



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	「氷、水及びクラスレート水和物の物性に関する研究集会」に見るクラスレート水和物に関する物性研究の発展
Author(s)	内田, 努; Uchida, Tsutomu; 伊藤, 英之助 他
Description	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 173-181
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8330
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEI0N173-181.pdf





「氷、水及びクラスレート水和物の物性に関する研究集会」に見るクラスレート水和物に関する物性研究の発展

内田 努 北海道大学, 伊藤英之助 キヤノン株式会社

クラスレート水和物の物性研究は、この10年間で長足の進歩を遂げている。その理由は、様々な実験的手法がクラスレート水和物の測定に応用できるようになって来たこと、コンピュータの進歩により大規模かつ高精度なシミュレーションが可能になってきたこと、そしてそれらを融合してクラスレート水和物という複雑な物質の性質を解明しようと努力してきた研究者の熱意があったからである。本稿では、こうした研究の発展経緯を、一つの研究集会で発表されてきた研究課題をレビューすることで解説する。

1. はじめに

北海道大学低温科学研究所共同利用研究集会「氷、水及びクラスレート水和物のコンピュータシミュレーション」は、平成7年12月に始まった。当該研究会は、当時水分子に関連する研究を行っていた北海道大学の研究者を中心として、その固体である氷及びクラスレート水和物に関する情報交流をすべく実施された。この研究会の経緯等の詳細は他稿に譲るとして、本稿はこの研究会とともに発展してきたクラスレート水和物研究について概説したい。まずクラスレート水和物という物質について簡単に紹介し、そのあと当該研究集会で発表され議論されてきたクラスレート水和物に関する研究の流れを概観する。そしてこの研究会で議論されてきたクラスレート水和物研究を中心に、シミュレーションによる手法、実験的手法の観点からこの10年間における研究の進展を論じ、最後にこれらの融合研究の必要性和今後の展開について述べたい。なお、本研究会で発表された内容については「参考文献」としては標記せず、一般論文に発表された内容について後述の参考文献一覧に載せた。

2. クラスレート水和物の物性

クラスレート水和物とは、メタンのような疎水性の分子と水分子とから生成される氷状固体物質である。水分子が低温・高圧条件下でクラスレート水和物生成分子(ゲスト分子と呼ぶ)と接すると、図1に示すような籠状構造(ケージと呼ぶ)を作ってゲスト分子を包接する。

その発見の歴史は古く、19世紀にファラデーによって発見された。その後1930年代までにX線回折法の発展により結晶構造の解析が進み、数多くのゲスト分子と結晶構造との関係が見出された。1950年代に入ると、寒冷域に敷設された天然ガスパイプラインの閉塞事故がクラスレート水和物によるものであることが判明し、生成条件の把握とその回避方法の研究が盛んに行われた。この研究は、天然ガス源が大水深化しているなどの理由から、現在でもなおクラスレート水和物研究の一つの大きな研究テーマである。1990年代には、地球温暖化ガスの地球大循環の究明と制御技術の開発テーマとして、再びクラスレート水和物研究がクローズアップされた。そして21世紀にはいると、日本近海に多量の天然ガスがクラス

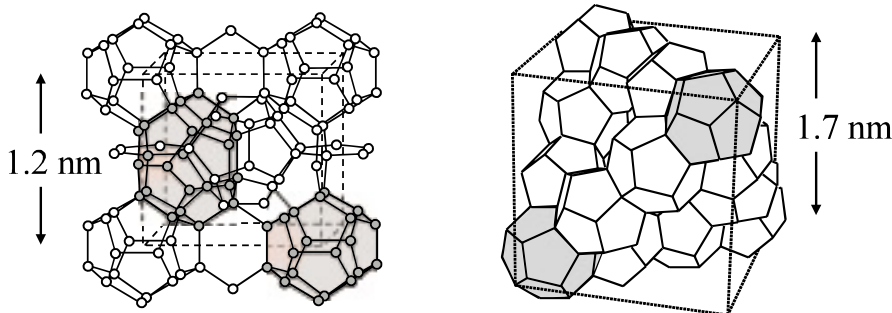


図1：クラスレート水和物の結晶構造(左I型、右II型)
図中立方体は各結晶構造の単位胞を示し、長さはその1辺を表す。
色をつけた多面体(I型は12面体と14面体、II型は12面体と16面体)が各結晶構造の基本ケージを表し、ケージの頂点は水分子となる。
ゲスト分子はこれらのケージ中に1分子包接されて、クラスレート構造を安定化する。

