

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288008

研究課題名(和文) 新奇な高压氷の理論的予測とその相挙動

研究課題名(英文) Theoretical prediction of new ice polymorphs and their phase behaviors

研究代表者

田中 秀樹 (Tanaka, Hideki)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80197459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：新たに発見された氷XVIとその他のハイドレート格子に対して、負の熱膨張率をはじめ種々の物性を理論的に予測・計算した。さらに、これらにゲスト分子が導入されてクラスレートとなったときに起こる、ゲストによる収縮や負の膨張率の消失などの物性の大きな変化の機構を解明した。また、ハイドレート分解過程の大規模並列計算により、実験に近い穏やかな条件でのメタンハイドレートの分解のシミュレーションを行い、分解機構を明らかにした。さらに、氷VII相に隣接するプラスチック相について、高温高压側では、その相境界は一次相転移としてではなく、臨界線として現れること大規模長時間のMDシミュレーションから示した。

研究成果の概要(英文)：We have calculated various thermal properties of ices including ice XVI such as the negative thermal expansivity. It is also found a possible mechanism for contraction of ice upon accommodation of guest spaces and disappearance of the negative thermal expansivity. Large scale molecular dynamics simulations, which are much closer to laboratory conditions, have been performed to investigate a dissociation mechanism of methane clathrate hydrate. A large and a long time molecular dynamics simulation reveals that a plastic phase of water transforms to ice VII via second order phase transition in high temperature and pressure condition, whereby a critical line replaces the usual phase boundary of first order.

研究分野：化学

キーワード：水 氷 ハイドレート シミュレーション 高压

## 1. 研究開始当初の背景

水は我々のもっとも身近にあるという意味での液体の代表ではあるが、典型的な液体ではない。同様に氷も、低温での負の熱膨張率、残余エントロピー、圧力融解、16 を超える結晶の多形、複雑な結晶とアモルファス氷の対応、固溶体であるガスハイドレートの存在、など枚挙に暇が無い。古くから知られた相についての状態図であるが、1 GPa 以下に多くの相があり、また近年も準安定であるが新規な構造が発見されている。さらに、最近の理論予測も含めれば、大気圧から 1TPa まで広範囲にわたり、温度も 極低温から 2000 K に分布している。これらは 100 年以上をかけて、高温や高圧における測定法の発展により、順次発見されるに至っている。多様な氷の研究は、物理化学的に重要であるだけでなく、彗星や天王星・海王星およびその衛星での存在予想からも、相と構造の同定が期待されている。

多様な氷構造を決定している要因を、水素結合ネットワークも含めた構造の観点から理解することは、それ自体学術的に興味深いだけでなく、新規な氷の発見の手掛りを与える点でも重要である。低圧での氷構造は、4 水素結合により特徴付けられていることは明白である。このことは、ナノスペースに束縛された新規な結晶構造においても成立することを指針として、チューブ状やシート状の氷を予測し、後に実験で確認された(甲賀、田中ら、*Nature* 2000,2001)。また、高圧領域(1-10GPa)で実験的に不確定な融解曲線を説明するために、プラスチック氷の存在を予測して、この分野の研究の端緒を開いた(田中ら *J. Chem. Phys.* 2008)。

更なる多様性は、疎水性ゲスト分子との混合による固溶体(ガスハイドレート)によりもたらされる。我々は、現在までに未発見の構造も含めて、ケージ構造とゲスト分子の相

相互作用の一般的な関係を見出した(松本、田中、*J. Phys. Chem. B*, 2011)。水素やメタンを含めた種々のガス貯氷はゲスト分子の貯蔵や蓄冷手段としての可能性を広げるためにも、それらが安定・準安定に存在する熱力学的条件やゲスト種の特定期待されている。

