

包接水和物結晶のホストおよびゲスト分子の挙動

学位論文内容の要旨

気体と水の反応生成物の多くは、包接水和物とよばれる結晶構造をとる。包接水和物における気体分子はゲスト分子とよばれ、水分子の水素結合によって構成されるかご状の格子中に包接されて存在する。近年、温室効果気体である二酸化炭素の抑制方法として、CO₂包接水和物を深海底に貯留するという案が検討されている。また、極地氷床中の空気包接水和物には過去の大気が包接されているため、過去の気候と環境の変化を把握するための貴重な情報源として注目されている。さらに、近年、メタン包接水和物が海底に大量に埋蔵されていることが分かり、新しいエネルギー資源として注目されている。このように、包接水和物は様々な分野で注目されているが、その基礎的な性質には未解明な点も多い。

包接水和物の安定性は、van der Waals and Platteuwの理論を用いて説明されてきた。この理論は、包接水和物の安定性と分子間相互作用の関係を示すものである。この理論を基に、様々な包接水和物の相平衡が予測されてきたが、多くの結晶において、実験と理論計算から求めた解離圧にはかなり大きな差があった。この原因は、次の点にあると考えられている。van der Waals and Platteuwの理論においては、平衡位置に静止した水分子とゲスト分子との相互作用のみを考慮していた。しかし、実際には、ゲストが存在することや、ゲストが運動することによって、格子が歪むことが予測される。したがって、包接水和物の相平衡と安定性を理解するためには、ゲスト-ホスト相互作用機構を解明する必要がある。

本論文は、包接水和物におけるゲスト-ホスト相互作用機構を解明する目的で、ラマン分光法、中性子回折法を用いてホストおよびゲスト分子の挙動を明らかにした一連の研究成果を述べたものである。

本論文は、6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では、南極Vostok氷コア中の気泡と空気包接水和物結晶のラマンスペクトルの測定をおこなった結果について述べる。極地氷床中の空気包接水和物は、氷、気泡と共存しているため、相平衡のモデル系として大変興味深い試料である。測定したスペクトルのN₂、O₂伸縮モードの散乱強度比から、空気包接水和物および気泡のN₂/O₂組成比を求めた。その結果、気泡と包接水和物中のN₂/O₂組成比が、氷床深度の変化に伴って変化することを初めて発見した。この結果を用いて、氷床における気泡と包接水和物の共存状態、及び気泡から包接水和物への遷移過程

を考察し、氷床中の空気分子が気泡と包接水和物の間の氷格子中を拡散することを示す。また、気体分子と周囲の水分子との分子間相互作用エネルギーを計算することにより、 O_2 分子の拡散速度が N_2 分子よりも大きいことを明らかにした。この結果から、空気包接水和物および気泡の N_2/O_2 組成比の変化は、 N_2 、 O_2 の拡散速度の違いに起因したものであると結論する。

第3章では、グリーンランドDye-3氷コア中の空気包接水和物単結晶のラマンスペクトルの結晶方位依存性を測定した結果について述べる。測定の結果、 N_2 、 O_2 伸縮振動モードとO-H対称伸縮振動モードの散乱強度が、入射電場偏光面方向の変化に伴って変化することを明らかにした。空気包接水和物結晶の12面体ケージは、 $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んでいるため、 N_2 、 O_2 分子が、 $\langle 111 \rangle$ を回転軸として回転しているというモデルを仮定し、散乱強度の計算をおこなった。計算結果と実験結果の比較により、散乱強度の異方性は、12面体ケージ中の N_2 、 O_2 の異方的な回転に起因したものであることを示す。

第4章では、 CO_2 包接水和物単結晶を生成し、ラマンスペクトルの結晶方位依存性を測定した結果について述べる。測定の結果、 CO_2 の対称伸縮振動モードと変角振動モードの倍音のFermi共鳴に帰属される2本のピークとO-H対称伸縮振動モードの散乱強度が、入射電場偏光面方向の変化に伴って変化することを明らかにした。 CO_2 包接水和物結晶の14面体ケージは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に歪んでいるため、 CO_2 分子が、 $\langle 100 \rangle$ を回転軸として回転しているというモデルを仮定し、散乱強度の計算をおこなった。計算結果と実験結果の比較により、 CO_2 の散乱強度の異方性は、14面体ケージ中の CO_2 の異方的な回転に起因したものであることを示す。また、O-H対称伸縮振動モードの散乱強度の異方性については、水分子の5体構造モデルを用いて散乱強度の計算をおこなった。計算結果と実験結果の比較により、O-H対称伸縮振動モードの散乱強度の異方性は、ゲスト分子の運動状態がホストの水素結合系におよぼす効果を示すものであると結論した。

第5章では、 CO_2 包接重水和物の粉末中性子回折を測定した結果について述べる。測定は、7、48、98、148、213Kの5点でおこない、リートベルト法を用いて格子定数と構造パラメータを精密化した。その結果、12面体ケージ中の CO_2 分子を構成する原子の等方性温度因子 (B) の値は、温度の低下と共に減少するが、14面体ケージ中の CO_2 を構成する原子の B は、温度変化に伴ってほとんど変化せず、低温においても非常に大きい値を示すことを明らかにした。この結果から、12面体ケージ中の CO_2 は、低温においてほぼ静止しているが、14面体ケージ中の CO_2 は、低温においても活発に回転運動をしていることを示す。さらに、重水素原子の B の値のサイト依存性が大きいことから、 CO_2 分子-重水素原子間の相互作用が非常に大きく、特に14面体ケージ中の CO_2 の回転面周囲の重水素原子は、 CO_2 の回転運動の影響を強く受けていることを示す。

