

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21245006

研究課題名（和文）

ナノ細孔とイオンチャンネル中のイオンの水和と輸送現象

研究課題名（英文）

Hydration and transport phenomena of ions in nano pores and ion channels

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）：

ナノサイズの空間における構造と相挙動および物質移動、イオンチャンネルを想定した水と種々のイオンのダイナミクスの微視的描像を確立することを目的とする。これまでに見出された制約空間における水の特異な相挙動に加えて、異方かつ限定的な水和によるイオンの輸送過程を、計算機シミュレーションにより明らかにした。ナノ細孔としてクラスレートハイドレートと呼ばれる水が作る籠状の空間について、ゲスト分子の種類により結晶構造はどのような影響を受けるかどうかについて詳細に調べた。

研究成果の概要（英文）：

We examine structure, phase behavior, and transport process in an ideal model of ion channel to establish a microscopic view of dynamics of ions. Anisotropic and limited hydrations of ions in a nano space are investigated by molecular dynamics simulations as well as peculiar phase behaviors of water in a nano space. In addition, we propose a strategic method to search for a new clathrate hydrate by investigating the selectivity of its crystalline structure, which is another type of confinement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2010年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2011年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2012年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
総計	33,200,000	9,960,000	43,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：イオンチャンネル、水和、制約空間、クラスレートハイドレート、分子動力学

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでに、ナノサイズの制約空間における水の構造やダイナミクスを調べ、制約空間における相転移や新規な結晶を発見した。以後、ナノ細孔に閉じ込められた水と疎水性溶質についても詳細に調べられてきた。さらに、このようなナノ空間における新たに発見された水はその直径に応じて単層から2層へと様々な構造をとり、また相間の転移の挙動は、通常の3次元空間における振る舞いとは大きく異なることを見出した。当時から、イオンチャンネルの生体内での役割とその重要性のため、計算機シミュレーションも含めた理論的な研究が数多くなされてきた。しかし、ナノ空間からバルク相への境界、ナノ空間独自の結晶構造の生成過程の機構、電解質水溶液を含めた相挙動の全体像は依然明らかではなく、固液臨界点の存在などの理論的な裏づけとあわせて、解決を迫られる重要な課題であった。

2. 研究の目的

これまでの細孔やイオンチャンネル内の水を含む様々な物質の移動についてのシミュレーションによる研究では、ポテンシャルモデルの精密化や分子集団としての特性（アンサンブル）に対する実在系への志向が優先されてきた。それらは、例えば水やイオンのダイナミクスの理解に一定の貢献をしてきたが、ナノ空間の特性と複雑なポテンシャルモデルやアンサンブル（部分開放系）などが複雑に絡み合った現象の理解には、必ずしも有効ではなかった。

一方、圧力や温度の制御に加えて、制約空間への水の導入や制約空間の厳密な調整などの実験的困難が、相転移の性格や構造についての解釈を曖昧にしている。計算において

は理想化されたモデルによる実在系への対応と統計的な誤差や時間空間の規模などによる難点を抱えていることは否めない。従って、理論計算と実験とがナノ空間の物性において相補的役割を果たすことは明白であり、ここでは理論計算を主にするが、それと同時に実験研究者を協力者として、密に情報交換を行いながら本研究を遂行する。

これまでに行われた研究成果を発展させて、準一次元系における水の相転移と種々の溶質の水和構造の特徴を調べる。また制約空間におけるイオン移動度と水和構造の関係を明らかにすることを目的とする。ここでは、計算機シミュレーションによりクーロン力の作用する溶質の水和に、単純な制約が及ぼすイオンの水和構造、熱力学量およびダイナミクスについての関係をより直接的に得る。イオンチャンネルにおけるイオンの移動度に対する溶媒としての水の役割を探り、その直接の水和構造と準一次元の空間的制約の関係について明らかにする。

以上を踏まえて、本研究では、ナノ細孔中のイオンの水和構造とダイナミクスにおける、ナノサイズの制約の役割を系統的に調べる。ナノ空間としては、純粋な制約空間対応する疎水性壁からゼオライトやイオンチャンネルのような親水的環境に至るまで、広範囲の条件を設定する。またその際、アンサンブルの差異についても十分検討する。これらの結果、制約空間の相挙動や輸送現象の基礎かつ包括的な知見を得ると共に、実在系への展開へ大きく寄与するものと期待される。

