分子動力学法による自由エネルギーを用いた アスファルテン分子とシリカ鉱物の吸着特性の評価†

石塚 師也* 梁 云峰** 松岡 俊文***, ****

Evaluation of Adsorption Characteristics between an Asphaltene Molecule and Silica Through Free Energy Calculation by Molecular Dynamics Simulation

by

Kazuya ISHITSUKA*, Yunfeng LIANG** and Toshifumi MATSUOKA***, ****

Asphaltene adsorption on silica surface plays an important role in wettability alternation in an oil reservoir and the durability of asphalt pavement. In this study, we investigated the relationship between asphaltene structure and adsorption characteristics via potential of mean force (PMF) by molecular dynamics simulation. We prepared six types of asphaltene molecules, and studied the adsorption Gibbs free energy on two different silica surfaces (e.g., hydrophilic and hydrophobic silica). In total, twelve PMFs between a single asphaltene molecule and silica were calculated. On both hydrophilic and hydrophobic silica surfaces, the calculated adsorption Gibbs free energy of asphaltene with a hydroxyl terminal was larger than the similar types of asphaltene without hydroxyl terminals because of hydrogen bonding between a hydroxyl terminal and silica surfaces. The adsorption Gibbs free energy of asphaltene with larger aromaticity was also large, while those of asphaltene with less aromaticity and no alkyl chain were small. Moreover, for all asphaltene molecules, the calculated adsorption Gibbs free energy is significantly larger for hydrophobic surface than hydrophilic one (by 8-54 kJ/mol). The underlying mechanism can be ascribed to the polarity difference of those two surface structures. This study shows a quantitative evaluation of the adsorption characteristics in different types of asphaltene and mineral surfaces.

Key words:

Asphaltene, Molecular dynamics simulation, Potential of mean force, Silica, Adsorption

1 緒 言

アスファルテンは原油のうち、トルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素に可溶で、ヘプタン等の飽和炭化水素に不溶な成分である¹⁾²⁾。原油の生産においては、アスファルテンと鉱物の吸着現象は、岩石と油の濡れ性を変化させるために原油の回収率に関係すると考えられている³⁾⁵⁾。またアスファルテンは、道路の舗装に広く用いられる土木材料であるアスファルトの主要な成分であり、アスファルトと骨材の混合物は広く道路舗装に用いられている。そのため、アスファルテンと鉱物の吸着強度はアスファルト舗装道路の耐久性を考える上でも重要となる²⁾⁶⁾。

これまでアスファルテンの分子構造は複数のタイプが提案されている。ただし、共通する特徴としては多環芳香族炭化水素であり、縮合環部分と、側鎖となるアルキル基からなり、数パーセントの窒素や硫黄、酸素等のヘテロ原子から構成されると考えられる⁷⁾⁸⁾。また、質量分

析等により、質量は約 500-1000 Da であることが知られている⁹⁾¹¹⁾。

アスファルテンと鉱物の吸着強度の検討は、これまで実験的な検討が主に成されてきた。これらの結果では、アスファルテンの化学的もしくは構造的特徴が吸着特性と関連していることが示されている¹⁾。例えば、X線光電子分光法を用いた研究により、吸着しているものはアスファルテンの中でもヘテロ原子を多く含むアスファルテンであることが示されている¹²⁾。また、芳香族炭素分率 (Aromaticity) が多いアスファルテンの分子ほど吸着しやすいことも示されている¹³⁾¹⁴⁾。また、ヒドロキシル基やカルボキシル基、サルファイド基を多く含むアスファルテンも吸着しやすいことが知られている。一方、アスファルテンの酸化によって一般的に生じるケトン基を含むアスファルテン分子はそれほど吸着しないことも示されている¹⁵⁾。これらの先行研究は、鉱物表面に吸着しやすいアスファルテン分子の特徴を示しているが、異なるア

† 原稿受理 平成29年 7月10日 Received July 10, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 北海道大学大学院 環境循環システム部門 〒060-8628 北海道札幌市北区
Division of Sustainable Resources Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628.

** 東京大学 人工物工学研究センター 〒277-8568 柏市柏の葉
Research into Artifacts, Center for Engineering, The University of Tokyo., Kashiwanoha, Kashiwa 277-8568.

*** 正 会 員 公益財団法人 深田地質研究所 〒113-0021 東京都文京区本駒込
Fukada Geological Institute, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0021.

