

Adsorption News

Vol. 32, No. 2 (August 2018)

通巻 No.125

目 次

- 巻頭言..... 2
「学会に対する企業の関わり」 飛弾野龍也

- ホットトピックス..... 3
柱型環状分子ピラー[n]アレーン集合体の
吸着材料への応用
生越 友樹、角田 貴洋、山岸 忠明

- 吸着基礎シリーズ..... 9
分子吸着シミュレーションの基礎
清水 研吾、大場 友則

- 会告.....20
第 32 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ
第 28 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ

- 関連学会のお知らせ.....23

- 維持会員一覧.....31

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻頭言

学会に対する企業の関わり

大陽日酸株式会社 飛弾野 龍也



昨年より編集委員を務めております、大陽日酸の飛弾野と申します。当社は維持会員でもあるため、いずれはこのような執筆のお話が回ってくるかもしれない……などとおぼろげながら考えておりましたが、思いの外お声がかかるのが早く、私のようなもので良いのだろうかと思う一方、執筆依頼のお話をいただけるのは光栄なことと前向きに捉え、僅かでも吸着学会に貢献できるのであればという思いでお引き受けすることにしました。今回は当社の装置開発を例に取り、企業と学会との関わりについて述べさせていただきたいと思えます。

当社で開発を行っている吸着装置の一つに、深冷式空気分離装置の前処理吸着器があります。本装置は原料空気を液化温度付近まで冷却する前に、固化成分である水と二酸化炭素を除去するためのものです。1960年頃の前処理吸着器ではCaA型ゼオライトで水と二酸化炭素が除去されていました。その後、1970年代にかけてNaX型ゼオライトの適用、さらに1980年代に入って水分を活性アルミナで、二酸化炭素をNaX型ゼオライトで除去する2層充てん方式が考案されたことにより、前処理吸着器の再生エネルギーは大幅に減少しました。CaA型ゼオライトを使用していた頃と比べると、1/4程度まで削減されています。

ずいぶん前の話になりますが、当社においてもNaX型ゼオライトの吸着性能が向上したのを契機に、通常は吸着剤への負荷を減少させるためフロン冷凍機を用いて圧縮空気を冷却するのが常識であったのを「ノンフロンプロセス」という独自の方式を開発するに至りました¹⁾。また、空気分離装置の機器の中でも比較的占有面積が広い前処理吸着器の設置スペース削減のため、速い流速で不純物を吸着除去するための専用の吸着剤と「高速流プロセス」を開発しました。その結果、吸着塔の設置面積を従来よりも半減させることに成功しました²⁾。このように、当社の前処理吸着器開発の例では剤とプロセス開発が一体となって新たな技術を生み出していることがわかると思えます。

しかしながら、少しずつ改良は進んでいるものの二酸化炭素除去用の吸着剤はNaX(LSX)を超えるものは未だ出現しておらず、プロセスとしても上述の「活性アルミナ+NaX型ゼオライト」という方式は30年

以上経過した現在でも基本的に変わっていない状況です。我々としては新規材料の開発に大きな期待を寄せています。

ただし前述したように、材料とプロセスは切り離すことはできません。企業の立場から勝手を申し上げますと、材料を開発する研究者には自分の開発している材料がどのようなところで使用されるのか、装置のことをもっと知って欲しいと思っています。材料開発の研究者が実際の装置を目にしてイメージや考え方が変わったという話も耳にします。そのためには装置を世に送り出している我々企業側の役割が重要となってきます。

先の Adsorption News の中で静岡理工科大の山崎先生より「企業セッションのようなものがあっても良いのでは」とのお話が掲載されています。有り難いご意見なので少し補足しますと、企業としてのアウトプットは、やはり製商品や特許などであることや、短期的な成果が求められることなどから、どうしても軸足はこれらに置くことになります。逆に言うとこれらを外部に発信、アピールすることは、会社としても有意義であり積極的に実施しようというドライビングフォースとなります。一方そのような機会が増えることで、装置・システムについて会員の皆様に知ってもらうことができ、またそれにより過去に多数の諸先輩方がか惧しているプロセス開発の減少傾向にも歯止めがかかるのではないかと期待するところです。

1) 特許第 3416391 号

2) 特許第 5566574 号

氏名 飛弾野 龍也

所属 大陽日酸株式会社 開発本部山梨研究所
吸着技術部長

略歴 1992年3月 北海道大学理学部卒業

1994年3月 北海道大学大学院理学研究科
修士課程修了

1994年4月 日本酸素株式会社入社

2004年7月 大陽日酸株式会社

2015年4月 山梨研究所 プロセス技術部長

2018年4月 現職

ホットピックス

柱型環状分子ピラー[n]アレーン集合体の 吸着材料への応用

Application of Pillar[n]arene Assemblies for Adsorption Materials

¹ 金沢大学ナノ生命科学研究所

² 金沢大学大学院自然科学研究科

³ JST さきがけ

¹ Nano life Science Institute, Kanazawa University

² Graduate School of Natural Science and Technology,
Kanazawa University

³ JST PRESTO

生越 友樹^{1,2,3}、角田 貴洋^{1,2}、山岸 忠明²

Tomoki Ogoshi^{1,2,3}, Takahiro kakuta^{1,2}, Tada-aki Yamagishi²

1. はじめに

ゼオライト、メソポーラスシリカ、金属有機骨格 (MOF)/多孔質配位高分子 (PCP)、カーボンナノチューブは、明確な空間を有する空間空隙材料である。これらの材料の空間・空隙を利用して、物質の選択的な貯蔵、輸送、分離、変換などが達成されている。¹⁾ 一方でこのような材料は主に無機を骨格としており、完全有機の空間空隙材料の例は限られている。有機をベースとすることで、無機にはない材料の設計性、柔軟性を有する空間空隙材料が得られると期待される。

著者らは、2008年に“柱型”という新規環状ホスト分子ピラー[n]アレーン (Pillar[n]arene) を合成した。²⁾⁻⁶⁾ ピラー[n]アレーンは、①オンゲストロームレベルの定まった空間を有し、②対称性に優れた正多角柱構造、③機能性官能基団を位置選択的に導入することが可能、といった特徴がある。そのため有機をベースとする空間空隙材料を構築するビルディングブロックとして適しているといえる。本稿では、柱状環状ホスト分子ピラー[n]アレーンの合成とその特性について紹介する。ピラー[n]アレーン結晶を用いたガス・有機分子蒸気の選択的吸着、ピラー[n]アレーンの正多角柱構造に基づく1次元チャンネル、2次元シート、3次元ベシクル構造超空間の創成について概説する。

2. 柱型環状ホスト分子ピラー[n]アレーンの合成と その特性

著者らは、1,4-ジメトキシベンゼンとパラホルムアルデヒドとの反応において、1,2-ジクロロエタンを溶

媒とした場合、正五角柱環状分子“ピラー[5]アレーン”が高収率で得られることを見出した (図1a)。^{2),7)} 一般的に速度論的支配による環化反応では、環形成効率は極めて低い。一方ピラー[5]アレーンでは、溶媒の1,2-ジクロロエタンが5員環形成のためのテンプレートとして働く。そのため直鎖状オリゴマーが形成された後に、溶媒を取り囲むように環化反応が進行し、結果として高収率でピラー[5]アレーンが得られた (図1a)。合成条件の最適化により、3分という短時間で、簡便な再結晶により70%以上の高収率でピラー[5]アレーンが得られた。この簡便な合成法によりピラー[5]アレーンは2014年に試薬として販売され、世界中の超分子化学者に利用される鍵化合物となっている。さらに筆者らは、嵩高いクロロシクロヘキサンをテンプレート溶媒として用いると、正六角柱環状分子“ピラー[6]アレーン”が高収率で得られることも見出した。溶媒のクロロシクロヘキサンが6員環形成のためのテンプレートとして働くためである。⁸⁾

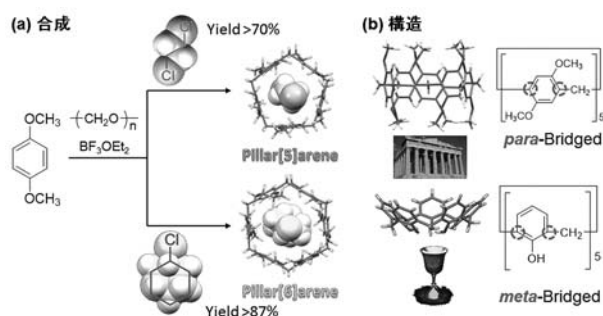


図1. ピラー[n]アレーンの(a)テンプレートを用いた選択的
合成と(b)構造

通常は同様のフェノール性モノマーを反応させると、ベンゼン環の斜め下の位置 (メタ位) でベンゼン環ユニットが連結したお椀状のカリックス[n]アレーン (図1b) が得られる場合が多い。一方筆者らが合成したリング状ホスト分子は、真横 (パラ位) でベンゼン環が連結していることから、カリックス[n]アレーンのように杯状“Calix”ではなく、柱状“Pillar”である。正多角柱環状分子は筆者らが初めて発見したため、筆者らはこの分子を新たに“ピラー[n]アレーン”と名付けた。²⁾

3. ピラー[n]アレーン結晶を用いたガス・蒸気吸着

置換基すべてがフェノール基であるピラー[5,6]アレーン (1[5], 1[6]) は、選択的にガス・蒸気を吸着する材料として用いることができる。ピラー[5,6]アレーン結晶には、多くの場合その空間・空隙に溶媒が取り込まれている。結晶を減圧下で加熱することで、空間空隙を占有する溶媒を取り除くことができる。し

しかし通常は、溶媒を取り除くとその空間は潰れてしまい、ノンポーラスな材料になってしまう。ところが、すべてがフェノール基であるピラー[5,6]アレーン1[5],1[6]では、溶媒を取り除いた後も、その空間が保持されていることが分かった。フェノール間の分子内/分子間の水素結合が多点多点で働くためである。ピラー[5]アレーン1[5]の場合、1[5]の空孔内部空間以外に、分子間にも空隙を有していた(図2a)。この結晶を用いたガス吸着特性は、Yangらによって評価された。⁹⁾その結果、サイズの似通ったメタン、窒素、二酸化炭素から、二酸化炭素を選択的に吸着することが分かった。ピラー[6]アレーン1[6]の場合は、分子内水素結合により六角柱構造が安定化され、六角柱が積みあがった1次元チャンネルを形成しており、1次元内部空間を有していた(図2b)。この結晶は、二酸化炭素、窒素、*n*-ブタンといったガスのみならず、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンといった有機分子蒸気も吸着できることが分かった。¹⁰⁾Yangらは、市販のポリマーとピラー[5]アレーン結晶を混合することにより、混合マトリックス膜を作製した。混合マトリックス膜は、メタンガスに対し、非常に高い選択性(CO₂/CH₄:180、N₂/CH₄:6.5およびH₂/CH₄:600)を示した。¹¹⁾

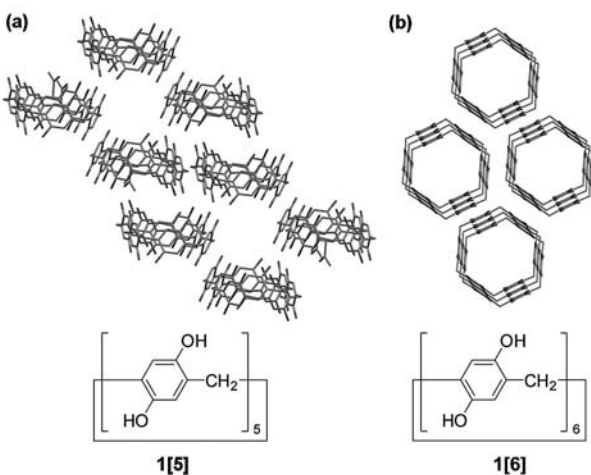


図2. フェノール性ピラー[5,6]アレーン1[5],1[6]の結晶構造

4. 柔軟なピラー[n]アレーン結晶を用いた分離材料

フェノール基を有するピラー[n]アレーンの結晶構造は、水素結合ネットワークのために、溶媒を除いてもその構造は保持され、ガス・有機分子蒸気を吸着することができる。一方で、10個のエチル基を有するピラー[5]アレーン(2[5])の結晶は、結晶構造を保つことができる強い相互作用が分子間に働いておらず、溶媒を除くと、ノンポーラスな結晶になってしまう。しかしこのノンポーラスな結晶をゲスト分子蒸気に曝すと、ゲスト蒸気を吸着することを見出した。¹²⁾ *n*-ペ

ンタン以上の直鎖アルカンガスを用いた場合、吸着過程において、ある一定圧力で急激に吸着が生じた(図3a)。

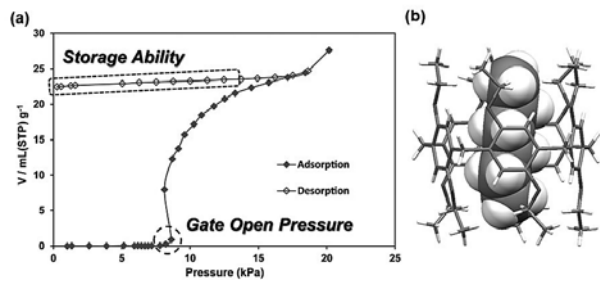


図3. (a)エチル基を有するピラー[5]アレーン(2[5])結晶に *n*-ヘキサン蒸気を曝した際の吸着等温線と(b) *n*-ヘキサンと2[5]からなる包接錯体結晶構造

