HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	混合ガスハイドレートの結晶構造選択則
Author(s)	河原，亘佑；松本，正和；田中，秀樹
Citation	低温科学，84，155-164
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.155
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99027
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_p155-164_LT84.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 84 （2026） 155–164
doi: 10.14943/lowtemsci. 84. 155

混合ガスハイドレートの結晶構造選択則

河原　亘佑 [1)]，松本　正和 [2)]，田中　秀樹 [2)]

2025 年 9 月 19 日受付，2025 年 9 月 30 日受理

本論文では，混合ガスハイドレートの結晶構造選択則を拡張van der Waals--Platteeuw（vdWP）理論で議論する．まず，VOP（Vertex Order Parameter）を用いて空ホスト格子の力学的に不安定な構造を排除できる経験則を提案する．次に，ゲスト分子の種類と混合比が結晶構造に与える影響を考察し，微量の第二成分で相変化を誘発し，新規安定相や準安定相の探索が可能となることを示す．本研究は，ガスハイドレートの工学的応用と美しい結晶構造を持つ物質としての側面を重視し，新たな結晶構造発見への貢献を期待する．

Structure Selectivity of Mixed Gas Hydrates

Kosuke Kawahara[1], Masakazu Matsumoto[2] and Hideki Tanaka[2]

This paper discusses the crystal structure selection rules of mixed gas hydrates using the extended van der Waals--Platteeuw (vdWP) theory. Firstly, we propose an empirical rule for the stability of empty host lattices. This has previously only been estimable through molecular dynamics simulations; however, by using an order parameter called VOP (Vertex Order Parameter), we demonstrate that mechanically unstable structures can be excluded from the network topology. Secondly, we consider the influence of guest molecule types and mixing ratios on the crystal structure. We show that phase transitions not achievable with single-component gases can be induced by mixing even trace amounts of a second component, enabling the exploration of new stable and metastable phases. This study not only emphasizes the engineering applications of gas hydrates but also their aspect as materials with beautiful crystal structures. We look forward to the challenges of experimental scientists in discovering new crystal structures.

キーワード：包接水和物，混合気体，統計力学理論，熱力学的安定性，一般化相図
Clathrate hydrates, mixed gas, statistical mechanical theory, thermodynamic stability, generalized phase diagram

1．はじめに

ガスハイドレートは，水分子が形成する多面体のカゴ状の結晶構造（クラスレート）に，メタンや二酸化炭素といったガス分子が取り込まれてできる，氷に似た固体物質である．低温高圧下で安定に存在するこの物質は，天然ガス資源としてのメタンハイドレートや，二酸化炭素の固定化技術への応用可能性から，近年大きな注目を集めている．

自然界に存在するガスハイドレートや産業プロセスで生成･利用されるガスは，単一成分であることは稀であり，常に複数のガス成分の混合物として存在する．このよう

連絡先
松本　正和
岡山大学異分野基礎科学研究所
〒 700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1
Tel: 086-251-7846
Email: vitroid@gmail.com

1）岡山大学大学院環境生命自然科学研究科
Graduate School for Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama, Japan
2）岡山大学異分野基礎科学研究所
Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Okayama, Japan

な混合ガスハイドレートの挙動は，単一成分のハイドレートの性質を単純に足し合わせたものではなく，ガス分子間の競合的な相互作用や，ハイドレート結晶構造の変容といった要因により，単成分系には見られない多岐にわたる興味深い性質を示す．これらの特異な性質を深く理解することは，基礎科学的な知見を飛躍的に発展させるだけでなく，新たなガス分離・回収技術やエネルギー貯蔵技術の創出に不可欠なものとなる．

前回の本誌論文（松本・田中, 2013）にひきつづき，本論文ではvan der Waals--Platteeuw（vdWP）理論に対する独自の拡張を出発点とし，混合ガスがどのような効果をもたらすかを多角的に検討する．

2. 理論

2.1 包接水和物の主な構造

包接水和物のホスト格子には，主にCS-I（I型），CS-II（II型），HS-III（H型）の3つの結晶構造が知られている．これらの構造は，形成するカゴの形状とサイズ，およびそれらの空間的な配列によって区別される．CS-Iは12面体ケージと14面体ケージから構成され，CS-IIは12面体ケージと16面体ケージでできている．HS-IIIは巨大ケージを含む3種類のケージから成る．構成比を表1に示す．これらの結晶構造の選択は，包接されるゲスト分子のサイズ，形状，およびゲスト分子と水分子間の相互作用の強さに強く依存する．幾何学的な観点からは，これら3つ以外にも無数の構造が考えられる．

表1：代表的な包接水和物構造のケージ構成
Table 1: Cage compositions of representative clathrate hydrate structures.

	単位胞の水分子数	ケージの種類	ケージの個数	比ケージ数
	N_w	k	N_k	α_k
CS-I (sI)	46	12	2	1/23
		14	6	3/23
CS-II (sII)	136	12	16	2/17
		16	8	1/17
TS-I (sIII)	172	12	10	5/86
		14	16	4/43
		15	4	1/43
HS-I (sIV)	80	12	6	3/40
		14	4	1/20
		15	4	1/20
HS-III (sH)	34	12*	5	5/34
		20	1	1/34

*2種類の構造がある．

2.2 vdWP理論とその拡張

包接水和物の熱力学的安定性を評価する基礎理論であるvan der Waals–Platteeuw（vdWP）理論は，包接水和物の安定性を次の2つの寄与に分離する（Platteeuw and van der Waals, 1958）．水の化学ポテンシャルを，1つは水分子が水素結合で互いに結びついて形成する氷状のネットワークからの寄与，いわゆるホスト項μ_c^0と，水とゲスト分子の相互作用に起因するホスト-ゲスト$\Delta\mu_c$の和としてあらわす．

$$\mu_c = \mu_c^0 + \Delta\mu_c \tag{1}$$

ゲストが単成分の場合，後者は以下のように展開される．

$$\Delta\mu_c = \sum_k \alpha_k \Delta\mu_k \tag{2}$$

$$\Delta\mu_k = -k_B T \ln\left(1 + \exp\left[\beta\left(\mu_g - f_k\right)\right]\right) \tag{3}$$

