

京都大学	博士（工学）	氏名	平塚 龍将
論文題目	Kinetic Nature of Capillary Condensation in Nanopores (ナノ細孔における毛管凝縮挙動の速度論的理解)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、規則シリカ多孔体（MCM-41, SBA-15）などのメソ多孔体（2-50 nm）において観測される毛管凝縮・蒸発挙動およびそれに伴う吸着ヒステリシス挙動について、分子シミュレーションを援用した自由エネルギー解析によりそのメカニズムを速度論的に理解し、毛管凝縮・蒸発圧の温度・細孔径依存性の予測手法を確立することを目的としたものであり、六章より構成されている。 第一章は序論であり、本研究の背景として、古典的な毛管凝縮理論や分子シミュレーションによって現在までに明らかにされている毛管凝縮の平衡論的な描像について概観している。また、既往の研究における問題点を指摘し、本論文の目的とそのためのアプローチ、各章の概要が述べられている。 第二章では、MCM-41 の X 線構造解析から得られる細孔壁の電子密度分布をもとに、原子オーダーの表面ラフネスを有する Atomistic シリカ多孔体モデルを構築する新規手法を開発している。構築した Atomistic モデルから計算される中性子散乱スペクトルは、実験により得られる規則シリカ多孔体の中性子散乱スペクトルに符合しており、また、低圧における実験の吸着挙動を、Atomistic モデルを用いた吸着シミュレーション（grand canonical Monte Carlo 法）が良好に再現していることから、Atomistic モデルの表面構造の妥当性が示されている。さらに、種々の表面構造を有する Atomistic モデルを用いた吸着シミュレーションにより、毛管凝縮圧が細孔表面ラフネスの程度に依存することを確認し、毛管凝縮挙動の正確な理解のためには、適切な表面構造を有する Atomistic モデルが必要不可欠であることを示している。 第三章では、Atomistic モデルにおける吸着シミュレーション結果と実験結果との比較により、毛管蒸発が平衡相転移である一方、毛管凝縮は準安定状態からの相転移であることを明らかにしている。これは、実験結果との「厳密な」比較を行うことで初めて得られる知見であり、Atomistic モデルの有用性を示す結果であると述べられている。また、凝縮過程のより詳細な検討を行うべく、Gauge Cell Monte Carlo 法により計算される S 字型の吸着等温線を積分することで、毛管凝縮過程の自由エネルギー変化を計算しており、これにより、凝縮過程にはエネルギー障壁が存在し、圧力の上昇に伴いこのエネルギー障壁が低くなっていることを明らかにしている。平衡転移圧において系がエネルギー障壁を乗り越えることができる場合、毛管凝縮は平衡過程において進行し、吸着ヒステリシスは生じないが、平衡転移圧において系が障壁を乗り越えられない場合、障壁が低くなる高圧において初めて系は障壁を乗り越え、凝縮が進行するため、吸着ヒステリシスが生じる。このように、エネルギー障壁の圧力依存性を明らかにすることで、吸着ヒステリシスの発現・消失メカニズムの定性的な説明に成功している。また、系が持つエネルギー揺らぎである臨界エネルギー障壁を同定することで、毛管凝縮圧の温度依存性を予測することに成功している。			

京都大学	博士（工学）	氏名	平塚 龍将
第四章では、エネルギー障壁がもたらす速度論を理解すべく、遷移状態理論を用いて種々の圧力における毛管凝縮の速度定数を推定している。実験結果との比較により、ある臨界速度定数に対応した圧力で毛管凝縮が生じることを明らかにしている。この「実験の測定時間において毛管凝縮を観測し得る十分に速い速度」を表す臨界速度定数を決定することで、検証した全ての温度、細孔径において、非平衡相転移である毛管凝縮の生じる圧力を定量的に予測することに成功している。また、速度定数の圧力依存性に着目すると、ほんの微小な圧力の変化に対して、速度定数はそのオーダーが変化していることがわかり、このことから、平衡待ち時間を数桁変化させたとしても、観測される毛管凝縮圧はほとんど変化しないことを明らかにしている。 第五章では、古典的核生成理論を細孔内で液膜が成長する過程へと拡張した、毛管凝縮の熱力学的モデルが提案されている。細孔内ポテンシャルおよび表面張力の曲率依存性を適切に導入することにより、平衡転移圧の細孔径依存性を良好に予測可能であることが示されている。また、第四章までに明らかとなった毛管凝縮の速度論的描像を提案モデルに導入することで、分子シミュレーションに頼ることなく、毛管凝縮圧の温度・細孔径・吸着分子依存性を定量的に予測することに成功している。また、提案モデルを用いることでメソ孔を持つ多孔性材料の細孔径分布を合理的かつ簡便に評価可能であることが示されている。 第六章は結論であり、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、規則シリカ多孔体 (MCM-41, SBA-15) などのメソ多孔体 (2-50 nm) において観測される毛管凝縮・蒸発挙動について、分子シミュレーションを援用した自由エネルギー解析によりそのメカニズムを速度論的に理解し、毛管凝縮・蒸発圧の温度・細孔径依存性の予測手法を確立することを目的としたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. MCM-41 の X 線構造解析から得られる細孔壁の電子密度分布をもとに、適切な細孔表面構造を持つ Atomistic シリカ多孔体モデルを構築する新規手法を開発した。これにより、実際の吸着挙動を良好に再現する吸着シミュレーションが可能となった。
2. Atomistic シリカ多孔体モデルにおける吸着シミュレーション結果と実験結果との比較により、毛管蒸発が平衡相転移である一方、毛管凝縮は準安定状態からの相転移であることを明らかにした。また、吸着過程の自由エネルギー解析により、MCM-41 における毛管凝縮・蒸発の温度依存性の予測に成功した。
3. 遷移状態理論を用いた種々の圧力における毛管凝縮の速度定数の計算により、圧力に対する毛管凝縮速度の劇的な変化を見出した。また、実験結果との比較により、ある臨界速度定数に対応した圧力で毛管凝縮が進行することを明らかにした。この臨界速度定数を決定することで、検証した全ての温度、細孔径において、非平衡相転移である毛管凝縮の生じる圧力を定量的に予測することに成功し、これまで平衡論的な理解に留まっていたナノ細孔空間の相挙動に新たな観点からの解釈を与えた。
4. 得られた知見をもとに、毛管凝縮の熱力学的モデルを提案し、分子シミュレーションに頼ることなく毛管凝縮圧の定量的な予測を可能とした。さらに、このモデルを用いることでメソ孔を持つ多孔性材料の細孔径分布を合理的かつ簡便に評価可能であることを示した。

本論文は、ナノ細孔における毛管凝縮機構を解明し合理的にモデル化したという意味において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に関しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。