これは、PCP/MOFに見られるゲートオープン圧であり、直鎖アルカンを吸着させると、ゲートがオープンすることが分かった。またその取り込みは、溶液中と同じく、直鎖のアルカン分子蒸気は取り込むが、2,2-ジメチルブタンおよび2,3-ジメチルブタンのような枝分かれしたアルカン蒸気、およびシクロヘキサンのような環状アルカン蒸気といった分岐・環状のアルカン分子蒸気は取り込まないといった、サイズ選択性を有していた(図4a)。ピラー[5]アレーンの空孔サイズは4.7Åであり、直鎖アルカンには適しているが、分枝および環状アルカンは適していないためである。また脱着過程においては、取り込まれた直鎖アルカンは、室温減圧下においても全く放出されないという、大きなヒステリシスを示した。この原因を調べるために、2[5]をヘキサンに溶解させて得られたヘキサンC2[5]錯体結晶の構造解析を行った。その結果、ピラー[5]アレーンの空孔内部にヘキサンが1分子包接され

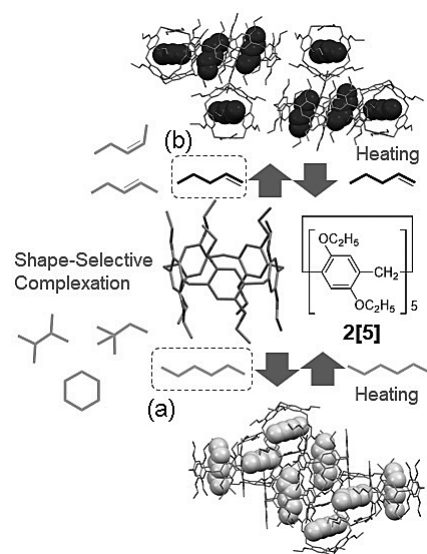


図4. エチル基を有するピラー[5]アレーン(2[5])結晶の炭化水素形状選択的有機分子蒸気取り込み

ていた (図3b)。またヘキサンのC-H基のうち、8つのC-H基がピラー[5]アレーン2[5]のベンゼン環とCH/ π 相互作用していることが明らかとなった。これが、直鎖アルカンを安定に取り込んでいる要因であると考えられる。

Huangらは、同様のピラー[5]アレーン2[5]結晶を用いて、1-ペンテン、トランス-およびシス-2-ペンテンのようなアルケン蒸気の取り込み挙動を調べた (図4b)。¹³⁾ ピラー[5]アレーン結晶を1-ペンテンおよび2-ペンテン混合蒸気に暴露すると、1-ペンテン蒸気を選択的に取り込むことが分かった。

このようにピラー[5]アレーン結晶は、異なる構造の炭化水素から直線状の炭化水素のみを選択的に取り込むことができる。しかし用いたピラー[5]アレーン2[5]結晶は白色であるために、この直鎖炭化水素蒸気を取り込みを、色変化で検知することは不可能であった。これを達成するためにピラー[5]アレーン2[5]の分子構造に、ベンゾキノンを導入3[5]し、直鎖炭化水素蒸気を取り込みを色変化で検知することに成功した (図5)。ピラー[5]アレーンの骨格を形成する1,4-ジアルコキシベンゼンは電子供与性分子であるために、電子受容性分子であるベンゾキノンを導入すると電荷移動錯体を形成し茶色を呈色する。そこに直鎖炭化水素蒸気に晒すと、茶色から赤色に色変化を示すベークロミック挙動を示した。一方、分岐・環状構造の炭化水素蒸気に曝した場合には、色変化は示さず、炭化水素蒸気の形状を色変化で検知できることが分かった。メタノール蒸気を吸着させた際には、茶色から黒色へと色変化を示した。直鎖アルカン蒸気とは異なる色変化であったことから、吸着蒸気が有する官能基を、変化後の色の違いによって見分けることができた。なぜこのような色変化を示すかについては、ピラー[5]アレーンの分子構造中のベンゾキノんと1,4-ジアルコキシベンゼンの配向が重要であった。蒸気を含まない粉体が直鎖アルカン蒸気を吸着すると、結晶構造転移が起こり、ベンゾキノんと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造へと変化する。これにより、茶色から赤色への色変化が生じることが分かった。メタノール蒸気の場合は、ベンゾキノんと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造を形成しないために、茶色から黒色へと異なる色変化を示した。¹⁴⁾

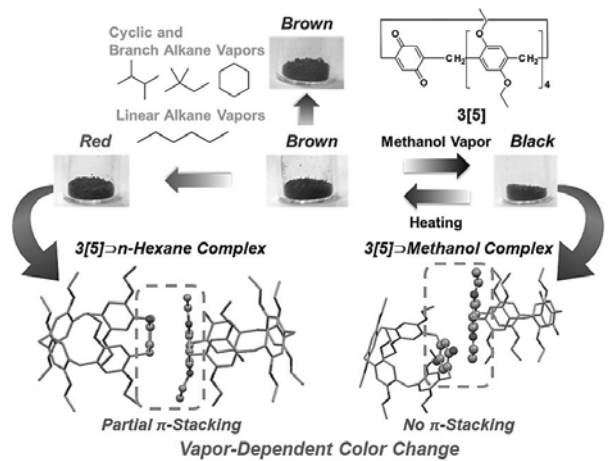


図5. キノン基を導入したピラー[5]アレーン (3[5]) 結晶に *n*-ヘキサン及びメタノール蒸気を曝した際の色変化

ピラー[5]アレーン結晶2[5]をバルクの炭化水素に浸漬する、固/液界面であっても、炭化水素を取り込むことが分かった。この取り込みは、蒸気を用いた場合と同様に、直鎖炭化水素は取り込むが、分岐・環状炭化水素は取り込まないといった形状選択性を有していた。さらに興味深いことに、*n*-アルカンに浸漬した後のホスト-ゲスト錯体結晶構造は、*n*-アルカンの鎖長に大きく依存していた (図6)。¹⁵⁾ ピラー[5]アレーン結晶を *n*-ヘキサンおよび *n*-ヘプタンに浸漬した後のホスト-ゲスト錯体結晶構造は、隣接するホスト-ゲスト錯体が互いに垂直であるヘリンボーン構造を有していた。一方で、8個以上の炭素原子からなる *n*-アルカンに浸漬した後のホスト-ゲスト錯体結晶

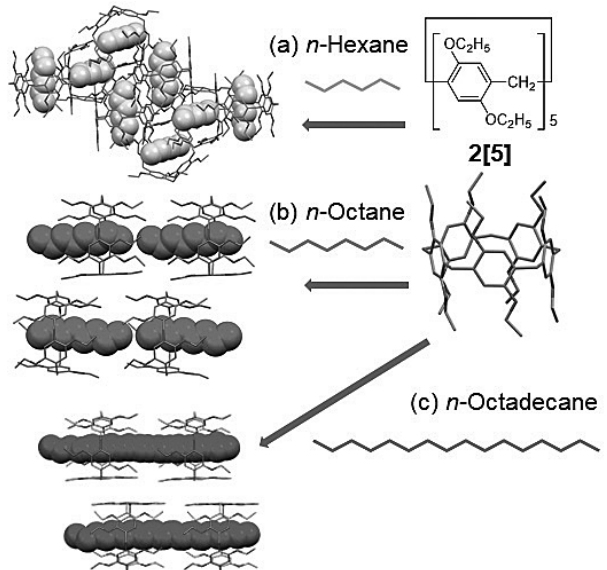


図6. エチル基を有するピラー[5]アレーン (2[5]) 結晶に鎖長の異なる *n*-アルカンに浸漬させた後のホスト-ゲスト錯体結晶構造

構造は1Dチャンネルであった。*n*-オクタンの鎖長はピラー[5]アレーンの高さよりも長いため、*n*-オクタンはピラー[5]アレーンによって完全に覆われていない。そのため、隣接するピラー[5]アレーン分子が、そのみ出した*n*-オクタン部分を覆うこととなり、それにより1次元チャンネルを形成していることが分かった。*n*-オクタデカンになると、2分子のピラー[5]アレーンにより1分子の*n*-オクタデカンを包接していることが分かった。

ピラー[5]アレーン結晶を様々な鎖長の直鎖アルカンに浸漬させるだけで長鎖アルカンを吸着することから、浸漬による長鎖アルカンの鎖長選択性を調査した。ピラー[5]アレーン結晶を、直鎖アルカンC6-C16の等モル混合溶媒に浸漬させたところ、C16(39%)、C15(20%)、C14(10%)、C13(5%)、それ以外(C6-C12) 26%という、長い直鎖アルカンを選択的に取り込むという結果となった。この理由は、*n*-オクタデカンで見られたように、C13以上の長い直鎖アルカンではピラー[5]アレーン2分子が共同的に炭化水素1分子を取り込むためである。結晶状態での錯形成エネルギーを計算から見積もったところ、C16とピラー[5]アレーンの錯形成エネルギーは21.0 kcal/molであるのに対し、C11とピラー[5]アレーンの錯形成エネルギーは11.4 kcal/molと半分程度、C8とピラー[5]アレーンの錯形成エネルギーは4.7 kcal/molと5分の1程度であり、選択性と共同的包接の相関を確認することができた。

ピラー[5]アレーンの空孔サイズは4.7Åであり、線状の分子に適している。ピラー[6]アレーンの空洞サイズは約6.7Åであり、より大きなゲスト分子蒸気を吸着すると期待できる。そこでピラー[6]アレーン結晶2[6]の有機蒸気吸着特性を調べたところ、2,2-ジメチルブタンおよび2,3-ジメチルブタンのような枝分かれしたアルカン蒸気、およびシクロヘキサンのような環状アルカン蒸気を吸着するが、*n*-ヘキサンのような直鎖状アルカン蒸気は吸着しなかった。この結果はピラー[5]アレーン結晶の取り込み挙動とは真逆であり、空孔サイズがこのような分子選択性に寄与しているといえる。

このようなピラー[6]アレーン結晶の形状選択的なアルカン吸着は、オクタン価向上のために使用できる(図7a)。ガソリンの品質は、ガソリン中のイソオクタンと*n*-ヘプタンとの混合物中のイソオクタンの体積比であるオクタン価によって評価される。イソオクタンの沸点(99℃)は、ほぼ*n*-ヘプタンの沸点(98℃)と同様であるので、石油蒸留によってこれら二つのアルカンの分離が非常に困難である。ピラー[6]アレー

ン結晶を、イソオクタンおよび*n*-ヘプタン混合物蒸気に曝したところ、選択的にイソオクタン蒸気を吸着することが分かった。この選択的吸着を用いると、ピラー[6]アレーン結晶は、低オクタン価(17)のイソオクタンと*n*-ヘプタンの混合蒸気からイソオクタン蒸気を選択的に取り込み、ホスト-ゲスト錯体結晶中のオクタン価は>99であった。さらに、このホスト-ゲスト錯体結晶を加熱すると、取り込まれたイソオクタンを高純度(>99%)で回収することができた。イソオクタンを除いたピラー[6]アレーン結晶は、繰り返しオクタン価向上のために利用することも可能である。分離の難しかったアルカンを、ここまで高精度に分けられるのは画期的であるといえる。¹⁶⁾

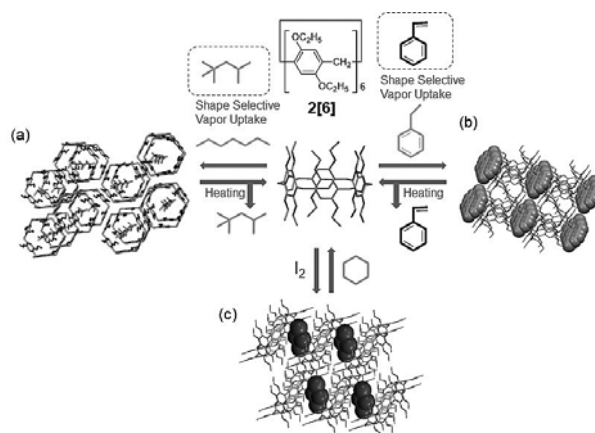


図7. エチル基を有するピラー[6]アレーン (2[6]) 結晶の形状選択的有機分子蒸気取り込み

Huang、Copper らは、スチレンとエチルベンゼンを分離するためにピラー[6]アレーン結晶2[6]を用いた。スチレンとエチルベンゼンの沸点の差も9℃とわずかであり、分留することは困難である。一方、ピラー[6]アレーン結晶をスチレンとエチルベンゼン混合蒸気に6時間暴露した後、加熱すると、高純度のスチレン(>99%)を得ることができた(図7b)。¹⁷⁾ 同グループは、ピラー[6]アレーン結晶は、ヨウ素蒸気を吸着することを報告している。一方で、ピラー[5]アレーン結晶は、ヨウ素蒸気を吸着しなかった。結晶構造解析から、ヨウ素分子は2つの歪んだピラー[6]アレーン分子間に取り込まれていることが分かった(図7c)。¹⁸⁾ 結晶中に取り込まれたヨウ素分子は、ホスト-ゲスト錯体結晶をシクロヘキサンの中に浸漬することによって回収することが分かった。