3. 研究の方法

準一次元系における相挙動、特に一次相転移と連続的な変化は、そのサイズ（チューブの直径）に大きく依存することを示してきた。

また、液体状態においても水和されたイオンの移動度は、チューブの直径に大きな影響を受けることは想像に難くない。そこで本研究では、相挙動と水和構造については、イオンチャンネルの機能と特性のうち、ナノ空間に焦点を絞り、空間の制約がもたらす特徴的な相挙動や構造とそれに由来するダイナミクスの検討を温度と縦圧力を固定した分子動力学シミュレーションにより行う。

より具体的には、通常の3次元空間におけるバルク相の挙動とは大きく異なるナノ空間の相挙動がイオンに及ぼす効果の検証とその基礎理論の追求を行う。長時間のシミュレーションにより、ナノ空間における反作用場エネルギー計算とそこでの局所的な誘電率を評価する。それにより、例えばイオンの水和の場合に直接作用するクーロン相互作用と溶媒間の長距離相互作用の拮抗が、ナノ空間においてどのように水和の際の安定化に寄与するのかを、後述の近似理論との対応に基づき解明する。これらは、ナノ空間のサイズに大きく依存するが、実在系を直接に扱うよりもむしろ段階的に現実系に近づけるアプローチをここでは採る。最終的にイオンチャンネルにおけるイオンの輸送過程も包含する段階を踏むことにより、上記の制約空間のイオンのダイナミクスの理解が容易になると期待される。

水の相転移のダイナミクスに関しては、定圧かつ工夫された定温の分子動力学法によって、長時間トラジェクトリー計算を実行し、ナノ空間中での水の氷化の全過程をシミュレートする。得られた氷化のトラジェクトリーを解析し、結晶化の後期過程である結晶成長、すなわち縦方向の秩序形成がどのようになされていくのかを探る。また、それらの過程における、密度揺らぎと熱揺らぎの効果などを明らかにする。特にダイナミクスに直接

関連する縦方向の全体の角運動量の中でローカルな回転が、結晶成長の最終段階において如何なる寄与をしているのかを調べる。

ナノ空間の中で、以上とは逆に水に他の小分子が閉じ込められた系を扱う。クラスレートハイドレートの生成解離過程や熱力学的安定性を正確に理解して、その基礎理論を発展させる。具体的には、ハイドレートを利用した低圧での水素貯蔵を目指し、自由エネルギー計算と計算機シミュレーションから水素クラスレートを安定化するプロモーター分子の分子種と組成の包括的な探索を実施して、実験に対する的確な指針を供する。特に、メタンと二酸化炭素ハイドレートの熱力学的安定性を自由エネルギーや占有率の計算結果に基づいて予測する。また疎水性物質の水や水への溶解のシミュレーションを行い、化学ポテンシャル一定の開放系での、溶解（吸着）量から系の安定性の評価を行い、これにより生体分子の構造にも非常重要的な疎水性水和などの分子論の確立に寄与する。また、クラスレートハイドレートの多形の可能性についても、理論的立場から探索方法の開発を行う。

4. 研究成果

これまでに見出された制約空間における水の特異な相挙動に加えて、異方かつ限定的な水和によるイオンの輸送過程を、計算機シミュレーションにより明らかにした。具体的には、等温かつ軸方向に対する一定圧力条件における、カリウムと塩素イオン水溶液の様々なナノチューブ内における構造とダイナミクスを、分子動力学シミュレーションにより調べた。チューブサイズが1 nm以上では、イオンの安定配置への緩和は初期配置に強く依存するが1 ns以内に完了する。チューブサイズが1 nm以下では軸方向へのイオン交換

には非常に長時間要する。このときの安定構造は、正負イオンが交互に軸方向に並んだ配置であるが、イオンの拡散はナノチューブのサイズに対して減少することを見出した。拡散係数がバルクの値に収束するチューブ直径は、イオンや水の大きさに依存するが、およそ2.5 nm程度であることが判明した。

