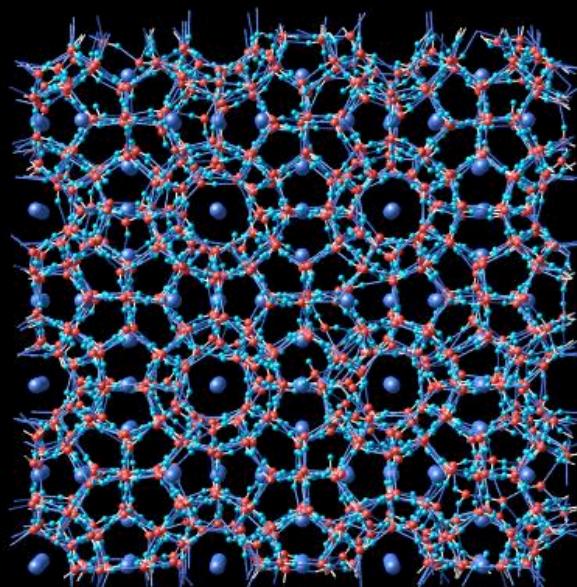


メタンハイドレートの結晶化過程

- ・ 「燃える氷」 シャーベット状の固体。
- ・ 大陸棚に広く分布。
- ・ 固体体積の164倍のメタンガスを安定に閉じこめる。
- ・ エネルギー資源、ただし地球温暖化の危険をはらむ。
- ・ ガスを安定に輸送する方法としても注目される。



松本正和
岡山大学

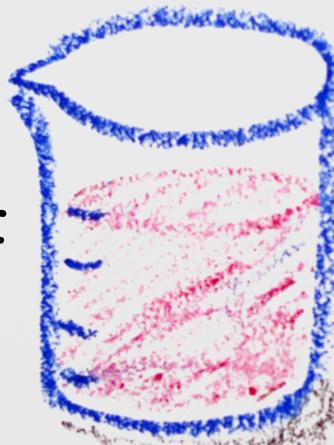
Amadeu K. Sum
Colorado School of Mines

メタンハイドレートとは何か

NaCl

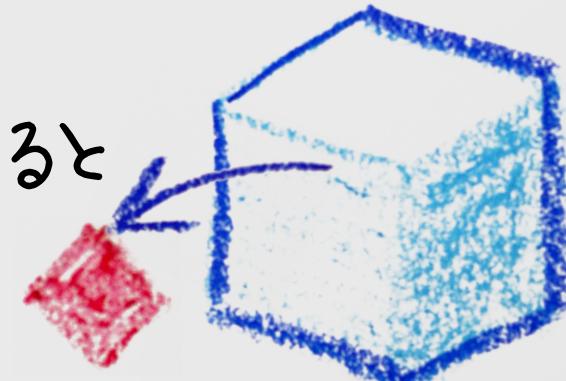


溶かすと



塩水

凍ると



純水 + 塩水脱離

Me

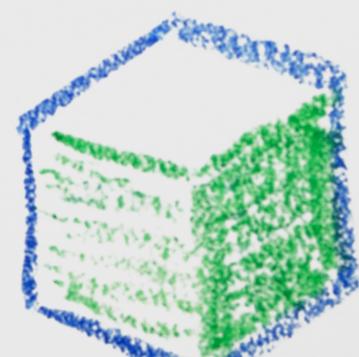


溶かすと



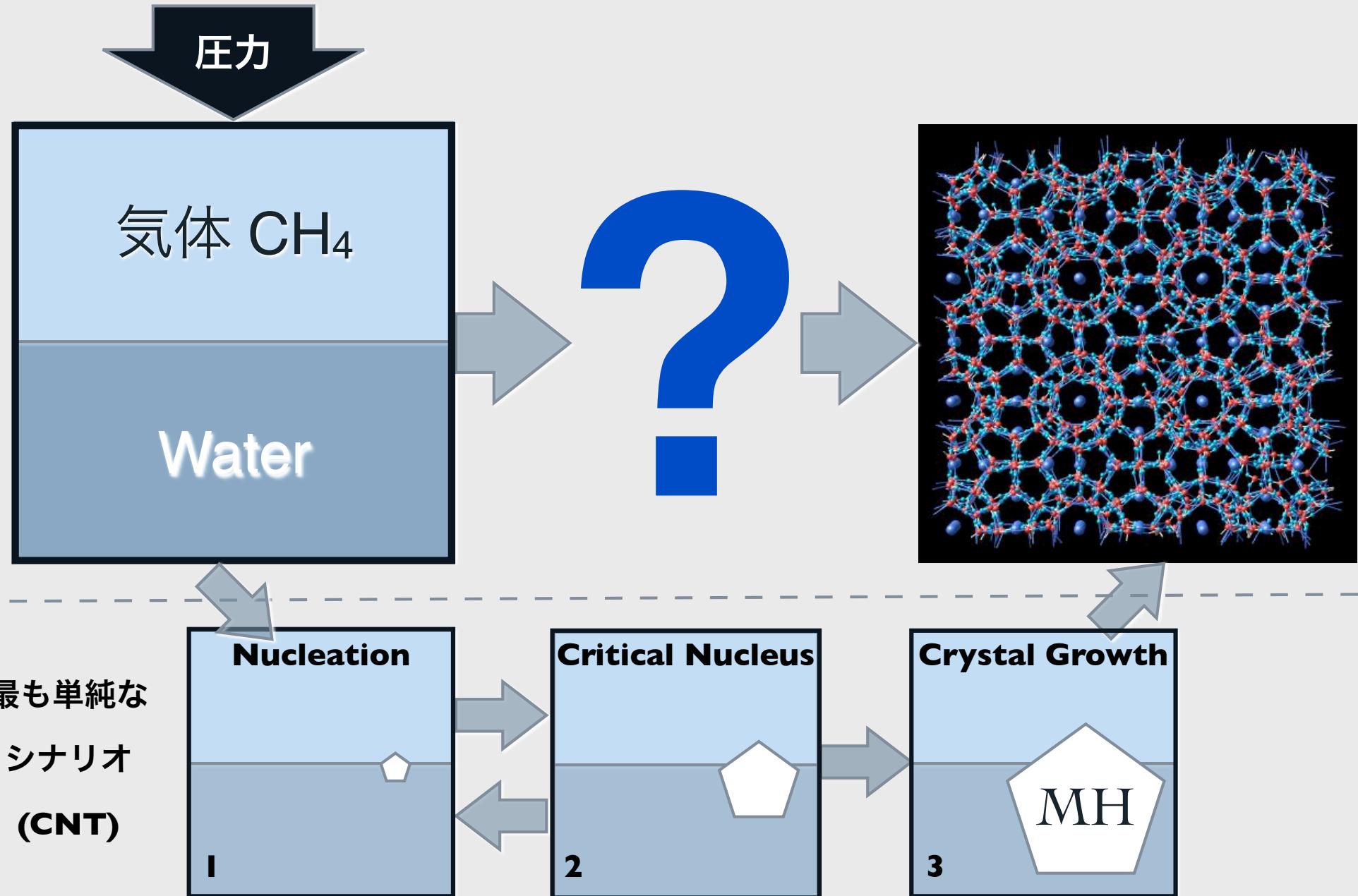
ほとんど溶けない

凍ると



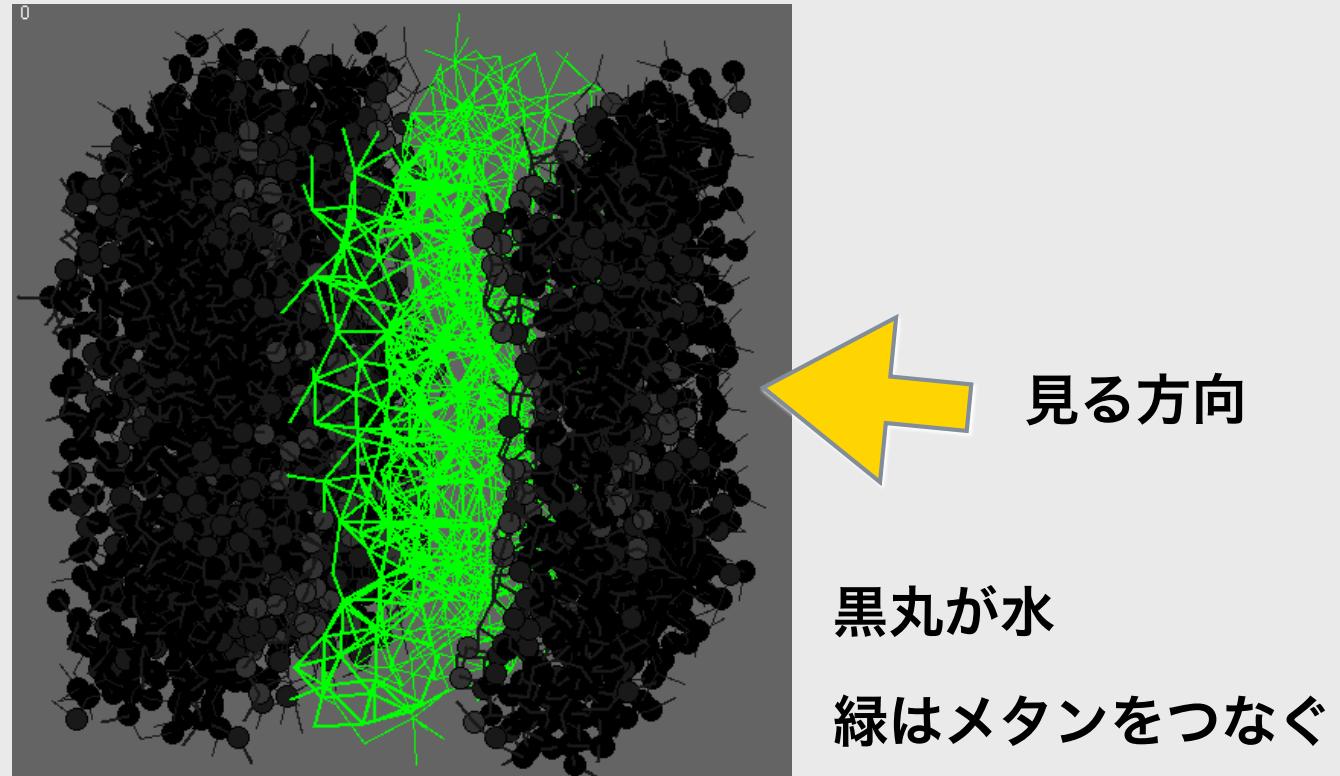
1万倍溶ける!
メタンと水の固溶体

ハイドレートはどのように形成されるのか



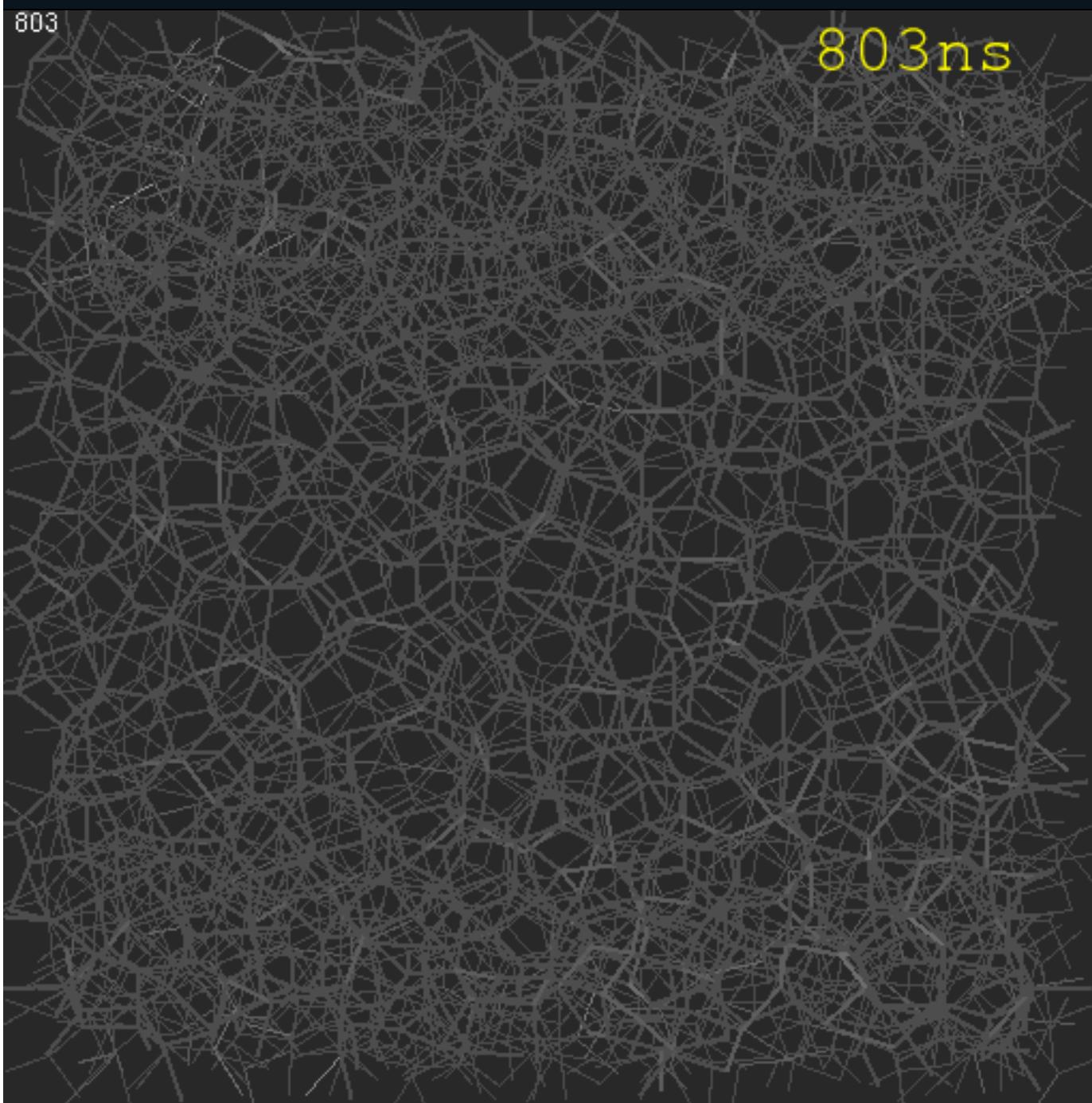
シミュレーションによる挑戦

- ※ M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, D. T. Wu, Science 326, 1095 (2009).
- ※ 水:TIP4P/ice水モデル 2944分子 + メタン:LJ型UA 512分子(I型の量論比)
- ※ 定温定圧アンサンブル(N, p, T 一定) 250K, 500atm、周期境界条件
- ※ 相分離状態からシミュレーション開始
- ※ 均一核生成過程
- ※ MD, **2000ns+**



メタンハイドレートの核生成過程

M. R. Walsh, et al,
Science 326, 1095 (2009).



- ※ 水素結合のみを描画
(分子は描かれていない)
- ※ 寿命の長い水素結合ほど
明るい色で表現。
(10ns以上で明るい水色)

- ※ 間欠的な核生成
- ※ $1.2\mu\text{s}$ あたりで核生成
- ※ ハイドレート特有の
多面体構造の成長

何が、どのように形成されたのか

基本となる構造は?

核の形状は?

最終的な結晶構造は?

何が、どのように形成されたのか

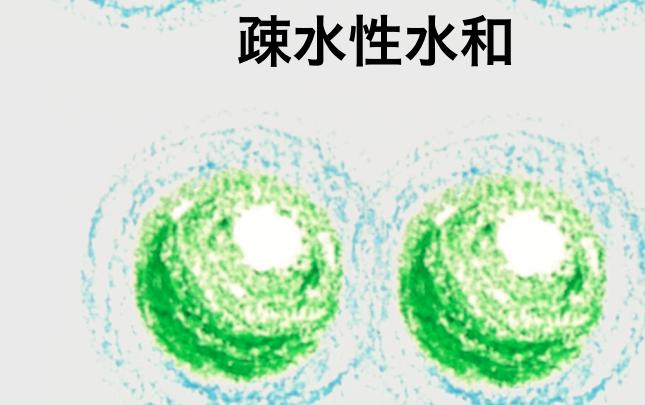
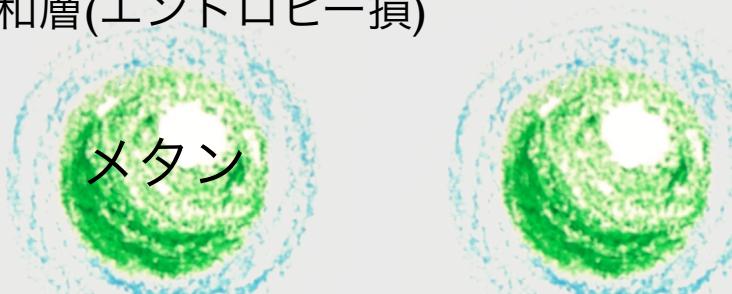
基本となる構造は?

核の形状は?

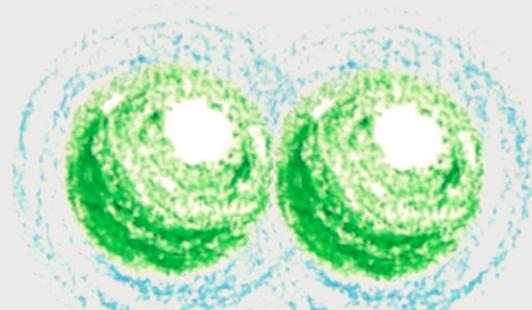
最終的な結晶構造は?

