

氏名	MUHAMMAD MAHFUZH HUDA
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第 6254 号
学位授与の日付	2020年 9月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Theoretical Study on Thermodynamic Properties of Ice and Clathrate Hydrate (氷と包接水和物の熱力学的性質の理論的研究)
論文審査委員	教授 田中 秀樹 教授 甲賀 研一郎 准教授 松本 正和
学位論文内容の要旨	
<p>Water is one of the most abundance molecule that shape the earth's surface. In this PhD thesis, the main object is to study the thermodynamic of ice and clathrate hydrate, both are crystalline solid mainly made of water. The first study focused on the negative thermal of ice using monatomic water (mW) model. The second study is associated with the solubility of apolar molecules in water in the presence of clathrate hydrate.</p> <p>(1) An adjustment of mW parameter called tetrahedrality parameter, λ, is proposed to recover the negative thermal expansion of ice observed in experiment. The thermal expansivity of a crystal can be related to the so-called Grüneisen parameter. The calculation utilizing the quasi-harmonic approximation allowing us to calculate the component of thermal expansivity of a crystal such as the heat capacity and the Grüneisen parameters of individual intermolecular vibrational modes. Thus, the relation between Grüneisen parameter and λ can be investigated.</p> <p>(2) The thermodynamic stability of clathrate hydrate structure is strongly influenced by the presence of guest molecules. Many studies have been performed to understand the mechanisms of formation and dissociation of methane hydrate. The calculation shows dissociation pressure from calculation is in agreement with the experimental result. Thus, revised vdWP method is reliable in examining the thermodynamic details from various clathrate hydrate. In the presence of clathrate hydrate, the solubility of the guest molecule in the aqueous phase increases with increasing temperature. On the other hand, in the absence of clathrate hydrate, the solubility of guest molecule decreases with increasing temperature.</p>	

論文審査結果の要旨

学位申請者は、氷と包接水和物の物性の理論的研究を行っている。論文は4章から成り、その中で2章と3章に主な研究成果が記載されている。当該申請者は、自由エネルギー計算に基づいて、氷と包接水和物（クラスレートハイドレート）の幾つかの熱物性の特性を明らかにしている。

2章では、水素結合を3体力として取り入れた水の単純化された相互作用（mWモデル）を用いて、低温における氷の熱膨張率の再現の可否とその原因について調べられている。既に提案されているmWモデルを改善し、低圧氷（ice Ih, Ic）で、低温における負の熱膨張率を再現することに成功した。また、この新規なモデル相互作用においても高圧氷(II, III)では、熱膨張率は常に正であることを示した。この結果を、通常の酸素と水素原子からなるより正確な水分子モデルと比較して、負の熱膨張率には回転の自由度も重要であることを明らかにした。この回転の自由度はmWモデルにおいては、3体相互作用に取り込まれていることになり、振動モード Grüneisen パラメーターとモード熱容量も普通の水分子と同じ傾向を有することが見出されている。

3章では、 CH_4 , CF_4 , $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ をゲスト分子とする包接水和物の解離圧と、ゲスト流体相もしくは包接水和物の共存下での、ゲスト分子の水に対する溶解度の温度依存性を理論的に予測している。ゲストのLennard-Jonesエネルギーパラメーターを273 K 辺りで実験値と一致するように調整することにより、広い温度範囲における解離圧に関して、3種のゲスト分子とも実験とよく一致する結果が得られている。また、ゲスト分子の水への溶解度は、包接水和物中と流体中のゲスト分子の化学ポテンシャル、および水溶液中のゲスト分子の過剰化学ポテンシャルから計算している。包接水和物の解離温度以上では、ゲスト流体と水溶液が平衡にあり、この時は温度の上昇に伴い溶解度は低下する。一方、解離温度以下では、水溶液は包接水和物と平衡にあり、この場合には温度の上昇により溶解度は上昇する。3種のゲスト分子の何れにおいても、このような傾向がみられ、包接水和物共存下での疎水性溶質の溶解度の一般的特徴であると結論されている。

以上の研究では、主として自由エネルギー計算に基盤を置き、そこから得られた上記の結果は学術的にも意義は大きいと考えられ、博士（学術）の授与に相当すると判断する。