**** 正 会 員 京都大学 学際融合教育研究センター 〒615-8530 京都市西京区京都大学桂
Center for the Promotion of Interdisciplinary Education and Research, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530.

スファルテンの分子構造や異なる実験条件、異なる鉱物表面特性で実験が行われているため、アスファルテンと鉱物の吸着強度の定量的な解明には至っていない。Longら(2007)¹⁶⁾では単一分子力学分光法によって、アスファルテンと雲母鉱物での吸着強度の測定が分子スケールで行われているが、測定値には複数のアスファルテン分子が凝集した影響が含まれている。このためアスファルテンの分子構造上の特徴が、鉱物への吸着特性へ及ぼす影響を理解するには、鉱物表面上で単一種類の分子を用いた理論的な評価が必要である。

本研究では、分子動力学法によって得られる自由エネルギーを用いて、アスファルテンの分子構造上の特性と鉱物への吸着特性を定量的に評価する。これまでに、Headen and Boek (2010)¹⁷⁾では、アスファルテン 1 分子とカルサイト鉱物の吸着特性を平均力ポテンシャル (Potential of Mean Force: PMF) によって評価し、アスファルテン分子がカルサイトに吸着した配置での自由エネルギーが妥当な値となることを示した。本研究では、以下に示す 6 種類の構造的特徴をもつアスファルテンに対して、シリカ表面における PMF を計算する。これによって、アスファルテンの分子構造の差異によって生じるシリカ鉱物との吸着特性の違いを定量的に明らかにする。シリカは石英の約 97%を占める鉱物であり、原油貯留層内を作っている砂岩層や、道路の舗装に骨材として用いられる砂利を構成する一般鉱物である。また、シリカ表面には親水性の特性を有する表面と、親油性シリカ表面を用意し、両者の比較を行うことによって、表面性状の違いが吸着特性に与える影響も検討する。

2 手法および用いた分子モデル

2・1 自由エネルギーの評価方法

親水性のシリカ表面は、シリカ表面をシラノール基で飽和させることによって作成した。また、親油性シリカ表面はシロキサン結合によって構成した (Fig.1, Table 1)。また、親油性および親水性シリカともに、内部構造は α クォーツ (空間群 P3₁22)の[0 0 1]方向で構成した¹⁸⁾。親油性・親水性シリカともに CLAYFF 力場¹⁹⁾を用いてポテンシャルを計算した (Table 1)。また、用いたシリカのサイズは、親油性シリカの場合は、[x, y, z]=[3.0 nm, 2.6 nm, ~1.6 nm]とし、親水性シリカの場合は、[x, y, z]=[3.0 nm, 2.6 nm, ~1.2 nm]とした。

PMF は 2 種類の原子または物質の自由エネルギーをある反応軸上で表したものである^{20,21)}。アスファルテンとシリカ表面間の PMF の最小値と両者が十分離れた位置での PMF の差は吸着に関する自由エネルギーと解釈することができる。PMF の計算方法としては、アンブレラサンプリング法が広く知られている^{22,23)}ので、本研究でもこの手法を採用した。アンブレラサンプリング法は、ある一方向 (本研究では鉱物表面に直交する方向) に反応軸をとり、反応軸に沿って、ポテンシャルにバイアスをか

Table 1 Atom parameters (sigma, epsilon for Lenard-Jones potential and charges) in hydrophilic and hydrophobic silica.

Hydrophilic silica	Sigma [nm]	Epsilon [kJ/mol]	Charge [electron]
Si	0.3302027	7.7058*10 ⁻⁶	2.1000
O	0.3165541	0.65062872	-1.0500
O in OH terminals	0.3165541	0.65062872	-0.9500
H in OH terminals	0	0	0.4250
Hydrophobic silica	Sigma [nm]	Epsilon [kJ/mol]	Charge [electron]
Si	0.3302027	7.7058*10 ⁻⁶	2.1000
O	0.3165541	0.65062872	-1.0500

Fig. 1 (a) Hydrophilic silica used in this study. The surface is covered by hydroxyl silanol terminals. (b) Hydrophobic silica used in this study. The surface is covered by siloxane linkages. Yellow, red and white balls represent Si, O and H, respectively.

