

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19106

研究課題名（和文）メタン-二酸化炭素ハイドレートの安定性と火星でのメタン放出現象

研究課題名（英文）Thermodynamic stability of methane-carbon dioxide hydrate and ejection of methane on the Mars

研究代表者

田中 秀樹（Tanaka, Hideki）

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号：80197459

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、クラスレート水和物のホスト水やゲスト種に対する熱力学的安定性を評価する手法を開発した。これにより、分子間相互作用のみを入力パラメータとして、温度や圧力だけでなく組成も含めた熱力学変数の全空間におけるクラスレート水和物の完全な相挙動を調べることが可能となる。この手法を用いて、クラスレート水和物の完全な相図、特にクラスレート水和物が唯一の安定相である水和物/水和物および水和物/ゲスト相の境界で囲まれた領域を決定した。この方法をメタンクラスレート水和物に適用したところ、実験結果と解離圧がよく一致することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クラスレートハイドレートは、氷とは若干異なる水素結合をした籠に、二酸化炭素やメタン分子が取り込まれた非化学量論的な結晶であり、低温で導入されるゲスト気体の分圧が高い場合により安定である。火星の大気の大部分は二酸化炭素であって、また圧力は1 kPa以下であり、生成の熱力学的条件や氷との平衡は温度と圧力に敏感である。低温下でハイドレートと平衡にある状態がドライアイスである場合には平衡に到達する時間が長いために、実験室における平衡と生成解離の実験は極めて困難である。そのために、広い圧力（化学ポテンシャル）範囲の二酸化炭素と平衡にあるメタンハイドレートの正確な相挙動の理論的予測が待望されてきた。

研究成果の概要（英文）：In this study, a method was developed to evaluate the thermodynamic stability of clathrate hydrates to host waters and guest species. This allows us to investigate the complete phase behavior of clathrate hydrates in the entire space of thermodynamic variables, including composition as well as temperature and pressure, with only intermolecular interactions as input parameters. This method was used to determine the complete phase diagram of the clathrate hydrate, especially the regions bounded by the hydrate/hydrate and hydrate/guest phase boundaries where the clathrate hydrate is the only stable phase. This method was applied to the methane clathrate hydrate and the dissociation pressure was found to be in good agreement with the experimental results.

研究分野：物理化学、理論化学

キーワード：クラスレートハイドレート メタン 二酸化炭素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

火星の表面での幾つかの場所において、メタンガスが放出される現象が観測されている。メタンの放出源としては火山性かその他の起源かは明らかになっていないが、もし長期的に地表近くの地中にメタンが存在しているならば、温度と圧力から推定して水との固溶体であるクラスレートハイドレートの形態である可能性が高い。また、火星の極冠の二酸化炭素の一部は、水が存在すれば低圧低温における二酸化炭素ハイドレートであると予測されている。クラスレートハイドレートは、氷とは若干異なる水素結合をした籠に、二酸化炭素やメタン分子が取り込まれた非化学量論的な右下図の結晶であり、低温で導入されるゲスト気体の分圧が高い場合により安定である。火星の大気の大部分は二酸化炭素であって、また圧力は 1 KPa 以下であり、生成の熱力学的条件や氷との平衡は温度と圧力に敏感である。火星表面付近の低圧下でメタンが放出される現象に關与する物質を特定し、それがクラスレートハイドレートである可能性を判別するために、平衡組成などの極めて正確な情報が必要である。一方、低温下でハイドレートと平衡にある状態がドライアイスである場合には平衡に到達する時間が長いために、実験室における平衡と生成解離の実験は極めて困難である。そのために、広い圧力(化学ポテンシャル)範囲の二酸化炭素と平衡にあるメタンハイドレートの正確な相挙動の理論的予測が待望されてきた。

