

雪氷写真館① 雪氷物性・最近の研究から/Topics on ice physics

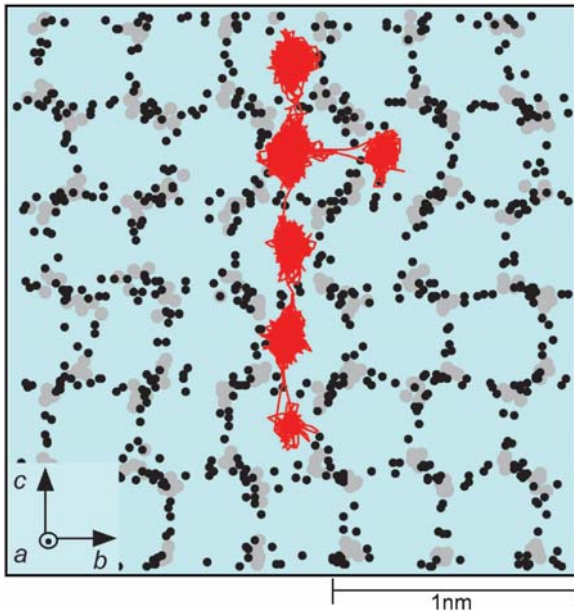


図 1 分子動力学計算で見た氷結晶中のヘリウム原子の拡散の軌跡. グレーと黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を, 赤線はヘリウム原子の軌跡を示す. ヘリウム原子の拡散機構は, 格子間型に分類される.

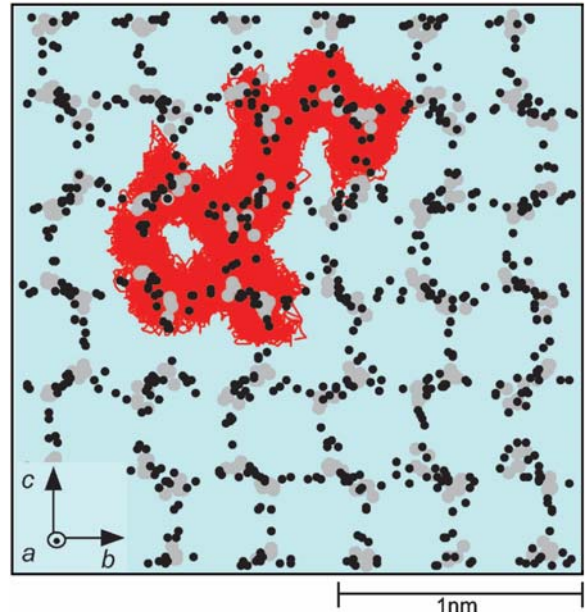


図 2 分子動力学計算で見た氷中の二酸化炭素分子の拡散の軌跡. グレーと黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を, 赤線は二酸化炭素分子中の炭素原子の中心の軌跡を示す. 二酸化炭素分子は, 格子の水素結合を切断しながら移動している.

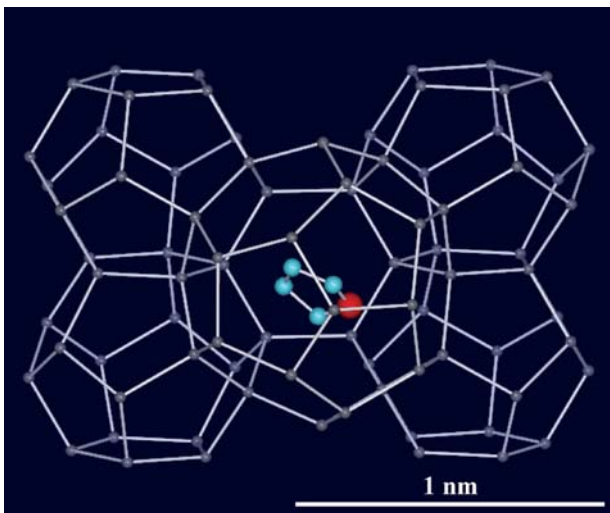


図 3 THF ハイドレートの結晶構造モデル. 灰色はホスト構造を形成する水分子中の酸素原子, 赤色はゲストの THF 分子中の酸素原子, 水色は THF 分子中の炭素原子. ホスト, ゲスト共に水素原子は省略. 作図には, プログラム VESTA (Monma and Izumi, 2008) を用いた.