ただし，α_k=N_k/N_wは結晶を構成する水分子の数N_wあたりのkケージの個数N_kで，主な結晶構造の値を表1に示す．μ_gはゲスト分子の化学ポテンシャル，k_Bはボルツマン定数，β=(k_BT)$^{-1}$，f_kはケージ内包自由エネルギーである．

このような簡潔な表現にもっていくために，vdWP理論では次の3つの仮定を導入する．（1）ゲスト分子間の相互作用はない．（2）ゲストの存在がホスト格子に影響を与えない．（3）各ケージにはたかだか1分子しか入れない．これらの仮定は，vdWP理論の適用範囲に制約を与えるが，包接水和物研究の出発点として，今もなお広く用いられている．vdWP理論の拡張は現在も続けられており，上記の3つの仮定による制約はいずれも克服され，より精密な予測が可能となっている（Tanaka et al. 2004; Tanaka and Matsumoto, 2011; Tanaka et al. 2024）．

それとは逆に，近似をさらに加えることで，理論の抽象性をより高め，より広い視点で包接水和物の安定性を議論する立場もある．松本らは，第4の仮定として，多面体ケージの微妙な形状の違いを無視し，ゲスト分子のケージへの親和性がケージサイズ（ケージを構成する水分子の数）だけに依存するとした（Matsumoto and Tanaka, 2011）．つまり，式(3)のf_kが結晶構造に依存せず，CS-I構造の12面体ケージでもCS-II構造の12面体ケージでも同じ値となると仮定した．

さらに，典型的な包接水和物の結晶構造であるCS-I（I型）とCS-II（II型），さらにTS-I（III型）とHS-I（IV型）構造がいずれもFrank-Kasper（FK）結晶構造族（12，14，15，16面体の組みあわせで構成された，4結合型ネットワーク構造の結晶族）に属することに注目し，FK構造の幾何構

表2：図1に示された結晶構造のケージ構成比と，3基本構造の混成比
Table 2: The compositions of the cages and the canonical compositions of the clathrate hydrates appear in Figure 1.

	ポテンシャルエネルギー推定値	単位胞の水分子数	ケージ数				混成比 †		
	E, kJ/mol	N_w	N_{12}	N_{14}	N_{15}	N_{16}	CS-I	CS-II	HS-I
CS-I (sI)	-69.435	46	2	6	0	0	1		
CS-II (sII)	-69.691	136	16	0	0	8		1	
HS-I (sIV)	-69.256	80	6	4	4	0			1
TS-I (sIII)	-69.414	172	10	16	4	0	23/43	0	20/43
HS-II (C14, sV)	-69.472	68	8	0	0	4	0	1	0
Struct21	-69.383	252	16	20	8	0	23/63	0	40/43
Struct41	-69.267	388	32	16	16	4	0	17/97	80/97
Struct45	-69.322	206	14	14	8	0	23/103	0	80/103
Struct48	-69.394	436	24	44	8	0	69/109	0	40/109
Struct72	-69.260	228	20	12	0	8	23/57	34/57	0

†(Matsumoto and Tanaka, 2011)

造の制約に関する経験則であるYarmolyuk-Kripyakevich（YK）則を組み入れた（Yarmolyuk and Kripyakevich, 1974; Matsumoto and Tanaka, 2011）．これにより，あまたあるFK型包接水和物結晶の熱力学的安定性に通底する線形法則を発見し，なぜごく限られた種類の結晶構造しか実際には生じないかを明らかにした．この拡張理論に関しては，前記事（松本 and 田中, 2013）を参照されたい．

この理論の要諦は，いかなるFK型包接水和物（以下FKCHと表記する）の熱力学的安定性も，3種類の基本構造（CS-I，CS-II，HS-I）の相対的安定性から線形計算によってただちに算出できるという点である．例えば，臭素ハイドレートが形成するTS-I結晶構造の熱力学的安定性を知りたいなら，TS-Iのホスト格子（空の包接水和物）の水の化学ポテンシャルμ_c^0と，TS-I結晶に含まれる12，14，15，16面体ケージの比ケージ数α_kさえわかればよい．比ケージ数から，TS-I結晶構造はCS-I構造とHS-I構造の23:20の混成とみなせる（表2）．すると，$\Delta\mu_c^{(TS\text{-}I)}$は，あらかじめ計算しておいた基本構造の$\Delta\mu_c$を用いて$(23/43)\Delta\mu_c^{(CS\text{-}I)}+(20/43)\ \Delta\mu_c^{(HS\text{-}I)}$で算出できる．ホスト格子の自由エネルギー計算はやや面倒だが，近似算法を後述する．

特定の結晶構造の熱力学的安定性には，ゲスト分子の種類や圧力や混合比などさまざまなものが寄与するが，最終的には3基本構造の安定性の差のみが結晶構造の決定を左右することを明らかにした．この理論によれば，包接水和物のとりうる結晶構造は従来から知られているCS-I, CS-II, TS-I, HS-I（I ～ IV型）の4種類のみであり，それ以外の結晶構造は，ゲスト分子の種類や圧力や混合比によらず熱力学的安定相としては実現不可能である（Matsumoto and Tanaka, 2011）（ただし，FK族に属しない結晶構造に関してはこの限りではない）．

