

平成23年 5月 10日現在

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550017
 研究課題名(和文) 細孔内及び界面における不均一液体・溶液の相転移現象の解明
 研究課題名(英文) Phase transitions of inhomogeneous liquids in pores or at interfaces
 研究代表者
 甲賀 研一郎 (KOGA KENICHIRO)
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号：10315020

研究成果の概要(和文)：

分子数個分という非常に狭い空間に閉じ込められた液体，あるいは水と油の流体界面等における液体は，普通の液体にはみられないユニークな相転移あるいは非常に複雑な相挙動を示す。わたしたちは，統計力学理論およびコンピューター・シミュレーションにより，この興味深い液体が示す現象をできる限り系統的に分析し，そこに潜む法則を明らかにすることを目指した研究を行い，一定の成果を上げることができた。具体的には界面における相転移のひとつである「濡れ転移」および細孔のなかの準一次元・二次元流体の相挙動に関するいくつかの成果を上げた。

研究成果の概要(英文)：

Liquids confined in narrow pores (e.g., water in carbon nanotubes, oxygen in meso-porous materials, etc) and fluids at interfaces (e.g., interfaces between oil and water) exhibit phase transitions or complex phase behavior that would never be observed for bulk fluid phases. A goal of our theoretical study is to extract and understand some fundamental properties in confined and interfacial fluids. Statistical mechanics and computer simulation are the tools to study these problems. With these approaches we found several key factors determining phase behavior of argon in nanopores and revealed four kinds of wetting transitions in a standard mean-fielded density functional model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：理論物理化学，統計力学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：液体，相転移，不均一系，細孔，界面，濡れ転移

1. 研究開始当初の背景

コップの中の水に代表されるバルク液体は長く統計力学の課題として研究され、多くの基礎的知見が得られている。一方、細孔内部に拘束された液体を始めとする不均一液体は、まだまだ未解明の問題を多く含む。しかも、生体系における液体やナノ材料表面加工に係わる液体はバルク状態ではなく、不均一液体そのものであり、それを包含する系の性質を決定する重要因子となりうる。より具体的には、半導体表面の液体層、メソ細孔に貯蔵された水素、タンパク質近傍の水溶液、生体膜内外の水、等々があげられる。したがって不均一液体をミクロな視点から系統的に理解することは重要な課題と言える。

われわれは本研究課題を始める以前に、不均一液体に関して次のような研究を行ってきた。

(1) ナノ細孔内液体の構造と相挙動

①ナノ細孔内融点は表面間距離に強く依存し、表面間距離に対し融解曲線は極大をしめす。

②円筒型細孔内の単純液体（球形粒子からなる液体）を冷却すると、細孔直径に依存して様々な結晶および多重螺旋固体構造があらわれる。また水の場合、円筒型ナノ細孔内で凝固する際、最密充填ではなく、完全な水素結合ネットワーク形成を優先するが、そこでも結晶構造と螺旋構造が現れる。

(2) 三相共存系の界面構造と濡れ転移

①一相が他の二相の界面を濡らした状態と三相が接触線で出会う状態の二状態間の転移が濡れ転移である。われわれは密度汎関数モデルに基づき三相接触線に生じる線張力を精密に計算することに成功し、一次濡れ転移近傍での線張力の挙動を定量的に明ら

かにした。

②三相接触線における吸着の式を定式化し、面の吸着式との違いを密度汎関数モデル計算で例示した。

2. 研究の目的

本課題では、これまでの成果をふまえ、広範な条件下（例えばナノからマイクロスケールまでの相挙動）における相転移現象を理解することを目指した。具体的には次の課題に取り組んだ。

(1) 細孔内物質の融解・凝固挙動が質的に変化（クロスオーバー）する細孔サイズを同定する。第一に、単純液体に関してナノ細孔とメソ細孔それぞれに特有の相挙動がクロスオーバーする細孔サイズを明らかにする。第二に、ネットワーク形成液体の代表である水に関して、単純液体同様クロスオーバー領域を明らかにする。

(2) 円筒型細孔内の単純液体の固体構造が二次元三角格子の巻き方に一対一対応することを以前示した。この規則の一般性・適用範囲を明らかにするために、 C_{60} 、コロイド、金属などの種々のポテンシャルモデルを用いて、広範な直径領域で最密充填構造を明らかにし、相図を求める。水に関しては、氷Ih、氷Ic等のバルク相の結晶構造が安定に存在しうる細孔の最小サイズを明らかにする。

(3) 細孔壁の化学的性質の効果については未解明の課題が山積している。このうち、化学的に非対称な表面間（一方の表面が親水基、他方が疎水基で修飾されたもの）における溶液の相挙動・相分離の条件・メカニズムに焦点を当て、これらを明らかにする。