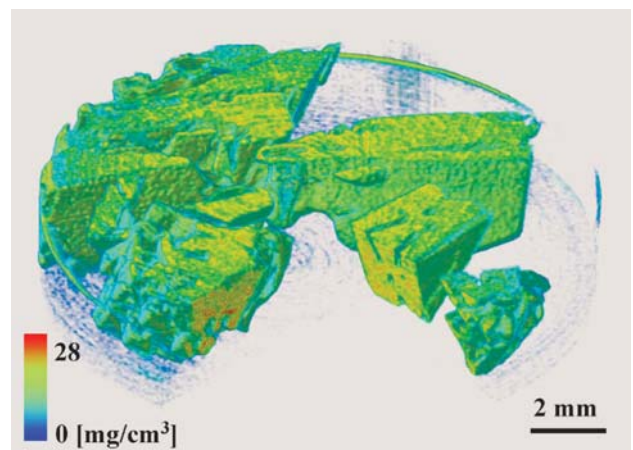


図 4 位相コントラスト X 線 CT による THF ハイドレートの三次元画像. THF 水溶液 (濃度 19wt%) 中に成長した THF ハイドレートの外表面の三次元画像図で, THF 水溶液に相当する密度を透明化している. 色調は, 試料中での密度差を示している.

分子動力学計算で見た氷中の気体分子の軌跡

前頁に示した上二枚の図は、分子動力学計算で見た氷結晶中のヘリウム (図 1) および二酸化炭素 (図 2) の拡散の軌跡である。図中のグレーと黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を示す。また、各図中の赤線はヘリウム原子の中心 (または、二酸化炭素分子中の炭素原子の中心) の軌跡を示す。これらの図から、氷結晶中に取り込まれたヘリウムと二酸化炭素の拡散が、全く異なるメカニズムで起こることが分かる。ヘリウムの場合は、格子間型と呼ばれるメカニズムにより、安定サイト間をホッピングすることにより格子内を移動する。一方、二酸化炭素の場合には、格子の水素結合を切断しながら移動するのである。このような計算の結果から、二酸化炭素や酸素、窒素等の空気分子の拡散メカニズムが、従来の予測とは異なる機構 (「Breaking-Bond Mechanism : BBM」と名付けた) であることが分かった (Ikeda-Fukazawa *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3886 (2002); *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 467 (2004); *Molec. Sim.*, **30**, 973 (2004)). BBM をとることにより、空気分子は、従来の予測よりも高速で氷結晶中を移動する。この結果は、南極氷床に取り込まれた空気分子が、氷床内部を有意な速度で拡散していることを示している (Ikeda-Fukazawa *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **229**, 183 (2005))

深澤倫子 会員 (明治大学理工学部応用化学科)

クラスレートハイドレートのマイクロ・マクロイメージ

クラスレートハイドレート結晶は氷と同様に無色透明の結晶で、水分子によって構成されるホストの籠型構造 (ケージ) 内にゲスト分子を内包する水和物である。テトラヒドロフラン (THF) を包接する THF ハイドレートは、極域の氷コア中に存在するエアハイドレートと同じ結晶構造を形成する。エアハイドレートは 0°C で平衡圧力が 12 MPa 程度であるのに対し、THF ハイドレートは常圧条件下で安定に存在し、クラスレートハイドレートの結晶特性や安定性は、包接する分子の種類により大きく変化する。天然ガスハイドレートをはじめ、最近では、THF ハイドレート中の空のケージ中に水素を包接させることにより水素ガス貯蔵媒体とするなど、新規ガス貯蔵媒体として注目されている。各種ハイドレート結晶中のガス量 (さらにはガス組成) を理解するために、ハイドレート結晶の密度測定や結晶構造の同定は有効である。

竹谷 敏 会員 (産業技術総合研究所)