、界面活性剤/水、界面活性剤/水/油、液晶等の複雑液体の場合は、原子・分子レベルのシミュレーションは計算時間がかかるため、まず分子全体や分子内のある部分を粗視化して計算する。界面活性剤水溶液については、バルクで行われている粗視化分子動力学シミュレーションおよび散逸粒子動力学法を用いる。液晶の場合には、回転楕円型の分子を用いて粗視化して分子動力学シミュレーションを行う。さらに、GPUを用いた高速化を行うことで、粗視化せずに原子レベルでのシミュレーションを行い、粗視化方法の妥当性を確認する。モフォロジーを含めた相図を書くことを目的とし、拡散係数等の物性値の算出も行い、バルクとの違いを明らかにする。

### 3. 研究の方法

分子動力学シミュレーション、モンテカルロシミュレーション、散逸粒子動力学シミュレーションを用いて、スリット型およびチューブ型の細孔についての計算を行った。相転移現象をより良く計算する方法のテストとして、分子動力学シミュレーションを用いて Lennard-Jones ポテンシャルで表される単純液体の計算を行った。その後、最も興味がある水の系についての計算を行った。単純液体および水については、当初計画していたマルチカノニカルアンサンブルの系よりも拡張性の高い isoballic-isothermal アンサンブル、multithermal-isoballic アンサンブル、multithermal-multiballic アンサンブルについてプログラム開発を行い、計算を行った。これはマルチカノニカルアンサンブルは、体積一定に対して、後者のアンサンブルは、圧力を一定にすることが可能となる。計算には適宜 GPU を用いて高速化した。

複雑液体については、散逸粒子動力学シミュレーションおよびモンテカルロシミュレーションを用いて計算を行った。界面活性剤/水の系をテスト計算として、水/界面活性

剤／コレステロール混合系，界面活性剤と同様の効果を持つと考えられているが，新しい相等が実験的に調べられている親水性と疎水性を持つ Janus 粒子の系，疎水壁の間のスリット型細孔を分子モーターに応用した系，スリット型細孔内での液晶の系などについて計算を行った．当初予定していた系を行った上で，さらに複雑な系の計算を行った．

#### 4. 研究成果

スリット型細孔の系において，isobalic-isothermal アンサンブル，multithermal-isobalic アンサンブル，multithermal-multibalic アンサンブル〔学会発表(5, 6, 7, 10, 12, 13, 14)〕を用いて計算を行い，相図を得ることができた．特にこれらの拡張アンサンブルを水の系ではじめて適用し，良好な結果を得たことは今後単純液体にとどまらず，様々な系への応用が期待できる．主な結果は，水のスリット型の細孔の計算で，1 レイヤーの新しい構造を発表した(図1)〔雑誌論文(3)〕．さらに自由エネルギーなどの詳細な解析を行った〔雑誌論文(1), 学会発表(3)〕．

複雑液体については，チューブ型細孔内での水/界面活性剤/コレステロール混合系の相図〔雑誌論文(5)〕を書くことに成功した(図2)．また，チューブ型細孔内での Janus 粒子の相図チューブ型細孔内での Triblock Janus 粒子の相図(図3)〔雑誌論文(6), 学会発表(4), (11)〕，さらに Janus 粒子のチューブ型細孔内およびスリット型細孔内の様々な現象〔学会発表(1)〕を計算して，結果を発表した．Janus 粒子水溶液のシミュレーション応用として，Janus 粒子を球状の細孔の例としてベシクルを用い，それに衝突させたシミュレーション(図4)〔雑誌論文(2)〕は，親水性・疎水性が混在する系で，球状の細孔についての計算の可能性を示した結果である．さらに，スリット型細孔の応用として，2つの疎水壁の間の水の気泡生成による分子モーター(図5)〔雑誌論文(4)〕に関する研究を行った．またスリット型細孔内のキラル液晶〔学会発表(2)〕に関するモンテカルロシミュレーションを行い，相図を書くことに成功した．

このように，スリット型およびチューブ型細孔内における様々な系において相図を各方法を提案し，実際に相図を書くことに成功した．それらの結果は，新規の構造を提案するものも多く，今後の研究の発展につながるものである．

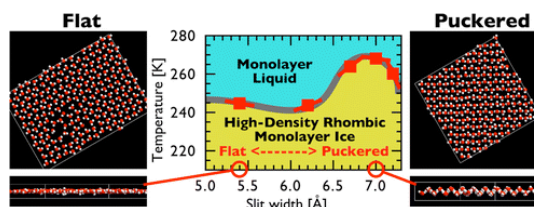


図1 multithermal-multibalic アンサンブルを用いたスリット型細孔内の水1レイヤーの新規構造  
雑誌論文(3)の Abstract 内の図を再録．

