

論文審査の結果の要旨

氏名 城野 克広

本論文は6章からなり、第1章は序論、第2章から第5章までが本論であり、第2章は親水性および疎水性ゼオライト内に存在する水の分子動力学、第3章は電荷変動分子動力学法を用いた親水性ゼオライト内に存在する水分子の双極子モーメント、第4章はシリカ細孔内に閉じ込められた水の分子動力学、第5章は親水性および疎水性シリカナノチャンネルを用いた物質移動について述べられている。第6章は結論であり、研究全体をまとめている。

本論文においては、吸着剤あるいはフィルタ等に利用されるナノスケールの細孔をもつ材料を対象とし、ナノ細孔内の水分子やイオンの吸着現象あるいは移動現象の分子論的描像を分子シミュレーションによって得ることにより、材料の設計における重要なパラメータである表面の親水性や細孔の大きさがこれらの現象に与える影響を明らかにすることを目的とする。また、計算機実験によって求められた各種物性値を実験結果と比較検討することにより、計算機実験におけるモデルの妥当性について定量的な評価を行うことも、本論文の目的に含まれる。

第2章「親水性および疎水性ゼオライト内に存在する水の分子動力学」においては、結晶構造が知られているFAU型ゼオライト内に存在する水分子について分子動力学計算を行い、親水性の違いによって吸着様式が異なることが示された。親水性のNaX型においては、(1)Naへの水分子の水和、(2)壁表面の単層吸着、(3)12員環付近での凝縮の3段階の吸着を捉えることができた。一方、疎水性のNaY型においては、Naへの水分子の水和の後、壁表面の単層吸着に発展することなく、Na周りに水分子のクラスタリングが起こり、その後、細孔内全体へ凝縮する様子を捉えることができた。

第3章「電荷変動分子動力学法を用いた親水性ゼオライト内に存在する水分子の双極子モーメント」においては、第2章と同様にFAU型ゼオライトを対象とし、水分子に電荷変動モデルを用いることにより、水分子の双極子モーメントが吸着量にしたがって変化することを示した。双極子モーメントは吸着量の増加とともに増加し、飽和吸着状態付近では、バルク液体とほぼ同じ値となった。水分子に電荷変動モデルを用いることにより、水分子内エネルギーはより不安定になり、一方、分子間エネルギーはより安定になる。したがって、微分吸着熱-吸着量曲線は、水分子に電荷固定モデルを用いた場合と比較して定性的には同様の傾向を示すが、より実験値と良く一致するようになった。

第4章「シリカ細孔内に閉じ込められた水の分子動力学」においては、 α 石英の結晶構造を基にオーダードポラスシリカをモデル化し、その細孔内における水分子の相変化の様子、あるいは構造的・動的性質を明らかにした。特に、細孔径が1.04、1.96、2.88nmの3種類のオーダードポラスシリカのモデルを対象とし、細孔径がその内部の相変化、静的・動的性質に与える影響を考察した。細孔径が1.04nmのものについては、(1)シラノ

ール基まわりの吸着と(2)壁面への単層吸着の2つの安定な相を捉えることができた。細孔径が1.96nmのものについては、(1)シラノール基まわりの吸着と(2)細孔内全体への凝縮の2つの安定な相を捉えることができた。一方、細孔径が2.88nmのものについては、(1)シラノール基まわりの吸着、(2)壁面への単層吸着、(3)細孔内全体への凝縮の3つの安定な相を捉えることができた。構造的性質については、シラノール基まわりの水分子の構造が細孔径、吸着量によって変化することを明らかにした。また動的構造については、半径方向の拡散定数の分布を明らかにし、さらに、軸方向の拡散定数が、吸着量が少ない場合は、吸着量の増加に従い増加するが、飽和吸着量付近では、吸着量の増加に従い減少することを示した。

第5章「親水性および疎水性シリカナノチャネルを用いた物質移動」においては、細孔径が1.04nmのオーダードポラスシリカを対象とし、その内部の水、イオンの移動現象を考察した。特に、非平衡分子動力学を用いて、軸方向に一様電場がある場合の水、イオンの移動現象を考察し、細孔内の一部に疎水性の部分があると、非線形のイオン流－電圧曲線を示すことを明らかにした。また、この原理は生体分子等の荷電粒子の移動を制御する装置に応用できる可能性があることを示した。

本論文においては、全体を通して、ナノ細孔をもつ材料の設計、あるいはナノ細孔を応用したデバイスの設計を支援する分子シミュレーションのソフトを開発し、ナノ細孔内部の吸着現象および移動現象について得られた分子論的描像を定性的、定量的に評価した結果が書かれている。いずれの章も論文提出者が主体的に行った研究をまとめたものである。

したがって、博士（環境学）の学位を授与できると認める。