多体効果: 水を介在した配置を安定化

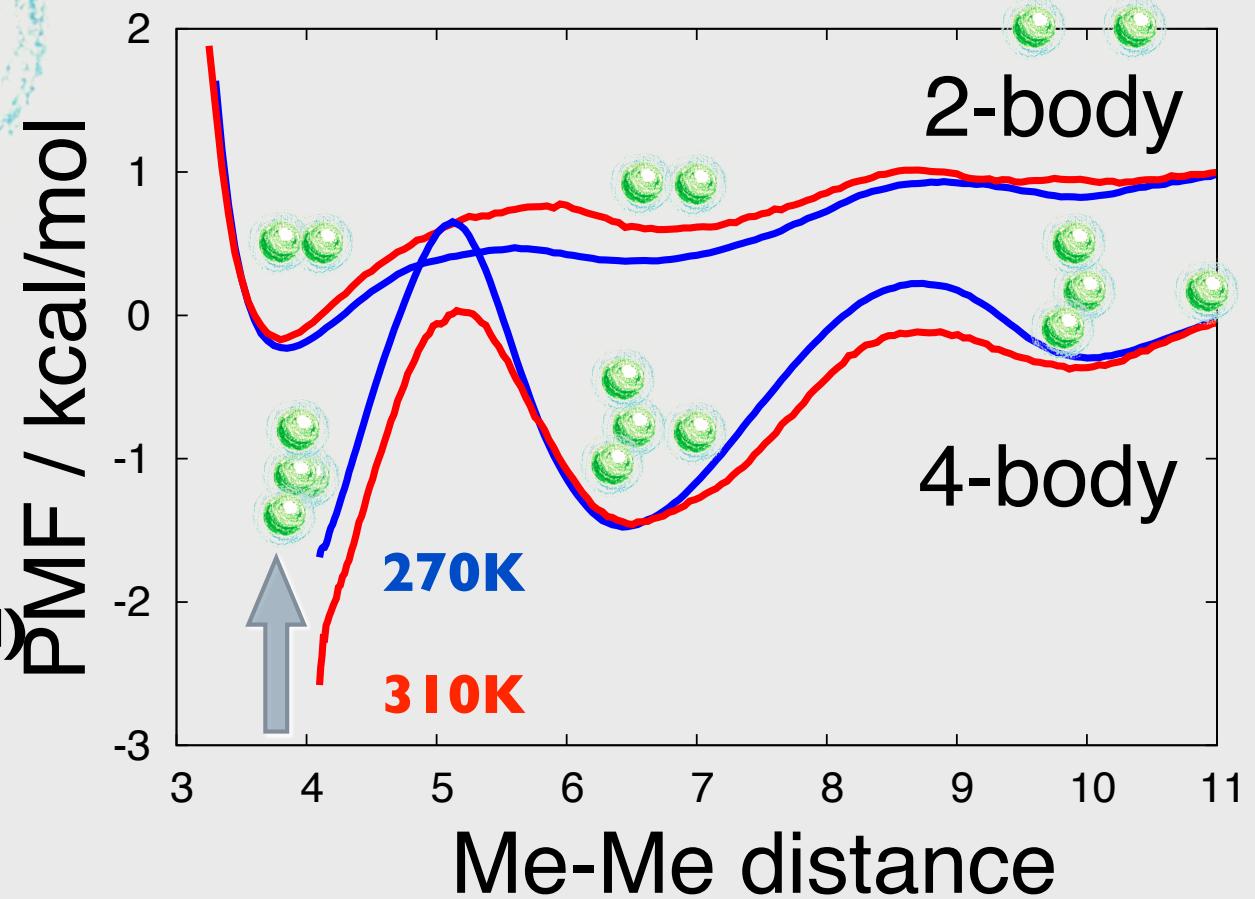
水和層(エントロピー損)



水を介在したメタン対 (MH)



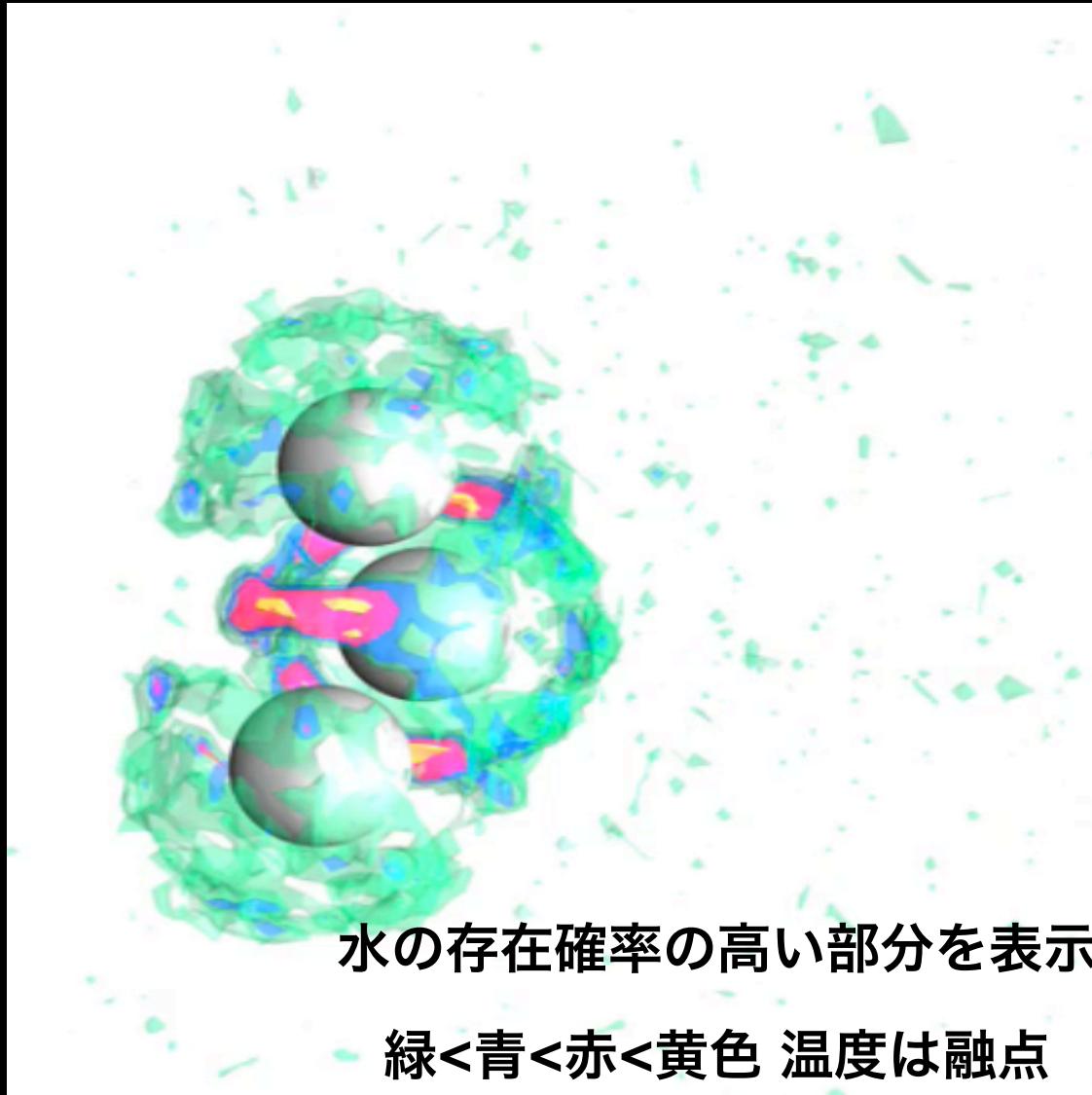
水和メタンに働く実効引力



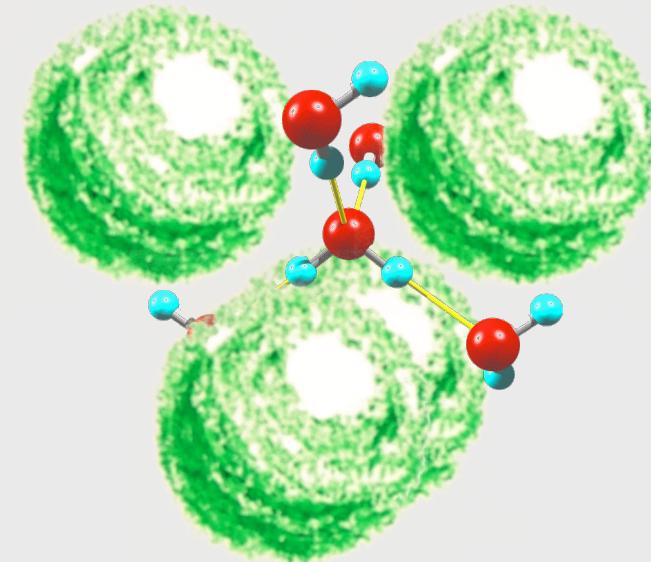
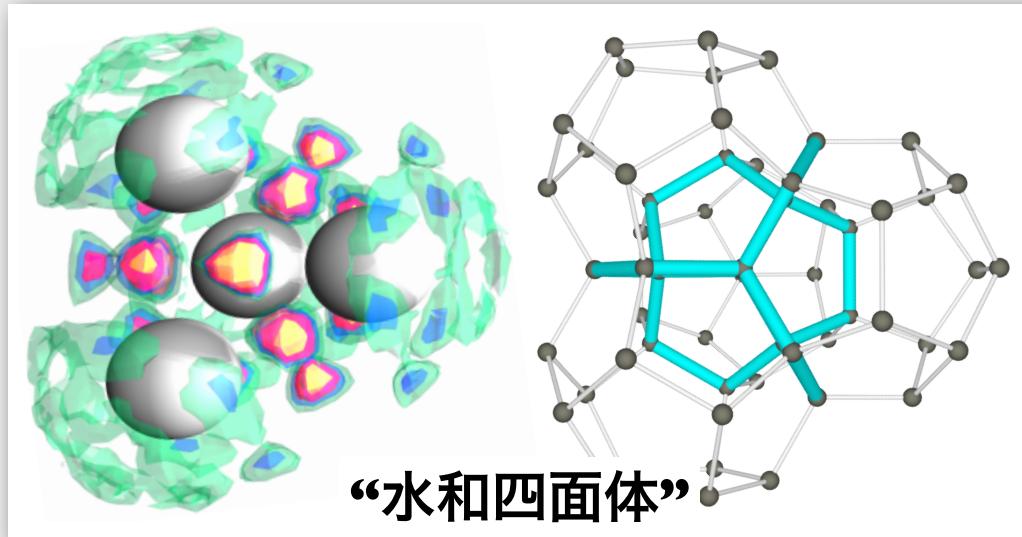
接触メタン対(疎水効果)→アブク

基本となる構造: 正四面体パッキング

- 水和メタンが四面体型に会合 → 間にはさまれた水が構造化



水和四面体構造



※ 水和四面体 = メタンと水の複合安定構造

- ※ 正四面体の中心に安定な水1分子が内包された、「逆溶媒和」
- ※ 正八面体構造では安定になれない。
 - ※ 水和メタン中の正四面体:正八面体比は1000:1
 - ※ 最密充填構造(fcc,hcp)には なれない。

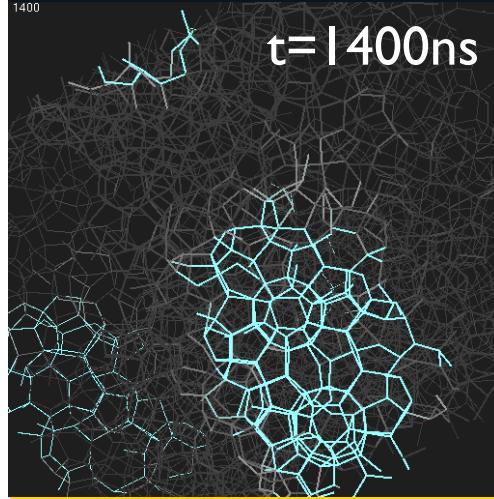
何が、どのように形成されたのか

基本となる構造は “水和四面体”

核の形状は?

最終的な結晶構造は?

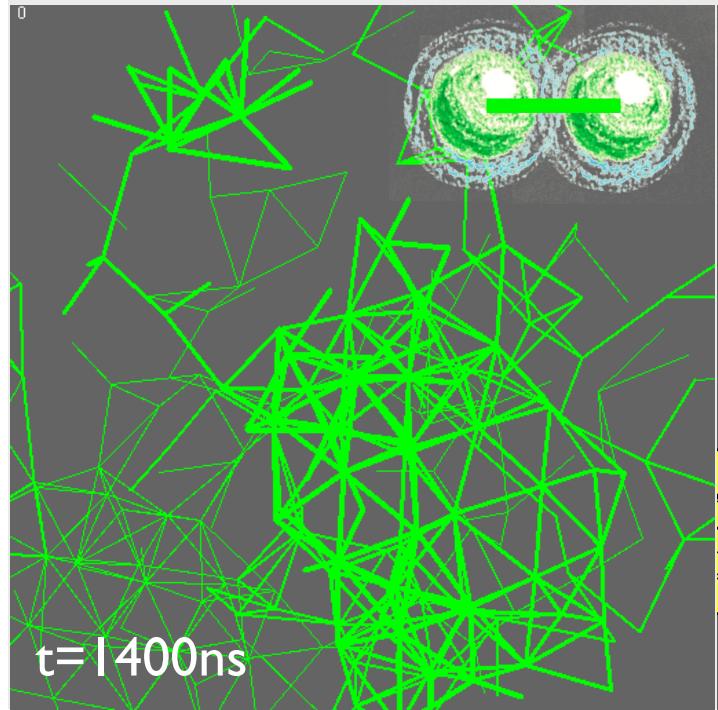
核は水和四面体できているか?



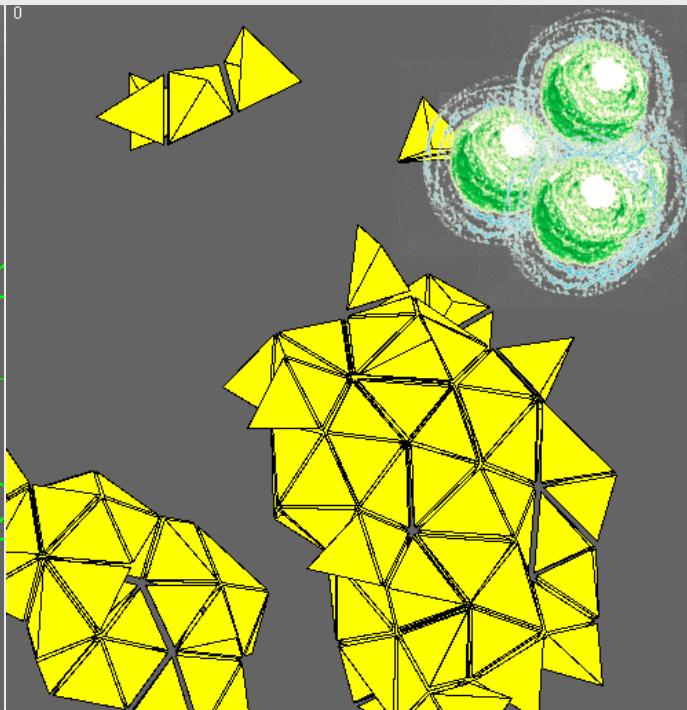
←寿命の長い水素結合を結ぶ = 時間にもとづいた可視化

核を構造で識別したい。

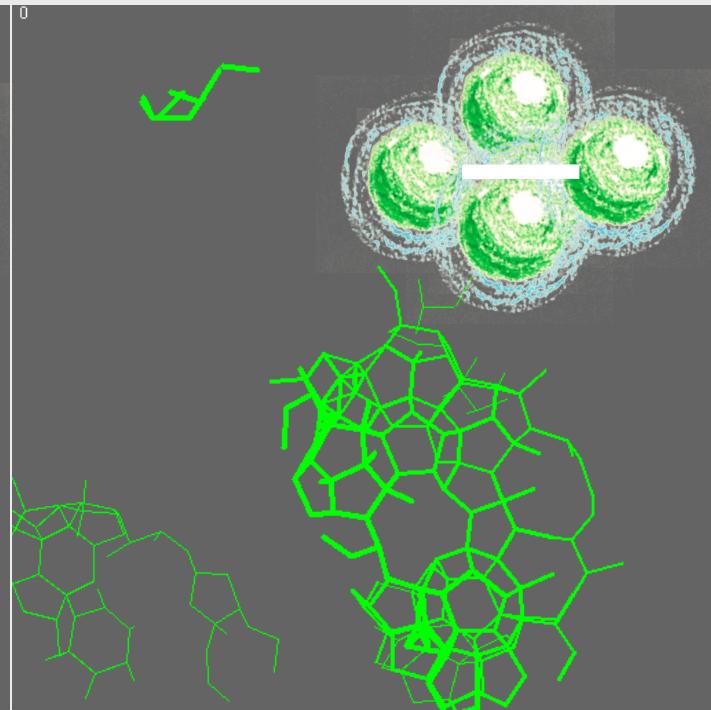
1. 水を介在したメタン対
を線で結ぶ



2. 水和四面体を描く

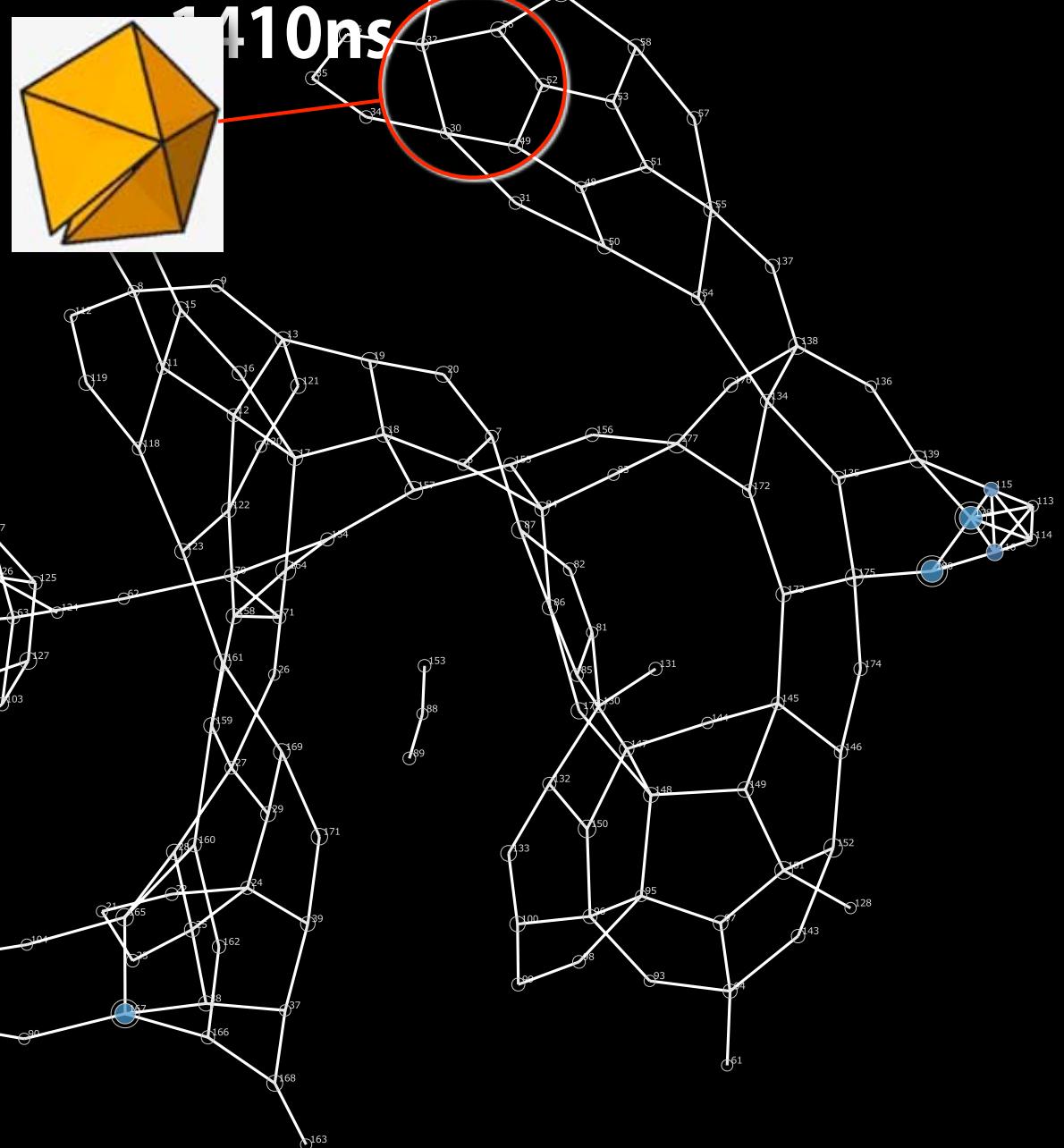


3. 面を共有して隣接する
水和四面体を結ぶ



四面体が連接したグラフを平面に射影する

- 双五角錐の連鎖が急激に成長する。
- 樹枝状の構造。
- 枝の間はあとから徐々に充填される。
- **DLA? (Diffusion-limited Aggregation)**



