

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550025

研究課題名(和文) クラスレート化合物の結晶化制御と、新規な結晶および準結晶構造の設計

研究課題名(英文) Theoretical studies on controlling the crystallization of clathrate materials and on designing the novel crystal/quasicrystal structures

研究代表者

松本 正和 (Matsumoto, Masakazu)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：10283459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：シミュレーションにより、様々な相転移過程における、新規な準安定構造・中間状態の発見があった。例えば氷が水になる(融解)過程でも、その変化は単に氷の構造が崩壊して液体になるわけではなく、いくつかの微視的なステップが介在する。同じように、メタンハイドレートの分解、超高圧下での氷VIIの凍結と融解でも、実験では見えていなかった多様で興味深い中間過程があることをシミュレーションにより多角的に示した。理論面では、クラスレートハイドレートの安定性に関する理論を拡張するとともに、結晶構造則をより明快に理解できる、一般化相図を提案した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the intermediate stages toward the phase transition between liquid and solid phases of water. It is found that the melting and crystallization is not that simple, but many intermediate states and structures intervene the initial and final states. For example, in the process that ice melts when it is heated homogeneously, separation of pair defects play the crucial role. Methane bubbles in the dissociation process of methane hydrate, unknown metastable ice phase in the freezing process of ice VII, plastic ice and tricritical phenomena in the melting process of ice VII, are other examples of the newly discovered events in the phase transition processes. We also expand the theory of evaluating the stability of clathrate hydrates more precisely, and also propose a concept of generalized phase diagram to understand the polymorphism of clathrate hydrates.

研究分野：理論化学

キーワード：理論化学 物理化学 分子動力学シミュレーション 統計力学理論 クラスレート化合物 相転移と臨界現象 核生成・結晶成長 準安定相

1. 研究開始当初の背景

2011年に、我々はクラスレートハイドレートの結晶構造の選択則に関する新しい理論を構築し、50年来未解決であった問題、すなわち、クラスレートハイドレートには理論上無限の結晶構造の可能性があるにもかかわらず、現実には主に2種類の結晶構造ができない理由を理論的に明らかにした。この理論では、ハイドレートの標準理論と合金分野での経験則を組みあわせることで、今まで気付かれていなかった、構造と安定性を結ぶ「束縛条件」を明らかにするとともに、まれに生じる特殊な構造のハイドレートが生じる条件をも予測した。この発見により、これまで偶然だけがたよりだった結晶構造探索が、確かな理論に基いて行えるようになった。また、近似的な計算により、シリコンなどの14族クラスレート化合物でも同じ原理が成り立つことから、新規な構造と物性を持つ結晶を設計できることが期待された。

2. 研究の目的

水・シリコン・ゲルマニウムのクラスレート化合物の結晶構造選択則を理論的に明らかにし、新規な結晶構造および準結晶構造を創製する方法を探求する。そのために、以下の研究を実施する:

- (1) クラスレート化合物の結晶選択理論の構築
- (2) 計算機シミュレーションによる結晶化過程の解明
- (3) 計算機シミュレーションによる、新規結晶構造の大規模探索および結晶化経路の設計と物性予測

3. 研究の方法

我々の理論は統計力学に基き平衡状態での理想的な安定相の結晶構造は予測するが、現実の相転移で生じる中間状態や準安定相は安定相よりも多様で、シミュレーションによるダイナミックスの解析と理解は欠かせない。本課題の期間では、理論開発よりも相転移の実情を調査することに重点をおき、氷・ハイドレートの結晶化過程と分解過程の詳細な解析を行った。

4. 研究成果

シミュレーションにより、様々な相転移過程における、新規な準安定構造・中間状態の発見があった。

- (1) 高压下での氷 VII の融解相転移において、プラスチック相の氷が生じることが瀧井らにより報告されていたが、この相転移を精密に解析し、氷 VII とプラスチック氷相の間の相転移が高压で二次相転移、低压で一次相転移となり、その境界に三重臨界点が存在することを明らかにするとともに、臨界指数などの詳細な解析を行った。純物質が三重臨界点を持つことは非常に珍しく、また水では3種類目の臨界現象の発見となる。

る。

- (2) 高压の液体(超臨界水)を圧縮して氷 VII が生じる過程で、未知の準安定結晶が生じることをつきとめ、その結晶構造を明らかにした。この結晶は単位胞が21分子からなり、氷 XVI、氷 V に次いで大きな繰り返し単位をもつ。また、水素結合している領域とプラスチック的な領域(分子が自由回転する)が一つの単位胞の中に混在する点もこれまでにない特徴である。
- (3) 通常の氷(Ih)が融解する過程を詳細に解析し、対欠陥の生成と分離が融解の最初のきっかけとなることを明らかにした。この研究では、結晶構造の構造の近さを計量する新たな手法を提案した。本研究は Nature 誌 Cover article に選ばれた。
- (4) メタンハイドレートの分解過程を詳細に解析し、分解速度を決定する全因子を明らかにした。ハイドレートが分解して生じる泡が分解速度を支配していること、泡の生成を制御すれば分解速度を制御できることを明らかにした。