5. ピラー[6]アレーンの集積化による2次元シート の創成

ピラー[6]アレーンは正六角柱構造であるため、2次元的にこの分子を敷き詰めることができれば2次元

ヘキサゴナルシート構造を得ることができる。ピラー[6]アレーンのアルコキシ基を脱保護することで、ヒドロキノンから構成されるピラー[6]アレーンを得ることができる。ヒドロキノンは酸化によりベンゾキノンへと変換され、生じたベンゾキノンと残存するヒドロキノンと電荷移動錯体を形成する。ピラー[6]アレーンは六角柱構造であるために、電荷移動錯体の形成は分子間で進行し、六角柱構造が集積化した2次元ヘキサゴナルシートを得ることができた(図8)。モレキュラープローブ法から空孔サイズを算出した結果、モノマーのピラー[6]アレーンは4.10 Å、2次元シートは4.04 Åの空孔サイズを有していた。モノマーであるピラー[6]アレーンの空孔サイズを有する2次元シートを形成していることが分かった。¹⁹⁾

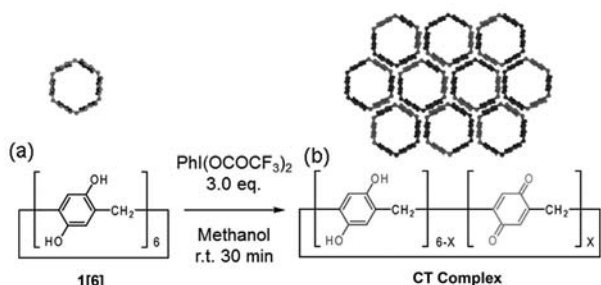


図8. 六角柱ピラー[6]アレーンの集積化による2次元ポラスシートの創成

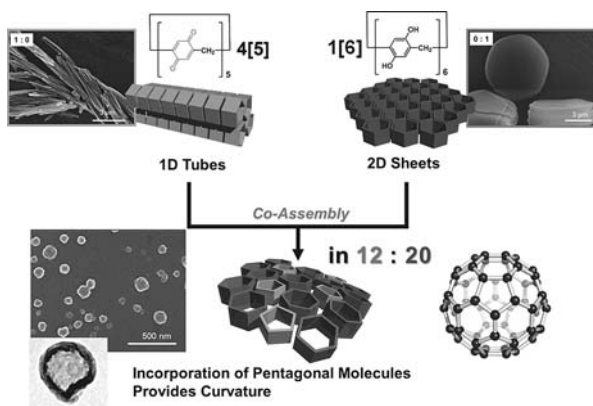


図9. 五角柱ピラー[5]キノンと六角柱ピラー[6]アレーンの共集合からなる3次元ベシクル形成

6. 五角柱ピラー[5]アレーンと六角柱ピラー[6]アレーンの共集合による3次元ベシクルの創成

正五角形と正六角形から構成される化合物として、フラレンが挙げられる。その骨格は、正五角形と正六角形が12:20で構成されており、正五角形が組み込まれることで曲面が与えられ、結果として球状構造を有する。我々は、ピラー[n]アレーン (n = 5 or 6) が正五角柱と正六角柱であることに着目し、超分子化学的にフラレンと同様の3次元球状構造を形成しようと考えた(図9)。形成には、キノンとヒドロキノ

ンの錯形成を利用した。ピラー[5]アレーンの酸化により得られる全てがキノン体であるピラー[5]キノン4[5]と、12個のフェノール性水酸基を有するピラー[6]アレーン1[6]を合成した。ピラー[5]キノン4[5]のみからはファイバー状、ピラー[6]アレーン1[6]からはディスク状六角形集合体を得られた。一方でこれらをメタノール中で4[5]:1[6]=12:20の比で混合した場合、空孔を有する球体集合体を形成することが分かった。²⁰⁾

7. おわりに

ピラー[n]アレーン集合体を用いた吸着材料について紹介した。ピラー[n]アレーンの簡便な置換基変換や正多角柱構造が重要であることが分かる。ピラー[n]アレーンは、発見から10年しか経過しておらず、無限の可能性を秘めていると言える。今後もピラー[n]アレーン独自の新たな吸着材料の創出が期待される。

[参考文献]

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 2) T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5022 (2008).
- 3) T. Ogoshi, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, *Chem. Rev.* **116**, 7937 (2016).
- 4) N. Song, T. Kakuta, T. Yamagishi, Y.-W. Yang, and T. Ogoshi, *Chem* doi:10.1016/j.chempr.2018.05.015 (2018).
- 5) T. Kakuta, T. Yamagishi, and T. Ogoshi, *Acc. Chem. Res.* doi:10.1021/acs.accounts.8b00157 (2018).
- 6) *Pillararenes*, T. Ogoshi Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge (2016).
- 7) T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, *J. Org. Chem.* **76**, 328 (2011).
- 8) T. Ogoshi, N. Ueshima, T. Akutsu, D. Yamafuji, T. Furuta, F. Sakakibara, and T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **50**, 5774 (2014).
- 9) L. L. Tan, H. W. Li, Y. C. Tao, S. X. A. Zhang, B. Wang, and Y. W. Yang, *Adv. Mater.* **26**, 7027 (2014).
- 10) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, and T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **50**, 15209 (2014).
- 11) Z. V. Singh, L. L. Tan, M. G. Cowan, Y. W. Yang, W. Zhang, D. L. Gin, and R. D. Noble, *J. Membrane Sci.* **539**, 224 (2017).

- 12) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, Y. Sakata, S. Akine, and T. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 9849 (2015).
- 13) K. C. Jie, Y. J. Zhou, E. R. Li, R. Zhao, M. Liu, and F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3190 (2018).
- 14) T. Ogoshi, Y. Shimada, Y. Sakata, S. Akine, and T. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5664 (2017).
- 15) T. Ogoshi, R. Sueto, Y. Hamada, K. Doitomi, H. Hirao, Y. Sakata, S. Akine, T. Kakuta, T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **53**, 8577 (2017).
- 16) T. Ogoshi, K. Saito, R. Sueto, R. Kojima, Y. Hamada, S. Akine, A. M. P. Moeljadi, H. Hirao, T. Kakuta, and T. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 1592 (2018).
- 17) K. Jie, M. Liu, Y. Zhou, M. A. Little, S. Bonakala, S. Y. Chong, A. Stephenson, L. Chen, F. Huang, and A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2908 (2017).
- 18) K. Jie, Y. Zhou, E. Li, Z. Li, R. Zhao, and F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15320 (2017).
- 19) T. Ogoshi, K. Yoshikoshi, R. Sueto, H. Nishihara, and T. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 6466 (2015).
- 20) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, K. Yasuhara, and T. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2908 (2017).



生越 友樹
金沢大学ナノ生命科学研究所
教授

2005年3月 京都大学大学院工学研究科高分子化学
専攻博士後期課程修了、博士（工学）
2005年4月 大阪大学大学院理学研究科高分子科学
専攻日本学術振興会特別研究員（PD）
2006年11月 金沢大学大学院自然科学研究科 助手
2010年3月 金沢大学理工研究域物質化学系 准教授
2013年10月～2017年3月 JST さきがけ「超空間制
御と革新的機能創成」研究者（兼任）
2015年8月 金沢大学理工研究域物質化学系 教授
2017年11月 金沢大学ナノ生命科学研究所 教授

吸着基礎シリーズ

分子吸着シミュレーションの基礎

Fundamentals of molecular adsorption simulation

千葉大学大学院理学研究院
Graduate School of Science Chiba University

清水 研吾 大場 友則
Kengo Shimizu, Tomonori Ohba

1. はじめに

1.1 分子シミュレーションの必要性

熱容量や拡散係数の測定等マクロスコピックな観測手段によって、溶液の物性が明らかになってきた。それに伴い、マイクロスコピックなレベルで物性を解明することがますます重要になってきている。例えば、X線や中性子回析から分子の結晶構造が調べられている。しかし、結晶とは異なり、液相中での3次元分子構造をこれらの実験的手法から求めるのは困難である。この原因としては、空間的に平均化された情報のみが得られること、また、1次元的情報となることが挙げられる。また、分光学的解析も広く用いられているが、同様の難点がある。重要なことは、これらのデータを総合的に判断することであり、統一的なモデルによって、これらの実験的データをリンクさせることが望ましい。

分子シミュレーションは多数の原子や分子が集まってできた液体、固体や気体などの分子集団系を扱うことができる。分子シミュレーションを用いた研究のほとんどが、実験的に観察された巨視的現象を分子レベルで解明する目的で行われている。または、実験を行うことが困難な系において実験の代わりに行われたり、理論の検証のために行われたりする。さて、多数の分子が動きまわっている系を分子レベルで調べる理論的手法として、分子動力学 (Molecular Dynamics) とモンテカルロ (Monte Carlo) シミュレーションがある。分子動力学シミュレーションは分子集団系を構成しているすべての分子一つ一つの運動方程式を解くことにより、分子の軌跡を追っていく手法である。モンテカルロシミュレーションは乱数を用いて安定な分子構造を求めていく手法である。これら分子シミュレ

ーションを適切に用いることによって、詳細な分子挙動を求めることができ、上記の問題点を解決できると考えられる。分子吸着においても分子シミュレーションは細孔内の分子の描像を捉えるための重要なツールとして用いられている。本稿では分子シミュレーションの手法と実際の分子吸着シミュレーションで得られる結果を概説するとともに参考とした著書・論文を示す。

2. 分子シミュレーションの基本的な考え方

2.1 分子シミュレーションの観点

分子シミュレーションでは、扱う分子数が増加し、系が複雑になると計算量が指数関数的に増える。よって、従来計算能力をわきまえた上でシミュレーションを実行する必要があったが、近年のシミュレーション技術の著しい発展により、計算能力の高くないコンピュータでも分子シミュレーションの計算が可能になり、巨視系の分子シミュレーションも可能になってきた。

分子シミュレーションでは、分子間相互作用は簡単な関数で与えられ、2分子間のポテンシャルエネルギーとして得られる。分子動力学シミュレーションでは、ポテンシャルエネルギーをさらに微分して2分子に働く力を求め、分子の位置、速度を求めることで、分子の運動を運動方程式を解くことによって、規定していく。

系の中の分子は周囲の分子から分子間相互作用の影響を常に受けながら運動しており、分子シミュレーションによって、この動きをみるができる。分子シミュレーションの結果から巨視的な性質が他の系と異なった際には、この原因を分子レベルで調べることができる。このように、分子シミュレーションでは分子レベルでの系の直接的な観察を行うことができることがメリットである。もちろんそこには仮定を含んでおり、その仮定が妥当なものであることが分子シミュレーションの結果の信頼性をみるために最も重要である。

例えば、平衡状態をシミュレートする場合、ある分子間の相互作用を仮定として用い、シミュレーションを十分な時間を持って実行すると平衡状態が得られる。このシミュレーション結果が、巨視的な実験結果と十分な一致がみられたとき、仮定として用いた分子間相互作用が妥当なものと判断され、分子レベルの情報も信頼性があるとみなされる。例えば、分子吸着シミュレーションではバルクでの物性の一致をもって、用い

た分子間相互作用が妥当であるとみなし、細孔中での分子挙動の解明を行っている。一方で、分子シミュレーションでは他の手段では得られ難い情報を明らかにすることを目的としているため、得られた分子レベルの情報自体の検証は難しいことが多い。そのため、他の系におけるシミュレーションとの比較や似た系での実験との比較を十分に行う必要がある。また、実際の分子シミュレーションでは様々な簡略化を行うことで、計算速度の向上を図っている。これらの観点について次項以降に概説する。

2.2 分子シミュレーションの物質系

実験では分子の構造や動力学に起因した様々な物性を取り出す。そこで得られた結果は測定に依存し、物質をある一面からみたものとなる。そこでは分子や分子の運動を直接見ることはできない。これに対し、分子シミュレーションでは分子を直接見ることができ、軌跡を追うことで分子の運動も得られる。そのため、得たい物性を分子の軌跡から直接計算して求めることができる。このように得られる物性が同じであっても、軌跡を解析の出発点としているため分子シミュレーションははるかに多くの情報を得ることができる。原子や分子の並進・回転運動に関してはほとんどの場合は古典的に求めることができる。ただし、分子振動や電子状態については量子効果を加味する必要があり、量子力学に基づいた計算をする必要があるが、ここでは古典系に対する扱いを概説していく。

2.3 粒子数と周期境界条件

液体や固体の実在系ではアボガドロ数オーダーの分子数 (10^{23} 個) から構成されている。そして、実験において通常対象としているのは、このような膨大な数の分子である。では、分子シミュレーションにおいてどの程度の数の分子を扱うべきか。同等の分子数を扱うことが理想的には望まれるが、計算が極めて遅くなるために (一般に) 現実的には不可能である。そのため、取り扱う分子数は $10^2 \sim 10^6$ 程度であり、極めて小さな分子集団となる。 10^{23} 個の分子集団の性質を限られた計算量でいかに再現していくかが課題となっている。実験で得られる巨視系での物性と分子シミュレーションに課された小分子集団系での物性との相違点の中で最も大きなものは、小分子集団系では巨視系に比べて非常に多くの分子が表面に存在することである。この表面の影響を取り除くために、周期境界条件