けることで、疑似的に安定な状態を反応軸上のある地点に作り出す。本研究では、Weighted histogram analysis method (WHAM) を用いてアンブレラサンプリングを行った。この方法は、以下で表されるハーモニックポテンシャルを用いる。

$$w_i(\xi) = \frac{K_i}{2} (\xi_i - \xi_i^c)^2 \quad (1)$$

ここで、 ξ は反応軸を表し、 ξ_i^c は反応軸上のある位置を

Table 2 Structural parameters of Asphaltene model molecules.

	Weight [g/mol]	Num of aromatic carbons	Num of aliphatic carbons	Heteroatoms	Aromaticity	H/C
ASPa	712	28	24	S	0.54	1.077
ASPB	708	32	20	S	0.62	1
ASPC	726	28	24	O, S	0.54	1.038
ASPD	728	28	24	O, S	0.54	1.077
ASPE	726	20	32	S	0.38	1.35
ASPF	442	28	7	None	0.80	0.63

表す。 $w(\xi)$ は加えるポテンシャルを表し、値は定数 K に比例する。PMF は以下の式に沿って、WHAM で得られた系の確率分布 $P(\xi)$ から計算を行う。

$$W(\xi) = -k_B T \ln \left(\frac{P(\xi)}{P(\xi_0)} \right) \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数を表し、 ξ_0 は PMF がゼロとなる反応軸上の任意の地点を表す。PMF が負であり、より小さい値を示すほど、吸着のギブス自由エネルギーが大きいため、より強く吸着していると解釈できる。

2・2 アスファルテン分子モデル

本研究では、アスファルテンの分子モデルを作成するために General Amber 力場を用いた。さらに Headen ら (2009)²⁴⁾によって提案され、Sedghi ら (2013)²⁵⁾によって用いられているアスファルテンの分子構造を基本形 (ASPa) とした。この分子モデルは質量が 712 g/mol、芳香族炭素分率は 0.54、8 つのベンゼン環と 3 つのシクロ環を有し、側鎖には硫黄原子がある。次にこの基本形に加えて、Sedghi ら(2013)に従って、構造が少し異なるアスファルテンの分子モデルとなる候補を 6 種類作成した (Fig. 2, Table 2)。ASPB モデルが ASPa よりも芳香族炭素分率の高いモデル、ASPC はケトン基を有するモデル、ASPD はヒドロキシル基を有するモデル、ASPE は芳香族炭素分率が小さいモデル、ASPF は側鎖がないモデルとして作成をした。地下に堆積した有機物は熱分解を起こし単純な炭化水素に変化していくが、この続成作用が進むほど、H/C 比率が小さくなることが知られている。また、側鎖の短いアスファルテン分子は石油起源よりも石炭起源のアスファルテンに多く含まれることが知られている²⁶⁾。それぞれの構造の特徴は Table 2 に示す。

2・3 シミュレーション概要

まず親水性シリカ表面での吸着特性を計算するためにアスファルテン分子とシリカの平衡状態の系を作成した。まず、アスファルテン 1 分子をシリカ表面上にランダムに配置し、エネルギー最小化を行った。このとき、系のサイズは、 $[x, y, z] = [3.0 \text{ nm}, 2.6 \text{ nm}, 10.0 \text{ nm}]$ とした。続いて、NVT アンサンブルを用いて、300 K の条件下で、0.5 フェムト秒間隔で 2 ナノ秒間に対応する分子動力学法の計算を行った。長距離にも作用することが知られている

Fig. 2 Asphaltene molecule models used in this study.

静電気力は Particle Mesh Ewald 法によって計算を行い、主に短距離において作用する分子間力はカットオフ距離を 1.1 nm として計算を行った。周期境界条件は全方向に適用した。

アンブレラサンプリング法では、シリカ表面に垂直の方向に反応軸 (引張り方向) をとり、状態変化を計算した。ハーモニックポテンシャルは 0.50 nm 間隔で計算を行い、40 回の計算を行った。そのため、最終的な距離は 2.0 nm となる。これらの解析には GROMACS (ver. 5.1.4) を用いた。

3 分子構造とシリカ表面の自由エネルギー

親水性シリカ表面における PMF の計算結果を Fig. 3, Table 3 に示す。親水性シリカのうち、PMF の最小値が最も小さい (ギブス自由エネルギーが最も大きい) アスファルテンの分子構造はヒドロキシ基を有する ASPd であり、最小値は -97.9 kJ/mol となった。また、基本形である ASPa の場合の最小値は -87.5 kJ/mol であった。すなわち、ASPD の吸着の自由エネルギーは ASPa と比較して、絶対

Table 3 Calculated adsorption Gibbs free energy, the distance at the minimum PMF and Gibbs free energy divided by the number of Carbon in asphaltene-hydrophilic silica case.