## 2. 研究の目的

系統的な探索のために、個別の結晶構造の検討に優先して、まず大域的な圧力領域での構造決定要因を検討する。これまでに分かっている相挙動は、圧力印加による氷の相と構造においては、低圧から高圧に向かって、水素結合による四面体構造、空間の充填率が順次支配的な因子であることを示唆している。この主要な因子が大域的圧力領域での基本的な構造を決定し、次の因子の制御下に移行するまでは、圧力の増加に伴う小規模な体積減少と歪の増大などによる大域内の多形、のような階層を考えることができる。

上記の圧力領域に対して、ガスハイドレートを除いて、低圧での構造探査は、ほぼ完了していると考えられる。本研究では、(1)これまであまり考慮されてこなかった空間充填の効果が支配的な圧力領域(1-100GPa)における新規な氷、(2)ガスハイドレートのゲスト種と熱力学的条件と設定による新規な構造を、主な研究対象とする。

水素結合の重要性を有しながらも、低圧の氷では犠牲にしてきた充填の効果が支配的になる場合における、新規な氷を探索する。前述のように、プラスチック氷では圧力上昇にしたがって、数種類の新規な構造が現れることを我々は示してきた。この結果を基礎として、幾つかの候補が考えられる水素結合網を保持した氷の可能性を探り、またプラスチック氷の相挙動を明らかにするとともに、実験に対する指針を提供する。

ガスハイドレートの構造候補は、合金に対

する Frank-Kasper 相の双対構造であり、その構造自身とゲスト分子による安定化について、安定相の選択則を見出した。これらを、複数ゲスト種も含めた具体的分子に適用して、準結晶構造や水分子の一部がゲストと置き換わったセミクラスレートも含めた新規なガスハイドレート生成のための条件を探る。これらの結果から、ガス貯蔵の最適な条件を明らかにし、水素やオゾンのようなガス貯蔵へのより簡便な実用化への基礎を提供する。

本研究では、氷の既知の相の構造と安定性の包括的な理解を目指し、それに基づいて新規な相の予測・提案を行うことを目的とする。そのために、低温中圧での結晶での水素結合の役割、低温での特異な物性、ガスハイドレートの水素結合ネットワークとゲスト分子の役割、に注目して、熱力学的条件と構造・エネルギーの関連を明らかにする。このために、我々が開発した結晶の自由エネルギー計算を行い、新規な準安定もふくめた相の可能性とその物性を探る。

### 3. 研究の方法

(1) ゲスト分子を包接していない氷 XVI では、体積が固定された場合の系の熱力学ポテンシャルは Helmholtz 自由エネルギーであり、(i) 相互作用エネルギーが極小である分子配置におけるエネルギー、(ii) 振動自由エネルギーと (iii) プロトン位置の乱雑さに由来する残余エントロピー項からなる。低温では格子をなす水の振動を良い近似で調和振動的であるとみなすことができる。当該の氷 XVI の水分子間相互作用エネルギーには、配向の自由度のためかなり大きな分布がある。このために、大きな系（分子数）かつプロトン無秩序な構造を多数（100 程度）生成する。このようにして生成した構造について、適切な水分子間相互作用を選択して、対応する相互

作用エネルギー極小構造を求め、振動解析により調和振動の自由エネルギーを計算する。一定圧力下 ( $p$ ) では、この体積  $V$  と温度  $T$  を変数とする熱力学ポテンシャルに  $pV$  項を加えた関数が、最小値をとるような  $V$  が、平衡の体積を与えるという原理を適用する。このようにして、与えられた温度と圧力下の平衡体積をはじめ種々の熱物性を計算できる。また、クラスレートハイドレートに関しては、これまでに我々が提案してきた統計力学的方法をさらに発展させることにより、ゲスト分子による熱力学ポテンシャルへの寄与を導出する。すなわち、平衡のクラスレートハイドレートの対応する熱力学ポテンシャルは、ゲストを包接しない氷 XVI の自由エネルギーに加えて、ゲスト分子の化学ポテンシャルと空洞占有の自由エネルギーにより記述できることを導く。この熱力学ポテンシャルから、平衡でのゲスト占有率をはじめ熱膨張率などを計算する。ゲストと水の引力の役割を検証するため、液体論の摂動法に基づいて引力項を除去し、斥力のみを有する仮想的なゲストなどについても調べる。注目するのは低温での物性であるが、小さなネオンやアルゴンではゲスト分子の空洞中での水分子との相互作用に由来するポテンシャルはキセノンとは異なり非調和性が大きいので、空洞中心から動径方向のポテンシャルに対応した Schrödinger 方程式を数値的に解くことにより得られたエネルギー固有値から、空洞占有の自由エネルギーを計算する。