レート水和物として賦存している可能性が指摘され、一次資源に乏しい日本は国家プロジェクトとしてこの開発に取り組んでいるところである。

クラスレート水和物を生成する温度・圧力条件はゲスト分子の種類によって異なり、例えば0°Cの温度状態における生成圧力は、ゲストがメタン分子のCH₄ hydrateの場合2.5 MPa以上、二酸化炭素分子のCO₂ hydrateの場合1.2 MPa以上、空気分子のair hydrateの場合なんとその10倍の12 MPa以上の圧力が必要となる。そのため、水深500 m以上の深海底ではCO₂はクラスレート水和物になることがわかる。地球温暖化の主要因とされるCO₂を回収し、大気中への放出を抑制しようとする研究が行われているが、そのひとつのオプションとして海底に注入することでクラスレート水和物として海底に固定するという提案がなされているのは、こうした物性を反映したものである。

また結晶構造もゲスト分子の種類によって異なり、気体分子をゲストに持つようなクラスレート水和物（ガスハイドレート、と呼ばれることもある）は、主として図1に示すようなI型（立方晶、格子定数1.2 nm）やII型（立方晶、格子定数1.7 nm）の結晶構造をとることが知られている。通常ひとつのケージには1分子までゲスト分子を包接することができる。従って各結晶構造におけるゲスト分子1分子に対する水分子の数（水和数）は、I型大小ケージ占有ゲスト分子の場合5.75（CH₄ hydrateなど）、I型大ケージのみ占有するゲスト分子の場合7.67（エタン分子をゲスト分子とするC₂H₆ hydrateなど）、II型大小ケージ占有ゲスト分子の場合5.67（空気分子をゲスト分子とするair hydrateなど）、II型大ケージのみ占有するゲスト分子の場合17（プロパンをゲスト分子とするC₃H₈ hydrateなど）となる。つまり、氷状の固体でありながら非常に多くのゲスト分子を含んでいるという特徴を持つ。例えばCH₄ hydrateの場合は0°C、0.1 MPa下において約170倍ものメタンガスを包接していることになるので、CH₄ hydrateに火をつけると、炎をあげて燃える（図2）。CH₄ hydrateが「燃える氷」と呼ばれて、近未来の化石燃料の一つとして注目されているのはこのためである。

こうした物性値は、ゲスト分子の種類のみならず、生成条件によっても異なる非化学量論的数値であることが知られている。したがって、生成条件によってその物性値（例えばゲスト分子のケージ占有率が異なれば、その密度が変化する）が変化するという特異な物質であることがわかる。クラスレート水和物の物性値測定が重要であるのは、こうした物質の多様性によるところが大きい。



図2：CH₄ hydrateの燃焼「燃える氷」
（提供：産業技術総合研究所メタンハイドレート研究ラボ）

しかしながら低温・高圧条件下でのみ安定な物質であるため、既存の分析手法ではなかなかその測定が難しい物質であった。

以上のように、クラスレート水和物は基本的には水分子が作る結晶であるため、氷の多形として捕らえる傾向がある。本研究会でも、水分子が作る固体のひとつとして研究テーマに取り上げられている。そのため研究手法も、氷の研究に用いられてきた手法を適応することから始められている。1995年に始まった本研究会が、日本におけるクラスレート水和物研究の発展に大きく貢献してきたことは、こうした背景によるものである。次に、本研究会において発表、議論されてきたテーマを概観し、その研究の発展を振り返ってみたい。

3. 10年間の研究会での クラスレート水和物研究の進展

はじめにも述べたように、この研究会は水分子に関連する研究を行っていた研究者が集まり、その固体である水及びクラスレート水和物に関する情報交流をすべく実

施された。当該研究分野の大先生から、研究に携わり始めた学生に至るまで幅広く参加し、様々な立場、レベルからの研究発表が行われた。その結果、この研究会は次のような特徴を持つユニークなものとなった。

- 1) コンピュータシミュレーションによる計算化学的研究と、実験的研究という二つの研究の流れをうまく引き合わせ、お互いの長所を生かした研究アプローチからそれぞれにメリットのある議論を展開していく。
- 2) 研究内容についての議論は、主として「現象を科学的に理解する」ことに主眼が置かれ、コンピュータシミュレーションによる微視的、理想的条件から実験等における巨視的、複雑な条件まで妥協を許さない議論を行う。
- 3) 開始当初、まだ認知度の低かったクラスレート水和物を、氷の多形のひとつとして統一的に扱い、氷物性研究で蓄積されてきた知見、ノウハウなどを積極的にクラスレート水和物研究に取り入れていく。

筆者らを始めこの研究会に参加する若手研究者は、しばしば上記1), 2)の特徴のためしばしば戸惑い、驚き、そして先輩研究者から叱咤激励され、育てていただいた。そして何より、開始当初あまり知名度が高くなく研究者人口が少なかったクラスレート水和物の研究については、本研究会を通じて多くのことを学び、研究協力を受け、次第にその基盤を築いていくことができた。

クラスレート水和物の研究が、本研究会の発展とともに発展してきたことは、次のようなデータからも読み取れる。図3は、研究会における発表数の推移を示す。開催期日2日間、という時間的制限の中で順調に発表数が増えていることがわかる。これら発表のうちクラスレート水和物に関連する発表について、シミュレーション研

