

研究種目: 特定領域研究

研究期間: 2006~2009

課題番号: 18066011

研究課題名 (和文) 低次元系凝集系の揺らぎと化学反応

研究課題名 (英文) Fluctuations and chemical reactions in low dimensional condensed system

研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 80197459

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 基礎化学・物理化学

キーワード: 水、氷、プラスチック相

1. 研究計画の概要

水は広い温度圧力領域において数多くの結晶多形を有し、それは水分子の持つ水素結合能に深く依存していることは、その四面体構造から明白である。この構造は、数 10 GPa 以上のプロトン位置の対称化や高温高圧における超イオン伝導体となる領域、すなわちもはや水分子が実態として存在しない温度圧力範囲を除いて、維持されている。水分子は水素結合部位を除けば、基本的には球形分子であり、プラスチック相が出現することも当然期待され、この領域における新規な相を探る。これを、低次元での高圧における構造研究の指針とした。

2. 研究の進捗状況

(1) 大規模計算機シミュレーションによって大気圧下におけるカーボンナノチューブ中の水の相図を明らかにした。これによれば、ナノチューブ直径 17 Å 以下の直径領域に 9 種類の固相がある。9 種類の固体 (氷) はすべて液体を冷却する過程で自発的に形成する。最も小さい直径では梯子型構造の一次元氷が得られた。次の直径領域では螺旋型の氷インデックス表示 (3, 1) である。さらに直径が大きくなるにしたがって、4 角柱氷 (4, 0), 5 角柱氷 (5, 0), ..., 8 角柱氷 (8, 0) が得られた。ここまでの準一次元固体はすべて単層 (チューブ軸を中心とする動径分布は単分子層をしめす単一ピークをもつ) であるが、さらに大きな直径では二重層、三重層氷が得られることが判明した。

(2) 高温高圧の氷 VII の融解について、主として分子動力学計算機シミュレーション (MD) と自由エネルギー計算により調べた。MD シミュレーションを種々の温度、圧力また分子間相互作用に対して行った。シミュレーションは氷 VII を初期構造として選び、圧力を固定し低温から開始して各温度において 2-10 ns 継続した。これを 10 K ずつ昇温し手繰り返し、融解した後同様に降温した。分子間相互作用としては、TIP4P, TIP5P, SCP/E を選び、何れに対しても長時間の計算を行った。分子数は 432-3456 とし、最大圧力は 12 GPa、温度は 400-900 K の範囲とした。いずれの場合にもプラスチック相が自発的に出現する広い温度圧力領域が確認された。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。プラスチック相に関しては、当初の計画ではなかったが、高圧での低次元系に有用である。

4. 今後の研究の推進方策

プラスチック相の構造と自由エネルギーに対する知見は得られたが、相転移ダイナミクスに関しては今後の課題である。さらに、電解質水溶液の構造とダイナミクスを調べ、準一次元空間における水がナノチューブ中で溶媒として反応場を提供する時の、チューブ状氷の役割を検討する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, H. Tanaka,
“Phase diagram of water in carbon
nanotubes” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,
105, 2008 査読有

Y. Takii, K. Koga, H. Tanaka, “Aplastic
phase of water from computer simulation”
J. Chem. Phys. **128**, 2008 査読有

[学会発表] (計 2 件)

田中秀樹「極端条件下の水、氷、クラスレー
トの計算機シミュレーション」第8回九州溶
液化学懇談会, 2008年8月19日 福岡(招
待講演)

H. Tanaka, Thermodynamic stability of hydrogen
clathrate hydrates, ACS national meeting,
25/03/2009, Salt Lake City USA (invited).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]