(Periodic Boundary Condition) と呼ばれる近似が用いられている。これは気体、液体、固体の区別なくすべての状態に適用でき、図1で二次元的に示されているように、中央のセルの分子配置とまったく同じ分子配置のセルが、x、y、z方向に繰り返し連なっているものである。中央のセルを基本セル、周辺のセルをイメージセルと呼び、イメージセルは中央の基本セルを複写して作成したセルである。基本セルは立方体である必要はなく、どのような構造でも構わないが、セル同士が周期的に連なっている必要がある。このような周期境界条件のもとで分子の動きはどのように考えたらよいのだろうか。図1の基本セル中の分子が基本セルの境界を通過して右隣のイメージセルに移ったとする。そのとき左隣のセルから境界を通過して基本セルへと分子が入っていき、密度は一定に保たれる。このように、周期境界条件を課すことにより、系から表面の影響を取り除くことができる。すなわち、基本セル中の分子だけでバルクと同じ性質を再現することができる。

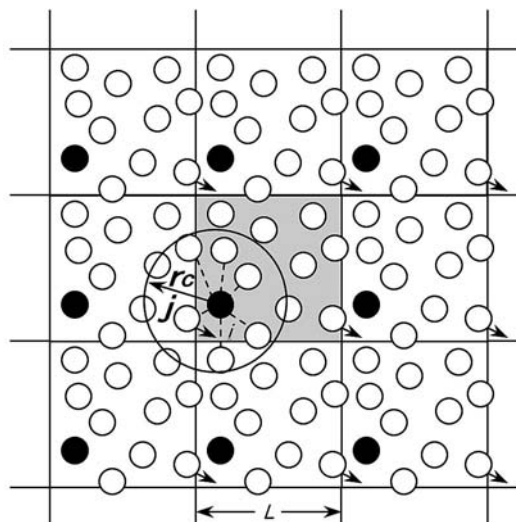


図1 周期境界条件とカットオフ距離。中央の色付きのセルが基本セルでその他はイメージセル。丸は分子を表す。

さて、ある一定の密度を想定すると、基本セルの大きさが分子数に比例する。目的の密度の系に対し、分子数はどの程度が良いのかを考えることはどの大きさのセルが良いのかを考えることになる。大きければ大きいほど実在系に近くなるので、より精度の高い計算を行うことができるが、小さいセルを用いる (=分子数が少ない) ほど、計算時間が短くなる。この2つの要求を程よく満たすセルサイズは基本セルの長さの半分が分子間の相関がなくなるサイズより大きいサイズである。このとき、この小さな基本セルで表される系

はあたかも 10^{23} 個の分子があるバルクの系と同等とみなすことができる。

分子間相互作用を考える際には基本セルの分子とイメージセルの分子との相互作用を考慮する必要がある。したがって、任意の分子の相互作用を考える場合、基本セル中の分子間相互作用だけでなく、基本セル中の分子とイメージセルの分子間の相互作用も考える必要がある。しかしながら、最近接像 (minimum image convention) 法を用いると、近いほうの分子との相互作用を考慮すればよい。このためにはセルサイズ L を後述のカットオフ距離 r_{cutoff} に対し、 $L > 2r_{\text{cutoff}}$ ととれば、基本セル中分子とイメージセル中の対応する分子とで近い距離にいる分子との相互作用だけを計算すればよいことになる。この最近接像法によって、ある分子と相互作用する分子数は最大でも $(N-1)$ 個になる。

2.4 カットオフ距離

最近接像法を用いることで、1分子当たり $(N-1)$ 個の分子との相互作用を計算しなければならないので、すべての分子の相互作用を計算するには $N(N-1)$ 通り計算する必要がある。よって、1分子当たりの相互作用する分子数を減らすことができれば計算時間を著しく短縮できる。図2に示したような短距離力のポテンシャルの場合、分子の大きさの倍程度の距離で分子間相互作用はほぼゼロとみなすことができる。相互作用計算の打ち切り距離をカットオフ距離 (半径)

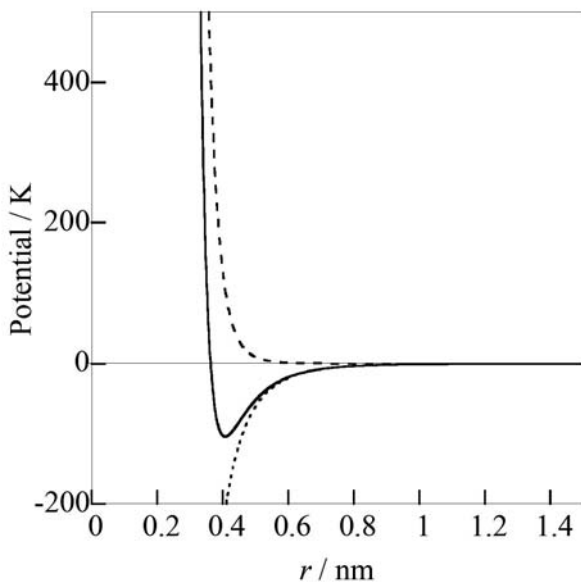


図2 窒素のレナードジョーンズポテンシャル。実線：レナードジョーンズポテンシャル、破線：斥力項、点線：引力項。

(cutoff radius) r_{cutoff} といい、 r_{cutoff} 以上離れた分子同士の相互作用は計算する必要はない。Lennard-Jonesポテンシャルの場合、通常 $r_{\text{cutoff}} = 2 \sim 5\sigma$ にとることが多い。しかしながら、 $1/r$ に比例するクーロン相互作用や $1/r^3$ に比例する双極子-双極子相互作用等長距離力に対してはEwaldの方法等の取り扱いが必要となる。

特に、 r_{cutoff} は通常基本セルの長さ L の半分以下にとる。これは、一つの分子が基本セル内と周期境界条件に基づくイメージセル内に存在しているが、これら両方から同時に相互作用を受けることを避けるためである。このとき、基本セル、イメージセルを含めて多数の同一分子のうち、最も近くにある分子とだけ相互作用することになり、重複を避ける事が出来る (minimum image convention)。

2.5 分子間相互作用

分子間相互作用を計算する際には、電荷分布を考慮する必要がある。例えば、希ガス類は球対称な電子分布を持ち、平均的には均一な電荷分布であるが、誘起双極子モーメントをもつ。これはどの分子においても働く相互作用であり、分散力、またはファンデルワールス (van der Waals) 力と呼ばれている。誘起双極子は分子間距離の6乗に逆比例する引力を生む。分子間距離が極めて近いとき、二つの分子の電子が重なり合うことで大きな斥力が働く。12-6 Lennard-Jonesポテンシャルでは分子間距離の12乗に逆比例する斥力として表される。

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで、 ϵ は分子間ポテンシャルの深さであり、 σ は分子の接触直径、 r は分子間距離を表す。水分子は孤立電子対にマイナスの電荷を有し、水素原子にプラスの電荷を有している。これにより、水分子は永久双極子モーメントが存在する。よって、二つの水分子間には分散力と上記電荷間に双極子-双極子相互作用に対応する静電気相互作用が働く。また、イオンの場合は単極子、二酸化炭素の場合は四重極子、メタンの場合は八重極子が存在し、それに従った静電相互作用が働く。また、三つ以上の分子が存在しているとき、相互作用は厳密には多体問題となるが、一般的には二体問題で取り扱うことが多い。すなわち、三体相互作用な

どの多体相互作用は無視し、系全体のポテンシャルエネルギーを二体ポテンシャルの和で表されるとしている。

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i>j} V_{LJ}(r_{ij}) \quad (2)$$

これは加算的対相互作用モデルとして統計力学分野でよく用いられる近似であり、分子シミュレーションにおいてもこれを用いる。これら分子間相互作用の中で、分散力は比較的近距离にのみ働くのに対し、静電相互作用は遠距離力である。そのため、遠距離相互作用が働く場合は特にカットオフ距離に注意をしなければならない。

異種分子間の相互作用に関しても同種分子間と同じ相互作用ポテンシャルを用いるのが一般的である。このときの相互作用パラメーターとして実際に計算して二体相互作用を求めるのは大変なので、混合則を用いた近似によって表す。Lennard-Jones ポテンシャルの場合は以下のローレンツ・ベルテロー (Lorentz-Berthelot) 則を適用することが多い。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}}{2}$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \quad (3)$$

この混合則は、多くの経験に基づいて設定されているが、あくまで一つの近似にすぎない。

分子間相互作用の評価は分子シミュレーションにおいて最も重要な量であり、対象としている分子やイオンに対し、系の性質を十分正確に表す適当なポテンシャル関数が確立されていれば、それを利用する。そうでなければ、自分で決定しなければならず、統計力学や量子力学を駆使する必要がある、ポテンシャル関数の確立までに大きな努力が必要となる。

2.6 分子の初期配置

実際のシミュレーションでは上述のように比較的小さなサイズのセルの中で行われる。そのとき分子の初期配置は乱数を用いてランダムに配置することもできるが、固体や液体等密度の高い場合は最密充填格子の一つである面心立方格子に配置することもある。このとき、系のとりうる分子数は $4L^3$ ($=4, 32, 108, 256, 500, \dots$) で与えられる。よって、分子数 N および数密度 n を決めると、基本セルの大きさは $N = nL^3$ と求められる。一方で、気体のように分子が粗の場合は単純立方格子に分子を配置することで、分子数を $N =$

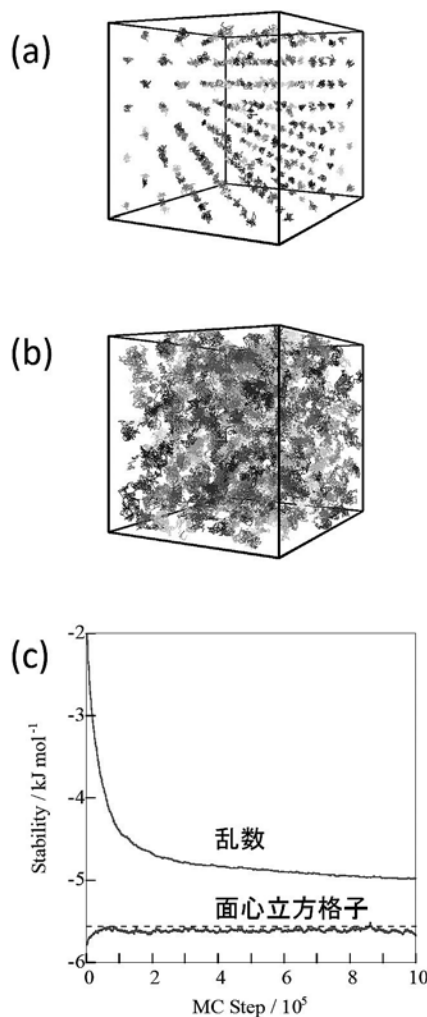


図3 (a) 初期配置として面心立方格子を取ったときの分子の軌跡。(b) 初期配置を乱数を用いて決めた場合の分子の軌跡。(c) 計算回数に応じた分子集団の安定性変化。実線が初期配置に面心立方格子、または乱数による配置での安定化エネルギー、点線は窒素の蒸発熱。

M^3 ($=1, 8, 27, 64, 125, \dots$) と比較的簡単に規定できる。結晶を扱う場合はより注意を要し、その結晶がとる格子を反映した構造に分子を配置する必要がある。

規則的に配置した分子の初期状態は比較的速やかに熱平衡状態へと推移する。実際に分子シミュレーションを行ったときに、分子の初期状態が平衡状態へと推移していく経過をみていく。モデル構造としては Lennard-Jones ポテンシャルで表した窒素分子であり、分子の初期状態として面心立方格子を用いた。分子数は 256 個とし、窒素分子の液体密度 0.808 mg mL^{-1} となるように基本セルの大きさを調整した。図3はカノニカルアンサンブルのモンテカルロシミュレーションにより得た分子の軌跡とポテンシャルエネルギーの推移を示したものである。図3(a)から分子は大まかに面心立方格子の位置付近で動いている。また、図3(c)の

ポテンシャルエネルギーから 5×10^4 ステップでほぼ一定値に達し、その後は 5.6 kJ mol^{-1} の安定性を示しており、窒素の蒸発熱 5.6 kJ mol^{-1} と一致した。よって、 5×10^4 ステップでほぼ、平衡状態に達していると考えられる。一方で、図 3(b)、(c) で示したように乱数を用いて初期配置を決めた場合、平衡に達するまで 5×10^5 ステップ以上が必要となるので、より計算回数を要する。また、この計算の範囲では 5.0 kJ mol^{-1} とわずかに高いポテンシャルエネルギーとなる。初期配置の影響は大まかにはシミュレーションのごく初期部に限定されるが、特に細孔中などの分子が動きにくい条件下では初期配置の影響が強く現れる。その場合は、後述のグランドカノニカルアンサンブルを用いた計算が必要となる。

