

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名： 三好 信哉

本論文は、工学上重要な問題の一つである水分子と固体表面の相互作用に焦点を置き、分子線散乱実験および古典分子動力学(MD)シミュレーションによって、代表的な炭素系素材であるグラファイト表面における水分子の散乱挙動を解明することを目的としている。

水分子と固体表面の相互作用は、電気化学、不均一触媒、表面の濡れ、更には腐食問題など様々な現象と密接に関連していることから、これまでに精力的に研究が行われてきた。また近年は、表面の影響が顕著に表れるナノ空間材料を用いた水分子輸送の制御などに関しても盛んに研究が行われている。例えば次世代のエネルギー生成デバイスとして期待される固体高分子型燃料電池では、マイクロポーラス層と呼ばれる細孔径 10~100 nm の炭素系ナノ細孔を用いることで、電極で生成される水蒸気の輸送特性が向上することが報告されている。代表長さが数十 nm 程度のナノ空間においては、気体分子の衝突相手の大部分は固体表面となることから、気体-固体表面間相互作用、特に散乱挙動の理解は輸送特性の定量的な予測を行うためには必要不可欠である。しかし、従来の水-固体表面間相互作用の研究の多くは吸着層の構造や吸着エネルギーなど、静的な特性を対象としたものが多く、輸送現象の他にも結晶成長などに関連する、表面における拡散、散乱などのダイナミクスに関しては解明すべき点が数多く残されている。よって、実験的アプローチに加え MD シミュレーションなど、分子スケールのシミュレーションを相補的に行い、固体表面における水分子のダイナミクスに関する理解を深めることは重要な取り組みであると言える。

ダイナミクス研究の代表的な手法である分子線散乱実験は、多くの研究が表面化学反応の理解や表面ポテンシャル構造の理解を目的としているため、入射分子の並進エネルギーは 200 meV~1000 meV 程度とされてきた。しかし、室温環境下では大部分の水分子が 100 meV 以下の並進エネルギーで表面に入射するため、従来の研究であまり調べられていない、低いエネルギーで入射する水分子の挙動を定量的に把握する必要がある。そこで本論文では入射エネルギー 35~130 meV の条件で散乱実験を行っている。水分子のグラファイト表面への吸着エネルギーは 100~150 meV 程度であるため、100 meV 以下の並進エネルギーで入射した場合、表面ポテンシャルの影響が顕著になり、大部分の水分子は、表面に長時間滞在した後に拡散的に散乱する。本論文では、入射分子線のベクトルと表面法線ベクトルを含む in-plane 面内に加え、in-plane 面外、即ち out-of-plane でも計測を行い、散乱挙動の全貌を把握することを目指している。また、吸着、表面滞在、脱離という一連のプロセスの解析を MD シミュレーションによって行っている。

本論文は“固体表面における水分子の散乱挙動”と題し、全 5 章から構成されている。

第 1 章は“序論”であり、研究の背景、従来の研究を紹介した上で本論文の位置づけを示し、室温環境下における水分子の散乱挙動を解明することの意義を述べている。

第 2 章は“実験手法”として本論文で用いた超音速分子線技術と飛行時間法に関する解説が行われている。今回行われた分子線散乱実験の特徴として、out-of-plane における計測が挙げられる。従来の研究の多くは、装置上の制約から in-plane 面内の計測に限られている。そこで、本章では out-of-plane での計測方法に関する詳細が示されている。また、シードビーム法によって生成された、入射エネルギー35~130 meV の水分子線の特性評価の結果も示している。

第 3 章では“古典分子動力学法”として MD シミュレーションに関する基礎事項(相互作用モデル、計算手法、初期状態の生成方法)が説明されている。用いたポテンシャルモデルの評価として、ポテンシャルエネルギー曲線が示されており、水分子の配向への依存性に関して、密度汎関数理論に基づいた量子化学計算と同様の傾向が得られている。

第 4 章は“グラファイト表面における散乱現象”として分子線散乱実験、及び MD シミュレーションの結果と考察が示されている。分子線散乱実験では散乱分子の質量流束と並進エネルギーの角度依存性を計測した結果、入射エネルギーが 64, 130 meV の場合は in-plane 面内は lobular 散乱となり、out-of-plane への散乱の広がり小さいことが示されている。一方、吸着エネルギーと比較して低い入射エネルギー(35 meV)の場合、表面法線方向、及び out-of-plane への散乱分子が増加し、拡散的な散乱挙動になることを明らかにしている。MD シミュレーションによる解析では、入射エネルギー35~130 meV の範囲で、大部分の分子は表面に長時間(16~18 ps)滞在した後に散乱すること、表面滞在中の適応過程や散乱分子の特性が、法線、接線方向、更にはそれら二つの方向に垂直な方向ごとに異なることが明らかにされている。

第 5 章は“結論”であり、第 4 章にて示された知見から、水分子は、希ガスや窒素、酸素と比較してグラファイト表面への吸着エネルギーが大きいため、室温程度の環境では、指向性の高い散乱から拡散的な散乱まで、変化に富んだ挙動を示すという結論が述べられている。

以上に示したように、本論文では分子線散乱実験と MD シミュレーションによって、工学上重要な、室温程度の環境下における水分子のダイナミクス(散乱挙動、表面拡散)を明らかにした点で評価に値する。本研究で得られた知見は、表面ポテンシャルの影響を考慮した散乱モデルを構築することで、ナノ空間における流動現象の解析への応用が可能となる。またその他にも、分子動力学シミュレーションに用いる水-炭素間相互作用モデルの構築など、様々な問題への幅広い応用が期待される。

よって本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。