何が、どのように形成されたのか

基本となる構造は“水和四面体”

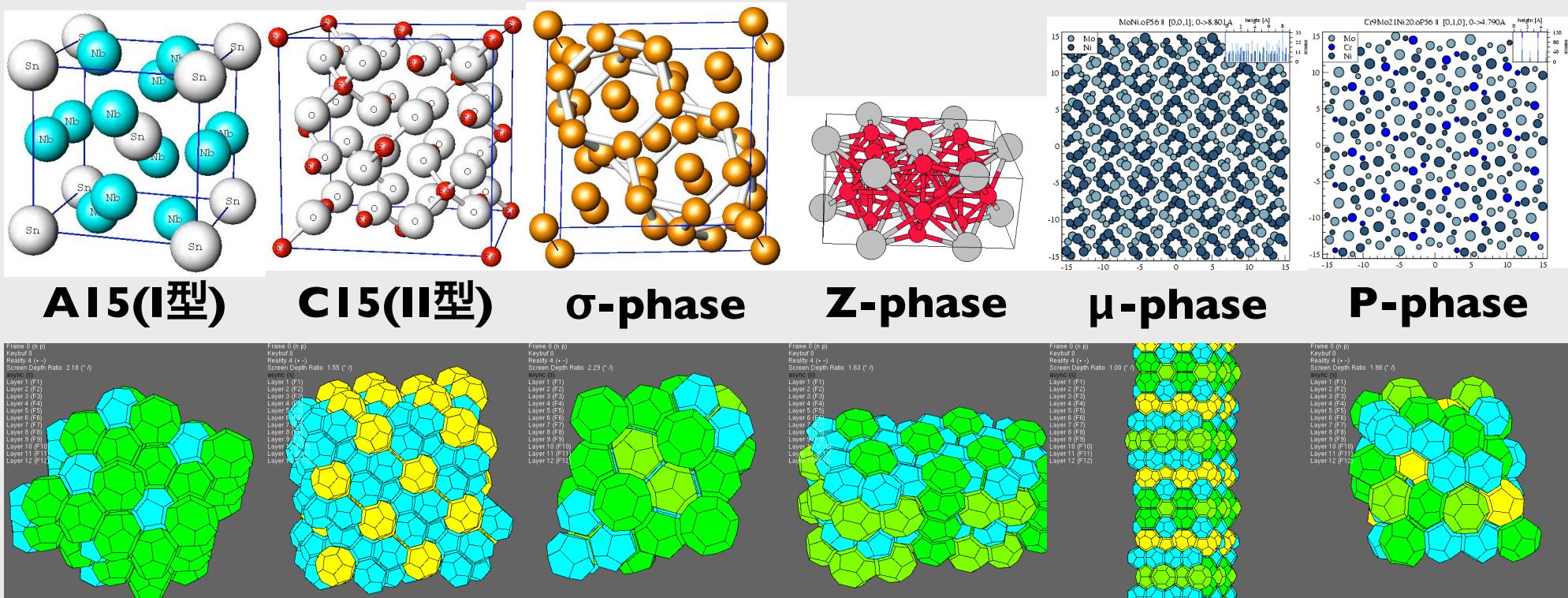
核の形状は樹枝状+欠陥

最終的な結晶構造は?

四面体だけで作られる結晶構造

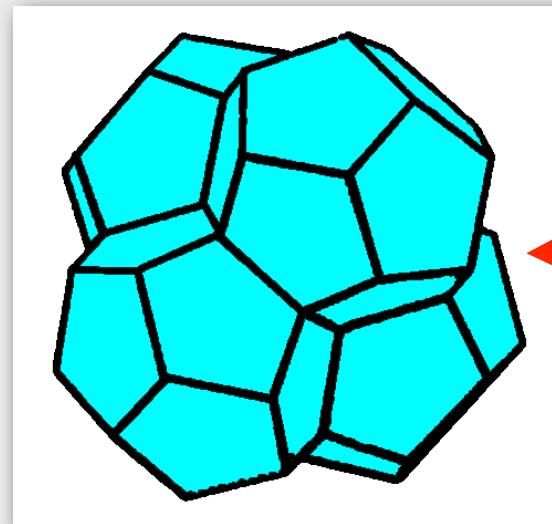
“Frank-Kasper相”

- 四面体だけで構成される合金結晶群。
- 双対(ヴォロノイ多面体)は12、14、15、16面体のみで構成される。
- 構成規則に従う、無限種類の結晶構造がある
(最密充填構造のABC層の積層順序と同様)
= ハイドレートにも様々な準安定相が存在しうる。



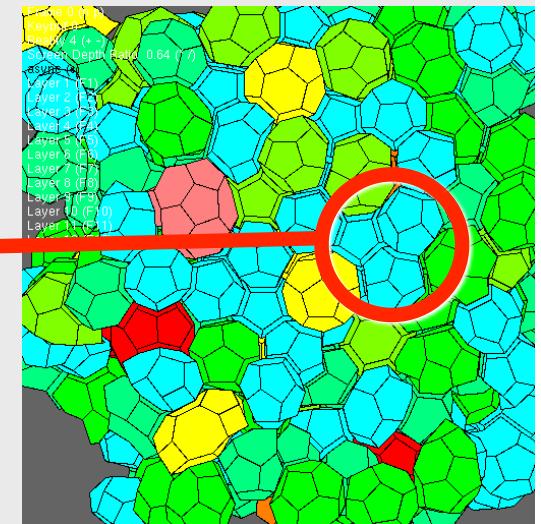
多結晶? アモルファス? 準安定結晶相?

- 局所構造を見分ける指標が必要。
- 水和四面体を囲む、水の多面体ケージの面数で分類する。



12面体4つが互いに隣接した四面体配置

→ **Quartet 12:12:12:12**と表記



- “**Quartet**”の出現頻度で、局所構造を分類する。

“Quartet”の指紋の類似度

各結晶での主要なQuartetの出現頻度と、MD結果との比較

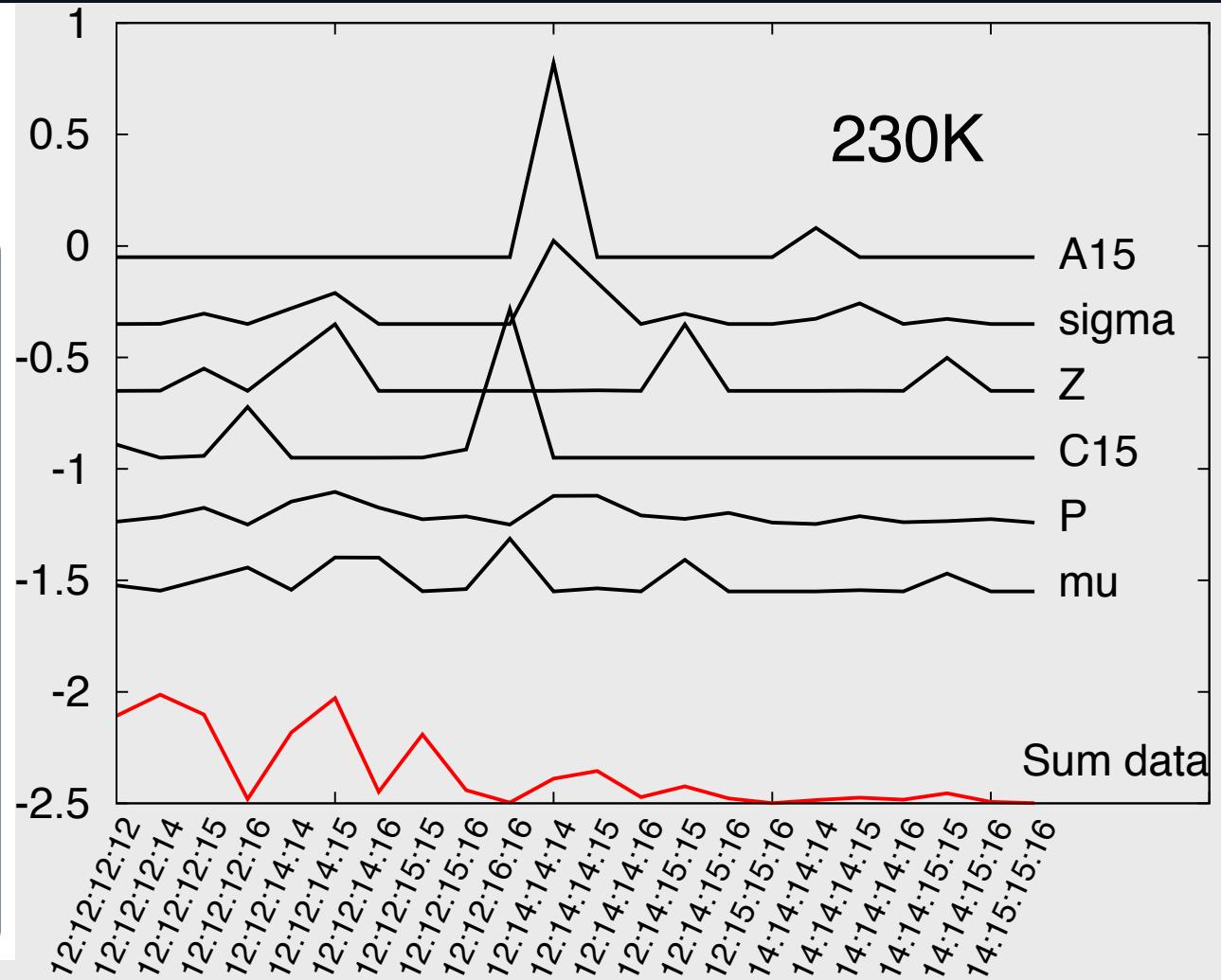
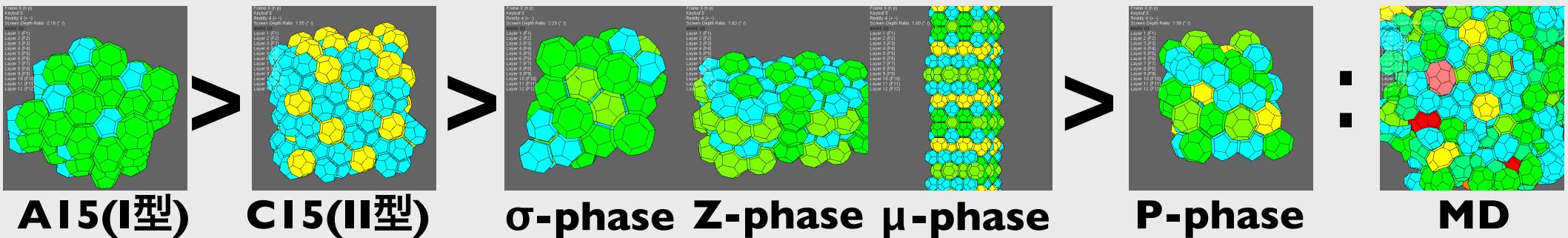
KL-divergenceを用い、分布の類似性を計量して順序付ける。

$$D_{\text{KL}}(P\|Q) = \sum_i P(i) \log \frac{P(i)}{Q(i)}.$$

Pは結晶での確率分布、

QはMDでの確率分布

“net surprisal”とも呼ばれる。



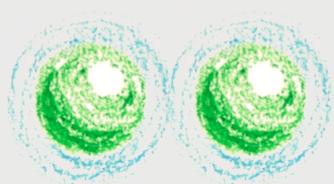
何が、どのように形成されたのか

基本となる構造は “水和四面体”

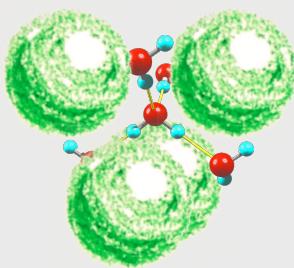
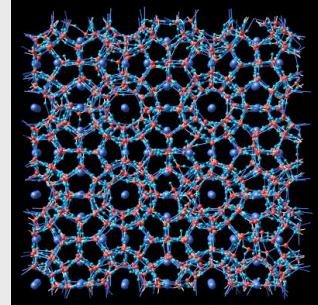
核の形状は 樹枝状+欠陥

最終的な結晶構造は Frank-Kasper相類似の非晶質

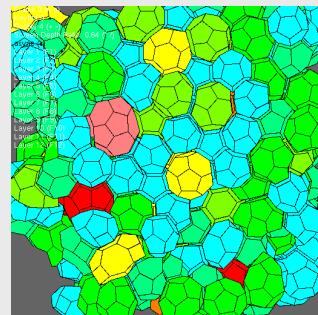
まとめと展望



疎水性分子を水が囲んだケージが先にできて、
表面積を最小にするように集合し、
MH結晶ができる (古典的核生成理論的描像)



水にメタンが配位する水和四面体が安定になり、
水和四面体が連結した樹状クラスタが形成し、
MH非晶質ができる



- 結晶化相転移ではなく、
気液相転移を見ているのではないか?
- 結晶への転移が、このあとに
(もっとゆっくりと)起こるのではないか?

2つの主要な結晶構造

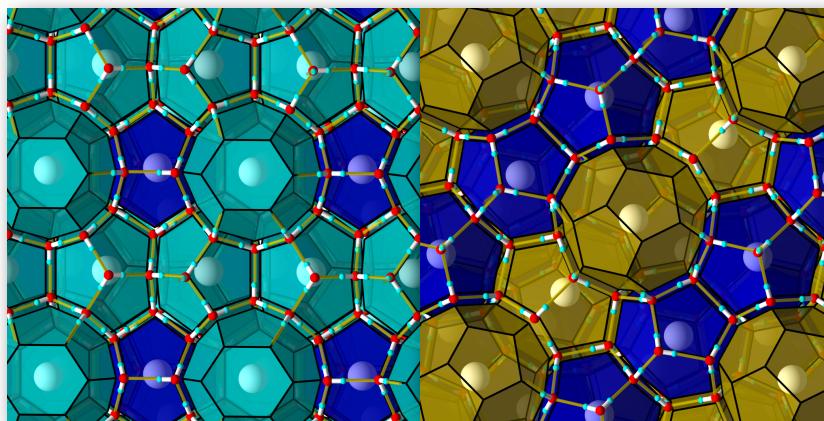
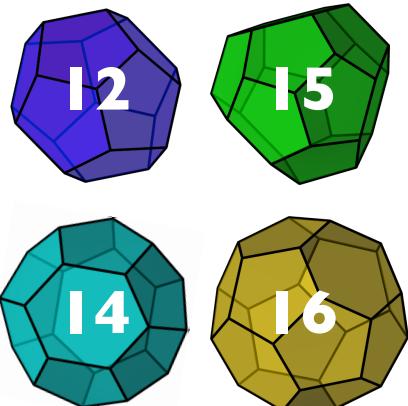
- クラスレートハイドレートの結晶構造は主に2種類:

I型 (**CS-I**) または II型(**CS-II**)

(高圧・ホストゲスト相互作用が強く、ケージが変形する場合を除く)

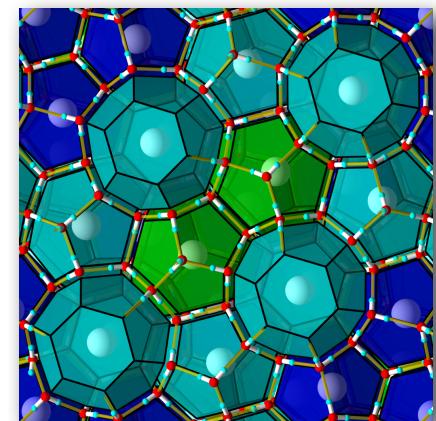
- ゲスト分子の大きさで、どちらの構造になるかが決まる。

* 例外は臭素ハイドレート: **TS-I** 構造



CS-I
intermediate size
Me, Xe, CO₂, Ethane

CS-II
Large or small guests
Ar, Kr, O₂; Propane



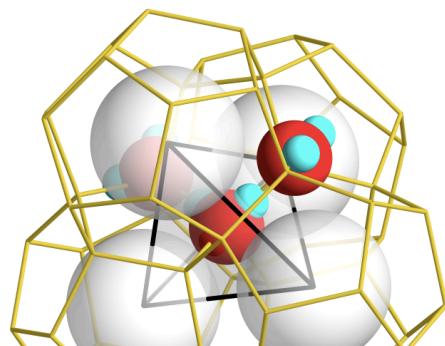
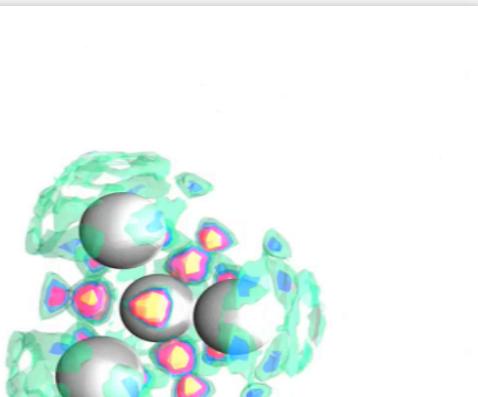
TS-I
臭素

ケージの充填構造

MM, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1552 (2010).

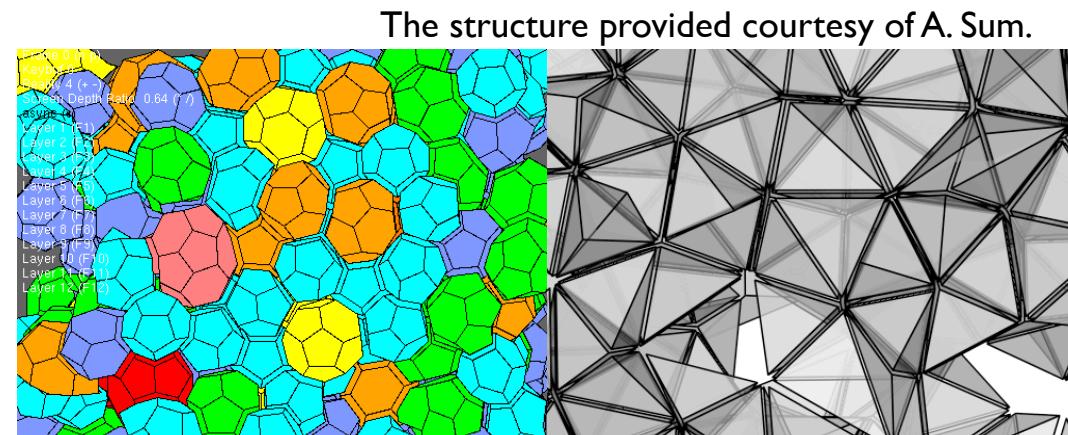
- ※ 水分子は4つのゲスト(または空孔)に配位されると安定化.
- ※ 他の配置(例えば6ゲスト分子による八面体配位)は不安定.
- ※ 結果的に、すべてのケージは四面体充填構造

tetrahedrally close packed (TCP).



四面体充填構造?

