

論文審査の結果の要旨

氏名 安藤康伸

電荷二重層の物理は、19世紀の Helmholtz の研究に端を発し、20世紀初頭の Gouy, Chapman, Stern(GCS)らの研究に受け継がれて発展した。しかし、未だ原子レベルの解明には至っていない。電荷二重層の大容量コンデンサとしての利用が注目を集めるにつれて、微視的理論の重要性が高まっている。GCS理論における電荷二重層は、電極に誘起された表面電荷と水和イオンが作る並行平板コンデンサという単純化されたモデルで捉えられるにすぎない。そうすると、界面近傍での水の比誘電率を 2-3 と低いものに設定せざるを得ないという問題等が生じる。これは、水が配向を全く変えないということを意味することとなり、不自然な設定となってしまう。本学位請求論文では、第一原理分子動力学計算を用いて炭素および白金電極の水溶液界面のシミュレーションを行うことにより、整合性の高い描像が確立できたというものである。なお、同系に対しては、類似研究は行われているものの、電荷二重層のコンデンサ機能という観点から解析を行った例はないという点で初めての研究である。

本論文は七章よりなる。まず第一章では、電荷二重層の古典論が紹介されている。第二章で密度汎関数理論、第一原理分子動力学法、有効遮蔽体法等の計算手法についての説明がなされた後、第三章では電荷二重層のモデリングについての説明がされている。第四章から第六章にわたり論文の主要な結果がまとめられており、第七章ではそれらの結果がまとめられている。

第四章では、固液界面付近の水の構造や拡散係数、イオンの水和構造などの関する解析が行われている。界面が良好にモデリングされていることがこれらの結果から示されている。

第五章では、界面付近のポテンシャル分布の解析が示されている。ポテンシャル分布は電位分布と同じことなのであるが、第一原理計算で用いられるポテンシャル分布そのものは、原子核付近の電荷分布の影響を強く受け、その結果、(連続体理論の)電位分布とは直接対応しない。その結果、そのままのポテンシャル分布から capacitance の値を得る事はできない。これまで、先行研究が無かった理由も、この解析のしづらさに起因している。本学位請求論文では、原子核付近の電荷分布の影響を差し引くための有効な方法が提案され、その結果、電位分布を求めるのに成功している。また、同様な方法で、(連続体理論に対応する)過剰電荷分布を求めることができる。これらの方法を用いることにより、capacitance の計算が可能になった。この手法開発が本章の主題である。

第六章では、新手法を用いて計算された電位分布や capacitance の計算結果が述べられている。計算から、(1) 電位は電極表面原子と表面第一層の間の 2\AA 程度の空間で専ら変化しており、(2) 電極の内部や水の内部では、それぞれ伝導電子と水の配向により遮蔽され、ほとんど変化していないことが分かった。これらの結果は、これまでの古典的な描像（上述）と定性的に異なるものであり、微視的な計算をして初めて解ったものである。このモデルでは比誘電率が 2-3 という小さな値を想定する必要が無い。さらに、Capacitance の値は、溶液中のイオン種にはよらず、それを決めているのは水の配置と電極側の軌道の分布である事も明らかになった。これに基づき Capacitance の値を大きくするための材料開発指針が示唆された。

本論文は電気二重層の微視的描像を与え、それがこれまで提案されてきた古典的な描像と定性的に異なるものである事を示した重要な研究であるといえる。以上の評価により、審査員全員が学位論文として十分なレベルにあり、博士（理学）の学位を授与できると判断した。

なお、本論文の内容は、**Physical Review B** 誌で公表予定である。この論文は、論文提出者が主体となって計算および結果の解釈を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。またこの件に関して、共同研究者の常行真司氏、合田義弘氏から同意承諾書が提出されている。