

審査の結果の要旨

氏名 菊川 豪太

本論文では、分子シミュレーションを用いて、気液界面における物理化学的な微視的構造を明らかにすることを目的にしている。特に、分子レベルの揺らぎを持った界面の定義方法を提案し、それをもとにした界面構造の解析を行い、また不純物分子（界面活性剤や電解質）の界面に対する作用を議論した。

気液界面における物理現象は、我々の身の回りにありふれた存在であるが、理学的、工学的見地から極めて重要な研究対象である。例えば、気泡現象や界面における物質交換過程などはその1例である。気泡現象に関しては、様々なスケールにおいて研究がなされているが、ミクロスケールでの物理が関連すると考えられる興味深い現象がいくつか報告されている。特に最近、水中の超撥水性固体表面や液中にナノオーダーの気泡（ナノバブル）が存在していることが示唆されており、その真偽やメカニズムが議論されている。

以上のような現象は、界面での不純物分子（特に界面活性剤、電解質）の挙動が深く関与しており、考察すべき対象は必然的にミクロレベルとなる。そこで、本研究では、マクロな立場では通常考察の対象外とされる気液界面の微視的な構造やダイナミクスを解明することを目的として研究を行った。これまで気液界面の微視的な構造は、実験的な測定が困難であったため、主に分子シミュレーションや理論的な立場から研究が多く行われてきた。しかし、これまでの研究では、分子的に熱揺らぎをもった界面に対して、熱力学的な（静的な）界面の捉え方で界面付近の分子構造や分子の挙動が解析されてきた。界面揺らぎそのものを理論的に捉える枠組みも発展してきているが、いまだ分子オーダーの揺らぎの記述に関しては、多くの議論がなされている。これに対し、本研究では、まず、分子レベルの揺らぎを捉えられる局所・瞬時的な界面の定義方法を提案し、分子動力学（MD）計算によって得られた結果に適用することで、気液界面の微視的な構造とそれに対する不純物の影響について議論した。本論文は、以下に記すように全5章によって構成される。

第1章は「序論」であり、研究背景や過去の気液界面に関する分子論的な議論を行った研究例、それらを踏まえた上での本論文の研究目的について述べている。

第2章は「計算手法及び基礎理論」であり、本研究で用いた計算手法である分子動力学法の詳細やその背景にある基礎理論を述べている。

第3章は「気液界面の微視的定義とその考察」であり、気液界面の微視的定義とそれに対する考察について述べている。本研究では、従来の時間・空間的に平均化された粒子密度分布からの界面の定義（ギブス分割面）とは異なり、分子的な情報を維持しながら、局所・瞬時的な界面を定義する方法を提案した。これは、瞬時的には離散的に表現される分子密

度を，平滑化することによって空間的に粗視化し，場の量として密度を表現しなおす方法である．これによって，界面が密度場に対する等密度面として，局所・瞬時的に表現される．水分子によって構成される気液界面を MD 法によって計算し，局所・瞬時的界面の定義を適用した結果，分子レベルで揺らぎを持った界面をうまく捉えていることがわかった．また，時間平均化した極限において，定義された局所・瞬時的界面の位置が従来のギブス分割面 (equimolar surface) と統計誤差の範囲内でよく一致していることを確認した．さらに，従来の一次元的な界面構造の解析手法ではなく，局所・瞬時的界面を基準とした分子の存在確率を解析した結果，存在確率の分布には，明確な振動的特性が現れていることがわかった．これによって，以前より議論のあった，気液界面における分子の層状化を明らかにした．

第 4 章は「ミクロスケールの界面分子挙動とマクロな物理量の関係」であり，ミクロスケールの界面分子挙動や微視的な界面揺らぎ，およびそこから予測されるマクロな物理量である表面張力との関係について述べている．本章では主に界面における物理化学的な特性を分子スケールから論じている．特に，不純物の界面に対する影響について，静的構造と動的構造 (分子ダイナミクス) の両面から解析した．また，界面の微視的な揺らぎに関して，第 3 章で提案した局所・瞬時的界面を用いて解析し，マクロな界面揺らぎの理論である表面張力波理論と比較検討した．その結果，分子レベルにおいても表面張力波理論と整合する領域を確認し，その揺らぎ強度が，界面物理量である表面張力によって予測される揺らぎ強度とよく一致することがわかった．

第 5 章は「結論」である．本研究では，気液界面の微視的構造とそれに対する不純物の影響を議論し，上記のような結果を得た．

微視的な界面の揺らぎを捉える方法論を提案し，これをもとにした界面の分子構造・分子挙動を解析した内容は独創的あり，これまで明らかでなかった物理化学的な特性を明確にしたという点において非常に優れた論文である．

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる．