

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066011

研究課題名（和文） 低次元系凝集系の揺らぎと化学反応

研究課題名（英文） Fluctuation and Chemical Reaction in Low-dimensional Condensed Phase

研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80197459

研究成果の概要（和文）：統計力学理論と分子シミュレーションを用いて、制約空間における相転移と相平衡についての研究を行った。特に、新規なシミュレーション方法の開発と理論の展開により、準一次元系における水の構造と相挙動について、また水素を吸蔵するクラスレートハイドレートと氷の水素占有率と熱力学的安定性の関係について詳細に検討した。

研究成果の概要（英文）：Phase transitions and phase behaviors of water in confined spaces have been investigated with a statistical mechanical theory and molecular simulations. Examined are a phase behavior of water confined in quasi one dimensional spaces and the thermodynamic stability of clathrate hydrates containing hydrogen on the basis of a newly developed theory and simulation methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,200,000	0	9,200,000
2007年度	10,100,000	0	10,100,000
2008年度	14,700,000	0	14,700,000
2009年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	41,300,000	0	41,300,000

研究分野：特定領域研究

科研費の分科・細目：化学、物理化学

キーワード：低次元、凝集系、水

## 1. 研究開始当初の背景

分子の柔らかさは、分子の持つ内部自由度に関するポテンシャルエネルギー曲面とその自由度内での揺らぎをもたらず熱運動に依存し、それ自身蛋白質や膜などのように多様な機能を有する構造を形成するとともに、多彩な化

学反応の場を提供する。また、その柔らかさと結合様式の多様性により、固体のみならず液体やアモルファスにおいても多形が近年発見され、これらの構造的特性に注目されるとともに、その物性について多岐にわたる研究が精力的になされるようになった。この分子

または分子集合体としての柔らかさは、我々の観測する時間スケールにも依存すると同時に混合状態や外場にも大きく左右されて、その構造と機能の発現の機構が異なる。これらは、部分的な構造の揺らぎとして現れたり、また相転移として構造全体が変化する結果を伴う。単一の低分子などのサブナノ領域では見られないこのような構造的揺らぎや相挙動は、化学的、生理学的、電気的に有用な機能を持ち、その工業的応用に大きな期待が寄せられている。この柔らかい分子系では複雑な配置空間のポテンシャルエネルギー曲面と状態密度分布をもち、その両者を併せてはじめて系の重要な特徴の一つである熱揺らぎ程度のエネルギーでの大きな構造変化の原因の理解がなされ、また新規な構造の予測が可能となる。

## 2. 研究の目的

温度や圧力などの外部条件が分子の柔らかさやエントロピーを通じて、系全体の構造変化をもたらす空間揺らぎと相転移を引き起こす機構を明らかにする。これらは、温度・圧力・混合状態・外場に敏感であり、これらの現象を明らかにするためには、分子間の相互作用に由来するエネルギーのみならず、分子の配置コンフォメーション等に関するエントロピーに注目してナノスケールでの構造的揺らぎや時間発展の長時間ダイナミクスとの関連を探る。このような柔らかい分子系によって形成された構造によってもたらされる新規な物性に対し、ナノスケールの配置空間における特徴の系統的な理解を得ることを目指す。エントロピーの正確な評価法の開発は、それ自身の重要な研究課題であるとともに、化学反応ダイナミクスに密接に関連して、素反応過程の微視的解明に統計的な側面から寄与することができる。凝集系でこれらの問題を

より正確に取り扱え、またナノサイエンスでも極めて重要である低次元分子集合体の構造とダイナミクスに本研究では注目する。カーボンナノチューブ程度の大きさの準一次元空間でのイオンの水和構造とそのゆらぎや、氷の準一次元結晶のような低次元系での相挙動は、拘束条件の性質に依存して非常に多様であるが、直接観測するのが困難であるためバルクにくらべて未知である。これらは、例えば生体内のイオンチャンネルでの部分的に溶媒和されたイオンの構造や移動の機構を明らかにするうえでも重要である。これらの分子論的描像を得るため適切なオーダーパラメータ群の選択とその縮約された空間内でのエントロピー計算方法の開発をする。これにより、複雑な分子系での化学反応における反応経路が明らかになり、また相転移等の変化を少数のオーダーパラメータ空間で自由エネルギーと関連付けることが可能となる。これを低次元空間でのイオンの移動や水和物生成反応さらに相転移に適用し、不均一低次元系で期待される新規な構造を予測し、また実験と協力して相挙動とダイナミクスを解明する。

## 3. 研究の方法

低次元系における液体と結晶の正確な自由エネルギーの計算方法を開発する。この計算は熱力学積分を主に、その他の方法も併用するが、参照系と摂動パラメータの選択に注意を払い、詳細な収束性と効率についての検討を実施した後、低次元系についての計算に用いる。溶液内反応の反応座標の選択や多自由度系におけるオーダーパラメータの自由エネルギーに関連付けた適切な選択方法を見出す。

低次元系としては、準一次元系のカーボンナノチューブを想定した円筒状の空間に閉じ込められた水と水溶液の系全体および溶媒和構

造とダイナミクスを計算機シミュレーションにより調べ、また溶媒和のエントロピーの正確な評価から、準一次元系に固有の新規な構造と物性を探る。束縛空間による多様な安定構造の出現と揺らぎの減少は理論的に予想され、また計算機シミュレーションにより新規の構造とダイナミクスとして観測が期待される。すでに我々は、カーボンナノチューブ内での水のチューブ状の氷への転移や、このチューブ状氷への無極性分子の包接を報告して、その後の実験による発見を誘った。さらに未解決の水を含む溶液と結晶に関する重要な理論的課題として、(1)イオンの水和構造とその移動過程における脱水と機構の解明によるイオンチャンネル内でのイオンの移動速度の微視的描像の確立(2)非電解質分子水和物の構造とその生成解離の平衡の理論の確立、(3)新規な準一次元氷の予測と生成条件の予測、(4)実験的に上記の項目に関する大域的ポテンシャル曲面と構造変化の関係の解明、を目指す。正確なエネルギー、エントロピーの評価により、これらの系の分子理論を確立すると同時に物性と生成する条件を理論的に予測し、実験に対する指針を提供する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 制約空間中の水の相挙動

制約空間中の水の相挙動を動力学シミュレーションによって調べた。その結果、ナノチューブ直径 17 Å 以下の直径領域に 9 種類の固相があることが判明した。固相の高温領域は液体または気体相である。また異なる固相間の境界は構造相転移点を示している。以下に、シミュレーションの方法、固体構造、相挙動、固液及び固固相転移について説明する。カーボンナノチューブ内部の水のモデル系に含まれる分子数 180, 200, 210 のいずれかを採用した。水分子間相互作用は TIP4P ポ

テンシヤル、水とカーボンナノチューブ間相互作用はカーボン原子-水分子間 LJ ポテンシヤルをチューブ表面に渡って積分した関数を用いた。分子動力学シミュレーションは等温-等圧アンサンブルで行った。ここで圧力はカーボンナノチューブ軸方向の圧力テンソルであり、バルク系の圧力ではない。シミュレーションは温度 100-300 K、チューブ直径 9-17 Å の範囲内の状態で行った。その状態点の数は 460 以上である。これらの条件で、システムサイズ（軸方向のシミュレーションセルの長さ）は 39-246 Å である。いくつかの状態点に関して 2 倍の分子数で計算を行い、有限サイズ効果が無視できることを確認した。1 ステップは 0.5 フェムト秒、各点における計算時間は最低 30 ナノ秒、最長 1.6 マイクロ秒である。

9 種類の固体（氷）はすべて液体を冷却する過程で自発的に形成する。最も小さい直径では梯子型構造の一次元氷[構造を(2,0)で表す。以下同様にインデックス(n, m)で各氷の構造を表す]が得られる。次の直径領域では螺旋型の氷(3,1)である。さらに直径が大きくなるにしたがって、4 角柱氷(4,0), 5 角柱氷(5,0), ..., 8 角柱氷(8,0) が得られる。ここまでの準一次元固体はすべて単層（チューブ軸を中心とする動径分布は単分子層をしめす単一ピークをもつ）であるが、さらに大きな直径では二重層、三重層氷が得られる（これらの多層氷はインデックスの代わりに DL, TL 氷と略記する）。一分子当たりの水素結合は、梯子型氷では三本、その他の氷は基本的に 4 本である。これらの氷の一部はこれまで報告されていない構造をとるが、その他は 2001 年にシミュレーションで得られたもの、その後実験およびシミュレーションで確認されたものと同じのものである。

ナノチューブの直径の変化と共に現れる

これらの氷の構造には共通点がある。それは、単層氷を二次元面に開くといずれも二次元四角格子を形成しているという点である。すなわち、異なる単層氷は二次元四角格子の巻き方の違いがもたらした構造なのである。ちょうどカーボンナノチューブの構造が「グラファイトのシートの巻き方を指定する”rollup vector”で表現されるように、準一次元単層氷の構造も二次元四角格子の巻き上げベクトル  $(n, m)$  で表現できる。ただし観測されるほとんどの氷は多角柱型氷  $(n, 0)$  であり、螺旋型氷は  $(3, 1)$  のみが自発的にここで扱っているような準一次元液体の凝固が、一次相転移として観測されるか、連続転移としてあらわれるかは決して自明ではない。われわれのシミュレーションの結果は、一般的常識「直径の減少と共に一次相転移の鋭さが単調に失われ連続転移となる」が成り立たないことを示している。また凝固点に関しても「直径の逆数に比例して凝固点は単調に低下する」(Gibbs-Thomson 式) ことはない、ということが明らかになった。直径 10.8 Å 付近で凝固点は最大値 290 K を示す。その直径からの乖離 (いずれの方向に対しても) とともに凝固点は低下する。さらに細かく見れば、各固体相に対しても融点が最大値を示す直径があり、その直径からの乖離に伴い融点は低下する。