2.3 ゲスト非依存の性質

2.3.1 一般化相図

結晶の熱力学的安定性を推定するのにゲスト分子の詳細な情報は不要であり，3基本構造の安定性さえわかれば良い，というのであれば，相図は3基本構造の相対的な安定性に関して描かれるのが自然である．そこで我々は，HS-I（IV型）結晶構造に対するCS-I（I型）およびCS-II（II型）結晶構造の相対的安定性（化学ポテンシャル差，それぞれ$X=\Delta\mu_c^{(CS\text{-}I)}-\Delta\mu_c^{(HS\text{-}I)}$ と$Y=\Delta\mu_c^{(CS\text{-}II)}-\Delta\mu_c^{(HS\text{-}I)}$ をそれぞれx軸，y軸にとった一般化相図を提案した（Matsumoto and Tanaka, 2012; 松本・田中, 2013）．

(X,Y)に対し，各結晶構造のμ_cをz軸にとり立体的に描くと，HS-Iは水平面，CS-IとCS-IIはそれぞれx軸方向，y軸方向に勾配1の平面となる．その他のFK包接水和物の結晶構造は，拡張vdWP理論に従いそれぞれ混成比に応じて傾いた平面となり，それらの交線は直線となる．原点（0,0）では，3基本構造の$\Delta\mu_c$がすべて等しいので，（1）式より各結晶構造のμ_c面の高さはμ_c^0すなわちホスト格子の安定性のみに依存し，CS-IIの平面が最も下を通る．任意の位置(X,Y)で最も下側を通る平面が，その熱力学条件における最安定相となり，最も下側を通る平面同士が交差する時，その交線（をxy平面に射影したもの）が共存線となる．このように，化学ポテンシャル平面の立体交差から自然に相図

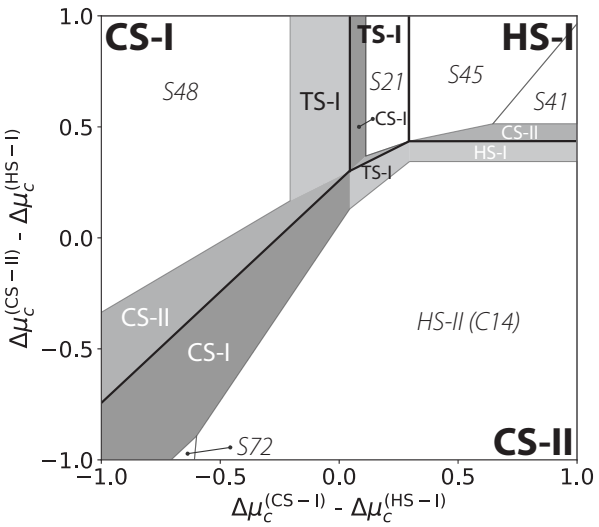

図1：一般化準安定相図．太字は安定相，それ以外は第二安定相（準安定相）を表す．実線は安定相間の共存線，グレーの領域は四基本構造（CS-I, CS-II, TS-I, HS-I）が第二安定相になる領域．S{*n*}はそれぞれStruct{*n*}を表す．

Figure 1: Generalized metastable phase diagram. Bold text represents stable phases, while other text represents second stable phases (metastable phases). Solid lines indicate coexistence lines between stable phases, and gray regions are areas where the four basic structures (CS-I, CS-II, TS-I, HS-I) become the second stable phases. S{*n*} represents Struct{*n*}.

が描かれるのみならず，各結晶構造の安定性の関係が明快に示される．筆者の知る限り，無数の結晶構造の安定性の間にこのような一貫した関係が見つかっている物質はほかにはない．

では，熱力学条件（*X*,*Y*）とは何か．ゲスト分子の種類と温度圧力を決めると，ゲスト分子の化学ポテンシャルμ_gと各ケージに入る自由エネルギーf_kが定まり，式（2）（3）から3基本構造での水の化学ポテンシャルへのゲストの寄与$\Delta\mu$が算出される．それらの相対的安定性は相図上の1点$(X,Y) = (\Delta\mu_c^{(CS\text{-}I)} - \Delta\mu_c^{(HS\text{-}I)}, \Delta\mu_c^{(CS\text{-}II)} - \Delta\mu_c^{(HS\text{-}I)})$に射影され，前段の議論から最安定相の結晶構造がただちにわかる．以下では，この点を相点と呼ぶことにする．

なお，以下の考察では，包接水和物の解離条件については検討していない．ガス圧が低くなると実際には包接水和物が分解しガスと水または氷にわかれる．

2.3.2 準安定相図

FK族の包接水和物の場合，3つの基本構造の化学ポテンシャルをもとに，残りすべての構造の化学ポテンシャルが容易に算出できる．つまり，最安定相だけでなく，準安定相の安定順序まで推定することが可能となる．熱力学パラメータを連続変化させてA相からB相に転移する場合，転移前の条件では一方が安定相，もう一方が準安定相であり，共存線を越えるとその上下が逆転する．時には過飽和（過冷却，過熱など）を経て相転移する場合もあるが，いずれにしても相転移のプレーヤーはA，B相のみである．しかし，A，B相よりわずかに不安定なC相が隠れている場合もある（氷における氷Icや氷IVやXIIがこれに相当する）．隠れ相は相図には現れないが，相転移のダイナミクスには影響を与える可能性があるし，うまくすれば実際に合成できるかもしれない．共存線の直近ではA, Bのいずれかしか第二安定相（化学ポテンシャルが2番目に低い相）にはなれないのは自明だが，Cとの化学ポテンシャル差がわずかであれば，共存線の近くで準安定となったAとCの自由エネルギー面が再度交差し，Cが第二安定相となる可能性もある．このように，さまざまな温度圧力における第二安定相を示した相図を準安定相図と呼ぶことにする（Matsumoto and Tanaka, 2012）．準安定相図を描くのにも，一般化相図は適している．なぜなら，準安定相も含め，すべてのFKCHの化学ポテンシャル面は平面となり，それらの交差（共存線）は常に直線になるからだ．

