

氏名（本籍） 木 岡 夕 星（東京都）  
学位の種類 博士（理学）  
学位記番号 甲第1314号  
学位授与の日付 2024年3月18日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
学位論文題目 **Thermodynamics and electric field  
response of water confined in a nanospace**  
(ナノ空間に拘束された水の熱力学と電場応答)

論文審査委員 (主査) 教授 山本 貴博  
教授 徳永 英司 教授 梅村 和夫  
准教授 Mark Paul Sadgrove 教授 由井 宏治

## 論文内容の要旨

本論文では、グラファイト状表面でのナノスケールにおける水の物性を古典的な分子動力学(MD)シミュレーションを用いて調査した。

グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)といったナノカーボン材料は疎水性物質であることから、長らく表面に水分子が凝集しないと考えられてきた。しかし、近年の先行研究により、ナノスケールにおいてそれらの界面には、水分子がファンデルワールス力によって層状に凝集していることが理論的にも実験的にも明らかとなった。界面水は大気圧雰囲気下で凝集し、その密度分布を調査するとバルク水の3倍以上の密度を持っており、また密度の大きい界面水の領域が2層分ありそれよりも遠い領域ではほとんどバルク水と同じ密度を示していることが分かった。また、このような層状構造はAFMを用いた実験においても同様の構造が観測されている。

このように、疎水性物質であるグラファイト状界面に存在する界面水はその構造や物性に特異性を示しており、更なる物性の調査が求められている。本研究ではまずCNT界面水の固液相転移現象の有無を調査した。

界面水は疑二次元的な構造をしており、三次元構造をもつバルク水と異なり相転移を定義できない物質である。実際に先行研究の実験では、CNT界面水は $-130^{\circ}\text{C}$ 付近でも固体にならないことが報告されている。そこで、我々はMDシミュレーションを用いてCNT界面水の構造を作成し、その電気双極子モーメントの回転自己相関関数(RACF)の

温度変化を調査することで、低次元構造水である CNT 界面水の固液相転移現象の有無とその物理的起源を明らかにした。

RACF が収束するまで時間がかかる場合、その水分子の回転運動は一定時間後においても初期時刻との間に相関があることになるため、回転運動が制限されていることになる。速やかに 0 に収束する場合、回転運動は初期時刻と無相関ということになる。バルク水を室温(23°C)から温度を下げ RACF を算出したところ、0°Cを超えた温度で急激に収束が遅くなり、固液相転移を示していることがわかる。一方、CNT 界面水では温度低下に対して急激に収束の速さが変化することなく、連続的に収束が遅くなっていった。これはまさに固液相転移が生じておらず、先行研究の実験と一致する結果となった。

この RACF の結果を定量的に比較するために指数関数でフィッティングをおこなったところ、CNT 界面水では 1 つの時定数では上手く表すことができなかった。そこで、収束の遅い項と収束の速い項の線型結合として、2 つの時定数を持つ指数関数でフィッティングをおこなったところ、見事にフィッティングでき、この 2 つの時定数が温度に対して連続的に変化していることがわかった。

先行研究によると、グラファイト状界面に吸着した界面水は、秩序立った構造(ポリゴン構造)と乱れた構造(ノンポリゴン構造)を有していることが報告されていることから、収束の遅い項がポリゴン構造、速い項がノンポリゴン構造に対応していると考えられる。秩序立った構造の総面積は温度の増加に対して減少するはずである。そこで、収束の速い項に対する収束の遅い項の割合の温度変化を調査したところ、温度増加に対して連続的に減少しており、それぞれの項と構造が対応していることわかる。以上の結果から、温度変化に対して速いダイナミクスを持つポリゴン構造と遅いダイナミクスを持つノンポリゴン構造の割合が連続的に変化することによって、CNT 界面水では固液相転移が生じないということが明らかとなった。

また、水はグラフェンや CNT の界面に凝集するだけでなく、それらと基板の間に入り込むことも報告されている。水分子は極性分子であることから、基板との間に存在している閉じ込め水によってグラフェンや CNT 自体の電気伝導特性に影響を及ぼす可能性があるため、界面水自体の誘電特性を明らかにする必要がある。先行研究の実験において、グラフェンと六方晶窒化ホウ素(h-BN)基板の間に閉じ込められた水の比誘電率は、バルク水( $\epsilon_r^{\text{bulk}} \sim 80$ )と比較して非常に小さな値( $\epsilon_r \sim 2$ )をもち、水の厚さが 200 nm 程度まで厚くなるとバルク水の値に近づくことが報告されている。

そこで本研究では MD シミュレーションでグラフェンと h-BN 基板の間に閉じ込められた水を作成し、同様の誘電特性を示すことを確認した。また、その物理的起源を構造とダイナミクスの観点から明らかにした。さらに h-BN 基板のグラフェン FET の電気伝導特性に対する閉じ込め水の影響の有無も調査した。