### 2. 研究の目的

当該研究の目的は、火星の表面に匹敵する温度と二酸化炭素分圧下において、メタンを包接するハイドレートの最安定な構造の探索をすること、平衡にある氷との相対的安定性の評価を行い、メタンの放出(ハイドレートの解離)の可能性を探ることである。低圧低温における安定性の正確な予測のため、二酸化炭素大気また極冠を形成するドライアイスとの平衡もしくは氷との平衡を考慮する必要がある。このために、流体と純固体の化学ポテンシャルの計算を含めて、これまでのクラスレートの生成解離に対する理論と比較して格段の精度が要求される。これには、従来のクラスレートハイドレートに関する仮定を取り除き、より実在系に近い条件下での自由エネルギーなどの計算が行える方法を提案する。

### 3. 研究の方法

これまでに発展してきたハイドレート熱力学的安定性のための統計力学理論では、与えられた結晶型のハイドレート中の水分子とゲスト分子が入る空洞の数の関係を陽に取り入れて、ゲスト分子の外界との平衡を(従って化学ポテンシャルはハイドレート内と外部で等しい)考慮している(ハイドレートを構成する水分子数と各種のサイズの空洞数の比は、結晶型により一定である)。この相関を通じて、ゲストの空洞占有と水の化学ポテンシャルを関係付けることができる。このために、ハイドレートの熱力学的安定性は、ハイドレートおよび平衡にある水(氷)の化学ポテンシャルのみの比較によりなされるという利点を有する。従来からの扱いでは、ホストである水分子でできた格子にはゲスト分子である二酸化炭素などが入った場合にも、格子には何らの影響もないと仮定してきた。この仮定は、理論的取り扱いを簡単にしてゲスト分子の自由エネルギー計算を容易にしたが、一方大きな分子の導入はホストとしての水の格子振動を高振動数にシフト、二酸化炭素やエタンのような球対称からのずれの大きいゲスト分子が空の格子の水分子間水素結合の幾何学的配置と強度を変化、させることを取り入れていないために精度を低下させるという重要な問題があった。本研究では、より後述のような実在系に近い条件を理論枠組みに取り入れることにより、この問題を解決する。

### 4. 研究成果

本研究では、クラスレート水和物のホスト水やゲスト種に対する熱力学的安定性を評価する手法を開発した。これにより、分子間相互作用のみを入力パラメータとして、温度や圧力だけでなく組成も含めた熱力学変数の全空間におけるクラスレート水和物の完全な相挙動を調べることが可能となる。この手法を用いて、クラスレート水和物の完全な相図、特にクラスレート水和物が唯一の安定相である水和物/水和物および水和物/ゲスト相の境界で囲まれた領域を決定した。この方法をメタンクラスレート水和物に適用したところ、実験結果と解離圧がよく一致することがわかった。その結果、水和物/水相境界は、水が氷から液体へと相転移することによって大きく影響を受けることがわかった。この相転移は解離温度で終端するクラスレート水和物の安定領域を制限するものであり、そうでなければ物理的ではない発散を示す。組成空間における正確な相平衡を計算するためには、圧力を独立変数として選択することが重要である。本研究では、クラスレート水和物の単一安定相の圧力-温度-組成関係を確立するとともに、その解離圧力の温度依存性を回復することを目的とした。

炭化水素及び希ガスのクラスレート水和物の相挙動を調べるために、クラスレート水和物に関する統計力学理論を適用した。熱力学変数(温度, 圧力, 組成)の全空間における二相・三相共存状態を、水とゲスト種の分子間相互作用のみから評価する。また、様々なタイプのケージ内でのゲスト分子の占有率を計算した。その結果、ゲスト分子の大きさの違いが小さくても、二相境界の形状や占有率など、多様な相の振る舞いが得られることがわかった。エタンクラスレート水

和物は、その非定比に起因する様々な特性において、最も劇的で興味深い特徴を示すことがわかった。本研究では、ゲストと水の化学ポテンシャルから得られる部分モル量を用いて、クラスレート水和物の相挙動を調べた。また、本研究では、低温高圧領域における無極性ゲスト分子の水溶液と、それに対応するクラスレート水和物との共存を調べることができた。また、クラスレート水和物の存在下でのメタン溶解度の温度依存性は、クラスレート水和物を含まないメタン流体との平衡状態とは逆であることが示された。この現象は、水和物/ゲスト境界から水和物/水の境界までのメタンの化学ポテンシャルが大幅に低下することによって明らかになった。