第6章では、本研究を総括する。

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

学 位 論 文 題 名

包接水和物結晶のホストおよびゲスト分子の挙動

近年、CO₂包接水和物はCO₂固定化法として、空気包接水和物は極地氷床氷の分析上、また、メタン包接水和物は新エネルギー資源として注目されている。しかし、包接水和物の基礎的な性質には未解明な点も多い。包接水和物の相平衡と安定性の研究は、実用上重要な包接水和物の形成や崩壊の機構を解明する上で極めて重要である。従来の研究では、平衡位置に静止した水分子とゲスト分子との相互作用のみを考慮していた。しかし、実際には、ゲスト分子が存在することや、ゲスト分子が運動することによって、格子が歪むことが予測される。したがって、包接水和物の相平衡と安定性を理解するためには、ゲスト分子の運動とゲスト-ホスト相互作用機構を解明する必要がある。

本論文では、包接水和物におけるゲスト分子の運動とゲスト-ホスト相互作用機構を解明する目的で、高度な分析技術であるラマン分光法や中性子回折法を用いてホストおよびゲスト分子の挙動を明らかにした一連の研究結果を述べている。

本論文は、6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、南極Vostok氷コア中の気泡と空気包接水和物結晶のラマンスペクトルの測定をおこなった結果について述べている。測定したスペクトルのN₂、O₂伸縮モードの散乱強度比から、空気包接水和物および気泡のN₂/O₂組成比を求めた。その結果、気泡と包接水和物中のN₂/O₂組成比が、氷床深度の変化に伴って変化することを初めて発見した。気体分子と周囲の水分子との分子間相互作用エネルギーを計算することにより、空気包接水和物および気泡のN₂/O₂組成比の変化は、水中のN₂、O₂の拡散速度の違いに起因したものであることを示した。

第3章では、グリーンランドDye-3氷コア中の空気包接水和物単結晶のラマンスペクトルの結晶方位依存性を測定した結果について述べている。測定の結果、N₂、O₂伸縮振動モードとO-H対称伸縮振動モードの散乱強度が、入射電場偏光面方向の変化に伴って変化することを明らかにした。空気包接水和物結晶の12面体ケージは、 $\langle 111 \rangle$ 方向に歪んでいるため、N₂、O₂分子が、 $\langle 111 \rangle$ を回転軸として回転しているというモデルを仮定し、散乱強度の計算をおこなった。計算結果と実験結果の比較により、散乱強度の異方性は、

12面体ケージ中の N_2 、 O_2 の異方的な回転に起因したものであることを示した。

第4章では、 CO_2 包接水和物単結晶を生成し、ラマンスペクトルの結晶方位依存性を測定した結果について述べている。測定の結果、 CO_2 の対称伸縮振動モードと変角振動モードの倍音のFermi共鳴に帰属される2本のピークとO-H対称伸縮振動モードの散乱強度が、入射電場偏光面方向の変化に伴って変化することを明らかにした。 CO_2 包接水和物結晶の14面体ケージは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に歪んでいるため、 CO_2 分子が、 $\langle 100 \rangle$ を回転軸として回転しているというモデルを仮定し、散乱強度の計算をおこなった。計算結果と実験結果の比較により、 CO_2 の散乱強度の異方性は、14面体ケージ中の CO_2 の異方的な回転に起因したものであることを示した。また、O-H対称伸縮振動モードの散乱強度の異方性については、ゲスト分子の運動状態がホストの水素結合系におよぼす効果であることを示した。

第5章では、 CO_2 包接重水和物の粉末中性子回折を測定した結果について述べている。測定は、7、48、98、148、213Kの5点でおこない、リートベルト法を用いて格子定数と構造パラメータを精密化した。その結果、12面体ケージ中の CO_2 分子を構成する原子の等方性温度因子(B)の値は、温度の低下と共に減少するが、14面体ケージ中の CO_2 を構成する原子の B は、温度変化に伴ってほとんど変化せず、低温においても非常に大きい値を示すことを明らかにした。この結果から、12面体ケージ中の CO_2 は、低温においてほぼ静止しているが、14面体ケージ中の CO_2 は、低温においても活発に回転運動をしていることを示した。さらに、重水素原子の B の値のサイト依存性が大きいことから、 CO_2 分子-重水素原子間の相互作用が非常に大きく、特に14面体ケージ中の CO_2 の回転面周囲の重水素原子は、 CO_2 の回転運動の影響を強く受けていることを示した。

第6章では、本研究を総括する。

これを要するに、著者は、新たに注目されつつある CO_2 および空気包接水和物における CO_2 分子、窒素分子、酸素分子の挙動を高度な分析技術を使用して測定し、その結果を解析することにより、これらの分子と水分子の相互作用を新たに発見した。この成果は、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があるものと認める。