究(斜線)と実験的研究(点描)について内数を調べると、年代によりややばらつきがあるが大体5割前後の割合を占めており、総発表数の伸びとともにクラスレート水和物に関する研究発表数も伸びていることがわかる。特にここ数年間における実験的研究発表数の伸びが大きいことがわかる。こうした数字的な変化をより具体的にみるため、シミュレーション研究、実験的研究それぞれについて、研究内容の発展を概観してみた。

3.1. クラスレート水和物のシミュレーション研究

本研究会の第1回には、カナダ国立研究機構(National Research Council of Canada)のJohn S. TSE博士による特別講演が行われた。日本でのクラスレート水和物の研究は、この頃まだ黎明期であったと思う。

本研究会では初期の頃より、クラスレート水和物に関するシミュレーション研究が報告されていた。そのひとつが、分子を剛体球として記述し、水分子-水分子相互作用、水分子-ゲスト分子、ゲスト分子-ゲスト分子相互作用をそれぞれ異なるモデルで表した分子動力学(MD)シミュレーションである。この手法は、分子間力だけを考慮するので比較的大きな系を取り扱うことができ、また計算できる時間スケールもその当時に数十ピコ秒程度と長いという利点を持っているため、実験で取り扱える時空間スケールに近づけることができる。この手法に用いる分子のポテンシャルを最適化するため、田中はグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを適応した。この最適化により、水分子-ゲスト分子相互作用をより正確に記述できるようになった。こうしたMDシミュレーションにより、 C_3H_8 のような非球対称分子をゲスト分子に持つクラスレート水和物の基準振動

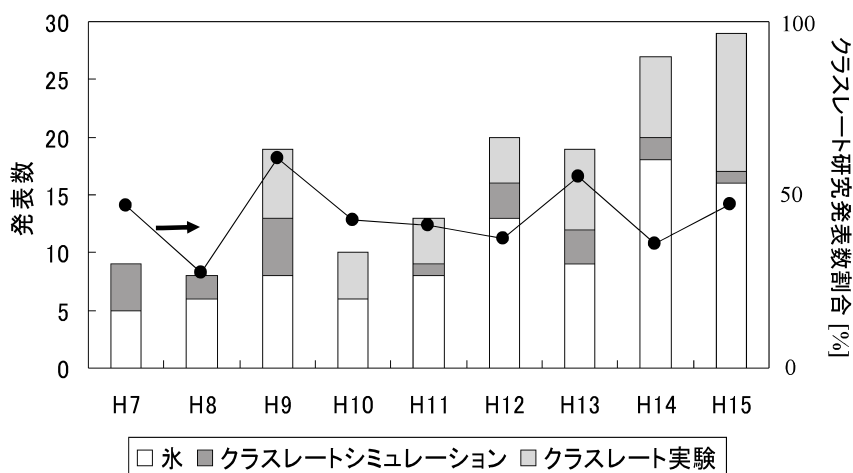


図3：研究会におけるクラスレート水和物関連研究発表数の推移
斜線棒グラフはシミュレーション研究、点描棒グラフは実験的研究をあらわす。折線グラフは全発表数に対するクラスレート水和物の発表数の割合を0~100%で表したものである。

を解析した結果、水よりもクラスレート水和物の熱膨張率が大きいという特性は、ゲスト分子のケージ内振動の影響が大きいことに起因することが明らかになった。

その一方で、河村の研究室で開発された KKY ポテンシャルを用いた MD シミュレーションが本研究会で報告されてきた。このシミュレーションは構成分子を原子集合体として取り扱うため、分子内振動が計算で求められ、各原子の存在状態を知ることができるという利点を持っている。そのため、中性子非弾性散乱やラマン分光法などの実験的研究成果と対比しやすいのである。N₂ ハイドレートや、メタンハイドレートのゲスト分子の分子内振動モードが、ケージ毎にどのような振動数変化があるかを明らかにした。

研究対象も、始めは南極氷床水中に存在する air hydrate であった。これは、研究会開始当初において、参加研究者の間で最も積極的に研究されており、分光学的測定を始め多くの定量的データがそろっていたためである。この研究により MD シミュレーション法によるクラスレート水和物の物性研究が確立されると、air-hydrate については水中における空気分子の拡散過程といった air hydrate の生成過程に関連した研究や、空気分子(ゲスト分子)と水分子(ホスト分子)との相互作用といった air hydrate の物性的研究へと発展していった。