2.7 分子シミュレーションの適用範囲

分子シミュレーションは液体、固体、ガラス、高分子、そしてタンパク質等の分子あるいは原子、イオンの集合構造や動的挙動を調べることができる。これは 10^{23} 個オーダーの分子からなる巨視的な系とほとんど同じ挙動を示す微視的な系を $10^2 \sim 10^6$ 個の分子を用いて再現する手法である。分子動力学シミュレーションやモンテカルロシミュレーションでは分子間相互作用を用いて、それらの分子があたかも本当に分子が運動しているかのように再現させ、その軌跡からさまざまな物性を求めることができる。分子動力学シミュレーションでは時間分解能や空間分解能の扱いを自由にでき、フェムト秒やピコメートルもたやすく取り扱える。よって、分子一つ一つの軌跡から原理的にはどのような物性も計算できる。不可能な実験も理論的にコンピュータの中に作り出した物質を観察することで可能にできる。しかしながら、実験で良く用いる長時間 (> マイクロ秒) や大きなサイズ (> マイクロメートル) を扱うことは極めて難しく、サイズの問題に対しては周期境界条件によって、小分子の分子シミュレーションに対してはかなりの精度で表すことができるが、マクロな分子や周期性の異常な系に対しては分子シミュレーションを行うことは困難である。

2.8 分子動力学法とモンテカルロ法の違い

分子シミュレーションには主に分子動力学法とモンテカルロ法がある。モンテカルロ法では統計力学における分配関数を用いる。つまり、分子の集団配置を出現確率がボルツマン分布に従うように計算する方法で、

熱力学的平衡状態を求めていく。よって、系の静的情報を取り出すことができる。しかしながら、動的性質は議論できない。一方で、分子動力学シミュレーションでは分子にかかる力を用いて計算を行っていく方法であり、動的性質を議論することができる。表 1 に分子動力学シミュレーションとモンテカルロシミュレーションの長所と短所をまとめた。

表 1 分子動力学法、モンテカルロ法の長所と短所の比較

	分子動力学	モンテカルロ
静的性質 (構造・熱力学量)	○	○
動的性質	○	×
自由エネルギー	△	○

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 分子動力学シミュレーションの基礎

分子動力学シミュレーションは運動方程式を解くことで分子の軌跡を追うものであり、運動方程式が正確であるためには、分子間相互作用が十分な精度で正しいことが要求される。そのとき、分子の軌跡は実在系で観察されるものと同様であると考えられる。図 4 に、分

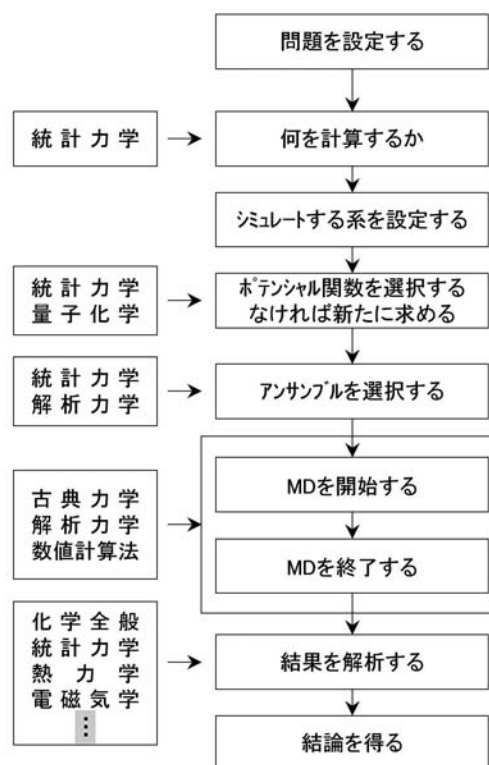


図 4 分子動力学シミュレーションを用いた研究イメージ。MD: 分子動力学シミュレーション、アンサンブル: 統計集団。

子動力学シミュレーションを用いた研究の流れを示す。

3.2 実際の分子動力学シミュレーション

実際の分子動力学シミュレーションの計算に則して説明する。図5に分子動力学シミュレーションの計算の流れを示す。

分子動力学シミュレーションでは周期境界条件のもとN個の分子に対して運動方程式を解く。このとき、初期条件として位置と速度の両方が既知である必要がある。これらのパラメーターは実際（平衡状態）の系に近いものを設定した方が良いが、計算の進行に伴って、平衡状態へと近づいてくため、任意で構わない。しかしながら、分子が重なり合っているような極めて不安定な初期状態にすると発散することもあるため、緩やかな力を及ぼしあっている配置を選ぶべきである。

次に分子が受けている力を求める。二体相互作用 $V_{ij}(r)$ とし、分子の位置ベクトルを $r_i (i=1, 2, \dots, N)$ 、分子jから分子iへのベクトルを $r_{ij} (=r_i - r_j)$ とおくと、i番目の分子にかかる力 F_i は以下の式から計算できる。

$$F_i = -\frac{dV(r^N)}{dr_i} = -\sum_j \frac{dV_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}}$$

$$= \sum_j \frac{4\epsilon}{\sigma} \left\{ 12 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - 6 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right\} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} \quad (4)$$

ここで、カットオフ距離を設定することで、分子間相互作用の働く距離を制限し、相互作用する分子の数を減らす必要がある。ポテンシャルカットの距離 r_{cutoff} は周期境界条件にも依存し、基本セルの長さLの半分以下にとる。

ここまでで、分子の位置、速度、分子が受けている力がわかっているので、これらのパラメーターを用いて全分子に対し運動方程式を解いて軌跡を求める。運動方程式はニュートンの第二法則を用いる。

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t) \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

ここで、 m_i は対象とする分子、原子の質量である。この微分方程式の数値解を求める。ある時刻 $t=t$ での位置、速度、力から、 Δt 秒だけ進んだ時刻 $t=t+\Delta t$ での位置と速度を式(5)を積分することにより求める。 $t=t+\Delta t$ での配置に基づいてまた力を計算し、さらに次の時刻 $t=t+2\Delta t$ での全分子の配置を求めていく。この作業を繰り返すことにより、全分子の軌跡を追う

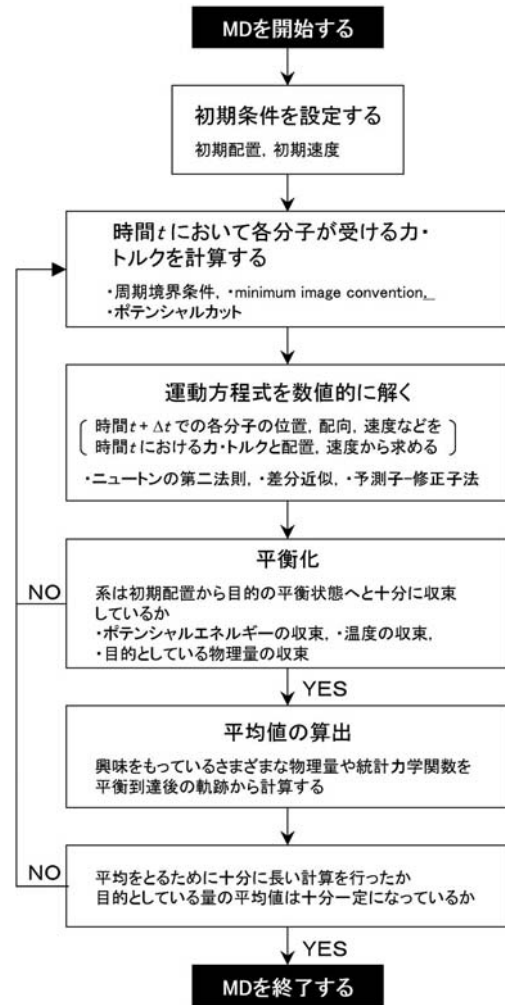


図5 実際の分子動力学シミュレーションの流れ。

ことができる。

微分方程式の数値解を求める方法として、様々なものが提案されている。

3.3 ヴェルレ法による分子動力学シミュレーション

系の全ポテンシャルエネルギー Φ は分子i, jの分子間相互作用の足し合わせで表される。

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (6)$$

ここで r_{ij} は分子iとjの距離である。ポテンシャルエネルギーがわかれば分子に働く力はポテンシャルエネルギーを次式のように微分して得られる。

$$F_i = -\sum_j \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_i} \quad (7)$$

そこで分子の質量を m 、加速度を a とすると、ニュートンの運動方程式 $F=ma$ から分子の座標を求めることができる。十分短い時間ステップ Δt 毎に計算を行う必要がある。時刻 t の周りでの分子座標はテイラー

展開によって次のように表せる。

$$r_i(t \pm \Delta t) = r_i(t) \pm \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 \quad (8)$$

時刻 t に対し、 Δt だけ進んだときと戻ったときの和と差から次の式が得られる。

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 \quad (9)$$

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2 \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t \quad (10)$$

dr/dt 、および d^2r/dt^2 は時刻 t での速度 v_i と加速度 a であるので、次式が求められる。

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)] \quad (11)$$

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t) (\Delta t)^2 \quad (12)$$

時刻 $t + \Delta t$ における分子の座標は、 t および $t - \Delta t$ における座標と時刻 t における加速度で計算される。初期条件 ($t = 0$) では式(12)の代わりに次式を用いる。

$$r_i(0 + \Delta t) = r_i(0) + v_i(0) \Delta t + a_i(0) \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (13)$$

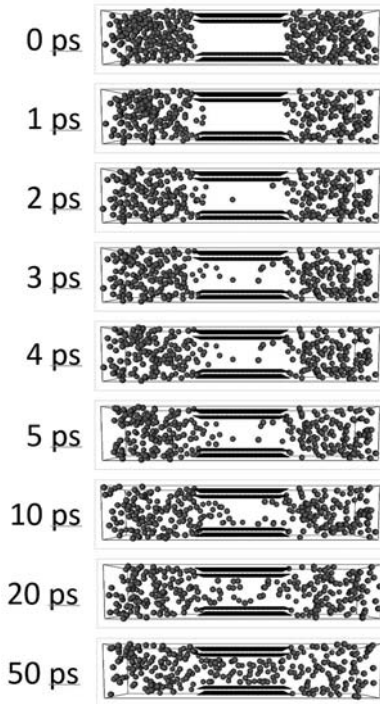


図6 分子動力学シミュレーションによる 77 K での窒素の吸着シミュレーションのスナップショット。炭素細孔をユニットセル中心にセットし、窒素分子は左右の細孔外に初期状態でおいた。ps : ピコ秒 (10^{-12} s)。

3.4 吸着における分子動力学シミュレーション

図6に炭素細孔中への窒素の吸着シミュレーション

のスナップショットを示す。ユニットセルを $15 \times 3.4 \times 2.9 \text{ nm}^3$ の直方体とし、2層のグラフェンを上下に配置することで、1.6 nm の炭素細孔を作った。炭素細孔の長さは 5.2 nm であり、初期配置として窒素分子をその両側にランダムに配置した。初期速度として 77 K の温度に対応する速度をランダムに与えて 1 fs の時間ステップで計算を開始すると、少しずつ窒素分子が炭素細孔中に吸着していくのがわかる。また、多くの吸着窒素分子が炭素細孔壁に沿って吸着が進行していくことがわかる。このように、分子動力学シミュレーションによって、吸着していく過程をみる事ができる。

4. モンテカルロシミュレーション

4.1 モンテカルロシミュレーションの基礎

モンテカルロシミュレーションは乱数により系の熱力学的平衡状態での分子の微視的な挙動を調べる手法である。系のある微視的な状態の発現確率は統計集団の確率密度に従うものであるが、後述の Metropolis の方法を用いることであらかじめ確率密度を用いずに計算が可能となる。モンテカルロ法ではアンサンブルのとり方が最も重要であり、ミクロカノニカル、カノニカル、グランドカノニカルアンサンブルに応じて変数設定が必要となるが、基本的な概念は統一的に扱うことができる。ここでは最初に加重サンプリングとマルコフチェーンについて、次に Metropolis 法について、アンサンブルについてを概説していく。

4.2 加重サンプリング

N 分子系で熱力学的平衡状態にあるとき、分子の位置を r とし、 r のみに依存する値 A の平均値 $\langle A \rangle$ は、カノニカルアンサンブルの場合、ボルツマン分布を用いて、以下のようにあらわせる。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(\underline{r}) \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(\underline{r}) \right\} d\underline{r} \quad (14)$$

一般に、分配関数 Z を評価することは不可能である。そのため、確率論的手法であるモンテカルロ法が用いられる。分子をランダムにサンプリングし、 $r_i (i=1, \dots, N)$ の値を全積分領域に一様に分布した乱数を用いて、平均値を求める。すべてのサンプリングに対し、すべての積分領域で積分することは現実的ではない。そこで、積分により大きく寄与する確率の高い分子の位置をより多くサンプリングしていく手法である加重サンプリング (importance sampling) が用い

られる。重み関数 $w(r)$ を用いることで、式(14)は次のように表せる。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int \frac{A(r)}{w(r)} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} U(r) \right\} \cdot w(r) dr \quad (15)$$

カノニカルアンサンブルの場合、 $w(r)$ をボルツマン分布を用いて以下のようにあらわす。

$$w(r) = \frac{\exp \left\{ -\frac{U(r)}{kT} \right\}}{Z} \quad (16)$$

$w(r)$ という重みをつけてサンプリングすれば、式(15)は次の簡単な式に帰結できる。

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{n=1}^M A(r_n)}{M} \quad (17)$$

