

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19750113

研究課題名（和文） 微小空間中における量子流体の相挙動-凝縮・凝固挙動のモデル化-

研究課題名（英文） Phase Behaviors of Quantum Fluids in Pores - Modeling of Condensation and Solidification Behaviors

研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80376368

研究成果の概要（和文）：規則性メソポーラスシリカ(SBA-15)の細孔表面を炭素によって被覆した新規サンプル(C/SBA-15, 細孔径 5.5 nm)への Ne, Ar および Kr 吸着等温線を広い温度範囲(16-127 K)において測定し、それぞれの細孔内流体の P-T 相図を求めた。得られた細孔内流体の P-T 相図をバルク流体の臨界圧力および臨界温度によって換算し、P-T 相図の換算変数依存性を調べたところ、Ar と Kr では非常に良い一致が得られた。これは、細孔内の古典流体が対応状態の原理に従うことを示唆している。一方で、細孔内 Ne の換算 P-T 相図は古典流体の P-T 相図から大きく逸脱し、かつ古典流体よりも凝固点が上昇しており、対応状態の原理に従わないことが明らかになった。即ち、比較的質量の大きな Ne ですら、細孔内においてその量子効果を無視出来ないことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Condensates (Ne, Ar and Kr) in mesopores have been investigated by adsorption isotherm measurements over the range of temperatures from 16 – 127 K. We have used mesoporous silica SBA-15 of which the pore surface is uniformly covered with a few carbon layers for the experiments (C/SBA-15, pore width: 5.5 nm). The pressure – temperature (P-T) phase diagrams of the confined Ne, Ar and Kr in C/SBA-15 have been established with the experimental adsorption data. The P-T phase diagram of confined Ar, which is reduced by the critical pressure and temperature of the bulk fluid, is in good agreement with that of confined Kr, suggesting that the confined classical fluids obey the principle of corresponding states. On the other hand, the reduced P-T phase diagram of confined Ne does not coincide with those of the classical confined fluids, and shows higher freezing point than the classical fluids, indicating that it does not follow the principle of corresponding states. This suggests that quantum effects can not be neglected even for confined Ne.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	0	1,500,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	540,000	3,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：表面・界面，量子流体

1. 研究開始当初の背景

従来，ナノ細孔内に制約された流体(ナノ流体)の凝固温度は，Gibbs-Thomson 効果によってバルク流体よりも降下すると考えられてきた。しかし，近年，宮原らはナノ細孔中における古典的な Lennard-Jones (LJ) 分子の相挙動に関する分子シミュレーションを行い，分子-固体間相互作用が分子-分子間相互作用よりも大きな系では凝固点が上昇することを明らかにしている (“Freezing/melting phenomena for Lennard-Jones methane in slit pores: A Monte Carlo study”, M. Miyahara, K.E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997))。このナノ流体の凝固点上昇が，現在までの多くの実験研究において観測されなかった理由としては，そのほとんどにおいて分子-固体間相互作用の小さな系が対象とされてきた事が挙げられる。すなわち，広く研究されている規則性メソポーラスシリカ中の水，有機分子などの系は，分子-分子間相互作用に対して分子-固体間相互作用が同程度か，あるいは小さな系に対応するのである。一方，低分子量の無機・有機分子の分子-分子間相互作用に対して，分子-固体間相互作用が大きく成り得るほぼ唯一の例が，グラファイト基盤からなるスリット・シリンダー型細孔である。しかし，規則性メソポーラスシリカのように均一なメソ細孔径分布を持つ炭素材料を得ることは，現在のところ極めて困難である。そこで本研究では，分子-分子間相互作用の小さな³He, ⁴He, H₂, D₂, Ne を用い，それらの(規則性メソポーラスシリカなどの)ナノ細孔中における凝固点上昇を観測することに着目した。さらに，分子-分子間相互作用が小さく，かつ質量の小さなそれらの原子(分子)は，低温下において原子核が量子化され，分子の位置不確定性が無視できなくなる。この量子効果は，二対の吸着分子間に働く相互作用ポテンシャルのミニマムを浅くし(零点振動エネルギーに対応)，かつ平衡分子間距離の増大をもたらす。一方，量子分子と固体間の相互作用では，固体を構成する各原子の位置不確定性が無視できるために量子的寄与は小さい。従って，この量子効果により，分子-固体間相互作用が極めて大きな系が実現される可能性があると考えられる。また，量子流体のナノ細孔中における毛管凝縮現象もまた興味深い。細孔内に形成されるメニスカスは流体の表面張力，すなわち分子間相互作用に依存する。従って，量子効果により