一方実験的研究対象の多様化に伴って、MD シミュレーションの研究対象もゲスト分子が CO₂ や CH₄ のクラスレート水和物へと発展していくこととなる。ゲスト分子が空気分子(N₂ や O₂)のような 2 原子分子から CO₂ (3 原子分子)、CH₄ (5 原子分子)と構成原子が増加するに従って計算に必要なポテンシャルパラメータの精密化がだんだん難しくなっていった。研究会では毎年のように実験データと計算結果との比較が行われ、次第にその精度を高めていった。堀川らは、KKY ポテンシャルにより CO₂ ハイドレートの MD 計算を行ない、ケージ内での分子の配向、ケージサイズによる N₂ 分子の分子内振動数の違いを明らかにした。¹⁾

またシミュレーション手法も実験データに基づく経験的パラメータの決定法から、半経験的分子軌道法や非経験的分子軌道法を用いたものが導入され、その精度を高めていくことになる。近年伊藤らは、アルゴン (Ar) 等の希ガス分子をゲスト分子とするクラスレート水和物の MD シミュレーション計算²⁾により、後に行われる中性子散乱やラマン分光などの実験的研究に先立ち分光学的データを提供できるようになった。希ガス分子は例えばラマン分光法等では実験的に決定できないため分光学的研究はほとんど行われていないが、ゲスト

ホスト相互作用からゲスト分子のケージへの占有状況を任意に変化させたときのホスト格子の分光学的データを計算することができるのである。またクラスレート水和物の籠状構造の中には、2 つ以上にゲスト分子は包接されないとされてきたが、条件によってはこの過程が成り立たないことが実験から示唆されていた。この結果をシミュレーションによって検証する研究を行われ、計算化学的手法の有効性とその進歩を示した。

半経験的、あるいは非経験的分子軌道法を用いた研究は、MD シミュレーションのパラメータ精密化に用いられるばかりではなく、クラスレート水和物の構造安定性や実験で得られたデータの解析にも積極的に導入された。例えば、堀らは air hydrate の水中での成長を解明するために、水中の気体分子の拡散機構を分子の移動に対するポテンシャル障壁を計算することで考察した。またゲスト分子の違いによるクラスレート水和物の構造選択性 (I 型, II 型, H 型など) を解明するために、凝集エネルギーを求めて考察した。さらに近年では、C₃H₈ 分子の基準振動を解析し、NMR で得られたスペクトルの解析を行っている。

3.2. クラスレート水和物の実験的研究

クラスレート水和物の物性に関する実験的研究については、大まかに言って 2 つの流れとして考えることができる。ひとつはクラスレート水和物の物性を測定するための測定手法の開発研究で、X 線回折法を用いた構造解析やその場観察実験、ラマン分光法を用いたゲスト分子占有率やゲスト分子の振動状態の解析、及び中性子線の散乱や回折を用いたゲスト分子の振動状態の解析などが含まれる。もうひとつは、そうした測定方法を駆使したクラスレート水和物の物性を総合的に理解する研究である。例えば CH₄ hydrate の高圧相の研究や、過冷却水の構造に関する研究などが挙げられる。以下にそれらについて概観してみる。

クラスレート水和物の物性測定法としては、本研究会が開始された当時、X 線による結晶構造の決定やラマン分光法によるクラスレート水和物中に存在するゲスト分子の判別等の研究が主であった。いずれの手法も、常温・常圧下で用いられてきた分析手法を、クラスレート水和物の測定用に低温で測定できるように改造して用いられていた。

X 線回折法により、空気分子や Ar 分子のような小さなゲスト分子が II 型構造をとること^{3,4)}や、分子のファンデルワールス径が 7 Å 以上の大分子がゲスト分子となる H 型クラスレート水和物の発見⁵⁾等、構造解析の分野でもいくつかのトピックスがあった。本研究会では、

これらのトピックスに加えて、CH₄ hydrateの精密構造解析によるゲスト分子占有率の評価法が提案された。またCH₄-エタン(C₂H₆)混合ガスから生成されるクラスレート水和物(CH₄-C₂H₆ hydrate)が、その組成によって結晶構造がI型からII型へ変化することを確認し、格子定数など基礎的物性値の精密測定が竹谷らによって報告された。

一方こうした研究手法のほかに、X線を透過する材質を用いた高压容器を開発し、クラスレート水和物の生成・解離過程をその場観察できるようになった。これは研究室レベルで最も出力の大きいX線発生装置と、X線を透過させながら十分な耐圧・耐冷熱特性を持つアルミニウム合金の使用により、世界で初めて可能になった技術である。竹谷らは、この装置を用いてCO₂やCH₄をゲスト分子とするクラスレート水和物の生成・解離過程のその場観察を行い、これまで光学顕微鏡などを用いた目視による生成反応の観測法から、X線回折による結晶相の定量評価(特に氷とクラスレート水和物の区別など)を可能にした。彼らはさらに氷からクラスレート水和物に変化する際の生成速度を測定し、そのメカニズムを解明した。すなわち核生成に及ぼす気体分子の影響評価や、クラスレート水和物の成長に係わるクラスレート相中の物質移動速度などを定量的に議論することに成功した。