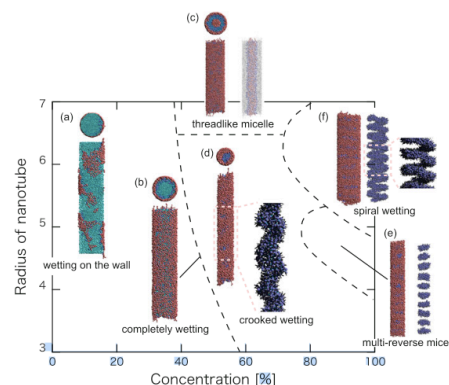


図2 チューブ型細孔内の水/界面活性剤/コレステロール混合系の相図  
雑誌論文(5)の Figure 2 の図を再録．

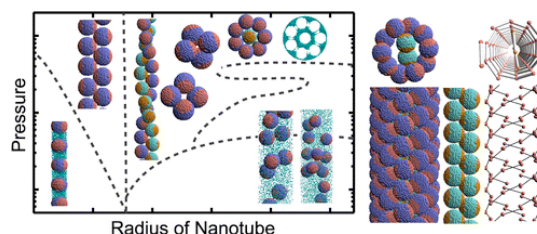


図3 チューブ型細孔内の Triblock Janus 粒子の相図  
雑誌論文(6)の Abstract 内の図を再録．

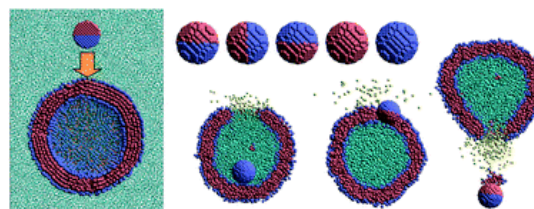


図4 Janus 粒子の界面活性剤によって構成される球状ミセルへの衝突シミュレーション．  
雑誌論文(2)の Abstract 内の図を再録．

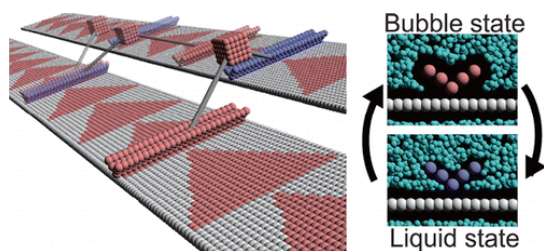


図5 水の気泡生成による分子モーターのシミュレーション.