ナノ細孔としてクラスレートハイドレートと呼ばれる水が作る籠状の空間がある。格子を形成する水は、通常の氷(六方晶氷)と同様に最近接の水分子と4本の水素結合をしている。普通のクラスレートは、CS-IおよびCS-IIと呼ばれる結晶型をとる。このほかに、二種類以上のゲスト分子存在下のみで生成するHS-III型やBr₂をゲストとするHS-I型が知られている。メタンやプロパンはCS-IとCS-IIの結晶型をとる。これらの構造以外に安定な構造は無いのか、また、ゲスト分子の種類により結晶構造はどのような影響を受けるかどうかについて詳細に調べた。これらに基づいて、クラスレートハイドレートの熱力学的安定性の理論と包括的な構造探索方法を開発した。

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15件)

- ① M. Matsumoto and H. Tanaka, Metastable Polymorphs of Clathrate Hydrates. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SA005, 8pages.
DOI:10.1143/JPSJS.81SA.SA005 査読有
- ② L. Hakim, M. Matsumoto, K. Koga, and H. Tanaka, Inclusion of Neon Inside Ice Ic and its Influence to the Ice Structure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SA018, 7pages.
DOI:10.1143/JPSJS.81SA.SA018 査読有
- ③ K. Himoto, M. Matsumoto, and H. Tanaka Rotational Dynamics of Plastic Ice.

- J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SA023, 5pages.
DOI:10.1143/JPSJS.81SA.SA023 査読有
- ④ Y. Yamakawa, M. Matsumoto, and H. Tanaka Structure and Dynamics of Aqueous Solutions of Electrolytes in Confined Space. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SA025, 6pages.
DOI:10.1143/JPSJS.81SA.SA025 査読有
 - ⑤ M. Matsumoto and H. Tanaka On the Occupancy of Carbon Dioxide Clathrate Hydrates: Grandcanonical Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SA027, 6pages.
DOI:10.1143/JPSJS.81SA.SA027 査読有
 - ⑥ K. Himoto, M. Matsumoto, H. Tanaka Lattice- and network-structure in plastic ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19876-19881 (2011). DOI:10.1039/c1cp21871a 査読有
 - ⑦ H. Tanaka, M. Matsumoto, On the thermodynamic stability of clathrate hydrates V: Phase behaviors accommodating large guest molecules with new reference states. *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14256-14262 (2011). DOI:10.1021/jp205067v 査読有
 - ⑧ M. Matsumoto, H. Tanaka On the structure selectivity of gas hydrates. *J. Phys. Chem. B*, **115**, 8257-8265 (2011). DOI:10.1021/jp203478z 査読有
 - ⑨ M. Ishizaki, H. Tanaka, K. Koga Hydrophobicity in Lennard-Jones solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2328-2334 (2011). DOI:10.1039/c0cp01767a 査読有
 - ⑩ L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka, thermodynamic stability of hydrogen hydrates of ice Ic and ice II structures. *Phys. Rev. B*, **82**, 144105, 11 pages (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.144105 査読有

- ⑪ J. Bai, H. Tanaka, Xiao C. Zeng,
Graphene-Like Bilayer Hexagonal Silicon
Polymorph *Nano Res.*, **3**, 694-700, (2010).
DOI: 10.1007/s12274-010-0032-6 査読有
- ⑫ L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka,
Phase Behavior of Different Forms of Ice Filled
with Hydrogen Molecules. *Phys. Rev. Lett.*,
104,115701, 4 pages, (2010).
DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.115701 査読有
- ⑬ L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka,
Novel neon-clathrate of cubic ice structure.
Physica A., **389**,1834-1838 (2010).
DOI: 10.1016/j.physa.2009.12.021 査読有
- ⑭ T. Nakayama, K. Koga, H. Tanaka,
Augmented stability of hydrogen clathrate
hydrates by weakly polar molecules. *J. Chem.*
Phys., **131**, 214506, 10 pages,(2009).
DOI: 10.1063/1.3271341 査読有
- ⑮ Y. Hamada, K. Koga, H. Tanaka,
Phase behavior and fluid–solid surface tension of
argon in slit pores and carbon nanotubes.
Physica A. **388** ,2289-2298 (2009).
DOI: 10.1016/j.physa.2009.02.034 査読有

[学会発表] (計 3 3 件)