固体-固体間の相境界は 0 K においては簡便かつ精密に決定できる。なぜなら、相境界は各氷相の Gibbs 自由エネルギー曲線の交点で与えられるが、0 K では  $G=H$ 、すなわちエンタルピー曲線を計算すればよいからである。液体から自発的に形成される 9 種類の固体構造のエンタルピー曲線とその交点が低温極限における安定相とそれらの相境界を与えている。この領域では、安定相である  $(8,0)$  と DL 氷以外に、 $(9,0)$ 、 $(8,1)$ 、また中空部

分を分子がつまった  $(8,0)$ 、 $(9,0)$  充填氷なども準安定相として存在し、曲線の交点が狭い範囲に集中している。事実、MD シミュレーションをこの直径付近で行った場合、融点近傍ではこれらの固体相が一時的に形成することが観測される。

## (2) 水素を吸蔵するハイドレート相挙動

アセトンを含むクラスレートへの水素包接量を調べるため、水素についての GCMC シミュレーションを行った。温度、圧力、水素の化学ポテンシャルを固定し、体積、水素の粒子数を変数とするシミュレーションである。ホストである水分子、包接されているアセトンの粒子数は固定した。初期配置として、クラスレート II の配置の水分子 1088 個と大ケージの中心にアセトン分子を配置した。大ケージの数に対して 0, 1/2, 3/4, 7/8, 15/16, 31/32, 63/64, 1 の割合のアセトン分子数について、それぞれ GC/NPT MC シミュレーションを行った。アセトンが一定量占有した条件下での、水素クラスレートの種々の圧力における熱力学的安定性と占有率を、理論とシミュレーションを組み合わせることにより、容易に計算することが可能であることを示すことができた。空洞への占有率の圧力依存性をシミュレーションと上記の理論に基づいて計算した。水素を包接する氷  $C_1$  では圧力低下に伴って占有率は徐々に低下するが、 $C_2$  では変化は急激である。化学ポテンシャルから相図を予測した。例えば、温度 273 K における組成-組成平面における  $C_1$  と  $C_2$  の存在領域など、高圧における水素吸蔵氷の占有率と安定性を、比較的容易に予測することができ、またその結果は GC/NPT MC シミュレーションの結果ともよく一致することが示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

①H. Tanaka, K. Koga, "Theoretical Studies on the Structure and Dynamics of Water, Ice, and Clathrate Hydrate", (Award Accounts), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1621-1644 (2006).

②K. Katsumasa, K. Koga, H. Tanaka, "On the thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates", *J. Chem. Phys.* **127**, 044509(7 pages) (2007).

③D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, H. Tanaka, "Phase diagram of water in carbon nanotubes", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 39-43(2008).

④Y. Takii, K. Koga, H. Tanaka, "A plastic phase of water from computer simulation", *J. Chem. Phys.* **128**, 204501 (8 pages) (2008).

⑤T. Nakayama, K. Koga, H. Tanaka, "Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules", *J. Chem. Phys.* **131**, 214506 (11 pages) (2009).

⑥L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka, "Phase behavior of ices filled with hydrogen molecules", *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 115701(4 pages) (2010).

[学会発表] (計 35 件)

①H. Tanaka, "Formation of Ice Nanotubes with Hydrophobic Guests", THERMO INT'L '06, Jul. 2006, Boulder, USA.

②H. Tanaka, "Structure and stability of hydrogen clathrate hydrates", The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, Sep. 2007, Beijing, China.

③H. Tanaka, "Thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates", 237th ACS National Meeting, March 22-26, 2009, Salt Lake City UT USA.

④H. Tanaka, Y. Takii, K. Koga, "Plastic phase

of water under high pressure", international symposium on Reaction Dynamics in Many-body Chemical Systems, Jun. 22-24 2009, Kyoto Japan

⑤H. Tanaka, Y. Takii, K. Koga, "A plastic phase of water from computer simulation" Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taiwan University. Mar. 12, 2010, Taipei Taiwan

⑥H. Tanaka, T. Nakayama, K. Koga, "Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules" Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taipei University of Technology. Mar. 15, 2010, Taipei Taiwan

[図書] (計 2 件)

田中秀樹、化学同人、「物理化学の基礎の基礎」、2009年 pp. 54-59

田中秀樹、化学同人、「化学のブレークスルー」、2010年, 31 pages.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：80197459

### (2) 研究分担者

甲賀 研一郎 (KOGA KENICHIRO)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：10315020

### (3) 三島 修 (MISHIMA OSAMU)

物質・材料研究機構・物質研究所・  
主席研究員  
研究者番号：10133141