雑誌論文(4)のAbstract内の図を再録.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) Kaneko, T., Bai, J., Yasuoka, K., Mitsutake, A., and Zeng, X., "Liquid-solid and solid-solid phase transition of monolayer water: High-density rhombic monolayer ice", *J. Chem. Phys.*, **140**, 184507(2014). (7 pages) [DOI : 10.1063/1.4874696](https://doi.org/10.1063/1.4874696) (査読有り)
- (2) Arai, N., Yasuoka, K., Zeng, X.C., "Vesicle Cell under Collision with Janus or Homogeneous Nanoparticle: Translocation Dynamics and Late-Stage Morphology", *Nanoscale*, **5**, 9089-9100(2013). (12 pages) [DOI : 10.1039/C3NR02024J](https://doi.org/10.1039/C3NR02024J) (査読有り)
- (3) Kaneko, T., Bai, J., Yasuoka, K., Mitsutake, A., Zeng, X.C., "A New Computational Approach to Determine Liquid-Solid Phase Equilibria of Water Confined to Slit Nanopores", *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 3299-3310(2013). (12 pages) [DOI : 10.1021/ct400221h](https://doi.org/10.1021/ct400221h) (査読有り)
- (4) Arai, N., Yasuoka, K., Koishi, T. Ebisuzaki, T. Zeng, X.C., "Understanding Molecular Motor Walking along Microtubule: A Thermo-sensitive Asymmetric Brownian Motor Driven by Bubble Formation", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8616-8624(2013). (14 pages) [DOI : 10.1021/ja402014u](https://doi.org/10.1021/ja402014u) (査読有り)
- (5) Arai, N., Yasuoka, K., and Zeng, X. C., "Phase diagrams of confined solutions of dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) lipid and cholesterol in nanotubes", *Microfluid. Nanofluid.*, **14**, 995-1010(2013). (16 pages) [DOI : 10.1007/s10404-012-1107-3](https://doi.org/10.1007/s10404-012-1107-3) (査読有り)
- (6) Arai, N., Yasuoka, K., and Zeng, X. C., "Self-Assembly of Triblock Janus Nanoparticle in Nanotube", *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 179-187(2013). [DOI : 10.1021/ct3007748](https://doi.org/10.1021/ct3007748) (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 荒井規允, 泰岡顕治, Xiao Cheng Zeng, "散逸粒子動力学法を用いた Janus 粒子水溶液のシミュレーション", 第28回分子シミュレーション討論会, 仙台市民会館(宮城県・仙台市), 2014年11月13日.
- (2) Brumby, P. and Yasuoka, K., "Monte Carlo simulation of chiral liquid crystals with large pitch distances", International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years (NOSE30), 慶應義塾大学(東京都・港区), November 10, 2014.
- (3) Kaneko, T., Bai, J., Yasuoka, K., Mitsutake, A. and Zeng, X. C., "Free energy surface of Water Confined in Slit Pores", International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years (NOSE30), 慶應義塾大学(東京都・港区), November 10, 2014.
- (4) Arai, N., Yasuoka, K., and Zeng, X., "Self-assembly of triblock Janus nanoparticles solutions confined to a nanoslit using dissipative particle dynamics simulation", The 9th Liquid Matter Conference (Liquids 2014), Lisbon (Portugal), July 22, 2014.
- (5) Kaneko, T., Bai, J., Yasuoka, K., Mitsutake, A., and Zeng, X., "Phase transitions of water confined between two parallel hydrophobic surfaces", The 9th Liquid Matter Conference (Liquids 2014), Lisbon (Portugal), July 22, 2014.
- (6) 金子敏宏, Bai, J., 泰岡顕治, 光武亜代理, Zeng, X. C., "スリット型細孔中に閉じ込められた水分子の相転移", 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学(神奈川県・平塚市) 2014年03月27日.
- (7) Kaneko, T., Bai, J., Yasuoka, K., Mitsutake, A., and Zeng, X., "Phase Transitions of Water Confined in Slit Pores", 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013), Kobe International Conference Center, (兵庫県・神戸市), November 19, 2013.
- (8) Yasuoka, K., "Molecular Simulation of Confined Water and Aqueous Solutions", 3<sup>rd</sup> International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013), Kobe International Conference Center, (兵庫県・神戸市), November 18, 2013 (招待講演).
- (9) Yasuoka, K., "Molecular Simulation of Confined Fluid", The 4<sup>th</sup> International Symposium on Micro and

Nano Technology, October 12, 2013, 上海 (中国) (招待講演).

- (10) 金子敏宏, Bai, J., 泰岡顕治, 光武亜代理, Zeng, X. C., "固液平衡条件を定量的に決定するための手法開発とナノ細孔中の水分子への適用", 第50回日本伝熱シンポジウム, ウェスティンホテル仙台およびトラストシティカンファレンス・仙台 (宮城県・仙台市), 2013年05月31日.
- (11) 荒井規允, 泰岡顕治, X.C. Zeng, "散逸粒子動力学シミュレーションによるナノチューブ内におけるトリブロック Janus 粒子の自己集合構造", 第26回分子シミュレーション討論会, 九州大学 (福岡県・博多市), 2012年11月27日.
- (12) 金子敏宏, J. Bai, 泰岡顕治, 光武亜代理, X. C. Zeng, "ナノ細孔中の分子の固液平衡条件を決定するための新規手法の開発", 第26回分子シミュレーション討論会, 九州大学 (福岡県・博多市), 2012年11月26日.
- (13) 金子敏宏, 泰岡顕治, 光武亜代理, X. C. Zeng, "Multibaric-multithermal ensemble simulation of water confined in slit pores", The 6th Mini-Symposium on Liquids, 九州大学 (福岡県・博多市), 2012年06月23日.
- (14) 金子敏宏, 泰岡顕治, 光武亜代理, X. C. Zeng, "拡張アンサンブル分子動力学法によるスリット型細孔中に閉じ込められた水分子の融点の推定", 第49回日本伝熱シンポジウム, 富山国際会議場 (富山県・富山市), 2012年05月30日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等  
該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

泰岡 顕治 (YASUOKA KENJI)  
慶應義塾大学・理工学部・教授  
研究者番号: 40306874