	Gibbs free energy [kJ/mol]	Distance [nm]	Gibbs free energy divided by the number of Carbon [kJ/mol]
ASPa	-87.5	0.349	-1.68
ASPb	-89.7	0.445	-1.73
ASPe	-87.2	0.390	-1.68
ASPd	-97.9	0.366	-1.88
ASPe	-44.5	0.516	-0.86
ASPf	-61.4	0.377	-1.75

Fig. 3 Potential of mean force between the center-of-mass of an asphaltene molecule and hydrophilic silica surface. A black dashed line in a indicates the area of b.

値が約 11%大きい (Table 3). 一方, ケトン基を有する ASPc のモデルの自由エネルギーは ASPa とほぼ同じであった. これは側鎖の中でも特にヒドロキシル基がアスファルテン分子のシリカ表面の吸着に重要な役割を担っていると言える. (Fig. 3).

一方, 縮合環数が少ない ASPe や側鎖の無い ASPf の自由エネルギーは, -44.5 kJ/mol および -61.4 kJ/mol であった. ASPe は ASPa と比較して, 自由エネルギーの絶対値が 43.0 kJ/mol 小さくなった (Table 3). これは, 縮合環数が小さ

Fig. 4 Configurations of an asphaltene molecule and hydrophilic silica at equivalent condition. For clarity, only top layer of the silica surface is shown. Blue, white, red and yellow balls in asphaltene molecules indicate C, H, O and S, respectively.

いたために, アスファルテン分子とシリカ表面の吸着強度が低下したためと考えられる. また, ASPf は ASPa と比較して, 自由エネルギーの絶対値が 26.1 kJ/mol 小さくなったが, これは原子数が小さい影響もあると考えられる. 自由エネルギーを炭素数で割った値を Table 3 に示すが, ASPf の値は -1.75 であり, 絶対値は 2 番目に大きい. これは, 炭素数に比べて, 吸着の自由エネルギーが大きいことを表しており, ASPf の芳香族炭素分率が他より大きいためであると考えられる.

加えて, PMF の最小値が表れる距離を Table 3 に示したが, 自由エネルギーとの相関は見られなかった. ただし, 側鎖が縮合環の複数の位置に分布している ASPe の距離は他のモデルと比較して著しく大きく (0.516 nm), アルキル基側鎖の立体配置による影響が示唆される.

以上, 本研究の解析において, 吸着の自由エネルギーが大きい順に $ASPd > ASPb > ASPc = ASPa > ASPf > ASPe$ となった. この順番は, フーリエ変換赤外分光高度計 (FT-IR) によって常温常圧下で計測されたシリカの吸着特性結果¹⁵⁾と整合的である. この実験では, 複数の芳香族炭化水素の乾燥したシリカ表面での吸着のしやすさについて評価しており, フェノール > ベンゾフェノン > ピレンの順に吸着しやすいことを示した¹⁵⁾. この研究結果は, ヒドロキシル基の吸着性の高さや側鎖が無い場合の

Fig. 5 Configurations of ASPd model. (a) A configuration at the distance of minimum PMF. (b) A configuration at the distance of about 0.8 nm from hydrophilic silica surface.

吸着性の低さを表しており、本研究における $\text{ASPD} > \text{ASPC} > \text{ASPF}$ という関係に対応すると考えられる。

上述のように、PMF の最小値やその位置はアスファルテンの分子モデルによって異なる。ただし、いずれのモデルにおいても、PMF が最小値を示す距離では、縮合環部分はシリカ表面とほぼ平行の形をしていることが分かった (Fig. 4, Fig. 5a)。また、アルキル基側鎖は開いた形、即ちシリカ表面と相互作用する形で平衡状態に達している。最も吸着している状態では、官能基も含めたアスファルテン分子とシリカが多く面積で接しており、アスファルテンの分子構造による影響が最大限表れている状況と示唆される。一方で、距離が離れるにつれ、アスファルテンとシリカ表面は直交するような形状を示すようになった (例えば、Fig. 5b)。