分子間相互作用が弱められる量子流体と古典流体とでは毛管凝縮メカニズムにも相違が生じるものと考えられる。

2. 研究の目的

ナノスケールの微小空間(ナノ細孔)中における量子流体の相挙動(量子液体・固体への相転移挙動)を，分子シミュレーションおよび実験(気体吸着・比熱・回折測定など)により明らかにすることを目的とする。ターゲットは，³He, ⁴He, H₂, D₂, Ne など低原子(分子)量の量子流体とする。

3. 研究の方法

■ 分子シミュレーション 各種ナノ細孔 (FSM, MCM-41 など規則性メソポーラスシリカを対象とするシリンダー型細孔，ゼオライトなどのシリンダー型マイクロ細孔，活性炭などのカーボンスリット型細孔，金属配位錯体などの3次元ネットワーク型細孔など)をモデルとする分子シミュレーションプログラムをそれぞれ開発する。シミュレーション手法としては，グラントカノニカル (grand canonical (GC)) アンサンブル(温度，体積，化学ポテンシャル一定)に基づく経路積分モンテカルロ (path integral Monte Carlo (PIMC)) 法を採用する(以下，GC-PIMC シミュレーションとする)。GC-PIMC シミュレーションプログラムは Johnson 教授らによって初めて開発され (“Path integral grand canonical Monte Carlo”, Q. Wang, J.K. Johnson, J.Q. Broughton, *J. Chem. Phys.*, **107**, 5108 (1997))，他に開発例はない。Johnson 教授らは，系の平衡状態への到達を容易にするために，ハイブリッド MC アルゴリズム (HMC) を採用している (GC-PIHMC)。この HMC では，粒子移動の試行において分子動力学 (MD) アルゴリズムを用いる。すなわち，GC-PIHMC では，粒子中の各ビーズが基本的に力場に従って移動するため，ネックレスが広がりやすく，早く平衡に達する。これに対して，本研究では簡単のために，通常の MC 法のようにランダムに粒子中の各ビーズを移動させる試行法を採用する。もし，シミュレーションセル中の粒子数が多い系(細孔径が大きい場合)を検討する際に，系の平衡状態への到達が著しく遅くなった場合には，GC-PIHMC シミュレーションプログラムの開発に着手する。

■ 吸着実験 極低温 (4 K 以上) における気体吸着測定用クライオスタットの製作を行う。

このクライオスタットには、閉サイクル He 冷凍機 (Gifford-McMahon (GM) 冷凍機) を用いる。また、気体吸着量測定のため、キャパシタンス圧力計を有するガスハンドリングシステムの製作を行い、これをクライオスタットに接続する。吸着量測定法としては、気体の状態方程式により吸着量を求める容量法を予定する。以上より、各種気体 (^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne) の吸着等温線測定 (4~40 K) を可能とするべく実験装置の開発を行う。多孔体としては FSM, MCM-41 などの規則性メソポーラスシリカ、ゼオライト、活性炭、金属配位錯体などを予定する。また、ナノ流体の相転移の検出には比熱測定が有効であると考えられる。そこで、上述の気体吸着測定用クライオスタットに比熱測定用のセルを取り付けられるよう、設計・開発を行う。比熱測定法としては、緩和法または交流 (AC) 法を予定する。

4. 研究成果

■ 分子シミュレーション: グランドカノニカル (grand canonical (GC)) アンサンブル (温度, 体積, 化学ポテンシャル一定) に基づく経路積分モンテカルロ (path integral Monte Carlo (PIMC)) 法を採用し、細孔内量子流体の吸着挙動を解析するためのシミュレーションコードの開発を行った。H20 年度には、系の温度が低くなるほど平衡に達するまでの計算ステップが多くなり、計算が非効率となる事が明らかになった。H21 年度ではこの問題を解決するため、Feynman の経路積分に基づくポリマー分子 (一つの量子分子を表す) の構成ビーズの空間分布を、Bisection 法によってサンプリングする手法を採用し、ビーズの移動試行を容易に行えるようアルゴリズムの改良を行なった。開発したシミュレーションコードを用いて規則細孔性固体への量子流体の吸着挙動に関する計算を行い、気体吸着実験によって得られた特異な吸着挙動の解明を試みた。

■ 吸着実験: 極低温 (4 K 以上) における吸着等温線測定を行なうための装置開発を完了した。本装置を用い、規則性メソポーラスシリカ (SBA-15) の細孔表面を炭素によって被覆した新規サンプル (C/SBA-15, 細孔径 5.5 nm) への Ne, Ar および Kr 吸着等温線を広い温度範囲 (16~127 K) において測定し、それぞれの細孔内流体の P-T 相図を求めた。得られた細孔内流体の P-T 相図をバルク流体の臨界圧力および臨界温度によって換算し、P-T 相図の換算変数依存性を調べたところ、Ar と Kr では非常に良い一致が得られた。これは、細孔内の古典流体が対応状態の原理に従うことを示唆している。一方で、細孔内 Ne