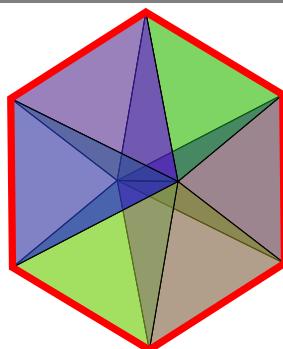
水とメタンの安定局所配置



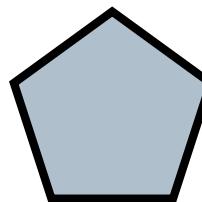
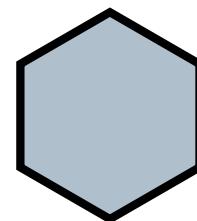
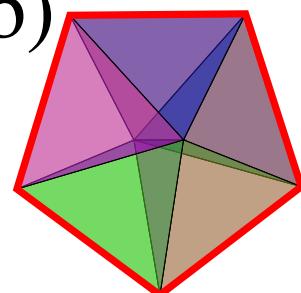
結晶化過程に出現するTCP構造

Kasper多面体とその双対

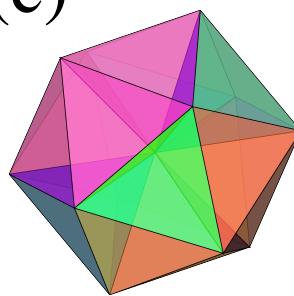
(a)



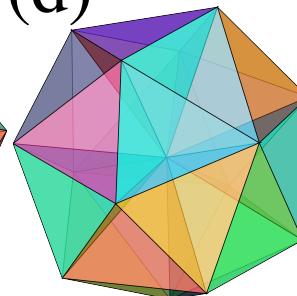
(b)



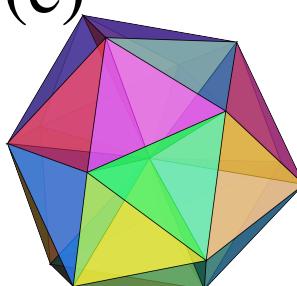
(c)



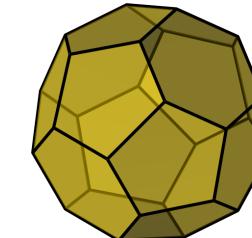
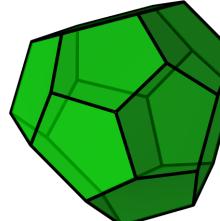
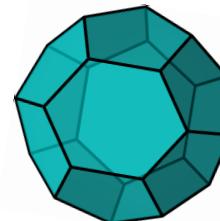
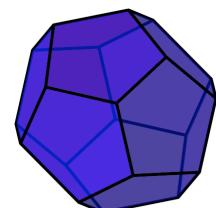
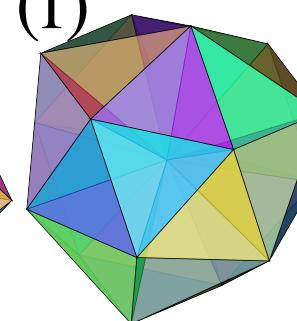
(d)



(e)



(f)



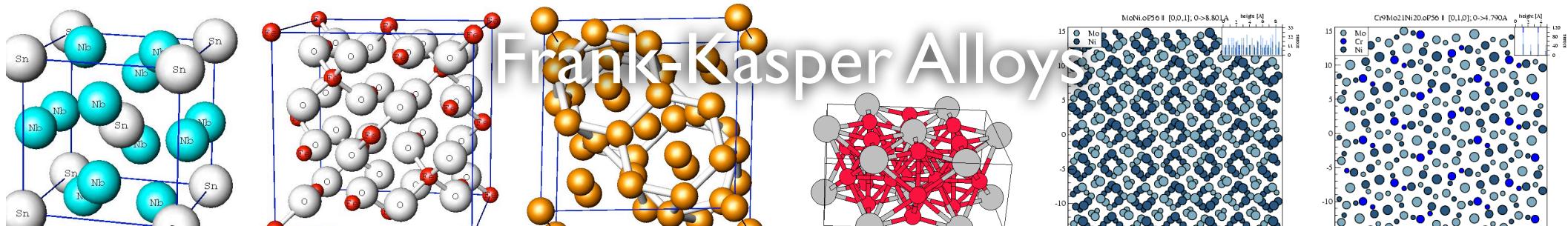
結晶構造の候補

クラスレートの構造は“Frank-Kasper相”(FK)の双対構造

四面体型充填構造(TCP)の合金。無限のバリエーションがある。

すべての原子が**I2, I4, I5, I6**配位 = 双対構造は**I2, I4, I5, I6**面体

双対構造(ケージ構造)は**5+6員環のみ**から構成される。



A15

C15

σ -phase

Z-phase

μ -phase

P-phase

CS-I

CS-II

TS-I

(HS-I)

(undiscovered)



ゲスト分子は四面体型充填構造

結晶構造の候補は無限にある



Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. II. Analysis and Classification of Representative Structures

BY F. C. FRANK

H. H. Wills Physical Laboratory, University of Bristol,

AND J. S. KASPER

Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, New York, U.S.A.

(Received 29 September 1958)

The general principles and properties which have been deduced previously (Frank & Kasper, 1958) for the class of alloy structures with triangulated coordination polyhedra are applied in an analysis and classification of representative structures. In the main the analysis is with regard to the nature of layers and how they may be stacked and with regard to the nature of the major skeletons. Many hypothetical structures resulting from the analysis are listed and procedures are given for predicting other structure type. The relationship between alloy structures and inert gas hydrates is discussed.

6. The structures of inert gas hydrates

It is a fascinating matter that there exists a strict correspondence between the structures of such chemically different substances as the gas hydrates and the intermetallic compounds of the class we have considered here. Two cubic structures (Claussen, 1951; Pauling & Marsh, 1952; Stackelberg & Muller, 1951) have been reported for the gas hydrates. In one structure, the water molecules form two kinds of cages

from the fact that adjacent tetrahedra of spheres share triangular faces.

Since the A-15 and C-15 structures are only two representatives of a very extensive class of metal structures, it is tempting to suggest possible hydrate structures that are related to other metal structures. In the absence of thermodynamic criteria, there is no reason to preclude hydrate structures that can be derived from the hexagonal Laves phase or C-14 structure. This would contain the same water cages and in the same proportions, leading to identical

結晶を設計できるか?

- ※ Frank & Kasperは書いている: F. C. Frank and J. S. Kasper, Acta Cryst. (1959). 12, 483-499
“Al5とCl5は多様な金属構造の代表的な2構造にすぎない。
ほかの金属構造に対応するハイドレート構造もあるかもね。”
- ※ それから50年、ガスハイドレートの構造は相変らず2種類。
どちらが安定になるかはゲスト分子の大きさで決まる

- ※ なにをどう制御すれば、未知の結晶構造の
ガスハイドレートを作れるか?
- ※ あるいは、なぜ2種類しか構造が見付からないのか?

結晶構造を設計できないか?

❄ Frank & Kasperは、多様な結晶構造の可能性を、**50年前**に予言。

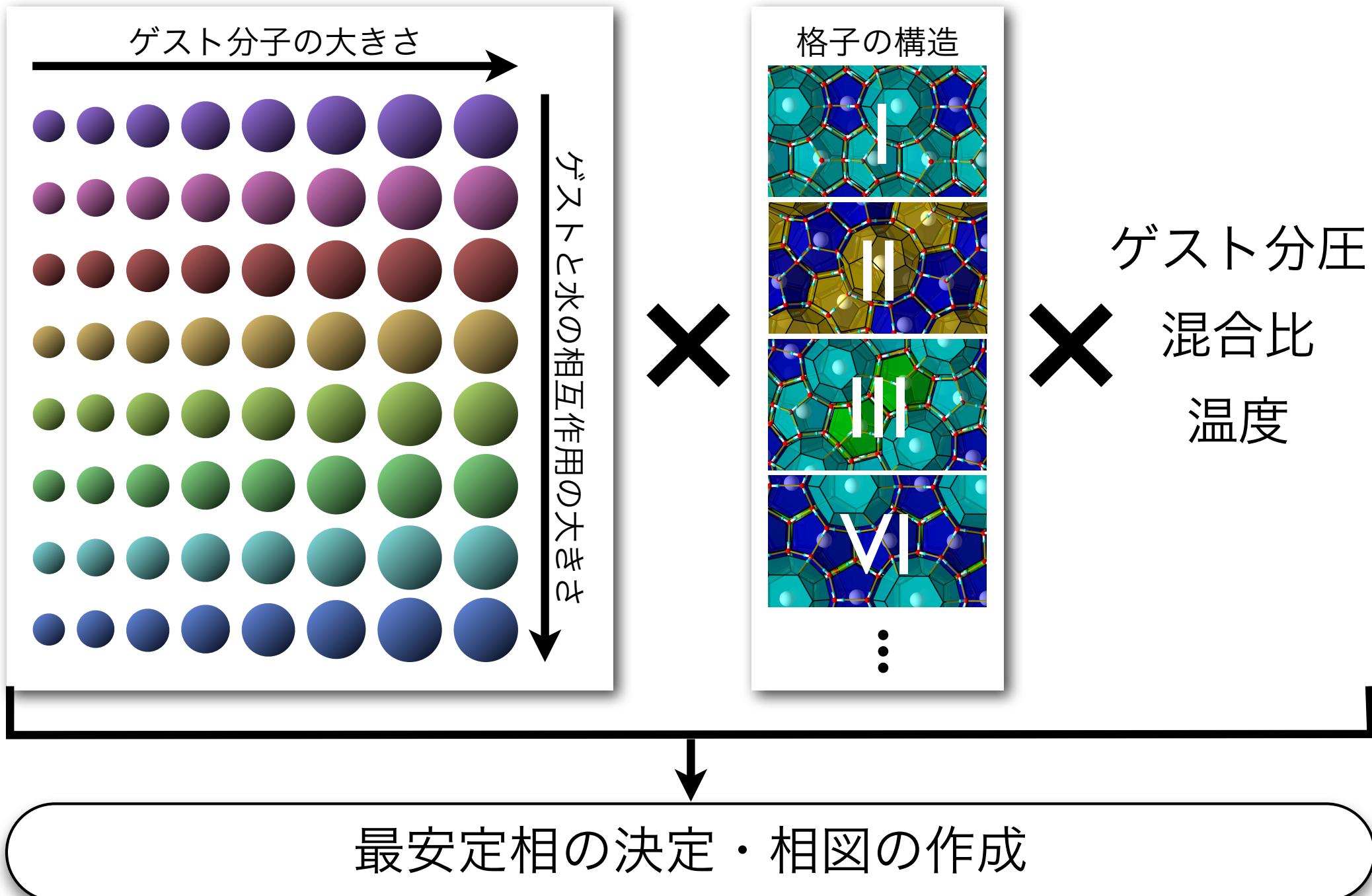
その後、どうして**2種類**しか構造が見付からなかったのか?

❄ 合金の場合は、**金属の成分比**を変えることで、さまざまなFK結晶構造を選択することができる。

❄ クラスレートハイドレートの場合も、**ゲスト分子の成分比**を変えることで、結晶構造を選べるかも?!

Frank, F. C., & Kasper, J. (1959). *Acta Crystallographica*, 12(7), 483–499.

すべての組みあわせで自由エネルギー計算？！



出発点:2つの分野の理論の結合



I. van der Waals-Platteeuw理論 (vdWP)

クラスレートの安定性を見積もる標準理論

J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys., 2 (1959) 1.

2. Yarmolyuk-Kripyakevichの経験則 (YK)

Frank-Kasper相の合金の配位数(Kasper多面体)を支配する規則

Ya.P.Yarmolyuk, P.I. Kripyakevich, Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1974) 334.

理論の詳細はシンポジウム懇親会で説明します!

I. van der Waals-Platteeuw Theory

J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys., 2 (1959) I.

*大分配関数(近似)

$$\Xi = \exp(-\beta A_w^0) \prod_k \left[1 + \sum_j \exp(\beta(\mu_j - f_j^k)) \right]^{N_k}$$

空格子

ゲスト分子によるケージ占有

*水の化学ポテンシャル = $-kT \ln \Xi$

μ_j : ゲストjの化学ポテンシャル
 f_j^k : k面体ケージ内を占有する
ゲストjの化学ポテンシャル
 N_k : k面体ケージの個数

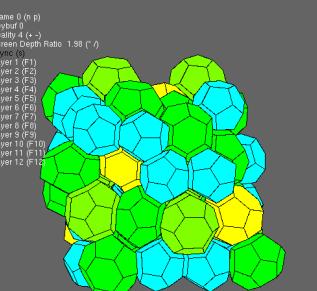
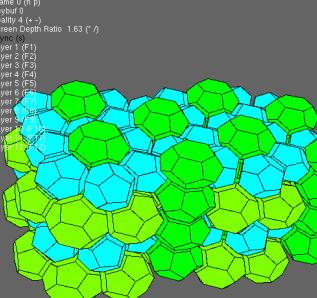
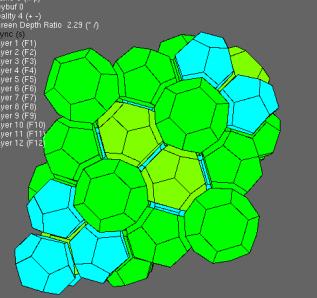
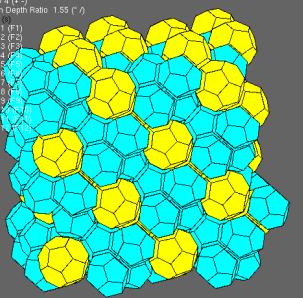
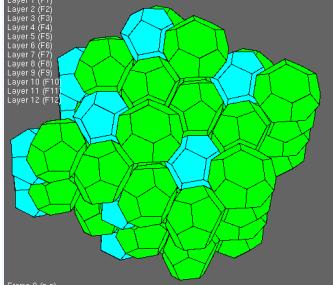
Blue portion