異なるモデルの PMF の形状を比較すると、2 つの特徴的な形状を見ることができる。1 つ目は極小値を 2 つもつ形状 (ASPb および ASPe) である。ASPb の場合は 0.38 nm および 0.45 nm 付近に極小値があり、ASPe の場合は、0.41 nm および 0.52 nm 付近に極小値がある (Fig. 3)。これらの比較的近い距離にある極小値を示す距離において、アスファルテン分子の縮合環はシリカ表面とほぼ平行な形状をしている。このような PMF を示す構造は 2 箇所安定な領域があると言える。もう 1 つとしては、ASPd の 0.60 nm から 0.80 nm 付近において、PMF の傾きが一時的に緩やかになっている位置である (Fig. 3)。この位置ではアスファルテンの縮合環とシリカ表面は直交した配置になっている。アスファルテン分子同士の凝集においても、ア

Fig. 6 Potential of mean force between the center-of-mass of an asphaltene molecule and hydrophobic silica surface. A black dashed line in a indicates the area of b.

スファルテン分子同士が平行になる場合だけでなく、直交した配置になる場合も凝集を起こす安定な配置として知られている²⁵⁾。特に ASPd の場合は、この距離における分子の立体的配置によって、ヒドロキシル基がシリカ表面を向いて位置する配置をとる (Fig. 5b)。この配置に伴い吸着の自由エネルギーが大きくなるため、一時的に緩やかな傾きをもつ PMF が表れることと考えられる。

4 アスファルテンとシリカ表面の幾何学的配置

分子スケールにおいて、各官能基や縮合環が与える影響を解析するために、アスファルテンの分子モデルの質量中心とシリカとの距離を計算した。ASPa モデルについて計算したところ、質量中心と親水性シリカ表面にあるシラノール基の水素原子との最近接距離は、0.395 nm であった。一方、PMF の最小値が最も小さかった ASPd モデル (ヒドロキシル基を有する) では、質量中心とシリカ表面のシラノール基の水素原子との最近接距離は 0.384 nm であり、ASPa モデルよりも小さな値を示すことが分かった。特にヒドロキシル基の水素原子、酸素原子はそれぞれ親水性シリカ表面の酸素原子および水素原子の方向を向き、これらの距離は 0.189 nm、0.178 nm であった。

Table 4 Calculated adsorption Gibbs free energy, the distance at the minimum value and Gibbs free energy divided by the number of Carbon in asphaltene-hydrophobic silica case

	Gibbs free energy [kJ/mol]	Distance [nm]	Gibbs free energy divided by the number of Carbon [kJ/mol]
ASPa	-98.8	0.375	-1.90
ASPb	-109.7	0.352	-2.11
ASPe	-98.4	0.381	-1.89
ASPd	-115.7	0.373	-2.23
ASPe	-98.5	0.407	-1.89
ASPf	-69.5	0.361	-1.99

(Fig. 5a). これは、アスファルテン分子のヒドロキシル基と親水性シリカ表面で水素結合が形成されていることを示唆しており、この水素結合のためにアスファルテン分子はシリカ表面により強く吸着していると考えられる。一方、ASPeの質量中心と親水性シリカのシラノール基の水素原子との最近接距離は、0.432 nmであり、ASPaよりも0.037 nm大きな値であった。さらに、ASPbの質量中心とシリカの水素原子との最近接距離は0.392 nmであり、ASPaよりわずかではあるが(0.003 nm)小さい値であった。

ASPa, ASPb, ASPeの構造的特徴は主に芳香族炭素分率の違いであり、芳香族炭素分率が大きいほど、シリカ表面に近い位置で吸着していることが分かる。これらのことから、アスファルテン分子を構成している縮合環の割合が吸着距離に影響している可能性がある。また、ASPfのモデルにおいては、親水性シリカのシラノール基の水素原子との最近接距離は、0.292 nmであり、6つのアスファルテンの分子モデルの中で最も小さい値を示した。ASPfの縮合環数はASPaと同じであるが、側鎖が無いために、最近接距離が小さくなったと考えられる。ただし、距離が小さいほど吸着強度が強いわけではなく、上述のようにASPeやASPfのモデルはシリカ表面により近い箇所吸着しているものの、自由エネルギーは小さい。