図1には，一般化準安定相図を示す．ここでは，計算を簡略化するために，各結晶構造のμ_c^0の温度と圧力に対する依存性に大きな差がないことを仮定して，μ_c^0を各結晶構造のホスト格子の構造最適化後のポテンシャルエネルギー*E*で近似した．また，各構造のEの値は，後述する手法でフィッティングにより求めた．代表的な構造のEの値を表1に示す．水分子にはTIP4P/Iceモデルを用いた（Abascal et al. 2005）．

なお，以下では包接水和物に発見されていないFKCH構造については，Frank-Kasper合金での命名則に従う．HS-II (C14)はCS-II (C15)の六方晶であり，CS-IIにおいて16面体ケージがダイヤモンド構造で連結しているのに対し，HS-IIではロンズデーライト構造で連結している．“Struct{*n*}”はGenIceツールに登録されている仮想的な構造である（Dutour Sikirić et al. 2010）．図1の準安定相図に出現する準安定包接水和物の構造に関する情報を表2に示す．

共存線からすこし外れると，Struct48やC14のようなエキゾチックな構造が第二安定相に入りこんでくることがわかる．セミクラスレートハイドレートでゲスト分子の形状をうまくチューニングしたり（Muromachi and Takeya, 2024），固体壁などの外場を利用して特定の構造を安定化することで，こういった準安定構造も作れるかもしれない（Fleyfel and Devlin, 1991）．

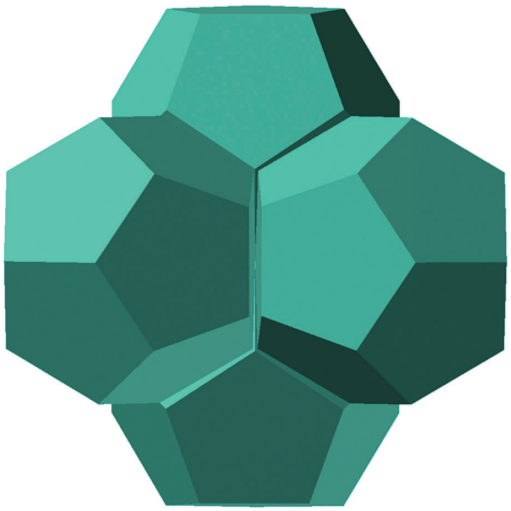

図2：正12面体4つの頂点を集合させた時に生じるギャップ．これらの多面体同士で面を共有し，ギャップを埋めるためには多面体を歪ませる必要がある．
Figure 2: Gaps formed when four vertices of four regular dodecahedra are gathered. These polyhedra must be distorted to share faces and fill the gaps.

2.3.3 ホスト格子の安定性

一般化相図はFKCH相間の相対的安定性を表現しているだけで，個々のハイドレートの絶対的安定性（式（1）の左辺）についてはわからない．式（1）の右辺第2項はすでに一般化相図上の相点の計算の過程で計算してきた．この項にはFK構造に特有の規則性があるため，さまざまな計算の簡略化が可能であった．これに対し，右辺第1項は，水のみで形成されるホスト格子の安定性を表し，結晶構造ごとに異なる値をとる．この節では，右辺第1項に関する経験則を導く．これにより，ごく簡単な計算によって包接水和物の安定性を近似的に推定できるようになる．前述のように，この第1項をEで置き換えて，以下の議論を行う．

包接水和物の結晶構造は，水が水素結合で形成するさまざまな形状の多面体ケージの空間充填で構成されていて，個々の水分子は例外なく4つの多面体に共有されている．FKCHの場合には，12面体（5^{12}），14面体（$5^{12}6^2$），15面体（$5^{12}6^3$），16面体（$5^{12}6^4$）の4種類の多面体のみが使われ，その空間配列の違いで結晶構造の多様性が生じる．

では，結晶構造に含まれるこれら4種類のケージの比率を手がかりに，ホスト格子の安定性を予測できるだろうか．結論から言うと，それは無理そうである．というのも，ケージ比率が同一であっても，ケージの空間配置（パッキング）が異なると，エネルギーがかなり違ってくるからである．本稿のはじめのほうで言及したYK則はケージ比率に関するものであり，ケージの配列とは直接つながりがない．FK型結晶構造には，まだ我々が理解していない，多面体の空間充填に関する厳しいルールがあるようなのだ．

Jacobsonらは，水分子がどのケージに共有されているかを，FKCHの結晶構造を識別するための秩序パラメータとして利用することを提案した（Jacobson et al. 2011）．例えば，CS-II結晶構造を構成する136個の水分子のうち8個は，4つの12面体ケージに共有されている．このようなケージの組みあわせはCS-IやHS-Iには見付からないので，CS-II結晶を特徴づける．それぞれの水分子は，それが属する12，14，15，16面体の個数がp,q,r,s（$p+q+r+s=4$）でラベル付けし，異なるラベルの出現頻度で結晶構造を推定する．$pqrs$を並べたものをVOP（Vertex order paramater）と呼ぶことにする．VOPは全部で35通り考えられる．最も安定なCS-II構造では，VOP 4000（12面体4つ），3001（12面体3つと16面体1つ），2002（12面体2つと16面体2つ）のみが出現する．また，CS-I構造では87%の水分子がVOP 1300，残る13%が0400（14面体4つ）である．

正12面体の頂点の立体角はπよりもすこし小さいため，12面体4つが1つの水分子を共有する場合（VOP 4000）には，多面体を歪ませる必要がある（図2）．16面体ケージでは逆に，頂点の平均立体角がπを上回っているためにやはり歪みを生む．つまり，VOPは，その水分子の周囲のケージ構造の歪みと結びついている可能性がある．

そこで，ホスト格子のポテンシャルエネルギーEを，次の式で線形近似することを試みた．

$$E \simeq \sum_v P(v)w(v) \qquad (4)$$

ただし，vはVOP，$P(v)$ はこの構造における，VOPがvの水分子の出現割合で$\sum_v P(v)=1$，$w(v)$ は未知係数で，エネルギーの単位をもつ．

