

学 位 論 文 題 名

氷およびクラスレート水和物の

分子動力学シミュレーション

学位論文内容の要旨

氷は、人間生活に欠かせない水を成分とし、物理化学的、地球環境学的に極めて重要な物質である。氷結晶中の水分子の微視的挙動を研究することは、氷の基本的性質を知る上で極めて重要である。本研究で取り扱う氷の自己格子間分子は、氷の自己拡散を支配する極めて重要な点欠陥である。しかし、自己格子間分子の存在や、マクロな物性値は実験的に明らかにされているが、結晶中での原子レベルでの存在状態、運動状態は明らかにされていない。また、氷結晶中の水素結合の解明にとって重要であるプロトンの秩序化相転移についても、秩序相の結晶作成が困難であるため、その振動特性が明らかにされていない。

氷の関連化合物であるクラスレート水和物は、水を主成分とし、低温・高圧の領域で気体分子を高密度に安定に存在させることができ、構造的、動力学的に大変興味深い物質である。本研究で取り扱う二酸化炭素を取り込んだCO₂ハイドレートは、地球温暖化を促進するとして問題の一つである二酸化炭素の深海貯留という地球環境学的見地から、またCH₄ハイドレートは、非在来型エネルギー資源として非常に注目されている。しかしながら、クラスレート水和物結晶の生成・解離、構造安定性を支配する重要な因子である分子の結合状態や、分子間に働く相互作用については、現在までに実験的に明らかにされていない。

本研究では、上記の氷およびクラスレート水和物に関する未解明の問題を解決するため、全原子自由度系の分子動力学シミュレーションを行ない、水分子および気体分子の原子・分子論的描像を明らかにする。これは、実験で求められた時間的空間的に平均化された描像ではなく、瞬間的局所的な原子・分子の描像であり、氷およびクラスレート水和物の動力学的特性に新たな知見を与えるものである。

本論文は、氷およびクラスレート水和物の分子動力学シミュレーションによる一連の研究結果を述べたものである。

本論文は、7章から構成されている。

第1章では、本研究の背景として、氷およびクラスレート水和物の物質としての重要性和、本論文で扱う研究対象がどのような経緯で注目されてきたのかを述べる。また、本研究の氷およびクラスレート水和物の研究分野における重要性和、その位置づけを行なう。そして、現在までに行なわれてきた氷およびクラス

レート水和物の分子シミュレーションについてレビューを行なう。

第2章では、氷およびクラスレート水和物の構造とその動力学的特性について述べる。まず、氷の結晶構造について、構造が明らかになるまでの研究経緯とその特徴について説明する。そして、次に氷結晶中に存在する点欠陥について、その特徴と氷の物性に対する役割について説明する。最後に、クラスレート水和物の構造とその動力学的特性について、主に結晶中に包接されている気体分子について述べる。

第3章では、分子動力学シミュレーションの概略と、本研究で用いた計算方法について述べる。まずはじめに、分子動力学法のアルゴリズムについて解説し、次に分子動力学シミュレーションで重要であるポテンシャルモデルについて説明する。特に、本研究で用いたKKYポテンシャルモデルの詳細と、その特長について述べる。最後に、実際に行なった計算方法について、詳しく説明する。

第4章では、氷結晶中の自己格子間分子に関する分子動力学シミュレーションについて述べる。氷の自己拡散を支配する自己格子間分子について、結晶中での安定位置をその軌跡より明らかにした。また、安定なサイト内では、自己格子間分子がある回転面上を非常に高速で回転していることをはじめて明らかにした。さらに、安定なサイト内での自己格子間分子の運動状態を調べるため、実験では求めることが不可能である自己格子間分子の振動スペクトルを計算した。低振動数側に現れるスペクトルより、自己格子間分子の持つ振動のエントロピーを計算し、実験における自己格子間分子の形成エントロピーの値と比較した。その結果、自己格子間分子形成に伴うエントロピー変化は、その約40%が自己格子間分子によるもので、残りが自己格子間分子の周囲の水分子の配置の乱れによるものであることを明らかにした。これらの結果は、実験では明らかにできなかった自己格子間分子とその周囲の水分子の存在状態に対し、原子レベルでの描像を与える重要なものである。

