

氏名	高岩 大輔
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3896号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Structure and Phase Behavior of Quasi-one-Dimensional water (準一次元系における水の構造と相挙動)
論文審査委員	准教授 甲賀 研一郎 教授 田中 秀樹 教授 石田 祐之

### 学位論文内容の要旨

本論文は準一次元型疎水壁（単層型カーボンナノチューブ、Single walled carbon nanotube : SWNT）内部の水を対象とした、水分子集団が形成する構造或はその相挙動に関する報告である。研究手法として分子動力学法、最急降下法といった分子シミュレーションと、統計熱力学といった理論的道具を選んだ。

1章では、SWNT内部の水分子集団の初期座標を乱雑に与え、300Kの条件で様々な数密度下で系を定積定温分子動力学法により時間発展させた。その結果、現在までに実験と分子シミュレーションの両方で確認されている準一次元氷（多角柱氷）とは異なる螺旋型準一次元氷、充填型準一次元氷が見出された。この段階で得た新規氷は、系を構成している粒子数が少ない（200個程度）カノニカルアンサンブルに基づく方法で得たものであり、その新規氷が生成した温度も融点以下である。そのために、得られた熱力学条件において最安定な構造でなく準安定構造の可能性がある。

2章では、絶対零度下でのSWNT内部の水の相図を最急降下法を用いて作成した。解析に用いた水分子座標は、1章で得た構造のうちの4つと、その派生される氷を類推して並べた構造24個である。その結果、螺旋型準一次元氷の安定性において『ピッチ角』という物理量が重要な役割を果たしていることが明らかになった。最終的には、設定した熱力学条件範囲において綿密な圧力—SWNT直径相図が完成した。さらに今回、最安定構造の候補として計算に用いた全ての氷の幾つかの物理量を比較することにより、その相図の形の理由を議論した。

3章では、8種類のその直径がそれぞれ異なるSWNT内部の水分子集団に対して、定圧定温分子動力学法を実行した。指定した圧力の範囲は0.1~6.0 GPa オーダーの超高压である。本章では液体状態を示す温度から水を徐冷することにより固体状態を得た。その際、『1章で新規氷が得られたときの熱力学条件』と『2章で明らかになった螺旋型準一次元氷が安定になるようなピッチ角』などを利用することにより、最小限の計算量で、選んだ系のモデルにおいて可能な限り正確な各SWNT内部の『SWNT内部の水の圧力—温度相図』を作成した。計算した熱力学条件の間を補間することにより『圧力—温度—SWNT直径相図の概観』を得ることに成功した。また1章で得られた新規氷の自発形成が確認された。

4章では、3章と同様に定圧定温分子動力学法を用いてSWNT内部の水分子集団を液体状態から固体状態まで徐冷した。指定した圧力は大気圧であり、そのSWNT直径は9.0~17.0 Åの範囲で0.1, 0.2 Å刻みで選んだ。結果、14.8 Å以上のSWNT直径において、以前までに得られていた準一次元氷（水素結合網の最小単位が四角形）には無かった新規氷（水素結合網の最小単位が六角形）が得られた。最終的に『大気圧下でのSWNT内部の水の温度—SWNT相図』が得られた。

## 論文審査結果の要旨

物質を分子数個分程度のサイズの細孔空間に閉じ込めると、バルクでは示すことのない物性が現れることがある。例えばカーボンナノチューブ内部に吸着した水は温度を低下させるとバクルのどの結晶相とも異なる準一次元氷へと相変化する。また、バルク系では観測されない連続的な融解・凝固が準一次元系では観測される。現在まで、バルクの水に関しては広範囲の圧力と温度で多様な結晶相が報告されているが、制約空間内の水に関しては未知の領域が大きい。高岩氏の研究は、温度、圧力、ナノチューブ直径の広範な領域でカーボンナノチューブ中の水の固体相と固液相変化を調べたものである。その結果、準一次元系において、多様な結晶相を見出し、それらの構造が明らかにし、さらに結晶相および液相との相境界を決定した。得られた結晶構造と融点の直径依存性の一部は最近の実験結果と一致することもわかった。高岩氏が分子シミュレーションによって見出した高圧領域での螺旋型準一次元氷及び大きな直径領域での二層、三層型準一次元氷などは今後の実験に対して示唆に富む結果と言える。このように広範な熱力学条件でカーボンナノチューブ内の水の構造と相図を明らかにした本研究の意義は非常に大きい。

論文発表会における発表および質疑応答も学位取得に十分な内容であった。

以上のことを考慮して最終試験の結果を合とした。