既知のFKCH構造64種類すべてについて，ゲストが入っていない状態でエネルギー最小化（構造最適化）を行ったあと，それぞれの構造のエネルギーEとVOPの出現割合$P(v)$を計算し，式（4）に従って最小二乗法で$w(v)$を推定した結果を表3に示す．構造生成にはGenIceツールを用い（Matsumoto et al. 2018, Matsumoto et al. 2024），エネルギー最小化の過程で構造が維持できなかった，力学的に不安定ないくつかの構造はあらかじめ排除してフィッティングを行った．64種類のFKCH構造で実際に使われているVOPは30通りであった．残る0004, 0013, 0103, 0112, 1003の5種類はいずれも15面体や16面体を過剰に含み，頂点の立体角の和が4πを大幅に越え，実際に組みあわせようとすると各ケージをかなり変形させる必要があるのだろう．

表3：VOPごとのエネルギー係数と，主要な構造のVOP構成比
Table 3: Energetic contribution from each VOP and its appearance ratio in the representative clathrate hydrate frameworks.

VOP *v*	*w*(*v*), kJ/mol	Composition, %			
pqrs		CS-I	CS-II	TS-I	HS-I
3001	-97.56		4/17		
2020	-97.16				
2200	-95.58			3/43	3/20
2110	-81.92			6/43	3/10
3010	-77.87			2/43	1/10
1300	-77.77	20/23		16/43	
2011	-76.92				
2101	-76.58				
1210	-69.49			8/43	
4000	-66.88		1/17		
1120	-66.17			2/43	3/10
2002	-60.64		12/17		
1201	-59.25				
3100	-58.45				
0211	-47.36				
1102	-46.23				
1111	-38.82				
0301	-35.19				
1021	-35.06				
0121	-32.89				
1030	-29.6				
0130	-29.1				
0022	-24.34				
0310	-21.56			4/43	
0220	-18.02			1/43	3/20
1012	-16.23				
0400[1]	-13.85	3/23		1/43	
0040	6.6				
0031	7.1				
0202	40.98				

TS-Iはケージ構成比上はCS-IとHS-Iの混合構造と考えられるが，CS-IにもHS-Iに含まれない種類のVOPがTS-Iに出現することから，ケージのパッキングに関する，より詳細な情報がVOPに含まれていることが示唆される．

w(*v*) から，VOPごとに，構造安定化への寄与が大きく異なることがわかる．CS-II構造は最も安定なVOP 3001と，比較的安定なVOP 4000, 2002の組みあわせでできている一方，CS-Iには0400などの安定でないVOPも含まれていることがわかる．

表4：計算に用いた分子のLennard-Jonesパラメータ．Qは臭素類似の仮想分子
Table 4: The Lennard-Jones parameters for the molecules used to draw Figure 4. Q is a hypothetical Bromine-like molecule.

	σ, nm	ϵ/k_B, K
Methane	0.376	148.6
Ethane	0.452	208.8
Xenon	0.405	231.0
Q	0.495	600.0

また，構造最適化後のエネルギーと，式 (4) でフィットしたエネルギーの相関図を図3に示す．力学的に不安定なためにフィッティングから除外した構造のエネルギーを式(4)で同様に推定すると，–62 ～ –58 kJ/molとなり，力学的に安定な構造に比べて明らかに高いエネルギーとなった．このことから，式 (4) によって，構造最適化せずともネットワークのトポロジー（ケージの空間的充填構造）のみから，力学的に不安定な構造を排除できる．

2.4　ゲストに依存する性質：相点

2.4.1 一般化相図上の相点の移動：単成分ハイドレートの場合

FKCHの各構造間の密度やエントロピーには大きな違いはないので，ホスト格子の自由エネルギーに由来するμ_c^0はどの結晶構造でも同じように変化し，その結果共存線の位置は温度や圧力でほとんど変化しない (Matsumoto and Tanaka, 2022)．一方，ガスの圧力が変わると，3基本構造の相対的安定性が変化し，それは一般化相図上の点（X,Y）の移動に反映される．図4には，10気圧と50気圧でのいくつかのガスの包接水和物の相点の位置を示す．なお，ハイドレートの分解や加圧によるガスの液化，ガスの水への溶解はここでは無視し，すべて理想気体を想定している．気体分子は単原子分子で近似し，そのLennard-Jonesパラメータは表4に示した．

前回の記事に示したように，純ガスの包接水和物の場合，ゲスト分子の相互作用パラメータが変わると，相点の位置が系統的に移動する (松本・田中, 2013)．分子が大きくなっても，分子間相互作用が大きくなっても，一般化相図上では右上方向に点が移動する傾向がある．逆に，点を左下方向に移動させるのは，相互作用パラメータの操作だけでは難しい．

興味深いことに，単成分ガスの圧力を変えた場合の相点の移動方向（勾配）は，ガスの種類や，小ケージに入れ

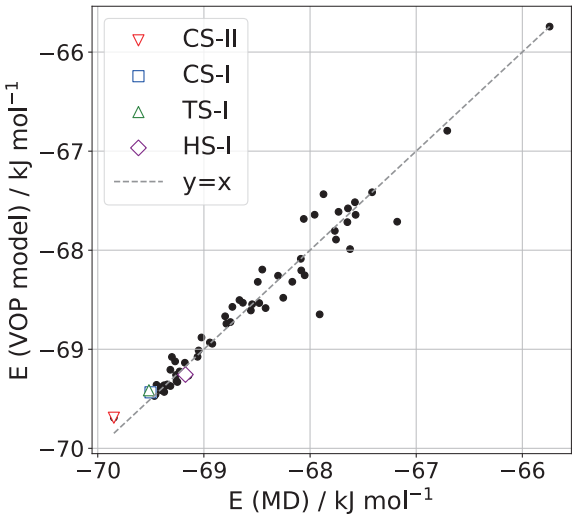

図3：分子動力学シミュレーションによって計算された，各結晶構造のポテンシャルエネルギーと，VOPモデルによる近似値の相関図．

Figure 3: Correlation diagram between the potential energy of each crystal structure calculated by molecular dynamics simulation and the approximate value by the VOP model.