(4) 連続濡れ転移を示す三相共存溶液系の界面、三相接触線の構造と線張力の挙動を解明

する。

(5) 濡れ転移タイプ(一次転移/連続転移)を決定する因子を平均場近似と分子論レベルから解明する。

(6) 線吸着式の妥当性を一次濡れ転移と連続濡れ転移に関して検証する。従来の線吸着式は一般には成立せず、濡れ転移点でのみ成立することが熱力学的議論により予測されている。これを微視的密度汎関数モデルで検証する。

3. 研究の方法

(1) 細孔内単純液体の吸着・凝固挙動

第一に、円筒型細孔内およびスリット型細孔内の単純液体の相挙動をグランドカノニカルモンテカルロ法により計算する。細孔サイズ、細孔壁吸着分子間相互作用、圧力などを広範囲で変化させ、相挙動への影響を確認する。第二に、細孔内流体の固液界面張力を熱力学的ルートから見積もる。第三に、細孔壁を剛体壁+引力ポテンシャルで近似した場合の相挙動を調べ、単純モデルから現実的ポテンシャルモデルの結果が理解できるかどうかを検討する。

(2) ナノチューブ内部の水の凝固挙動

疎水性細孔のプロトタイプとしてカーボンナノチューブを採用する。広い直径範囲で水の凝固点および固体構造を明らかにする。

(3) 濡れ転移の種類(一次転移か連続転移)

を決定する因子の解明

第一に、一次および連続濡れ転移を示す密度汎関数モデルを考案し、それらの差異を比較し、van der Waalsの平均場理論の枠内(巨視的レベル)で相転移の種類を決定する因子を明らかにする。

(4) 線吸着式の妥当性の検証

連続濡れ転移のモデルに関して、線吸着式の妥当性を検討する。さらに、旧来の線吸着式

が成立する特殊な接触線の位置を決める一般的な処方箋について、熱力学的議論により検討する。濡れ転移点において(そしてそのときにのみ)旧来の線吸着式は任意の接触線の位置に対して成立することが熱力学的議論から示唆されている。このことを平均場密度汎関数モデルにより検証する。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブ内部の水の構造と相図

この研究課題について以下の結果を得た。制約空間内の単純液体の構造はパッキングでほぼ説明できるが、水ではネットワーク形成が重要な役割を果たす。カーボンナノチューブ内における水の固体構造は以前から報告されているアイスナノチューブ構造を含め、9種類が確認された。その多くは2次元四角格子を巻くことによって発生する幾何学的構造をとる。細孔直径に対する融解曲線は1.1 nm付近で極大を示し、そこからの直径増大・減少に対し、ほぼ単調に減少する。融点の変化は110 Kにも及ぶ。融解・凝固挙動は、ナノチューブ直径1.2 nm以下ではほぼ常に連続的、それ以上では不連続的となる。この成果は2008年米国科学アカデミー紀要に掲載され、多く引用されている。

(2) 細孔内流体の相平衡と固液界面張力の細孔サイズ依存性

カーボンナノチューブ及びスリット型細孔内におけるアルゴンの構造、相平衡、界面張力等をグランドカノニカルシミュレーションによって調べ、以下の結果を得た。単層ナノチューブと多層ナノチューブにおけるアルゴンの吸着曲線の違いは、アルゴン-ナノチューブ間引力相互作用の差でほぼ説明できる。チューブの直径が小さいときには吸着は完全に連続的に起こるが、直径が大きい場

合には二段階の吸着が起こることがわかった。

(3) 包接水和物の安定性

水素分子を含む包接水和物は高压下でのみ安定な固体であるが、第二のゲスト分子としてアセトンを追加するとその解離圧が減少することを分子シミュレーションと統計力学理論に基づいて説明した。

(4) 濡れ転移は通常一次転移として観測され、臨界濡れ転移は特異な条件においてのみ許されると認識されてきた。われわれは標準的な濡れ転移のモデルを用いて、一次転移、二次転移、高次転移がおこる条件を明らかにした。その結果、数学的に「無限次」転移で特徴付けられる極めて弱い濡れ転移がモデル中の「標準状態」近辺で出現することが明らかになった。このモデルと関連する厳密に解けるモデルを用いても、結果の主要な部分を得ることができた。

(5) 水素+水系の相図

高压における水素と水の2成分系の相図をモンテカルロシミュレーションに基づいて得ることに成功した。特に、氷IIと氷Icに水素分子が溶け込んだ水和物の相とその他の相との相境界を確定した。水素および水の化学ポテンシャルを圧力、温度、モル分率の関数として計算し、実験では得られていない、圧力-モル分率平面における相図を得ることができた。

(6) 疎水効果は水溶液中におけるタンパク質や生体膜の安定性と機能に不可欠な因子であるとみなされている。疎水性の本質的特長は、非極性溶質の水への溶解度が低いこと自体にあるのではなく、温度上昇とともにその溶解度がさらに低くなることにある。このような溶解度の温度依存性は、非極性溶質を気相または液相(α)から水(β)に移行させるとき、その過程で発熱が起こり、なおか