の換算 P-T 相図は古典流体の P-T 相図から大きく逸脱し、かつ古典流体よりも凝固点が上昇しており、対応状態の原理に従わないことが明らかになった。即ち、比較的質量の大きな Ne ですら、細孔内においてその量子効果が無視出来ないことが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

① T. Matsumura, H. Tanaka, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, and H. Kanoh, Magnetism of Organic Radical Molecules Confined in Nanospace of Single-Wall Carbon Nanohorn, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 111, 2007, 10213-10216

② Y. Tao, D. Noguchi, C.-M. Yang, H. Kanoh, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, Conductive and Mesoporous Single-Wall Carbon Nanohorn / Organic Aerogel Composites, *Langmuir*, 査読有, Vol. 23, 2007, 9155-9157

③ M. Arai, M. Kanamaru, T. Matsumura, Y. Hattori, S. Utsumi, T. Ohba, H. Tanaka, C.M. Yang, H. Kanoh, F. Okino, H. Touhara and K. Kaneko, Pore characterization of assembly-structure controlled single wall carbon nanotube, *Adsorption*, 査読有, Vol. 13, 2007, 509-514

④ D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh and K. Kaneko, Quantum Sieving Effect of Three-Dimensional Cu-Based Organic Framework for H_2 and D_2 , *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 130, 2008, 6367-6372

⑤ K. Urita, S. Seki, H. Tsuchiya, H. Honda, S. Utsumi, C. Hayakawa, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, Mechanochemically Induced sp^3 - Bond - Associated Reconstruction of Single - Wall Carbon Nanohorns, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. 112, 2008, 8759-8762

⑥ H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, and K. Kaneko, Elastic layer-structured metal organic frameworks (ELMs), *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, Vol. 334, 2009, 1-7

⑦ H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, H. Kanoh, and K. Kaneko, Quantum Effects on Hydrogen Isotopes Adsorption in Nanopores, *J. Low Temp. Phys.*, 査読有, Vol. 157, 2009, 352-373

[学会発表] (計 11 件)

① H. Tanaka, J. C. Dore, A. C. Hannon, M.

Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, K. Kaneko, and M. Miyahara, "Freezing of methane in carbon nanopore," 8th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA9), Sicily, Italy, 20-25 May, 2007

(口頭発表)

② 田中 秀樹, 片山 利彦, 宮原 稔, "カーボンナノ細孔による水素貯蔵", 化学工学会 第39回秋季大会, 北海道, 2007年9月13-15日

(口頭発表)

③ 田中 秀樹, 片山 利彦, 宮原 稔, "カーボン細孔による低温水素貯蔵", 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 長野, 2007年9月20-22日

(口頭発表)

④ H. Tanaka, T. Katayama, M. Miyahara, "Hydrogen adsorption in nanopores at 77 K," 8th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, Edinburgh, UK, 10-13 June, 2008

(ポスター発表)

⑤ 田中 秀樹, 藤原 直樹, 片山 利彦, 西原 洋知, 京谷 隆, 宮原 稔, "規則ナノ細孔内における相転移挙動", 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 福岡, 2008年9月7-9日

(口頭発表)

⑥ 田中 秀樹, 三野 泰志, 渡邊 哲, 宮原 稔, "スタック型配位錯体への分子吸着と構造転移", 化学工学会 第40回秋季大会, 宮城, 2008年9月24-26日

(口頭発表)

⑦ 田中 秀樹, 松井 伸一郎, 宮原 稔, "ナノ細孔内気液平衡点特定のための分子シミュレーション", 第22回日本吸着学会研究発表会, 福岡, 2008年10月24-25日

(口頭発表)

⑧ 田中 秀樹, "水素同位体吸着における量子力学的効果", 第22回日本吸着学会研究発表会, 福岡, 2008年10月24-25日
(口頭発表 平成20年度日本吸着学会学会賞奨励賞 受賞講演)

⑨ H. Tanaka, T. Katayama, N. Fujiwara, H. Nishihara, T. Kyotani and M. Miyahara, "Phase behaviors of confined fluids in carbon-coated mesoporous silica," 5th Pacific Basin Conference on Adsorption and Technology, Singapore, 25-27 May, 2009

(口頭発表)

⑩ 田中 秀樹・西野 嵩啓・宮原 稔, "細孔壁ラフネスを考慮したナノ細孔内相挙動の分子シミュレーション", 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 岡山, 2009年9月17-19日

(口頭発表)

⑪ 田中 秀樹, 片山 利彦, 藤原 直樹, 西原 洋知, 京谷 隆, 宮原 稔, "規則性ナノ細孔内流体の相転移挙動とそのモデル化", 化学工学会 第41回秋季大会, 広島, 2009年9月16-18日

(口頭発表)

[図書] (計1件)

① 田中 秀樹: 「同位体分離」, 吸着技術の産業応用ハンドブック, リアライズ理工センター, p.163-1733 (2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80376368

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし