

氏名	古山 祐治
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第2905号
学位授与の日付	平成17年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Theoretical Study on Structural and Thermodynamic Properties of Water, Ice, and Clathrate Hydrate (水、氷、包接水和物の構造及び熱力学的性質に関する理論的研究)
論文審査委員	教授 田中 秀樹 教授 石田 祐之 助教授 甲賀研一郎

#### 学位論文内容の要旨

本論文は水分子間の水素結合を基本とするネットワーク構造をもつ系を対象とした理論研究に関する報告である。

第一章で扱う研究では、通常の氷(氷 Ih)の熱膨張率が極低温領域で負の値を示す現象の再現を二次元の水分子モデルから形成される結晶(二次元氷)に対して試みた。二次元氷の熱膨張率を計算するには温度と平衡面積の関係が必要である。系の平衡面積はギブスの自由エネルギーを面積の変分に関して最小化することで求めた。得られた平衡面積から二次元氷の熱膨張率を計算したところ氷 Ih と同様に低温領域で負の値を示した。また負の熱膨張率の原因は負の Grüneisen パラメータをもつ基準振動であることが確認された。

第二章では TIP4P 及び TIP5P と呼ばれる二種類の水分子モデルを使用して計算した氷 Ih の融点の結果報告を行う。正確な融点を求めるために、水および氷の自由エネルギー曲線を計算した。その際、液体の水に対しては自由エネルギー計算において慣例的に使用されている熱力学的積分法を用いたが、氷に対しては我々が開発した簡便で広い温度・圧力範囲に適用可能な新規の方法を採用した。TIP4P 及び TIP5P の大気圧下での融点はそれぞれ 229 K、268 K であった。両モデルを使用して負の熱膨張率の再現を試みたところ TIP4P では可能であったが TIP5P では不可能であった。TIP5P における負の熱膨張率の消滅は負の Grüneisen パラメータをもつ基準振動が確認されなかったことが原因であると結論される。

第三章ではメタン及びエタンの混合ガスが形成する包接水和物における構造 I-II 間の相転移に関する研究を報告する。メタンもエタンも単独では構造 I をとる包接水和物を形成するが、メタンと少量のエタンから成る混合気体は構造 II を安定構造とする包接水和物を形成する。この構造 I-II 間の相転移を vdWP (van der Waals and Platteeuw) 理論に基づき分子間の相互作用のみから説明することが可能であることを示す。

## 論文審査結果の要旨

本論文では水分子間の水素結合を基本とするネットワーク構造をもつ系を対象とした理論研究を行っている。本論文は以下のような三章からなっている。

第一章では、通常の氷(氷 Ih)の熱膨張率が極低温領域で負の値を示す現象の再現を二次元の水分子モデルから形成される結晶(二次元氷)に対して行った。二次元氷の熱膨張率を計算するには温度と平衡面積の関係が必要である。系の平衡面積はギブスの自由エネルギーを面積の変分に関して最小化することで求めた。得られた平衡面積から二次元氷の熱膨張率を計算したところ氷 Ih と同様に低温領域で負の値を示した。また負の熱膨張率の原因は負の Grüneisen パラメータをもつ基準振動であることが確認された。

第二章では TIP4P 及び TIP5P と呼ばれる二種類の水分子モデルを使用して計算した氷 Ih の融点の結果報告を行う。正確な融点を求めるために、水および氷の自由エネルギー曲線を計算した。その際、液体の水に対しては自由エネルギー計算において慣例的に使用されている熱力学的積分法を用いたが、氷に対しては我々が開発した簡便で広い温度・圧力範囲に適用可能な新規の方法を採用した。TIP4P 及び TIP5P の大気圧下での融点はそれぞれ 229 K、268 K であった。両モデルを使用して負の熱膨張率の再現を試みたところ TIP4P では可能であったが TIP5P では不可能であった。TIP5P における負の熱膨張率の消滅は負の Grüneisen パラメータをもつ基準振動が確認されなかったことが原因であることが示された。

第三章ではメタン及びエタンの混合ガスが形成する包接水和物における構造 I-II 間の相転移に関する研究を報告する。メタンもエタンも単独では構造 I をとる包接水和物を形成するが、メタンと少量のエタンから成る混合気体は構造 II を安定構造とする包接水和物を形成する。この構造 I-II 間の相転移を vdWP (van der Waals and Platteeuw) 理論に基づき分子間の相互作用のみから説明を行った。

以上のように、本論文は水、氷、包接水和物の物性に関する新たな知見を与えるものであり、博士(理学)の学位授与の要件を十分満たしているものと結論される。