まず、閉じ込め水の比誘電率を算出したところ、厚さ  $h$  が数ナノメートルと非常に薄い領域では  $\epsilon_r(h) \sim 2$  となり、バルク水と比べ非常に小さな値を示し、 $h$  が大きくなるにつれてバルク水の値に近づいていくといった先行研究と同様の振る舞いが見られた。

誘電率は誘電スペクトルの実部であり、誘電スペクトルは双極子モーメント相関のパワ

ースペクトルであるので、水分子の回転運動は誘電スペクトルと密接な関わりがあると言える。そこで閉じ込め水の RACF を算出しダイナミクスを調査したところ、表面から 1 nm 程度に存在している界面水 1、2 層目は回転運動が制限されているが、それよりも離れたバルク水領域ではランダムな回転運動をしていることが明らかになった。また、構造に着目し OH 結合の向きをそれぞれの領域ごとに算出したところ、バルク水は全ての方向に向いていたが、界面水では層に対して平行な面内方向や層間に向いている水分子が多いことがわかった。以上の結果から、界面水の特異な二次元平面水素結合構造によって、閉じ込め水の厚さが薄い場合は誘電率が小さくなり、厚さが厚くなっていくと自由に回転できるバルク水領域が増えるため、誘電率が回復していくことが分かった。

最後に、閉じ込め水の飽和電場を算出したところ、h-BN 基板のブレイクダウン電場よりも小さい値となっており、厚さ 100nm 以下の閉じ込め水の分極による h-BN 基板上のグラフェン FET の特性への影響はないと結論づけられる。

以上のように、本研究では MD シミュレーションから得られた構造を解析することで、疎水性物質であるグラフェン及び CNT 界面の水の固液相転移現象、誘電特性を調査した。その結果、どちらも我々のよく知るバルク水と全く異なる特異な物性が得られた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、グラファイト状界面のナノ空間に拘束された水の熱力学および電場応答に関する理論的研究に関するものである。本論文の各章の内容を以下に記す。

第 1 章では、水がナノ空間に拘束されることによって特異な物性を示すことに関する先行研究を紹介し、本研究の目的と本論文の構成について記述している。

第 2 章では、本研究に用いた計算手法の説明が行われている。計算手法としては、分子動力学 (MD) シミュレーション法の説明が行われており、計算に使用したポテンシャル関数などの具体的な手法に関する説明がされている。

第 3 章では、カーボンナノチューブ (CNT) の周囲に吸着した水の熱力学特性に関する研究成果が説明されている。先行研究によって CNT 吸着水は 20°C から -130°C まで温度を低下させても固液相転移が生じないことが報告されていた。しかし、この固液クロスオーバー温度領域において CNT 吸着水がどのような構造を有しているかは明らかとされていなかった。そこで本研究では、MD シミュレーションを用いて CNT 吸着水の温度ごとの構造を作成し、そのダイナミクスと構造の変化を調査した。水分子の回転自己相関関数の結果から、CNT 吸着水は速いダイナミクスをもつ **disordered structures** と遅いダイナミクスをもつ **ordered structures** の 2 種類の構造が共存しており、固液クロスオーバー温度領域では、この 2 つの構造の割合が温度変化に対して連続的に変化するような構造を示していることが初めて明らかとなった。

第4章では、グラフェンと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 基板の間のナノ空間に閉じ込められた水の電場応答に関する研究成果が報告されている。先行研究の実験において、グラファイトと h-BN 基板の間に閉じ込められた水の比誘電率は、バルク水 ( $\epsilon_r^{\text{bulk}} \sim 80$ ) と比較して非常に小さな値 ( $\epsilon_r \sim 2$ ) をもち、水の厚さが 200 nm 程度まで厚くなるとバルク水の値に近づくことが報告されている。この先行研究では、界面近傍の水の回転運動が制限されていることを仮定しこの誘電特性を説明している。そこで本研究では MD シミュレーションで様々な厚さのグラフェン/h-BN 基板閉じ込め水の構造を作成し、その誘電特性とダイナミクスを調査した。双極子モーメントの揺らぎから比誘電率を算出したところ先行研究と同様の振る舞いが見られ、回転自己相関関数と OH 結合の向きの分布の結果から、界面近傍の水は平面内及び垂直方向に水素結合を組んだ構造を有しており、回転運動が制限された構造となっているという先行研究の結果を数値的に裏付ける結果を得た。

最終章の第5章では、各章の内容を纏め、本学位論文の総括と研究成果の意義を簡潔に述べている。

本研究は、CNT 吸着水の固液相転移の消失を古典的な MD シミュレーションを用いて再現し、さらに固液クロスオーバー温度領域における水の構造変化を示したことに意義がある。また、グラフェンと h-BN 基板の間に閉じ込められた水の誘電特性を、配向分極のみを考慮した水モデルを用いた MD シミュレーションで再現し、界面近傍の水のダイナミクスを調べ先行研究の仮説を裏付ける数値的結果を示したことの科学的価値は大きい。

以上のように本論文は、グラファイト状界面のナノ空間に拘束された水の特異な熱力学特性と電場応答特性に対し理論的アプローチで解明したものであり、博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。