クラスレート族の安定性の理論に関して飛躍的な進展はなく、新規な安定相の発見・予言には至らなかった。

- (5) クラスレートハイドレートの安定性に関する理論を拡張した。従来の理論が、ゲスト分子が含まれない空のハイドレートを基準状態としていたのに対し、完全充填状態を基準状態ととりなすことで、より精度の高い計算が可能となった。
- (6) クラスレートハイドレートの結晶構造則をより明快に理解できる、一般化相図を提案した。一般化相図を作成すれば、どの結晶構造が安定相として出現しうるか、ある準安定相の安定性がどのような条件下で安定相に近づくか、といった、安定性に関する基本的な情報を、ゲスト分子の種類や混合比や圧力などに関係なく知ることができるので、未知の結晶構造を探索したい人のための「地図(Atlas)」の役割をはたす。

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 18 件)

1. Hakim, L., Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H. 水素を含む高压氷の構造と熱力学的安定性. 高压力の科学と技術= The Review of high pressure science and technology 24, 265-269 (2014). doi:10.4131/jshpreview.24.265
2. Yagasaki, T., Matsumoto, M., Andoh, Y., Okazaki, S. & Tanaka, H. Dissociation of Methane Hydrate in Aqueous NaCl Solutions. J. Phys. Chem. B 118, 11797-11804 (2014).
3. Matsumoto, M. Frozen, Mostly. JPSJ News and Comments 11, 13 (2014).
4. Matsumoto, M., Himoto, K. & Tanaka, H. Spin-One

- Ising Model for Ice VII–Plastic Ice Phase Transitions. *J. Phys. Chem. B* 140821170724002 (2014).
5. Mochizuki, K., Himoto, K. & Matsumoto, M. Diversity of transition pathways in the course of crystallization into ice VII. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 16419-16425 (2014).
 6. Yagasaki, T., Matsumoto, M., Andoh, Y., Okazaki, S. & Tanaka, H. Effect of Bubble Formation on the Dissociation of Methane Hydrate in Water: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* 118, 1900–1906 (2014).
 7. Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H. Spontaneous liquid-liquid phase separation of water. *Phys. Rev. E* 89, 020301 (2014).
 8. Nakayama, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H. On the thermodynamic stability of hydrogen hydrates in the presence of promoter molecules. in SOLAR CHEMICAL ENERGY STORAGE: SolChES 46–52 (AIP). doi:10.1063/1.4848090
 9. Himoto, K., Matsumoto, M. & Tanaka, H. Yet another criticality of water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* – (2013).
 10. 田中秀樹, 松本正和 (2013) ガスハイドレートの熱力学的安定性について、高圧力の科学と技術、23, 94-102.
 11. Mochizuki, K., Matsumoto, M. & Ohmine, I. Defect pair separation as the controlling step in homogeneous ice melting. *Nature* 498, 350–354 (2013).
 12. 松本正和, 田中秀樹 (2013) 立体フラレン型化合物の構造選択則、低温科学 71, 161-171.
 13. 樋本和大, 松本正和, 田中秀樹 (2013) プラスチック氷の構造とダイナミクス、低温科学 71, 131-140.
 14. Matsumoto, M., & Tanaka, H. (2012) Metastable Polymorphs of Clathrate Hydrate. *Journal of the Physical Society of Japan*, Volume 81 Supplement A, SA005.
 15. Himoto, K., Matsumoto, M., & Tanaka, H. (2012). Rotational Dynamics of Plastic Ice. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 81SA, SA023.
 16. Hakim, L., Matsumoto, M., Koga, K., & Tanaka, H. (2012). Inclusion of Neon Inside Ice I_c and Its Influence to the Ice Structure. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 81SA, SA018.
 17. Matsuo, M., Takii, Y., Matsumoto, M., & Tanaka, H. (2012). On the Occupancy of Carbon Dioxide Clathrate Hydrates: Grandcanonical Monte Carlo Simulations. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 81SA, SA027.
 18. Yamakawa, Y., Matsumoto, M., & Tanaka, H. (2012). Structure and Dynamics of Aqueous Solutions of Electrolytes in Confined Space. *Journal of the Physical Society of Japan Supplement*, 81SA, SA025.
- [学会発表](計 27 件. 招待講演を抜粋)
1. 2015-3-18 放射光・中性子によるセラミックス原子相関解析研究会、松本 正和, "高圧と低圧での水の結晶化相転移", 岡山(岡山大学)
 2. 2015-2-21 国際研究集会「Topological Data Analysis and Materials Science」, Masakazu Matsumoto, "Complex network structure and dynamics of water", 仙台(東北大 WPI-AIMR)
 3. 2015-2-15 スパコンを知る集い in 島根 ~ 「京」, そしてその先へ~, 松本 正和, "スパコンで水を研究する ~シミュレーションによる水・氷・ハイドレートの科学~", 松江市(松江テルサ)
 4. 2015-1-20 セミナー, 松本 正和, "ネットワークとしての水", 福岡県飯塚市(九州工業大学)
 5. 2014-12-6 九州工業大学サイエンスカフェ, 松本正和, 「分子と分子模型」, 福岡県飯塚市(九州工業大学飯塚キャンパス)
 6. 2014-11-14..15 エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ「氷の準液体相と不凍現象」, 松本正和, 「分子動力学法による水の自発的液液相分離」, 大阪府寝屋川市(大阪電通大 駅前キャンパス)
 7. 2014-9-17 第 14 回メタンハイドレート研究アライアンス講演会, 松本正和, 「氷、ハイドレートの核生成」, 東京都(産総研臨海副都心センター)
 8. 2014-9-17 第 14 回メタンハイドレート研究アライアンス講演会, 松本正和, 「ゲストによるハイドレート構造の選択性の理論」, 東京都(産総研臨海副都心センター)
 9. 2014-9-3 液体の化学夏の学校, 松本正和, 「氷と水のはざま」, 岡山(関谷学校)
 10. 2014-8-23 未来をひらくスーパーコンピュータ ~ 「京」からその先へ 限りなき挑戦 ~, 松本正和, 「スーパーコンピュータによる水・氷・ハイドレートの科学」, 東京(科学技術館サイエンスホール)
 11. 2014-8-9 The 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014), Masakazu Matsumoto, Kazuhiro Himoto, Kenji Mochizuki, and Hideki Tanaka, "Phase transitions and critical phenomena of ice under high pressure", Montreal, Canada.
 12. 2014-7-27 Miniconference on water, Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, "Spontaneous separation in the supercooled water", Boston, MA, USA (Boston University)
 13. 2014-6-28 International Workshop "Over the Barriers of Transition Paths: Dynamical Processes in Proteins and Complex Molecular Systems", Masakazu Matsumoto, "Melting and freezing dynamics of water", Machida (Tokyo Institute of Technology).
 14. 2014-6-26 The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics(STAC8), M. Matsumoto, "Melting Dynamics of Ice", Yokohama (Mielparque Yokohama).
 15. 2014-5-14 岡山県高等学校教育研究会理科部会総会, 松本正和, 「計算機シミュレーションによる水・氷・ハイドレートの科学」, 岡山(岡山大)
 16. 2014-3-31 首都大真庭研セミナー, 松本正和,