しかしながら、 Z がわからない限りは重み関数式(16)を用いることができない。この問題点は次の Metropolis らによるマルコフチェーンによって解決される。

4.3 マルコフチェーン

モンテカルロ法では時点、状態が離散的であるようなマルコフ過程 (Markov process) またはマルコフチェーン (Markov chain) に基づいて計算を行う。確率過程において分子の配置が $r_0, r_1, \dots, r_n, \dots$ となっていくとする。ここで、 r_n は時点 n での分子の位置を表したものである。 r_0, r_1, \dots, r_{n-1} の状態が既知であるとすると、 r_n の出現確率は、条件付き確率 $p(r_n | r_{n-1}, \dots, r_1, r_0)$ で表すことができる。マルコフ過程のときは、任意の時点 n に対して次式が成り立つ。

$$p(r_n | r_{n-1}, \dots, r_1, r_0) = p(r_n | r_{n-1}) \quad (18)$$

すなわち、時点 n の状態に推移する確率は時点 $(n-1)$ の状態にのみ依存し、時点 $(n-1)$ 以前の状態に無関係である。このような性質をマルコフ性といい、マルコフ性を有する確率過程をマルコフ過程、マルコフチェーンという。状態 r_i から r_j への推移を考えると推移確率 P_{ij} は次のように表される。

$$p_{ij} = p(r_j | r_i) \quad (19)$$

この推移確率はモンテカルロシミュレーションにおいては時点に関係なく一定とみなす定常マルコフチェーンを対象とするので、以後、この定常マルコフチェーンのときのみを考える。

次の条件を満たすとき、与えられた初期状態に関係なく、確率が分配関数によって表される。①微視的状态

の出現する確率 ρ_i は次の関係を満足する。

$$\left. \begin{aligned} \rho_i > 0 \quad (\text{for all } i) \\ \sum_i \rho_i = 1 \\ \rho_j = \sum_i \rho_i p_{ji} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

②あらゆる状態から、あらゆる取りうる状態に到達できる既約なマルコフチェーン (irreducible Markov chain) であるとする。③有限回数ステップのうち、必ずいつかはある状態 r_i に戻ってくる。これを再帰的という。④ある状態 r_i にある有限ステップで戻ってくる再帰的条件でかつ、非周期的に戻ってくる時、状態 r_i はエルゴートの (ergodic) と呼び、このとき定常的な出現確率を与える。よって、モンテカルロシミュレーションでエルゴートのマルコフチェーンを生成する遷移確率を用いることで、目的の確率密度を有する状態の生成が可能となる。

4.4 メトロポリスの方法

式(17)で表される平均値 $\langle A \rangle$ を求めるためには、重み関数 $w(r)$ が前もって決定されなければならないが、エルゴートのマルコフチェーンの条件下では定常的出現確率が存在するため、適当な推移確率によって、カノニカルアンサンブルで式(17)を式(21)に一致させることが可能である。

$$\rho_i = \frac{\exp \left\{ -\frac{U(r_i)}{kT} \right\}}{\sum_i \exp \left\{ -\frac{U(r_i)}{kT} \right\}} \quad (21)$$

すなわち、 $w(r)$ を用いて加重サンプリングをしたのと同様になる。定常的出現確率 ρ_i を与える推移確率 p_{ij} は次の条件を満足する。

$$\left. \begin{aligned} p_{ij} > 0 \quad (\text{for all } i \text{ and } j) \\ \sum_j p_{ij} = 1 \quad (\text{for all } i) \\ \rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji} \quad (\text{for all } i \text{ and } j) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Metropolis らは、上記条件を満足する推移確率を次のようにした。

$$p_{ij} = \left\{ \begin{aligned} & \alpha_{ij} \quad (i \neq j \text{ and } \rho_j / \rho_i \geq 1) \\ & \alpha_{ij} \rho_j / \rho_i \quad (i \neq j \text{ and } \rho_j / \rho_i < 1) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij}$$

ここで $p_{ij} = p_{ji}$ であり、その和は1となる。また、 P_{ij} が p_j/p_i の比であるので、分配関数がなくなることが大きなメリットである。しかしながら、初期条件によ

て、擬平衡状態に陥る可能性もあり、注意を要する。

Metropolis のモンテカルロシミュレーションの一般的な計算アルゴリズムを記す。

- a. 分子を1つランダムに選ぶ。
- b. 乱数を用いてその分子を一定範囲の中で移動させる。
- c. $P_j'/P_i \geq 1$ のとき、新たな状態を採択する。
- d. $P_j'/P_i < 1$ のとき、 P_j'/P_i が0～1の乱数の値よりも大きいとき、新たな状態を採択し、そうでなければ、元の状態を採択する。

この一連のステップを繰り返すことにより、熱力学的平衡状態へと遷移させていく。

4.5 カノニカルアンサンブル

カノニカルアンサンブルは (N, V, T) が一定であり、この条件下でのモンテカルロシミュレーションをカノニカルモンテカルロシミュレーション (canonical Monte Carlo simulation, canonical ensemble Monte Carlo simulation, NVT Monte Carlo simulation) という。 p_j/p_i は、式(13)を用いて次のように表せる。

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp \left[-\frac{\{U(r_j) - U(r_i)\}}{kT} \right] = \exp \left\{ -\frac{U_j - U_i}{kT} \right\} \quad (24)$$

よって、計算アルゴリズムは以下ようになる。

- a. 初期状態を決め、分子を配置する。
- b. そのときのポテンシャルエネルギー U_i を計算する。
- c. 分子を一つ選び、乱数を持ちいて分子を一定範囲内で移動させる。
- d. 移動させた後のポテンシャルエネルギー U_j を計算する。
- e. $\Delta U = U_j - U_i \leq 0$ ならば、移動後の分子の状態を採択する。
- f. $\Delta U = U_j - U_i > 0$ のとき、 $\exp(-\Delta U/kT)$ が0～1の乱数の値よりも大きいとき、移動後の分子の状態を採択し、そうでなければ、元の状態を採択する。

ステップeで加重サンプリングを保証し、ステップfで状態の分布を与える。

4.6 グランドカノニカルアンサンブル

グランドカノニカルアンサンブルでは (μ, V, T) が一定であり、このときのシミュレーションをグランドカノニカルモンテカルロシミュレーション (grand canonical Monte Carlo simulation, grand canonical ensemble Monte Carlo simulation, μ VT Monte Carlo simulation) という。この統計アンサンブルでは、系の分子数が変化できるために、アルゴリズムに分子数変化の項目を入れる必要がある。すなわち、三つの試行を行う必要がある。

- a. 分子の移動：分子の配置を変える。(カノニカルアンサンブルと同じ)
- b. 分子の削除：系から分子を取り除く。
- c. 分子の追加：系に分子を追加する。

ρ_j/ρ_i は分子の削除と追加によって、それぞれ次の式で表される。

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = N\Lambda^3 \exp \left(-\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left\{ -\frac{(U_j - U_i)}{kT} \right\} \quad (25)$$

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{1}{(N+1)\Lambda^3} \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left\{ -\frac{(U_j - U_i)}{kT} \right\} \quad (26)$$

a, b, cの三つの操作をどのような割合で試みるかを考えると、分子の削除と追加は式(22)で表した微視的可逆性の条件を満足させる必要があるため、分子の削除と追加に対する試みは等しい確率でなされる必要がある。分子の移動の試行確率は自由に設定できるが、これら三つの試行を同確率で行ったとき、収束が早いことが多い。分子の数密度が高い場合は分子を追加する試みを拒否される確率は非常に高くなる。これは虚分子の概念を導入することで改善される。このとき、 ρ_j/ρ_i は分子の削除と追加によって、それぞれ次の式で表される。

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{N\Lambda^3}{V} \exp \left(-\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left\{ -\frac{(U_j - U_i)}{kT} \right\} \quad (27)$$

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left\{ -\frac{(U_j - U_i)}{kT} \right\} \quad (28)$$

よって、計算アルゴリズムは以下ようになる。

- a. 分子数を N_{max} とし、初期状態を決め、分子を配置する。
- b. 現在のポテンシャルエネルギー U_i を計算する。
- c. 分子の移動、削除、追加の試行のどれかをランダムに選択する。
- d. 分子の移動：分子を一つ選び、乱数を用いて分子を一定範囲内で移動させる。
 - i. 移動させた後のポテンシャルエネルギー U_j を

計算する。

- ii. $\Delta U = U_j - U_i \leq 0$ ならば、移動後の分子の状態を採択する。
 - iii. $\Delta U = U_j - U_i > 0$ のとき、 $\exp(-\Delta U/kT)$ が 0 ~ 1 の乱数の値よりも大きいとき、移動後の分子の状態を採択し、そうでなければ、元の状態を採択する。
- e. 分子の削除：削除する分子をランダムに選ぶ
- i. 削除した分子を除いた系でのポテンシャルエネルギー U_f を計算する。
 - ii. $\Delta U = U_j - U_i \leq 0$ ならば、分子を削除する。
 - iii. $\Delta U = U_j - U_i > 0$ のとき、 ρ_j/ρ_i が 0 ~ 1 の乱数よりも大きいとき、分子を削除する（虚分子に置き換える）。そうでなければ、元の状態を採択する。
- f. 分子の追加：分子を（虚分子から）追加する。
- i. 追加した分子を加えた系でのポテンシャルエネルギー U_f を計算する。
 - ii. $\Delta U = U_j - U_i \leq 0$ ならば、分子を追加する。
 - iii. $\Delta U = U_j - U_i > 0$ のとき、 ρ_j/ρ_i が 0 ~ 1 の乱数よりも大きいとき、分子を追加する（実分子に置き換える）。そうでなければ、元の状態を採択する。

4.7 吸着におけるモンテカルロシミュレーション

細孔内への吸着挙動のモンテカルロシミュレーションには細孔内分子数を一定にして、その構造・挙動を調べるカノニカルモンテカルロシミュレーションや吸着等温線作成のように分子の吸脱着を踏まえたグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションがある。ここでは特にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションについて概説する。ある化学ポテンシャル μ に対して、細孔内での分子シミュレーションを行う。分子が理想気体と仮定できるとき、化学ポテンシャル μ は圧力と以下の式で関連付けられる。

$$\frac{P}{k_B T} = \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (29)$$

または、同じ化学ポテンシャル μ を用いたバルクの分子シミュレーションを行うことで圧力を計算する。図7は炭素細孔体への77 Kでの窒素吸着等温線をグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションにより計算したものと相対圧 10^{-2} におけるスナップショットである。これにより細孔径に応じた吸着等温線変化と細孔内の吸着構造をみることができる。

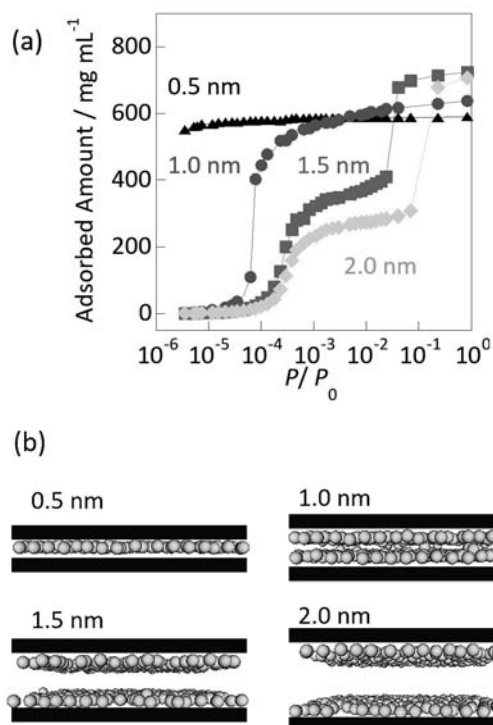


図7 (a) グランドカノニカルモンテカルロシミュレーションによって計算された77 Kでの窒素吸着等温線。(b) 相対圧0.02における細孔内のスナップショット。黒線が炭素細孔壁を表し、球は窒素分子を表す。

5 まとめ

本稿では、分子吸着シミュレーションの基礎ということで、分子動力学シミュレーションとモンテカルロシミュレーションの手法から、分子吸着シミュレーションの実際を概説した。分子シミュレーションだけでなく、様々な計算的実験は広く用いられており、新規手法が提案されたり、ソフトウェアとして提供されたりし、簡便に利用できるようになっている。それによって、ますます多くの研究がなされ、報告されていく。本稿がそれらの研究の基礎的な理解につながれば幸いである。

[参考文献]

- 1) D. M. Heyes, "The Liquid State", John Wiley & Sons Ltd (1998).
- 2) M. P. Allen, and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford University Press Inc. (1987).
- 3) R. J. Sadus, Elsevier Science B.V. "Molecular Simulation of Fluids", (1999).
- 4) P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, and T. Zeegers-Huyskens, "Intermolecular Forces", Springer-

- Verlag (1991).
- 5) M. Finnis, "Interatomic Forces in Condensed Matter", Oxford University Press Inc. (2003).
 - 6) W. Gans, and J. C. A. Boeyens, "Intermolecular Interactions", Plenum Press (1998).
 - 7) J. P. Hansen, and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Academic Press: San Diego (2006).
 - 8) A. Hinchliffe, "Molecular Modelling for Beginners", John Wiley & Sons Ltd: West Sussex (2003).
 - 9) D. Frenkel, and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation", Academic Press: San Diego (2002).
 - 10) 神山新一, 佐藤明, "モンテカルロ・シミュレーション", 朝倉書店 (1997).
 - 11) 大澤映二, 片岡洋右, "分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社サイエンティフィク (1994).
 - 12) 岡崎進, "コンピュータシミュレーションの基礎", 化学同人 (2000).
 - 13) 津田孝夫, "モンテカルロ法とシミュレーション", 培風館 (1969).
 - 14) 夏目雄平, 小川建吾, 鈴木敏彦, "計算物理Ⅲ", 朝倉書店 (2002).