$$\mu_c = \mu_c^0 + \Delta \mu_c$$

空格子

Green portion

ゲスト分子によるケージ占有



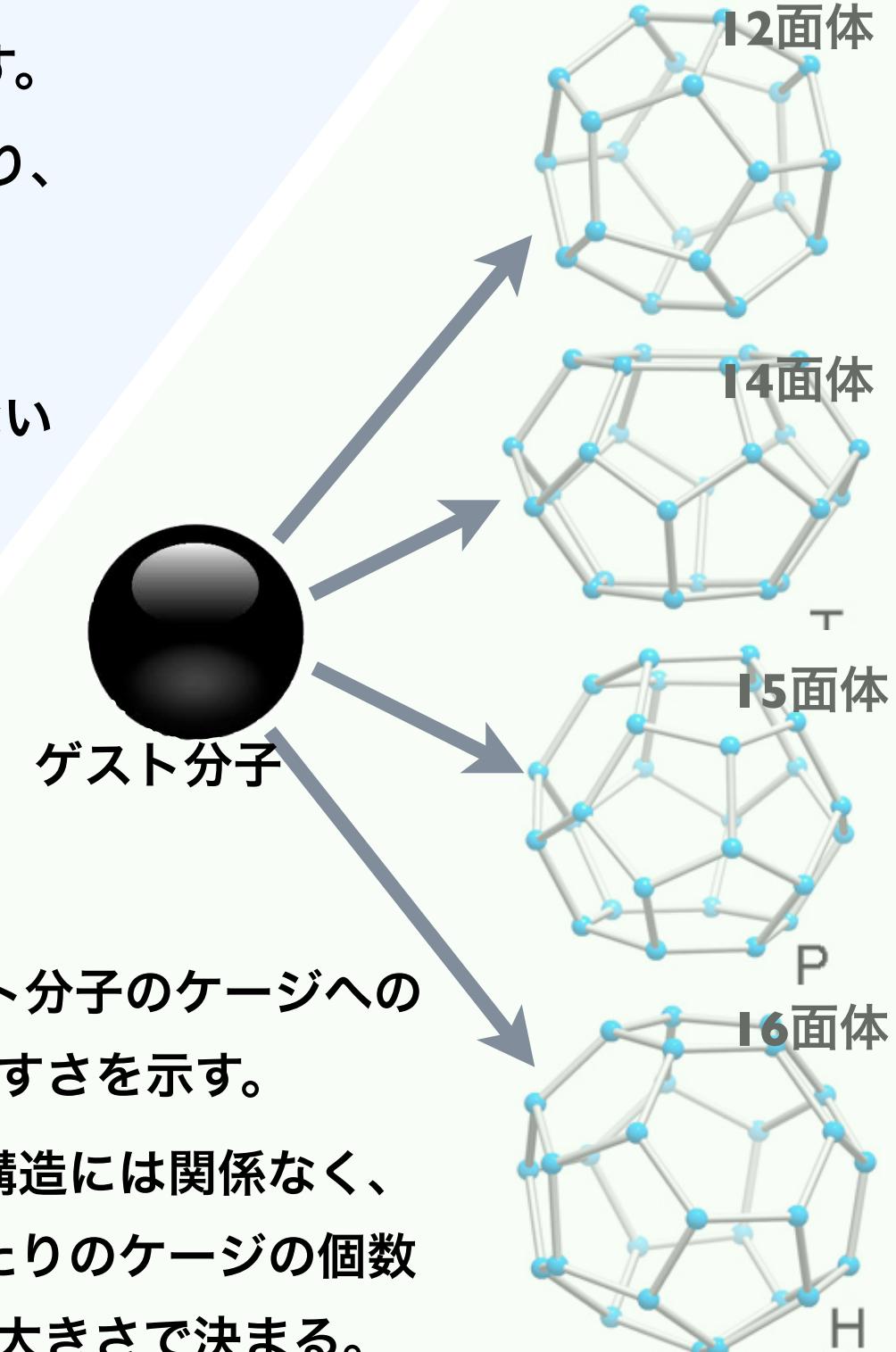
μ_c^0 は、格子の安定性を示す。

格子の立体構造だけで決まり、

ゲストには無関係

&

結晶構造が違っても大差ない



I: 空の格子の寄与

$$\mu_c^0 = u + f^{(c)}$$



ポテンシャル エントロピー寄与

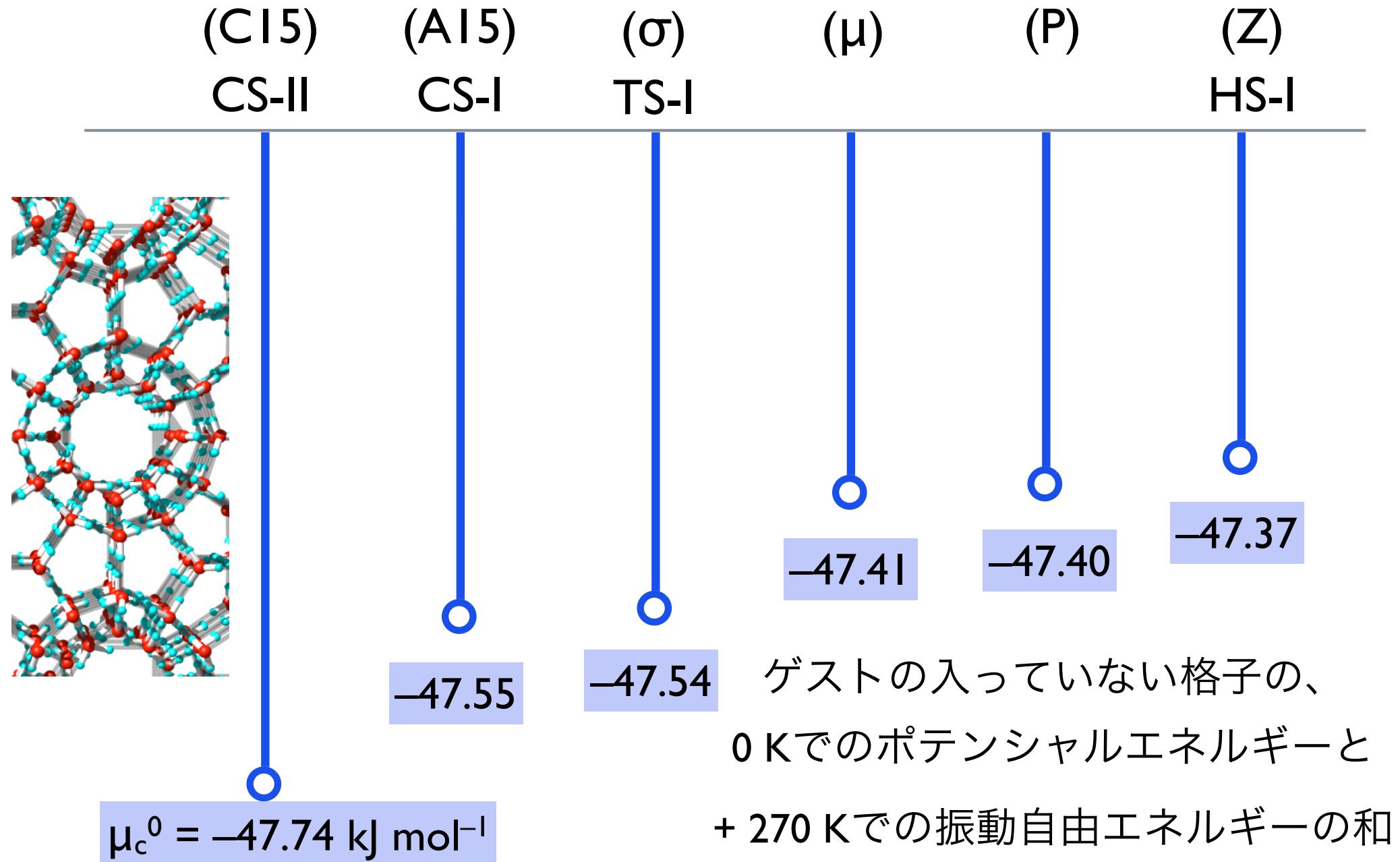
エネルギー寄与

$$f^{(c)} = k_B T \sum_{i=1}^{6N} \ln(\beta \hbar \omega_i) / N$$

調和振動子を仮定し、

規準振動からエントロピーを算出する

μ_c^0 : 空格子の自由エネルギー



水の化学ポテンシャルへのケージ占有の寄与

$$\frac{\Delta\mu_c}{k_B T} = - \sum_{k=12,14,15,16} \alpha_k \ln C_k(\mu_g)$$

$$= - \left[\underbrace{\frac{N_{12}}{N_w} \ln C_{12}(\mu_g)}_{\text{---}} + \underbrace{\frac{N_{14}}{N_w} \ln C_{14}(\mu_g)}_{\text{---}} + \underbrace{\frac{N_{15}}{N_w} \ln C_{15}(\mu_g)}_{\text{---}} + \underbrace{\frac{N_{16}}{N_w} \ln C_{16}(\mu_g)}_{\text{---}} \right]$$

μ_{ig} : ゲストの化学ポテンシャル

N_k : k 面体ケージの個数

N_w : 水分子の個数

❄️ $\alpha_k = N_k / N_w$; 水1分子あたりの k 面体ケージの個数.

❄️ C_k は k 面体ケージ内のゲスト分子の分配関数。

$$C_k(\mu_g) = 1 + \exp(\beta(\mu_g - f_k))$$

結晶の種類とは直接関係ない。

II: ケージ占有の寄与

$$\frac{\mu_g}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Xi'}{\partial N_w} = -\sum_k \alpha_k \ln \left[1 + \sum_j \exp \left(\beta(\mu_j - f_j^k) \right) \right]$$

$k=12, 14, 15, 16$
(ケージの大きさ)

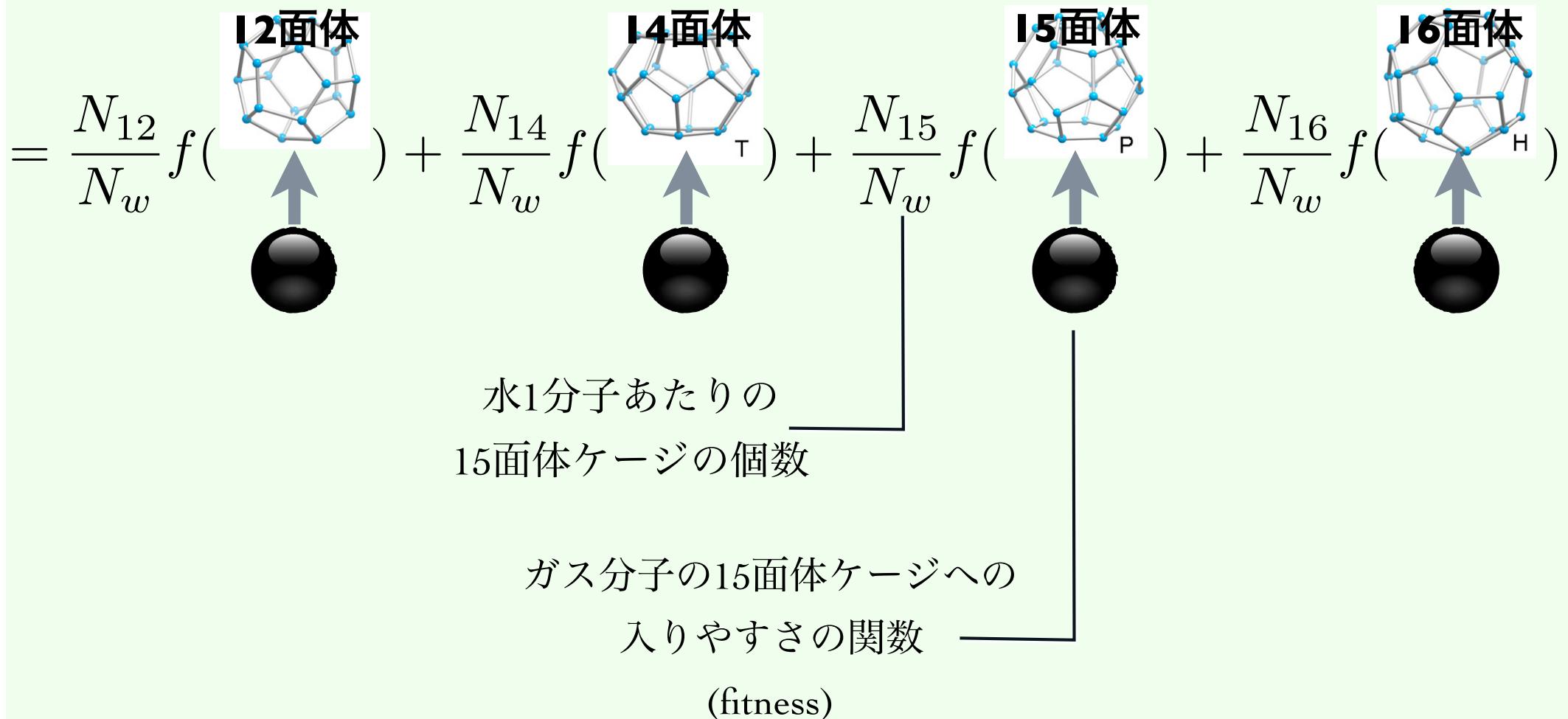
水1分子あたりの
ケージの個数

ガスの化学ポテンシャル
(ガス圧で決まる項)

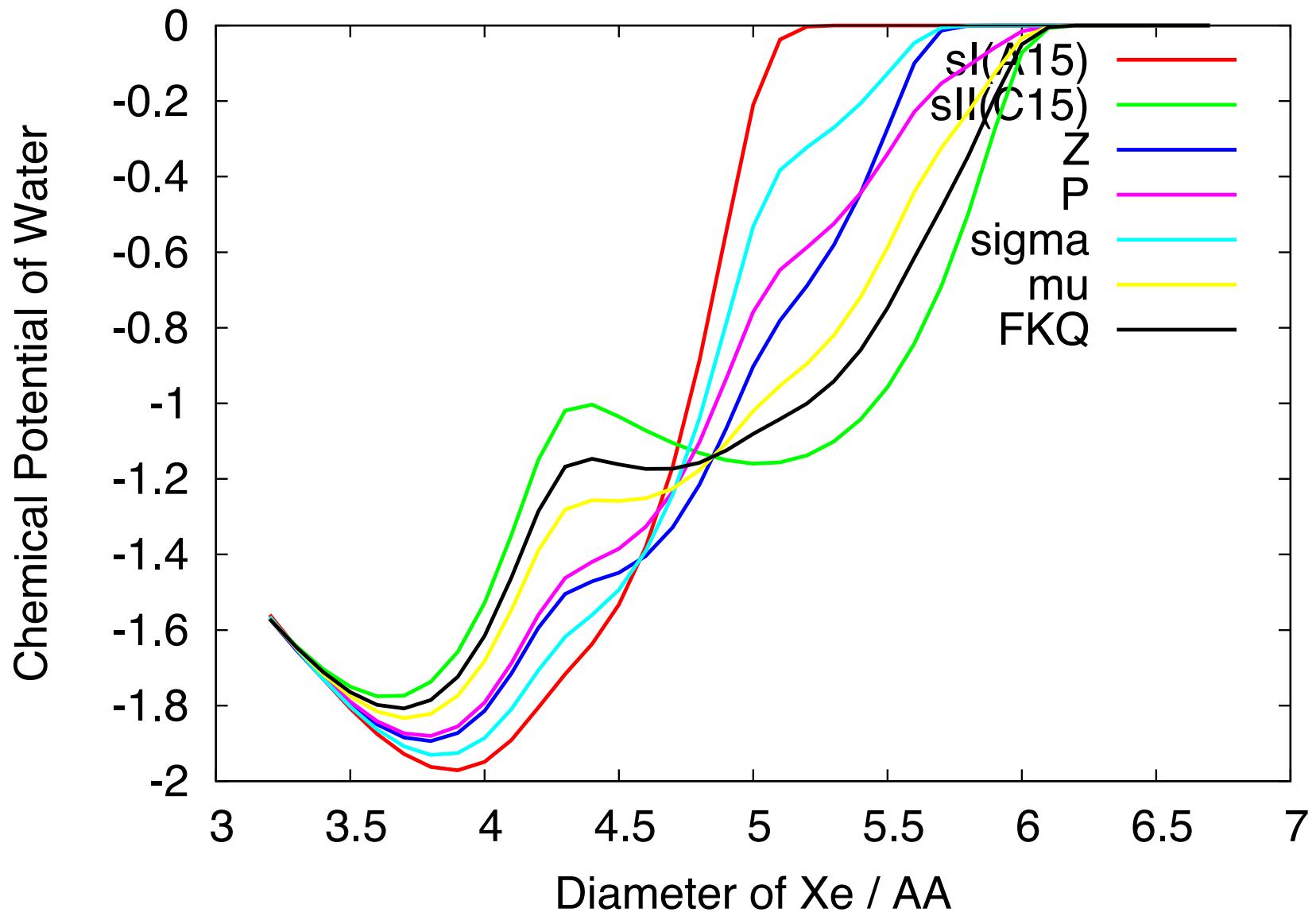
ガス分子のケージへの入りやすさ
(fitness)

II: ケージ占有の寄与

$$\frac{\mu_g}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Xi'}{\partial N_w} = -\sum_k \alpha_k \ln \left[1 + \sum_j \exp(\beta(\mu_j - f_j^k)) \right]$$



水の化学ポテンシャルへのケージ占有の寄与



Yarmolyuk-Kripyakevich の経験則

Ya.P.Yarmolyuk, P.I. Kripyakevich, Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1974) 334.

* 任意のFrank-Kasper型合金におけるk配位の原子の個数 N_k は、

3基本構造A15, C15, Zの N_k の線形和で書ける

基本構造		N_{12}	N_{14}	N_{15}	N_{16}
A15		2	6		
C15		4			2
Z		3	2	2	
混成構造		N_{12}	N_{14}	N_{15}	N_{16}
σ	A15+Z	5	8	2	
P	$\frac{1}{2}$ A15 + $\frac{1}{2}$ C15 + Z	6	5	2	1
μ	C15+Z	7	2	2	2

Yarmolyuk-Kripyakevich の経験則

MM and HT, J. Phys. Chem. B (2011); DOI: 10.1021/jp203478z

- ※ 任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレートのk面体ケージの個数 N_k は、**3基本構造CS-I, CS-II, HS-I**の N_k の線形内挿で表せる。
- ※ さらに、 N_k は、その構造の水分子の個数 N_w と、次のトポロジカルな関係が成り立つ:

$$20N_{12} + 24N_{14} + 26N_{15} + 28N_{16} = 4N_w$$

Yarmolyuk-Kripyakevich の経験則

※ N_k を水分子数 N_w で規格化すると、任意の結晶Aについて、次の関係式が成り立つ。

N_k : k面体ケージの個数
 N_w : 水分子の個数

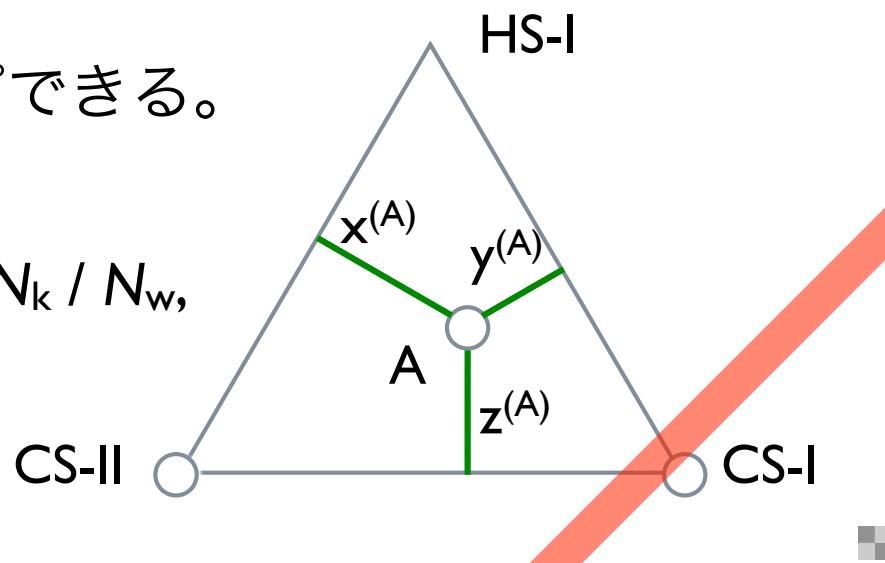
$$\frac{N_k}{N_w}^{(A)} = x^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(CS-I)}} + y^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(CS-II)}} + z^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(HS-I)}}$$

ただし、 $x^{(A)} + y^{(A)} + z^{(A)} = 1$, $x^{(A)}, y^{(A)}, z^{(A)} \geq 0$

なので、 $(x^{(A)}, y^{(A)}, z^{(A)})$ を「混成比」と呼ぶ。

※ Frank-Kasper構造は、三角図にマップできる。

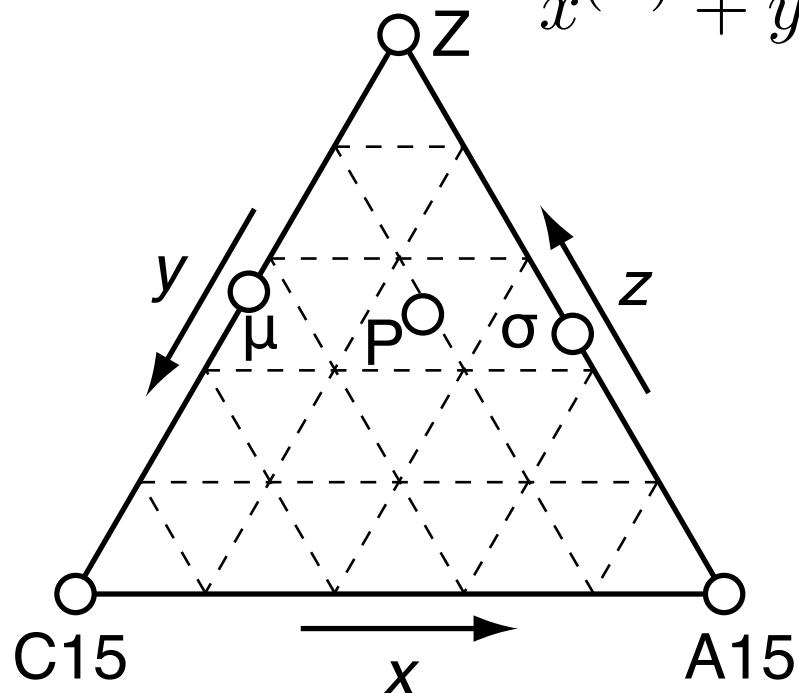
※ for $\alpha_k = N_k / N_w$,



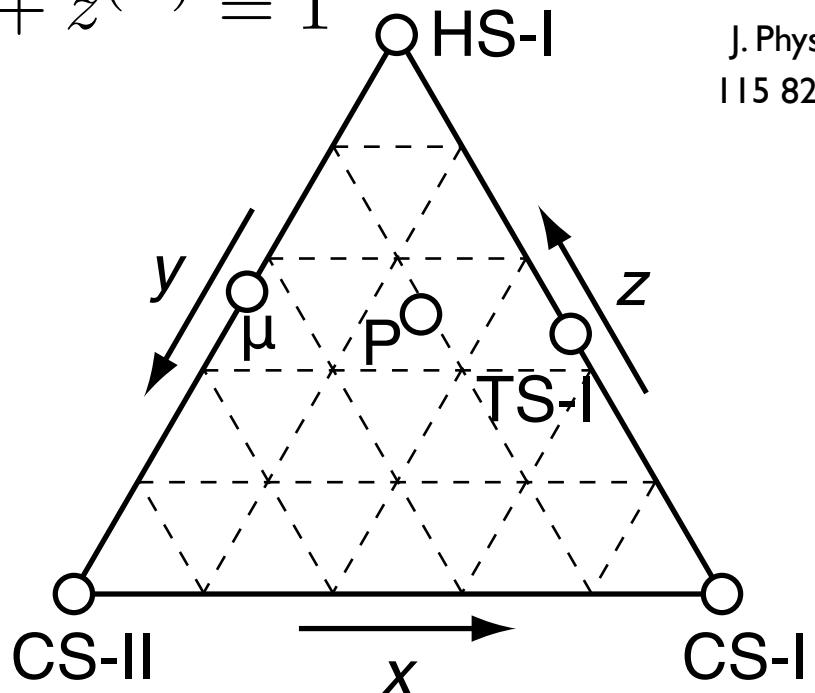
YK則: ケージ構成比に関する規則

Yarmolyuk-Kripyakevich

$$x^{(A)} + y^{(A)} + z^{(A)} = 1$$



Frank-Kasper合金



ハイドレート

MM and HT,
J. Phys. Chem. B
115 8257 (2011)

FK	CH	x	y	z
A15	CS-I	1	0	0
C15	CS-II	0	1	0
Z	HS-I	0	0	1
σ	TS-I	23/43	0	20/43
μ		0	17/37	20/37
P		23/80	17/80	1/2

- 任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレートのケージの構成比は、**3基本構造CS-I, CS-II, HS-Iの混合**とみなせる。