- 「水と氷のシミュレーション」東京都八王子市
(首都大学東京南大沢キャンパス)
17. 2014-3-30 日本物理学会第 69 回年次大会シンポジウム「氷の結晶成長 -実験とシミュレーションによる最近の進展-、松本正和、「氷の相転移と臨界現象」, 神奈川県平塚市(東海大学湘南キャンパス)
 18. 2014-3-27 日本化学会第 94 春季年会中長期企画講演、松本正和、「単純な分子が生みだす複雑な挙動 -水の相転移ダイナミクス-」, 名古屋市(名古屋大学東山キャンパス)
 19. 2014-3-17 Physics and Chemistry of Ice (PCI2014), M. Matsumoto, K. Himoto, and H. Tanaka, "A plastic phase of water and its critical phenomena", Hanover, NH, USA (Dartmouth college).
 20. 2014-3-5 「水シグナリングの分子動態から病態へ」研究会、松本正和、「過冷却水の構造と物性」, 福井県福井市(福井大学)
 21. 2013-11-3 第 60 回日本臨床検査医学会学術集会シンポジウム、松本正和、「低温の水・水溶液の特異な物性」, 神戸市(神戸国際会議場)
 22. 2013-9-25 日本物理学会秋季大会、松本 正和、矢ヶ崎 琢磨、田中 秀樹、「構造から考える水の液液共存」, 徳島市(徳島大学)
 23. 2013-7-19 第 2 回シンポジウム「生命科学に取り組む異分野の融合と交流の推進：スーパーコンピューター京と生命科学」,松本正和、「水の相転移ダイナミクス」, 岡山市(岡山大学)
 24. 2013-6-4 岡山大学 Future Session、松本正和、「氷の融け方を探る」, 岡山市(岡山大学)
 25. 2012-11-28 Workshop on Structure and Dynamics of Water in Gas, Liquid and Solid Phases, Masakazu Matsumoto, "Structure Selectivity of Clathrate Hydrates", Taipei, 臺灣.
 26. 2012-11-16 Masakazu Matsumoto, "Structure Selectivity of Clathrate Hydrates", Small workshop on Recent topics in Physics and Chemical Physics, 岡山大学理学部.
 27. 2012-7-30 阪大タンパク研文月フォーラム、松本正和、「過冷却水の微視的描像」, 吹田市(阪大吹田キャンパス)

〔図書〕(計 1 件)

Tanaka, H. and Matsumoto, M. (2013) Statistical Mechanical Approach to the Thermodynamic Stability of Clathrate Hydrates, Adv. Chem. Phys. 152, 421-462.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

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