

ディビジョン番号	15
ディビジョン名	コロイド・界面化学

大項目	5. 固体表面・界面
中項目	5-2. 吸着と触媒
小項目	5-2-3. 吸着と分子シミュレーション

概要（200字以内）	
<p>近年の分子シミュレーションの発展と超均質多孔体の普及に伴い、ナノ・メソ細孔評価の基礎となる毛管凝縮現象及びマイクロポア充填と局所等温線の理解は深まったが、解決すべき課題はヒステリシス（特にH1型）の根源やナノ細孔内分子のダイナミクスの解明にあり、さらに将来的には、細孔内臨界点、表面不均一性の評価、多孔体骨格の吸着誘起構造転移、反応場としての応用のための基礎知見などが上げられる。</p>	<p style="text-align: center;">Table of contents</p> <p>●現状と最前線</p> <p>1) マイクロ孔吸着</p> <p>2) 毛管凝縮とメソ細孔径</p> <p>3) ヒステリシス</p> <p>4) 速度論的側面</p> <p>●将来展望・課題</p> <p>ナノ流体ダイナミクス, ナノ細孔内臨界点, 吸着誘起構造転移, ナノ空間反応場</p>
現状と最前線	
<p>分子や固体表面の個性—原子構造—にまで立ち入った個々の検討は俯瞰に適さないのここでは触れず、窒素やAr吸着に代表される、細孔特性評価法と関連した現状を述べる。</p> <p>1) マイクロ孔吸着</p> <p>マイクロ孔では、局所等温線の様式が細孔径に対して極めて敏感に変化するため、細孔分布の推算に困難が生じ得る。比較的細孔分布の狭いミクロ多孔体については成功例が多いものの、広い分布や多峰性の分布が出る場合は特に、その信頼性は低い。また、細孔壁表面自体に不均一性がある材料では、表面エネルギーの差異が細孔径に押し込められてしまうため、適用は困難な現状にある。</p> <p>2) 毛管凝縮とメソ細孔径</p> <p>単一細孔径に対する吸着挙動が超均質メソ多孔体の普及と相まって研究例が多く、Kelvin式の細孔径過小評価の欠点は数多く報告されてきた結果、メソ孔についても、マイクロ孔と同様に、局所等温線に基づく細孔径評価法が適用されつつある。これは特に10nm以下で留意すべきものである。</p> <p>3) ヒステリシス</p> <p>H3およびH4型で、窒素について相対圧0.40~45付近で閉じるケースは、凝縮液相の引っ張り限界を超えたスピノーダル蒸発であって、凝縮液体の特性で決まるため、細孔径を与え得な</p>	

いことが理論計算と実験の両面で示されている。

いまだ議論が分かれるのは MCM-41 などに典型的な H1 型であり、「脱着側が平衡」とする理論研究の一方、吸着側とする実験報告もある。

4) 速度論的側面

ヒステリシスループ内では吸着質分子のダイナミクスが極端に遅くなるという理論計算と実験結果が Nature (2006) に報告され、H2 型ヒステリシスとの関連性が議論された。従来の研究は「平衡論で手一杯」の状況だったが、速度論的検討も今後ますます重要となろう。

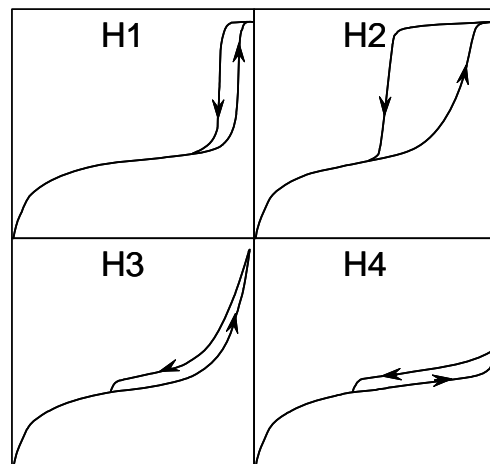


図 IUPAC によるヒステリシス分類

将来予測と方向性

物理吸着現象自体は、基本的には、固体表面（およびそれらに囲まれた細孔空間）の引力相互作用を起源に生じるものであり、そのような外的相互作用に助けられることで、吸着分子間の相互作用ポテンシャルに基づく分子の凝集／相転移が促進される現象と理解できる。しかし、ナノスケール分子集団の、バルク相とも単一分子とも異なる「中途半端な」性質が現象の複雑さを与えており、その理解や予測は今後によるところが大きい。

分子シミュレーションがこのような理解を深めるための有力なツールであることは明らかである。ただし、シミュレーションソフトも充実し盛んに利用される現在ではあるが、単に「計算したらこうなった」という使い方であれば、科学の発展に寄与するところは極小に留まってしまう。鍵となる基礎過程に着目し、現象を紐解き、「わかる」につなげるような解析を、シミュレーション手法との両輪に据えた検討が行われることで、吸着の科学がますます発展してゆくことが期待される。

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

H1 型ヒステリシスの起源の解明、細孔内臨界点の予測、表面不均一性とマイクロポアサイズを分けて評価する手法の開拓、グランドカノンカル分子動力学手法開発。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ナノ空間内での分子ダイナミクスと吸着の Kinetics, 多孔体構造自体が変化し得る「柔軟な」系での吸着挙動／構造転移の平衡論と動力学、細孔形成過程の解明・細孔分布予測、物質創成場としての反応挙動予測。

キーワード

Molecular Simulation, Physical Adsorption, Nanopore, Pore Size Distribution, Hysteresis

(執筆者：宮原稔)