水の化学ポテンシャルへのケージ占有の寄与

$$\frac{\Delta\mu_c}{k_B T} = - \sum_{k=12,14,15,16} \alpha_k \ln C_k(\mu_g)$$

$$= - \left[\frac{N_{12}}{N_w} \ln C_{12}(\mu_g) + \frac{N_{14}}{N_w} \ln C_{14}(\mu_g) + \frac{N_{15}}{N_w} \ln C_{15}(\mu_g) + \frac{N_{16}}{N_w} \ln C_{16}(\mu_g) \right]$$

μ_g : ゲストの化学ポテンシャル
 N_k : k 面体ケージの個数
 N_w : 水分子の個数

任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレートで成り立つ

YK則: ケージ構成比に関する規則

$$\frac{N_k}{N_w}^{(A)} = x^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(CS-I)}} + y^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(CS-II)}} + z^{(A)} \frac{N_k}{N_w}^{\text{(HS-I)}}$$

$$x^{(A)} + y^{(A)} + z^{(A)} = 1$$

任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレートで成り立つ

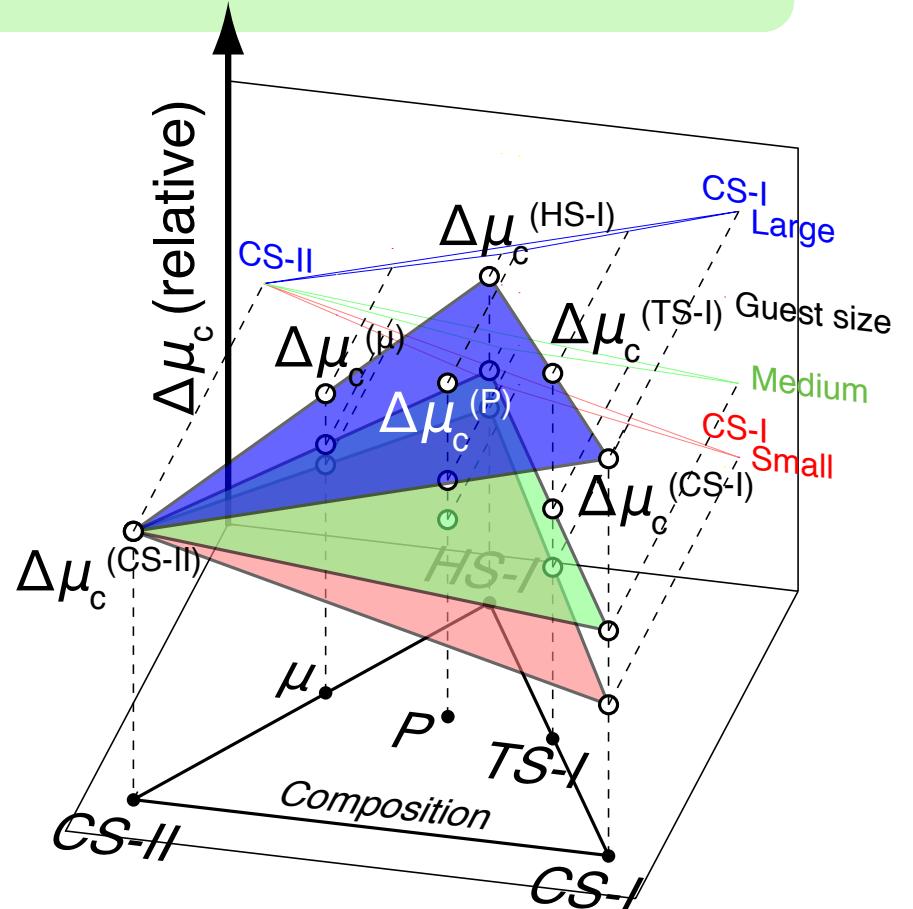
任意のFK型クラスレートハイドレートのケージ占有化学ポテンシャル $\Delta\mu_c$ は、**3基本構造の $\Delta\mu_c$** の線形和で表せる!!

$$\text{※ } \Delta\mu_c^{(A)} = x^{(A)} \Delta\mu_c^{(\text{CS-II})} + y^{(A)} \Delta\mu_c^{(\text{CS-I})} + z^{(A)} \Delta\mu_c^{(\text{HS-I})}$$

すべての結晶構造の $\Delta\mu_c$ は、**三角形の内側に分布する。**

三角形を傾けることはできる
 ゲスト分子の種類を変えて
 ゲスト分子の分圧を変えて
 ガスの混合比を変えて, etc

特定の結晶構造の $\Delta\mu_c$ だけを調節することはできない。



Blue
portion

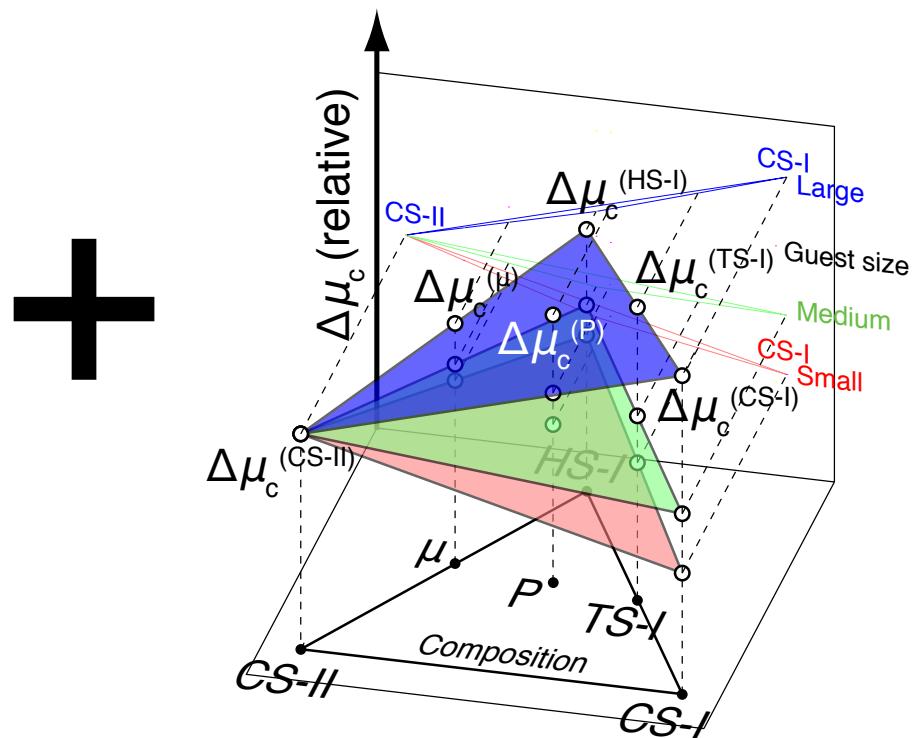
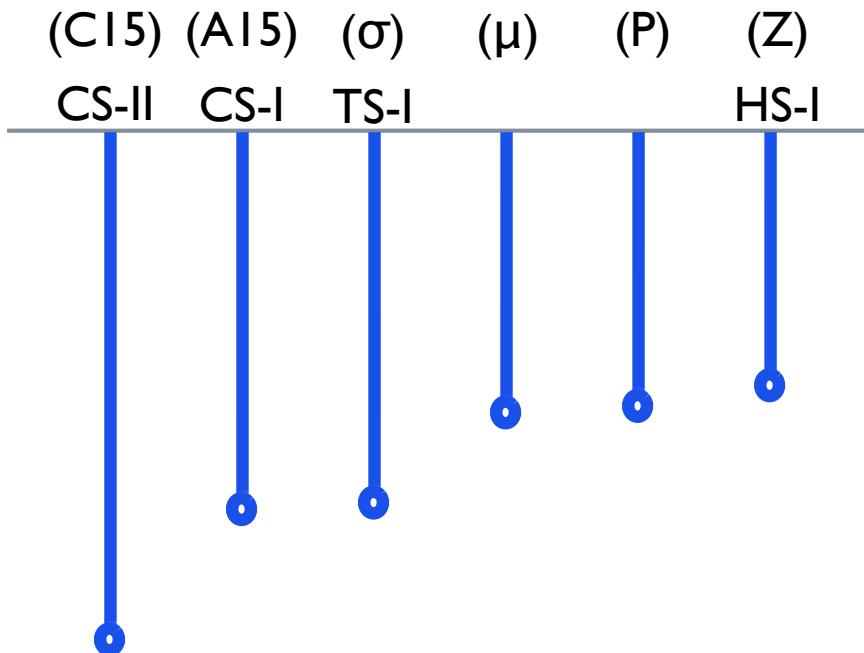
水の化学ポテンシャル

Green
portion

$$\mu_c = \mu_c^0 + \Delta\mu_c$$

空格子
結晶構造にのみ依存

ゲスト分子によるケージ占有
ゲスト分子に依存、平面三角形内

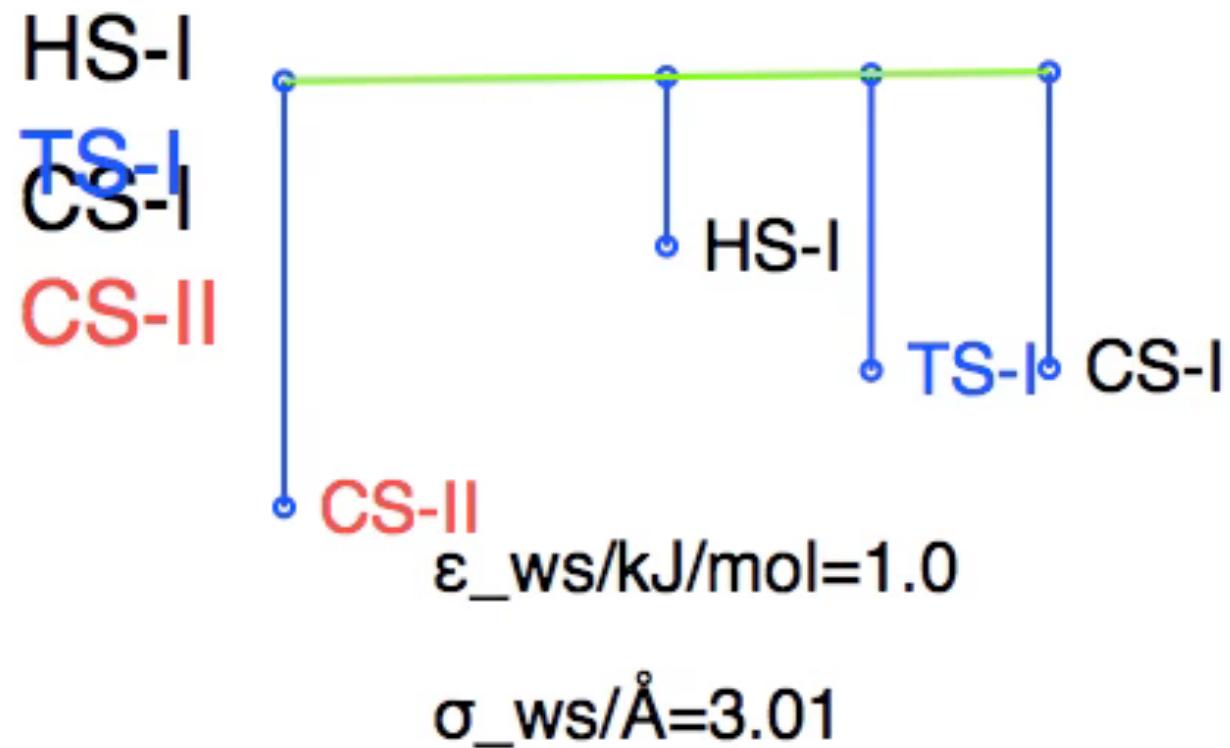


Blue
portion

水の化学ポテンシャル

Green
portion

Normal Gas \rightarrow sI \leftrightarrow sII depending on the guest size



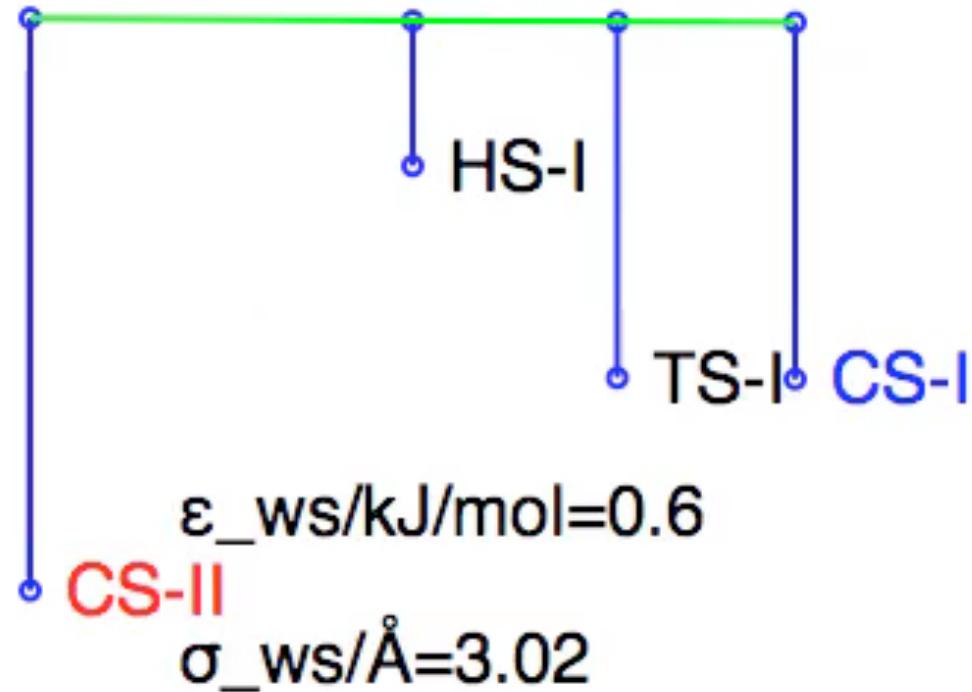
Blue portion

水の化学ポテンシャル

Green portion

Very weak interaction → sII only

HS-I
TS-I
CS-I
CS-II

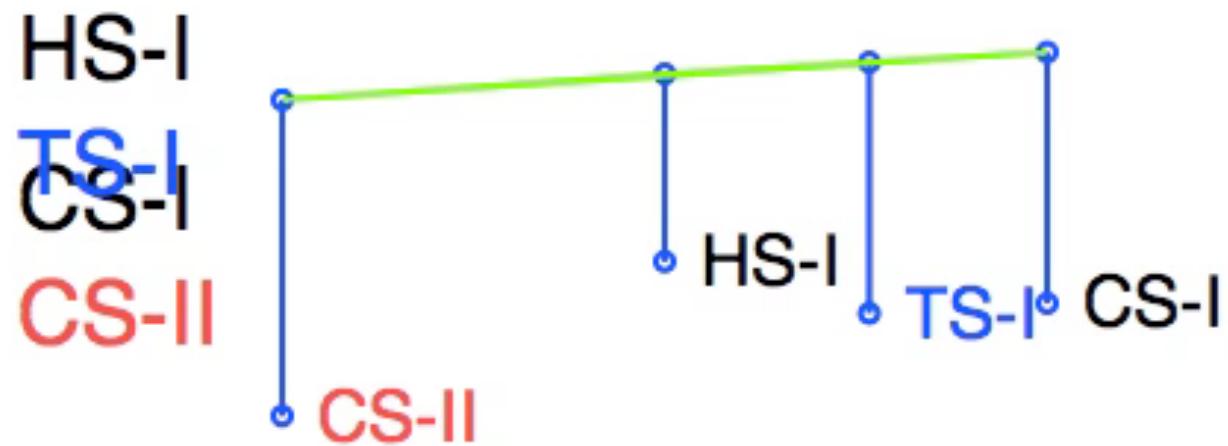


Blue portion

水の化学ポテンシャル

Green portion

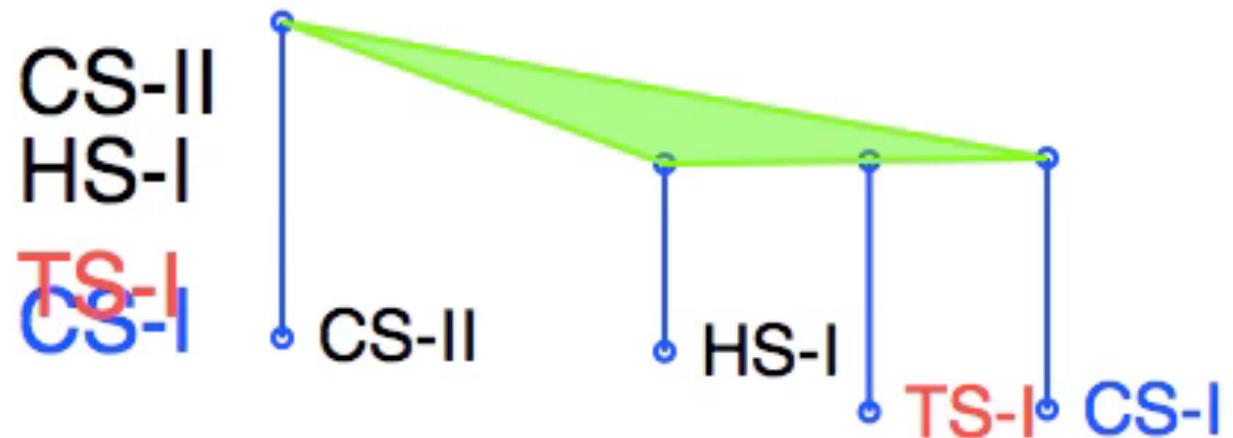
Strong interaction \rightarrow TS-I is marginally stable. (Br_2)



$$\varepsilon_{ws}/\text{kJ/mol} = 2.0$$

$$\sigma_{ws}/\text{\AA} = 3.01$$

Strong interaction → TS-I is marginally stable. (Br_2)