ラマン分光法は、クラスレート水和物中に含まれる分子の振動が他の相(例えば気相や液相)に比べて異なるスペクトルを示すことから、クラスレート相中に包接される分子種の同定に利用されていた。南極やグリーンランド氷床水中に発見された気体包有物がair hydrate結晶であると確認されたのも、ラマン分光法による解析であった⁶⁾。これに引き続き、CH₄ hydrateのラマン分光測定が行われ、クラスレート水和物中のCH₄分子のスペクトルが2つに分離すること、またその強度比が大小各ケージ中に含まれる分子量に比例することなどが明らかにされてきた^{7,8)}。この結果、ラマン分光法がゲスト分子

の占有状態を定量的に把握できる手段としてクローズアップされてきた。これはNMR法による手法の解析という先行技術があったが、可視光を用いるという実験の手軽さと応用範囲の広さから、様々な相や状態下でのラマン分光測定が実施されるようになって来た。

Air hydrateについては、南極氷床氷コア中に含まれる気泡からair hydrate結晶に至るまで深さ方向の精密測定が実施され、気泡からair hydrateへ変化する際の含有気相の組成変化(分別過程)が明らかになった。また気泡が消滅したあとでのair hydrate結晶の成長過程におけるゲスト分子組成の観測から、空気分子の氷結晶中の拡散過程が明らかになった⁹⁾。すなわち、太古の空気を保存しているはずの氷床氷試料も、深部ではair hydrateの成長に伴い気体の移動現象がおきていることが確認されたのである。この問題はシミュレーション研究へと受け継がれ、氷結晶中をどの分子がどれほど拡散することができるか、という定量評価がなされている。

CH₄ hydrateやCO₂ hydrate、及びCH₄-C₂H₆ hydrateなどに関しては、ラマン分光法で得られたゲスト分子の包接状態に関する測定を元に、その生成過程の解析が進められてきた。例えばCH₄ hydrateの生成過程では、水溶液から結晶が成長する際水溶液中でクラスレート構造が存在するというメカニズム(図4)が提唱されていたが¹⁰⁾、これまでその実験的確認がなされていなかった。

岡部らは、高压容器中のCH₄を溶解させた水溶液のラマン測定を行い、その存在を追跡した。その結果水溶液中に溶解したCH₄分子のスペクトルからは、クラスレート構造の大小ケージの中間程度の大きさの空間にCH₄分子が存在していることが示唆された。さらにCH₄ hydrate結晶の周辺では、水溶液中にもかかわらずクラスレート構造と同じダブルピークが存在することを発見した。これらの結果から、水溶液中のCH₄分子の周辺では疎水性水和に対応する水の構造化が生じるが、結晶構造に対応する籠状構造は自発的には生成しないと考

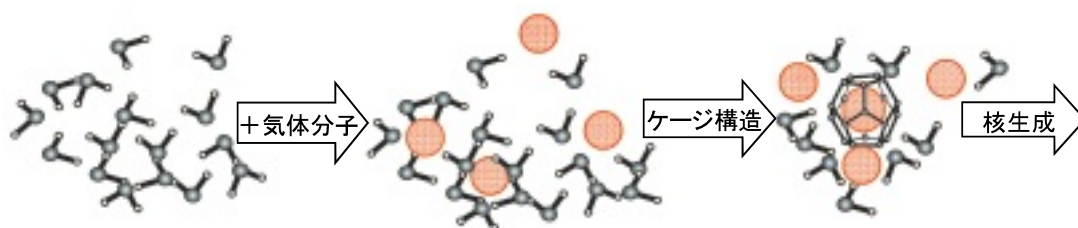


図4：水溶液中からのクラスレート水和物生成メカニズムのモデル (Christiansen and Sloan¹⁰⁾より作図)
水の中にクラスターが存在するが、そこに気体分子が溶解することでケージ構造ができ、それがクラスレート水和物の核へと成長する、というモデルである。

た。ただし結晶周辺では籠状構造が水溶液中でも存在することから、籠状構造は水溶液中でも準安定に存在すると考えられる¹¹⁾。さらに内田らは、溶媒を液体 C₂H₆ や液体 CO₂ などに変えて溶存 CH₄ のスペクトルを観測し、ゲスト-ホスト分子の相互作用が大きいとスペクトルが変化することを見出した。すなわち溶存 CH₄ 分子のスペクトルのピーク位置はその CH₄ 分子の自由空間の平均的大きさを表し、そのスペクトルの広がりには相互作用が大きいほど広がることがわかった。このことは MD シミュレーション研究と対比が行われ、メタン分子の溶媒中での動きを解析することで確認された。ラマン分光法で調べられたゲスト分子のクラスレート水和物中での運動状態は、その後中性子線回折法や NMR 法によりさらに詳細に検討されていった。例えば木田らは、NMR を用いてプロパン (C₃H₈) や CH₄-C₂H₆ hydrate 等のゲスト分子のスペクトルを測定し、構造との関係を詳細に調べて報告している。