会 告

第 32 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される 1 年に一度の大会です。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

主 催：日本吸着学会

共 催：大阪大学総合学術博物館

会 期：平成 30 年 11 月 8 日(木)、9 日(金)

会 場：大阪大学豊中キャンパス (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1 - 1)

交通アクセス (<http://www.osaka-u.ac.jp/ja/access/accessmap.html#map01>) の詳細につきましては、ホームページをご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願いします。大阪市内または大阪北部が便利です。

講演会場：基礎工学国際棟 シグマホール (口頭発表)

ホワイエおよびセミナー室 (ポスター発表)

発表要領：口頭発表：講演 12 分、質疑 7 分、交代 1 分。プロジェクター (Power Point) での発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間 1 時間 30 分。ポスターサイズは、横 90 cm 程度、縦 120 cm 程度。

発表申込：日本吸着学会の Web サイト (http://www.j-ad.org/annual_meeting/) よりお申込下さい。(ただし、Mac 版 Internet Explorer には対応していません。)

申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力してください。

ユーザー名：jsad

パスワード：gakkai32

発表形式 (口頭・ポスター) についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

要旨集原稿：A 4 版 1 ページに、講演題目、1 行あけて所属 (略称)、氏名 (発表者に○)、1 行あけて要旨を 1 行あたり 45 字、1 段送りで記載し、最下行に連絡先 (TEL、FAX、E-mail) を記入してください。原稿は E-mail の添付書類 (MS Word 2000-2016、あるいは PDF 形式) として、下記実行委員会宛てお送りください。なお、学会 Web サイトに原稿のテンプレート (MS Word 2003 形式) を用意しますのでご利用ください (http://www.j-ad.org/annual_meeting/abst_template_2018.doc)。参照できない場合には、下記連絡先までお問い合わせください。

懇 親 会：11 月 8 日(木) 大阪大学・豊中キャンパス 豊中福利会館 (予定)

(詳細は講演会場にてご案内します。)

参加登録費：・予約登録 (9 月 28 日締切)

日本吸着学会・協賛学会会員：5,000 円 (官・学)、7,000 円 (産)、1,500 円 (学生)

非会員：8,000 円 (官・学)、10,000 円 (産)、2,000 円 (学生)

但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り 3 名までの参加登録費を無料に致しますので、奮ってご参加をお願いします。

(Web 登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。)

・当日登録 (9 月 29 日以降)

日本吸着学会・協賛学会会員：7,000 円 (官・学)、9,000 円 (産)、3,000 円 (学生)

非会員：10,000円（官・学）、12,000円（産）、4,000円（学生）

（要旨集のみの購入の場合は1冊3,000円）

懇親会費：・予約参加（9月28日締切）一般6,000円、学生3,000円

・当日参加（9月29日以降）一般8,000円、学生5,000円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴いたしますのでご注意ください。

参加予約申込：学会 Web サイト (<http://www.j-ad.org/registration/registration.html>) よりお申込下さい。（ただし、Mac 版 Internet Explorer には対応していません。）

お申込み後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。（振り込み手数料は各自ご負担ください。）

振込先：・池田泉州銀行 【支店名】石橋支店 【店番号】102

【預金種目】普通預金 【口座番号】224017

【口座名義人】上田 貴洋（ウエダ タカヒロ）

発表申込締切：平成30年9月7日（金）

要旨原稿締切：平成30年9月28日（金）

参加予約締切：平成30年9月28日（金）

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-13

大阪大学総合学術博物館 上田 貴洋

E-mail: adsorption32@gmail.com、TEL：06-6850-5778、FAX：06-6850-6720

※協賛学会については、ホームページを確認してください。

第28回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）開催のお知らせ

吸着分野で活躍する若手研究者の研究活動の活性化と相互の交流を目的として、吸着シンポジウム（吸着夏の学校）を1泊2日の合宿形式で開催します。吸着関連の研究に携わる学生の皆様には、諸先輩だけでなく他大学の学生と交流を深めるよい機会です。シンポジウムは、依頼講演と有志の若手研究者によるショートプレゼンテーションから構成されます。依頼講演では、第一線でご活躍の講師陣による吸着関連の基礎から応用展開まで幅広い講演を予定しています。岐阜の厳しい残暑に負けない熱いディスカッションを交わし、参加者相互のつながりを強める会にしたいと考えています。学生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の研究者、技術者の方のご参加をお待ちしております。もちろん、ベテランの皆様のご参加も大歓迎です。

会 期：2018年9月10日(月)～9月11日(火)

会 場：長良川スポーツプラザ（岐阜県岐阜市）

<http://www.nagara-sportsplaza.jp/>

スケジュール：

9月10日(月)

13：30 集合

14：00 基礎技術講習 岡山大学 黒田泰重 名誉教授

「新奇的吸着・活性化場および物質創出場としてのゼオライト」

16：00 研究トピック講演 関西大学 田中俊輔 准教授

「ZIF-8 MOF の合成と応用」

〈小休憩〉
17:00 若手有志発表
18:00 夕食
19:30 研究トピック講演 千葉大学 大場友則 准教授
「制御されたカーボンナノ空隙を利用した特異な吸着メカニズム」
〈懇親会〉

9月11日(火)

09:00 基礎技術講習 京都大学 宮原 稔 教授
「ナノ多孔体物理吸着の基礎と細孔評価から構造転移 MOF まで (いけるかな?)」
〈小休憩〉
11:00 若手有志発表
12:00 昼食
13:00 解散

参加費 (宿泊費・食費込み) : 学生 (吸着学会会員・非会員不問) 5,000 円
一般 (吸着学会会員、維持会員企業の方) 15,000 円
一般 (非会員) 20,000 円

問い合わせ先 : 実行委員長 森貞 真太郎 (佐賀大学) Email: morisada@cc.saga-u.ac.jp

詳細はホームページ (<http://www-j-ad.org/>) でご案内する予定です。最新の情報はホームページにてご確認ください。

関連学会のお知らせ

第 45 回炭素材料学会年会

主 催：炭素材料学会

共 催：(順不同、予定) 日本化学会、日本学術振興会炭素材料第 117 委員会

協 賛：(順不同、予定) エネルギー・資源学会、応用物理学会、大阪科学技術センター、化学工学会、紙パルプ技術協会、環境資源工学会、光化学協会、高分子学会、資源・素材学会、情報処理学会、触媒学会、石油学会、繊維学会、炭素繊維協会、電気化学会、電気学会、電子情報通信学会、ナノファイバー学会、日本エネルギー学会、日本化学繊維協会、日本吸着学会、日本金属学会、日本結晶学会、日本結晶成長学会、日本ゴム協会、日本材料科学会、日本材料学会、日本生物工学会、日本生物物理学会、日本セラミックス協会、日本トライボロジー学会、日本熱測定学会、日本農芸化学会、日本バイオインフォマティクス学会、日本バイオマテリアル学会、日本表面真空学会、日本ファインセラミックス協会、日本複合材料学会、日本分析化学会、日本水環境学会、日本薬学会、ニューダイヤモンドフォーラム、バイオメカニズム学会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、プラズマ・核融合学会、木質炭化学会、有機合成化学協会

後 援：炭素協会

会 期：2018 年 12 月 5 日(水)～12 月 7 日(金)

会 場：国立大学法人名古屋工業大学

U R L：<https://www.nitech.ac.jp/>

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町、TEL：052-732-2111 (代表)

【JR】 中央本線鶴舞駅下車 (名大病院口から東へ約 400 m)

【地下鉄】 鶴舞線鶴舞駅下車 (4 番出口から東へ約 500 m)、

桜通線吹上駅下車 (5 番出口から西へ約 900 m)

【市バス】 栄 18 名大病院下車 (東へ約 200 m)、昭和巡回名大病院下車 (東へ約 200 m)

要旨集発行日：2018 年 12 月 5 日 (事前配布は行いません)

参加費 (要旨集代込)：

事前受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 9,000 円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 4,000 円

非会員 18,000 円

学生非会員 8,000 円

当日受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 12,000 円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 5,000 円

非会員 24,000 円

学生非会員 10,000 円

※年会会期中は要旨集のみの販売は行っていません。

炭素材料学会基礎講習会

「炭素材料の調製、特性、分析法 ー入門から応用までー」

炭素材料は、その発見や開発過程を経て、さまざまな科学のおよび技術的展開を遂げてきました。活性炭、カーボンブラック、炭素繊維などの馴染み深い材料から、ナノカーボン類に至る多彩な材料が多岐にわたる分野で用いられています。近年では、炭素材料はリチウムイオン電池や燃料電池、キャパシタなど人類の将来に関わるエネルギー・環境問題に対応することができるキーマテリアルとして、ますます多大な注目を集めています。

本セミナーでは、炭素材料を正しく理解して応用開発をめざすための各種炭素材料とその特性、分析と調製・調整の基礎知識から応用まで学べる2日のコースを企画いたしました。炭素材料に興味をもたれる方々、かかわっている方々の知識修得・確認する場として是非ご利用ください。

なお、どちらか1日を選び参加することもできます。

事前質問は、10月10日(木)まで学会HPから受け付けます。質問内容によっては回答できない場合もありますので、ご了解ください。なお、質問内容に関する秘密保持はできかねますのでご注意ください。

皆様のご参加をお待ちしております。

日 時：2018年10月18日(木) 10:00~18:00

2018年10月19日(金) 9:30~17:30

場 所：日本化学会館7階ホール(701室)(〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台1-5)

TEL: 03-3292-6161、URL: <http://www.chemistry.or.jp/access/>

主 催：炭素材料学会

協 賛(予定)：日本化学会、電気化学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本表面真空学会、日本吸着学会、大阪科学技術センター

定 員：100名

参加費：

〈2日コース〉 正会員(協賛学協会含)・賛助会員 50,000円、学生会員(協賛学協会含) 10,000円、非会員 75,000円、学生非会員 20,000円(消費税及びテキスト代を含む)

〈1日コース〉 正会員(協賛学協会含)・賛助会員 30,000円、学生会員(協賛学協会含) 5,000円、非会員 50,000円、学生非会員 10,000円(消費税及びテキスト代を含む)

申込方法：

郵便振替での支払を希望される方は、学会HPから10月2日(木)までにお申し込みください。クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、10月15日(月)まで受付可能です。

学会HP: <http://tanso.org/contents/event/seminar/Octseminar18.html>

登録完了後、郵便振替票付請求書をお送りさせていただきます。参加費は10月10日(木)までにご納入ください(払込期日厳守)。当日の申込も会場にて受け付けております。

プログラム

〈10月18日(木)〉

10:00~10:10	本講習会について	(炭素材料学会会長)	尾崎純一
10:10~11:40	炭素化、黒鉛化、高温物性	(産業技術総合研究所)	岩下哲雄
11:40~12:45	昼食		
12:45~14:15	触媒とカーボン材料 ~燃料電池用触媒を中心に~	(群馬大学)	尾崎純一
14:15~14:30	休憩		
14:30~16:00	TEM観察とEDX、EELS分析	(信州大学工学部)	林 卓哉

16:00~16:15 休憩

16:15~17:45 リチウムイオン電池用負極材料の開発 (TOC キャパシタ株式会社) 小林直哉

18:00 終了

〈10月19日(金)〉

9:30~11:00 キャパシタ用多孔質炭素電極材料の調製と評価方法 (群馬大学) 白石壮志

11:00~11:15 休憩

11:15~12:45 CVD法による無機ナノ材料表面への炭素被覆とその応用 (東北大学) 千川康人

12:45~14:00 昼食

14:00~15:30 木材由来炭素の調製法およびその特性と応用 (京都大学生存圏研究所) 畑 俊充

15:30~15:45 休憩

15:45~17:15 ファーネスブラックの特性と応用 (旭カーボン株式会社) 山口東吾

17:30 終了

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 基礎講習会ヘルプデスク

E-mail: tanso-koshukai@bunken.co.jp

FAX: 03-5227-8632

■日本化学会館へのアクセス

<http://www.chemistry.or.jp/access/index.html>

- ・JR中央線・総武線「御茶ノ水」駅 御茶ノ水橋口 徒歩3分
- ・地下鉄丸の内線「御茶ノ水」駅 出口2 徒歩4分
- ・地下鉄千代田線「新御茶ノ水」駅 出口B1 徒歩5分

第69回コロイドおよび界面化学討論会

主催: 日本化学会コロイドおよび界面化学部会

日時: 2018年9月18日(火)~20日(木)