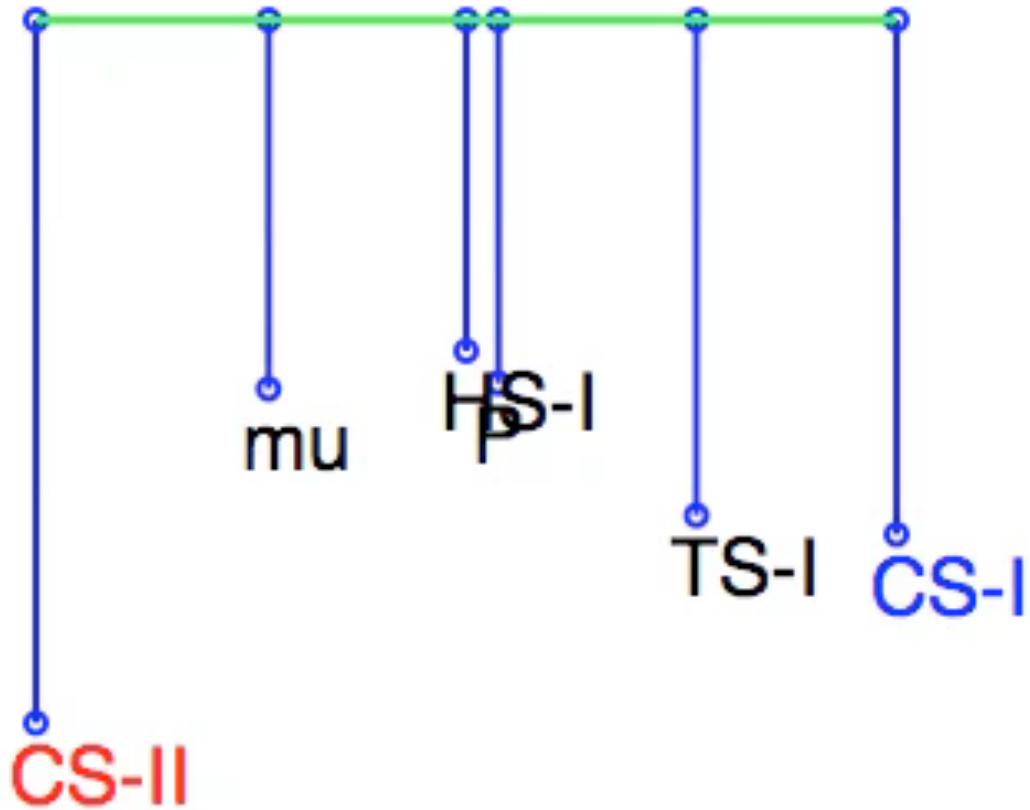
$$\varepsilon_{ws}/\text{kJ/mol} = 2.0$$

$$\sigma_{ws}/\text{\AA} = 3.97$$

Blue
portion

水の化学ポテンシャル

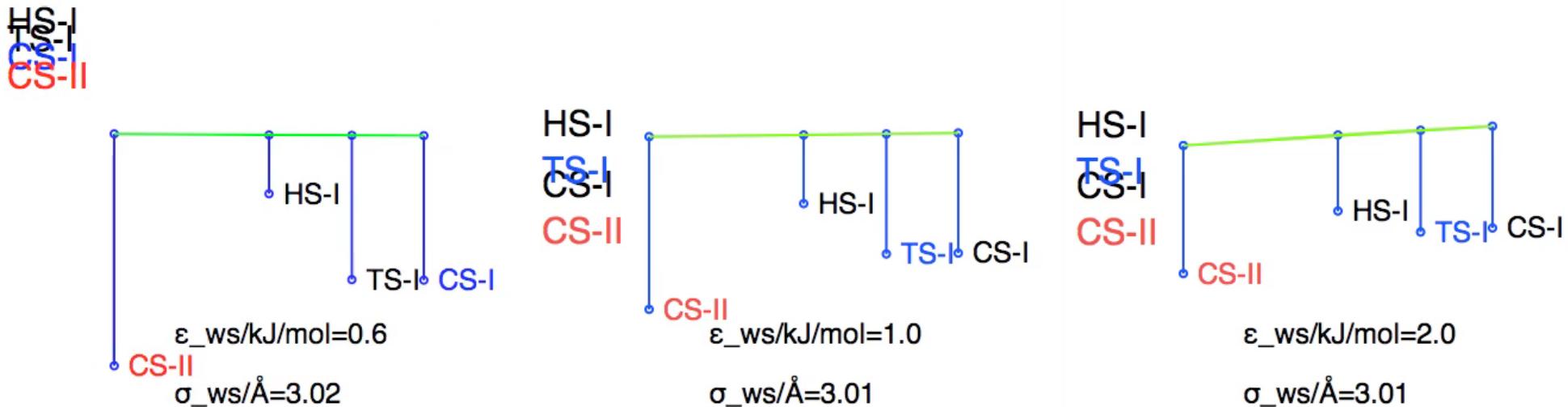
Green
portion



ほかの結晶構造もいくつか追加した。

下方凸包に乗る点だけが最も安定になりうる。

(MM and HT, J. Phys. Chem. B (2011); DOI: 10.1021/jp203478z)



ゲスト分子や外圧を変えると、三角の傾きが変化する。

下側凸包に乗る結晶構造4種類だけが最安定になれる

+

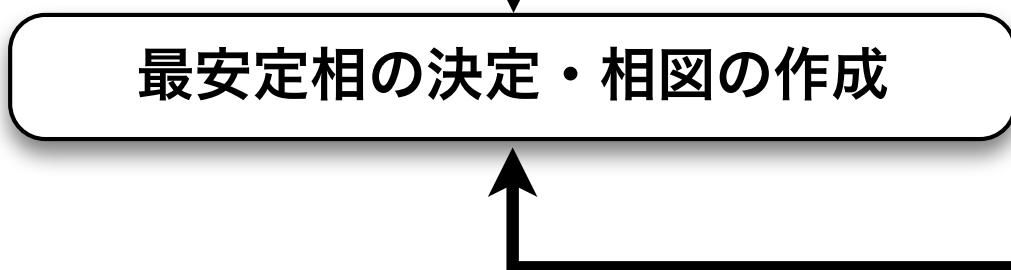
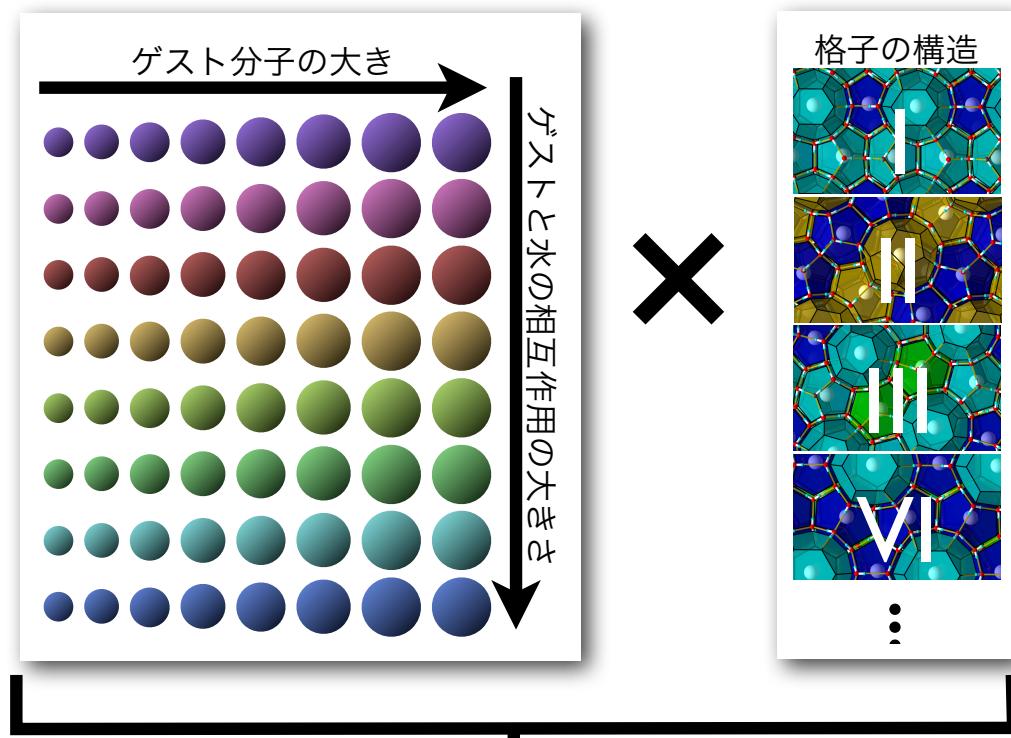
HS-Iは空ケージの化学ポテンシャルが高すぎる(結合の歪みが大きい?)

||

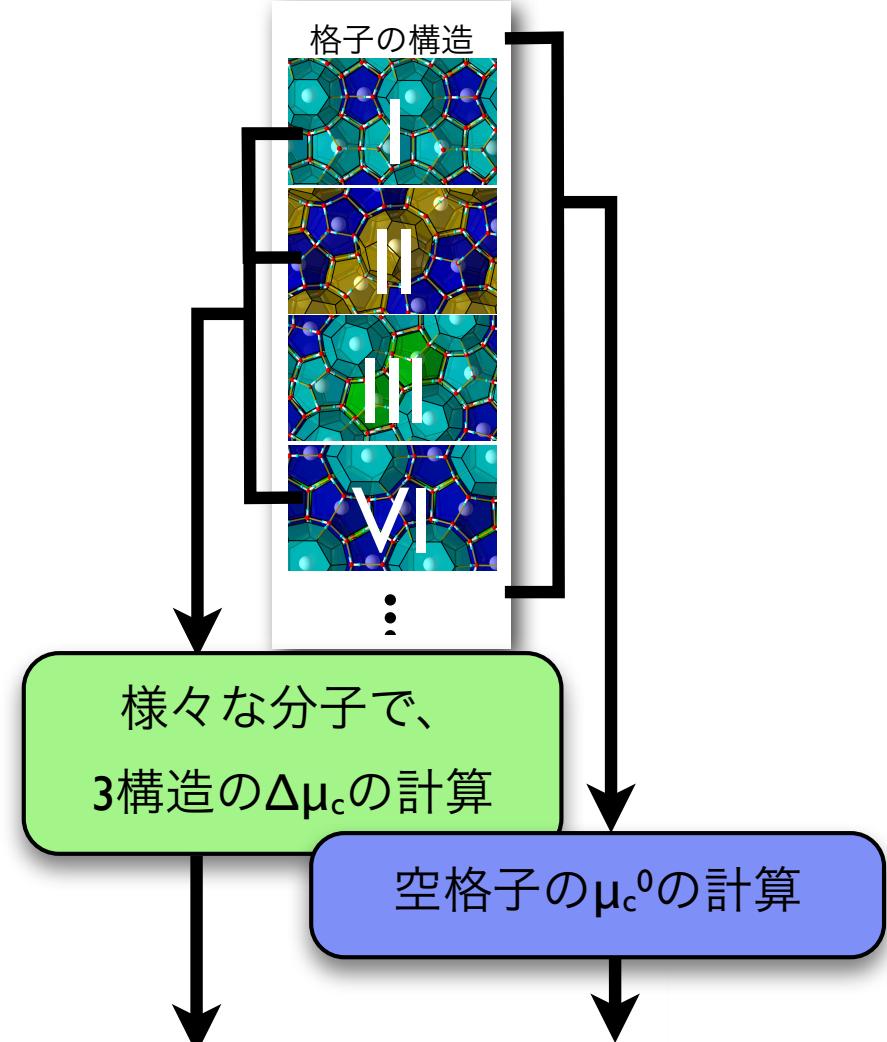
末端のCS-IかCS-IIばかりが安定になる。

(臭素は例外、TS-I)

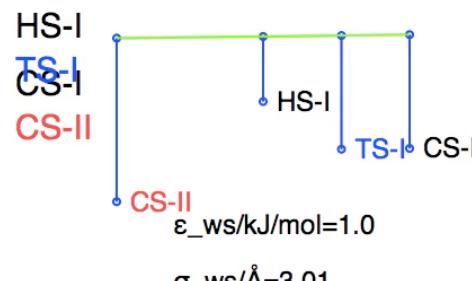
すべての組みあわせで自由エネルギー計算



従来方式

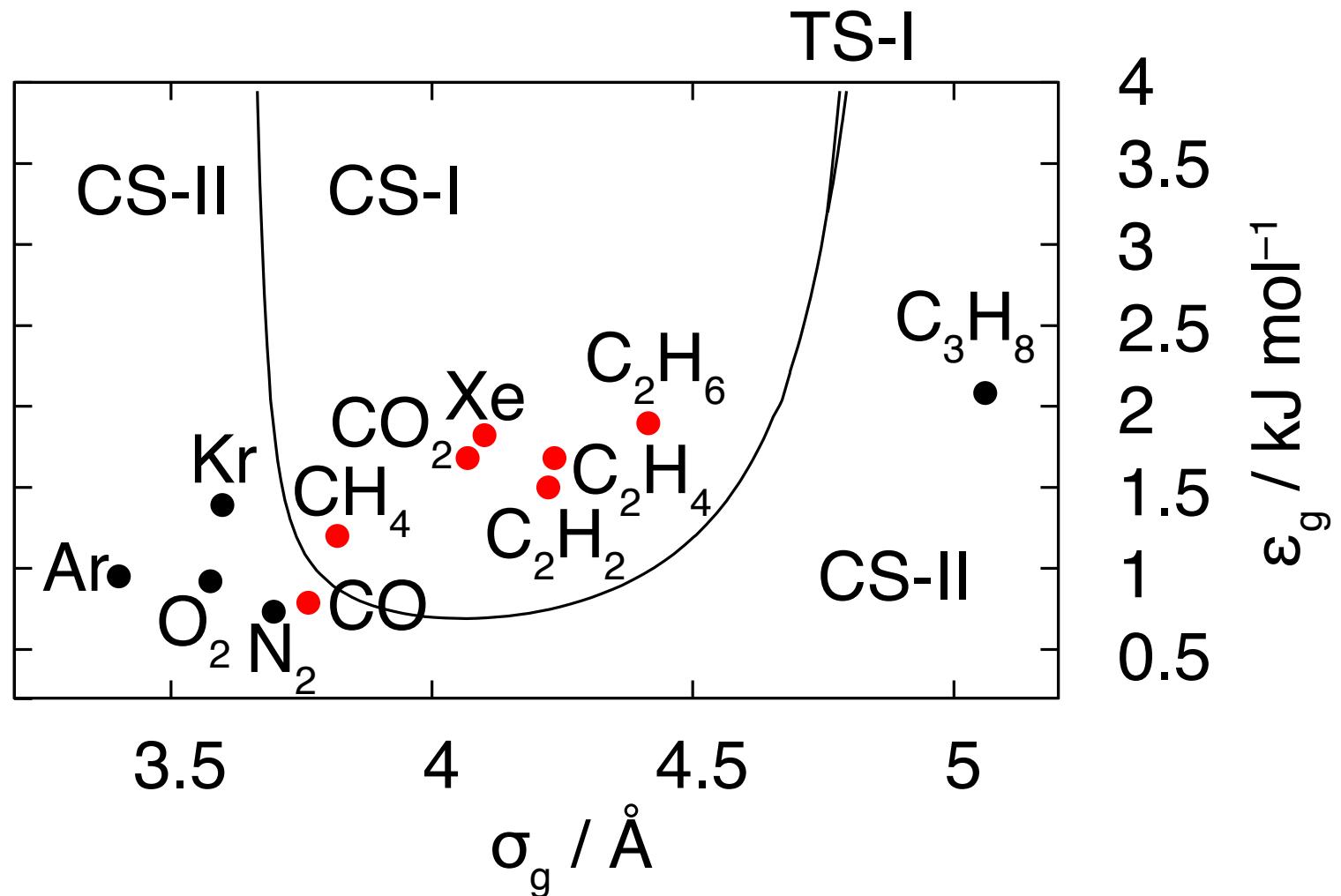


三角形の傾きが決まる



新方式

実験・経験則の再現



※ 本理論により求めた、100気圧273Kでの相図

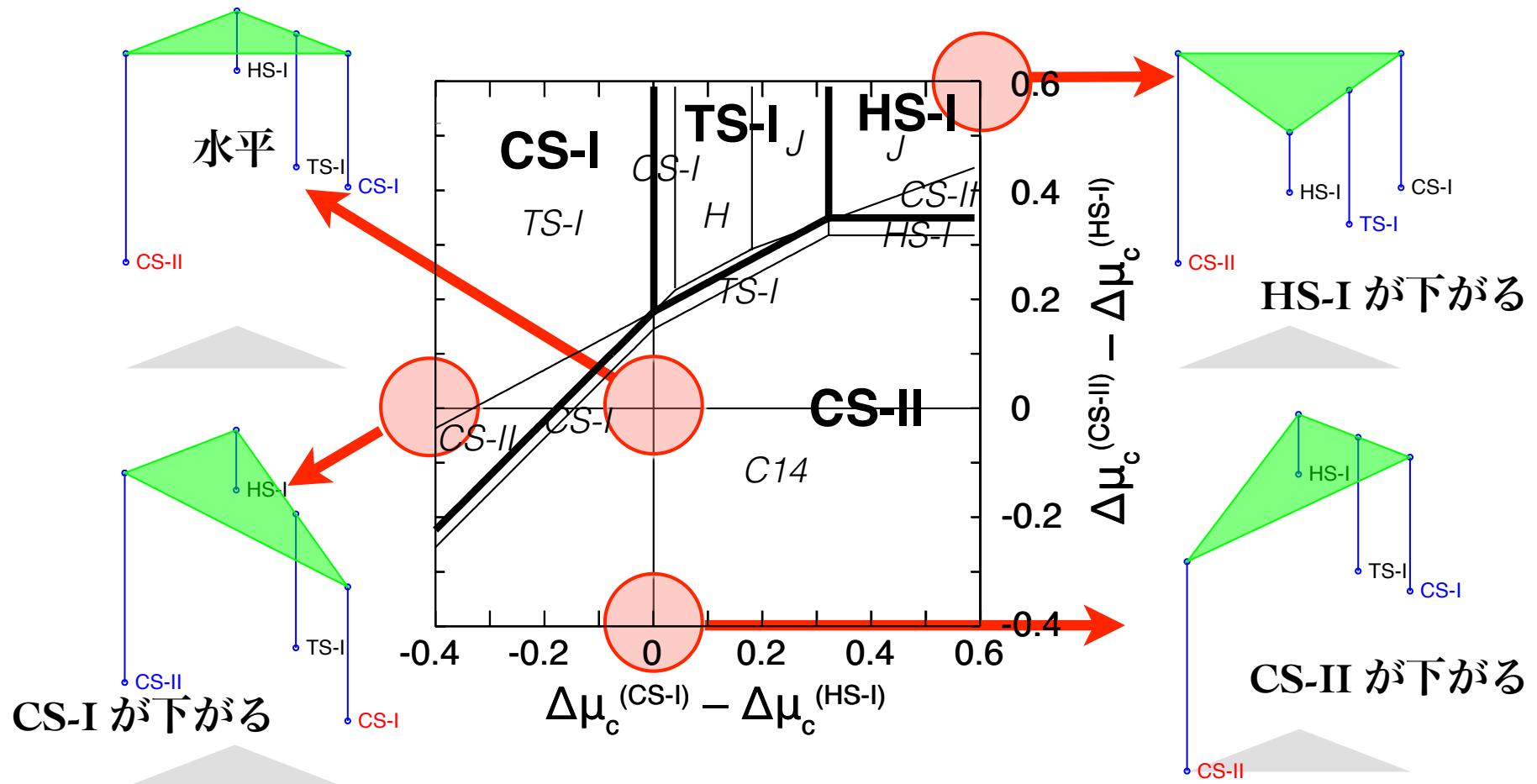
赤丸は実験によりCS-Iになるゲスト種、黒丸はCS-II

一般化相図

MM & HT, J. Phys. Soc. Japan, 81 (2012) SA005.