5 親油性シリカ表面での自由エネルギー

シリカの表面性状と吸着強度との違いを調べるため、親油性シリカ表面においても、PMFを計算した(Fig. 6, Table 4)。その結果、基本形であるASPaモデルの自由エネルギーは、-98.8 kJ/molであった。また、親水性シリカの場合と同様に、他のモデルと比べて、ASPbおよびASPdモデルの自由エネルギーが大きいことが分かった。その中でも、ASPdモデルの自由エネルギーの値が最も大きく、値は-115.7 kJ/molであった。この値は、絶対値を比較した際、同じモデルの親水性シリカの場合(-97.9 kJ/mol)よりも17.8 kJ/mol大きい値である。同様に、他のアスファルテンモデルにおいても、親油性シリカにおける自由エネルギーは親水性シリカと比べて大きかった。例えば、

ASPaの親油性シリカの値(-98.8 kJ/mol)の絶対値は、親水性シリカの値(-87.5 kJ/mol)の絶対値より11.3 kJ/mol大きかった。また、親油性シリカと親水性シリカの値で最も大きな変化が見られたのはASPeであり、親油性シリカを用いたとき値(-98.5 kJ/mol)の絶対値は、親水性シリカを用いたときの値(-44.5 kJ/mol)の絶対値と比較して、54.0 kJ/mol大きい。一方、最も変化が小さかったのはASPfであり、ASPfの親油性シリカを用いたときの値(-69.5 kJ/mol)の絶対値は、親油性シリカを用いたときの値(-61.4 kJ/mol)の絶対値と比べて、8.1 kJ/molだけ大きい。

吸着強度は異なるものの、官能基等が与える影響は、親水性シリカと親油性シリカで同様の傾向が見られた。例えば、ASPbの自由エネルギーが大きい値を示したが、これは、親水性シリカ同様に、芳香族炭素分率が吸着強度に与える影響を示唆している。また、ケトン基を有するASPeモデルはASPaモデルの自由エネルギーほぼ変わらず、親水性シリカと同様にケトン基は吸着に大きな影響を及ぼさないとと言える。また、親水性シリカの場合と同様に、ASPfの自由エネルギーの絶対値は、他の自由エネルギーの絶対値よりも小さい値を示したが、自由エネルギーを炭素原子数で割った値の絶対値は2番目に大きな値となった。これもASPfの芳香族炭素分率が大きいためと考えられる(Fig. 6)。

6 結 言

本研究では、アスファルテンの分子構造が異なる6種類のモデルを用いてシリカ鉱物上の自由エネルギーを計算することで、アスファルテンの分子構造とシリカ鉱物の吸着強度を定量的に評価した。その結果、ヒドロキシル基を有するアスファルテン分子の吸着強度は同様の構造を有するがヒドロキシル基をもたないアスファルテン(ASPa)と比べて12.4 kJ/mol大きくなることが分かった。平衡状態における分子の配置を調べたところ、ヒドロキシル基と親水性シリカ表面では水素結合が形成されており、この官能基の特性が吸着強度を高めていると考えられる。また、縮合環の数や芳香族炭素分率が大きくなるにつれて、吸着強度が大きくなる傾向が見られた。一方、ケトン基は、シリカ表面においてあまり吸着強度に影響を及ぼさないことが示された。また、親油性シリカと親油性シリカを比較したところ、同じアスファルテンの分子構造において、親油性シリカの自由エネルギーの方が8-54 kJ/molほど大きい値となった。これは、親水性シリカ表面と親油性シリカ表面の極性の違いと考えられる。ただし、親油性シリカ表面においても、親水性シリカと同様に、ヒドロキシル基を有するアスファルテン分子や縮合環数の多いアスファルテン分子において吸着強度が高い傾向が見られた。