- ① 田中秀樹、クラスレート水素ハイドレートの多
形と冷媒としての可能性、第 6 回 CMSI産官
学連続研究会、2013 年 3 月 12 日、東京
- ② Masakazu Matsumoto, Structure Selectivity of
Clathrate Hydrate, Workshop on Structure and
Dynamics of Water in Gas, Liquid and Solid
Phases, November 28, 2012, Taipei, 臺灣
- ③ Masakazu Matsumoto, Structure Selectivity of
Clathrate Hydrates,
Small workshop on Recent topics in Physics and
Chemical Physics, November 16, 2012, 岡山
- ④ 田中秀樹、水素ハイドレートの多形と安定限界、

- TCCI 第 2 回実験化学との交流シンポジウム、
2012 年 11 月 16 日、京都
- ⑤ 田中秀樹、ガス水素ハイドレートの熱力学的安
定性と水素水素ハイドレートへの応用、第 53 回
高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪
- ⑥ H. Tanaka, Thermodynamic Stability of
Methane and Hydrogen Clathrate Hydrates,
International Workshop on Solar-Chemical
Energy Storage, 2012 年 7 月 25 日, Sendai.
- ⑦ M. Matsumoto, Structure Selectivity of
Clathrates, Telluride Workshop on the
Microscopic Description of Gas Clathrate, 2012
年 7 月 10 日, Telluride, Colorado, US.
- ⑧ 田中秀樹、水素・メタン水素ハイドレートの生
成、融解機構と熱力学的安定性、第 2 回計算
物質科学イニシアティブ (CMSI) 研究会、2012
年 1 月 31 日、仙台市
- ⑨ 田中秀樹、極端条件下の水の構造とダイナ
ミクス・実験と理論による高次分子システム
の機能発現と分子論的理解、2011 年 11 月 1
日、愛知県岡崎市
- ⑩ Hideki Tanaka, Thermodynamic stability and
structure selectivity of clathrate
hydrates, Workshop on Dynamics and Structure
of Water, 2011 年 10 月 16 日, Taipei
- ⑪ 田中秀樹、水素・メタン水素ハイドレートの生
成、融解機構と熱力学的安定性、TCCI 第二回
研究会、2011 年 8 月 11 日、兵庫県神戸市
- ⑫ M. Matsumoto, Molecular Dynamics of Water
Below Freezing, CRYO2011, 2011 年 7 月, Oregon
(USA)
- ⑬ M. Matsumoto and H. Tanaka, On the structure
selectivity of clathrate hydrates, 4th Mini
Symposium on Liquids 2011, 2011 年 6 月, 岡山
- ⑭ M. Matsumoto and H. Tanaka, On the structure
selectivity of clathrate hydrates, Asian
International Workshop on Quasicrystals,
2011 年 5 月, Seoul (Korea)

⑮田中秀樹、水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性、戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ(CMSI)」シンポジウム、2010年09月30日、東京

⑯H. Tanaka, L. Hakim, K. Koga, Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules, Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taiwan University of Technology, 2010年03月15日, Taipei, 臺灣

⑰H. Tanaka, Y. Takii, K. Koga, A plastic phase of water from computer simulation, Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taiwan University, 2010年03月12日, Taipei, 臺灣

⑱田中秀樹、水素を含む氷とハイドレートの安定性、特定領域研究会、2010年3月6日、岡山

⑲田中秀樹、水素ハイドレートの構造と安定性、エネルギー素材研究会、2009年12月、岡山

⑳H. 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

〔図書〕(計9件)

①田中秀樹、日本化学会、化学と工業1月号、「京」は化学に何をもちたか、2012、巻：65巻1号、9-13.

②松本正和、田中秀樹、化学同人「月刊化学」、メタンハイドレートの物理化学——クラスレートハイドレートの構造を予測する、2012、24-30.

③田中秀樹、他、化学同人、巨大分子系の計算化学、2012、135-139.

④田中秀樹、化学同人、月刊化学7月号、水のミクロな構造や働きは解明されたか、2011、No. 426 24-30.

⑤田中秀樹、他、化学同人、化学のブレークスルー、2010、151-154.

⑥田中秀樹 田中一義、化学同人、物理化学の基礎の基礎、2009、294.

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

松本 正和 (MATSUMOTO MASAKAZU)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：10283459

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

大久保 貴広 (OHKUBO TAKAHIRO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：30385554

大峯 巖 (OHMINE IWA0)
自然科学研究機構・分子科学研究所・所長
研究者番号：60146719