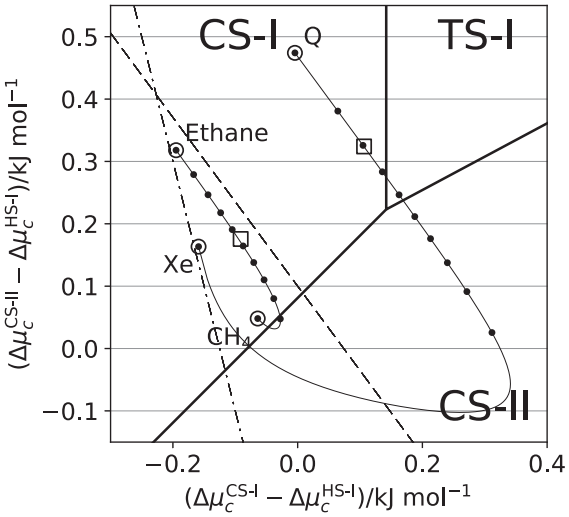

図4：一般化相図上のメタン，エタン，キセノン，仮想分子Qの相点．273.15 K，50気圧を丸で示す．エタンとQでは10気圧の点を四角で示す．全圧50気圧で2成分混合した場合の相点の軌跡を実細線で示し，その上に10%間隔で組成比を変えた場合の相点の位置を示す．破線と一点鎖線はそれぞれ勾配−23/17と−4の補助線．

Figure 4: Phase points of methane, ethane, xenon, and hypothetical molecule Q on a generalized phase diagram. 273.15 K, 50 atm are shown with circles. 10 atm points for ethane and Q are shown with squares. The trajectory of phase points when two components are mixed at a total pressure of 50 atm is shown with a thin solid line, with the positions of phase points for compositions varied at 10% intervals indicated on it. The dashed line and dash-dot line are auxiliary lines with slopes of −23/17 and −4, respectively.

るサイズかどうかといったゲスト分子の詳細に依存しない（Matsumoto and Tanaka, 2022）．これを示そう．あるゲスト分子の相点のY座標は次のように書ける．

$$\begin{aligned} Y &= \Delta\mu_c^{(\mathrm{CS\text{-}II})} - \Delta\mu_c^{(\mathrm{HS\text{-}I})} \\ &= \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right) k_B T \ln\left(1 + \exp\left[\beta\left(\mu_g - f_k\right)\right]\right) \end{aligned} \quad (5)$$

理想気体を仮定すると，ゲスト分子の化学ポテンシャルは圧力と次のような関係となる．

$$\exp \beta\mu_g = pB, \quad (6)$$

ただしBは圧力に依存しない項である．

Yを圧力で微分すると，

$$\frac{\partial Y}{\partial p} = k_B T \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right) \frac{B \exp[-\beta f_k]}{1 + pB \exp[-\beta f_k]} \quad (7)$$

ここで，kケージの占有率 $x_k = \frac{pB \exp[-\beta f_k]}{1+pB \exp[-\beta f_k]}$を用いると，

$$\frac{\partial Y}{\partial p} = \frac{k_B T}{p} \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right) x_k \quad (8)$$

包接水和物では，ケージが100%近く占有されていないと構造を安定に保てない．そこで，$x_k \simeq 1$と近似すると，(8)式は次のようになる（Matsumoto and Tanaka, 2022）．

$$\frac{\partial Y}{\partial p} = \frac{k_B T}{p} \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right) \quad (9)$$

Xも同様に展開すると，以下のように，圧力変化による点の移動方向が一定であることが示される．

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{\sum_k \alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \sum_k \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}}{\sum_k \alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \sum_k \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}I})}} = \frac{\frac{14}{80} - \frac{24}{136}}{\frac{14}{80} - \frac{8}{46}} = -\frac{23}{17} \quad (10)$$

小ケージに入れない大きな分子の場合には，小ケージを除外して総和をとると，やはり同じ値になる．

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{\sum_{k\in\{14,15\}} \alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_{16}^{(\mathrm{CS\text{-}II})}}{\sum_{k\in\{14,15\}} \alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_{14}^{(\mathrm{CS\text{-}I})}} = \frac{\frac{8}{80} - \frac{8}{136}}{\frac{8}{80} - \frac{6}{46}} = -\frac{23}{17} \quad (11)$$

この23/17というマジックナンバーは，CS-IとCS-IIの単位胞の中の水分子数（46=23×2と136=17×8）と関係ありそうだ．

ただし，移動量の圧力依存性は，小ケージの占有率によって大きく異なる．ある圧力での相点の移動量は次の式で概算できる．ゲスト分子が小さくて圧力が高く，大小ケージがどちらも占有されている場合の，相点のY軸方向への変位Y_1は，式(9)から次のように近似できる．

$$Y_1 = -\frac{k_B T}{680}\ln p + C \tag{12}$$

負号が付いているので，圧力が下がると点は上向きに移動する．

これに対し，大ケージのみが占有されている場合の，相点のY軸方向への変位Y_0は，次のようになる．

$$\begin{aligned}\frac{\partial Y_0}{\partial p} &= \frac{k_B T}{p}\left(\sum_{k\in\{14,15\}} \alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_{16}^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right) \\ &= \frac{k_B T}{p}\left(\frac{8}{80} - \frac{8}{136}\right) \\ &= \frac{7k_B T}{170p}\end{aligned} \tag{13}$$

$$Y_0 = \frac{7k_B T}{170}\ln p + C \tag{14}$$

圧力が加わると相点は上向きに移動する．例えば，273 K で圧力が 5 倍になると，次のように*Y*座標は150 J/mol だけ上に動く．

$$\Delta Y = \frac{7k_B T}{170}\ln 5 = 150 \tag{15}$$

小ケージが占有されていない場合の相点の移動量は小ケージが埋まっている場合に比べ 28 倍にもなる．小ケージに入れる分子の場合は上述のように，高圧では圧力が下がると相点は上向きに移動するが，より圧力が低くなると小ケージの占有率が下がり，相点は下向きに移動しはじめる．