つ溶解度が低いことを意味する。すなわち、疎水性溶質の低溶解度はなんらかのエントロピー的に不利な溶液構造変化に起因するといえる。疎水効果に関しては現実的モデルを用いて詳細な情報を得るタイプの研究が非常に多く存在するが、一方で単純なモデル液体を用いて疎水性水和的現象の普遍的側面を追う研究もなされている。われわれ戦略は後者に近く、「疎水性水和」が発現する巨視的条件と微視的条件を明らかにすることを試みた。

巨視的条件の考察では次のことに注目した。疎水性水和がエネルギー的に有利であり、エントロピー的に不利な過程であるという主張は、圧力一定条件下で溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{ex}}$ の分割を行うと、 $T\Delta S_p < \Delta H_p < 0$ である、ということに対応する。いっぽう、体積一定条件を考えると、 $T\Delta S_v < \Delta U_v < 0$ を意味する。しかし、

$$(\Delta H_p - \Delta U_v) / kT = (\epsilon V_A / k\chi) - 1$$

の右辺(ϵ : 溶液の熱膨張係数, V_A : 溶質の部分モル体積, χ : 溶液の等温圧縮率)は一般に小さくはなく、したがって疎水効果発現条件は圧力一定と体積一定条件下で大きく異なる。次に、「疎水性溶媒和」が発現する分子間相互作用はどのようなタイプに制限されるのかという微視的条件を考察した。われわれは単純かつ標準的モデルである

Lennard-Jones 溶液について、溶媒溶質相互作用パラメータ(ϵ, σ)領域を探索し、圧力・体積一定条件のいずれの場合でも「疎水性水和」は可能であるが、体積一定条件下では広いパラメータ領域でそれが実現することを見出した。

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 11 件) 全て査読有り

1. M. Ishizaki, H. Tanaka, K. Koga
Hydrophobicity in Lennard-Jones solutions
Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 2328-2334 (2011).
2. L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka
Thermodynamic stability of hydrogen hydrates of ice I-c and II structures
Phys. Rev. B **82**, 144105 (2010).
3. K. Koga, J. O. Indekeu, B. Widom
First- and second-order wetting transitions at liquid-vapor interfaces
Faraday Discussions **146**, 217-222 (2010).
4. L. Hakim, K. Koga, and H. Tanaka
Novel neon-hydrate of cubic ice structure
Physica A, **389**, 1834-1838 (2010).
5. L. Hakim, K. Koga, and H. Tanaka
Phase behavior of different forms of ice filled with hydrogen molecules
Phys. Rev. Lett., **104**, 115701 (2010).
6. K. Koga, J. O. Indekeu, and B. Widom
Infinite-order transitions in density-functional models of wetting
Phys. Rev. Lett., **104**, 036101 (2010).
7. T. Nakayama, K. Koga, and H. Tanaka
Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules
J. Chem. Phys. **131**, 214506-1-10 (2009).
8. Y. Hamada, K. Koga, and H. Tanaka
Phase behavior and fluid-solid surface tension of argon in slit pores and carbon nanotubes
Physica A, **388**, 2289-2298 (2009).
9. Y. Takii, K. Koga and H. Tanaka
A plastic phase of water from computer simulation
J. Chem. Phys., **128**, 204501-1-8 (2008).
10. K. Koga and B. Widom
Mean-field density-functional model of a second-order wetting transition
J. Chem. Phys., **128**, 114716-1-8 (2008).
11. D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H.

Tanaka
Phase diagram of water in carbon nanotubes
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **105**, 39-43 (2008).

[学会発表] (計 22 件)

1. 甲賀研一郎, 疎水性水和の特殊性と一般性, 理研シンポジウム RIKEN Symposium 動的水和構造と分子過程IV(2010年12月1日, 和光市)
2. K. Koga, First, second, and higher-order wetting transitions at fluid interfaces, 11th Granada* Seminar on Computational and Statistical Physics, (2010年9月13-17日, Spain)
3. 甲賀研一郎, 定圧過程と定積過程でみた疎水効果 (疎溶媒効果)
日本物理学会 (2010年3月22日, 岡山大学)
4. 甲賀研一郎, B. Widom, J. O. Indekeu, 「ソフトな界面における連続濡れ転移」, 日本物理学会 (2009年3月27-30日, 立教大学)
5. 甲賀研一郎, 濡れ転移近傍における線張力」, 第61回コロイドおよび界面化学討論会 (2008年9月7-9日, 福岡)

[その他]

- (1) アウトリーチ活動
KAKENHI きらめきときめきサイエンス等の高校生向き研究室体験実習において, 研究の基礎との成果をわかりやすく解説した。
- (2) ホームページ等
<http://phys.chem.okayama-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲賀 研一郎 (KOGA KENICHIRO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 10315020

(2) 研究分担

研究分担者なし

(3) 連携研究者

Benjamin Widom,
Cornell University 教授
Joseph O. Indekeu,
Katholieke Universiteit Leuven 教授

