

1B14

氷、ハイドレートの熱力学的安定性と相転移ダイナミクス

(岡山大・基礎研)○田中 秀樹

Thermodynamic Stability and Transition Dynamics of Ices and Clathrate Hydrates

(Res. Inst. Interdiscip. Sci., Okayama Univ.)○Hideki Tanaka

【序】

氷は 16 以上の多形が知られ、また包接水和物についても高压での多様な構造が発見されてきた。これらの氷相には、プロトン位置に関する秩序の有無、安定と準安定、さらに純粋・固溶体の差異がある。特に高压での構造や物性の測定は困難であるので、理論化学は重要な役割を果たす。分子の形状が変化する超高压を除けば、**rigid body model** を用いて氷と水の熱力学的安定性や相転移のダイナミクスを扱うことができる。ここでは、**MD** シミュレーションにより見出した比較的高温における新規な氷の性質を報告する。また、近年生成された準安定であるが最も密度の低い氷とその関連物質の物性についての最新の理論を紹介する。さらに、「京」を用いた大規模**MD**シミュレーションによる、メタンハイドレート融解のダイナミクスについても簡単に触れる。

【氷 VII の融解とプラスチック相】

圧力 2GPa 以上の低温で安定なプロトン秩序氷 VIII は温度上昇により無秩序氷 VII に転移し、さらに体積増加を伴って液体の水となるが、その融解曲線は実験方法により差異が大きい。大規模 **MD** シミュレーションにより、氷と水の間にプラスチック相が介在し、運動の自由度に関して 2 段階で融解することを見出した[1]。また、水素結合に二方向あり、この 2 重性が解消する自由回転状態への漸近に伴う 3 重臨界点の存在が予想され、事実 **MD** シミュレーションからはその存在が確認された[2]。

【氷 XVI と準安定クラスレートハイドレート】

新たに発見された氷 XVI は、ネオンをゲストとするクラスレートハイドレートの一種(CS-II)から、ネオンを減圧除去した準安定氷である。そのクラスレートハイドレートは Frank-Kasper 構造と双対であり、ほかに多数の結晶構造があり得る。CS-I (立方), CS-II (立方), HS-I (六方), TS-I (正方) など多種の格子に対して、最安定構造を探索し、それらに期待される低温での負の熱膨張率をはじめ種々の物性を理論的に予測・計算した[3,4]。また、これらにゲスト分子が導入されてクラスレートとなったときに起こる、ゲストによる収縮や負の膨張率の消失などの物性変化の機構を明らかにした (図 1)。

【メタンハイドレート融解のダイナミクス】

天然ガスハイドレートは、エネルギー資源やガス貯蔵の手段として期待されているが、その生成や解離のダイナミクスには未知の部分が多い。メタンハイドレート解離の微視的過程を調べるために、水中のメタンハイドレート分解の MD シミュレーションを行った。分解の進行にともないメタン分子が液相に放出され、水中のメタン濃度が過飽和の限界を超えると、メタンの泡が生成する（図2）。この泡生成がハイドレートの分解速度を増加させる[5]。これは、ハイドレートのケージ構造の再構成を引き起こす過飽和の溶媒和したメタンが、生成した泡により吸収されるためである。さらに分解速度は、液相への添加物に大きく依存する。ハイドレート生成の熱力学的阻害剤として知られるメタノールと NaCl について、これらの物質の解離速度に対する影響を比較検討した。メタノールは、メタンハイドレートの分解を大きく促進するが、NaCl は促進効果と抑制効果の両方を示すことが明らかになった。これは、メタノールは水和メタンの化学ポテンシャルを下げるが、逆に NaCl はそれを高めるという事実由来する[6,7]。

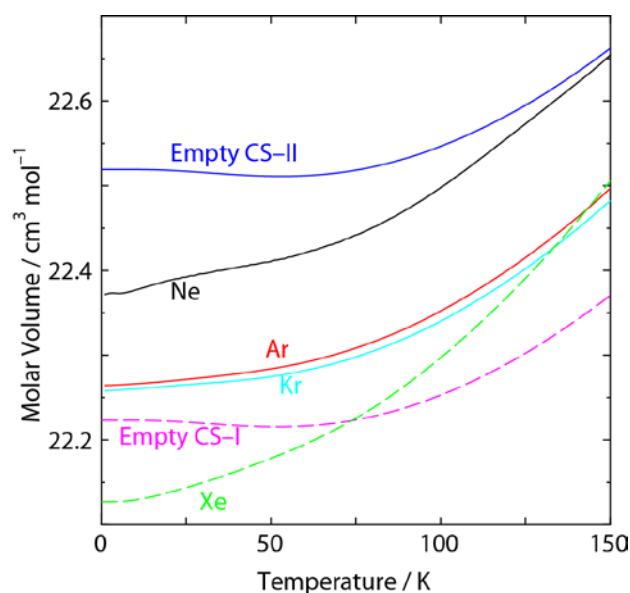


図1 氷 XVI と関連結晶のモル体積の温度依存性

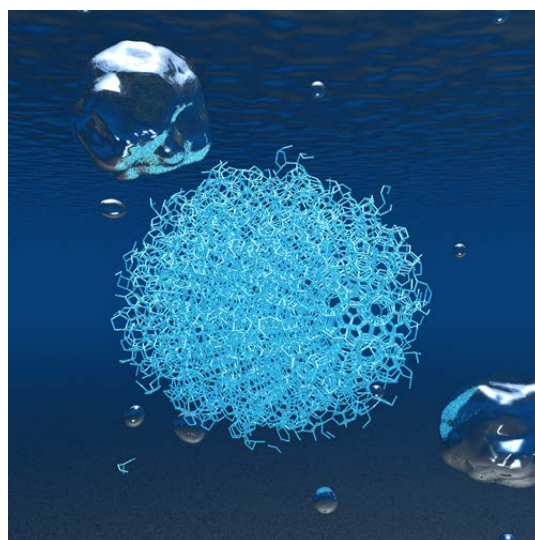


図2 メタンハイドレートの融解

【References】

- [1] Y. Takii, K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **128**, 204501 (2008).
- [2] K. Himoto, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 5081 (2014).
- [3] M. Matsumoto, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **115** 8257 (2011).
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **93** 054118 (2016).
- [5] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1900 (2014).
- [6] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118** 11797 (2014).
- [7] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 32347 (2015).