2.4.2 混合ハイドレートの場合

2成分混合ガスの場合には，混合比を変えると各成分の分圧が変わる．個々の成分だけなら，前節に書いたように圧力変化によって相点は直線的に移動するだけだが，混合によって相乗効果が生じ，相点は直感的でない動きを示す．

例えば，50気圧のメタンのうち1割をエタンに置きかえることを考えよう．上述の通り，小ケージをすべて占有するメタンの相点は圧力が変化してもほとんど移動しないのに対し，エタンは小ケージにほぼ入らないため，分圧変化で相点の位置は大きく移動する．メタン-エタン混合系では，単成分ガスの場合に比べて，圧力変化の影響はより顕著になり，エタン分圧が5気圧（ガス組成10%）の時には，CS-I/CS-II共存線を越えてCS-IIハイドレートが生じる．実際にはエタン単独で5気圧では包接水和物は安定になれないが，45気圧のメタンがヘルプガスとして構造を安定化する．このため，図4に示すように，メタン，エタンとも単独ではCS-Iハイドレートを形成するにもかかわらず，メタン90%-エタン10%の混合ガスハイドレートはCS-IIで安定となる（Matsumoto and Tanaka, 2022）．

メタンよりも大きな分子同士を混合する場合には，さらに複雑な挙動があらわれる．例えば，XeとQ（臭素に近い性質をもつ仮想分子）の混合ガスでは，混合比によって非常に大きなループを描く（図4）．そこで，単成分気体の包接水和物に第二成分をわずかに加えた場合の，相点の動きを追ってみよう．まず，式(3)を多成分に拡張する．

$$\Delta\mu_k = k_B T \ln\left(1 + \sum_j \exp\left[\beta\left(\mu_j - f_{jk}\right)\right]\right) \tag{16}$$

ここで，μ_jとf_{jk}はそれぞれ，ゲスト種jの化学ポテンシャルと，それのkケージへの内包自由エネルギーを表す．

一般化相図の*Y*軸は次のようになる．

$$Y = k_B T \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\ln\left(1 + \sum_j \exp\left[\beta\left(\mu_j - f_{jk}\right)\right]\right) \tag{17}$$

理想気体を想定し，$\exp\beta\mu_j = p_j B_j$の関係を導入する．ただし，p_jは分子種 j の分圧，B_jは圧力に依存しない定数である．表記を単純にするために，$F_{jk} = \exp(-\beta f_{jk})$と書くと

$$Y = k_B T \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\ln\left(1 + \sum_j p_j B_j F_{jk}\right) \tag{18}$$

前節と同様に，相点の勾配を計算するために，*Y*を第二成分の分圧p_2で微分する．

$$\frac{\partial Y}{\partial p_2} = k_B T \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\frac{B_2 F_{2k}}{1 + \sum_j p_j B_j F_{jk}} \tag{19}$$

マージナルなサイズの分子を除けば，ゲスト分子の多くはケージを 100%近く占有するか，ほとんど入れないかのいずれかであることが多く，ここでもその両極端だけを考えることにし，分母の “1+”（空ケージの寄与）を無視する．また，第2成分はわずかしか加えないので分圧p_2は0とみなせる．すると，

$$\begin{aligned}\frac{\partial Y}{\partial p_2} &= k_B T \sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\frac{B_2 F_{2k}}{p_1 B_1 F_{1k}} \\ &= \frac{k_B T B_2}{p_1 B_1}\sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\exp\left[-\beta\left(f_{2k} - f_{1k}\right)\right]\end{aligned} \tag{20}$$

*X*座標の圧力依存性も同様に計算すると，第二成分の分圧が 0 からすこし変化する時の相点の移動方向は，

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{\sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}II})}\right)\exp\left[-\beta\left(f_{2k} - f_{1k}\right)\right]}{\sum_k \left(\alpha_k^{(\mathrm{HS\text{-}I})} - \alpha_k^{(\mathrm{CS\text{-}I})}\right)\exp\left[-\beta\left(f_{2k} - f_{1k}\right)\right]} \tag{21}$$

のように求められる．つまり，相点の移動方向は，成分1

と2のケージ内包自由エネルギーの差に支配される．
XeにQを少量加える場合を考えよう．この場合，式(21)で求められる相点の移動方向の勾配は約−4となり，単成分の−23/17よりも3倍ほど急になる．一方，Qが第一成分で，それにXeをすこし加えた場合には勾配は−23/17（単成分の場合と同じ）となる．図4に示すように，これらの効果によって，混合ガスの相点はより大きなループを描く．大きい方の分子の相互作用パラメータ次第では，混合比によって3つの結晶構造（CS-I, CS-II, TS-I）がつぎつぎに生じる可能性もあるし，圧力をうまく調節することで，三重点を通過するようなループを描かせることも可能となる．

相点の（*X*,*Y*）座標は，CS-IとHS-Iの相対的な安定性や，CS-IIとHS-Iの相対的な安定性を示している．大きなケージを選り好みするガスが第二成分として少量加わると，ケージ内包自由エネルギーの違いにより，大きなケージのなかの第一成分が置きかわる．HS-I構造にしか存在しない15面体ケージや，CS-IIにしか存在しない16面体ではその影響をとくに強く受け，*X*と*Y*に異なるインパクトが加わることで，相点は複雑な軌道を描く．