これらの他にゲスト分子の振動状態を明らかにした実験として、中性子を用いた研究がある。伊藤らは、クラスレート水和物中の異なるガス分子 (Ar, Xe, N₂, O₂) の低振動数モードを非弾性中性子散乱により観測し、さらに各ホスト格子の振動スペクトルも異なることを示した。また、N₂ hydrate に関しては、200 MPa という高圧条件で作成したサンプルでは、大ケージの二重占有がおこっていることを確認した。^{12,13)} 池田らは、CO₂ hydrate の中性子線回折により、CO₂ 分子のケージ占有率と水和数とを求めた。ここでは CO₂ 分子が小ケージをも占有しており、占有しているケージ自身の歪みも少ないことが明らかにされた。この研究は、NMR による報告¹⁴⁾ と合致している。加美山らは、CH₄ hydrate の中性子線回折を行い、ケージ中の CH₄ 分子の運動状態を詳細に検討した。その結果、CH₄ hydrate が中性子の減速材としても適正を有していることが明らかになった。山室らは SF₆ や Xe といったゲスト分子と水蒸気とを真空蒸着させ、アモルファスクラスレートという相を生成し、その中性子線小角散乱を測定した。この相は、アモルファス氷+ゲスト分子相という混合相ではなく、昇温するとクラスレート相に相変化を起こす。その温度による相変化の様子を詳細に観測した。また田中らはクラスレート水和物を生成する THF やアセトンなどのゲスト分子を含む水溶液の中性子線準弾性散乱、弾性散乱を測定し、水溶液の動的相関や疎水性相互作用による水溶液中局所構造の観察を行った。このように中性子線による実験は、中性子実験施設という限られた場所で行うことができないが、格子振動の観測からホスト-ゲスト分子間に働く

相互作用を解明、定量化する上で非常に重要なデータを提供してくれる手法である。

そして最近では、CH₄ hydrate に γ 線を照射し、ケージ中に包接されている CH₄ 分子をラジカル化するという研究も行われている。そしてラジカル化された CH₄ 分子の存在状態は電子スピン共鳴 (ESR) 法により観測される。谷らはこの研究結果から、CH₄ ラジカルのライフタイムが、クラスレート構造中ではその構造が崩壊するまでという非常に長いものであることを見出し、クラスレート構造の持つ特異的な特徴をまたひとつ発見した。この発見により、天然に存在する CH₄ hydrate の年代測定ができる可能性が示唆された。

クラスレート水和物は、氷の多形としても捉えることができる。このとき、クラスレート水和物の熱伝導率がアモルファス物質並みに低いこと、及び格子を構成する水素結合の秩序化がしにくいといった特異性があることが知られている。これらの特長については、比熱や熱容量といった熱的特性を測定したり、誘電率を測定したりすることで検討が進められた。その結果こうした特性の原因は、水分子が作る格子のほかに自由振動するゲスト分子が存在する事にあることがわかってきた。例えば熱伝導率の低さは、格子を伝わる熱振動のエネルギーがゲスト分子のケージ内での自由振動によって弱められているのである。

以上のようにクラスレート水和物の物性研究に用いられる測定手段は、この 10 年間で非常に開発が進められ、様々な角度から現象を理解することが可能になってきた。そして様々な分析手法を持つ研究者が協力して、ひとつの現象を理解するために研究を行うという共同研究のスタイルが、本研究会では自発的に行われるようになっていった。そこで次に、クラスレート水和物の総合的研究について述べる。

本研究会で話題になったトピックスのひとつに、過冷却水の構造化がある。水が凍結して氷になるとき、水の中で徐々に構造化が進み、あるとき核が形成されるとそこから固相への変化が進行する、というのが一般的に受け入れられているシナリオである。このときの水の構造化とは当然氷の構造を反映したものであると考えられていたが、横山らによる X 線構造解析により、それは水よりもクラスレート構造に近いものであるということが提唱された。この結果を受けて、水のラマンスペクトルを研究していた富永らは、これまで氷のラマンスペクトルを用いても説明できなかったか冷却水のラマンスペクトルのいくつかのピークが、クラスレート構造を想定することで解決されることを見出した。

こうした結果は、クラスレート構造がゲスト分子を溶存させることでのみ形成される特殊なものではなく、水分子が自発的にとりやすい構造であるという直感を生むこととなった。前に述べたラマン分光法による CH_4 溶存水のスペクトル解析から、 CH_4 分子の周囲の疎水性水和構造がクラスレート水和物のケージ構造に似たものであることも、この結果を支持するものであった。またシミュレーションによる水のクラスターの安定構造単位が、氷結晶を作る六員環ばかりではなく、クラスレート構造の基本単位である五員環もあることも、この結果を説明するのに都合の良いものであった。

