

氏名	阿部 紀遥		
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5147号		
学位授与の日付	平成27年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Phase Behavior and Solvation Properties in Inhomogeneous Fluids (不均一流体における相挙動と溶媒和の性質)		
論文審査委員	教授 甲賀 研一郎	教授 田中 秀樹	准教授 墨 智成

学位論文内容の要旨

本論文では、細孔内の液体と気液界面領域という二つの不均一流体系について、それらに特有な相挙動および溶媒和の性質に関する理論研究を行った。Chapter 1 ではモンテカルロ・シミュレーションを用い、円筒型細孔内の液体単分子膜の連続的凝固を調査した。細孔直径のわずかな増加によって連続的凝固が一次相転移に急激に近づくこと明らかにした。Chapter 2 では水の気液界面における非極性分子の局所溶解度と溶媒構造の関係を、Chapter 3 では局所溶解度の温度依存性を分子動力学シミュレーションにより解明した。単純液体の気液界面と比較することで、水の界面にしかない溶媒和の性質を特定した。

Chapter 1: 単分子膜は円筒面上の格子モデルで表現した。断面方向の分子数 m が秩序変数の温度依存性に与える影響を明らかにした。イジングモデルとの対応関係から、モデル単分子膜は二次元の極限 ($m \rightarrow \infty$) で連続的凝固または一次相転移を示すことが見出された。いずれの場合も、凝固の鋭さが m とともに大きく増すのはおよそ $m = 4$ までの間で、 $m = 8$ 程度で二次元の極限とほぼ同じ挙動が見られることが分かった。壁との相互作用がなく、吸着分子間の相互作用だけを考慮したモデルでも、ナノスケールの円筒型細孔中の凝固挙動の細孔直径への強い依存性は再現できることが明らかとなった。分子間相互作用に特定の異方性をもつモデルでは、液体状態と固体状態の間の温度領域に新しい相が存在することが見出された。この相では断面方向に並ぶ m 個の分子を一つの単位とする液体状態または固体状態が、円筒軸に沿って交互に並ぶ。

Chapter 2: Lennard-Jones (LJ) 粒子の局所溶解度を水および LJ 流体の気液界面で比較した。溶解度を決める性質は溶媒密度、溶媒構造、および溶質溶媒間の引力の強さ ϵ と温度 T の比であるという理論的事実に基づいた解析を行った。溶媒密度と ϵ/T が二つの溶媒で等しい条件では、水の方が溶解度が大きかったことから、水の界面構造は単純液体のそれよりも溶質を溶かしやすいという驚くべき結果が導かれた。メタンや希ガスなど通常の非極性溶質では水の方が溶解度が低くなるが、これは水の三重重点の温度が単純液体よりも格段に高く、したがって ϵ/T は常に水の方が小さくなることから説明されることを示した。水の界面構造が溶質を溶かしやすい理由のひとつは、溶質が溶けるための空洞の生成確率がより高いからであることを見出した。また、一成分流体の気液界面では、空洞生成確率と流体密度の間に流体の化学種によらない一定の普遍的関係が成り立つという予測を初めて行った。

Chapter 3: 水の気液界面におけるメタンの局所溶解度の温度依存性を、クリプトン界面でのメタンおよびモデル系 (LJ 流体の界面での LJ 粒子) と比較した。モデル系の溶質溶媒間相互作用は、バルクでの溶解度の温度依存性が疎水性分子の水溶液と等しくなるように選んだ。溶質の界面吸着はすべての系で確認された。吸着領域での溶質密度の気相での密度に対する比は、温度とともに減少した。局所溶解度の位置に関する極小は水の界面に特有な性質で、その起源は水の表面における層状構造にあると結論づけた。液相領域での一定の位置では、水だけでなく溶媒が単純液体であるモデル系でも、溶解度の極小を与える温度が存在することを見出した。一定の溶媒密度では、系および密度の値によらず、溶解度は温度とともに減少することを明らかにした。バルク溶液で既に確認されている溶媒密度一定での溶解度の温度に対する単調減少が、界面の不均一領域での密度についても成り立つことが明らかとなった。

論文審査結果の要旨

本学位論文は、細孔内液体および気液界面領域という二つの不均一流体系について、それらに特有な相挙動および溶媒和に関する研究成果を包括したものである。研究手法は統計力学理論に基づく計算と分子シミュレーションである。

細孔内液体に関しては、円筒型細孔内の液体単分子膜の凝固挙動を格子モデルのモンテカルロ・シミュレーションにより調べている。通常、液体は一次相転移を経て（すなわち不連続に）結晶性固体へと変化するが、直径がナノメートル程度の細孔内部では連続的に凝固することが知られている。本研究では、細孔直径の増大に伴い連続相変化の鋭さがいかに変化するかを定量的に明らかにした。特に、細孔断面の円周上における液体単分子膜を構成する分子数が8以上になると、二次元面上の単分子膜の凝固挙動に収束することが示されている。また、分子間相互作用に異方性をもつモデルでは、中間の温度領域で液体と固体の他に新しい相が存在することが示された。

気液界面の理論的研究では、水の気液界面における非極性分子の局所溶解度と溶媒構造の関係および局所溶解度の温度依存性を分子シミュレーションにより解明した。溶解度を決める因子は溶媒密度、溶媒構造、および溶質溶媒間引力の強さ ϵ と温度 T の比 ϵ/T であるという理論的事実に基づいた解析を行い、溶媒密度および ϵ/T が二つの溶媒で等しい条件では水の気液界面における疎水性分子の溶解度が、単純液体の気液界面におけるものよりも大きいことを示した。すなわち、水の界面構造は単純液体のそれよりも溶質を溶かしやすい性質を持つことを明らかにした。その原因は水の界面における空洞生成確率の高さにあることも解明している。界面における局所溶解度プロファイルの特徴とその起源についても明らかにしている。局所溶解度の温度依存性については、溶媒密度一定の条件で局所溶解度は温度とともに単調減少することを見出した。

以上の研究成果は、不均一流体の凝固挙動と溶媒和に関する基礎研究として独創性に富み、大きな意義を有するものであり、博士（理学）の学位に値する。