場所: 筑波大学つくばキャンパス

(茨城県つくば市天王台1-1-1)

URL: https://colloid.cs.jp/div_meeting/69th/

参加費: 事前予約当日

部会員	¥9,000/¥12,000
日本化学会及び協賛学会員(日本吸着学会会員)	¥12,000/¥15,000
一般	¥15,000/¥18,000
学生部会員	¥3,000/¥5,000
学生非会員	¥5,000/¥7,000

主 題: 分散系、凝集、ソフトマターの科学

■アカデミックプログラム:

1. 総合講演

「When droplets of colloidal solutions dry on a substrate」名大・東大名誉教授 土井正男氏

「微生物制御3.0 ~今、生物分野で注目されている細胞外粒子~」筑波大JST/ERATO野村集団微生物制

御プロジェクト研究総括 野村暢彦氏

2. Lectureship Award 受賞講演

「Effects of Nanoscale Chemical Patterns on Hydrophobic Interactions」 University of Wisconsin-Madison
Nicholas L. Abbott 氏

「Revisiting the concept of ion adsorption at porous carbon surface; application to supercapacitor electrodes」
Université Paul Sabatier Patrice Simon 氏

3. 奨励賞受賞講演

・科学奨励賞

「ソフト微粒子の次元構造とマイクロ空間場における機能制御」信州大学 鈴木大介氏

「有機-無機ナノ細孔性材料の開発と吸着に関する研究」東京農工大学 近藤 篤氏

・技術奨励賞

「弱酸性塩型界面活性剤を用いた皮膚へのマイルド性と高洗浄性の両立実現」花王(株) 加賀谷真理子氏

4. 一般研究発表（口頭・ポスター）

1) 総合セッション

2) 分子集合体の科学と技術

3) 組織化膜の科学と技術

4) 微粒子とその分散系の科学

5) 微粒子とその分散系の技術と応用

6) 固体表面・界面の科学と技術

7) 応用・開発セッション

5. 一般シンポジウム

1) イノベーションを支える材料表面

2) 分散凝集の学理構築への科学と技術戦略

3) Supramolecular Self-Assembly and Beyond

4) Langmuir international symposium: Progress in interface and colloid science

5) 平衡・非平衡界面化学の基礎科学と応用技術

6) 界面活性剤膜内包空間で見られる非平衡現象

7) コロイド界面・ソフトマターから展開する生物資源と環境の科学

【問い合わせ先】

日本化学会コロイドおよび界面化学部会事務局

〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1 - 5

TEL : 03-3292-6163 / FAX : 03-3292-6318

Email: dcsc@chemistry.or.jp

第 5 回ものづくり技術セミナー 「ものづくりを支える環境処理装置」

主催：（公社）化学工学会関東支部

協賛：化学工学会関東支部では、オリジナリティーの高い装置やシステムなどを開発販売しているメーカーの方々をお招きし、開発の経緯や元になった考え方をご説明頂く『ものづくり技術セミナー』を開催しております。開発に纏わる生の話を既に企業で活躍されている技術者の方々、あるいは化学系企業に入社された比較的若い技術者の方々に聴講頂き、「ものづくり技術の情報」を短時間で理解して頂く貴重な時間になることと存じます。

第5回は「ものづくりを支える環境処理装置」と題しまして環境装置・測定器メーカーの5社様に講演をお願いしております。特に若い技術者の方々のご参加をお待ちしております。

日時：2018年9月14日(金) 講演 13:00-17:10 交流会 17:30-19:00

会場：東京工業大学大岡山南1号館2階215会議室

(地図：http://www.titech.ac.jp/about/campus_maps/ookayama.html)

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 TEL 03-3726-1111 (代表)

交通：東京急行大井町線目黒線大岡山駅下車徒歩1分

募集人数：40名(定員になり次第募集を締め切りとさせていただきます)

参加費：4,000円(参加費には交流会費・消費税・テキスト代を含みます)

プログラム：

1. 開会の挨拶 (13:00~13:05)
2. 講演1：脱臭・無害化装置に関するご講演 (13:05~13:50)
株大気社
3. 講演2：回収・再利用装置に関するご講演 (13:50~14:35)
コスモエンジニアリング株

休憩・講師への個別質問 (14:35~14:50)

4. 講演3：環境測定器に関するご講演 (14:50~15:35)
株堀場アドバンスドテクノ
5. 講演4：物理的・化学的排水処理装置に関するご講演 (15:35~16:20)
栗田工業株
6. 講演5：バイオ排水処理装置に関するご講演 (16:20~17:05)
東芝インフラシステムズ株

7. 閉会の挨拶 (17:05~17:10)

8. 交流会 (17:30~19:00)

第 25 回規則性多孔体セミナー

行事名：第 25 回規則性多孔体セミナー

主催：一般社団法人触媒学会規則性多孔体研究会

後援：公益財団法人とっとりコンベンションビューロー、他調整中

協賛：日本吸着学会会長(申請中)、他調整中

日時：2018年11月14日(水) 13:00-18:00

場所：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取大学工学部講堂(旧大講義室、工学部大学院棟2F) 鳥取空港からタクシー5分または徒歩20分、鳥取大学前駅から徒歩5分

プログラム：

- 13：05－14：05 2050年の未来社会創成に対するゼオライトの科学と技術の可能性
松方 正彦先生 早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻
- 14：20－15：20 合理的なゼオライト合成
伊與木 健太先生 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
- 15：35－16：35 優環境型の着色無機顔料
増井 敏行先生 鳥取大学大学院工学研究科応用化学講座
- 16：50－17：50 ゼオライトの環境・福島汚染水処理分野への応用—ゼオライトの技術開発と使用例—
松倉 実先生 ユニオン昭和株式会社

聴講無料

意見交換会は有料

参加申込：

10/15 までに、下の申込フォームを埋めて世話人までメールでお送りください。

[http://www.katalab.org/25 porous/moushikomi.xlsx](http://www.katalab.org/25_porous/moushikomi.xlsx)

世話人：

〒680-8552

鳥取市湖山町南 4 - 101

鳥取大学大学院工学研究科応用化学講座

片田直伸

Phone/fax 0857-31-5684

E-mail katada@tottori-u.ac.jp

web <http://katalab.org>

その他詳細は [http://www.katalab.org/25 porous/](http://www.katalab.org/25_porous/)

第 34 回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協賛：一般社団法人日本粘土学会、公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会（予定、順不同）

日時：2018年11月29日(木)～11月30日(金)

会場：函館アリーナ（〒042-0932 函館市湯川町1-32-2、Tel：0138-57-3141）

URL: <http://www.zaidan-hakodate.com/arena/>

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（一般公開講座）（討論を含めて60分）（1日目）
佐野 庸治先生（広島大）「耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い—」（仮）
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）
- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります(発表申込時入会申請中でも可)。7月1日(日)よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また、若手優秀講演賞(学生部門及び一般部門)を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下(2019年3月31日時点)の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2018年9月1日(土)

予稿原稿締切：2018年10月26日(金)(9月下旬に執筆要領をお送りします。)

予稿送付先：zeolite@ees.hokudai.ac.jp

登録費：会員(主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む) 5,000円、シニア会員・学生2,000円、非会員10,000円(予稿集代を含む。)

懇親会：2018年11月29日(休) 講演終了後。

イマジン ホテル&リゾート函館(函館市湯川町3丁目1-17、Tel:0138-57-9161)

URL: <http://www.imgnjp.com/hrhakodate/>

参加費(一般6,000円、シニア会員・学生3,000円)

問い合わせ先：松橋博美(北海道教育大学)

Tel:0138-44-4325、E-mail: matsuhashi.hiromi@h.hokkyodai.ac.jp

膜シンポジウム2018 “人が交(混)じる、膜は分ける”

膜シンポジウム2018を下記の要領で開催します。本年度の主題は“人が交(混)じる、膜は分ける”とし、異なる立場の様々な分野・領域・専門の人々がその垣根を越えて深く交流することで、膜学の発展に寄与することを目的とします。本会の理念である人工膜・生体膜・境界領域間の交流・融合のみならず、有機・無機、理論・実験、産・学・官、基礎・応用、材料・プロセス、そして若手・ベテランなど、膜に関連したあらゆるレイヤー／カテゴリーに属する研究者・技術者が一堂に会して、活発に意見と経験を交換し合い、膜の科学と技術の更なる発展のために議論を行う場にしたいと考えています。分野を問わず、膜の科学と技術に関する最先端から応用までの広範囲にわたる研究成果をご発表頂きたく存じます。発表内容は、十分に討論できる内容であれば、未発表、既発表を問いません。また学生による優秀なポスター発表に対して学生賞を設けますので、学生の方々も奮ってご応募下さい。

主催：日本膜学会

開催日：2018年11月13日(火)～14日(水)

会場：〒685-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 神戸大学百年記念館(下記より地図参照)

<http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html>

発表形式：口頭発表あるいはポスター発表(学生賞審査対象はポスター発表のみです。学生本人が実施した研究内容に限ります。また、日本膜学会第40年会および膜シンポジウム2017の学生賞受賞者は審査対象外となります。)

発表時間：口頭発表(発表12分、討論8分(予定))ポスター発表(発表60分(予定)、ショートプレゼン1分(学生賞審査対象者のみ))

研究発表申込締切：

8月3日(金)必着。以下の事項を記入の上、E-mailにて日本膜学会事務局にお申し込み下さい。(1)発表題目 (2)所属 (3)研究者名(発表者に○印、ただし発表者あるいは共同発表者に会員がいることが必須)(4)発表内容(150字程度)(5)口頭発表、ポスター発表(学生)、ポスター発表(一般)の区別(6)連絡先(氏名、所属、郵便番号、

住所、電話、E-mail)なお、発表申込後 1 週間以内に受付確認の返信メールが届かない場合、事務局までお問い合わせ下さい。

講演要旨締切：9 月 7 日(金)必着。執筆要領は申込者に別途連絡致します。

事前参加申込締切：

10 月 12 日(金)事前参加申込者には、要旨集を会期前に送付します。所定の振替用紙をご利用になるか、または下記振込先にお振込み下さい。みずほ銀行に振込の場合には、お手数ですが参加者名と要旨集送付先住所をメールにて事務局までご連絡下さい。

振込先：ゆうちょ銀行店番：019 預金種目：当座店名：〇一九口座番号：0705802 加入者名：日本膜学会シンポジウムみずほ銀行本郷支店口座番号：0961801 口座名：日本膜学会

参加費：主催・協賛学会員 8,000 円(当日 9,000 円)、非会員 11,000 円(当日 12,000 円)、学生 3,000 円、法人(5 名まで参加可) 30,000 円

懇親会：2018 年 11 月 13 日(火)18 時から(予定)。会費 6,000 円(当日 7,000 円)

申込・問合せ先：

〒113-0033 東京都文京区本郷 5-26-5-702 日本膜学会事務局 担当 渡部

Tel/Fax：03-3815-2818、E-mail:membrane@mua.biglobe.ne.jp

運営委員長連絡先：

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1 神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

E-mail:tom@opal.kobe-u.ac.jp

膜シンポジウム 2018 運営委員長吉岡朋久

運営副委員長 馬越 大

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(平成 30 年 7 月現在、50 音順)

株式会社アドール	株式会社アントンパール・ジャパン
エア・ウォーター株式会社	MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社
大阪ガス株式会社	大阪ガスケミカル株式会社
オルガノ株式会社	
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
株式会社重松製作所	
システムエンジニアリング株式会社	水 ing 株式会社
株式会社島津製作所	株式会社西部技研
大陽日酸株式会社	月島環境エンジニアリング株式会社
帝人ファーマ株式会社	東ソー株式会社
東洋紡株式会社	ニチアス株式会社
フタムラ化学株式会社	富士シリシア化学株式会社
マイクロトラック・ベル株式会社	ミドリ安全株式会社
ユニオン昭和株式会社	ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

編 集 委 員

委員長 松本 明彦 (豊橋技術科学大学)
委 員 伊藤 博光 (豊橋技術科学大学) 大場 友則 (千葉大学)
上村 佳大 (産業技術総合研究所) 近藤 篤 (東京農工大学)
瀬戸山徳彦 (株式会社 豊田中央研究所) 田中 秀樹 (京都大学)
飛弾野龍也 (太陽日酸株式会社) 山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社)
(五十音順)

Adsorption News Vol.32 No.2 (2018) 通巻 No.125 2018年8月10日発行

事務局 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門内
Tel : 029-861-4653 Fax : 029-861-4660 E-mail : info@j-ad.org

編 集 伊藤 博光 (豊橋技術科学大学)
Tel : 0532-44-6815 Fax : 0532-44-6929 E-mail : hiro_ito@ens.tut.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町6-23 株式会社昭和堂
Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAD)
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Research Institute for Chemical Process Technology,
Central 5, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN
Tel : +81-29-861-4653 Fax : +81-29-861-4660 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Akihiko MATSUMOTO
Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology
1-1, Hibarigaoka Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN
Tel : +81-53-244-6811 E-mail : aki@ens.tut.ac.jp

Editor

Hiromitsu ITO, Toyohashi University of Technology
Tel : +81-53-244-6815 E-mail: hiro_ito@ens.tut.ac.jp

Home Page of JSAd: <http://www.j-ad.org/>