研究はさらに、クラスレート構造を作るゲスト分子を含む水溶液のクラスター構造の分析へと進んだ。これはレーザー光線を使った Rayleigh-Bullouin 散乱を用いて、水溶液の長距離秩序の形成に関する情報を得たり、質量分析法によってクラスター構造を解析したりする手法が用いられた。また中性子の準弾性散乱や弾性散乱を用いた研究も行われた。クラスター構造自体がコンピュータシミュレーションで扱うような微小空間、短時間現象であるため、実験的な確認を得るためにはまだ超えなければならない技術的問題は数多く残されているが、徐々に両者の時空間的ギャップを埋める技術開発が進められていることは確かである。

もうひとつのトピックスとしては、クラスレート水和物の高圧相の研究が挙げられる。これはダイヤモンドアンビルセルなどの高圧容器の中に水と CH_4 などのゲスト分子とを封入し、一定温度条件下で圧力を上昇させ、その相変化を観測するものである。上記で述べて来たクラスレート水和物に関する研究は、比較的相平衡条件に近い圧力下での観測であり、せいぜい 30 MPa 程度までであった。ダイヤモンドアンビルセルを用いると、圧力範囲は一気に GPa オーダーにまで達し、クラスレート水和物の新しい物性が見出されることになる。世界的にもクラスレート水和物の高圧相の研究は注目されており、イギリスやカナダ、ロシア等の研究者も競って論文を発表してきている^{15,16)}。本研究会に参加している筑波大学、岐阜大学のグループが、当該研究の日本におけるフロントランナーであり、海外の研究者を凌駕する緻密で精巧な実験を行ってきた。ダイヤモンドアンビルセル内の観測が可能であるため、光学顕微鏡を用いた結晶の外形観測が可能である。そこで目視観測をしながら、そのときの結晶中のゲスト分子の包接状態をラマン分光法で観測し、結晶構造を X 線回折法で同定する、という手法を用いた。その結果例えば CH_4 hydrate では、圧力を上げていくことで I 型から H 型、斜方晶系結晶、そして Filled

Ice 構造というような様々なクラスレート構造をとることが明らかになった。これは主としてクラスレート構造が氷と同様隙間の多い構造を持っているため、圧力に対して柔軟な構造変化をとりうることに起因していると考えられる。

高圧相の研究は CH_4 hydrate に限らず、ゲスト分子が Ar やクリプトン (Kr) といった希ガスクラスレート水和物、及び N_2 や水素 (H_2) といった気体クラスレート水和物についても研究が進められた。こうしたゲスト分子は、クラスレート構造の持つケージ構造よりも十分小さく、圧力によりゲスト分子の多重包接の可能性が示唆されていた。これらの研究結果は、前述の通りコンピュータシミュレーションによる研究と対比されていくこととなった。前述の CH_4 hydrate の高圧相は、実験的に約 40 GPa まで Filled ice 構造が保持されることが示されたが、その構造が崩壊するところまでは観測できなかった。それを受けて、コンピュータシミュレーションによる解析（第一原理計算）が行われている。

さらに圧力による構造の変化としては、加圧による構造の崩壊、すなわちアモルファス化がトピックスとして挙げられる。鈴木らは THF hydrate を用いて実験的にアモルファス化の研究を行った。ダイヤモンドアンビルセルを用いた場合、X 線構造解析を行うまでの試料の取り扱いによって構造が保たれないことがあった。そこで彼らはこの点に配慮し、高密度アモルファス氷を取り扱うときの手法を適応してクラスレート構造からのアモルファス化を確認することに成功した。

実験的研究としては、上記のような様々な物性測定研究のほか、 CH_4 hydrate をいかに効率的に生成させるかといった研究テーマも発表された。本研究会では、こうしたエンジニアリング的なテーマに対しても物性研究的なアプローチから検討し、生成メカニズムを司る律速過程から、それをどのように促進したら効果的かという議論を行ってきている。

4. まとめと今後の展望

クラスレート水和物に関連する研究について、10 年間の研究会で発表・議論されてきた話題を中心にその発展の過程を概観した。本研究会の研究テーマから、コンピュータシミュレーションを用いた研究と、実験的研究とに大別して述べてきたが、研究が進むにつれてそれぞれ分野の長所、短所が明確に認識されるようになり、長所を利用する研究、短所を補う工夫などがなされるようになって来た。そして得られた結果について各研究の

テーマに沿って解釈を加え、それぞれの研究へフィードバックをかけてさらに発展させるようになって来た。こうした傾向は最近では一般的にも見られるようになってきたが、10年前に本研究会が目指した方向性が、実的に射っていたものであったということができよう。