水素無秩序化を有する結晶性及び非晶質氷のほとんどについて、TIP4P/2005, TIP4P/Ice, SPC/E ポテンシャルモデルを用いた準調和近似を用いて分子間振動と体積特性を調べた。ここでは、低圧氷(六方氷,立方氷 I, XVI, 仮想的な dtc 氷)、中圧氷(III, IV, V, VI, XII, 水素無秩序氷 II の変種)、高圧氷(VII)のほか、低密度と高密度のアモルファス氷を対象とした。本研究では、分子間振動自由エネルギーを用いて計算した低温領域の熱膨張率と等温圧縮率に着目した。負の熱膨張率は低圧の氷の形態でのみ現れる。熱膨張率の符号は、低周波分子間振動運動のモードグリュナイセンパラメータの観点から明らかにされている。中圧氷の低周波領域の振動状態密度のバンド構造は低圧氷とよく似ているが、体積変化に対する応答は逆である。低周波領域での並進運動と回転運動の混合が、低圧氷の負の熱膨張率の出現に重要な役割を果たしていることを明らかにした。中圧氷は水素結合ネットワークの柔軟性の観点からさらに 2 つのグループに分けることができ、その柔軟性は体積変化に対する分子再配列の特性、特に等温圧縮性に現れる。

結晶性及び非晶質の 19 種類の氷の振動振幅とフォノン局在の程度を、信頼性の高い古典的な水の分子間相互作用モデルを用いた擬似ハーモニック近似により調べた。その結果、低圧氷では圧縮に伴って振幅が増加するのに対し、中・高圧氷では逆の傾向が見られた。低圧氷中の酸素原子の振幅は、ゼロ点振動の寄与を除けば、水素原子の振幅と変わらない。これは並進振動と回転振動が混在しており、コヒーレントではあるが逆位相の運動をしているためである。並進優位の運動と回転優位の運動がデカップリングされることで、どのような形の氷でも振動振幅が大幅に減少することがわかった。その結果、氷 III の振動振幅は他の結晶氷と比較して非常に大きいことがわかった。振動モードの特徴を調べるために、個々のフォノンモードの原子変位のモーメント比を計算し、結晶氷及びアモルファス氷におけるフォノンの局在化の程度を議論した。その結果、水素秩序氷のフォノンモードは、伝播性や拡散性を持って結晶全体に広がっているのに対し、水素秩序氷のフォノンモードは散逸性モードと呼ばれる振動バンド端に局在していることが明らかになった。低密度アモルファスと高密度アモルファスでは、酸素原子の無秩序化により、局在化の度合いがやや顕著である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Tanaka, T. Yagasaki, M. Matsumoto	4. 巻 149
2. 論文標題 On the Phase Behaviors of Hydrocarbon and Noble Gas Clathrate Hydrates: Dissociation Pressures, Phase Diagram, Occupancies, and Equilibrium with Aqueous Solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys	6. 最初と最後の頁 74502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5044568	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Tanaka, T. Yagasaki, M. Matsumoto	4. 巻 122
2. 論文標題 On the Thermodynamic Stability of Clathrate Hydrates VI: Complete Phase Diagram	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B.	6. 最初と最後の頁 297-308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b10581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Hideki, Yagasaki Takuma, Matsumoto Masakazu	4. 巻 151
2. 論文標題 On the role of intermolecular vibrational motions for ice polymorphs I: Volumetric properties of crystalline and amorphous ices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114501 ~ 114501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5119748	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Hideki, Yagasaki Takuma, Matsumoto Masakazu	4. 巻 152
2. 論文標題 On the role of intermolecular vibrational motions for ice polymorphs. II. Atomic vibrational amplitudes and localization of phonons in ordered and disordered ices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074501 ~ 074501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5139697	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中秀樹
2. 発表標題 水, 氷, クラスレートハイドレートの基礎科学とその工学的可能性
3. 学会等名 第65回熱エネルギー有効利用研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中秀樹
2. 発表標題 水, 氷, 包接水和物の安定性と熱物性
3. 学会等名 スーパーコンピュータワークショップ2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----