このように，小ケージを占有しないガスを少量混合するだけで，相点を大きく移動させ，相転移を誘発させたり，準安定相の安定性を向上させたりすることが可能となる．実用面では，CO_2やメタンのハイドレートは従来から注目されているが，そこにごく微量の第二成分が混ざるだけでこのような状況が起こるのである．CS-Iのメタンハイドレートに少量のTHFを加えるとCS-IIとなり安定化することも同様に理解できる．特筆すべきは，ガスを混合することで，あたかも任意の特性の単成分ガスを錬金術的に錬成し，既存の単成分ガスではアクセスできなかった一般化相図上のさまざまな場所に到達できるようになるという点である．これは，新規な安定相や準安定相を探索する場合の手懸りとなるだろう．

3. まとめ

本稿では，包接水和物の相変化をとりあげ，拡張されたvdWP理論にもとづき，ゲスト分子によらない相図の性質と，ゲスト分子によって結晶構造を調節する可能性に関して議論した．前者に関しては，従来は分子動力学シミュレーション等により推定するしか方法がなかった，空ホスト格子の安定性に関する経験則を提案した．後者に関しては，気体を混合することで，単成分気体では実現できない相変化を誘導できることを示した．
包接水和物の研究は，二酸化炭素の貯蔵やメタン採掘といった工学的側面に注目が集まりがちだが，非常に複雑かつ美しい結晶構造を持つ物質としての側面も高く評価されるべきである．近年，新たな結晶構造の発見に向けた挑戦が報告されており（Muromachi and Takeya, 2024），包接水和物やFilled iceの結晶構造の多様性と，ゲスト分子を含まない氷そのものの新たな結晶構造探索が密接に関連するようになっている（Hakim et al. 2010; Hirai et al. 2012; Falenty et al. 2014; Del Rosso et al. 2016; Schaack et al. 2019）．この点において，実験科学者の皆様の挑戦に期待を寄せたい．

謝辞

本研究は JSPS科研費 21H01047およびJSPS地域中核·特色ある研究大学強化促進事業JPJS00420230010の助成を受けたものです．また，計算科学研究センター（課題番号25-IMS-C031）の計算資源を利用しています．

参考文献

Abascal, J.L.F. et al. (2005) A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *J. Chem. Phys.*, **122**(23), 234511.

Del Rosso, L., Celli, M., and Ulivi, L. (2016) New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice. *Nat. Commun.*, **7**, 13394.

Dutour Sikirić, M., Delgado-Friedrichs, O., and Deza, M. (2010) Space fullerenes: a computer search for new Frank–Kasper structures. *Acta Crystallogr. A*, **66**(5), 602–615.

Falenty, A., Hansen, T.C., and Kuhs, W.F. (2014) Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate. *Nature*, **516**(7530), 231–233.

Fleyfel, F. and Devlin, J.P. (1991) Carbon dioxide clathrate hydrate epitaxial growth: spectroscopic evidence for formation of the simple type-II carbon dioxide hydrate. *J. Phys. Chem.*, **95**(9), 3811–3815.

Hakim, L., Koga, K., and Tanaka, H. (2010) Thermodynamic stability of hydrogen hydrates of ice Ic and II structures. *Phys. Rev. B*, **82**(14), 144104.

Hirai, H. et al. (2012) Structural changes of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperatures and high pressures from 5 to 50 GPa. *J. Chem. Phys.*, **137**(7), 074505.

Jacobson, L.C., Matsumoto, M., and Molinero, V. (2011) Order parameters for the multistep crystallization of clathrate

hydrates. *J. Chem. Phys.*, **135**(7), 074501.

Matsumoto, M. and Tanaka, H. (2011) On the structure selectivity of clathrate hydrates. *J. Phys. Chem. B*, **115**(25), 8257–8265.

Matsumoto, M. and Tanaka, H. (2012) Metastable Polymorphs of Clathrate Hydrate. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**(Suppl.A), SA005.

Matsumoto, M. and Tanaka, H. (2022) Structure Selectivity of Mixed Gas Hydrates and Group 14 Clathrates. *Energy Fuels,* **36**(18), 10667–10674.

Matsumoto, M., Yagasaki, T., and Tanaka, H. (2018) GenIce: Hydrogen-Disordered Ice Generator. *J. Comput. Chem.*, **39**(1), 61–64.

Matsumoto, M., Yagasaki, T., and Tanaka, H. (2024) GenIce-core: Efficient algorithm for generation of hydrogen-disordered ice structures. *J. Chem. Phys.*, **160**(9), 094101.

Muromachi, S. and Takeya, S. (2024) Discovery of the final primitive Frank-Kasper phase of clathrate hydrates. *Sci. Adv.*, **10**(30), eadp4384.

Platteeuw, J.C. and van der Waals, J.H. (1958) Thermodynamic properties of gas hydrates. *Mol. Phys.*, **1**(1), 91–96.

Schaack, S. et al. (2019) Observation of methane filled hexagonal ice stable up to 150 GPa. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116**(33), 16204–16209.

Tanaka, H. and Matsumoto, M. (2011) On the thermodynamic stability of clathrate hydrates V: phase behaviors accommodating large guest molecules with new reference states. *J. Phys. Chem. B*, **115**(48), 14256–14262.

Tanaka, H., Matsumoto, M., and Yagasaki, T. (2024) Cage occupancies of CH4, CO2, and Xe hydrates: Mean field theory and grandcanonical Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, **160**(4), 044101.

Tanaka, H., Nakatsuka, T., and Koga, K. (2004) On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: double occupancy of cages. *J. Chem. Phys.*, **121**(11), 5488–5493.

Yarmolyuk, Y.P. and Kripyakevich, P.I. (1974) Mean weighted coordination numbers and the origin of close-packed structures with atoms of unequal size but normal coordination polyhedra. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **19**, 334–337.

松本正和, 田中秀樹 (2013) 立体フラーレン型化合物の構造選択則. 低温科学, **71**, 161–171.