クラスレート水和物に関連する研究に限ってみても、実験的研究とシミュレーション研究とのコラボレーションは前述の通り多彩であることがわかる。こうした状況が実現された背景には、コンピュータ技術の発達、シミュレーションソフト開発の進展のほか、実験手法の多様化といったハード、ソフト面の充実が大きな要因として挙げられる。しかしながらそうした背景を後押しする原動力となったのは、シミュレーション研究者、実験研究者がお互いに問題意識を明確に持ち、それぞれのアプローチの長所を生かすようなコラボレーションを進めてきたことに他ならないと思う。アプローチは異なっても、その根底にある「現象を科学する心」があってこそなされた発展であり、これからの研究活動の原動力でもあるだろう。

本文中でも述べたとおり、シミュレーションと実験とでは、観測できる対象の時空間スケールがまだ十分整合性が取れていない領域にあることは否めない。しかしながらいずれのアプローチからもこの不整合を乗り越えるべく努力がなされており、実際にかんがりのレベルでフィードバックが掛けられる程度まで成果のやり取りが可能になってきている。今後はこうした発展を維持しつつ、これまで十分に検討ができていなかった困難な領域へ歩を進めていくことを期待している。

参考文献

- 1) S. Horikawa, H. Itoh, J. Tabata, K. Kawamura, and T. Hondoh, *J. Phys. Chem B.*, **101** (1997) p.6290.
- 2) H. Itoh, J. S. Tse, and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) P.9414.
- 3) D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, and B. M. Powell, *Nature* **311** (1984) p.142.
- 4) T. Hondoh, H. Anzai, A. Goto, S. Mae, A. Higashi and C. C. Langway, Jr., *J. Incl. Phen. Molec. Recogn. Chem.* **8** (1990) p.1412.
- 5) J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe and B. M. Powell, *Nature* **325** (1987) p.135.
- 6) J. Nakahara, Y. Shigesato, A. Higashi, T. Hondoh, and C. C. Langway, Jr., *Phil. Mag. B* **57** (1988) p.421.
- 7) A. K. Sum, R. C. Burruss and E. D. Sloan, Jr., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p.7371.
- 8) T. Uchida, T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae and R. Matsumoto, *AIChE J.* **45** (1999) p.2641.
- 9) T. Ikeda, H. Fukazawa, S. Mae, L. Pepin, P. Duval, B. Champagnon, V. Ya. Lipenkov and T. Hondoh, *Geophys. Res. Lett.* **26** (1999) p.91.
- 10) R. L. Christiansen and E. D. Sloan, Jr., *1st Int. Conf. on Natural Gas Hydrates (eds. E.D. Sloan, Jr., J. Happel and M.A. Hnatow), Ann. N. Y. Acad. Sci.* **715** (1994) p.283.
- 11) T. Uchida, R. Okabe, K. Gohara, S. Mae, Y. Seo, H. Lee, S. Takeya, J. Nagao, T. Ebinuma and H. Narita, *Can. J. Phys.* **81** (2003) p.359.
- 12) B. Chazallon, H. Itoh, M. Koza, W. F. Kuhs, and H. Schober, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) p.4809.
- 13) H. Itoh, B. Chazallon, H. Schober, K. Kawamura, and W. F. Kuhs, *Can. J. Phys.*, **81** (2003) p.493.
- 14) J. A. Ripmeester and C. I. Ratcliffe, *Energy & Fuels*, **12** (1998) p.197.
- 15) J. S. Laveday, R. J. Nelmes, D. D. Klug, J. S. Tse, and S. Desgreniers, *Can. J. Phys.* **81** (2003) p.539.
- 16) A. Yu. Manakov, V. I. Voronin, A. E. Teplykh, A. V. Kuronosov, S. V. Goryainov, A. I. Ancharov, and A. Yu. Likhacheva, *Proc. 4th Int. Conf. on Gas Hydrates (19-23 May 2002, Yokohama, Japan)* **2** (2002) p.630.

(2005年12月28日 改訂受付)

Progress in physical property studies on clathrate hydrates: a review of the ILTS discussion meeting on ice, water and hydrates

Tsutomu Uchida
Hokkaido University

Hidenosuke Itoh
Canon Inc.

abstract:

Physical property studies on clathrate hydrates have remarkably advanced in the last decade. This has been supported by researchers seeking to reveal the physical properties of the complex material, clathrate hydrates. Application of various experimental techniques to the measurement of clathrate hydrates and performing large-scale and accurate simulations utilizing new computer technologies are also reasons for this advancement. Here we review the studies on clathrate hydrates presented at this meeting and state the progress being made in hydrate research.

内田 努

〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目
北海道大学 大学院工学研究科
応用物理学専攻

URL: <http://www.eng.hokudai.ac.jp/lab/bio/bio.html>
e-mail: t-uchida@eng.hokudai.ac.jp

伊藤英之助

〒146-8501 東京都大田区下丸子 3-30-2
キヤノン株式会社 先端融合研究所
融合研究推進部

URL: <http://canon.jp>
e-mail: itoh.hidenosuke@canon.co.jp