(2) 天然ガスの回収や、ハイドレートを利用したガスの保存・輸送過程を効率的に進めるためには、ハイドレート分解過程の理解が欠かせない。このため大規模並列計算を行い、実験に近い穏やかな条件でのメタンハイドレートの分解のシミュレーションを実施する。

(3) 我々が示した液体と氷 VII の間に介在すると期待されるプラスチック氷の、相転移の性質とより高圧における多様なプラスチック氷の物性と相挙動を明らかにする。より具体的には、体心立方のプラスチック相が出現する 10 GPa 程度以上の圧力における、結晶-プラスチック転移の挙動を MD シミュレーションなどにより調べ、より正確な相挙動についての提案をおこなう。

#### 4. 研究成果

(1) 水素ハイドレートや filled ice は、水素貯蔵手段の一つとして期待されている。我々は実験家、理論家の双方が利用する標準理論である van der Waals-Platteeuw 理論を拡張して相平衡を取扱うために、圧力と温度を独立変数として、さらに籠構造内のゲストの多重占有なども考慮された新しい理論手法を構築した。これにより、実験測定が容易ではない、極めて高い圧力におけるハイドレートの物性予測を、比較的簡易に行うことが可能となった。

新たに発見された氷 XVI はクラスレートハイドレート構造の一種(CS-II)から、ネオンを減圧除去した準安定氷であるが、クラスレートハイドレートは Frank-Kasper 構造と双対であり、ほかに多数の結晶構造があり得る。例えば CS-I (立方), CS-II (立方), HS-I (六方), TS-I (正方) など多種の格子に対して、最安定構造を探索し、それらに期待される低温での負の熱膨張率をはじめ種々の物性を理論的に予測・計算した。また、これらにゲスト分子が導入されてクラスレートとなったときに起こる、ゲストによる収縮や負の膨張率の消失などの物性の大きな変化の機構を明らかにした。

(2) ハイドレートから放出されたメタンの泡の生成により、分解速度が上昇するという機構を見出した。また、海水中に存在する

NaCl や、メタンハイドレート生成抑制剤として石油産業で広く利用されているメタノールにより、分解機構がどのように変化するかを、分解の中間状態の自由エネルギーの観点から明らかにした。

(3) 氷 VII 相に隣接するプラスチック相について、高温高圧側では、その相境界は一次相転移としてではなく、臨界線として現れること大規模長時間の MD シミュレーションから示した。また、この一次と二次相転移の境界である三重臨界点の位置とその付近での、臨界指数のクロスオーバーなどの物性についても明らかにした。

#### 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 20 件)

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Anomalous thermodynamic properties of Ice XVI and metastable hydrates, *Phys. Rev. B* **93**, 054118 (8 pages), (2016). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.054118

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Mechanism of slow crystal growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 3305–3313 (2016). 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10293

Tatsuya Nakamura, Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Thermodynamic Stability of Ice II and Its Hydrogen-Disordered Counterpart: Role of Zero-Point Energy, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1843–1848 (2016). 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09544

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto,

and Hideki Tanaka, Effects of hermodynamic inhibitors on the dissociation of methane hydrate: a molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32347-32357 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/c5cp03008k

Masakazu Matsumoto, Takuma Yagasaki, and Hideki Tanaka, Chiral ordering in supercooled liquid water and amorphous ice, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 197801(4 pages) (2015). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.197801

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Adsorption mechanism of inhibitor and guest molecules on the surface of gas hydrates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **137**, 12079–12085 (2015). 査読有. DOI: 10.1021/jacs.5b07417