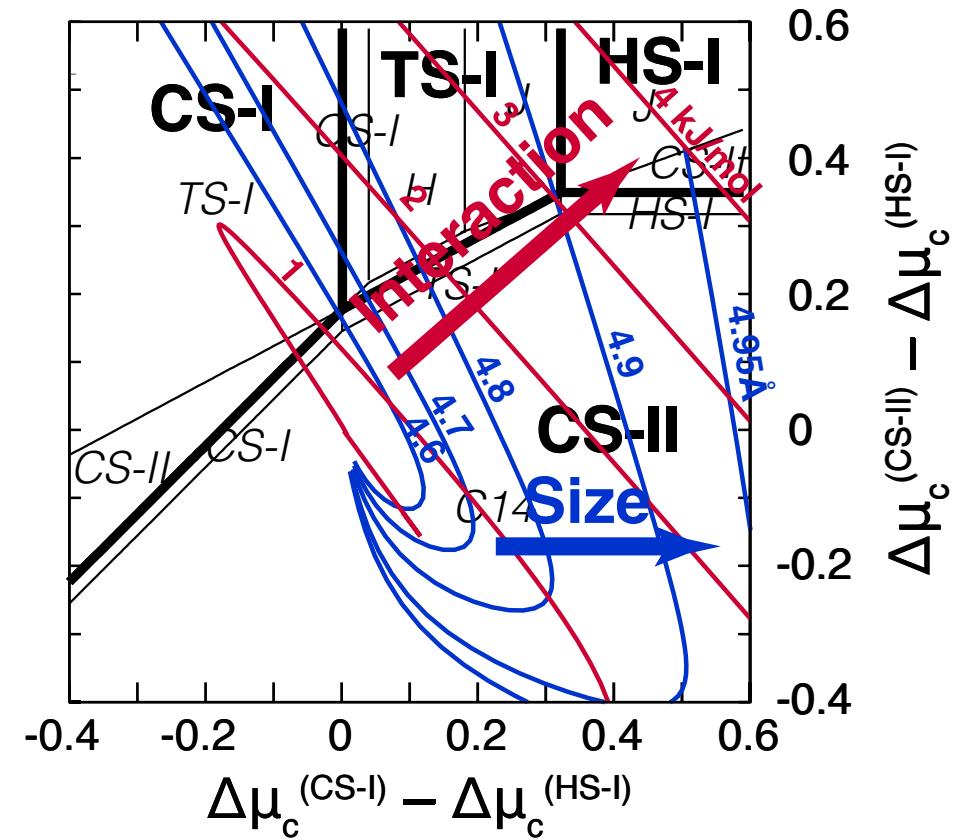
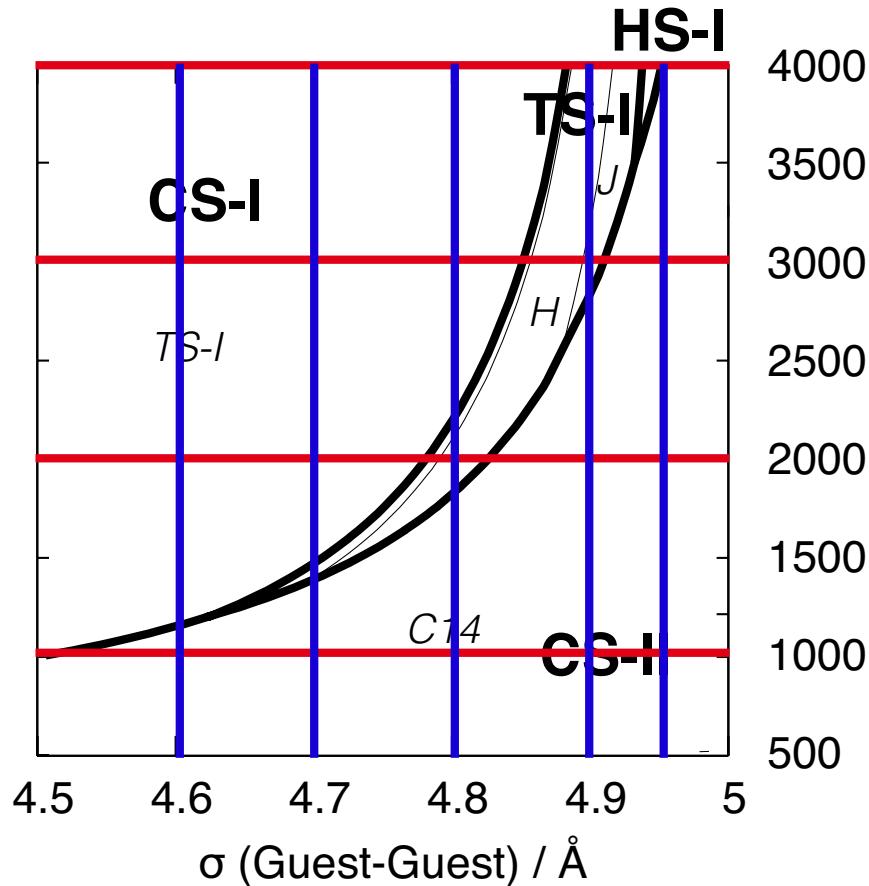
❄ ゲスト分子の混合比や分圧を変えても、間接的に三角形の傾きを変えることしかできない。ならば、三角形の傾きに関して相図を描くべき。

❄ ゲスト分子の情報なしに、一般化相図を描ける。



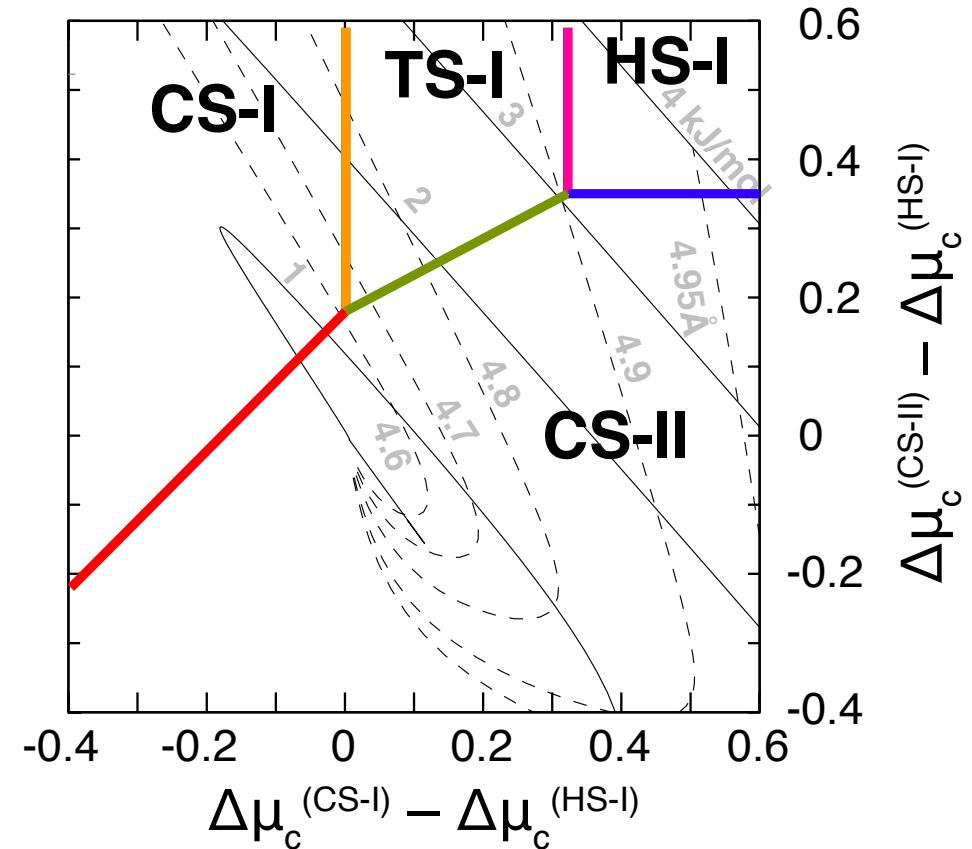
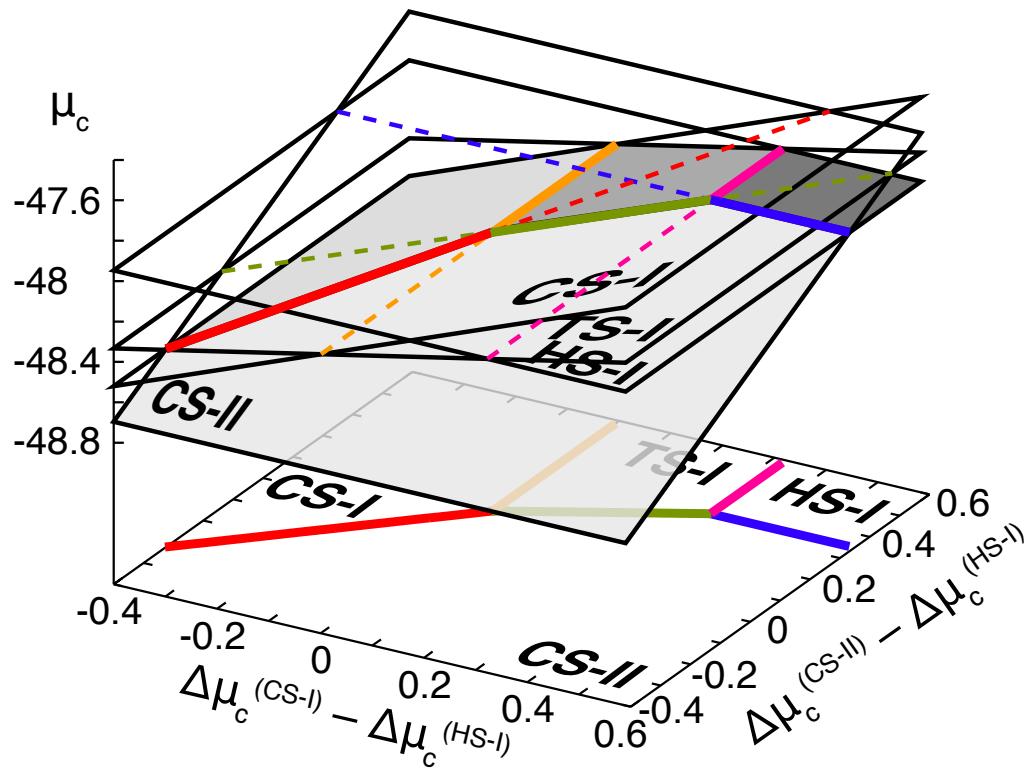
相図と一般化相図

MM & HT, J. Phys. Soc. Japan, 81 (2012) SA005.



一般化相図

MM & HT, J. Phys. Soc. Japan, 81 (2012) SA005.

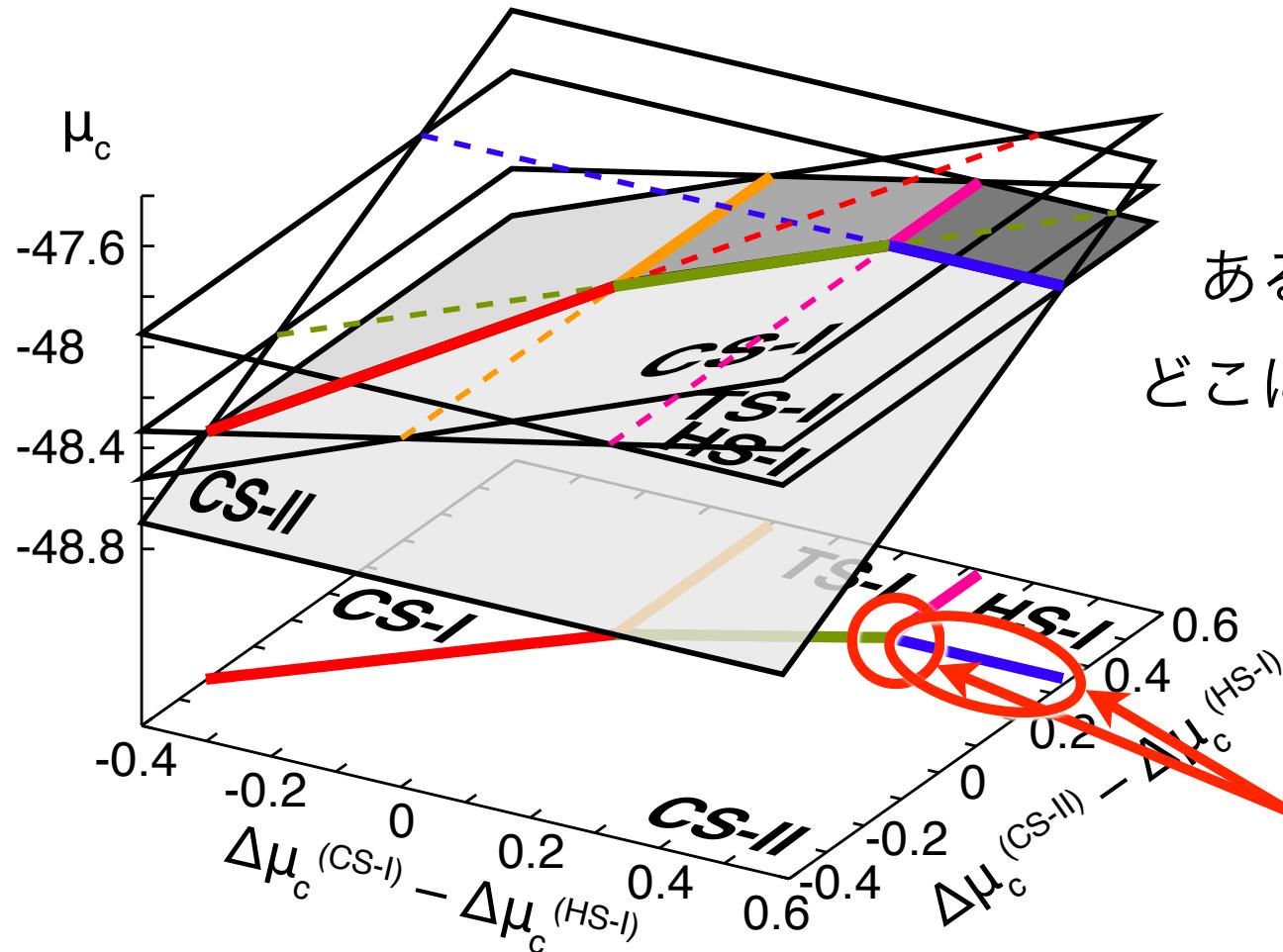


すべての結晶の自由エネルギー準位は、傾いた平面になる。

任意の結晶構造の、任意の条件での準安定度が容易に推定できる。

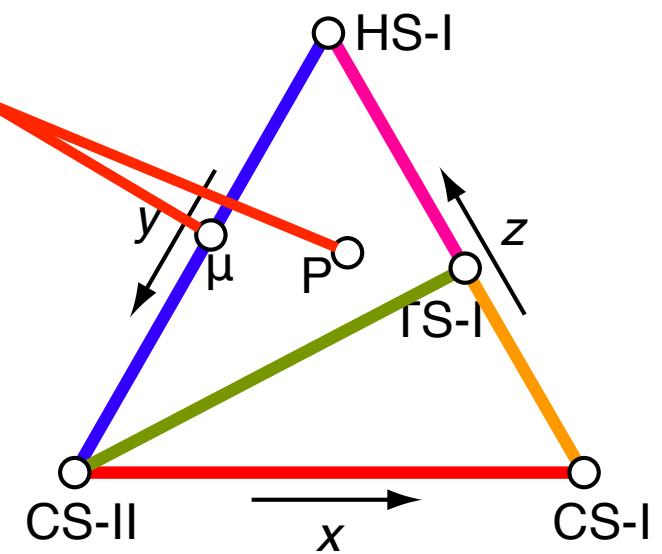
ゲストに関する情報は不要!

準安定相が出現するかもしれない条件は?

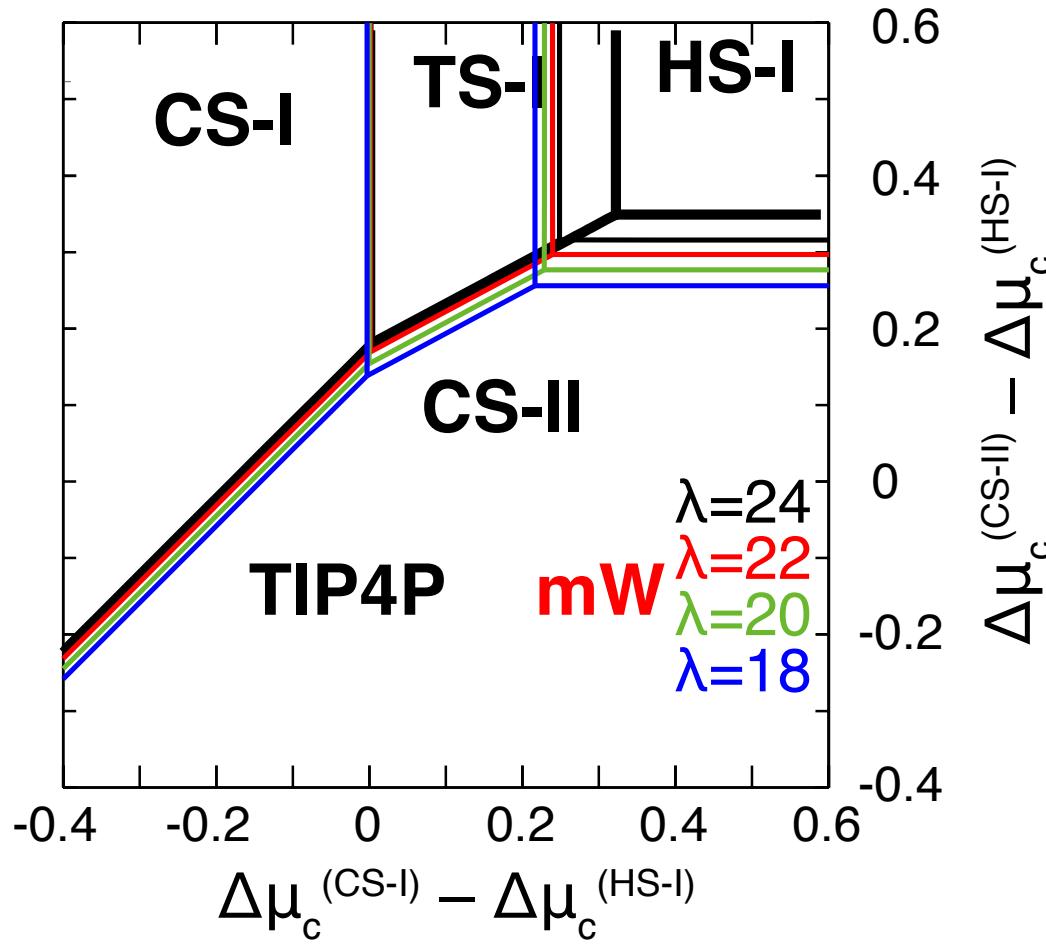


ある結晶構造が三角図上の
どこに位置するかがわかれば、

どのような条件でその構造を
安定化できるかがわかる!



一般化相図 – 炭素族クラストレート



λ : bond angle stiffness

結晶構造が相同な、
炭素族クラストレート化合物
(C/Si/Ge/Snクラストレート)でも
全く同様に一般化相図を描ける。

ゲストの情報が要らないので、
第一原理計算でも比較的容易に
計算できる。

太陽電池、熱電材料、超硬材料、
超伝導材料など様々な用途あり。

まとめ

- ❄ クラスレートの自由エネルギーを簡便に計算する方法を開発し、なぜ2種類の結晶構造しか発見されないかを理論的に説明した。
- ❄ ケージ比率に関する拘束条件(YK則)があるため、安定相の種類は、主に**2種類**に限られる。ただし、ゲスト-ホスト相互作用が強い場合には、分子サイズのごく狭い範囲で**TS-I**が出現する。
- ❄ ゲスト分子の成分比を変えても新奇な結晶は得られない。ただし準安定相は無数に考えられる。
- ❄ 一般化相図により、ゲストの情報なしに、安定相になりうる構造がわかる。また、任意の準安定相の安定性を高める方法もわかる。
- ❄ 炭素族クラスレート結晶と準結晶の構造設計の可能性。
ハイドレートに比べ、応用範囲が広く実用性が期待できる。