第5章では、クラスレート水和物に関する分子動力学シミュレーションについて述べる。数多くあるクラスレート水和物のうち、地球温暖化問題と関連して注目されているCO₂ハイドレートと、非在来型エネルギー資源として注目されているCH₄ハイドレートについて、シミュレーションを行なった。ゲスト分子のケージ内での存在状態を、軌跡とポテンシャルエネルギーから明らかにした。また、ケージ毎のゲスト分子の分子内振動数の違いを、ゲスト-ホスト間に働く斥力相互作用から議論する。

第6章では、プロトン秩序化による格子振動への影響について述べる。氷Ihの格子振動の解釈のために、プロトンが秩序化した氷Ihよりも簡単な構造を持つ氷XIの振動特性を明らかにする。純度の高い結晶作成が困難なため、実験では明らかになっていない氷XIの振動スペクトルを計算した。氷Ihの振動スペクトルとの比較から、氷XIのスペクトルの特徴が束縛振動モードに現れることを初めて明らかにした。また、偏光スペクトルの計算結果より、氷XI結晶中に存在するエネルギーの異なる2種類の水分子のうちの1つが、束縛回転振動に大きく寄与していることを示唆した。

第7章では、本研究の総括を行なう。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 前 晋 爾

副 査 教 授 丸 川 健三郎

副 査 教 授 堤 耀 広

副 査 教 授 中 山 恒 義

学 位 論 文 題 名

氷およびクラスレート水和物の 分子動力学シミュレーション

近年、水素結合上の水素の位置に関する新しい研究が始まっており、水素の挙動に関する研究が期待されている。また氷中の水分子ケージに気体分子を含有するクラスレート水和物、特にメタンガスハイドレートは非在来型エネルギー源として有望視されており、その基礎的研究が望まれている。

本研究では、氷およびクラスレート水和物に水分子及び気体分子の挙動に関する未解明の問題を解決するため、全原子自由度系の分子動力学シミュレーションを行ない、水分子および気体分子の原子・分子論的描像を明らかにしている。これは、実験で求められた時間的空間的に平均化された描像ではなく、瞬間的局所的な原子・分子の描像であり、氷およびクラスレート水和物の動力学特性に新たな知見を与えるものであり、基礎的な研究として重要である。

本論文は、7章から構成されている。

第1章では、本研究の背景として、氷およびクラスレート水和物の物質としての重要性和、本論文で扱う研究対象がどのような経緯で注目されてきたのかを述べている。

第2章では、氷およびクラスレート水和物の構造とその動力学特性について述べている。まず、氷の結晶構造の研究経緯とその特徴について説明した。そして、氷結晶中に存在する点欠陥について、その特徴と氷の物性に対する役割について説明した。最後に、クラスレート水和物の構造とその動力学特性について述べた。

第3章では、分子動力学シミュレーションの概略と、本研究で用いた計算方法について述べている。まず、分子動力学法のアルゴリズムについて解説し、次に分子動力学シミュレーションで重要であるポテンシャルモデルについて説明した。

第4章では、氷結晶中の自己格子間分子に関する分子動力学シミュレーションについて述べている。氷の自己拡散を支配する自己格子間分子の安定なサイトを求め、自己格子間分子が非常に高速で回転していることをはじめて明らかにした。さらに、自己格子間分子の持つ振動のエントロピーを計算し、自己格子間分子形成に伴うエントロピー変化は、その約40%が自己格子間分子によるものであり、60%が自己格子間分子の周囲の水分子の配置の乱れによるものであることを明らかにした。

第5章では、クラスレート水和物に関する分子動力学シミュレーションについて述べている。地球温暖化問題と関連して注目されているCO₂ハイドレートと、非在来型エネルギー資源として注目されているCH₄ハイドレートについて、シミュレーションを行ない、ゲスト分子の

ケージ内での存在状態を、軌跡とポテンシャルエネルギーから明らかにした。

第6章では、プロトン秩序化による格子振動への影響について述べている。プロトンが秩序化した氷Ihすなわち氷XIの振動特性を明らかにした。その結果氷XIのスペクトルの特徴が束縛振動モードに現れることを初めて明らかにした。

第7章では、本研究の総括を行ない、結論を述べている。

これを要するに、著者は氷およびクラスレート水和物の分子及び原子の挙動に関する新しい知見を得たものであり、応用物理学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。