Takuma Yagasaki, Kazuhiro Himoto, Tatsuya Nakamura, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka, Structure, dynamics and thermodynamic stability of high-pressure ices and clathrate hydrates, *Molec. Simulation*, **41**, 868-873 (2015). 査読有 DOI: 10.1080/08927022.2014.951642

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka, Reply to “Comment on ‘Spontaneous liquid-liquid phase separation of water’”, *Phys. Rev. E.* **91**, 016302 (2 pages) (2015). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevE.91.016302

Kazuhiro Himoto, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka, Spin-One Ising Model for Ice VII. Plastic Ice Phase Transitions, *J. Phys. Chem. B* **118**, 13387-13392 (2014). 査読有 DOI: 10.1021/jp5049502

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Yoshimichi Andoh, Susumu Okazaki, Hideki Tanaka, Dissociation of Methane Hydrate in

Aqueous NaCl Solutions, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11797-11804 (2014). 査読有 DOI: 10.1021/jp507978u

Kazuhiro Himoto, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Yet another criticality of water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5081-5087 (2014). 査読有 DOI: 10.1039/c3cp54726d

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, Spontaneous liquid-liquid phase separation of water, *Phys. Rev. E.* **89**, 020301(R) (5pages) (2014). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevE.89.020301

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Yoshimichi Andoh, Susumu Okazaki, and Hideki Tanaka, Effect of Bubble Formation on the Dissociation of Methane Hydrate in Water: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1900-1906 (2014). 査読有 DOI: 10.1021/jp412692d

Takato Nakayamai, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka, On the thermodynamic stability of hydrogen hydrates in the presence of promoter molecules, *AIP Conf. Proc.* **1568**, 46 -52 (2013). 査読有 DOI: 10.1063/1.4848090

矢ヶ崎琢磨、松本正和、田中秀樹、メタンハイドレートが融けるしくみ、化学同人「月刊化学」**69**, 29-33 (2014). <http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku01/c6910/c69010-yagasaki/>

〔学会発表〕(計39件)

田中秀樹、TCCI報告4 重点課題「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」、計算分子科学研究拠点 第6回研究会、2016年3月14日、愛知県岡崎市

田中秀樹、サブ課題C「エネルギー・資源の有効活用 - 化学エネルギー」、文部科学省 ポスト「京」重点課題5「エネルギーの効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第2回公開シンポジウム、2016年3月7日、愛知県岡崎市

Masakazu Matsumoto, "Precursors of ice nucleation", Princeton workshop on ice nucleation, 2015年4月23-24日, Princeton, USA

Hideki Tanaka, Thermodynamic Stability and Melting Dynamics of Clathrate Hydrates, 4<sup>th</sup> CBNM2015-NAGANO, 2015年3月17日, 長野県長野市

Hideki Tanaka, Structure, Dynamics and Thermodynamic stability of Clathrate Hydrates and High Pressure Filled Ices, The 5<sup>th</sup> Annual Basic Science International, 2015年2月11日, Malang, インドネシア

田中秀樹、「京」を用いたメタンハイドレート融解ダイナミクス、「自然科学における階層と全体」シンポジウム、2015年1月20日、愛知県名古屋市

田中秀樹、水、氷、メタンハイドレートの相転移と水分子の動き、3DCMS 2014、2014年12月6日、福岡県飯塚市

田中秀樹、水素ハイドレートとfilled iceの安定性、第14回メタンハイドレート研究アライアンス講演会、2014年9月17日、東京都

Hideki Tanaka, Structure, Dynamics and Thermodynamic stability of High-Pressure Ices and Clathrate Hydrates, 国立台湾大学理学院講演会、2014年9月4日、Taipei, 台湾

Hideki Tanaka, Structure, Dynamics, and

Thermodynamic, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013年11月18日、兵庫県神戸市

〔図書〕(計1件)

高塚和夫、田中秀樹、東京大学出版会、分子熱統計力学：化学平衡から反応速度まで、2014、234

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

<http://theochem.chem.okayama-u.ac.jp/>

## 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