本研究の一部は JSPS 科研費 17K06988 および

24246148 から支援を頂きました。ここに記して感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review", *Energy and Fuels*, Vol.28, pp.2831-2856 (2014).
- 2) J. Speight, in "Asphalt materials science and technology" (2015) Elsevier.
- 3) M. Vafaie-Sefti and S. A. Mousavi-Dehghani "Application of association theory to prediction of asphaltene deposition: Deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.247, No.1-2, pp.182-189 (2006).
- 4) J. L. M. Cruz, F. J. Argüelles-Vivas, V. Matias-Perez, C. A. Duran-Valencia and S. Lopez-Ramirez "Asphaltene-induced precipitation and deposition during pressure depletion on a porous medium: An experimental investigation and modeling approach", *Energy Fuel*, Vol.23, No.11 pp.5611-5625 (2009).
- 5) R. Z. Syunyaev, R. M. Balabin, I. S. Akhatov and J. O. Safieva "Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared spectroscopy", *Energy Fuel*, Vol.23, No.3 pp.1230-1236 (2009).
- 6) C. W. Curtis, K. Ensley and J. Epps "Fundamental properties of asphalt-aggregate interactions including adhesion and adsorption", *Strategic Highway Research Program* (1993).
- 7) O. C. Mullins, "The modified Yen model", *Energy Fuels*, Vol.24, pp.2179-2207 (2010).
- 8) O. C. Mullins, A. E. Pomerantz, J. Orbulescu, J. C. Edwards "Advances in asphaltene science and the yen-mullins model", *Energy Fuels*, Vol.26, pp.3986-4003 (2012).
- 9) K. Qian, K. E. Edwards, M. Siskin, W. N. Olmstead A. S. Mennito, G. J. Dechert and N. E. Hoosain "Desorption and ionization of heavy petroleum molecules and measurement of molecular weight distributions", *Energy Fuel*, Vol.21, pp.1042-1047 (2007).
- 10) A. R. Hortal, P. M. Hurtado, B. Martinez-Haya and O. C. Mullins, "Molecular weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption ionization experiments", *Energy Fuel*, Vol.21, pp.2863-2868 (2007).
- 11) H. Sabbah, A. L. Morrow, A. E. Pomerantz and R. N. Zare "Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes", *Energy Fuel*, Vol.25, pp.1597-1604 (2011).
- 12) A. Cosultchi, R. Rossbach and I. Hernandez-Calderon "XPS analysis of petroleum well tubing adherence", *Surf. Interface Anal.*, Vol.35, No.3, pp.239-245 (2003).
- 13) Y. Tu, J. Woods, J. Kung, T. McCracken, L. Kotlyar, D. Kingston, and D. Mingzhe, "Adsorption of SARA fractions from heavy oil and bitumen on Kaolinite", *Clay Sci.*, Vol.12, pp.194-198 (2006a).
- 14) Y. Tu, J. Kung, T. McCracken, L. Kotlyar, D. Kingston and B. Sparks, "Effect of clay particle size on the adsorption of a pentane insoluble bitumen fraction", *Clay Sci.*, Vol.12, pp.194-198 (2006b).
- 15) C. W. Curtis, D. J. Clapp, Y. W. Joen and B. M. Kiggundu, "Adsorption of model asphalt functionalities, AC-20, and oxidized asphalts on aggregate surfaces" *Transportation Research Record*, No.1228, pp.112-127 (1989).
- 16) J. Long, Z. Xu and J. H. Masliyah "Single molecule force spectroscopy of asphaltene aggregates" *Langmuir*, Vol.23, pp.6182-6190 (2007).
- 17) T. F. Headen and E. S. Boek, "Potential of mean force calculation from molecular dynamics simulation of asphaltene molecules on a calcite surface", *Energy Fuel*, Vol.25, No.2, pp.499-502 (2010).
- 19) R. T. Cygan, J. J. Liang and A. G. Kalinichev, "Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field", *J. Phys. Chem. B*, Vol.108, pp.1255-1266 (2004).
- 18) Y. Liang, S. Tsuji, J. Jia, T. Tsuji and T. Matsuoka, "Modeling CO₂-water-mineral wettability and mineralization of carbon geosequestration", *Acc. Chem. Res.*, Vol.50, pp.1530-1540 (2017).
- 20) J. G. Kirkwood, "Statistical mechanics of fluid mixtures" *The Journal of Chemical Physics*, Vol.3, No.300 (1935).
- 21) B. Roux, "The calculation of the potential of mean force computer simulations", *Computer Physics Communications*, Vol.91, pp.275-282 (1995).
- 22) S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swendsen, P. A. Kollman and J. M. Rosenberg, "The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. the method" *Journal of Computational Chemistry*, Vol.13, No.8, pp.1011-1021 (1992).
- 23) J. S. Hub, B. L. de Groot and D. van der Spoel, "g-wham - A free weighted histogram analysis implementation including robust error and autocorrelation estimates" *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol.6, pp.3713-3720 (2010).
- 24) T. F. Headen, E. S. Boek and N. T. Skipper, "Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations", *Energy Fuel*, Vol. 23, pp.1220-1229 (2009).
- 25) M. Sedghi, L. Goual, W. Welch and J. Kubelka, "Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation using Molecular Dynamics", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.5765-5776 (2013).
- 26) G. V. Chilingarian and T. F. Yen "Bitumen, asphalt and tar sands", Elsevier Scientific Publishing Company (1978).